物理学中的群论

上册

陶瑞宝编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍了有限群、李群和李代数的基本理论，并对物理上遇到的一些重要群的结构和表示都作了比较详细的叙述。其中包括点群、空间群、磁点群、磁空间群、置换群，$SU(2)$群、$E(3)$群、双值旋转群和双值点群、Lorentz群、C_2群、$GL(M)$群和$SU(M)$群等。

本书可作为物理专业的高年级学生和研究生的教材和教学参考书，也可供物理工作者、化学工作者参考。

责任编辑　戴雪文

物理学中的群论

上　册

陶瑞宝　编著

上海科学技术出版社出版

（上海瑞金二路 450 号）

新华书店上海发行所发行　上海商务印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32　印张 20.25　字数 536,000

1986 年 5 月第 1 版　1986 年 5 月第 1 次印刷

印数：1—6,000

统一书号：13119·1230　　定价：4.95 元

作 者 序

"群论"现已成为研究物理学必不可少的一种工具。在物理学研究的各个层次：基本粒子、原子核、原子、分子、固体和天体物理，都有着广泛的应用，并且越来越成为一切物理工作者——理论的和实验的——通用语言。从1977年起，我为复旦大学理论物理的研究生和一些教师讲授这门课，但当时想找一本在基本理论上比较严谨，所涉及的群比较全面，既讲群的表示又讲群的结构方面的书，遇到一定的困难，所以编写了一份讲义。本书就是在这份讲义的基础上作了一些修改和补充之后完成的。

在内容上，本书的第一章介绍了一些基本的数学预备知识，在阅读本书时，用到的有关线性代数和线性算子的基本知识大致上已总结在这一章里了。因此阅读本书时，除还需要一点量子力学的知识外，很少需要其他的高等数学知识。至于连续群部份，它的一般理论要涉及到拓扑学知识，因此在第十二章的第一、二节十分扼要地叙述了有关拓扑的一些定义、名称以及作为拓扑群的一些基本定理，在尽可能不用深的知识和少占篇幅的情况下，给予必要的证明。我想对于学习李群的一些读者，即使他们只对应用感兴趣，但粗浅地知道一下它的拓扑性还是有好处的，因为这对深入研究或阅读其他有关李群的专门书籍是有帮助的。对拓扑不感兴趣的读者，可略去这两节，直接从第3节开始阅读。

在点群、空间群结构的推导上，交替使用了几何和代数的方法，象14种空间群晶格型式的推导借用几何的方法，因此比较直观；而230种空间群的推导（同一种型式，不同空间群的推引）就用了代数方法，它似乎比较简洁。

在介绍空间群的不可约表示理论时，从诱导表示和投影表示

的理论出发，比较严密地推导和论证了空间群不可约表示的完全性和不可约性。此外，为说明如何从 Kovalev 表格来建造空间群的不可约表示，还详细地介绍了两个例子。这在应用时显得特别重要，因为往往有些人学了空间群的表示论，还不太会从允许的小表示自己建造一个空间群的不可约表示矩阵。我想书中的两个例子：简单空间群 O_h^5 和非简单空间群 O_h^3 的一些对称点诱导的不可约表示矩阵的建造，将有助于读者具体地掌握空间群的表示理论。

本书分上下两册，上册内容的安排如下：第二、三、七章是关于有限群的基本理论，不过第七章的诱导表示和投影表示理论主要用在空间群的表示方面（包括磁空间群），所以把它与二、三、四章分开，放到紧靠空间群表示论那一章；第四章是群论与量子力学的联系，其中许多都是涉及基本原理方面的。第五、六、八、九、十和十一章是有关点群、空间群、磁点群、磁空间群和置换群的理论，这些群都可归在有限群理论范畴。第十二章至十六章是关于连续群的理论，主要就是李群和李代数的理论。下册的内容是关于在分子与固体物理中的应用。

上册参考了 M. Hamermesh、E. P. Wigner、S. L. Altmann、C. J. Bradley 和 A. P. Cracknell、万哲先、B. G. Wybourne 等人的著作，特别是第十一章，主要参考了 Hamermesh 的著作。有关磁空间群结构的一些表格和内容主要取材于 Bradley 和 Cracknell 的著作。当然，书中也有一些方法是编者自己的。

由于编者学识浅陋，书中难免有错误和不当之处，恳请读者随时赐予批评指正！

陶瑞宝

1982 年于复旦大学

目　录

第一章　线性代数基础 ……(1)
§1.1　集合、关系、映照 ……(1)
§1.2　行列式 ……(7)
§1.3　矩阵 ……(12)
§1.4　线性向量空间 ……(18)
§1.5　内积空间和 Schmit 正交化 ……(21)
§1.6　线性变换 ……(28)
§1.7　本征方程和矩阵对角化 ……(33)
§1.8　张量 ……(38)
§1.9　矩阵的指数函数 ……(43)

第二章　抽象群 ……(48)
§2.1　群 ……(48)
§2.2　群的例子 ……(52)
§2.3　共轭类和单旁集 ……(56)
§2.4　正规子，不变子群，中心和商群 ……(60)
§2.5　同构，同态和扩张 ……(62)
§2.6　直积群 ……(65)

第三章　有限群表示论 ……(70)
§3.1　群表示 ……(70)
§3.2　有限群表示论的一些基本定理 ……(78)
§3.3　正则表示 ……(89)
§3.4　基础表示 ……(90)
§3.5　特征标表 ……(92)

§3.6 直积群的不可约表示及内直积群表示的约化 ……(100)
§3.7 同构操作群与基 ……(107)

第四章 群表示论与量子力学 ……(114)
§4.1 薛定谔方程与对称算子 ……(114)
§4.2 本征函数和群表示的基 ……(116)
§4.3 微扰对简并的影响 ……(118)
§4.4 Clebsch-Gordan 系数 ……(120)
§4.5 不可约张量算子和 Wigner-Eckart 定理 ……(131)
§4.6 实表示 ……(133)
§4.7 时间反演对称和附加简并 ……(136)

第五章 点群 ……(142)
§5.1 点群的对称操作和对称元素 ……(142)
§5.2 对称操作的几个组合公式 ……(145)
§5.3 类的划分 ……(149)
§5.4 第一类点群的结构 ……(152)
§5.5 第二类点群的结构 ……(159)
§5.6 晶体 32 点群的国际符号和晶系 ……(166)
§5.7 极射赤面投影图 ……(168)
§5.8 点群的特征标表 ……(171)
§5.9 第二类点群的完整导出 ……(174)

第六章 空间群的结构 ……(180)
§6.1 欧基里得群 ……(180)
§6.2 空间群 ……(181)
§6.3 系——平移子群对旋转元素的限制 ……(184)
§6.4 型——旋转元素对平移群型式的限制 ……(188)
§6.5 螺旋轴、滑移面和空间群的记号 ……(198)

§6.6 空间群推引的举例 ……(202)

第七章 诱导表示和投影表示的理论 ……(209)
§7.1 分导表示和诱导表示 ……(209)
§7.2 诱导表示的几个定理 ……(212)
§7.3 有限群的投影表示 ……(215)
§7.4 投影表示的因子组 ……(217)
§7.5 投影表示的正交性关系 ……(219)
§7.6 覆盖群及不可约投影表示的构造方法 ……(223)

第八章 空间群的表示 ……(231)
§8.1 平移群的表示 ……(231)
§8.2 空间群的布里渊区域 ……(235)
§8.3 小群和波矢星$\{k^*\}$ ……(246)
§8.4 小表示和投影表示 ……(252)
§8.5 空间群的不可约表示 ……(258)
§8.6 空间群$O_h^7(Fm3n)$和$O_h^8(Pm3n)$的一些不可约表示举例 ……(265)
§8.7 不可约表示的Herring方法 ……(275)
§8.8 Herring方法的举例 ……(279)
§8.9 空间群不可约表示实性的判据 ……(282)
§8.10 空间群内直积表示的简约系数 ……(284)

第九章 磁群的结构 ……(288)
§9.1 点群和空间群向磁群的推广 ……(288)
§9.2 磁点群的结构 ……(291)
§9.3 磁空间群的结构 ……(295)

第十章 磁群的共表示理论 ……(313)
§10.1 具有反幺正元素群的共表示 ……(313)

§10.2 有限群表示论在共表示情况下的推广 ……(316)
§10.3 诱导共表示 $\hat{H}\uparrow M$ ……(325)
§10.4 $\hat{H}\uparrow M$ 可约和不可约的判据 ……(330)
§10.5 共表示的约化和内直积的分解 ……(338)
§10.6 不可约共表示基的正交性 ……(340)
§10.7 磁点群的共表示 ……(345)
§10.8 磁空间群的共表示 ……(350)

第十一章 置换群 ……(359)
§11.1 置换 ……(359)
§11.2 类、分法和杨氏图 ……(364)
§11.3 Frobenius 公式和不可约表示维数的图形方法 ……(368)
§11.4 不可约表示特征标的图形方法 ……(372)
§11.5 特征标按子群元素的约化公式 ……(378)
§11.6 标准基 ……(383)
§11.7 标准不可约表示的矩阵 ……(386)
§11.8 杨氏算符和非标准基 ……(393)
§11.9 全反对称基的构成 ……(399)
§11.10 外积 ……(403)
§11.11 群 G 的 n 次对称幂和反对称幂表示的特征标公式 ……(410)

第十二章 连续群 ……(416)
§12.1 拓扑空间 ……(416)
§12.2 拓扑群 ……(422)
§12.3 李群 ……(428)
§12.4 群上不变积分 ……(435)
§12.5 无穷小群和无穷小产生子 ……(440)
§12.6 无穷小变换和无穷小算子 ……(448)

§12.7 一些变换李群的无穷小算子 ……(454)

第十三章 $SU(2)$、$R(3)$、双值群和洛伦兹群……(460)
§13.1 $SU(2)$群和$R(3)$群……(460)
§13.2 $SU(2)$群的不可约表示 ……(466)
§13.3 旋转群$R(3)$表示和旋转双值群$R^*(3)$ ……(472)
§13.4 双值点群 ……(474)
§13.5 角动量 ……(481)
§13.6 二角动量耦合和$SU(2)$群内直积表示的约化 (488)
§13.7 $SU(2)$群的C-G系数 ……(490)
§13.8 Lorentz 群……(497)
§13.9 $SL(2, C)$群的不可约表示 ……(504)

第十四章 $GL(M, C)$群和$SU(M)$群的张量表示 ……(507)
§14.1 $GL(M, C)$群的协变张量表示 ……(507)
§14.2 $GL(M, C)$群的逆变和混合张量表示……(511)
§14.3 $GL(M, C)$群不可约表示的维数……(514)
§14.4 $SU(M)$群的张量表示 ……(518)
§14.5 $SU(M)$群不可约表示内直积的分解 ……(521)

第十五章 李代数的结构 ……(526)
§15.1 李代数的定义和一些名称 ……(526)
§15.2 度规张量和 Casimir 算子 ……(535)
§15.3 半单李代数的标准形式 ……(539)
§15.4 根系的性质 ……(545)
§15.5 秩$l\leqslant 2$根向量的图形表示 ……(551)
§15.6 单根系 ……(555)
§15.7 单李代数的结构和 Dynkin 图 ……(559)

第十六章 李代数的表示 ……(570)

§16.1 权与权空间 ……(570)
§16.2 半单李代数的表示 ……(574)
§16.3 不可约表示的维数 ……(579)
§16.4 李代数的不可约表示和举例 ……(584)

附录 ……(596)
1. 点群特征标表……(596)
2. 三维空间物体转动和反射矩阵……(612)
3. O_h 类中 48 个点操作 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 48)$ ……(614)
4. O_h 类中元素 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 24)$ 的乘法表 ……(616)
5. D_{6h} 类中 24 个点操作 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 24)$ ……(617)
6. D_{6h} 类中元素 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 24)$ 的乘法表 ……(618)
7. 各种型式晶格的基矢……(619)
8. 230 个空间群的结构 ……(619)
9. 磁点群的共表示结构……(630)

第 一 章

线性代数基础

§1.1 集合、关系、映照

(一)集合

在数学的一切领域，都要用到集合这个概念。直观上，这个概念是很容易被大家所了解的。例如我们要研究某一班级中学生的学习情况，我们就可以把这个班级中学生的全体当作为一个集合，而属于这个班级中的学生就称为这个集合的元素。又如数论中，把所有自然数全体作为一个集合，每个自然数就是属于这个自然数集合的元素。因此集合的概念是人们把所研究的对象全体抽象成一个整体而引入的，每一个研究的对象都是属于此全体的一个成员，把全体称为集合，把成员称为集合中的元素。我们常常用大写字母 A, B, X, Y, ……来标记集合；用小写字母 a, b, x, y, ……来标记元素；用 $a\in A$ 来标记元素 a 属于集合 A；用 $a\notin B$ 来标记元素 a 不属于集合 B。用 R 来标记集合时是指由实数全体所组成的集合，常称实数域或实域；用 C 来标记集合时是指由复数全体所组成的集合，常称复数域或复域。一个元素也没有的集合称为空集，常记作 $\emptyset$。

对于一个特定的集合，通常有二种标记方法：一种方法是把这个特定的集合中的所有元素都列出来，象实域 R 中由元素 1, 3, 9, 14 这四个元素所组成的集合 A 可记为：

$$A=\{1, 3, 9, 14\} \tag{1-1}$$

这种记法往往对于元素较少的简单集合比较适用。另一种记法是

$$B=\{x:x\in X,\ P(x)\} \tag{1-2}$$

它是表示集合 B 是由那些属于 X 且使命题 $P(x)$ 成立的元素组成，例如

$$\{1, -1\} = \{x : x \in R, x^2 = 1\},$$

现在关于 x 的命题 $P(x)$ 是 $x^2=1$。从上面的二个例式 (1–1) 和 (1–2)，很自然地看到，集合 A 是属于实数集合 R 的，集合 B 是属于集合 X 的。我们称 A 是 R 的子集，B 是 X 的子集，记作 $A \subset R$ 和 $B \subset X$。由此我们可以对子集下一个定义。

子集　凡属集合 A 中的任何元素必属集合 B，则 A 称为 B 的子集，记作 $A \subset B$。

如果我们记 $\forall a \in A$ 表示 A 中所有元素 a，那末上述子集的定义可以用数学式表成：$\forall a \in A \Rightarrow a \in B$，则 $A \subset B$。这里“$\Rightarrow$”代表由左边的性质必导至右边的性质。如果由左边性质导至右边性质，又由右边性质导至左边性质，则记作“$\Leftrightarrow$”。

两个集合 A 和 B 相等，它意味着对于任意一个元素 a，存在 $a \in A \Leftrightarrow a \in B$，记作 $A = B$。因此由 $A \subset B$ 及 $B \subset A$，可知 $A = B$。

若一个集合中不同元素的数目是有限的，则称为有限集，否则称为无限集。

和集　二个集合 A 和 B 的和集是指或属于 A，或属于 B 的所有元素所组成的集合(见图 1.1(a))，记作 $A \cup B$。数学符号可记为

$$A \cup B =_D \{x : x \in A \text{ 或 } x \in B\}。 \tag{1–3}$$

有时简单地记为 $A + B$。

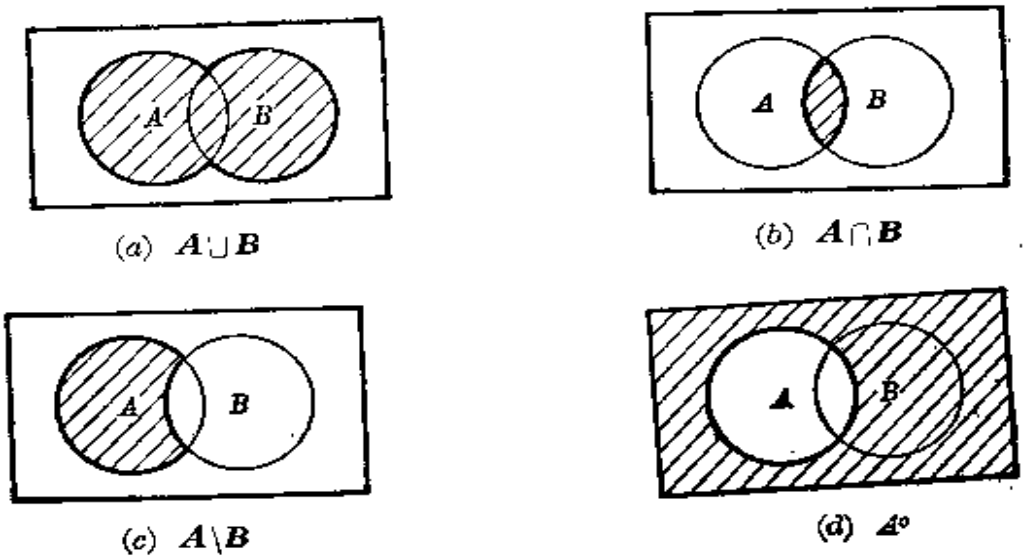
交集　二个集合 A 和 B 的交集是指既属于 A 同时又属于 B 的所有元素所组成的集合(见图 1.1(b))，记作 $A \cap B$，有

$$A \cap B =_D \{x : x \in A \text{ 并 } x \in B\}。 \tag{1–4}$$

差集　A 与 B 的差集是指属于 A 但不属于 B 的元素所组成的集合，记为 $A \setminus B$，有

$$A \setminus B =_D \{x : x \in A, x \notin B\}, \tag{1–5}$$

又称为集合 B 相对于 A 的余集(见图 1.1(c))。有时简单地记为



(a) $A \cup B$　　(b) $A \cap B$

(c) $A \backslash B$　　(d) A^c

图 1.1　$A \cap B$, …, A^c 等由阴影部分代表

$B - A$。

余集　集合 A 的余集是由那些不属于 A 的元素所组成的(见图 1.1(d)),记为 A^c,有

$$A^c =_D \{x : x \notin A\} \tag{1-6}$$

从上面的定义,我们立即可知: $A \cup A = A$, $A \cap A = A$。

直积集　集合 A 和 B 的直积是一个集合，这一集合中的元素是一个有序对(a, b)，其中第一个元素 a 是规定一定属于集合 A 的,而第二个元素 b 一定是属于集合 B。记此直积集合为 $A \times B$,有式

$$A \times B =_D \{(a, b) : a \in A, b \in B\}。 \tag{1-7}$$

在 $A \times B$ 中二个元素(a, b)和(c, d)相等,意味着

$$(a, b) = (c, d) \leftrightarrow a = c, b = d。$$

例如,我们有二个点集 $A = \{2, 5, 7\}$, $B = \{3, 6\}$, 则 $A \times B$ 直积集包含如下 6 个元素: (2, 3), (2, 6), (5, 3), (5, 6), (7, 3)和(7, 6)。又如实平面是 $R^2 = R \times R$。我们也可把直积的概念推广到包含 n 个集合 A_1, …, A_n 的情况,可记为

$$A_1 \times A_2 \times \cdots \times A_n \text{ 或 } \prod_{i=1}^{n} A_i,$$

它的元素是由 n 个有次序的元素组成: $(a_1, a_2, \cdots, a_n)$, 每个 a_i

$\in A_i$。我们可以写成

$$A_1\times A_2\times\cdots\times A_n$$
$$=_D\{(a_1, a_2, \cdots, a_n): a_1\in A_1, a_2\in A_2, \cdots, a_n\in A_n\}。$$

内直积集 集合 A 的内直积集 $A\boxtimes A$ 定义如下：

$$A\boxtimes A=\{(a, a): a\in A\}。 \tag{1-8}$$

内直积集是集合 A 与自身的直积的一个子集。

直和集 两个不相交的集合 A 和 B 的和集，可以定义为 A 和 B 的直和集，记作

$$A\oplus B=_D A\cup B,\ (A\cap B=\emptyset)。$$

n 个互不相交的集合 A_1、A_2、$\cdots$、A_n 的直和集记作

$$\overset{n}{\underset{i=1}{\oplus}}A_i=A_1\oplus A_2\oplus\cdots\oplus A_n$$

(二)等价关系

集合 A 中两元素 a 和 b 之间定义一种关系使它们联系起来，记作 aRb，表示元素 a 和 b 通过"关系 R"联系起来。例如 A 是实数集，定义"大于"关系："R 是 $>$"，则可以把 A 集合中的任意两个数(如 8 与 12)联系起来，有 $12>8$ 的关系等等。进一步如果我们定义的关系满足下面三条等价的公理，则称此关系 R 为等价关系，记作"$\sim$"。

1) 反射律：aRa，记作 $a\sim a$，$a\in A$。

2) 对称律：$aRb\Rightarrow bRa$，a，$b\in A$。记作 $a\sim b\Rightarrow b\sim a$。

3) 传递律：aRb，$bRc\Rightarrow aRc$，a，b，$c\in A$。记作

$$a\sim b,\ b\sim c\Rightarrow a\sim c。$$

例如：实数集合中数相等的关系{R 是"$=$"}是一个等价关系，满足上面的三条等价公理。但"$>$"，"$<$"等关系不是等价关系，因为没有对称律。

当我们在集合 A 中定义了一种等价关系 R 后，A 中的任一元素 a，就有一个等价类$[a]$，它是与 a 等价的所有元素组成的集合：

$$[a]=\{x:x\sim a;\ x,\ a\in A\},\ [a]\subset A。$$

由等价公理,我们立即有下面的定理:

定理1 设 R 是 A 中的一个等价关系, $[a]$ 是 $a\in A$ 的等价类,则

1) 任一 $a\in A$, $\exists[a]$, 有 $a\in[a]$。即 A 中每一元素一定属于某一个等价类。

2) $[a]=[b]$, 假使且仅假使 $a\sim b$。即二个等价类相等的充要条件是二个类中的二个元素等价。

3) 若 $[a]\neq[b]$, 则 $[a]\cap[b]=\emptyset$。即二个不相等的等价类是不相连接的。以后我们称 $A\cap B=\emptyset$ 的集合 A 和 B 是不相连接的。这个定理的证明留给读者作为一个练习。由2)及3),我们看到 A 中的二个等价类要末全等,要末全不等,不可能部分重合,加上1),因此我们可以把集合 A 按照等价关系 R 来划分 A 中的元素,把 A 分成一些不同的等价类 $[a_i]$:

$$A=\bigcup_{i=1}^{p}[a_i]=\sum_{i=1}^{p}{}^{\oplus}[a_i],\ [a_i]\cap[a_j]=\emptyset\ (i\neq j)。\qquad(1\text{-}9)$$

如果我们把每一个等价类当作一个元素,所有不同等价类的全体构成一个集合,这个集合称为集合 A 对关系 R 的商集,记作 $\frac{A}{R}$,

$$\frac{A}{R}=\{[a]:a\in A\}。\qquad(1\text{-}10)$$

在商集的定义中,关系 R 必须是一个等价关系。

现在我们来举一个例子:设 Z 是整数集合, R_5 是 Z 中的一个关系,即: $x\in Z$, $y\in Z$, 若 $x\overset{R_5}{\sim}y$, 意味着 $x-y$ 可以被5除得尽。这个关系 $x\overset{R_5}{\sim}y$ 常习惯地写成

$$x=y,\ (\mathrm{mod}\,5)$$

这样定义的 R_5 显然是满足三条等价公理,所以是一个等价关系, Z 可以按 R_5 分成5个不同的等价类:

$$
\begin{aligned}
[0] &= \{\cdots, -10, -5, 0, 5, 10, \cdots\} \\
&= [-10] = [-5] = [5] = [10] = \cdots; \\
[1] &= \{\cdots, -9, -4, 1, 6, 11, \cdots\} \\
&= [-9] = [-4] = [6] = [11] = \cdots; \\
[2] &= \{\cdots, -8, -3, 2, 7, 12, \cdots\} \\
&= [-8] = [-3] = [7] = [12] = \cdots; \\
[3] &= \{\cdots, -7, -2, 3, 8, 13, \cdots\} \\
&= [-7] = [-2] = [8] = [13] = \cdots; \\
[4] &= \{\cdots, -6, -1, 4, 9, 14, \cdots\} \\
&= [-6] = [-1] = [9] = [14] = \cdots。
\end{aligned}
$$

$$
\boldsymbol{Z} = [0] \cup [1] \cup [2] \cup [3] \cup [4]。
$$

商集 $\dfrac{\boldsymbol{Z}}{R} = \{[0], [1], [2], [3], [4]\}$。

(三)映照

令 $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$ 是二个非空的集合，若存在一种规则 f，使得 $\boldsymbol{X}$ 中的任一元素 x 在规则 f 下确定 $\boldsymbol{Y}$ 中的唯一元素 y 与它对应，则我们称此规则 f 为 $\boldsymbol{X}$ 到 $\boldsymbol{Y}$ 的映照，记作

$$
f: \boldsymbol{X} \to \boldsymbol{Y} \text{ 或 } \boldsymbol{X} \xrightarrow{f} \boldsymbol{Y}
$$

并称元素 y 是在 x 处 f 的值(或象)，记为 $y = f(x)$。称所有满足 $y = f(x)$ 的 x 全体为 y 的原象，$\boldsymbol{X}$ 为 f 的定义域，而所有元素 x 的象 y 的全体

$$
f(\boldsymbol{X}) = \{f(x) : x \in \boldsymbol{X}\}
$$

为 f 的值域。

如果 $\boldsymbol{X}$ 与 $\boldsymbol{Y}$ 都是实数集 $\boldsymbol{R}$，那末 f 就是数学分析中大家熟知的实函数。

现在设存在映照 $f: \boldsymbol{A} \to \boldsymbol{B}$, $g: \boldsymbol{B} \to \boldsymbol{C}$, 则存在一个映照把 $\boldsymbol{A}$ 中的任一元素 a 映照到 $\boldsymbol{C}$ 中元素 $g(f(a))$。定义此映照为 $g \cdot f: \boldsymbol{A} \to \boldsymbol{C}$, 使 $(g \cdot f)(a) = g(f(a))$。我们称 $g \cdot f$ 是映照 f 和 g 的乘积。同样可定义 n 个映照的乘积。

如果 $f:X\to Y$，有 $f(X)=Y$，则称 f 是 X 到 Y 上的映照。若 $f(X)\subset Y$ 及 $f(X)\neq Y$，则称 f 为 X 到 Y 中的映照。若 $f(x)=f(x')\Rightarrow x=x'$，则称 f 是 1–1 映照。若 $f:X\to X$（即 $Y=X$），且对所有 $x\in X$，有 $f(x)=x$，则 f 称为恒等映照，常记作 I_X。

若 f 是 X 到 Y 上的 1–1 映照，那末存在一个 Y 到 X 上的 1–1 映照 $f^{-1}:Y\to X$，使 $x=f^{-1}(y)$。因 $y=f(x)=f(f^{-1}(y))=(f\cdot f^{-1})(y)$。所以 $f\cdot f^{-1}=I_Y$。又 $x=f^{-1}(y)=f^{-1}(f(x))=(f^{-1}\cdot f)(x)$，得 $f^{-1}\cdot f=I_X$。我们称 f^{-1} 是 f 的逆映照。

§1.2 行 列 式

(一)定义

讨论实数集 R（或复数集 C）的 $n\times n$ 次直积（n 为正整数）$\underbrace{R\times R\times\cdots\times R}_{n\times n}=R^{n^2}$。则 R^{n^2} 中的元素是由 n^2 个有次序的数组表征。我们把这个元素排列成有次序的 $n\times n$ 的方矩阵：

$$\hat{A}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix},\quad a_{ij}\in R,\ (i,j=1,2,\cdots,n)。 \tag{2-1}$$

现在作一映照 $f:R^{n^2}\to R$。它的规则定义为

$$f(\hat{A})=\det\hat{A}=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$=_D\sum_{(p_1p_2\cdots p_n)}(-1)^{[p_1p_2\cdots p_n]}a_{1p_1}a_{2p_2}\cdots a_{np_n}。 \tag{2-2}$$

(2–2)式右边求和是对(1, 2, 3, …, n)这一组数的一切可能排列(p_1, p_2, …, p_n)进行的，共有 $n!$ 种方式。而(−1)右上角的$[p_1p_2\cdots p_n]$表示把 (p_1, p_2, …, p_n) 排列成 (1, 2, 3, …, n) 的次序时所需的对换数。这种映照称为行列式映照。$\det\hat{A}$ 是一个数，它称为

方阵 $\hat{A}$ 的行列式。有时我们经常把 $\hat{A}$ 叫作矩阵，尽管它是方形的。我们也常把 $\hat{A}$ 写成 $\hat{A}=\{a_{ij}\}$，(ij)分别代表行和列的数目指标。

例子：当 $n=2$ 时，

$$\det\hat{A}=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}=(-1)^{[12]}a_{11}a_{22}+(-1)^{[21]}a_{12}a_{21}$$

$$=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}。$$

当 $n=3$ 时，

$$\det\hat{A}=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$=a_{11}a_{22}a_{33}-a_{12}a_{21}a_{33}+a_{12}a_{23}a_{31}$$

$$-a_{11}a_{23}a_{32}+a_{13}a_{21}a_{32}-a_{13}a_{22}a_{31}。$$

(二)性质

1．转置矩阵 $\hat{A}^T$ 的行列式值不变，即 $\det\hat{A}^T=\det\hat{A}$。所谓矩阵 $\hat{A}$ 的转置阵是指把 A 矩阵的列指标作为 $\hat{A}^T$ 的行指标，而把行指标作为 $\hat{A}^T$ 的列指标。它相当于通过从左上角到右下角的连线作轴旋转 180° 后得到的矩阵。记 $\hat{A}^T$ 的第 i 行第 j 列的元素为 a^T_{ij}，则按定义 $a^T_{ij}=a_{ji}$。由于

$$(-1)^{[p_1p_2\cdots p_n]}a_{1p_1}a_{2p_2}\cdots a_{np_n}=(-1)^{[q_1q_2\cdots q_n]}a_{q_11}a_{q_12}\cdots a_{q_nn},\tag{2-3}$$

由定义(2-2)，得

$$\begin{aligned}\det\hat{A}^T&=\sum_{(q_1q_2\cdots q_n)}(-1)^{[q_1q_2\cdots q_n]}a^T_{1q_1}a^T_{2q_2}\cdots a^T_{nq_n}\\&=\sum_{(q_1q_2\cdots q_n)}(-1)^{[q_1q_2\cdots q_n]}a_{q_11}a_{q_12}\cdots a_{q_nn}\\&=\sum_{(p_1p_2\cdots p_n)}(-1)^{[p_1p_2\cdots p_n]}a_{1p_1}a_{2p_2}\cdots a_{np_n}\\&=\det\hat{A}。\end{aligned}\tag{2-4}$$

2．两列(或两行)互换，行列式的值只改变它的符号。

设矩阵 $\hat{A}$ 的第 i 列与第 $i+j$ 列($j\neq0$)互换后得矩阵 $\tilde{\hat{A}}$，因此 $\tilde{\hat{A}}$ 的矩阵元 $\tilde{a}_{pq}$ 与 $\hat{A}$ 的矩阵元 a_{pq} 的关系为

$$\tilde{a}_{pq}=\begin{cases}a_{pq} & \text{当 } q\neq i \text{ 或 } i+j \text{ 时，} p \text{ 任意，}\\ a_{p\,i+j} & \text{当 } q=i \text{ 及 } p \text{ 任意时，}\\ a_{pi} & \text{当 } q=i+j \text{ 及 } p \text{ 任意时。}\end{cases}$$

按行列式的定义及(2-4)式，

$$\det\hat{A}=\sum_{(p_1p_2\cdots p_n)}(-1)^{[p_1p_2\cdots p_n]}\tilde{a}_{p_11}\tilde{a}_{p_22}\cdots\tilde{a}_{p_nn}$$

$$=\sum_{(p_1p_2\cdots p_n)}(-1)^{[p_1p_2\cdots p_n]}a_{p_11}a_{p_12}\cdots a_{p_i\,i+j}\cdots a_{p_{i+j}i}\cdots a_{p_nn}。$$

因为把$(p_1, p_2, \cdots, p_i, \cdots, p_{i+j}, \cdots, p_n)$排列成$(1, 2, 3, \cdots, n)$的对换数正好是把$(p_1, p_2, \cdots, p_{i+j}, \cdots, p_i, \cdots, p_n)$排列成$(1, 2, 3, \cdots, n)$的对换数差一（或奇数），因此$(-1)^{[p_1p_2\cdots p_{i+j}\cdots p_i\cdots p_n]}=-(-1)^{[p_1p_2\cdots p_{i+j}\cdots p_i\cdots p_n]}$，代入上式得

$$\det\hat{A}=-\sum_{(p_1p_2\cdots p_{i+j}\cdots p_i\cdots p_n)}(-1)^{[p_1p_2\cdots p_{i+j}\cdots p_i\cdots p_n]}$$

$$a_{p_11}a_{p_12}\cdots a_{p_i\,i+j}\cdots a_{p_{i+j}i}\cdots a_{p_nn}$$

$$=-\det\hat{A}。$$

同理可证两行互换的结论。

3．如果行列式有两列(或两行)相同，则它的值为零。这是上面性质2的直接结论。

4．行列式是任何一行(或任何一列)的元素的线性一次函数。也就是如果我们特别地标记此行的元素为$x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$。则

$$\det\hat{A}\equiv\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_n)=\alpha_1x_1+\alpha_2x_2+\cdots+\alpha_nx_n, \qquad (2\text{-}5)$$

式中$\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$是与$(x_1, x_2, \cdots, x_n)$无关的常数。

性质4是显然的，只要注意行列式展式的定义(2-2)中恰好每一行只含有方阵中某一行(或列)的一个元素。由性质4，可以立即得到

(1)
$$\begin{vmatrix}ka_{11} & ka_{12} & ka_{13} & \cdots & ka_{1n}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n}\\ & & \cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}ka_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n}\\ ka_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n}\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ ka_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn}\end{vmatrix}$$

$$=k\det\hat{A}。$$

(2)
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n}\pm b_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n}\pm b_{2n} \\ & & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn}\pm b_{nn} \end{vmatrix}$$
$$= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$
$$\pm \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & b_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & b_{2n} \\ & & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & b_{nn} \end{vmatrix}。$$

5. 行列式中某一列(或行)的元素全为零,则行列式等于零。

6. $$\det \hat{A} = \sum_{j=1}^{n} A_{ij}a_{ij} = \sum_{i=1}^{n} A_{ij}a_{ij}, \quad (\text{任意 } i \text{ 或 } j)。 \tag{2-6}$$

式中 A_{ij} 是 a_{ij} 的代数余子式,所谓代数余子式是

$$A_{ij} = (-1)^{i+j}\Delta_{ij}。 \tag{2-7}$$

Δ_{ij} 为划去行列式的第 i 行和第 j 列后剩下的那些元素组成的 $(n-1)\times(n-1)$ 的行列式。

现在来证明行列式按行元素的展开式:

$$\det \hat{A} = \sum_{j=1}^{n} A_{ij}a_{ij}。$$

先令 $\det \hat{A}$ 的展开式中 a_{ij} 的系数为 B_{ij}, 则 $\det \hat{A} = \sum_{j=1}^{n} B_{ij}a_{ij}$。先令 $i=1$ 的情况, $\det \hat{A}$ 中 a_{11} 的项为

$$a_{11}\sum_{(p_2p_3\cdots p_n)} (-1)^{[1p_2p_3\cdots p_n]}a_{2p_2}a_{3p_3}\cdots a_{np_n},$$

所以 a_{11} 的系数为

$$B_{11} = \sum_{(p_2p_3\cdots p_n)} (-1)^{[1p_2p_3\cdots p_n]}a_{2p_2}a_{3p_3}\cdots a_{np_n} = \Delta_{11}$$
$$= (-1)^{1+1}\Delta_{11} = A_{11}。$$

因此当 $i=1$, $j=1$ 时, B_{11} 正好是 A_{11}。

现在来看 i, k 为任意时的情况。将第 i 行依次与它上面的行

调换，使得它最后被移动到第一行，这需施行$(i-1)$次行的调换。同样再把第k列移到第一列位置，结果使a_{ik}移到a_{11}的原先位置，这时行列式的值只改变符号$(-1)^{i-1+k-1}=(-1)^{i+k}$，展开式中$a_{ik}$的系数正是$a_{ik}$的子式$\Delta_{ik}$，所以

$$B_{ik}a_{ik}=(-1)^{i+k}\Delta_{ik}a_{ik},$$

结果

$$B_{ik}=(-1)^{i+k}\Delta_{ik}。$$

同理可证(2-6)式中的第二个等式。

推论：由相同两行(或两列)的行列式$\det\hat{A}=0$，可以立即导得等式

$$\sum_{s=1}^{n}A_{is}a_{js}=\sum_{s=1}^{n}A_{si}a_{sj}=0\quad(i\neq j)。$$

合并(2-6)式可得公式

$$\sum_{s=1}^{n}A_{is}a_{js}=\sum_{s=1}^{n}A_{si}a_{sj}=\delta_{ij}\det\hat{A}。\tag{2-8}$$

7．如果将行列式某一行(或列)乘以一个公因子k，再把这个结果加到另一行(或列)，则所得的行列式的值仍与原来的行列式的值相等。这是性质3、4的直接结果。

8．我们先设有两个$n\times n$的矩阵$\hat{A}=\{a_{ij}\}$和$\hat{B}=\{b_{ij}\}$。定义第三个$n\times n$的矩阵$\hat{C}$，它的第i行第j列的元素是

$$c_{ij}=\sum_{s=1}^{n}a_{is}b_{sj}\quad(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n)。\tag{2-9}$$

则可证：

$$\det\hat{C}=\det\hat{A}\cdot\det\hat{B}。\tag{2-10}$$

证　由性质4，可知

$$\det\hat{C}=\sum_{s_1s_2\cdots s_n}\cdots\sum\begin{vmatrix}a_{1s_1}b_{s_11} & a_{1s_1}b_{s_12} & \cdots & a_{1s_n}b_{s_nn}\\ a_{2s_1}b_{s_11} & a_{2s_1}b_{s_12} & \cdots & a_{2s_n}b_{s_nn}\\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{ns_1}b_{s_11} & a_{ns_1}b_{s_12} & \cdots & a_{ns_n}b_{s_nn}\end{vmatrix}$$

$$=\sum_{s_1}\sum_{s_2}\cdots\sum_{s_n}b_{s_11}b_{s_12}\cdots b_{s_nn}\begin{vmatrix}a_{1s_1} & a_{1s_2} & \cdots & a_{1s_n}\\ a_{2s_1} & a_{2s_2} & \cdots & a_{2s_n}\\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{ns_1} & a_{ns_2} & \cdots & a_{ns_n}\end{vmatrix}$$

$$=\sum_{s_1}\sum_{s_2}\cdots\sum_{s_n}(-1)^{[s_1s_2\cdots s_n]}b_{s_11}b_{s_22}\cdots b_{s_nn}(-1)^{[s_1s_2\cdots s_n]}$$

$$\times\begin{vmatrix} a_{1s_1} & a_{1s_2} & \cdots & a_{1s_n} \\ a_{2s_1} & a_{2s_2} & \cdots & a_{2s_n} \\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{ns_1} & a_{ns_2} & \cdots & a_{ns_n} \end{vmatrix}$$

$$=\sum_{s_1}\sum_{s_2}\cdots\sum_{s_n}(-1)^{[s_1s_2\cdots s_n]}b_{s_11}b_{s_22}\cdots b_{s_nn}$$

$$\times\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$=\det\hat{B}\cdot\det\hat{A}。$$

§1.3 矩　　阵

(一)矩阵的概念

在上节中，实际上我们由(2-1)式引进了 $n\times n$ 的方矩阵的概念。它是数集 K 的 $n\times n$ 次直积集中的元素，这个直积集记为 $\boldsymbol{M}=\prod_{i=1}^{n^2}\boldsymbol{K}_i$。表征 $\boldsymbol{M}$ 中元素的 n^2 个数是有一定次序的，我们把它们排列成(2-1)式那样的形式，简单地记为 $\hat{\boldsymbol{A}}=\{a_{ij}\}\in\boldsymbol{M}$。因此 $\boldsymbol{M}$ 中两个元素 $\hat{A}=\{a_{ij}\}$ 和 $\hat{\boldsymbol{B}}=\{b_{ij}\}$相等，意味着 $a_{ij}=b_{ij}$，即

$$\hat{A}=\hat{B}\Leftrightarrow a_{ij}=b_{ij}\quad(\text{任意 } i,\ j)。\tag{3-1}$$

我们进一步定义 $\boldsymbol{M}$ 中元素的乘法和加法，以及与数的乘法如下：

$$\hat{C}=\hat{A}\cdot\hat{B}\Rightarrow c_{ij}=_D\sum_{l=1}^{n}a_{il}b_{lj}\tag{3-2}$$

$$\hat{C}=\hat{A}+\hat{B}\Rightarrow c_{ij}=_D a_{ij}+b_{ij}\tag{3-3}$$

$$\hat{C}=\alpha\hat{A}(\alpha\in K)\Rightarrow c_{ij}=_D\alpha a_{ij}\tag{3-4}$$

当集合 $\boldsymbol{M}$ 中加上代数规则(3-1)－(3-4)后，这个集合就称谓矩阵代数或简称矩阵。下面我们定义常用的一些矩阵名称：

转置矩阵 $\hat{A}^T$：　$(\hat{A}^T)_{ij}=A_{ji}$　(式中 A_{ji} 表示 $\hat{A}$ 矩阵中

第 j 行第 i 列的元素）

复共轭矩阵 $\overline{\hat{A}}$：　$\overline{A}_{ij}=\overline{a}_{ij}$，　（数上一划代表取复共轭）

单位矩阵 $\hat{I}$：　$I_{ij}=\delta_{ij}$，　任意 $\hat{A}$ 阵，有 $\hat{A}\hat{I}=\hat{I}\hat{A}=\hat{A}$。

逆矩阵 $\hat{A}^{-1}$：　$\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{I}$

厄密共轭 $\hat{A}^{+}$：　$\hat{A}^{+}=\overline{\hat{A}}^{T}$

对称矩阵 $\hat{S}$：　$\hat{S}^{T}=\hat{S}$

反对称矩阵 $\hat{S}$：　$\hat{S}^{T}=-\hat{S}$

实矩阵 $\hat{A}$：　$\overline{\hat{A}}=\hat{A}$

厄密矩阵 $\hat{H}$：　$\hat{H}^{+}=\hat{H}$

反厄密矩阵 $\hat{H}$：　$\hat{H}^{+}=-\hat{H}$

正交矩阵 $\hat{O}$：　$\hat{O}^{T}=\hat{O}^{-1}$

幺正矩阵 $\hat{U}$：　$\hat{U}^{+}=\hat{U}^{-1}$

（二）矩阵的一些运算规则与性质

1．乘法的不对易性：按矩阵的乘法定义(2-2)，一般 $\hat{A}\cdot\hat{B}\neq\hat{B}\cdot\hat{A}$，仅在特殊情况下 $\hat{A}\cdot\hat{B}=\hat{B}\cdot\hat{A}$，这时我们称矩阵 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 可交换，或可对易。

2．乘法满足结合律：

$$\hat{A}\cdot(\hat{B}\cdot\hat{C})=(\hat{A}\cdot\hat{B})\cdot\hat{C}。\tag{3-5}$$

3．左逆矩阵↔右逆矩阵

设 $\hat{B}\hat{A}=\hat{I}$，则称 $\hat{B}$ 为 $\hat{A}$ 的左逆矩阵，记作 $\hat{A}_L^{-1}$，类似地定义右逆矩阵 $\hat{A}_R^{-1}$：$\hat{A}\hat{A}_R^{-1}=\hat{I}$。由于 $(\hat{A}_L^{-1})_L^{-1}\hat{A}_L^{-1}=\hat{I}$，两边右乘 $\hat{A}$ 得 $(\hat{A}_L^{-1})_L^{-1}\hat{A}_L^{-1}\hat{A}=\hat{I}\hat{A}\Rightarrow(\hat{A}_L^{-1})_L^{-1}=\hat{A}$，由此得 $\hat{A}\hat{A}_L^{-1}=(\hat{A}_L^{-1})_L^{-1}\hat{A}_L^{-1}=\hat{I}$ $\Rightarrow\hat{A}_L^{-1}=\hat{A}_R^{-1}$，即 $\hat{A}$ 的左逆一定也是右逆，类似地可证 $\hat{A}_R^{-1}\Rightarrow\hat{A}_L^{-1}$。所以我们以后不必区分 $\hat{A}$ 的逆矩阵的左右性，因此在一开始定义时就不区分它。

4．不难证明，有如下等式：

$$(\hat{A}\cdot\hat{B})^{T}=\hat{B}^{T}\cdot\hat{A}^{T};\ (\hat{A}\cdot\hat{B})^{-1}=\hat{B}^{-1}\cdot\hat{A}^{-1};\ (\hat{A}\cdot\hat{B})^{+}=\hat{B}^{+}\cdot\hat{A}^{+}\tag{3-6}$$

5．由(2–10)式，我们有 $\det(\hat{A}\cdot\hat{B})=\det\hat{A}\cdot\det\hat{B}$，及由 $\det(\hat{A}\cdot\hat{A}^{-1})=\det\hat{I}=1$，得

$$\det\hat{A}^{-1}=(\det\hat{A})^{-1} \tag{3–7}$$

再利用(2–4)式 $\det\hat{A}^{T}=\det\hat{A}$，可得：

幺正阵 $\hat{U}$：由

$$\hat{U}^{+}=\hat{U}^{-1}\Rightarrow\det\hat{U}=e^{i\alpha}\quad(\alpha\in R) \tag{3–8}$$

正交阵：由

$$\hat{O}^{T}=\hat{O}^{-1}\Rightarrow\det\hat{O}=\pm1 \tag{3–9}$$

在幺正阵 $\hat{U}$ 中，有一类是行列式 $\det\hat{U}=1(\alpha=0)$ 的矩阵，称为幺正幺模阵，有时记为 SU 阵。

6．矩阵的迹。定义迹是矩阵对角元素之和：

$$\mathrm{Tr}\,\hat{A}=\sum_{i=1}^{n}a_{ii}。 \tag{3–10}$$

有时记作 $\mathrm{Sp}\,\hat{A}$。显然有性质：

$$\mathrm{Tr}\hat{A}\cdot\hat{B}=\mathrm{Tr}\hat{B}\cdot\hat{A},\mathrm{Tr}(\hat{A}\cdot\hat{B}\cdot\hat{C}\cdots\hat{D})=\mathrm{Tr}(\hat{D}\cdot\hat{A}\cdot\hat{B}\cdot\hat{C}\cdots)$$
$$=\mathrm{Tr}(\hat{B}\cdot\hat{C}\cdots\hat{D}\cdot\hat{A})=\mathrm{Tr}(\hat{C}\cdots\hat{D}\cdot\hat{A}\cdot\hat{B})。 \tag{3–11}$$

性质(2–11)称为迹的轮换不变性。

7．相似矩阵。矩阵 $\hat{A}$ 的相似矩阵 $\hat{A}'$ 是 $\hat{A}'=\hat{O}\cdot\hat{A}\cdot\hat{O}^{-1}$，$\hat{O}$ 为任意存在逆的矩阵。显然相似矩阵是相互的。记相似为 $\sim$，则由 $\hat{A}'\sim\hat{A}\Rightarrow\hat{A}\sim\hat{A}'$(因 $\hat{A}=\hat{O}^{-1}\cdot\hat{A}'\hat{O}=\hat{O}^{-1}\cdot\hat{A}'\cdot(\hat{O}^{-1})^{-1}$)，由 $\hat{A}\sim\hat{B}$，$\hat{B}\sim\hat{C}\Rightarrow\hat{A}\sim\hat{C}$（因 $\hat{A}=\hat{x}\cdot\hat{B}\cdot\hat{x}^{-1}$，$\hat{B}=\hat{y}\cdot\hat{C}\cdot\hat{y}^{-1}$，$\Rightarrow\hat{A}=\hat{x}\cdot\hat{y}\cdot\hat{B}\cdot\hat{y}^{-1}\cdot\hat{x}^{-1}=(\hat{x}\cdot\hat{y})\cdot\hat{B}\cdot(\hat{x}\cdot\hat{y})^{-1}$)，另外矩阵自身当然相似 $\hat{A}\sim\hat{A}$(因 $\hat{A}=\hat{I}\cdot\hat{A}\cdot\hat{I}^{-1}=\hat{I}\cdot\hat{A}\cdot\hat{I}$)。所以相似是一种等价关系，满足等价关系的公理。相似矩阵有如下性质：

$$\det\hat{A}'=\det\hat{O}\cdot\hat{A}\cdot\hat{O}^{-1}=\det\hat{A} \tag{3–12}$$

$$\mathrm{Tr}\,\hat{A}'=\mathrm{Tr}(\hat{O}\cdot\hat{A}\cdot\hat{O}^{-1})=\mathrm{Tr}(\hat{O}^{-1}\cdot\hat{O}\cdot\hat{A})=\mathrm{Tr}\,\hat{A} \tag{3–13}$$

8．逆矩阵：逆矩阵 $\hat{A}^{-1}$ 是唯一的。因为若存在两个 $\hat{A}_1^{-1}$ 和 $\hat{A}_2^{-1}$，则由 $\hat{A}_2^{-1}\hat{A}=\hat{I}\Rightarrow\hat{A}_2^{-1}\hat{A}\hat{A}_1^{-1}=\hat{I}\hat{A}_1^{-1}\Rightarrow\hat{A}_2^{-1}=\hat{A}_1^{-1}$。再由上节等式(2–8)，通过直接计算，可确信

$$\hat{A}^{-1}=\frac{1}{\det\hat{A}}\cdot\begin{pmatrix}A_{11} & A_{21} & A_{31} & \cdots & A_{n1}\\ A_{12} & A_{22} & A_{32} & \cdots & A_{n2}\\ A_{13} & A_{23} & A_{33} & \cdots & A_{n3}\\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots\\ A_{1n} & A_{2n} & A_{3n} & & A_{nn}\end{pmatrix}。\qquad (3\text{-}14)$$

式中 A_{ij} 是 a_{ij} 的代数余子式。因此要使 $\hat{A}$ 存在 $\hat{A}^{-1}$ 的条件是 $\det\hat{A}\neq 0$。

9．非方矩阵：上面主要讨论了方阵，我们也可推广地定义非方矩阵，即行数与列数不相等的矩阵。设行数为 m，列数为 n，则二个相同的 $m\times n$ 矩阵相加的规则亦如(3-3)的定义。一个 $m\times n$ 的矩阵 $\hat{A}$ 和一个 $n\times l$ 的矩阵 $\hat{B}$，可以相乘，而乘法规则也类同(3-2)：

$$(\hat{A}\cdot\hat{B})_{ij}=\sum_{k=1}^{n}A_{ik}B_{kj}\quad (i=1,\ 2,\ \cdots,\ m,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ l)。$$

结果 $\hat{A}\cdot\hat{B}$ 是一个 $m\times l$ 的矩阵。当 $m=1$(或 $n=1$) 时，就是一行(或一列)矩阵。矩阵 $\hat{A}\cdot\hat{B}$ 的乘法仅当 $\hat{A}$ 的列数等于 $\hat{B}$ 的行数才有定义。

(三)直积

两个矩阵 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 的直积定义为 $\hat{A}\times\hat{B}$，它的矩阵元记为 $(\hat{A}\times\hat{B})_{(ij),(kl)}$，有时也记为 $(\hat{A}\times\hat{B})_{ij,kl}$，它定义为

$$(\hat{A}\times\hat{B})_{(ij),(kl)}=_{D}a_{ik}b_{jl}\qquad (3\text{-}15)$$

即 $\hat{A}\times\hat{B}$ 的行指标是由一对指标 (ij) 来编号，列指标也用一对指标 (kl) 来编号。我们来举例说明。设

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{pmatrix},\ \hat{B}=\begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}$$

a_{ik} 中 $i,\ k=1,\ 2$，b_{jl} 中 $j,\ l=1,\ 2$，现在 (i,j) 可取值 $(1,1)$，$(1,2)$，$(2,1)$，$(2,2)$；(k,l) 可取 $(1,1)$，$(1,2)$，$(2,1)$ 和 $(2,2)$，我们把 (i,j) 的 $(1,1)$ 看作第 1 行，顺次 $(1,2)\rightarrow 2$，$(2,1)\rightarrow 3$，$(2,2)\rightarrow 4$；同样把 (k,l) 的 $(1,1)$ 看作第 1 列，顺次 $(1,2)\rightarrow 2$，$(2,1)\rightarrow$

3, (2, 2)→4, 结果，由定义(3–15)式，得

$$\hat{A}\times\hat{B}=\begin{array}{c}\\(1,1)\\(1,2)\\(2,1)\\(2,2)\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccc}(1,1)&(1,2)&(2,1)&(2,2)\end{array}\\\begin{pmatrix}a_{11}b_{11}&a_{11}b_{12}&a_{12}b_{11}&a_{12}b_{12}\\a_{11}b_{21}&a_{11}b_{22}&a_{12}b_{21}&a_{12}b_{22}\\a_{21}b_{11}&a_{21}b_{12}&a_{22}b_{11}&a_{22}b_{12}\\a_{21}b_{21}&a_{21}b_{22}&a_{22}b_{21}&a_{22}b_{22}\end{pmatrix}\end{array}。\tag{3–16}$$

在直积的定义中，并不要求 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 有相同的形状。例如若 $\hat{A}$ 为 $m\times n$ 矩阵，$\hat{B}$ 为 $p\times q$ 矩阵，则 $\hat{A}\times\hat{B}$ 是 $(m\cdot p)\times(n\cdot q)$ 矩阵。例(3–16)只是 $m=n=p=q=2$ 的特殊情况。

同理可定义 $(\hat{A}\times\hat{B}\times\hat{C}\cdots\times\hat{D})_{(ijk\cdots l),(i'j'k'\cdots l')}=_D a_{ii'}b_{jj'}c_{kk'}\cdots d_{ll'}$。

1.
$$(\hat{A}\times\hat{B})\cdot(\hat{C}\times\hat{D})=(\hat{A}\cdot\hat{C})\times(\hat{B}\cdot\hat{D})\tag{3–17}$$

证　由 $(\hat{A}\times\hat{B})_{(ik),(i'k')}=a_{ii'}b_{kk'}$，$(\hat{C}\times\hat{D})_{(i'k'),(i'',k'')}=c_{i'i''}d_{k'k''}$，得

$$\begin{aligned}&[(\hat{A}\times\hat{B})\cdot(\hat{C}\times\hat{D})]_{(i,k),(i'',k'')}\\&=\sum_{(i',k')}(\hat{A}\times\hat{B})_{(i,k),(i'k')}(\hat{C}\times\hat{D})_{(i'k')(i''k'')}\\&=\sum_{i'}\sum_{k'}a_{ii'}b_{kk'}c_{i'i''}d_{k'k''}=\sum_{i'}a_{ii'}c_{i'i''}\sum_{k}b_{kk'}d_{k'k''}\\&=(\hat{A}\cdot\hat{C})_{ii''}(\hat{B}\cdot\hat{D})_{kk''}=[(\hat{A}\cdot\hat{C})\times(\hat{B}\cdot\hat{D})]_{(ik)(i''k'')}。\end{aligned}$$

2．两个对角矩阵的直积仍是对角矩阵。

设 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 为对角阵，则

$$\begin{aligned}(\hat{A}\times\hat{B})_{(ij),(kl)}&=a_{ik}b_{jl}=a_i\delta_{ik}b_j\delta_{jl}\\&=a_ib_j\delta_{ik}\delta_{jl}=a_ib_j\delta\binom{ij}{kl},\end{aligned}$$

符号 $\delta\binom{ij}{kl}=\delta_{ik}\delta_{jl}$，即表示对指标 $(ij)=(kl)$ 时才不为零，因此 $\hat{A}\times\hat{B}$ 为一对角阵。若 $\hat{A}$，$\hat{B}$ 为单位阵，则 $\hat{A}\times\hat{B}=\hat{I}$。

3.
$$\mathrm{Tr}\,\hat{A}\times\hat{B}=\mathrm{Tr}\,\hat{A}\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{B}\tag{3–18}$$

因为
$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\hat{A}\times\hat{B}&=\sum_{(ij)}(\hat{A}\times\hat{B})_{(ij),(ij)}\\&=\sum_i\sum_j a_{ii}b_{jj}=\mathrm{Tr}\hat{A}\cdot\mathrm{Tr}\hat{B}。\end{aligned}$$

4．超矩阵。设我们有两个矩阵 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$，它们都是 5×5 的。我们改记成：

$$\hat{A}=\left(\begin{array}{cc|ccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ \hline a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{array}\right)\equiv\left(\begin{array}{c|c} \hat{A}_{[11]} & \hat{A}_{[12]} \\ \hline \hat{A}_{[21]} & \hat{A}_{[22]} \end{array}\right)。$$

(3–19)

式中
$$\hat{A}_{[11]}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix},\quad \hat{A}_{[22]}=\begin{pmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{pmatrix},$$

$$\hat{A}_{[12]}=\begin{pmatrix} a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{23} & a_{24} & a_{25} \end{pmatrix},\quad \hat{A}_{[21]}=\begin{pmatrix} a_{31} & a_{32} \\ a_{41} & a_{42} \\ a_{51} & a_{52} \end{pmatrix}。$$

同样，我们分 $\hat{B}$ 矩阵为

$$\hat{B}=\left(\begin{array}{ccc|cc} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} & b_{15} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} & b_{25} \\ \hline b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} & b_{35} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} & b_{45} \\ b_{51} & b_{52} & b_{53} & b_{54} & b_{55} \end{array}\right)=\left(\begin{array}{c|c} \hat{B}_{[11]} & \hat{B}_{[12]} \\ \hline \hat{B}_{[21]} & \hat{B}_{[22]} \end{array}\right),$$

(3–20)

则通过直接计算可证明

$$\hat{A}\cdot\hat{B}=\begin{pmatrix} \hat{A}_{[11]}\hat{B}_{[11]}+\hat{A}_{[12]}\hat{B}_{[21]} & \hat{A}_{[11]}\hat{B}_{[12]}+\hat{A}_{[12]}\hat{B}_{[22]} \\ \hat{A}_{[21]}\hat{B}_{[11]}+\hat{A}_{[22]}\hat{B}_{[31]} & \hat{A}_{[21]}\hat{B}_{[12]}+\hat{A}_{[22]}\hat{B}_{[22]} \end{pmatrix}$$

(3–21)

上式中矩阵元 $\hat{A}_{[11]}\hat{B}_{[11]}+\hat{A}_{[12]}\hat{B}_{[21]}$ 等仍是一个矩阵，按照矩阵的乘法和加法求之。在矩阵(3–19)～(3–21)中，我们都把一个高维矩阵，分割成一个个小矩阵块，把 5×5 矩阵形式上分割成 2×2 矩阵。在 2×2 形式中，矩阵元仍是一个小矩阵，因此称为超矩阵。当

然我们还可进行其他形式的分割。分割后的超矩阵的乘法就形式上与普通矩阵的乘法一样。但需注意超矩阵相乘的时候，每一个小矩阵的相乘必须是有意义的，否则超矩阵的乘法无意义。象上例中如下超矩阵的乘积无意义：

$$\begin{pmatrix}\hat{B}_{[11]} & \hat{B}_{[12]}\\ \hat{B}_{[21]} & \hat{B}_{[22]}\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\hat{A}_{[11]} & \hat{A}_{[12]}\\ \hat{A}_{[21]} & \hat{A}_{[22]}\end{pmatrix}$$

引入超矩阵后，可以使有些矩阵的运算大大简化。

(四)直和

矩阵 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的直和记为 $\hat{A}\oplus\hat{B}$，定义如下：

$$\hat{A}\oplus\hat{B}=_D\begin{pmatrix}\hat{A} & 0\\ 0 & \hat{B}\end{pmatrix} \tag{3-22}$$

同理可定义 $\hat{A}\oplus\hat{B}\oplus\hat{C}\oplus\cdots\oplus\hat{D}$。有时可记为 $\hat{A}_1\oplus\hat{A}_2\oplus\cdots\oplus\hat{A}_n=\sum_i^{\oplus}\hat{A}_i$。容易证明：$\mathrm{Tr}\sum_i^{\oplus}\hat{A}_i=\sum_i\mathrm{Tr}\,\hat{A}_i$。

§1.4 线性向量空间

如果给集合以一定内部结构，则集合就变成了空间。不同的内部结构就成了不同的空间，本节就是研究一种所谓线性向量空间，它是给此空间中的元素之间定义一种加法运算规则和元素与数的乘法规则。

(一)定义

线性向量空间 $\boldsymbol{V}$ 中的元素满足如下两条公理

1．加法公理：设 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 是 $\boldsymbol{V}$ 中任意元素，定义一种加法，满足

$$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}=\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}\in\boldsymbol{V},$$

$$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})+\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}+(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}),$$

及存在零元素 $\boldsymbol{0}\in\boldsymbol{V}$，使

$$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{0}=\boldsymbol{a}。$$

2．乘数公理：设数域为 $\boldsymbol{K}$(可为实数域 $\boldsymbol{R}$，也可为复数域 $\boldsymbol{C}$)。令 α, $\beta(\in\boldsymbol{K})$任意，定义一种与数的乘法，满足

$$\alpha\boldsymbol{a}\in\boldsymbol{V},$$

$$\alpha(\beta\boldsymbol{a})=(\alpha\beta)\boldsymbol{a},$$

$$(\alpha+\beta)\boldsymbol{a}=\alpha\boldsymbol{a}+\beta\boldsymbol{a},$$

$$\alpha(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})=\alpha\boldsymbol{a}+\alpha\boldsymbol{b},$$

$$1\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a},$$

$$0\boldsymbol{a}=\boldsymbol{0},$$

$$\alpha\boldsymbol{0}=\boldsymbol{0}。$$

由 1 及 2 这两条公理自动定义了两向量的减法：

$$\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}=1\cdot\boldsymbol{a}+(-1)\boldsymbol{b}。$$

线性向量空间中的元素又称向量或矢量。大家所熟悉的速度向量、坐标向量按通常向量的运算法则构成($\boldsymbol{K}=\boldsymbol{R}$)实线性向量空间。

(二)线性相关与线性无关

向量 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \cdots, \boldsymbol{a}_l\in\boldsymbol{V}$，称为线性相关，如果存在一组不全为零的数$\{\alpha_i\}$，使

$$\sum_{i=1}^{l}\alpha_i\boldsymbol{a}_i=\boldsymbol{0}。\qquad(4\text{–}1)$$

反之若

$$\sum_{(=)}^{l}\alpha_i\boldsymbol{a}_i=\boldsymbol{0}\Rightarrow\alpha_i=0\quad(i=1, 2, \cdots, l)。\qquad(4\text{–}2)$$

则称$\{\boldsymbol{a}_i\}(i=1, 2, \cdots, l)$是线性无关。按此定义，如果向量组中包含有 $\boldsymbol{0}$ 向量，则此向量组一定线性相关，也就是说零向量一定与 $\boldsymbol{V}$ 中任意向量线性相关。

基　线性向量空间 $\boldsymbol{V}$ 中，存在 m 个线性无关的向量 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3, \cdots, \boldsymbol{e}_m$，使 $\boldsymbol{V}$ 中的任一向量 $\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{V}$，都可表成

$$\boldsymbol{x}=x_1\boldsymbol{e}_1+x_2\boldsymbol{e}_2+\cdots+x_m\boldsymbol{e}_m,\ (x_1, x_2, \cdots, x_m\in\boldsymbol{K})\qquad(4\text{–}3)$$

则这 m 个向量$\{e_i\}$称为线性向量空间 V 的一组基。

维数　线性向量空间 V 中基的数目 m 称为 V 的维数。当 m 为有限数时，则 V 称为有限维线性向量空间。

可以证明表述式(4-3)是唯一的。因为若 x 有二种表述式：

$$x=\sum_{i=1}^{m}x_ie_i,\ x=\sum_{i=1}^{m}y_ie_i。$$

则有

$$\sum_{i=1}^{m}(x_i-y_i)e_i=0。$$

因为$\{e_i\}$是线性无关的，所以 $x_i=y_i(i=1, 2, \cdots, m)$，即 $x_i=y_i(i=1, 2, \cdots, m)$。我们称 x_i 是 x 在基 e_i 上的坐标(或投影)。

零向量 0 组成的空间是零维的。m 维线性向量空间中最大的线性无关的向量数目是 m。因为如果大于 m，那末必存在一些向量，它们不可以表示成(4-3)式的形式，这违反了线性向量空间维数的定义。

(三)子空间

m 维线性向量空间 V 中，有 k 个$(k<m)$线性无关向量 $a_1, a_2, \cdots, a_k$，令 $\alpha_i\in K(i=1, 2, \cdots, k)$是任意的数，则作

$$y=\sum_{s=1}^{k}\alpha_sa_s(\in V)\qquad(4-4)$$

的一切向量集合 V_k，则 V_k 称作 V 的 k 维子空间。由(4-4)式，知 V_k 中的一切向量均可由 $\{a_i\}(i=1, 2, \cdots, k)$ 唯一表述。显然这样定义的子空间满足线性向量空间的一切公理。因此又称 V 的 k 维线性向量子空间。

(四)线性同构

如在二个线性向量空间 V_1 和 V_2 之间建立一个映照 f：$V_1\to V_2$，且 f 是 $V_1\to V_2$ 上的 1-1 映照，及 $f(\alpha x_1+\beta y_1)=\alpha f(x_1)+\beta f(y_1)$，$x_1, y_1\in V_1$，$(\alpha, \beta\in K)$，即 f 是线性的，则我们称 V_1 和 V_2 是线性同构的。两个线性同构的空间具有完全相同的性质，所以可视为相同。

§1.5 内积空间和 Schmit 正交化

(一)内积空间

在一个线性向量空间 $\boldsymbol{V}$ 中，对其任一对元素 $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$，我们定义一个数$(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$与它对应，并且这种对应满足如下的四条所谓内积公理，那末这样的线性向量空间就称为内积空间，这个数$(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$称为向量 $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$ 的内积。

内积公理

1. $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}) \geqslant 0$, $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}) = 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{x} = \boldsymbol{0}$。
2. $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = \overline{(\boldsymbol{y}, \boldsymbol{x})}$ （我们用上面一划代表数的复共轭）。
3. $(\boldsymbol{x}_1 + \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{y}) = (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}) + (\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{y})$。
4. $(\alpha \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = \bar{\alpha}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$。

由上述等式，立即有

3′ $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}_1 + \boldsymbol{y}_2) = (\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}_1) + (\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}_2)$。

4′ $(\boldsymbol{x}, \alpha \boldsymbol{y}) = \alpha(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$。

在线性向量空间中，定义了两个元素的内积后，就可以把内积为零作为此两元素正交的定义：设 $\boldsymbol{x} \in \boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{y} \in \boldsymbol{V}$，则

$$\boldsymbol{x} \perp \boldsymbol{y} \Leftrightarrow (\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) = 0。 \tag{5-1}$$

我们设$\{\boldsymbol{e}_i\}$是 $\boldsymbol{V}$ 的一套基，则称满足两两互相正交且各自归一的基为标准正交基，即

$$(\boldsymbol{e}_i, \boldsymbol{e}_j) = \delta_{ij} \quad (i = 1, 2, \cdots, n, \ j = 1, 2, \cdots, n)。 \tag{5-2}$$

当我们选了一套标准正交基后，任意两元素的正交关系(5-1)可写成：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{x} = \sum_i x_i \boldsymbol{e}_i, \ \boldsymbol{y} = \sum_i y_i \boldsymbol{e}_i \Rightarrow (\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) &= \Big(\sum_i x_i \boldsymbol{e}_i, \ \sum_j y_j \boldsymbol{e}_j\Big) \\ = \sum_{ij} \bar{x}_i y_j (\boldsymbol{e}_i, \boldsymbol{e}_j) &= \sum_i \bar{x}_i y_i 。 \end{aligned} \tag{5-3}$$

定义元素 $\boldsymbol{x}$ 的模长为$\|\boldsymbol{x}\|$：

$$\|\boldsymbol{x}\|^2 = {}_D(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}) = \sum_i |x_i|^2 \tag{5-4}$$

也就是说，在标准正交基下，元素的模长平方正好等于它的坐标的

平方和。在三维的欧氏空间中，我们常取笛卡尔坐标系，即用三个互相垂直的向量 (e_x, e_y, e_z) 作为基，每一个基的坐标定义为 e_x: $(1, 0, 0)$, e_y: $(0,1,0)$, e_z: $(0, 0, 1)$。它们组成标准正交基。又如在量子力学中，波函数(状态函数)是平方可积的，如果我们讨论平方可积的函数全体，把它作为一个集合 $\boldsymbol{L}^2$，每一个平方可积函数 $f\in\boldsymbol{L}^2$，用通常函数的相加、数与函数的相乘来定义 $\boldsymbol{L}^2$ 中元素的加法和数与元素的乘法，此外，当 $f\in\boldsymbol{L}^2$ 及 $g\in\boldsymbol{L}^2$，则由

$$\int_\Omega |f|^2 d\tau<\infty,\ \int_\Omega |g|^2 d\tau<\infty,$$

得
$$|f+g|^2\leqslant(|f|+|g|)^2\leqslant[2\max(|f|,\ |g|)]^2$$
$$\leqslant 2^2\max(|f|^2,\ |g|^2)。$$

$$\int_\Omega |f+g|^2 d\tau\leqslant 4\max\left(\int_\Omega |f|^2 d\tau, \int_\Omega |g|^2 d\tau\right)<\infty\Rightarrow f+g\in\boldsymbol{L}^2,$$

显然，其他的加法、与数乘法公理都是满足的。所以 $\boldsymbol{L}^2$ 集合就变成了一个线性向量空间，它是一个函数空间。进一步定义

$$(f, g)=\int_\Omega g\bar{f}\,d\tau。\qquad (5\text{-}5)$$

由于
$$|g\bar{f}|=|g|\cdot|f|\leqslant\frac{1}{2}(|f|^2+|g|^2)$$
$$\Rightarrow\int_\Omega g\bar{f}\,d\tau\leqslant\int_\Omega |g\bar{f}|\,d\tau$$
$$\leqslant\frac{1}{2}\int_\Omega(|f|^2+|g|^2)d\tau,$$

所以任何一对平方可积的函数其积分 (5-5) 总是存在的。现在由 $(f, f)=\int_\Omega |f(x)|^2 d\tau=0$，不能导致 $f(x)=0(\forall x\in\Omega)$，只能导致 $f(x)$ 在 Ω 中几乎处处为零，即 $f(x)\doteq 0$，如果把 L^2 中那些几乎处处为零的函数定义为零向量元素，那末这样定义的 $(f, g)=\int_\Omega g\bar{f}\,d\tau$ 满足内积的四条公理。(由 $(f, f)=\int_\Omega |f|^2 d\tau=0, \Rightarrow f=0$ 应理解为 f 在 Ω 中几乎处处为零。) 结果 L^2 空间就成了一个内积空间。

定理 1 若有一组向量$\{x_1, x_2, \cdots, x_n\}$互相正交，则它们一定是线性无关的。

证 设它们线性相关，则存在一组不恒为零的数$\{c_i\}$，使

$$\sum_{i=1}^{n} c_i x_i = 0 \Rightarrow \left(\sum_{i=1}^{n} c_i x_i,\ x_j\right) = 0 \quad (j=1, 2, \cdots, n)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{n} \bar{c}_i (x_i, x_j) = \sum_{i=1}^{n} \bar{c}_i \delta_{ij} = \bar{c}_j = 0 \quad (j=1, 2, \cdots, n)$$

结果$\{c_i\}$恒为零，矛盾，所以$\{x_i\}$线性无关。

由此定理我们知道，n维线性向量空间中n个互相正交的向量一定是此空间的一组基。

定理 2 设$X=\{x_1, x_2, \cdots, x_n\}$是内积空间中的一组正交归一向量，$x$是任一向量，则存在贝塞尔不等式

$$\|x\|^2 \geqslant \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 \quad (\alpha_i = (x_i, x)) \tag{5-6}$$

及$x' = x - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i$与所有$x_i (i=1, 2, \cdots, n)$正交。

证 由 $0 \leqslant \|x'\|^2 = (x', x')$

$$= \left(x - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i,\ x - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i\right)$$

$$= (x, x) - \sum_{i=1}^{n} \bar{\alpha}_i (x_i, x)$$

$$- \sum_{i=1}^{n} \alpha_i (x, x_i) + \sum_{i,j=1}^{n} \bar{\alpha}_i \alpha_j (x_i, x_j)$$

$$= (x, x) - 2\sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 + \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2$$

$$= (x, x) - \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2$$

$$\Rightarrow \|x\|^2 \geqslant \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 = \sum_{i=1}^{n} |(x_i, x)|^2 。$$

又 $$(x', x_i) = (x, x_i) - \sum_{j=1}^{n} \bar{\alpha}_j (x_j, x_i)$$

$$= \bar{\alpha}_i - \bar{\alpha}_i = 0 。$$

如果$\{x_1, x_2, \cdots, x_n\}$是此内积空间的完全的正交基，即意味

若任意 x 可写成

$$x=\sum_{i=1}^{n}\alpha_i x_i,\quad \text{而}\quad \alpha_i=(x_i,\ x),\tag{5-7}$$

这时 $x'=0$。贝塞尔不等式就变成了等式。

(二)Schmit 正交化

设有 n 个线性无关的向量组 $\{u_i\}$，我们总可以把它们重新线性组合，构成 n 个相互正交的单位向量$\{e_i\}$，这种重新组合的方法称为 Schmit 正交化。下面介绍这种方法。

任取一个 $u_1\in\{u_i\}$，作 $e_1=u_1/\|u_1\|$，则$(e_1,\ e_1)=1$。进一步取

$$e_2'=\alpha_{21}e_1+u_2,\tag{5-8}$$

由$(e_2',\ e_1)=0\Rightarrow\alpha_{21}=-(\overline{u_2,\ e_1})$，作 $e_2=e_2'/\|e_2'\|$，则$(e_2',\ e_2')=1$。继续取

$$e_3'=\alpha_{31}e_1+\alpha_{32}e_2+u_3\tag{5-9}$$

由$(e_3',\ e_1)=(e_3',\ e_2)=0$，可定出系数

$$\alpha_{31}=-(\overline{u_3,\ e_1}),\ \alpha_{32}=-(\overline{u_3,\ e_2})。\tag{5-10}$$

再取 $e_3=\dfrac{e_3'}{\|e_3'\|}$，则$(e_3,\ e_3)=1$，这种手续继续下去，一直到最后取

$$e_n'=\sum_{i=1}^{n-1}\alpha_{ni}e_i+u_n,\tag{5-11}$$

现在$\{e_i\}(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n-1)$已是标准正交化了的。由$(e_n',\ e_i)=0(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n-1)$定出

$$\alpha_{ni}=-(\overline{u_n,\ e_i}),\ (i=1,\ 2,\ \cdots,\ n-1)。\tag{5-12}$$

最后取 $e_n=\dfrac{e_n'}{\|e_n'\|}$ 使$(e_n,\ e_n)=1$。结果得到标准正交化了的 n 个向量$\{e_i\}$。在上述方法中，我们注意所有$\|e_i'\|$一定不等于零，因为由 $\|e_i'\|=0\Rightarrow e_i'=0\Rightarrow\sum_{j=1}^{i-1}\alpha_{ij}e_j+u_i=0$，即 u_i 是 $e_j(j=1,2,\cdots,i-1)$的线性组合，也即是 $u_j(j=1,\ 2,\ \cdots,\ i-1)$的线性组合，这与$\{u_i\}$是线性无关的假设矛盾。

由于$\{u_i\}$的编号次序是任意选定的，因此这种正交化的手续不是唯一的。

(三)完全性

在有限维向量空间 V 中，我们称一个正交的向量集合$\{x_i\}$是完全的，条件就是 V 中不再包含比$\{x_i\}$大的正交集。

定理 3 设 $X=\{x_i\}$是内积空间 V 中的 m 个互相正交的向量，则下面关于 X 的六个条件是等价的

1) X 是完全的；

2) 若 $x\in V, (x, x_i)=0, (i=1, 2, \cdots, m)\Rightarrow x=0$；

3) X 的所有可能的线性组合张成空间 V；

4) 若 $x\in V$, $\Rightarrow x=\sum_{i=1}^{m}(x, x_i)x_i$；

5) 若 $x, y\in V$, $\Rightarrow (y, x)=\sum_{i=1}^{m}(y, x_i)(x_i, x)$；

6) 若 $x\in V$, $\Rightarrow \|x\|^2=\sum_{i=1}^{m}|(x, x_i)|^2=\sum_{i=1}^{m}|\alpha_i|^2$，即定理 2 中贝塞耳不等式成为等式。

证　我们设法证明 1)⇒2)⇒3)⇒4)⇒5)⇒6)⇒1)，那末定理就被证明。

1)⇒2)　这只要证明非 2)⇒ 非 1)。设对一切 i, V 中存在 $x\neq 0$, 满足$(x, x_i)=0$, 那末我们可以把此 x 加到正交集合 X 中，这样 V 就包含一个比 X 大的正交集，所以 X 是不完全的。

2)⇒3)　我们仍证明非 3)⇒ 非 2)。若 X 不能张成空间 V，那末一定存在 $x\in V$, 它不能写成$\{x_i\}$的线性组合。即

$$x\neq\sum_{i=1}^{m}\alpha_i x_i。$$

我们不妨令 $\alpha_i=(x, x_i)$, 则

$$x'=x-\sum_{i=1}^{m}(x, x_i)x_i\neq 0。$$

显然$(x', x_i)=0(i=1, 2, \cdots, m)$, 这证明了条件 2) 不成立。

3)⇒4)　若每一个 x, 可以写成

$$x=\sum_{j=1}^{m}\alpha_j x_j。$$

则 $\alpha_j=(x,\ x_j)$，结果 $x=\sum_{j=1}^{m}(x,\ x_j)x_j$，得证。

4)⇒5)　若 $x,\ y\in V$，则由 4)

$$x=\sum_{i=1}^{m}(x,\ x_i)x_i,\quad y=\sum_{i=1}^{m}(y,\ x_i)x_i,$$

$$\Rightarrow(y,\ x)=\sum_{i,j=1}^{m}(y,\ x_i)\overline{(x,\ x_j)}\delta_{ij}=\sum_{i=1}^{m}(y,\ x_i)(x_i,\ x)。$$

5)⇒6)　这只要在 5) 中令 $x=y$ 就可。

6)⇒1)　如果我们能证明非 1)⇒ 非 6)，前面已得 1)⇒6)，结果有 1)↔6)。我们设 X 是不完全的，结果 V 一定包含一个比 X 更大的正交集，即存在非零的向量 x_0 与所有$\{x_i\}$正交，即$(x_0,\ x_i)=0(i=1,\ 2,\ \cdots,\ m)$，即

$$\|x_0\|^2=(x_0,\ x_0)\neq\sum_{i=1}^{m}|(x_0,\ x_i)|^2=0$$

这表明非 1)⇒ 非 6)，至此完成了全部定理的证明。

(四)希尔伯特(Hilbert)空间

我们讨论一个内积空间 V，设 V 中有一个元素序列 $X=\{x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n,\ \cdots\}$，若对于任意小的实数 $\epsilon>0$，存在一个正数 $N(\epsilon)$，当 m 与 $n>N(\epsilon)$时，存在

$$\|x_n-x_m\|<\epsilon。\tag{5-13}$$

则称此序列为柯西序列。这里 $\|x\|=(x,\ x)^{\frac{1}{2}}$。若存在 $x\in V$，使

$$\lim_{n\to\infty}\|x-x_n\|=0。\tag{5-14}$$

则我们称序列$\{x_n\}$收敛于 x，x 也称为$\{x_n\}$的极限点，这时序列$\{x_n\}$称为收敛序列。收敛的序列一定是柯西序列，但反之却不一定成立，因为柯西序列的极限点可能不在 V 中。象实数集上，定义 $\|x\|=|x|$，则(0,1)空间中序列 $\left\{\frac{1}{n}\right\}$($n$ 为正整数)是一个柯西序列，但它不收敛，因为 $n\to\infty$ 时，极限点 0 不包含在(0,1)空间中。

完备空间 在此空间中，任何柯西序列都是收敛的，即每一个柯西序列的极限点都包含在此空间中。

希尔伯特空间 它是一个完备的内积空间。可以证明(Riesz-Fischer 定理)L^2 空间中，如果把积分推广为勒贝格积分，那末此内积空间是完备的，即成了希尔伯特空间。L^2 空间也是一个函数空间，它的元素是一些勒贝格平方可积的函数。

现在讨论 L^2 空间中一个互相正交的元素集合$\{f_i\}$，若任一函数$f \in L^2$，存在一组数$\{\alpha_i\}$，有

$$\lim_{n\to\infty} \|f - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i f_i\| = 0。 \tag{5-15}$$

则称$\{f_i\}(i=1, 2, \cdots, n, \cdots)$为一组完全正交基。这是有限维线性向量空间中基组的推广。L^2 空间是无限维的，它有无限个互相正交的基。由(5-15)式，得

$$f \doteq \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i f_i。 \tag{5-16}$$

也就是说，在一组完全正交基$\{f_i\}$下，L^2 空间中的任一函数可以展开成$\{f_i\}$的线性组合，正确到几乎处处相等。由(5-16)及$(f_i, f_j) = \delta_{ij}$，得

$$\alpha_i = (f, f_i)。 \tag{5-17}$$

在无限维情况下，我们也可导得贝塞耳不等式。由

$$\begin{aligned} 0 \leqslant \|f - \sum_{i=1}^{n} a_i f_i\|^2 &= (f, f) - \sum_{i=1}^{n} a_i (f_i, f) \\ &\quad - \sum_{i=1}^{n} \bar{a}_i (f, f_i) + \sum_{i,j=1}^{n} \bar{a}_i a_j \delta_{ij} \\ &= (f, f) - \sum_{i=1}^{n} a_i \bar{\alpha}_i - \sum_{i=1}^{n} \bar{a}_i \alpha_i + \sum_{i=1}^{n} |a_i|^2 \\ &= (f, f) + \sum_{i=1}^{n} |a_i - \alpha_i|^2 - \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 \end{aligned} \tag{5-18}$$

当 $a_i = \alpha_i$ 时，可使(5-18)式右边最小，结果得

$$(f, f) \geqslant \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 = \sum_{i=1}^{n} |(f, f_i)|^2。 \tag{5-19}$$

(5-19)式中 n 可无限增加，不等式仍旧成立，因此我们得到无限维

情况下的贝塞耳不等式：

$$(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})\geqslant\sum_{i=1}^{\infty}|(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f}_i)|^2\quad(\forall\boldsymbol{f}\in\boldsymbol{V})。\tag{5-20}$$

若$\{\boldsymbol{f}_i\}$是完全正交基，则存在一组数$\{a_i\}=\{\alpha_i\}$，结果(5-20)式中等号成立，

$$(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})=\sum_{i=1}^{\infty}|(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f}_i)|^2。\tag{5-21}$$

(5-21)式就是无限维情况下的完全性等式。同样如果$\{\boldsymbol{f}_i\}$是完全的，那末不存在任何的$\boldsymbol{f}\in\boldsymbol{V}$，可以与所有$\{\boldsymbol{f}_i\}$正交，因为若存在$\boldsymbol{f}\neq0$,使

$$(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f}_i)=\alpha_i=0\quad(i=1,2,\cdots)$$

$$\Rightarrow\lim_{n\to\infty}\|\boldsymbol{f}-\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\boldsymbol{f}\|^2=\|\boldsymbol{f}\|^2=(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})\neq0$$

$\Rightarrow\{\boldsymbol{f}_i\}$不完全。

§1.6 线 性 变 换

(一)基和坐标的线性变换

在n维向量空间$\boldsymbol{V}$中，存在n个线性无关的向量$\{\boldsymbol{e}_i\}$，由它们可以组成n维向量空间的基。我们可以另外取n个线性无关的向量$\{\boldsymbol{e}'_i\}$，当然它们也可以作为基，以使$\boldsymbol{V}$中任意一个向量都可写成$\{\boldsymbol{e}'_i\}$的线性组合。既然$\{\boldsymbol{e}_i\}$是基，故

$$\boldsymbol{e}'_i=\sum_{j=1}^{n}a_{ji}\boldsymbol{e}_j\quad(i=1,2,\cdots,n)。\tag{6-1}$$

(6-1)式可写成矩阵的形式：

$$(\boldsymbol{e}'_1\boldsymbol{e}'_2\cdots\boldsymbol{e}'_n)=(\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2\cdots\boldsymbol{e}_n)\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}&\cdots&a_{1n}\\a_{21}&a_{22}&\cdots&a_{2n}\\\vdots&\vdots&\vdots&\vdots\\a_{n1}&a_{n2}&\cdots&a_{nn}\end{pmatrix}\Rightarrow\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}。\tag{6-2}$$

现在讨论由基$\boldsymbol{e}\to\boldsymbol{e}'$时$\det\hat{A}$的性质。

1．若$\{\boldsymbol{e}_i\}$是线性无关基，当$\det\hat{A}\neq 0$时，$\{\boldsymbol{e}'_i\}$也是线性无关的，反之若$\det\hat{A}=0$，$\{\boldsymbol{e}'_i\}$就线性相关。

证　取$\alpha_i\in K(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$，使

$$\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\boldsymbol{e}'_i=0\Rightarrow\sum_{ij}\alpha_i a_{ji}\boldsymbol{e}_j=\sum_j\left(\sum_i a_{ji}\alpha_i\right)\boldsymbol{e}_j=0。\tag{6-3}$$

因为已知$\{\boldsymbol{e}_i\}$是线性无关的，所以有

$$\sum_i\alpha_i a_{ji}=0(j=1,\ 2,\ \cdots,\ n)\Rightarrow\hat{A}\hat{\alpha}^T=0。\tag{6-4}$$

这里$\hat{\alpha}^T$是把$\{\alpha_i\}$排成一列矩阵。当$\det\hat{A}\neq 0$，存在$(\hat{A}^T)^{-1}$，左乘(6-4)式两边，得$\hat{\alpha}^T=0\Rightarrow\alpha_i=0(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$，这意味着由$\sum_i\alpha_i\boldsymbol{e}'_i=0\Rightarrow\alpha_i=0(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$，所以$\{\boldsymbol{e}'_i\}$是线性无关的。反之若$\det\hat{A}=0$，则$\hat{A}\alpha^T=0$存在非零的$\alpha$解，所以$\{\boldsymbol{e}'_i\}$就线性相关。

2．幺正变换　设$\{\boldsymbol{e}_i\}$是标准正交基及$\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}$。如果$\{\boldsymbol{e}'_i\}$亦是标准正交基，则$\hat{A}^+=\hat{A}^{-1}$，即$\hat{A}$是幺正矩阵，这是因为

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{e}'_i,\ \boldsymbol{e}'_j)=\delta_{ij}&=\left(\sum_l a_{li}\boldsymbol{e}_l,\ \sum_k a_{kj}\boldsymbol{e}_k\right)=\sum_{lk}\bar{a}_{li}a_{kj}(\boldsymbol{e}_l,\ \boldsymbol{e}_k)\\&=\sum_{lk}\bar{a}_{li}a_{kj}\delta_{l,k}=\sum_l\bar{a}_{li}a_{lj}(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n)\\&\Rightarrow\hat{A}^+\hat{A}=\hat{I}\Rightarrow\hat{A}^+=\hat{A}^{-1}。\end{aligned}\tag{6-5}$$

反之，若$\hat{A}$是幺正矩阵。则把正交基变成正交基，且保持基的模长不变。如果考虑实的线性变换，则$\hat{A}^T=\hat{A}^{-1}$，即正交变换。

3．实正交变换　对于实正交变换，$\det\hat{A}=\pm 1$。我们来讨论$\det\hat{A}=\pm 1$的意义。以三维欧氏空间为例，定义有向的体积元$(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3$，这里的乘"$\times$"是寻常二个向量的向量积，即$\|\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y}\|=_D\|\boldsymbol{x}\|\cdot\|\boldsymbol{y}\|\sin\varphi$，$\varphi$为向量$\boldsymbol{x}$和$\boldsymbol{y}$的夹角。"$\cdot$"乘表示寻常的标量积，即$\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{y}=_D\|\boldsymbol{x}\|\cdot\|\boldsymbol{y}\|\cdot\cos\varphi$。设$\{\boldsymbol{e}_i\}$是标准正交基，则在右手坐标系中，$\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2$的方向平行$\boldsymbol{e}_3$，所以$(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3=1$。若在左手坐标系，$(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3=-1$。现在假定基经历一个实正交变换$\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}$，则

$$(\boldsymbol{e}'_1\times\boldsymbol{e}'_2)\cdot\boldsymbol{e}'_3=\sum_{ijk}a_{i1}a_{j2}a_{k3}(\boldsymbol{e}_i\times\boldsymbol{e}_j)\cdot\boldsymbol{e}_k。\tag{6-6}$$

因为

$$(\boldsymbol{e}_i\times\boldsymbol{e}_j)\cdot\boldsymbol{e}_k=(-1)^{[ijk]}(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3。\tag{6-7}$$

式中$[ijk]$是把(i, j, k)置换成$(1, 2, 3)$次序时所需的置换数。把(6-7)代入(6-6)，得

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{e}'_1\times\boldsymbol{e}'_2)\cdot\boldsymbol{e}'_3&=\sum_{(ijk)}a_{i1}a_{j2}a_{k3}(-1)^{[ijk]}(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3\\&=\det\hat{A}(\boldsymbol{e}_1\times\boldsymbol{e}_2)\cdot\boldsymbol{e}_3,\end{aligned}\tag{6-8}$$

因此$\det\hat{A}=1$是保持坐标系左右手不变的正交变换。而$\det\hat{A}=-1$是改变坐标系左右手的正交变换。如果我们改记

$$(\boldsymbol{e}_i\times\boldsymbol{e}_j)\cdot\boldsymbol{e}_k=\epsilon_{ijk}=\begin{cases}1 & (i,j,k=1,2,3,\text{全不等及}[ijk]=\text{偶数})\\-1 & (i,j,k=1,2,3,\text{全不等及}[ijk]=\text{奇数})\\0 & (i,\ j,\ k\ \text{中至少有两个相等})\end{cases}$$

对高维情况，类似地定义有向体积元$\epsilon_{ijk\cdots l}$：

$$\epsilon_{ijk\cdots l}=\begin{cases}1 & (i,\ j,\ k,\ \cdots,\ l=1,\ 2,\ \cdots,\ n,\text{它们全不等时，且}[ijk\cdots l]=\text{偶数})\\0 & \text{至少有一对指标相等}\\-1 & (i,\ j,\ k,\ \cdots,\ l=1,\ 2,\ \cdots,\ n,\text{它们全不等，且}[ijk\cdots l]=\text{奇数})\end{cases}\tag{6-9}$$

进一步定义，基的次序$\{\boldsymbol{e}_1,\ \boldsymbol{e}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{e}_n\}$使$\epsilon_{ijk\cdots l}=1$为右手，$-1$时为左手。在基变换时，定义$\epsilon_{ijk\cdots l}$如(6-8)一样变换：

$$\begin{aligned}\epsilon'_{123\cdots n}&=\sum_{(ijk\cdots l)}a_{i1}a_{j2}a_{k3}\cdots a_{ln}\epsilon_{ijk\cdots l}\\&=\sum_{(ijk\cdots l)}a_{i1}a_{j2}a_{k3}\cdots a_{ln}(-1)^{[ijk\cdots l]}\epsilon_{ijk\cdots l}\\&=\det\hat{A}\epsilon_{123\cdots n}。\end{aligned}\tag{6-10}$$

因此，如果任意地规定与基编号对应的有向体积元$\epsilon_{12\cdots l}$为$+1$时是右手，则-1时为左手。那末$\det\hat{A}=1$是保持坐标系左右手不变的正交变换，$\det\hat{A}=-1$是改变坐标系左右手的变换。

4．坐标变换 $\boldsymbol{V}$中任一向量$\boldsymbol{x}$，可写成

$$\boldsymbol{x}=\sum_i x_i\boldsymbol{e}_i\Rightarrow\boldsymbol{x}=\hat{e}\hat{x}^T,\ \hat{x}=(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n)。\tag{6-11}$$

当$\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}$后，$\boldsymbol{x}$在新基下可写成

$$\boldsymbol{x}=\sum_i x_i'\boldsymbol{e}_i'\Rightarrow\boldsymbol{x}=\hat{e}'\hat{x}'^T,\ \hat{x}'=(x_1',\ x_2',\ \cdots,\ x_n')。\qquad(6\text{–}12)$$

令 $\det\hat{A}\neq0$，则存在 $\hat{A}^{-1}$，由 $\hat{e}'=\hat{e}A\Rightarrow\hat{e}=\hat{e}'\hat{A}^{-1}$，由

$$\begin{cases}\boldsymbol{x}=\hat{e}\hat{x}^T=\hat{e}'\hat{A}^{-1}\hat{x}^T\\ \boldsymbol{x}=\hat{e}'\hat{x}'^T\end{cases}\Rightarrow\hat{x}'^T=\hat{A}^{-1}\hat{x}^T\Rightarrow\hat{x}'=\hat{x}(\hat{A}^T)^{-1}\qquad(6\text{–}13)$$

由此得到如下结论：当基进行 $\hat{A}$ 变换，则向量的坐标进行 $\hat{A}^{T-1}$ 变换，即可写成

$$\begin{cases}\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}\\ \hat{x}'=\hat{x}(\hat{A}^T)^{-1}\end{cases}\qquad(6\text{–}14)$$

5．算子　设存在一映照 $\hat{\hat{F}}$：$\boldsymbol{V}\to\boldsymbol{W}$，使 $\boldsymbol{w}=\hat{\hat{F}}(\boldsymbol{x})$，$\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{V}$，$\boldsymbol{w}\in\boldsymbol{W}$，我们也可写成 $\boldsymbol{w}=\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}$，映照 $\hat{\hat{F}}$ 也称算子，当 V 和 W 均为数域 $\boldsymbol{K}$ 的子集时，$\hat{\hat{F}}$ 就是通常的函数。如果 $\hat{\hat{F}}$ 满足

$$\begin{aligned}&\hat{\hat{F}}(\alpha_1\boldsymbol{x}_1+\alpha_2\boldsymbol{x}_2)\\&\quad=\alpha_1\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}_1+\alpha_2\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}_2(\forall\alpha_1,\ \alpha_2\in\boldsymbol{K},\ \forall\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2\in\boldsymbol{V}),\end{aligned}\qquad(6\text{–}15)$$

则称 $\hat{\hat{F}}$ 为线性算子。若

$$\begin{aligned}&\hat{\hat{F}}(\alpha_1\boldsymbol{x}_1+\alpha_2\boldsymbol{x}_2)=\bar{\alpha}_1\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}_1+\bar{\alpha}_2\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}_2\\&\qquad(\forall\alpha_1,\ \alpha_2\in\boldsymbol{K},\ \forall\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2\in\boldsymbol{V}),\end{aligned}\qquad(6\text{–}16)$$

则称此 $\hat{\hat{F}}$ 为反线性算子。现在讨论 $\boldsymbol{W}=\boldsymbol{V}$，且 $\boldsymbol{V}$ 为内积空间的情况，若 $\boldsymbol{V}$ 中有两算子 $\hat{\hat{F}}$ 和 $\hat{\hat{G}}$ 满足关系

$$(\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{G}}\boldsymbol{y})=(\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}),(\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})\qquad(6\text{–}17)$$

则称 $\hat{\hat{G}}$ 是 $\hat{\hat{F}}$ 的厄密共轭算子，记作 $\hat{\hat{G}}=\hat{\hat{F}}^+$。(6–17)式两边取复共轭，有$(\hat{\hat{G}}\boldsymbol{y},\ \boldsymbol{x})=(\boldsymbol{y},\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}),(\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})$，所以 $\hat{\hat{F}}=\hat{\hat{G}}^+$，这就是说厄密共轭是相互的。按此定义，我们有

$$(\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y})=(\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{F}}^+\boldsymbol{y}),\quad(\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})。\qquad(6\text{–}18)$$

若 $\hat{\hat{F}}=\hat{\hat{F}}^+$，则我们称 $\hat{\hat{F}}$ 为厄密算子。对于厄密算子，有

$$(\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y})=(\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{y}),\ (\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})。\qquad(6\text{–}19)$$

若满足

$$\hat{\hat{F}}\hat{\hat{F}}^+=\hat{\hat{F}}^+\hat{\hat{F}}=\hat{\hat{I}},\ \text{即：}\ \hat{\hat{F}}^+=\hat{\hat{F}}^{-1},\qquad(6\text{–}20)$$

式中 $\hat{\hat{I}}$ 为恒等算子，则称 $\hat{\hat{F}}$ 为幺正算子。对于幺正算子，有

$$(\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{y})=(\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{F}}^{+}\hat{\hat{F}}\boldsymbol{y})=(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}),\ (\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})。\tag{6-21}$$

(6-21)式也可作为幺正算子的定义。如果 $\hat{\hat{F}}$ 满足

$$(\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x},\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{y})=(\overline{\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}}),\ (\forall\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V})。\tag{6-22}$$

则称 $\hat{\hat{F}}$ 为反幺正算子。如果 $\boldsymbol{V}$ 是定义在实数域 $\boldsymbol{K}$ 上的线性向量空间，那末幺正算子就称为正交算子。

6．线性算子的矩阵表示及其变换　设有一子空间 $\boldsymbol{V}_k\subset\boldsymbol{V}$，它是 k 维的内积空间，再设 $\hat{\hat{F}}$ 把 $\boldsymbol{V}_k$ 中的任一向量 $\boldsymbol{x}$ 变到 $\boldsymbol{V}_k$，即 $\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}=\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V}_k,\ (\forall\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{V}_k)$。则我们称 $\boldsymbol{V}_k$ 是关于算子 $\hat{\hat{F}}$ 的不变子空间。一般说来 $\boldsymbol{V}$ 中可以出现不少关于 $\hat{\hat{F}}$ 的不变子空间。当然 $\boldsymbol{V}$ 本身也是关于 $\hat{\hat{F}}$ 的不变空间。设 $\boldsymbol{V}_k$ 的维数为 k，我们选 k 个标准正交基$\{\boldsymbol{e}_1,\ \boldsymbol{e}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{e}_k\}$，$\boldsymbol{V}_k$ 是任意包含 $\boldsymbol{x}$，$\boldsymbol{y}$ 的线性向量子空间，维数为 k。$\boldsymbol{V}_k$ 可以是低维的(当 $\boldsymbol{y}$ 与 $\boldsymbol{x}$ 线性相关时，可以是一维的)，也可以是高维的 $\boldsymbol{V}_k=\boldsymbol{V}$($n$ 维)。设 $\boldsymbol{V}_k$ 的标准正交基是 $\{\boldsymbol{e}_i\}(i=1,\ 2,\ \cdots,\ k)$，则

$$\boldsymbol{x}=\sum_{i=1}^{k}x_i\boldsymbol{e}_i,\ \boldsymbol{y}=\sum_{i=1}^{k}y_i\boldsymbol{e}_i。\tag{6-23}$$

代入算子方程 $\boldsymbol{y}=\hat{\hat{F}}\boldsymbol{x}$，由 $\hat{\hat{F}}$ 的线性性和(6-15)式，得

$$\sum_{i=1}^{k}y_i\boldsymbol{e}_i=\sum_{i=1}^{k}x_i\hat{\hat{F}}\boldsymbol{e}_i\Rightarrow$$

$$(\boldsymbol{e}_j,\ \sum_{i=1}^{k}y_i\boldsymbol{e}_i)\ =(\boldsymbol{e}_j,\ \sum_{i=1}^{k}x_i\hat{\hat{F}}\boldsymbol{e}_i)\Rightarrow$$

$$y_j=\sum_{i=1}^{k}x_i(\boldsymbol{e}_j,\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{e}_i)。\tag{6-24}$$

设基 $\boldsymbol{e}_i$ 在算子 $\hat{\hat{F}}$ 作用下变到 $\boldsymbol{V}_k$ 中的另一个向量 $\tilde{\boldsymbol{e}}_i$，记

$$\hat{\hat{F}}\boldsymbol{e}_i=\tilde{\boldsymbol{e}}_i=_D\sum_{j=1}^{k}F_{ji}\boldsymbol{e}_j\tag{6 25}$$

则由(6-25)式两边对 $\boldsymbol{e}_j$ 求内积，得

$$F_{ji}=(\boldsymbol{e}_i,\ \hat{\hat{F}}\boldsymbol{e}_i)\Rightarrow y_j=\sum_{i=1}^{k}x_iF_{ji}\Rightarrow\hat{y}^T=\hat{F}\hat{x}^T。\tag{6-26}$$

矩阵 $\hat{F}=\{F_{ij}\}$ 是 $k\times k$ 的，称为线性算子 $\hat{\hat{F}}$ 的 k 维表示，在此表示下，我们取的基是$\{\boldsymbol{e}_i\}$。由(6-25)式知，$\hat{\hat{F}}$ 把 $\boldsymbol{e}_i(i=1,\ 2,\ \cdots,\ k)$

变为 k 个 e_i 的线性组合，我们称线性向量空间 V_k 对于 $\hat{\hat{F}}$ 是不变的，简称不变空间，如果 V_k 是一个高维的线性向量空间的子空间，则称 V_k 为 V 的一个不变子空间(对于 $\hat{\hat{F}}$ 而言)。我们又称$\{e_i\}$负载了 $\hat{\hat{F}}$ 的一个 k 维表示。全空间显然是一个不变空间 ($\hat{\hat{F}}$: $V\to V$)，也可以存在某些低维的不变子空间，因此一个算子，可以有各种维数的表示，不变子空间的维数就是表示矩阵的维数。一个算子方程 $y=\hat{\hat{F}}x$，可用一个矩阵方程 $\hat{y}^T=\hat{F}\hat{x}^T$ 来表示。按定义(6–20)，容易证明恒等算子的表示是单位矩阵，厄密算子的表示是厄密矩阵，幺正算子的表示是幺正矩阵等等。

现在讨论，当基进行 $\hat{A}$ 变时，$\hat{\hat{F}}$ 如何变换。在基$\{e_i\}$和$\{e'_i\}$下，算子方程 $y=\hat{\hat{F}}x$ 对应的矩阵方程由(6–26)式得：

$$\hat{y}=\hat{x}\hat{F}^T \tag{6–27}$$

$$\hat{y}'=\hat{x}'\hat{F}'^T \tag{6–28}$$

因为(6–14)式，当 $\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}$ 时，$\hat{x}'=\hat{x}\hat{A}^{T-1}$，$\hat{y}'=\hat{y}\hat{A}^{T-1}$，把它们代入(6–28)式，得

$$\hat{y}\hat{A}^{T-1}=\hat{x}\hat{A}^{T-1}\hat{F}'^T\Rightarrow\hat{y}=\hat{x}\hat{A}^{T-1}\hat{F}'^T\hat{A}^T。 \tag{6–29}$$

比较(6–27)和(6–29)式，得

$$\hat{F}^T=\hat{A}^{T-1}\hat{F}'^T\hat{A}^T\Rightarrow\hat{F}'=\hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A} \tag{6–30}$$

这表明当 $\hat{e}\to\hat{e}\hat{A}$ 时，矩阵 $\hat{F}\to\hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A}$。这种变换是一种相似变换，$\hat{F}'$ 与 $\hat{F}$ 是相似矩阵。因此可发现，相似矩阵只是代表不同坐标系中同一个算子的表示矩阵，虽然形式不同，但在几何上是等价的。总之，当 $\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}$ 时，$\hat{x}'=\hat{x}\hat{A}^{T-1}$，而这时算子在新基下的表示矩阵 $\hat{F}'=\hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A}$.

§1.7 本征方程和矩阵对角化

(一)本征方程

我们讨论如下的矩阵方程：

$$\hat{F}\hat{x}^T=\lambda\hat{x}^T,\ (x\in V,\ \lambda\in K) \tag{7–1}$$

称这种形式的方程为本征方程。由上节知道，它是算子本征方程

的矩阵表示。设 $\hat{F}$ 是 $n\times n$ 的方阵。称 x 为本征向量，λ 为本征值。我们可把(7-1)式改写成

$$(\hat{F}-\lambda\hat{I})\hat{x}^T=0 \tag{7-2}$$

要使 x 有非零解，必须 $\det(\hat{F}-\lambda\hat{I})=0$，否则，$(\hat{F}-\lambda\hat{I})$ 存在逆，x 仅有零解——平庸解。我们称

$$\det(\hat{F}-\lambda\hat{I})=\begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & F_{13} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & F_{23} & \cdots & F_{2n} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33}-\lambda & \cdots & F_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & \cdots & F_{nn}-\lambda \end{vmatrix}=0 \tag{7-3}$$

为矩阵 $\hat{F}$ 的久期方程。由(7-3)式可得关于 λ 的 n 次代数方程，有 n 个根 $\{\lambda_i\}(i=1, 2, \cdots, n)$。当 $\lambda=\lambda_i$ 时，才能使 $\det(\hat{F}-\lambda\hat{I})=0$，因此 $n\times n$ 的 $\hat{F}$ 阵，一般有 n 个本征值 λ_i，当然 λ_i 中可能有些是重根。由于相似变换不改变行列式：

$$\det(\hat{F}-\lambda\hat{I})=\det\hat{A}^{-1}(\hat{F}-\lambda\hat{I})\hat{A}=\det(\hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A}-\lambda)。 \tag{7-4}$$

所以如有可能找到一个 $\hat{A}$，使 $\hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A}=\hat{F}'$ 变成对角阵，对角元素为 F'_{ii}，则 $\det(\hat{F}'-\lambda\hat{I})=0\Rightarrow\prod_{i=1}^{n}(F'_{ii}-\lambda)=0\Rightarrow\lambda=F'_{ii}(i=1, 2, \cdots, n)$。这说明对角化后的对角矩阵元就是 $\hat{F}$ 的本征值。所以求 $\hat{F}$ 的本征值问题，等价于设法使 $\hat{F}$ 对角化。

(二)厄密矩阵的本征值、本征向量的性质

1．本征值是实数　厄密矩阵是厄密算子的线性表示，因此可十分方便地先证明厄密算子的本征值是实数就可以了。由

$$\hat{F}x=\lambda x\xrightarrow[(x,\ x)\neq 0]{}\bar{\lambda}=\frac{(\hat{F}x,\ x)}{(x,\ x)}$$

$$=\frac{(x,\ \hat{F}x)}{(x,\ x)}=\overline{\frac{(\hat{F}x,\ x)}{(x,\ x)}}=\lambda。$$

2．不同本征值所对应的本征向量正交　设 $\lambda_i\neq\lambda_j$ 皆为本征值，本征向量分别为 x_i 和 x_j，则

$$\hat{F}x_i=\lambda_i x_i\Rightarrow(\hat{F}x_i,\ x_j)=\bar{\lambda}_i(x_i,\ x_j)=\lambda_i(x_i,\ x_j)$$

由厄密性，
$$\begin{aligned}(\hat{F}x_i,\ x_j)&=(x_i,\ \hat{F}x_j)=\lambda_j(x_i,\ x_j)\\&=\lambda_i(x_i,\ x_j)\Rightarrow(\lambda_i-\lambda_j)(x_i,\ x_j)=0\\&\Rightarrow(x_i,\ x_j)=0(\text{因为 }\lambda_i\neq\lambda_j)。\end{aligned}$$

有时相同的本征值 λ_i，对应的本征向量可以有几个($x_{ij}(j=1,\ 2,\ \cdots)$)是线性无关的，且一般来说，它们是不正交的。但是我们总可以通过 Schmit 手续把它正交化，因此我们规定：厄密矩阵的本征向量都是正交的。

(三)对角化条件

现讨论矩阵的本征方程：

$$\hat{F}x_i=\lambda_i x_i\Rightarrow\sum_{j=1}^{n}F_{lj}x_{ij}=\lambda_i x_{il}\quad(l=1,\ 2,\ \cdots,\ n)\tag{7-5}$$

式中 x_i 是本征向量，它的坐标是 $\{x_{ij}\}(j=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$，$F_{lj}$ 是矩阵元，现可以把 $x_{ij}(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$ 列成一个 $n\times n$ 矩阵 $\hat{X}$，它的每一列正好是本征向量。并记对角阵为 $\hat{\Lambda}$，它的对角元素为 λ_i：$\Lambda_{ij}=\Lambda_{ii}\delta_{ij}=\lambda_i\delta_{ij}$。这样可把(7-5)式写成矩阵的形式：

$$\hat{F}\hat{X}=\hat{X}\hat{\Lambda}。\tag{7-6}$$

若 $\det\hat{X}\neq0$，则存在逆 $\hat{X}^{-1}$，使(7-6)化成

$$\hat{X}^{-1}\hat{F}\hat{X}=\hat{\Lambda}。\tag{7-7}$$

(7-7)式中 $\hat{X}$ 就是使 $\hat{F}$ 对角化的相似变换矩阵。所以一个矩阵能对角化的条件是由它的 n 个本征向量作成的矩阵 $\hat{X}$ 满足

$$\det\hat{X}\neq0。\tag{7-8}$$

条件(7-8)正好就是这 n 个本征向量线性无关的条件(见习题1.12)。由此可见，不是所有的矩阵都可以通过相似变换对角化，例如 $\hat{F}=\begin{pmatrix}1&1\\0&1\end{pmatrix}$ 这个矩阵，有两个本征矢都是 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，所以它们是线性相关的，由它们组成的 $\hat{X}=\begin{pmatrix}1&1\\0&0\end{pmatrix}$，$\det\hat{X}=0$，所以 $\hat{F}$ 不能对角化。

(四)对角化

现证明如下定理：任何一个有限维的幺正矩阵 $\hat{U}$ 或厄密矩阵 $\hat{H}$ 都可以通过一个幺正的相似变换把它们对角化。

证 1．任何一个幺正矩阵 $\hat{U}$ 或厄密矩阵 $\hat{H}$ 通过幺正的相似变换后仍旧是幺正的和厄密的。如设 $\hat{V}^{+}=\hat{V}^{-1}$，则有

$$(\hat{V}\hat{U}\hat{V}^{-1})^{+}=\hat{V}^{+-1}\hat{U}^{+}\hat{V}^{+}=\hat{V}\hat{U}^{-1}\hat{V}^{-1}=(\hat{V}\hat{U}\hat{V}^{-1})^{-1}。 \tag{7-9}$$

若 $\hat{H}^{+}=\hat{H}$，则

$$(\hat{V}\hat{H}\hat{V}^{-1})^{+}=\hat{V}^{+-1}\hat{H}^{+}\hat{V}^{+}=\hat{V}\hat{H}\hat{V}^{-1}。 \tag{7-10}$$

2．设 $\hat{U}$ 有一个本征值 λ_1，则 λ_1 一定 $\neq 0$，因为由 $\lambda_1=0\Rightarrow \det(\hat{U}-\lambda_1\hat{I})=\det\hat{U}=0$，但 $\hat{U}$ 为幺正阵，$\det\hat{U}\neq 0$，所以 $\lambda_1\neq 0$。设 λ_1 之本征矢为 $\boldsymbol{x}^1=\{x_1^1, x_2^1, \cdots, x_n^1\}$，则

$$\hat{U}\boldsymbol{x}^{1T}=\lambda_1\boldsymbol{x}^{1T}, \sum_{j=1}^{n}U_{ij}x_j^1=\lambda_1 x_i^1。 \tag{7-11}$$

选取归一化了的 $\boldsymbol{x}^1$：$(\boldsymbol{x}^1, \boldsymbol{x}^1)=1$。现在作一个幺正矩阵 $\hat{X}_1$，使它的第一列元素为 $\{x_1^1, x_2^1, x_3^1, \cdots, x_n^1\}$，其他列元素记为 $\{x_i^k\}$，$(k=2, 3, \cdots, n)$，k 作为 $\hat{X}_1$ 的列指标，i 作为行指标。由 $\hat{X}_1$ 的幺正性，可得

$$\begin{aligned}(\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1)_{i1}&=(\hat{X}_1^{+}\hat{U}\hat{X}_1)_{i1}=\sum_{l,m=1}^{n}\bar{x}_l^i U_{lm}x_m^1\\&=\sum_{l=1}^{n}\bar{x}_l^i\lambda_1 x_l^1=\lambda_1(\hat{X}_1^{+}\hat{X}_1)_{i1}=\lambda_1\delta_{i1}。\end{aligned} \tag{7-12}$$

由此可见，$\hat{U}$ 矩阵经 $\hat{X}_1$ 的相似变换后，第一列的元素只有一个 λ_1，占在第一行位置，如果 $\hat{U}$ 是厄密矩阵，那末由 $\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1$ 的厄密性，立即导致它的第一行元素也只有一个 λ_1，占第一列位置，结果有形式

$$\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & & & & \\ 0 & & \hat{U}_1 & & \\ \vdots & & & & \\ 0 & & & & \end{pmatrix}。 \tag{7-13}$$

式中 $\hat{U}_1$ 是$(n-1)\times(n-1)$的厄密矩阵。如果 $\hat{U}$ 是幺正矩阵，则由 $\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1$ 的幺正性，它的第一列向量 $\boldsymbol{x}^1=(x_1^1, x_2^1, \cdots, x_n^1)$一定是一个单位向量，由此得

$$|x_1^1|^2+|x_2^1|^2+|x_3^1|^2+\cdots+|x_n^1|^2=|\lambda_1|^2=1。 \tag{7-14}$$

当然同理可得 $\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1$ 的第一行也是一个单位向量，有

$$\begin{aligned}&|x_1^1|^2+|x_1^2|^2+|x_1^3|^2+\cdots+|x_1^n|^2\\&=|\lambda_1|^2+|x_1^2|^2+|x_1^3|^2+\cdots+|x_1^n|^2。\end{aligned} \tag{7-15}$$

比较(7-14)式与(7-15)式，得

$$|x_1^2|^2=|x_1^3|^2=|x_1^4|^2=\cdots=|x_1^n|^2=0。 \tag{7-16}$$

因此当 $\hat{U}$ 是幺正矩阵时，$\hat{X}_1^{-1}\hat{U}\hat{X}_1$ 也具有(7-13)的形式，不同的只是现在 $\hat{U}_1$ 是 $(n-1)\times(n-1)$ 的幺正矩阵。所以任意一个幺正矩阵或厄密矩阵，通过一个幺正变换后总可化成如下形式的超矩阵

$$\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \hat{U}_1\end{pmatrix},(\hat{U}_1\text{ 幺正});\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \hat{H}_1\end{pmatrix},(\hat{H}_1\text{ 厄密})。 \tag{7-17}$$

$\hat{U}_1$ 与 $\hat{H}_1$ 是$(n-1)\times(n-1)$的矩阵。

我们继续作幺正变换

$$\hat{X}_2=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & \hat{Y}_2\end{pmatrix},(\hat{Y}_2\text{ 是}(n-1)\times(n-1)\text{的幺正矩阵})$$

总可把(7-17)化成如下形式的超矩阵

$$\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0\\ 0 & 0 & \hat{U}_2\end{pmatrix}\quad\text{或}\quad\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0\\ 0 & 0 & \hat{H}_2\end{pmatrix}。 \tag{7-18}$$

$\hat{U}_2$ 和 $\hat{H}_2$ 是$(n-2)\times(n-2)$的幺正和厄密矩阵。继续这些步骤，我们一定可以通过一系列的幺正变换 $\hat{X}_1$, $\hat{X}_2$, $\hat{X}_3$, $\cdots$, $\hat{X}_n$，最终把它们对角化。而这些幺正变换的乘积仍旧是一个幺正变换：

$$\begin{cases}\hat{X}=\hat{X}_1\hat{X}_2\hat{X}_3\cdots\hat{X}_n,\ \hat{X}^+=\hat{X}^{-1};\\(\hat{X}^{-1}\hat{U}\hat{X})_{ij}=\lambda_i\delta_{ij},\ (\hat{X}^{-1}\hat{H}\hat{X})_{ij}=\lambda_i\delta_{ij}。\end{cases} \tag{7-19}$$

§1.8 张　　量

在 n 维线性向量空间中，讨论一个 $\det \hat{A} \neq 0$ 的线性变换。由 §1.6 知，若基 $\{e_i\}$ 按 $\hat{A}$ 变换，则向量 $x=\{x_i\}$ 按 $\hat{A}^{T-1}$，反之若

$$\hat{e}'=\hat{e}\hat{A}^{T-1},$$

则

$$\hat{x}'=\hat{x}\hat{A}。\tag{8-1}$$

如果有一向量 $u=\{u^1, u^2, \cdots, u^n\}$，在空间的线性变换下与坐标向量一样变换，也就是说在新旧坐标系下按下式变换

$$u^{i'}=\sum_{j=1}^{n} a_{ji}u^j \quad (i=1, 2, \cdots, n)\tag{8-2}$$

则我们称向量 u 为逆变向量，它的坐标编号下文规定放在右上角。自然，位置向量 x 是一个逆变向量，它的分量可记作 $\{x^\mu\}$，速度向量 $v=\dfrac{dx}{dt}$，也是一个逆变向量，分量记为 $\{v^\mu\}$。还有一种向量 $v=\{v_1, v_2, \cdots, v_n\}$，在空间进行线性变换时，它和基 $\{e_i\}$ 具有相同的变换规律，即 $\hat{v}'=\hat{v}\hat{A}^{T-1}$，这种向量称为协变向量。对于协变向量的分量指标今后规定写在右下角，分量的变化规律如下：

$$v_i'=\sum_{j=1}^{n}(\hat{A}^{T-1})_{ji}v_j=\sum_{j=1}^{n}(\hat{A}^{-1})_{ij}v_j。\tag{8-3}$$

梯度算符 $\hat{\nabla}=\left\{\dfrac{\partial}{\partial x_1}, \dfrac{\partial}{\partial x_2}, \cdots, \dfrac{\partial}{\partial x_n}\right\}$ 是协变向量的一个例子。这一点可以如下来证明。我们设 $\hat{x}'=\hat{x}\hat{A}$，有

$$\frac{\partial}{\partial x_i}=\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial x_j'}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j'}=\sum_{j=1}^{n}a_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j'}$$

$$\Rightarrow\hat{\nabla}=\hat{\nabla}'\hat{A}^T\Rightarrow\hat{\nabla}'=\hat{\nabla}\hat{A}^{T-1},\ \hat{\nabla}=\left(\frac{\partial}{\partial x_1}\ \frac{\partial}{\partial x_2}\cdots\frac{\partial}{\partial x_n}\right)。\tag{8-4}$$

梯度算符有时也记作 $\partial=\{\partial_1, \partial_2, \cdots, \partial_n\}$，$\left(\partial_i=\dfrac{\partial}{\partial x_i}\right)$，$\partial$ 的分量是 ∂_i，因它是协变向量，所以指标放在右下角。

同理可推广到张量的定义。一个逆变的二阶张量，它由$\{F^{(ij)}\}$ $(i=1, 2, \cdots, n, j=1, 2, \cdots, n)$一组分量组成，并服从如下变换规律：

$$F'^{(ij)}=\sum_{l,m=1}^{n}(\hat{A}\times\hat{A})_{lm,ij}F^{(lm)}=\sum_{l,m=1}^{n}A_{il}A_{mj}F^{(lm)}$$
$$(i, j=1, 2, \cdots, n)。 \tag{8-5}$$

同样一个 n 阶逆变张量的分量服从如下变换规律

$$F'^{(i_1i_2\cdots i_n)}=\sum_{i_1',i_2',\cdots,i_n'=1}^{n}\cdots\sum(\hat{A}\times\hat{A}\times\cdots\hat{A})_{i_1'i_2'\cdots i_n',i_1i_2\cdots i_n}F^{(i_1'i_2'\cdots i_n')}$$
$$=\sum_{i_1'i_2'\cdots i_n'=1}^{n}\cdots\sum A_{i_1'i_1}A_{i_2'i_2}A_{i_3'i_3}\cdots A_{i_n'i_n}F^{(i_1'i_2'\cdots i_n')}。 \tag{8-6}$$

我们进一步定义 n 阶协变张量，它服从如下变换规律：

$$F'_{i_1i_2\cdots i_n}=\sum_{i_1'i_2'\cdots i_n'=1}^{n}\cdots\sum(\hat{A}^{T-1}\times\hat{A}^{T-1}\times\hat{A}^{T-1}$$
$$\times\cdots\times\hat{A}^{T-1})_{i_1'i_2'\cdots i_n',i_1i_2\cdots i_n}F_{i_1'i_2'\cdots i_n'}$$
$$=\sum_{i_1,i_2,\cdots,i_n=1}^{n}\cdots\sum A^{T-1}_{i_1'i_1}A^{T-1}_{i_2'i_2}\cdots A^{T-1}_{i_n'i_n}F_{i_1'i_2'\cdots i_n'}$$
$$=\sum_{i_1',i_2',\cdots,i_n'=1}^{n}\cdots\sum A^{-1}_{i_1'i_1}A^{-1}_{i_2'i_2}\cdots A^{-1}_{i_n'i_n}F_{i_1'i_2'\cdots i_n'}。 \tag{8-7}$$

一个 $n+m$ 阶混合张量$\{F^{(i_1i_2\cdots i_n)}_{j_1j_2\cdots j_m}\}$，服从如下变换规律：

$$F'^{(i_1i_2\cdots i_n)}_{j_1j_2\cdots j_m}=\sum_{\substack{i_1'i_2'\cdots i_n'\\ j_1'j_2'\cdots j_m'}}\cdots\sum\{(\hat{A}_1\times\hat{A}_2\times\cdots\times\hat{A}_n)_{i_1'i_2'\cdots i_n',i_1i_2\cdots i_n}$$
$$\cdot(\hat{A}^{T\,1}\times\hat{A}^{T\,1}\times\cdots\times\hat{A}^{T\,1})_{j_1'j_2'\cdots j_m',j_1j_2\cdots j_m}$$
$$\times F^{(i_1'i_2'\cdots i_n')}_{j_1'j_2'\cdots j_m'}。 \tag{8-8}$$

为简单起见，以后规定重复的希腊字母指标代表从 $1\to n$ 求和，重复的英文字母指标，除非明显指出，一般不求和。下面介绍张量的一些性质。

(一)对称性

协变或逆变张量指标的对称性不随坐标变换而变换。我们先以二阶张量为例，一个二阶对称协变张量有如下性质：$F_{ij}=F_{ji}$，在坐标变换后，有

$$F'_{ij}=A^{-1}_{i\alpha}A^{-1}_{j\beta}F_{\alpha\beta}=A^{-1}_{i\alpha}A^{-1}_{j\beta}F_{\beta\alpha}=A^{-1}_{j\beta}A^{-1}_{i\alpha}F_{\beta\alpha}=F'_{ji}。\quad(8\text{–}9)$$

即在新坐标系中此二阶协变张量仍是对称的。完全类似地可证明如下对称性：

$$\begin{aligned}&F_{ij}=-F_{ji}\Rightarrow F'_{ij}=-F'_{ji};\\&F_{i_1i_2\cdots i_m\cdots i_n}=\pm F_{i_1i_2\cdots i_n\cdots i_m\cdots i_n}\Rightarrow\\&F'_{i_1i_2\cdots i_m\cdots i_n}=\pm F'_{i_1i_2\cdots i_n\cdots i_m\cdots i_n}。\end{aligned}\quad(8\text{–}10)$$

对于逆变张量，也有性质

$$\begin{aligned}&F^{(i_1i_2\cdots i_m\cdots i_n)}=\pm F^{(i_1i_2\cdots i_n\cdots i_m\cdots i_n)}\\&\Rightarrow F'^{(i_1i_2\cdots i_m\cdots i_n)}=\pm F'^{(i_1i_2\cdots i_n\cdots i_m\cdots i_n)}。\end{aligned}\quad(8\text{–}11)$$

也就是说，协变、逆变张量指标的对称性不随坐标变换而变换，原来的对称性，经坐标变换后对称性不变。对于混合张量，它有上指标，也有下指标，用上述的讨论方法，会发现上指标(或下指标)的对称性不随坐标变换而改变，但是上下指标之间的对称性却随坐标变换而变化。

(二)缩并

一个高阶的混合张量 $F^{(i_1i_2\cdots i_m)}_{j_1j_2\cdots i_n}$，若进行如下求和：

$$F^{(\alpha i_2\cdots i_m)}_{\alpha j_2\cdots i_n}=\sum_{i=1}^{n}F^{(i_1\cdots i_m)}_{ij_2\cdots i_n}\quad(8\text{–}12)$$

我们称谓高阶混合张量的缩并，现求 $F^{(\alpha i_2\cdots i_m)}_{\alpha j_2\cdots i_n}$ 的变换规律：

$$\begin{aligned}F'^{(\alpha i_2\cdots i_m)}_{\alpha j_2\cdots j_n}&=A_{\alpha'\alpha}A_{\alpha_2i_2}\cdots A_{\alpha_mi_m}A^{-1}_{\alpha\beta'}A^{-1}_{j_2\beta_2}\cdots A^{-1}_{j_n\beta_n}F^{(\alpha'\alpha_2\cdots\alpha_m)}_{\beta'\beta_2\cdots\beta_n}\\&=\delta_{\alpha'\beta'}A_{\alpha_2i_2}\cdots A_{\alpha_mi_m}A^{-1}_{j_2\beta_2}\cdots A^{-1}_{j_n\beta_n}F^{(\alpha'\alpha_2\cdots\alpha_m)}_{\beta'\beta_2\cdots\beta_n}\\&=A_{\alpha_2i_2}\cdots A_{\alpha_mi_m}A^{-1}_{j_2\beta_2}\cdots A^{-1}_{j_n\beta_n}F^{(\alpha\alpha_2\cdots\alpha_m)}_{\alpha\beta_2\cdots\beta_n}。\end{aligned}\quad(8\text{–}13)$$

结果 $F^{(\alpha i_2\cdots i_m)}_{\alpha j_2\cdots i_n}$ 的变换规律象一个低阶的$(n-1)+(m-1)$阶混合张量。同理可证高阶混合张量上下任一对指标缩并可导至一个低阶的张量。因此 F^{α}_{α}，$F^{\alpha\beta}_{\alpha\beta}$，$F^{\alpha\beta}_{\beta\alpha}$…… 都是一个标量，即坐标变换时它们均是不变量。又如$\{F^{\alpha}_{\alpha i}\}$，$\{F^{\alpha}_{i\alpha}\}$，$\{F^{\alpha\beta}_{\alpha\beta i}\}$…… 都是一阶协变张量——即协变向量。但是上指标或下指标的分别缩并后的量，象

$$\{F_{\alpha\alpha i}\},\ \{F^{\alpha\alpha j}\},\ \{F^{\alpha\alpha k}_{ij}\}\cdots\cdots$$

它们均不再属于张量，同样 $F_{\alpha\alpha}$，$F^{\alpha\alpha}$ 等不再是标量。它们都没有

张量的变换规律。

当限于讨论正交变换时，则有 $\hat{A}^T=\hat{A}^{-1}$，所以 $\hat{A}^{T^{-1}}=\hat{A}$，协变张量与逆变张量具有完全相同的变换规律，这时我们可不必区分协变性和逆变性，可以统称为张量，张量的指标均写在右下角。当然这时也不存在混合张量，指标的缩并可以任意进行，得到的是低阶的张量，象 $F_{\alpha\alpha ij}$ 是二阶张量。仅当讨论非正交变换时，才必须区分三种性质的张量。

(三)张量的约化——指标的对称化

这里我们只给出二阶张量的对称化，至于高阶张量的对称化，将在一般线性变换群那一章中进一步讨论。

一个一般的二阶逆变张量，可写成

$$\begin{aligned}F^{(ij)}&=\frac{1}{2}(F^{(ij)}+F^{(ji)})+\frac{1}{2}(F^{(ij)}-F^{(ji)})\\&=F^{(ij)}+F^{[ij]}。\end{aligned}\tag{8-14}$$

这里

$$\begin{cases}F^{(ij)}=\dfrac{1}{2}(F^{(ij)}+F^{(ji)})\\F^{[ij]}=\dfrac{1}{2}(F^{(ij)}-F^{(ji)})\end{cases}\tag{8-15}$$

$F^{(ij)}$ 是相对于指标(ij)对称的，$F^{(ij)}=F^{(ji)}$，而 $F^{[ij]}=-F^{[ji]}$ 是反对称张量。因此一个二阶逆变张量，总可以写成一个对称的与一个反对称的逆变张量之和。而

$$\begin{aligned}F'^{(ij)}&=\frac{1}{2}(F'^{(ij)}+F'^{(ji)})\\&=\frac{1}{2}[(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ij}+(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ji}]F^{(\alpha\beta)}\\&=\frac{1}{2}[(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ij}+(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ji}]\\&\quad\cdot\frac{1}{2}(F^{(\alpha\beta)}+F^{(\beta\alpha)})\\&=\{\hat{A}\times\hat{A}\}_{\alpha\beta,ij}F^{(\alpha\beta)}\end{aligned}\tag{8-16}$$

$$\{\hat{A}\times\hat{A}\}_{\alpha\beta,ij}=\frac{1}{2}[(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ij}+(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ji}]。\qquad(8\text{-}17)$$

同理可得：

$$F'^{(ij)}=[\hat{A}\times\hat{A}]_{\alpha\beta,ij}F^{[\alpha\beta]},\qquad(8\text{-}18)$$

$$[\hat{A}\times\hat{A}]_{\alpha\beta,ij}=\frac{1}{2}[(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ij}-(\hat{A}\times\hat{A})_{\alpha\beta,ji}]。\qquad(8\text{-}19)$$

对称的张量$\{F^{(ij)}\}$共有$\frac{1}{2}n(n+1)$个分量，而反对称张量$\{F^{[ij]}\}$共有$\frac{1}{2}n(n-1)$个分量，加起来就是一般张量的分量数，共n^2个。

对于混合二阶张量，上下指标没有对称性。因此对称化是没有意义的，因为即使它在一个特定的坐标系里对称化了，但在变化后的坐标系里，它却不再对称化。然而混合张量可以通过缩并分离出标量来，对一般二阶混合张量F^i_j，总可写成

$$\begin{cases}F^i_j=\left[F^i_j-\left(\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\right)\delta^i_j\right]+\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\delta^i_j\\ \delta^i_j=\begin{cases}1 & i=j\\ 0 & i\neq j\end{cases}。\end{cases}\qquad(8\text{-}20)$$

δ^i_j是一个不变量，它形式上可以看作二阶混合张量，但坐标变换前后是不变的。记

$$\overline{F}^i_j=F^i_j-\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\delta^i_j。\qquad(8\text{-}21)$$

可算得$\overline{F}^\alpha_\alpha=0$，对于这样的二阶混合张量，我们称为二阶无迹混合张量。无迹性也是不随坐标系变化而变化的，因为

$$\overline{F}'^i_j=F'^i_j-\left(\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\right)\delta'^i_j=A_{\alpha i}A^{-1}_{j\beta}\left[F^\alpha_\beta-\left(\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\right)\delta^\alpha_\beta\right]$$

$$\overline{F}'^\alpha_\alpha=\sum_{i=1}^{n}\overline{F}'^i_i=\sum_{i=1}^{n}A_{\alpha i}A^{-1}_{i\beta}F^\alpha_\beta-\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\sum_{i=1}^{n}\delta^i_i$$

$$=F^\alpha_\alpha-\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\cdot n=0。\qquad(8\text{-}22)$$

因此$\{F^i_j\}$可分解成一个标量和一个无迹的二阶混合张量的和：

$$F^i_j=\overline{F}^i_j+\frac{1}{n}F^\alpha_\alpha\delta^i_j。\qquad(8\text{-}23)$$

$\{\overline{F}^i_j\}$的变换规律是

$$\overline{F}'^i_j = A_{\alpha i}A^{-1}_{j\beta}\overline{F}^{\alpha}_{\beta}。 \tag{8-24}$$

§1.9 矩阵的指数函数

有一个 $n\times n$ 的矩阵 $\hat{M}$，记 $n\times n$ 的单位矩阵为 $\hat{I}_n$，定义

$$e^{\hat{M}} = \hat{I}_n + \hat{M} + \frac{1}{2!}\hat{M}^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\hat{M}^n + \cdots, \tag{9-1}$$

(9-1)式右边是一些 $n\times n$ 矩阵的乘法和加法运算，是有定义的，只是现在加出来的 $n\times n$ 矩阵的元素都是一个无穷级数。只要每一个都收敛，那末用(9-1)定义了一个唯一确定的矩阵 $\hat{M}$ 的指数函数。现在介绍一下指数矩阵的一些性质。

(一)若 $\hat{M}$ 的每一个矩阵元有 $|m_{ij}|\leqslant m<\infty$，则级数(9—1)收敛

证　令 $\hat{M}^p=\{m^{(p)}_{ij}\}$，$m^{(p)}_{ij}$ 是 $\hat{M}^p$ 矩阵的元素，右上角(p)用来表征它是属于 $\hat{M}^p$ 的，并不是指 m_{ij} 的 p 次方。则我们可以证明下式

$$|m^{(p+1)}_{ij}| \leqslant (mn)^p \quad (i, j=1, 2, \cdots, n)。 \tag{9-2}$$

(9-2)式的证明可用归纳法。在 $p=1$ 时，则显然(9-2)是正确的。设为 p 时(9-2)式成立，则

$$|m^{(p+1)}_{ij}| = \left|\sum_{l=1}^{n} m^{(p)}_{il}m_{lj}\right| \leqslant n(nm)^p m = (nm)^{p+1}$$

故(9-2)式对一切 p 成立，结果 $\sum\limits_{p=0}^{\infty} m^{(p)}_{ij}/p! \leqslant \sum\limits_{p=0}^{\infty}\frac{(nm)^{p+1}}{p!}$ 对一切 (ij) 均收敛，由此(9-1)式级数收敛。

(二)若矩阵 $\hat{M}$, $\hat{N}$ 对易，则 $e^{\hat{M}+\hat{N}}=e^{\hat{M}}e^{\hat{N}}$

因为在 $\hat{M}$, $\hat{N}$ 对易情况下，有：

$$e^{\hat{M}+\hat{N}} = \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(\hat{M}+\hat{N})^p}{p!} = \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{p}\frac{p!}{l!(p-l)!}\hat{M}^{p-l}\hat{N}^l\cdot\frac{1}{p!}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{h=0}^{\infty}\frac{\hat{M}^l}{l!}\cdot\frac{\hat{N}^h}{h!} = e^{\hat{M}}\cdot e^{\hat{N}}。 \tag{9-3}$$

(三)设 $\hat{S}$ 是非奇 $n\times n$ 矩阵,则存在等式

$$e^{\hat{S}\hat{M}\hat{S}^{-1}}=\hat{S}e^{\hat{M}}\hat{S}^{-1}。\tag{9-4}$$

证

$$e^{\hat{S}\hat{M}\hat{S}^{-1}}=\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(\hat{S}\hat{M}\hat{S}^{-1})^p}{p!}=\hat{S}\left(\sum_{p=0}^{\infty}\frac{\hat{M}^p}{p!}\right)\hat{S}^{-1}=\hat{S}e^{\hat{M}}\hat{S}^{-1}。\tag{9-5}$$

(四)若 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ 是 $\hat{M}$ 的本征值,则 $e^{\lambda_1}, e^{\lambda_2}, \cdots, e^{\lambda_n}$ 是 $e^{\hat{M}}$ 的本征值

证 设 $\hat{U}$ 是使 $\hat{M}$ 对角化的矩阵,因此有:

$$\hat{U}^{-1}\hat{M}\hat{U}=\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0\\ & \cdots\cdots & & & \\ & \cdots\cdots & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda_n\end{pmatrix}。\tag{9-6}$$

$$\begin{aligned}\hat{U}^{-1}e^{\hat{M}}\hat{U}&=\hat{I}_n+\hat{U}^{-1}\hat{M}\hat{U}+\frac{1}{2!}(\hat{U}^{-1}\hat{M}\hat{U})^2+\cdots\\&=\hat{I}_n+\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0\\ & \cdots\cdots & & & \\ & \cdots\cdots & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda_n\end{pmatrix}\\&\quad+\frac{1}{2!}\begin{pmatrix}\lambda_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & \lambda_2^2 & 0 & \cdots & 0\\ & \cdots\cdots & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda_n^2\end{pmatrix}+\cdots\\&=\begin{pmatrix}e^{\lambda_1} & 0 & \cdots & 0\\ 0 & e^{\lambda_2} & \cdots & 0\\ & \cdots\cdots & & \\ 0 & 0 & \cdots & e^{\lambda_n}\end{pmatrix}。\end{aligned}\tag{9-7}$$

因相似变换不改变 $e^{\hat{M}}$ 的本征值,所以 $e^{\lambda_1}, e^{\lambda_2}, \cdots, e^{\lambda_n}$ 为 $e^{\hat{M}}$ 之本征值。

(五)
$$\det e^{\hat{M}} = e^{\mathrm{Tr}\hat{M}} \tag{9-8}$$

证 $\det e^{\hat{M}} = \det \hat{U}^{-1} e^{\hat{M}} \hat{U} = e^{\sum_{i=1}^{n} \lambda_i} = e^{\mathrm{Tr}\hat{M}}$。

由(9-8)式我们还可得到由
$$\det e^{\hat{M}} = 1 \Rightarrow \mathrm{Tr}\,\hat{M} = 0。 \tag{9-9}$$

(六)有下面一些等式
$$\begin{cases} e^{\overline{\hat{M}}} = e^{\hat{M}^{\dagger}}, \ e^{\hat{M}^{\dagger}} = (e^{\hat{M}})^{\dagger}, \\ e^{\hat{M}^{T}} = (e^{\hat{M}})^{T}, \ e^{-\hat{M}} = (e^{\hat{M}})^{-1}。 \end{cases} \tag{9-10}$$

这些等式的证明留给读者作练习。

习 题 一

1.1 计算
$$\det \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & n-1 \\ n & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{n+1} n!。$$

1.2 设
$$\hat{A}^{n}(x) = \begin{pmatrix} a_0 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ a_1 & x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n-2} & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & -1 \\ a_{n-1} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & x \end{pmatrix},$$

证明 $\det \hat{A}^{n}(x) = a_0 x^{n-1} + a_1 x^{n-2} + \cdots + a_{n-1}$。

1.3 设矩阵 $\hat{A} = \{a_{ij}\}$ 的每一个元素 a_{ij} 都是实数，证明：

(1) 如果 $|a_{ii}| > \sum_{j(\neq i)} |a_{ij}|$, $i=1, 2, \cdots, n$。则 $\det \hat{A} \neq 0$;

(2) 如果 $a_{ii} > \sum_{j(\neq i)} |a_{ij}|$, $i=1, 2. \cdots, n$。则 $\det \hat{A} > 0$。

1.4 证明：
$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}^{n} = \begin{pmatrix} \cos n\varphi & -\sin n\varphi \\ \sin n\varphi & \cos n\varphi \end{pmatrix}$$

1.5 设矩阵 $\hat{A}$ 是对角阵：$A_{ij} = a_i \delta_{ij}$，并且 $a_i \neq a_j$，当 $i \neq j (i, j = 1, 2, \cdots,$

n)时。证明与 $\hat{A}$ 可交换的矩阵全体一定是对角矩阵。

1.6 设 $\hat{A}$ 为实对称矩阵，证明 $\hat{A}^2=0\Rightarrow\hat{A}=0$。

1.7 若 $\hat{A}^k=0$(k 为正整数)，则证明

$$(\hat{I}-\hat{A})^{-1}=\hat{I}+\hat{A}+\hat{A}^2+\cdots+\hat{A}^{k-1},$$

$\hat{I}$ 为单位矩阵。

1.8 设 A_{ij} 是矩阵 $\hat{A}=\{a_{ij}\}$ 中元素 a_{ij} 的代数余子式，其伴随矩阵记为 $\hat{A}^*=\{A_{ji}\}$，即 $A^*_{ij}=A_{ji}$，则证明 $\det\hat{A}^*=(\det\hat{A})^{n-1}$，这里 $n\geqslant 2$，A_{ij} 是矩阵 $A=\{a_{ij}\}$ 的元素 a_{ij} 的代数余子式，n 为 $\hat{A}^*$ 的阶。

1.9 设三维线性向量空间上的一个线性变换 A 在基 (e_1, e_2, e_3) 下的矩阵为

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{pmatrix}。$$

1) 求 A 在基(e_3, e_2, e_1)下的矩阵，

2) 求 A 在基(e_1, ke_2, e_3)下的矩阵，

3) 求 A 在基(e_1+e_2, e_2, e_3)下的矩阵。

1.10 设 A 是线性向量空间 V 上的一个线性变换，对 $\xi\in V$ 且 $\xi\neq 0$，若 $A^{(k-1)}\xi\neq 0$，但 $A^k\xi=0$ (k 为正整数)。证：ξ，$A\xi$，$A^2\xi$，…，$A^{k-1}\xi$ 是线性无关的。

1.11 设 x_1，x_2，x_3 线性无关，证明：x_1+x_2，x_2+x_3，x_1+x_3 线性无关。

1.12 设 V 为 n 维线性向量空间，有 n 个向量$\{X_i: i=1, 2, \cdots, n\}$，$\forall X_i\in V$ ($i=1, 2, \cdots, n$)。设它们在某一组基$(e_1, e_2, \cdots, e_n)$下的坐标为$\{x_{i1}, x_{i2}, \cdots, x_{in}\}$ ($i=1, 2, \cdots, n$)。记 $\hat{X}=\{x_{ij}\}$为一矩阵，则证明这 n 个向量$\{X_i\}$线性无关的条件是 $\det\hat{X}\neq 0$。

1.13 设 $\hat{A}=\begin{pmatrix}2 & 3\\ 4 & 1\end{pmatrix}$，$\hat{B}=\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 0 & 3 & 1\\ 2 & 1 & 4\end{pmatrix}$，求$\hat{A}\times\hat{B}$。

1.14 若 $\hat{A}_1=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}$，$\hat{A}_2=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$，$\hat{A}_3=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}$，$\hat{A}_4=\begin{pmatrix}0 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$，并设 ϵ_{ijkl}：当$(ijkl)$中任二个或二个以上指标相等时为零，当$(ijkl)$为(1234)的偶置换时为 $+1$，奇置换时为(-1)，证明：$\sum_{ijkl}\epsilon_{ijkl}\hat{A}_i\hat{A}_j\hat{A}_k\hat{A}_l=0$，并且当 $\hat{A}_1$，$\hat{A}_2$，$\hat{A}_3$ 和 $\hat{A}_4$ 为任意 2×2 矩阵时，此命题亦成立。

1.15 设矩阵 $\hat{A}=\{A_{ij}\}$中元素满足 $A_{ij}=0$，当 $j>i$ 时，我们称这样的矩阵为下三角矩阵，证明：

1) 二个下三角矩阵的乘积亦是下三角矩阵;

2) 若 $\det \hat{A} \neq 0$, 则下三角矩阵的逆也是下三角矩阵;

3) 同样可定义上三角矩阵, 则上面两个结论亦成立。

1.16 证明形为 $\begin{pmatrix} a & b \\ -b & a \end{pmatrix}$ 的 2×2 矩阵之积也是这种型式的。

1.17 将矩阵

$$\hat{A}=\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

对角化, 求其本征值和相应的本征矢, 并写出对角化的变换矩阵。

1.18 设 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 为同阶方矩阵, 且 $[\hat{A}, \hat{B}]=C\hat{I}$ (C 为常数), 则证明:

$$e^{(\hat{A}+\hat{B})}=e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}。$$

第 二 章

抽 象 群

§2.1 群

我们讨论一个集合 G。在 G 中规定一种元素之间的代数运算，称为"乘"法。设 $a\in G$, $b\in G$, a 与 b 相"乘"记作 ab，如果这样定义的乘法使集合 G 满足下面四条公理，我们称 G 是一个群。这四条公理又称群的公理，G 又称为群空间。

1．封闭性　若 $a\in G$, $b\in G\Rightarrow ab\in G$。

2．结合性　$\forall a, b, c\in G$, $a(bc)=(ab)c$。

3．存在一个左单位元素 e，它与 G 中的任一元素 a 相左乘，满足等式

$$ea=a。\tag{1-1}$$

4．对于每一个群元素 $a\in G$，一定存在一个左逆元素 a^{-1}，它左乘 a 后，满足

$$a^{-1}a=e。\tag{1-2}$$

可以证明，左逆元素也一定是右逆元素。因为

$$(a^{-1}a)a^{-1}=ea^{-1}=a^{-1},\tag{1-3}$$

再用 $(a^{-1})^{-1}$ 左乘(1-3)式两边，左边得

$$(a^{-1})^{-1}(a^{-1}a)a^{-1}=((a^{-1})^{-1}a^{-1})aa^{-1}=aa^{-1}$$

右边得　　$$(a^{-1})^{-1}a^{-1}=e,$$

所以有 $aa^{-1}=e$，这说明 a^{-1} 也是 a 的右逆元素。由上式也可得 $(a^{-1})^{-1}a^{-1}a=ea\Rightarrow(a^{-1})^{-1}=a$。因此以后我们可以不再区分一个元素的左逆和右逆，统称为逆元素。在与复共轭不引起混淆的情况下，有时记 a^{-1} 为 a。

另外也可以证明左单位元素 e 也一定是右单位元素。因为 $\forall a\in G$, 有 $ae=a(a^{-1}a)=(aa^{-1})a=ea=a$。所以以后也不必区分单位元素的左右，统称为单位元素。若一开始在群公理的定义中定义右单位元素和右逆元素，那末上述结论也同样成立。因此我们可以把群公理中的第 3, 第 4 条改写成

3′. 存在一个单位元素 e, 满足

$$ea=ae=a\quad(\forall a\in G)。$$

4′. 每一个元素 $a\in G$, 一定存在一个逆元素 a^{-1}, 满足

$$a^{-1}a=aa^{-1}=e。$$

注意，我们这样定义的单位元素 e 和逆元素 a^{-1} 是唯一的。也就是说若存在 e_1 和 e_2 满足 $e_1a=a=e_2a$, 则用 a^{-1} 右乘等式两边，得 $e_1=e_2$。又若 a_1^{-1} 和 a_2^{-1} 均为 a 的逆，则 $a_1^{-1}a=a_2^{-1}a=e$, 用任一 a_1^{-1} 或 a_2^{-1} 右乘等式两边，得 $a_1^{-1}=a_2^{-1}$。由逆元素的唯一性，所以导得若 $a_1, a_2, \cdots, a_i\in G$, 则

$$(a_1a_2\cdots a_i)^{-1}=a_i^{-1}a_{i-1}^{-1}\cdots a_2^{-1}a_1^{-1}。$$

在群的乘法定义中，一般 $ab\neq ba$, 如果 G 中任两元素 a 和 b, 有 $ab=ba$, 则称群 G 为阿贝尔群。对于阿贝尔群，有时群元素之间的乘法用加号来表示，$ab\Rightarrow a+b$, 这时逆元素 a^{-1} 可写成 $-a$, 单位元素可记作 0。当 G 为有限集时，称 G 为有限群，反之则称无限群。有限群 G 中元素的数目 n 称为群 G 的阶，记 $n=|G|$。

定义记号：$a^0=e$, $a^1=a$, $a^2=aa$, $a^3=a^2a=aaa$, $\cdots$, $a^{m+1}=a^ma$。类似地定义 $a^{-m}=(a^{-1})^m$。因此，若 p, q 为两整数，则有 $a^pa^q=a^{p+q}$。对于阿贝尔群，a^m 可改记成 ma。任一元素 a, 总存在一个正整数 m, 使 $a^m=e$, 当 $m<\infty$ 时，称 a 为有限阶的，若 m 为无限大，则称 a 是无限阶的。对于有限阶的元素 a, 则使 $a^r=e$ 的最小自然数 r 称为元素 a 的阶，记 $r=|a|$。这时若 $a^n=e$, 则 n 必被 r 所除尽。因为当 $n=p^r+q$, p 为正整数，而 $0\leqslant q<p$, 这时由 $e=a^n=a^{(p^r+q)}=a^{p^r}a^q=(a^r)^pa^q=a^q$, 故 $q=0$。

定理 1 群的重排定理 设 $g\in G$ 是 G 中任一元素，则 gG

$=G$ 及 $Gg=G$。这里记号 $gG=\{gx,\ x\in G\}$，$Gg=\{xg,\ x\in G\}$。

证　由 $g\in G$ 及 $x\in G$，得 $g^{-1}\in G$ 及 $g^{-1}x\in G$，所以存在 $y\in G$，使 $g^{-1}x=y\Rightarrow x=gy\in gG$，这说明 G 中的任何元素都包含在 gG 中，即 $G\subset gG$。另若 $gx\in gG$，则由于 $g\in G$，$x\in G\Rightarrow gx\in G$，结果 $gG\subset G$，$\Rightarrow gG=G$。同理可证 $Gg=G$。

对于有限群，我们可以对群元素进行编号 $\{g_1g_2\cdots g_n\}=G$，那末此定理表示 gG 和 Gg 只是把原来的群元素重新排列成 $\{gg_1,\ gg_2,\ \cdots,gg_n\}$ 和 $\{g_1g,\ g_2g,\ \cdots,g_ng\}$，所以称为重排定理。

从群的定义可知，如果我们在 G 中确定每一对元素乘积的结果 $g_ig_j=g_k$，则这个群 G 的结构也就给出。我们把 $\{g_ig_j=g_k\}$ $(g_i,\ g_j\in G)$ 称为群 G 的乘法结构，可用一个表格来表示出 G 的乘法结构，这个表格称为乘法表，表 2-1 列出一个六阶群 G_6^2 的乘法表。顶部第一排和左边第一列是群元素，任意地给定一个次序，一般把单位元素 e 排在首位得 $(eabcdf)$。每一行与列交点处的群元素代表左边第一列的行元素左乘第一项的列元素，例如要确定 cb 等于 G_6^2 中那一个群元素，可先在第一列找到 c，再在第一行中找到 b，由 c 这一行与 b 这一列相交处的元素 f 得出在 G_6^2 群中 $cb=f$。又如 $df=e$，$fc=a$ 等等。一个群的一切代数性质由乘法表唯一确定。根据群的重排定理，群的乘法表中每一行或每一

表 2-1　G_6^2 乘法表

G_6^2	e	a	b	c	d	f
e	e	a	b	c	d	f
a	a	e	d	f	b	c
b	b	f	e	d	c	a
c	c	d	f	e	a	b
d	d	c	a	b	f	e
f	f	b	c	a	e	d

列中所有元素都是不相同的，每个群元素只出现一次。

根据群的重排定理，可以方便地构造下面几个低阶群的乘法表(表 2-2)。二阶、三阶群都是只有一种结构，四阶群有两种结构 G_4^1 和 G_4^2。仔细观察上述这些乘法表，可发现 G_2, G_3, G_4^1, G_4^2 都是阿贝尔群，而 G_6^2 (六阶群的一种结构) 群是非阿贝尔群，因为我们可找到像 $bd=c$, $db=a\neq bd$。G_3, G_4^1 阿贝尔群有这样一个共同性质：即它们的群元素可以由一个群元素的乘方产生。象 G_3 中，$b=a^2$, $e=a^3$，即三个元素由 a 生成，G_4^1 群中，$b=a^2$, $c=a^3$, $e=a^4$，四个群元素由 a 生成，这样的群称为循环群，它们可写成 $G_2=\{a, a^2=e\}$, $G_3=\{a, a^2, a^3=e\}$, $G_4^1=\{a, a^2, a^3, a_4=e\}$。任何阶群，一定允许存在一种循环群结构。循环群一定是一种阿贝尔群，但阿贝尔群不一定是循环群，象 G_4^2 是阿贝尔群，可它不是循环群，它的每一个群元素都是二阶的，四个元素不能由一个元素生成。

表 2-2

G_2	e	a
e	e	a
a	a	e

G_3	e	a	b
e	e	a	b
a	a	b	e
b	b	e	a

G_4^1	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	b	c	e
b	b	c	e	a
c	c	e	a	b

G_4^2	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	e	c	b
b	b	c	e	a
c	c	b	a	e

子群 设 $H\subset G$，在群 G 所定义的乘法结构下，若 H 亦构成一个群，则称 H 为群 G 的子群。$\{e\}$ 与 G 是显然子群，亦称平凡子群，G 中除 $\{e\}$ 与 G 以外的子群称为真子群。在 G_4^1 中 $\{e, b\}$ 是子群，G_4^2 中 $\{e, a\}$, $\{e, b\}$, $\{e, c\}$ 和 G_6^2 中 $\{e, a\}$, $\{e, b\}$, $\{e, c\}$, $\{e, d, f\}$ 等皆为子群。

定理 2 设 $H\subset G$, H 是子群的充要条件是满足下面两条中的任何一条。

1) 若 $a, b\in H$, $\Rightarrow ab^{-1}\in H$。

2) 若 $a, b\in H$, $\Rightarrow a^{-1}\in H$, $b^{-1}\in H$ 及 $ab\in H$。

证 条件的必要性由群的定义可以直接得出。充分性的证明

如下：

先证满足条件 1)，则由 $a\in H\Rightarrow aa^{-1}=e\in H$，即 H 中存在单位元素。又由 $e\in H$，$a\in H\Rightarrow ea^{-1}=a^{-1}\in H$，即存在逆元素。再有 $a\in H$，$b\in H$，$\Rightarrow b^{-1}\in H\Rightarrow a(b^{-1})^{-1}=ab\in H$，即 H 也是封闭的。乘法的结合性是自然满足的，因为 H 中乘法的定义就是原来 G 中元素乘法的定义。因此 H 满足群的公理，结果得证。

其次证满足条件 2)，由 2) 的条件，若 a，$a^{-1}\in H\Rightarrow aa^{-1}=e\in H$，条件 2) 本身包含存在逆和封闭的，所以 H 是子群。

当 H 是有限子集时，条件 2) 可改写为若 $a,b\in H\Rightarrow ab\in H$。因为当 H 为有限集时，一定存在 $a^{n-1}\in H$ 使 $a^{n-1}\cdot a=e\in H$，及 $a^{-1}=a^{n-1}\in H$，所以 H 是子群。当 H 为无限集时，单由封闭性条件($ab\in H$)就不够了。必须加上存在逆元素的条件($a^{-1}\in H$)。例如整数按数的加法定义为群的乘法时，它构成一个群，O 是单位元素，负整数$(-m)$是正整数m的逆。但是正整数是一个子集，虽然满足封闭性（正整数之和仍是正整数）但不存在逆，所以正整数这个子集不是子群。

对子一个有限群 G，由它的任一个元素 a，可以组成一个子集 $H=\{a, a^2, a^3, \cdots, a^p=e\}$，$p$ 一定是有限的正整数，那末 H 一定是子群，因为 $a^l\cdot a^m=a^{l+m}\in H$，即满足封闭性。

§2.2 群 的 例 子

在上节的群公理中，群的乘法定义是很广义的，并不等价于大家熟悉的数的乘法。我们可以定义许多不同的乘法的例子。

(一)实数加群

讨论实数集合 R，R 中任意两个元素 a 和 b，定义 a 与 b 的群意义下的乘法就是按数的加法，即 $ab\Rightarrow a+b$，那末由于数的加法满足结合律，且 $a+b\in R$，封闭性成立；0 可作为单位元；a 的逆为 $-a$；因此 R 是一个群，称为实数加群，它是一个阿贝尔

群。前面的整数加群是它的子群。如果 R 中不包括 0 这一数，则此集合按数加法定义群的乘法并不构成一个群，因为没有单位元素。

(二)除 0 之外的实数集 $R'=R\setminus\{0\}$

按数的乘法作为群的乘法的定义，则 R' 构成一个群，它的单位元素是 1，a 的逆元素是 $\frac{1}{a}$，乘法自然满足结合律，它是一个阿贝尔群。这里可看到同样的点集 R'，如果按实数加法定义群的乘法就不成为一个群，因为不包含 0 这个单位元素。

(三)矩阵群

在第一章中，矩阵的乘法也是满足结合律的，因此我们若用矩阵的乘法来定义群的乘法，那末所有行列式不为零的同阶矩阵的全体 $\hat{M}=\{\hat{x}:\det\hat{x}\neq 0\}$ 构成一个群。因为若 $\hat{x},\ \hat{y}\in\hat{M}$，则 $\det\hat{x}\hat{y}=\det\hat{x}\det\hat{y}\neq 0$，所以 $\hat{x}\hat{y}\in\hat{M}$，单位矩阵 $\hat{I}$ 可作为单位元素 e，$\hat{I}\in\hat{M}$，$\hat{x}\hat{I}=\hat{I}\hat{x}=\hat{x}$，又若 $\hat{x}\in\hat{M}$，则 $\det(\hat{x}^{-1})=(\det\hat{x})^{-1}\neq 0$ 或 ∞，所以 $\hat{x}^{-1}\in\hat{M}$，$\hat{M}$ 满足群的公理。我们称 $\hat{M}$ 为矩阵群。由于矩阵的乘法一般是不对易的 $(\hat{x}\hat{y}\neq\hat{y}\hat{x})$，因此矩阵群一般来说不是阿贝尔群。

所有行列式为 1 的矩阵全体构成了上面 $\hat{M}$ 群的一个子群。因为 $\det\hat{I}=1$，所以包含单位元素；又 $\det\hat{x}=1\Rightarrow\det\hat{x}^{-1}=1$，即存在逆；又若 $\det\hat{x}=1$，$\det\hat{y}=1\Rightarrow\det\hat{x}\hat{y}=1$，即封闭性也满足；所以是一子群。

(四)置换群 S_n

设有 n 个符号 1，2，3，…，n，按它们先后次序排列成{1，2，3，…，n}。现在通过次序的重新编排，改变{1，2，3，…，n}成{p_1，p_2，p_3，…，p_n}，这里所有 p_i 都不相同，并且都是集合{1，2，…，n}中的一个数。这种重新编排的操作我们称它为置换操作，记

为：

$$P=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & n\\ p_1 & p_2 & p_3 & p_4 & \cdots & p_n\end{pmatrix} \tag{2-1}$$

上述记号表明把符号 1 换成 p_1，2 换成 p_2，…，n 换成 p_n，也就是上面一排符号一一对应地换成下面一排符号。例如

$$\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4\\ 3 & 1 & 2 & 4\end{pmatrix}\{1, 2, 3, 4\}=\{3, 1, 2, 4\}。$$

按此定义，我们也可把 P 写成

$$\begin{aligned}P&=\begin{pmatrix}2 & 1 & 3 & 4 & \cdots & n\\ p_2 & p_1 & p_3 & p_4 & \cdots & p_n\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}3 & 2 & 1 & 4 & n & \cdots & n-1\\ p_3 & p_2 & p_1 & p_4 & p_n & \cdots & p_{n-1}\end{pmatrix}=\cdots,\end{aligned}$$

在 P 中只要上下两个符号是 i 对应 p_i 就可以了，次序可以任意，结果所有这些记号都代表同一个置换操作。象

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4\\ 3 & 1 & 2 & 4\end{pmatrix}\{1, 2, 3, 4\}&=\begin{pmatrix}3 & 2 & 1 & 4\\ 2 & 1 & 3 & 4\end{pmatrix}\{1, 2, 3, 4\}\\ &=\{3, 1, 2, 4\}。\end{aligned}$$

现在设有另一个置换操作

$$Q=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ q_1 & q_2 & q_3 & \cdots & q_n\end{pmatrix}, \tag{2-2}$$

定义两个置换操作 P、Q 的乘积为

$$\begin{aligned}PQ&=_D\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ p_1 & p_2 & p_3 & \cdots & p_n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ q_1 & q_2 & q_3 & \cdots & q_n\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}q_1 & q_2 & q_3 & \cdots & q_n\\ p_{q_1} & p_{q_2} & p_{q_3} & \cdots & p_{q_n}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ q_1 & q_2 & q_3 & \cdots & q_n\end{pmatrix}\\ &=_D\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ p_{q_1} & p_{q_2} & p_{q_3} & \cdots & p_{q_n}\end{pmatrix}。\end{aligned} \tag{2-3}$$

结果两个置换操作的乘积仍是一个置换操作。n 个符号可以有 $n!$ 个排列次序，所以有 $n!$ 个不同的置换操作，这些操作的全体构成的集合记为 S_n。则由 (2-3) 定义的乘法，可以使 S_n 成为一个群。

封闭性成立，因为若 $P\in S_n$, $Q\in S_n\Rightarrow PQ\in S_n$; 结合性显然成立；也存在单位元素 $E=\begin{pmatrix}1&2&3&\cdots&n\\1&2&3&\cdots&n\end{pmatrix}$，对每一个元素 $P\in S_n$，存在 $P^{-1}=\begin{pmatrix}p_1&p_2&p_3&\cdots&p_n\\1&2&3&\cdots&n\end{pmatrix}$，使 $P^{-1}P=PP^{-1}=E$. 因此 S_n 满足四条群的公理，构成了一个 $n!$ 阶的群，这种群称为置换群。

一般的两个置换操作是不对易的。例如 S_3 中

$$\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&2&1\end{pmatrix}\neq\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix},$$

所以 S_n 群一般不是一个阿贝尔群。作为 S_n 群的一个具体例子，我们来详细介绍 S_3 群。S_3 群的 6 个操作为

$$P_e=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&2&3\end{pmatrix},\ P_a=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix},\ P_b=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&2&1\end{pmatrix},$$

$$P_c=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix},\ P_d=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&1&2\end{pmatrix},\ P_f=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}。$$

通过具体的运算，可以建立 S_3 的乘法表，与前面§2.1 中的六阶群 $\boldsymbol{G_6^2}$ 比较，发现：只要把 P_e 与 $\boldsymbol{e}$ 对应，即 $P_e\to\boldsymbol{e}$，及 $P_a\to\boldsymbol{a}$, $P_b\to\boldsymbol{b}$, $P_c\to\boldsymbol{c}$, $P_d\to\boldsymbol{d}$, $P_f\to\boldsymbol{f}$，那末 S_3 群的乘法表与 $\boldsymbol{G_6^2}$ 完全一样(见表 2-1)。

(五)正三角形的纯旋转对称群——$\boldsymbol{D_3}$ 点群

它是一个正三角形 (见图 2.1) $\triangle ABO$ 通过纯旋转使它几何上重复的所有对称操作全体所组成的群。它是属于下章中将要详细讨论的点群的一种。它包含下面六个群元素

$\boldsymbol{e}$——保持 $\triangle ABO$ 不转动的操作；

$\boldsymbol{a}$——通过轴 A 转 180° 的操作；

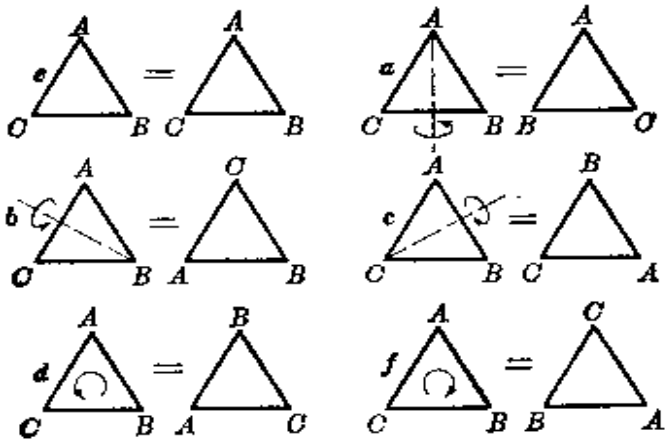
$\boldsymbol{b}$——通过轴 B 转 180° 的操作；

$\boldsymbol{c}$——通过轴 O 转 180° 的操作；

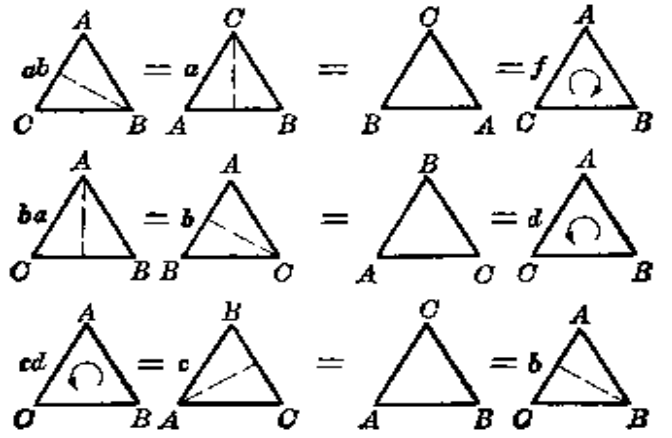
d——通过垂直于 $\triangle ABC$ 且过中心 O 点的 C_3 轴正转（定义为逆时钟方向转）120° 的旋转；

f——通过 C_3 轴逆转 120° 也相当于正转 240° 的旋转。

按图 2.1(b) 的方式定义这些操作的乘积，那末集合 $\{e, a, b, c, d, f\}$ 构成一个 6 阶群，它的乘法表正好与第一节中表 $1G_6^2$ 群完全一样，它是非阿贝尔群。



(a)



(b)

图 2.1 (a) D_3 群对称操作；(b) D_3 群对称操作的一些乘积

§2.3 共轭类和单旁集

(一)共轭元素和类

设有两元素 a, b 属于群 G，若 G 中存在元素 x，使

$$xax^{-1}=b \tag{3-1}$$

我们称元素 b 共轭于元素 a。又由(3-1)

$$\Rightarrow a=x^{-1}bx=(x^{-1})b(x^{-1})^{-1},$$

由于 $x^{-1}\in G$，所以共轭是相互的，即 b 共轭于 a，a 也共轭于 b。其次任一元素 $a\in G$，一定是自己与自己共轭，因为只要取 $x=e$ 即可。另外，共轭也有传递性，即若 a 与 b 共轭，b 与 c 共轭，则由 $xax^{-1}=b$ 及 $yby^{-1}=c(x,\ y\in G)\Rightarrow yxax^{-1}y^{-1}=c$，即 $yxa(yx)^{-1}=c(yx\in G)$，结果 a 与 c 亦共轭，所以共轭满足 §1.1 中的等价公理，因此共轭是一个等价关系。于是按 §1.1 定理 1，可把群 G 按共轭关系分成不同的等价类 $[a_i]$ $(i=1,\ 2,\ \cdots)$，我们称 $[a_i]$ 为群 G 的元素 a_i 的共轭类，简称为 a_i 类。以后"类"这个名称就专门用来标志群 G 的共轭等价类。显然与元素 a_i 共轭的类按定义是：

$$[a_i]=_D\{x:x=ya_iy^{-1},\ y\in G\}, \tag{3-2}$$

且显然有：

$$[e]=\{e\}, \tag{3-3}$$

单位元素一定自成一类。它不与其他任何群元素共轭。(3-2) 和 (3-3) 可以简单地记作 $[a_i]=Ga_iG^{-1}$，$[e]=GeG^{-1}=e$。如果 G 是阿贝尔群，那末 $[a_i]=a_i(i=1,\ 2,\ \cdots)$，也就是说阿贝尔群的每个元素自成一类，$n$ 阶阿贝尔群，就有 n 个不同的类。

同一类中的元素，一定具有相同的阶，因为若 a_i 是 l 阶的：$a_i^l=e$，令 $b\in[a_i]$，则存在 $x\in G$，使 $b=xa_ix^{-1}$，有

$$b^l=(xa_ix^{-1})^l=xa_i^lx^{-1}=xex^{-1}=e$$

结果 b 亦为 l 阶。有时简写成 $xax^{-1}=_Da^x$。

以 G_6^2 群为例，它可分成三个不同的类，由乘法表知，它们是 $[e]=e$；$\{a]=[b]=[c]=\{a,\ b,\ c\}$；$[d]=[f]=\{d,\ f\}$。因此

$$G=[e]\cup[a]\cup[d]=[e]\oplus[a]\oplus[d]。 \tag{3-4}$$

(二)单旁集

设 $H\subset G$ 是群 G 的一个子群。固定 $g_i\in G$，作集合

$$g_iH=\{g_ix:x\in H\},\tag{3-5}$$

则我们称集合 g_iH 是关于子群 H 的一个左旁集。若作集合

$$Hg_i=\{xg_i:x\in H\}\tag{3-6}$$

则称 Hg_i 为关于子群 H 的一个右旁集。在一般情况下 $g_iH\neq Hg_i$。例如 G_6^2 群中取 $H=\{e, a\}$，作 H 所有可能的右旁集

$$\begin{cases}He=\{e, a\}e=\{e, a\}\\Ha=\{e, a\}a=\{a, e\}\\Hb=\{e, a\}b=\{b, d\}\\Hc=\{e, a\}c=\{c, f\}\\Hd=\{e, a\}d=\{d, b\}\\Hf=\{e, a\}f=\{f, c\}\end{cases}\tag{3-7}$$

所以子群 $H=\{e, a\}$ 有三个右旁集：$\{e, a\}$，$\{b, d\}$，$\{c, f\}$。同样可求 H 的所有可能的左旁集

$$\begin{cases}eH=aH=\{e, a\}\\bH=fH=\{b, f\}\\cH=dH=\{c, d\}\end{cases}\tag{3-8}$$

对子群 $\{e, a\}$ 来说，左旁集与右旁集是不相同的，如 $bH\neq Hb$。

定理1 子群 H 的两个右旁集，要末含有完全相同的元素，要末没有公共的元素(对左旁集定理亦成立)。

证 设 Hx 和 Hy 是两个右旁集，设存在两个元素 h_i 和 $h_j\in H$，使 $h_ix=h_jy$，则 $h_j^{-1}h_i=yx^{-1}$，因为 H 是子群，所以 $h_jh_i^{-1}\in H$，即 $yx^{-1}\in H$，$y=Hx$，由群的重排定理，得 $Hy=Hx$，即两旁集若相交，必全等，除非不交。

定理2 子群的阶 h 一定整除有限群 G 的阶 n。

证 从 H 出发，若 $H=G$ 或 e，那末定理显然成立。今设 $H\neq G_1e$，取 $g_2\notin H$，作 Hg_2 旁集，则 $g_2\in Hg_2$(因为 H 中一定含有 e)，所以由定理1，$H\cap Hg_2=\emptyset$，由群的封闭性，$Hg_2\subset G$。若还存在一元素 $g_3\in G$ 且 $g_3\notin H\cup Hg_2$，那末继续作 Hg_3，则 Hg_3 一定与 $\{H, Hg_2\}$ 不交，且所有 $Hg_3\subset G$，继续进行下去，因 G 是有限群，总可经过有限的步骤中止，使 G 中的元素分别属于不同

的右旁集 $\{Hg_i\}$。因此 G 正好可分割成一些完整的右旁集的直和：

$$G=\sum_{i=1}^{l}{}^{\oplus}Hg_i,\ (g_i\in G\ 及令\ g_1=e) \tag{3-9}$$

由此可见，$\frac{|G|}{|H|}=\frac{n}{h}=l$(正整数)。即旁集数 $l=\frac{|G|}{|H|}$。同样，我们也可把群 G 按左旁集进行划分：

$$G=\sum_{j=1}^{l}{}^{\oplus}\tilde{g}_jH,\ \left(\tilde{g}_1=e,\ \tilde{g}_j\in G,\ l=\frac{|G|}{|H|}\right) \tag{3-10}$$

(3-5)和(3-6)中 g_i 和 $\tilde{g}_j$ 等 $(i, j=1, 2, \cdots, l)$称为右(左)旁集的代表元素，分解式中旁集代表元素的选取不是唯一的。

其实群元素按左(右)旁集的划分也是按一种等价关系的划分，因为若我们令 $x, y\in G$ 满足 $y^{-1}x\in H$，就称 x 与 y 有关系，记作 $x\sim y$，那末这种关系满足等价公理：$x\sim x(x^{-1}x=e\in H)$；$x\sim y\Rightarrow y\sim x$ (由 $y^{-1}x\in H\Rightarrow (y^{-1}x)^{-1}=x^{-1}y\in H$)；$x\sim y, y\sim z\Rightarrow x\sim z$(由 $y^{-1}x\in H, z^{-1}y\in H\Rightarrow x\in yH, y\in zH, \Rightarrow x\in zH\Rightarrow z^{-1}x\in H\Rightarrow x\sim z$)。由此可见，这样的等价类就是 H 的一个左旁集。同样满足 $xy^{-1}\in H$ 的关系 $x\sim y$，也是一个等价关系，这样的等价类就是 H 的一个右旁集。因此 G 按旁集的分解((3-5)式和(3-6)式)就是按等价类的分解。

定理 2 可以用来分析有限群的结构。对于素数阶有限群，由于除 e 和 G 外，不存在真子群，所以它只可能是一个循环群，即只有这种循环的阿贝尔群结构。因此可以推得阶为 3、5、7、11… 等群只有一种结构。对于 4 阶群，除了 4 阶循环群这一结构外(不包含真子群，$G=\{e, a, a^2, a^3\}$)，还可以包含一个二阶子群 $\{e, a\}=H$ 的结构。对于这种结构，在 G 中，一定存在 $b\notin H$，由此定理知 $b^2=e$，由群的封闭性知 $ab\in G$，但 $ab\notin\{a, b, e\}$，否则 $\Rightarrow b=e, a=e$ 和 $b=a$。同理 $ba\in G$，且 $ba\notin\{a, b, e\}$，由 G 是 4 阶群，要求 $ab=ba$，结果得到一个 4 阶非循环的阿贝尔群 $G=\{e, a, b, ab(=ba)\}$。仅有的这两种 4 阶群就是表 1-2 中的 G_4^1

和 G_1^1。我们还可利用此定理来研究 6 阶群及更高阶一些的群的结构，这将留作习题来练习。

§2.4 正规子，不变子群，中心和商群

(一)正规子

设 H 和 G 都是群(不一定是有子群关系)，并 H 与 G 的元素之间有乘法的定义。若存在 $g_i\in G$，使

$$H^{g_i}=_D g_iHg_i^{-1}=H\Leftrightarrow g_iH=Hg_i。\tag{4-1}$$

则称 H 在 g_i 下不变，在 G 中能使 H 不变的所有元素集合

$$N(H|G)=_D\{g:gHg^{-1}=H,\ g\in G\}\tag{4-2}$$

一定构成一个群。因为若 g_i, $g_j\in N(H|G)$，则 $g_ig_jH(g_ig_j)^{-1}=g_ig_jHg_j^{-1}g_i^{-1}=g_iHg_i^{-1}=H\Rightarrow g_ig_j\in N(H|G)$。这个群 $N(H|G)$ 称为 H 在 G 中的正规子。显然 $N(H|G)\subset G$。

若 $N(H|G)=G$，则 H 在所有 G 的元素下不变，称 H 在 G 下不变，记作 $H\lhd G$，即有

$$H\lhd G,\quad 当\quad N(H|G)=G。\tag{4-3}$$

(二)不变子群

若 H 还是 G 的子群，则称 H 为 G 的不变子群(或正规子群)，记作

$$H\prec G,\quad 当\quad H\subset G,\ N(H|G)=G\tag{4-4}$$

因此若 H 是 G 的不变子群，则显然

$$g_iH=Hg_i,\ \forall g_i\in G,\tag{4-5}$$

也就是说，对于不变子群的单旁集是不必区分左和右，左旁集与右旁集相同。这里必须注意，(4-5) 式并不意味着 g_i 与 H 中的每一个元素对易，即一般，$g_ih_j\neq h_jg_i$，而是 $g_ih_j=h_ig_i$, h_j, $h_i\in H$。例如 G_6^2 中，子群 $H=\{e, d, f\}$ 是 G_6^2 的不变子群，因为 $aH=bH=cH=\{a, b, c\}$, $Ha=Hb=Hc=\{a, b, c\}$，导致 $gH=Hg$, $\forall g\in G_6^2$。但并不意味着 $\forall h_i\in H$ 与 G 中的元素对易，如 d

$\in H$, $ad=b$, $da=c\neq ad$。

指数为 2 的子群 H，一定是不变子群。因为 $G=H\oplus gH$，式中 $g\in G$ 且 $g\notin H$，同样有 $G=H\oplus Hg$，所以若 $g\notin H$，则 $gH=Hg$，若 $g\in H$，也有 $gH=H=Hg$，所以 $H\prec G$。

若群 G 不存在除 e 和 G 以外的不变子群，则 G 称为*单群*。若 G 不存在除 e 外的不变的阿贝尔子群，则 G 称为*半单群*。

(三)中心

设 H 和 G 是两个群，它们之间元素的乘法有定义，令 $h\in H$，作集合

$$Z(h|G)=_D\{g:ghg^{-1}=h,\ g\in G\} \tag{4-6}$$

它是所有 G 中和 h 对易的元素的全体，不难证明它是一个群，我们称 h 在 G 中的中心。作

$$Z(H|G)=_D\{g:ghg^{-1}=h,\ \forall h\in H,\ g\in G\} \tag{4-7}$$

它是 H 在 G 中的中心。

H 可以不是 G 的子群，也可以是 G 的子群，也可以 $H=G$，若 $H=G$，则记

$$Z(G)=_DZ(G|G)。 \tag{4-8}$$

显然 $Z(G)$ 是 G 的子群，它是由与 G 的一切元素对易的元素组成，称 $Z(G)$ 是 G 的中心。对阿贝尔群 G，$Z(G)=G$。

(四)商群

设 H 是 G 的不变子群，因此旁集不必区分左右。因为旁集是一个等价类，所以由旁集全体组成的集合，按§1.1 的定义，它是 G 的一个商集，记为 $F=\frac{G}{H}$。令

$$f_1=Hg_1=He=H,\ f_2=Hg_2,\ \cdots,f_i=Hg_i,\ F=\{f_i\}。 \tag{4-9}$$

定义 f_i 与 f_j 之间的乘法：

$$f_if_j=Hg_iHg_j=HHg_ig_j=Hg_ig_j。 \tag{4-10}$$

这里用到了任意集合 A 的和集 $A\cup A=A$，因而 $HH=H$ 这一事

实。这样，商集 F 满足群的四个公理：

1) 封闭性　由于 F 包含了 H 的所有可能的旁集，所以

$$f_i f_j = Hg_i g_j \in F。$$

2) 乘法满足结合律　因为 $f_i(f_j f_k) = Hg_i g_j g_k$，而 $(f_i f_j)f_k = Hg_i g_j g_k$。

3) 存在单位元素 H　因为 $Hf_i = HHg_i = Hg_i = f_i$。

4) 存在逆元素　因为任一元素 f_i，在 F 中存在 $f_i^{-1} = Hg_i^{-1}$ 使 $f_i f_i^{-1} = f_i^{-1} f_i = Hg_i Hg_i^{-1} = HHg_i g_i^{-1} = He = H$。

由此可见，若以不变子群的旁集全体作为集合，那末商集 $\frac{G}{H}$ 是一群，这个群称为群 G 关于不变子群的商群。以 G_8^2 群为例，$H = \{e, d, f\}$ 是一不变子群，G 关于 H 的商集是 $\{H, Ha\}$，把 H 和 Ha 作为元素，则 $\{H, Ha\}$ 构成商集 $\frac{G}{H}$，因为 $HH = H$，$HaHa = HHa^2 = He = H$，故它是一个二阶群。必须注意，仅当 H 是不变子群时，商集 $\frac{G}{H}$ 才可成为一个商群，如果 H 不是不变子群时，当然商集仍有定义，但这时的商集不再是一个群。因此商群仅对不变子群有定义。

§2.5　同构，同态和扩张

设有两个群 $G = \{g_i\}$ 和 $G' = \{g'_i\}$。存在一个映照 f，使 $f: G \to G'$，$f(g_i) = g'_i$，且满足

$$f(g_i g_j) = f(g_i) f(g_j),\ \forall g_i,\ g_j \in G, \tag{5-1}$$

称 f 是 $G \to G'$ 的同态映照，简称同态，并称 G' 同态于 G。若 f 还是 1-1（一一映照）的，则称 f 是 $G \to G'$ 的同构映照，简称同构，并称 G' 同构于 G，记作 $G \cong G'$。由 f 的 1-1 性质，f^{-1} 也是同构映照。若 f 是同态，则 $f(eg) = f(g) = f(e)f(g)$，所以 $f(e) = e'$。同样由 $f(g^{-1}g) = f(e) = e' = f(g^{-1})f(g)$，结果 $f(g^{-1}) = f(g)^{-1}$。下面以 G_8^2 群为例，加以说明。我们把 G_8^2 中的所有元素映照到

G' 群的单位元素 e'(G' 是一阶群)，即

$$f_1(g_i)=e' \quad (\forall g_i\in G),$$

这样的映照显然是满足同态映照的定义(5-1)，因为

$$f_1(g_i)f_1(g_j)=e'e'=e'=f_1(g_ig_j)。$$

也可把 G_6^2 中的 $\{edf\}$ 映照到二阶群 G_2' 的单位元素 e'，而 $\{a, b, c\}$ 映照到 G_2' 中的 a'：

$$\begin{cases} f_2: G_6^2\to G_2', \\ f_2(e)=f_2(d)=f_2(f)=e',\ f_2(a)=f_2(b)=f_2(c)=a'。\end{cases} \tag{5-2}$$

则由 G_6^2 和 G_2' 的乘法表 2-1，·可以发现，f_2 也是一个同态映照。一般同态是从大的群到小的群保持相应乘法规则的映照。

现设一 2×2 的 6 阶矩阵群 G' 如下：

$$\begin{cases} \hat{e}'=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}, & \hat{a}'=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}, \\ b'=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}, & \hat{c}'=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}, \\ \hat{d}'=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}, & f'=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}。\end{cases} \tag{5-3}$$

在 G' 与 G_6^2 中建立一个映照 $f: G\to G'$，使

$$\left.\begin{aligned} f(e)=\hat{e}',\ f(a)=\hat{a}',\ f(b)=\hat{b}', \\ f(c)=\hat{c}',\ f(d)=\hat{d}',\ f(f)=f',\end{aligned}\right\} \tag{5-4}$$

则由 G' 与 G_6^2 的乘法表知，f 是同构映照，满足 $f(g_ig_j)=g_i'g_j'$，并且 1-1 对应。f 把 6 个不同的 G_6^2 的群元素映照到 6 个不同的 G' 的矩阵。对于两个同构的群，常记作 $G\cong G'$，它们具有完全相同的乘法表，因此代数上可以认为是同一的。

如果同构映照 $f: G\to G$，那末我们称 f 为群 G 的自同构。一

个群 G 总是可以和本身同构，只要使每一个 $g_i\in G$ 和自身对应即可，这种自同构是平凡的。但常常存在一些非平凡的自同构。例如我们任选一元素 $x\in G$，$x\neq e$，固定 x，作 $xgx^{-1}(\forall g\in G)$，定义映照 $f_x(g)=xgx^{-1}(\forall g\in G)$，则 $f_x: G\to G$ 是 G 的自同构，在阿贝尔群 G 时，这种自同构变成平凡的自同构。f_x 这种自同构是由 g 与它的共轭元素 xgx^{-1} 之间的一一对应，我们特殊地称它为内自同构，除了这种内自同构以外的所有 $f: G\to G$ 的自同构称为外自同构。

设 $f: G\to G'$ 是同态映照，定义此同态的核 N 是集合

$$N=_D\{x: f(x)=e',\ x\in G\}。\tag{5-5}$$

关于同态核 N 有如下重要的定理。

定理1 同态核 N 是不变子群，且 G' 同构于商群 $\frac{G}{N}$ 及 $|G'|=|G|/|N|$。

证 先证 N 是子群，设 x，$y\in N$，则 $f(x)=e'$，$f(y)=e'$，由 f 的同态性，得 $f(xy^{-1})=f(x)f(y^{-1})=f(x)f(y)^{-1}=e'\cdot e'^{-1}=e'\Rightarrow xy^{-1}\in N$，所以由§1 定理2，得 N 是一子群。

进一步证 N 是不变子群，设 $x\in N$，$g\in G$，则 $f(gxg^{-1})=f(g)f(x)f(g^{-1})=f(g)e'f(g)^{-1}=f(g)f(g)^{-1}=e'\Rightarrow gxg^{-1}\in N$，$\forall x\in N$ 及 $\forall g\in G$。所以 N 是 G 的不变子群。

(3) $\frac{G}{N}\cong G'$ 设 $g'\in G'$，记 $A=\{x: f(x)=g',\ x\in G\}$，则当 g_1，$g_2\in A$ 时，有 $f(g_1g_2^{-1})=f(g_1)f(g_2^{-1})=f(g_1)f(g_2)^{-1}=g'g'^{-1}=e'\Rightarrow g_1g_2^{-1}\in N$，即 $g_1\in Ng_2\Rightarrow Ng_1=Ng_2$，这就是说 g_1，g_2 都属于 N 的同一个旁集，即 $A\subset Ng_1$。反之若 $g\in Ng_1$，则

$$gg_1^{-1}\in N\Rightarrow f(gg_1^{-1})=e'=f(g)f(g_1^{-1})=f(g)g'^{-1}$$
$$\Rightarrow f(g)=g'\Rightarrow g\in A\Rightarrow Ng_1\subset A。$$

因此我们有 $A=Ng_1$。这表明 G' 中的元素与 N 的旁集1–1对应，$f: \frac{G}{N}\to G'$。由 f 的同态性 $f(g_1g_2)=f(g_1)f(g_2)$，及

$$f(Ng)=f(g),$$

得
$$f(Ng_1Ng_2)=f(Ng_1g_2)=f(g_1g_2)$$
$$=f(g_1)f(g_2)=f(Ng_1)f(Ng_2)。$$

所以 $f:\frac{G}{N}\to G'$ 是同构映照，$\frac{G}{N}\cong G'$，显然 $|G'|=|G|/|N|$。

若 $N=\{e\}$，则 $\frac{G}{N}=G$，所以这时 $G\cong G'$。因此判断一个同态是否是同构，只要看它的同态核是否是单位元素就可以了。

定理2 设 G' 同态于 $G(f:G\to G')$，$H\subset G$ 是子群，则

$$f(H)=\{y:f(x)=y,\ x\in H\}$$

也是 G' 的子群，若 H 是不变子群，则 $f(H)$ 也是 G' 的不变子群。

证 设 $H'=f(H)$，令 g_1，$g_2\in H$，则由于 H 是子群，所以 $g_1g_2^{-1}\in H\Rightarrow f(g_1g_2^{-1})\in H'$，但

$$f(g_1g_2^{-1})=f(g_1)f(g_2^{-1})=f(g_1)f(g_2)^{-1}\in H',$$

所以 H' 也是子群。进一步当 H 是不变子群时，对 $\forall x\in G$，有 $x^{-1}Hx=H\Rightarrow f(x)^{-1}f(H)f(x)=f(H)\Rightarrow f(H)$ 不变。

扩张 设 G' 和 G 是两个群，若它们之间存在一个同态 $f:G'\to G$，同态的核为 $N'\subset G'$，则我们称 G' 群是 G 群的按 N' 的扩张。显然由定理1知，$|G'|=|G||N'|$。

同态是把一个高阶群映射到一个低阶群，而扩张正好相反，把一个低阶群扩大成一个高阶群。

若 $N'\subset Z(G')$，也就是说 N' 是 G' 的中心的子群，那末 G' 称为 G 按 N' 的一个中心扩张。这时同态核 N' 中的元素与所有 G' 的元素数对易。

§2.6 直 积 群

(一)直积群

设 G_1，G_2 是两个群，它们可以是 $G_1=G_2$，也可以有各自的乘法规则。现可按§1.1的直积集的定义，建造集合 G_1 和 G_2 的直积集：

$$G=G_1\times G_2,\ G\ni x=(x_1,\ x_2),\ x_1\in G_1,\ x_2\in G_2。\quad (6\text{–}1)$$

在直积集 $G-\{x\}$ 中，定义元素的乘法如下：设

$$x=(x_1,\ x_2)\in G,\ y=(y_1,\ y_2)\in G,$$
$$(x_1,\ y_1\in G_1,\ x_2,\ y_2\in G_2)。$$

乘法

$$xy=(x_1,\ x_2)(y_1,\ y_2)=(x_1y_1,\ x_2y_2)。\quad (6\text{–}2)$$

则由 (6–2) 定义的乘法使 G 成为一个群。我们称 G 是 G_1 与 G^2 的直积群，现详细说明这样的 G 满足群的四条公理。

1) 封闭性　因为

$$G=\{(x_1,\ x_2):\ x_1\in G_1,\ x_2\in G_2\}$$

所以当 $x\in G$，$y\in G$ 时，由 (6–2) 式知 $xy=(x_1y_1,\ x_2y_2)$，又因 G_1 和 G_2 都是群，所以 $x_1y_1\in G_1$，$x_2y_2\in G_2$，所以 $xy\in G$。

2) 乘法的结合律　设 $x=(x_1,\ x_2)\in G$，$y=(y_1,\ y_2)\in G$，$z=(z_1,\ z_2)\in G$，则

$$x(yz)=(x_1(y_1z_1),\ x_2(y_2z_2)),$$
$$(xy)z=((x_1y_1)z_1,\ (x_2y_2)z_2)。$$

由于 G_1 和 G_2 群的乘法分别满足结合律，所以有

$$x_1(y_1z_1)=(x_1y_1)z_1,\ x_2(y_2z_2)=(x_2y_2)z_2,$$

结果 $x(yz)=(xy)z$。

3) G 中存在单位元素 $e=(e_1,\ e_2)$，e_1 和 e_2 分别是 G_1 和 G_2 的单位元素。

4) G 中任意元素 $x=(x_1,\ x_2)$ 的逆元素 $x^{-1}=(x_1^{-1},\ x_2^{-1})\in G$。

因此直积集 $G=G_1\times G_2$ 在乘法定义 (6–2) 式下成为一个群。在直积群的定义中，G_1 和 G_2 一般是独立的二个群，它们有各自的乘法定义和规则。在特殊情况下，我们研究 G_1 与 G_2 同时是一个大群 G 的子群，也就是说 G_1 与 G_2 群的乘法定义是相同的，并且 G_1 群的元素和 G_2 群的元素之间相乘是有定义的。那末按我们 G_1 和 G_2 的直积集的定义：

$$G_1\times G_2=\{(x_1,\ x_2):x_1\in G_1,\ x_2\in G_2\}。$$

进一步定义

$$\left.\begin{aligned} &x=(x_1,\ x_2)=x_1x_2\in G,\\ &G_1\times G_2=\{x_1x_2:x_1\in G_1,\ x_2\in G_2\}\end{aligned}\right\},\tag{6-3}$$

则 $G_1\times G_2\subset G$，现在直积集 $G_1\times G_2$ 中元素之间的相乘已是普通群 G 中元素的相乘，有确定的定义：

$$xy=(x_1,\ x_2)(y_1,\ y_2)=x_1x_2y_1y_2\tag{6-4}$$

在一般情况下，$xy\notin G_1\times G_2$。仅当 G_1 与 G_2 的元素之间互相对易时，(6-4)式化为

$$xy=x_1y_1x_2y_2=(x_1y_1,\ x_2y_2)\in G_1\times G_2。\tag{6-5}$$

这时 $G_1\times G_2$ 成为一个群。当直积集 $G_1\times G_2=G$，并且是一个群时(G_1 与 G_2 互相对易)，我们称大群 G 是它的两个子群 G_1 和 G_2 的直积群。

(二)内直积群

定义集合

$$G\boxtimes G=_D\{(x_i,\ x_i):x_i\in G\},\tag{6-6}$$

称 $G\boxtimes G$ 是 G 的内直积，显然它是直积 $G\times G$ 的子集，

$$G\boxtimes G\subset G\times G\tag{6-7}$$

若在 $G\boxtimes G$ 中，按(6-2)式定义乘法：

$$(x_i,\ x_i)(x_j,\ x_j)=(x_ix_j,\ x_ix_j)\tag{6-8}$$

那末 $G\boxtimes G$ 是一个群，而且是 $G\times G$ 的子群，我们称它为 G 的内直积群。若把 (x_i,x_i) 与 x_i 建立一一对应，那末显然 $G\boxtimes G\cong G$。

(三)半直积

设 G_1 和 G_2 是两个群，它们之间元素的乘法有定义，并设 G_1 在 G_2 下是不变的，即 $g_2G_1g_2^{-1}=G_1(\forall g_2\in G_2)$，则集合

$$\{x_iy_j:x_i\in G_1,\ y_j\in G_2\}=_DG_1\wedge G_2\tag{6-9}$$

称为 G_1 与 G_2 的半直积。可证明 $G_1\wedge G_2$ 构成一个群：显然 $e\in G_1\wedge G_2$，若 $x_iy_j\in G_1\wedge G_2$，

$$x_iy_m\in G_1\wedge G_2\Rightarrow x_iy_jx_iy_m=x_i(y_jx_iy_j^{-1})y_iy_m\in G_1\wedge G_2,$$

所以乘法封闭；又若

$$x_iy_j\in G_1\wedge G_2\Rightarrow (x_iy_j)^{-1}=y_j^{-1}x_i^{-1}=y_j^{-1}x_i^{-1}y_jy_j^{-1}\in G_1\wedge G_2,$$

所以 $G_1\wedge G_2$ 构成一个群。

半直积的符号 $\wedge$ 是不可交换的，即若 G_1 在 G_2 下不变，只能 G_2 写在 G_1 后面，仅当 G_2 在 G_1 下也不变时，半直积群就变成直积群了，这时可以交换前后的次序：$G_1\times G_2=G_2\times G_1=\{x_iy_j:x_i\in G_1,\ y_j\in G_2\}$。

习　题　二

2.1 若群 G 中每一个元素 g_i 都是二阶的，即 $\forall g_i\in G$ 有 $g_i^2=e$，则 G 一定是一个阿贝尔群。

2.2 证明 $\begin{pmatrix} a & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix}(a\neq 0)$ 的全体构成一个群，并证明非奇上三角阵全体亦构成一个群(参见习题 1.15)。

2.3 设 G 是一个群，Z 是群 G 的中心，即满足：$\forall z_i\in Z$，$\forall g_i\in G$，有 $z_ig_i=g_iz_i$。证明 Z 是 G 的阿贝尔子群。

2.4 H_1 和 H_2 均为群 G 的子群，证明 $H_1\cap H_2$ 亦是 G 的一个子群。

2.5 假定群的元素 g 的阶为 n，证明 g^r 的阶是 $\frac{n}{d}$，这里 d 是 r 和 n 的最大公因子。

2.6 证明对于任意循环群 $G=\{g, g^2, \cdots, g^n=e\}$，对应于阶 n 的每一个整除数 k，应存在一个子群：$\{e, x^k, x^{2k}, \cdots, x^{ck}\}$，这里 $c=\frac{n}{k}$ 是正整数。

2.7 设有一个三阶群 G_3，只有一个元素 c 加到群 G_3 中去，并假定 c 与 G_3 中元素按群的乘法定义均对易，即 $cg_i=g_ic$，$\forall g_i\in G_3$，并且假定 $c^2=e$，求这个元素 c 加入后被扩大了的新群的乘法表。

2.8 证明每一类中元素数目 k 一定可以整除群的阶。

2.9 证明 6 阶群只可能有二种结构，并指出它们的乘法表。

2.10 证明阶为素数幂 p^m（这里 p 为素数，m 为正整数）的群中，包含一个阶为 p 的子群。

2.11 证明循环群的子群也是循环群。

2.12 证明指数为 2 的子群一定是不变子群。

2.13 设 H 是 G 的子群，N 是 G 的不变子群，记 $HN=\{h_in_j:h_i\in H, n_j\in N\}$，则证明 HN 是 G 的子群。

2.14 求四个符号的置换群 S_4 的所有共轭类。

2.15 设有一群 $G_1=\{e, g_2, \cdots, g_n\}$，它有 c_1 类，另一个二阶群 $G_2=\{e', a\}$，作直积群 $G=G_1\times G_2$，则证明 G 共有 $2c_1$ 类。

2.16 设 G_1 和 G_2 均为阿贝尔群，证明直积群 $G=G_1\times G_2$ 亦为阿贝尔群。

2.17 设群为 G，定义

$$H=\{q_1q_2\cdots q_m\cdots: \forall q_i(i=1, 2, \cdots, m\cdots)\in G,$$
$$q_i=(x_i^{-1}y_i^{-1}x_iy_i),\ x_i, y_i\in G\},$$

这里 H 是所有形为 $q_1q_2\cdots q_m\cdots$ 的乘积全体，每一个 q_i 都是 $x_i^{-1}y_i^{-1}x_iy_i$ 的形式，x_i 和 y_i 是 G 的某些元素。求证：

1) H 是 G 的不变子群。这种子群称为换位子群

2) $\frac{G}{H}$ 商群是阿贝尔的。

2.18 设 H 与 K 是 G 的子群，证明 H 的旁集与 K 的旁集的交集是 G 的一个子群 $H\cap K$ 的旁集。

2.19 设 $a, b\in G$，G 是一群，且 $a^2=e$，$a^{-1}b^2a=b^3$，则证明 $b^5=e$。

2.20 设 $a, b\in G$，G 是一群，且 $a^{-1}b^2a=b^3$，$b^{-1}a^2b=a^3$，求证 $a=b=e$。

第 三 章

有限群表示论

§3.1 群 表 示

(一)表示的定义

设 G 是抽象群，$\hat{M}$ 是矩阵群，存在一个同态映照 $\hat{G}: G\to\hat{M}$，使 $g\xrightarrow{\hat{G}}\hat{G}(g)$，则称 $\hat{M}=\{\hat{G}(g):\forall g\in G\}$ 为群 G 的一个线性表示，常记 $\hat{G}=\hat{M}$。若 $\hat{G}$ 与 G 同构，则称 $\hat{G}$ 为 G 的一个忠实表示。

表示矩阵一定是方阵，这是因为矩阵集合要成为群，必须存在逆，即必须是非奇矩阵。我们称矩阵的维数为此表示的维数。因此一个与 G 同态的 $k\times k$ 的矩阵群其表示是 k 维的。如果表示矩阵是幺正的，则称为幺正表示。

由第一章知道，一个方阵相当于线性向量空间的一个线性变换，它的具体形式是与基的选定紧密相依。因此当我们说到表示 $\hat{G}$ 时，事实上我们意味着已经选定了一组基 $\{e_i\}$，所属的向量空间是 V_k。因此我们有时常称为基 $\{e_i\}$ 负载了群 G 的一个表示 $\hat{G}$。

如果把群 G 的所有元素映照到一维的单位矩阵 1，显然这样的映照 $\hat{G}$ 满足同态的性质：$\hat{G}(g_1g_2)=\hat{G}(g_1)\hat{G}(g_2)=1, g_1, g_2\in G$。所以一维单位矩阵 1 组成的 $\hat{G}=\{1\}$ 是 G 的一个表示，任何群 G 都存在这样的一个表示，这种表示称为平凡表示，有时也称恒等表示，它是一维的，有时记作 $\hat{G}^{(1)}$ 或 $\hat{I}^{(1)}$。

由 $\hat{G}$ 的同态性质，显然 G 的单位元素 e 映照到单位矩阵：$\hat{G}(e)=\hat{I}$，及 $\hat{G}(g^{-1})=\hat{G}(g)^{-1}$。现在以 6 阶非阿贝尔群 G_6^2 作为

一个例子加以说明。G_6^2 除了具有一维平凡表示外，还可以有其他表示。如把 $G_6=\{e, a, b, c, d, f\}$ 中 $\{e, d, f\} \xrightarrow{\hat{G}} 1$，而 $\{a, b, c\} \xrightarrow{\hat{G}} -1$。即 $\hat{G}(e)=\hat{G}(d)=\hat{G}(f)=1$，$\hat{G}(a)=\hat{G}(b)=\hat{G}(c)=-1$，以数的乘法定义群的乘法，则 $\hat{G}=\{1, -1\}$ 构成一个矩阵群。由 G_6^2 的乘法表和 $\hat{G}$ 的乘法表，可以看出 $\hat{G}=\{1, -1\}$ 与 G_6^2 同态。所以 $\hat{G}=\{1, -1\}$ 构成了群 G_6^2 的另一个一维表示，它不同于平凡表示。在这里，同态的核 $N=\{e, d, f\}$，商群 $\frac{G_6^2}{N}$ 与 $\hat{G}$ 同构，所以 $\{1, -1\}$ 构成了 $\frac{G_6^2}{N}$ 商群的一个忠实表示，但它不是群 G_6^2 的忠实表示。

此外，我们若作映照

$$\hat{G}(e)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\quad \hat{G}(a)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}(b)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}(c)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}(d)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}(f)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}。$$

由这 6 个矩阵按矩阵的乘法构成一个群 $\hat{G}$，对照 G_6^2 与 $\hat{G}$ 的乘法表，可发现 G_6^2 与 $\hat{G}$ 同态，由于同态的核 $N=\{e\}$，所以是 1–1 的，

因此 G_6^2 与 $\hat{G}$ 同构，所以 $\hat{G}$ 构成了群 G_6^2 的一个二维的忠实表示。

由上例看来，一个群 G，可以有许许多多的表示，维数可以是不一样的，即使维数相同，也可以有各种表示。

(二)等价表示

设 $\{\hat{G}(g)\}$ 是 G 的一个 k 维表示。现在任取一个非奇的 k 维矩阵 $\hat{X}$，作矩阵集合 $\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}=\{\hat{X}\hat{G}(g_1)\hat{X}^{-1}, \hat{X}\hat{G}(g_2)\hat{X}^{-1}\cdots\hat{X}\hat{G}(g_n)\hat{X}^{-1}\}$，因为 $\hat{G}$ 是同态：$\hat{G}(g_1g_2)=\hat{G}(g_1)\hat{G}(g_2)$，我们有 $\hat{X}\hat{G}(g_1g_2)\hat{X}^{-1}=\hat{X}\hat{G}(g_1)\hat{X}^{-1}\hat{X}\hat{G}(g_2)\hat{X}^{-1}$，因此 $\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}$ 也与 G 同态，所以 $\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}$ 也是群 G 的一个表示。从§1.6知，一个矩阵可看作是某线性算子的一个表示，它的相似变换对应于基 $\{e_i\}$ 的变换，由 (1.6-30) 式，当 $\{e_i\}\xrightarrow{\hat{A}}\{e_i'\}$，有 $\{\hat{G}(g)\}\to\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}$，这里 $\hat{X}=\hat{A}^{-1}$。所以基 $\{e_i\}$ 负载了 G 的一个 k 维表示 $\{\hat{G}(g)\}$，而基 $\{e_i'\}$ 负载了 G 的一个 k 维表示 $\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}$。这两个表示形式上的不同只是由于我们选用了不同的坐标系，因此我们称 $\{\hat{G}(g)\}$ 和 $\{\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\}$ 为等价表示。只要选取不同的非奇矩阵 $\hat{X}$，就可以得到许许多多的等价表示，由子等价表示是相互的，因此我们可以在这许许多多等价表示中随意地挑选出一个表示来研究就够了。在今后的物理问题中，等价表示所代表的规律是相同的，因为坐标系的选取并不会带来实质上的差异。

(三)可约表示和不可约表示

设 $\hat{G}_1$ 和 $\hat{G}_2$ 都是 G 到 $\hat{G}_1$，$\hat{G}_2$ 矩阵群的同态映照。即对任意 $g_1\in G$，$g_2\in G$，有

$$\hat{G}_1(g_1g_2)=\hat{G}_1(g_1)\hat{G}_1(g_2),\quad \hat{G}_2(g_1g_2)=\hat{G}_2(g_1)\hat{G}_2(g_2), \tag{1-1}$$

我们作上三角超矩阵：

$$\hat{G}(g)=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g) & \hat{R}(g)\\ 0 & \hat{G}_2(g)\end{pmatrix},\ \hat{R}(g)\text{ 是任意矩阵，}g\in G。 \tag{1-2}$$

由超矩阵的乘法规则，我们有

$$\hat{G}(g_1)\hat{G}(g_2)=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g_1) & \hat{R}(g_1)\\ 0 & \hat{G}_2(g_1)\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g_2) & \hat{R}(g_2)\\ 0 & \hat{G}_2(g_2)\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g_1)\hat{G}_1(g_2) & \hat{R}(g_1,\ g_2)\\ 0 & \hat{G}_2(g_1)\hat{G}_2(g_2)\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g_1g_2) & \hat{R}(g_1,\ g_2)\\ 0 & \hat{G}_2(g_1g_2)\end{pmatrix}=\hat{G}(g_1,\ g_2),\quad (1\text{–}3)$$

式中 $\hat{R}(g_1,\ g_2)=\hat{G}_1(g_1)\hat{R}(g_2)+\hat{R}(g_1)\hat{G}_2(g_2)$，亦为任意矩阵。因此超矩阵 $\{\hat{G}(g)\}$ 也构成了 G 的一个表示。如果一个表示是由形如(1–2)的上三角超矩阵构成，则这样的表示称为**可约表示**。当然我们也可以把 (1–2) 式改成下三角超矩阵，同样地定义可约表示。如果进一步在 (1–2) 中令 $\hat{R}(g)=0$，即一个表示是由一些方块对角的超矩阵组成，那末这样的表示称为**完全可约表示**。

在可约表示中，对所有 $g\in G$，$\hat{G}(g)$ 必须具有同样分割的上三角超矩阵 (1–2)。一个超矩阵相当于线性向量空间中的一个线性变换，设 $\hat{G}_1$ 的维数为 k_1，$\hat{G}_2$ 的维数为 k_2，负载此 $\hat{G}$ 表示的基是 $\{e_1,\ e_2,\ \cdots e_{k_1},\ e_{k_1+1},\ \cdots e_{k_1+k_2}\}$，它们张成 k_1+k_2 线性向量空间 $V_{k_1+k_2}$。由 $\{e_1,\ e_2,\ \cdots e_{k_1}\}$ 张成 k_1 维线性向量子空间 V_{k_1}，由 $\{e_{k_1+1},\ \cdots e_{k_1+k_2}\}$ 张成 k_2 维线性向量子空间 V_{k_2}。每一个表示矩阵 $\hat{G}(g)$，在 V_{k_1+k} 中对应一个线性算子 $\hat{P}_g$，而子空间 $V_{k_1+k_2}(\subset V)$ 关于一切 $\hat{P}_g$ 是不变的，并且有(见 (1.6–25)式)

$$\hat{P}_g e_i=e_i'=\sum_{j=1}^{k_1+k_2}\hat{G}(g)_{ji}e_j,\ \forall g\in\hat{G},\quad (1\text{–}4)$$

即

$$(e_1'e_2'\cdots e_{k_1}'\cdots e_{k_1+k_2}')=(e_1e_2\cdots e_{k_1}\cdots e_{k_1+k_2})\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g) & \hat{R}(g)\\ 0 & \hat{G}_2(g)\end{pmatrix}。\quad (1\text{–}5)$$

在上式中，$\hat{G}_1(g)$ 是 $k_1\times k_1$ 矩阵，$\hat{G}_2(g)$ 是 $k_2\times k_2$ 矩阵，$\hat{R}(g)$是 $k_1\times k_2$ 矩阵，结果可得

$$(e_1'e_2'\cdots e_{k_1}')=(e_1e_2\cdots e_{k_1})\hat{G}_1(g)。\quad (1\text{–}6)$$

这就是说 $\hat{G}(g)$ 是把子空间 $V_{k_1}\to V_{k_1}$，即 V_{k_1} 是关于 $\hat{G}(g)(\forall g\in$

G) 是不变的。当然 $V_{k_1+k_2}$ 关于 $\hat{G}(g)(\forall g\in G)$ 亦不变。但是当 $\hat{R}(g)\neq 0$ 时，V_{k_2} 关于 $\hat{G}$ 却不是不变的。因此在可约表示 (1-2) 的情况下，由基 $\{e_i\}$ 张成的负载空间 $V_{k_1+k_2}$ 可以分出一个 k_1 维不变子空间 V_{k_1}。当完全可约表示时，$\hat{R}(g)=0(\forall g\in G)$，这时 V_{k_1} 和 V_{k_2} 都分别是关于 $\hat{G}$ 的不变子空间，这时 $V_{k_1+k_2}$ 可以分成两个不交的不变子空间 V_{k_1} 和 V_{k_2}。

一个可约表示也好，或者是一个完全可约表示也好，它们的这种超三角结构或方块对角结构，都是在某特定的基 $\{e_i\}$ 负载之下出现的，如果 V 中任意地选取一组基，则这些表示矩阵要同时进行相似变换，结果完全可能使此表示失去原来的超三角结构或方块对角结构。但改变前后的这两种表示是等价的。负载此两种表示的不变空间都是 V，这个 V 在可约表示情况下对于群 $\hat{G}$ 来说是可以分出一个不变的子空间 V_{k_1}，而在完全可约表示情况下，V 对 $\hat{G}$ 来说可以分成两个不变子空间 V_{k_1} 和 V_{k_2}。

不可约表示　若表示 $\hat{G}$，经过一切可能的相似变换，都不能把它们同时化成相同结构的超三角阵或方块对角阵，那末称此表示是不可约的。换句话说，如果负载此表示的不变空间不再包含有不变的子空间，则此表示是不可约的。同样，若一个表示，能与超三角形式的矩阵表示等价，则此表示是可约表示，若与方块对角形式的矩阵表示等价，那末此表示是完全可约的。

定理 1　对子有限群，一个可约表示一定是完全可约表示。

证　设一个可约表示 $\{\hat{G}(g)\}$ 已化成上三角形式

$$\hat{G}(g)=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g) & \hat{R}(g)\\ 0 & \hat{G}_2(g)\end{pmatrix}\quad(\forall g\in G)$$

$\hat{G}_1(g)$ 为 $k_1\times k_1$ 矩阵，$\hat{G}_2(g)$ 为 $k_2\times k_2$ 矩阵，$\hat{R}(g)$ 为 $k_1\times k_2$ 矩阵。由(1-3)式，

$$\begin{cases}\hat{G}_1(g_1g_2)=\hat{G}_1(g_1)\hat{G}_1(g_2),\ \hat{G}_2(g_1g_2)=\hat{G}_2(g_1)\hat{G}_2(g_2)\\ \hat{R}(g_1g_2)=\hat{G}_1(g_1)\hat{R}(g_2)+\hat{R}(g_1)\hat{G}_2(g_2)\end{cases}\tag{1-7}$$

$\hat{G}_1(g)$ 和 $\hat{G}_2(g)$ 也是 G 的表示，作超矩阵

$$\hat{G}_0(g)=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(g) & 0\\ 0 & \hat{G}_2(g)\end{pmatrix}\quad(\forall g\in G)$$

可证明 $\{\hat{G}(g)\}$ 经过相似变换有：$\{\hat{A}^{-1}\hat{G}(g)\hat{A}\}=\{\hat{G}_0(g)\}$。为此我们只要选

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}\hat{I}_{k_1} & \hat{C}\\ 0 & \hat{I}_{k_2}\end{pmatrix}。$$

式中 $\hat{I}_{k_1}$，$\hat{I}_{k_2}$ 为 $k_1\times k_1$ 和 $k_2\times k_2$ 的单位矩阵，而矩阵 $\hat{C}$ 可选为

$$\hat{C}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{R}(g)\hat{G}_2(g^{-1}),$$

$|G|$ 为群 G 的阶。由要求证明 $\hat{G}(g)\hat{A}=\hat{A}\hat{G}_0(g)$，我们只需证明

$$\hat{C}\hat{G}_2(g)=\hat{G}_1(g)\hat{C}+\hat{R}(g)。$$

用 $\hat{G}_2(g^{-1})$ 右乘上式两边，再对 g 求和，变为要求证明

$$\sum_{g\in G}\hat{G}_1(g)\hat{C}\hat{G}_2(g^{-1})+\sum_{g\in G}\hat{R}(g)\hat{G}_2(g^{-1})=|G|\hat{C}。\qquad(1\text{-}8)$$

由于

$$\sum_{g\in G}\hat{G}_1(g)\hat{C}\hat{G}_2(g^{-1})=\sum_{g\in G}\hat{G}_1(g)\cdot\frac{1}{|G|}\sum_{t\in G}\hat{R}(t)\hat{G}_2(t^{-1})\hat{G}_2(g^{-1})$$

$$=\frac{1}{|G|}\sum_{g}\sum_{t}(\hat{G}_1(g)\hat{R}(t))\hat{G}_2((gt)^{-1}),$$

由(1-7)式得 $\hat{R}(gt)=\hat{G}_1(g)\hat{R}(t)+\hat{R}(g)\hat{G}_2(t)$，因此

$$\sum_{g\in G}\hat{G}_1(g)\hat{C}\hat{G}_2(g^{-1})=\frac{1}{|G|}\sum_{g}\sum_{t}\hat{R}(gt)\hat{G}_2((gt)^{-1})$$

$$-\frac{1}{|G|}\sum_{g}\sum_{t}\hat{R}(g)\hat{G}_2(t)\hat{G}_2((gt)^{-1})$$

$$=\sum_{g\in G}\hat{C}-\frac{1}{|G|}\sum_{g}\sum_{t}\hat{R}(g)\hat{G}_2(g^{-1})$$

$$=|G|\hat{C}-\sum_{g\in G}\hat{R}(g)\hat{G}_2(g^{-1})。$$

此即(1-8)式，定理得证。

由此可见，对于有限群，任何可约表示，一定是完全可约的。所以我们以后不再区分它们，并统称为可约表示。对于一个可约表示，总可以通过某相似变换，把它约化成方块对角的形式。这相当

说，对于一个可约表示，负载它的不变空间 V，可以分解成一些不变的子空间 $\{V_{k_i}\}$ 的直和，记作

$$V=V_{k_1}\oplus V_{k_2}\oplus V_{k_3}\oplus\cdots\oplus V_{k_i},\quad (V_{k_i}\cap V_{k_j}=\emptyset,\ i\neq j)$$

这时表示矩阵 $\hat{G}$ 可以约化成一些表示矩阵 $\{\hat{G}_{k_i}\}$ 的直和：

$$\hat{G}=\hat{G}_{k_1}\oplus\hat{G}_{k_2}\oplus\cdots\oplus\hat{G}_{k_i}=\sum_{i=1}^{i}{}^{\oplus}\hat{G}_{k_i}$$

如果表示 $\hat{G}$ 是不可约的，则它的表示空间就称为不可约空间。如果上式中 $\{\hat{G}_{k_1},\hat{G}_{k_2},\cdots\hat{G}_{k_i}\}$ 都不能进一步方块对角化了，则称 $\hat{G}$ 可分解成这些不可约表示 $\{\hat{G}_{k_i}\}$ 的直和，而 V 可分解成这些不可约、不变子空间 $\{V_{k_i}\}$ 的直和。

(四)行、列交换的相似变换

我们取如下一个矩阵

$$\hat{X}=\begin{pmatrix}0&1&0&0&\cdots&0\\1&0&0&0&\cdots&0\\0&0&1&0&\cdots&0\\0&0&0&1&\cdots&0\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\0&0&0&0&\cdots&01\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&1&&\\1&0&&\\&&\multicolumn{2}{c}{\multirow{2}{*}{0}}\\&&&\\&&\multicolumn{2}{c}{0\qquad\hat{I}}\end{pmatrix},\tag{1-9}$$

则显然 $\det\hat{X}\neq0$，通过直接运算表明，$\hat{X}\hat{D}$ 是把矩阵 $\hat{D}$ 的第一行和第二行位置交换，其他都不变，而 $\hat{D}\hat{X}^{-1}$ 是把矩阵 $\hat{D}$ 的第一列和第二列交换，其他都不变。故 $\hat{X}\hat{D}\hat{X}^{-1}$ 是 $\hat{D}$ 的一个相似变换，结果是把 $\hat{D}$ 的第一行和第二行作交换，然后再交换第一列和第二列。我们以 3×3 的矩阵为例：(注意 $\hat{X}^{-1}=\hat{X}$)

$$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}d_{11}&d_{12}&d_{13}\\d_{21}&d_{22}&d_{23}\\d_{31}&d_{32}&d_{33}\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}d_{21}&d_{22}&d_{23}\\d_{11}&d_{12}&d_{13}\\d_{31}&d_{32}&d_{33}\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}d_{22}&d_{21}&d_{23}\\d_{12}&d_{11}&d_{13}\\d_{32}&d_{31}&d_{33}\end{pmatrix}。$$

(1-10)

设原来的 $\hat{D}$ 矩阵是如下非对角阵：

$$\hat{D}=\begin{pmatrix}4&0&2\\0&1&0\\3&0&5\end{pmatrix},$$

则

$$\hat{X}\hat{D}\hat{X}^{-1}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&4&2\\0&3&5\end{pmatrix}。$$

结果这个矩阵是方块对角化了。上述相似变换，实际是把负载的基 $e_1 \rightleftharpoons e_2$，即把第一、第二个基的编号交换了一下。现作如下一个矩阵：

$$\hat{X}=\begin{array}{c}\\1\\2\\\vdots\\i-1\\i\\\vdots\\\vdots\\\vdots\\j\\j+1\\\vdots\\n\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccccccccccc}1,&2,&\cdots&i-1,&i,&\cdots&\cdots&\cdots&j,&j+1,&\cdots&n\end{array}\\\begin{pmatrix}1&0&\cdots&0&0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\0&1&\cdots&0&0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\\vdots&&&&&&&&&&&\\0&0&\cdots&01&0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\0&\cdots&\cdots&\cdots&0&\cdots&\cdots&\cdots&1&\cdots&\cdots&0\\\vdots&&&&0&1&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\\vdots&&&&0&0&1&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\\vdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\\0&\cdots&\cdots&\cdots&1&0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0\\0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&0&0&1&\cdots&0\\\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots\\0&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&\cdots&1\end{pmatrix}\end{array},\qquad(1\text{-}11)$$

矩阵(1-11)的矩阵元是

$$X_{lm}=\begin{cases}\delta_{lm} & \text{当 } l\neq i,\ j,\ \text{或 } m\neq i,\ j\\ 1 & \text{当 } l=i \text{ 和 } m=j \text{ 或 } l=j \text{ 和 } m=i\\ 0 & \text{当 } l=i,\ m\neq j \text{ 或 } l\neq j \text{ 及 } m\neq i\end{cases}\qquad(1\text{-}12)$$

这个矩阵的行列式 $\det\hat{X}\neq 0$，$\hat{X}^{-1}=\hat{X}$。$\hat{X}\hat{D}\hat{X}^{-1}$ 是把 $\hat{D}$ 的第 i 行和 j 行对调后再把第 j 列和第 i 列对调。它相当于对负载的基作变换 $e_i \rightleftharpoons e_j$，即把第 i 个基和第 j 个基编号对调。由此我们可以看到，一个矩阵进行一系列的行行列列对换是相当于进行了一个相似变换。

§3.2 有限群表示论的一些基本定理

本节介绍有限群表示论的一些基本定理。

定理1 任何表示都有等价的幺正表示。

证 设群 G 的表示为 $\{\hat{G}(g)\}$，我们的命题是要求存在一个非奇矩阵 $\hat{X}$，使所有的 $\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}(g\in G)$ 都是幺正矩阵。我们先作如下矩阵

$$H=_D\sum_{g\in G}\hat{G}(g)^+\hat{G}(g)。\tag{2-1}$$

显然 $\hat{H}$ 是厄密阵，由§1.7知，任一厄密阵，都可以通过一个幺正变换对角化。设对角化 $\hat{H}$ 的幺正阵是 $\hat{U}$，我们有

$$\hat{\mathscr{D}}=\hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1}=\sum_{g\in G}\hat{U}\hat{G}(g)^+\hat{U}^{-1}\hat{U}\hat{G}(g)\hat{U}^{-1}=\sum_{g\in G}\hat{G}'(g)^+\hat{G}'(g)\tag{2-2}$$

式中

$$\hat{G}'(g)=\hat{U}\hat{G}(g)\hat{U}^{-1},\tag{2-3}$$

$\hat{\mathscr{D}}$ 是对角阵，$\mathscr{D}_{ij}=d_{ii}\delta_{ij}$。有

$$\mathscr{D}_{ii}=d_{ii}=\sum_{\substack{g\in G\\ j}}G'(g)^+_{ij}G'(g)_{ji}=\sum_{\substack{g\in G\\ j}}|G'(g)_{ji}|^2\geqslant 0。\tag{2-4}$$

由于表示矩阵一定非奇的，故 $\det\hat{G}'(g)=\det\hat{G}(g)\neq 0(g\in G)$，因此(2-4)式右边求和式一定不为零，否则对每一个 $\hat{G}(g)$，有一列元素 $G(g)_{ji}(j=1,2,\cdots)$ 全为零，这与 $\det\hat{G}(g)\neq 0$ 矛盾。因此 $d_{ii}>0$。由 $\hat{\mathscr{D}}$ 矩阵，作 $\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}$ 矩阵，$\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}_{ij}=_Dd_{ii}^{\frac{1}{2}}\delta_{ij}$。$\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}$ 的逆矩阵 $(\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}})^{-1}_{ij}=d_{ii}^{-\frac{1}{2}}\delta_{ij}$，记 $(\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}})^{-1}=\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}$。$\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}$ 与 $\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}$ 都是厄密矩阵。现在我们取 $\hat{X}=\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}\hat{U}$，则可证

$$\hat{G}''(g)=\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}=\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}\hat{U}\hat{G}(g)\hat{U}^{-1}\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}},\ g\in G\tag{2-5}$$

是幺正阵。由于

$$I=\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}\sum_{g\in G}\hat{G}'(g)^+\hat{G}'(g)\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}。\tag{2-6}$$

我们有

$$\hat{G}''(g)^{+}\hat{G}''(g)=(\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}\hat{U}\hat{G}(g)^{+}\hat{U}^{-1}\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}})\cdot(\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}\hat{U}\hat{G}(g)\hat{U}^{-1}\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}})$$

$$=\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}\hat{G}'(g)^{+}\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}\cdot(\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}\sum_{g'\in G}\hat{G}'(g')^{+}\hat{G}'(g')$$

$$\times\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}})\hat{\mathscr{D}}^{\frac{1}{2}}\hat{G}'(g)\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}$$

$$=\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}(\sum_{g'\in G}\hat{G}'(g)^{+}\hat{G}'(g')^{+}\hat{G}'(g')\hat{G}'(g))\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}$$

$$=\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}\sum_{g'\in G}\hat{G}'(g'g)^{+}\hat{G}'(g'g)\hat{\mathscr{D}}^{-\frac{1}{2}}。\qquad(2\text{–}7)$$

由于 G 的群的性质，我们用 § 2.1 的群的重排定理，有

$$\sum_{g'\in G}\hat{G}'(g')^{+}\hat{G}'(g')=\sum_{g\in G}\hat{G}'(g'g)^{+}\hat{G}'(g'g)。\qquad(2\text{–}8)$$

把(2–8)代入(2–7)并用(2–6)，得

$$\hat{G}''(g)^{+}\hat{G}''(g)=\hat{I},\quad(\forall g\in G)。$$

定理 2 ——Schur 定理：与某一不可约表示的所有矩阵对易的矩阵一定是一个常数矩阵(即单位矩阵乘常数)。

证 设表示矩阵 $\{\hat{G}(g)\}$，有

$$\hat{M}\hat{G}(g)=\hat{G}(g)\hat{M}\quad(\forall g\in G)。\qquad(2\text{–}9)$$

我们可假定 $\{\hat{G}(g)\}$ 是幺正表示，否则由定理 1，我们总可通过相似变换使它们幺正化，设相似变换矩阵为 $\hat{X}$，则(2–9)化为

$$\hat{X}\hat{M}\hat{X}^{-1}\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}=\hat{X}\hat{G}(g)\hat{X}^{-1}\hat{X}\hat{M}\hat{X}^{-1},\ \forall g\in G。$$

如果命题对幺正表示成立，则由 $\hat{X}\hat{M}\hat{X}^{-1}=c\hat{I}\Rightarrow\hat{M}=c\hat{I}$。

由(2–9)两边取厄密共轭，得

$$\hat{M}^{+}\hat{G}(g)^{+}=\hat{G}(g)^{+}\hat{M}^{+},\quad(\forall g\in G)$$

$$\Rightarrow\hat{M}^{+}\hat{G}(g)^{-1}=\hat{G}(g)^{-1}\hat{M}^{+},\quad(\forall g\in G)$$

$$\Rightarrow M^{+}\hat{G}(g^{-1})=\hat{G}(g^{-1})\hat{M}^{+},\quad(\forall g\in G)$$

$$\Rightarrow M^{+}\hat{G}(g)=\hat{G}(g)\hat{M}^{+},\quad(\forall g\in G)。\qquad(2\text{–}10)$$

作 $\hat{H}_1=\hat{M}+\hat{M}^{+}$，$\hat{H}_2=i(\hat{M}-\hat{M}^{+})$，则 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$ 是厄密阵，有

$$\hat{M}=\frac{1}{2}(\hat{H}_1-i\hat{H}_2)。\qquad(2\text{–}11)$$

因此可令命题中 $\hat{M}$ 为厄密阵，否则由 $\hat{M}$ 与 $\hat{M}^{+}$ 与所有矩阵的对

易性，得 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$ 也与所有表示矩阵对易，如果命题对 $\hat{M}$ 是厄密时成立，则由 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$ 的常数矩阵，立即导至 (2-11) 式中非厄密阵 $\hat{M}$ 也是常数矩阵。现在我们可以令命题中 $\hat{M}$ 为厄密及$\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$为幺正阵，并不失去命题的一般性。

因为 $\hat{M}$ 是厄密阵，所以可以通过一个幺正变换 $\hat{U}$ 使它对角化，记 $\hat{\mathscr{D}}=\hat{U}\hat{M}\hat{U}^{-1}$ 及 $\hat{G}'(\boldsymbol{g})=\hat{U}\hat{G}(\boldsymbol{g})\hat{U}^{-1}$。则(2-9)式可化成

$$\hat{\mathscr{D}}\hat{G}'(\boldsymbol{g})=\hat{G}'(\boldsymbol{g})\hat{\mathscr{D}}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})。\tag{2-12}$$

由 $\hat{G}(\boldsymbol{g})$ 和 U 的幺正性，知 $\hat{G}'(\boldsymbol{g})$ 亦是幺正的。$\mathscr{D}_{ij}=d_{ii}\delta_{ij}$。在对角阵中，我们可以通过行行列列的相似变换使与 d_{11} 相等的对角元素排在一起，使 $d_{11}=d_{22}=d_{33}=\cdots=d_{pp}$，$(p\leqslant n)$。因为这种相似变换是实正交变换，所以也是幺正变换，因此我们可以假定(2-12)式中的 $\mathscr{D}$ 已经按上面的要求排列了对角元素。由(2-12)式，得

$$\begin{aligned}&d_{ii}G'(\boldsymbol{g})_{ij}=G'(\boldsymbol{g})_{ij}d_{jj}\quad(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots n)\\ \Rightarrow\ &G'(\boldsymbol{g})_{ij}=0\quad\text{当 }d_{ii}\neq d_{jj},\\ \Rightarrow\ &G'(\boldsymbol{g})_{ij}=0\quad\text{当 }i=1,\ 2,\ \cdots p,\ j=p+1,\ \cdots n\\ &\qquad\qquad\text{或 }j=1,\ 2,\ \cdots p,\ i=p+1,\ \cdots n\end{aligned}\tag{2-13}$$

当 $p<n$ 时，这导致 $\{\hat{G}'(\boldsymbol{g})\}$ 矩阵是方块对角的 (对一切 $\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}$)。它与 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 表示等价，这与命题假设矛盾。因此 $p=n$，即 $\hat{\mathscr{D}}$ 必须是常数矩阵。本定理又称 Schur 定理。

如果表示 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 是可约的，那末一定存在一个非常数矩阵 $\hat{M}$ 与它们对易。因为由 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 的可约性，一定存在 $\hat{X}$，使

$$X\hat{G}(\boldsymbol{g})X^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{G}_1(\boldsymbol{g}) & 0\\ 0 & \hat{G}_2(\boldsymbol{g})\end{pmatrix}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})。\tag{2-14}$$

我们作超矩阵

$$\hat{M}=\begin{pmatrix}C_1\hat{I}_1 & 0\\ 0 & C_2\hat{I}_2\end{pmatrix}\quad(C_1\neq C_2),\tag{2-15}$$

则 $\hat{M}$ 与 $\hat{X}\hat{G}(\boldsymbol{g})\hat{X}^{-1}$ 可交换，即

$$\begin{aligned}&\hat{M}\hat{X}\hat{G}(\boldsymbol{g})\hat{X}^{-1}=\hat{X}\hat{G}(\boldsymbol{g})\hat{X}^{-1}\hat{M}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})\\ \Rightarrow\ &\hat{X}^{-1}\hat{M}\hat{X}\hat{G}(\boldsymbol{g})=\hat{G}(\boldsymbol{g})\hat{X}^{-1}\hat{M}\hat{X}。\end{aligned}$$

但是 $\hat{X}^{-1}\hat{M}\hat{X}$ 不是常数矩阵，因为若 $\hat{X}^{-1}\hat{M}\hat{X}=C\hat{I}\Rightarrow\hat{M}=C\hat{I}$，与(2–15)式矛盾。因此我们可以断定如下逆理：

逆理：如果不存在一个非常数矩阵与 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 对易，那末此表示 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 一定是不可约的。

定理3 设群 $\boldsymbol{G}$ 的二个不可约表示为 $\{\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})\}$，$\{\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\}$。它们的维数分别为 l_1 和 l_2，若存在一个 $l_2\times l_1$ 的矩阵 $\hat{M}$，使

$$\hat{M}\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})=\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\hat{M}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})\tag{2–16}$$

则当 $l_1\neq l_2$ 时，$\hat{M}$ 为零矩阵，而当 $l_1=l_2$ 时，$\hat{M}$ 或为零阵，或有 $\det\hat{M}\neq0$，这时 $\{\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\}$ 等价。

证 不失一般性，我们可以令此两个表示是幺正表示，不然总可用两个矩阵 $\hat{S}$ 和 $\hat{R}$ 把他们分别变成幺正表示，这时(2–16)式可写成

$$\hat{R}\hat{M}\hat{S}^{-1}\hat{S}\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})\hat{S}^{-1}=\hat{R}\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\hat{R}^{-1}\hat{R}\hat{M}\hat{S}^{-1}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})$$

$$\Rightarrow\hat{R}\hat{M}\hat{S}^{-1}\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})'=\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})'\hat{R}\hat{M}\hat{S}^{-1}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})\tag{2–17}$$

(2–17) 式中 $\{\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})'\}$ 和 $\{\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})'\}$ 是幺正表示，此时命题若成立，则 $\hat{M}'=\hat{R}\hat{M}\hat{S}^{-1}\Rightarrow\hat{M}=\hat{R}^{-1}\hat{M}'\hat{S}$，若 $\hat{M}'$ 为零阵，则 $\hat{M}$ 亦为零阵，若 $\det\hat{M}'\neq0\Rightarrow\det\hat{M}=(\det\hat{R})^{-1}\det\hat{M}'\det\hat{S}\neq0$。因此对 $\hat{M}$ 命题亦成立。

进一步令 $l_1\leqslant l_2$，若 $l_1>l_2$，我们可以取(2–16)式的转置方程，而幺正矩阵 $\hat{G}^{(i)}(\boldsymbol{g})$ 的转置仍是幺正的，所以并不使命题失去一般性。

由(2–16)式两边取厄密共轭，并注意 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 表示的幺正性，我们有

$$\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})^{+}\hat{M}^{+}=\hat{M}^{+}\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})^{+}\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})$$

$$\Rightarrow\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g}^{-1})\hat{M}^{+}=\hat{M}^{+}\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g}^{-1})\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})$$

$$\Rightarrow\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})\hat{M}^{+}=\hat{M}^{+}\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})\tag{2–18}$$

由(2–16)两边右乘 $\hat{M}^{+}$，(2–18) 两边左乘 $\hat{M}$，比较两式得到

$$\hat{G}^{(1)}(\boldsymbol{g})\hat{M}\hat{M}^{+}=\hat{M}\hat{M}^{+}\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})\tag{2–19}$$

由于 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(2)}$ 的不可约性，由定理2，得 $\hat{M}\hat{M}^{+}=C\hat{I}$。现在先论证 $l_1=l_2$ 的情况，这时 $\hat{M}$ 为 $l_1\times l_1$ 的方阵。C 可为零，由

$$\hat{M}\hat{M}^{+}=0\Rightarrow\sum_{j}M_{ij}(M^{+})_{ji}=0\quad(\text{任意 }i=1,\ 2,\ \cdots l_1)$$

$$\Rightarrow\sum_{j}|M_{ij}|^{2}=0\quad(i=1,\ 2,\ \cdots l_1)$$

$$\Rightarrow M_{ij}=0\quad(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots l_1)\Rightarrow\hat{M}=0。$$

当 C 为非零常数时，由 $\det(\hat{M}\hat{M}^{+})=\det C\hat{I}=C^{l_1}\neq0\Rightarrow\det\hat{M}\neq0$。结果当 $l_1=l_2$ 时命题成立。

当 $l_1<l_2$ 时，这时 $\hat{M}$ 不是方阵，但我们可以添加一些零元素，使它成方阵 $\hat{N}$：

$$\hat{N}=\begin{pmatrix}m_{11} & m_{12} & \cdots & m_{1l_1} & 0 & \cdots & 0\\ m_{21} & m_{22} & \cdots & m_{2l_1} & 0 & \cdots & 0\\ & & \vdots & & & & \\ m_{l_1 1} & m_{l_1 2} & \cdots & m_{l_1 l_1} & 0 & \cdots & 0\end{pmatrix}。$$

显然 $\hat{M}\hat{M}^{+}=\hat{N}\hat{N}^{+}$，因 $\det\hat{N}=0\Rightarrow\det(\hat{M}\hat{M}^{+})=0\Rightarrow C=0\Rightarrow\hat{M}=0$。

定理 4（广义正交定理） 设 $\{\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})\}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的两个不等价的不可约幺正表示，则成立如下等式：

$$\sum_{\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}}\overline{G^{(p)}(\boldsymbol{g})_{\mu\nu}}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}=\frac{|\boldsymbol{G}|}{l_p}\delta_{pq}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}。\qquad(2\text{–}20)$$

式中 $|\boldsymbol{G}|$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的阶，l_p 为表示 $\{\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\}$ 的维数 $|\hat{\boldsymbol{G}}^{(p)}|$。

证 我们先作矩阵

$$\hat{M}=\sum_{\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}}\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})\hat{X}\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g}^{-1})。\qquad(2\text{–}21)$$

式中 $\hat{X}$ 为 $l_q\times l_p$ 的任意矩阵。按群的性质，我们有

$$\sum_{\boldsymbol{g}'\in\boldsymbol{G}}\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}')\hat{X}\hat{G}^{(p)}((\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}')^{-1})$$

$$=\sum_{\boldsymbol{g}'\in\boldsymbol{G}}\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g}')\hat{X}\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g}'^{-1})=\hat{M}\qquad(2\text{–}22)$$

$$(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})。$$

因而有

$$\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})M=\sum_{\boldsymbol{g}'\in\boldsymbol{G}}\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g}')\hat{X}\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g}'^{-1})$$

$$=\sum_{\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}}\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}')\hat{X}\hat{G}^{(p)}((\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}')^{-1})\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})$$

$$=M\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\quad(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G})。$$

由定理 3，当 $\{\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\}$ 不等价时，$\hat{M}$ 一定是零矩阵，由 $\hat{M}=0$，导致

$$M_{\mu'\mu}=\sum_{\alpha\beta}\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\alpha}X_{\alpha\beta}G^{(p)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\beta\mu}=0 \quad (\text{任意 } \mu',\ \mu),$$

因为 $\hat{X}$ 矩阵是任意的，所以可选 $\hat{X}$ 矩阵，使它所有元素 $X_{\alpha\beta}=0$，而只有 $X_{\nu'\nu}=1$，这样上式就化为

$$\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}G^{(p)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\nu\mu}=0。 \tag{2-23}$$

由 $\{\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\}$ 的幺正性，立即得

$$\sum_{g\in G}\overline{G^{(p)}(\boldsymbol{g})_{\mu\nu}}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}=0。 \tag{2-24}$$

(2-24) 式就是 (2-20) 式在 $p\neq q$，即 $\{\hat{G}^{(p)}(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\hat{G}^{(q)}(\boldsymbol{g})\}$ 不等价时的特殊情况。余下我们要证 $p=q$ 时的 (2-20) 式。这时由 (2-22) 及定理 2 知道，$\hat{M}$ 一定是常数矩阵。即 $\hat{M}=C\hat{I}$，这时

$$M_{\mu'\mu}=\sum_{\alpha\beta}\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\alpha}X_{\alpha\beta}G^{(q)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\beta\mu}=C\delta_{\mu\mu'}。 \tag{2-25}$$

常数 C 的取值依赖于矩阵 $\hat{X}$ 的选取，现在仍旧选 $X_{\alpha\beta}=0$，除一个元素 $X_{\nu'\nu}=1$，这时(2-25)式化为

$$\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}G^{(q)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\nu\mu}=C\delta_{\mu\mu'}。 \tag{2-26}$$

令(2-26)中 $\mu'=\mu$，对 μ 从 1 到 l_q 求和，l_q 是表示 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(q)}$ 的维数，结果

$$\begin{aligned}Cl_q&=\sum_{\substack{g\in G\\ \mu}}G^{(q)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\nu\mu}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu\nu'}=\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{e})_{\nu\nu'}\\&=\sum_{g\in G}\delta_{\nu\nu'}=|\boldsymbol{G}|\delta_{\nu\nu'}\\\Rightarrow C&=\frac{|\boldsymbol{G}|}{l_q}\delta_{\nu\nu'}。\end{aligned} \tag{2-27}$$

代入(2-26)式，即得

$$\begin{aligned}&\sum_{g\in G}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}G^{(q)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{\nu\mu}=\frac{|\boldsymbol{G}|}{l_q}\delta_{\nu\nu'}\delta_{\mu\mu'}\\\Rightarrow&\sum_{g\in G}\overline{G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu\nu}}G^{(q)}(\boldsymbol{g})_{\mu'\nu'}=\frac{|\boldsymbol{G}|}{l_q}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}。\end{aligned} \tag{2-28}$$

合并(2-24)和(2-28)，即得(2-20)式的证明。

根据定理 4，如果我们作一个映照 $f: G \to V_g$，使 $f(g_i)=e_i \in V_g$，V_g 是 $|G|$ 维线性向量空间，$\{e_i\}$ 是 V_g 的标准正交基。设 V_g 中有一组向量 $\{x^{(q;\mu,\nu)}\}$（q 取遍所有不等价不可约表示，$\mu, \nu=1, 2, \cdots l_q$），它们在 e_i 上的坐标分别定义为

$$x_i^{(q;\mu,\nu)}=\sqrt{\frac{l_q}{|G|}}\Gamma^{(q)}(g_i)_{\mu\nu}。\tag{2-29}$$

则(2-20)式可改写成

$$(x^{(q;\mu',\nu')}, x^{(p;\mu,\nu)})=\delta_{pq}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}。\tag{2-30}$$

由(2-30)式知，向量集合 $\{x^{(q;\mu,\nu)}\}$ 是互相正交的，而 $|G|$ 维线性向量空间中最多只能有 $|G|$ 个互相正交的向量，因此我们有

$$l_1^2+l_2^2+\cdots+l_r^2 \leqslant |G|\tag{2-31}$$

式中 r 是 G 的不等价不可约表示的数目，l_i 是第 i 个不可约表示的维数。下一节，我们还可证明(2-31)中不等式成等式，因此有如下定理：

定理 5 有限群 G 的所有不等价不可约表示的维数平方和等于群的阶。即

$$l_1^2+l_2^2+\cdots+l_r^2=|G|。\tag{2-32}$$

我们以前面的 G_6^2 群的三个不等价表示为例，它的二个一维表示显然是不等价和不可约的。分别记为 $\{\hat{\Gamma}^{(1)}(g_i)\}$ 和 $\{\hat{\Gamma}^{(2)}(g_i)\}$。它们是：

$$\hat{\Gamma}^{(1)}(e)=\hat{\Gamma}^{(1)}(a)=\hat{\Gamma}^{(1)}(b)=\hat{\Gamma}^{(1)}(c)$$
$$=\hat{\Gamma}^{(1)}(d)=\hat{\Gamma}^{(1)}(f)=1$$

和

$$\hat{\Gamma}^{(2)}(e)=\hat{\Gamma}^{(2)}(d)=\hat{\Gamma}^{(2)}(f)=1,$$
$$\hat{\Gamma}^{(2)}(a)=\hat{\Gamma}^{(2)}(b)=\hat{\Gamma}^{(2)}(c)=-1,$$

把它们代入(2-20)式显然满足等式。G_6^2 群的第三个不等价表示是 2×2 的表示(见§1.5)。

$$\hat{G}^{(3)}(e)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}^{(3)}(a)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}^{(3)}(b)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}^{(3)}(c)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},\qquad(2\text{-}33)$$

$$\hat{G}^{(3)}(d)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\hat{G}^{(3)}(f)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}。$$

这个表示是不可约的，这一点可这样来分析：如果它是可约的，那末一定可以通过一个相似变换把它们全对角化，即 $\hat{X}\hat{G}^{(3)}(g_i)\hat{X}^{-1}=\hat{\mathscr{D}}_i$，$\hat{\mathscr{D}}_i$ 是对角阵，即 $\hat{G}^{(3)}(g_i)=\hat{X}^{-1}\hat{\mathscr{D}}_i\hat{X}$，

$$\hat{G}^{(3)}(g_i)\hat{G}^{(3)}(g_j)=\hat{X}^{-1}\hat{\mathscr{D}}_i\hat{\mathscr{D}}_j\hat{X}=\hat{X}^{-1}\hat{\mathscr{D}}_j\hat{\mathscr{D}}_i\hat{X}$$
$$=\hat{G}^{(3)}(g_j)\hat{G}^{(3)}(g_i)。$$

这要求 $\{\hat{G}^{(3)}(g)\}$ 的所有矩阵互相对易，但是由直接计算表明，$\hat{G}^{(3)}(a)\hat{G}^{(3)}(b)=\hat{G}^{(3)}(d)$，而

$$\hat{G}^{(3)}(b)\hat{G}^{(3)}(a)=\hat{G}^{(3)}(f)\neq\hat{G}^{(3)}(a)\hat{G}^{(3)}(b),$$

因此表示 $\{\hat{G}^{(3)}(g)\}$ 是不可约的。这个表示按 (2-29) 式的定义，可作成四个 6 维的向量：

$$x^{(3;\mu,\nu)}=G^{(3)}(e)_{\mu\nu}e_e+G^{(3)}(a)_{\mu\nu}e_a+G^{(3)}(b)_{\mu\nu}e_b$$
$$+G^{(3)}(c)_{\mu\nu}e_c+G^{(3)}(d)_{\mu\nu}e_d+G^{(3)}(f)_{\mu\nu}e_f。$$

它们的坐标分别为：

$$x^{(3;1,1)}:\ \left\{1,\ 1,\ -\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\},$$

$$x^{(3;1,2)}:\ \left\{0,\ 0,\ \frac{1}{2}\sqrt{3},\ -\frac{1}{2}\sqrt{3},\ \frac{1}{2}\sqrt{3},\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}\right\},$$

$$x^{(3;2,1)}:\ \left\{0,\ 0,\ \frac{1}{2}\sqrt{3},\ -\frac{1}{2}\sqrt{3},\ -\frac{1}{2}\sqrt{3},\ \frac{1}{2}\sqrt{3}\right\},$$

$$x^{(3;2,2)}:\ \left\{1,\ -1,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\},$$

通过直接验算，这四个向量互相正交，每个长度都是

$$\sqrt{\frac{|G|}{l}}=\sqrt{\frac{6}{2}}=\sqrt{3}。$$

例如：

$$(x^{(3;2,1)},\ x^{(3;2,1)})=0+0+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}=3,$$

$$(x^{(3;1,1)},\ x^{(3;1,2)})=0+0+\left(-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{2}\sqrt{3}+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)$$
$$+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)=0。$$

这四个向量也和前二个一维表示所组成的向量正交。这三个不等价不可约表示的维数平方和正好是群 G_6^2 的阶 6。因此 G_6^2 群只有这三个不等价的不可约表示，即两个一维表示和一个二维表示。

定理 6 群 G 的两个不等价不可约表示的特征标满足如下正交性定理：

$$\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(j)}(g)}\chi^{(j')}(g)=|G|\delta_{jj'}。\tag{2-34}$$

证 由(2-20)式得

$$\sum_{\mu}\sum_{\mu'}\sum_{g\in G}\overline{\hat{G}^{(j)}(g)_{\mu\mu}}\hat{G}^{(j')}(g)_{\mu'\mu'}=\frac{|G|}{|\hat{G}^{(j)}|}\sum_{\mu}\sum_{\mu'}\delta_{\mu\mu'}\delta_{jj'}$$
$$\Rightarrow\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(j)}(g)}\chi^{(j')}(g)=|G|\delta_{jj'}。$$

式中 $\chi^{(j)}(g)=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(j)}(g)$，即为特征标。

由于相似变换并不改变一个表示的特征标，所以两个不等价不可约表示的特征标一定不相同，它们将按 (2-34) 式正交。如果

两个元素 g_i 与 g_j 属于同一类，则存在关系 $g_j=xg_ix^{-1}(x\in G)$，所以

$$\chi^{(j)}(g_j)=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(j)}(g_j)=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(j)}(xg_ix^{-1})$$
$$=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(j)}(x)\hat{G}^{(j)}(g_i)\hat{G}^{(j)}(x^{-1})$$
$$=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(j)}(g_i)=\chi^{(j)}(g_i),$$

也就是说属于同一类的元素，表示的特征标相同，所以我们可以把(2-34)式写成

$$\sum_{r=1}^{k}\frac{C_r}{|G|}\overline{\chi^{(j)}(g_r)}\chi^{(j')}(g_r)=\delta_{jj'}。\qquad(2\text{-}35)$$

式中 C_r 是第 r 类 $[g_r]$ 中的元素个数，k 是群 G 中类的数目。同样可把 $\left\{\sqrt{\frac{C_r}{|G|}}\,\chi^{(j)}(g_r)\right\}$ 看作是 k 维向量空间（类空间）中一个向量在标准正交基下的坐标，此向量记作 $x^{(j)}$，则(2-35)式可改写成

$$(x^{(j)},\ x^{(j')})=\delta_{jj'}。\qquad(2\text{-}36)$$

(2-36)式表明不等价不可约表示的特征标向量 $\{x^{(j)}\}$ 是互相正交的，因此不等价不可约表示的数目 $\leqslant k$，但在§8我们可证明此不等式成等式。所以我们由下面的定理：

定理7 有限群 G 的不等价不可约表示的数目 r 等于群 G 中包含的类数 k。

定理5和7是决定一个有限群 G 的不等价不可约表示数目与维数的重要定理，由它们常可唯一确定不可约表示的数目和维数。

阿贝尔群类的数目正好等于群的阶，所以由定理7可知它有 $|G|$ 个不可约表示，再由定理5可知，每一个不可约表示只能是一维的，才可能满足(2-32)式。所以任何阶阿贝尔群，只能有一维的不可约表示，其数目正好为群的阶。

以 G_6^2 群为例，已知它有6个元素：$|G|=6$，三个类：(e)；(a,b,c)；(d,f)。因此只能有 $1^2+1^2+2^2=6$，所以只能有二个一维不可约表示和一个二维不可约表示，这就是前面我们看到的那些表示。

定理 8 两个等价表示的特征标相同是它们互为等价的充要条件。

证 必要性是显然的，因为两个表示等价，特征标一定相同，这是因为相似变换不改变特征标。

充分性 任何一个可约表示，通过相似变换可以把它方块对角化，并且每一小方块可以做到不能再方块对角化。这时一个表示 $\{\hat{G}(g)\}$ 可以看成是许多不可约表示矩阵的直和：

$$\begin{aligned}\hat{G}(g)=&\hat{G}^{(1)}(g)\oplus\cdots\oplus\hat{G}^{(1)}(g)\oplus\hat{G}^{(2)}(g)\oplus\cdots\\&\oplus\hat{G}^{(2)}(g)\oplus\cdots\oplus\hat{G}^{(r)}(g)\oplus\cdots\oplus\hat{G}^{(r)}(g)\\=&\sum_{j=1}^{r}{}^{\oplus}a_j\hat{G}^{(j)}(g),\quad(\forall g\in G),\end{aligned}\tag{2-37}$$

式中 a_j 是出现第 j 个不可约表示的直和的数目。(2-37)式中，通过行行、列列交换的相似变换，总可把 $\hat{G}^{(j)}(g)$ 排成(2-37)中一定的次序，由(2-37)两边求迹，得

$$\chi(g)=\sum_{j=1}^{r}a_j\chi^{(j)}(g),\quad(\forall g\in G)。\tag{2-38}$$

由特征标正交定理 6，得

$$a_j=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi(g)\overline{\chi^{(j)}(g)}\quad(j=1,2,\cdots,r)\tag{2-39}$$

如果两个表示的特征标相同，则由(2-39)式求得的所有 a_j 都是相同，因此这两个表示通过相似变换可以化成相同的(2-37)式，因此它们等价。

由特征标的分解式(2-38)和正交定理 6，我们可计算得

$$\sum_{g\in G}|\chi(g)|^2=\sum_{g\in G}\sum_j a_j\chi^{(j)}(g)\sum_{j'}a_{j'}\overline{\chi^{(j')}(g)}=|G|\sum_j a_j^2。\tag{2-40}$$

当这个表示是不可约表示时，则有

$$\sum_{g\in G}|\chi(g)|^2=|G|。\tag{2-41}$$

(2-41)式在判别一个表示是否可约时十分有用，如果它的绝对值的平方和正好等于群的阶，则这个表示一定是不可约表示，若大于群的阶，那它一定是可约的。用此判据，可以很容易地判定 G_6^3 的

2×2 表示(2-33)式是不可约的。

有时我们还定义一个表示 $\hat{G}$ 的绕数 $W(\hat{G})$:

$$W(\hat{G})=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}|\mathrm{Tr}\hat{G}(g)|^2。\tag{2-42}$$

则由(2-41)知,绕数 $W(\hat{G})=1$ 是表示 $\hat{G}$ 不可约的充要条件。

§3.3 正 则 表 示

一个群 G 有 $|G|$ 个群元素，如果把这些群元素当作是一个 $|G|$ 维的线性向量空间的基，求在这一组基下负载的群 G 的表示。现在基为 $\{g_1, g_2, \cdots, g_{|G|}\}=\{g_i\}$，由

$$gg_i\in G\Rightarrow gg_i\in\{g_i\}。\tag{3-1}$$

所以 $\{g_i\}$ 相对于群 G 以 (3-1) 的方式作用是不变的。所以可负载一个表示,这个表示称为左正则表示。(3-1)式形式上可写成:

$$\begin{cases} gg_i=_D\sum_{j=1}^{|G|}G^{(c)}(g)_{ji}g_j, \ \forall g\in G; \\ G^{(c)}(g)_{ji}=\begin{cases}1 & gg_i=g_j\\ 0 & gg_i\neq g_j。\end{cases}\end{cases}\tag{3-2}$$

由(3-2)定义,知 $G^{(c)}(g_1g_2)_{ji}=1$，仅当 $g_1g_2g_i=g_j$ 时,而

$$G^{(c)}(g_1)_{jk}G^{(c)}(g_2)_{ki}=1,$$

仅当 $g_2g_i=g_k$，及 $g_1g_k=g_j$ 时。所以若设 $g_2g_i=g_l$，则

$$\sum_{k=1}^{|G|}G^{(c)}(g_1)_{jk}G^{(c)}(g_2)_{ki}=G^{(c)}(g_1)_{jl}G^{(c)}(g_2)_{li}=1,$$

仅当 $g_1g_2g_i=g_j$ 时，

$$\Rightarrow G^{(c)}(g_1g_2)_{ji}=(G^{(c)}(g_1)G^{(c)}(g_2))_{ji}$$

$$\Rightarrow\hat{G}^{(c)}(g_1g_2)=\hat{G}^{(c)}(g_1)\hat{G}^{(c)}(g_2)\quad\forall g_1, g_2\in G。\tag{3-3}$$

这说明了 $\hat{G}^{(c)}$ 确实是 G 的一个表示。这个表示的维数正好是 $|G|$。我们用 g 的右乘 g_i，可同样定义右正则表示，不过这里我们只研究左正则表示,并简单地叫它为正则表示。

现在来研究正则表示的约化问题。这个表示的特征标为

$$\chi^{(\alpha)}(g)=\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(\alpha)}(g)=\sum_{i=1}^{|G|}G^{(\alpha)}(g)_{ii}$$

$$=\begin{cases}|G|, & gg_i=g_i\Rightarrow g=e\\ 0 & g\neq e。\end{cases}\tag{3-4}$$

即除 $\chi^{(\alpha)}(e)=|G|$ 外，所有 $\chi^{(\alpha)}(g)=0$。现在我们按上节 (2-38) 和(2-39)式，分解 $\chi^{(\alpha)}(g)$，有

$$\begin{cases}\chi^{(\alpha)}(g)=\sum_i a_i^{(\alpha)}\chi^{(i)}(g)\\ a_i^{(\alpha)}=\dfrac{1}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\chi^{(\alpha)}(g)\overline{\chi^{(i)}(g)}。\end{cases}\tag{3-5}$$

$\chi^{(i)}(g)$ 为群 G 的第 i 个不可约表示的特征标。把 (3-4) 式代入(3-5)式，得

$$a_i^{(\alpha)}=\frac{1}{|G|}\chi^{(\alpha)}(e)\overline{\chi^{(i)}(e)}=\frac{|G|}{|G|}\overline{\chi^{(i)}(e)}=|\hat{G}^{(i)}|。\tag{3-6}$$

$|\hat{G}^{(i)}|$ 为群 G 的第 i 个不可约表示的维数。(3-6) 式表明正则表示中包含的第 i 个不可约表示的重数正好是此表示的维数。把(3-6)式代入(3-5)式，我们有

$$\chi^{(\alpha)}(g)=\sum_i|\hat{G}^{(i)}|\chi^{(i)}(g)\Rightarrow\chi^{(\alpha)}(e)=\sum_i|\hat{G}^{(i)}|\chi^{(i)}(e)$$

$$\Rightarrow\sum_i|\hat{G}^{(i)}|^2=|G|。\tag{3-7}$$

(3-7) 式表明正则表示中包含的不等价不可约表示的维数的平方和正好等于群 G 的阶 $|G|$。由 (3-6) 式知，G 的任何一个不可约表示，它单位元素的特征标 $\chi^{(i)}(g)$ 一定不等于零(等于它的维数，即 $\geqslant 1$)，所以 $a_i^{(\alpha)}\neq 0$，因此正则表示中一定包含所有群 G 的不可约表示，每一个不可约表示在正则表示中出现的重数正好等于此不可约表示的维数。(3-7)式也就完成了前节定理 5 的证明，即有限群 G 的所有不可约表示的维数平方和等于群 G 的阶。

§3.4 基础表示

上节我们给出了 G 的一个重要表示——正则表示，其所以重

要是因为 G 的一切不可约表示都包括在这个表示中。负载这个表示的基是群元素本身。本节我们来讨论另一个重要表示——基础表示，也就是讨论由子群 $H(\subset G)$ 的旁集作为基所负载的表示。设 G 按 H 进行左旁集分解为

$$G=\sum_{i=1}^{n}{}^{\oplus} g_iH \quad (\text{令 } g_1=e,\ n=|G|/|H|)。 \tag{4-1}$$

现在我们把这些旁集全体 $\{g_iH\}$ 作为某一线性向量空间的基，由于

$$gg_iH\in G\Rightarrow gg_iH=g_jH \quad (\forall g\in G)。 \tag{4-2}$$

所以由旁集全体张成的线性向量空间对群 G 是不变的，由 (4-2) 知一个旁集（即其中一个基）经群元素 g 作用后变为另一个旁集（即另一个基）。因此由这些旁集 $\{g_iH\}$ 负载了群 G 的一个表示，此表示称为基础表示。(4-2)式可写成

$$gg_iH=\sum_{l}^{n} G^{(d)}(g)_{li}g_lH \quad \left(i=1,\ 2,\ \cdots,\ \frac{|G|}{|H|}\right), \tag{4-3}$$

$$G^{(d)}(g)_{li}=\begin{cases}1 & l=j,\ gg_i\in g_jH\Rightarrow gg_i=g_jh_i(g)\\ 0 & l\neq j。\end{cases} \tag{4-4}$$

(4-4)式中，已经记满足 $gg_i=g_jh$ 的元素 $h(\in H)$ 为 $h_i(g)$，它决定于 g 及 g_i 的选定。因旁集的代表元素一开始假定已选定，所以一经确定了 g 和 g_i，$h_i(g)$ 由乘法规则可唯一地确定。按表示的定义，由(4-3)即知，矩阵全体 $\{\hat{G}^{(d)}(g)\}$ 即为群 G 的基础表示。显然当 $H=e$ 时，基础表示 $\hat{G}^{(d)}$ 就变为正则表示 $\hat{G}^{(0)}$。由 (4-4) 式可知

$$h_i(g)=g_j^{-1}gg_i\in H。 \tag{4-5}$$

下面给出基础表示的一些性质，首先有：

$$\hat{G}^{(d)}(e)=\hat{I},\ h_i(e)=e。 \tag{4-6}$$

当 H 是 G 的不变子群时，即 $H\prec G$ 时，

$$\hat{G}^{(d)}(H)=\hat{I},\ \hat{G}^{(d)}(g)_{ii}=0 \quad (g\notin H)。 \tag{4-7}$$

(4-6)的证明是容易的，当 $g=e$ 时，由 $eg_iH=g_iH(\forall g_iH\in\{g_iH\})$ 得 $\hat{G}^{(d)}(e)=\hat{I}$ 和 $eg_i=g_ie\Rightarrow h_i(e)=e$。(4-7) 式的证明可由 H

的不变性：$g_iHg_i^{-1}=H(\forall g_i\in G)$，可知，当 $g\in H=g_iHg_i^{-1}(\forall g_i\in G)$ 时，有 $gg_i\in g_iH$ 得

$$G^{(d)}(g)_{li}=\begin{cases}1 & l=i\\ 0 & l\neq i,\end{cases}\quad \text{当 } g\in H,\Rightarrow \hat{G}^{(d)}(H)=\hat{I}。\tag{4-8}$$

当 $g\notin H$，$\Rightarrow gg_i\notin g_iH(\forall g_i\in G)\Rightarrow \hat{G}^{(d)}(g)_{ii}=0$，所以 (4-7) 得证。

作为基础表示的一个例子，讨论 $G=G_6^2$，子群 $H=\{e,d,f\}$，由§2.5知 H 是 G_6^2 的不变子群。G_6^2 的旁集分解为

$$G_6^2=eH\oplus aH。$$

当 $g\in H$ 时，即 $g=e,d,f$ 时，基础表示 $\hat{G}^{(d)}(g)=\hat{I}$。当 $g=a,b,c$ 时，由 $ae,be,ce\in aH$，及 $aa=e\in H$，$ba=f\in H$，$ca=d\in H$，结果得到 $\hat{G}^{(d)}(g)=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}(g=a,b,c)$ 和 $\hat{G}^{(d)}(H)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$。

当 H 是 G 的不变子群，并若其旁集的代表全体 $S=\{g_i\}$ 也形成 G 的一个子群时（如 C_{3v} 例子中 $\{e,\sigma_{v_1}\}$），则由于 $g_ig_j=g_ke(g_i,g_j,g_k\in S)\Rightarrow h_j(g_i)=e$，所以有

$$h_j(g)=e,\ \forall g\in S。\tag{4-9}$$

当 S 也是不变子群时，$G=S\times H$。由于此时 S 中元素和 H 中元素互相对易，因此我们立即可得

$$h_s(h)=h,\ \forall h\in H\quad 及\quad \forall g_s\in S。\tag{4-10}$$

§3.5 特征标表

在讨论特征标表的构造以前，我们先给定理7以严格的证明，在证明过程中，将会对特征标表的正交性有进一步的了解。

由(3-5)～(3-6)式知，正则表示的特征标

$$\chi^{(c)}(g)=\sum_{i=1}^{r}\chi^{(i)}(g_i)\chi^{(i)}(g),\ (\forall g\in G)。\tag{5-1}$$

式中我们令 $g_1=e$，所以 $\chi^{(i)}(g_1)=l_i$（不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 的维数），此外设 r 是正则表示中所包含的 G 的不等价不可约表示的数目。现在我们设群 G 分成 k 个类：$[g_1]=e$，$[g_2]$，$[g_3]$，$\cdots[g_k]$。由(5-1)和(3-4)式知

$$\sum_{i=1}^{r}\chi^{(i)}(g_1)\chi^{(i)}(g_l)=0 \quad (l\neq 1)。 \tag{5-2}$$

在一个群 G 中，若$\{g_\alpha, g_\beta, \cdots, g_\gamma\}$成一类$[g_\alpha]$，则$\{g_\alpha^{-1}, g_\beta^{-1}, \cdots, g_\gamma^{-1}\}$ 也成一类 $[g_\alpha^{-1}]$，因为由

$$g_\alpha=xg_\beta x^{-1}(x\in G)\Rightarrow g_\alpha^{-1}=xg_\beta^{-1}x^{-1}。$$

现把(5-2)式改写成

$$\sum_{i=1}^{r}\chi^{(i)}(g_1)\chi^{(i)}(g_i^{-1})=0 \quad (g_i^{-1}\neq e\Rightarrow g_i\neq e)$$

$$\Rightarrow\sum_{i=1}^{r}\chi^{(i)}(g_1)\overline{\chi^{(i)}(g_i)}=|G|\delta_{1i}。 \tag{5-3}$$

还可以进一步证明存在如下的正交性关系

$$\sum_{i=1}^{r}\chi^{(i)}(g_l)\overline{\chi^{(i)}(g_m)}=\frac{|G|}{C_l}\delta_{lm}。 \tag{5-4}$$

式中 C_l 为 $[g_l]$ 类中元素数。由 (5-4) 式，可引进一个 r 维线性向量空间 V_r，令$\{e_1, e_2, \cdots, e_r\}$是一套标准正交基：$(e_i, e_j)=\delta_{ij}$。令向量 $x^{(l)}=\sqrt{\frac{C_l}{|G|}}\sum_{i=1}^{r}\chi^{(l)}(g_i)e_i$，则(5-4)式可改写成：

$$(x^{(l)}, x^{(m)})=\delta_{lm}\Rightarrow k\leqslant r \tag{5-5}$$

结合上节定理 6，有 $k\geqslant r$，即得定理 7。因此剩下的我们只要证明(5-4)式。

今设 $\{\hat{G}^{(i)}(g)\}$ 是 G 的一个不可约幺正表示。我们定义类矩阵：

$$\hat{\mathscr{D}}_i^{(i)}=\sum_{g\in[g_i]}\hat{G}^{(i)}(g)。 \tag{5-6}$$

则显然有

$$\hat{G}^{(i)}(g')\hat{\mathscr{D}}_i^{(i)}\hat{G}^{(i)}(g'^{-1})=\sum_{g\in[g_i]}\hat{G}^{(i)}(g'gg'^{-1})$$

$$=\sum_{g\in[g_i]}\hat{G}^{(i)}(g)=\hat{\mathscr{D}}_i^{(i)} \quad (\forall g'\in G)。 \tag{5-7}$$

由 Schur 引理立即导致 $\hat{\mathscr{D}}_i^{(\phi)}$ 是一个常数矩阵，记为

$$\hat{\mathscr{D}}_i^{(\phi)}=\lambda_i^{(\phi)}\hat{I}。 \tag{5-8}$$

现在有两个类矩阵相乘：$\hat{\mathscr{D}}_l^{(\phi)}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)}$，因为

$$\hat{G}^{(\phi)}(g')\hat{\mathscr{D}}_l^{(\phi)}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)}\hat{G}^{(\phi)}(g'^{-1})=\hat{\mathscr{D}}_{(\phi)}^{l}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)},\ \forall g'\in G。$$

所以它必须是一些类矩阵的线性组合：

$$\hat{\mathscr{D}}_l^{(\phi)}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)}=\sum_p C_{lm}^p\hat{\mathscr{D}}_p^{(\phi)}。 \tag{5-9}$$

把(5-8)式代入(5-9)式得

$$\lambda_l^{(\phi)}\lambda_m^{(\phi)}=\sum_p C_{lm}^p\lambda_p^{(\phi)}。 \tag{5-10}$$

由(5-8)两边取 Tr，得

$$C_l\chi^{(\phi)}(g_l)=l_i\lambda_i^{(\phi)}=\chi^{(\phi)}(g_1)\lambda_i^{(\phi)}$$

$$\Rightarrow\lambda_i^{(\phi)}=\frac{C_l\chi^{(\phi)}(g_l)}{\chi^{(\phi)}(g_1)}。 \tag{5-11}$$

把(5-11)式代入(5-10)式，并用(5-2)式，得

$$\chi^{(\phi)}(g_l)\chi^{(\phi)}(g_m)=\frac{1}{C_lC_m}\sum_p C_{lm}^pC_p\chi^{(\phi)}(g_1)\chi^{(\phi)}(g_p) \tag{5-12}$$

$$\Rightarrow\sum_{i=1}^{r}\chi^{(\phi)}(g_l)\chi^{(\phi)}(g_m)=\frac{1}{C_lC_m}\sum_p C_{lm}^pC_p\sum_i\chi^{(\phi)}(g_i)\chi^{(\phi)}(g_p)$$

$$\Rightarrow\sum_{i=1}^{r}\chi^{(\phi)}(g_l)\chi^{(\phi)}(g_m)=\frac{C_1}{C_lC_m}C_{lm}^1 1=\frac{C_{lm}^1}{C_lC_m}1。 \tag{5-13}$$

现在来分析 C_{lm}^1 的值，由于 $[g_l]$ 类中元素的逆元素全部被包含在 $[g_l^{-1}]$ 类中，反之亦然，因此要使 $\hat{\mathscr{D}}_l^{(\phi)}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)}$ 中包含有 $\hat{\mathscr{D}}_1^{(\phi)}$ 的类矩阵，必须 $[g_m]=[g_l^{-1}]$，因为

$$\hat{\mathscr{D}}_l^{(\phi)}\hat{\mathscr{D}}_m^{(\phi)}=\sum_{g\in[g_l]}\sum_{g'\in[g_m]}\hat{G}^{(\phi)}(gg'), \tag{5-14}$$

当 $[g_m]=[g_l^{-1}]$ 时，(5-14)式右边求和中将有 C_l 个 $\hat{G}^{(\phi)}(e)$，因此

$$C_{lm}^1=\begin{cases}C_l & [g_m]=[g_l^{-1}]\\ 0 & [g_m]\neq[g_l^{-1}]。\end{cases} \tag{5-15}$$

用指标 l^{-1} 代表 $[g_l^{-1}]$ 类，则 $C_{lm}^1=C_l\delta_{ml^{-1}}$。代入(5-13)得

$$\sum_{i=1}^{r}\chi^{(\phi)}(g_l)\chi^{(\phi)}(g_m)=\frac{|G|}{C_m}\delta_{ml^{-1}}$$

$$\Rightarrow\sum_{i=1}^{r}\chi^{(\phi)}(g_l)\chi^{(\phi)}(g_m^{-1})=\frac{|G|}{C_m}\delta_{ml}。 \tag{5-16}$$

表 3-1

G_6^2	e	$3a$	$2d$
A_1	1	1	1
A_2	1	α	β
E	2	γ	δ

表 3-2

G_6^2	e	$3a$	$2d$
A_1	1	1	1
A_2	1	−1	1
E	2	0	−1

由 $\chi^{(i)}(g_m^{-1})=\overline{\chi^{(i)}(g_m)}$ 代入上式，即得(5-4)式的证明。

现在把一个群的所有不等价不可约表示排列成一个特征标表，以前面的 G_6^2 群为例，来说明特征标表的排法和性质。在表中的第一排填上不同类的代表元素，并标记出每一类的元素数。如 G_6^2 群有三类：e；(d, f)；(a, b, c)。第1列写上 G_6^2 的三个不等价不可约表示的记号，如表中的 A_1，A_2 代表 G_6^2 的两个不等价一维表示，E 代表 G_6^2 的第三个不可约的二维表示。规定右边的9个方块分别填上特征标，A_1 表示代表 G_6^2 的恒等表示，因此它的特征标是(1, 1, 1)。另外数字表中的左边第一列分别代表各不可约表示中与单位元素 e 对应的特征标，它就是各不可约表示的维数，所以是(1, 1, 2)。然后在表1的其他方块中填上$(\alpha\beta\gamma\delta)$。记 A_2 表示的特征标是 $(1, \alpha, \beta)$，E 表示的特征标为 $(2, \gamma, \delta)$。我们称正交性关系

$$\sum_{g\in G}\chi^{(i)}(g)\overline{\chi^{(j)}(g)}=|G|\delta_{ij} \tag{5-17}$$

为特征标表的按行正交性关系。而把正交性关系(5-16)称为按列正交性关系。由(5-16)式与(5-17)式可以决定特征标表3-1中的 $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$。由(5-17)式，$A_1$ 表示与 A_2 表示的特征标正交可得

$$1+3\alpha+2\beta=0;$$

归一条件：

$$1^2+3|\alpha|^2+2|\beta|^2=6。$$

联列上面两式，可唯一地解得 $\alpha=-1$，$\beta=1$。再由 $3a$ 列和 $2d$ 列的归一条件(5-16)式，得 $\gamma=0$，$|\delta|^2=1$，由 E 行与 A_1 行或 A_2 行正交，唯一确定 $\delta=-1$。结果得唯一的 G_6^2 的特征标表。因此由

群 G_6^2 的乘法表，利用行行、列列的正交归一条件 (5–16) 式和 (5–17)式，唯一地确定了 G_6^2 的特征标表。用类同的方法，还可以建立一些有限群的特征标表。这个方法虽很直观简单，但对一些较复杂的有限群，往往不能有效地把特征标表建造出来，为对如何建造一个特征标表有一个较深的了解，下面再介绍两种其他的方法。

方法之一：由公式(2.8–7)式和(2.9–12)式得

$$\sum_i l_i^2 = |G|, \tag{5–18}$$

$$C_l C_m \chi^{(i)}(g_l)\chi^{(i)}(g_m) = \chi^{(i)}(g_1)\sum_p C_{lm}^p C_p \chi^{(i)}(g_p), \tag{5–19}$$

由群的乘法表，可以知道类的元素数 C_l、C_m 以及类相乘的结构常数 C_{lm}^p。若由群 G 的阶 $|G|$ 和类数，通过方程(5–18)可以唯一决定不可约表示的维数，那末这时(5–19)中的 $\chi^{(i)}(g_i) = l_i$ 是已知的，未知的是各不可约表示的其他元素的特征标，通过联列求解方程(5–19)就可以求出各不可约表示的特征标来。由于(5–19)式是关于特征标的二次方程组，因此可能出现伪根，这些不满足不可约表示判据

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}|\chi^{(i)}(g)|^2 = 1$$

的伪根在最后应全部除去。现在再以 G_6^2 群作为例子，利用公式(5–18)和(5–19)来建造它的特征标表。

由 $1^2+1^2+2^2=6$ 知道 G_6^2 有三个不可约表示，维数分别为 (1, 1, 2)。G_6^2 的类共有 (e)，(a, b, c)，(d, f) 这三类。现在设 $\{\hat{G}^{(i)}(g)\}(g\in G_6^2)$ 是 G_6^2 的第 i 个不可约表示矩阵，按(5–6)式可定义类矩阵

$$\mathscr{D}_l^{(i)} = \sum_{g\in[g_l]}\hat{G}^{(i)}(g)。$$

则我们有

$$\mathscr{D}_1^{(i)} = \hat{G}^{(i)}(e),$$

$$\mathscr{D}_2^{(i)} = \hat{G}^{(i)}(d) + \hat{G}^{(i)}(f),$$

$$\mathscr{D}_3^{(i)} = \hat{G}^{(i)}(a) + \hat{G}^{(i)}(b) + \hat{G}^{(i)}(c)。$$

由 G_6^2 的乘法表及 $\hat{G}^{(i)}$ 的同态性质，可建立类矩阵 $\mathscr{D}_l^{(i)}$ 之间的乘

法规则：

$$\mathscr{D}_1^{(\phi)}\mathscr{D}_2^{(\phi)}=\mathscr{D}_2^{(\phi)}\Rightarrow C_{12}^2=1,\quad \text{其余为零。} \tag{5-20}$$

$$\mathscr{D}_1^{(\phi)}\mathscr{D}_3^{(\phi)}=\mathscr{D}_3^{(\phi)}\Rightarrow C_{13}^3=1,\quad \text{其余为零。} \tag{5-21}$$

$$\mathscr{D}_2^{(\phi)}\mathscr{D}_2^{(\phi)}=2\mathscr{D}_1^{(\phi)}\oplus\mathscr{D}_2^{(\phi)},$$

$$\Rightarrow C_{22}^1=2,\ C_{22}^2=1,\ \text{其余为零。} \tag{5-22}$$

$$\mathscr{D}_2^{(\phi)}\mathscr{D}_3^{(\phi)}=2\mathscr{D}_3^{(\phi)}\Rightarrow C_{23}^3=2,\quad \text{其余为零。} \tag{5-23}$$

$$\mathscr{D}_3^{(\phi)}\mathscr{D}_3^{(\phi)}=3\mathscr{D}_1^{(\phi)}+3\mathscr{D}_2^{(\phi)}$$

$$\Rightarrow C_{33}^1=3,\ C_{33}^2=3,\ \text{其余为零。} \tag{5-24}$$

记第 l 类元素的特征标为 $\chi_l^{(\phi)}$，$l=1$ 代表类 (e)，$l=2$ 代表类 (d, f)，$l=3$ 代表类 (a, b, c)，则由 (5-19) 式得：

$l=m=2$:

$$2^2[\chi_2^{(\phi)}]^2=\chi_1^{(\phi)}\sum_p C_{22}^p\chi_p^{(\phi)}=\chi_1^{(\phi)}(2\chi_1^{(\phi)}+2\chi_2^{(\phi)})$$

$$\Rightarrow \chi_2^{(\phi)}=\begin{cases}\chi_1^{(\phi)} & \text{或}\\ -\dfrac{1}{2}\chi_1^{(\phi)}。\end{cases} \tag{5-25}$$

$l=m=3$:

$$3^2[\chi_3^{(\phi)}]^2=\chi_1^{(\phi)}\sum_p C_{33}^p C_p\chi_p^{(\phi)}=\chi_1^{(\phi)}(3\chi_1^{(\phi)}+6\chi_2^{(\phi)})。 \tag{5-26}$$

$l=2,\ m=3$:

$$2\cdot 3\chi_2^{(\phi)}\chi_3^{(\phi)}=\chi_1^{(\phi)}\sum_p C_{23}^p C_p\chi_p^{(\phi)}=6\chi_1^{(\phi)}\chi_3^{(\phi)},$$

$$\Rightarrow \chi_3^{(\phi)}=0\quad \text{或}\quad \chi_2^{(\phi)}=\chi_1^{(\phi)}。 \tag{5-27}$$

$\chi_1^{(\phi)}$ 是等于不可约表示的维数。

对于一维表示，$\chi_1^{(\phi)}=1$，由于一维表示的矩阵(即特征标)一定不为零，所以不可能有 $\chi_3^{(\phi)}=0$，因此由(5-27)式得

$$\chi_2^{(\phi)}=\chi_1^{(\phi)}=1。$$

由(5-26)式，得

$$[\chi_3^{(\phi)}]^2=1\Rightarrow \chi_3^{(\phi)}=\pm 1。$$

结果得到两个一维表示：$(1, 1, \pm 1)$。

对于二维表示，$\chi_1^{(\phi)}=2$，由结果 (5-27)，若取 $\chi_2^{(\phi)}=2$，则由 (5-26) 式得 $[\chi_3^{(\phi)}]^2=4$，$\chi_3^{(\phi)}=\pm 2$，但由不可约表示的特征标必须

满足$\sum_{g\in G}|\chi^{(3)}(g)|^2=|G|$，知此解是伪根，所以只能$\chi_3^{(3)}=0$，由(5-26)得$\chi_2^{(3)}=-1$，结果特征标为(2，−1，0)，它满足不可约表示的判据。所以得到了G_6^2的全部不可约表示的特征标，它与前面用另外方法得到的完全相同。

方法之二：由方程(5-19)和不可约表示的判据

$$\frac{1}{|G|}\sum_{l=1}^{r}C_l|\chi_l|^2=1,\ (r\text{为类数})。\tag{5-28}$$

可以唯一地解得所有不可约表示的特征标和维数。现在引进r个变量z_l，并记

$$\begin{cases}\psi_l=C_l\chi_l\\ \eta=\dfrac{1}{\chi_1}\sum\limits_{l=1}^{r}\psi_l z_l\equiv\dfrac{1}{n}\sum\limits_{l=1}^{r}\psi_l z_l\\ L_{lm}=\sum\limits_{k=1}^{r}C_{kl}^{m}z_k。\end{cases}\tag{5-29}$$

式中$n(=\chi_1)$是此不可约表示的维数。用z_l乘(5-19)式两式，对l求和，用(5-29)式记号，结果可得

$$\sum_{p=1}^{r}L_{mp}\psi_p=\eta\psi_m。\tag{5-30}$$

写成矩阵方程为

$$\hat{L}\hat{\psi}=\eta\hat{\psi}\Rightarrow(\hat{L}-\eta)\hat{\psi}=0。\tag{5-31}$$

由

$$\det(\hat{L}-\eta\hat{I})=0$$

可得r个特征值$(\eta_1,\ \eta_2,\ \cdots,\ \eta_r)$，对应特征向量为$\psi^{(1)}$，$\psi^{(2)}$，$\psi^{(3)}$，$\cdots$，$\psi^{(r)}$。由(5-28)式$\eta$的定义可知道，这$r$个$\eta_i$可写成

$$\eta_i=\frac{1}{n_i}\sum_{l=1}^{r}\psi_l^{(i)}z_l=\frac{1}{n_i}\sum_{l=1}^{r}C_l\chi_l^{(i)}z_l,\ (n_i=\chi_1^{(i)})。\tag{5-32}$$

所以方程(5-31)可因式分解成：

$$\left(\eta-\frac{1}{n_1}\sum_{l=1}^{r}C_l\chi_l^{(1)}z_l\right)\left(\eta-\frac{1}{n_2}\sum_{l=1}^{r}C_l\chi_l^{(2)}z_l\right)\cdots\left(\eta-\frac{1}{n_r}\sum_{l=1}^{r}C_l\chi_l^{(r)}z_l\right)=0。\tag{5-33}$$

若我们能把特征方程$\det(\hat{L}-\eta\hat{I})=0$因式分解成上面的形式，那末由$z_l$的系数($C_l$由乘法表知道)可以立即得到每一个不可约表

示的各类元素的值 $\chi_i^{(i)}/n_i$。如果进一步知道 n_i，就可求得 $\{\chi_i^{(i)}\}$。n_i 的计算可由方程(5-28)得：

$$1=\frac{|\chi_1^{(i)}|^2}{|G|}\sum_{l=1}^{r}C_l\left|\frac{\chi_l^{(i)}}{\chi_1^{(i)}}\right|^2=\frac{n_i^2}{|G|}\sum_{l=1}^{r}C_l\left|\frac{\chi_l^{(i)}}{n_i}\right|^2, \quad (5\text{-}34)$$

由上求得了 $\chi_i^{(i)}/n_i$ 后，就可求得

$$n_i=|G|^{\frac{1}{2}}\left\{\sum_{l=1}^{r}C_l\left|\frac{\chi_l^{(i)}}{n_i}\right|^2\right\}^{-\frac{1}{2}}。 \quad (5\text{-}35)$$

因为维数 n_i 一定是正的，故在开方时应取正根。由此我们同时求得了维数和不可约表示的特征标。

用此种方法求特征标与维数是完全的，也一定可以得到唯一解，但具体做的时候却比较复杂，主要的困难在于把 $\det(\hat{L}-\eta\hat{I})=0$ 因式分解。因此在建造大多数有限群的特征标时，还是先采用前面较简单的方法，除非那些方法碰到障碍，我们再用此法。现在仍以 G_6^2 群为例用此法求特征标表。

G_6^2 群的 C_{lm}^p 已知是：$C_{1m}^p=\delta_{mp}(m,\ p=1,\ 2,\ 3)$；$C_{22}^1=2$；$C_{22}^2=1$；$C_{23}^3=2$；$C_{33}^1=3$；$C_{33}^2=3$；其余所有 C_{lm}^p 均为零。因此代入(5-29)式，可得矩阵 $\hat{L}$ 如下

$$\hat{L}=\begin{pmatrix} z_1 & z_2 & z_3 \\ 2z_2 & z_1+z_2 & 2z_3 \\ 3z_3 & 3z_3 & 2z_2+z_1 \end{pmatrix}。$$

由 $\det(\hat{L}-\eta\hat{I})=0$ 导致

$$[\eta-(z_1+2z_2+3z_3)][\eta-(z_1+2z_2-3z_3)][\eta-(z_1-z_2)]=0$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\eta_1=z_1+2z_2+3z_3\\ \eta_2=z_1+2z_2-3z_3\\ \eta_3=z_1-z_2。\end{cases} \quad (5\text{-}36)$$

利用(5-32)式，得：

$$\chi_i^{(1)}/n_1:\ (1,1,1);\ \chi_i^{(2)}/n_2:\ (1,1,-1);\ \chi_i^{(3)}/n_3:\ \left(1,-\frac{1}{2},0\right)。 \quad (5\text{-}37)$$

把(5-37)代入(5-35)，得 $n_1=1$，$n_2=1$，$n_3=2$。再代入(5-37)得：

$n_1=1$ 时 $\chi_i^{(1)}$: (1, 1, 1); $n_2=1$ 时 $\chi_i^{(2)}$: (1, 1, −1);

$n_3=2$ 时 $\chi_i^{(3)}$: (2, −1, 0)。

至此完整地导得了所有 G_6^2 群的不等价不可约表示的特征标。

§3.6 直积群的不可约表示及内直积群表示的约化

(一)直积群的不可约表示

设有两个群 G_1 和 G_2，阶分别为 $|G_1|$ 和 $|G_2|$，作直积群 $G=G_1\times G_2$，按定义它的元素集合为

$$G=G_1\times G_2=_D\{(x, y): x\in G_1, y\in G_2\}。 \tag{6-1}$$

记 $g=(x, y)$。设 $\{\hat{G}_1^{(i)}(x)\}$ 和 $\{\hat{G}_2^{(j)}(y)\}$ 分别是群 G_1 和 G_2 的不可约表示，维数分别为 $l_i^{(1)}$ 和 $l_j^{(2)}$。现在作矩阵之直积：

$$\hat{G}^{(i,j)}(g)=\hat{G}^{(i,j)}((x, y))=_D\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_2^{(j)}(y),\quad x\in G_1,\ y\in G_2。 \tag{6-2}$$

则由

$$\begin{aligned}\hat{G}^{(i,j)}(g_1g_2)&=\hat{G}^{(i,j)}((x_1x_2, y_1y_2))=\hat{G}_1^{(i)}(x_1x_2)\times\hat{G}_2^{(j)}(y_1y_2)\\&=(\hat{G}_1^{(i)}(x_1)\hat{G}_1^{(i)}(x_2))\times(\hat{G}_2^{(j)}(y_1)\hat{G}_2^{(j)}(y_2))\\&=(\hat{G}_1^{(i)}(x_1)\times\hat{G}_2^{(j)}(y_1))(\hat{G}_1^{(i)}(x_2)\times\hat{G}_2^{(j)}(y_2))\\&=\hat{G}^{(i,j)}(g_1)\hat{G}^{(i,j)}(g_2)。\end{aligned} \tag{6-3}$$

可得 $\{\hat{G}^{(i,j)}(g)\}$ 是群 G 的一个表示。现进一步证明它是 G 的一个不可约表示。设一矩阵 $\hat{M}$，它满足

$$\hat{M}\hat{G}^{(i,j)}(g)=\hat{G}^{(i,j)}(g)\hat{M},\ \forall g\in G。 \tag{6-4}$$

令 $\hat{M}=\hat{M}_1\times\hat{M}_2$，$\hat{M}_1$ 和 $\hat{M}_2$ 分别是 $l_i^{(1)}\times l_i^{(1)}$ 和 $l_j^{(2)}\times l_j^{(2)}$ 的矩阵。代入(6-4)式有

$$\begin{aligned}&(\hat{M}_1\times\hat{M}_2)(\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_2^{(j)}(y))\\&=(\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_2^{(j)}(y))(\hat{M}_1\times\hat{M}_2),\ (\forall x\in G_1,\ \forall y\in G_2)\\&\Rightarrow(\hat{M}_1\hat{G}_1^{(i)}(x))\times(\hat{M}_2\hat{G}_2^{(j)}(y))\\&=(\hat{G}_1^{(i)}(x)\hat{M}_1)\times(\hat{G}_2^{(j)}(y)\hat{M}_2),\ (\forall x\in G,\ \forall y\in G_2),\end{aligned} \tag{6-5}$$

当 $g=(x, e)$ 时，上式也成立，这时 $\hat{G}_2^{(j)}(e)=\hat{I}_j(l_j^{(2)}\times l_j^{(2)}$ 的单位

矩阵)代入上式得

$$(\hat{M}_1\hat{G}_1^{(i)}(\boldsymbol{x}))\times(\hat{M}_2\hat{I}_j)=(\hat{G}^{(i)}(\boldsymbol{x})\hat{M}_1)\times(\hat{I}_j\hat{M}_2)\quad(\forall\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{G}_1)$$

$$\xrightarrow{(\hat{M}_2\neq 0)}\hat{M}_1\hat{G}_1^{(i)}(x)=\hat{G}_1^{(i)}(x)\hat{M}_1\quad(\forall\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{G}_1)$$

$$\xrightarrow{\text{Schur 引理}}\hat{M}_1=C_1\hat{I}_i\quad(\hat{I}_i\text{为}l_i\times l_i\text{之单位阵})。\tag{6-6}$$

当 $\boldsymbol{g}=(\boldsymbol{e},\boldsymbol{y})$，(6-5)式也成立，结果由 $\hat{G}_1^{(i)}(\boldsymbol{e})=\hat{I}_i$，代入(6-5)式得

$$\hat{M}_2\hat{G}_2^{(j)}(\boldsymbol{y})=\hat{G}_2^{(j)}(\boldsymbol{y})\hat{M}_2\quad(\forall\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{G}_2)$$

$$\Rightarrow\hat{M}_2=C_2\hat{I}_j。\tag{6-7}$$

合并 (6-8) 和 (6-9) 式得 $\hat{M}=C_1C_2\hat{I}_i\times\hat{I}_j=C\hat{I}(l_i^{(1)}\times l_j^{(2)}$ 维的常数矩阵)。由§2定理2之逆理，可知 $\{\hat{G}^{(i,j)}(\boldsymbol{g})\}$ 是群 $\boldsymbol{G}$ 的一个不可约表示，维数为 $l_i^{(1)}\times l_j^{(2)}$。设群 $\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$ 分别总共有 r_1 和 r_2 个不等价不可约表示，i 取遍$(1, 2, \cdots r_1)$，j 取遍$(1, 2, \cdots r_2)$，则构成 $\boldsymbol{G}$ 的 $r_1\times r_2$ 个不等价的不可约表示。

剩下的我们来进一步证明：群 $\boldsymbol{G}$ 的所有不等价不可约表示都包含在 $\{\hat{G}^{(i,j)}(\boldsymbol{g})\}(i=1, 2, \cdots\cdots r_1, j=1, 2, \cdots r_2)$ 之中。要证明这一点，可用§2定理5。我们计算这些不可约表示的维数平方和，它为

$$\sum_{i=1}^{r_1}[(l_i^{(1)}\times l_1^{(2)})^2+(l_i^{(1)}\times l_2^{(2)})+\cdots+(l_i^{(1)}\times l_j^{(2)})^2$$

$$+\cdots+(l_i^{(1)}\times l_{r_2}^{(2)})^2]$$

$$=\sum_{i=1}^{r_1}(l_i^{(1)})^2\sum_{j=1}^{r_2}(l_j^{(2)})^2=|\boldsymbol{G}_1|\cdot|\boldsymbol{G}_2|=|\boldsymbol{G}|。\tag{6-8}$$

在得到(6-8)时，对每一个小群 $\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$，应用了定理5。$|\boldsymbol{G}_1||\boldsymbol{G}_2|$ 正好是群 $\boldsymbol{G}=\boldsymbol{G}_1\times\boldsymbol{G}_2$ 之阶。因此由定理5推知 $\boldsymbol{G}$ 的所有不可约表示的确包含在 $\{\hat{G}^{(i,j)}(\boldsymbol{g})\}$ 之中，只要取遍所有 (i, j)，就可得到群 $\boldsymbol{G}$ 的一切不等价不可约表示。这个结论告诉我们，如果两个较小的群 $\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$ 它的不等价不可约表示研究清楚了，那末它们的直积群也完全清楚，因此对 $\boldsymbol{G}$ 不需作进一步的探讨，这使许多高

阶群的研究可简化为对一些低阶群的研究，使这些群的研究大大简化。

(二)内直积表示的分解

定义 G_1 和 G_2 是同一个群，即 $G_1=G_2$，这时直积群 G 的元素集合变为

$$G=G_1\times G_1=\{(x,\ y):\ x\in G_1,\ y\in G_1\}。\qquad (6\text{-}9)$$

这里 x，y 两个元素不一定相等，虽然它们都属于 G_1。那末按(一)的证明知，若 $\hat{G}_1^{(i)}$ 和 $\hat{G}_1^{(j)}$ 是群 G_1 的两个不可约表示，则 $\hat{G}_1^{(i)}\times\hat{G}_1^{(j)}$ 是群 $G=G_1\times G_1$ 的不可约表示。现在我们引进群 G_1 的内直积群 $G_1\boxtimes G_1$，它的元素集合是

$$G_1\boxtimes G_1=_D\{(x,\ x):\ x\in G_1\}。\qquad (6\text{-}10)$$

这个群同构于 G_1。显然内直积群 $G_1\boxtimes G_1$ 是直积群 $G_1\times G_1$ 的子群：

$$G_1\boxtimes G_1\subset G_1\times G_1\qquad (6\text{-}11)$$

因此 G 的不可约表示 $\hat{G}^{(i,j)}=\hat{G}_1^{(i)}\times\hat{G}_1^{(j)}$ 当限于子群元素时，也可以作为子群 $G_1\boxtimes G_1$ 的表示，但这时相对于子群 G_1 来说，它不一定是不可约的。由于 $G_1\boxtimes G_1\approx G_1$，因此 $\hat{G}_1^{(i)}\times\hat{G}_1^{(j)}$ 表示限于子群元素 $G_1\boxtimes G_1$ 时可以作为 G_1 的一个表示，这个表示称为 G_1 的内直积表示，记为 $\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$。按定义有

$$\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}=\{\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_1^{(j)}(x):\ x\in G_1\}。\qquad (6\text{-}12)$$

这个表示的维数是：

$$|\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}|=|\hat{G}_1^{(i)}|\cdot|\hat{G}_1^{(j)}|。$$

由于直积矩阵的特征标是两个矩阵特征标的乘积，知道

$$\begin{aligned}\chi^{(i\boxtimes j)}(g)&=_D\mathrm{Tr}(\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}(x))=\mathrm{Tr}[\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_1^{(j)}(x)]\\&=[\mathrm{Tr}\,\hat{G}_1^{(i)}(x)]\cdot[\mathrm{Tr}\,\hat{G}_1^{(j)}(x)]\\&=\chi^{(i)}(x)\cdot\chi^{(j)}(x),\ x\in G_1。\end{aligned}\qquad (6\text{-}13)$$

因此按特征标的分解公式(2-39)，得群 G_1 的表示 $\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$ 中包含第 k 个不可约表示 $\hat{G}_1^{(k)}$ 的重数是

$$a_k=\frac{1}{|G_1|}\sum_{x\in G_1}\overline{\chi^{(k)}(x)}\chi^{(i)}(x)\chi^{(j)}(x)。\qquad(6\text{-}14)$$

$\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$ 按群 G_1 的不可约表示分解公式为：

$$\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}=\sum_k{}^{\oplus}a_k\hat{G}_1^{(k)}。\qquad(6\text{-}15)$$

(6-14)和(6-15)就是群 G_1 的两个不可约表示 $\hat{G}_1^{(i)}$ 和 $\hat{G}_1^{(j)}$ 的内直积表示的约化公式。

我们以 G_6^2 群为例，加以说明。由 G_6^2 群的二维 E 表示，作 $\hat{G}_1^{(E)}\boxtimes\hat{G}_1^{(E)}$，这个表示的特征标为

$$\chi^{(E\boxtimes E)}(x)=\chi^{(E)}(x)\chi^{(E)}(x)=[\chi^{(E)}(x)]^2,\ x\in G_6^2。$$

由表 3-2，得

$$\chi^{(E\boxtimes E)}(e)=4,\ \chi^{(E\boxtimes E)}(a)=0,\ \chi^{(E\boxtimes E)}(d)=1,$$

由公式(6-14)，得

$$a_{A_1}=\frac{1}{6}\sum_{x\in G_1}\overline{\chi^{(A_1)}(x)}\chi^{(E\boxtimes E)}(x)=\frac{1}{6}[4+0+2]=1;$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{6}\sum_{x\in G_1}\overline{\chi^{(A_2)}(x)}\chi^{(E\boxtimes E)}(x)=\frac{1}{6}[4+0-2]=1;$$

$$a_E=\frac{1}{6}\sum_{x\in G_1}\overline{\chi^{(E)}(x)}\chi^{(E\boxtimes E)}(x)=\frac{1}{6}[8+0-2]=1。$$

因此 $E\boxtimes E$ 的内直积表示可分解成一个 A_1，一个 A_2 和一个 E 表示，从维数来看这是对的。我们把这种约化记为

$$\hat{G}_1^{(E)}\boxtimes\hat{G}_1^{(E)}=\hat{G}_1^{(A_1)}\oplus\hat{G}_1^{(A_2)}\oplus\hat{G}_1^{(E)}。\qquad(6\text{-}15)$$

简单地可记为

$$E\boxtimes E=A_1\oplus A_2\oplus E。\qquad(6\text{-}16)$$

现来分析一下负载 $\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$ 表示的基。设负载 $\hat{G}_1^{(i)}$ 表示的基为 $\{e_m\}$，负载 $\hat{G}_1^{(j)}$ 表示的基为 $\{f_n\}$，因此有

$$\begin{cases}e'_m=\sum_{m'}G_1^{(i)}(x)_{m'm}e_{m'},\ \forall x\in G_1。\\ f'_n=\sum_{n'}G_1^{(j)}(x)_{n'n}f_{n'},\ \forall x\in G_1。\end{cases}\qquad(6\text{-}17)$$

作 $|\hat{G}_1^{(i)}|\times|\hat{G}_1^{(j)}|$ 个向量集合，这里 $|\hat{G}_1^{(i)}|$ 和 $|\hat{G}_1^{(j)}|$ 都是表示维数：

$$\{e_m f_n\}=\{e_m f_n: m=1, 2, \cdots, |\hat{G}_1^{(i)}|;\ n=1, 2, \cdots, |\hat{G}_1^{(j)}|\},$$
(6–18)

则在群元作用下的变换可令

$$\begin{aligned}&(e_m f_n)'=e'_{m'} f'_{n'}\\ \Rightarrow\ &(e_m f_n)'=\sum_{m'n'} G_1^{(i)}(x)_{m'm} G_1^{(j)}(x)_{n'n} e_{m'} f_{n'}\\ &=\sum_{m'n'}(\hat{G}_1^{(i)}(x)\times\hat{G}_1^{(j)}(x))_{m'n',mn} e_{m'} f_{n'},\ \forall x\in G_1,\end{aligned}$$
(6–19)

因此集合(6–18)可以看作是负载表示 $\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$ 的一套基。设由 $\{e_m\}$ 张成的线性向量空间为 V_i，$\{f_n\}$ 张成的线性向量空间为 V_j，则 $\{e_m f_n\}$ 张成的线性向量空间是 $V_{i\times j}=V_i\times V_j$，这三个空间都相对于群 G_1 是不变的，所以它们的基都负载一个表示。$V_{i\times j}$ 负载了 G 的一个内直积表示 $\hat{G}_1^{(i)}\boxtimes\hat{G}_1^{(j)}$。

现讨论 $i=j$ 的情况。设 $\hat{G}$ 负载了 G 的一个表示，则

$$\hat{G}\boxtimes\hat{G}\boxtimes\cdots\boxtimes\hat{G}={}_D\hat{G}^n$$

(有 n 个直积乘积) 亦负载了 G 一个表示，负载表示 $\hat{G}^n$ 的基可以写成张量的形式：$\{F_{lmn\cdots k}\}$，它在群下的变换规则为

$$\begin{aligned}gF_{lmn\cdots k}=F'_{lmn\cdots k}&=\sum_{l'm'n'\cdots k'}(\hat{G}^{(n)}(g))_{l'm'n'\cdots k',lmn\cdots k}F_{l'm'n'\cdots k'}\\ &={}_D\sum_{l'm'n'\cdots k'}G(g)_{l'l}G(g)_{m'm}G(g)_{n'n}\cdots G(g)_{k'k}F_{l'm'n'\cdots k'}。\end{aligned}$$
(6–20)

我们知道表示 $\hat{G}^n(g)$ 的特征标

$$\mathrm{Tr}\,\hat{G}^n(g)=(\mathrm{Tr}\,G(g))^n。$$
(6–21)

进一步我们讨论对称幂表示和反对称幂表示。以 $\hat{G}\boxtimes\hat{G}$ 为例，把负载它的基 F_{lm} 当作为二阶张量，那末一个没有任何对称性的一般的二阶张量负载的表示是 $\hat{G}\boxtimes\hat{G}$，每一个张量指标均按 $\hat{G}$ 变换。现在要问：一个对称的二阶张量 $F_{(lm)}$ 或一个反对称的二阶张量 $F_{[lm]}$ 它们负载 G 的表示矩阵是什么。参照与(1.8–17)式完全相同的推导，可得对称张量 $F_{(lm)}$ 负载 G 的表示矩阵为

$$(\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}=\frac{1}{2}[G(\boldsymbol{g})_{\nu l}G(g)_{m'm}+G(\boldsymbol{g})_{\nu m}G(\boldsymbol{g})_{m'l}]$$

$$=\frac{1}{2}[(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}+(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',ml}]$$

$$=_D\frac{1}{2}\sum_{\hat{P}}\hat{P}(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}。\tag{6-22}$$

这里 $\hat{P}$ 是指对指标(lm)的一种排列，求和是对一切(lm)的排列求和。对于反对称的二阶张量 $F_{(lm)}$，相对于群 G 变换也是可以负载 G 的一个表示，这个表示矩阵，用推导(1.8–19)式的方法一样，可以求得为

$$(G^{(2)}(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}=\frac{1}{2}[G(\boldsymbol{g})_{\nu l}G(\boldsymbol{g})_{m'm}-G(\boldsymbol{g})_{\nu m}G(\boldsymbol{g})_{m'l}]$$

$$=\frac{1}{2}[(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}-(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',ml}]$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\hat{P}}(-1)^P\hat{P}(G(\boldsymbol{g})\times G(\boldsymbol{g}))_{\nu m',lm}。\tag{6-23}$$

式中 $(-1)^P$ 的意义为：若 $\hat{P}$ 是偶的排列，则取正号；若是奇的排列，则取负号。现在只是$(l,\ m)$两个指标的排列，所以排列$(m,\ l)$相对于$(l,\ m)$是一次交换的排列，属奇的。

我们称 $\hat{G}^{(2)}$ 为 $\hat{G}$ 的两次对称幂表示，$\hat{G}^{[2]}$ 为 $\hat{G}$ 的两次反对称幂表示。由(6–22)和(6–23)式，得特征标公式：

$$\begin{cases}\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(2)}(\boldsymbol{g})=\dfrac{1}{2}[\chi(\boldsymbol{g})^2+\chi(\boldsymbol{g}^2)],\ \chi(\boldsymbol{g})=\mathrm{Tr}\,\hat{G}(\boldsymbol{g})\\ \mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[2]}(\boldsymbol{g})=\dfrac{1}{2}[\chi(\boldsymbol{g})^2-\chi(\boldsymbol{g}^2)]。\end{cases}\tag{6-24}$$

我们可以把(6–22)和(6–23)式推广到 n 次全对称幂和 n 次全反对称幂表示的情况。所谓 n 次全对称幂表示 $\hat{G}^{(n)}$ 是指由 n 阶全对称张量 $F_{(lmn\cdots k)}$（每个指标均按 $\hat{G}$ 变换）所负载的表示，对于 $F_{(lmn\cdots k)}$ 有性质：

$$\hat{P}F_{(lmn\cdots k)}=F_{(l'm'n'\cdots k')}。$$

这里 $\hat{P}$ 为对指标 $\{lmn\cdots k\}$ 作的任何一种排列 $\{l'm'n'\cdots k'\}$。所谓 n 次全反对称幂表示 $\hat{G}^{[n]}$ 是指由 n 阶全反对称张量 $F_{[lmn\cdots k]}$（每

个指标均按 $\hat{G}$ 变换)所负载的表示，对 $F_{[lmn\cdots k]}$ 有性质

$$\hat{P}F_{[lmn\cdots k]}=(-1)^P F_{[l'm'n'\cdots k']}。$$

$\hat{G}^{(n)}$ 和 $\hat{G}^{[n]}$ 的表示可以求得为

$$\begin{cases}(\hat{G}^{(n)}(g))_{l'm'n'\cdots k',\,lmn\cdots k}\\ \quad=\dfrac{1}{n!}\sum\limits_P \hat{P}(\hat{G}(g)\times\hat{G}(g)\times\cdots\times\hat{G}(g))_{l'm'n'\cdots k',\,lmn\cdots k}\\ (\hat{G}^{[n]}(g))_{l'm'n'\cdots k',\,lmn\cdots k}\\ \quad=\dfrac{1}{n!}\sum\limits_P (-1)^P\hat{P}(\hat{G}(g)\times\hat{G}(g)\times\cdots\times\hat{G}(g))_{l'm'n'\cdots k',\,lmn\cdots k}。\end{cases}$$

(6–25)

利用公式(6–25)，可求得特征标公式如下：

$$\begin{cases}\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(3)}(g)=\dfrac{1}{6}\{\chi(g)^3+3\chi(g^2)\chi(g)+2\chi(g^3)\},\\ \mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(4)}(g)=\dfrac{1}{24}\{\chi(g)^4+6\chi(g^2)\chi(g)^2+3\chi(g^2)^2\\ \qquad\qquad+8\chi(g^3)\chi(g)+6\chi(g^4)\},\\ \mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(5)}(g)=\dfrac{1}{120}\{\chi(g)^5+10\chi(g^2)\chi(g)^3+15\chi(g^2)^2\chi(g)\\ \qquad\qquad+20\chi(g^3)\chi(g)^2+20\chi(g^3)\chi(g^2)\\ \qquad\qquad+30\chi(g^4)\chi(g)+24\chi(g^5)\}。\end{cases}$$

(6–26)

$$\begin{cases}\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[3]}(g)=\dfrac{1}{6}\{\chi(g)^3-3\chi(g^2)\chi(g)+2\chi(g^3)\},\\ \mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[4]}(g)=\dfrac{1}{24}\{\chi(g)^4-6\chi(g^2)\chi(g)^2+3\chi(g^2)^2\\ \qquad\qquad+8\chi(g^3)\chi(g)-6\chi(g^4)\},\\ \mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[5]}(g)=\dfrac{1}{120}\{\chi(g)^5-10\chi(g^2)\chi(g)^3+15\chi(g^2)^2\chi(g)\\ \qquad\qquad+20\chi(g^3)\chi(g)^2-20\chi(g^3)\chi(g^2)\\ \qquad\qquad-30\chi(g^4)\chi(g)+24\chi(g^5)\}。\end{cases}$$

(6–27)

利用求得的特征标公式，可把这些表示约化。

在结束这一节的时候，我们再次提醒一下表示 $\hat{G}^{(4)}\times\hat{G}^{(1)}\times\cdots$

$\times\hat{G}^{(k)}$ 与表示 $\hat{G}^{(i)}\boxtimes\hat{G}^{(j)}\boxtimes\cdots\boxtimes\hat{G}^{(k)}$ 是不同的，前者是大群 $G\times G\times\cdots\times G$ 的不可约表示，而后者是子群 $G\boxtimes G\boxtimes\cdots\boxtimes G\,(\approx G)$ 也是 G 的一个表示，一般说来后者是一个可约表示。

§3.7 同构操作群与基

(一)我们讨论三维欧氏空间 E_3，其坐标向量为 $x\in E_3$。

设有一些坐标变换 $g_i: x\to x'\,(i=1,2,\cdots)$，记 $x'=g_ix\,(x'\in E_3)$。进一步设这组变换 $\{g_i\}$ 构成一个群，即三维坐标空间的线性变换群，记为 $G=\{g_i\}$，显然它是一个 3×3 的矩阵。定义一个作用在任意函数 $\Psi(x)$ 上的线性算子集合 $\hat{\hat{P}}_G$，并设 $\hat{\hat{P}}_G$ 与 G 一一对应，$\hat{\hat{P}}: G\to\hat{\hat{P}}_G$，定义

$$\Psi'(x')={}_D\hat{\hat{P}}_g\Psi(x')=\Psi(x),\quad x'=gx。\tag{7-1}$$

即操作 $\hat{\hat{P}}_g$ 把经 $x\to x'$ 变换后的象点函数值 $\Psi(x')$ 变成原来函数值 $\Psi(x)$。这样定义的算子集合 $\hat{\hat{P}}_G$ 亦可写成

$$\hat{\hat{P}}_g\Psi(x)=\Psi(g^{-1}x),\ \forall g\in G。\tag{7-2}$$

下面来证明映照 $\hat{\hat{P}}: G\to\hat{\hat{P}}_G$ 是同态的。设 $x''=g_1x'$，$x'=g_2x$，则 $x''=g_1g_2x$。由定义(7-1)式，有 $\hat{\hat{P}}_{g_1}\hat{\hat{P}}_{g_1}\Psi(x'')=\hat{\hat{P}}_{g_1}\Psi'(x'')=\Psi'(x')=\hat{\hat{P}}_{g_1}\Psi(x')=\Psi(x)$；另一方面有 $\hat{\hat{P}}_{g_1g_2}\Psi(x'')=\Psi(x)$，由于 $\Psi(x)$ 是任意的，所以有 $\hat{\hat{P}}_{g_1g_2}=\hat{\hat{P}}_{g_1}\hat{\hat{P}}_{g_2}$，并对 $\forall g_1,\ g_2\in G$ 成立。所以 $\hat{\hat{P}}$ 是同态。由 $\hat{\hat{P}}_g\Psi(x)=\Psi(x)\Rightarrow gx=x\Rightarrow g=e$，知同态的核为 e，因此我们证明了 $\hat{\hat{P}}_G\cong G$。现在进一步讨论 $\hat{\hat{P}}_G$ 是作用在平方可积 L_2 空间的一个线性算子集的情况：

$$\hat{\hat{P}}_g(c_1f_1+c_2f_2)=c_1\hat{\hat{P}}_gf_1+c_2\hat{\hat{P}}_gf_2\tag{7-3}$$

按(1.5-5)式的方式定义内积 $(f,\ g)=\int g\bar{f}\,d\tau$，在这样一个内积空间 L_2 中，每一个相对于 $\hat{\hat{P}}_G$ 不变的子空间 H_i：

$$\hat{\hat{P}}_g: H_i\to H_i\quad (H_i\subset H)(\forall g\in G)。\tag{7-4}$$

都负载群 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一个表示，设 $\hat{G}^{(j)}$ 是 $\hat{\hat{P}}_G$ 的第 j 个不可约表示，负载它的基是 $(f_1^{(j)},\ f_2^{(j)},\cdots f_{l_j}^{(j)})$，由 $\{f_i^{(j)}\}$ 张成了 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一个不可

约的不变子空间，有

$$\hat{\boldsymbol{P}}_g \boldsymbol{f}_\mu^{(j)} = \sum_{\lambda=1}^{l_j} G^{(j)}(g)_{\lambda\mu} \boldsymbol{f}_\lambda^{(j)} \quad (\forall g \in G),\ (\mu = 1, 2, \cdots, l_j)。$$

(7-5)

我们称 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 是属于按第 j 个不可约表示第 μ 列变换的函数。所有满足 (7-5) 式的 $\boldsymbol{f}_1^{(j)}, \boldsymbol{f}_2^{(j)}, \cdots \boldsymbol{f}_{\mu-1}^{(j)}, \boldsymbol{f}_{\mu+1}^{(j)}, \cdots \boldsymbol{f}_{l_j}^{(j)}$ 称为 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 的配偶。由配偶组 $\{\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}\}$ 张成了 $\hat{\boldsymbol{P}}_G$ 的第 j 个不可约子空间。由 (7-5) 及 $\hat{\boldsymbol{P}}_g$ 的线性性可知，若 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 按第 j 个不可约表示第 μ 列变换，则 $c\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ (c 为常数) 也与 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 一样具有同样的变换性质。

设 $\hat{\boldsymbol{P}}_G$ 是一个幺正算子群，那末按幺正算子的定义 (1.6-21) 式，有

$$(\boldsymbol{f}_1, \boldsymbol{f}_2) = (\hat{\boldsymbol{P}}_g \boldsymbol{f}_1, \hat{\boldsymbol{P}}_g \boldsymbol{f}_2),\ \forall g \in G。 \tag{7-6}$$

在物理上碰到的不少算子群都是幺正算子群。如 G 是三维欧氏空间的一个正交变换群，则

$$\begin{aligned}(\hat{\boldsymbol{P}}_g \boldsymbol{f}_1, \hat{\boldsymbol{P}}_g \boldsymbol{f}_2) &= \int \overline{\boldsymbol{f}_1(g^{-1}\boldsymbol{x})} \boldsymbol{f}_2(g^{-1}\boldsymbol{x}) d\boldsymbol{x} \\ &= \int \overline{\boldsymbol{f}_1(\boldsymbol{x}')}\, \boldsymbol{f}_2(\boldsymbol{x}') |\boldsymbol{D}| d\boldsymbol{x}',\end{aligned} \tag{7-7}$$

式中 $\boldsymbol{D}$ 是 Jacobi 行列式：

$$\boldsymbol{D} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x_1'} & \frac{\partial x_2}{\partial x_1'} & \frac{\partial x_3}{\partial x_1'} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_2'} & \frac{\partial x_2}{\partial x_2'} & \frac{\partial x_3}{\partial x_2'} \\ \frac{\partial x_1}{\partial x_3'} & \frac{\partial x_2}{\partial x_3'} & \frac{\partial x_3}{\partial x_3'} \end{pmatrix} = \det \hat{g}^T = \pm 1。 \tag{7-8}$$

这里用到正交变换的 $\det \hat{g} = \pm 1$。以 (7-8) 式代入 (7-7) 式得证 (7-6) 式。

定理 1 对于幺正算子群，属于不同不可约表示变换的两个函数 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 和 $\boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')}$ 或同一个不可约表示不同列变换的两个函数 $\{\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')}\}$ 是正交的。

证 由 $(\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')}) = (\hat{P}_g \boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \hat{P}_g \boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')})$

$$= \sum_{\lambda\lambda'} \overline{G^{(j)}(g)_{\lambda\mu}} G^{(j')}(g)_{\lambda'\mu'} (\boldsymbol{f}_\lambda^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{\lambda'}^{(j')}),$$

两边对群元素 g 求和，用广义正交定理 2.4，得

$$|G|(\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')}) = \frac{|G|}{l_j} \delta_{jj'}\delta_{\mu\mu'} \sum_\lambda (\boldsymbol{f}_\lambda^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_\lambda^{(j)})$$

$$\Rightarrow (\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{\mu'}^{(j')}) = \frac{1}{l_j} \delta_{jj'}\delta_{\mu\mu'} \sum_\lambda (\boldsymbol{f}_\lambda^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_\lambda^{(j)})。 \tag{7-9}$$

由(7-9)式，我们得

$$(\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_\mu^{(j)}) = 常数 \quad (与\mu 无关) \tag{7-10}$$

这导致一个重要结论：所有 $(\boldsymbol{f}_1^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_1^{(j)})$，$(\boldsymbol{f}_2^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_2^{(j)}), \cdots (\boldsymbol{f}_{l_j}^{(j)}, \boldsymbol{\varphi}_{l_j}^{(j)})$ 都相等。

(二)任意函数按不可约表示基的展开

定理 2 设 $\{\hat{G}^{(1)}(g)\}$，$\{\hat{G}^{(2)}(g)\}\cdots\{\hat{G}^{(r)}(g)\}$ 是群 $\hat{P}_G$ 的所有不等价不可约表示，$\{\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}\}(j=1, 2, \cdots r)$ 是相应的各组基。则任意函数 Ψ 可按 $\{\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}\}$ 展开成：

$$\Psi = \sum_{j=1}^{r} \sum_{\mu=1}^{l_j} C_\mu^j \boldsymbol{f}_\mu^{(j)}, \ (C_\mu^j 为常数)。 \tag{7-11}$$

证 由于 $C_\mu^j \boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 具有与 $\boldsymbol{f}_\mu^{(j)}$ 相同的变换性质，所以 (7-11) 式可以简单地写成

$$\Psi = \sum_{j=1}^{r} \sum_{\mu=1}^{l_j} \boldsymbol{f}_\mu^{(j)}。 \tag{7-12}$$

(7-12)式表示任意函数 Ψ 可以按群 $\hat{P}_G$ 的变换性质分解。现作

$$\Psi_i = \hat{P}_{g_i} \Psi, \ (g_i \in G) \quad (令\ g_1 = e) \tag{7-13}$$

这样有 $|G|$ 个函数 $\{\Psi_i\}$，可能它们在所属的向量空间不是线性无关的，我们丢掉一些，取它们的最大线性无关向量组，设为 $\Psi_1 = \Psi$，Ψ_2，$\cdots\Psi_h$，由这 h 个向量所张成的线性向量空间关于 $\hat{P}_G$ 是不变的，所以可以负载 $\hat{P}_G$ 的一个表示，此表示为 $\{\hat{G}(g)\}$。按表示的定义，有

$$\hat{P}_g \Psi_i = \sum_{j=1}^{h} G(g)_{ji} \Psi_j \quad (i=1, 2, \cdots h) \tag{7-14}$$

$\{\hat{G}(g)\}$ 可能是可约的(这由 Ψ 决定)，因此通过一个相似变换总可以使它约化成方块对角阵，这时负载的基变为 $\{\Psi'_i\}$，设这个基的变换矩阵是 $\hat{\alpha}$，则

$$\Psi'_i = \sum_{j=1}^{h} \alpha_{ji}\Psi_j, \tag{7-15}$$

$$\hat{G}'(g) = \hat{\alpha}^{-1}\hat{G}(g)\hat{\alpha} = \hat{G}^{(1)}(g) \oplus \hat{G}^{(1)}(g) \oplus \cdots \oplus \hat{G}^{(j)}(g) \oplus \cdots 。 \tag{7-16}$$

上面 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 是 $\hat{\hat{P}}_G$ 的不可约表示。由(7-15)式，有

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^{h} (\hat{\alpha}^{-1})_{ij}\Psi'_i$$

$$\Rightarrow \Psi = \Psi_1 = \sum_{i=1}^{h} (\hat{\alpha}^{-1})_{i1}\Psi'_i 。 \tag{7-17}$$

现在 Ψ'_i 已经是具有按某个不可约表示的某列变换性质的函数，我们把 $\{\Psi'_i\}$ 中所有按第 j 个不可约表示第 μ 列变换的函数用 $\hat{\alpha}^{-1}$ 的一些元素线性组合后记为 $f_\mu^{(j)}$，它一定也是按第 j 个不可约表示第 μ 列变换，结果(7-17)式可改写成

$$\Psi = \sum_i \sum_\mu f_\mu^{(j)} 。 \tag{7-18}$$

求和号 (i, μ) 可能取遍一切不可约表示的可能值，也可能只取几项或一项，这要看任意函数的性质，即系数矩阵的性质。至此我们证明了本定理 2。

§3.8 投影算子

(一) 由(7-5)式，两边乘 $\frac{l_{j'}}{|G|} G^{(j')}(g^{-1})_{\mu'\lambda'}$，并对 $g \in G$ 求和，用广义正交定理 2.4，得

$$\frac{l_{j'}}{|G|} \sum_{g \in G} G^{(j')}(g^{-1})_{\mu'\lambda'} \hat{\hat{P}}_g f_\mu^{(j)} = \delta_{jj'}\delta_{\mu\mu'} f_\lambda^{(j)} 。 \tag{8-1}$$

定义一个算子

$$\hat{\hat{O}}_{\lambda\mu}^{(j)} = \frac{l_j}{|G|} \sum_{g \in G} G^{(j)}(g^{-1})_{\mu\lambda} \hat{\hat{P}}_g , \tag{8-2}$$

则有

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j')}_{\mu'} = \delta_{jj'}\delta_{\mu'\mu} f^{(j)}_{\lambda}, \tag{8-3}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j)}_{\mu} = f^{(j)}_{\mu}, \\ \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j')}_{\mu'} = 0。 \quad (\text{当 } j \neq j' \text{ 或 } \mu \neq \mu') \end{cases} \tag{8-4}$$

我们称 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu}$ 为投影算子，它把基 $f^{(j)}_{\mu}$ 投向 $f^{(j)}_{\lambda}$，有性质

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} \cdot \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} = \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu}。 \tag{8-5}$$

由(7-18)式，对一个任意函数 Ψ，如果它含有 $f^{(j)}_{\mu}$ 的分量，则

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu}\Psi = \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu} \sum_{i}\sum_{\nu} f^{(i)}_{\nu} = f^{(j)}_{\lambda} \tag{8-6}$$

也就是说，投影算子 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu}$ 作用在任意函数 Ψ 上，把 Ψ 中那部分按第(j)个不可约表示第 μ 列变换的分量取出来，其余都去掉。因此我们可以利用投影算子的这个性质，只要知道了 $\hat{\hat{P}}_G$ 的某不可约表示矩阵，就可用投影算子，找出关于该表示的一套基。有时我们还用对角矩阵元定义的投影算符：

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu} = \frac{l_j}{|G|} \sum_{g\in G} D^{(j)}(g^{-1})_{\mu\mu} \hat{\hat{P}}_g。 \tag{8-7}$$

由 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu} f^{(j')}_{\lambda} = \delta_{jj'}\delta_{\mu\lambda} f^{(j)}_{\mu}$，得

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu}\Psi = f^{(j)}_{\mu}。 \tag{8-8}$$

现进一步证明由(8-6)式找出的 $\{f^{(j)}_{\mu}\}$ 确实按 $\hat{G}^{(j)}$ 表示的各列变换，构成第 j 个不可约表示基的配偶。在(8-6)式两边左作用 $\hat{\hat{P}}_{g_i}$，得

$$\begin{aligned} \hat{\hat{P}}_{g_i} f^{(j)}_{\lambda} &= \hat{\hat{P}}_{g_i}\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\lambda\mu}\Psi = \hat{\hat{P}}_{g_i} \cdot \frac{l_j}{|G|} \sum_{g\in G} G^{(j)}(g^{-1})_{\mu\lambda} \hat{\hat{P}}_g \Psi \\ &= \frac{l_j}{|G|} \sum_{g\in G} G^{(j)}(g^{-1})_{\mu\lambda} \hat{\hat{P}}_{g_i g} \Psi \\ &= \frac{l_j}{|G|} \sum_{g\in G} G^{(j)}(g^{-1} g_j^{-1} g_j)_{\mu\lambda} \hat{\hat{P}}_{g_i g} \Psi \\ &= \frac{l_j}{|G|} \sum_{\substack{g\in G \\ \gamma}} G^{(j)}(g^{-1})_{\mu\gamma} G^{(j)}(g_j)_{\gamma\lambda} \hat{\hat{P}}_g \Psi \\ &= \sum_{\gamma} G^{(j)}(g_i)_{\gamma\lambda} \hat{\hat{O}}^{(j)}_{\gamma\mu}\Psi = \sum_{\gamma} G^{(j)}(g_i)_{\gamma\lambda} f^{(j)}_{\gamma}。 \end{aligned} \tag{8-9}$$

这正说明所有由投影算子找出的 $\{f^{(j)}_{\lambda}\}$ 适互成配偶的基。

(二)特征标组成的投影算子

虽然我们由不可约表示的矩阵 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 构成的投影算子 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu}$，可以找出所有配偶的基，这是一大优点。但由于 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 的形式是随基变化而有所不同，所以一个群 G，往往详细给出的是它的特征标表，不可约表示矩阵常是不给出的，因此常常引进特征标的投影算子 $\hat{\hat{O}}^{(j)}$ 是方便的。今定义如下：

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}=\sum_{\mu}\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu}=\frac{l_j}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(j)}(g)}\,\hat{P}_g。\tag{8-10}$$

如果我们记由 $\{f^{(j)}_1, f^{(j)}_2, \cdots f^{(j)}_{l_j}\}$ 张成的子空间中的一个向量为 $f^{(j)}$，则由(8-10)式定义的算子有性质：

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}f^{(j')}=\delta_{jj'}f^{(j)}。\tag{8-11}$$

任意函数 Ψ 总可分解成某些不可约子空间中的向量和。

$$\Psi=\sum_j f^{(j)},\tag{8-12}$$

结果有

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}\Psi=f^{(j)},\ \hat{\hat{O}}^{(j)}\cdot\hat{\hat{O}}^{(j)}=\hat{\hat{O}}^{(j)}。\tag{8-13}$$

(8-13) 式表明 $\hat{\hat{O}}^{(j)}$ 把任意函数 Ψ 中的第 j 个不可约子空间中的分量 $f^{(j)}$ 投影出来，即把 Ψ 投向第 j 个不可约子空间。在第五章后我们将给出如何由 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{\mu\mu}$ 和 $\hat{\hat{O}}^{(j)}$ 找基的例子。

习 题 三

3.1 设 $\hat{G}$ 是群 G 的一个表示，问 $\hat{G}^{-1}$，$\tilde{\hat{G}}$，$\hat{G}^{T}$，$(\hat{G}^{T})^{-1}$ 及 $\hat{G}^{+}$ 是否是表示。

3.2 设 $\hat{G}$ 是群 G 的表示，若存在 $g\in G$，使 $|\det\hat{G}(g)|\neq 1$，则 $\hat{G}$ 与 $(\hat{G}^{T})^{-1}$ 一定不等价。

3.3 已知以下 6 个矩阵构成 G^2_6 6 阶群的一个不可约表示，

$$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\ \begin{pmatrix}-1&1\\-1&0\end{pmatrix}\ \begin{pmatrix}0&-1\\1&-1\end{pmatrix}\ \begin{pmatrix}1&-1\\0&-1\end{pmatrix}\ \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\ \begin{pmatrix}-1&0\\-1&1\end{pmatrix}$$

$$e\qquad d\qquad f\qquad c\qquad a\qquad b$$

试求一个与它等价的幺正表示。

3.4 设有限群 G 的换位子群为 $H=\{ghg^{-1}h^{-1};\ g,\ h\in G\}$，证明 G 的一维表示的个数等于子群 H 的指数。

3.5 求 G^2_8 的正则表示矩阵。

3.6 设 $\hat{G}^{(i)}$, $\hat{G}^{(j)}$ 是群 G 的两个不可约表示，求 $\hat{G}^{(i)}\boxtimes\hat{G}^{(j)}$ 是群 G 的不可约表示的条件。

3.7 设 $\hat{G}^{(i)}$ 和 $\hat{G}^{(j)}$ 是群 G 的两个不可约表示，证明在一般情况下，$\hat{G}^{(i)}\boxtimes\hat{G}^{(j)}$ 不包含有一维恒等表示，除非 $\hat{G}^{(j)}=\hat{G}^{(i)}$，在此情况下正好包含一个一维的恒等表示。

3.8 设 $\hat{G}^{(1)}$ 和 $\hat{G}^{(2)}$ 是有限群 G 的两个不可约表示，设 $\dim\hat{G}^{(1)}>\dim\hat{G}^{(2)}$，证明：$\hat{G}^{(1)}\boxtimes\hat{G}^{(2)}$ 表示中不包含维数 $\dim\hat{G}<\dim\hat{G}^{(1)}/\dim\hat{G}^{(2)}$ 的不可约表示 $\hat{G}$。

3.9 利用 G_6^3 已知的特征标表，求二维 E 表示的 $E\boxtimes E\boxtimes E$ 的约化。

3.10 利用置换群 S_3 与 G_6^3 的同构及第 3 题的结果，可以得到 S_3 群的二维幺正不可约表示矩阵，利用投影算子的技术，由 $\Psi(x_i, x_j, x_k)$ 这些三符号的函数集合：$\{\Psi(x_i, x_j, x_k), i, j, k=1, 2, 3, \text{且} i\neq j\neq k\}$ 组成负载此二维不可约表示的基。

第 四 章

群表示论与量子力学

§4.1 薛定谔方程与对称算子

在量子力学中，每一个物理量对应一个厄密算子，例如体系的能量 E 对应于哈密顿算子 $\hat{H}$，角动量 $\boldsymbol{L}$ 对应角动量算子 $\hat{\boldsymbol{L}}$，动量 $\boldsymbol{p}$ 对应动量算子 $\hat{\boldsymbol{P}}$ 等等。这些算子的对应规则可以在一般量子力学书中找到。这些厄密算子的本征值是所有可能测量到的物理量的值。例如体系的可能测量到的能量值 E_n 是哈密顿算子 $\hat{H}$ 的本征值，满足薛定谔 (Schrödinger)方程

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (n=1, 2, \cdots)。 \tag{1-1}$$

这里 Ψ_n 是本征函数，在量子力学中又称为波函数，是描写体系所处的能量状态的。

我们知道，一个厄密算子的本征值一定是实数，也只有实数才能与可以测量的物理量等同起来。如§1.6所述，一个厄密算子的不同本征值 E_n 和 E_m 的本征矢 Ψ_n 和 Ψ_m 是正交的。在有些情况下，同一个本征值 E_n，可以存在几个线性无关的本征矢 $\Psi_{n\lambda}$ $(\lambda=1, 2, \cdots k)$，即

$$\hat{H}\Psi_{n\lambda} = E_n\Psi_{n\lambda} \quad (\lambda=1, 2, \cdots k), \tag{1-2}$$

我们称能量 E_n 是简并的，简并度为 k，或称 k 重简并。对于 k 个线性无关的本征矢 $\{\Psi_{n\lambda}, (\lambda=1, 2, \cdots k)\}$，可以用 Schmit 正交化的手续，通过适当的线性组合，组成 k 个线性无关的互相正交归一的波函数 $\Phi_{n\lambda}$：

$$\begin{cases} \Phi_{n\lambda}=\sum_{\lambda'} C_{\lambda'\lambda}\Psi_{n\lambda'} \\ (\Phi_{n\lambda},\ \Phi_{n\lambda'})=\delta_{\lambda\lambda'}(\lambda=1,\ 2,\ \cdots k,\ \lambda'=1,\ 2,\ \cdots k) \end{cases} \tag{1-3}$$

这 k 个波函数代入薛定谔方程，可知每一个 $\Phi_{n\lambda}(\lambda=1,2,\cdots k)$都是能量为 E_n 的本征函数。在量子力学中两个波函数内积的定义是

$$(f,\ g)=\int_{\Omega}\bar{f}g\,d\tau。 \tag{1-4}$$

上式中的积分是对 f 与 g 所定义的整个区域 Ω 进行的。以后我们规定对简并的本征函数都是事先互相正交、归一化了的。因此我们现在可以说量子力学中的厄密算子的所有本征函数组成正交归一系，并且还是一个完全系。

现在设有一个群 G，对应的算子操作群 $\hat{P}_G=\{\hat{P}_g:g\in G\}$。若有一个厄密算子 $\hat{S}$，φ 是 $\hat{S}$ 的任何本征函数，本征值为 S，

$$\hat{S}\varphi=S\varphi。 \tag{1-5}$$

存在

$$\hat{S}\hat{P}_g\varphi=S\hat{P}_g\varphi,\ \forall\hat{P}_g\in\hat{P}_G。 \tag{1-6}$$

则我们称 $\hat{S}$ 是群 $\hat{P}_G$ 的对称厄密算子。

由

$$\hat{P}_g\hat{S}\varphi=\hat{P}_gS\varphi=S\hat{P}_g\varphi=\hat{S}\hat{P}_g\varphi。 \tag{1-7}$$

由于(1-7)式对一切 $\hat{S}$ 的本征函数都存在，而所有 $\hat{S}$ 的本征函数组成一个完全系：$\{\varphi_i\}$。任意函数 Ψ 都可按此完全系展开，故(1-7)对任意函数都成立，所以有

$$\hat{P}_g\hat{S}=\hat{S}\hat{P}_g,\ \forall\hat{P}_g\in\hat{P}_G。 \tag{1-8}$$

这就是说对称算子 $\hat{S}$ 与 $\hat{P}_g$ 对易。(1-8)亦可改写成

$$\hat{P}_g\hat{S}\hat{P}_g^{-1}=\hat{S}。 \tag{1-9}$$

也可以说 $\hat{S}$ 在 $\hat{P}_g$ 作用下不变。

对于对称算子 $\hat{S}$，由(3.7-5)式，两边左乘 $\hat{S}$，再由(1-8)式，可得

$$\hat{P}_g\hat{S}f_\mu^{(i)}=\sum_{\lambda=1}^{l_i}G^{(i)}(g)_{\lambda\mu}\hat{S}f_\lambda^{(i)},\quad(\forall g\in G,\ \mu=1,\ 2,\ \cdots l_i)。 \tag{1-10}$$

由此可知，$\hat{\mathcal{S}}f_\mu^{(\rho)}$ 也同样按不可约表示 $\hat{G}^{(\rho)}(g)$ 的第 μ 列变换，即与 $f_\mu^{(\rho)}$ 具有完全相同的变换性质。因此按正交性关系(3.7-9)式，有

$$(f_\mu^{(\rho)}, \hat{\mathcal{S}}f_{\mu'}^{(\rho')}) = \delta_{\rho\rho'}\delta_{\mu\mu'}(f_\mu^{(\rho)}, \hat{\mathcal{S}}f_\mu^{(\rho)}), \quad (\text{与}\mu\text{无关})。 \tag{1-11}$$

(1-11)式是对称算子具有的一个重要性质。

在量子力学中，若讨论一个具有一定对称性的量子体系，象具有一定对称性的分子体系等。这个体系的对称操作群是 $\hat{\hat{P}}_G$，$\hat{\hat{P}}_G$ 可以是点操作群，也可以是全同粒子的交换全体组成的置换操作群等。则通过 $\hat{\hat{P}}_g$ 操作后，可以使体系完全重合，所以哈密顿算子在 $\hat{\hat{P}}_g(\forall g \in G)$ 下是不变的，也就是说哈密顿算子是群 $\hat{\hat{P}}_G$ 的对称算子，有

$$\hat{\hat{P}}_g\hat{H} = \hat{H}\hat{\hat{P}}_g \quad (\forall g \in G), \tag{1-12}$$

因此我们对 $\hat{H}$ 有同样的(1-11)式。

§4.2 本征函数和群表示的基

设能量 E_j 是哈密顿算子 $\hat{H}$ 的一个本征值，其简并度是 l_j，这 l_j 个简并的本征函数是 $\Psi_{j\lambda}(\lambda=1, 2, \cdots l_j)$，它们已事先正交归一化了。现以 $\{\Psi_{j\lambda}, \lambda=1, 2, \cdots l_j\}$ 为基，可张成一个 l_j 维的线性向量空间，在这一子空间中的任一函数 Ψ_j，都可写成这些 $\{\Psi_{j\lambda}\}$ 的线性组合：

$$\Psi_j = \sum_{\lambda=1}^{l_j} C_{\lambda j}^{(j)}\Psi_{j\lambda}。 \tag{2-1}$$

所有子空间中的这些函数都是 $\hat{H}$ 的本征函数，本征值都是 E_j。现在设 $\hat{\hat{P}}_G$ 是体系的对称操作群，由(1-12)式，可得

$$\hat{H}\hat{\hat{P}}_g\Psi_{j\lambda} = E_j\hat{\hat{P}}_g\Psi_{j\lambda}, \ \forall \hat{\hat{P}}_g \in \hat{\hat{P}}_G。 \tag{2-2}$$

由(2-1)式，可知

$$\hat{\hat{P}}_g\Psi_{j\lambda} = \sum_{\lambda'=1}^{l_j} \Delta_{\lambda'\lambda}^{(j)}(g)\Psi_{j\lambda'}, (\lambda=1, 2, \cdots l_j)。 \tag{2-3}$$

(2-3)式中的线性组合系数 $\Delta_{\lambda'\lambda}^{(j)}(g)$ 将与群元 g、子空间 (j) 及指标 λ、λ' 有关。系数矩阵 $\{\Delta^{(j)}(g)\}$ 构成群 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一个表示。而属于

能量 E_j 的 l_j 个简并的波函数正好构成这个表示 $\{\hat{\Delta}^{(j)}(g)\}$ 的基。因此可用 $\hat{H}$ 的本征函数来负载群 $\hat{P}_G$ 的表示。

一般说来，表示 $\{\hat{\Delta}^{(j)}(g)\}$ 可能是可约的，可通过一个相似变换把它们变成方块对角的矩阵，即把此表示约化，并写成

$$\Delta^{(j)}(g)=\begin{pmatrix} \hat{G}^{(1)}(g) & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \hat{G}^{(2)}(g) & 0 & \cdots & 0 \\ & \cdots & & \cdots & \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \hat{G}^{(s)}(g) \end{pmatrix}, \quad g\in G。 \tag{2-4}$$

这里的 $\hat{G}^{(1)}(g)$, $\hat{G}^{(2)}(g)$, $\cdots\hat{G}^{(s)}(g)$ 都是 $\hat{P}_G$ 的不可约表示矩阵。在这些不可约表示中，可能会有一些是属相同的不可约表示。我们设 $\{\hat{\Delta}^{(j)}(g)\}$ 中有 a_1 个 $\{\hat{G}^{(1)}(g)\}$、a_2 个 $\{\hat{G}^{(2)}(g)\}$, $\cdots a_s$ 个 $\{\hat{G}^{(s)}(g)\}$ 不可约表示。负载这些不可约表示的基现在是

$$\begin{cases} \{\varphi^{(1)}_{1i_1}, \varphi^{(1)}_{2i_1}, \cdots\varphi^{(1)}_{l_1i_1}\} & (i_1=1, 2, \cdots a_1); \\ \{\varphi^{(2)}_{1i_2}, \varphi^{(2)}_{2i_2}, \cdots\varphi^{(2)}_{l_2i_2}\} & (i_2=1, 2, \cdots a_2); \\ \vdots & \\ \{\varphi^{(s)}_{1i_s}, \varphi^{(s)}_{2i_s}, \cdots\varphi^{(s)}_{l_si_s}\} & (i_s=1, 2, \cdots a_s)。 \end{cases} \tag{2-5}$$

而 $\{\varphi^{(k)}_{1i_k}, \varphi^{(k)}_{2i_k}, \cdots\varphi^{(k)}_{l_ki_k}\}(i_k=1, 2, \cdots a_k)$ 是不可约表示 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$ 的基，有关系式

$$\hat{P}_g\varphi^{(k)}_{ui_k}=\sum_{\lambda=1}^{l_k}G^{(k)}(g)_{\lambda u}\varphi^{(k)}_{\lambda i_k} \quad (i_k=1, 2, \cdots a_k)。 \tag{2-6}$$

这些新基 $\{\varphi^{(k)}_{ui_k}\}$ 都是 l_j 个本征函数 $\{\Psi_{jk}\}$ 适当的线性组合。这些函数 $\{\varphi^{(k)}_{ui_k}\}$ 都是能量 E_j 的本征函数。现可把能量 E_j 的 l_j 度简并，按所属不可约表示来分类：a_1 个 l_1 度简并，它们的波函数按不可约表示 $\{\hat{G}^{(1)}(g)\}$ 来变换；a_2 个 l_2 度简并$\cdots a_s$ 个 l_s 度简并，它们的波函数按不可约表示 $\{\hat{G}^{(s)}(g)\}$ 来变换。满足等式：

$$l_j=a_1l_1+a_2l_2+\cdots+a_sl_s。 \tag{2-7}$$

进一步，我们形式上标记属于第 i_1 个不可约表示 $\{\hat{G}^{(1)}(g)\}$ 的那些波函数对应的本征值是 $E^{(i_1)}_1(j)$，是 l_1 度简并；……属于第 i_s 个不可约表示 $\{\hat{G}^{(s)}(g)\}$ 的那些波函数对应的本征值是 $E^{(i_s)}_i(j)$，它是 l_s 度简并。现正好所有能量 $E^{(i_1)}_1(j)(i_1=1,2,\cdots a_1)$, $E^{(i_2)}_2(j)(i_2$

$=1, 2, \cdots a_2)$, $\cdots E_s^{(i_s)}(j)$ $(i_s=1, 2, \cdots a_s)$都相等。

我们称凡是属于同一个不可约表示所对应的能量 $E_1^{(i_1)}(j)$ 的 l_k 重简并为正常简并(i_k 和 k 固定)。而不同的 i_k, k 所对应的能量状态的简并为偶然简并。

§4.3 微扰对简并的影响

正常简并和偶然简并的重要区别在于：如果我们在原来的哈密顿 $\hat{H}$ 中加入一个微扰 $\lambda\hat{V}$，若 $\hat{V}$ 与 $\hat{H}$ 具有相同的对称性：$\hat{V}\hat{P}_g=\hat{P}_g\hat{V}(\forall g\in G)$，那末正常的简并是不能消除的，而那些偶然简并是可以通过 λ 的改变来一一消除的。

现在我们来说明这一性质。设有 l_j 组本征函数 $\{\varphi_{i_k}^{(k)}(j): i_k=1, 2, \cdots a_k\}$(见(2-5)式)，本征值均为 E_j，

$$\hat{H}\varphi_{i_k}^{(k)}(j)=E_j\varphi_{i_k}^{(k)}(j), \quad k=1, 2, \cdots s, \tag{3-1}$$

这里特别标记出 j 是为了强调这些波函数是属能量 E_j 的。(k)表示此函数是属于不可约表示$\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$的，i_k 是表示第 i_k 个不可约表示 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$，i 是表示在第 i_k 个不可约表示 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$ 中的第 i 个基。所以 $i=1, 2, \cdots l_k$，l_k 为 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$ 的维数。这样的不可约表示 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$ 有 a_k 个，$i_k=1, 2, \cdots a_k$。当加入微扰 $\lambda\hat{V}$ 后，这些简并的能级如何分裂，可按量子力学中简并态的微扰理论处理。现先对所有简并的波函数 $\{\varphi_{i_k}^{(k)}(j)\}$ 安排一个次序。记

$$\begin{cases}
\varphi_1=\varphi_{11}^{(1)}(j), \ \varphi_2=\varphi_{12}^{(1)}(j), \ \cdots\varphi_{a_1}=\varphi_{1a_1}^{(1)}(j) \\
\varphi_{a_1+1}=\varphi_{21}^{(1)}(j), \ \varphi_{a_1+2}=\varphi_{22}^{(1)}(j), \ \cdots\varphi_{2a_1}=\varphi_{2a_1}^{(1)}(j) \\
\cdots\cdots \\
\varphi_{(l_1-1)a_1+1}=\varphi_{l_11}^{(1)}(j), \ \varphi_{(l_1-1)a_1+2}=\varphi_{l_12}^{(1)}, \ \cdots\varphi_{l_1a_1}=\varphi_{l_1a_1}^{(1)}(j) \\
\cdots\cdots \\
\varphi_{(l_j-1)a_s+1}=\varphi_{l_s1}^{(s)}(j), \ \varphi_{(l_j-1)a_s+2}=\varphi_{l_s2}^{(s)}(j), \ \cdots\varphi_{l_j}=\varphi_{l_sa_s}^{(s)}(j)
\end{cases} \tag{3-2}$$

则微扰矩阵元为 λV_{ij}，

$$V_{ij}=(\varphi_i, \hat{\hat{V}}\varphi_j)。 \tag{3-3}$$

按简并态微扰理论，能量 E 由下面久期方程确定：

$$\begin{vmatrix} E_j+\lambda V_{11}-E & \lambda V_{12} & \lambda V_{13} & \cdots & \lambda V_{1l_j} \\ \lambda V_{21} & E_j+\lambda V_{22}-E & \lambda V_{23} & \cdots & \lambda V_{2l_j} \\ & \cdots & \cdots & & \\ \lambda V_{l_j1} & \lambda V_{l_j2} & \cdots & & E_j+\lambda V_{l_jl_j}-E \end{vmatrix} = 0, \tag{3-4}$$

由于 $\hat{\hat{V}}$ 假定是一个对称算子，由(1-11)式，上面的行列式中许多非对角矩阵元为零，结果它应是方块对角状的：

$$\det \begin{pmatrix} \hat{D}^{(1)}(E) & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \hat{D}^{(1)}(E) & 0 \cdots & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ & \cdots & \cdots & \cdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 \cdots & \hat{D}^{(1)}(E) & & & & & \\ & \cdots & \cdots & \cdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 \cdots & \hat{D}^{(s)}(E) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 \cdots & 0 & \hat{D}^{(s)}(E) & \cdots & 0 \\ & \cdots & & \cdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 \cdots & 0 & 0 \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \hat{D}^{(s)}(E) \end{pmatrix} = 0, \tag{3-5}$$

这里由 l_1 个 $a_1 \times a_1$ 的 $\hat{D}^{(1)}(E)$ 矩阵，l_2 个 $a_2 \times a_2$ 的矩阵 $\hat{D}^{(2)}(E)$，$\cdots l_s$ 个 $a_s \times a_s$ 的矩阵。而 $\hat{D}^{(k)}(E)$ 的形式是：

$$\hat{D}^{(k)}(E) = \begin{pmatrix} E_j+\lambda V(11)-E & \lambda V(12) & \lambda V(13) & \cdots & \lambda V(1a_k) \\ \lambda V(21) & E_j+\lambda V(22)-E & \lambda V(23) & \cdots & \lambda V(2a_k) \\ & \cdots & \cdots & \cdots & \\ \lambda V(a_k1) & \lambda V(a_k2) & \cdots & \cdots & E_j+\lambda V(a_ka_k)-E \end{pmatrix},$$

$$k=1, 2, \cdots s。 \tag{3-6}$$

上式 $\hat{D}^{(k)}(E)$ 中的 $V(ij)$ 由下式定。

$$V(ij) = (\varphi_{il}^{(k)}(j), \hat{\hat{V}}\varphi_{ij}^{(k)}(j)), \quad l=1, 2, \cdots l_k \tag{3-7}$$

由于(1-11)式，$V(ij)$ 与 l 的指标无关，它是介于第 i 个不可约表示 $\hat{G}^{(k)}$ 的第 l 个基和第 j 个不可约表示 $\hat{G}^{(k)}$ 的第 l 个基之间的矩阵元。由(3-5)式，可导至

$$\det \hat{D}^{(k)}(E) = 0, \quad k=1, 2, \cdots s。 \tag{3-8}$$

现在由 $\det \hat{D}^{(k)}(E) = 0$ 求得的本征值 E，一般有 a_k 个值，在任意的 λ 下，一般没有重根，也就是说原来的 a_k 个不可约表示 $\hat{G}^{(k)}$ 对应的能级被分裂了。但由于有 l_k 个完全相同的 $\hat{D}^{(k)}(E)$，所以每一

个本征值仍旧有 l_k 重简并，l_k 是不可约表示 $\hat{G}^{(k)}$ 的维数。由于 λ 是任意的，所以一般说来不同的 k，由(3-8)决定的能量 E 是各不相同的。结果对称性的微扰可以把偶然简并消除，但 l_k 重的正常简并是不能消除的。这种正常简并是由体系的对称性决定的，而与体系的具体相互作用的大小和形式没有关系。只有当对称性改变时，才能改变这种正常简并。

如果我们不考虑偶然的情况，则可认为对称操作群的一个不可约表示，对应一个能级，这个能级的简并的波函数负载了这个不可约表示。这样使一个能级与一个不可约表示一、一对应。所以在近代物理中，已普遍地用所属对称操作群的不可约表示符号来标志能级。

§4.4 Clebsch–Gordan 系数

设函数组 $\{\psi^{j_1}_{m_1}\}$ 负载了群 $\hat{P}_G$ 的第 j_1 个不可约表示，而函数组 $\{\varphi^{j_2}_{m_2}\}$ 负载了群 $\hat{P}_G$ 的第 j_2 个不可约表示。现在我们由这二个基组构成一个直积集：

$$\begin{cases}\{\varphi^{j_2}_{m_2}\}\times\{\psi^{j_1}_{m_1}\}=\{\varphi^{j_2}_{m_2}\psi^{j_1}_{m_1}\},\\ m_1=1,\ 2,\ \cdots l_1,\ m_2=1,\ 2,\ \cdots l_2。\end{cases}\tag{4-1}$$

(4-1)中 l_1 与 l_2 分别为不可约表示的维数。

我们知道，如果以 $\{\varphi^{j_2}_{m_2}\psi^{j_1}_{m_1}\}$ 为基，则它负载了群 $\hat{P}_G$ 的 $\hat{G}^{(j_1)}\boxtimes\hat{G}^{(j_2)}$ 直积表示：

$$\begin{aligned}\hat{P}_g\varphi^{j_2}_{m_2}\psi^{j_1}_{m_1}&=_D(\hat{P}_g\varphi^{j_2}_{m_2})(\hat{P}_g\psi^{j_1}_{m_1})\\&=\sum_{m_2'm_1'}G^{(j_2)}(g)_{m_2'm_2}\varphi^{(j_2)}_{m_2'}G^{(j_1)}(g)_{m_1'm_1}\psi^{(j_1)}_{m_1'}\\&=\sum_{m_2'm_1'}(G^{(j_2)}(g)\times G^{(j_1)}(g))_{m_2'm_1';m_2m_1}\varphi^{(j_2)}_{m_2'}\psi^{(j_1)}_{m_1'}。\end{aligned}\tag{4-2}$$

这个直积表示一般是可约的，系数

$$a^j_{j_2j_1}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{(j_2)}(g)\chi^{(j_1)}(g)\overline{\chi^{(j)}(g)}\tag{4-3}$$

是直积表示 $\hat{G}^{(j_2)}\boxtimes\hat{G}^{(j_1)}(=\{\hat{G}^{(j_2)}(g)\times\hat{G}^{(j_1)}(g)\})$ 中出现不可约表示 $\hat{G}^{(j)}$ 的重数。因此可通过一个适当的线性变换，由 $\{\varphi^{j_2}_{m_2}\psi^{j_1}_{m_1}\}$ 重

新线性组合成群 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一些不可约表示的基，设

$$\Psi_m^{(j),r}=\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)\varphi_{m_2}^{(j_2)}\psi_{m_1}^{(j_1)} \quad (r=1,\ 2,\ \cdots a_{j_2j_1}^{j})。$$

(4-4)

(4-4)式中$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)$是线性组合系数，$r$是标志 $\hat{G}^{(j_1)}\boxtimes\hat{G}^{(j_2)}$ 中第 r 个不可约表示 $\hat{G}^{(j)}$ 的指标。$\{\Psi_m^{(j),r},\ m=1,\ 2,\ \cdots l\}$ 是负载 $\hat{\hat{P}}_G$ 不可约表示 $\hat{G}^{(j)}$ 的基。我们称系数$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)$是 Clebsch-Gordan 系数，简称 C-G 系数。这些系数可组成一个 $l_1\times l_2$ 的矩阵，其行指标是$(j,\ m,\ r)$，列指标是$(m_1,\ m_2)$，这里 j_1 和 j_2 是固定的，j 是由 $\Psi_m^{j,r}\neq 0$ 决定，可以取遍 $\hat{G}^{(j_1)}\boxtimes\hat{G}^{(j_2)}$ 中所包含的一切 $\hat{G}^{(j)}$，m 是取遍 1，2，$\cdots l$，l 为 $\hat{G}^{(j)}$ 的维数。由于基 $\{\varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1}\}$ 是互相正交归一的：

$$(\varphi_{m_2'}^{j_2}\psi_{m_1'}^{j_1},\ \varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1})=\delta_{m_2m_2'}\delta_{m_1m_1'}。$$

(4-5)

而 $\{\Psi_m^{j,r}\}$ 也是互相正交归一的：

$$(\Psi_{m'}^{j',r'},\ \Psi_m^{j,r})=\delta_{j'j}\delta_{rr'}\delta_{mm'}。$$

(4-6)

所以从正交基到正交基的变换矩阵$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)$是一个幺正矩阵，而且

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)=(\varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1},\ \Psi_m^{j,r})。$$

(4-7)

现在我们来给出 C-G 系数的一些性质和正交关系式。

我们先写出 C-G 系数矩阵的逆矩阵，它是把正交基 $\{\Psi_m^{j,r}\}$变成正交基 $\{\varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1}\}$ 的变换矩阵：

$$\varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1}=\sum_{j,r,m}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Psi_m^{j,r},$$

(4-8)

有：

$$\begin{pmatrix} j \\ m \end{matrix} r\Big|\begin{matrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}=(\Psi_m^{j,r},\ \varphi_{m_2}^{j_2}\psi_{m_1}^{j_1})=\overline{(\varphi_{m_2}^{j_2}\varphi_{m_1}^{j_1},\ \Psi_m^{j,r})}$$

$$=\overline{\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r\Big)}。$$

(4-9)

因为$\left\{\begin{pmatrix} j & & j_2 & j_1 \\ m & r & m_2 & m_1 \end{pmatrix}\right\}$矩阵是$C$-$G$系数矩阵$\left\{\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right\}$的逆矩阵，所以有

$$\begin{cases} \sum\limits_{\substack{jr \\ m}} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right)\left(\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\middle|\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2' & m_1' & \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'} \\ \sum\limits_{m_2, m_1} \left(\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\middle|\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\right)\left(\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j' \\ m' \end{matrix}\ r'\right) = \delta_{mm'}\delta_{jj'}\delta_{rr'}。 \end{cases} \tag{4-10}$$

由关系式(4-9)，可得C-G系数的正交关系式：

$$\begin{cases} \sum\limits_{\substack{jr \\ m}} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right)\overline{\left(\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2' & m_1' & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right)} = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'} \\ \sum\limits_{m_1 m_2} \overline{\left(\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right)}\left(\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j' \\ m' \end{matrix}\ r'\right) = \delta_{mm'}\delta_{jj'}\delta_{rr'}。 \end{cases} \tag{4-11}$$

由(4-4)和(4-2)式，以及注意到$\boldsymbol{\Psi}_m^{j,r}$是$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$的不可约表示$\hat{\boldsymbol{G}}^{(j)}$的基。所以有：

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_g \boldsymbol{\Psi}_m^{j,r} &= \sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right)\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_g \boldsymbol{\varphi}_{m_2}^{j_2}\boldsymbol{\psi}_{m_1}^{j_1} \\ &= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right) G^{(j_2)}(\boldsymbol{g})_{m_2' m_2} G^{(j_1)}(\boldsymbol{g})_{m_1' m_1} \boldsymbol{\varphi}_{m_2'}^{j_2}\boldsymbol{\psi}_{m_1'}^{j_1} \end{aligned} \tag{4-12}$$

又

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_g \boldsymbol{\Psi}_m^{j,r} &= \sum_{m'} G^{(j)}(\boldsymbol{g})_{m'm} \boldsymbol{\Psi}_{m'}^{j,r} \\ &= \sum_{m'} \sum_{m_1' m_2'} G^{(j)}(\boldsymbol{g})_{m'm} \left(\begin{matrix} j_2 & j_1 & \\ m_2' & m_1' & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m' \end{matrix}\ r\right) \boldsymbol{\varphi}_{m_2'}^{j_2}\boldsymbol{\psi}_{m_1'}^{j_1}。 \end{aligned} \tag{4-13}$$

比较(4-12)和(4-13)式，再注意到$\{\boldsymbol{\varphi}_{m_2}^{j_2}\boldsymbol{\psi}_{m_1}^{j_1}\}$是线性无关的，所以有

$$\begin{aligned} &\sum_{m'} G^{(j)}(\boldsymbol{g})_{m'm} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2 & m_1 & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m' \end{matrix}\ r\right) \\ &= \sum_{m_1' m_2'} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & \\ m_2' & m_1' & \end{matrix}\middle|\begin{matrix} j \\ m \end{matrix}\ r\right) G^{(j_2)}(\boldsymbol{g})_{m_2 m_2'} G^{(j_1)}(\boldsymbol{g})_{m_1 m_1'} \end{aligned} \tag{4-14}$$

上式就是决定 C-G 系数的一组线性方程组。现两边乘 $\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2'' & m_1'' \end{pmatrix}^{j}_{m\ r}$ 并对 (jmr) 求和，注意到 C-G 系数的关系(4-11)，我们有：

$$\sum_{m'}\sum_{jrm}\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j}_{m'\ r}\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2'' & m_1'' \end{pmatrix}^{j}_{m\ r}G^{(j)}(g)_{m'm}$$
$$=G^{(j_2)}(g)_{m_2m_2''}G^{(j_1)}(g)_{m_1m_1''}。 \tag{4-15}$$

现在我们来讨论如何确定 C-G 系数。当 $a^{j}_{j_2j_1}>1$ 时，则任何 $\Psi^{(j)1}_{m}$，$\Psi^{(j)2}_{m}$，$\cdots\Psi^{(j)r}_{m}\cdots$ 的线性组合，都仍旧是按不可约表示 $\{G^{(j)}(g)\}$ 的第 m 列变换，因此按 C-G 系数的定义(4-4)式，这些 C-G 系数 $\left\{\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j}_{m\ 1},\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j}_{m\ 2},\cdots\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j}_{m\ r}\cdots\right\}$ 的任何线性组合，仍旧是满足 C-G 系数的定义，所以在 $a^{j}_{j_2j_1}>1$ 时，C-G 系数的选择不是唯一的。但当 $a^{j''}_{j_2j_1}=1$ 时，C-G 系数可以唯一确定到相因子，因为由(4-15)式两边乘 $\overline{G^{(j')}(g)_{m_2m_2''}}$ 再对群元素求和，并应用广义正交定理，结果有(注意 $r\equiv1$)：

$$\sum_{g\in G}\sum_{m'jm}\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j}_{m'}\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2'' & m_1'' \end{pmatrix}^{j}_{m}G^{(j)}(g)_{m'm}\overline{G^{(j')}(g)_{m_2m_2''}}$$
$$=\sum_{g\in G}G^{(j_1)}(g)_{m_1m_1''}G^{(j_2)}(g)_{m_2m_2''}\overline{G^{(j')}(g)_{m_3m_3''}}$$
$$\Rightarrow\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j'}_{m_3}\overline{\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2'' & m_1'' \end{pmatrix}^{j'}_{m_3''}}$$
$$=\frac{l_{j'}}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(j')}(g)_{m_3m_3''}}G^{(j_2)}(g)_{m_2m_2''}G^{(j_1)}(g)_{m_1m_1''}。 \tag{4-16}$$

由(4-16)式，只要知道了不可约表示的矩阵，就可求出 C-G 系数。令 $m_2=m_2''$，$m_1=m_1''$，$m_3=m_3''$，则有

$$\left|\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}^{j'}_{m_3}\right|^2$$
$$=\frac{l_{j'}}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(j')}(g)_{m_3m_3}}G^{(j_2)}(g)_{m_2m_2}G^{(j_1)}(g)_{m_1m_1}。 \tag{4-17}$$

对某一非零的 C-G 系数$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Big| \begin{matrix} j' \\ m_3 \end{matrix}$ 设它是实数，由(4-17)式可求得此系数，然后由(4-16)式可以求得其他不同的 m_2，m_1，m_3 时的 C-G 系数。它们这时一般可能为复值，其位相是相对于$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Big| \begin{matrix} j' \\ m_3 \end{matrix}$的。所以对 $a^{j'}_{j_2j_1}=1$ 的情况，可把 C-G 系数正确地确定到一个位相因子。因此在 $a^{j'}_{j_2j_1}=1$ 时，建立了决定 $|\hat{G}^{(j)}|$ 个 C-G 系数 $\left\{\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Big| \begin{matrix} j' \\ m_3 \end{matrix}: m_3=1, 2, \cdots, |\hat{G}^{(j)}|\right\}$的等式。但当 $a^{j'}_{j_2j_1}>1$ 时，情况要复杂得多，下面介绍重数 $a^{j'}_{j_2j_1}>1$ 的情况。

当重数 $a^{j}_{j_2j_1}>1$ 时，我们不能省去指标 γ，C-G 系数为 $\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Big| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \gamma$，$\gamma=1, 2, \cdots\omega_j=a^{j}_{j_2j_1}$。现在由 C-G 系数的定义(4-4)式知，C-G 系数实际上就是由正交归一基 $\{\varphi^{(j_2)}_{m_2}\psi^{(j_1)}_{m_1}\}$ 到正交归一基 $\{\Psi^{(j),r}_{m}\}$ 的幺正变换矩阵。因此我们可以在由 $\{\varphi^{(j_2)}_{m_2}\psi^{(j_1)}_{m_1}\}$ 张成的线性向量空间中，利用投影算子(3.8-2)式

$$\hat{\hat{O}}^{(j)}_{mm'}=\frac{|\hat{G}^{(j)}|}{|G|}\sum_{g\in G}G^{(j)}(g^{-1})_{m'm}\hat{P}_g \tag{4-18}$$

作用在由 $\{\varphi^{(j_2)}_{m_2}\psi^{(j_1)}_{m_1}\}$ 张成的空间 $V_{j_2\times j_1}$ 的任意向量上，就可把某个按 $\hat{G}^{(j)}$ 的第 m 列变换的向量找出来，然后改变任意向量，就可把所有 ω_j 个线性无关的具有 $\hat{G}^{(j)}$ 的第 m 列变换的向量找出来，再通过 Schmit 正交归一化后得到 ω_j 个向量 $\{\Psi^{(j)\gamma}_{m}\}(\gamma=1, 2, \cdots\omega_j)$，它们是 $\{\varphi^{(j_2)}_{m_2}\psi^{(j_1)}_{m_1}\}$ 的线性组合，这个线性组合系数就是 C-G 系数 $\begin{pmatrix} j_2 & j_1 \\ m_2 & m_1 \end{pmatrix}\Big| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} r$。改变(4-18)式的 m，就可以把固定(j)的所有 $m=1, 2, \cdots, |\hat{G}^{(j)}|$ 的 C-G 系数求出来。由于 Schmit 正交归一化的方法不是唯一的，因此 C-G 系数也不会是唯一方式，我们可以任意地规定一种选择，把 C-G 系数确定下来。

我们把(4-18)式的 $\hat{\hat{O}}^{(j)}_{mm'}$ 作用在任意的基 $\varphi^{(j_2)}_{m_2}\psi^{(j_1)}_{m_1}$ 上，则有

$$\xi_m^{(j)}(m_2m_1)=\hat{\hat{O}}_{mm'}^{(j)}\varphi_{m_2}^{(j_2)}\psi_{m_1}^{(j_1)}$$

$$=\frac{|\hat{G}^{(j)}|}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(j)}(g)}_{mm'}G^{(j_2)}(g)_{m'm_2}G^{(j_1)}(g)_{m'm_1}$$

$$\cdot\varphi_{m_1'}^{(j_2)}\psi_{m_1'}^{(j_1)}。\tag{4-19}$$

这里已假定表示 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 是幺正表示。取遍一切 m_2, m_1 和 m', 我们得到一组非零向量$\{\xi_m^{(j)}(m_2m_1)\}$, 其中一定有 $\omega_j(=|\hat{G}^{(j)}|)$个向量线性无关, 我们记为 $\{\xi_m^{(j)1}, \xi_m^{(j)2}, \cdots, \xi_m^{(j)\omega_j}\}$。这 ω_j 个向量都是按 $\hat{G}^{(j)}$ 的第m列变换, 它们的任意线性组合仍旧是按 $\hat{G}^{(j)}$ 的m列变换, 因此通过 Schmit 正交归一化, 得另外一组向量 $\{\Psi_m^{(j)\gamma}$, $\gamma=1, 2, \cdots, \omega_j\}$, 设这个 Schmit 组合系数为:

$$\Psi_m^{(j)\gamma}=\sum_{i=1}^{\omega_j}B_i^\gamma\xi_m^{(j)i},\ \gamma=1, 2, \cdots, \omega_j。\tag{4-20}$$

当 G 的所有不可约表示矩阵 $\{\hat{G}^{(j)}\}$ 已知时, 我们就可以求得 C-G 系数。方法可先求矩阵 $\hat{Z}(jm)$, 它的元素为

$$(\hat{Z}(j, m))_{m'm_1', m_2m_1}$$

$$=\frac{|\hat{G}^{(j)}|}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(j)}(g)_{mm'}}G^{(j_2)}(g)_{m'm_2}G^{(j_1)}(g)_{m'm_1}。\tag{4-21}$$

式中 m' 可任意选, 选得恰当, 可使计算简单。由(4-21)式求得的这个矩阵 $\hat{Z}(j, m)$每一列都可看作一个向量, 我们可取出 ω_j 个不为零的且互相线性无关的列向量, 这些列向量的指标是列数(m_2m_1), 记 $i=(m_2m_1)$, 不同的线性无关列向量 i 有 ω_j 个。这些列向量的 Schmit 正交归一系数就是(4-20)式中的 B_i^γ, 结果 C-G 系数就成为:

$$\left(\begin{matrix}j_2 & j_1\\ m_2' & m_1'\end{matrix}\middle|\begin{matrix}j\\ m\end{matrix}\gamma\right)=\sum_{i=1}^{\omega_j}B_i^\gamma Z(j, m)_{m'm_1', i},\ \gamma=1, 2, \cdots, \omega_j。$$

(4-22)

这样, 我们就可以利用不可约表示矩阵把所有的 C-G 系数求出来。下面我们来举两个例子说明如何找有限群的 C-G 系数, 第一个是 $a_{j_2j_1}^j=1$ 的, 第二个是 $a_{j_2j_1}^j=2$ 的。

(1) G_6^2 群的 E 表示与 E 表示的 C-G 系数。由 § 3.1 知, G_6^2 群的一个二维表示矩阵为

$$\begin{cases} \hat{G}(e)=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}, & \hat{G}(a)=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}, \\ \hat{G}(b)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}, & \hat{G}(c)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}, \\ \hat{G}(d)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}, & \hat{G}(f)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}。\end{cases} \tag{4-23}$$

利用特征标公式可知：它是一个二维的不可约 E 表示。由

$$E\boxtimes E=A_1\oplus A_2\oplus E$$

可知，出现的不可约表示都是满足 $a^j_{j_1j_1}=1$，所以求 C-G 系数时可用(4-16)和(4-17)式。求$\left(\begin{matrix}E&E\\i&j\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\k\end{matrix}\right)$，由公式(4-17)，我们得

$$\left|\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)\right|^2=\frac{2}{6}\sum_{g\in G}G^{(E)}(g)^2_{11}$$

$$=\frac{1}{3}\left[1+1-\frac{1}{8}-\frac{1}{8}-\frac{1}{8}-\frac{1}{8}\right]=\frac{1}{2},$$

取

$$\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-24}$$

由(4-16)式，

$$\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\2\end{matrix}\right)\overline{\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)}=\frac{1}{3}\sum_{g\in G}\overline{G^{(E)}(g)_{21}}G^{(E)}(b)^2_{11}$$

$$=\frac{1}{3}[\overline{G^{(E)}(b)_{21}}+\overline{G^{(E)}(f)_{21}}+\overline{G^{(E)}(c)_{21}}+\overline{G^{(E)}(d)_{21}}]G^{(E)}(g)^2_{11}$$

$$=0\Rightarrow\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\2\end{matrix}\right)=0。 \tag{4-25}$$

$$\left(\begin{matrix}E&E\\1&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)\overline{\left(\begin{matrix}E&E\\1&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)}=\frac{1}{3}\sum_{g\in G}\overline{G^{(E)}(g)_{11}}G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{21}$$

$$=0\Rightarrow\left(\begin{matrix}E&E\\1&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}E\\1\end{matrix}\right)=0。 \tag{4-26}$$

同理$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}=0$,

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}\overline{\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}}=\frac{1}{3}\sum_{g\in G}\overline{G^{(E)}(g)_{11}}G^{(E)}(g)^{2}_{21}=-\frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-27}$$

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}\overline{\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}}=\frac{1}{3}\sum_{g\in G}\overline{G^{(E)}(g)_{21}}G^{(E)}(g)^{2}_{21}=0$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}=0。 \tag{4-28}$$

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix}\overline{\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}}=\frac{1}{3}\sum_{g\in G}\overline{G^{(E)}(g)_{21}}G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{21}$$

$$=-\frac{1}{2}\Rightarrow\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-29}$$

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-30}$$

结果求得了所有 C-G 系数$\begin{pmatrix} E & E & E \\ i & j & k \end{pmatrix}$。这里我们选取的 C-G 系数的位相是保证$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}$,结果就得

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}};$$

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-31}$$

其余为零。若选位相使

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}=-\frac{1}{\sqrt{2}} \tag{4-32}$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix}=-\begin{pmatrix} E & E & E \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}。 \tag{4-33}$$

在(4-24)和(4-31)情况下有

$$\begin{cases}\Psi_1^{(E)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(E)}\psi_1^{(E)}-\varphi_2^{(E)}\psi_2^{(E)}),\\ \Psi_2^{(E)}=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(E)}\psi_2^{(E)}+\varphi_2^{(E)}\psi_1^{(E)})。\end{cases}\tag{4-34}$$

在(4-32)和(4-33)情况下有

$$\begin{cases}\Psi_1^{(E)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2^{(E)}\psi_2^{(E)}-\varphi_1^{(E)}\psi_1^{(E)}),\\ \Psi_2^{(E)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(E)}\psi_2^{(E)}+\varphi_2^{(E)}\psi_1^{(E)})。\end{cases}\tag{4-35}$$

这就是 $a_{j,j_1}^{j}=1$ 情况下 C-G 系数的计算。

(2) T 群两个 T 表示直积的 C-G 系数。T 群是下章要介绍的一个点群，是 12 阶群，分四类，所以有三个不等价的一维表示和一个三维表示。现把它作为抽象群来处理，这 12 个群元编号为 $\{g_1, g_2, \cdots, g_{12}\}$。它的不可约表示的矩阵由表 4-1 列出。

这里 $\epsilon=\exp\left(i\frac{2\pi}{3}\right)$。我们仅讨论 C-G 系数 $\left(\begin{matrix}T & T\\ i & j\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ k\end{matrix}r\right)$。由特征标的约化公式，可以求得

$$T\boxtimes T=A\oplus{}^1E\oplus{}^2E\oplus 2T\tag{4-36}$$

可见，现在是属于 $a_{j,j_1}^{j}=2$ 的情况，所以我们要求 $\left(\begin{matrix}T & T\\ i & j\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ k\end{matrix}1\right)$ 和 $\left(\begin{matrix}T & T\\ i & j\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ k\end{matrix}2\right)$。由(4-21)式，先选 $m'=1$，可计算得

$$(\hat{Z}(T,\ 1))_{11,11}=\frac{3}{12}\sum_{g\in G}\overline{G^{(T)}(g)_{11}}G^{(T)}(g)_{11}G^{(T)}(g)_{11}=0,$$

$$(\hat{Z}(T,\ 1))_{12,11}=(\hat{Z}(T,\ 1))_{21,11}$$

$$=\frac{3}{12}\sum_{g\in G}\overline{G^{(T)}(g)_{11}}G^{(T)}(g)_{11}G^{(T)}(g)_{21}=0。$$

同理不难求得所有矩阵元

$$(\hat{Z}(T,\ 1))_{ij,11}=0,\ i=1,\ 2,\ 3,\ j=1,\ 2,\ 3。\tag{4-37}$$

同样计算可得如下结果：

表 4-1　T 群的不可约表示矩阵

	T	A	^1E	^2E
g_1	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	1	1	1
g_2	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	1	1	1
g_3	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	1	1	1
g_4	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	1	1	1
g_5	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	1	ϵ	ϵ^2
g_6	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	1	ϵ	ϵ^2
g_7	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	1	ϵ	ϵ^2
g_8	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$	1	ϵ	ϵ^2
g_9	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	1	ϵ^2	ϵ
g_{10}	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	1	ϵ^2	ϵ
g_{11}	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	1	ϵ^2	ϵ
g_{12}	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	1	ϵ^2	ϵ

$$(\hat{Z}(T,\ 1))_{ij,\alpha\beta}=\begin{cases}1, & \text{当}(ij)=(\alpha\beta)=(23)\text{或}(32),\\ 0, & \text{其他。}\end{cases}\tag{4-38}$$

$$(\hat{Z}(T,\ 2))_{ij,\alpha\beta}=\begin{cases}1, & \text{当}(ij)=(13),\ (\alpha\beta)=(32)\\ & \text{或}(ij)=(31),\ (\alpha\beta)=(23);\\ 0, & \text{其他。}\end{cases}\tag{4-39}$$

$$(\hat{Z}(T,\ 3))_{ij,\alpha\beta}=\begin{cases}1, & \text{当}(ij)=(12),\ (\alpha\beta)=(23)\\ & \text{或}(ij)=(21),\ (\alpha\beta)=(32);\\ 0, & \text{其他。}\end{cases}\tag{4-40}$$

利用(4-19)式,就可得到如下两组非零解,第一组是把任意向量取为 $\boldsymbol{\varphi}_2^{(T)}\boldsymbol{\psi}_3^{(T)}$, 第二组取为 $\varphi_3^{(T)}\psi_2^{(T)}$:

$$\begin{cases}\boldsymbol{\xi}_1^{(T)1}=Z(T,\ 1)_{23,23}\boldsymbol{\varphi}_2^{(T)}\boldsymbol{\psi}_3^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_2^{(T)}\boldsymbol{\psi}_3^{(T)},\\ \boldsymbol{\xi}_2^{(T)1}=Z(T,\ 1)_{31,23}\boldsymbol{\varphi}_3^{(T)}\boldsymbol{\psi}_1^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_3^{(T)}\boldsymbol{\psi}_1^{(T)},\\ \boldsymbol{\xi}_3^{(T)1}=Z(T,\ 1)_{12,23}\boldsymbol{\varphi}_1^{(T)}\boldsymbol{\psi}_2^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_1^{(T)}\boldsymbol{\psi}_2^{(T)}。\end{cases}\tag{4-41}$$

$$\begin{cases}\boldsymbol{\xi}_1^{(T)2}=Z(T,\ 1)_{32,32}\boldsymbol{\varphi}_3^{(T)}\boldsymbol{\psi}_2^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_3^{(T)}\boldsymbol{\psi}_2^{(T)},\\ \boldsymbol{\xi}_2^{(T)2}=Z(T,\ 1)_{13,32}\boldsymbol{\varphi}_1^{(T)}\boldsymbol{\psi}_3^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_1^{(T)}\boldsymbol{\psi}_3^{(T)},\\ \boldsymbol{\xi}_3^{(T)2}=Z(T,\ 1)_{21,32}\boldsymbol{\varphi}_2^{(T)}\boldsymbol{\psi}_1^{(T)}=\boldsymbol{\varphi}_2^{(T)}\boldsymbol{\psi}_1^{(T)}。\end{cases}\tag{4-42}$$

这两套基是互相正交的, 所以是线性无关, 也是归一化的, 因此 $\{\boldsymbol{\xi}_m^{(T)r}\}$ 就是 $\{\boldsymbol{\Psi}_m^{(T)r}\}$。结果我们得到一套 C-G 系数:

$$\begin{aligned}\left(\begin{matrix}T & T\\ 2 & 3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 1\end{matrix}\ 1\right)&=\left(\begin{matrix}T & T\\ 3 & 2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 1\end{matrix}\ 2\right)=\left(\begin{matrix}T & T\\ 3 & 1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 2\end{matrix}\ 1\right)\\ &=\left(\begin{matrix}T & T\\ 1 & 3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 2\end{matrix}\ 2\right)=\left(\begin{matrix}T & T\\ 1 & 2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 3\end{matrix}\ 1\right)\\ &=\left(\begin{matrix}T & T\\ 2 & 1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\ 3\end{matrix}\ 2\right)=1,\end{aligned}\tag{4-43}$$

其余为零。当然也可再取一套正交归一基:

$$\boldsymbol{\Psi}_i^{(T)1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{\xi}_i^{(T)1}+\boldsymbol{\xi}_i^{(T)2}),\ \boldsymbol{\Psi}_i^{(T)2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{\xi}_i^{(T)1}-\boldsymbol{\xi}_i^{(T)2}),$$
$$i=1,\ 2,\ 3。\tag{4-44}$$

我们得到的结果是：

$$\begin{cases} \Psi_1^{(T)1}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2^{(T)}\psi_3^{(T)}+\varphi_3^{(T)}\psi_2^{(T)}), \\ \Psi_2^{(T)1}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3^{(T)}\psi_1^{(T)}+\varphi_1^{(T)}\psi_3^{(T)}), \\ \Psi_3^{(T)1}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(T)}\psi_2^{(T)}+\varphi_2^{(T)}\psi_1^{(T)})。 \end{cases} \tag{4-45}$$

$$\begin{cases} \Psi_1^{(T)2}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2^{(T)}\psi_3^{(T)}-\varphi_3^{(T)}\psi_2^{(T)}), \\ \Psi_2^{(T)2}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3^{(T)}\psi_1^{(T)}-\varphi_1^{(T)}\psi_3^{(T)}), \\ \Psi_3^{(T)2}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^{(T)}\psi_2^{(T)}-\varphi_2^{(T)}\psi_1^{(T)})。 \end{cases} \tag{4-46}$$

C-G 系数为：

$$\begin{cases} \left(\begin{matrix}T&T\\2&3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\1\end{matrix}\,1\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\3&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\1\end{matrix}\,1\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\3&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\2\end{matrix}\,1\right) \\ \qquad\qquad =\left(\begin{matrix}T&T\\1&3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\2\end{matrix}\,1\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\1&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\3\end{matrix}\,1\right) \\ \qquad\qquad =\left(\begin{matrix}T&T\\2&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\3\end{matrix}\,1\right)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}, \\ \left(\begin{matrix}T&T\\2&3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\1\end{matrix}\,2\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\3&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\2\end{matrix}\,2\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\1&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\3\end{matrix}\,2\right)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}, \\ \left(\begin{matrix}T&T\\3&2\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\1\end{matrix}\,2\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\1&3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\2\end{matrix}\,2\right)=\left(\begin{matrix}T&T\\2&1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\3\end{matrix}\,2\right)=-\dfrac{1}{\sqrt{2}}。 \end{cases} \tag{4-47}$$

其余为零。

比较(4-37)式和(4-41)式这两套 C-G 系数，它们形式上并不相同。原则上我们还可以给出许许多多的 C-G 系数形式，C-G 系数的形式不是唯一的。

§4.5 不可约张量算子和 Wigner-Eckart 定理

我们在讨论对称算子时知道，若 $f_\mu^{(l)}$ 是按群 G 的不可约表

示 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 的第 μ 列变换，而算子 $\hat{\hat{S}}$ 使 $\hat{\hat{S}}f_\mu^{(j)}$ 亦按不可约表示 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 的第 μ 列变换(对一切 (j)、μ 都这样)，则 $\hat{\hat{S}}$ 称为对称算子。对于对称算子有

$$\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_g^{-1}=\hat{\hat{S}},\quad(\forall g\in G)。$$

现在让我们进一步引进一组算子集 $\{\hat{\hat{J}}_1^{(j)},\hat{\hat{J}}_2^{(j)},\cdots\hat{\hat{J}}_{l_j}^{(j)}\}$，使

$$\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}\hat{\hat{P}}_g^{-1}=\sum_{\lambda'=1}^{l_j}G^{(j)}(g)_{\lambda'\lambda}\hat{\hat{J}}_{\lambda'}^{(j)}\ (\forall g\in G),\tag{5-1}$$

l_j 为不可约表示 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\}$ 的维数。我们称 $\{\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}\}$ 为不可约张量算子，$\hat{\hat{S}}$ 是一个特例，即为标量算子。

设 $\{f_\nu^{(i)}\}$ 是负载 $\hat{\hat{P}}_G$ 的不可约表示 $\{\hat{G}^{(i)}(g)\}$ 的基：

$$\hat{\hat{P}}_g f_\nu^{(i)}=\sum_{\nu'}G^{(i)}(g)_{\nu'\nu}f_{\nu'}^{(i)}。\tag{5-2}$$

现在我们来看一看 $\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)}$ 有什么变换性质：

$$\begin{aligned}\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)}&=\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}\hat{\hat{P}}_g^{-1}\hat{\hat{P}}_g f_\mu^{(i)}=\sum_{\lambda'}\sum_{\mu'}G^{(j)}(g)_{\lambda'\lambda}G^{(i)}(g)_{\mu'\mu}\hat{\hat{J}}_{\lambda'}^{(j)}f_{\mu'}^{(i)}\\&=\sum_{\lambda'\mu'}(\hat{G}^{(j)}(g)\times\hat{G}^{(i)}(g))_{\lambda'\mu',\lambda\mu}\hat{\hat{J}}_{\lambda'}^{(j)}f_{\mu'}^{(i)}\quad(\forall g\in G),\end{aligned}\tag{5-3}$$

我们由 (5-3) 看到，$l_i\times l_j$ 个基 $\{\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)}\}$ 负载了群 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一个 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\times\hat{G}^{(i)}(g)\}$ 直积表示。一般说来这个表示是可约的。我们可以通过一个相似变换把它约化成一些不可约表示的直和。设这个相似变换是把这套正交基 $\{\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)}\}$ 线性变换成另一套正交基 $\{\phi_\nu^{(k),\gamma}\}$，$\phi_\nu^{(k),\gamma}$ 是 $\{\hat{G}^{(j)}(g)\times\hat{G}^{(i)}(g)\}$ 中第 γ 个不可约表示 $\{\hat{G}^{(k)}(g)\}$ 的第 ν 个基，即

$$\phi_\nu^{(k),\gamma}=\sum_{\lambda,\mu}\left(\begin{array}{cc|cc}j&i&k&\\ \lambda&\mu&\nu&\gamma\end{array}\right)\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)},\tag{5-4}$$

这里的 $\left(\begin{array}{cc|cc}j&i&k&\\ \lambda&\mu&\nu&\gamma\end{array}\right)$ 就是前面的 C-G 系数。如同(4-8)式，我们有

$$\hat{\hat{J}}_\lambda^{(j)}f_\mu^{(i)}=\sum_{k,\gamma,\nu'}\left(\begin{array}{cc|cc}k&&j&i\\ \nu'&\gamma&\lambda&\mu\end{array}\right)\phi_{\nu'}^{(k),\gamma},\tag{5-5}$$

对(5-5)式两边取 $f_\nu^{(i)}$ 的标积：

$$(\boldsymbol{f}_{\nu}^{(\nu)},\ \hat{\hat{T}}_{\lambda}^{(j)}\boldsymbol{f}_{\mu}^{(i)})=\sum_{k,\gamma,\nu'}\left(\begin{array}{cc|cc}k & & j & i\\ \nu' & \gamma & \lambda & \mu\end{array}\right)(\boldsymbol{f}_{\nu}^{(\nu)},\ \boldsymbol{\phi}_{\nu'}^{(k),\gamma})$$

$$=\sum_{k,\gamma,\nu'}\left(\begin{array}{cc|cc}k & & j & i\\ \nu' & \gamma & \lambda & \mu\end{array}\right)\delta_{\nu',k}\delta_{\mu'\nu}f(i',\ \gamma)$$

$$=\sum_{\gamma}\left(\begin{array}{cc|cc}i' & & j & i\\ \nu & \gamma & \lambda & \mu\end{array}\right)f(i',\ \gamma)\qquad(5\text{–}6)$$

式 $f(i',\ \gamma)$是仅与 i' 与 γ 有关的量，与 ν 无关。在重数指标 γ 仅为 1 时，则

$$(\boldsymbol{f}_{\nu}^{(\nu)},\ \hat{\hat{T}}_{\lambda}^{(j)}\boldsymbol{f}_{\mu}^{(i)})=\left(\begin{array}{cc|cc}i' & & j & i\\ \nu & & \lambda & \mu\end{array}\right)f(i')$$

$$=\overline{\left(\begin{array}{cc|c}j & i & i'\\ \lambda & \mu & \nu\end{array}\right)}f(i')。\qquad(5\text{–}7)$$

这就是维格纳-爱斯卡脱定理的简单形式。

由(5-7)式，我们可得

$$\frac{(\boldsymbol{f}_{\nu}^{(\nu)},\ \hat{\hat{T}}_{\lambda}^{(j)}\boldsymbol{f}_{\mu}^{(i)})}{(\boldsymbol{f}_{\nu'}^{(\nu)},\ \hat{\hat{T}}_{\lambda'}^{(j)}\boldsymbol{f}_{\mu'}^{(i)})}=\frac{\overline{\left(\begin{array}{cc|c}j & i & i'\\ \lambda & \mu & \nu\end{array}\right)}}{\overline{\left(\begin{array}{cc|c}j & i & i'\\ \lambda' & \mu' & \nu'\end{array}\right)}}。\qquad(5\text{–}8)$$

(5-8)式的比值仅由 C–G 系数确定，因此仅由群的性质确定。这在量子力学中是很有用的分支比公式。

§4.6 实 表 示

设 $\hat{G}$ 是群 G 的一个不可约表示，那末很容易证明 $\overline{\hat{G}}$ 也是不可约表示。现在提出这样一个问题：这二个不可约表示 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 是否等价？等价或不等价的判据是什么？若等价，那末是否与实表示(表示矩阵是实的)等价？判据是什么？我们下面就会发现，有些不可约表示 $\hat{G}$ 是可以与一个实表示等价，这样的表示我们称它为实表示；另一些不可约表示 $\overline{\hat{G}}$ 与 $\hat{G}$ 是等价的，但不能与某一实表示等价；再有一些不可约表示 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 是不等价的。这三种情

况可以存在一个简单的判据。这里我们将假设所有表示都是幺正的。

定理 1 若 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 是两个等价的不可约表示，即 $\overline{\hat{G}}(g)=\hat{C}\hat{G}(g)\hat{C}^{-1}$, $\forall g\in G$, 则 $\hat{C}^T=\pm\hat{C}$。当 $\hat{C}^T=\hat{C}$ 时，$\hat{G}$ 是实表示；当 $\hat{C}^T=-\hat{C}$ 时，$\hat{G}$ 为非实表示，即不能与实表示等价。

证 我们分两步来证明，为符号方便，下面记 $\hat{G}(g)=\hat{G}$。

1) 先证当 $\overline{\hat{G}}=\hat{C}\hat{G}\hat{C}^{-1}$ 时，$\hat{C}^T=\pm\hat{C}$。

由假设，$\overline{\hat{G}}=\hat{C}\hat{G}\hat{C}^{-1}\Rightarrow\hat{G}=\overline{\hat{C}}\overline{\hat{G}}\overline{\hat{C}}^{-1}\Rightarrow\hat{G}=\overline{\hat{C}}\hat{C}\hat{G}(\overline{\hat{C}}\hat{C})^{-1}$，由 Schur 定理(§ 3.2 定理 2)，$\overline{\hat{C}}\hat{C}$ 一定是一个常数矩阵：

$$\overline{\hat{C}}\hat{C}=M\hat{I}。\tag{6-1}$$

又设 $\hat{G}$ 为幺正，故 $\overline{\hat{G}}$ 亦为幺正。所以有

$$\begin{aligned}&\overline{\hat{G}}^{-1}=\overline{\hat{G}}^{+}=(\hat{C}^{+})^{-1}\hat{G}^{+}\hat{C}^{+}=(\hat{C}^{+})^{-1}\hat{G}^{-1}\hat{C}^{+}。\\&\Rightarrow\overline{\hat{G}}=(\hat{C}^{+})^{-1}\hat{G}\hat{C}^{+}\Rightarrow\hat{G}=\hat{C}^{+}\overline{\hat{G}}(\hat{C}^{+})^{-1}\\&\Rightarrow\hat{G}=\hat{C}^{+}\hat{C}\hat{G}(\hat{C}^{+}\hat{C})^{-1}\Rightarrow\hat{C}^{+}\hat{C}=N\hat{I}。\end{aligned}\tag{6-2}$$

设此表示的维数为 n，则由(6-1)和(6-2)两边取行列式，得

$$|\det\hat{C}|^2=M^n=N^n\Rightarrow M=\pm N。\tag{6-3}$$

把(6-3)式代入(6-1)与(6-2)，得

$$\hat{C}^{+}\hat{C}=\pm\overline{\hat{C}}\hat{C}\Rightarrow\hat{C}^{+}=\pm\overline{\hat{C}}\Rightarrow\hat{C}^T=\pm\hat{C}。\tag{6-4}$$

2) 证明当 $\hat{G}$ 是实表示时，$\hat{C}^T=\hat{C}$。

证 因为 $\hat{G}$ 是一个实表示，所以一定存在一个相似变换矩阵 $\hat{B}$，使

$$\begin{aligned}&\overline{\hat{B}\hat{G}\hat{B}^{-1}}=\hat{B}\hat{G}\hat{B}^{-1}\\&\Rightarrow\overline{\hat{B}}\overline{\hat{G}}\overline{\hat{B}}^{-1}=\hat{B}\hat{G}\hat{B}^{-1}\Rightarrow\hat{B}^{-1}\overline{\hat{B}}\overline{\hat{G}}\overline{\hat{B}}^{-1}\hat{B}=\hat{G}\\&\Rightarrow\overline{\hat{G}}=\overline{\hat{B}}^{-1}\hat{B}\hat{G}(\overline{\hat{B}}^{-1}\hat{B})^{-1}。\end{aligned}$$

因此联系 $\overline{\hat{G}}$ 与 $\hat{G}$ 的 $\hat{C}$ 矩阵为

$$\overline{\hat{B}}^{-1}\hat{B}=\hat{C}\Rightarrow\hat{B}^T(\overline{\hat{B}}^{-1})^T=\hat{C}^T。$$

由(6-4)式，可得

$$\begin{aligned}&\hat{B}^T(\overline{\hat{B}}^T)^{-1}=\pm\overline{\hat{B}}^{-1}\hat{B}\Rightarrow\overline{\hat{B}}^T(\hat{B}^T)^{-1}=\pm\hat{B}^{-1}\overline{\hat{B}}\Rightarrow\hat{B}\overline{\hat{B}}^T\\&=\pm\overline{\hat{B}}\hat{B}^T\Rightarrow\hat{B}\hat{B}^{+}=\pm\overline{\hat{B}\hat{B}^{+}}。\end{aligned}$$

当 $\hat{B}\hat{B}^+=\overline{\hat{B}\hat{B}^+}$ 时，表明 $\hat{B}\hat{B}^+$ 的矩阵元都是实的，当 $\hat{B}\hat{B}^+=-\overline{\hat{B}\hat{B}^+}$ 时，表示 $\hat{B}\hat{B}^+$ 的矩阵元都是纯虚数(或零)。但是 $\hat{B}\hat{B}^+$ 的对角矩阵元 $(\hat{B}\hat{B}^+)_{ii}=\sum_j B_{ij}(B^+)_{ji}=\sum_j B_{ij}\overline{B}_{ij}\geqslant 0$，而等于零(对所有 i)是不可能的，这会导致 $\hat{B}$ 的每一个元素为零。所以由 $\hat{B}\hat{B}^+$ 的某些对角元一定是大于零的实数。导致我们有 $\hat{B}\hat{B}^+=\overline{\hat{B}\hat{B}^+}$，此等式来自 $\hat{C}^T=\hat{C}$，所以 $\hat{G}$ 为实表示的条件是 $\hat{C}^T=\hat{C}$。当 $\hat{C}^T=-\hat{C}$ 时，$\hat{G}$ 就一定不是实表示了。

定理 2 设 $\chi(g)$ 是不可约表示矩阵 $\hat{G}(g)$ 的特征标，则

$$\sum_{g\in G}\chi(g^2)=\begin{cases}|G| & \text{当 } \hat{G} \text{ 为实表示时；}\\ 0 & \text{当 } \hat{G} \text{ 与 } \overline{\hat{G}} \text{ 不等价时；}\\ -|G| & \text{当 } \hat{G} \text{ 与 } \overline{\hat{G}} \text{ 等价，但不是实表示时。}\end{cases} \tag{6-5}$$

证 由特征标的定义，及由不可约表示矩阵元的广义正交定理，得

$$\begin{aligned}\sum_{g\in G}\chi(g^2)&=\sum_{g\in G}\sum_i G(g^2)_{ii}=\sum_{g\in G}\sum_i\sum_k G(g)_{ik}G_{ki}(g)\\&=\sum_{g\in G}\sum_{ik}G(g)_{ik}\overline{G_{ki}(g)}。\end{aligned} \tag{6-6}$$

当 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 不等价时，由两个不等价不可约表示组成的(6-6)式为零。因此定理关于 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 不等价的那部分成立。当 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 等价时，则由定理 1，知 $\hat{G}=\hat{C}^{-1}\overline{\hat{G}}\hat{C}$，代入(6-6)式得

$$\begin{aligned}\sum_{g\in G}\chi(g^2)&=\sum_{g\in G}\sum_{ik}G(g)_{ik}(\hat{C}^{-1}\overline{\hat{G}}(g)\hat{C})_{ki}\\&=\sum_{g\in G}\sum_{ik}\sum_{lm}G(g)_{ik}C^{-1}_{kl}\overline{G(g)}_{lm}C_{mi}\\&=\sum_{ik}\sum_{lm}C^{-1}_{kl}C_{mi}\cdot\frac{|G|}{l}\delta_{il}\delta_{km}\\&=\sum_{ik}C^{-1}_{ki}C_{ki}\cdot\frac{|G|}{l}=\frac{|G|}{l}\sum_i((\hat{C}^T)^{-1}\hat{C})_{ii}。\end{aligned} \tag{6-7}$$

(6-7)式中 l 为 $\hat{G}$ 的维数，由于 $\hat{G}$ 与 $\overline{\hat{G}}$ 等价，所以 $\hat{C}^T=\pm\hat{C}$，代入(6-7)得

$$\sum_{g^2\in G}\chi(g^2)=\pm\frac{|G|}{l}\sum_i \hat{I}_{ii}=\pm|G|=\begin{cases}+|G|, & \text{当 } \hat{O}^T=\hat{O}\\ -|G|, & \text{当 } \hat{O}^T=-\hat{O}。\end{cases}$$

结合定理 1，即证明了定理 2 的其余内容。

由定理 2，我们可以由一个群的特征标表判断出任一不可约表示究竟属于三种情况的那一种情况。例如我们可以用公式(6-5)检查后面的 O 点群，发现 5 个不可约表示 A_1, A_2, E, T_1, T_2 都是实表示。

§4.7 时间反演对称和附加简并

以前我们主要讨论空间的对称性，可是有很多物理体系，还存在着一种内部对称性，即时间反演对称性。我们先讨论一个没有自旋的体系，其哈密顿算子是位置和动量的函数：$\hat{H}=\hat{H}(\boldsymbol{r},\hat{p})$。薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}(\boldsymbol{r},\hat{p})\Psi(\boldsymbol{r},t)。\tag{7-1}$$

动量算子 $\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{\hbar}{i}\hat{\nabla}$，$\hat{\nabla}$ 为梯度算子。我们对(7-1)式两边取复共轭并再把 t 换成 $-t$，则我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\overline{\Psi(\boldsymbol{r},-t)}=\hat{H}(\boldsymbol{r},-\hat{p})\overline{\Psi(\boldsymbol{r},-t)}。\tag{7-2}$$

许多体系，$\hat{H}$ 是 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 的偶次幂函数，所以有

$$\hat{H}(\boldsymbol{r},-\hat{\boldsymbol{p}})=\hat{H}(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{p}})。\tag{7-3}$$

代入(7-2)式，结果 $\overline{\Psi(\boldsymbol{r},-t)}$ 满足(7-1)同样的薛定谔方程，因此它亦是体系的一个状态。若我们记复共轭并同时变 t 为 $-t$ 的操作为时间反演操作 $\hat{T}$，则

$$\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\overline{\Psi(\boldsymbol{r},-t)}。\tag{7-4}$$

当 $\hat{T}\hat{H}\hat{T}^{-1}=\hat{H}$ 时，我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\hat{H}\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r},t)。$$

因为当 $\hat{H}$ 与 t 无关时，$\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 可写成

$$\Psi(\boldsymbol{r},\ t)=\Psi(\boldsymbol{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \tag{7-5}$$

$$\overline{\Psi(\boldsymbol{r},\ -t)}=\overline{\Psi(\boldsymbol{r})}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}。 \tag{7-6}$$

$\Psi(\boldsymbol{r})$ 满足定态薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r})=E\Psi(\boldsymbol{r}), \tag{7-7}$$

$$\Rightarrow\hat{H}\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r})=E\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r}),\quad(\hat{T}\hat{H}\hat{T}^{-1}=\hat{H}), \tag{7-8}$$

$$\hat{T}\Psi(\boldsymbol{r})=\overline{\Psi(\boldsymbol{r})}。 \tag{7-9}$$

$$\Rightarrow\hat{T}^2\Psi(\boldsymbol{r})=\Psi(\boldsymbol{r})\quad(\text{对无自旋粒子})。 \tag{7-10}$$

因此对于无自旋的粒子。如果体系哈密顿是时间反演对称的话，若 Ψ 是体系的一个状态，那末 $\hat{T}\Psi$ 亦是体系的一个状态，并且存在(7-10)式。

现在讨论具有自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，如电子等。它服从相对论的狄拉克(Dirac)方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\Psi}=(c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\beta}\mu c^2+V(\boldsymbol{r})\hat{I})\Psi, \tag{7-11}$$

这里 c 为光速，$\hat{\boldsymbol{p}}$ 为动量算符，μ 为质量，$\hat{\boldsymbol{\alpha}},\hat{\beta}$ 为四个 4×4 狄拉克矩阵，它们满足

$$\begin{cases}\hat{\alpha}_x^2=\hat{\alpha}_y^2=\hat{\alpha}_z^2=\hat{\beta}^2=1;\\ \hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_y+\hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_x=0,\ \hat{\alpha}_y\hat{\alpha}_z+\hat{\alpha}_z\hat{\alpha}_y=0,\ \hat{\alpha}_z\hat{\alpha}_x+\hat{\alpha}_x\hat{\alpha}_z=0;\\ \hat{\alpha}_x\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_x=0,\ \hat{\alpha}_y\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_y=0,\ \hat{\alpha}_z\hat{\beta}+\hat{\beta}\hat{\alpha}_z=0。\end{cases} \tag{7-12}$$

$\hat{\boldsymbol{\alpha}},\hat{\beta}$ 在一定的表示中，可写成如下 4×4 的矩阵：

$$\hat{\alpha}_x=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_x\\ \hat{\sigma}_x&0\end{pmatrix},\quad\hat{\alpha}_y=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_y\\ \hat{\sigma}_y&0\end{pmatrix},\quad\hat{\alpha}_z=\begin{pmatrix}0&\hat{\sigma}_z\\ \hat{\sigma}_z&0\end{pmatrix},\quad\hat{\beta}=\begin{pmatrix}\hat{I}&0\\ 0&-\hat{I}\end{pmatrix} \tag{7-13}$$

式中 $\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 为 2×2 泡利(Pauli)矩阵：

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\ 1&0\end{pmatrix},\quad\hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\ i&0\end{pmatrix},\quad\hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\ 0&-1\end{pmatrix}。 \tag{7-14}$$

$\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 满足 $\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z$ 相同的反对易关系。

现在方程(7-11)是一个矩阵方程，波函数 $\hat{\Psi}$ 是一个四行一列矩阵。定态薛定谔方程为

$$(c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\beta}\mu c^2+V(\boldsymbol{r})\hat{I})\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})=E\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})。\qquad(7\text{–}15)$$

设 $\hat{O}$ 为取复共轭的算子，令

$$\hat{P}_T=\begin{pmatrix} i\hat{\sigma}_y & 0\\ 0 & i\hat{\sigma}_y\end{pmatrix},\qquad(7\text{–}16)$$

则

$$\begin{cases}\hat{P}_T\hat{\alpha}_x=-\hat{\alpha}_x\hat{P}_T;\ \hat{P}_T\hat{\alpha}_y=\hat{\alpha}_y\hat{P}_T;\ \hat{P}_T\hat{\alpha}_z=-\hat{\alpha}_z\hat{P}_T。\\ \hat{P}_T\hat{\beta}=\hat{\beta}\hat{P}_T。\end{cases}\qquad(7\text{–}17)$$

结果我们用 $\hat{\hat{T}}=\hat{P}_T\hat{\hat{O}}$ 作用在(7–15)式两边，（这里 $\hat{\hat{O}}$ 为复数共轭操作，）用(7–17)式及 $\hat{\hat{p}}=-\hat{\hat{p}}$，得：

$$(c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\beta}\mu c^2+V(\boldsymbol{r})\hat{I})\hat{\hat{T}}\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})=E\hat{\hat{T}}\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})\qquad(7\text{–}18)$$

这就是说 $\hat{\hat{T}}\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})$ 与 $\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r})$ 满足相同的狄拉克方程。由于 $i\hat{\sigma}_y$ 是实矩阵，所以

$$\hat{\hat{T}}^2=\hat{P}_T\hat{\hat{O}}\hat{P}_T\hat{\hat{O}}=\hat{P}_T\hat{P}_T\hat{\hat{O}}\hat{\hat{O}}=\hat{P}_T^2=-\hat{I}\qquad(7\text{–}19)$$

因此对自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子，

$$\hat{\hat{T}}^2\hat{\boldsymbol{\Psi}}=-\hat{\boldsymbol{\Psi}}。\qquad(7\text{–}20)$$

这正好与无自旋粒子的情况(7–10)式相反。

对于 n 个电子体系，每一个电子，$\hat{\hat{T}}^2$ 作用在 $\boldsymbol{\Psi}$ 上提供一个负号，所以一般

$$\hat{\hat{T}}^2\boldsymbol{\Psi}=(-1)^n\boldsymbol{\Psi}=\begin{cases}\boldsymbol{\Psi} & \text{偶数电子体系，}\\ -\boldsymbol{\Psi} & \text{奇数电子体系。}\end{cases}\qquad(7\text{–}21)$$

因此对偶数电子体系$\left(\text{每个电子有自旋}\ \frac{1}{2}\right)$，$\hat{\hat{T}}^2$ 正象无自旋的粒子体系一样。

现在我们来讨论时间反演对称引起的附加简并情况。设一能级 E 是 l 度简并，$\{\psi_i\}$ 是一组简并的波函数，它负载了群 $\boldsymbol{G}$ 的一个不可约表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$，即

$$\hat{\hat{P}}_g\psi_i=\sum_\nu G(\boldsymbol{g})_{\nu i}\psi_\nu。\qquad(7\text{–}22)$$

因为空间对称操作 $\hat{\hat{P}}_g$ 与 $\hat{\hat{T}}$ 是对易的，所以

$$\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{T}}\psi_i=\sum_\nu\overline{G(\boldsymbol{g})_{\nu i}}\hat{\hat{T}}\psi_\nu\qquad(7\text{–}23)$$

$\{\psi_l\}$ 每个分量在有自旋情况下是一列矩阵。由(7-23)可知道 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 负载了群 G 的不可约表示 $\bar{\hat{G}}$。因此若 $\{\psi_l\}$ 负载不可约表示 $\hat{G}$，那末时间反演态 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 负载了 $\hat{G}$ 的复共轭表示 $\bar{\hat{G}}$。现在我们分三种情况来讨论。

1) 若 $\hat{G}$ 与 $\bar{\hat{G}}$ 不等价。结果负载二个不等价不可约表示的基应该是线性无关的，而 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 在时间反演对称的体系中是简并的。所以这时不论体系是有无自旋粒子或自旋粒子数的奇偶性，体系出现 $2l$ 重简并。即除了空间对称的 l 重简并外，出现附加的时间反演简并——二重简并。

2) 当 $\hat{G}=\bar{\hat{G}}$ 时，即为实表示。

由于 ψ_l 与 $\hat{\hat{T}}\psi_l$ 具有同样的变换性质，均属不可约表示的第 l 列变换，由正交性

$$(\psi_\nu, \hat{\hat{T}}\psi_l)=\delta_{\nu l}(\psi_l, \hat{\hat{T}}\psi_l)$$

可知：$\hat{\hat{T}}\psi_l$ 若要与 $\{\psi_l\}$ 有线性相关，只能 $\hat{\hat{T}}\psi_l$ 与 ψ_l 相关，令

$$\hat{\hat{T}}\psi_l=\lambda\psi_l \Rightarrow \hat{\hat{T}}^2\psi_l=\hat{\hat{T}}\lambda\psi_l=\bar{\lambda}\lambda\psi_l=|\lambda|^2\psi_l。$$

上式仅当对无自旋体系或偶数 $\frac{1}{2}$ 自旋体系才可能，这时 $\lambda=1$，结果 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 等同，也就是说时间反演对称对这样的体系不引进附加的简并。但对奇数自旋 $\frac{1}{2}$ 的体系，则 $\hat{\hat{T}}\psi_l$ 不可能与 $\{\psi_l\}$ 线性相关，所以 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 是两个子空间中的函数，因此简并度变为 $2l$，出现时间反演对称的附加简并。

3) $\hat{G}$ 与 $\bar{\hat{G}}$ 等价，但不是实表示。

这时由上节可引进 $\hat{C}$ 矩阵，使

$$\bar{\hat{G}}=\hat{C}\hat{G}\hat{C}^{-1},\ \hat{C}^T=-\hat{C}。 \tag{7-24}$$

实际上如果 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 线性相关，那末 $\hat{C}$ 矩阵就是把负载 $\hat{G}$ 表示的基 $\{\psi_l\}$ 变到负载 $\bar{\hat{G}}$ 表示的基 $\{\hat{\hat{T}}\psi_l\}$ 的线性变换矩阵：

$$\hat{\hat{T}}\psi_l=\sum_m C_{lm}\psi_m \tag{7-25}$$

$$\Rightarrow\hat{\hat{T}}^2\psi_l=\sum_m \bar{C}_{lm}\hat{\hat{T}}\psi_m=\sum_m\sum_n \bar{C}_{lm}C_{mn}\psi_n$$

$$=\sum_{mn}(\hat{C}^+)_{ml}(\hat{C}^T)_{nm}\psi_n。 \tag{7-26}$$

由(6-2)式，知 $\hat{C}^{+}=N\hat{C}^{-1}$，$N>0$，和(7-24)式中 $\hat{C}^{T}=-\hat{C}$ 一起代入(7-26)式得

$$\hat{\bar{T}}^{2}\psi_{l}=-N\sum_{m,n}C_{nm}C_{ml}^{-1}\psi_{n}=-N\psi_{l}。\qquad(7\text{-}27)$$

对于没有自旋的体系或偶数自旋体系，这是不可能的。也就是说 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\bar{T}}\psi_l\}$ 不可能线性相关，所以它们是属不同的子空间中的函数，因此出现时间反演对称的附加简并，简并度为 $2l$。但对奇数自旋为 $\frac{1}{2}$ 的体系，可以 $N=1$，使(7-27)式满足，这就是说 $\{\psi_l\}$ 与 $\{\hat{\bar{T}}\psi_l\}$ 可以线性相关，对这样的体系不出现附加简并。

关于上述三种情况的判据由上节 (6-5) 式给出。我们把这三种情况总结在下表。

表 4-2　时间反演对称引起的附加简并情况

情　况	判　据 $\sum_{g\in G}\chi(g^2)$	时间反演对称引起附加简并	
		奇数个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子体系	无自旋或偶数个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子体系
实表示 $\hat{G}=\bar{\hat{G}}$	$\|G\|$	(+)	(−)
非实表示但 $\hat{G}$ 与 $\bar{\hat{G}}$ 等价	$-\|G\|$	(−)	(+)
$\hat{G}$ 与 $\bar{\hat{G}}$ 不等价	0	(+)	(+)

表中(+)号代表有，(−)号代表没有。

习　题　四

4.1　利用附录 1 中 O 点群的特征标表，先建造三维不可约 T_1 表示的矩阵，建立 $T_1\boxtimes T_1$ 的 C-G 系数表。

4.2　求 O 点群的 $T_1\boxtimes T_2$ 的 C-G 系数表。

4.3　设负载 O 群 T_1 表示的三个基为 $\{\psi_1,\ \psi_2,\ \psi_3\}$，有一个张量算子 $\{\hat{F}_i\}$，它按 T_1 表示变换，求

$$|(\psi_3,\ \hat{F}_2\psi_1)|^2\quad 与\quad |(\psi_1,\ \hat{F}_2\psi_1)|^2$$

之比。

4.4 设 ϕ 负载点群 O 的 A_1 表示，$\{\psi_1, \psi_2\}$ 负载 E 表示，$\{\hat{F}_i\}$ 是按 T_1 表示变换的张量算子，则证 $(\phi, F_i\psi_j)=0(i=1, 2, 3; j=1, 2)$。

4.5 用实表示的判据，判断 G_8^2 和 O 群的所有不可约表示属于那一类。O 群的特征标表见附录 1。

第 五 章

点　　群

§5.1　点群的对称操作和对称元素

在物理和化学中存在一大类群，即所谓*点群*。这种群是描写一个分子或一个有限大小物体所具有的对称性。例如一个立方体(图5.1)，它有8个顶角 $\{a, b, c, d, e, f, g, h\}$ 沿立方体对角线方向 ag、fd、hb 和 ce 转 $\frac{2\pi}{3}$、$\frac{4\pi}{3}$ 可使立方体重复(图5.1*a*)。此立方体有6个面，两两成对，通过每一对相对的面心连线，得三个轴 Ox, Oy, Oz (图5.1*b*)，绕这三个轴转 $\frac{2\pi}{4}$、$\frac{4\pi}{4}$、$\frac{6\pi}{4}$ 也可使立方体重复。此外，立方体有12条棱，每二条相对棱(如图5.1*c* 中 ae 和 cg)的中点连线，共有6条，绕此6条中点连线转 π 可以使立方体重复，所有这些旋转操作都称为这个立方体的对称操作。能使立方体重复的所有纯旋转操作就是这么一些。我们称这些旋转轴为立方体的对称元素。通过

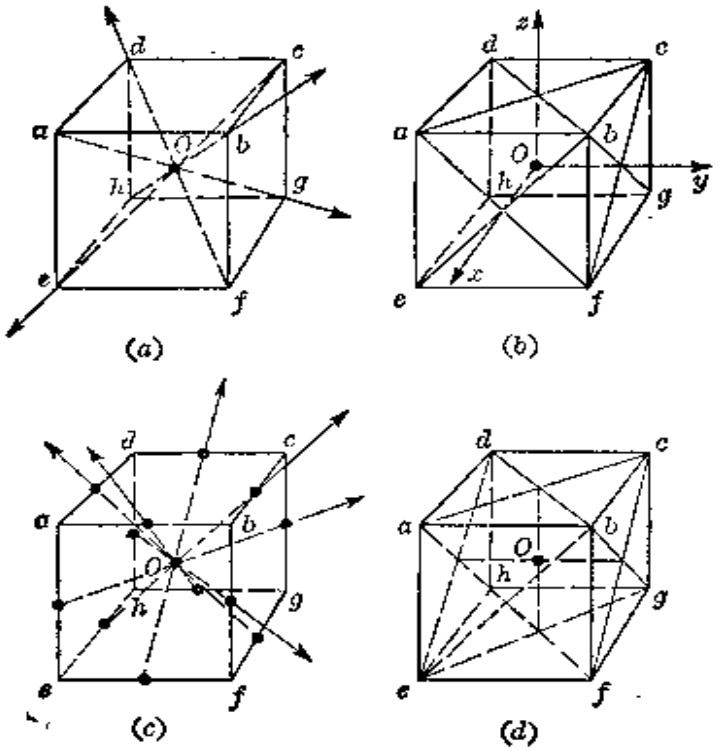


图 5.1　立方体对称操作

这些元素可以进行一组对称操作。绕一个轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 角能使物体重复的轴。称为 n 度轴，记作 C_n，通过它，可以有转 $k\frac{2\pi}{n}(k=1, 2, \cdots, n)$的对称操作，记作 C_n^k。$k=n$ 时，即转 360°，也就是不转，这称为单位操作。单位操作也把它算作一个对称操作，记作 e，有 $C_n^n=e$。所有对称轴都交于一点 O，这个点是固定点，在一切对称操作作用下是不动的。

在立方体的对称操作分析中，除了纯旋转操作外，还可以有一些镜面反射操作，如通过立方体的 6 对相对的棱组成的面(见图 5.1d)进行反射仍可使立方体重合，也可由过 O 点并垂直 Ox, Oy, Oz 轴的三个面的反射，使立方体重合，这些镜面亦称为对称元素，记作 σ，通过这些镜面的反射操作也记作 σ，这样记以后不大会引进符号的混淆。所有反演对称元素 σ 和对称轴都交于一点 O，即为立方体的中心——固定点。不难看出立方体过此中心点 O 的反射也是一个对称操作。

任何有限物体，如果进行空间的任何平移，都不再会使有限物体自身重复，所以有限物体的对称操作不能包含平移分量，因此只能是转动操作和反射操作，当然也包括转动和反射联合操作 $C_n^k\sigma$ 作为对称操作，并且所有对称元素必须相交，以保持物体至少有一点不动。由至少一点保持不动的所有对称操作全体可以构成一个群，这种群就称为点群。

为使所有对称操作全体组成的集合 $G=\{g_i\}$ 构成一个群，我们必须先定义集合 G 中元素的乘法。定义二个对称操作 g_1 和 g_2 的乘积 g_1g_2 是先用 g_2 操作物体，然后接着对此物体再进行 g_1 操作。由于 g_2, g_1 都是对称操作，所以 g_1g_2 也一定是使物体重复的操作，结果 $g_1g_2\in G$，即乘法满足封闭性。另外这样定义的乘法明显地服从分配律 $g_1(g_2g_3)=(g_1g_2)g_3$。G 中也包含单位元素 e，面每一个 $g\in G$ 的逆操作(如 C_n^k 的逆操作是 C_n^{n-k}，σ 之逆为 σ 等)$g^{-1}\in G$，所以 G 是一个群。

一个点群，实际上是三维坐标空间的一个齐次的线性变换群，

因为物体在对称操作前的某向量的坐标$\{x, y, z\}$，经对称操作后变换成$\{x', y', z'\}$，则这个变换矩阵$\hat{A}$：$\vec{r}\to\vec{r}'$，因为点群是由那些转动、反射和它们的乘积组成，所以$\hat{A}$是一个实的正交矩阵：$\hat{A}^T=\hat{A}^{-1}$，$\overline{\hat{A}}=\hat{A}$。所以点群是一个$3\times3$的实正交矩阵群的子群。$\det\hat{A}=1$的对称操作是属于纯旋转操作，$\det\hat{A}=-1$的对称操作是包含反演(镜面反射或中心反射)的转动操作。前者我们称为*真转动*，后者称为*非真转动*，相应的轴称为*真转动轴*(简称转轴)和*非真转动轴*(或称像转轴)。

总结起来，可以有如下几种对称元素：

1) n度真转动轴，记作C_n，绕它转$k\frac{2\pi}{n}(k=1, 2, \cdots, n)$，可使物体重合。

2) 镜面，记作σ，由它作镜面反射，可使物体重合。若有一镜面与某C_n轴垂直，我们常记作σ_h；若σ是通过C_n轴，我们常记为σ_v。

3) 反射中心，记作i。后面将证明i、C_2^1(以后简单地写$C_2^1=C_2$)与σ_h三者之间存在关系$i=C_2\sigma_h=\sigma_hC_2$，$\sigma_h=iC_2=C_2i$，$C_2=\sigma_hi=i\sigma_h$。因此除$C_n$轴外，可以把$\sigma$面作为独立的元素，也可以把$i$作为独立元素，两种方式都可以。

4) n度像转轴，记作S_n，它是由C_n和σ_h联合组成的对称元素$S_n=C_n\sigma_h$，而C_n和σ_h分别不一定是对称元素。也就是说物体经过σ_h反射后，接着绕C_n轴转$\frac{2\pi}{n}$才使物体重复。由S_n轴产生的对称操作有$S_n^1=C_n^1\sigma_h=C_n\sigma_h$，$S_n^2=(C_n^1\sigma_h)^2$，$\cdots$。

这里必须注意的是，对称操作是群的元素，而对称元素是对称物体的某些特殊的几何体(面、线或点)，两者是属不同的概念，不要把对称元素和群元素相混。

最后我们讨论一下，一个正多面体，如果是纯旋转操作，那末总共有多少不同的对称操作构成一个群。设这个多面体有n个顶角，象立方体有8个顶角；正四面体有4个顶角等等。过每个顶

角，都存在一个m度轴，象立方体是$m=3$，这条轴是立方对角线方向；正四面体的$m=3$，它是由顶角到对面面心的垂直线；等等。现在能使正多面体重复的对称操作可分成两大类，一类是保持某一特定的角顶A固定的转动$C_m^k(k=1, 2, \cdots, m)$，共m个(包括e)。另一类是把A角顶移动到其他n个角顶的操作，记为$T_n^i(i=1, 2, \cdots, n)$，共有n个操作，T_n^i表示把A顶角移至第i个顶角的转动操作，$i=1$表示A顶角不动的单位操作e。由群的封闭性得：

$$C_m^k \in G,\ T_n^i \in G \Rightarrow T_n^i C_m^k \in G。$$
$$(k=1, 2, \cdots, m,\ i=1, 2, \cdots, n)$$

这些操作共有mn个。另一方面，可证明任何属于此群G的对称操作P，都可写成$T_n^i C_m^k$的形式。设P是任意的对称操作，当然它必须使正多面体重复，因此设P把顶角A变到了第i个顶角，那末操作$(T_n^i)^{-1}P(\in G)$，也是使正多面体重复的操作，并且是保持A顶角不动的操作，所以有$(T_n^i)^{-1}P=C_m^k \Rightarrow P=T_n^i C_m^k$。因此群$G$的阶正好为$mn$。

所以一个立方体纯旋转点群是$mn=3\times 8=24$阶。同样讨论可得正四面体纯旋转点群的阶为$mn=3\times 4=12$阶。

有时我们称纯旋转点群为*第一类点群*，而包含反演的点群就称为*第二类点群*。

§5.2 对称操作的几个组合公式

(一)C_n^k与σ_h对易

绕C_n轴的旋转操作C_n^k和垂直于轴的σ_h面的反射操作σ_h对易，即

$$C_n^k \sigma_h = \sigma_h C_n^k。 \tag{2-1}$$

证　我们先选一个特殊的坐标系，z轴取在C_n轴正方向，旋转取右手为正。由附录2知，绕z轴物体转α角时，

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \tag{2-2}$$

所以

$$\boldsymbol{C}_n^k = \begin{pmatrix} \cos\frac{k}{n}2\pi & -\sin\frac{k}{n}2\pi & 0 \\ \sin\frac{k}{n}2\pi & \cos\frac{k}{n}2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。 \tag{2-3}$$

而这时 σ_h 为通过 xy 平面的反射，变 z 为 $-z$，结果

$$\boldsymbol{\sigma}_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}。 \tag{2-4}$$

由(2-3)、(2-4)式立即可知，在此特定的坐标系(C_n 轴沿 z 方向)中，$\boldsymbol{\sigma}_h\boldsymbol{C}_n^k = \boldsymbol{C}_n^k\boldsymbol{\sigma}_h$。现在我们取任意坐标系，它是通过基的一个线性变换 $\boldsymbol{e}_i \xrightarrow{\hat{A}} \boldsymbol{e}_i'$ 得到，那末由等式

$$\boldsymbol{\sigma}_h\boldsymbol{C}_n^k = \boldsymbol{C}_n^k\boldsymbol{\sigma}_h \Rightarrow \hat{U}\boldsymbol{\sigma}_h\hat{U}^{-1}\hat{U}\boldsymbol{C}_n^k\hat{U}^{-1} = \hat{U}\boldsymbol{C}_n^k\hat{U}^{-1}\hat{U}\boldsymbol{\sigma}_h\hat{U}^{-1},$$

式中 $\hat{U} = \hat{A}^{-1}$，由(1.6-25)式知，$\hat{U}\boldsymbol{C}_n^k\hat{U}^{-1}$ 和 $\hat{U}\boldsymbol{\sigma}_h\hat{U}^{-1}$ 是在任意坐标系中的转动矩阵 $\boldsymbol{C}_n^{k\prime}$ 和镜面反射矩阵 $\boldsymbol{\sigma}_h'$，所以(2-1)式对一切坐标系均成立。

当 $n=2$ 时，在特殊坐标系有：

$$\boldsymbol{C}_2\boldsymbol{\sigma}_h = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \boldsymbol{i}。 \tag{2-5}$$

经任意相似变换，在任何坐标系中(2-5)式亦成立。由(2-5)式，可得下面一组等式：

$$\begin{cases} \boldsymbol{C}_2\boldsymbol{\sigma}_h = \boldsymbol{\sigma}_h\boldsymbol{C}_2 = \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{C}_2\boldsymbol{i} = \boldsymbol{i}\boldsymbol{C}_2 = \boldsymbol{\sigma}_h \\ \boldsymbol{C}_2 = \boldsymbol{\sigma}_h\boldsymbol{i} = \boldsymbol{i}\boldsymbol{\sigma}_h。 \end{cases} \tag{2-6}$$

由于 i 是常数矩阵，所以 i 与一切点群操作对易。

(二) $C_2(B)C_2(A)=C(C,\ 2\phi)$

设有两个 2 度轴相交于 O，夹角为 ϕ，一轴沿 A，另一轴沿 B。设 C 垂直于平面 A，B，并通过交点 O。则存在如下公式：

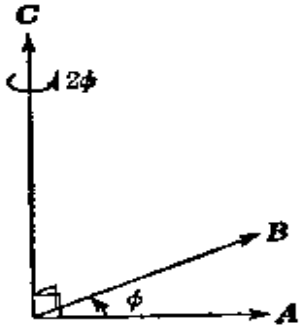


图 5.2

$$C_2(B)C_2(A)=C(C,\ 2\phi)。\quad (2\text{–}7)$$

式中 $C_2(B)$ 与 $C_2(A)$ 分别是绕 B 轴和 A 轴转 180° 的操作，$C(C,\ 2\phi)$ 是绕 C 轴转 2ϕ 角的操作（见图 5.2）。

证 如 1) 的证明法，只要讨论在一个特殊坐标系中 (2–7) 式成立，那末在任意坐标系中 (2–7) 式也一定成立。选这样的特殊坐标系：令 x 轴沿 A 方向，z 轴沿 C 方向，原点置于 O，这时得 $C_2(A)$ 是变 $y\to -y$，$z\to -z$，$x\to x$。所以

$$C_2(A)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}。\qquad (2\text{–}8)$$

又由附录 2–4 得：

$$\begin{aligned}C_2(B)&=C(C,\ \phi)C_2(A)C_2(C,\ -\phi)\\ &=\begin{pmatrix}\cos\phi & -\sin\phi & 0\\ \sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\phi & \sin\phi & 0\\ -\sin\phi & \cos\phi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}\cos 2\phi & \sin 2\phi & 0\\ \sin 2\phi & -\cos 2\phi & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}。\end{aligned}\qquad (2\text{–}9)$$

由 (2–8) 及 (2–9) 式得

$$C_2(B)C_2(A)=C(C,\ 2\phi)。\qquad (2\text{–}10)$$

同理我们可得公式：

$$C_2(A)C_2(B)=C(C,\ -2\phi)。\qquad (2\text{–}11)$$

所以在一般情况下

$$C_2(A)C_2(B)\neq C_2(B)C_2(A)。$$

仅当两个 C_2 轴互相垂直时，因 $C(C,\ \pi)=C(C,\ -\pi)$，得

$$C_2(A)C_2(B)=C_2(B)C_2(A)\ (C_2(A)\perp C_2(B))。\tag{2-12}$$

因此只有互相垂直的两个 C_2 轴，它们的操作才是互相对易的。

我们可把公式(2-10)改写成(两边左乘 $C_2(B)$或右乘 $C_2(A)$)：

$$\begin{cases} C_2(A)=C_2(B)C(C,\ 2\phi) \\ C_2(B)=C(C,\ 2\phi)C_2(A)。 \end{cases}\tag{2-13}$$

(2-13)式的几何意义是：若有一绕 C 轴的旋转(2ϕ)，又有绕一垂直于 C 轴的 $C_2(A)$ 转 π 角，它们的组合操作结果一定产生绕另一个垂直于 C 轴的 $C_2(B)$ 轴转 π 角，这两个 C_2 轴的夹角为 ϕ。由此我们可得到：若存在一 n 度轴 C_n，并有一 C_2 轴垂直于它，那末一定产生另外 $n-1$ 个 C_2 轴：

$$C_2(B_1)=C_n^1C_2(A),\ C_2(B_2)=C_n^2C_2(A),\ \cdots,$$
$$C_2(B_{n-1})=C_n^{n-1}C_2(A),$$

这 n 个垂直于 C_n 轴(交于一点 O)的 2 度轴互相夹角为 $\frac{\pi}{n}$。

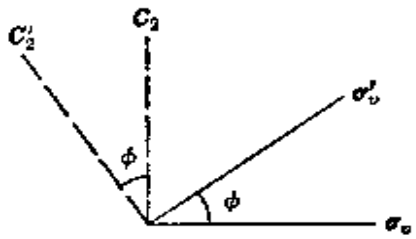


图 5.3

(三)设有两个镜面 σ_v 和 σ'_v，互相的交线取为 z 轴，此两镜面的夹角为 ϕ，则

$$\sigma'_v\sigma_v=C(z,\ 2\phi)\tag{2-14}$$

证　在图 5.3 中，我们取 z 轴垂直于纸面，三面(σ'_v、σ_v 和纸面)互相交于 O 点，σ_v 和 σ'_v 与纸面交线在图中用 σ_v，σ'_v 之直线表出。z 轴指向上，则由 $\sigma_v\to\sigma'_v$ 之交角 ϕ 相对于 z 轴来说取正角(右手系统)。现在我们取 σ_v 和 σ'_v 之垂直线 C_2 和 C'_2，则由图立即知 C_2 与 C'_2 之夹角亦为 ϕ。由(2-6)式及(2-7)式得

$$\sigma'_v\sigma_v=C'_2iC_2i=C'_2i^2C_2=C'_2C_2=C(z,\ 2\phi)。$$

同理可得

$$\sigma_v\sigma'_v=C_2C'_2=C(z,\ -2\phi)。\tag{2-15}$$

因此，在一般的 ϕ 情况下，由于 $C(z,\ 2\phi)\neq C(z,\ -2\phi)$，所以

$$\sigma_v\sigma_v' \neq \sigma_v'\sigma_v。 \tag{2-16}$$

但当 $\phi=\frac{\pi}{2}$ 时，由 $C(z, \pi)=C(z, -\pi)$，所以有

$$\sigma_v\sigma_v'=\sigma_v'\sigma_v。 \tag{2-17}$$

因此仅当两个面互相正交时，它们的操作才互相对易。

我们也可把(2-14)式改写成

$$\sigma_v=\sigma_v'C(z, 2\phi)。 \tag{2-18}$$

此式表明，若 $C(z, 2\phi)$ 是一对称操作，σ_v' 亦是一对称操作，现在 σ_v' 已是明确地通过 $C(z, 2\phi)$ 轴，那末一定会产生另一个对称操作(封闭性) σ_v，它与 σ_v' 夹角 ϕ，并亦通过 $C(z, 2\phi)$轴。当 $2\phi=k\frac{2\pi}{n}$ 时，这时转轴 z 是 n 度轴，它有一系列对称操作 $C_n^k(k=1, 2, \cdots n)$，结果由 σ_v' 和 $C_n^k(k=1, 2, \cdots n-1)$ 产生出 $n-1$ 个不同的 σ_v 来，都通过 C_n 轴，并且这 n 个 σ_v 面相邻两个面之间的夹角为 $\frac{\pi}{n}$。因此在点群中，一个 n 度轴，要末没有 σ_v 面通过它，要末一定同时有 n 个 σ_v 面通过它，并 n 等分 2π。

§5.3 类 的 划 分

了解一个群，最重要的第一步是把它们的所有群元素分类，当群的类知道了，可以进一步研究它不可约表示的性质。本节讨论点群如何分类。

对于二个旋转操作 C_n^i 与 C_m^j，若它们都属于群 G，则 $C_m^jC_n^i(C_m^j)^{-1}\in G$，记 $C_{nj}^i=C_m^jC_n^iC_m^{-j}$，则 C_{nj}^i 与 C_n^i 成同一类。C_{nj}^i 是绕一个新的 n 度轴 C_{nj}' 转 $\frac{2\pi}{n}i$ 度角的操作，而 C_{nj}' 轴的位置就是把 C_n 轴绕 C_m 轴转 $\frac{2\pi}{n}j$ 以后的位置。一般情况下，由 C_m 轴产生 m 个 C_n 轴，绕这 n 个 C_n 轴转相同的角度属于同一类。当然也可以由 C_n 轴产生 n 个 C_m 轴，绕这 n 个 C_m 轴转同一角也是属同一类。

若存在一个 C_n 轴和一 σ 面，相交于一点，则在一般情况下，只要此交角不为 0 和 $\frac{\pi}{2}$，那末由

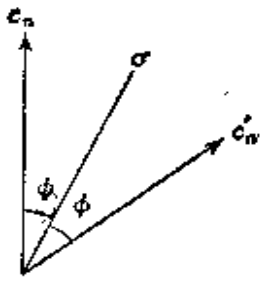


图 5.4

$$C_n'^{k}=\sigma C_n^{k}\sigma,$$

可得一新的 C'_n 轴，它是镜面 σ 中 C_n 的像(见图 5.4)，绕 C_n 轴和 C'_n 轴转同样角度也属同一类。同样由 $\sigma'=C_n^{k}\sigma C_n^{-k}$ 得一组新的 σ' 面，它们是由 σ 面经 C_n 轴转 $\frac{2\pi}{n}k$ 角以后得到的，这些，σ 面的对称操作都属同一类。一般情况下若设 A，B 是二个对称元素，若存在一对称操作 P，使由 A，B 产生的操作 a 和 b 满足

$$b=PaP^{-1},$$

则称此二对称元素 A，B 是等价元素。等价元素有等价轴(包括等价像转轴)和等价面两类。一切按等价轴转相同角的对称操作属同一类；通过等价面的反射操作亦属同一类。因此，可把点群中那些由不同对称元素产生的对称操作分类。

但是，同一个对称轴，可产生几个对称操作，如 C_n 轴有 $C_n^i(i=1, 2, \cdots, n)$，共 n 个操作，这些群元素如何分类需要作进一步的分析。下面我们建立几个公式。

1) 若 C_n 轴只有一个 σ_h 面垂直它，则由

$$C_n^{k}\sigma_h=\sigma_hC_n^{k}\Rightarrow C_n^{k}=\sigma_hC_n^{k}\sigma_h。\qquad(3\text{–}1)$$

这时 n 个 C_n^k 若原来分为 n 个不同的类，则并不因 σ_h 面存在面改变。

2) 由一个 C_2 轴垂直 C_n 轴，则存在公式

$$C_n^{-k}=C_2C_n^{k}C_2。\qquad(3\text{–}2)$$

这就是说绕 C_n 轴的正转 $k\frac{\pi}{2n}$ 和反转 $k\frac{\pi}{2n}$ 的操作由于存在垂直于它的 C_2 轴，使它属于同一类。

证　可以只讨论特殊坐标系中(3–2)式成立，则在一般坐标系中只要通过相似变换，(3–2)式也一定成立。

取 C_n 轴沿 z 的正方向，C_2 轴沿 x 方向。则

$$C_2C_n^kC_2$$

$$=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n}k&-\sin\frac{2\pi}{n}k&0\\\sin\frac{2\pi}{n}k&\cos\frac{2\pi}{n}k&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n}k&\sin\frac{2\pi}{n}k&1\\-\sin\frac{2\pi}{n}k&\cos\frac{2\pi}{n}k&0\\0&0&0\end{pmatrix}=C_n^{-k}。$$

结果(3-2)式成立。

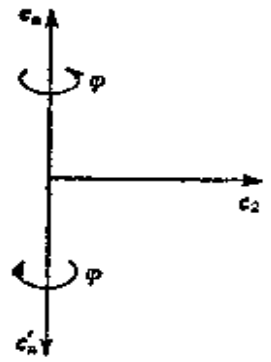


图 5.5

根据现在的情况，C_n 轴经 C_2 轴转 π 角后，变成自身。但注意到轴的方向性，原来 C^n 轴的方向(如图 5.5)向上，按右手正转 φ，经 C_2 作用后可以想象为产生一个新的 C_n' 轴，方向与 C_n 反向，在图中指向下。按上面等价轴的定义，现在 C_n 和 C_n' 是等价轴(虽然都在一条直线上)，绕 C_n 轴正转 φ 角和绕 C_n' 正转 φ 属于同一类。而绕 C_n' 正转 φ 正好是绕 C_n 轴反转 φ，因此有 C_n^k 和 C_n^{-k} 属于同一类的公式(3-2)。对于这样的轴(两端箭号反向)，上下有二个反向，我们称为双向轴。

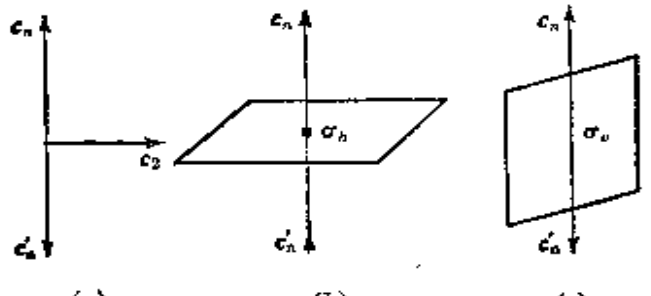
用这样的观点考察 C_n 轴被 σ_h 的反射，结果是把 C_n 轴先反向，但由于反射前后坐标系改变左右手，旋转也要改变左右手。结果绕 C_n 轴右手正转 φ 和绕 C_n' 轴左手正转 φ 属同一类。但绕 C_n' 轴左手正转即为右手负转一样，结果正好就是等同于绕 C_n 轴右手正转 φ。因此正转与反转通过 σ_h 面不成同一类。这样的轴是单向轴(见图 5.6b)。

3) 若有一 σ_v 面通过 C_n 轴，则 C_n 轴成为双向轴，有

$$C_n^{-k}=\sigma_vC_n^k\sigma_v。\qquad(3\text{-}3)$$

证　由(3-2)式得

$$\sigma_v C_n^k \sigma_v = iC_2 C_n^k C_2 i = C_2 C_n^k C_2 = C_n^{-k}。$$



(a)　(b)　(c)

图 5.6

上式中把 σ_v 操作拆成 $C_2 i$，C_2 是垂直于 σ_v 面，因而也垂直于 C_n 轴，所以 C_n 轴现在也是双向的。现在 C_n 经 σ_v 反射后虽位置完全相同，但由于反演操作改变左右手，所以转轴改变方向成 C_n' 轴(见图 5.6c)，结果使 C_n 轴双向。

总结上述，一 C_n 轴若有 C_2 轴垂直于它或有 σ_v 面通过它，则此 C_n 轴是双向轴。对双向轴，C_n^k 和 C_n^{-k} 成一类。其他情况，C_n 轴是单向轴。单向轴的旋转操作自成一类。

由于共轭类是属等价类，所以综合前面等价轴、面的分法，可完成所有点群的分类。

§5.4　第一类点群的结构

这里先限于讨论第一类点群——纯旋转点群所可能具有的一切形式，下节再讨论它包含反演后的第二类点群。

(一)单轴点群

旋转轴(或像转轴)只有一条的点群称为*单轴点群*，它们有 $C_n(n=1, 2, \cdots\infty)$ 这一些。$C_1 = e$ 是平凡的只有一个单位元素的点群，也就是没有其他任何对称操作。C_∞ 是转任意小一个角度都能使物体重复的点群，一般线状分子属这种点群，分子链方向就是 C_n 轴方向。

所有操作 $C_n^k(k=1, 2\cdots n)$ 都是互相对易的，所以 C_n 群是一个 n 阶阿贝尔群，有 n 个一维表示。

在分子物理范围，对 n 是没有限止的，它可以是一切正整数。

但当讨论晶体点群时，由于平移对称性的限制，我们将在空间群结构一章中证明只可能 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 五种情况。不存在 $n=5$ 和 $n\geqslant 7$ 的对称轴。

(二)高阶轴不多于一个的多轴点群

所谓高阶轴是指 $n\geqslant 3$ 的 C_n 轴。这一类又可分为两种情况，一种是不存在高阶轴的多轴点群，另一类是存在一个高阶轴的多轴点群。

1．不存在高阶轴的多轴点群　这点群有几个 2 度轴。设有二个 C_2 轴：C_2 与 C_2' 交于点 O，若不正交$\left(\text{交角 } \varphi<\frac{\pi}{2}\right)$则由(2-7)式知，一定产生一个大于 2 度轴的高阶轴垂直此二个 C_2 轴。这种情况是属下面讨论的另一类。因此现在只可能有两个 C_2 轴互相垂直：$C_2\perp C_2'$，那末由(2-7)式得第三个 C_2 轴：C_2''，它与 C_2，C_2' 均垂直，结果得三个互相垂直的 C_2 轴：$C_2\perp C_2'\perp C_2''\perp C_2$。并且互相垂直的 C_2 轴转动操作是互相对易的，它们构成一个有四个元素的阿贝尔非循环群：

$$G=\{e,\ C_2,\ C_2',\ C_2''\}。$$

有四个不等价的一维不可约表示，可以用第二章的方法，建立它的特征标表。所有重要点群的特征标表收集在书末的附录 1 中。

2．有一个高阶轴的多轴点群　设有一个 C_2 轴与高阶轴 C_n 轴斜交$\left(\text{交角 } \varphi<\frac{\pi}{2}\right)$，则由 $C_2C_n^kC_2=C_n^{-k}\in G$ 得到另一个等价的高阶轴 C_n'，它与 C_n 轴几何上不重合，C_n 与 C_n' 的交角显然是 $2\varphi<\pi$。这是属于后面要讨论的高阶轴多于一个的多轴点群。现在的情况，只可能 C_2 轴垂直于 C_n 轴，这种点群记为 D_n 点群。由(2-13)式可知道，由一个 C_2 轴产生 n 个 C_2 轴都垂直 C_n 轴。所以 D_n 群是有一条 C_n 轴，n 条垂直于 C_n 轴的 C_2 轴，这些 C_2 轴 n 等分 2π(见图 5.7)。

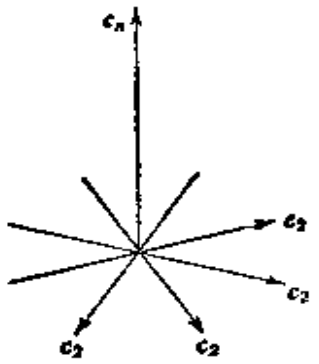


图 5.7

D_n 群的分类 由于 n 个 C_2 中，相邻两 C_2 轴的夹角是 $\frac{\pi}{n}$。而由以下公式

$$C_2' = C_n' C_2 C_n^{-1},$$

得到的 C_2' 轴与 C_2 轴夹角为 $\frac{2\pi}{n}$，也就是说等价的两度轴中最近邻的两个夹角为 $\frac{2\pi}{n}$，因此当 n 为偶数时，这 n 个 2 度轴分成两组各自等价轴，仅当 n 为奇数时，这 n 个 2 度轴，正好组成一组等价轴。所以 n 个 C_2 操作在 n 奇数时为同一类，n 为偶数时分成两类。另外 C_n 轴现在有 C_2 垂直它，所以是双向轴，因此 C_n^k 与 C_n 属同一类。因此，D_n 的分类如下：

$$D_n: \begin{cases} (e);\ n(C_2);\ (C_n^1,\ C_n^{n-1});\ (C_n^2,\ C_n^{-2});\ \cdots (C_n^{\frac{n-1}{2}},\ C_n^{\frac{n+1}{2}}), \\ \quad n \text{ 为奇数。} \\ (e);\ \frac{n}{2}(C_2);\ \frac{n}{2}(C_2');\ (C_n^1,\ C_n^{n-1});\ \cdots (C_n^{\frac{n}{2}-1},\ C_n^{\frac{n}{2}+1}); \\ \quad (C_n^{\frac{n}{2}}),\quad n \text{ 为偶数。} \end{cases}$$

$$D_n: \begin{cases} \text{共有 } \frac{n+3}{2} \text{ 类，} 2n \text{ 个群元素，} n \text{ 为奇。} \\ \text{共有 } \frac{n+6}{2} \text{ 类，} 2n \text{ 个群元素，} n \text{ 为偶。} \end{cases} \tag{4-1}$$

在晶体点群中，除 D_2 外，只有 D_3、D_4 和 D_6 点群。

D_3 点群 6 阶，3 类，由 $1^2+1^2+2^2=6$，得它有 2 个不等价的一维不可约表示，一个二维不可约表示。它的乘法表与第二章的 G_6^2 群同构。

D_4 点群 8 阶群，由(4-1)式知有 5 类，由 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2=8$ 得，它有四个不等价的一维表示和一个 2 维不可约表示。

D_6 点群 12 阶群，共有 6 类，由 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$ 得，它有四个不等价的一维表示和 2 个不等价的 2 维不可约表示。

C_n 群和 D_n 群包括了一切高阶轴不多于一个的第一类点群。显然在 D_n 群中包含 C_n 子群：$C_n \subset D_n$。

(三)高阶轴多于一的点群——T、O、I点群

设有一个C_n轴($n\geqslant 3$)，有一些其他高阶轴与它相交于点O，设C_m轴是所有这些高阶轴中与C_n轴夹角最小。现在我们以O为球心，则所有的高阶轴都通过球心，并与球面交于一点。由$C_m(k)=C_n^kC_mC_n^{-k}(k=1,\ 2,\ \cdots n)$，$C_m(n)=C_m$，可得$n$个$C_m$轴围绕$C_n$轴，交角均相等。这$n$个$C_m$轴与球面交于$n$个点，连这$n$个点可以得一个$n$边的正多边形。夹在这$n$个$C_m$轴中间的$C_n$轴与此$n$边正多边形交于一点$q$，$q$即为此正多边形的中心。由于$C_n$与$C_m$靠得最近，所以在此正多边形内不再存在其他轴的交点。另外，由$C_n(l,\ k)=C_m^l(k)C_nC_m^{-l}(k)\ (l=1,\ 2,\ \cdots m)$及$C_n(m,\ k)=C_n$，可得围绕每一个$C_m(k)$轴$(k=1,\ 2,\ \cdots n)$，有$m$个$C_n$轴：$C_n(l,\ k)(l=1,\ 2,\ \cdots m)$，并且是夹角最小的了。因此在每一$C_m(k)$周围，围绕了$m$个正$n$边形，其多边形的中心就是那些$C_n$轴的交点，结果连接球面上所有$C_m$轴的交点，可得一个球的内接正多面体，多面体的每一个顶角就是C_m轴与球面的交点。我们以$n=4$，$m=3$为例，它构成一个内接立方体，每一个顶角是三面正顶角，围绕每一个顶角有三个正四边形，这些正四边形的面心就是C_4轴的交点。

由于这个内接正多面体的每一个顶角都是正多面顶角，而且一定是一个凸的顶角。因此，任何含有一个以上高阶旋转轴的旋转轴系，一定是某一种正多面体中使其自身重合的旋转轴系。现来探讨一下正多面体总共有哪几种。

正多面体既然是由相等的正n边形围成，每个m面正顶角是凸顶角，所以m个正多边形的顶角的总和应为

$$\varphi=\frac{m(n-2)}{n}\pi<2\pi\quad(n,\ m\geqslant 3)。\tag{4-2}$$

由条件(4-2)，可得下面几种情况

1) $n=3$，$m=3$；$\varphi=\pi<2\pi$，是正四面体，记作T。

2) $n=4$，$m=3$；$\varphi=\frac{3}{2}\pi<2\pi$，是立方体，记为$O$。

3) $n=3$, $m=4$; $\varphi=\frac{4}{3}\pi<2\pi$, 是正八面体, 它与立方体具有完全相同的对称性。因为正八面体也可看成是内接正立方体, 它的 6 个面心, 就是正八面体的 6 个正顶角, 能使立方体重复的对称操作也一定能使正八面体重复, 反之亦然。所以亦记为 O。

4) $n=5$, $m=3$, $\varphi=\frac{6}{5}\pi<2\pi$, 是正五角十二面体, 记为 I。

5) $n=3$, $m=5$, $\varphi=\frac{5}{3}\pi<2\pi$, 是正三角二十面体, 它也可记为 I, 因为正三角二十面体也看作是正五角十二面体的内接多边形。

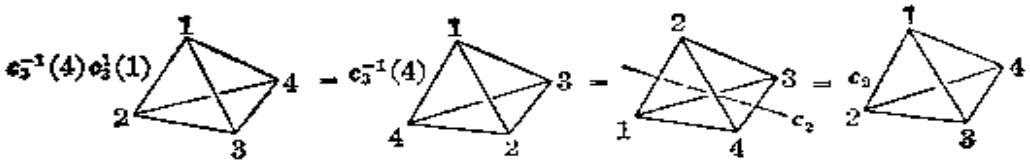
因此, 只能有三种正多面体点群, 它们为 T, O, I 点群。在 I 点群中, 由于存在 C_5 轴, 所以只存在于分于对称性中, 在晶体点群中只能有 T、O 两种多面体群。

由 § 5.1 知, 每一个正多面体点群的阶为顶角的旋转轴阶数 m 乘上顶角数 n。对于 T 群, $m=3$, 共有四个顶角, 所以 T 群是 12 阶群。对于 O 群, 以立方体为例, $m=3$, 共有 8 个顶角, 所以是 24 阶。至于正八面体的情况, $m=4$, 共有 6 个顶角, 所以亦为 24 阶, 当然是与立方体一致的。对于 I 群, 以正五角十二面体为例, 每个顶角是对应 3 度轴, 所以 $m=3$, 共有 20 个顶角, 所以 I 群的阶为 $3\times20=60$, 至于在正三角 20 面体中有 12 个顶角, 每个顶角对应 5 度轴, 也得 $5\times12=60$ 阶群。图 5.8 列出 T、O、I 多面体的几何形状。

现进一步讨论 T、O、I 点群的结构与群元素的分类问题。

1. T群　由图 5.9 可知, 它有四个 3 度轴 $C_3(1)$, $C_3(2)$, $C_3(3)$ 和 $C_3(4)$, 它们分别是四个角顶和对面中心的连线。这四个 3 度轴是等价的, 它们可以相互通过相似变换得到。共有 9 个元素 $\{e, 4C_3^1, 4C_3^2\}$, 但我们知道, T 群应有 12 个元素才封闭。所以由这 9 个元素相乘一定会出现三个新元素。以图 5.9 为例, 我们用 $C_3^k(k)$ $(k=1, 2, 3, 4)$ 代表通过图中正四面体第 k 个顶角 k

的 C_3 轴转 $\frac{2\pi}{3}i$，则有如下图形等式：



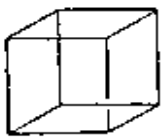
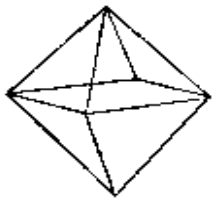
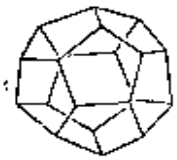
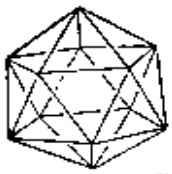
正多面体图形	符　号	名　称	表　面	顶角数	棱边数
	T	正四面体	4 个等边三角形	4	6
	O	立方体	6个正方形	8	12
	O	正八面体	8 个正三角　形	6	12
	I	正五角十二面体	12 个正五边　形	20	30
	I	正三角二十面体	20 个正三角　形	12	30

图　5.8

结果 $C_3^{-1}(4)C_3^1(1)=C_2$，这里 C_2 是过棱 1—2 和 3—4 中点连线方向的 C_2 转动。由此条 C_2 轴出发并可以通过 C_3 轴的转动，得到另外二个 C_2 轴，这三个 C_2 轴分别是在三对相对棱中点连线方向，它们是互相等价。结果由 4 个 C_3 轴的联合作用，可以得到 3 个 C_2 轴，总共 12 个操作，现在乘法封闭，结果 T 群的 12 个元素为：

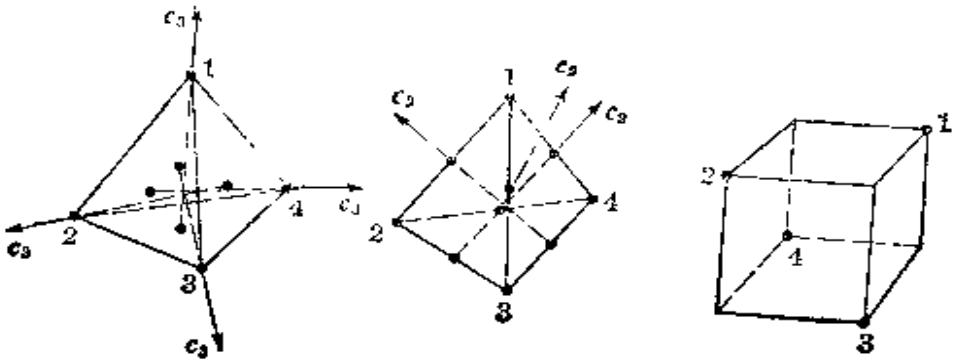


图 5.9　T 点群的对称性

$\{e, 4C_3^1, 4C_3^2, 3C_2\}$。4 个 C_3 轴都是单向轴，因为 C_2 轴并不垂直它们，结果 T 群分为

$$T: (e);\ 4(C_3^1);\ 4(C_3^2);\ 3C_2$$

共四类，由 $1^2+1^2+1^2+3^2=12$，得 T 群有 3 个不等价的一维表示和一个三维不可约表示。

2．O 群　由立方体的纯旋转群的元素数必须为 $4\times6=24$，可知由 3 个 C_4 轴的 9 个 C_4^i 操作（除 e），以及 8 个 $C_3^i(i=1,\ 2)$ 操作，加 e 只有 18 个操作，它们一定不封闭，不能成群，还少 6 个操作，如同 T 群的方法，可以由 C_3，C_4 的联合操作得到 6 个 C_2 操作，这 6 个 C_2 的位置是 6 对相对的棱的中点连线方向。这 6 个 C_2 轴是等价的。4 个 C_3 轴也等价，3 个 C_4 轴也等价。并且现在每一条 C_3 轴都有 C_2 轴垂直它，每一条 C_4 轴也有 C_2 轴 $(C_4^2=C_2)$ 垂直它，所以它们都是双向轴（关于 O 群的几何图形和对称轴的分布可见图 5.1）。所以 O 群的 24 个元素可分类如下：

$$O: (e);\ 4(C_3^1,\ C_3^2);\ 3(C_4^1,\ C_4^3);\ 3(C_4^2=C_2);\ 6(C_2)。$$

共分 5 类，由 $1^2+1^2+2^2+3^2+3^2=24$ 得 O 群有 2 个一维表示，一个 2 维不可约表示、二个不等价的 3 维不可约表示。

3．I 群　一个正五角十二面体或正三角二十面体群应有 60 个不同的元素，仅 C_5 轴和 C_3 轴可产生如下元素：10 个 C_3 轴有 20 个 C_3^1 和 C_3^2；6 个 C_5 轴产生 24 个 C_5^k 元素，加上 e 共 45 个元素，还少 15 个元素，同样由 C_3，C_5 的联合操作可得 15 个 2 度轴，它们是 15 对相对棱的中点的连线，这些 C_2 轴都等价，10 个 C_3 轴

也是等价轴，6 个 C_5 轴也等价，C_3，C_5 它们都与 C_2 轴垂直，所以都是双向轴，结果 60 个元素可分成如下几类

$$I: (e); 10(C_3^1, C_3^2); 6(C_5^1, C_5^4); 6(C_5^2, C_5^3); 15(C_2),$$

共 5 类。由 $1^2+3^2+3^2+4^2+5^2=60$，得 I 群有一个 1 维、二个 3 维、一个 4 维和一个 5 维不可约表示。

总上所述，第一类点群总共有 C_n，D_n，T，O，I 五种。

§5.5 第二类点群的结构

第二类点群它的变换矩阵行列式为负 1，这就是包括反演以后的旋转点群。现我们讨论所有这些点群可能有的方式。

(一)无轴点群

在第二类点群中可以存在没有旋转轴(或像转轴)的非平凡无轴点群，仅有的二个无轴点群为：

$$C_s=\{e, \sigma\} \quad 和 \quad C_i=\{e, i\}。$$

它们都是二阶群，是阿贝尔的，有二个一维表示为 {1, 1} 和{1, −1}。

(二)单轴第二类点群

设有 C_n 轴，引入 σ 面，如果 σ 面是与 C_n 斜交，则由 $\sigma\in G$，$C_n^k\in G\Rightarrow \sigma C_n^k\sigma=C_n^{-k}\in G$，结果产生一个新的 C_n' 轴，它与原来 C_n 不重合，所以它是属于多轴第二类点群，将在下面讨论。若 $C_n^k\notin G(k=1, 2, \cdots n)$ 及 $\sigma\notin G$，而 $\sigma C_n^k\in G$，则 $(\sigma C_n^k)^2\in G\Rightarrow \sigma C_n^k\sigma C_n^k=C_n^{-k}C_n^k\in G$，因 σ 与 C_n 斜交，所以由 $\sigma C_n^k\sigma$ 产生的 C_n' 轴与 C_n 夹角小于 π，σ 面等分此二轴(见图 5.10)。由 $C_n'^kCC_n'^{-k}\in G\Rightarrow$ 产生一组不同于原来 C_n 轴的新高阶轴，它已不是单轴点群了。因此 σ 面只可能垂直 C_n 轴或通过 C_n 轴，这样存在下面三种单轴第二类点群。

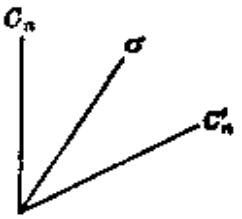


图 5.10

1. C_{nh}　它是 $\sigma \perp C_n$，且 $C_n^k(k=1, 2, \cdots n) \in G$，$\sigma \in G$。由于 $C_n^k\sigma_h = \sigma_h C_n^k$，所以这类点群是阿贝尔群。共有 $2n$ 个元素：

$$C_{nh} = \{e, C_n^1, C_n^2, \cdots C_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h C_n', \cdots \sigma_h C_n^{n-1}\}$$
$$= C_n \times C_s。$$

C_{nh} 可以写成 C_n 群与 $C_s = \{e, \sigma_h\}$ 群的直积群。它也只有一维表示，共 $2n$ 个，它的特征标表可由 C_n 和 $C_s = \{e, \sigma_h\}$ 的特征标表方便地构成。

当 n 为偶数时，由 $C_2 = C_n^{\frac{n}{2}} \in G$，所以 $C_2\sigma_h = i \in G$，这时 C_{nh} 群包含有对称心 i，经常为了突出对称心 i 操作的重要性，把 n 为偶数的 C_{nh} 写成 $C_n \times i$。

2. C_{nv}　它是 $\sigma /\!/ C_n$ 且通过 C_n 轴，且 $\sigma_v \in G$，$C_n^k \in G$。只要有一个 σ_v 通过 C_n 轴，由(2–18)式知，一定同时存在 n 个 σ_v 面通时 C_n 轴。由 §3 知，此时 C_n 轴变成双向轴，促使 C_n^k 和 C_n^{-k} 同类。当 n 为奇数时，如同 §4 分析 D_n 群的 C_2 轴一样，n 个 σ_v 属于同一类，当 n 为偶数时 n 个 σ_v 分属 2 类。如果我们把 C_{nv} 中的 n 个 σ_v 操作与 D_n 群中 n 个 C_2 操作建立一一对应，那末 C_{nv} 群与 D_n 群是同构的：

$$C_{nv} \approx D_n。$$

因此 C_{nv} 的群结构和表示均可由 D_n 群导出，所以无须单独讨论。

3. S_n　它是一个由 n 度像转轴组成的点群。由 $S_n = C_n\sigma_h$，当 $n=1$, 2 时，即为 C_s 和 C_i 点群，归在前面的无轴第二类点群中。仅须讨论 $n \geqslant 3$。

当 n 为奇数时，由 $S_n^n \in G \Rightarrow C_n^n\sigma_h^n = \sigma_h \in G \Rightarrow C_n' \in G \Rightarrow C_n^k \in G \Rightarrow S_n = C_{nh}$。这已讨论过了。

当 n 为偶数时，σ_h 与 C_n' 就不再是独立的对称操作，但由

$$(C_n'\sigma_h)^2 \in G \Rightarrow C_n^2 = C_{\frac{n}{2}}' \in G,$$

所以 n 为偶数时 S_{2n} 像转轴也包含了 C_n 真转轴。对于 S_n 群，显然是一个循环阿贝尔群。当 n 为偶数时，$S_n^n = C_n^n\sigma_h^n = e$，所以它的阶为 n，当 n 为奇数时由 $S_n^n = C_n^n\sigma_h^n = \sigma_h \neq e$，而 $S_n^{2n} = C_n^{2n}\sigma_h^{2n} = e$

得知这时 S_n 点群的阶是 $2n$ 的。S_n 群只有一维表示。

对于晶体点群，因为 $n=1, 2, 3, 4, 6$，所以仅有 S_4 和 S_6 是新的一种形式，不包括在 C_s, C_i, C_{nh} 中。

对像转轴，有的作者用符号 $\bar{n}$ 表示，定义

$$\bar{n}=C_n i。 \tag{5-1}$$

在 S_n 和 $\bar{n}$ 这两种符号定义中，存在着一一的对应。

$\bar{1}\leftrightarrow S_2$，因为 $\bar{1}=C_1 i=C_2\sigma_h=S_2$。

$\bar{2}\leftrightarrow S_1$，因为 $\bar{2}=C_2 i=\sigma_h=C_1\sigma_h=S_1$。

$\bar{3}\leftrightarrow S_6$，因为 $\bar{3}=C_3 i$，由 $C_3^1 i\in G\Rightarrow C_3^{-1}i\in G\Rightarrow C_3^{-1}i=C_3^{-1}C_2\sigma_h=C_6^5\sigma_h\in G\Rightarrow\bar{3}=S_6$，这里 $i=C_2\sigma_h$，选 $C_2/\!/C_3$，$\sigma_h\perp C_3$。

$\bar{4}\leftrightarrow S_4$，因为 $\bar{4}=C_4 i$，由 $C_4^1 i\in G\Rightarrow C_4^{-1}i\in G\Rightarrow C_4^{-1}C_2\sigma_h=C_4^1\sigma_h\in G$，$\Rightarrow\bar{4}=S_4$。

$\bar{6}\leftrightarrow S_3$，因为 $\bar{6}=C_6 i$，由 $C_6^1 i\in G\Rightarrow C_6^{-1}i\in G\Rightarrow C_6^{-1}C_2\sigma_h=C_3^2\sigma_h=C_3^1\sigma_h\in G\Rightarrow\bar{6}=S_3$。

当然我们可以容易地建立其他 $\bar{n}$ 和 S_n 之间的对应。

(三)高阶轴不多于 1 的多轴第二类点群

由 D_n 第一类点群出发，讨论引入 σ 面的一切可能形式。

1．没有高阶轴(包括不存在高阶像转轴)的多轴第二类点群。设 σ 面为一独立的对称操作。由 D_2 出发，引入 σ 面，此 σ 面只能有二种方式引入才不产生高阶轴，一种是 σ 面垂直一个 C_2 轴(如 z 轴)而通过另二个 C_2 轴(即 xy 平面)，这样并不产生高阶轴，这种点群记为 D_{2h}。在 D_{2h} 点群中，由于 σ_h 面($\perp z$ 轴)上包含有两个 C_2 轴：C_2' 和 C_2''，由(2-18)式，有 $\sigma_v'=\sigma_h C_2'\in G$，$\sigma_v''=\sigma_h C_2''\in G$(现在 $\sigma_h/\!/C_2'$，$\sigma_h/\!/C_2''$)，这里 σ_v' 的位置是通过 C_2' 轴且垂直于 σ_h 的，因此 σ_v' 同时通过 C_2 和 C_2' 轴；σ_v'' 的位置也是同时通过 C_2 和 C_2'' 轴。所以在 D_2 中，加入了 σ_h 面(相对于 z 轴这条 C_2 轴)，就自动包含 σ_v 面。D_{2h} 的图

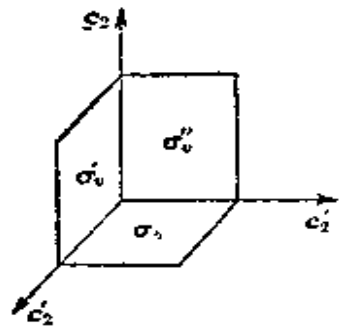


图 5.11

形如图 5.11。由于 $i=C_2\sigma_h\in G$, 所以 D_{2h} 包含 i, 结果有

$$D_{2h}=D_2\times C_i。$$

另一种引入 σ 的方式是通过 C_2 轴,但此 σ 面并不通过 C_2' 和 C_2'', 否则即为 D_{2h}。设夹在 C_2' 和 C_2'' 之间,若不等分 C_2' 与 C_2'' 之夹角,那末一定产生一个新的 C_2''' 轴介于 C_2' 和 C_2'' 之间,使存在二个夹角小于 $\frac{\pi}{2}$ 的 2 度轴,结果变 C_2 轴为高阶轴,这将在后面讨论。因此 σ 面只能平分 C_2' 和 C_2'' 轴。这一点群记作 D_{2d}。这一对 σ 面记为 σ_d', σ_d''。由于 σ_d 面的引入,使 C_2' 与 C_2'' 成等价轴, σ_d' 和 σ_d'' 也是等价面。关于 D_{2d} 的元素分类将在下面讨论 D_{nd} 点群时一起讨论。

除了 D_{2h} 和 D_{2d} 以外,如果 σ 面是任意地引入,与 C_2 轴斜交,则一定由 $\sigma C_2\sigma$ 产生另一 C_2''' 轴与 C_2 轴斜交,从而产生高阶轴。所以没有高阶轴的第二类多轴点群只有 D_{2h} 与 D_{2d}。

2. 高阶轴只有一条的第二类多轴点群

(1) D_{nh} 取 C_n 轴($n\geqslant 3$)为主轴,引入 σ_h 垂直 C_n 轴,使 D_n 点群扩大成 D_{nh} 点群。与 D_{2h} 相似,现在垂直于 C_n 轴的 n 个 C_2 轴与 σ_h 的联合可以产生 n 个 σ_v, 每一个 σ_v 面是由 C_2 轴和 C_n 轴组成。所以 D_{nh} 点群是由一个 C_n 轴, n 个与 C_n 轴垂直的 C_2 轴,一个 σ_h 面和 n 个 σ_v 面这些对称元素组成。

当 n 为偶数时, $C_n^{\frac{n}{2}}=C_2\in G$, $\sigma_h\perp C_2$, 所以存在 i, 结果有

$$D_{nh}=D_n\times C_i \quad (n=2,\ 3,\ \cdots)。 \tag{5-2}$$

当 n 为奇数时,由于 σ_h 与 C_n 垂直,因此对易,以及所有 C_2 轴都在 σ_h 面上, $C_2\sigma_h=\sigma_hC_2=\sigma_v$。所以 σ_h 与 D_n 中一切元素对易,结果

$$D_{nh}=D_n\times C_s,\quad C_s=\{e,\ \sigma_h\}。 \tag{5-3}$$

我们由已知的 D_n 群和 C_i, C_s 群, 可以得到 D_{nh} 的一切表示和特征标表。

(2) D_{nd} 如 D_{2d} 相同,把 σ 面插入 D_n 群中所有二个相邻的 C_2 轴之间,并且平分夹角,记为 σ_d 面, 这样的 σ_d 也是 C_n 轴的 σ_v。

面，共有 n 个 σ_v 面。现在 D_{nd} 点群由一个 C_n 轴、n 个 C_2 轴($\perp C_n$ 轴)和 n 个 σ_d 面组成。下面我们将证明，由于 σ_d 的加入，使原来的 C_n 轴变成 S_{2n} 轴($C_n \subset S_{2n}$)。

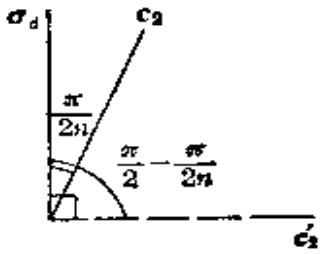


图 5.12

见图 5.12，σ_d 与最近邻的 C_2 轴夹角为 $\frac{\pi}{2n}$，现在把 σ_d 分解成 $C_2'i$，$C_2' \perp \sigma_d$，则 C_2' 与 C_2 轴夹角为 $\frac{\pi}{2}-\frac{\pi}{2n}=\frac{n-1}{2n}\pi$，由 C_2 与 C_2' 组成垂直于纸面(与 C_n 轴重合)的 $C\left(\varphi=\frac{n-1}{2n}\pi\right)$，则

$$C_2C_2'=C(-\varphi)=C\left(\frac{1-n}{2n}\pi\right) \quad \text{(它不属于 } G\text{)。}$$

又因

$$\sigma_d\in G,\ C_2\in G\Rightarrow C_2\sigma_d\in G\Rightarrow C_2\sigma_d=C_2C_2'i=C\left(\frac{1-n}{2n}\pi\right)C_2''\sigma_h$$

$$=C\left(\frac{1-n}{2n}\pi+\pi\right)\sigma_h=C_{2n}'\sigma_h=S_{2n}'\in G。 \tag{5-4}$$

这里已把 i 分解成 $C_2''\sigma_h$，而规定 σ_h 为纸面，则 C_2'' 与 C_n 轴重合。由此我们证明原来的 C_n 方向也是 S_{2n} 轴，而 S_{2n} 轴包含了 C_n 轴，因此 D_{nd} 中把原来的 C_n 轴变成为 S_{2n} 轴。现在 D_{nd} 有对称操作：$\{e;\ S_{2n}^1,\ S_{2n}^2,\ \cdots S_{2n}^{2n-1};\ nC_2;\ n\sigma_d\}$。

由于有 σ_d 面通过 S_{2n} 轴，则 $\sigma_dS_{2n}^k\sigma_d=\sigma_dC_{2n}^k\sigma_h\sigma_d=\sigma_dC_{2n}^k\sigma_d\sigma_h=C_{2n}^{-k}\sigma_h=S_{2n}^{-k}$，所以 S_{2n} 也是双向轴(像转轴)。另外所有的 σ_d 面由于 C_2 轴使它们成为同一类，同时所有 C_2 轴也属同一类，结果 D_{nd} 的分类如下：

$$D_{nd}:\ (e);\ (S_{2n}^1,\ S_{2n}^{2n-1})(S_{2n}^2,\ S_{2n}^{2n-2}),\ \cdots(S_{2n}^k,\ S_{2n}^{2n-k}),\ \cdots;$$
$$n(C_2);\ n(\sigma_d)$$

它的类数 r 容易计算得：

$$r=n+3。 \tag{5-5}$$

在晶体点群中，对像转轴也只存在 S_1，S_2，S_3，S_4，S_6 五种，而 D_{nd} 中包含有 S_{2n} 轴，所以只存在 D_{2d} 和 D_{3d} 两种。

$$D_{2d}: (e); (S_4^1, S_4^3); (S_4^2=C_2); 2(C_2^1); 2(\sigma_d), (5\text{类})$$

由 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2=8$, 得它有四个一维表示和一个 2 维表示。

$$D_{3d}: (e); (S_6^1, S_6^5); (S_6^2=C_3^1, C_3^2);$$
$$(S_6^3=C_2\sigma_h=i); 3(C_2); 3(\sigma_d), (6\text{类})。$$

由 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$, 得它有四个一维表示和一个 2 维表示。

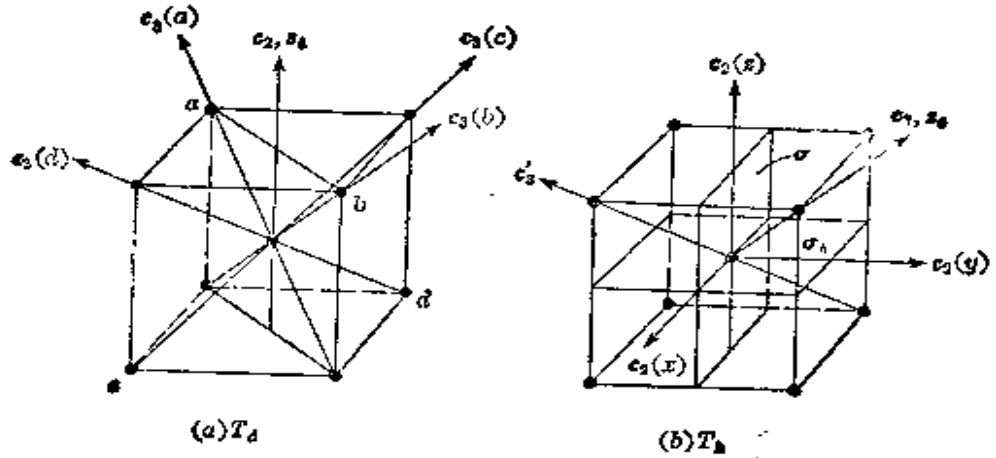
在 D_{3d} 中, 我们看到存在 i 对称中心, 这是奇数 D_{nd} 的特点。因为 n 为奇数时, 则 S_{2n} 中存在 $S_{2n}^n \in G \Rightarrow C_{2n}^n \sigma_h^n = C_2\sigma_h = i \in G$。因此

$$D_{nd}=D_n\times C_i \quad (n\text{ 为奇})。 \tag{5-6}$$

(四)第二类多面体点群

当高阶轴数多于一时, 点群必须服从多面体定理, 即如果高阶轴仅有几个 C_3 轴, 那末一定是 T 群, 并且 C_3 轴数目和夹角都固定, 当有 C_3 轴和 C_4 轴时, 只能是 O 群, 同理只有 C_3 轴和 C_5 轴, 只能是 I 群。现在我们要把 T、O、I 通过 σ 面的引入扩大成第二类点群, 引入的方式必须受到多面体定理的限制。

1. T_d 群　见图 5.13a, 一个 T 群对称性可以把它用一个立方体表示出来, T 群中的四个顶角 $(abcd)$ 正好放在立方体图 5.13(a) 的四个顶角上, 四个立方对角线就是 C_3 轴, 三对面的中心连线就是 C_2 轴。因为 T 群中四个 C_3 轴全不共面, 因此引入 σ 面要不改



$(a)T_d$　　$(b)T_h$

图 5.13　T_d 和 T_h 点群的对称性

变 C_3 轴的数目，只有包含两个 C_3 轴再平分一对 C_3 轴夹角的方法和全不包含 C_3 但平分它们夹角的方法。前者就是 T_d 群。在图 5.13(a)中，我们看到 σ 面正好是包含二个 C_3 轴($C_3(a)$和 $C_3(b)$)且平分另一对 C_3 轴($C_3(c)$和 $C_3(d)$)。这四个 C_3 轴经过 σ 反射后仍旧互换成同样的四个 C_3 轴，没有添加新的 C_3 轴，并且此 σ 的引入，也不改变原来 C_2 轴(通过一 C_2 轴、平分一对 C_2 轴夹角)，所以不破坏多面体定理。因此 T 群就被扩大成了 T_d 群，所以用符号 d 标记它，是因为这个 σ 面也是 T 群子群 D_2 的 σ_d 面，$D_{2d}\subset T_d$。引入一个 σ_d 面以后，由其他 C_3 轴的组合操作，可以产生另外 5 个 σ_d 面，这 6 个 σ_d 面就是图 5.13(a) 中 6 对相对的棱边组成的平面，它们都是等价面。现在由于 σ_d 的引入，使原来 T 群中的 C_2 轴都变成了 S_4 轴(因为把原来 $D_2\subset T\Rightarrow D_{2d}\subset T_d$)。此外由于现在 C_3 轴都有 σ_v 面通过它，所以变成了双向轴，3 个 S_4 轴也是双向轴。结果 T_d 群分类是

$$T_d:\ (e);\ 4(C_3^1,\ C_3^2);\ 3(S_4^1,\ S_4^3);$$
$$3(S_4^2=C_2);\ 6(\sigma_d),\ (\text{共 } 5 \text{ 类})。$$

由 $1^2+1^2+2^2+3^2+3^2=24$，它有 2 个一维表示，一个 2 维表示和 2 个 3 维表示。如果我们把 T_d 群的 3 个 S_4 轴与 O 群的 3 个 C_4 轴对应，6 个 σ_d 与 6 个 C_2 轴对应，3 个 C_3 轴与 3 个 C_3 轴对应，那末立即发现 $T_d\cong O$。

2. T_h 群　与 T_d 群引入 σ 面的方式不同，如图 5.13(b) 那样，我们引入一个 σ_h 面，它全不包含四个 C_3 轴，而且平分它们的夹角。这样原来的四个 C_3 轴通过 σ_h 反射后仍为四个 C_3 轴。同样原来的三个 C_2 轴通过 σ_h 反射后仍为三个 C_2 轴，所以不破坏多面体定理。这样的群，我们记为 T_h，指标 h 是表征这个 σ_h 面是把原来的 $D_2\subset T\Rightarrow D_{2h}\subset T_h$。由一个 σ_h 面，自动地产生另外二个 σ_h 面，这三个 σ_h 面就是过原点分别垂直于三个 C_2 轴的面。现在 $i\in D_{2h}\subset T_h$，所以 T_h 群中包含对称中心，我们有

$$T_h=T\times C_i。\tag{5-7}$$

它的结构是由二个已知的低阶群的直积表征，因此也是已知的。

3. O_h 群　由 O 群出发引入 σ 面，见图 5.14 象 T 群中引入 σ 面的方法相似，也有二种方式可以不破坏多面体定理。即引入 σ_d 面或 σ_h 面，但现在 O 群与 T 群不同，在 O 群中由三个 C_4 轴代替 T 群的三个 C_2 轴，因此若引入 σ_d，由 $\sigma_d C_4 \Rightarrow \sigma_h$，即自动包含了 σ_h，同样由 σ_h 的引入，也自动包含 σ_d 面，因此两种方式变成了唯一的一种方式，结果任一 σ_h 面的引入，产生了 9 个 σ 面。这个群我们记作 O_h 群，我们无须区分 O_d 群。由于 $C_i \in D_{4h} \subset O_h$，所以我们有

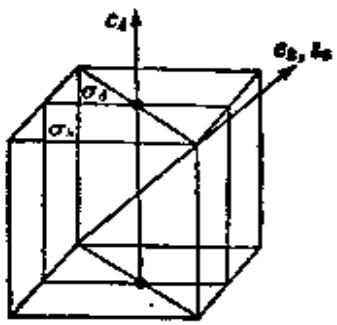


图 5.14　O_h 群

$$O_h = O \times C_i。 \tag{5-8}$$

4. I_h 群　由 I 群出发引入 σ 面，也跟 O_h 群相象，只有一种方式，记为 I_h 群，它也是有对称中心 i，故

$$I_h = I \times C_i。 \tag{5-9}$$

总上所述，我们得到所有第二类点群为：

S_n：n 为奇数时，$S_n = C_{nh}$

$C_{nv} \cong D_n$

C_{nh}：n 为奇数时，$C_{nh} = C_n \times C_s$；n 为偶数时，$C_{nh} = C_n \times C_i$。

D_{nh}：n 为奇数时，$D_{nh} = D_n \times C_s$，n 为偶数时，$D_{nh} = D_n \times C_i$。

D_{nd}：n 为奇数时，$D_{nd} = D_n \times C_i$，D_{nd} 中 C_n 轴变为 S_{2n} 轴。晶体点群只有 D_{2d} 和 D_{3d}。

$$T_d \cong O,\ T_h = T \times C_i,\ O_h = O \times C_i,\ I_h = I \times C_i。$$

I_h 是立方点群中具有最高对称性的群，它有 120 个对称操作，最高维的不可约表示是 5 维。在晶体点群中由于不存在 5 度轴，所以没有 I_h 群，I_h 对称性只发生在有限大小的对称体中，象分子物理中可出现 I_h 群。

§5.6　晶体 32 点群的国际符号和晶系

在晶体中，由于存在平移对称性，所以只有 1, 2, 3, 4, 6 度旋

转轴和像转轴。结果使点群限于32个，按照前面的Schoenflies符号，把它们分成7个晶系：

一、三斜系　$C_1(1)$，$C_i(2)$。

二、单斜系　$C_{2h}(4)$，$C_2(2)$，$C_s(2)$。

三、正交系　$D_{2h}(8)$，$D_2 \equiv V(4)$，$C_{2v}(4)$。

四、三角系　$D_{3h}(12)$，$D_3(6)$，$C_{3v}(6)$，$S_6(6)$，C_3。

五、四角系　$D_{4h}(16)$，$D_4(8)$，$C_{4v}(8)$，$C_{4h}(8)$，$C_4(4)$，$S_4(4)$，$D_{2d}(8)$。

六、六角系　$D_{6h}(24)$，$D_6(12)$，$C_{6v}(12)$，$C_{6h}(12)$，$C_6(6)$，$C_{3h}(6)$，$D_{3d}(12)$。

七、立方系　$O_h(48)$，$O(24)$，$T_d(24)$，$T_h(24)$，$T(12)$。

符号后面圆括号内的数字代表群的阶，除了上面的Schoenflies符号外，常碰到的还有国际符号，现把这两种符号的对比列于下表。

表 5-1　32 点群的符号表

Schoenflies符号	C_1	C_i	C_{2h}	C_2	C_s	D_{2h}	D_2	C_{2v}	D_{3h}	D_3	C_{3v}	S_6
国际符号	1	$\bar{1}$	$\frac{2}{m}$	2	m	mmm	222	$2mm$	$\bar{6}2m$	32	$3m$	$\bar{3}$

Schoenflies符号	D_{4h}	D_4	C_{4v}	C_{4h}	D_{2d}	S_4 C_4	D_{6h}	D_6	C_{6v}	C_{6h}
国际符号	$\frac{4}{m}mm$	$422=42$	$4mm$	$\frac{4}{m}$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$　4	$\frac{6}{m}mm$	$622=62$	$6mm$	$\frac{6}{m}$

Schoenflies符号	D_{3d}	C_{3h}	C_6	O_h	O	T_d	T_h	T
国际符号	$\bar{3}m$	$\bar{6}$	6	$m3m$	$432=43$	$\bar{4}3m$	$m3$	23

现在我们对国际符号的规则稍加说明。C_n 用 n 代表；C_ni 用 $\bar{n}$ 代表，所以 $S_3=\bar{6}$，$S_6=\bar{3}$，$S_4=\bar{4}$ 等，$\bar{1}$ 代表 C_i 群；m 代表对称面，所以 $C_s \to m$；$\frac{n}{m}$ 代表有一个对称面垂直于 C_n 轴，象 $C_{4h} \to \frac{4}{m}$；一个不与旋转轴垂直的对称面则不加任何标记地写在符号中，象 C_{3v} 的国际符号是 $3m$，符号中 m 就代表不与 C_3 轴垂直的

对称面 σ_v；但 $C_{4v}\to 4mm$ 和 $C_{6v}\to 6mm$ 中写了二个 m，它反映出 C_{4v} 中的 4 个 σ_v 面或 C_{6v} 中的 6 个 σ_v 面都分成二组不等价的面。D_{4h} 和 D_{6h} 分别记为 $\frac{4}{m}mm$，$\frac{6}{m}mm$，有 3 个 m，代表三组不等价的面，一个面垂直 C_n 轴，其他 σ 面分成不等价的二组。$D_2=V$ 用 **222** 表示，因为它有三个互相垂直的不等价的 2 度轴；D_3 用 **32** 表示，在 D_3 中的三个 C_2 轴等价，所以用一个 2，但 D_4 和 D_6 中有两组不等价的 C_2 轴垂直 C_n 轴，所以国际符号中出现两个 2，有 **422** 和 **622**；对于多面体点群，一共只有 5 个：$O_h\to m3m$ 表示有一组等价的 C_3 轴和二组不等价的 σ 面，习惯把写成 $m3m$ 面不是 $3mm$；O 群 $\to$**432**，它反映出所有 C_4 轴等价、所有 C_3 轴等价以及所有 C_2 轴等价；T_d 群 $\to\bar{4}3m$ 反映出一组等价的 S_4 轴、一组等价的 C_3 轴和一组等价的 σ 面；$T_h\to m3$ 反映出有一组等价的 C_3 轴和一组等价的 σ 面；$T\to 23$ 反映出有一组等价的 C_3 轴和一组等价的 C_2 轴，不写成 **32** 为了与 D_3 相区分。在多面体点群中，对称元素比较多，在简单的国际符号中并没有完全把它反映出来，因此多少带有一些规定性，但幸好只有 5 个，也是比较容易记的。

§5.7 极射赤面投影图

一个物体的对称性是一种立体的行为，若用立体图形来表示它的对称性，显然是十分不方便的。对于点群的分析和应用，许多作者用了一种所谓“极射赤面投影图”的方法，这种方法既很简单又很紧凑地用一个平面圆图来表示点群的对称性。图 5.15 表示这种化立体为平面的具体方法。

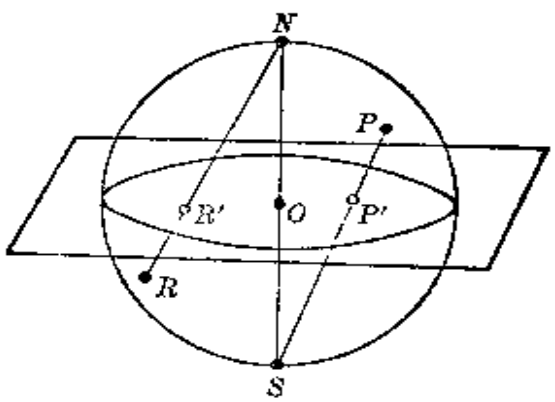
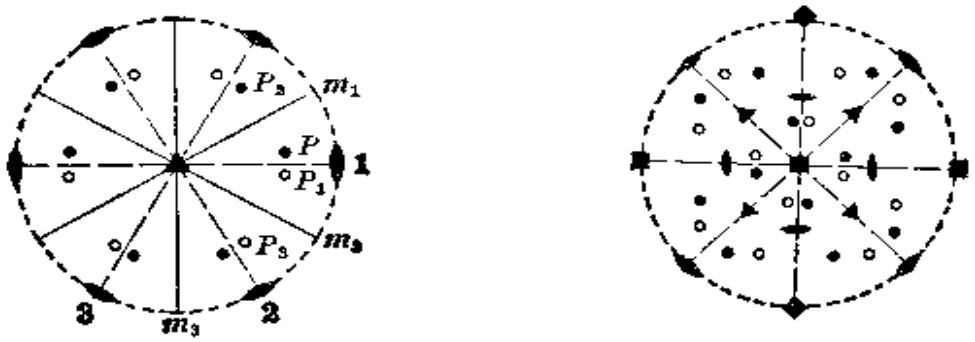


图 5.15

我们知道，一个点群的对称性可以用一个球面上的点的各种分布来表征，点群的固定点就是球心。图 5.15 中平面 Q 是赤道平面，它与球面相交之赤道平面称为投影圆。现在通过南北极 S，N 的极轴垂直于赤道平面，N 和 S 点称为上下投影极。上半球面上的一切点，可以通过与 S 极的连线和赤道平面的交点一一地映照到投影圆内，如上半球面上的 P 点被映照到投影圆内的 P' 点。如果仍旧由 S 极出发，连接下半球面上的点，那末把连线延长可与赤道平面相交在投影圆外，这也是一一对应，因此由 S 极作为射极，可把球面映照成一个无限大的平面——赤道平面。这种映照是把上半球面上的点映照到投影圆内，下半球面上的点映照到投影圆外。如果用 N 极作射极，那末正好相反，把下半球面上的点一、一地映照到投影圆内，而上半球面上的点一、一地映照到投影圆外，因此原则上我们也可用 N 作射极把球面映照成一个无限的平面。这样我们就可用一个平面上的点分布来反映球面上的点分布，从面把点群的对称性反映出来。但这样的极射赤面投影图是一张无限大的纸，显然不方便。为此我们规定对上半球面的点用 S 极作射极，下半球面的点用 N 极作射极，这样把球面上的点全部映照到投影圆内，不过现在投影圆内的一点对应球面上二个点，一个点在上半球面、另一个点在下半球面。为此进一步规定投影圆内对应上半球面的点用黑点标志；而对应下半球面的点用白点标志（图上用空心的小圆标志）。那末投影圆内就有二种点，现在球面上的点就一、一对应投影圆内的点，用这样的投影圆内的点分布就可以十分清楚、简便地把球面上点分布的对称性表示出来。这种投影圆的方法叫作“极射赤面投影”法，意思就是指把 S 与 N 极作射极，赤道平面作投影平面的方法。

在投影图中，所有径线都是对应过投影圆中心的一条直径，因此如果一个对称面是通过 S、N 极的平面，那末它与球面的交线是一个径圆，所以在投影圆图上用一条实的过圆心的直线表示，并且在投影圆图上此直线的一端标记字母 m。我们以图 5.16(a) 中的 $D_{3d}(\bar{3}m)$ 为例加以说明，它的 C_3 轴取为 SN 轴，面 S、N 极在圆图



(a) $D_{3d}(\bar{3}m)$　　(b) $O(432)$

图 5.16

中对应圆心。为了指出此圆心代表有一 C_3 轴垂直通过它，就用黑的 ▲ 表示（若为 C_2 轴用 ⬬、C_4 轴用 ■、C_6 轴用 ⬢ 表示）。在 D_{3d} 中有 3 个 σ_d 面，它们都与球面交成径圆，所以图中用三条直径 m_1, m_2, m_3 表示，它们间夹角为 $\frac{\pi}{3}$。在这些面的中间夹着三个 C_2 轴垂直 SN 轴，它们都落在大圆上，迹线也为圆直径，但为了与 σ 面区分，往往标以虚线（有些作者仍用直线，如 F. A. 科顿 (Cotton)）。结果投影图上有三条虚直线平分三个 m 面。在每条虚线的端点标以 ●，以表明它是 2 度轴。现在设上半球面上有任意一点，则对应投影圆上有一实点 P，由于 D_{3d} 的对称性，结果 P 点经第 1 条 C_2 轴转动一定产生 P_1 点，它在下半球面，所以图中用○表示。进一步由 P 和 m_1，可产生 P_2，P_1 点和 m_2 产生 P_3，等等，结果圆图上产生了 12 个点，代表了 D_{3d} 的 12 个独立的对称操作。所以我们可用这样的投影图来十分清楚地表示出点群的对称性。

图 5.16(*b*) 是 O 群(**432**)的投影图，规则与上述相同，现取一 C_4 轴为主轴，沿 SN 方向。在 O 群中四个 C_3 轴是立方对角线方向，它与球面的交点在圆图上对应于 4 个 ▲ 的的位置。

图 5.17 画出 $S_1=\sigma$，$S_2=i$，$S_3=\bar{6}$，$S_4=\bar{4}$，$S_6=\bar{3}$ 的投影图，一个对称心用 ● 表示，$\bar{3}$—▲，$\bar{4}$—◈，$\bar{6}$—◉。书末给出 32 点群的投影图。凡是在投影图中，若存在垂直于 SN 轴的 σ_h 对称面，那末所有的点都是 ⊙ 的。

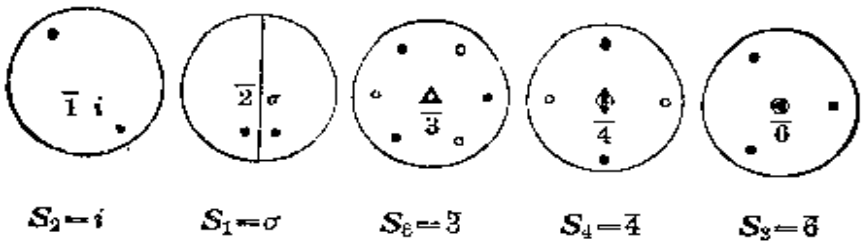


图 5.17

§5.8 点群的特征标表

循环群(如 C_n 和 S_n)的特征标表特别容易建立。因为它是一个阿贝尔群,所以仅有一维不可约表示,它的表示矩阵就是它的特征标,设 $\{\hat{G}(g)\}$ 是 $G:\{gg^2\cdots g^n=e\}$ 的一个不可约表示,那末由 $\hat{G}$ 的同态性,必须满足

$$\hat{G}(e)=\hat{G}(g^n)=(\hat{G}(g))^n=1\Rightarrow\hat{G}(g)=\sqrt[n]{1}。\qquad(8\text{-}1)$$

所以 $\hat{G}(g)$ 一定是 1 的 n 次根,共有 n 个不同的根:$\epsilon^p=e^{i\frac{2\pi}{n}p}$ $(p=1,2,\cdots n)$,对应 n 个不等价的一维表示。下面是一个 C_6 群的特征标表。

表 5-2 C_6 点群的特征标表

C_6	e	C_6^1	C_3^2	C_3^4	C_6^4	C_6^5		$\epsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1	ϵ	$-\bar{\epsilon}$	−1	$-\epsilon$	$\bar{\epsilon}$	(x,y) (R_x,R_y)	(xz,yz)
	1	$\bar{\epsilon}$	$-\epsilon$	−1	$-\bar{\epsilon}$	ϵ		
E_2	1	$-\bar{\epsilon}$	$-\epsilon$	1	$-\bar{\epsilon}$	$-\epsilon$		(x^2-y^2,xy)
	1	$-\epsilon$	$-\bar{\epsilon}$	1	$-\epsilon$	$-\bar{\epsilon}$		

在表中,把两对互为共轭的表示合并记为 E_1 表示和 E_2 表示,这样在 C_6 群中出现了二维表示。从群的角度来看,这个二维表示是可约的,但所以这样标记是出于物理上的理由。因为我们知道,哈密顿算符的一组简并的本征矢可以负载对称群的一个表示,一般来说是不可约的。若 ψ 负载了群 G 的一个不可约表示,则 $\bar{\psi}$ 负

载了群 G 的一个于前者复共轭的不可约表示。在具有时间反演对称性的体系中，ψ 与 $\bar{\psi}$ 具有相同的能量，因此 C_6 群的每一对复共轭表示对应的能量是简并的，因此我们把它合为一个表示。用同样的方法可以建立其他 C_n 群和 S_n 群的特征标表。

点群的不可约表示的符号目前还不统一，分子物理学家、化学家与固体物理学家往往采用完全不同的符号系统。下面主要介绍一种比较还算规格化的符号系统，它规定一维表示全用符号 A, B; 二维——E, 三维——T, 四维——G, 五维——H。在不可约表示字母下面还添加一些符号，如右上角一撇、二撇; 足标 1, 2 或 g, u 等以区分不同的相同维数的不可约表示。如 A_1, B'', A_{1g}, B_{2u} 等，并规定：特征标 $\chi(i)$ 为正的不可约表示标以足标 g, $\chi(i)$ 为负的标以足标 u。在一维表示中，在含有 σ_h 的点群中，对 $\chi(\sigma_h)=+1$ 的不可约表示，用 A' 或 B' 表示，而 $\chi(\sigma_h)=-1$ 的不可约表示，用 A'' 或 B'' 表示；主轴 $\chi(C_n)=1$ 的一维不可约表示，用 A 标记，而 $\chi(C_n)=-1$ 的用 B 标记(例如上面 C_6 群中的 B 表示)。

在一个特征标表的第一排是类元素，每一类中元素的数目在符号左旁标出。在特征标表的最右边有二大列，它代表用这些函数可以负载此不可约表示。象上面的 C_6 特征标中，第一排中函数 z 在 C_6 群的操作下是不变的(设 C_6 轴沿 z 轴)，所以用函数 z 可以负载 C_6 的 A 表示，当然我们也可用 $f(r)z$, $f(z)$ 等来负载 C_6 的 A 表示，因为它们相对于 C_6 群都是不变量，正如最右边一排中指出用 $x^2+y^2=r^2-z^2$ 或 z^2 均可负载 A 表示一样，因为在 C_6 的所有操作下 r^2 和 z^2 都是不变量。第一排中还有一个 R_z，它是表示一个旋转操作的 z 分量，显然在 C_6 作用下也是不变量，也可负载 A 表示。又如用 (x, y) 可以负载 E_1 表示，我们从表知 E_1 表示的特征标是：$\left\{2,\ 2\cos\frac{2\pi}{6},\ -2\cos\frac{2\pi}{6},\ -2,\ -2\cos\frac{2\pi}{6},\ 2\cos\frac{2\pi}{6}\right\}$。面 (x, y) 作基在 C_6 群的作用下，其变换矩阵是

$$
\begin{array}{cccc}
e & \hat{G}(C_6^1) & \hat{G}(C_6^2) & \\
\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{6} & -\sin\frac{2\pi}{6}\\ \sin\frac{2\pi}{6} & \cos\frac{2\pi}{6}\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\cos\frac{4\pi}{6} & -\sin\frac{4\pi}{6}\\ \sin\frac{4\pi}{6} & \cos\frac{4\pi}{6}\end{pmatrix} & \\
\hat{G}(C_6^3) & \hat{G}(C_6^4) & \hat{G}(C_6^5) & \\
\begin{pmatrix}\cos\pi & -\sin\pi\\ \sin\pi & \cos\pi\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\cos\frac{8\pi}{6} & -\sin\frac{8\pi}{6}\\ \sin\frac{8\pi}{6} & \cos\frac{8\pi}{6}\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\cos\frac{10\pi}{6} & -\sin\frac{10\pi}{6}\\ \sin\frac{10\pi}{6} & \cos\frac{10\pi}{6}\end{pmatrix}. &
\end{array}
$$

结果此表示的特征标正好就是 E_1 表示的特征标，因此(x, y)可以用来负载 C_6 群的 E_1 表示。当然也可用(xz, yz)来负载，因为它们在 C_6 群下的变换性质与(x, y)是完全一样的。同样的理由，(x^2-y^2, xy)这二个函数可以负载 C_6 群的 E_2 表示。

一个大群若是二个小群的直积乘积群，如 $D_{3h}=D_3\times C_s$、$O_h=O\times C_i$ 等，那末它的特征标表可以由这二个小群的特征标表立即推得。以 D_{3h} 为例，由§3.6(一)知，由 C_s 和 D_3 群的一切不可约表示矩阵的直积构成了 D_{3h} 的所有不可约表示。因此设 $\hat{G}_i^{(1)}$ 和 $\hat{G}_j^{(2)}$ 是群 D_3 和 C_s 的第 i 和第 j 个不可约表示，那末 $\hat{G}_i^{(1)}\times\hat{G}_j^{(2)}$ 构成 D_{3h} 的不可约表示，因为 C_s 只有二个不可约表示，记为 $\hat{G}_g^{(2)}$ 和 $\hat{G}_u^{(2)}$，有

$$\{\hat{G}_g^{(2)}(e)=1,\ \hat{G}_g^{(2)}(\sigma_h)=1\};\quad \{\hat{G}_u^{(2)}(e)=1,\ \hat{G}_u^{(2)}(\sigma_h)=-1\}.$$

所以 D_{3h} 的不可约表示为(注意 $D_{3h}=D_3\cup\sigma_hD_3$)：

$$\begin{cases}\hat{G}_{ig}(s)=\hat{G}_i^{(1)}(s)\hat{G}_g^{(2)}(e)=\hat{G}_i^{(1)}(s)\\ D_{ig}(s\sigma_h)=\hat{G}_i^{(1)}(s)\hat{G}_g^{(2)}(\sigma_h)=\hat{G}_i^{(1)}(s)\end{cases}$$

$$(s\in D_3)\Rightarrow\begin{cases}\chi_{ig}(s)=\chi_i^{(1)}(s)\\ \chi_{ig}(s\sigma_h)=\chi_i^{(1)}(s)\end{cases}$$

$$\begin{cases}\hat{G}_{iu}(s)=G_i^{(1)}(s)\hat{G}_u^{(2)}(e)=\hat{G}_i^{(1)}(s)\\ \hat{G}_{iu}(s)=G_i^{(1)}(s)G_u^{(2)}(\sigma_h)=-\hat{G}^{(1)}(s)\end{cases}$$

$$(s\in D_3)\Rightarrow\begin{cases}\chi_{iu}(s)=\chi_i^{(1)}(s)\\ \chi_{iu}(s\sigma_h)=-\chi_i^{(1)}(s).\end{cases}$$

由此得到 D_{3h} 的所有不可约表特征标，它的不可约表示数正好为 D_3 之两倍，分成相对于 σ_h 操作对称的 g 表示和反对称的 u 表示两大类。下表给出 D_{3h} 的全部特征标表。这样由第一类点群的特征标表可以导出一大类第二类点群的特征标表，象 $C_{nh}=C_n\times C_s$(n奇)，$C_{nh}=C_n\times C_i$(n偶)，$D_{nh}=D_n\times C_s$(n奇)，$D_{nh}=D_n\times C_i$(n偶)，$D_{3d}=D_3\times C_i$，$T_h=T\times C_i$，$O_h=O\times C_i$，$I_h=I\times C_i$ 等。在第二类点群中，还有一些与第一类点群同构，象 $C_{nv}\cong D_n$，$T_d\cong O$ 等，它们的特征标表是完全相同的，仅群元素不同吧了。我们可用第二章中建造特征标的方法，把所有点群的特征标计算出来。书末列出了一些重要点群(包括 32 个晶体点群)的特征标表。

表 5-3　D_{3h} 点群的特征标表

D_{3h}	e	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

§5.9　第二类点群的完整导出

在§5中，我们通过第一类点群中引入 σ 面的方法来导出所有可能的第二类点群结构，这种方法在对点群结构的认识上是很直观的，并且对 Schoenfies 符号的了解也比较深刻，因此我们讨论第二类点群结构时，一开始就采用这种加 σ 面的方法来加以叙述，并尽可能叙述得严格一些。但是采用§5的加 σ 面的方法，要严格证明第二类点群只有 S_n、C_{nv}、C_{nh}、D_{nh}、D_{nd}、T_d、T_h、O_h 和 I_h 这几类还是不太容易的，§5的论证的完整性还是有一些问题的。本节我们利用在第一类点群中加对称中心 i 的方法，来完整、严格地推导第二类点群的结构只有上述这些。

对于第二类点群 M，一定存在一些元素 $g\in M$，其变换矩阵 $\hat{M}(g)$ 的行列式 $\det\hat{M}(g)=-1$。由于 $\hat{M}(g^2)=\hat{M}(g)^2$，所以一定也存在元素 $g^2\in M$，其变换矩阵 $\hat{M}(g^2)$ 的行列式为

$$\det\hat{M}(g^2)=1,\ g^2\in M。\tag{9-1}$$

因此 g^2 是属于第一类点操作。由此我们得到结论：第二类点群 M 中一定既包含第二类点操作，也包含第一类点操作。因此 M 可写成

$$M=H\oplus M'。\tag{9-2}$$

H 为第一类点操作集合，M' 为第二类点操作集合。对于第二类点操作 g，一定可以写成 i 与另一个第一类点操作的乘积：$g=ih$，h 为第一类点操作。结果(9-2)式可改写成：

$$M=H\oplus iG'。\tag{9-3}$$

式(9-3)中 G' 亦是第一类点操作集合。

现在(9-3)式可有两种情况：一种是 $i\in M$，这时 H 和 G' 都是群 M 中的元素。由于 H 是 M 中所有第一类操作全体，所以 $G'\subset M\Rightarrow G'\subset H$。另外由于 iG' 是 M 中所有第二类操作全体，由 $i\in M$，$H\subset M\Rightarrow iH\subset M\Rightarrow H\subset G'$。结果 $H=G'$。所以这时第二类点群的结构是

$$M=G\oplus iG=G\times i,\tag{9-4}$$

这里我们把第一类点操作全体 H 写成 G，显然 G 也是一个群，它是第一类点群。因此当第二类点群中包含对称中心 i 作为对称操作时，它的结构就是第一类群 G 与 i 的直积乘积群。所以一种情况是把所有可能的第一类点群与群 C_i 直积成直积群构成了第二类点群。这种群有：

$$\begin{cases} C_n\times C_i=\begin{cases} C_{nh},\ n\text{ 为偶数;}\\ S_{2n},\ n\text{ 为奇数。}\end{cases}\\ D_n\times C_i=\begin{cases} D_{nh},\ n\text{ 为偶数;}\\ D_{nd},\ n\text{ 为奇数。}\end{cases}\\ T\times C_i=T_h,\ O\times C_i=O_h,\ I\times C_i=I_h。\end{cases}\tag{9-5}$$

另一种情况是 $i\notin M$，这时 M 的结构一定是

$$M=G_1+iG_2,\ G_1\cap G_2=\emptyset。\tag{9-6}$$

若 $G_1\cap G_2$ 非空，那末一定存在 $g\in G_1\cap G_2$，$g\in M$，$ig\in M\Rightarrow i\in M$，这与假定 $i\notin M$ 相矛盾。由于 G_1 是 M 中所有第一类操作全体，所以定义 $G_1G_1=\{g_ig_j:g_i\in G_1,\ g_j\in G_1\}$，则

$$G_1G_1\subset M\Rightarrow G_1G_1\subset G_1。\tag{9-7}$$

因此 M 中第一类点操作集合是封闭的，结果 G_1 一定是 M 的子群。记 $G_1\oplus G_2=G$，则由

$$\begin{cases} iG_1G_2\subset M\Rightarrow G_1G_2\subset G_2\subset G,\ \text{同理}\ G_2G_1\subset G_2\subset G,\\ iG_2iG_2=G_2G_2\subset M\Rightarrow G_2G_2\subset G_1\subset G, \end{cases}\tag{9-8}$$

结果由(9-7)和(9-8)式

$$\begin{aligned} GG&=(G_1\oplus G_2)(G_1\oplus G_2)\\ &=G_1G_1\oplus G_1G_2\oplus G_2G_1\oplus G_2G_2\subset G。 \end{aligned}\tag{9-9}$$

得到 G 是封闭的。另外

$$\begin{cases} e\in G_1\subset G,\\ (iG_2)^{-1}=iG_2^{-1}\in M\Rightarrow G_2^{-1}\subset G_2\subset G。 \end{cases}\tag{9-10}$$

由(9-9)和(9-10)导至 $G=G_1\oplus G_2$ 亦成一个群，由于 $G_2\notin M$，所以 G 一定与 M 不一样。由此可知由(9-6)式结构的 M 中的 G_1 和 G_2 点操作全体组成一个第一点群。现在我们证明如下的定理。

对开定理 当 $i\notin M$ 时，形为 $M=G_1\oplus iG_2$ 是一个群的充要条件是 G_1 为 $G=G_1\oplus G_2$ 的指数为 2 的子群。

证 必要性：

设 M 是群，由(9-7)式知 G_1 是 M 的子群，由(9-8)、(9-9)式知 $G_1\oplus G_2=G$ 亦是群，所以 G_1 也是 G 的子群。由(9-8)第一式：

$$G_1G_2\subset G_2\Rightarrow|G_1|\leqslant|G_2|。\tag{9-11}$$

由(9-8)第二式：

$$G_2G_2\subset G_1\Rightarrow|G_2|\leqslant|G_1|。\tag{9-12}$$

结果联合(9-11)式和(9-12)式，导得 $|G_1|=|G_2|$，因此证明了定理的必要性：

$$|G_1|=\frac{1}{2}|G|。\tag{9-13}$$

充分性：设 G_1 是 G 的指数为 2 的子群，那末一定是一个不变子群，因此我们有旁集展开式：

$$G=G_1\oplus g_2G_1=G_1\oplus G_1g_2=G_1\oplus g_2^{-1}G_1=G_1\oplus G_1g_2^{-1}。\tag{9-14}$$

现可把 M 写成：

$$M=G_1\oplus ig_2G_1,\quad g_2\notin G_1。\tag{9-15}$$

由于 $g_2G_1=G_1g_2=G_1g_2^{-1}$，以及 i 与一切点操作对易，所以有

$$\begin{cases}G_1ig_2G_1=ig_2G_1G_1=ig_2G_1\subset M,\\ ig_2G_1ig_2G_1=G_1g_2^{-1}g_2G_1=G_1G_1=G_1\subset M。\end{cases}\tag{9-16}$$

因此我们有

$$\begin{aligned}MM&=G_1G_1\oplus ig_2G_1ig_2G_1\oplus G_1ig_2G_1+ig_2G_1G_1\\&=G_1\oplus G_1\oplus ig_2G_1\oplus ig_2G_1=M,\text{(封闭性)}\end{aligned}\tag{9-17}$$

$$G_1^{-1}=G_1\subset M,\ (ig_2G_1)^{-1}=iG_1g_2^{-1}=ig_2G_1\subset M。$$

$$\Rightarrow M^{-1}=G_1^{-1}\oplus(ig_2G_1)^{-1}\subset M,\text{(存在逆)}\tag{9-18}$$

$$e\in G_1\subset M。\text{(存在单位元)}\tag{9-19}$$

结果证明了 M 是一个群。因此定理的充分性也获得证明。

根据此对开定理，对于 $i\notin M$ 的第二种情况的第二类点群，我们可由第一类点群 G 出发，取出一切可能的指数为 2 的子群 H，作

$$M=H\oplus i(G-H)\tag{9-20}$$

就可导得一切 $i\notin M$ 的第二类点群。这类点群的结构为：

$$G=C_{2n}:\ \begin{cases}H=\{e,\ C_{2n}^2,\ C_{2n}^4,\ \cdots,\ C_{2n}^{2n-2}\}=C_n,\\ G=C_n\oplus C_{2n}^1C_n。\end{cases}$$

$$\Rightarrow M=C_n\oplus iC_{2n}^1C_n=\begin{cases}S_{2n},\ n\text{ 为偶数；}\\ C_{nh},\ n\text{ 为奇数。}\end{cases}\tag{9-21}$$

$$G=D_n:\ \begin{cases}H=C_n,\ G=C_n\oplus C_2'C_n,\\ M=C_n\oplus iC_2'C_n=C_n\oplus\sigma_vC_n=C_{nv},\\ n=2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \cdots。\end{cases}\tag{9-22}$$

当 $G=D_{2n}$ 时，除了有(9-22)式的情况外(这时指数为 2 的子群为 C_{2n})，还可有指数为 2 的子群 D_n，因此还会有

$$G=D_{2n}:\begin{cases}H=D_n,\ G=D_n\oplus C_{2n}^1D_n,\\ M=D_n\oplus iC_{2n}^1D_n=\begin{cases}D_n\oplus\sigma_hC_{2n}^{n+1}D_n\\ \quad=D_n\oplus\sigma_hD_n=D_{nh},\ n\text{ 为奇数};\\ D_{nd},\ n\text{ 为偶数}。\end{cases}\end{cases}\tag{9-23}$$

当 G 为多面体点群时，T 群没有指数为 2 的子群，所以不必考虑，对 O 群，有

$$\begin{cases}G=O=T\oplus C_4^1T,\\ M=T\oplus iC_4^1T=T_d。\end{cases}\tag{9-24}$$

对 I 群，没有指数为 2 的子群。这样我们全部导得了所有可能的第二类点群，结合(9-5)、(9-21)、(9-22)、(9-23)和(9-24)式，我们导得了第二类点群的结构只有 C_{nh}，C_{nv}，S_n，(当 n 为奇数即为 C_{nh})，D_{nh}，D_{nd}，T_d，T_h，O_h，I_h 这几种。

习　题　五

5.1　求两个不正交的 S_4 和 S_6 轴可能构成的点群。

5.2　求两个不正交的 S_2 和 S_3 轴可能构成的点群。

5.3　求两个不正交的 S_3 轴可能构成的点群。

5.4　设事先不知道 C_n 和 σ_v 是独立的对称元素，若假定 $C_n^i\sigma_v(i=1,2)$ 是对称操作，那末这个群一定是 C_{nv} 群。

5.5　请以(xy, xz, yz)为基，求由它们负载的 C_{2v} 群的表示矩阵，并判断它是否可约？若可约，请约化之。

5.6　D_2 群有四个一维不等价的不可约表示，若用一个坐标的一次和二次的函数(如 x，x^2，xy 等等)去负载这些不可约表示，用投影算子的方法求这些基。

5.7　利用坐标的二次函数来负载 D_4 点群的二维不可约 E 表示的基，用投影算子求这两个配偶的基。

5.8　一个 T_d 群，有一个二阶对称的张量算子 $\hat{T}_{lm}$，它的变换性质如：(xy, xz, yz, $2z^2-x^2-y^2$, x^2-y^2)。现在设初态为 $\psi_i(i=A_1,\ A_2,\ T_1)$，它的对称性是属于 T_d 群的第 i 个($i=A_1,\ A_2,\ T_1$)不可约表示变换，求(ϕ, $\hat{T}_{lm}\psi_i$) $\neq0$ 的 ϕ 的对称性。

5.9 用 $f(x)$(x 为三维空间 x 方向的坐标)作为一个基，由它出发，求负载 D_{2d} 群的表示矩阵。

5.10 在三维实欧氏空间中有一个三阶张量 $\{F_{ijk}\}$，由它负载 C_{4v} 的一个表示，求这个表示的特征标及约化系数。

第 六 章

空间群的结构

§6.1 欧基里得群

我们讨论三维实线性向量空间中的非齐次线性变换：

$$x_i'=\sum_{j=1}^{3}\alpha_{ij}x_j+t_i \quad (i=1,\ 2,\ 3), \tag{1-1}$$

式中 α_{ij}, t_i 等均为系数。保持 $\sum_{i=1}^{3}|x_i-y_i|^2$ 不变的所有变换(1-1)的全体 E^3 形成一个群，这个群称为三维欧基里德群，把变换(1-1)式写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix}x_1'\\x_2'\\x_3'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha_{11}&\alpha_{12}&\alpha_{13}\\\alpha_{21}&\alpha_{22}&\alpha_{23}\\\alpha_{31}&\alpha_{32}&\alpha_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}t_1\\t_2\\t_3\end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow \hat{x}'^{T}=\hat{\alpha}\hat{x}^{T}+t^{T}。 \tag{1-2}$$

如果采用 Seitz 符号，则变换(1-2)可写成

$$\boldsymbol{x}'=\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{x}。 \tag{1-3}$$

两个非齐次线性变换的乘积为

$$\boldsymbol{x}''=\{\boldsymbol{\alpha}_2|\boldsymbol{t}_2\}\{\boldsymbol{\alpha}_1|\boldsymbol{t}_1\}\boldsymbol{x}=\{\boldsymbol{\alpha}_2\boldsymbol{\alpha}_1|\boldsymbol{\alpha}_2\boldsymbol{t}_1+\boldsymbol{t}_2\}\boldsymbol{x}$$

$$\Rightarrow\{\boldsymbol{\alpha}_2|\boldsymbol{t}_2\}\{\boldsymbol{\alpha}_1|\boldsymbol{t}_1\}=\{\boldsymbol{\alpha}_2\boldsymbol{\alpha}_1|\boldsymbol{\alpha}_2\boldsymbol{t}_1+\boldsymbol{t}_2\}。 \tag{1-4}$$

它显然满足结合律。此群的单位元素是 $\{\hat{I}|\boldsymbol{0}\}$, $\hat{I}$ 为单位矩阵，常记作 $\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{0}\}$。$\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}$ 的逆元素为

$$\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}^{-1}=\{\boldsymbol{\alpha}^{-1}|-\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{t}\}。 \tag{1-5}$$

式中 $\boldsymbol{\alpha}^{-1}$ 为 $\boldsymbol{\alpha}$ 的逆。(1-5)式的得到是由于

$$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{t}\Rightarrow\boldsymbol{x}=\boldsymbol{\alpha}^{-1}(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{t})=\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{t}$$

$$=\{\boldsymbol{\alpha}^{-1}|-\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{x}'。$$

在 $\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}$ 中，$\boldsymbol{t}$ 代表空间的平移，当 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{0}$ 时，$\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{0}\}$ 就变为纯的点

操作，包括转动，反演及它们的联合，a 称为点操作，而 $\{e|t\}$ 就是纯平移操作。这些纯平移元素全体 T 也构成一个群，称为平移群，它们是阿贝尔的，因为

$$\{e|t_1\}\{e|t_2\}=\{e|t_1+t_2\}=\{e|t_2\}\{e|t_1\}。\qquad(1\text{–}6)$$

$T\subset E^3$，所以平移群是 E^3 的子群。

E^3 群是一个连续群，讨论它必须用后面的连续群理论。这里我们感兴趣是它的分裂子群，也就是说所有 $\{a|t\}$ 中 t 的长度 $\left(\|t\|=\rho\left(\sum_{i=1}^{3}|t_i|^2\right)^{\frac{1}{2}}\right)$ 必须大于 $d\neq 0$：$\|t\|\geqslant d(\neq 0)$。这就是下面要讨论的固体物理中具有点阵结构的空间群。

§6.2 空 间 群

空间群 G 的元素形式也是 $\{a|t\}$，不过现在

$$\|t\|\leqslant d\neq 0,\quad \forall\{a|t\}\in G(\text{空间群})。\qquad(2\text{–}1)$$

我们把所有 $\{e|t\}\in G$ 的全体记为 T，称它为三维分裂的平移群，由(1-5)式的乘法规则可知，T 是三维分裂的向量加法群。T 中的元素是一些三维向量 t，由 $t_1\in T$，$t_2\in T\Rightarrow t_1+t_2\in T$。$T$ 是阿贝尔群。以后我们经常不区分三维平移群和三维向量群的名称。

定理1 T 是三维分裂向量群，在 T 中一定包含三个向量 a_1，a_2，a_3，使得每一个向量 $a\in T$，并都可表成

$$a=m_1a_1+m_2a_2+m_3a_3$$
$$(m_1,\ m_2,\ m_3=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots),\qquad(2\text{–}2)$$

向量 a_1、a_2、a_3 称为基本向量，简称基矢。

证 在 T 中任取二个不相平行的向量 b_1 和 b_2，用 p 标记由 b_1 和 b_2 组成的平面，令 $a_1\in p$ 是平行于 b_1 的所有向量中长度最小的向量，$a_1\neq 0$。现在讨论落在平面 p 上，但不平行子 a_1 的所有向量，其中有一向量 $a_2\in p$，它在与 a_1 垂直的直线上的投影最小。这样除零向量 0 及 a_1、a_2 和 a_1+a_2 外，群 T 中没有一个向

量的端点会落在由 a_1、a_2 组成的平行四边形内部或边上。

现在进一步考虑 T 中不在平面 p 上的向量，从这些向量里面取出一个在平面 p 的法线方向投影最短的向量 a_3，那末易知，T 中的每一向量的端点或者在由向量 a_1、a_2、a_3 所构成的平行六面体 Q 之外，或者和这个平行六面体的一个顶点重合。这样，由于 a_1、a_2、a_3 非共面，所以线性无关，故任一向量 $a\in T$，均可写成

$$a=\mu_1 a_1+\mu_2 a_2+\mu_3 a_3 \quad (\mu_1,\ \mu_2,\ \mu_3\in R)。 \tag{2-3}$$

记 $[\mu_i]$ 为 μ_i 的整数部分。由于 a_1，a_2，$a_3\in T$，T 是群，所以

$$a_0=[\mu_1]a_1+[\mu_2]a_2+[\mu_3]a_3\in T \tag{2-4}$$

$$\Rightarrow a-a_0=(\mu_1-[\mu_1])a_1+(\mu_2-[\mu_2])a_2 +(\mu_3-[\mu_3])a_3\in T。 \tag{2-5}$$

数 $(\mu_i-[\mu_i])(i=1,\ 2,\ 3)$ 都是小数。如果它们中有一个不为零，那末 $a-a_0$ 或 a_0-a 就会落在由 a_1、a_2、a_3 组成的平行六面体 Q 之内，因此必须所有 $\mu_i-[\mu_i]=0$。结果证明了定理。

我们称 Q 为基本平行六面体，或称原胞。从上面证明过程中，可得到下面推论：

推论 任一向量 $b\in T$，都可以作为基本平行六面体的一条棱，任一组向量 b_1、$b_2\in T$ 组成的平面都可以作为基本平行六面体的一个面。由此造出的一切平行六面体中，体积最小的就是基本平行六面体。由此可见基矢 a_1、a_2、a_3 的选取不是唯一的，但原胞的体积是唯一的。

因此对于三维分裂的平移群的元素可写成

$$\begin{aligned}\{e|r_n\}&=\{e|n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3\}\\&=\{e|n_1a_1\}\{e|n_2a_2\}\{e|n_3a_3\}\\&=\{e|a_1\}^{n_1}\{e|a_2\}^{n_2}\{e|a_3\}^{n_3}。\end{aligned} \tag{2-6}$$

定理 2 空间群 G 中，平移子群 T 是一个不变子群：

$$T\prec G \tag{2-7}$$

证 记平移子群 $T=\{\{e|r_n\}\}$，由

$$\forall\{\alpha|t\}\in G,\ \forall\{e|r_n\}\in G\Rightarrow$$

$$\begin{aligned}\{\alpha|t\}\{e|r_n\}\{\alpha|t\}^{-1}&=\{\alpha|t\}\{e|r_n\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\}\\&=\{\alpha|t\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t+r_n\}\\&=\{e|\alpha r_n\}\in T\subset G。\end{aligned}\tag{2-8}$$

由(2-8)式，我们还可推知空间群中，若 r_n 是平移向量群中一向量，那末 αr_n 也是平移向量群中一向量。

一般在空间群中，存在一些元素 $\{\alpha|t\}\in G$，但 $\{\alpha|0\}\notin G$ 及 $\{e|t\}\notin G$。若 $\{\alpha|0\}\in G\Rightarrow\{e|t\}\in G$，反之 $\{e|t\}\in G\Rightarrow\{\alpha|0\}\in G$。若把所有 G 中的平移元素 $\{e|t\}\in G$ 全体记为 T，则 T 是 G 的平移分裂向量子群，其基矢记为 a_1、a_2、a_3，则任何属于 T 的向量，一定有

$$t=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3\quad(n_1,\ n_2,\ n_3\text{ 为整数}),\tag{2-9}$$

反之，任何能写成上面形式的向量也一定属于 T，这相当于说，任何不属于 T 的向量一定不能写成(2-9)的形式。所以，若

$$\{\alpha_n|t_n\}\in G,\quad\text{而}\quad\{\alpha_n|0\}\notin G,\ \{e|t_n\}\notin G,$$

则存在不为零的 τ_n，使

$$t_n=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3+\tau_n。\tag{2-10}$$

并且 τ_n 一定不能写成(2-9)式的形式，若写成

$$\tau_n=x_1a_1+x_2a_2+x_3a_3。\tag{2-11}$$

则 $|x_1|$，$|x_2|$，$|x_3|$ 一定不是整数，取为小于 1。不同的 n，τ_n 可以有所不同。我们称 τ_n 为与 α_n 相对应的分数平移。

现在 G 中存在三种类型的操作：

1) 平移操作　记为 $T_n\in T$，所有 T_n 全体构成 G 的一个不变的平移子群，其中每一个元素都可写成(2-9)式的形式，a_1，a_2，a_3 为一种基矢。

2) 点操作 $\{\alpha_s|0\}\in G$　它就是点群中所讨论过的那些操作，包括真转动和非真转动等。由 $\{\alpha_s|0\}\in G\Rightarrow\{\alpha_s|T_n\}\in G$。所有这些点操作的全体 $P_s(=\{\{\alpha_s|0\}\in G\})$构成 G 的一个子群，称为点子群。因为由

$$\{\alpha_1|0\}\in G,\ \{\alpha_2|0\}\in G\Rightarrow\{\alpha_1|0\}\{\alpha_2|0\}=\{\alpha_1\alpha_2|0\}\in G。$$

3) 螺旋转动和滑移反射操作　这些操作是 $\{\alpha_p|\tau_p\}\in G$, 但 $\{\alpha_p|0\}\notin G$, $\{e|\tau_p\}\notin G$。这是一个经点操作 α_p 后紧接着平移一个非整数基矢的平移 τ_p。若 α_p 是一绕固定轴的旋转，则 $\{\alpha_p|\tau_p\}$ 称为螺旋转动，这种旋转轴称为螺旋轴。若 α_p 是沿某一面的反射，则 $\{\alpha_p|\tau_p\}$ 称为滑移反射，这个面称为滑移面。它们的性质和几何意义将在后面进一步讨论。我们把空间群 G 中那些点操作 α_s 和 α_p 全体记作 K, K 中即包括了点子群的点操作 α_s, 也包括 $\{\alpha_p|\tau_p\}\in G$ 但 $\{\alpha_p|0\}\notin G$ 的点操作 α_p。显然点子群 $P_s\subset G$, 但一般 $K\not\subset G$, 除非所有 $\tau_p=0$ 的空间群。K 中所有这些点操作的全体也构成一个群，我们称它为空间群 G 的点群，但必须与点子群相区分，G 的点群 K 不一定是 G 的子群。现在我们来证明 K 是一个群：设

$\{\alpha_1|\tau_1\}\in G$, $\{\alpha_2|\tau_2\}\in G$　(τ_1 与 τ_2 可以为零，也可非 0)，则 $\alpha_1\in K$, $\alpha_2\in K$, 由空间群的乘法规则

$$\{\alpha_1|\tau_1\}\{\alpha_2|\tau_2\}=\{\alpha_1\alpha_2|\alpha_1\tau_2+\tau_1\}\in G,$$

记 $\alpha_1\tau_2+\tau_1=T_3+\tau_3$, 则

$$\{\alpha_1\alpha_2|T_3+\tau_3\}\in G\Rightarrow\{\alpha_1\alpha_2|\tau_3\}\in G\Rightarrow\alpha_1\alpha_2\in K。$$

又　$\{\alpha_1|\tau_1\}\in G\Rightarrow\{\alpha_1|\tau_1\}^{-1}=\{\alpha_1^{-1}|-\alpha_1^{-1}\tau_1\}\in G\Rightarrow\alpha_1^{-1}\in K。$

同时 K 中也包含单位元素 e, 乘法显然满足结合律：$\alpha_1(\alpha_2\alpha_3)=(\alpha_1\alpha_2)\alpha_3$。所以 K 是一个群。

§6.3　系——平移子群对旋转元素的限制

由于存在分裂的平移子群 $T\subset G$, 所以空间群的点群 K(包括点子群 P_s)的元素会受到一定的限制，这限制的条件是(2-8)式，由(2-8)式知

$$\alpha\in K,\ T_n\in T\Rightarrow T'_n=\alpha T_n\in T。\qquad(3\text{-}1)$$

定理 1　若 c_n^i 或 $s_n^i\in K$, 则只有 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 这几种。

证　记(3-1)式中 $T'_n=n'_1a_1+n'_2a_2+n'_3a_3$, $T_n=n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3$, (a_1, a_2, a_3)是选定的一组基矢，$\{n_i\}$ 和 $\{n'_i\}(i=1, 2, 3)$

一定都是整数。把(3-1)式写成矩阵形式，得

$$\begin{pmatrix} n_1' \\ n_2' \\ n_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}。 \tag{3-2}$$

(3-2)式对任意的整数组(n_1, n_2, n_3)都成立，由(3-2)得到的(n_1', n_2', n_3')都是整数，如选$\{n_i\}$为(1, 0, 0)、(0, 1, 0)、(0, 0, 1)，即可推知$\{\alpha_{ij}\}$一定都是整数，所以

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\alpha} = 整数。 \tag{3-3}$$

由于$\mathrm{Tr}\,\hat{\alpha}$与基选取无关，所以可选轴的方向为$z$轴，转角为$\varphi$，则

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\alpha} = 2\cos\varphi \pm 1 \quad (正号对应\ c_n^i，负号对应\ s_n^i)。 \tag{3-4}$$

由(3-3)式和(4-3)式，及注意到$|\cos\varphi| \leqslant 1$，得

$$2\cos\varphi \pm 1 = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3$$

$$\Rightarrow \varphi = k \times \left(0, \pm\frac{2\pi}{2}, \pm\frac{2\pi}{3}, \pm\frac{2\pi}{4}, \pm\frac{2\pi}{6}\right) \quad (k\ 为正整数), \tag{3-5}$$

所以n只有1, 2, 3, 4, 6这几种。

我们定义，把平移向量群$\boldsymbol{T}$中的任一向量变到$\boldsymbol{T}$中的一个向量的操作称为向量群$\boldsymbol{T}$的*点对称操作*，所有这些点对称操作全体构成一个群，这个群称为*向量群*$\boldsymbol{T}$*的对称群*，记作$\boldsymbol{P}$，显然空间群$\boldsymbol{G}$的点子群$\boldsymbol{P}_s \subset \boldsymbol{K} \subset \boldsymbol{P}$。由定理1知，$\boldsymbol{P}$中的$\boldsymbol{c}_n^i$与$\boldsymbol{s}_n^i$也只有$n=1, 2, 3, 4, 6$这几种，因为它的得到是由于(3-3)式。$\boldsymbol{P}$就是使$\boldsymbol{\alpha T}_n = \boldsymbol{T}_n'$的那些$\boldsymbol{\alpha}$操作组成。

定理2 $\boldsymbol{P}$中包含有对称心$\boldsymbol{i}$。

证 由$\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{T}_n\} \in \boldsymbol{T} \Rightarrow \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{T}_n\}^{-1} \in \boldsymbol{G} \Rightarrow \{\boldsymbol{e}|-\boldsymbol{T}_n\} \in \boldsymbol{T}$，所以$\boldsymbol{iT}_n = -\boldsymbol{T}_n \in \boldsymbol{T}$，得$\boldsymbol{i} \in \boldsymbol{P}$。

定理3 若$\boldsymbol{P}$中包含$\boldsymbol{C}_n(n>2)$点对称元素(它有$\boldsymbol{c}_n^i(i=1, 2, \cdots, n)$个点对称操作)，则点群$\boldsymbol{C}_{nv} \subset \boldsymbol{P}$。

证 我们先用特殊的方法选取$\boldsymbol{T}$的三个基矢。先取$\boldsymbol{a}_1$是上$\boldsymbol{C}_n$轴的平面p上的最短向量。取

$$\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{c}_n^1 \boldsymbol{a}_1 \tag{3-6}$$

$\boldsymbol{a}_2$ 可以作为另一个基矢，这一点是可以做到的，因为由 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 组成平行四边形内不可能有 $\boldsymbol{T}$ 中的向量端点，若 $\boldsymbol{a}'\in\boldsymbol{T}$，且端点落在平行四边形中间(见图 6.1)，那末至少四个向量 $\boldsymbol{a}'$、$\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}'$、$\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}'$ 和 $\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}'$ 中有一个比 $\boldsymbol{a}_1$ 短，但 $\boldsymbol{a}_1$ 是 p 平面上最短的向量⇒矛盾。所以按§2定理1的证明，可知 $\boldsymbol{a}_2$ 一定是可以作为基矢。我们设第三个基矢为 $\boldsymbol{a}_3$，随便令它为

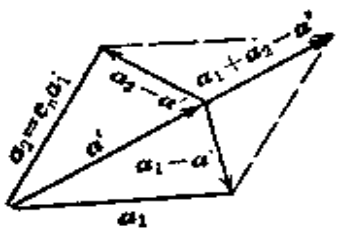


图 6.1

$$\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{r}_{/\!/}+\boldsymbol{r}_{\perp}\quad(\boldsymbol{r}_{/\!/}\parallel\boldsymbol{c}_n\text{ 轴},\ \boldsymbol{r}_{\perp}\perp\boldsymbol{c}_n\text{ 轴})。\tag{3-7}$$

则

$$\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_3\in\boldsymbol{T}\Rightarrow\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_{\perp}\in\boldsymbol{T},\ \text{及}$$

$$\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_{\perp}\perp\boldsymbol{c}_n\text{ 轴(或}=0)。\tag{3-8}$$

所以可把 $\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_{\perp}$ 写成

$$\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_{\perp}=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2\quad(m_1,\ m_2=0,\ \pm1,\ \cdots)。\tag{3-9}$$

上式两边用 $(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}$ 左乘，得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{r}_{\perp}-(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{r}_{\perp}&=m_1(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{a}_1+m_2(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{a}_2\\&=m_1(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_1。\end{aligned}\tag{3-10}$$

(3-8)减(3-9)得

$$\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}+(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{r}_{\perp}-2\boldsymbol{r}_{\perp}=(m_1-m_2)\boldsymbol{a}_1-m_1(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2。\tag{3-11}$$

因为

$$\begin{cases}\boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{r}_{\perp}+(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{r}_{\perp}=\beta_n\boldsymbol{r}_{\perp}\quad\left(\beta_n=2\cos\dfrac{2\pi}{n}\right);\\ \boldsymbol{c}_n^1\boldsymbol{a}_1+(\boldsymbol{c}_n^1)^{-1}\boldsymbol{a}_1=\beta_n\boldsymbol{a}_1。\end{cases}\tag{3-12}$$

代入(3-10)式得

$$(\beta_n-2)\boldsymbol{r}_{\perp}=(m_1-\beta_n m_1-m_2)\boldsymbol{a}_1+(m_1+m_2)\boldsymbol{a}_2。\tag{3-13}$$

1) 当 $n=4$ 时，$\beta_n=2\cos\dfrac{\pi}{2}=0$，故(3-12)式化为

$$\boldsymbol{r}_{\perp}=\frac{m_2-m_1}{2}\boldsymbol{a}_1-\frac{m_2+m_1}{2}\boldsymbol{a}_2$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{r}_{/\!/}+\frac{m_2-m_1}{2}\boldsymbol{a}_1-\frac{m_2+m_1}{2}\boldsymbol{a}_2。 \tag{3-14}$$

记 σ_v 是通过 C_4 轴和向量 $\boldsymbol{a}_1$ 的镜面，显然 $\sigma_v\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_1$，$\sigma_v\boldsymbol{a}_2=-\boldsymbol{a}_2$（因为 $n=4$ 时，$\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{c}_4^1\boldsymbol{a}_1\perp\boldsymbol{a}_1$）。合并(3-13)式，有

$$\begin{aligned}\sigma_v\boldsymbol{a}_3&=\sigma_v\boldsymbol{r}_{/\!/}+\frac{m_2-m_1}{2}\sigma_v\boldsymbol{a}_1-\frac{m_2+m_1}{2}\sigma_v\boldsymbol{a}_2\\&=\boldsymbol{r}_{/\!/}+\frac{m_2-m_1}{2}\boldsymbol{a}_1+\frac{m_2+m_1}{2}\boldsymbol{a}_2\\&=\boldsymbol{a}_3+(m_1+m_2)\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T}。\end{aligned} \tag{3-15}$$

结果 $\sigma_v\boldsymbol{a}_1$、$\sigma_v\boldsymbol{a}_2$、$\sigma_v\boldsymbol{a}_3\in\boldsymbol{T}$，这样 $\boldsymbol{T}$ 中的任意向量 $\boldsymbol{T}_n$ 经此 σ_v 反射后得 $\sigma_v\boldsymbol{T}_n\in\boldsymbol{T}$，所以 $\sigma_v\in\boldsymbol{P}$，结果若 $\boldsymbol{C}_4\subset\boldsymbol{P}\Rightarrow\boldsymbol{C}_{4v}\subset\boldsymbol{P}$。

2) 当 $n=3$ 时，$\beta_n=2\cos\frac{2\pi}{3}=-1$，代入(3-12)式和(3-6)式得

$$\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{r}_{/\!/}-\frac{2m_1-m_2}{3}\boldsymbol{a}_1-\frac{m_1+m_2}{3}\boldsymbol{a}_2。$$

取一根过 C_n 轴，并且垂直于 $\boldsymbol{a}_2$ 的平面为 σ_v 面(见图 6.2)，则显见

$$\sigma_v\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_1'=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T},$$

$$\sigma_v\boldsymbol{a}_2=-\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T},$$

$$\begin{aligned}\sigma_v\boldsymbol{a}_3&=\boldsymbol{r}_{/\!/}-\frac{2m_1-m_2}{3}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)\\&\quad+\frac{m_1+m_2}{3}\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{a}_3+m_2\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T}。\end{aligned}$$

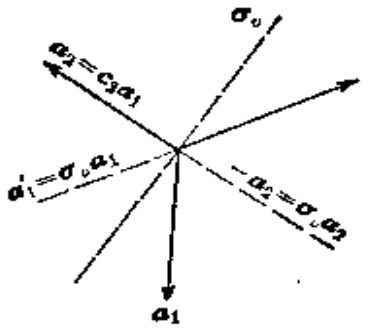


图 6.2

因此 $\sigma_v\in\boldsymbol{P}$，结果若 $\boldsymbol{C}_3\subset\boldsymbol{P}\Rightarrow\boldsymbol{C}_{3v}\subset\boldsymbol{P}$。

3) 当 $n=6$ 时，$\beta_n=2\cos\frac{2\pi}{6}=1$，这时由(3-12)和(3-6)式，得

$$\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{r}_{/\!/}+m_2\boldsymbol{a}_1-(m_1+m_2)\boldsymbol{a}_2。$$

取 σ_v 面为过 C_n 轴并且平分 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 之夹角，这时

$$\sigma_v\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T},$$

$$\sigma_v a_2 = a_1 \in T,$$

$$\sigma_v a_3 = r' + m_2 a_2 - (m_1 + m_2) a_1$$
$$= a_3 - (m_1 + 2m_2) a_1 + (m_1 + 2m_2) a_2 \in T$$
$$\Rightarrow \sigma_v \in P \Rightarrow C_{6v} \subset P。$$

至此全部证明了此定理。

由于 P 只能是 32 点群之一，又有定理 2、3，因此 P 只能是 $C_i = S_2$，$C_{2h} = C_2 \times C_i$，$D_{2h} = D_2 \times C_i$，$D_{3d} = D_3 \times C_i$，$D_{4h} = D_4 \times C_i$，$D_{6h} = D_6 \times C_i$ 和 $O_h = O \times C_i$ 这 7 种。它们都有对称中心，并且高于 2 度轴的都有 σ_v 面通过它。

空间群中点群 $K \subset P$，所以 K 一定分属于这 7 种情况的子群，正好是 32 个点群，我们把这 7 种情况称为 7 大晶系。晶体的 32 种 K 点群，分属于 7 大晶系，它们的隶属关系为：

(e, S_2)；(C_s, C_2, C_{2h})；(C_{2v}, D_2, D_{2h})；$(S_4, C_4, D_{2d}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{4h})$；$(C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d})$；$(C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h})$；$(T, T_h, T_d, O, O_h)$。

因此空间群按 P 点群划分成 7 大晶系，按 K 点群划分就分成 32 种晶类，每一类按 $K \subset P$ 方式隶属于一种晶系。

§6.4 型——旋转元素对平移群型式的限制

上节我们看到，在空间群中，由于分裂的平移子群存在，使 C_n 和 S_n 受到限制，n 只能取 1, 2, 3, 4, 6 几种。现在一经这些限制了的 C_n, S_n 进入空间群，反过来会对平移群的型式有所限制，本节将证明空间群只有 14 种型式。下面我们先给空间群的型式下一个定义：

属于同一个晶系的两个平移向量群称为同型的，如果它们中的一个借助于连续的变形可以变成另一个，同时在变形过程中向量群的对称性应该不低于给定的晶系中的群的对称性。否则这两个向量群称为不同型的。

关于型式的定义，将结合下面的具体证明给以进一步的说明。

现在我们来证明只存在14种型式的向量群。

由于向量群 T 是由三个基矢完全确定，因此三个基矢的具体配置情况，就完全确定了向量群 T 的类型。

1．属于三斜系的向量群(S_2)，只有一个型式　因为对 S_2 群，我们选一组基矢 a_1, a_2, a_3，这三个基矢是非共面的，互相都斜交，当这些基矢的长度和夹角慢慢地连续变形，并不会降低 S_2 的对称性，在一般情况下，在形变后的基矢所表征的向量群仍是 S_2 对称群。在 a_1, a_2, a_3 中有些夹角为 90° 时就会使新的向量群对称性增高。所以按定义中"不低于"的要求可见，S_2 向量群只有一种型式，记为 Γ_1。

2．单斜系 C_{2h}　属于 C_{2h} 这个向量群，存在 σ_h 面，设 $T_n \in T$，则 $\sigma_h T_n + T_n \in T$，但 $\sigma_h T_n + T_n$ 这个向量一定平行 σ_h 面。由于向量群中元素是仅决定于方向与长度，所以 $\sigma_h T_n + T_n$ 是可认为落在 σ_h 面上。所有落在 σ_h 面上的向量全体，构成 T 的一个二维向量子群。因此我们可以在 σ_h 面上选取两个基矢 a_1 和 a_2，设第三个基矢为 $a_3 = a_{/\!/} + a_\perp$（$a_{/\!/} \parallel C_2$ 轴，$a_\perp \perp C_2$ 轴）。因为

$$C_2 a_3 - a_3 = C_2 a_\perp - a_\perp = -2a_\perp$$

是平面 σ_h 中的向量，所以我们有

$$2a_\perp = m_1 a_1 + m_2 a_2 \quad (m_1,\ m_2 \text{ 为整数})。 \tag{4-1}$$

结果

$$a_3 = a_{/\!/} + \frac{1}{2} m_1 a_1 + \frac{1}{2} m_2 a_2。 \tag{4-2}$$

由于从向量 a_3 减去任意的 $n_1 a_1 + n_2 a_2$ 所得的向量也可作为第三个基矢，因此我们可选取这样的 a_3 作为第三个基矢，以使 m_1 与 m_2 不大于 1，这样我们可得四种可能的 a_3：

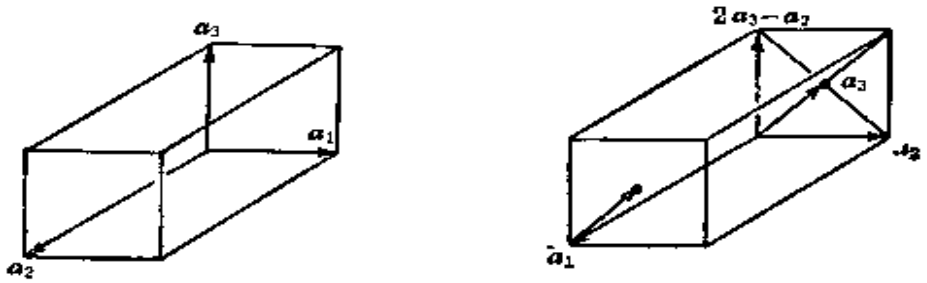
$$1)\ a_3 = a_{/\!/}, \qquad 2)\ a_3 = a_{/\!/} + \frac{1}{2} a_1,$$

$$3)\ a_3 = a_{/\!/} + \frac{1}{2} a_1 + \frac{1}{2} a_2, \quad 4)\ a_3 = a_{/\!/} + \frac{1}{2} a_2。 \tag{4-3}$$

第4)与第2)、第3)没有本质区别，因为如果我们一开始把 a_2 记作 a_1 及 a_1 记作 a_2，则第4)成第2)；同样，若我们一开始取 $a_1 + a_2$

作为第二个基矢，那末第3)就成了第4)。所以，实际上基矢的配置情况只存在第1)和2)两种，这是两种不同型式的向量群，同属于 C_{2h}。

型式1)中，a_1 和 a_2 均与 a_3 垂直，这三个基矢的配置情况和原胞如图 6.3(a)，这是一种单斜点阵，用记号 Γ_m(或 P)来标记。这种型式是 a_1 和 a_2 可以任意夹角，$a_3 \perp a_1$，$a_3 \perp a_2$。



(a) Γ_m　　(b) Γ_m^b

图 6.3

型式2)中，a_2、a_1 与 a_3 并不垂直，而与 $2a_3-a_2$ 垂直。即 a_1、$a_2 \perp 2a_3-a_2\left(a_3=a_{/\!/}+\frac{1}{2}a_2\right)$。在这种型式中 C_2 轴沿 $2a_3-a_2$，a_1 与 a_2 可以任意夹角，这种单斜点阵我们用记号 Γ_m^b(或 C)来标记。

Γ_m 和 Γ_m^b 这两种类型，虽同属 C_{2h} 系，但属于不同的型式，它们之间不能通过连续变形并保持不少于 C_{2h} 对称性使一种基矢配置过渡到另一种配置。因为由图 6.3 可知，在型式 Γ_m^b 中，a_3 的端点是必须落在由 a_2 和 $2a_3-a_2$ 组成的平行四边形的中心，a_1 和 a_2 的连续伸缩和改变夹角，可以变到与 Γ_m 形中的 a_1、a_2 相同，并在连续形变过程中始终保持不低于 C_{2h} 对称性，但是 a_3 要变到 a_1、a_2 垂直的位置，若连续形变中始终保持不低于 C_{2h} 的对称性的要求，那末 a_3 的端点必须始终处在一个四边形的中心，因此要达到垂直于 a_1、a_2 的位置，必须使 a_3 无限长，$2a_3-a_2$ 无限长，这样的 a_1、a_2、a_3 组成的"原胞"体积为无限大，这是错误的，因此要向量 a_3 有限长，又要变到垂直于 a_1、a_2 的位置，那末只能由 Γ_m^b 出发，通过破坏"始终 a_3 端点处于四边形中心"的规则达到，

这就破坏了 C_{2h} 对称性情况下可能有的基矢配置，因此 Γ_{m1}^{b} 与 Γ_m 按定义是属于两种不同的型式。

我们由图 6.3(a)、(b)的几何形状，可称 Γ_m(P)型为简单型，Γ_m^b(C)型为心底型。

3．正交系 D_{2h}　对 D_{2h} 可作类似的分析。因为 D_{2h} 中有三个互相垂直的两度轴 C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, 以及三个互相垂直的 σ_h 面：σ_{hxy}、σ_{hyz}、σ_{hxz}。从 C_{2z} 轴出发，象 C_{2h} 一样，可得相似的 P 型和 C 型两种型式(见图 6.4)。图 6.4(a)是 P 型，三基矢互相垂直，$a_3 /\!/ C_{2z}$ 轴。开始 a_1, a_2 的选取是不一定垂直的，但当选 a_2, a_3 的平面为 σ_{hyz} 平面时，则垂直 σ_{hyz} 平面之轴为 C_{2x} 轴。以 C_{2x} 轴为 C_{2h} 的主轴，则象 C_{2h} 情况时一样，a_1 有两种配置法，其中之一是 $a_1 \perp \sigma_{hyz}$ 面，这就构成现在 P 型中的情况，即三个基矢互相垂直。记此型式为 Γ_0。

另一种配置是

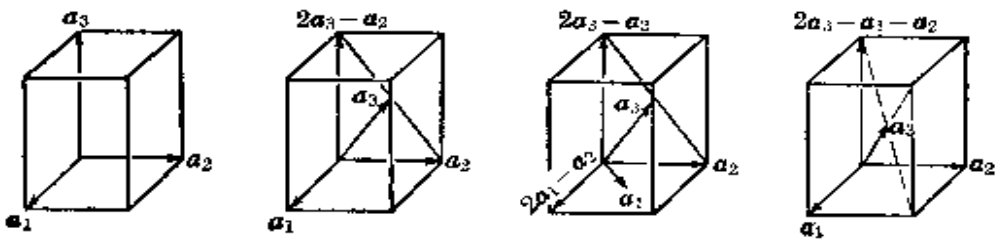
$$a_3 \perp a_2,\ a_3 \perp a_1,\ (2a_1 - a_2) \perp a_2,\ (2a_1 - a_3) \perp a_3。 \tag{4-4}$$

这种型式和图 6.4(b)的型式相同，只是编号不同而已。这是一种心底型 (C 型)，有三种等价的心底型，它们的基矢配置情况为(4-4)式和

$$\begin{cases} a_1 \perp a_2,\ a_1 \perp a_3,\ (2a_3 - a_2) \perp a_2(\text{图 6.4}(b)); \\ a_2 \perp a_1,\ a_2 \perp a_3,\ (2a_3 - a_1) \perp a_1。 \end{cases} \tag{4-5}$$

这种型式记为 Γ_{01}^{b}。

D_{2h} 的第三种型式是面心型：F 型，记为 Γ_0^f。它的基矢配置



(a) Γ_0　　(b) Γ_0^b　　(c) Γ_0^f　　(d) Γ_0^v

图 6.4　D_{2h} 的基矢配置情况

如图 6.4(c)，由图中 $\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_3$ 和 $\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_2$ 可得第三对面的面心。这种取法是：把 C_{2z} 作主轴，由 C_{2h} 可得到一种情况：$2\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_2 \perp \boldsymbol{a}_2、\boldsymbol{a}_1$；再以 $\boldsymbol{a}_2$ 和 $2\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_2$ 作 σ_{hyz} 面，C_{2x} 为主轴，可得到一种情况：$2\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2 \perp \boldsymbol{a}_2、\boldsymbol{a}_3$ 的配置，合并起来就得图 6.4(c)的配置。

D_{2h} 的第四种型式是体心型，记为 $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{\Gamma}_0^6)$。它的基矢配置如图 6.4(d)所示。在 C_{2h} 情况下，取 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{a}_f+\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_1+\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{a}_f+\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2$ 没有什么区别，因为 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 之间夹角在 C_{2h} 情况下是可以任意的。可是在 D_{2h} 情况下，$\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 的夹角是一定的，只能有二种方式，一种是互相垂直，即 $\boldsymbol{a}_1 \perp \boldsymbol{a}_2$，另一种是 $\left(\boldsymbol{a}_1-\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2\right)\perp \boldsymbol{a}_2$。因此 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{a}_f+\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$ 有两种方式，对于情况 $\left(\boldsymbol{a}_1-\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2\right)\perp \boldsymbol{a}_2$，我们可归并到 F 型。至于 $\boldsymbol{a}_1 \perp \boldsymbol{a}_2$ 的情况，则得新的型式——体心型，由于 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 的长度不同，而在心底型 $\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$ 和体心型 $\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$ 中 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 必须垂直，所以 $\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$ 不能归并到 $\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$。这样对 D_{2h} 有四种不同的型式：$\boldsymbol{\Gamma}_0$，$\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$，$\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{f}}$，$\boldsymbol{\Gamma}_0^{\mathrm{v}}$。按照型的定义，可以考察它们之间的确不能在连续变形过渡中保持不低于 D_{2h} 的对称性。

4．四角系 D_{4h}　对于 D_{4h} 系，只有简单型 P、体心型 I，不可能有 C 型和 F 型。

D_{4h} 没有心底型 C 的原因是：1)如果有心底型，则设 $\boldsymbol{a}_1$ 的端点在底面中心，由 $C_4\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 垂直且长度相等，并且过 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 亦有 σ_v 面，所以一开始我们就不妨取这样的 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 为



图 6.5

基矢，这就成为简单型（见图 6.5(a)）。 2)如果 D_{4h} 存在侧面心底型，则由 C_4 可以得 4 个侧面心，由它们相加可得另二个底面心，结果变为面心型 F。 至于 D_{4h} 没有面心型 F，这是因为对面心型来说，如果如图 6.5(b)所示那样，我们取 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $C_4\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_2$ 作二基矢，则面心型就变成体心型。因此 D_{4h} 只有两种可区分的型式：简单型 P(Γ_q)和体心型 I(Γ_q^v)。

5．立方系 O_h 几乎可以立即推知，O_h 系只能存在 P、F、I 三种型式。因为心底型 C，由于三根互相垂直 C_4 轴的存在，立即导致面心型 F。在 O_h 情况下 F 型与 I 是不等价的，因为现在体心六面体必须是立方的，在 D_{4h} 情况下可以是长方体，因此 O_h 的 F 型不能通过基矢的重新选取变成体心型。我们记 O_h 的三种型式为简单型 P(Γ_c)、面心型 F(Γ_c')和体心型 I(Γ_c^v)。

6．六角系 D_{6h} 对 D_{6h}，因为存在 σ_h 面，象讨论 C_{2h} 情况一样，在 σ_h 面上存在 T 的二维向量子群，在此平面内选一基矢 $\boldsymbol{a}_1$，由 $c_6^1\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{a}_2$，得第二个基矢 $\boldsymbol{a}_2$。现在 $|\boldsymbol{a}_1|=|\boldsymbol{a}_2|$ 及 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 夹角 $\widehat{\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2}=\frac{\pi}{3}$。令第三个基矢为 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{a}_{/\!/}+\boldsymbol{a}_\perp$，$\boldsymbol{a}_{/\!/}$ 为 $\boldsymbol{a}_3$ 沿 C_6 轴的分量，$\boldsymbol{a}_\perp$ 为 σ_h 面上的分量，$\boldsymbol{a}_\perp\perp C_6$ 轴。由于 $c_6^1\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_3$ 应属于 σ_h 面上的向量，由图 6.6 可知，

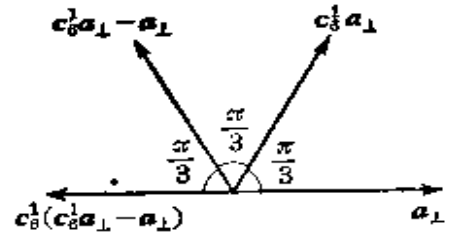


图 6.6

$$c_6^1(c_6^1\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_3)=c_6^1(c_6^1\boldsymbol{a}_\perp-\boldsymbol{a}_\perp)=-\boldsymbol{a}_\perp$$

由于它属于 σ_h 面上的向量，所以有

$$\boldsymbol{a}_\perp=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2\Rightarrow\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{a}_{/\!/}+m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2。$$

因此我们取 $m_1=m_2=0$ 的情况，相差整数的 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 向量可以除去，因此我们只得到一种型式，称为简单型 P，记为 Γ_h。这型式中三基矢配置为 $\boldsymbol{a}_3\perp\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_3\perp\boldsymbol{a}_2$，$|\boldsymbol{a}_1|=|\boldsymbol{a}_2|$，$\widehat{\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2}=\frac{\pi}{3}$。我们也可取 $\boldsymbol{a}_2'=-\boldsymbol{a}_2$ 为基矢，则得 $\widehat{\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2'}=\frac{2\pi}{3}$，这是同一个型式。

7．三角系 D_{3d} 在 D_{3d} 中，因为存在三个 σ_d 面，而每个 σ_d

面都可包含 T 的一个二维向量子群。因此我们可选 σ_d 中的一个最短的向量 a_1 作基矢，一种可能是 a_1 并不垂直 C_3 轴，那末由于 C_3 对称性，一定存在另外的二个向量 a_2 和 a_3，它们落在另二个 σ_d 面上。这三个向量 a_1、a_2、a_3 非共面，可以作为基矢。这就是图 6.7(a)情况，这种型式称作 R 型(Γ_{rh})。另一种可能是 $a_1 \perp C_3$ 轴，这时三个 σ_d 面上的 a_1，a_2，a_3 向量共面，因此只能任选其中二个为基矢，第三个基矢可选在 C_3 轴上，因为 C_3 轴方向一定存在一个 T 的一维向量子群：任一向量 $a \in T \Rightarrow a + c_3^1 a + c_3^2 a \in T$，而 $a_\perp + c_3^1 a_\perp + c_3^2 a_\perp = 0$，所以 $a + c_3^1 a + c_3^2 a = a_{/\!/} + c_3^1 a_{/\!/} + c_3^2 a_{/\!/} \,/\!/\, C_3$ 轴。结果我们得图 6.7(b)型式，称为 P 型(Γ_h)。另一种型式如图 6.7(c)，二个基矢是沿两个 C_2 轴，a_3 沿 C_3 轴，这种型式的基矢配置与图 6.7(b)类同，所以都记为 Γ_h 型。

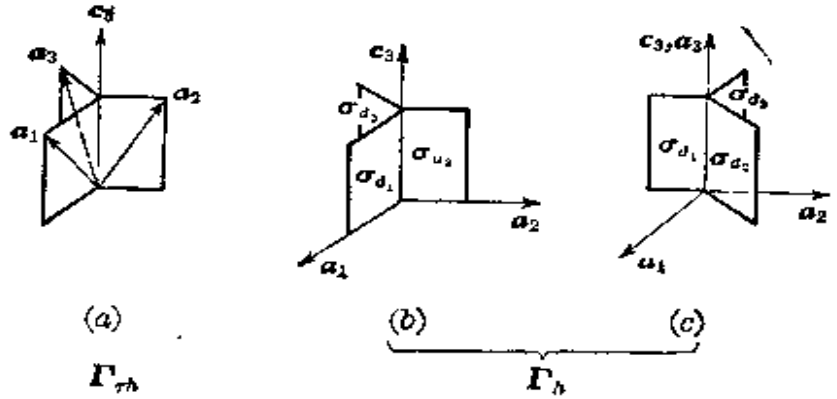


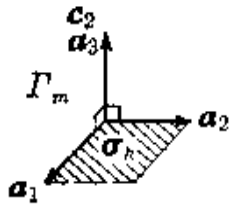
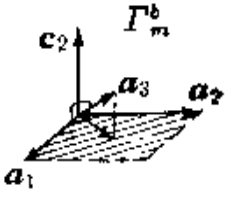
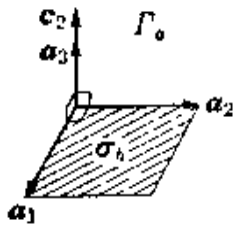
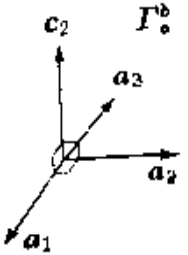
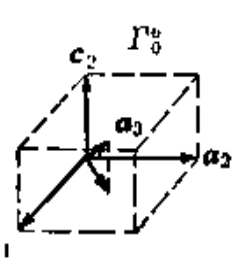
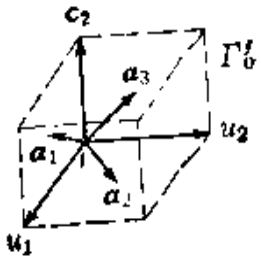
图 6.7

至此我们导得七个晶系中基矢配置的型式总共只有 14 种：S_2：(Γ_t)；C_{2h}：(Γ_m，Γ_m^b)；D_{2h}：(Γ_0，Γ_0^b，Γ_0^f，Γ_0^v)；D_{4h}：(Γ_q，Γ_q^c)；D_{3d}：(Γ_{rh}；Γ_h)；O_h：(Γ_c，Γ_c^f，Γ_c^v)。

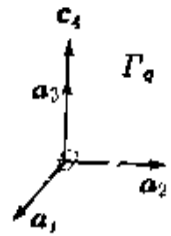
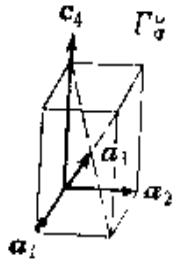
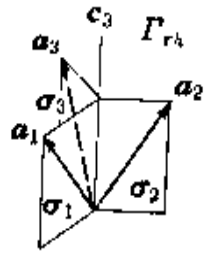
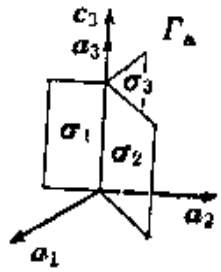
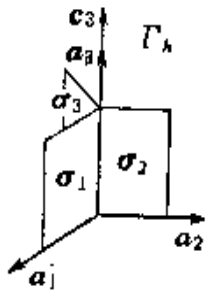
表 6-1 给出 7 个晶系的所有 14 种晶格型式的基矢的配置情况。

在此 14 种型式中，若选取最小的平行六面体作原胞，则对所有不同系中的面心型，可以选从坐标原点到平行六面体的三个互相垂直(交于原点)的平面的面心的连线作成的向量 a_1、a_2、a_3 作为基矢，区别只是在 D_{2h} 情况下 $|a_1| \neq |a_2| \neq |a_3|$，而在 O_h 情况下，$|a_1| = |a_2| = |a_3|$。至于不同系的体心型，三基矢可以选体心

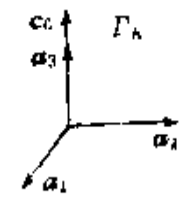
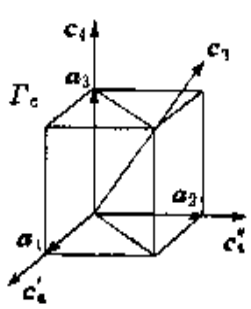
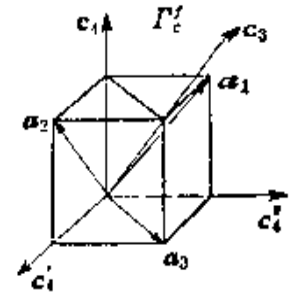
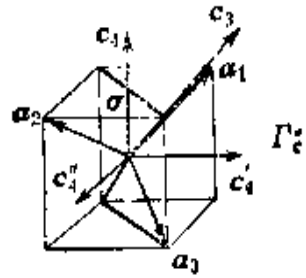
表 6-1　14 种型式基矢的配置

系	类　型	符　号	基　向　矢	基向量配置
三斜系 S_2	简单型 Γ_t	P	任意非共面之基矢	
单斜系 C_{2h}	简单型 Γ_m	P	$a_3 \perp a_1, a_2$	
	心底型 Γ_m^b	C	$a_3 - \frac{1}{2}a_2 \perp a_1, a_2$	
正交系 D_{2h}	简单型 Γ_o	P	$a_1 \perp a_2 \perp a_3 \perp a_1$	
	心底型 Γ_o^b	C	$a_3 - \frac{1}{2}a_2 \perp a_1, a_2, a_1 \perp a_2$	
	体心型 Γ_o^v	I	$a_3 - \frac{1}{2}(a_1+a_2) \perp a_1, a_2, a_1 \perp a_2$	
	面心型 Γ_o^f	F	$a_1 \perp a_2 - \frac{1}{2}a_1 \perp a_3 - \frac{1}{2}a_1 \perp a_1$	

（续表）

系	类　型	符　号	基　向　量	基向即配置
四角系 D_{4h}	简单型 Γ_q	P	$a_1\perp a_2\perp a_3\perp a_1,\ a_1=a_2$	 
	体心型 Γ_q^v	I	$a_1\perp a_2\perp a_3-\frac{1}{2}(a_1+a_2)\perp a_1,\ a_1=a_2$	
三角系 D_{3d}	简单型 Γ_{rh}	R	$a_1=a_2=a_3,$ $\widehat{a_1a_2}=\widehat{a_2a_3}=\widehat{a_1a_3}$	 
	简单型 Γ_h	P	$\widehat{a_1a_2}=\frac{2\pi}{3},\ a_3\perp a_1,\ a_2,\ a_1=a_3$	
	简单型 Γ_h	Γ_h		

（续表）

系	类　型	符　号	基　向　量	基向量配置
六角系 D_{6h}	简单型 Γ_h		$\widehat{a_1a_2}=\frac{2\pi}{3}\left(\text{或}\frac{\pi}{3}\right)$, $a_3\perp a_1, a_2$, $a_1=a_2$	
立方系 O_h	简单型 Γ_c	P	$a_1\perp a_2\perp a_3\perp a_1$, $a_1=a_2=a_3$	
	面心型 Γ_c^f	F	$a_1\perp a_2\perp a_3-\frac{1}{2}a_2\perp a_1$, $\lvert a_1\rvert=\lvert a_2\rvert$, $\left\lvert a_3-\frac{1}{2}a_2\right\rvert=\frac{1}{2}a_1$	
	体心型 Γ_c^v	I	$a_1\perp a_2\perp a_3-\frac{1}{2}(a_1+a_2)\perp a_1$, $\lvert a_1\rvert=\lvert a_2\rvert$, $\left\lvert a_3-\frac{1}{2}(a_1+a_2)\right\rvert=\frac{1}{2}\lvert a_1\rvert$	

到平行六面体三顶角的连线向量作基矢。这些我们都可参阅表6-1。

§6.5 螺旋轴、滑移面和空间群的记号

由前面的讨论，我们已经知道平移向量群 $\boldsymbol{T}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群(§6.2 定理3)。所以我们按 $\boldsymbol{T}$ 把 $\boldsymbol{G}$ 作旁集分解，有

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{T}\oplus\{\boldsymbol{a}_2|\boldsymbol{\tau}_2\}\boldsymbol{T}\oplus\{\boldsymbol{a}_3|\boldsymbol{\tau}_3\}\boldsymbol{T}\oplus\cdots\oplus\{\boldsymbol{a}_n|\boldsymbol{\tau}_n\}\boldsymbol{T}$$

$$=\sum_{i=1}^{n}{}^{\oplus}\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\boldsymbol{T},\ (\{\boldsymbol{a}_1|\boldsymbol{\tau}_1\}=_D\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{0}\})。\qquad(5\text{–}1)$$

式中 $\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\in\boldsymbol{G}$ 是旁集的代表元素。$\boldsymbol{a}_i$ 属子 $\boldsymbol{G}$ 的 $\boldsymbol{K}$ 点群：$\boldsymbol{a}_i\in\boldsymbol{K}$。$\boldsymbol{\tau}_i$ 可选作分数向量(见(2–11))，因为若 $\boldsymbol{\tau}_i\to\boldsymbol{\tau}_i+\boldsymbol{T}_n$，则

$$\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i+\boldsymbol{T}_n\}\boldsymbol{T}=\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{T}_n\}\boldsymbol{T}。$$

由于 $\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{T}_n\}\in\boldsymbol{T}$((2–8)式)，上式导致

$$\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i+\boldsymbol{T}_n\}\boldsymbol{T}=\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\boldsymbol{T},\ \forall\boldsymbol{a}_i\in\boldsymbol{K}。\qquad(5\text{–}2)$$

一定的 $\boldsymbol{a}_i$ 就唯一地对应一个分数 $\boldsymbol{\tau}_i$，因为若

$$\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\boldsymbol{T}=\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i'\}\boldsymbol{T}$$

$$\Rightarrow\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{T}_n\}=\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i'\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{T}_n'\}$$

$$\Rightarrow\boldsymbol{\tau}_i+\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{T}_n=\boldsymbol{\tau}_i'+\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{T}_n'\quad\Rightarrow\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_i'=\boldsymbol{a}_i(\boldsymbol{T}_n'-\boldsymbol{T}_n)\in\boldsymbol{T}$$

$$\Rightarrow\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_i'=\boldsymbol{0}\quad\Rightarrow\boldsymbol{\tau}_i=\boldsymbol{\tau}_i'。$$

我们已经知道，有的 $\boldsymbol{G}$ 中可以存在 $\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{0}\}\notin\boldsymbol{G}$，$\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{\tau}_i\}\notin\boldsymbol{G}$，但 $\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}\in\boldsymbol{G}$ 的操作。当 $\boldsymbol{a}_i$ 是转动操作时，$\{\boldsymbol{a}_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$ 称为螺旋转动，此转轴称为螺旋轴。当 $\boldsymbol{a}_i=\boldsymbol{\sigma}$ 面时，则此 $\boldsymbol{\sigma}$ 面称为滑沿面。

$\{\boldsymbol{c}_n|\boldsymbol{\tau}\}$ 或 $\{\boldsymbol{s}_n|\boldsymbol{\tau}\}$——螺旋轴；

$\{\boldsymbol{\sigma}|\boldsymbol{\tau}_\sigma\}$——滑沿面。

现在我们讨论螺旋轴旋转。对 $\{\boldsymbol{c}_n|\boldsymbol{\tau}\}$ 中 $\boldsymbol{\tau}$ 写成 $\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{\tau}_{/}+\boldsymbol{\tau}_{\perp}$，$\boldsymbol{\tau}_{/}$ 是沿 $\boldsymbol{C}_n$ 轴的分量，$\boldsymbol{\tau}_{\perp}$ 是垂直 $\boldsymbol{C}_n$ 轴的分量。由

$$\{\boldsymbol{c}_n|\boldsymbol{\tau}\}^n=\{\boldsymbol{c}_n^n|n\boldsymbol{\tau}_{/}+(\boldsymbol{c}_n^{n-1}+\boldsymbol{c}_n^{n-2}+\cdots+\boldsymbol{c}_n^1+\boldsymbol{e})\boldsymbol{\tau}_{\perp}\}$$

$$=\{\boldsymbol{e}|n\boldsymbol{\tau}_{/}\}\in\boldsymbol{T}\qquad(5\text{–}3)$$

$\Rightarrow n\tau_{/}=mR_n$（$R_n$ 为沿 C_n 轴方向的最短向量，m 为正整数）

$$\Rightarrow \tau_{/}=\frac{m}{n}R_n \quad (m=0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ n-1)。 \tag{5-4}$$

对应 n 个不同的 m，我们可以有 $C_n^{(m)}$ 种螺旋轴，不同的 m，代表 τ 中 $\tau_{/}=\frac{m}{n}R_n$。但对于一根螺旋轴，我们总可以通过平移使 $\tau_{\perp}=0$，这可由

$$\{e|-t\}\{C_n^1|\tau_{/}+\tau_{\perp}\}\{e|t\}=\{C_n^1|\tau_{/}+(\tau_{\perp}+C_n^1t-t)\},$$

取 t 使 $\tau_{\perp}=t-C_n^1t$。如果空间群中有几个螺旋轴，那末对其中任一根总办得到 $\tau_{\perp}=0$，但其他的螺旋轴中 τ 就可能包含 $\tau_{\perp}$ 了。

现在讨论滑移面 $\{\sigma|\tau\}$，令 $\tau_{/}\parallel\sigma$ 面，$\tau_{\perp}\perp\sigma$ 面，则

$$\{\sigma|\tau_{/}+\tau_{\perp}\}^2=\{e|\sigma\tau_{/}+\sigma\tau_{\perp}+\tau_{/}+\tau_{\perp}\}$$
$$=\{e|\tau_{/}-\tau_{\perp}+\tau_{/}+\tau_{\perp}\}=\{e|2\tau_{/}\}\in T$$

$$\Rightarrow \tau_{/}=0 \text{ 或 } \frac{1}{2}R_n\ (R_n \text{ 为 } \tau_{/} \text{ 方向最短的向量}) \tag{5-5}$$

如果用沿 $\tau_{\perp}$ 方向平行移动 $\frac{1}{2}\tau_{\perp}$ 距离的面 m 代替 σ 镜面，则

$$\{\sigma|\tau_{/}+\tau_{\perp}\}=\{m|\tau_{/}\}。 \tag{5-6}$$

因此对于滑移面，一般我们也可不需要考虑垂直面方向的滑移。

为要标记空间群，现在通用的有两种符号。即一种是 Schoenfies 符号，它把空间群中点群 K 的符号再标以编号。K 点群是空间群中所有 $\{\alpha_i|\tau_i\}$ 元素中 α_i 全体组成的点群。但即使 K 相同，由于 τ_i 可以不同，所以相同 K 不同 τ_i 的那些空间群用同一个 Schoenfies 符号及不同的编号。如 C_2^1，C_2^2 这二个空间群是：

C_2^1：$T\oplus\{C_2|0\}T$

C_2^2：$T\oplus\{C_2|\tau\}T$，$\tau=\frac{1}{2}R_0$，R_0 为 C_2 轴方向的最短向量。

又如 $K=C_{2v}$，它可以有许多种旁集的代表，因此有 C_{2v}^1 $C_{2v}^2\cdots$ C_{2v}^{23} 共22种空间群。在这种记号中，编号一开始是带有任意性的，一经标定，就表示一个特定的空间群了。

另一种记号是国际符号，它比 Schoenfies 符号要明确得多。

因为要表征一个空间群，一方面要表征它的型式，另一方面要指出它的旁集划分的特征，即 $\{a_i|\tau_i\}$，因此在国际符号中有三个符号：第一个英文大写字母表示空间群的型式，如 P，C，F，I 等分别表示简单型、心底型、面心型和体心型。第二个符号是点群符号，第三个符号是滑沿向量 τ_i 的符号。例如 $Pmm2_1$：$P\rightarrow$ 型式；2_1 表示 $\left\{c_2|00\frac{1}{2}\right\}$。现在我们已把 $\{c_2|\tau\}$ 中的 τ 写成 $\left(0\,0\,\frac{1}{2}\right)$，它代表 τ 在三基矢 a_1、a_2、a_3 上的分量，现在 a_3 取沿 C_2 轴方向。在国际符号中，滑沿面的记号规定，τ 取：a_1、a_2、a_3、(a_1+a_2)、(a_2+a_3)、(a_1+a_3)、$\frac{1}{2}(a_1+a_2)$、$\frac{1}{2}(a_2+a_3)$ 和 $\frac{1}{2}(a_1+a_3)$时，则记这些滑移面分别是 a、b、c、n、n、n、d、d、d。下表是全部(230 个)空间群的国际符号和 Schoenfies 符号的对照。

表 6-2　230 个空间群符号

三斜系	23. $D_2^1(I222)$	48. $D_{2h}^2(Pnnn)$
1. $C_1^1(P1)$	24. $D_2^8(I2_12_12_1)$	49. $D_{2h}^3(Pccm)$
2. $C_i^1(P\bar{1})$	25. $C_{2v}^1(Pmm2)$	50. $D_{2h}^4(Pban)$
单斜系	26. $C_{2v}^2(Pmc2_1)$	51. $D_{2h}^5(Pmma)$
3. $C_2^1(P2)$	27. $C_{2v}^3(Pcc2)$	52. $D_{2h}^6(Pnna)$
4. $C_2^2(P2_1)$	28. $C_{2v}^4(Pma2)$	53. $D_{2h}^7(Pmna)$
5. $C_2^3(B2)$	29. $C_{2v}^5(Pca2_1)$	54. $D_{2h}^8(Pcca)$
6. $C_s^1(Pm)$	30. $C_{2v}^6(Pnc2)$	55. $D_{2h}^9(Pbam)$
7. $C_s^2(Pb)$	31. $C_{2v}^7(Pmn2_1)$	56. $D_{2h}^{10}(Pccn)$
8. $C_s^3(Bm)$	32. $C_{2v}^8(Pba2)$	57. $D_{2h}^{11}(Pbcm)$
9. $C_s^4(Bb)$	33. $C_{2v}^9(Pna2_1)$	58. $D_{2h}^{12}(Pnnm)$
10. $C_{2h}^1(P2/m)$	34. $C_{2v}^{10}(Pnn2)$	59. $D_{2h}^{13}(Pmmn)$
11. $C_{2h}^2(P2_1/m)$	35. $C_{2v}^{11}(Cmm2)$	60. $D_{2h}^{14}(Pbcn)$
12. $C_{2h}^3(B2/m)$	36. $C_{2v}^{12}(Cmc2_1)$	61. $D_{2h}^{15}(Pbca)$
13. $C_{2h}^4(P2/b)$	37. $C_{2v}^{13}(Ccc2)$	62. $D_{2h}^{16}(Pnma)$
14. $C_{2h}^5(P2_1/b)$	38. $C_{2v}^{14}(Amm2)$	63. $D_{2h}^{17}(Cmcm)$
15. $C_{2h}^6(B2/b)$	39. $C_{2v}^{15}(Abm2)$	64. $D_{2h}^{18}(Cmca)$
正交系	40. $C_{2v}^{16}(Ama2)$	65. $D_{2h}^{19}(Cmmm)$
16. $D_2^1(P222)$	41. $C_{2v}^{17}(Aba2)$	66. $D_{2h}^{20}(Cccm)$
17. $D_2^2(P222_1)$	42. $C_{2v}^{18}(Fmm2)$	67. $D_{2h}^{21}(Cmma)$
18. $D_2^3(P2_12_12)$	43. $C_{2v}^{19}(Fdd2)$	68. $D_{2h}^{22}(Ccca)$
19. $D_2^4(P2_12_12_1)$	44. $C_{2v}^{20}(Imm2)$	69. $D_{2h}^{23}(Fmmm)$
20. $D_2^5(C222_1)$	45. $C_{2v}^{21}(Iba2)$	70. $D_{2h}^{24}(Fddd)$
21. $D_2^6(C222)$	46. $C_{2v}^{22}(Ima2)$	71. $D_{2h}^{25}(Immm)$
22. $D_2^7(F222)$	47. $D_{2h}^1(Pmmm)$	72. $D_{2h}^{26}(Ibam)$

73. $D_{2h}^{27}(Ibca)$
74. $D_{2h}^{28}(Imma)$

四角系

75. $C_4^1(P4)$
76. $C_4^2(P4_1)$
77. $C_4^3(P4_2)$
78. $C_4^4(P4_3)$
79. $C_4^5(I4)$
80. $C_4^6(I4_1)$
81. $S_4^1(P\bar{4})$
82. $S_4^2(I\bar{4})$
83. $C_{4h}^1(P4/m)$
84. $C_{4h}^2(P4_2/m)$
85. $C_{4h}^3(P4/n)$
86. $C_{4h}^4(P4_2/n)$
87. $C_{4h}^5(I4/m)$
88. $C_{4h}^6(I4_1/a)$
89. $D_4^1(P422)$
90. $D_4^2(P42_12)$
91. $D_4^3(P4_122)$
92. $D_4^4(P4_12_12)$
93. $D_4^5(P4_222)$
94. $D_4^6(P4_22_12)$
95. $D_4^7(P4_322)$
96. $D_4^8(P4_32_12)$
97. $D_4^9(I422)$
98. $D_4^{10}(I4_122)$
99. $C_{4v}^1(P4mm)$
100. $C_{4v}^2(P4bm)$
101. $C_{4v}^3(P4_2cm)$
102. $C_{4v}^4(P4_2nm)$
103. $C_{4v}^5(P4cc)$
104. $C_{4v}^6(P4nc)$
105. $C_{4v}^7(P4_2mc)$
106. $C_{4v}^8(P4_2bc)$
107. $C_{4v}^9(I4mm)$
108. $C_{4v}^{10}(I4cm)$
109. $C_{4v}^{11}(I4_1md)$
110. $C_{4v}^{12}(I4_1cd)$
111. $D_{2d}^1(P\bar{4}2m)$
112. $D_{2d}^2(P\bar{4}2c)$
113. $D_{2d}^3(P\bar{4}2_1m)$
114. $D_{2d}^4(P\bar{4}2_1c)$
115. $D_{2d}^5(P\bar{4}m2)$
116. $D_{2d}^6(P\bar{4}c2)$
117. $D_{2d}^7(P\bar{4}b2)$
118. $D_{2d}^8(P\bar{4}n2)$
119. $D_{2d}^9(I\bar{4}m2)$
120. $D_{2d}^{10}(I\bar{4}c2)$
121. $D_{2d}^{11}(I\bar{4}2m)$
122. $D_{2d}^{12}(I\bar{4}2d)$
123. $D_{4h}^1(P4/mmm)$
124. $D_{4h}^2(P4/mcc)$
125. $D_{4h}^3(P4/nbm)$
126. $D_{4h}^4(P4/nnc)$
127. $D_{4h}^5(P4/mbm)$
128. $D_{4h}^6(P4/mnc)$
129. $D_{4h}^7(P4/nmm)$
130. $D_{4h}^8(P4/ncc)$
131. $D_{4h}^9(P4_2/mmc)$
132. $D_{4h}^{10}(P4_2/mcm)$
133. $D_{4h}^{11}(P4_2/nbc)$
134. $D_{4h}^{12}(P4_2/nnm)$
135. $D_{4h}^{13}(P4_2/mbc)$
136. $D_{4h}^{14}(P4_2/mnm)$
137. $D_{4h}^{15}(P4_2/nmc)$
138. $D_{4h}^{16}(P4_2/ncm)$
139. $D_{4h}^{17}(I4/mmm)$
140. $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$
141. $D_{4h}^{19}(I4_1/amd)$
142. $D_{4h}^{20}(I4_1/acd)$

三角系

143. $C_3^1(P3)$
144. $C_3^2(P3_1)$
145. $C_3^3(P3_2)$
146. $C_3^4(R3)$
147. $C_{3i}^1(P\bar{3})$
148. $C_{3i}^2(R\bar{3})$
149. $D_3^1(P312)$
150. $D_3^2(P321)$
151. $D_3^3(P3_112)$
152. $D_3^4(P3_121)$
153. $D_3^5(P3_212)$
154. $D_3^6(P3_221)$
155. $D_3^7(R32)$
156. $C_{3v}^1(P3m1)$
157. $C_{3v}^2(P31m)$
158. $C_{3v}^3(P3c1)$
159. $C_{3v}^4(P31c)$
160. $C_{3v}^5(R3m)$
161. $C_{3v}^6(R3c)$
162. $D_{3d}^1(P\bar{3}1m)$
163. $D_{3d}^2(P\bar{3}1c)$
164. $D_{3d}^3(P\bar{3}m1)$
165. $D_{3d}^4(P\bar{3}c1)$
166. $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$
167. $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$

六角系

168. $C_6^1(P6)$
169. $C_6^2(P6_1)$
170. $C_6^3(P6_5)$
171. $C_6^4(P6_2)$
172. $C_6^5(P6_4)$
173. $C_6^6(P6_3)$
174. $C_{3h}^1(P\bar{6})$
175. $C_{6h}^1(P6/m)$
176. $C_{6h}^2(P6_3/m)$
177. $D_6^1(P622)$
178. $D_6^2(P6_122)$
179. $D_6^3(P6_522)$
180. $D_6^4(P6_222)$
181. $D_6^5(P6_422)$
182. $D_6^6(P6_322)$
183. $C_{6v}^1(P6mm)$
184. $C_{6v}^2(P6cc)$
185. $C_{6v}^3(P6_3cm)$
186. $C_{6v}^4(P6_3mc)$
187. $D_{3h}^1(P\bar{6}m2)$
188. $D_{3h}^2(P\bar{6}c2)$
189. $D_{3h}^3(P\bar{6}2m)$
190. $D_{3h}^4(P\bar{6}2c)$
191. $D_{6h}^1(P6/mmm)$
192. $D_{6h}^2(P6/mcc)$
193. $D_{6h}^3(P6_3/mcm)$
194. $D_{6h}^4(P6_3/mmc)$

T 立方系

195. $T^1(P23)$
196. $T^2(F23)$
197. $T^3(I23)$
198. $T^4(P2_13)$
199. $T^5(I2_13)$
200. $T_h^1(Pm3)$
201. $T_h^2(Pn3)$
202. $T_h^3(Fm3)$
203. $T_h^4(Fd3)$
204. $T_h^5(Im3)$
205. $T_h^6(Pa3)$
206. $T_h^7(Ia3)$
207. $O^1(P432)$
208. $O^2(P4_232)$
209. $O^3(F432)$
210. $O^4(F4_132)$
211. $O^5(I432)$
212. $O^6(P4_332)$
213. $O^7(P4_132)$
214. $O^8(I4_132)$
215. $T_d^1(P\bar{4}3m)$
216. $T_d^2(F\bar{4}3m)$
217. $T_d^3(I\bar{4}3m)$
218. $T_d^4(P\bar{4}3n)$
219. $T_d^5(F\bar{4}3c)$
220. $T_d^6(I\bar{4}3d)$
221. $O_h^1(Pm3m)$
222. $O_h^2(Pn3n)$
223. $O_h^3(Pm3n)$
224. $O_h^4(Pn3m)$
225. $O_h^5(Fm3m)$
226. $O_h^6(Fm3c)$
227. $O_h^7(Fd3m)$
228. $O_h^8(Fd3c)$
229. $O_h^9(Im3m)$
230. $O_h^{10}(Ia3d)$

§6.6 空间群推引的举例

本节我们介绍一些空间群如何推引出来的例子，由于总共230个空间群的推引十分冗长，没有必要象点群那样一一推引。这里只介绍少数几个空间群的推引思想。下面讨论到的几类空间群基矢的配置情况见表6-1。

1. C_1 类　只包含一个平移群，记作 P1。

2. $S_2=C_i$ 类　此空间群为 $G=T\oplus\{i|\tau\}T$，$\{i|\tau\}^2=\{e|-\tau+\tau\}=\{e|0\}$ 我们可以选取坐标系原点，总可使 $\tau=0$。所以只有一种 S_2 空间群：$G=T\oplus\{i|0\}T$。记为 PI。

3. $\sigma_h=C_s$ 类　它是属于 C_{2h} 晶系，有两种型式的基矢配置：Γ_m 和 Γ_m^b。对 Γ_m 型式，三基矢为：$a_3\perp a_1$、$a_3\perp a_2$，a_1 和 a_2 组成 σ_h 的平面，a_1、a_2 之间夹角任意。由 $\{m|\tau_f\}$ 中 $\tau_f=\frac{1}{2}R_n=\frac{1}{2}(a_1+a_2)=\frac{1}{2}a_1'$ 或 0 两种情况，我们对 $\tau_f=\frac{1}{2}a_1'$ 情况，可以一开始取 $a_1'=a_1+a_2$ 是一个基矢，所以 Γ_m 型式有二种 C_s 的空间群：Pm——$T\oplus\{\sigma_h|000\}T$ 和 PC——$T\oplus\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}00\right.\right\}T$。它们分别记为 C_s^1，C_s^2。Γ_m^b 型式中 a_1 与 a_2 组成 σ_h 面，a_3 并不正交 σ_h 面，而 $2a_3-a_2\perp a_2$，a_1。它也有与上面相同的两种旁集的形式，所以此型式也有两个空间群：C_s^3—Cm；C_s^4—C_c。$C_s^3=T\oplus\{\sigma_h|000\}T$，$C_s^4=T\oplus\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}00\right.\right\}T$。

4. C_2 类　C_2 类也属 C_{2h} 晶系，所以有 Γ_m 和 Γ_m^b 两种型。

在 Γ_m 型，取 C_2 轴沿 a_3 基矢，则如同 C_s 的讨论相同，有二种空间群 P2—C_2^1：$T\oplus\{c_2|0\}T$；$P2_1$—C_2^2：$T\oplus\left\{c_2\left|00\frac{1}{2}\right.\right\}T$。因为对于这种单轴晶体，我们选一个坐标系，可使 $\{c_2|\tau\}$ 中 $\tau\parallel C_2$ 轴，即只有 a_3 分量。

在 Γ_m^b 型，现在只有一种空间群 $C2$—C_2^3：$T\oplus\{c_2|000\}T$。原

因是，现在 Γ_m^b 型中，a_3 不沿 C_2 轴，a_3 不与 a_1，a_2 垂直，而是 $(2a_3-a_2)\perp a_2$，a_1，并且在 C_2 方向的最短格矢是 $2a_3-a_2\in T$，所以旁集 $\{c_2|\tau\}$ 只能有两种：$\{c_2|000\}$，$\left\{c_2\left|\frac{2a_3-a_2}{2}\right.\right\}=\left\{c_2\left|a_3-\frac{1}{2}a_2\right.\right\}$ 除去整数倍基矢，有 $\left\{c_2\left|-\frac{1}{2}a_2\right.\right\}\to\left\{c_2\left|0\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}$，但是 $\{c_2|000\}$ 与 $\left\{c_2\left|0\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}$ 是同构的，因为取 $\left\{e\left|+\frac{1}{4}a_2\right.\right\}=g$，则 $g^{-1}Tg=T$，$g^{-1}\left\{c_2\left|0\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}g=\{c_2|000\}$，结果 $T\oplus\{c_2|000\}\ T$ 与 $T\oplus\left\{c_2\left|0\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}T$ 同构。这相当于 C_2 平移 $\frac{1}{4}a_2$。所以 Γ_m^b 只有一种空间群 $C2$。

5. C_{2h} 类　它有 Γ_m 型和 Γ_m^b 型两种，在 Γ_m 型，如 C_2 类讨论相同，可以有 $\{c_2|000\}$，$\left\{c_2\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}$ 两种，又如 C_s 类讨论那样，可得 $\{\sigma_h|000\}$，$\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}$ 两种，这样搭配起来就得四种：

$C_{2h}^1(P2/m)$：$T\oplus\{c_2|000\}T\oplus\{\sigma_h|000\}T\oplus\{i|000\}T$；

$C_{2h}^2(P2_1/m)$：$T\oplus\left\{c_2\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}T\oplus\{\sigma_h|000\}T\oplus\left\{i\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}T$；

$C_{2h}^4(P2/c)$：$T\oplus\{c_2|000\}\ T\oplus\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}\ T\oplus\left\{i\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}T$；

$C_{2h}^5(P2_1/c)$：$T\oplus\left\{c_2\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}\ T\oplus\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}T$

$\oplus\left\{i\left|\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right.\right\}T$。

式中 $\{i|\tau\}$ 的得到，来自：$\{c_2|00z\}\{\sigma_h|x00\}=\{c_2\sigma_h|-x0z\}=\{i|-x0z\}$，$x$，$z=0$，$\frac{1}{2}$ 即得 $\{i|-x0z\}\to\{i|x0z\}$，结果得上面 4 种情况。

Γ_m^b 型中，如同 C_2 类的讨论，只有 $\{c_2|000\}$ 方式，而按 C_s 类讨论有 $\{\sigma_h|000\}$ 和 $\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}$ 两种方式，结果 Γ_m^b 型有两个空

间群，它们是

$$C_{2h}^{3}(C2/m):\quad T\oplus\{c_2|000\}T\oplus\{\sigma_h|000\}T\oplus\{i|000\}T;$$

$$C_{2h}^{6}(C2/C):\quad T\oplus\{c_2|000\}T\oplus\left\{\sigma_h\left|\frac{1}{2}\,00\right.\right\}T\oplus\left\{i\left|\frac{1}{2}\,00\right.\right\}T。$$

现在我们已全部推引了 C_{2h} 系的空间群。下面我们再推引 D_{2h} 晶系中 C_{2v} 类、并属于简单型 Γ_0 的所有 10 个空间群，它的推引比较繁一些，但从此例子可以对空间群的由来有一个比较深入一点的了解。

6. C_{2v} 类 C_{2v} 类属 D_{2h} 系，它有 4 种型式：Γ_0，Γ_0^b，Γ_0^c 和 Γ_0^v。我们讨论 Γ_0 型式，其基矢配置见表 1。三基矢互相垂直，a_1、a_2 选在 σ_1 和 σ_2 上，a_3 沿 C_2 轴，三基矢长度不相同。空间群的旁集分解式中旁集代表除 $\{e|0\}$ 外，还有 $\{c_2|\tau\}$、$\{\sigma_1|\tau_1\}$ 和 $\{\sigma_2|\tau_2\}$。写成

$$\begin{cases}\{c_2|\tau\}=\{c_2|n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3\},\\ \{\sigma_1|\tau_1\}=\{\sigma_1|m_1a_1+m_3a_3\},\\ \{\sigma_2|\tau_2\}=\{\sigma_2|p_2a_2+p_3a_3\}。\end{cases}\tag{6-1}$$

式中 n_3、m_i 和 p_i 是 0 和 $\frac{1}{2}$，n_1，$n_2<1$。由

$$\{\sigma_1|\tau_1\}\{\sigma_2|\tau_2\}\{C_2|\tau\}=\{e|\sigma_1\sigma_2\tau+\sigma_1\tau_2+\tau_1\}\in T\tag{6-2}$$

得到

$$\sigma_1\sigma_2\tau+\sigma_1\tau_2+\tau_1\in T。\tag{6-3}$$

又由于沿滑向量必须满足：

$$2\tau_1\in T,\ 2\tau_2\in T\Rightarrow m_i,\ p_i=0\quad 或\quad \frac{1}{2}\tag{6-4}$$

注意到 $\sigma_1a_1=a_1$，$\sigma_1a_2=-a_2$，$\sigma_2a_2=a_2$，$\sigma_2a_1=-a_1$，$\sigma_1a_3=\sigma_2a_3=a_3$，由(6-3)得：

$$-n_1a_1-n_2a_2+n_3a_3-p_2a_2+p_3a_3+m_1a_1+m_3a_3\in T\tag{6-5}$$

$$\Rightarrow(n_3+m_3+p_3)a_3\in T\tag{6-6}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}m_3=p_3=0\quad 或\quad \frac{1}{2}\text{ 时，}n_3=0\\ m_3=\frac{1}{2},\ p_3=0\quad 或\quad m_3=0,\ p_3=\frac{1}{2}\text{时，}p_3=\frac{1}{2}。\end{cases}\tag{6-7}$$

由(6-4)(6-5)还得：

$$(-n_1+m_1)\boldsymbol{a}_1\in\boldsymbol{T} \quad 及 \quad m_1=0 \quad 或 \quad \frac{1}{2},$$

$$\Rightarrow n_1=0 \quad 或 \quad \frac{1}{2}, \quad 即 \quad n_1=m_1=0 \quad 或 \quad \frac{1}{2}。 \tag{6-8}$$

$$(-n_2+p_2)\boldsymbol{a}_2\in\boldsymbol{T} \quad 及 \quad p_2=0 \quad 或 \quad \frac{1}{2},$$

$$\Rightarrow n_2=p_2=0 \quad 或 \quad \frac{1}{2}。 \tag{6-9}$$

由此可得如下16种可能的方式:

$$n_3=0,\begin{cases} m_3=p_3=0,\begin{cases} n_1=m_1=0,\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases}\\ n_1=m_1=\frac{1}{2},\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases} \end{cases}\\ m_3=p_3=\frac{1}{2},\begin{cases} n_1=m_1=0,\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases}\\ n_1=m_1=\frac{1}{2},\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}。 \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

$$n_3=\frac{1}{2},\begin{cases} m_3=0,\ p_3=\frac{1}{2},\begin{cases} n_1=m_1=0,\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases}\\ n_1=m_1=\frac{1}{2},\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases} \end{cases}\\ m_3=\frac{1}{2},\ p_3=0,\begin{cases} n_1=m_1=0,\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}, \end{cases}\\ n_1=m_1=\frac{1}{2},\begin{cases} n_2=p_2=0,\\ n_2=p_2=\frac{1}{2}。 \end{cases} \end{cases} \end{cases} \tag{6-10}$$

我们把这16种方式的旁集代表列成如下表格，得到10种不同的空间群，并用 Schoenfies 符号标出。在表中 C_{2v}^2 和 (C_{2v}^2) 全同，只是 $\sigma_1 \rightleftarrows \sigma_2$ 对调就得了，同理 (C_{2v}^5) 和 C_{2v}^5；(C_{2v}^4) 和 C_{2v}^4；(C_{2v}^7) 和 C_{2v}^7；(C_{2v}^6) 和 C_{2v}^6；(C_{2v}^9) 和 C_{2v}^9 亦完全相同。

	C_{2v}^1	C_{2v}^3	C_{2v}^2	(C_{2v}^2)	C_{2v}^4	C_{2v}^6	C_{2v}^8	C_{2v}^{10}
C_2	000	00 0	00 $\frac{1}{2}$	00 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 00	$\frac{1}{2}$ 0 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
σ_1	000	00 $\frac{1}{2}$	00 $\frac{1}{2}$	00 0	$\frac{1}{2}$ 00	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
σ_2	000	00 $\frac{1}{2}$	00 0	00 $\frac{1}{2}$	0 00	0 0 $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ 0	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

	C_{2v}^7	C_{2v}^5	(C_{2v}^5)	(C_{2v}^7)	(C_{2v}^4)	(C_{2v}^6)	C_{2v}^9	(C_{2v}^9)
C_2	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ 0	0 $\frac{1}{2}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
σ_1	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 0	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
σ_2	0 0 0	0 0 $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ 0	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ 0	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0 $\frac{1}{2}$ 0

230个空间群的推引是十分繁杂的工作，我们没有必要对它们作一个不漏的推引。从上面的几个简单例子中，可以帮助我们对空间群的结构有一个比较清楚的了解。附录8列出230个空间群的全部结构，其中只列出按不变子群 T 展开时的旁集代表，至于平移群 T 的结构由表中的型式和利用附录7中的基矢可以确定。

最后我们必须指出，空间群的结构形式由于原点取得不同，具体形式可以不同。例如，留玻尔斯基书中附录给出的230个空间群的结构形式(即 G 按 T 展开的旁集代表的形式)与我们附录8中 Kovalev 的结构形式是有不同的。它们可以通过一个相似变换联系起来：

$$G_L=\{a|t\}G_K\{a|t\}^{-1}。$$

G_L 和 G_K 分别为留玻尔斯基和 Kovalev 的形式的空间群。这里

$\{\alpha|t\}$ 并不一定是空间群中的元素。本书后面的举例和应用中是采用了 Kovalev 的形式作为标准形式，也就是附录 8 中的形式为依据。所有 Kovalev 形式下的点操作都用 α_i(见附录 3 和 5)，旁集代表用 $h_i=\{\alpha_i|\tau_i\}$。α_i 与 C_n^i，σ，i 等的关系可以在附录 5 和 3 中查到。例如 α_{25} 就是反演中心 i 等等。

习 题 六

6.1 按附表对立方点操作 $\alpha_1\to\alpha_{48}$ 的定义，用具体乘法证明：$\alpha_i\cdot\alpha_{13}=\alpha_{i+12}$(当 $i\leqslant 12$ 时)及 $\alpha_i\cdot\alpha_{25}=\alpha_{i+24}$ (当 $i\leqslant 24$ 时)。

6.2 按照 Kovalev 表 C_{4v}^6 是 Γ_9 型，它的标准形式是：

$$C_{4v}^6=\{\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_4|0\}\oplus\{\alpha_{14}|0\}\oplus\{\alpha_{15}|0\}\oplus\{\alpha_{26}|\tau\}\oplus\{\alpha_{27}|\tau\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}\oplus\{\alpha_{40}|\tau\}\}\times T。$$

这里 $\tau=\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$，$C_4$ 轴取为 z 轴。现在有一空间群，T 与 C_{4v}^6 相同，但形式为

$$G=\left\{\{\alpha_1|000\}\oplus\left\{\alpha_4\left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{14}\left|\frac{1}{2}\ 00\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{15}\left|0\ \frac{1}{2}\ 0\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{26}\left|0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{27}\left|\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{37}\left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right.\right\}\oplus\left\{\alpha_{40}\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}\right\}\times T。$$

证明 G 与 C_{4v}^6 同构，因此 G 空间群亦称 C_{4v}^6。

6.3 按 Kovalev 表，O_h^3 群是属 Γ_6 型，它的标准形式为：

$O_h^3=\sum_{i=1}^{48}\oplus\{\alpha_i|\tau_i\}\times T$。这里 $\tau_1\to\tau_{12}$ 和 $\tau_{25}\to\tau_{36}$ 为零，其余 $\tau_i=\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$。而 D_{4h}^3 的标准形式为：

$$D_{4h}^3=\left[\sum_{i=1}^{4}\oplus\{\alpha_i|0\}\times T\oplus\sum_{i=13}^{16}\oplus\left\{\alpha_i\left|00\ \frac{1}{2}\right.\right\}\times T\right]\times[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{25}|0\}]。$$

证明 O_h^3 包含 D_{4h}^3 的子群：$D_{4h}^3\subset O_h^3$。并且还是一个不变子群。

6.4 计算：$\{\alpha|t\}^{-1}\{\alpha_i|\tau_i\}\{\alpha|t\}$，取 $\alpha=\alpha_5$，$t=\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0\right)$，则求

$$G=\{\alpha|t\}^{-1}C_{4v}^6\{\alpha|t\}。$$

这个 G 亦称 C_{4v}^{6}。试说明它的几何意义。

6.5 按附录 8 写出 $O_h^1 \to O_h^{10}$ 的 48 个旁集代表元素，其只包含有非整数平移。

6.6 按照书中建立 $C_{2v}^{1} \to C_{2v}^{10}$ 的方式，建立心底型的 $C_{2v}^{11} \to C_{2v}^{13}$，结果与附录 8 的 Kovalev 形式比较。

第 七 章

诱导表示和投影表示的理论

在介绍空间群的结构和表示论之前，有必要介绍一下诱导表示和投影表示的理论，它们是空间群表示论的基础，要阅读第八章空间群的表示论，必须事先仔细阅读本章的内容。

§7.1 分导表示和诱导表示

(一)分导表示

设 H 是群 G 的一个子群，如果有 G 的一个表示 $\{\hat{G}(g)\}$，那末这个表示 $\hat{G}$ 自然也是子群 H 的一个表示，记

$$\hat{G}\downarrow H=_D\{\hat{G}(g):g\in H\}。\tag{1-1}$$

我们称 H 的这个表示 $\hat{G}\downarrow H$ 为群 G 到子群 H 上的分导表示。

在一般情况下，即使 $\hat{G}$ 是 G 的一个不可约表示，$\hat{G}\downarrow H$ 就不一定是子群 H 的一个不可约表示，往往是可约的。

如果存在一个子群链 $H\subset M\subset G$，那末显然有如下的分导公式

$$(\hat{G}\downarrow M)\downarrow H=\hat{G}\downarrow H,\tag{1-2}$$

因为 $\hat{G}\downarrow M$ 是 M 的一个表示，它到 H 上的分导表示是下面这些矩阵的集合：

$$(\hat{G}\downarrow M)\downarrow H=\{\hat{G}(g):g\in H\}=\hat{G}\downarrow H。$$

(二)诱导表示

上面我们由 G 的一个表示 $\hat{G}$，当限于子群元素时，就自然地

得到 H 的一个表示。现在的问题倒过来，如果我们事先给定 H 的一个表示 $\hat{H}$，由它进一步设法找 G 的一个表示。设负载 $\hat{H}$ 的一组基是 $\{e_1, e_2, \cdots e_l\}$，这里 $l=|\hat{H}|$，使

$$ge_i=\sum_{j=1}^{l} H_{ji}(g)e_j, \ \forall g\in H。 \tag{1-3}$$

进一步对 G 按 H 的旁集进行分解：

$$G=\sum_{\alpha=1}^{m}{}^{\oplus} g_\alpha H, \tag{1-4}$$

选定一组旁集的代表元素 $\{g_1=e, g_2, \cdots, g_m\}$，$m=|G|/|H|$。作集合 $\{g_\alpha e_i\}$，$\alpha=1, 2, \cdots, m$，$i=1, 2, \cdots, l$。此集合共有 lm 个元素。下面我们证明由这 lm 个基可以负载群 G 的一个表示，也就是说这组基张成的空间对群 G 是不变的，这个表示我们称为表示 $\hat{H}$ 向群 G 上的诱导表示。现在我们来证明 $\{g_\alpha e_i\}$ 相对于 G 的不变性。

由 $gg_\alpha\in G \Rightarrow gg_\alpha\in g_\beta H$，$g_\beta\in\{g_1, g_2, \cdots, g_m\}$，所以我们可写

$$\begin{cases} gg_\alpha=g_\beta h_\alpha(g), \ h_\alpha(g)\in H; \\ h_\alpha(g)=g_\beta^{-1}gg_\alpha。 \end{cases} \tag{1-5}$$

由§3.4基础表示 $\hat{G}^{(d)}$ 的定义(4-4)式：

$$G^{(d)}(g)_{l\alpha}=\begin{cases} 1 & l=\beta, \ gg_\alpha\in g_\beta H; \\ 0 & l\neq\beta。 \end{cases} \tag{3.4-4}$$

我们有

$$\begin{aligned} g(g_\alpha e_i)&=gg_\alpha e_i=g_\beta h_\alpha(g)e_i \\ &=\sum_{j=1}^{l} g_\beta H(h_\alpha(g))_{ji}e_j \\ &=\sum_{\beta=1}^{m}\sum_{j=1}^{l} g_\beta e_j H(h_\alpha(g))_{ji}G^{(d)}(g)_{\beta\alpha} \\ &={}_D\sum_{\beta=1}^{m}\sum_{j=1}^{l} g_\beta e_j G(g)_{\beta j,\alpha i}, \ \forall g\in G。 \end{aligned} \tag{1-6}$$

$$G(g)_{\beta j,\alpha i}={}_DG^{(d)}(g)_{\beta\alpha}H(h_\alpha(g))_{ji}, \quad \forall g\in G。 \tag{1-7}$$

由(1-6)和(1-7)式证明了 $\{g_\alpha e_i\}$ 相对于群 G 是不变的。也十分

容易证明 $\hat{G}(g)$ 矩阵是 G 的一个表示，这就是说由(1-7)式定义的矩阵集合是 G 的一个同态。这个表示矩阵的行列都是由两个指标来编号，它是一个超矩阵，还可写成：

$$\hat{G}(g)_{[\beta\alpha]}=G^{(d)}(g)_{\beta\alpha}\hat{H}(h_\alpha(g))。\tag{1-8}$$

即超矩阵 $\hat{G}(g)$ 的一个元素 $\hat{G}(g)_{[\beta\alpha]}$ 是一个矩阵 $\hat{H}(h_\alpha(g))$。对于任意一个 g，可以通过(1-5)式的 $h_\alpha(g)=g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H$ 来求出子群的元素。现在虽然 $\hat{H}$ 仅对子群元素 $h\in H$ 有意义，但由(1-8)式可得 $\hat{G}(g)$ 对一切 $g\in G$ 有意义。由于给定了 $H\subset G$，基础表示 $\hat{G}^{(d)}$ 是完全给定了，它是一个很简单的每行每列只有一个元素不为零且为 1 的交换矩阵，因此给定了 H 的表示 $\hat{H}$，由(1-8)式可以唯一的诱导出一个表示——$\hat{H}$ 的诱导表示。为了强调由(1-8)给定的表示是由 $\hat{H}$ 诱导出的，我们明显地记作 $\hat{H}\uparrow G$，因此 $\hat{H}$ 诱导表示的定义可写成

$$\begin{cases}\hat{H}\uparrow G(g)_{[\beta\alpha]}={}_DG^{(d)}(g)_{\beta\alpha}\hat{H}(h_\alpha(g)),\ \forall g\in G;\\ gg_\alpha=g_\beta h_\alpha(g)。\end{cases}\tag{1-9}$$

这个诱导表示的维数显然是基础表示的维数 $|G|/|H|$ 乘 $\hat{H}$ 的维数 $|\hat{H}|$。所以有

$$|\hat{H}\uparrow G|=|G||H|^{-1}|\hat{H}|。\tag{1-10}$$

我们仍以 G_6^2 为例子。$H=\{e,\ d,\ f\}$，$H\prec G_6^2$，由§4知道基础表示

$$\hat{G}^{(d)}(h)=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\ \forall h\in H,$$

$$\hat{G}^{(d)}(g)=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \{g=a,\ b,\ c\},$$

我们取 H 的 3 个不可约表示：

$$\hat{H}^{(1)}(h)=1,\ \forall h\in H;$$

$$\hat{H}^{(2)}(H):\ \hat{H}^{(2)}(e)=1,\ \hat{H}^{(2)}(d)=e^{\frac{2\pi}{3}i}={}_D\epsilon,\ \hat{H}^{(2)}(f)=\bar{\epsilon};$$

$$\hat{H}^{(3)}(H):\ \hat{H}^{(3)}(e)=1,\ \hat{H}^{(3)}(d)=\bar{\epsilon},\ \hat{H}^{(3)}(f)=\epsilon。$$

结果得：

$$\hat{H}^{(1)}\uparrow G(h)=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\quad \forall h\in H;$$

$$\hat{H}^{(1)}\uparrow G(g)=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad \{g=a,\ b,\ c\}。$$

$$\begin{cases}\hat{H}^{(2)}\uparrow G(e)=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\ \hat{H}^{(2)}\uparrow G(d)=\begin{pmatrix}\epsilon&0\\0&\epsilon\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(2)}\uparrow G(f)=\begin{pmatrix}\bar{\epsilon}&0\\0&\epsilon\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(2)}\uparrow G(a)=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \hat{H}^{(2)}\uparrow G(b)=\begin{pmatrix}0&\bar{\epsilon}\\\epsilon&0\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(2)}\uparrow G(c)=\begin{pmatrix}0&\epsilon\\\epsilon&0\end{pmatrix}。\end{cases}$$

$$\begin{cases}\hat{H}^{(3)}\uparrow G(e)=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\ \hat{H}^{(3)}\uparrow G(d)=\begin{pmatrix}\bar{\epsilon}&0\\0&\bar{\epsilon}\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(3)}\uparrow G(f)=\begin{pmatrix}\epsilon&0\\0&\epsilon\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(3)}\uparrow G(a)=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\ \hat{H}^{(3)}\uparrow G(b)=\begin{pmatrix}0&\epsilon\\\bar{\epsilon}&0\end{pmatrix},\\ \hat{H}^{(3)}\uparrow G(c)=\begin{pmatrix}0&\bar{\epsilon}\\\epsilon&0\end{pmatrix}。\end{cases}$$

§7.2 诱导表示的几个定理

我们先说明一下符号。为了区分不同表示的特征标，今后常记 $\chi(g|\hat{G})$ 代表表示矩阵 $\hat{G}(g)$ 的特征标，而以前为了节省指标用 $\chi(g)$ 或 $\chi^{(i)}(g)$ 等表示。在 $\hat{G}$ 中包含不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 的重数记为

$$f(\hat{G}^{(i)}|\hat{G})=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi(g|\hat{G})\overline{\chi(g|\hat{G}^{(i)})}。\qquad(2\text{-}1)$$

由群 G 内直积的定义(2.6-6)式，知 $G\boxtimes G=\{(g,\ g):\ \forall g\in G\}$ 是同构于 G。设 $\hat{G}^{(1)}$ 和 $\hat{G}^{(2)}$ 是 G 的两个表示，定义 $\{\hat{G}^{(1)}(g)$

$\times\hat{G}^{(2)}(g)\}$ 作为内直积群 $G\boxtimes G$ 的表示。可记作

$$\hat{G}^{(1)}\boxtimes\hat{G}^{(2)}=\{\hat{G}^{(1)}(g)\times\hat{G}^{(2)}(g):\forall g\in G\}。\tag{2-2}$$

这就是群 G 的两个表示的直积，它是 G 的一个表示。

定理 1 （重数定理）

$$f(\hat{G}^{(1)}|\hat{H}\uparrow G)=f(\hat{H}^{(1)}|\hat{H})\tag{2-3}$$

这里 $\hat{G}^{(1)}$ 和 $\hat{H}^{(1)}$ 中的右上角附标(1)都是指恒等表示的。

证 由诱导表示的公式(1-7)，得

$$\begin{aligned}\chi(g|\hat{H}\uparrow G)&=\sum_{\alpha i}G(g)_{\alpha i,\alpha i}=\sum_{\alpha i}G^{(d)}(g)_{\alpha\alpha}H(h_\alpha(g))_{ii}\\&=\sum_{\alpha}G^{(d)}(g)_{\alpha\alpha}\chi(h_\alpha(g)|\hat{H})\\&=\sum_{\alpha}G^{(d)}(g)_{\alpha\alpha}\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})\\&=\sum_{\alpha}{}'\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H}),\ \forall\alpha\text{ 使 }g_\alpha^{-1}gg_\alpha\in H。\end{aligned}\tag{2-4}$$

这里对 α 的求和 Σ' 代表限于使 $g_\alpha^{-1}gg_\alpha\in H$ 的那些旁集的代表元素 g_α 进行的。由重数的定义(2-1)得

$$\begin{aligned}f(\hat{G}^{(1)}|\hat{H}\uparrow G)&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi(g|\hat{H}\uparrow G)\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha}{}'\sum_{g\in G}\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})。\end{aligned}$$

由于上式中 g 取遍 G，所以对 α 的求和的限制可以转为对 g 的限制，即限于 $g_\alpha^{-1}gg_\alpha\in H\Rightarrow g=g_\alpha h_\alpha(g)g_\alpha^{-1}$。这样变 $\sum_\alpha{}'\sum_{g\in G}\Rightarrow\sum_\alpha\sum_g{}'\Rightarrow\sum_\alpha\sum_{h\in H,}$ 即取遍一切旁集指标 α 和一切 H 的元素。结果

$$\begin{aligned}f(\hat{G}^{(1)}|\hat{H}\uparrow G)&=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha}\sum_{h_\alpha(g)\in H}\chi(g_\alpha^{-1}g_\alpha h_\alpha(g)g_\alpha^{-1}g_\alpha|\hat{H})\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha}\sum_{h\in H}\chi(h|\hat{H})\\&=\frac{1}{|G|}\cdot(|G|/|H|)\sum_{h\in H}\chi(h|\hat{H})\\&=\frac{1}{|H|}\sum_{h\in H}\chi(h|\hat{H})=f(\hat{H}^{(1)}|\hat{H})。\end{aligned}$$

定理 2 等价定理 设有 $H\subset G$，$\hat{H}$ 与 $\hat{G}$ 分别为 H 和 G 的

表示，则 $\hat{G}\boxtimes(\hat{H}\uparrow G)$ 和 $\{(\hat{G}\downarrow H)\boxtimes\hat{H}\}\uparrow G$ 都是 G 的表示，这两个表示是等价的。

证 两个表示等价的充要条件是特征标相同，因此我们要求证明

$$\chi(g|\hat{G}\boxtimes(\hat{H}\uparrow G))=\chi(g|\{(\hat{G}\downarrow H)\boxtimes\hat{H}\}\uparrow G),\ \forall g\in G。\tag{2-5}$$

由两个表示的直积表示的特征标是等于它们特征标的乘积，因此我们有

$$\begin{aligned}\chi(g|\hat{G}\boxtimes(\hat{H}\uparrow G))&=\chi(g|\hat{G})\chi(g|\hat{H}\uparrow G)\\&=\chi(g|\hat{G})\sum_{\alpha}{}'\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})。\end{aligned}\tag{2-6}$$

这里用到了(2-4)式。

$$\begin{aligned}\chi(g|\{(\hat{G}\downarrow H)\boxtimes\hat{H}\}\uparrow G)&=\sum_{\alpha}{}'\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|(\hat{G}\downarrow H)\boxtimes\hat{H})\\&=\sum_{\alpha}{}'\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{G}\downarrow H)\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})\\&=\sum_{\alpha}{}'\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{G})\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})\\&=\sum_{\alpha}{}'\chi(g|\hat{G})\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{H})。\end{aligned}\tag{2-7}$$

在上式最后一个等式中用到对 $\hat{G}$ 表示，因它是对 G 而言，而所有 g_α^{-1}，g_α，g 均属于 G，所以有

$$\begin{aligned}\chi(g_\alpha^{-1}gg_\alpha|\hat{G})&=\mathrm{Tr}\hat{G}(g_\alpha^{-1}gg_\alpha)=\mathrm{Tr}[\hat{G}(g_\alpha^{-1})\hat{G}(g)\hat{G}(g_\alpha)]\\&=\mathrm{Tr}[\hat{G}(g_\alpha)\hat{G}(g_\alpha^{-1})\hat{G}(g)]\\&=\mathrm{Tr}[\hat{G}(g_\alpha g_\alpha^{-1})\hat{G}(g)]=\mathrm{Tr}[\hat{G}(e)\hat{G}(g)]\\&=\mathrm{Tr}\hat{G}(g)=\chi(g|\hat{G})。\end{aligned}$$

但是对 $\hat{H}$ 表示，我们不能这样，因为 g_α，$g_\alpha^{-1}\notin H$，所以 $\hat{H}(g_\alpha)$ 与 $\hat{H}(g_\alpha^{-1})$ 是没有定义的。比较(2-6)和(2-7)式，我们证明了本定理。

定理3 Frobenius 倒易定理。设 $\hat{G}$ 和 $\hat{H}$ 分别是群 G 和 H 的不可约表示，$H\subset G$，则我们有

$$f(\hat{G}|\hat{H}\uparrow G)=f(\hat{H}|\hat{G}\downarrow H)。\tag{2-8}$$

证 由重数的公式(2-1)立即得

$$f(\hat{G}|\hat{H}\uparrow G)=f(\hat{G}^{(1)}|\bar{\hat{G}}\boxtimes\hat{H}\uparrow G),\tag{2-9}$$

由定理 2 中(2-5)式,

$$f(\hat{G}^{(1)}|\bar{\hat{G}}\boxtimes\hat{H}\uparrow G)=f(\hat{G}^{(1)}|\{(\bar{\hat{G}}\downarrow H)\boxtimes\hat{H}\}\uparrow G)。\tag{2-10}$$

由定理 1 知,因$(\bar{\hat{G}}\downarrow H)\boxtimes\hat{H}$是群 H 的一个表示,记为 $\hat{H}'$, 则

$$\begin{aligned}f(\hat{G}^{(1)}|\hat{H}'\uparrow G)&=f(\hat{H}^{(1)}|\hat{H}')=f(\hat{H}^{(1)}|(\bar{\hat{G}}\downarrow H)\boxtimes\hat{H})\\&=f(\hat{H}^{(1)}|(\hat{G}\downarrow H)\boxtimes\bar{\hat{H}})=f(\hat{H}|\hat{G}\downarrow H)。\end{aligned}\tag{2-11}$$

合并(2-9)～(2-11)式,立即得(2-8)式。

定理 4 分导定理 设 $H\prec G$, 则

$$(\hat{H}\uparrow G)\downarrow H\sim\hat{I}\times\hat{H},\ |\hat{I}|=\frac{|G|}{|H|}。\tag{2-12}$$

证 由(1-9)及(3.4-7)式,得

$$\begin{cases}\hat{H}\uparrow G(\boldsymbol{h})_{[\beta\alpha]}=G^{(d)}(\boldsymbol{h})_{\beta\alpha}\hat{H}(\boldsymbol{h}_\alpha(\boldsymbol{h}))=\delta_{\beta\alpha}\hat{H}(\boldsymbol{h}_\alpha(\boldsymbol{h})),\ \forall\boldsymbol{h}\in H;\\ g_\beta^{-1}hg_\alpha=\boldsymbol{h}_\alpha(\boldsymbol{h})\in H,\ 因\ H\prec G,\end{cases}$$

$$\Rightarrow(\hat{H}\uparrow G)\downarrow H\sim\hat{I}\times\hat{H},\ 得证。$$

§7.3 有限群的投影表示

第三章中,我们知道,当讲到群 G 的一个表示时,意味着 G 与矩阵群 $\{\hat{G}(g)\}$ 之间存在着同态:

$$\hat{G}(g_ig_j)=\hat{G}(g_i)\hat{G}(g_j),\ g_i,\ g_j\in G。\tag{3-1}$$

而每一个矩阵$\hat{G}(g)$对应于作用在一个表示空间上的线性算子(见第一章§1.6)。在物理上往往表示空间是采用 Hilbert 状态空间,这个空间中的一个向量就是描写物理状态的波函数 ψ。由(1.6-25)和(1.6-26)式知,一个线性算子 $\hat{\hat{P}}_g$ 作用在 Hilbert 空间的一个向量 ψ 上, 有 $\psi'=\hat{\hat{P}}_g\psi$, 使向量 ψ 变为 ψ', 写成矩阵的形式是 $\hat{\psi}'^T=\hat{G}(g)\hat{\psi}^T$。$\hat{G}(g)$是 $\hat{\hat{P}}_g$ 的表示矩阵,即在基组 $\{e_i\}$ 下的表示矩阵。$\hat{\psi}$ 和 $\hat{\psi}'$ 是向量 ψ 和 ψ' 在基组 $\{e_i\}$ 下的表示,它们是一行矩阵, 矩阵元 ψ_i、ψ_i' 是 ψ、ψ' 的坐标: $\hat{\psi}=(\psi_1\psi_2\cdots\psi_n)$, $\hat{\psi}'=$

$(\psi_1'\psi_2'\cdots\psi_n')$，而 $\psi=\sum_{i=1}^{n}\psi_i e_i$，$\psi'=\sum_{i=1}^{n}\psi_i' e_i$。所有 $\{\hat{G}(g)\}$ 构成了群 $\hat{\hat{P}}_G$（也是群 G）的表示，满足(3-1)式。

但是物理上，一个纯粹态 ψ，当乘上一个相因子 $\epsilon=e^{i\alpha}$ 后与 ψ 描写一个同样的状态。因此对应每一个 $g\in G$，我们可以用 $\epsilon(g)\hat{G}(g)$ 与它对应，使 $\hat{\psi}''^T=\epsilon(g)\hat{G}(g)\hat{\psi}^T$，$\hat{\psi}''^T$ 与 $\hat{\psi}'^T$ 描写的是用一个状态。所以物理上可以存在一种表示 $\breve{G}(g)=\epsilon(g)\hat{G}(g)$，满足

$$\breve{G}(g_i)\breve{G}(g_j)=\frac{\epsilon(g_ig_j)}{\epsilon(g_i)\epsilon(g_j)}\breve{G}(g_ig_j)。\tag{3-2}$$

若我们记这个数值因子为

$$\frac{\epsilon(g_ig_j)}{\epsilon(g_i)\epsilon(g_j)}=[i,\ j],\tag{3-3}$$

则(3-2)式可以改写成

$$\breve{G}(g_i)\breve{G}(g_j)=[i,\ j]\breve{G}(g_ig_j),\quad \forall g_i,\ g_j\in G。\tag{3-4}$$

称满足(3-4)式的表示为投影表示，为普遍起见，这里$[i,\ j]$的模可以不一定是1。有的作者称 $\breve{G}$ 为负荷表示。区别于投影表示，我们称满足(3-1)式的表示为矢量表示。当然这里所说的矢量，与由$(x,\ y,\ z)$负载的向量表示是两回事，矢量表示仅限于相对于投影表示而言的。称 $[i,\ j]$ 为投影表示的投影因子，简称因子。当 $[i,\ j]=1$(对一切 $i,\ j$)时，投影表示就变成寻常的矢量表示。

在数学上矢量表示$\{\hat{G}(g)\}$是与线性变换相联系，而投影表示可以与分式线性变换相联系。设有限群 G 的每一个元素 g 与下面的一个分式线性变换相联系：

$$x_i'=\frac{G(g)_{i1}x_1+G(g)_{i2}x_2+\cdots+G(g)_{in-1}x_{n-1}+G(g)_{in}}{G(g)_{n1}x_1+G(g)_{n2}x_2+\cdots+G(g)_{nn-1}x_{n-1}+G(g)_{nn}},\tag{3-5}$$

这里设矩阵 $\{\hat{G}(g)\}$ 是非奇的，满足同态(3-1)，这就是说 $\{\hat{G}(g)\}$ 是 G 的一个矢量表示。我们进一步可把(3-5)改写成

$$\begin{cases} y_i' = \sum_{j=1}^{n} G(\boldsymbol{g})_{ij} y_j, & (i=1, 2, \cdots, n), \\ x_i = \dfrac{y_i}{y_n}, \quad x_i' = \dfrac{y_i'}{y_n'} & (i=1, 2, \cdots, n-1)。 \end{cases} \tag{3-6}$$

从分式线性变换(3-5)或(3-6)式可以发现，若 $G(\boldsymbol{g})_{ij} \to \epsilon G(\boldsymbol{g})_{ij}$，也就是说改变 $G(\boldsymbol{g})_{ij}$ 的相因子，结果表征的是完全相同的分式线性变换。由 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 满足(3-1)，可得 $\{\check{G}(\boldsymbol{g}) = \epsilon(\boldsymbol{g})\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$ 满足(3-4)，这就是投影表示。

在投影表示中，投影因子 $[i, j]$ 中 i 和 j 的次序是不能颠倒的。对应每一对群元素 $\{\boldsymbol{g}_i, \boldsymbol{g}_j\}$，就有一个投影因子 $[i, j]$，使满足(3-4)式。所有投影因子全体称为此投影表示的因子组，记为 $\{[i, j]\}$。不同的因子组，得出不同的投影表示。以后我们简单地记 $[i, jk]$ 是下面的投影因子：

$$\check{G}(\boldsymbol{g}_i)\check{G}(\boldsymbol{g}_j\boldsymbol{g}_k) = [i, jk]\check{G}(\boldsymbol{g}_i\boldsymbol{g}_j\boldsymbol{g}_k)。 \tag{3-7}$$

与矢量表示完全相似，我们可以定义关于投影表示 $\{\check{G}(\boldsymbol{g})\}$ 的等价、可约、不可约等。

设 $\{\check{G}_1(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\check{G}_2(\boldsymbol{g})\}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的两个投影表示，若存在非奇矩阵 $\hat{S}$，使 $\check{G}_1(\boldsymbol{g}) = \hat{S}\check{G}_2(\boldsymbol{g})\hat{S}^{-1}$，$\forall \boldsymbol{g} \in \boldsymbol{G}$，则称 $\{\check{G}_1(\boldsymbol{g})\}$ 和 $\{\check{G}_2(\boldsymbol{g})\}$ 等价。显然两个等价的投影表示的因子组是相同的。

若存在非奇矩阵 $\hat{S}$，能把所有 $\{\check{G}(\boldsymbol{g})\}$ 同时相似变换成具有相同结构的方块对角矩阵，那末称表示 $\{\check{G}(\boldsymbol{g})\}$ 是可约的，反之则称为不可约的。设

$$\check{G}(\boldsymbol{g})' = \hat{S}\check{G}(\boldsymbol{g})\hat{S}^{-1} = \begin{pmatrix} \check{G}_1(\boldsymbol{g}) & 0 \\ 0 & \check{G}_2(\boldsymbol{g}) \end{pmatrix}, \quad \forall \boldsymbol{g} \in \boldsymbol{G},$$

则易知 $\{\check{G}(\boldsymbol{g})'\}$，$\{\check{G}(\boldsymbol{g})\}$，$\{\check{G}_1(\boldsymbol{g})\}$，$\{\check{G}_2(\boldsymbol{g})\}$ 都是 $\boldsymbol{G}$ 的投影表示，它们具有完全相同的因子组。

§7.4 投影表示的因子组

一个投影表示，一共有 $|\boldsymbol{G}|^2$ 个因子 $\{[i, j]\}$。这 $|\boldsymbol{G}|^2$ 个数必须满足一系列的性质。

定理1 $|G|^2$ 个数 $\{[i, j]\}$ 能作为投影表示的充要条件是满足如下 $|G|^3$ 个等式

$$[i, j][ij, k] = [i, jk][j, k], \text{（任意 } i, j, k\text{）。} \quad (4\text{–}1)$$

证 我们只给出定理必要性的证明。由群乘法的结合性，有

$$\breve{G}(g_i)\{\breve{G}(g_j)\breve{G}(g_k)\} = \breve{G}(g_i)[j, k]\breve{G}(g_jg_k)$$
$$= [j, k][i, jk]\breve{G}(g_ig_jg_k)。 \quad (4\text{–}2)$$

另一方面，上式左边为

$$\breve{G}(g_i)\{\breve{G}(g_j)\breve{G}(g_k)\} = \{\breve{G}(g_i)\breve{G}(g_j)\}\breve{G}(g_k)$$
$$= [i, j]\breve{G}(g_ig_j)\breve{G}(g_k)$$
$$= [i, j][ij, k]\breve{G}(g_ig_jg_k)。 \quad (4\text{–}3)$$

比较(4–2)与(4–3)式，知任何投影表示的因子组必须满足 $|G|^3$ 个方程(4–1)，这就是定理必要性的证明。至于充分性是说若 $|G|^3$ 个数满足(4–1)式，那末一定存在 G 的一个投影表示 $\breve{G}$，用此常数组作为它的因子组，证明可参阅 S. L. ALTMANN 的书 § 6.2。

我们作变换：

$$\breve{G}'(g_i) = \epsilon_i\breve{G}(g_i),\ \forall g_i \in G,\ \epsilon_i \in K。 \quad (4\text{–}4)$$

我们称这样的变换为规范变换，称表示 $\breve{G}'$ 和 $\breve{G}$ 为规范等价的投影表示。可证明(留作习题7.4)，$\breve{G}'$ 的因子组 $[i, j]'$ 和 $\breve{G}$ 的因子组 $[i, j]$ 满足

$$[i, j]' = \epsilon_i\epsilon_j\epsilon_{ij}^{-1}[i, j]。 \quad (4\text{–}5)$$

由一个投影表示出发，通过规范变换，可以得到无穷多的规范等价的投影表示，它们之间只差一个规范常数，它们之间因子组由(4–5)式联系起来，我们称满足(4–5)式的两个因子组为规范等价因子组。

由习题7.5，我们有，G 的投影表示的因子组满足：

$$\begin{cases} [e, g] = [g, e] = [e, e], \\ [g, g^{-1}] = [g^{-1}, g], \end{cases} \quad \forall g \in G。 \quad (4\text{–}6)$$

在一般情况下 $[e, e] \neq 1$，但是总可以通过一个规范变换使 $[e, e]' = 1$。我们称因子组满足 $[e, e] = 1$ 的投影表示为标准形式的投影

表示，在标准形式下，有

$$\breve{G}(e)\breve{G}(e)=[e,\ e]\breve{G}(ee)=\breve{G}(e)$$
$$\Rightarrow \breve{G}(e)=\hat{I}。 \tag{4-7}$$

在标准形式下，单位元素的投影表示是一个单位矩阵。我们称 $[e,\ e]=1$ 的因子组为标准因子组。如果我们进一步取规范变换 $\breve{G}(g_i)'=\epsilon_i\breve{G}(g_i)$，这里

$$\epsilon_i^{|\breve{G}_i|}=(\det\breve{G}(g_i))^{-1},\ \forall g_i\in G。 \tag{4-8}$$

那末由习题 7.6，可以知道这时的因子组满足：

$$\{[i,\ j]'\}^{|\breve{G}|}=1。 \tag{4-9}$$

也就是说所有的因子 $[i,\ j]'$ 都是 1 的根。我们称满足 $[e,\ e]=1$ 和(4-9)式的因子组为标准规一化的因子组。任何一个投影表示，通过规范变换，总可以变成因子组是标准归一化的，简称为标准规一化的投影表示。

由习题 7.7 知，投影表示的规范等价也是一种等价关系，满足等价的三条公理(§ 1.1)。因此对所有投影表示可以按规范等价关系分类，每一类中可以用一个标准归一化的投影表示作代表。一个有限群，可以证明规范等价的类的数目是有限的。

§ 7.5 投影表示的正交性关系

在矢量表示中，我们导得了广义正交定理(§ 3.2)和特征标的正交定理，这两个定理构成了表示论的基础。矢量表示只是投影表示的一个特例。这一节我们将把 § 3.2 中的一些定理推广到投影表示的情况。

在 § 3.2 中，定理 1 说：任何有限群的矢量表示 $\hat{G}$ 都存在一个等价的幺正表示。在投影表示情况，对每一规范等价类，选一归一化的因子组 $|[i,\ j]|=1$，则定理 1 的证明对投影表示也成立。我们可以检查 § 3.2 的定理 1 中证明的每一步对投影表示情况也都成立，仅(3.2-7)式最后第二个等式的括号中式子成为

$$\sum_{g_i\in G}\breve{G}^{i}(g_j)^{+}\breve{G}^{i}(g_k)^{+}\breve{G}^{i}(g_i)\breve{G}^{i}(g_j)$$
$$=\sum_{g_i\in G}(\breve{G}^{i}(g_i)\breve{G}^{i}(g_j))^{+}(\breve{G}^{i}(g_i)\breve{G}^{i}(g_j))$$
$$=\sum_{g_i\in G}\overline{[i,\ j]}\,[i,\ j]\breve{G}^{i}(g_ig_j)^{+}\breve{G}^{i}(g_ig_j)$$
$$=\sum_{g_l\in G}\breve{G}^{i}(g_l)^{+}\breve{G}^{i}(g_l)。$$

结果(3.2-7)式亦成立。

§3.2 中的定理 2—Schur 定理和定理 3, 在投影表示情况也完全适用，因为投影表示的不可约性和等价的定义与矢量表示情况是完全相同的。§3.2 中关于矢量表示的广义正交定理——定理 4 现在改为

定理 4′ 投影表示的广义正交定理 设 $\breve{G}^{(i)}$ 和 $\breve{G}^{(j)}$ 是 G 的两个不可约的投影表示，它们不一定是幺正的及它们的因子组是非标准的。那末

$$\sum_{g\in G}\breve{G}^{(i)}(g^{-1})_{\mu\nu}\breve{G}^{(j)}(g)_{\nu'\mu'}[g,\ g^{-1}]^{-1}=\frac{|G|}{|G^{(i)}|}[e,\ e]\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}\delta_{ij}。\tag{5-1}$$

证 代替(3.2-21)式的 $\hat{M}$, 取

$$\hat{M}=\sum_{g\in G}\breve{G}^{(j)}(g)\hat{X}\breve{G}^{(i)}(g^{-1})[g,\ g^{-1}]^{-1},\tag{5-2}$$

由关系式

$$\breve{G}^{(i)}(g^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n^{-1})=[g^{-1},\ g_n^{-1}]\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g_n^{-1})$$
$$\Rightarrow\breve{G}^{(i)}(g^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n)$$
$$=[g^{-1},\ g_n^{-1}]\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g_n^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n)$$
$$\Rightarrow\breve{G}^{(i)}(g^{-1})[g_n^{-1},\ g_n]\breve{G}^{(i)}(e)$$
$$=[g^{-1},\ g_n^{-1}]\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g_n^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n)$$
$$\Rightarrow\breve{G}^{(i)}(g^{-1})=[g_n^{-1},\ g_n]^{-1}[e,\ e]^{-1}$$
$$\times[g^{-1},\ g_n^{-1}]\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g_n^{-1})\breve{G}^{(i)}(g_n)。\tag{5-3}$$

把(5-3)式代入表达式 $\breve{G}^{(i)}(g_n)\hat{M}$ 得

$$\breve{G}^{(j)}(g_n)\hat{M}=\sum_{g\in G}\breve{G}^{(j)}(g_n)\breve{G}^{(j)}(g)\hat{X}\breve{G}^{(i)}(g^{-1})[g,\ g^{-1}]^{-1}$$
$$=\sum_{g\in G}\breve{G}^{(j)}(g_ng)\hat{X}\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g_n^{-1})$$
$$\times\{[g_n,\ g][g_n^{-1}g_n]^{-1}[e,\ e]^{-1}$$
$$\times[g^{-1},\ g_n^{-1}][g,\ g^{-1}]^{-1}\}\breve{G}^{(i)}(g_n)。\qquad(5\text{-}4)$$

由(4-1)式，可导得

$$[ij,\ kl]^{-1}=[i,\ j][i,\ jkl]^{-1}[j,\ kl]^{-1}$$
$$=[i,\ j][i,\ jkl]^{-1}[j,\ kl]^{-1}[k,\ l]^{-1}[k,\ l]$$
$$=[i,\ j][k,\ l][i,\ jkl]^{-1}[jk,\ l]^{-1}[j,\ k]^{-1}。$$

这相当于(注意(4-6)式)

$$[g_ng,\ g^{-1}g_n^{-1}]^{-1}$$
$$=[g_n,\ g][g^{-1},\ g_n^{-1}][g_n,\ g_n^{-1}]^{-1}[e,\ g_n^{-1}]^{-1}[g,\ g^{-1}]^{-1}$$
$$=[g_n,\ g][g^{-1},\ g_n^{-1}][g_n^{-1},\ g_n]^{-1}[e,\ e]^{-1}[g,\ g^{-1}]^{-1}。$$
$$(5\text{-}5)$$

代入(5-4)式，得

$$\breve{G}^{(j)}(g_n)\hat{M}=\hat{M}\breve{G}^{(i)}(g_n),\ \forall g_n\in G。$$

由于 $\hat{M}$ 中 $\hat{X}$ 是任意的，取仅 $X_{\mu'\mu}=1$，其他所有矩阵元 $X_{kl}=0$。用推广了的§3.2中的对投影表示也适用的定理2和定理3，结果可得

$$\sum_{g\in G}\breve{G}^{(j)}(g)_{\nu'\mu'}\breve{G}^{(i)}(g^{-1})_{\mu\nu}[g,\ g^{-1}]^{-1}$$
$$=M_{\nu'\nu}=C_{\mu'\mu}\delta_{\nu'\nu}\delta_{ij}。\qquad(5\text{-}6)$$

上式中矩阵 $\hat{M}=C_{\mu'\mu}\hat{I}\delta_{ij}$。当 $i\neq j$ 时，即 $\breve{G}^{(i)}$ 和 $\breve{G}^{(j)}$ 是两个不等价的不可约投影表示，这时 $\hat{M}$ 为零矩阵。当 $i=j$ 时，$\hat{M}$ 是一个纯量阵，常数 $C_{\mu'\mu}$ 是与 $\hat{X}$ 的选法有关，这里取 $X_{\mu'\mu}=1$，其余为零。常数 $C_{\mu'\mu}$ 可以由下式确定。

$$C_{\mu'\mu}|\breve{G}^{(i)}|=\mathrm{Tr}\,\hat{M}=\sum_l M_{ll}$$
$$=\sum_{g\in G}\sum_l\breve{G}^{(i)}(g)_{l\mu'}\breve{G}^{(i)}(g^{-1})_{\mu l}[g,\ g^{-1}]^{-1}$$
$$=\sum_{g\in G}\breve{G}^{(i)}(g^{-1}g)_{\mu\mu'}[g^{-1},\ g][g,\ g^{-1}]^{-1}$$

$$\Rightarrow \sum_{g\in G}\breve{G}^{(i)}(e)_{\mu\mu'}=\sum_{g\in G}[e,\ e]\hat{I}_{\mu\mu'}$$
$$=|G|[e,\ e]\delta_{\mu\mu'}$$
$$\Rightarrow O_{\mu'\mu}=\frac{|G|}{|\breve{G}^{(i)}|}[e,\ e]\delta_{\mu\mu'}。 \tag{5-7}$$

把(5-7)代入(5-6)式，即得证定理 4′ 的(5-1)式。

若 $\breve{G}$ 是幺正的不可约表示，则由

$$\breve{G}(g^{-1})\breve{G}(g)=[g^{-1},\ g]\breve{G}(e)=[g^{-1},\ g][e,\ e]\hat{I}$$
$$\Rightarrow \breve{G}(g^{-1})[g^{-1},\ g]^{-1}[e,\ e]^{-1}=\breve{G}(g)^{-1}=\breve{G}(g)^{+}。$$

这时广义正交定理(5-1)式变为

$$\sum_{g\in G}\overline{\breve{G}^{(i)}(g)}_{\nu\mu}\breve{G}^{(j)}(g)_{\nu'\mu'}=\frac{|G|}{|\breve{G}^{(i)}|}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}\delta_{ij}。 \tag{5-8}$$

(5-8)式与矢量表示的情况完全相同。因此我们用同样的方法，可得维数公式。即得所有不等价不可约投影表示的维数平方和等于群的阶 $|G|$：

$$\sum_{i}|\breve{G}^{(i)}|^2=|G|。 \tag{5-9}$$

投影表示的特征标也是定义为：

$$\chi(g)=\mathrm{Tr}\breve{G}(g)。 \tag{5-10}$$

在矢量表示中，属于同一类的元素的表示矩阵的特征标是完全相同的，但是在投影表示情况下，属于相同类的元素的特征标却是不相同的。这一点可用下面的计算来说明。设 $g_j=gg_ig^{-1}(g\in G)$，则

$$\begin{aligned}\chi(g_i)&=\mathrm{Tr}\breve{G}(gg_ig^{-1})=\mathrm{Tr}\{[g,\ g_ig^{-1}]^{-1}\breve{G}(g)\breve{G}(g_ig^{-1})\}\\&=[g,\ g_ig^{-1}]^{-1}[g_i,\ g]^{-1}\mathrm{Tr}[\breve{G}(g)\breve{G}(g_i)\breve{G}(g^{-1})]\\&=[g,\ g_ig^{-1}]^{-1}[g_i,\ g^{-1}]^{-1}\mathrm{Tr}[[g^{-1},\ g]\breve{G}(e)\breve{G}(g_i)]\\&=[g,\ g_ig^{-1}]^{-1}[g_i,\ g^{-1}]^{-1}[g^{-1},\ g][e,\ e]\mathrm{Tr}[\breve{G}(g_i)]\\&\neq\mathrm{Tr}\breve{G}(g_i)。\end{aligned} \tag{5-11}$$

我们由(5-8)式可以得到特征标的正交性关系：

$$\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(i)}(g)}\chi^{(j)}(g)=|G|\delta_{ij}。 \tag{5-12}$$

(5-12)式形式上与矢量表示的特征标正交性公式相同。但由于对

投影表示情况，相同类的元素的特征标不同，所以由(5–12)式并不能导致不等价不可约投影表示的数目等于类数的结论。因此(5–9)式中对(i)求和的数目就不再正好限于群的类数。

§7.6 覆盖群及不可约投影表示的构造方法

现在的问题是给定了因子组，如何寻找群 G 的不可约投影表示。为此让我们引进群 G 的覆盖群的概念。我们定义：如果存在群 G'，它的不可约矢量表示 $\hat{G}'$ 是群 G 的不可约投影表示 $\check{G}$，那末我们称群 G' 是群 G 的*覆盖群*。于是，如何由群 G 来构造它的覆盖群 G' 的问题就成为如何求 G 的投影表示的中心问题了。因为一经覆盖群 G' 构成了，那末留下的问题是找 G' 的矢量表示问题了，这是第三章原则上已解决了的问题。下面我们来介绍如何由 G 构造覆盖群的几个定理。

定理 1 设 G' 是群 G 按子群 N' 的中心扩张（关于中心扩张的定义见§2.6），并且在 f：$G'\to G$ 的同态 f 上加上一个辅助条件：每一个元素 $g\in G$，都唯一地选定一个原像 $g'\in G'$，那末 G' 可以作为 G 的覆盖群。

证 由于 f 是同态，按扩张的定义，$f(N')=e\in G$。又由于 G' 是按 N' 子群的群 G 的中心扩张，所以 N' 是 G' 的中心 $Z(G')$ 的子群，$N'\subset Z(G')$。再由 f 的同态性有

$$f(g'_in')=f(g'_i)f(n')=f(g'_i)e=f(g'_i)=g_i,\ \forall n'\in N'。\tag{6–1}$$

这就是说 g_i 的原像是整整一个旁集 g'_iN'。由辅助条件，我们在旁集 g'_iN' 中选定某一个元素（譬如说选定 $g'_i\in g'_iN'$）与 g_i 唯一对应。至于元素 $g_ig_j(=g_k)$ 的原像也是整整一个旁集，我们按辅助条件，使 $g_ig_j=g_k$ 对应于

$$g'_ig'_j=h'_{i,j}g'_k(\in g_kN')\tag{6–2}$$

$$\Rightarrow g'_ig'_j=h'_{i,j}(g_ig_j)'\tag{6–3}$$

这里 $h'_{i,j}\in N'$。再由 $(g_ig_j)g_k(=g_i)$ 对应于

$$(g_ig_j)'g'_k=h'_{ij,k}g'_i,\ h'_{ij,k}\in N'$$
$$\Rightarrow(h'_{i,j})^{-1}g'_ig'_jg'_k=h'_{ij,k}g'_i$$
$$\Rightarrow g'_ig'_jg'_k=h'_{i,j}h'_{ij,k}g'_i。\tag{6-4}$$

另一方面由群的乘法的结合性，有 $g_i(g_jg_k)=g_l$，并对应于

$$g'_i(g_jg_k)'=h'_{i,jk}g'_l,\ h'_{i,jk}\in N'。$$
$$\Rightarrow g'_ih'^{-1}_{j,k}g'_jg'_k=h'_{i,jk}g'_l,\ h'^{-1}_{j,k}\in N'。$$

由于 $h'^{-1}_{j,k}\in N'\subset Z(G')$，所以它与 G' 中任何元素对易，结果有

$$g'_ig'_jg'_k=h'_{j,k}h'_{i,jk}g'_l。\tag{6-5}$$

由(6-4)和(6-5)式及乘法的结合性，结果有

$$h'_{i,j}h'_{ij,k}=h'_{i,jk}h'_{j,k}。\tag{6-6}$$

现在设群 G' 有一矢量表示 $\hat{G}'$，则

$$\hat{G}'(g'_ig'_j)=\hat{G}'(g'_i)\hat{G}'(g'_j)。\tag{6-7}$$

由于每一元素 $g'_i\in G'$ 都可选定唯一的对应 $g_i\in G$，并按辅助条件(6-2)选定。进一步定义

$$\breve{G}(g_i)=\hat{G}'(g'_i),\tag{6-8}$$

则有

$$\breve{G}(g_i)\breve{G}(g_j)=\hat{G}'(g'_i)\hat{G}'(g'_j)=\hat{G}'(g'_ig'_j)$$
$$=\hat{G}'(h'_{i,j}g'_k)=\hat{G}'(h'_{i,j})\hat{G}'(g'_k)。\tag{6-9}$$

因为 $h'_{i,j}$ 与 $\forall g'\in G'$ 对易，所以

$$\hat{G}'(h'_{i,j})\hat{G}'(g')=\hat{G}'(g')\hat{G}'(h'_{i,j}),\ \forall h'_{i,j}\in N'。$$

由 Schur 定理，得

$$\hat{G}'(h'_{i,j})=\text{常数}\ \hat{I}=_D[i,\ j]\hat{I}\tag{6-10}$$

式中我们记常数为 $[i,\ j]$，它与 $h'_{i,j}$ 有关。代(6-10)式到(6-9)式得：

$$\breve{G}(g_i)\breve{G}(g_j)=[i,\ j]\breve{G}(g_k)。\tag{6-11}$$

又由等式(6-6)式得

$$\hat{G}'(h'_{i,j})\hat{G}(h'_{ij,k})=\hat{G}(h'_{i,jk})\hat{G}(h'_{j,k})$$
$$\Rightarrow[i,\ j][ij,\ k]=[i,\ jk][j,\ k]。\tag{6-12}$$

由(6-11)和(6-12)知，$\breve{G}$ 是群 G 的投影表示，再由定义(6-8)式，若 $\hat{G}'$ 是 G' 的不可约表示，则 $\breve{G}$ 也一定是不可约的，所以 G' 是群

G 的覆盖群。

此定理也告诉了我们如何构造覆盖群 G'。实际上覆盖群 G' 就是服从辅助条件的 G 按 $N'(\subset Z(G'))$ 的中心扩张。

今选投影表示的因子组是归一化的，所以 $[i, j]$ 可写成

$$[i, j]=\exp(2\pi i n^{-1}z_{i,j})。\tag{6-13}$$

这里 n 和 z_{ij} 都是正整数。由(4-9)式知 n 是此投影表示的维数。由(6-13)式可知，每一个 $[i, j]$，可找到一个正整数 $z_{i,j}$ 与它对应(正确到 n 的整数倍)，我们记这种对应为

$$[i, j]\leftrightarrow z_{i,j},\ \mathrm{mod}\,n。\tag{6-14}$$

$\mathrm{mod}\,n$ 表示 $z_{i,j}+pn(p=0, 1, 2, \cdots)$ 都等同地对应 $[i, j]$。由因子组必须满足的充要条件(4-1)式和定理(4-6)式，我们有

$$z_{i,j}+z_{ij,k}=z_{i,jk}+z_{j,k},\ \mathrm{mod}\,n;\tag{6-15}$$

$$z_{e,e}=z_{e,g}=z_{g,e}=n,\ \mathrm{mod}\,n。\tag{6-16}$$

现在我们取一组正整数 $Z_n=\{0, 1, 2, \cdots(n-1)\}$。这 n 个数组成一个 $\mathrm{mod}\,n$ 的 n 阶循环加法群，作 G 和 Z_n 的直积集合：

$$G'=G\times Z_n=\{(g, Z_i): g\in G,\ Z_i\in Z_n\}。\tag{6-17}$$

G' 中的元素数为 $|G'|=|G||Z_n|$。进一步我们对 G' 中的元素定义乘法规则：

$$(g_i, z_l)(g_j, z_m)=(g_ig_j, z_l+z_m+z_{i,j})。\tag{6-18}$$

这里 $z_{i,j}$ 由(6-13)式决定，而 Z 的加法是限于 $\mathrm{mod}\,n$。由(6-18)式定义的乘法，使 G' 集合也形成一个群。这一点可以容易地用群的定义去检验它。G' 有一个子群

$$\tilde{Z}_n=\{(e, z_l): z_l\in Z_n\},\tag{6-19}$$

$\tilde{Z}_n$ 中的每一个元素与 G' 中的所有元素对易，所以

$$\tilde{Z}_n\subset Z(G')。\tag{6-20}$$

由此可见 G' 是 G 按 $\tilde{Z}_n$ 的中心扩张，$\tilde{Z}_n$ 正好就是 G' 到 G 的同态的核，整个集合 $\tilde{Z}_n$ 对应于 G 中的 e。

现在我们把 G' 中的 $g'=(g, 0)$ 与 G 中的 g 之间建立唯一对应：

$$g'=(g, 0)\leftrightarrow g,\ \forall g\in G。\tag{6-21}$$

那末我们有如下对应：

$$g_ig_j=g_k\rightarrow(g_i,\ \mathbf{0})(g_j,\ \mathbf{0})=(g_ig_j,\ z_{i,j})$$
$$=(e,\ z_{i,j})(g_ig_j,\ \mathbf{0}),\qquad(6\text{–}22)$$

因为由(6–16)式知 $z_{e,ij}=0$。按照定理 1，在规定了(6–21)式的辅助条件后，G' 是 G 的覆盖群。

现在设 $\hat{G}'$ 是 G' 的矢量表示，定义

$$\breve{G}(g)=\hat{G}'(g')=\hat{G}'((g,\ \mathbf{0}))。\qquad(6\text{–}23)$$

则由定理 1 知 $\{\breve{G}(g)\}$ 是群 G 的投影表示，其因子组由(6–10)决定。在现在情况，$h'_{i,j}=(e,\ z_{i,j})$，它是 n 阶循环群 z_n 的元素，因此

$$\hat{G}'(h'_{i,j})=\hat{G}'((e,\ z_{i,j}))=\exp(2\pi ipz_{i,j}/n)\hat{I}$$
$$(p=1,\ 2,\ \cdots n)。\qquad(6\text{–}24)$$

不同的 p，对应不同的不可约表示，在所有这些不可约表示中，仅当 $p=1$ 时，才可由上式得到正确的因子组(6–13)式：

$$[i,\ j]=\exp(2\pi in^{-1}z_{i,j})。\qquad(6\text{–}13)$$

因此在 G' 的所有不可约的矢量表示中，满足那些 $p=1$ 的不可约表示，才是 G 的因子组为(6–13)的投影表示。

由此可见，求 G 的因子组为 $[i,\ j]$ 的不可约投影表示问题，归结为求 G 的中心扩张 G' 的 $p=1$ 的不可约矢量表示问题。因为由于

$$(g_i,\ \mathbf{0})(e,\ z_l)=(g_i,\ z_l+z_{e,l})=(g_i,\ z_l)$$
$$\Rightarrow\hat{G}'((g_i,\ z_l))=\hat{G}'[(g_i,\ \mathbf{0})(e,\ z_l)]$$
$$=\hat{G}'((g_i,\ \mathbf{0}))\hat{G}'((e,\ z_l))$$
$$=\breve{G}(g_i)\hat{G}'((e,\ z_l))。\qquad(6\text{–}25)$$

由于 $\hat{G}'((e,\ z_l))$ 是常数矩阵，因此立即可知，若 $\hat{G}'$ 是不可约的，那末 $\breve{G}$ 也是不可约的；若 $\hat{G}'$ 是可约的，$\breve{G}$ 也一定可约。反之亦然。并且由一切可能的 $p=1$ 的不可约矢量表示 $\hat{G}'$ 构成了 G 的具有一定因子组的所有不可约的投影表示。因为若存在一个不可约的投影表示 $\breve{G}$ 不包括在内，那末可以把它代入(6–25)式，构造一个不可约矢量表示 $\hat{G}$，它已经包含在原先的所有 G 的不可约表

示中了，反过来构造的 $\check{G}$ 也就不可能是新的不可约投影表示了。至此我们完成了如何寻找给定因子组的所有不可约投影表示的课题。下面我们来举例加以说明。

例　求 C_{2v} 的投影表示，其因子组如表7-1。

表7-1　因子组

g_i \ g_j	e	c_2	σ_x	σ_y
e	1	1	1	1
σ_2	1	1	−1	−1
σ_x	1	1	1	1
σ_y	1	1	−1	−1

解　由表7-1所列出的那一组数，可以检验证明它满足作为投影表示因子组的充要条件(4-1)。现在的因子组已经是归一化的了。我们发现所有 $[i, j]^2=1$，所以这个投影表示的维数为2。即 $n=2$。因此我们取 mod 2 的加法群 $z_2=\{0, 1\}$。由(6-13)式，得

$$\begin{cases}[i, j]=\exp(\pi i z_{i,j}); \\ [i, j]=1\leftrightarrow z_{i,j}=0,\ [i, j]=-1\leftrightarrow z_{i,j}=1。\end{cases}$$

这样由因子组 $[i, j]$ 的表7-1，可以建立 $z_{i,j}$ 的表(表7-2)。由 C_{2v} 和 Z_2 的直积群，可以构成 G 的一个覆盖群 G'，其乘法按(6-18)定义。因此覆盖群 G' 是由8个元素组成，即

表7-2　$z_{i,j}$ 系数表

i \ j	e	c_2	σ_x	σ_y
e	0	0	0	0
c_2	0	0	1	1
σ_x	0	0	0	0
σ_y	0	0	1	1

$G'=\{(e,0)(e,1)(c_2,0)(c_2,1)(\sigma_x,0)(\sigma_x,1)(\sigma_y,0)(\sigma_y,1)\}$。它们的乘法规则由(6-18)式定义。因此可以建立 G' 的乘法表如表7-3。可以发现，这个乘法表正好同构于 D_4 点群，相应 D_4 点群的对称操作列在表7-3中的第二行。

表7-3 C_{2v} 的覆盖群 G' 的乘法表

g_i \ g_j	$(e,0)$	$(e,1)$	$(c_2,0)$	$(c_2,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,1)$
D_4	e	c_4^2	c_2'	c_2''	c_2'''	c_2^{iv}	c_4^1	c_4^3
$(e,0)$	$(e,0)$	$(e,1)$	$(c_2,0)$	$(c_2,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,1)$
$(e,1)$	$(e,1)$	$(e,0)$	$(c_2,1)$	$(c_2,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_y,0)$
$(c_2,0)$	$(c_2,0)$	$(c_2,1)$	$(e,0)$	$(e,1)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_x,0)$
$(c_2,1)$	$(c_2,1)$	$(c_2,0)$	$(e,1)$	$(e,0)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,1)$
$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,1)$	$(e,0)$	$(e,1)$	$(c_2,0)$	$(c_2,1)$
$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(e,1)$	$(e,0)$	$(c_2,1)$	$(c_2,0)$
$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(c_2,1)$	$(c_2,0)$	$(e,1)$	$(e,0)$
$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_y,1)$	$(\sigma_y,0)$	$(\sigma_x,1)$	$(\sigma_x,0)$	$(c_2,0)$	$(c_2,1)$	$(e,0)$	$(e,1)$

由于 G' 同构于 D_4，所以它有5个不可约的矢量表示，其中4个是一维表示，一个是二维表示。在这5个不可约表示中，有的是满足因子组表1的($p=1$)，有的是不满足因子组表1的($p=0$)。现在我们来考察它的特征标表7-4。其中4个一维表示中，元素$(e,0)$，$(e,1)$的表示矩阵都是1。即

$$\hat{G}'^{(1)}((e,z))=\hat{G}'^{(2)}((e,z))=\hat{G}'^{(3)}((e,z))=\hat{G}'^{(4)}((e,z))=1,\ \{z=0,1\}。$$

表7-4 覆盖群 G' 的矢量表示的特征标表

G'	$(e,0)$	$(e,1)$	$(c_2,0)$ $(c_2,1)$	$(\sigma_x,0)$ $(\sigma_x,1)$	$(\sigma_y,0)$ $(\sigma_y,1)$
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	−1	−1
3	1	1	−1	1	−1
4	1	1	−1	−1	1
5	2	−2	0	0	0

表 7-5　Z_2 群的特征标表

z_2	0	1
$p=0$	1	1
$p=1$	1	−1

对照(6 24)式，可知这些矢量表示对应的 p 均为 0。所以它们并不对应 G 的投影表示。而第 5 个二维不可约表示，由

$$\mathrm{Tr}\,\hat{G}'^{(5)}((e,\mathbf{0}))=2=2e^{i\pi\cdot1\cdot0}\Rightarrow p=1,$$

$$\mathrm{Tr}\,\hat{G}'^{(5)}((e,\mathbf{1}))=-2=2e^{i\pi\cdot1\cdot1}\Rightarrow p=1。$$

可知这个不可约表示可给出 G 的投影表示，因子组是表 1。因此 G 的这种因子组的不可约投影表示只有一个二维表示，没有一维表示。这一点与矢量表示很不相同。在矢量表示中一定存在一个一维的恒等表示作为它的一个不可约表示。

为什么 G 只有一个二维的不可约投影表示，也可以从维数等式 $\sum_i|\breve{G}^{(i)}|^2=|G|$ 来说明。对 C_{2v}，$|G|=4$，因此满足此维数等式的有二个解：一是 $1^2+1^2+1^2+1^2=4$，即 4 个一维不可约表示，这正是 C_{2v} 的四个矢量表示。另一组解是 $2^2=4$，也就是一个二维不可约表示，只有它才对应一种可能的投影表示(而不是矢量表示)。

关于投影表示的理论以及如何建造投影表示的方法，在空间群表示的理论中有着重要的应用，这一章可以作为空间群表示论的一个理论基础。

习　题　七

7.1　D_{2d} 中 C_2，D_2 等都是子群，试求由 C_2 和 D_2 的不可约表示到 D_{2d} 群的诱导表示，并判别它们是否可约，若可约则约化之。

7.2　设 H 是 G 的子群，证明由 H 的不可约表示 $\hat{H}^{(i)}$，当 $\hat{H}^{(i)}$ 不是恒等表示时，诱导表示 $\hat{H}^{(i)}\uparrow G$ 一定不包含 G 的恒等表示。

7.3　证明 $\hat{H}\uparrow G$ 的矩阵 $\hat{G}(g)=\hat{H}\uparrow G(g)$ 是同态的：

$$\hat{G}(g_1g_2)=\hat{G}(g_1)\hat{G}(g_2)。$$

7.4　证明投影表示 $\breve{G}$ 经过规范变换 $\breve{G}'(g_i)=\epsilon_i\breve{G}(g_i)$，$\forall g_i\in G$ 以后，

因子组满足等式

$$[i,\ j]'=\epsilon_i\epsilon_j\epsilon_{ij}^{-1}[i,\ j]。$$

7.5 证明循环群的任何投影表示均可规范等价于一个矢量表示。

7.6 证明经(4-8)形式的规范变换后，可使因子组变成

$$\{[i,\ j]'\}^{|\vec{a}|}=1。$$

7.7 证明投影表示的规范等价也是一种等价关系。

第 八 章

空间群的表示

§8.1 平移群的表示

因为每一空间群，都包含一个不变的平移子群。所以我们先给出平移群的不可约表示。当我们按第六章中所说的14种型式之一选定了基矢后，则平移子群的元素为 $\{e|\boldsymbol{R}_n\}$，式中

$$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3,$$

$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ 是基矢。由于平移群是一个阿贝尔群，故

$$\{e|\boldsymbol{R}_n\} = \{e|\boldsymbol{a}_1\}^{n_1}\{e|\boldsymbol{a}_2\}^{n_2}\{e|\boldsymbol{a}_3\}^{n_3}。 \tag{1-1}$$

式中 n_1, n_2, n_3 是整数。

由于晶体内部的物理性质，当晶体很大的时候，与界面的具体情况几乎没有什么关系，因此当我们讨论大块晶体的物理性质的时候，可以任意地选择一种边界条件。我们常选循环性的边界条件，使无限的平移群变成有限的阿贝尔循环群。我们有

$$\begin{cases} \{e|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1} = \{e|o\}, \\ \{e|\boldsymbol{a}_2\}^{N_2} = \{e|o\}, \\ \{e|\boldsymbol{a}_3\}^{N_3} = \{e|o\}。 \end{cases} \tag{1-2}$$

N_1, N_2, N_3 为 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ 方向的晶格数目。

由(1-1)式看到，$\{e|\boldsymbol{R}\}$ 所属的平移群 $\boldsymbol{T}$ 可以看作是三个方向的平移子群：$\boldsymbol{T}_1$(它是由 $\{e|\boldsymbol{a}_1\}, \{e|\boldsymbol{a}_1\}^2, \cdots\{e|\boldsymbol{a}_1\}^{N_1-1}$ 组成)，$\boldsymbol{T}_2$ (它由 $\{e|\boldsymbol{a}_2\}$, $\{e|\boldsymbol{a}_2\}^2$, $\{e|\boldsymbol{a}_2\}^3$, $\cdots\{e|\boldsymbol{a}_2\}^{N_2-1}$ 组成) 及 $\boldsymbol{T}_3$ (它由 $\{e|\boldsymbol{a}_3\}$, $\{e|\boldsymbol{a}_3\}^2$, $\cdots\{e|\boldsymbol{a}_3\}^{N_3-1}$ 组成)的直积群：

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T}_1 \times \boldsymbol{T}_2 \times \boldsymbol{T}_3。 \tag{1-3}$$

所以 $\boldsymbol{T}$ 的不可约表示就由 $\boldsymbol{T}_1$、$\boldsymbol{T}_2$ 和 $\boldsymbol{T}_3$ 的各种不可约表示的直

积组成。

因为 $\boldsymbol{T}_1$ 子群是 N_1 阶循环群，所以它有 N_1 个不等价的一维表示。若设 $\hat{\boldsymbol{T}}_{p_i}$ 是群 $\boldsymbol{T}_i(i=1, 2, 3)$ 的第 p_i 个不可约表示，因为它是一维的，所以是一个数，记

$$\hat{\boldsymbol{T}}_{p_i}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\})=\lambda_{p_i} \quad (i=1, 2, 3)。 \tag{1-4}$$

由于 $\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\}^{N_i}=\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{o}\}$，结果我们有

$$1=\hat{\boldsymbol{T}}_{p_i}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{o}\})=\hat{T}_{p_i}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\}^{N_i})=[\hat{\boldsymbol{T}}_{p_i}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{a}_i\})]^{N_i}=\lambda_{p_i}^{N_i}。 \tag{1-5}$$

(1-5)式表明 λ_{p_i} 是 1 的 N_i 次根$(i=1, 2, 3)$。共有 N_i 个根。记

$$\begin{cases}\lambda_{p_i}=\exp\left[-i\dfrac{2\pi p_i}{N_i}\right], \\ p_i=0, 1, 2, \cdots N_i-1,\end{cases} \tag{1-6}$$

及

$$k_i=\frac{p_i}{N_i}, \quad p_i=0, 1, 2, \cdots N_i-1, \ i=1, 2, 3。 \tag{1-7}$$

结果

$$\lambda_{p_i}=\exp[-i2\pi k_i], \quad \left\{k_i=0, \frac{1}{N_i}, \frac{2}{N_i}, \cdots \frac{N_i-1}{N_i}, \ i=1, 2, 3\right\}。 \tag{1-8}$$

我们定义倒格矢 $\boldsymbol{b}_i$，使

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij} \quad (i, j=1, 2, 3)。 \tag{1-9}$$

这里的点乘就是二个向量之间的通常的几何上的内积。满足(1-9)式之 $\boldsymbol{b}_i$ 可写成

$$\begin{cases}\boldsymbol{b}_1=\dfrac{2\pi\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}, \\ \boldsymbol{b}_2=\dfrac{2\pi\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}, \\ \boldsymbol{b}_3=\dfrac{2\pi\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}。\end{cases} \tag{1-10}$$

定义

$$\boldsymbol{k}=k_1\boldsymbol{b}_1+k_2\boldsymbol{b}_2+k_3\boldsymbol{b}_3。 \tag{1-11}$$

这里 k_1, k_2, k_3 由(1-7)式定义。这样我们可得到平移群 $\boldsymbol{T}$ 的不可约表示为

$$\hat{T}_k(\{e|R_n\})=\exp(-ik\cdot R_n)。 \tag{1-12}$$

取不同的 k 值，即代表不同的不可约表示，总共有 $N=N_1N_2N_3$ 个不等价的不可约表示。每一个 k 的值在倒格矢 b_1, b_2, b_3 组成的空间中占有一个点。当 N_i 很大时，这些点变得很密，当 $N_i\to\infty$ 的极限情况下，k_i 的值就连续地取在 $0\leqslant k_i<1(i=1, 2, 3)$ 区间内。由这个区间定义了一个平行六面体，在此平行六面体内和表面上（除了 $k_1=k_2=k_3=1$ 的面上）的每一点，代表了 T 的一个不可约表示。我们称由 b_1、b_2 和 b_3 组成的空间叫 k 空间。显然，在上述基本平行六面体外面的每一点 k 可写成

$$k'=k+K_q, \tag{1-13}$$

这里

$$K_q=q_1b_1+q_2b_2+q_3b_3。 \tag{1-14}$$

而 q_1、q_2 和 q_3 都是整数。K_q 称为倒格矢。(1-13)式中的 k 不是落在基本平行六面体内部，就是落在 $k_1=0$, $k_2=0$ 和 $k_3=0$ 的这些面上。由 k' 给出的表示与 k 给出的表示完全相同，因为 $K_q\cdot R_n=2\pi\times$ 整数。不同的 q 对应不同的 K_q，由 K_q 的全体定义了一个倒格子空间，而 K_q 可以看作 k 空间中由那些格子所表征的平移向量。由于 $\{b_i\}$ 唯一地由 $\{a_i\}$ 确定，所以 14 种型式的晶格相应地对应 14 种型式的倒格子。

由上述的 $\{b_i\}$ 组成的基本平行六面体可以称为 k 空间中的*原胞*。但为了使 k 空间的原胞更加反映 k 空间的对称情况，通常选一个对称化的原胞。这种对称化的原胞的取法是：在由 K_q 组成的倒格点全体中，任取一点作 k 空间的坐标原点，从原点与最近邻和次近邻的倒格点作连线，对这些连线作垂直平分面，由这些垂直平分面切出来的最小的封闭多面体就是 k 空间中的对称化的原胞。通常叫作布里渊区。布里渊区内部的一点，代表一个 k 值，对应平移群的一个不可约表示。不同的内点，对应不等价的不可约表示，因为它们之差不会相差一个倒格矢。在布里渊区的界面上，不是所有点对应平移群 T 的不等价不可约表示的。表面上有些点之间可以相差一个倒格矢。若有二个 k 和 k' 只相差一个倒

格矢，我们称它们为等价波矢。对于等价波矢，对应的是相同的不可约表示。

在由$\{\boldsymbol{R}_n\}$组成的平移群中，$\boldsymbol{R}_n$可以看作一个格矢。我们知道，若空间群$\boldsymbol{G}$中存在元素$\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}$，那末由于

$$\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{R}_n\}=\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_n\}\{\boldsymbol{\alpha}^{-1}|\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G} \qquad (1\text{-}15)$$

可知$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{R}_n$亦是一个格矢。所以格矢$\{\boldsymbol{R}_n\}$对于$\boldsymbol{G}$的点群$\boldsymbol{K}$是不变的，即$\{\boldsymbol{R}_n\}$具有$\forall\alpha\in\boldsymbol{K}$的对称性。因此空间群中属于同一类(即具有相同的点群$\boldsymbol{K}$，共32个)的格子都具有相同的点群对称性。下面我们将看到，这种点对称性也反映在$\boldsymbol{k}$空间中的倒格子的对称性上。由于对$\forall\boldsymbol{R}_n\in\boldsymbol{G}$及$\forall\boldsymbol{\alpha}\in\boldsymbol{K}$，有$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{R}_n\in\boldsymbol{G}$，知

$$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{R}_n\cdot\boldsymbol{K}_q=2n\pi \quad (n\text{整数})。$$

又$\boldsymbol{K}$是一群由$\boldsymbol{\alpha}\in\boldsymbol{K}\Rightarrow\boldsymbol{\alpha}^{-1}\in\boldsymbol{K}$，所以$\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{R}_n\in\boldsymbol{G}$，因此亦有

$$2n\pi=\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{R}_n\cdot\boldsymbol{K}_q=\boldsymbol{R}_n\cdot\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{K}_q,\ \forall\boldsymbol{R}_n\in\boldsymbol{G}。 \qquad (1\text{-}16)$$

(1-16)式最后一等式的得到是用到$\boldsymbol{\alpha}^{-1}=\boldsymbol{\alpha}^T$这个正交矩阵的条件。(1-16)式表明$\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{K}_q$亦一定是一个倒格矢。所以由$\{\boldsymbol{K}_q\}$倒格矢全体组成的倒格子空间，也具有$\boldsymbol{K}$点群对称性。所以$\{\boldsymbol{K}_q\}$点阵和$\{\boldsymbol{R}_n\}$点阵具有相同的点群对称性。由此可见，布里渊区的对称性与晶格元胞(选对称化的Seitz原胞)的对称性应属于同一类(即具有相同的$\boldsymbol{K}$点群)。当然，在一般情况下，虽然$\boldsymbol{K}$相同，但格子的型式并不一定完全相同。例如在固体物理中，大家已经熟悉面心立方的倒格子是体心立方，而体心立方的倒格子是面心立方，虽然它们的$\boldsymbol{K}$都是$\boldsymbol{O}_h$，即属同一$\boldsymbol{O}_h$类。

最后，我们讨论一下负载不可约表示$\hat{\boldsymbol{T}}_k$的基问题。显然负载$\hat{\boldsymbol{T}}_k$的基只有一个，因为它是一维的。我们象§3.7一样，引进$\boldsymbol{G}$的同构操作群$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$，它作用在一个位置函数$\psi(\boldsymbol{r})$上有如

$$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_g\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{g}^{-1}\boldsymbol{r}),\ \forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}。$$

那末对于平移群元素，有$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_T$，它是$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$的不变子群。设$\psi_k(\boldsymbol{r})$是负载平移操作群$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_T$的不可约表示$\hat{\boldsymbol{T}}_k$的一个基，则

$$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{\{e|\boldsymbol{R}_n\}}\psi_k(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_k(\boldsymbol{r})。 \qquad (1\text{-}17)$$

满足(1-17)式的$\psi_k(\boldsymbol{r})$的形式就是大家熟知的Bloch函数：

$$\begin{cases} \psi_k(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_k(\boldsymbol{r}); \\ u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) = u_k(\boldsymbol{r}),\ \forall \boldsymbol{R}_n \in \boldsymbol{T}_0 \end{cases} \tag{1-18}$$

记由基 ψ_k 张成的空间为 $\boldsymbol{\Sigma}^{(k)}$，则它相对于 $\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_T$ 是不变的：

$$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_T: \boldsymbol{\Sigma}^{(k)} \to \boldsymbol{\Sigma}^{(k)}。 \tag{1-19}$$

§8.2 空间群的布里渊区域

由于空间群中平移子群的每一个不可约表示对应 $\boldsymbol{k}$ 空间中的一些点，而所有的不等价不可约表示可以用第一布里渊区中的那些波矢 $\boldsymbol{k}$ 来标志。因此第一布里渊区的形式在空间群的不可约表示理论中占有相当重要的地位。由上节知道，第一布里渊区可以由倒格子空间中包含原点的那些多面体所构成。而倒格子也象正格子空间一样，具有 14 种型式。每种形式，对应一种布里渊区。下面图 8.1～图 8.14 中我们列出这些晶体结构的第一布里渊区域的图形。

这些布里渊区都是一些多面体，这些多面体的面都是通过由

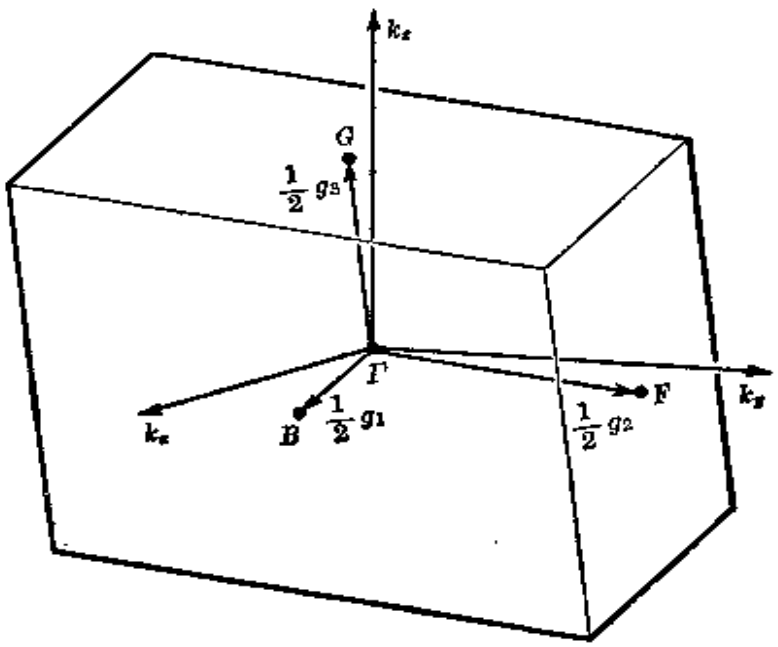


图 8.1 Γ_1 的布里渊区：$\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$；$B=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$；

$F=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ $G=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$

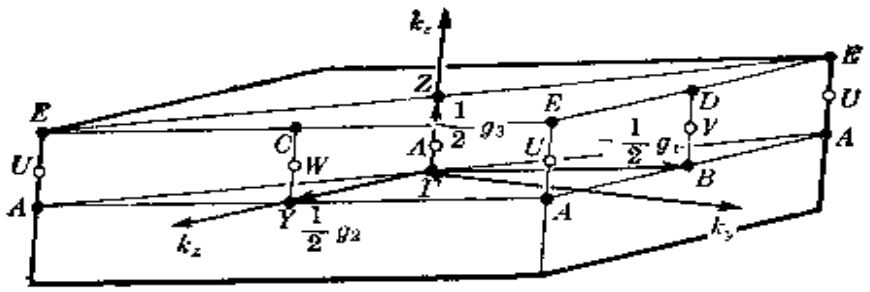


图 8.2 Γ_m 的布里渊区：$\Gamma=(0,0,0)$；$B=\left(\frac{1}{2},0,0\right)$；

$Y=\left(0,\frac{1}{2},0\right)$；$Z=\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$；$C=\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；$D=\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$；

$A=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$，$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ 或 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$；

$E=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 或 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

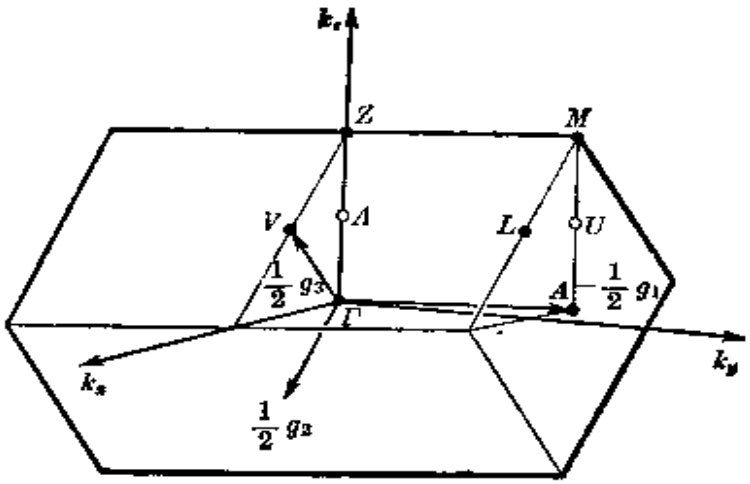


图 8.3 Γ_m^b 的布里渊区：$\Gamma=(0,0,0)$；$A=\left(\frac{1}{2},0,0\right)$；$Z=\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；

$M=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；$L=\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$；$V=\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$

倒格子空间原点到最近邻或次近邻倒格点连线的中点的截面。例如，图 8.1 是三斜系 Γ_t 的晶格的布里渊区，三斜系晶格的 Seitz 原胞是斜方六面体，它的倒格子结构也是三斜的，所以布里渊区也是一个斜方六面体。图 8.1 中的 B, F, G 是三个面的面心。倒格子空间的原点是 Γ 点，由 Γ 点到三个最近邻倒格矢中点 B、F、G 是三个倒格矢的一半，记为 $\frac{1}{2}\boldsymbol{g}_1$, $\frac{1}{2}\boldsymbol{g}_2$, $\frac{1}{2}\boldsymbol{g}_3$。再以面心立方晶格的布里渊区图 8.13 为例。$\Gamma_c^f$ 的倒格子点阵是体心立方，所

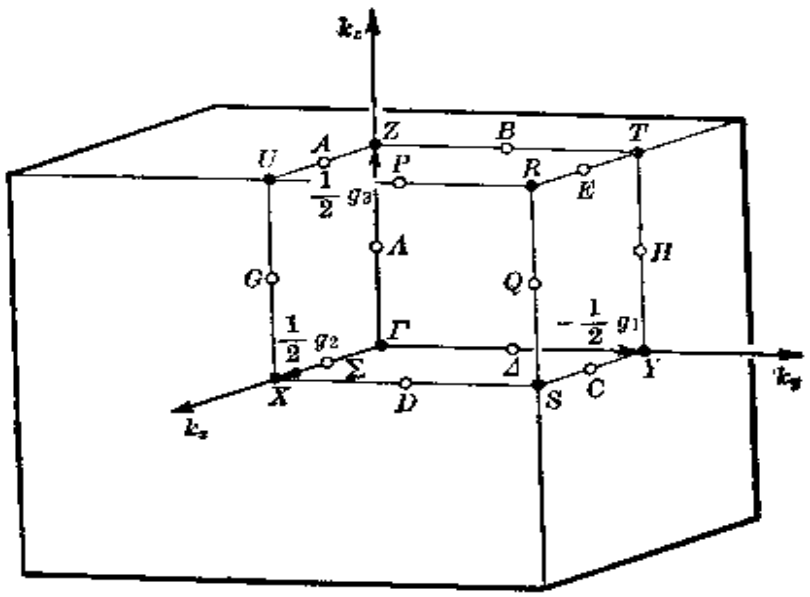


图 8.4　Γ_0 的布里渊区：$\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$；$Y=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$；
$X=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$；$Z=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$；$U=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$；
$T=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$；$S=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$；$E=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$。

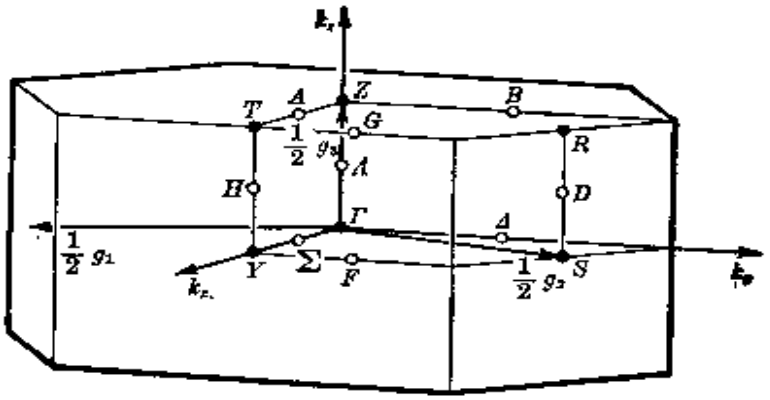
以布里渊区如图 8.13。在图中还标记了许多点，分别给以一定的字母表征。象 Γ 点代表布里渊区的原点；X 点代表一个正四边形的面心，它的位置是 $\frac{1}{2}\boldsymbol{g}_1+\frac{1}{2}\boldsymbol{g}_3$，记为

$$X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right);$$

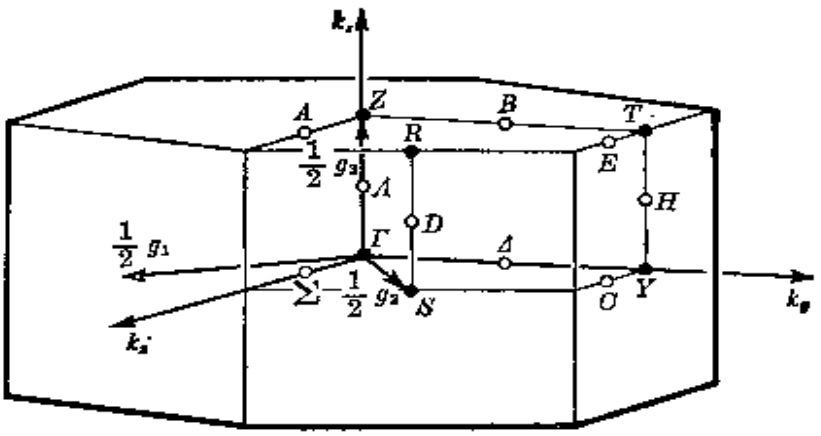
L 点是正六边形的面心，它的位置记为

$$L=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right);$$

此外，还有一些点 W、K、U 等。这些点称为布里渊区的对称点，以后我们会发现由这些点代表的 $\boldsymbol{k}$ 向量在点群操作下可以具有什么样的对称性。对于一定的型式，对称点的名称也是固定的。除了这些对称点外，还存在一些直线，称为对称线，如图 8.13 中称 Γ-X 的连线为 Δ 线，Γ-L 连线为 Λ 线；Γ-K 连线为 Σ 线；L-W 连线为 Q 线；U-X 连线为 S 线等等。在这些对称线上的 $\boldsymbol{k}$ 向量，在晶格的点群操作下也有一定的对称性。



(a)



(b)

图 8.5 Γ_8^ν 的布里渊区: (a) $a>b$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Y=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $Z=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $T=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $S=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $R=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; (b) $b>a$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Y=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $Z=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $T=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $S=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $R=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$

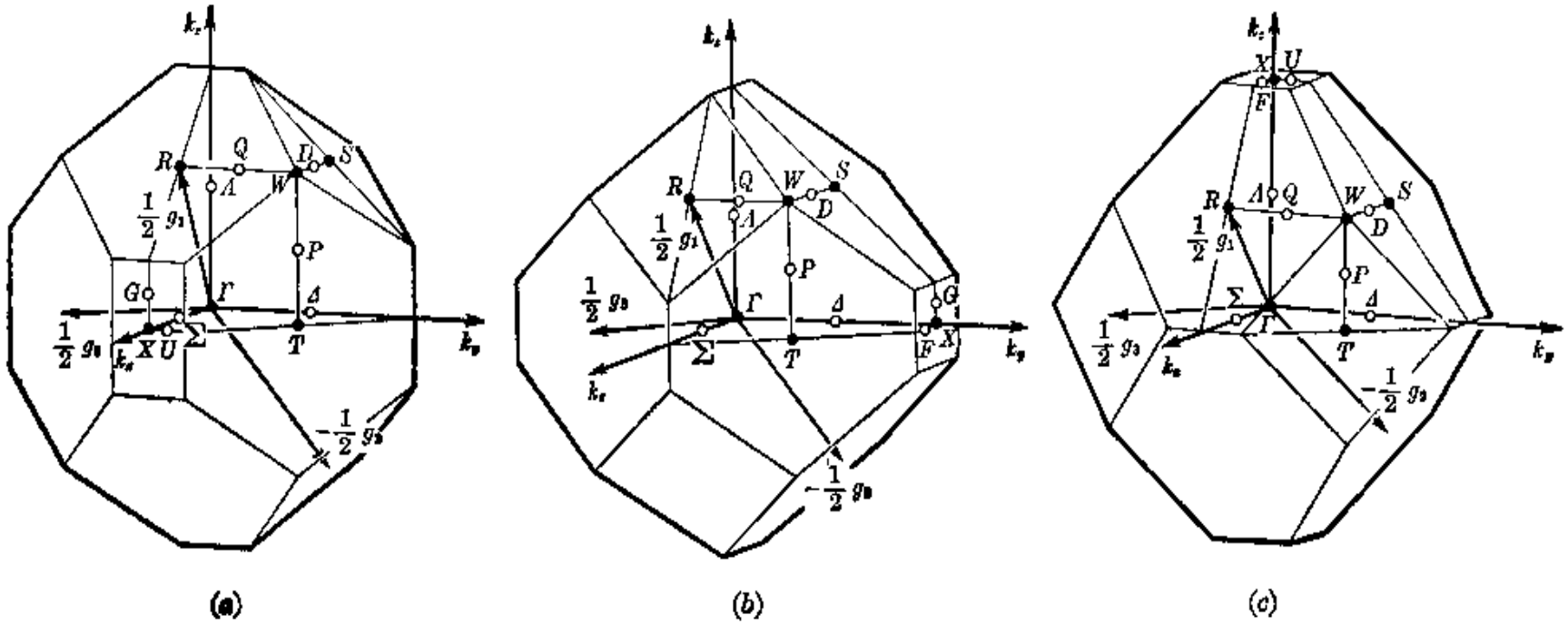
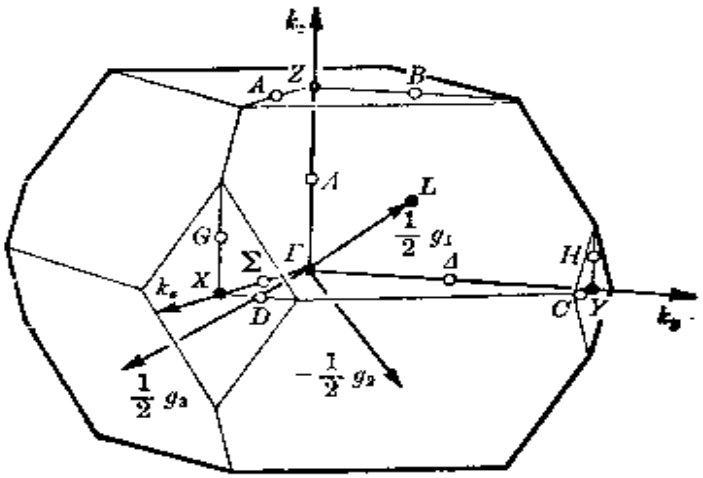
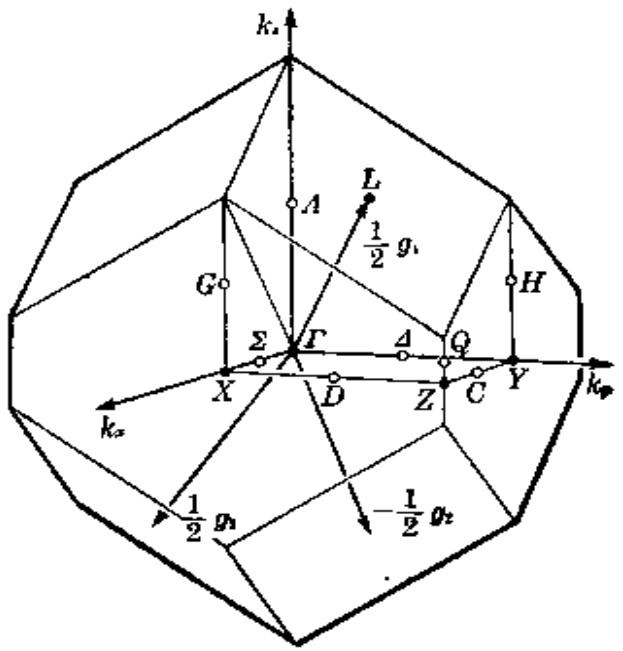


图 8.6 Γ_6^v 的布里渊区：(a) $a>b>c$ or $a>c>b$, $\Gamma=(0,0,0)$; $X=\left(\frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}, \frac{1}{2}\right)$; $R=\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$; $S=\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\mathrm{I}}{2}\right)$; $T=\left(\frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}, 0\right)$; $W=\left(\frac{3}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}\right)$: (b) $b>a>c$ or $b>c>a$, $\Gamma=(0,0,0)$; $X=\left(\frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}\right)$; $R=\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$; $S=\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\mathrm{I}}{2}\right)$; $T=\left(\frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}, 0\right)$; $W=\left(\frac{3}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}\right)$ (c) $c>b>a$ or $c>a>b$, $\Gamma=(0,0,0)$; $X=\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}\right)$; $R=\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$; $S=\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\mathrm{I}}{2}\right)$; $T=\left(\frac{1}{2}, \frac{\mathrm{I}}{2}, 0\right)$ $W=\left(\frac{3}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}, \frac{\mathrm{I}}{4}\right)$

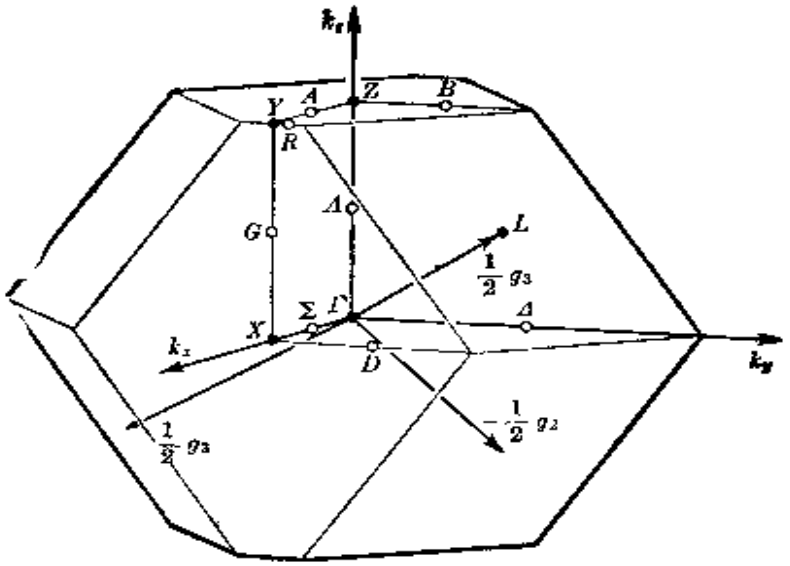


(a)

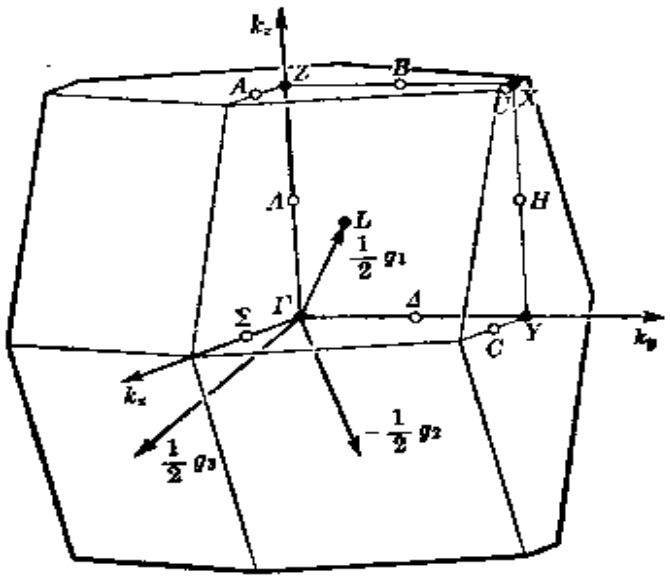


(b)

图 8.7 Γ_1^+的布里渊区：(a) $1/a^2<1/b^2+1/c^2$, $1/b^2<1/c^2+1/a^2$ 和 $\frac{1}{c^2}<1/a^2+1/b^2$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Y=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $L=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$; (b) $1/c^2>1/a^2+1/b^2$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Y=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $L=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$;



(c)



(d)

(c) $1/b^2>1/a^2+1/c^2$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Y=\left(1,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$;

$Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $L=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$;

(d) $1/a^2>1/b^2+1/c^2$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$;

$Y=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$, $L=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$

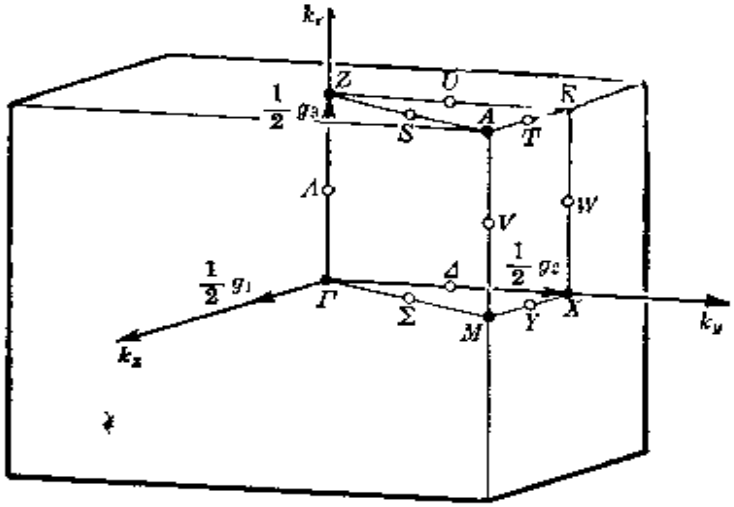


图 8.8 Γ_2 的布里渊区: $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $M=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $Z=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $A=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $R=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $X=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

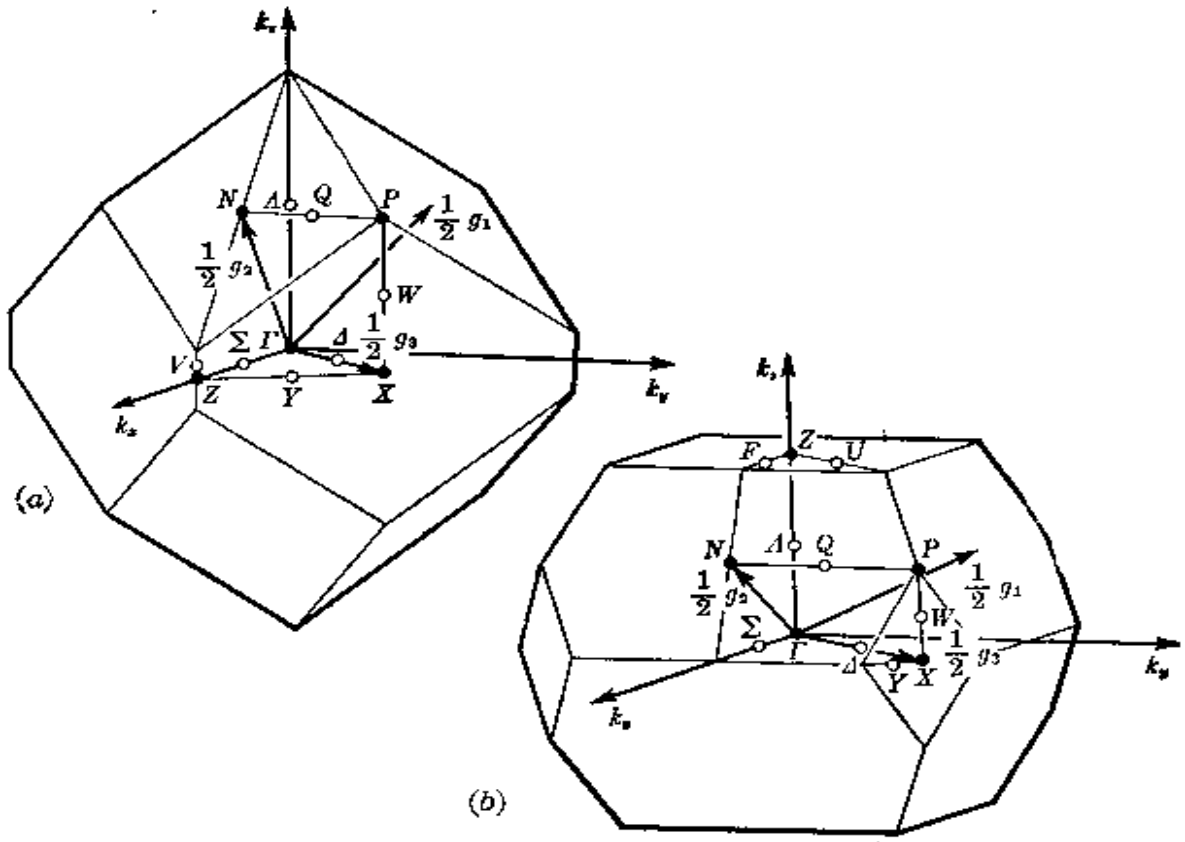
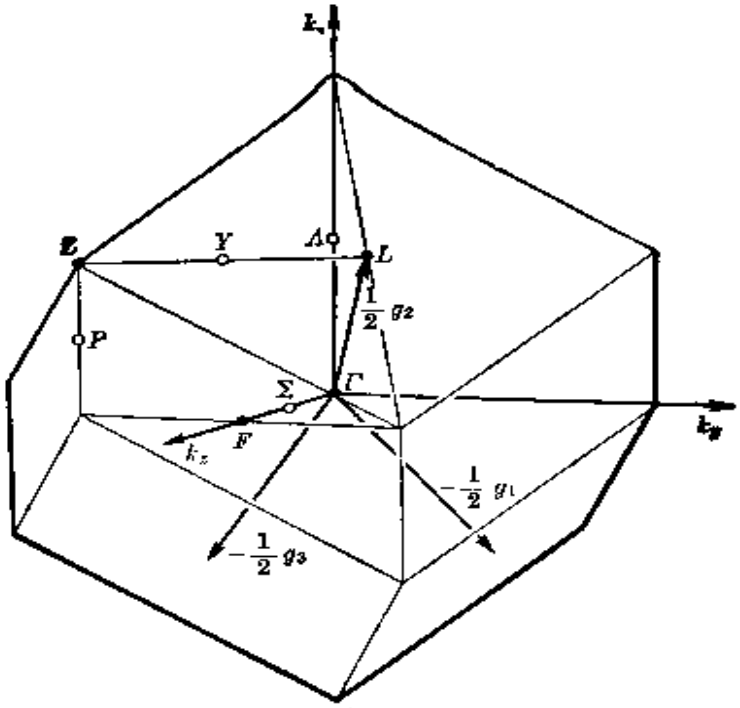
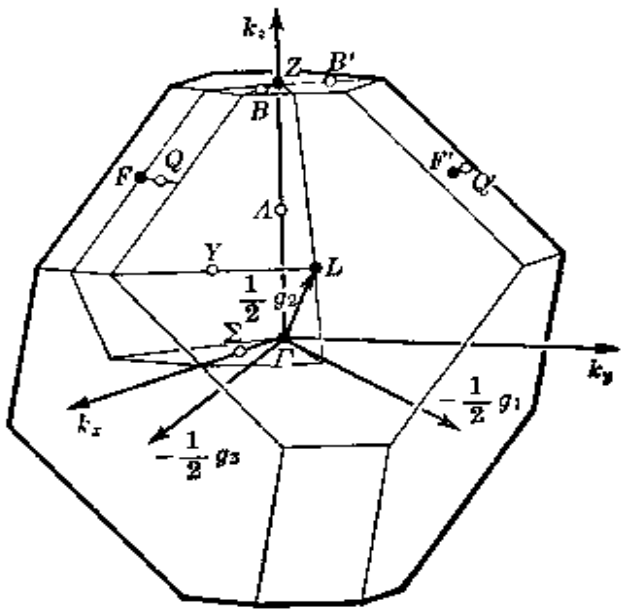


图 8.9 Γ_4^v 的布里渊区: (a) $a>c$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $N=\left(0,\frac{1}{2},0\right)$; $X=\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $P=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$ (b) $c>a$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $N=\left(0,\frac{1}{2},0\right)$; $X=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $P=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$



(a)



(b)

图 8.10 Γ_{rh} 的布里渊区：(a) $a>\sqrt{2}c$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $L=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $F=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; (b) $\sqrt{2}c>a$, $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $Z=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $L=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $F=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

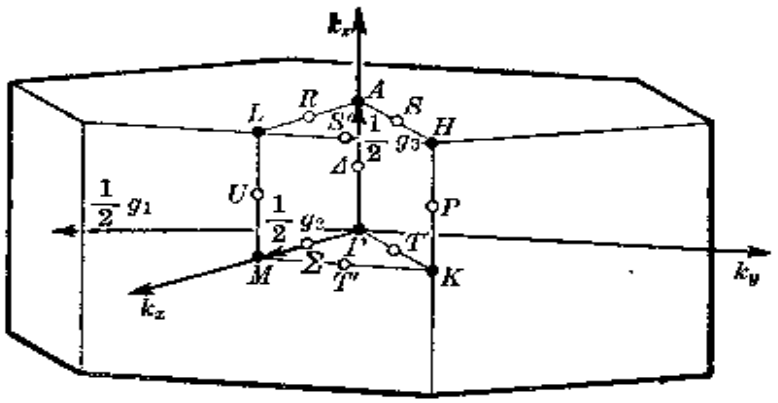


图 8.11 Γ_8 的布里渊区: $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $M=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $A=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $L=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $K=\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ 0\right)$; $H=\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{1}{2}\right)$

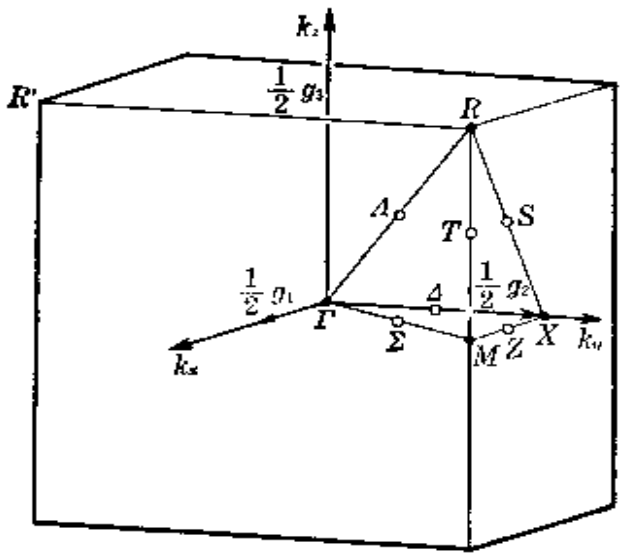


图 8.12 Γ_6 的布里渊区: $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $X=\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $M=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$; $R=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$

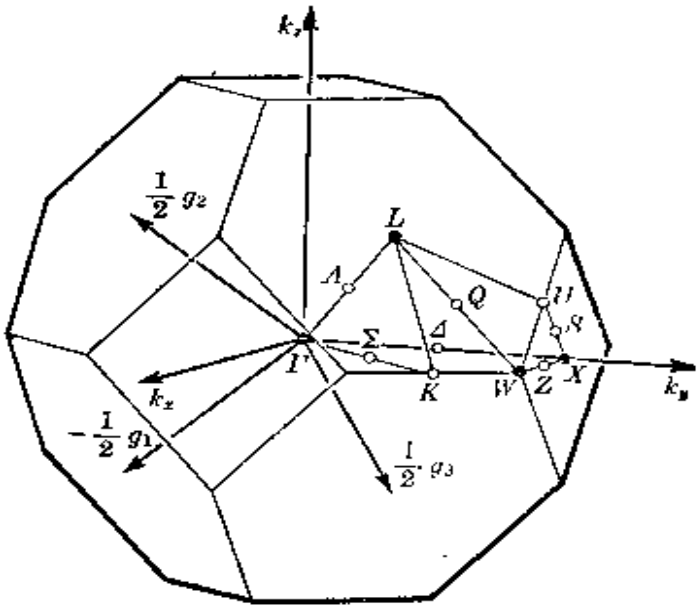


图 8.13 Γ_c^f 的布里渊区: $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $X=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$; $L=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $W=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right)$

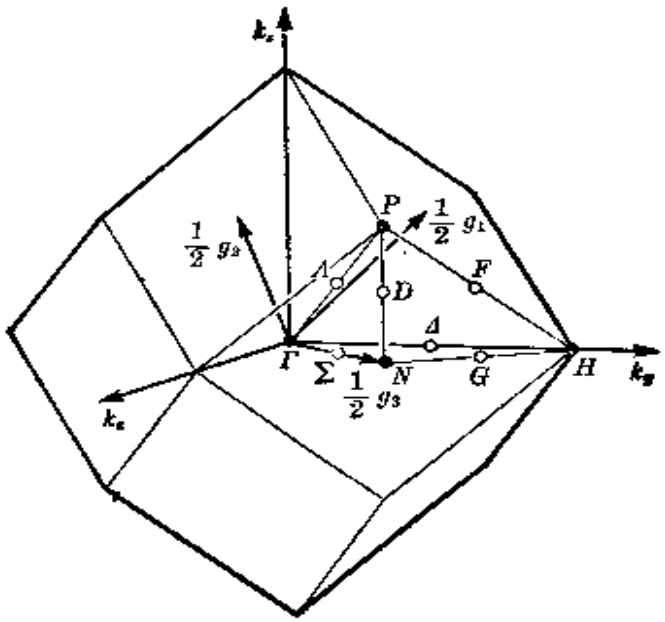


图 8.14 Γ_c^v 的布里渊区: $\Gamma=(0,\ 0,\ 0)$; $H=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$; $P=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$; $N=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$

§8.3 小群和波矢星 $\{k^*\}$

现在我们先引进一个表示的共轭表示的定义。设 $\hat{\boldsymbol{T}}_k$ 是 $\boldsymbol{T}$ 的表示，定义相对于元素 $\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}$ 的共轭表示是

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{T}}_k^{(\alpha|t)}[\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_n\}] &= {}_D\hat{\boldsymbol{T}}_k[\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}^{-1}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_n\}\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}]\\ &= \hat{\boldsymbol{T}}_k[\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{R}_n\}] = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{R}_n}\\ &= e^{-i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} = \hat{\boldsymbol{T}}_{\alpha k}[\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_n\}]。\end{aligned}\tag{3-1}$$

由(1-17)知，负载此共轭表示的基是 $\psi_{\alpha k}$，由它张成的空间是 $\boldsymbol{\Sigma}^{(\alpha k)}$。由 $\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$ 的群的性质：

$$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{g_1g_2}=\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{g_1}\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{g_2},\quad 及\quad \hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{g^{-1}}=\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_g^{-1},$$

有

$$\begin{aligned}&\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)^{-1}(e|R_n)(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r})=\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)^{-1}}\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(e|R_n)}\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r}),\\ &\Rightarrow e^{i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_k(\boldsymbol{r})=\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}^{-1}\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(e|R_n)}(\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r})),\\ &\Rightarrow\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(e|R_n)}(\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r}))=e^{i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}(\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r})),\\ &\Rightarrow\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}\psi_k(\boldsymbol{r})\in\boldsymbol{\Sigma}^{(\alpha k)}。\end{aligned}\tag{3-2}$$

因此我们得到

$$\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_{(\alpha|t)}:\boldsymbol{\Sigma}^{(k)}\to\boldsymbol{\Sigma}^{(\alpha k)}。\tag{3-3}$$

$\boldsymbol{\Sigma}^{(\alpha k)}$ 是由 $\psi_{\alpha k}(\boldsymbol{r})$ 张成的。对于 $\forall\boldsymbol{\alpha}\in\boldsymbol{K}$，$\boldsymbol{\alpha k}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 有些可能是不等价的，也有些可能是等价的。对这些等价的 $\boldsymbol{k}$，有

$$\boldsymbol{\alpha k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_q,\tag{3-4}$$

$\boldsymbol{K}_q$ 为倒格矢。这时由于 $e^{i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}e^{i\boldsymbol{K}_q\cdot\boldsymbol{R}_n}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$，所以 $\hat{T}_k^{(\alpha|t)}$ 与 $\hat{T}_k$ 等价(最多相差一个常数)。我们取 $\boldsymbol{G}$ 中所有满足(3-4)式的 $\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}$ 全体为 $\boldsymbol{G}_k$：

$$\boldsymbol{G}_k=\{\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}:\boldsymbol{\alpha k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_q,\ \forall\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}\}。\tag{3-5}$$

则可以证明 $\boldsymbol{G}_k$ 是一个群。因为 $\forall\{\boldsymbol{\alpha}_1|\boldsymbol{t}_1\}$，$\{\boldsymbol{\alpha}_2|\boldsymbol{t}_2\}\in\boldsymbol{G}_k$，则

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{\alpha}_2\boldsymbol{k}&=\boldsymbol{\alpha}_1(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_{q_2})=\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{K}_{q_2}\\ &=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{K}_{q_2}+\boldsymbol{K}_{q_1}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_q。\end{aligned}$$

式中 $\boldsymbol{K}_q=\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{K}_{q_2}+\boldsymbol{K}_{q_1}$，$\boldsymbol{K}_{q_1}$ 和 $\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{K}_{q_2}$ 都是倒格矢，所以 $\boldsymbol{K}_q$ 亦是倒格矢，所以由

$$a_1a_2k=k+K_q\Rightarrow\{a_1|t_1\}\{a_2|t_2\}$$
$$=\{a_1a_2|t_1+a_1t_2\}\in G_k。\tag{3-6}$$

又 G_k 中的单位元素为 $\{e|0\}$; 对 $\forall\{a|t\}\in G_k$, 则有

$$\{a|t\}^{-1}=\{a^{-1}|-a^{-1}t\}$$

也属于 G_k, 因为由

$$ak=k+K_q\Rightarrow k=a^{-1}k+a^{-1}K_q\Rightarrow a^{-1}k=k+K_{q'}。$$

所以 G_k 是一个群。显然 G_k 中包含一切平移操作 $\{e|R_n\}\in G$。即 $T\prec G_k$。所以我们有下面子群链关系:

$$T\subset G_k\subset G。\tag{3-7}$$

我们知道(§ 7.2), 点群 K 定义为

$$K=\{a:\{a|t\}\in G\}。\tag{3-8}$$

定义

$$P(k)=\{a:ak=k+K_q,\ \forall\{a|t\}\in G\},\tag{3-9}$$

则易证 $P(k)$ 也是一个群, 且

$$P(k)\subset K。\tag{3-10}$$

显然 $P(k)$ 是 G_k 中(见(3-5)式)所有点操作 a 的全体。当然 $\{a|o\}$ 不一定是 G_k 的元素。我们称 $P(k)$ 为 k 的*小旁群*或称波矢 k 的小旁群。既然 $P(k)$ 是 K 的子群, 我们可以把 K 按 $P(k)$ 作左旁集分解:

$$K=\sum_{\nu=1}^{|\nu|}a_\nu P(k),\quad |\nu|=\frac{|K|}{|P(k)|}。\tag{3-11}$$

记旁集代表 $\{a_1, a_2, \cdots a_{|\nu|}\}$ 这个集合为 $S(k)$。那末按旁集分解的性质有

$$a_i\notin a_jP(k), \text{当 } i\neq j, (a_1=_De)。\tag{3-12}$$

所以所有 $a_\nu(\nu=2, 3, \cdots|\nu|)$ 都不属于 $P(k)$。因此所有 $a_\nu k$ $(\nu=2, \cdots|\nu|)$ 都与 k 不等价, 我们记作

$$a_\nu k\not\sim k\quad(\nu=2, 3, \cdots, |\nu|)\tag{3-13}$$

现在我们进一步证明所有这些 $a_\nu k$ 之间相互都是不等价的。设 a_i, a_j 是任两个属于 $S(k)$ 的元素, 并设

$$a_ik\sim a_jk,\quad (i\neq j)。\tag{3-14}$$

那末 $\alpha_j^{-1}\alpha_i k\sim k\Rightarrow\alpha_j^{-1}\alpha_i\in P(k)\Rightarrow\alpha_i\in\alpha_j P(k)\Rightarrow i=j$。

结果与假设矛盾。因此

$$\alpha_i k\not\sim\alpha_j k,\ i\neq j,\ \alpha_i,\ \alpha_j\in S(k)。\tag{3-15}$$

这样我们可得$|\nu|$个不等价的$\{\alpha_\nu k\}$。记此集合为

$$\{k^*\}=\{\alpha_\nu k,\ \forall\alpha_\nu\in S(k)\},\ |\nu|=\frac{|K|}{|P(k)|}。\tag{3-16}$$

此集合称为 k 星。显然这个星 $\{k^*\}$ 相对于 K 点群是不变。并且两个星 $\{k^*\}$、$\{k'^*\}$，要末完全重合，要末完全不重合。

下面举例说明 $P(k)$和 $\{k^*\}$。以简立方为例，它的布里渊区如图 8.12 的 Γ_c。Γ_c 晶格的三个基矢为 $a_1=ae_x$，$a_2=ae_y$，$a_3=ae_z$。相应的三个倒格矢由(1-10)式可算得：

$$b_1=\frac{2\pi}{a}e_x,\ b_2=\frac{2\pi}{a}e_y,\ b_3=\frac{2\pi}{a}e_z。$$

这表明图 8.12 中 k 空间的三个迪卡尔坐标轴方向与晶格空间中三个坐标轴 e_x，e_y，e_z 的方向重合。图中记 $g_i=b_i(i=1,2,3)$。因此这个布里渊区(亦是一个立方体)相对于点群 K 也是不变的，即 K 也是使此立方体重合的操作集合。图中标记了许多对称点和对称线。它们所属的小旁群分别为：

$\Gamma(000)$，$R\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$——$m3m(O_h)$　包含 K 的一切点操作。

$X\left(0\frac{1}{2}0\right)$——$4/mmm(D_{4h})$　k_y 为 C_4 轴，还存在通过 Γ 点的垂直 C_4 轴的四个 C_2 轴：C_{2x}，C_{2y}，C_{2a}，C_{2b}；4 个 σ_v 面和一个 σ_h 面。

$M\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$——$4/mmm(D_{4h})$　其中 C_4 轴取 k_z。使 M 转到等价点。

$\triangle(0\alpha0)$——$4mm(C_{4v})$　其中 C_4 轴取 k_y，与 X 相比失去 4 个 C_2 轴和 σ_h 面，因

为这些操作都不能把 △ 点变到等价点。

$\Sigma(\alpha\,\alpha\,0)$——$mm2(C_{2v})$　ΓM 连线为 C_2 轴。

$\Lambda(\alpha\,\alpha\,\alpha)$——$3m(C_{3v})$　ΓR 连线为 C_3 轴。

$S\left(\alpha\,\frac{1}{2}\,\alpha\right)$——$mm2(C_{2v})$　过 Γ 点沿 $(\alpha 0\alpha)$ 方向为 C_2 轴。

$Z\left(\alpha\,\frac{1}{2}\,0\right)$——$mm2(C_{2v})$　k_z 轴为 C_2 轴。

$T\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\alpha\right)$——$4mm(C_{4v})$　k_z 轴为 C_4 轴。

现在讨论这些对称点的波矢星。可计算得

$$\{\Gamma\}=\Gamma(0\,0\,0),\quad \{R\}=R\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right),\quad |\nu|=\frac{|O_h|}{|O_h|}=1。$$

$$\{X\}=\left\{\left(0\,\frac{1}{2}\,0\right),\ \left(\frac{1}{2}\,0\,0\right),\ \left(0\,0\,\frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|D_{4h}|}=3。$$

$$\{M\}=\left\{\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right),\ \left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right),\ \left(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|D_{4h}|}=3。$$

$$\{\Delta\}=\{(\alpha\pm 00),\ (0\pm\alpha 0),\ (00\pm\alpha)\},\quad |\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{4v}|}=6。$$

$$\{\Sigma\}=\{(\pm\alpha,\ \pm\alpha,\ 0),\ (\pm\alpha,\ 0,\ \pm\alpha),\ (0,\ \pm\alpha,\ \pm\alpha)\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{2v}|}=12。$$

$$\{\Lambda\}=\{(\pm\alpha,\ \pm\alpha,\ \pm\alpha)\},\quad |\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{3v}|}=8。$$

$$|S|=\left\{\left(\pm\alpha,\ \frac{1}{2},\ \pm\alpha\right)\left(\frac{1}{2},\ \pm\alpha,\ \pm\alpha\right)\left(\pm\alpha,\ \pm\alpha,\ \frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{2v}|}=12。$$

$$\{Z\}=\left\{\left(\pm\alpha,\ \frac{1}{2},\ 0\right),\ \left(0,\ \frac{1}{2},\ \pm\alpha\right),\ \left(\frac{1}{2},\ 0,\ \pm\alpha\right),\right.$$
$$\left.\left(\frac{1}{2},\ \pm\alpha,\ 0\right),\ \left(\pm\alpha,\ 0,\ \frac{1}{2}\right),\ \left(0,\ \pm\alpha,\ \frac{1}{2}\right)\right\},$$
$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{2v}|}=12。$$
$$\{T\}=\left\{\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \pm\alpha\right),\ \left(\frac{1}{2},\ \pm\alpha,\ \frac{1}{2}\right),\ \left(\pm\alpha,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)\right\},$$
$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{4v}|}=6。$$

在这里可看到，Γ 点和 R 点具有最大的对称性，即

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k})=\boldsymbol{K}。$$

结果星中只有一个波矢，其他对称点，星都由大于 1 的数目的波矢构成。在星中的波矢是相互不等价的。

再以 Γ_6' 为例：面心立方晶格的三个基矢是取原点到三个最近邻的互相垂直的面心的连线，即

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_y+\boldsymbol{e}_z),$$
$$\boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_x+\boldsymbol{e}_z),$$
$$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{e}_x+\boldsymbol{e}_y)。$$

其倒格矢可计算得

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{e}_x+\boldsymbol{e}_y+\boldsymbol{e}_z),$$
$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_x-\boldsymbol{e}_y+\boldsymbol{e}_z),$$
$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{e}_x+\boldsymbol{e}_y-\boldsymbol{e}_z)。$$

由基矢$\{\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3\}$张成一个体心的倒格子空间，它的布里渊区如图 8.13。$(\boldsymbol{k}_x, \boldsymbol{k}_y, \boldsymbol{k}_z)$方向正好与$(\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z)$方向重合，所以晶格 Γ_6' 的点群操作 $\boldsymbol{K}(=\boldsymbol{O}_h)$正好也是使此布里渊区重合的对称操作。

下面列出一下 Γ_6' 的布里渊区中各对称点所对应的星。

$$\{\Gamma\}=\Gamma(000),\quad |\nu|=1;$$

$$\{X\}=\left\{\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)\left(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|D_{4h}|}=3;$$

$$\{L\}=\left\{\left(\frac{1}{2}\,0\,0\right)\left(0\,\frac{1}{2}\,0\right)\left(0\,0\,\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|D_{3d}|}=4;$$

$$\{W\}=\left\{\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\right)\right.$$
$$\left.\left(\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|D_{2d}|}=6;$$

$$\{\Delta\}=\{(\alpha\,0\,\alpha)(-\alpha\,0\,-\alpha)(0\,\alpha\,\alpha)(0\,-\alpha\,-\alpha)$$
$$(\alpha\,\alpha\,0)(-\alpha\,-\alpha\,0)\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{4v}|}=6;$$

$$\{\Delta\}=\{(\alpha\,\alpha\,\alpha)(-\alpha\,-\alpha\,-\alpha)(\pm\alpha\,0\,0)(0\,\pm\alpha\,0)(0\,0\,\pm\alpha)\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{3v}|}=8;$$

$$\{\Sigma\}=\{(\alpha\,\alpha\,2\alpha)(2\alpha\,\alpha\,\alpha)(\alpha\,2\alpha\,\alpha)(-\alpha\,-\alpha\,-2\alpha)$$
$$(-2\alpha\,-\alpha\,-\alpha)(-\alpha\,-2\alpha\,-\alpha)(-\alpha\,\alpha\,0)$$
$$(0\,-\alpha\,\alpha)(\alpha\,0\,-\alpha)(\alpha\,-\alpha\,0)(0\,\alpha\,-\alpha)(-\alpha\,0\,\alpha)\},$$

$$|\nu|=\frac{|O_h|}{|C_{2v}|}=\frac{48}{4}=12。$$

这些星的得到，我们以 $\{\Sigma\}$ 为例作一说明。在 Γ_6' 中，Σ 点的坐标是$(\alpha,\ \alpha,\ 2\alpha)$，也就是说

$$\boldsymbol{k}_\Sigma=\alpha\boldsymbol{g}_1+\alpha\boldsymbol{g}_2+2\alpha\boldsymbol{g}_3。$$

式中 $\boldsymbol{g}_1$，$\boldsymbol{g}_2$，$\boldsymbol{g}_3$ 为倒格子基矢，见图 8.13。现在我们从图 2.13 可见，$\boldsymbol{P}(\Sigma)$这个小旁群是 C_{2v}，其 C_2 轴是沿 ΓK 线，二个 σ_v 面是：(k_xk_y)平面和过 k_z 轴和 ΓK 线的平面。现在我们把 $K=O_h$

按 $P(\Sigma)$ 旁集展开，有

$$K=O_h=P(\Sigma)\oplus C_4^1(z)P(\Sigma)\oplus C_4^2(z)P(\Sigma)\oplus C_4^3(z)P(\Sigma)$$
$$\oplus C_3^1([111])P(\Sigma)\oplus C_3^2([111])P(\Sigma)$$
$$\oplus C_3^1([111])C_4^1(z)P(\Sigma)\oplus C_3^2([111])C_4^1(z)P(\Sigma)$$
$$\oplus C_3^1([111])C_4^2(z)P(\Sigma)\oplus C_3^2([111])C_4^2(z)P(\Sigma)$$
$$\oplus C_3^1([111])C_4^3(z)P(\Sigma)\oplus C_3^2([111])C_4^3(z)P(\Sigma)。$$

上式中 C_3 轴与 $C_4(z)$ 联合作用$\Rightarrow C_4(x)$ 和 $C_4(y)$ 轴。

$$C_4^1(z)g_1=g_1+g_2+g_3,\ C_4^1(z)g_2=-g_3,\ C_4^1(z)g_3=-g_1。$$
$$C_4^2(z)g_1=g_2,\ C_4^2(z)g_2=g_1,\ C_4^2(z)g_3=-g_1-g_2-g_3。$$
$$C_4^3(z)g_1=-g_3,\ C_4^3(z)g_2=g_1+g_2+g_3,\ C_4^3(z)=-g_1。$$
$$C_3^1([111])g_1=g_2,\ C_3^1([111])g_2=g_3,\ C_3^1([111])g_3=g_1。$$
$$C_3^2([111])g_1=g_3,\ C_3^2([111])g_2=g_1,\ C_3^2([111])g_3=g_2。$$

由此我们可得 12 个星中向量：

$$\begin{cases} C_3^j([111])C_4^i(z)k_\Sigma,\ (i=1,2,3,4)(j=1,2,3); \\ k_\Sigma=\alpha g_1+\alpha g_2+2\alpha g_3。\end{cases}$$

这样可求得如下 12 个向量：

$$\{\Sigma\}=\{(\alpha\ \alpha\ 2\alpha)(-\alpha\ \alpha\ 0)(-\alpha\ -\alpha\ -2\alpha)(\alpha\ -\alpha\ 0)$$
$$(2\alpha\ \alpha\ \alpha)(0\ -\alpha\ \alpha)(-2\alpha\ -\alpha\ -\alpha)(0\ \alpha\ -\alpha)$$
$$(\alpha\ 2\alpha\ \alpha)(\alpha\ 0\ -\alpha)(-\alpha\ -2\alpha\ -\alpha)(-\alpha\ 0\ \alpha)\}。$$

§8.4 小表示和投影表示

在空间群中，我们知道平移群是一个不变子群，它的不可约表示 $\hat{T}_k$ 是很容易求得的。因此我们自然会想到，由 T 的不可约表示可以按§7.1诱导表示的理论诱导出一个空间群 G 的表示来。即 $\hat{T}_k\uparrow G$。这个表示当然也是不难求得的。但可惜的是往往 $\hat{T}_k\uparrow G$ 不是 G 的不可约表示，而我们需要的是求 G 的不可约表示。下面我们将会发现，由于我们有子群链 $T\subset G_k\subset G$，因此我们先由 $\hat{T}_k$ 诱导出 G_k 的表示 $\hat{T}_k\uparrow G_k$，而这个表示一般也是 G_k 的可约表示，我们可按 G_k 的不可约表示分解成

$$\hat{T}_k\uparrow G_k=\sum_i{}^{\oplus} f_k^{(i)}\hat{G}_k^{(i)}。 \tag{4-1}$$

这里 $\hat{G}_k^{(i)}$ 为 G_k 的不可约表示，我们称为小表示。而在(4-1)式中那些 $f_k^{(i)}\neq 0$ 的不可约表示 $\hat{G}_k^{(i)}$，也就是那些包含在 $\hat{T}_k\uparrow G_k$ 表示中的 G_k 的不可约表示，我们称这些不可约表示为 G_k 的允许小表示。下面我们将逐渐证明由这些所有的允许的小表示 $\hat{G}_k^{(i)}$ 出发可以诱导出 G 的一切不可约表示：

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}=\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G \quad (f_k^{(i)}\neq 0)。 \tag{4-2}$$

$\hat{G}^{(k^*)(i)}$ 是 G 的不可约表示。由 $\hat{G}_k^{(i)}$ 求 $\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$ 的问题可由§7.1中的方法求得。

由此可见小群 G_k 的所有允许的小表示的寻找，就成为寻找空间群不可约表示的中心问题了。现在我们先来仔细地研究小表示。

定理1 小表示 $\hat{G}_k^{(i)}$ 是允许的小表示的充要条件是

$$\hat{G}_k^{(i)}\downarrow T=\hat{I}\times\hat{T}_k,\ |\hat{I}|=|\hat{G}_k^{(i)}|/|\hat{T}_k|=|\hat{G}_k^{(i)}|。 \tag{4-3}$$

(4-3)式写成具体的形式为

$$\hat{G}_k^{(i)}(\{e|R_n\})=\begin{pmatrix} e^{-ik\cdot R_n} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{-ik\cdot R_n} & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & e^{-ik\cdot R_n} \end{pmatrix}$$

$$=e^{-ik\cdot R_n}\hat{I}, \tag{4-4}$$

$$|\hat{I}|=|\hat{G}_k^{(i)}|。$$

证 我们知道不可约表示 $\hat{G}_k^{(i)}$ 分导在平移子群 T 上的表示 $\hat{G}_k^{(i)}\downarrow T$ 一般说来是群 T 的可约表示，其中包含不可约表示 $\hat{T}_k$ 的重数是 $f(\hat{T}_k|\hat{G}_k^{(i)}\downarrow T)$，由§7.2中定理3--Frobenius倒易定理(7.2-8)式知

$$f(\hat{T}_k|\hat{G}_k^{(i)}\downarrow T)=f(\hat{G}_k^{(i)}|\hat{T}_k\uparrow G_k), \tag{4-5}$$

由(4-1)式知(4-5)式右边正好是 $\hat{T}_k\uparrow G_k$ 中包含 $\hat{G}_k^{(i)}$ 的重数。即

$$f(\hat{T}_k|\hat{G}_k^{(i)}\downarrow T)=f_k^{(i)}, \tag{4-6}$$

所以当条件(4-3)式满足时，我们有

$$f_k^{(\varphi)}=|\hat{I}|=|\hat{G}_k^{(\varphi)}|\neq 0, \tag{4-7}$$

所以 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是允许的小表示，结果定理的充分性得证。

现在假定 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是允许的小表示，那末由(4-5)和(4-6)式知，$\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T$ 中包含 T 的不可约表示的重数是 $f_k^{(\varphi)}$，因此我们假定 $\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T$ 中除了包含 $\hat{T}_k f_k^{(\varphi)}$ 次外，还包含 T 的其他不可约表示，这些其他表示统统记为 $\hat{T}$，则

$$\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T\sim\sum^{\oplus f_k^{(\varphi)}}\hat{T}_k\oplus\hat{T}=\underbrace{\hat{T}_k\oplus\hat{T}_k\oplus\cdots\oplus\hat{T}_k}_{f_k^{(\varphi)}\text{次}}\oplus\hat{T}。$$

但是因为 $T\prec G_k$，所以由(7.2-12)式定理4，得

$$(\hat{T}_k\uparrow G_k)\downarrow T\sim\hat{I}\times\hat{T}_k,$$

又

$$(\hat{T}_k\uparrow G_k)\downarrow T\sim\sum_i^{\oplus} f_k^{(\varphi)}\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T\Rightarrow\sum_i^{\oplus} f_k^{(\varphi)}(\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T)\sim\hat{I}\times\hat{T}_k,$$

$$|\hat{I}|=\frac{|G_k|}{|T|}。 \tag{4-8}$$

所以允许表示 $\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T$ 中除了包含 $\hat{T}_k$ 表示外，不存在其他表示 $\hat{T}$，结果得到：对于允许小表示，有

$$\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T\sim\hat{I}\times\hat{T}_k,\quad |\hat{I}|=|\hat{G}_k^{(\varphi)}|。$$

定理的必要性得证。

由此定理，我们知道，由 $\hat{T}_k$ 中 k，确定小群 G_k，再由小群 G_k，建立 G_k 的一切不可约表示 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$，在这些不可约表示中选取满足此定理1的表示就是 $\hat{T}_k\uparrow G_k$ 中所有的允许小表示。

定理2 允许小表示的维数平方和满足

$$\sum_i{}' |\hat{G}_k^{(\varphi)}|^2=|G_k|/|T|。 \tag{4-9}$$

证 上式求和号上一撇表示只对允许的小表示求和。由(4-7)式知，对于允许小表示，有

$$\sum_i{}' |\hat{G}_k^{(\varphi)}|^2=\sum_i|f_k^{(\varphi)}|^2。 \tag{4-10}$$

由(4-8)式知

$$\sum_i^{\oplus} f_k^{(\varphi)}(\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow T)=\hat{I}\times\hat{T}_k,\ |\hat{I}|=|G_k|/|T|。$$

代入(4-3)式得

$$\sum_i^{\oplus}(f_k^{(\varphi)})^2\hat{T}_k=\hat{I}\times\hat{T}_k$$

$$\Rightarrow\sum_i(f_k^{(\varphi)})^2=|\hat{I}|=|G_k|/|T|。\qquad(4\text{-}11)$$

联合(4-10)和(4-11)即得证(4-9)式。

这定理告诉我们,如果我们找到的一组允许的小表示 $G_k^{(\varphi)}$, 它们维数的平方和满足(4-9)式,那末我们可以断定这组允许的小表示是完全的了,所有 $\hat{G}_k$ 的允许的小表示都包含在里面。这定理是判断允许小表示完全性的有力工具。

下面我们进一步来讨论如何寻找 G_k 的小表示问题。因为 $T\prec G_k$, 所以我们可以把 G_k 按 T 旁集展开:

$$G_k=\{e|0\}T\oplus\{p_2|w_2\}T\oplus\cdots\oplus\{p_\nu|w_\nu\}T$$

$$=\sum_{\nu=1}^{|\nu|}{}^{\oplus}\{p_\nu|w_\nu\}T,$$

$$|\nu|=|G_k|/|T|,\ (p_1=e)。\qquad(4\text{-}12)$$

小商群 G_k/T 的元素是 T 的一个旁集$[\{p_\nu|w_\nu\}T]$。而 G_k/T 与波矢 k 的小旁群 $P(k)$(见定义(3-9))同构。下面是关于如何构造一切允许的不可约小表示的几个定理。

定理3 设 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是小群 G_k 的一个允许的小表示,则矩阵

$$\check{G}_k^{(\varphi)}[\{p|w\}T]=\exp(ik\cdot w)\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})\qquad(4\text{-}13)$$

形成小商群 G_k/T 的一个投影表示。

证 首先由(4-13)式和(4-3)式知:

$$\check{G}_k^{(\varphi)}[\{e|w\}T]=\exp(ik\cdot w)\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|w\})=\hat{I}。\qquad(4\text{-}14)$$

所以若 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 是投影表示的话,那末它的因子组一定是标准化的。其次,若 $\{p'|w'\}T=\{p|w\}T$, 即为同一个旁集。那末由

$$\{p'|w'\}\in\{p|w\}T\Rightarrow\{p'|w'\}=\{p|w\}\{e|p^{-1}w'-w\}$$

$$\Rightarrow\check{G}_k^{(\varphi)}[\{p'|w'\}T]=\exp(ik\cdot w')\hat{G}_k^{(\varphi)}$$

$$\times(\{p|w\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|p^{-1}w'-w\})$$

$$=\exp(ik\cdot w')\exp[-ik\cdot(p^{-1}w'-w)]\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})$$

$$=\exp(ik\cdot w)\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})=\check{G}_k^{(\varphi)}[\{p|w\}T]。$$

因此确是一个旁集对应一个矩阵 $\breve{G}_k^{(\varphi)}$，与旁集代表元素选取无关。进一步我们证明由(4-13)式定义的 $\breve{G}_k^{(\varphi)}$ 是 G_k/T 的一个投影表示。由乘法规则

$$\begin{cases} \{p_r|w_r\}\{p_s|w_s\}=\{p|w\}\{e|p^{-1}t\} \\ p=p_rp_s,\ t=p_rw_s+w_r-w \end{cases} \tag{4-15}$$

$$\Rightarrow[\{p_r|w_r\}T][\{p_s|w_s\}T]=[\{p|w\}T]。 \tag{4-16}$$

因此我们若能证明 $\breve{G}_k^{(\varphi)}$ 满足

$$\begin{aligned}&\breve{G}_k^{(\varphi)}[\{p_r|w_r\}T]\breve{G}_k^{(\varphi)}[\{p_s|w_s\}T]\\&=[\{p_r|w_r\}T,\{p_s|w_s\}T]\breve{G}_k^{(\varphi)}[\{p|w\}T],\end{aligned} \tag{4-17}$$

这里 $[\{p_r|w_r\},\{p_s|w_s\}]$ 是一个因子组。那末定理就证毕。由(4-15)式得小表示的乘法规则为

$$\begin{aligned}\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_r|w\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_s|w_s\})&=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|p^{-1}t\})\\&=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})\exp(-ik\cdot p^{-1}t)\\&=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})\exp(-ipk\cdot t)\\&=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\})\exp(-ik\cdot t)。\end{aligned} \tag{4-18}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow&\breve{G}_k^{(\varphi)}[\{p_r|w_r\}T]\breve{G}_k^{(\varphi)}[\{p_s|w_s\}T]\\&=\exp[ik\cdot(w_r+w_s)]\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_r|w_r\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_s|w_s\})\\&=\exp[ik\cdot(w_r+w_s-t)]\hat{G}^{(\varphi)}(\{p|w\})\\&=\exp[ik\cdot(w_r+w_s-t-w)]\breve{G}^{(\varphi)}[\{p|w\}T]\\&=\exp[ik\cdot(w_s-p_rw_s)]\breve{G}^{(\varphi)}[\{p|w\}T]。\end{aligned} \tag{4-19}$$

定义因子组

$$\begin{aligned}[r,s]&={}_D[\{p_r|w_r\}T,\{p_s|w_s\}T]\\&={}_D\exp[-ik\cdot(p_rw_s-w_s)] &(4\text{-}20)\\&=\exp[-i(p_r^{-1}k-k)\cdot w_s] &(4\text{-}21)\\&=\exp[-iK_r\cdot w_s]。 &(4\text{-}22)\end{aligned}$$

式中 $K_r=p_r^{-1}k-k$ 是一个倒格矢(包括零)。易验证(4-20)式定义的因子满足投影表示的因子组条件的。所以我们完成了此全部定理的证明。

定理4 若 $\breve{G}_k^{(\varphi)}$ 是小商群 G_k/T 的一个投影表示，因子组满

足(4–20)式，那末由

$$\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p|w\}) = \exp(-ik\cdot w)\check{G}_k^{(\varphi)}[\{p|w\}T] \qquad (4\text{–}23)$$

给出的 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是小群 G_k 的一个向量表示，并且若 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 是不可约的，那末 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 亦是不可约的。

证 由 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 是投影表示，满足(4–19)式，用(4–23)式代入(4–19)式可以得到(4–18)式，结果 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 就是 G_k 的一个向量表示。另外由(4–23)知，$\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是矩阵 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 乘上一个数因子，因此 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 的可约性导致 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 的可约性，反之亦然。所以由不可约表示 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 通过(4–23)式可以建造出 G_k 的一个不可约的矢量表示 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$。

定理5 由归一化的因子组(4–20)，求出小商群 G_k/T 的一切不可约投影表示 $\{\check{G}_k^{(\varphi)}\}$，那末由(4–23)式求得所有 G_k 的不可约小表示都是允许的，并且也是完全的。

证 因为按(4–20)式定义的因子组，G_k/T 的投影表示是标准化的，即有

$$\check{G}_k^{(\varphi)}[T]\check{G}_k^{(\varphi)}[T] = [T,\ T]\check{G}_k^{(\varphi)}[T] = \check{G}_k^{(\varphi)}[T]$$
$$\Rightarrow \check{G}_k^{(\varphi)}[T] = \hat{I}。$$

由(4–23)式，得

$$\begin{aligned}\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|t\}) &= \exp(-ik\cdot t)\check{G}_k^{(\varphi)}[\{e|t\}T] \\ &= \exp(-ik\cdot t)\check{G}_k^{(\varphi)}[T] \\ &= \exp(-ik\cdot t)\hat{I}。\end{aligned} \qquad (4\text{–}24)$$

由定理1，知 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是允许的小表示。

其次由投影表示的维数定理，即(6.5–9)式：

$$\sum_i |\check{G}_k^{(\varphi)}|^2 = |G_k|/|T| \qquad (4\text{–}25)$$
$$\Rightarrow \sum_i |\hat{G}_k^{(\varphi)}|^2 = |G_k|/|T|。$$

由定理2，我们立即得到允许小表示是完全的证明。

这个定理十分有力地指出，求解 G_k 的一切允许小表示的问题，归结为求 G_k/T 在因子组(4–20)情况下的所有不可约的投影表示问题。由一切 G_k/T 的投影表示 $\check{G}_k^{(\varphi)}$，只要通过(4–23)式就

可求得所有 G_k 的允许小表示 $\hat{G}_k^{(\phi)}$。G_k/T 的群的阶是很小的(不包含 T)，所以求解 G_k/T 的投影表示就可以不太难完成。230 个空间群的一些对称点 k 的投影表示表已经全部求得，它已总结在 O. V. Kovalev 的表中。

由(4-22)式我们知道，对于布里渊区的内部点，任何 G_k 中的点操作 p_r，只能有 $p_r k=k$，所以(4-22)式中的 $K_r=0$，结果因子组恒为 1，因此投影表示就是矢量表示。另外，对于简单空间群，非整数的平移分量都是零，因此由(4-22)式知因子组亦恒为零。这时投影表示也变成矢量表示。在这两种特殊情况下，我们可仅限于讨论矢量表示。但是对于非简单空间群布里渊区的一些边界点的 k，我们必须用投影表示的理论。

§8.5 空间群的不可约表示

在上一节中，我们已经提到由 $\hat{T}_k$ 诱导出表示 $\hat{T}_k\uparrow G_k$，再由 $\hat{T}_k\uparrow G_k$ 引出允许的小表示 $\hat{G}_k^{(\phi)}$，只有从 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 这些允许的小表示出发，诱导出的整个空间群表示 $\hat{G}_k^{(\phi)}\uparrow G$ 才是不可约。本节我们将证明 $\hat{G}_k^{(\phi)}\uparrow G$ 是不可约的，并且证明由一切允许的小表示 $\hat{G}_k^{(\phi)}$(一切 (i)和一切布里渊区的不等价点 k)可以诱导出 G 的一切不可约表示

$$\hat{G}^{(k^*)(\phi)}=\hat{G}_k^{(\phi)}\uparrow G。\tag{5-1}$$

这样我们就可完成对空间群 G 如何寻找一切不可约表示的理论。

定理 1 设 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 是小群 G_k 的一个允许的小表示，那末由 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 到 G 上的诱导表示是 G 的一个不可约表示，记为

$$\hat{G}^{(k^*)(\phi)}=\hat{G}_k^{(\phi)}\uparrow G。$$

证 因为 G_k 是 G 的子群，所以可以诱导出 G 的一个表示。因为 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 是 G_k 的一个允许小表示，所以我们有

$$\hat{G}_k^{(\phi)}(\{e|R_n\})=\exp(-ik\cdot R_n)\hat{I}_{f_\phi}。\tag{5-2}$$

$|\hat{I}_{f_\phi}|$是 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 的维数，显然负载此表示的空间可记作 $\Sigma^{(k)}$，它是 $|\hat{I}_{f_\phi}|$ 维的，这个空间 $\Sigma^{(k)}$ 用矢量(k)刻划。如果我们讨论的是一个同

构的操作群 $\hat{P}_G$，那末负载 $\hat{G}_k^{(i)}$ 的空间 $\Sigma_i^{(k)}$ 是由 $|\hat{I}_i|$ 个 Bloch 函数 $\{\psi_k^{(i)}\}$ 组成(见(1-17)式)。

现在我们先把 G 按 G_k 的旁集分解，有

$$\begin{aligned} G&=\{e|0\}G_k\oplus\{a_2|\tau_2\}G_k\oplus\cdots\oplus\{a_\mu|\tau_\mu\}G_k\\ &=\sum_{\beta=1}^{|\mu|}{}^{\oplus}\{a_\beta|\tau_\beta\}G_k,\quad |\mu|=\frac{|G|}{|G_k|}。\end{aligned}\tag{5-3}$$

这里记 $\{e|o\}$ 为 $\{a_1|\tau_1\}$。以 G_k 的旁集为基，组成 G 的基础表示 $\hat{G}^{(a)}$。$\hat{G}^{(a)}$ 的表示矩阵的行列是用(5-3)式中旁集的代表 $\{a_i|\tau_i\}$ 来进行编号的。按诱导表示的定义§7.1 中的(7.1-9)式，我们用 $\hat{G}_k^{(i)}$ 代替 $\hat{H}$，有超矩阵元素

$$\begin{cases}\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G(g)_{[\gamma\beta]}=G^{(a)}(g)_{\gamma\beta}\hat{G}_k^{(i)}(h_\beta(g)),\ \forall g\in G;\\ gg_\beta=g_\gamma h_\beta(g),\ h_\beta(g)\in G_k。\end{cases}\tag{5-4}$$

这里 g_β，g_γ 是(5-3)式中的旁集代表 $\{a_\beta|\tau_\beta\}$ 和 $\{a_\gamma|\tau_\gamma\}$。现在我们取 $(\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G)\downarrow T$，即分导到平移子群上。有

$$\begin{aligned}\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G(\{e|R_n\})_{[\gamma\beta]}&=G^{(a)}(\{e|R_n\})_{\gamma\beta}\hat{G}_k^{(i)}(h_\beta(\{e|R_n\}))\\ &=\delta_{\gamma\beta}\hat{G}_k^{(i)}(h_\beta(\{e|R_n\})),\end{aligned}\tag{5-5}$$

$$\begin{aligned}h_\beta(\{e|R_n\})&=g_\gamma^{-1}\{e|R_n\}g_\beta=\{a_\gamma|\tau_\gamma\}^{-1}\{e|R_n\}\{a_\beta|\tau_\beta\}\\ &=\{a_\gamma^{-1}|-a_\gamma^{-1}\tau_\gamma\}\{a_\beta|\tau_\beta\}\{e|a_\beta^{-1}R_n\}\\ &=\{a_\gamma^{-1}a_\beta|a_\gamma^{-1}\tau_\beta-a_\gamma^{-1}\tau_\gamma\}\{e|a_\beta^{-1}R_n\}。\end{aligned}\tag{5-6}$$

(5-6)式代入(5-5)式得，

$$\begin{aligned}\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G(\{e|R_n\})_{[\gamma\beta]}&=\delta_{\gamma\beta}\hat{G}_k^{(i)}(\{e|a_\gamma^{-1}R_n\})\\ &=\delta_{\gamma\beta}\hat{I}_i\exp(-ik\cdot a_\gamma^{-1}R_n)\\ &=\delta_{\gamma\beta}\hat{I}_i\exp(-ia_\gamma k\cdot R_n)。\end{aligned}\tag{5-7}$$

由此可见，负载 $\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$ 的不变子空间是由 $\{\Sigma_i^{(a_\gamma k)}\}$ 的直和所组成。记负载 $\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$ 这个表示的空间为

$$\Sigma^{(k^*)(i)}=\Sigma_i^{(k)}\oplus\Sigma_i^{(a_2k)}\oplus\cdots\oplus\Sigma_i^{(a_\mu k)}。\tag{5-8}$$

这里 $(a_1, a_2, \cdots, a_\mu)$ 是(5-3)中那些 $\{a_\gamma|\tau_\gamma\}$ 的点操作，即 $S(k)$。因此 $\{k, a_2k, \cdots, a_\mu k\}$ 均不等价，正好组成 k 的星 $\{k^*\}$。这个 $\Sigma^{(k^*)(i)}$ 空间相对子 G 是不变。它负载了群 G 的一个表示 $\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$。这里若我们把 G 看成是同构的操作群 $\hat{P}_G$，那末这些 $\{\Sigma_i^{(a_\gamma k)}\}$ 是

由一些 Bloch 函数组成。按(3·3)式有

$$\{\alpha|t\}\to\hat{\hat{P}}_{(\alpha|t)}:\Sigma_i^{(\alpha_\gamma k)}\to\Sigma^{(\alpha\alpha_\gamma k)}。$$

但是 $\{\alpha|t\}\in G$, 一定属于 G_k 的一个旁集，同理 $\{\alpha\alpha_\gamma|t\}$ 也一定属于 G_k 的一个旁集,所以 $\alpha\alpha_\gamma\in S(k)$, 所以有

$$\{\alpha|t\}\to\hat{\hat{P}}_{(\alpha|t)}:\Sigma^{(k^*)(i)}\to\Sigma^{(k^*)(i)}, \tag{5·9}$$

即不变。空间 $\Sigma_i^{(k)}$ 相对于小群 G_k 是不变的,它负载了群 G_k 的表示 $\hat{G}_k^{(i)}$, 由 $\hat{G}_k^{(i)}$ 的不可约假定知 $\Sigma_i^{(k)}$ 是 G_k 的一个不可约的子空间。现在我们来证明 $\Sigma^{(k^*)(i)}$ 对 G 亦是不可约的。若 $\Sigma^{(k^*)(i)}$ 可约,令约化为

$$\Sigma^{(k^*)(i)}=\Sigma^{(k^*)(i_1)}\oplus\Sigma^{(k^*)(i_2)}, \tag{5-10}$$

那末对一切 $\{\alpha|t\}\in G$, 有

$$\begin{cases}\{\alpha|t\}:\Sigma^{(k^*)(i_1)}\to\Sigma^{(k^*)(i_1)}\\ \{\alpha|t\}:\Sigma^{(k^*)(i_2)}\to\Sigma^{(k^*)(i_2)}\end{cases}\quad\forall\{\alpha|t\}\in G。$$

在 $\Sigma^{(k^*)(i_1)}$ 和 $\Sigma^{(k^*)(i_2)}$ 中,分别应包含星 $\{k^*\}$ 中所有的 k 所刻划的子空间 $\Sigma^{(\alpha_\gamma k)}$, $\forall\alpha_\gamma\in S(k)$。因为 $\Sigma^{(k^*)(i_1)}$ 中若包含子空间 $\Sigma^{(\alpha_\gamma k)}$, 那末由 $\Sigma^{(k^*)(i_1)}$ 对 G 的不变性,有

$$\{\alpha|t\}:\Sigma^{(\alpha_\gamma k)}\to\Sigma^{(\alpha\alpha_\gamma k)},\quad\forall\alpha\in S(k)。$$

结果导致包含 $\{k^*\}$ 中一切向量所刻划的子空间,并且不同 $\alpha_\gamma k$ 的子空间的维数也是一样的。所以有二个不变于空间,其形式为:

$$\begin{aligned}\Sigma^{(k^*)(i_1)}&=\Sigma_{i_1}^{(k)}\oplus\Sigma_{i_1}^{(\alpha_2 k)}\oplus\cdots\oplus\Sigma_{i_1}^{(\alpha_\mu k)};\\ \Sigma^{(k^*)(i_2)}&=\Sigma_{i_2}^{(k)}\oplus\Sigma_{i_2}^{(\alpha_2 k)}\oplus\cdots\oplus\Sigma_{i_2}^{(\alpha_\mu k)}。\end{aligned}\tag{5-11}$$

$\Sigma_{i_1}^{(k)}$ 和 $\Sigma_{i_2}^{(k)}$ 分别对 G_k 是不变的。结果 $\Sigma_i^{(k)}$ 可约化为相对于 G_k 是不变的两个不变子空间的直和:

$$\begin{cases}\Sigma_i^{(k)}=\Sigma_{i_1}^{(k)}\oplus\Sigma_{i_2}^{(k)},\\ G_k:\Sigma_{i_1}^{(k)}\to\Sigma_{i_1}^{(k)},\\ G_k:\Sigma_{i_2}^{(k)}\to\Sigma_{i_2}^{(k)}。\end{cases}\tag{5-12}$$

这导致 $\Sigma_i^{(k)}$ 负载的 G_k 表示 $\hat{G}_k^{(i)}$ 是可约的,与假设矛盾,因此定理得证。

定理2 G 的不可约表示由$\{k^*\}$和(i)这两个指标来刻划，对于不同的$\{k^*\}$或不同的(i)，它们都是不等价，所以有特征标的正交定理

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(k^*)(i)}(g)}\chi^{(k'^*)(i')}(g)=\delta(\{k^*\},\{k'^*\})\delta_{ii'}。\quad(5\text{–}13)$$

式中$\delta(\{k^*\},\{k'^*\})$意味着当$\{k^*\}=\{k'^*\}$时为1，否则为零。

证 由空间群诱导表示$\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$的定义(5–4)式，可得特征标公式：

$$\chi^{(k^*)(i)}(g)=\mathrm{Tr}(\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G(g))=\sum_\beta{}'\,\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(i)}(h_\beta(g))$$
$$=\sum_\beta{}'\,\chi_k^{(i)}(h_\beta(g))。\quad(5\text{–}14)$$

式中对β求和号的一撇，限于满足

$$g_\beta^{-1}gg_\beta\in G_k,\quad h_\beta(g)=g_\beta^{-1}gg_\beta。\quad(5\text{–}15)$$

若定义

$$\dot{\chi}_k^{(i)}(g)=\begin{cases}\chi_k^{(i)}(g), & g\in G_k;\\ 0, & g\notin G_k。\end{cases}\quad(5\text{–}16)$$

则(5–14)式可改写成

$$\chi^{(k^*)(i)}(g)=\sum_{g_\beta}\dot{\chi}_k^{(i)}(g_\beta^{-1}gg_\beta)。\quad(5\text{–}17)$$

式中g_β取遍(5–3)式中旁集的代表$\{\alpha_\beta|\tau_\beta\}$。令$g=\{\alpha|\tau+R_n\}$，则

$$g_\beta^{-1}gg_\beta=\{\alpha_\beta^{-1}|-\alpha_\beta^{-1}\tau_\beta\}\{\alpha|\tau+R_n\}\{\alpha_\beta|\alpha_\beta\tau_\beta\}$$
$$=\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t+\alpha_\beta^{-1}R_n\}。\quad(5\text{–}18)$$

$$t=\alpha_\beta^{-1}\alpha\tau_\beta-\alpha_\beta^{-1}\tau_\beta+\alpha_\beta^{-1}\tau\quad(5\text{–}19)$$

则

$$\dot{\chi}_k^{(i)}(g_\beta^{-1}gg_\beta)=\begin{cases}\exp(-i\alpha_\beta k\cdot R_n)\chi_k^{(i)}(\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\}),\\ \qquad\qquad\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\}\in G_k;\\ 0,\quad\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\}\notin G_k。\end{cases}$$

(5–20)

(5-20)式代入(5–17)式，再代入(5–13)式，得

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(k^*)(i)}(g)}\chi^{(k'^*)(i')}(g)$$

$$=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\sum_{g_\beta g' g'_{\beta'}}\overline{\dot{\chi}_k^{(i)}(g_\beta^{-1}gg_\beta)}\dot{\chi}_{k'}^{(i')}(g'^{-1}_{\beta'}gg'_{\beta'})$$

$$=\frac{1}{|G|}\sum_{(\alpha|t)}\sum_{R_n\in T}\sum_{(\alpha_\beta|\tau_\beta)}\sum_{(\alpha_{\beta'}|\tau_{\beta'})}\exp[-i(\alpha'_{\beta'}k'-\alpha_\beta k)\cdot R_n]$$
$$\times\overline{\dot{\chi}_k^{(i)}(\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\})}\dot{\chi}_{k'}^{(i')}(\{\alpha'^{-1}_{\beta'}\alpha\alpha'_{\beta'}|t'\})$$

$$=\frac{|T|}{|G|}\sum_{(\alpha|t)}\sum_{(\alpha_\beta|\tau_\beta)}\sum_{(\alpha'_{\beta'}|\tau'_{\beta'})}\delta(\alpha'_{\beta'}k',\ \alpha_\beta k)$$
$$\times\overline{\dot{\chi}_k^{(i)}(\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\})}\dot{\chi}_{k'}^{(i')}(\{\alpha'^{-1}_{\beta'}\alpha\alpha'_{\beta'}|t'\}),\qquad(5\text{–}21)$$

式中 $\{\alpha|t\}$ 求和是对 G/T 中旁集的代表进行的，而 $\{\alpha_\beta|\tau_\beta\}$ 是对 G/G_k 的旁集代表求和，$\{\alpha'_{\beta'}|\tau'_{\beta'}\}$ 是对 $G/G_{k'}$ 的旁集代表进行。由于 $\alpha'_\beta k'\in\{k'^*\}$，而 $\alpha_\beta k\in\{k^*\}$。两个星若有一个波矢相同，则两个星完全相同。所以(5–21)式中仅当 $\{k^*\}=\{k'^*\}$ 时求和才不会零。因此有

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(k^*)(i)}(g)}\chi^{(k'^*)(i')}(g)$$

$$=\frac{|T|}{|G|}\sum_{(\alpha|t)}\sum_{(\alpha_\beta|\tau_\beta)}\overline{\dot{\chi}_k^{(i)}(\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\})}$$
$$\times\dot{\chi}_k^{(i')}(\{\alpha_\beta^{-1}\alpha\alpha_\beta|t\})\delta(\{k^*\},\ \{k'^*\})$$

$$=\frac{|T|}{|G|}\sum_{(\alpha_\beta|\tau_\beta)}\sum_{h_\beta\in G_k}\overline{\chi_k^{(i)}(h_\beta)}\chi_k^{(i')}(h_\beta)\delta(\{k^*\},\ \{k'^*\})$$

$$=\frac{|T|}{|G|}\cdot\frac{|G_k|}{|T|}\cdot\sum_{(\alpha_\beta|\tau_\beta)}\delta_{i,i'}\delta(\{k^*\},\ \{k'^*\})$$

$$=\frac{|G_k|}{|G|}\cdot\frac{|G|}{|G_k|}\delta_{i,i'}\delta(\{k^*\},\ \{k'^*\})$$

$$=\delta_{i,i'}\delta(\{k^*\},\ \{k'^*\})。$$

根据定理 2，我们得到空间群不可约表示的指标由星 $\{k^*\}$ 和 (i) 一起标记，不同的星或不同的 (i) 对应不等价的不可约表示。

定理 3 空间群 G 的一切不可约表示都可由一切允许小表示 $\hat{G}_k^{(i)}$ 的诱导表示 $\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$ 得到，即 $\{\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G\}$ 集合是 G 的不等价不可约表示的完全集合。

证 要证明此定理，我们只需要证明这些不可约表示的维数

的平方和正好等于群 G 的阶$|G|$就可以了。由

$$\sum_{(k^*)}\sum_{(i)}|\hat{G}^{(k^*)(i)}|^2=\sum_{(k^*)}\sum_{(i)}|\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G|^2$$

$$=\sum_{(k^*)}\sum_{(i)}\left[\frac{|G|}{|G_k|}|\hat{G}_k^{(i)}|\right]^2$$

$$=|G|^2\sum_{(k^*)}|G_k|^{-2}\sum_i|\hat{G}_k^{(i)}|^2$$

$$=|G|^2\sum_{(k^*)}|G_k|^{-2}\cdot\frac{|G_k|}{|T|}$$

$$=\frac{|G|^2}{|T|}\sum_{(k^*)}|G_k|^{-1}。\qquad(5\text{-}22)$$

在上式中对 $\{k^*\}$ 的求和是限于对第一布里渊区域中所有不相同的 $\{k^*\}$ 进行的。在 $\{k^*\}$ 中有$|G|/|G_k|$个不等价的 k，由于星要末全等，要末完全不等，不相同的 k 星是不相连接的，没有一个 k 相同和等价。因此有

$$\sum_{(k^*)}\frac{|G|}{|G_k|}=|T|,\qquad(5\text{-}23)$$

即等于第一布里渊区域中所有不等价的波矢的数目，这正好是平移群之阶$|T|$，因为 T 的一切不等价不可约表示是一维的，它的不等价不可约表示之总和等于$|T|$，即第一布里渊区中所有不等价的 k 的总和等于$|T|$。把(5-23)式代入(5-22)式得

$$\sum_{(k^*)}\sum_i|\hat{G}^{(k^*)(i)}|^2=|G|。\qquad(5\text{-}24)$$

按不等价表示的维数定理，正好证明了本定理。

至此我们已完成了关于寻找空间群 G 的全部不等价不可约表示的基本定理的证明。下一节我们将举一些例子加以说明。这里我们总结一下关于建立空间群 G 的不可约表示的过程。

对于 G 我们可分离出它的平移不变子群 T：

$$G=\sum_{i=1}^{|i|}\oplus\{a_i|\tau_i\}T,\quad|i|=\frac{|G|}{|T|}。\qquad(5\text{-}25)$$

(1) 由平移群 T，可以建立它的第一布里渊区，所有 230 个空间群的第一布里渊区可从图 8.1 至图 8.14 中找到。

(2) 在第一布里渊区域选定一波矢 k，由 k 作小群 G_k：

$$G_k=\{\{\alpha|t\}:\alpha k=k+K_q,\ \{\alpha|t\}\in G\}。\tag{5-26}$$

显然平移群 T 是 G_k 的不变子群，$T\prec G_k$。

(3) G 按 G_k 旁集展开，

$$G=\sum_{\beta=1}^{|\mu|}{}^{\oplus}\{a_\beta|\tau_\beta\}G_k,\ |\mu|=\frac{|G|}{|G_k|}。\tag{5-27}$$

同样 G_k 按 T 展开：

$$G_k=\sum_{\nu=1}^{|\nu|}{}^{\oplus}\{p_\nu|\tau_\nu\}T,\quad |\nu|=\frac{|G_k|}{|T|}。\tag{5-28}$$

记：

$$\begin{cases}P(k)=\{p_\nu:p_\nu k=k+K_q\},\\ K=\{a_t:\forall\{a_t|t\}\in G\},\\ S(k)=\{a_\beta:\forall\{a_\beta|\tau_\beta\}\text{ 是(5-27)式中旁集代表}\}\end{cases}\tag{5-29}$$

(4)由 k 构成星 $\{k^*\}$：

$$\{k^*\}=\{a_\beta k:a_\beta\in S(k)\}。\tag{5-30}$$

(5) 建立小商群 G_k/T 的所有不可约的投影表示 $\check{G}_k^{(\varphi)}$，带有因子组是

$$\begin{aligned}[r,s]&=[\{p_r|\tau_r\},\{p_s|\tau_s\}]=\exp[-ik\cdot(p_r\tau_s-\tau_s)]\\&=\exp[-i(p_r^{-1}k-k)\cdot\tau_s]\\&=\exp[-iK_r\cdot\tau_s]。\end{aligned}\tag{5-31}$$

对于简单空间群，所有非整数平移分量 $\tau_t=0$，而对于布里渊区内部的 k，所有 $K_r=p_r^{-1}k-k=0$，因此在此两种情况下 G_k 小商群的投影表示就是矢量表示。

(6) 由 $\check{G}_k^{(\varphi)}$ 建立小群 G_k 的小表示

$$\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_\nu|\tau_\nu+R_n\})=\exp[-ik\cdot(\tau_\nu+R_n)]\check{G}_k^{(\varphi)}[\{p_\nu|\tau_\nu\}T]。\tag{5-32}$$

这些小表示都是允许的小表示。

(7) 由 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 诱导出 G 的不可约表示，它是一个超矩阵，它的行与列是由(5-25)式中的旁集的代表 $\{a_\beta|\tau_\beta\}$ 来标记，也可以用 $S(k)$ 中的元素 $\{a_\beta\}$ 来标记超矩阵的行与列，即

$$\begin{cases}\hat{G}_k^{(k^*)(d)}(g)_{[\gamma\beta]}=\hat{G}_k^{(t)}\uparrow G(g)_{[\gamma\beta]}\\ \qquad\qquad=G^{(d)}(g)_{\gamma\beta}\hat{G}_k^{(t)}(h_\beta(g)),\ \forall g\in G,\\ h_\beta(g)=\{a_\gamma|\tau_\gamma\}^{-1}g\{a_\beta|\tau_\beta\}\in G_k。\end{cases}\quad(5\text{-}33)$$

式中 $G^{(d)}(g)_{\gamma\beta}$ 是 G 以子群 G_k 的旁集为基所得的基础表示的矩阵元。

$$G^{(d)}(g)_{\gamma\beta}=\begin{cases}1,\ 若\ g\{a_\beta|\tau_\beta\}G_k=\{a_\gamma|\tau_\gamma\}G_k;\\ 0,\ 若\ g\{a_\beta|\tau_\beta\}G_k\neq\{a_\gamma|\tau_\gamma\}G_k。\end{cases}\quad(5\text{-}34)$$

(8) 从定理 2 与定理 3，由同一个 $\{k^*\}$ 中任一波矢出发，按照上面(1)～(7)的步骤得到的 G 的不可约表示都是等价的。

(9) 选取不同于 $\{k^*\}$ 的星 $\{k'^*\}$，从其中任一波矢 k' 出发，重复(1)～(7)的步骤建立另一个不等价的不可约表 $\hat{G}^{(k'^*)(t)}$。取遍一切不同的星，就得到所有 G 的不等价不可约表示。

§8.6 空间群 $O_h^5(Fm3n)$ 和 $O_h^8(Pm3n)$ 的一些不可约表示举例

一、O_h^5 的一些不可约表示

O_h^5 是一个简单空间群，没有非整数的平移分量。它按平移群 T 的旁集分解是

$$G(O_h^5)=\sum_{i=1}^{|i|}{}^{\oplus}\{a_i|0\}T,\quad |i|=\frac{|G|}{|T|}=48。\quad(6\text{-}1)$$

这些旁集代表 $\{a_i|0\}$ 组成 O_h 点群。商群 G/T 同构于 O_h 点群。O_h^5 由表知它是面心立方结构，是属 Γ_0' 型。它的布里渊区见图 8.13。我们讨论 Γ 点、X 点所对应空间群 G 的不可约表示。

1. Γ 点　Γ 点的 $k=0$。显然 $k=0$ 的 G_k 是 O_h^5 群本身。它的星只有 $k=0$ 本身一个波矢。小群 G_k 的不可约表示就是大群 G 的不可约表示。所以我们只需要求小群 G_k 的所有不可约的允许小表示。按上节的步骤(5)，我们建立小商群 G_k/T 的所有不可约的投影表示 $\check{G}_k^{(t)}$，因为现在是简单空间群，由(5-31)式知投影表示的因子组全是 1，所以投影表示就是矢量表示。

$$G_k/T \approx O_h,$$

O_h 点群的不可约表示我们已经在点群一章中知道了。这里我们举的例子是重点介绍 Kovalev 不可约表示表的用法。从 Kovalev 表中可以查到 O_h^6 群 Γ 点的所有不可约表示的矩阵。整个 Kovalev 表列出的是小商群的投影表示。在现在 Γ 点的情况，投影表示就是矢量表示。Γ 点的表示矩阵由 Kovalev 表的 T205 给出。我们说明如下：这里不可约表示的编号与 Kovalev 表相同，只是着重标记出 Γ 点，所以有 $\Gamma_{1\pm}$, $\Gamma_{2\pm}$, $\Gamma_{3\pm}$, $\Gamma_{4\pm}$, $\Gamma_{5\pm}$ 共十个不等价的不可约表示，脚标"+"代表对空间反演 i 的表示是单位矩阵 $\hat{I}$，"−"号代表 i 的表示矩阵是 $-\hat{I}$。由于 O_h 群可以写成 O 与 i 群的直接乘积群 $O_h = O \times i$，因此下面我们只列出 O 群元素的五个不可约表示 $\Gamma_1 \sim \Gamma_5$。由 i 群的二个一维不可约表示与 $\Gamma_1 \sim \Gamma_5$ 直积可得 $\Gamma_{1\pm} \sim \Gamma_{5\pm}$ 10 个 Γ 点的不可约表示。

在表 8–1 中，列出的是 G_k/T 的投影表示，由于现在是简单空间群(也因是 Γ 点)，所以我们列出的小表示是

$$\begin{aligned}\hat{G}_k^{(\nu)}(\{a_j|R_n\}) &= \exp(-ik\cdot R_n)\check{G}_k^{(\nu)}(\{a_j|0\}T) \\ &= 1\cdot\Gamma_{i\pm}(a_j) = \Gamma_{i\pm}(a_j)。\end{aligned} \tag{6-2}$$

它也是 G 的不可约表示，因为 $G_k = G$。

2．X 点　X 点的 k 可选 $k = \frac{1}{2}(b_1+b_2)$，Γ_5' 的倒格子空间基矢是

$$b_1 = \left(-\frac{\pi}{\tau}, \frac{\pi}{\tau}, \frac{\pi}{\tau}\right), \quad b_2 = \left(\frac{\pi}{\tau}, -\frac{\pi}{\tau}, \frac{\pi}{\tau}\right),$$

$$b_3 = \left(\frac{\pi}{\tau}, \frac{\pi}{\tau}, -\frac{\pi}{\tau}\right),$$

这里 $\tau = \frac{a}{2}$，a 为晶格的平移不变基矢。若 X 点的 k 写成倒格矢空间 k_x, k_y, k_z 方向的投影，则

$$k = \left(0, 0, \frac{\pi}{\tau}\right)。$$

此 X 点的小群的点操作 $P(k)$ 是由 $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{15},$

表 8-1　$O_h^5\Gamma$ 点的不可约表示

α_i	$\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_{12}$	$\alpha_{13}, \alpha_{14}, \cdots, \alpha_{24}$
Γ_1	1	1
Γ_2	1	−1

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
Γ_3	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$
Γ_4	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$

	α_7	α_8	α_9	α_{10}	α_{11}	α_{12}
Γ_3	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$
Γ_4	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$

	α_{13}	α_{14}	α_{15}	α_{16}	α_{17}	α_{18}
Γ_3	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon\\\varepsilon^2&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon\\\varepsilon^2&0\end{pmatrix}$
Γ_4	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}$

	α_{19}	α_{20}	α_{21}	α_{22}	α_{23}	α_{24}
Γ_3	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon\\\varepsilon^2&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon\\\varepsilon^2&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon^2\\\varepsilon&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon^2\\\varepsilon&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon^2\\\varepsilon&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\varepsilon^2\\\varepsilon&0\end{pmatrix}$
Γ_4	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$

$\varepsilon=\exp\left(\frac{2\pi}{3}i\right)$，$\Gamma_6=\Gamma_4\times\Gamma_2$，$O_h^6$　Γ 点的不可约表示

$$\Gamma_{4\pm}(\alpha_j)=\Gamma_4(\alpha_j),\ (j=1,2,\cdots,24),$$

$$\Gamma_{4\pm}(\alpha_j)=\pm\Gamma_4(\alpha_{j-24}),\ (j=25,26,\cdots,48),\ (i=1,2,3,4,5),$$

$\alpha_1\sim\alpha_{48}$ 所代表的点操作见附录 3。

α_{16}, α_{25}, α_{26}, α_{27}, α_{28}, α_{37}, α_{38}, α_{39}, $\alpha_{40}\}$ 这16个元素组成。它是 D_{4h} 群。而小群 G_k 为

$$G_k=\{\{\alpha|R_n\}:\alpha\in P(k)\}。$$

小商群 G_k/T 同构于 $P(k)$，即同构于 D_{4h} 点群。G 按 G_k 旁集展开成

$$G=G_k\oplus\{\alpha_5|0\}G_k\oplus\{\alpha_9|0\}G_k。 \tag{6-3}$$

因此 $\{k^*\}$ 为

$$\{k^*\}=\{k_1,\ \alpha_5k_1,\ \alpha_9k_1\}=\{k_1,\ k_2,\ k_3\},$$

$$k_1=\frac{1}{2}(b_1+b_2),\ k_2=\frac{1}{2}(b_1+b_3),\ k_3=\frac{1}{2}(b_3+b_2)。 \tag{6-4}$$

由 Kovalev 表的 T147 查得 X 点的小商群 G_k/T 的投影表示，因为现在是简单空间群，所有非整数平移分量均为零。投影表示就

表 8-2　O_h^5X 点的不可约小表示表

	α_1	α_{14}	α_4	α_{15}	α_2	α_{13}	α_3	α_{16}
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	1	1	1	1	1
X_3	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
X_5	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
X_7	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
X_9	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$
	α_{25}	α_{38}	α_{23}	α_{39}	α_{26}	α_{37}	α_{27}	α_{40}
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
X_3	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
X_5	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
X_7	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
X_9	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$

$X_4=X_3\times X_2,\ X_6=X_5\times X_2,\ X_8=X_7\times X_2,\ X_{10}=X_9\times X_2$

是矢量表示。我们在表 8-2 中列出所有 X 点的 10 个小表示。其中 8 个是 1 维表示，2 个是 2 维表示。现在我们由 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 来诱导 G 的不可约表示。因为 $\{k^*\}$ 有 3 个矢量，所以所有 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 的 1 维表示将诱导出 3 维表示，而 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 的 2 个 2 维表示将诱导出 2 个 6 维表示。为此我们求 G 按子群 G_k 的旁集 $\{G_k,\ \{\alpha_5|0\}G_k,\ \{\alpha_9|0\}G_k\}$ 为基的基础表示。由基础表示的定义，若限于点操作元素

$$\alpha\in K\subset G,$$

有

$$G^{(d)}(\alpha)_{\gamma\beta}=\begin{cases}1,\ \alpha\{\alpha_\beta|0\}G_k(=\alpha\alpha_\beta G_k)=\alpha_\gamma G,\\ \qquad\qquad (\gamma,\ \beta=1,\ 5,\ 9);\\ 0,\ \text{其他。}\end{cases}\tag{6-5}$$

按附录 4 中的乘法规则，可由(6-5)式求得基础表示矩阵。我们以任一元素 $g\in G$ 为例。如取

$$g=\{\alpha_{17}|0\}=\alpha_{17}。$$

则由

$$\begin{aligned}\{\alpha_5|0\}G_k&=\alpha_5G_k\\&=(\alpha_{17},\ \alpha_{18},\ \alpha_{20},\ \alpha_{19},\ \alpha_5,\ \alpha_6,\ \alpha_8,\ \alpha_7,\ \alpha_{41},\ \alpha_{42},\\&\quad\ \alpha_{44},\ \alpha_{43},\ \alpha_{29},\ \alpha_{30},\ \alpha_{32},\ \alpha_{31})T。\end{aligned}\tag{6-6}$$

$$\begin{aligned}\alpha_9G_k&=(\alpha_9,\ \alpha_{11},\ \alpha_{12},\ \alpha_{10},\ \alpha_{21},\ \alpha_{23},\ \alpha_{24},\ \alpha_{22},\\&\quad\ \alpha_{33},\ \alpha_{35},\ \alpha_{36},\ \alpha_{34},\ \alpha_{45},\ \alpha_{47},\ \alpha_{48},\ \alpha_{46})T。\end{aligned}\tag{6-7}$$

我们可得

$$\begin{cases}\alpha_{17}G_k=\alpha_5G_k\\ \alpha_{17}\alpha_5G_k=\alpha_{13}G_k=G_k\\ \alpha_{17}\alpha_9G_k=\alpha_{21}G_k=\alpha_9G_k\end{cases}\Rightarrow\hat{G}^{(d)}(\alpha_{17})=\begin{array}{c}\\1\\5\\9\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{ccc}1&5&9\end{array}\\\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\end{array}。\tag{6-8}$$

这里我们把基的次序排成 G_k, α_5G_k, α_9G_k，即如上面 $\hat{G}^{(d)}(\alpha_{17})$ 矩阵行列上所标的小字 1,5,9。由 $\hat{G}^{(d)}(\alpha_{17})$ 可以建造 $\hat{G}_k^{(\phi)}\uparrow G(\alpha_{17})$，只要在 $\hat{G}^{(d)}(\alpha_{17})$ 的矩阵元 1 的位置区放上适当的 $\hat{G}_k^{(\phi)}$ 即可。由(5-33)式，可得

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a_{17}|R_n\})_{[13]}=G^{(d)}(a_{17})_{12}\hat{G}_k^{(i)}[h_2(\{a_{17}|R_n\})]$$

$$h_2(\{a_{17}|R_n\})=\{a_1|0\}^{-1}\{a_{17}|R_n\}\{a_5|0\}$$

$$=\{a_{17}a_5|R_n\}=\{a_{13}|R_n\}$$

$$\Rightarrow\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a_{17}|R_n\})_{[12]}=\hat{G}_k^{(i)}(\{0|R_n\})\hat{G}_k^{(i)}(a_{13})$$

$$=\hat{G}_k^{(i)}(a_{13})\exp(-ik_1\cdot R_n),\quad(6\text{-}9)$$

同理可得

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a_{17}|R_n\})_{[21]}=\hat{G}_k^{(i)}(a_{13})\exp(-ik_2\cdot R_n)。$$

(6-10)

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a_{17}|R_n\})_{[33]}=\hat{G}_k^{(i)}(a_{13})\exp(-ik_3\cdot R_n)。$$

(6-11)

式中 k_1, k_2, k_3 由(6-4)式给出。其实由(5-33)式立即可知

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{e|R_n\})=\begin{pmatrix}\hat{I}_i e^{-ik_1\cdot R_n} & 0 & 0\\ 0 & \hat{I}_i e^{-ik_2\cdot R_n} & 0\\ 0 & 0 & \hat{I}_i e^{-ik_3\cdot R_n}\end{pmatrix}。$$

(6-12)

$\hat{I}_i$ 为 $\hat{G}_k^{(i)}(e)$, 是单位矩阵。由表示的同态性质,有

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a|\tau+R_n\})=\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{e|R_n\})\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a|\tau\})。$$

(6-13)

所以 G 的表示矩阵只需要列出那些旁集代表 $\{a|\tau\}$ 的矩阵就可,任意元素的表示矩阵可以通过(6-12)和(6-13)式求得。因此我们可由(6-9)～(6-11)单写出 $\{a_{17}|0\}$ 的表示矩阵:

$$\hat{G}^{(k^*)(i)}(\{a_{17}|0\})=\begin{pmatrix}0 & \hat{G}_k^{(i)}(a_{13}) & 0\\ \hat{G}_k^{(i)}(a_{13}) & 0 & 0\\ 0 & 0 & \hat{G}_k^{(i)}(a_{13})\end{pmatrix}$$

(6-14)

X 点有 10 个表示 $\hat{G}_k^{(1)}\to\hat{G}_k^{(10)}$,分别代入上式可得 G 的 10 个不可约表示矩阵。我们进一步简写(6-14)式的矩阵为

$$\hat{G}(a_{17})=\begin{pmatrix}0 & 13 & 0\\ 13 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 13\end{pmatrix}。\qquad(6\text{-}15)$$

表 8-3　$O_h^5\{X^*\}$ 星的 G 的不可约表示

α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}2&0&0\\0&3&0\\0&0&4\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}3&0&0\\0&4&0\\0&0&2\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}4&0&0\\0&2&0\\0&0&3\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&2\\3&0&0\\0&4&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&3\\4&0&0\\0&2&0\end{bmatrix}$
α_8	α_9	α_{10}	α_{11}	α_{12}	α_{13}	α_{14}
$\begin{bmatrix}0&0&4\\2&0&0\\0&3&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&2&0\\0&0&3\\4&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&3&0\\0&0&4\\2&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&4&0\\0&0&2\\3&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}13&0&0\\0&0&13\\0&13&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}14&0&0\\0&0&15\\0&16&0\end{bmatrix}$
α_{15}	α_{16}	α_{17}	α_{18}	α_{19}	α_{20}	α_{21}
$\begin{bmatrix}15&0&0\\0&0&16\\0&14&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}16&0&0\\0&0&14\\0&15&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&13&0\\13&0&0\\0&0&13\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&14&0\\15&0&0\\0&0&16\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&15&0\\16&0&0\\0&0&14\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&16&0\\14&0&0\\0&0&15\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&13\\0&13&0\\13&0&0\end{bmatrix}$
α_{22}	α_{23}	α_{24}	α_{25}	α_{26}	α_{27}	α_{28}
$\begin{bmatrix}0&0&14\\0&15&0\\16&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&15\\0&16&0\\14&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&16\\0&14&0\\15&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}25&0&0\\0&25&0\\0&0&25\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}26&0&0\\0&27&0\\0&0&28\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}27&0&0\\0&28&0\\0&0&26\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}28&0&0\\0&26&0\\0&0&27\end{bmatrix}$
α_{29}	α_{30}	α_{31}	α_{32}	α_{33}	α_{34}	α_{35}
$\begin{bmatrix}0&0&25\\25&0&0\\0&25&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&26\\27&0&0\\0&28&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&27\\28&0&0\\0&26&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&28\\26&0&0\\0&27&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&25&0\\0&0&25\\25&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&26&0\\0&0&27\\28&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&27&0\\0&0&28\\26&0&0\end{bmatrix}$
α_{36}	α_{37}	α_{38}	α_{39}	α_{40}	α_{41}	α_{42}
$\begin{bmatrix}0&28&0\\0&0&26\\27&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}37&0&0\\0&0&37\\0&37&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}38&0&0\\0&0&39\\0&40&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}39&0&0\\0&0&40\\0&38&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}40&0&0\\0&0&38\\0&39&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&37&0\\37&0&0\\0&0&37\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&38&0\\39&0&0\\0&0&40\end{bmatrix}$
α_{43}	α_{44}	α_{45}	α_{46}	α_{47}	α_{48}	
$\begin{bmatrix}0&39&0\\40&0&0\\0&0&38\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&40&0\\38&0&0\\0&0&39\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&37\\0&37&0\\37&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&38\\0&39&0\\40&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&39\\0&40&0\\38&0&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&0&40\\0&38&0\\39&0&0\end{bmatrix}$	

这样，只要在上式"13"的位置代入 $\hat{G}_k^{(i)}(a_{13})$ 就可得 G 的第 i 个不可约表示的矩阵。现在我们把 X 点对应的 G 的 48 个表示矩阵列于表 8-3。

二、O_h^3 群的一些不可约表示

许多有用的 A-15 结构的材料是属于 O_h^3 空间群，它是一个非简单空间群，具有非整数的平移分量。在 G 按 T 的旁集展开中，48 个旁集代表 $\{\{a_i|\tau_i\}\}(i=1, 2, \cdots 48)$ 中，有 24 个元素具有非整数平移分量 (τ, τ, τ)。它们是

$$\begin{cases} \tau_{13}=\tau_{14}=\cdots=\tau_{24}=\tau a_1+\tau a_2+\tau a_3, \\ \tau_{37}=\tau_{38}=\cdots=\tau_{48}=\tau a_1+\tau a_2+\tau a_3。 \end{cases} \tag{6-16}$$

其余的 24 个旁集代表中 $\tau_1\to\tau_{12}$ 和 $\tau_{25}\to\tau_{36}$ 均为零。O_h^3 群的晶格型式是属 Γ_6 型。它的第一布里渊区如图 8.12 所示。对于 Γ 点，因为 $k=0$，它具有 10 个与 O_h^3 的 $\Gamma_{1\pm}\sim\Gamma_{\pm5}$ 完全相同的不等价不可约表示。我们着重要讨论的是 X 点的不可约表示，从中学到非简单空间群的处理方法。

取 X 点的 $k=\frac{1}{2}b_3$。对于 Γ_6 型的三个倒格子基矢取为

$$b_1=\left(\frac{\pi}{\tau}, 0, 0\right),\quad b_2=\left(0, \frac{\pi}{\tau}, 0\right),\quad b_3=\left(0, 0, \frac{\pi}{\tau}\right)。$$

$\tau=\frac{1}{2}a$，a 为三个方向的平移不变基矢。由 $k=\frac{1}{2}b_3$，求得它的小旁群

$$\begin{aligned} P(k)&=\left\{a: a\left(\frac{1}{2}b_3\right)=\frac{1}{2}b_3+K_a,\ \{a|t\}\in G\right\} \\ &=\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{15}, \alpha_{16}, \alpha_{25}, \alpha_{26}, \alpha_{27}, \\ &\quad \alpha_{28}, \alpha_{37}, \alpha_{38}, \alpha_{39}, \alpha_{40}\} \\ &\Rightarrow D_{4h}。 \end{aligned} \tag{6-17}$$

这在 Kovalev 表中对 Γ_6 型晶格的 $k_{10}=\frac{1}{2}b_3$ 的小旁群就是这个 $P(k)$。这个小群 G_k 的小商群 G_k/T 的不可约投影表示由

Kovalev 表的 T157 给出，它有 4 个 2 维的不可约投影表示：$\breve{G}_k^{(i)}$，$(i=1, 2, 3, 4)$。列出在表 8-4 中。

表 8-4　$O_h^3 X$ 点的不可约投影表示表

	α_1	α_2	α_3	α_4^*	α_{13}	α_{14}	α_{15}	α_{16}
$\breve{X}_1$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$
$\breve{X}_2$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$
$\breve{X}_3$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$
$\breve{X}_4$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$
	α_{25}	α_{26}	α_{27}	α_{28}	α_{37}	α_{38}	α_{39}	α_{40}
$\breve{X}_1$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$
$\breve{X}_2$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$
$\breve{X}_3$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$
$\breve{X}_4$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$

*) 对 α_4, Kovalev 表中 $\breve{X}_1(\hat{\tau}_1)$ 有一符号差。

现在由投影表示，我们用公式(4-23)来求出 G_k 的小表示。我们只要计算因子

$$\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_j)=\exp\left(-\frac{1}{2}i\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{\tau}_j\right)。$$

对$(\tau_{13}\to\tau_{16})$和$(\tau_{37}\to\tau_{40})$，有

$$\begin{aligned}\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_j)&=\exp\left[-\frac{i}{2}\boldsymbol{b}_3\cdot(\tau\boldsymbol{a}_1+\tau\boldsymbol{a}_2+\tau\boldsymbol{a}_3)\right]\\&=\exp\left(-\frac{i}{2}\cdot 2\pi\tau\right)\\&=\exp\left(-\frac{\pi}{2}i\right)=-i。\end{aligned}\tag{6-18}$$

其余($\tau_1 \to \tau_4$), ($\tau_{25} \to \tau_{28}$)为零,所以因子为1。因此我们得到:对元素 $\{\alpha_1|0\} \sim \{\alpha_4|0\}$ 及 $\{\alpha_{25}|0\} \sim \{\alpha_{28}|0\}$ 这8个元素 X 点的小表示与投影表示相同,而其余8个元素小表示为投影表示乘($-i$)。结果我们求得表8-5。

表 8-5 $O_h^3 X$ 点的不可约小表示

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_{13}	α_{14}	α_{15}	α_{16}
X_1	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$
X_2	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$
X_3	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$
X_4	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$
	α_{25}	α_{26}	α_{27}	α_{28}	α_{37}	α_{38}	α_{39}	α_{40}
X_1	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$
X_2	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$
X_3	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$
X_4	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$

以 G_k 的旁集为基负载的 O_h^3 群的基础表示与 O_h^5 群完全一样,所以在表8-3中只要代入表8-5中相应元素的小表示矩阵就可求得 O_h^3 群星为 $\{X^*\}$ 的所有不可约表示,共有4个不等价的不可约表示,都是6维的。

这里我们结束关于建立空间群 G 的不可约表示的举例,所有的举例都是以 Kovalev 表作依据,也就是小商群 G_k/T 的投影表示已经找到,再由它求出小表示,再建立 $\hat{G}_k^{(\mathbf{q})}$ 的诱导表示。至于如何寻找所有 G_k/T 的投影表示问题,原则上可以按投影表示那一

章的方法求得，当然在实际寻找中是要花非常大的劳动量的，我们将不在这里进行了。

§8.7 不可约表示的 Herring 方法

前面几节，我们完成了空间群不可约表示的基本理论，在那里允许小表示$\hat{G}_k^{(\nu)}$的建造是通过小商群G_k/T的投影表示来建立的，这种方法中，把整个平移群T看作是单位元素，结果对应一个单位矩阵。但是对于非简单空间群的一些k，由此带来的是需要投影表示的语言。Herring 的方法是绕过投影表示，通过一个比小商群G_k/T更大一点的小 Herring 商群G_k/T_k(下面将定义T_k)，再由G_k/T_k的不可约矢量表示来求G_k的允许的不可约表示。至于如何由$\hat{G}_k^{(\nu)}$诱导出G的不可约表示，则与前节完全相同。Herring 定义一个T的子群T_k如下：

$$T_k=_D\{\{e|R\}:\exp(-ik\cdot R)=1,\ \{e|R\}\in T\}。\tag{7-1}$$

这样的T_k一定是G_k的不变子群。因为

$$\{p_\nu|w_\nu\}^{-1}\{e|R\}\{p_\nu|w_\nu\}=\{e|p_\nu^{-1}R\},$$
$$\forall\{p_\nu|w_\nu\}\in G_k,\ \{e|R\}\in T_k。$$

但是

$$\exp(-ik\cdot p_\nu^{-1}R)=\exp(-ip_\nu k\cdot R)=\exp(-ik\cdot R)=1,$$
$$\Rightarrow\{p_\nu|w_\nu\}^{-1}\{e|R\}\{p_\nu|w_\nu\}\in T_k$$
$$\Rightarrow T_k\prec G_k。\tag{7-2}$$

所以我们可以引进小 Herring 商群

$$G_k/T_k=\sum_\nu{}^{\oplus}[\{p_\nu|t_\nu\}T_k]。\tag{7-3}$$

因为$T_k\prec T$，所以我们也有

$$T=\sum_i{}^{\oplus}\{e|R_i\}T_k,$$
$$h_k=\{\{e|R_i\}:\{e|R_i\}\text{ 是 }T/T_k\text{ 的旁集代表}\}。\tag{7-4}$$

$$\Rightarrow G_k=\sum_{\nu}^{\oplus}\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}\boldsymbol{T}=\sum_{\nu}^{\oplus}\sum_{i}^{\oplus}\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\boldsymbol{T}_k$$
$$=\sum_{(\nu i)}^{\oplus}\{\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\}\boldsymbol{T}_k=\sum_{(\nu i)}^{\oplus}\{\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}\}\boldsymbol{T}_k$$
$$=\sum_{j}^{\oplus}\{\boldsymbol{p}_j|\boldsymbol{t}_j\}\boldsymbol{T}_k。\tag{7-5}$$

记(7-5)式中旁集代表全体为 $\boldsymbol{H}_k$:

$$\boldsymbol{H}_k=\{\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}:\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}$$
是(7-5)式中旁集代表}。 (7-6)

$\boldsymbol{H}_k$ 是两个旁集代表集合 $\{\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}\}$ 和 $\{\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\}$ 的直积集。这个集合相对于乘法是不封闭的。若进一步我们定义一种乘法，规定在这种乘法中所有 $\boldsymbol{T}_k$ 的元素 $\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}\in\boldsymbol{T}_k$ 都看作是单位元素 $\boldsymbol{e}$。这种乘法规则称为 Herring 乘法规则。在 Herring 乘法规则下，$\boldsymbol{H}_k$ 就变成封闭的了，因为

$$\{\boldsymbol{p}_i|\boldsymbol{t}_i\}\{\boldsymbol{p}_m|\boldsymbol{t}_m\}\in\boldsymbol{G}_k\quad\forall\{\boldsymbol{p}_i|\boldsymbol{t}_i\},\ \{\boldsymbol{p}_m|\boldsymbol{t}_m\}\in\boldsymbol{H}_k$$
$$\Rightarrow\{\boldsymbol{p}_i|\boldsymbol{t}_i\}\{\boldsymbol{p}_m|\boldsymbol{t}_m\}\in\{\boldsymbol{p}_j|\boldsymbol{t}_j\}\boldsymbol{T}_k$$
$$\Rightarrow\{\boldsymbol{p}_i|\boldsymbol{t}_i\}\{\boldsymbol{p}_m|\boldsymbol{t}_m\}=\{\boldsymbol{p}_j|\boldsymbol{t}_j\}\in\boldsymbol{H}_k,$$

Herring 乘法

$$\forall\{\boldsymbol{p}_i|\boldsymbol{t}_i\},\ \{\boldsymbol{p}_m|\boldsymbol{t}_m\}\in\boldsymbol{H}_k$$
$$\Rightarrow\boldsymbol{H}_k\text{是一个群。同构于}\boldsymbol{G}_k/\boldsymbol{T}_k。$$

$\boldsymbol{H}_k$ 同构于 $\boldsymbol{G}_k/\boldsymbol{T}_k$ 只是在 Herring 乘法规则下理解的。我们称 $\boldsymbol{H}_k$ 为 $\boldsymbol{G}_k$ 的小 Herring 旁群。它是一个较小的群，它的阶

$$|\boldsymbol{H}_k|=|\boldsymbol{G}_k|/|\boldsymbol{T}_k|。\tag{7-7}$$

对于 Herring 乘法规则，旁集 $\boldsymbol{T}/\boldsymbol{T}_k$ 的代表 $\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}$ 是与旁集 $\boldsymbol{G}_k/\boldsymbol{T}$ 的代表 $\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}$ 是对易的。因为

$$\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}=\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}$$
$$\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu\}=\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{R}_i\}$$
$$=\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i+(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i)\}$$
$$=\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}\{\boldsymbol{p}_\nu|\tau_\nu+\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\},$$
$$\exp[-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i)]=\exp[-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{p}_\nu^{-1}\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_i]$$
$$=\exp[-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i]=1$$
$$\Rightarrow\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{p}_\nu\boldsymbol{R}_i\}\in\boldsymbol{T}_k。$$

$$\Rightarrow\{e|R_i\}\{p_v|\tau_v\}=\{p_v|\tau_v+p_vR_i\}$$
$$=\{p_v|\tau_v\}\{e|R_i\},\ \forall\{e|R_i\}\in h_k。\qquad(7\text{-}8)$$

由于 $\{e|R_i\}$ 与 T 的一切元素对易，所以在 Herring 乘法意义下，$\{e|R_i\}$ 与 G_k 的一切元素对易。由于 H_k 是一个较小的群，所以按 Herring 乘法规则，我们可以建立 H_k 的乘法表，由此找出 H_k 的一切不可约表示 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$，在这些 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$ 和允许的小表示 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 之间有如下定理。

定理 1 若 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是 G_k 的允许的小表示，那末 $\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow H_k$ 也是 H_k 的不可约表示 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$，并且

$$(\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow H_k)\downarrow h_k=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|R_i\})=\hat{H}_k^{(\varphi)}(\{e|R_i\})$$
$$=\exp(-ik\cdot R_i)\hat{I}_i。\qquad(7\text{-}9)$$

反之，其 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$ 是满足(7-9)式的 H_k 的不可约表示，那末由

$$\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_v|t\})={}_D\hat{H}_k^{(\varphi)}(\{p_v|t_v\})\qquad(7\text{-}10)$$

的 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 构成 G_k 的允许小表示。

证 (1) 先证明定理的第一部分。因为 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是 G_k 的允许的小表示，所以明显存在(7-9)等式：

$$\hat{H}_k^{(\varphi)}(\{e|R_i\})={}_D\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|R_i\})=\exp(-ik\cdot R_i)\hat{I}_i。\qquad(7\text{-}9)$$

另外，设 $\{p_s|t_s\}\in H_k$，$\{p_r|t_r\}\in H_k$，则 $\{p_s|t_s\}\{p_r|t_r\}\in G_k\Rightarrow$ 属于 G_k/T_k 的某一旁集 $\{p_l|t_l\}T_k$。所以有

$$\{p_s|t_s\}\{p_r|t_r\}=\{p_l|t_l\}\{e|R\},\ \{e|R\}\in T_k。$$
$$\Rightarrow\hat{H}_k^{(\varphi)}(\{p_s|t_s\})\hat{H}^{(\varphi)}(\{p_r|t_r\})=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_s|t_s\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_r|t_r\})$$
$$=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_l|t_l\})\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{e|R\})$$
$$=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_l|t_l\})\cdot\exp(-ik\cdot R)\hat{I}_i$$
$$=\hat{G}_k^{(\varphi)}(\{p_l|t_l\})=\hat{H}_k^{(\varphi)}(\{p_l|t_l\})。$$

因此 $\hat{G}_k^{(\varphi)}\downarrow H_k$ 是小 Herring 旁群 H_k 的一个表示。显然由 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 的不可约性导致 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$ 的不可约性，因为 $\hat{G}_k^{(\varphi)}$ 是由那些矩阵 $\hat{H}_k^{(\varphi)}$ (对于 $H_k\subset G_k$ 元素)和单位矩阵(对于 T_k 元素)组成。

(2) 定理第二部分是第一部分的逆。由定义的矩阵(7-10)式及设 $\forall\{p_s|t\}\in G_k$，$\forall\{p_r|t'\}\in G_k$，我们有

$$\begin{cases}\{\boldsymbol{p}_s,\boldsymbol{t}\}=\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}_s\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\},\ \{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}_s\}\in\boldsymbol{H}_k,\ \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}\in\boldsymbol{T}_k,\\ \{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}'\}=\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}'\},\ \{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\}\in\boldsymbol{H}_k,\ \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}'\}\in\boldsymbol{T}_k,\end{cases}$$

$$\Rightarrow\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}\}\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}'\}=\{\boldsymbol{p}_t|\boldsymbol{t}_t\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}''\},\ \{\boldsymbol{p}_t|\boldsymbol{t}_t\}\in\boldsymbol{H}_k,\ \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}''\}\in\boldsymbol{T}_k。$$

$$\Rightarrow\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}\}\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}'\})=\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_t|\boldsymbol{t}_t\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}''\})$$

$$=\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_t|\boldsymbol{t}_t\})=\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}_s\}\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\})$$

$$=\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}_s\})\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\})$$

$$=\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}_s\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\})\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}'\})$$

$$=\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_s|\boldsymbol{t}\})\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{p}_r|\boldsymbol{t}_r\})。$$

所以由(7–10)式定义的 $\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}$ 是 $\boldsymbol{G}_k$ 的一个表示，另一方面由于按假定 $\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}$ 满足条件(7–9)式，所以对 $\forall\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}_k$，有：

$$\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{t}\})=\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}),$$

$$\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\}\in\boldsymbol{h}_k,\ \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}\in\boldsymbol{T}_k,$$

$$\Rightarrow\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{t}\})=\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_i\})=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\hat{\boldsymbol{I}}_i$$

$$=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\hat{\boldsymbol{I}}_i$$

$$=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t})\hat{\boldsymbol{I}}_i。$$

加上由 $\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}$ 的不可约性 $\Rightarrow\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}$ 的不可约性，所以 $\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}$ 是 $\boldsymbol{G}_k$ 的允许的小表示。

由此定理，我们可以推得，由 $\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(\nu)}$ 的一切不等价的不可约表示中，选取满足条件(7–9)式的那些不可约表示作为小 Herring 旁群的允许表示，再由定义(7–10)式，可以建立所有 $\boldsymbol{G}_k$ 的允许的小表示。一经一切允许的小表示 $\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}$ 找到，就可诱导出由 $\{\boldsymbol{k}^*\}$ 刻划的所有的 $\boldsymbol{G}$ 的不可约表示 $\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(\nu)}\uparrow\boldsymbol{G}$，这就与前节投影表示方法的后面部分相同了。

现在我们把 Herring 方法总结如下。

(1)～(4)的步骤与 § 5 中关于建造空间群不可约表示的方法(1)～(4)完全相同。

(5) 由 $\boldsymbol{k}$，建立

$$\boldsymbol{T}_k=\{\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}:\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})=\boldsymbol{1},\ \{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}\}\in\boldsymbol{T}\}。\tag{7–11}$$

进一步对 T 与 G_k 按不变子群 T_k 进行旁集分解：

$$T=\sum_i^{\oplus}\{e|R_i\}T_k, \tag{7-12}$$

$$G_k=\sum_v^{\oplus}\{p_v|t_v\}T_k。 \tag{7-13}$$

定义 Herring 乘法规则，把 T_k 中的任意元素当作单位元素 e，则建立小 Herring 旁群

$$H_k=\{\{p_v|t_v\}:\{p_v|t_v\}\in(7\text{-}13)\text{ 式中旁集代表}\}。 \tag{7-14}$$

(6) 寻求小 Herring 旁群 H_k 的一切不可约表示，从中选出满足下列条件的所有允许表示：

$$\begin{cases}\hat{H}_k^{(\alpha)}(\{e|R_i\})=\exp(-ik\cdot R_i)\hat{I}_i,\\ \forall\{e|R_i\}\in(7\text{-}12)\text{中旁集的代表。}\end{cases} \tag{7-15}$$

由所有允许的小 Herring 旁群的不可约表示 $\{\hat{H}_k^{(\alpha)}\}$，按下定义求得一切允许的小表示 $\hat{G}_k^{(\alpha)}$：

$$\begin{cases}\hat{G}_k^{(\alpha)}(\{p_v|t\})=\hat{H}_k^{(\alpha)}(\{p_v|t_v\}),\\ \forall\{p_v|t\}\in G_k,\ \{p_v|t_v\}\in H_k。\end{cases} \tag{7-16}$$

由小表示 $\hat{G}_k^{(\alpha)}$ 求 G 的不可约表示，步骤与 §5 的 (7-7)～(7-9)相同。

现在 H_k 的元素中，t_v 一般已不仅仅是非整数的平移分量，还会包括 T/T_k 的旁集代表中 R_i 整数平移和非整数平移与 R_i 的组合。

§8.8 Herring 方法的举例

Herring 方法是专门用来处理非简单空间群的，在讨论简单空间群时，无需分出 T_k 这个群，我们只需要讨论 G_k/T 小商群，这时 G_k/T 中旁集代表形成一个点群，由这个点群的矢量表示可以引伸出 G_k 的所有允许的不可约表示来。因此本节我们举非简单空间群的例子。

例 $C_{2v}^3(P_{cc}2)$

它是一个非简单空间群。G 按 T 的分解是

$$G=\{e|0\}T\oplus\{c_2|0\}T\oplus\{\sigma_x|\tau\}T\oplus\{\sigma_y|\tau\}T \tag{8-1}$$

式中 $\tau=\left(0\,0\,\frac{1}{2}\right)$，它是 Γ_0 型晶格，三个基矢为

$$a_1=a_x i_x=(a_x,\ 0,\ 0),\quad a_2=a_y i_y=(0,\ a_y,\ 0),$$
$$a_3=a_z i_z=(0,\ 0,\ a_z)。$$

倒格矢为 $\quad b_1=\frac{1}{a_x}i,\ b_2=\frac{1}{a_y}i_y,\ b_3=\frac{1}{a_z}i_z。$

(8-1)式中的 C_2 轴是沿 z 方向，即 i_z 方向。

按照上节建造不可约表示的 Herring 方法，我们选 X 点：

$$k=\frac{1}{2}b_3=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right),$$

k 的小群 G_k 如下：

$$G_k=\{e|0\}T\oplus\{C_2|0\}T\oplus\{\sigma_x|\tau\}T\oplus\{\sigma_y|\tau\}T=G。 \tag{8-2}$$

即 G_k 等于整个群 G。显然 X 点的星 $\{k^*\}$ 就是 k 本身。

进一步由 k 建立 T_k：

$$T_k=\{\{e|m_1a_1+m_2a_2+m_3a_3\}:$$
$$m_3\text{ 偶数},\ m_1,\ m_2\text{ 为任意整数}\}。 \tag{8-3}$$

把 T 按 T_k 的旁集进行分解：

$$T=\{e|0\}T_k\oplus\{e|a_3\}T_k, \tag{8-4}$$

现在 G_k 按 T_k 的旁集展开：

$$G_k=H_kT_k。 \tag{8-5}$$

H_k 是小 Herring 旁群，它为

$$\begin{aligned}H_k=&\{\{e|0\}\oplus\{c_2|0\}\oplus\{\sigma_x|\tau\}\oplus\{\sigma_y|\tau\}\}\\&\times\{\{e|0\}\oplus\{e|a_3\}\}\\=&\{e|0\}\oplus\{c_2|0\}\oplus\{\sigma_x|\tau\}\oplus\{\sigma_y|\tau\}\\&\oplus\{e|a_3\}\oplus\{c_2|a_3\}\oplus\{\sigma_x|\tau+a_3\}\\&\oplus\{\sigma_y|\tau+a_3\}。\end{aligned} \tag{8-6}$$

按 Herring 群的乘法法则，H_k 是封闭的，形成一个 8 阶群，它的乘法表如下：

由此乘法表可见，小 Herring 群 H_k 是同构于点群 D_4，它有

表 8 6　小 Herring 旁群 H_k 的乘法表

	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$
$\{e\|0\}$	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$
$\{e\|a_3\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{e\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$
$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$
$\{c_2\|a_3\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{e\|0\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$
$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{e\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$
$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$
$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$
$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$	$\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$	$\{c_2\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{e\|0\}$

表 8-7　H_k 小 Herring 旁群的特征标表

	$\{e\|0\}$	$\{e\|a_3\}$	$\{c_2\|0\}$ $\{c_2\|a_3\}$	$\{\sigma_x\|\tau\}$ $\{\sigma_x\|\tau+a_3\}$	$\{\sigma_y\|\tau\}$ $\{\sigma_y\|\tau+a_3\}$
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	−1	−1
3	1	1	−1	1	−1
4	1	1	−1	−1	1
5	2	−2	0	0	0

五个不可约表示，表 8-7 列出 H_k 的特征标表。

按(7-15)的条件，所有允许的小 Herring 旁群的不可约表示必须满足

$$\hat{H}_k^{(i)}(\{e|a_3\})=\exp(-ik\cdot a_3)\hat{I}_i=-\hat{I}_i。\qquad(8\text{-}7)$$

对照上表 8.7，发现只有第 5 个不可约表示满足(8-7)式，所以允许的不可约表示只有一个 2 维表示。按照 (7-16) 可以由小 Herring 旁群的允许表示建立允许的小表示 $\hat{G}_k^{(5)}$。现在 G_k 群就是空间群 G，因此得 G 的不可约表示。

§8.9　空间群不可约表示实性的判据

在§4.6，我们给出判断一个群 G 的不可约表示是否是实表示的判据，见(4.6-5)式。它重新写成下式：

$$\sum_{g\in G}\chi(g^2)=\begin{cases}|G| & \text{当 } \hat{G} \text{ 为实表示时，}\\ 0 & \text{当 } \hat{G} \text{ 与 } \bar{\hat{G}} \text{ 不等价时，}\\ -|G| & \text{当 } \hat{G} \text{ 与 } \bar{\hat{G}} \text{ 等价，但不是实表示时。}\end{cases}\qquad(9\text{-}1)$$

这里 $\chi(g^2)=\mathrm{Tr}\hat{G}(g^2)$。上式是对一切有限群都是正确的。对于空间群，(9-1)式的计算就比较复杂，因为它几乎有无限多的群元素。因此如何计算空间群情况下的(9-1)式，有必要重新讨论。现在我们来设法把(9-1)式简化。

空间群的不可约表示是 $\hat{G}^{(k^*)(m)}=\hat{G}_k^{(m)}\uparrow G$。而它由(8.5-33)式给出。它的特征标求和式(9-1)可化成

$$\sum_{g\in G}\mathrm{Tr}\hat{G}^{(k^*)(m)}(g^2)=\sum_{g}\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}{}'\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma)。\tag{9-2}$$

这里求和号上一撇表示只有对那些 σ 求和，这些 g_σ 满足

$$g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma\in G_k。\tag{9-3}$$

而 g_σ 是 G 按 G_k 旁集展开时的旁集代表元素

$$G=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}{}^{\oplus}\,g_\sigma G_k。\tag{9-4}$$

(9-2)式中可先对 $g\in G$ 求和，固定 σ，然后再对 σ 求和，结果

$$\begin{cases}\displaystyle\sum_{g\in G}\mathrm{Tr}\hat{G}^{(k^*)(m)}(g^2)=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}{}'\sum_{g\in G}\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma),\\ g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma\in G_k。\end{cases}\tag{9-5}$$

上式对 g 求和限于 $g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma\in G_k$。定义 $h=g_\sigma^{-1}gg_\sigma$，则

$$h^2=g_\sigma^{-1}g^2g_\sigma\in G_k,$$

则(9-5)式可改写成

$$\sum_{g\in G}\mathrm{Tr}\hat{G}^{(k^*)(m)}(g^2)=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}\sum_{\substack{h\in G\\(h^2\in G_k)}}\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(h^2)。\tag{9-6}$$

令

$$h=\{\alpha|\tau+R_n\},$$

则

$$h^2=\{\alpha^2|\alpha\tau+\tau+\alpha R_n+R_n\}=\{e|\alpha R_n+R_n\}\{\alpha|\tau\}^2,$$

代入(9-6)式得

$$\begin{aligned}&\sum_{g\in G}{}'\mathrm{Tr}\hat{G}^{(k^*)(m)}(g^2)\\&=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}\sum_{\substack{\{\alpha,\tau\}\subset G\\ \alpha^2\in P(k)}}\sum_{\{e|R_n\}\in T}\mathrm{Tr}[\hat{G}_k^{(m)}(\{e|\alpha R_n+R_n\})\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)]\\&=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}\sum_{\substack{\{\alpha,\tau\}\in G\\ \alpha^2\in P(k)}}\sum_{\{e|k_m\}\in T}\exp[-ik\cdot(\alpha R_n+R_n)]\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)\\&=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}\sum_{\substack{\{\alpha,\tau\}\subset G\\ \alpha^2\in P(k)}}\left[\sum_{\{e|k_n\}\in T}\exp[-i(\alpha^{-1}k+k)\cdot R_n]\right]\\&\quad\times{}'\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)\\&=\sum_{\sigma=1}^{|\sigma|}\sum_{\alpha_k=-k+K_q}|T|\cdot\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)\\&=|\sigma||T|\sum_{\alpha_k=-k+K_q}\mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha k=-k+K_q} \mathrm{Tr}\hat{G}_k^{(m)}(\{\alpha|\tau\}^2)$$

$$= \begin{cases} |P(k)| & \text{当 } \hat{G}^{(k^*)(m)} \text{ 为实表示时,} \\ 0 & \text{当 } \hat{G}^{(k^*)(m)} \text{ 与 } \overline{\hat{G}^{(k^*)m}} \text{ 不等价时,} \\ -|P(k)| & \text{当 } \hat{G}^{(k^*)(m)} \text{ 与 } \overline{\hat{G}^{(k^*)m}} \text{ 等价且不为实表示时。} \end{cases} \tag{9-7}$$

(9-7)式中

$$P(k)=\{\alpha:\alpha k=k+K_q,\{\alpha|\tau\}\in G\}。 \tag{9-8}$$

(9-8)式就是空间群情况下不可约表示 $\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 的实性的判据，现在已化成仅对 $\alpha k=-k+K_q$ 的那些旁集代表元素 $\{\alpha|\tau\}$ 求和，而且只需要小群不可约表示 $\hat{G}_k^{(m)}$ 的特征标，项数只有不多的几项。(9-7)式比起要计算(9-2)式来大大简化了。

§8.10 空间群内直积表示的简约系数

设 $\hat{G}^{(k_1)(m_1)}$ 和 $\hat{G}^{(k_2)(m_2)}$ 是空间群 G 的两个不可约表示，内直积表示定义为

$$\hat{G}^{(k_1)(m_1)}\boxtimes\hat{G}^{(k_2)(m_2)}(g)=\hat{G}^{(k_1)(m_1)}(g)\times\hat{G}^{(k_2)(m_2)}(g)。 \tag{10-1}$$

它是 G 的一个表示，简称直积表示，一般不是不可约的。它可约化成：

$$\hat{G}^{(k_1)(m_1)}\boxtimes\hat{G}^{(k_2)(m_2)}=\sum_{k_3,m_3} c\begin{pmatrix}\{k_1^*\} & \{k_2^*\} \\ (m_1) & (m_2)\end{vmatrix}\{k_3^*\}(m_3)\Bigg)\hat{G}^{(k_3)(m_3)}。 \tag{10-2}$$

由特征标公式，可得

$$c\begin{pmatrix}\{k_1^*\} & \{k_2^*\} \\ (m_1) & (m_2)\end{vmatrix}\{k_3^*\}(m_3)\Bigg)=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{(k_1)(m_1)}(g)\chi^{(k_2)(m_2)}(g)\overline{\chi^{(k_3)(m_3)}(g)}。 \tag{10-3}$$

式 $\chi^{(k_4)(m_4)}(g)$ 是 $\hat{G}^{(k_4)(m_4)}(g)$ 的特征标。现在我们来化简(10-3)

式。设 G 把小群 G_{k_1}, G_{k_2} 和 G_{k_3} 的旁集分解如下：

$$\begin{cases} G=\sum_{l=1}^{|l|}\{a_l|\tau_l\}G_{k_1}, \quad 令\ g_{\alpha_l}=\{a_l|\tau_l\}; \\ G=\sum_{p=1}^{|p|}\{\beta_p|\tau_p\}G_{k_2}, \ 令\ g_{\beta_p}=\{\beta_p|\tau_p\}; \\ G=\sum_{q=1}^{|q|}\{\gamma_q|\tau_q\}G_{k_3}, 令\ g_{\gamma_q}=\{\gamma_q|\tau_q\}。 \end{cases} \tag{10-4}$$

则

$$\begin{cases} \{k_1^*\}=(k_1,\ a_2k_1,\ a_3k_1,\ \cdots,\ a_lk_1),\ a_1=e; \\ \{k_2^*\}=(k_2,\ \beta_2k_2,\ \beta_3k_2,\ \cdots,\ \beta_pk_2),\ \beta_1=e; \\ \{k_3^*\}=(k_3,\ \gamma_2k_3,\ \gamma_3k_3,\ \cdots,\ \gamma_qk_3),\ \gamma_1=e。 \end{cases} \tag{10-5}$$

由特征标公式

$$\begin{cases} \chi^{(k_1^*)(m_1)}(g)=\sum_{l=1}^{|l|}{}'\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_1}^{(m)}(g_{\alpha_l}^{-1}gg_{\alpha_l}), \\ g_{\alpha_l}^{-1}gg_{\alpha_l}\in G_{k_1},\ l=1,\ 2,\ \cdots,\ |l|。 \end{cases} \tag{10-6}$$

类似的有 $\chi^{(k_2^*)(m_2)}(g)$ 和 $\chi^{(k_3^*)(m_3)}(g)$ 的公式。结果代入(10-3)式有

$$\begin{aligned} &c\begin{pmatrix}\{k_1^*\} & \{k_2^*\} \\ (m_1) & (m_2)\end{pmatrix}\Big|\{k_3^*\}(m_3)\Big) \\ &=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\sum_{\alpha_l\beta_p\gamma_q}{}'[\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_1}^{(m_1)}(g_{\alpha_l}^{-1}gg_{\alpha_l})\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_2}^{(m_2)}(g_{\beta_p}^{-1}gg_{\beta_p})] \\ &\times\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_3}^{(m_3)}(g_{\gamma_q}^{-1}gg_{\gamma_q})}。 \end{aligned} \tag{10-7}$$

(10-7)式中求和号上一撇表示了 $g_{\alpha_l}^{-1}gg_{\alpha_l}\in G_{k_1}$, $g_{\beta_p}^{-1}gg_{\beta_p}\in G_{k_2}$ 和 $g_{\gamma_q}^{-1}gg_{\gamma_q}\in G_{k_3}$ 的限制。令 $h_l=g_{\alpha_l}^{-1}gg_{\alpha_l}\in G_{k_1}$, $h_p=g_{\beta_p}^{-1}gg_{\beta_p}\in G_{k_2}$ 和 $h_q=g_{\gamma_q}^{-1}gg_{\gamma_q}\in G_{k_3}$, 令 $g=\{\alpha|\tau+R_n\}$, 及 $g'=\{\alpha|\tau\}$ 即只有非整数平移部分, 及 $t_n=\{e|R_n\}$, 则 $g=t_ng'$, 代入(10-7)式有

$$\begin{aligned} &c\begin{pmatrix}\{k_1^*\} & \{k_2^*\} \\ (m_1) & (m_2)\end{pmatrix}\Big|\{k_3^*\}(m)\Big) \\ &=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha_l\beta_p\gamma_q}{}'\sum_{\{\alpha|\tau\}\in G}\sum_{t_n\in T}\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_1}^{(m_1)}(g_{\alpha_l}^{-1}t_ng'g_{\alpha_l}) \\ &\times\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_2}^{(m_2)}(g_{\beta_p}^{-1}t_ng'g_{\beta_p})\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_3}^{(m_3)}(g_{\gamma_q}^{-1}t_ng'g_{\gamma_q})} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha_l\beta_p\gamma_q}{}'\sum_{g'\in G}\sum_{t_n\in T}\exp(-i\alpha_l\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{R}_n)\\
&\cdot\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_1}^{(m_1)}(g_{\alpha_l}^{-1}g'g_{\alpha_l})\cdot\exp(-i\beta_p\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{R}_n)\\
&\cdot\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_2}^{(m_2)}(g_{\beta_p}^{-1}g'g_{\beta_p})\cdot\exp(-i\gamma_q\boldsymbol{k}_3\cdot\boldsymbol{R}_n)\\
&\cdot\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_3}^{(m_3)}(g_{\gamma_q}^{-1}g'g_{\gamma_q})}\\
&=\frac{|T|}{|G|}\{\sum_{\alpha_l\beta_p\gamma_q}{}'[\sum_{(\alpha|\tau)\in G}\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_1}^{(m_1)}(g_{\alpha_l}^{-1}g'g_{\alpha_l})\\
&\cdot\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_2}^{(m_2)}(g_{\beta_p}^{-1}g'g_{\beta_p})\cdot\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_{k_3}^{(m_3)}(g_{\gamma_q}^{-1}g'g_{\gamma_q})}]\\
&\cdot\delta(\alpha_l\boldsymbol{k}_1+\beta_p\boldsymbol{k}_2-\gamma_q\boldsymbol{k}_3-\boldsymbol{K}_q)\}。
\end{aligned}
\tag{10-8}
$$

现在(10-8)式中的求和只对有限的几个元素进行，$g'(=\{\alpha|\tau\})$只是那些G按T展开式中的旁集代表，对平移群的求和已经完成了，提供了一个波矢守恒的因子——$\delta(\alpha_l\boldsymbol{k}_1+\beta_p\boldsymbol{k}_2-\gamma_q\boldsymbol{k}_3-\boldsymbol{K}_q)$这表明，仅当$\{\boldsymbol{k}_1^*\}$中存在向量$\alpha_l\boldsymbol{k}_1(\in\{\boldsymbol{k}_1^*\})$和$\{\boldsymbol{k}_2^*\}$中存在向量$\beta_p\boldsymbol{k}_2(\in\{\boldsymbol{k}_2^*\})$，它们之和等价于$\{\boldsymbol{k}_3^*\}$中某一个向量$\gamma_q\boldsymbol{k}_3$时，才不为零。如果$\{\boldsymbol{k}_1^*\}$和$\{\boldsymbol{k}_2^*\}$中任二个向量之和(一个在$\{\boldsymbol{k}_1^*\}$中，另一个在$\{\boldsymbol{k}_2^*\}$中)都不等价于$\{\boldsymbol{k}_3^*\}$中的任何向量时，这个简约系数一定为零。当然即使在满足波矢守恒的情况下，简约系数仍然有可能为零，这要看前面的求和式。(10-8)式可以用来讨论一些物理过程的选择规则。

习　题　八

8.1　证明面心立方的倒格子点阵是体心立方，反之体心立方的倒格子点阵是面心立方。

8.2　四方系Γ_9的Σ线$(\alpha\alpha 0)$(即ΓM线)的$P(k)$元素。求Σ点的$\{k^*\}$。

8.3　立方系Γ_9^v的布里渊区和对称点、线如图8.14，

$$
H:\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right),\quad P:\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right),\quad N:\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)。
$$

求这些点的$P(k)$及波矢星$\{k^*\}$。

8.4　求O_h^1群M点的小群G_k的基础表示。

8.5　由Kovalev表的O_h^3群M点的投影表示，求M点的允许的小表示$\hat{G}_k^{(\alpha)}$，再由$\hat{G}_k^{(\alpha)}$诱导出与M点有关的空间群O_h^3的不可约表示$\hat{G}_k^{(\alpha)}\uparrow G$

$$\left(k: M\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right),\ G=O_h^1\right)。$$

8.6 用实表示的判据，求 O_h^1 的 Γ 点 10 个不可约表示是否是实表示。

8.7 利用 8.5 题的结果，计算 M 点的 10 个不可约表示的实表示的判据。

8.8 设 O_h^1 群的第一布里渊区中 $k_1=\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$和 $k_2=\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$，求证不可约表示 $\hat{G}^{(k_1)(4)}$ 和不可约表示 $\hat{G}^{(k_2)(3)}$ 的直积表示 $\hat{G}^{(k_1)(4)}\boxtimes\hat{G}^{(k_2)(3)}$ 中，不包含 O_h^1 的 Γ 点表示(零星表示)。

第 九 章

磁 群 的 结 构

§9.1 点群和空间群向磁群的推广

点群和空间群，都是属于位置空间的一种线性变换群，它的元素可记为 $\{\alpha|t\}$，当 $t=0$ 时，就是点群。对于一个物理体系，它的原子(或离子)的空间分布对称性，往往是用一个密度函数 $\rho(r)$所具的对称性来描述，所有那些满足如下等式的 $\{\alpha|t\}$ 全体，构成了该物理体系所属的空间对称群——点群或空间群 G，满足：

$$\{\alpha|t\}\rho(r)=_D\rho(\{\alpha|t\}^{-1}r)=\rho(r),\ \forall\{\alpha|t\}\in G。\quad (1\text{-}1)$$

但是一个体系的对称性，往往不仅由密度分布函数 $\rho(r)$这个标量函数所描述。除了表征 r 点处的原子(或离子)的密度外，还需要表征该点的某些其他物理性质的量，这些量一般是一个张量，如磁性物质中的每个原子(或离子)的磁矩等。所以我们用一个张量函数 $A(r)$来描写物体的对称性。因此我们碰到两个空间，一个是位置空间，另一个表征这个张量的张量空间(象自旋——$SU(2)$ 空间)。当位置空间进行变换时：$r\to r'$，这个函数象一个标量，但在张量空间进行变换时，它象一个张量一样变换。这两套空间可以独立地进行变换，这种变换操作，我们记为 $\{R_i^A|\alpha_i|\tau_i\}$，$R_i^A$ 代表张量空间的一个点操作。当这个操作作用在 $A(r)$上时，定义

$$\{R_i^A|\alpha_i|\tau_i\}A(r)=R_i^AA(\{\alpha_i|\tau_i\}^{-1}r)。\quad (1\text{-}2)$$

定义乘法规则：

$$\{R_i^A|\alpha_i|\tau_i\}\{R_j^A|\alpha_j|\tau_j\}=\{R_i^AR_j^A|\alpha_i\alpha_j|\tau_i+\alpha_i\tau_j\}。\quad (1\text{-}3)$$

所有满足如下等式的全体 $\{\{R_i^A|\alpha_i|\tau_i\}\}$ 形成一个群：

$$\{R_i^A|a_i|\tau_i\}A(r)=R_i^A A(\{a_i|\tau_i\}^{-1}r)=A(r) \qquad (1\text{-}4)$$

例如我们讨论一个磁性晶体的对称性时，可选 $A(r)=S(r)$，$S(r)$是 r 处原子(或离子)的磁矩。这时 $S(r)$是一个时空的赝向量，空间反演操作 i 并不改变 $S(r)$的方向，即 $iS(r)=S(r)$。把这样的 $A(r)$代入(1-2)式，结果有分量等式：

$$\{R_i^A|a_i|\tau_i\}S_\alpha(r)=\det(\hat{R}_i^A)\sum_\beta(\hat{R}_i^A)_{\alpha\beta}S_\beta(\{a_i|\tau_i\}^{-1}r)$$

$$=S_\alpha(r),\ \alpha=x,\ y,\ z。 \qquad (1\text{-}5)$$

在自旋(磁矩)空间与轨道(位置)空间耦合在一起的体系中，R_i^A 与 a_i 重合，这时 $\{R_i^A|a_i|\tau_i\}=\{\tau_i|a_i|\tau_i\}$，它同构于一个双值空间群。当然，在一般情况下 S 与 r 之间可以各自独立，两个完全独立的空间，R_i^A 与 a_i 各自无关地独立转动。R_i^A 代表 $SU(2)$ 空间的一个旋转，a_i 代表位置空间的一个点操作，前者仅作用在 S 向量上，后者仅作用在位置向量 r 上。这样的群称为自旋-空间群。

由于 $S(r)$ 是空间的赝向量，因此自旋(磁矩) S 的反向操作并没有简单地包括在 $\{\{R_i^A|a_i|\tau_i\}\}$ 这些操作中，所以在讨论磁对称性时，还必须引入一个使自旋(磁矩)反向的操作。由于自旋(磁矩)与磁场一样也是一个时间赝向量，所以时间反向的操作 θ 可以使 $S(r)$ 反向，因此可用时间反向操作 θ 来代表这个使所有自旋(或磁矩)一起反向的操作。这个操作 θ 并不改变密度函数 $\rho(r)$，因为 $\rho(r)$是时空真标量。当 $R_i^A=a_i$，再加入时间反演操作后，就成为一种新的群——磁空间群，当没有平移，$\tau_i=0$ 时，就成为磁点群。

举一个简单的例子，见图 9.1。在一个平面上，有四个全同的原子分布在一个正方形的顶角上。每个原子还有磁矩，其方向如图中箭号所示。两个磁矩向上，两个向下。如果不考虑磁矩这一物理性质，那末这个体系有 D_{4h} 点群对称性，当考虑到每个原子还有磁矩这个物理性质时(注意磁矩是一个时空赝向

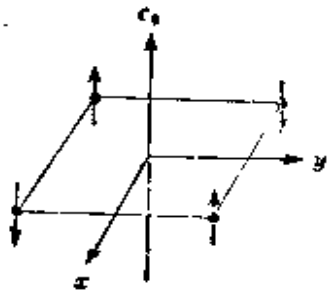


图 9.1

量，空间反演不改变磁矩方向），它的变换规律，在时间没有反向时为

$$\alpha S_\alpha(\boldsymbol{r}) = (\det \hat{a})\alpha_{\alpha\beta}S_\beta(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})。$$

现在可以看到 $\boldsymbol{c}_4^1$, $\boldsymbol{c}_4^3$, $\boldsymbol{c}_2(xy)$, $\boldsymbol{c}_2(\bar{x}y)$, $\boldsymbol{s}_4^1$, $\boldsymbol{s}_4^3$, $\sigma_v(xy)$, $\sigma_v(\bar{x}y)$等已不是对称操作，它的对称操作集合变为：

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{D}_{2h} \oplus \theta(\boldsymbol{D}_{4h} - \boldsymbol{D}_{2h})。 \tag{1-6}$$

当然单独 θ 不是体系的对称操作，$(\boldsymbol{D}_{4h} - \boldsymbol{D}_{2h})$这些操作也不是对称操作，但联合操作 $\theta(\boldsymbol{D}_{4h} - \boldsymbol{D}_{2h})$却成为对称操作了。这很象第二类点群中的 $\boldsymbol{s}_n^1$ 操作，单独 σ_h 和单独 $\boldsymbol{c}_n^1$ 都不是对称操作，但联合起来才是对称操作。本书不准备讨论 $\boldsymbol{R}_t^A$ 和 $\boldsymbol{a}_t$ 各自独立的一般自旋——空间群，而仅限于讨论引入时间反演操作 θ 后的 $\boldsymbol{R}_t^A - \boldsymbol{a}_t$ 的 Shubnikov 群。显然 θ 与一切空间操作互相对易。这种群的结构可写成：

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{G}_1 \oplus \theta\boldsymbol{G}_2, \tag{1-7}$$

$\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$ 都是关于"位置"空间的变换操作：$\{\boldsymbol{a}_t|\boldsymbol{a}_t|\boldsymbol{\tau}_t\}$，简单地记为空间群的操作 $\{\boldsymbol{a}_t|\boldsymbol{\tau}_t\}$。$\theta$ 是时间反演操作，与一切 $\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$ 中元素对易。在这里 θ^2 意味着磁矩反向两次，相当于不变，所以我们可以把 θ^2 看成是单位元素 $\boldsymbol{e}$：$\theta^2 = \boldsymbol{e}$。下面可以出现三种形式的 Shubnikov 群。

(1) 没有 θ 操作出现，$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{G}$。这就是通常的点群和空间群。在物理上，这种群可对应两种情况。一是仅考虑空间对称性而完全忽略磁的特性；另一种是处于一种磁性态，每个原子（和离子）都有一个磁矩，θ 和 $\theta\boldsymbol{g}$ 都不是体系的对称操作。例如图 9.1 中 4 个磁矩均向上（或下）的铁磁态。

(2) θ 作为一个独立的对称操作存在于 $\boldsymbol{M}$ 中，结果 $\boldsymbol{G}_2 \in \boldsymbol{M}$。如同 §5.9 中论证 $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{G}_1 \oplus i\boldsymbol{G}_2$ 的第二类点群结构时一样，可证明 $\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}_1 \oplus \boldsymbol{G}_2$ 成一个群。当 $\theta \in \boldsymbol{M}$ 时，$\boldsymbol{G}_1 = \boldsymbol{G}_2$，因此 $\boldsymbol{M}$ 可写成

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{G} \oplus \theta\boldsymbol{G}。 \tag{1-8}$$

在物理上，这种情况对应于考虑到时间反演对称的逆磁或顺磁体系（没有外场）。因为 θ 是一对称操作，因此若空间任一位置 $\boldsymbol{r}$ 处

有一磁矩 $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})$，由 $\theta\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})=-\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})\Rightarrow\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})=0$。所以要求原子(或离子)没有磁矩；要求体系处于顺磁态，在没有外场时，空间任一点处的磁矩都处于无规的杂乱排列之中，热激发使正反磁矩取向的机率均等，结果使 $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r})=0$。

(3) $\theta\notin\boldsymbol{M}$，但 $\theta\boldsymbol{G}_2\subset\boldsymbol{M}$。这时 $\boldsymbol{G}_2\not\subset\boldsymbol{M}$。这表明 $\boldsymbol{G}_2$ 中的任何元素都不是对称操作，否则 $\theta\in\boldsymbol{M}$。记 $\boldsymbol{G}_1=\boldsymbol{H},\boldsymbol{G}_2=\boldsymbol{G}'=\boldsymbol{G}-\boldsymbol{H}$，则

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{H}\oplus\theta(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{H})。\tag{1-9}$$

与§5.9中的对开定理的证明一样，对于这类 Shubnikov 群也存在一个对开定理，也就是说 $\boldsymbol{M}$ 是一个群的充要条件是 $\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的指数为 2 的子群。另外因为 $\theta\notin\boldsymbol{M}$，所以若 $\theta\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{M}$，则 $\boldsymbol{g}$ 元素一定不能是奇数阶的，否则导致 $\theta\in\boldsymbol{M}$。利用这些性质，我们可以由一般点群或空间群建造出所有可能的这类 Shubnikov 群。

对于第(3)类 Shubnikov 群，物理上也与某种磁性体系相对应，例如图 9.1 中的那种对称性所属的群就是这类 Shubnikov 群。由(1)、(2)、(3)三类 Shubnikov 对应的物理体系来看，第(2)类 Shubnikov 群一定不对应有磁性的状态，磁性的状态(铁磁性，反铁磁性或亚铁磁性状态等)只能与第(1)、(3)类 Shubnikov 群相联系。因此我们把第(1)、(3)类 Shubnikov 群通称为*磁群*。由于第(1)类可以与磁性毫无关系(也可以有关)，但第(3)类一定与体系的磁性状态相联系，所以第(3)类 Shubnikov 群又称磁群中的*磁类群*。当 $\boldsymbol{G}$ 是点群时，$\boldsymbol{M}$ 称为*磁点群*，当 $\boldsymbol{G}$ 为空间群时，$\boldsymbol{M}$ 称为*磁空间群*。

§9.2 磁点群的结构

这里讲的磁点群是泛指三类 Shubnikov 点群，包括了一定与没有磁性状态相联系的第(2)类 Shubnikov 点群。而通常讲的磁点群往往是指第(1)、(3)类 Shubnikov 点群。

现在除了 θ 以外，$\boldsymbol{H}$、$\boldsymbol{G}$ 等都是空间的点操作，由上节知，共分三种结构。

(1) 寻常点群：$M=G$。对晶体点群，共有 32 个。

(2) 灰色磁点群：

$$M=G\oplus\theta G。$$

"灰色"名称的来源是可以把有磁性的格子看作着有一定的颜色，例如把磁矩向上看作白色，磁矩向下(反向)看作黑色。θ 把 S 反向，就相当于把白色变成黑色，黑色变成白色，所以 θ 也可看成是"着色"元素。这样一个磁性的格子体系就等价于一种黑白两种颜色的黑白格子体系。在现在第(2)类 Shubnikov 点群情况，每个格子既非磁矩向上，又非向下，而是零，所以既非"白色"又非"黑色"，结果就相当于"灰色"。因此称这类点群为"灰色"磁点群。所以要加一个"磁"，主要是表明这种"灰色"点群中的"着色"元素是与时间反演操作 θ 相联系。而在后面表示论部分将知道，由于 θ 是反幺正操作，所以有关这类群的表示论将与一般把"着色"元素看作幺正元素时的黑白群的表示论很不相同。

对于晶体灰色磁点群显然也只有 32 个。

(3) 黑白磁点群或称磁类点群。它的结构为

$$M=H\oplus\theta(G-H)=H\oplus\theta g_iH,\ g_i\in G,\ 但\ g_i\notin H。$$

这三类 Shubnikov 晶体点群总共有 122 个，其中第(1)、(3)两类可与磁性相联系，它们总共有 90 个，而这 90 个中又只有 58 个——第(3)类——黑白磁点群一定与磁性相联系。

对于第(1)、(2)类 Shubnikov 点群，结构已经清楚，剩下只需要讨论黑白磁点群的情况。利用上节中关于磁类点群的对开定理，我们可以把寻找第(3)类 Shubnikov 点群的方法归纳如下：

选一点群 G，找出所有指数为 2 的子群 H，则立即可得 $M=H\oplus\theta(G-H)$。每一种指数为 2 的子群 H，就对应一个新的磁点群 M。逐个地考察 32 个晶体点群，就可得到全部 58 个磁类点群。我们把它们列于表 9.1 中。表中选用国际符号，符号上的一撇，代表这个对称操作是乘上 θ 的。下面我们来举例说明：

$2mm(C_{2v})$：它有 $\{e,\ c_2,\ \sigma_{v_1},\ \sigma_{v_2}\}$ 四个元素，这个点群 G 中指数为 2 的子群有三个：$\{e,\ c_2\}=C_2$，$\{e,\ \sigma_{v_1}\}=C_{s_1}$，$\{e,\ \sigma_{v_2}\}=$

表 9-1　Shubnikov 点群中的磁类点群

No.	M	H	G	No.	M	H	G
1	$\bar{1}'$	1	$\bar{1}$	30	$32'$	3	32
2	$2'$	1	2	31	$3m'$	3	$3m$
3	m'	1	m	32	$\bar{6}'$	3	$\bar{6}$
4	$2,m'$	2	$2/m$	33	$\bar{6}m'2'$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
5	$2'/m$	m	$2/m$	34	$\bar{6}'m2'$	$3m$	$\bar{6}m2$
6	$2'/m'$	$\bar{1}$	$2/m$	35	$\bar{6}'m'2$	32	$\bar{6}m2$
7	$2'2'2$	2	222	36	$6'$	3	6
8	$2m'm'$	2	$2mm$	37	$\bar{3}'$	3	$\bar{3}$
9	$m'm2'$	m	$2mm$	38	$\bar{3}m'$	$\bar{3}$	$\bar{3}m$
10	$m'm'm'$	222	mmm	39	$\bar{3}'m$	$3m$	$\bar{3}m$
11	mmm'	$2mm$	mmm	40	$\bar{3}'m'$	32	$\bar{3}m$
12	$m'm'm$	$2/m$	mmm	41	$62'2'$	6	622
13	$4'$	2	4	42	$6'2'2$	32	622
14	$\bar{4}'$	2	$\bar{4}$	43	$6/m'$	6	$6/m$
15	$42'2'$	4	422	44	$6'/m'$	$\bar{3}$	$6/m$
16	$4'22'$	222	422	45	$6'/m$	$\bar{6}$	$6/m$
17	$4/m'$	4	$4/m$	46	$6m'm'$	6	$6mm$
18	$4'/m'$	$\bar{4}$	$4/m$	47	$6'm'm$	$3m$	$6mm$
19	$4'/m$	$2/m$	$4/m$	48	$6'/mmm'$	$\bar{6}2m$	$6/mmm$
20	$4m'm'$	4	$4mm$	49	$6'/m'm'm$	$\bar{3}m$	$6/mmm$
21	$4'mm'$	$2mm$	$4mm$	50	$6/m'm'm'$	622	$6/mmm$
22	$\bar{4}2'm'$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$	51	$6/m'mm$	$6mm$	$6/mmm$
23	$\bar{4}'2m'$	222	$\bar{4}2m$	52	$6/mm'm'$	$6/m$	$6/mmm$
24	$\bar{4}'2'm$	$2mm$	$\bar{4}2m$	53	$m'3$	23	$m3$
25	$4/m'm'm'$	422	$4/mmm$	54	$\bar{4}'3m'$	23	$\bar{4}3m$
26	$4/m'mm$	$4mm$	$4/mmm$	55	$4'32'$	23	432
27	$4'/mmm'$	mmm	$4/mmm$	56	$m'3m'$	432	$m3m$
28	$4'/m'm'm$	$\bar{4}2m$	$4/mmm$	57	$m'3m$	$\bar{4}3m$	$m3m$
29	$4/mm'm'$	$4/m$	$4/mmm$	58	$m3m'$	$m3$	$m3m$

C_{s_1}，因为 C_{s_1} 与 C_{s_2} 只是编号不同，所以只有两个指数为 2 的子群 C_2 和 C_{s_1}，所以有

$$M=\{e,\ c_2\}\oplus\theta\{\sigma_{v_1},\ \sigma_{v_2}\}=2m'm',$$

$$M=\{e,\ \sigma_{v_1}\}\oplus\theta\{c_2,\ \sigma_{v_2}\}=2'm'm_{\circ}$$

因此由 $G=2mm$ 出发，可以构造二个新的磁类点群 $2m'm'$ 和

$2'm'm(=2'mm')$。

$mmm(D_{2h})$：它有元素 $\{e, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \sigma_h, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, i\}$，指数为 2 的子群有 $\{e, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}\}=222(D_2)$；$\{e, c_2, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}=2mm(C_{2v})$；$\{e, c_2, \sigma_h, i\}=2/m$。所以有三个磁类点群可以扩展：

$$\begin{cases} M=\{e, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}\}\oplus\theta\{\sigma_h, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}, i\}=m'm'm', \\ M=\{e, c_2, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}\oplus\theta\{c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \sigma_h, i\}=mmm', \\ M=\{e, c_2, \sigma_h, i\}\oplus\theta\{c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}=m'm'm。 \end{cases} \tag{2-1}$$

我们也可以用点群 G 的特征标表来建造磁类。因为从表示论的语言来说，一个晶体具有 G 的对称性，相当子此晶体是按 G 的恒等表示变换。因此我们说一个磁晶具有对称性 M，就等价于说此磁晶按 M 的恒等表示 $\hat{T}^{(1)}$ 变换，$\hat{T}^{(1)}$ 是一维的。而 M 又由 G 构成，所以我们只需研究 G 的所有的实的一维表示。G 的恒等表示可以看作是晶体具有第(1)类寻常的点群 $M=G$，其余的实的一维表示(特征标为 ±1)，将分别对应各个新的黑白点群 M，那些特征标为 1 的群元素归成 H，而那些特征标为 (-1) 的元素就是 $(G-H)$。结果 $M=H\oplus\theta(G-H)$。我们以 $mmm(D_{2h})$ 为例，

表 9-2　D_{2h} 的特征标表

D_{2h}	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

它的特征标重新写在下面(表 9.2)。D_{2h} 共有 8 个一维表示，A_g 表示对应 $M=G$。B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} 这三个表示，特征标为(+1)的元素是 $\{e, c_2, \sigma, i\}$，差别的只是编号不同，完全同构。因此 $H=\{e, c_2, \sigma, i\}$，$M=H\oplus\theta(G-H)=\{e, c_2, \sigma_h, i\}\oplus\theta\{c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}=m'm'm$。

其实当 H 为 G 的指数为 2 的子群时，商群 G/H 是一个两个元素的群。它有两个一维表示，其中一个为对称的恒等表示，另一个为 $\hat{G}(H)=1$, $\hat{G}(G-H)=-1$ 的反对称表示，而 G/H 的表示 $\hat{G}$ 也一定是 G 的表示，因此我们可以简单地由上法从 G 得 M。同理由 A_u 表示，知特征标为(+1)的元素是 $\{e, c_2(x), c_2(y), c_2(z)\}=\{e, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}\}$，所以有 $M=\{e, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}\}\oplus\theta\{i, \sigma_h, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}=m'm'm'$。另外由 B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} 表示，它们可以引伸出的新的磁类点群只是编号不同，实际完全相同。由表知，特征标为(+1)的元素为 $\{e, c_2, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}$，因此 $M=\{e, c_2, \sigma_{v_1}, \sigma_{v_2}\}\oplus\theta\{c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \sigma_h, i\}=mmm'$。结果正好和上面(2-1)式完全相同。因此由特征标表我们可以方便地求得所有 58 个磁类点群——黑白磁点群。

§9.3 磁空间群的结构

当 G 和 H 是空间群时，则前面第 1 节的 Shubnikov 群就成为磁空间群。Shubnikov 空间群共分成四类：

(1) 寻常空间群，$M=G$。G 为空间群，有 230 个。又称 Fedorov 空间群。

(2) 灰色空间群，$M=G\oplus\theta G$。有 230 个。

(3) 具有寻常空间群晶格型式的黑白空间群，

$$M=H\oplus\theta\{a_i|\tau_i\}H=H\oplus\theta(G-H)。$$

式中 H 是寻常的空间群 G 中指数为 2 的子群，并且 H 的平移子群 T 与 G 的完全相同，因此 $G-H$ 中不包含单纯的平移操作。正如第(3)类 Shubnikov 点群一样，由任何一个寻常空间群 G 出发，

可以引出几种第(3)类 Shubnikov 空间群，这类空间群有 674 个。对于那些$(G-H)$中的元素，带上一个 θ 操作。如同由寻常点群构造磁类点群(第(3)类 Shubnikov 点群)一样，也可以由空间群的不可约表示特征标表出发，可以求得一切可能的磁类空间群。因为现在 H 中包含了所有平移群元素，所以在 G 的不可约表示中，要求对所有平移群元素都是 1 的表示，这只能是 $k=0$ 的 Γ 点不可约表示。而 Γ 点的不可约表示都与此空间群所属的点群的不可约表示完全相同，因此几乎与点群的方式完全相同，由所属点群的一维表示中那些特征标仅为 ±1 的表示出发，所有特征标为(+1)的元素$\{gT\}$对应H，而(−1)的元素对应 $\theta(G-H)$。作为一例子，讨论空间群 G 为 $P4(C_4^1)$，$P4_1(C_4^2)$，$P4_2(C_4^3)$和 $P4_3(C_4^4)$，它们具有相同的型式，即具有相同的平移群 T。Γ 点的不可约表示也是完全相同，对应 C_4 的特征标表重新在表 9.3。

表 9–3　C_4 点群的特征标表

c_4	e	c_4	c_4^2	c_4^3
A	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$

由表 3 可知，A 表示对应寻常空间群：$M=G$。B 表示对应 $H=[\{e|0\}\oplus\{c_4^2|\tau_2\}]T$，$G-H=[\{c_4^1|\tau_1\}\oplus\{c_4^3|\tau_3\}]T$。$\tau_i$ 对应 $P4$，$P4_1$，$P4_2$，$P4_3$ 中的非整数平移。所以由这些 $P4$，$P4_1$，$P4_2'$ 和 $P4_3'$ 引出的第 (3) Shubnikov 空间群分别是 $P4'$，$P4_1'$，$P4_2'$，$P4_3'$。因此由磁类点群的结果直接可得 674 个第 (3) 类 Shubnikov 空间群。所有这些都可在表 9.5 中找到。

(4) 具有黑白晶格型式的黑白磁空间群。它定义为

$$M=G\oplus\theta\{e|t_0\}G。\tag{3-1}$$

式中 G 是寻常的 Fedorov 空间群，t_0为某平移。它代表二套相同的格子(每个都是由空间群 G 所表征)互相平移一个长度 t_0，并且其

中一套格子都被"着色": $\theta\{e|t_0\}G$。因为 M 是一个群,所以 $\forall g_1=\{a_1|t_1\}\in G$, $g_2=\{a_2|t_2\}\in G$, 有:

$$\theta\{e|t_0\}g_1\theta\{e|t_0\}g_2\in M\Rightarrow\{e|t_0\}g_1\{e|t_0\}g_2\in G$$
$$\Rightarrow\{e|t_0+a_1t_0\}g_1g_2\in G\Rightarrow\{e|t_0+a_1t_0\}\in T(G\text{ 的平移群})。\tag{3-2}$$

另外有 $$g_1\theta\{e|t_0\}g_2=\theta\{e|a_1t_0\}g_1g_2\in M,$$

因为 $g_1g_2\in G$,所以必须有

$$\{e|a_1t_0-t_0\}\in T。\tag{3-3}$$

比较(3-2)式和(3-3)式,得

$$\{e|2t_0\}\in T,\Rightarrow t_0=\frac{1}{2}(n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3),\tag{3-4}$$

式中 (a_1, a_2, a_3) 为基矢, n_i 为整数, 当 t_0 中扣除整数平移后, (3-4)式中 n_i 被限在 $n_i=0$ 或 1 这两种情况。因此

$$t_0=\frac{1}{2}(n_1a_1+n_2a_2+n_3a_3)\quad(n_i=0\text{ 或 }1)。\tag{3-5}$$

对 14 种寻常晶格型式中每一型式,取一切可能的 t_0, 可得一套套黑白晶格。但是由于 $G\oplus\{e|t_0\}G$ 亦是一个空间群,所以如果把这一套套黑白晶格的"颜色"去掉后的晶格也必须是属于 14 种型式中的一种,加上这个条件后,由 G 出发,使 $G\oplus\{e|t_0\}G$ 亦是一个空间群的 t_0 只能取某几种方式, 有些 t_0 由于要使晶格型式超出 14 种型式, 因此可以排除。例如若 G 是一个三斜系晶格(见图 9.2), 它只有简单型 P, t_0 若取成 $\frac{1}{2}a_1$, $\frac{1}{2}a_2$ 或 $\frac{1}{2}a_3$ 三种,则它们只是编号不同,故取 $t_0=\frac{1}{2}a_3$, 得图 2 中的第二种黑白格子 P_s, 这时 $G\oplus\left\{e\left|\frac{1}{2}a_3\right.\right\}G$ 亦是属三斜系的简单型晶格,所以是允许的,但当 t_0 取成 $\frac{1}{2}a_1+\frac{1}{2}a_2$、$\frac{1}{2}a_1+\frac{1}{2}a_3$ 或 $\frac{1}{2}a_2+\frac{1}{2}a_3$ 时,就会使 $G\oplus\{e|t_0\}G$ 成为底心型(或侧面心型), 这对三斜系晶格来说是没有的(两种型式等价),所以只取第二种的 P_s 型, 同理 t_0 取成 $\frac{1}{2}(a_1+a_2+a_3)$时, 成体心型, 这对三斜晶格也不必考虑。因

图 9.2(1)　黑白晶格的型式

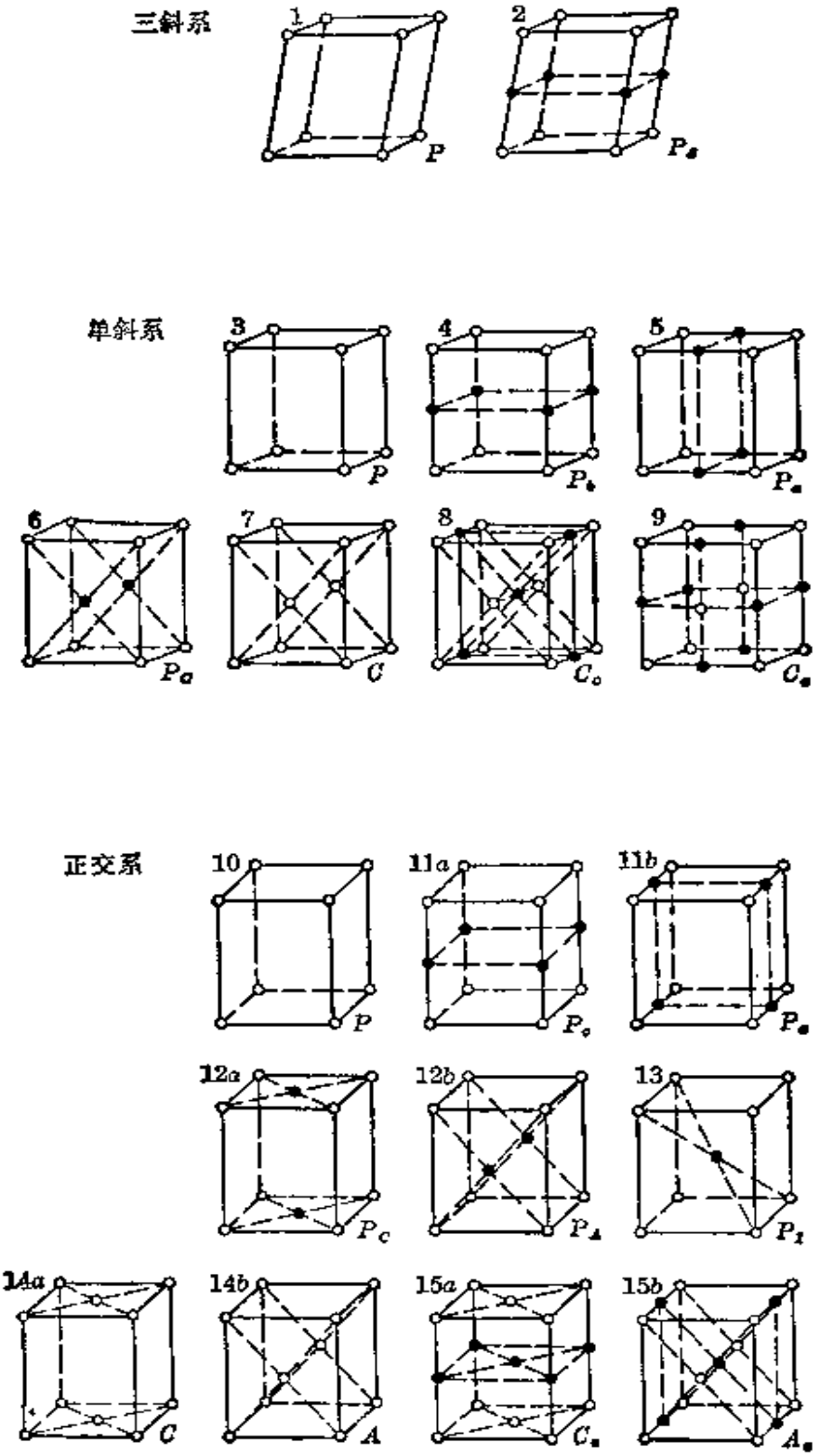
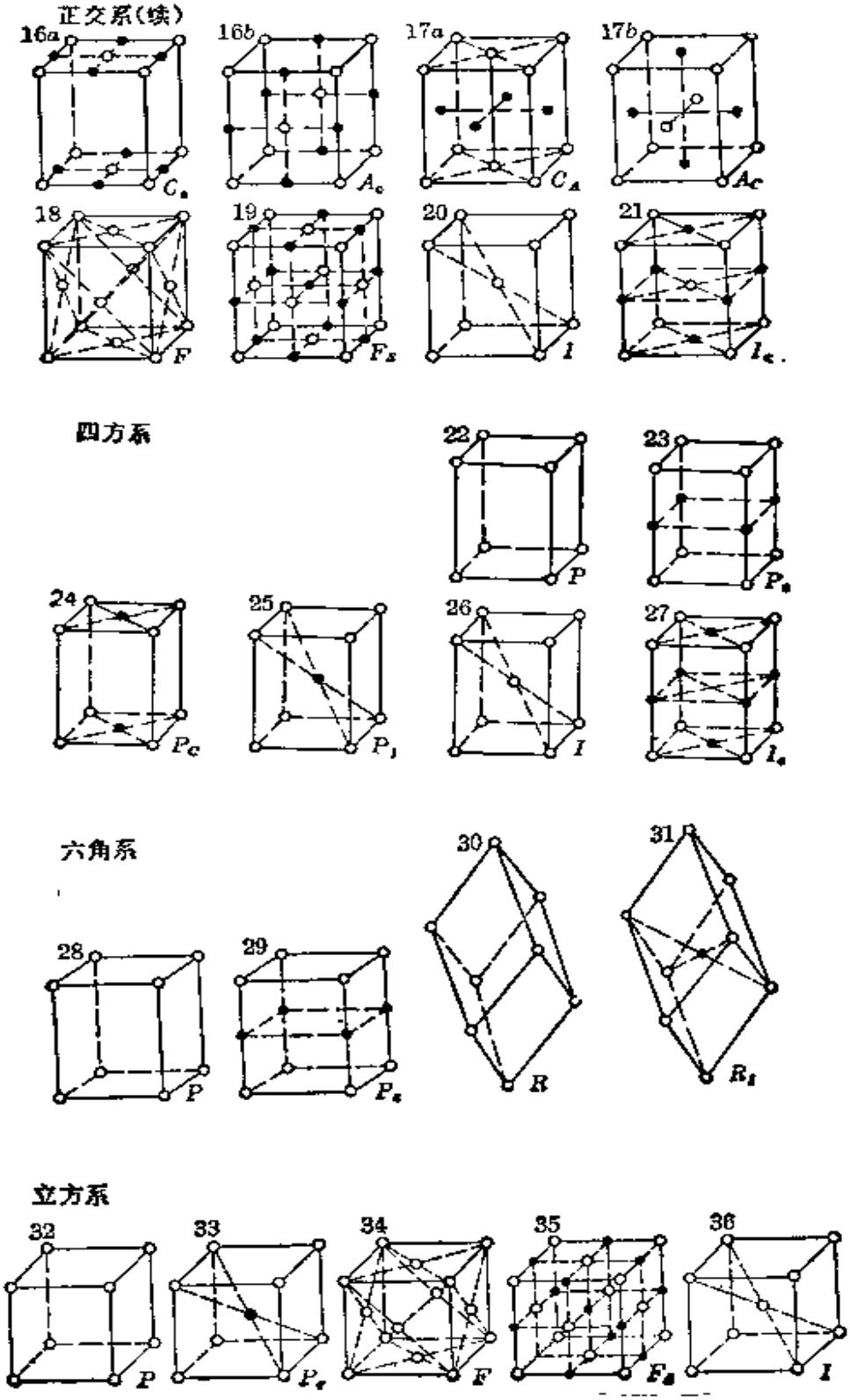


图 9.2(2)　黑白晶格的型式



此从三斜晶格扩展出的 $M=G\oplus\theta\{e|t_0\}G$ 只有第二种 P_s 黑白晶格一种型式。同样，若 G 是单斜系的简单型晶格 P(图 9.2 中第 3 种晶格)，那末当 $t_0=\frac{1}{2}a_1$，$\frac{1}{2}a_2$ 和 $\frac{1}{2}a_3$ 时，可得简单型的 P_a(第 5 种晶格)和 P_b(第 4 种晶格)，在单斜系情况，P_a 和 P_b 是两种型式。当 t_0 取成 $\frac{1}{2}(a_1+a_3)$时变成侧面心的 P_c 型，至于取 $t_0=\frac{1}{2}(a_2+a_3)$，则与取 $\frac{1}{2}(a_1+a_3)$是等价的，由于单斜系中不存在底面心和体心型，所以不取 $t_0=\frac{1}{2}(a_1+a_2)$ 或 $\frac{1}{2}(a_1+a_2+a_3)$。结果由单斜系的 P 型(3)可以扩展出 P_b(4)、P_a(5)和 P_c(6)三种黑白晶格。用同样的方法可求得所有其他几种晶格型式。总共有 34 种黑白晶格型式，分属于七大晶系。所有 34 种黑白晶格的型式都画在图 9.2 中。在图 9.2 中我们可能会发现同一种晶格型式中可能会有几个不等价的黑白晶格型式，例如图中的 11a 和11b 是两种不等价的简单型。因为在正交系(D_{2h} 系)中，对于 D_{2h} 类空间群来说，11a和11b 这两种晶格型式是等价的，但对于象 C_{2v} 类空间群来说，11a 是沿了 C_2 轴滑移 $\frac{1}{2}$ 格矢着色，而 11b 是沿了 σ_v 面垂直 C_2 轴方向滑移 $\frac{1}{2}$ 格矢着色，两者是不等价的，所以分成 11a 和 11b。又如12a 和 12b，对于正交系中的 C_{2v} 类，底面心和侧面心也是不等价的 (在 D_{2h} 类情况才是等价)，所以也分成 12a 和 12b 两种。根据这样的观点，我们可以很容易了解如何从 14 种晶格扩展出 34 种黑白晶格来，并完整地唯一地得到图 9.2 的形式。所有可能的 t_0 都列在表 9.4 中。结果由 230 个空间群 G 可以扩展出总共 517 个第(4)类 Shubnikov 空间群来。这类磁空间群的记号除了标记晶格型式的第一个记号不同外，其他的国际符号与寻常空间群的符号相同。所有第 (1) 类到第 (4) 类 Shubnikov 空间群的符号全部列入表 9.5 中。第 (2) 类灰色空间群的符号是在第 (1) 类寻常空间群符号后面添一个 1′ 的符号。例如 $P2/c$ 代表第(1)类，而 $P2/c1'$ 代表第(2)类。表 4 中，象 $P2'/c$、$P2/c'$、$P2'/c'$

表 9-4　黑白晶格的记号和有关的 $\{e|t_0\}$

晶系	普通晶格型式	黑、白晶格型式	t_0	晶系	普通晶格型式	黑、白晶格型式	t_0
三斜系	$P(\Gamma_t)$	P_t	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_1$	正交系	$A(\Gamma_0^b)$	A_a	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2$
单斜系	$P(\Gamma_m)$	P_a	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3$			A_c	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_3)$ *)
		P_b	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2$			A_C	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
		P_C	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$	正交系	$F(\Gamma_0^f)$	F_s	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
单斜系	$C(\Gamma_m^b)$	C_c	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_1$	正交系	$I(\Gamma_0^v)$	I_c	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$
		C_a	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$ *)	四方系	$P(\Gamma_q)$	P_c	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3$
正交系	$P(\Gamma_0)$	P_c	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3$			P_C	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$
		P_a	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_2$			P_I	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
		P_C	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$	四方系	$I(\Gamma_q^v)$	I_c	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$
		P_A	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_3)$	三角系	$R(\Gamma_{rh})$	R_I	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
		P_I	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$	六角系	$P(\Gamma_h)$	P_c	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3$
正交系	$C(\Gamma_0^b)$	C_c	$\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3$	立方系	$P(\Gamma_c)$	P_I	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
		C_a	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$ *)	立方系	$P(\Gamma_0^f)$	F_s	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$
		C_A	$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)$	立方系	$I(\Gamma_c^v)$	—	—

*) 在 I_m^b 和 I_0^b 型式下，从原点到两个近邻的底心格矢取为两个基矢，如 I_m^b: $\boldsymbol{a}_1=\frac{1}{2}(a,0,0)$，$\boldsymbol{a}_2=\frac{1}{2}(0,-b,c)$，$\boldsymbol{a}_3=\frac{1}{2}(0,b,c)$。

是第(3)类；P_a2/c、P_b2/c、P_c2/c、P_A2/c 和 P_C2/c 是属第(4)类等等。

所有(1)至(4)类 Shubnikov 空间群总共有

$$230+230+674+517=1651\text{ 个。}$$

至此我们完成了全部磁空间群的结构的讨论。

表 9–5　Shubnikov 空间群的符号

(摘自 Bradley, C. J. and Cracknell, A. P. 1972)

三斜系

C_1

(1)　1. $P1$
　　2. $P1'$
　　3. P_a1

C_i

(2)　4. $P\bar{1}$
　　5. $P\bar{1}1'$
　　6. $P\bar{1}'$
　　7. $P_a\bar{1}$

单斜系

C_2

(3)　1. $P2$
　　2. $P21'$
　　3. $P2'$
　　4. P_a2
　　5. P_b2
　　6. P_C2

(4)　7. $P2_1$
　　8. $P2_11'$
　　9. $P2_1'$
　　10. P_a2_1
　　11. P_b2_1
　　12. P_C2_1

(5)　13. $C2$
　　14. $C21'$
　　15. $C2'$
　　16. C_c2
　　17. C_a2

C_{1h}

(6)　18. Pm
　　19. $Pm1'$
　　20. Pm'
　　21. P_am
　　22. P_bm
　　23. P_Cm

(7)　24. Pc
　　25. $Pc1'$
　　26. Pc'
　　27. P_ac
　　28. P_cc
　　29. P_bc
　　30. P_Cc
　　31. P_Ac

(8)　32. Cm
　　33. $Cm1'$
　　34. Cm'
　　35. C_cm
　　36. C_am

(9)　37. Cc
　　38. $Cc1'$
　　39. Cc'
　　40. C_cc
　　41. C_ac

C_{2h}

(10)　42. $P2/m$
　　43. $P2/m1'$
　　44. $P2'/m$
　　45. $P2/m'$
　　46. $P2'/m'$
　　47. P_a2/m
　　48. P_b2/m
　　49. P_C2/m

(11)　50. $P2_1/m$
　　51. $P2_1/m1'$
　　52. $P2_1'/m$
　　53. $P2_1/m'$
　　54. $P2_1'/m'$
　　55. P_a2_1/m
　　56. P_b2_1/m
　　57. P_C2_1/m

(12)　58. $C2/m$
　　59. $C2/m1'$
　　60. $C2'/m$
　　61. $C2/m'$
　　62. $C2'/m'$
　　63. C_c2/m
　　64. C_a2/m

(13)　65. $P2/c$
　　66. $P2/c1'$
　　67. $P2'/c$
　　68. $P2/c'$
　　69. $P2'/c'$
　　70. P_a2/c
　　71. P_b2/c
　　72. P_c2/c
　　73. P_A2/c
　　74. P_C2/c

(14)　75. $P2_1/c$
　　76. $P2_1/c1'$
　　77. $P2_1'/c$
　　78. $P2_1/c'$
　　79. $P2_1'/c'$
　　80. P_a2_1/c
　　81. P_b2_1/c
　　82. P_c2_1/c
　　83. P_A2_1/c
　　84. P_C2_1/c

(15)　85. $C2/c$
　　86. $C2/c1'$
　　87. $C2'/c$
　　88. $C2/c'$
　　89. $C2'/c'$
　　90. C_c2/c
　　91. C_a2/c

正交系

D_2

(16)　1. $P222$
　　2. $P2221'$
　　3. $P2'2'2$
　　4. P_a222
　　5. P_C222
　　6. P_I222

(17)　7. $P222_1$
　　8. $P222_11'$
　　9. $P2'2'2_1$
　　10. $P22'2_1'$
　　11. P_a222_1
　　12. P_c222_1
　　13. P_A222_1
　　14. P_C222_1
　　15. P_I222_1

(18)　16. $P2_12_12$
　　17. $P2_12_121'$
　　18. $P2_1'2_1'2$
　　19. $P2_12_12'$
　　20. $P_a2_12_12$
　　21. $P_c2_12_12$
　　22. $P_A2_12_12$
　　23. $P_C2_12_12$
　　24. $P_I2_12_12$

(19)　25. $P2_12_12_1$
　　26. $P2_12_12_1'$
　　27. $P_I2_1'2_1'2_1$
　　28. $P_c2_12_12_1$
　　29. $P_C2_12_12_1$
　　30. $I_I2_12_12_1$

(20)　31. $C222_1$
　　32. $C222_11'$
　　33. $C2'2'2_1$
　　34. $C22'2_1'$
　　35. C_c222_1
　　36. C_a222_1
　　37. C_A222_1

(21)　38. $C222$
　　39. $C2221'$
　　40. $C2'2'2$
　　41. $C22'2'$
　　42. C_c222
　　43. C_a222
　　44. C_A222

(22)　45. $F222$
　　46. $F2221'$
　　47. $F2'2'2$
　　48. F_a222

(23)　49. $I222$
　　50. $I2221'$
　　51. $I2'2'2$
　　52. I_c222

(24)　53. $I2_12_12_1$
　　54. $I2_12_12_11'$
　　55. $I2_1'2_1'2_1$
　　56. $I_c2_12_12_1$

C_{2v}

(25)　57. $Pmm2$
　　58. $Pmm21'$
　　59. $Pm'm2'$
　　60. $Pm'm'2$
　　61. P_cmm2
　　62. P_amm2
　　63. P_Cmm2
　　64. P_Amm2
　　65. P_Imm2

(26)　66. $Pmc2_1$
　　67. $Pmc2_11'$
　　68. $Pm'c2_1'$
　　69. $Pmc'2_1'$

表 9-5　续 1

	70. $Pm'c'2_1$	(31)	123. $Pmn2_1$		174. $Cm'c2_1'$		
	71. P_amc2_1		124. $Pmn2_11'$		175. $Cmc'2_1'$	(43)	224. $Fdd2$
	72. P_bmc2_1		125. $Pm'n2_1'$		176. $Cm'c'2_1$		225. $Fdd21'$
	73. P_cmc2_1		126. $Pm'n'2_1'$		177. C_cmc2_1		226. $Fd'd2'$
	74. P_Amc2_1		127. $Pm'n'2_1'$		178. C_amc2_1		227. $Fd'd'2$
	75. P_Bmc2_1		128. P_cmn2_1		179. C_Amc2_1		228. F_ddd2
	76. P_Cmc2_1		129. P_bmn2_1				
	77. P_Imc2_1		130. P_cmn2_1	(37)	180. $Ccc2$	(44)	229. $Imm2$
			131. P_Amn2_1		181. $Ccc21'$		230. $Imm21'$
(27)	78. $Pcc2$		132. P_Bmn2_1		182. $Cc'c2'$		231. $Im'm2'$
	79. $Pcc21'$		133. P_Cmn2_1		183. $Cc'c'2$		232. $Im'm'2$
	80. $Pc'c2'$		134. P_Imn2_1		184. C_ccc2		233. I_cmm2
	81. $Pc'c'2$				185. C_acc2		234. I_amm2
	82. P_ccc2	(32)	135. $Pba2$		186. C_Acc2		
	83. P_acc2		136. $Pba21'$			(45)	235. $Iba2$
	84. P_ccc2		137. $Pb'a2'$	(38)	187. $Amm2$		236. $Iba21'$
	85. P_Acc2		138. $Pb'a'2$		188. $Amm21'$		237. $Ib'a2'$
	86. P_Icc2		139. P_cba2		189. $Am'm2'$		238. $Ib'a'2$
			140. P_aba2		190. $Amm'2'$		239. I_cba2
(28)	87. $Pma2$		141. P_Cba2		191. $Am'm'2$		240. I_aba2
	88. $Pma21'$		142. P_Aba2		192. A_amm2		
	89. $Pma2'$		143. P_Iba2		193. A_cmm2	(46)	241. $Ima2$
	90. $Pma'2'$				194. A_Cmm2		242. $Ima21'$
	91. $Pm'a'2$	(33)	144 $Pna2_1$				243. $Im'a2'$
	92. P_ama2		145 $Pna2_11'$	(39)	195. $Abm2$		244. $Ima'2'$
	93. P_bma2		146. $Pn'a2_1'$		196. $Abm21'$		245. $Im'a'2$
	94. P_cma2		147. $Pna'2_1'$		197. $Ab'm2'$		246. I_cma2
	95. P_Ama2		148. $Pn'a'2_1$		198. $Abm'2'$		247. I_ama2
	96. P_Bma2		149. P_cna2_1		199. $Ab'm'2$		248. I_bma2
	97. P_Cma2		150. P_bna2_1		200. A_abm2		
	98. P_Ima2		151. P_cna2_1		201. A_cbm2		D_{2h}
			152. P_Ana2_1		202. A_Cbm2		
(29)	99. $Pca2_1$		153. P_Bna2_1			(47)	249. $Pmmm$
	100. $Pca2_11'$		154. P_cna2_1	(40)	203. $Ama2$		250. $Pmmm1'$
	101. $Pc'a2_1'$		155. P_Cna2_1		204. $Ama21'$		251. $Pm'mm$
	102. $P_ca'2_1'$				205. $Am'a2'$		252. $Pm'm'm$
	103. $Pc'a'2_1'$	(34)	156. $Pnn2$		206. $Ama'2'$		253. $Pm'm'm'$
	104. P_aca2_1		157. $Pnn21'$		207. $Am'a'2$		254. P_ammm
	105. P_bca2_1		158. $Pn'n2'$		208. A_ama2		255. P_Cmmm
	106. P_cca2_1		159. $Pn'n'2$		209. A_cma2		256. P_Immm
	107. P_Aca2_1		160. P_ann2		210. A_Cma2		
	108. P_Bca2_1		161. P_cnn2			(48)	257. $Pnnn$
	109. P_cca2_1		162. P_Ann2	(41)	211. $Aba2$		258. $Pnnn1'$
	110. P_Ica2_1		163. P_Cnn2		212. $Aba21'$		259. $Pn'nn$
			164. P_Inn2		213. $Ab'a2'$		260. $Pn'n'n$
(30)	111. $Pnc2$				214. $Aba'2'$		261. $Pn'n'n'$
	112. $Pnc21'$	(35)	165. $Cmm2$		215. $Ab'a'2$		262. P_annn
	113. $Pn'c2'$		166. $Cmm21'$		216. A_cba2		263. P_Cnnn
	114. $Pnc'2'$		167. $Cm'm2'$		217. A_cba2		264. P_Innn
	115. $Pn'c'2$		168. $Cm'm'2$		218. A_Cba2		
	116. P_cnc2		169. C_cmm2			(49)	265. $Pccm$
	117. P_bnc2		170. C_amm2	(42)	219. $Fmm2$		266. $Pccm1'$
	118. P_cnc2		171. C_Amm2		220. $Fmm21'$		267. $Pc'cm$
	119. P_Anc2				221. $Fm'm2'$		268. $Pccm'$
	120. P_Bnc2				222. $Fm'm'2$		269. $Pc'c'm$
	121. P_Cnc2	(36)	172. $Cmc2_1$		223. F_dmm2		270. $Pc'cm'$
	122. P_Inc2		173. $Cmc2_11'$				

表 9-5　续 2

	271. $Pc'c'm'$		323. $Pm'na$		376. P_Iccn		428. P_cbcn
	272. P_accm		324. $Pmn'a$				429. P_Abcn
	273. P_cccm		325. $Pmna'$	(57)	377. $Pbcm$		430. P_Bbcn
	274. P_Accm		326. $Pm'n'a'$		378. $Pbcm1'$		431. P_Cbcn
	275. P_Cccm		327. $Pmn'a'$		379. $Pb'cm$		432. P_Ibcn
	276. P_Iccm		328. $Pm'na'$		380. $Pbc'm$		
			329. $Pm'n'a'$		381. $Pbcm'$	(61)	433. $Pbca$
(50)	277. $Pban$		330. P_ammna		382. $Pb'c'm$		434. $Pbca1'$
	278. $Pban1'$		331. P_bmna		383. $Pbc'm'$		435. $Pb'ca$
	279. $Pb'an$		332. P_cmna		384. $Pb'cm'$		436. $Pb'c'a$
	280. $Pban'$		333. P_Amna		385. $Pb'c'm'$		437. $Pb'c'a'$
	281. $Pb'a'n$		334. P_Bmna		386. P_abcm		438. P_abca
	282. $Pb'an'$		335. P_Cmna		387. P_bbcm		439. P_Cbca
	283. $Pb'a'n'$		336. P_Imna		388. P_cbcm		440. P_Ibca
	284. P_aban				389. P_Abcm		
	285. P_cban	(54)	337. $Pcca$		390. P_Bbcm	(62)	441. $Pnma$
	286. P_Aban		338. $Pcca1$		391. P_Cbcm		442. $Pnma1'$
	287. P_Cban		339. $Pc'ca$		392. P_Ibcm		443. $Pn'ma$
	288. P_Iban		340. $Pcc'a$				444. $Pnm'a$
			341. $Pcca'$	(58)	393. $Pnnm$		445. $Pnma'$
(51)	289. $Pmma$		342. $Pc'c'a$		394. $Pnnm1'$		446. $Pn'm'a$
	290. $Pmma1'$		343. $Pcc'a'$		395. $Pn'nm$		447. $Pnm'a'$
	291. $Pm'ma$		344. $Pc'ca'$		396. $Pnnm'$		448. $Pn'ma'$
	292. $Pmm'a$		345. $Pc'c'a'$		397. $Pn'n'm$		449. $Pn'm'a'$
	293. $Pmma'$		346. P_acca		398. $Pnn'm'$		450. P_anma
	294. $Pm'm'a$		347. P_bcca		399. $Pn'n'm'$		451. P_bnma
	295. $Pmm'a'$		348. P_ccca		400. P_annm		452. P_cnma
	296. $Pm'ma'$		349. P_Acca		401. P_cnnm		453. P_Anma
	297. $Pm'm'a'$		350. P_Bcca		402. P_Annm		454. P_Bnma
	298. P_ammna		351. P_Ccca		403. P_Cnnm		455. P_Cnma
	299. P_bmma		352. P_Icca		404. P_Innm		456. P_Inma
	300. P_cmma						
	301. P_Amma	(55)	353. $Pbam$	(59)	405. $Pmmn$	(63)	457. $Cmcm$
	302. P_Bmma		354. $Pbam1'$		406. $Pmmn1'$		458. $Cmcm1'$
	303. P_Cmma		355. $Pb'am$		407. $Pm'mn$		459. $Cm'cm$
	304. P_Imma		356. $Pbam'$		408. $Pmmn'$		460. $Cmc'm$
			357. $Pb'a'm$		409. $Pm'm'n$		461. $Cmcm'$
(52)	305. $Pnna$		358. $Pb'am'$		410. $Pmm'n'$		462. $Cm'c'm$
	306. $Pnna1'$		359. $Pb'a'm'$		411. $Pm'm'n'$		463. $Cmc'm'$
	307. $Pn'na$		360. P_abam		412. P_ammn		464. $Cm'cm'$
	308. $Pnn'a$		361. P_bbam		413. P_cmmn		465. $Cm'c'm'$
	309. $Pnna'$		362. P_Abam		414. P_Ammn		466. C_cmcm
	310. $Pn'n'a$		363. P_cbam		415. P_Cmmn		467. C_amcm
	311. $Pnn'a'$		364. P_Ibam		416. P_Immn		468. C_Amcm
	312. $Pn'na'$					(64)	469. $Cmca$
	313. $Pn'n'a'$	(56)	365. $Pccn$	(60)	417. $Pbcn$		470. $Cmca1'$
	314. P_annna		366. $Pccn1'$		418. $Pbcn1'$		471. $Cm'ca$
	315. P_bnna		367. $Pc'cn$		419. $Pb'cn$		472. $Cmc'a$
	316. P_cnna		368. $Pccn'$		420. $Pbc'n$		473. $Cmca'$
	317. P_Anna		369. $Pc'c'n$		421. $Pbcn'$		474. $Cm'c'a$
	318. P_Bnna		370. $Pc'cn'$		422. $Pb'c'n$		475. $Cmc'a'$
	319. P_Cnna		371. $Pc'c'n'$		423. $Pbc'n'$		476. $Cm'ca'$
	320. P_Inna		372. P_accn		424. $Pb'cn'$		477. $Cm'c'a'$
			373. P_cccn		425. $Pb'c'n'$		478. C_cmca
(53)	321. $Pmna$		374. P_Accn		426. P_abcn		479. C_amca
	322. $Pmna1'$		375. P_Cccn		427. P_bbcn		480. C_Amca

表 9-5　续 3

(65) 481. $Cmmm$
482. $Cmmm1'$
483. $Cm'mm$
484. $Cmmm'$
485. $Cm'm'm$
486. $Cmm'm'$
487. $Cm'm'm'$
488. C_cmmm
489. C_ammm
490. C_Ammm

(66) 491. $Cccm$
492. $Cccm1'$
493. $Cc'cm$
494. $Cccm'$
495. $Cc'c'm$
496. $Ccc'm'$
497. $Cc'c'm'$
498. C_cccm
499. C_accm
500. C_Accm

(67) 501. $Cmma$
502. $Cmma1'$
503. $Cm'ma$
504. $Cmma'$
505. $Cm'm'a$
506. $Cmm'a'$
507. $Cm'm'a'$
508. C_cmma
509. C_ammma
510. C_Ammma

(68) 511. $Ccca$
512. $Ccca1'$
513. $Cc'ca$
514. $Ccca'$
515. $Cc'c'a$
516. $Ccc'a'$
517. $Cc'c'a'$
518. C_ccca
519. C_accca
520. C_Accca

(69) 521. $Fmmm$
522. $Fmmm1'$
523. $Fm'mm$
524. $Fm'm'm$
525. $Fm'm'm'$
526. F_immm

(70) 527. $Fddd$
528. $Fddd1'$
529. $Fd'dd$
530. $Fd'd'd$
531. $Fd'd'd'$
532. F_iddd

(71) 533. $Immm$
534. $Immm1'$
535. $Im'mm$
536. $Im'm'm$
537. $1m'm'm'$
538. I_cmmm

(72) 539. $Ibam$
540. $Ibam1'$
541. $Ib'am$
542. $Ibam'$
543. $Ib'a'm$
544. $Iba'm'$
545. $Ib'a'm'$
546. I_cbam
547. I_abam

(73) 548. $Ibca$
549. $Ibca1'$
550. $Ib'ca$
551. $Ib'c'a$
552. $Ib'c'a'$
553. I_cbca

(74) 554. $Imma$
555. $Imma1'$
556. $Im'ma$
557. $Imma'$
558. $Im'm'a$
559. $Imm'a'$
560. $Im'm'a'$
561. I_cmma
562. I_ammma

四角系

C_4

(75) 1. $P4$
2. $P41'$
3. $P4'$
4. P_c4
5. P_C4
6. P_I4

(76) 7. $P4_1$
8. $P4_11'$
9. $P4_1'$
10. P_c4_1
11. P_C4_1
12. P_I4_1

(77) 13. $P4_2$
14. $P4_21'$
15. $P4_2'$
16. P_c4_2
17. P_C4_2
18. P_I4_2

(78) 19. $P4_3$
20. $P4_31'$
21. $P4_3'$
22. P_c4_3
23. P_C4_3
24. P_I4_3

(79) 25. $I4$
26. $I41'$
27. $I4'$
28. I_c4

(80) 29. $I4_1$
30. $I4_11'$
31. $I4_1'$
32. I_c4_1

S_4

(81) 33. $P\bar{4}$
34. $P\bar{4}1'$
35. $P\bar{4}'$
36. $P_c\bar{4}$
37. $P_C\bar{4}$
38. $P_I\bar{4}$

(82) 39. $I\bar{4}$
40. $I\bar{4}1'$
41. $I\bar{4}'$
42. $I_c\bar{4}$

C_{4h}

(83) 43. $P4/m$
44. $P4/m1'$
45. $P4'/m$
46. $P4/m'$
47. $P4'/m'$
48. P_c4/m
49. P_C4/m
50. P_I4/m

(84) 51. $P4_2/m$
52. $P4_2/m1'$
53. $P4_2'/m$
54. $P4_2/m'$
55. $P4_2'/m'$
56. P_c4_2/m
57. P_C4_2/m
58. P_I4_2/m

(85) 59. $P4/n$
60. $P4/n1'$
61. $P4'/n$
62. $P4/n'$
63. $P4'/n'$
64. P_c4/n
65. P_C4/n
66. P_I4/n

(86) 67. $P4_2/n$
68. $P4_2/n1'$
69. $P4_2'/n$
70. $P4_2/n'$
71. $P4_2'/n'$
72. P_c4_2/n
73. P_C4_2/n
74. P_I4_2/n

(87) 75. $I4/m$
76. $I4/m1'$
77. $I4'/m$
78. $I4/m'$
79. $I4'/m'$
80. I_c4/m

(88) 81. $I4_1/a$
82. $I4_1/a1'$
83. $I4_1'/a$
84. $I4_1/a'$
85. $I4_1'/a'$
86. I_c4_1/a

D_4

(89) 87. $P422$
88. $P4221'$
89. $P4'22'$
90. $P42'2'$
91. $P4'2'2$
92. P_c422
93. P_C422
94. P_I422

(90) 95. $P42_12'$
96. $P42_121'$
97. $P4'2_12'$
98. $P42_1'2'$
99. $P4'2_12$
100. P_c42_12
101. P_C42_12
102. P_I42_12

(91) 103. $P4_122$
104. $P4_1221'$
105. $P4_1'22'$
106. $P4_12'2'$

表 9-5　续 4

107. $P4_12'2$
108. P_C4_122
109. P_G4_122
110. P_I4_122

(92) 111. $P4_12_12$
112. $P4_12_121'$
113. $P4_12_12'$
114. $P4_12_1'2'$
115. $P4_1'2_12$
116. $P_C4_12_12$
117. $P_G4_12_12$
118. $P_I4_12_12$

(93) 119. $P4_222$
120. $P4_2221'$
121. $P4_2'22'$
122. $P4_22'2'$
123. $P4_2'2'2$
124. P_C4_222
125. P_G4_222
126. P_I4_222

(94) 127. $P4_22_12$
128. $P4_22_121'$
129. $P4_2'2_12'$
130. $P4_22_1'2$
131. $P4_2'2_12$
132. $P_C4_22_12$
133. $P_G4_22_12$
134. $P_I4_22_12$

(95) 135. $P4_322$
136. $P4_3221'$
137. $P4_3'22'$
138. $P4_32'2'$
139. $P4_3'2'2$
140. P_C4_322
141. P_G4_322
142. P_I4_322

(96) 143. $P4_32_12$
144. $P4_32_121'$
145. $P4_3'2_12'$
146. $P4_32_1'2$
147. $P4_3'2_12$
148. $P_C4_32_12$
149. $P_G4_32_12$
150. $P_I4_32_12$

(97) 151. $I422$
152. $I4221'$
153. $I4'22'$
154. $I42'2'$
155. $I4'2'2$
156. I_C422

(98) 157. $I4_122$
158. $I4_1221'$
159. $I4_1'22'$
160. $I4_12'2'$
161. $I4_1'2'2$
162. I_C4_122

C_{4v}

(99) 163. $P4mm$
164. $P4mm1'$
165. $P4'm'm$
166. $P4'mm'$
167. $P4m'm'$
168. P_C4mm
169. P_G4mm
170. P_I4mm

(100) 171. $P4bm$
172. $P4bm1'$
173. $P4'b'm$
174. $P4'bm'$
175. $P4b'm'$
176. P_C4bm
177. P_G4bm
178. P_I4bm

(101) 179. $P4_2cm$
180. $P4_2cm1'$
181. $P4_2'c'm$
182. $P4_2'cm'$
183. $P4_2c'm'$
184. P_C4_2cm
185. P_G4_2cm
186. P_I4_2cm

(102) 187. $P4_2nm$
188. $P4_2nm1'$
189. $P4_2'n'm$
190. $P4_2'nm'$
191. $P4_2n'm'$
192. P_C4_2nm
193. P_G4_2nm
194. P_I4_2nm

(103) 195. $P4cc$
196. $P4cc1'$
197. $P4'c'c$
198. $P4'cc'$
199. $P4c'c'$
200. P_C4cc
201. P_G4cc
202. P_I4cc

(104) 203. $P4nc$
204. $P4nc1'$
205. $P4'n'c$
206. $P4'nc'$
207. $P4n'c'$
208. P_C4nc
209. P_G4nc
210. P_I4nc

(105) 211. $P4_2mc$
212. $P4_2mc1'$
213. $P4_2'm'c$
214. $P4_2'mc'$
215. $P4_2m'c'$
216. P_C4_2mc
217. P_G4_2mc
218. P_I4_2mc

(106) 219. $P4_2bc$
220. $P4_2bc1'$
221. $P4_2'b'c$
222. $P4_2'bc'$
223. $P4_2b'c'$
224. P_C4_2bc
225. P_G4_2bc
226. P_I4_2bc

(107) 227. $I4mm$
228. $I4mm1'$
229. $I4'm'm$
230. $I4'mm'$
231. $I4m'm'$
232. I_C4mm

(108) 233. $I4cm$
234. $I4cm1'$
235. $I4'c'm$
236. $I4'cm'$
237. $I4c'm'$
238. I_C4cm

(109) 239. $I4_1md$
240. $I4_1md1'$
241. $I4_1'm'd$
242. $I4_1'md'$
243. $I4_1m'd'$
244. I_C4_1md

(110) 245. $I4_1cd$
246. $I4_1cd1'$
247. $I4_1'c'd$
248. $I4_1'cd'$
249. $I4_1c'd'$
250. I_C4_1cd

D_{2d}

(111) 251. $P\bar{4}2m$
252. $P\bar{4}2m1'$
253. $P\bar{4}'2'm$
254. $P\bar{4}'2m'$
255. $P\bar{4}2'm'$
256. $P_C\bar{4}2m$
257. $P_G\bar{4}2m$
258. $P_I\bar{4}2m$

(112) 259. $P\bar{4}2c$
260. $P\bar{4}2c1'$
261. $P\bar{4}'2'c$
262. $P\bar{4}'2c'$
263. $P\bar{4}2'c'$
264. $P_C\bar{4}2c$
265. $P_G\bar{4}2c$
266. $P_I\bar{4}2c$

(113) 267. $P\bar{4}2_1m$
268. $P\bar{4}2_1m1'$
269. $P\bar{4}'2_1'm$
270. $P\bar{4}'2_1m'$
271. $P\bar{4}2_1'm'$
272. $P_C\bar{4}2_1m$
273. $P_G\bar{4}2_1m$
274. $P_I\bar{4}2_1m$

(114) 275. $P\bar{4}2_1c$
276. $P\bar{4}2_1c$
277. $P\bar{4}'2_1'c$
278. $P\bar{4}'2_1c$
279. $P\bar{4}2_1'c'$
280. $P_C\bar{4}2_1c$
281. $P_G\bar{4}2_1c$
282. $P_I\bar{4}2_1c$

(115) 283. $P\bar{4}m2$
284. $P\bar{4}m21'$
285. $P\bar{4}'m'2$
286. $P\bar{4}'m2'$
287. $P\bar{4}m'2'$
288. $P_C\bar{4}m2$
289. $P_G\bar{4}m2$
290 $P_I\bar{4}m2$

(116) 291. $P\bar{4}c2$
292. $P\bar{4}c21'$
293. $P\bar{4}'c'2$
294. $P\bar{4}'c2'$
295. $P\bar{4}c'2'$
296. $P_C\bar{4}c2$
297. $P_G\bar{4}c2$
298 $P_I\bar{4}c2$

(117) 299. $P\bar{4}b2$
300. $P\bar{4}b21'$

301. $P\bar{4}'b'2$
302. $P\bar{4}'b2'$
303. $P\bar{4}b'2'$
304. $P_c\bar{4}b2$
305. $P_C\bar{4}b2$
306. $P_I\bar{4}b2$

(118) 307. $P\bar{4}n2$
308. $P\bar{4}n21'$
309. $P\bar{4}'n'2$
310. $P\bar{4}'n2'$
311. $P\bar{4}n'2'$
312. $P_c\bar{4}n2$
313. $P_C\bar{4}n2$
314. $P_I\bar{4}n2$

(119) 315. $I\bar{4}m2$
316. $I\bar{4}m21'$
317. $I\bar{4}'m'2$
318. $I\bar{4}'m2'$
319. $I\bar{4}m'2'$
320. $I_c\bar{4}m2$

(120) 321. $I\bar{4}c2$
322. $I\bar{4}c21'$
323. $I\bar{4}'c'2$
324. $I\bar{4}'c2'$
325. $I\bar{4}c'2'$
326. $I_c\bar{4}c2$

(121) 327. $I\bar{4}2m$
328. $I\bar{4}2m1'$
329. $I\bar{4}'2'm$
330. $I\bar{4}'2m'$
331. $I\bar{4}2'm'$
332. $I_c\bar{4}2m$

(122) 333. $I\bar{4}2d$
334. $I\bar{4}2d1'$
335. $I\bar{4}'2'd$
336. $I\bar{4}'2d'$
337. $I\bar{4}2'd'$
338. $I_c\bar{4}2d$

D_{4h}

(123) 339. $P4/mmm$
340. $P4/mmm1'$
341. $P4/m'mm$
342. $P4'/mm'm$
343. $P4'/mmm'$
344. $P4'/m'm'm$
345. $P4/mm'm'$
346. $P4'/m'mm'$
347. $P4/m'm'm'$
348. P_c4/mmm
349. P_C4/mmm
350. P_I4/mmm

(124) 351. $P4/mcc$
352. $P4/mcc1'$
353. $P4/m'cc$
354. $P4'/mc'c$
355. $P4'/mcc'$
356. $P4'/m'c'c$
357. $P4/mc'c'$
358. $P4'/m'cc'$
359. $P4/m'c'c'$
360. P_c4/mcc
361. P_C4/mcc
362. P_I4/mcc

(125) 363. $P4/nbm$
364. $P4/nbm1'$
365. $P4/n'bm$
366. $P4'/nb'm$
367. $P4'/nbm'$
368. $P4'/n'b'm$
369. $P4/nb'm'$
370. $P4'/n'bm'$
371. $P4/n'b'm'$
372. P_c4/nbm
373. P_C4/nbm
374. P_I4/nbm

(126) 375. $P4/nnc$
376. $P4/nnc1'$
377. $P4/n'nc$
378. $P4'/nn'c$
379. $P4'/nnc'$
380. $P4'/n'n'c$
381. $P4/nn'c'$
382. $P4'/n'nc'$
383. $P4/n'n'c'$
384. P_c4/nnc
385. P_C4/nnc
386. P_I4/nnc

(127) 387. $P4/mbm$
388. $P4/mbm1'$
389. $P4/m'bm$
390. $P4'/mb'm$
391. $P4'/mbm'$
392. $P4'/m'b'm$
393. $P4/mb'm'$
394. $P4'/m'bm'$
395. $P4/m'b'm'$
396. P_c4/mbm
397. P_C4/mbm
398. P_I4/mbm

(128) 399. $P4/mnc$
400. $P4/mnc1'$
401. $P4/m'nc$
402. $P4'/mn'c$
403. $P4'/mnc'$
404. $P4'/m'n'c$
405. $P4/mn'c'$
406. $P4'/m'nc'$
407. $P4/m'n'c'$
408. P_c4/mnc
409. P_C4/mnc
410. P_I4/mnc

(129) 411. $P4/nmm$
412. $P4/nmm1'$
413. $P4/n'mm$
414. $P4'/nm'm$
415. $P4'/nmm'$
416. $P4'/n'm'm$
417. $P4/nm'm'$
418. $P4'/n'mm'$
419 $P4/n'm'm'$
420. P_c4/nmm
421. P_C4/nmm
422. P_I4/nmm

(130) 423. $P4/ncc$
424. $P4/ncc1'$
425. $P4/n'cc$
426. $P4'/nc'c$
427. $P4'/ncc'$
428. $P4'/n'c'c$
429. $P4/nc'c'$
430. $P4'/n'cc'$
431. $P4/n'c'c'$
432. P_c4/ncc
433. P_C4/ncc
434. P_I4/ncc

(131) 435. $P4_2/mmc$
436. $P4_2/mmc1'$
437. $P4_2/m'mc$
438. $P4_2'/mm'c$
439. $P4_2'/mmc'$
440. $P4_2'/m'm'c$
441. $P4_2/mm'c'$
442. $P4_2'/m'mc'$
443. $P4_2/m'm'c'$
444. P_c4_2/mmc
445. P_C4_2/mmc
446. P_I4_2/mmc

(132) 447. $P4_2/mcm$
448. $P4_2/mcm1'$
449. $P4_2/m'cm$
450. $P4_2'/mc'm$

451. $P4'/mcm'$
452. $P4'_2/m'c'm$
453. $P4_2/mc'm'$
454. $P4'_2/m'cm'$
455. $P4_2/m'c'm'$
456. P_c4_2/mcm
457. P_C4_2/mcm
458. P_I4_2/mcm

(133) 459. $P4_2/nbc$
460. $P4_2/nbc1'$
461. $P4_2/n'bc$
462. $P4'_2/nb'c$
463. $P4'_2/nbc'$
464. $P4'_2/n'b'c$
465. $P4_2/nb'c'$
466. $P4'_2/n'bc'$
467. $P4_2/n'b'c'$
468. P_c4_2/nbc
469. P_C4_2/nbc
470. P_I4_2/nbc

(134) 471. $P4_2/nnm$
472. $P4_2/nnm1'$
473. $P4_2/n'nm$
474. $P4'_2/nn'm$
475. $P4'_2/nnm'$
476. $P4'_2/n'n'm$
477. $P4_2/nn'm'$
478. $P4'_2/n'nm'$
479. $P4_2/n'n'm'$
480. P_c4_2/nnm
481. P_C4_2/nnm
482. P_I4_2/nnm

(135) 483. $P4_2/mbc$
484. $P4_2/mbc1'$
485. $P4_2/m'bc$
486. $P4'_2/mb'c$
487. $P4'_2/mbc'$
488. $P4'_2/m'b'c$
489. $P4_2/mb'c'$
490. $P4'_2/m'bc'$
491. $P4_2/m'b'c'$
492. P_c4_2/mbc
493. P_C4_2/mbc
494. P_I4_2/mbc

(136) 495. $P4_2/mnm$
496. $P4_2/mnm1'$
497. $P4_2/m'nm$
498. $P4'_2/mn'm$
499. $P4'_2/mnm'$
500. $P4'_2/m'n'm$
501. $P4_2/mn'm'$
502. $P4'_2/m'nm'$
503. $P4_2/m'n'm'$
504. P_c4_2/mnm
505. P_C4_2/mnm
506. P_I4_2/mnm

(137) 507. $P4_2/nmc$
508. $P4_2/nmc1'$
509. $P4_2/n'mc$
510. $P4'_2/nm'c$
511. $P4'_2/nmc'$
512. $P4'_2/n'm'c$
513. $P4_2/nm'c'$
514. $P4'_2/n'mc'$
515. $P4_2/n'm'c'$
516. P_c4_2/nmc
517. P_C4_2/nmc
518. P_I4_2/nmc

(138) 519. $P4_2/ncm$
520. $P4_2/ncm1'$
521. $P4_2/n'cm$
522. $P4'_2/nc'm$
523. $P4'_2/ncm'$
524. $P4'_2/n'c'm$
525. $P4_2/nc'm'$
526. $P4'_2/n'cm'$
527. $P4_2/n'cm'$
528. P_c4_2/ncm
529. P_C4_2/ncm
530. P_I4_2/ncm

(139) 531. $I4/mmm$
532. $I4/mmm1'$
533. $I4/m'mm$
534. $I4'/mm'm$
535. $I4'/mmm'$
536. $I4'/m'm'm$
537. $I4/mm'm'$
538. $I4'/m'mm'$
539. $I4/m'm'm'$
540. I_c4/mmm

(140) 541. $I4/mcm$
542. $I4/mcm'$
543. $I4/m'cm$
544. $I4'/mc'm$
545. $I4'/mcm'$
546. $I4'/m'c'm$
547. $I4/mc'm'$
548. $I4'/m'cm'$
549. $I4/m'c'm'$
550. I_c4/mcm

(141) 551. $I4_1/amd$
552. $I4_1/amd1'$
553. $I4_1/a'md$
554. $I4'_1/am'd$
555. $I4'_1/amd'$
556. $I4'_1/a'm'd$
557. $I4_1/am'd'$
558. $I4'_1/a'md'$
559. $I4_1/a'm'd'$
560. I_c4_1/cmd

(142) 561. $I4_1/acd$
562. $I4_1/acd1'$
563. $I4_1/a'cd$
564. $I4'_1/ac'd$
565. $I4'_1/acd'$
566. $I4'_1/a'c'd$
567. $I4_1/ac'd'$
568. $I4'_1/a'cd'$
569. $I4_1/a'c'd'$
570. I_c4_1/acd

六角系

A. 三棱子系

C_3

(143) 1. $P3$
2. $P31'$
3. P_c3

(144) 4. $P3_1$
5. $P3_11'$
6. P_c3_1

(145) 7. $P3_2$
8. $P3_21'$
9. P_c3_2

(146) 10. $R3$
11. $R31'$
12. R_I3

C_{3i}

(147) 13. $P\bar{3}$
14. $P\bar{3}1'$
15. $P\bar{3}'$
16. $P_c\bar{3}$

(148) 17. $R\bar{3}$
18. $R\bar{3}1'$
19. $R\bar{3}'$
20. $R_I\bar{3}$

D_3

(149) 21. $P312$

表 9-5 续 7

22. $P31'2$
23. $P312'$
24. P_c312

(150) 25. $P321$
26. $P321'$
27. $P32'1$
28. P_c321

(151) 29. $P3_112$
30. $P3_11'2$
31. $P3_112'$
32. P_c3_112

(152) 33. $P3_121$
34. $P3_121'$
35. $P3_12'1$
36. P_c3_121

(153) 37. $P3_212$
38. $P3_21'2$
39. $P3_212'$
40. P_c3_212

(154) 41. $P3_221$
42. $P3_221'$
43. $P3_22'1$
44. P_c3_221

(155) 45. $R32$
46. $R321'$
47. $R32'$
48. R_I32

C_{3v}

(156) 49. $P3m1$
50. $P3m1'$
51. $P3m'1$
52. P_c3m1

(157) 53. $P31m$
54. $P31'm$
55. $P31m'$
56. P_c31m

(158) 57. $P3c1$
58. $P3c1'$
59. $P3c'1$
60. P_c3c1

(159) 61. $P31c$
62. $P31'c$
63. $P31c'$
64. P_c31c

(160) 65. $R3m$
66. $R3m1'$
67. $R3m'$
68. R_I3m

(161) 69. $R3c$
70. $R3c1'$
71. $R3c'$
72. R_I3c

D_{3d}

(162) 73. $P\bar{3}1m$
74. $P\bar{3}1'm$
75. $P\bar{3}'1m$
76. $P\bar{3}'1m'$
77. $P\bar{3}1m'$
78. $P_c\bar{3}1m$

(163) 79. $P\bar{3}1c$
80. $P\bar{3}1'c$
81. $P\bar{3}'1c$
82. $P\bar{3}'1c'$
83. $P\bar{3}1c'$
84. $P_c\bar{3}1c$

(164) 85. $P\bar{3}m1$
86. $P\bar{3}m1'$
87. $P\bar{3}'m1$
88. $P\bar{3}'m'1$
89. $P\bar{3}m'1$
90. $P_c\bar{3}m1$

(165) 91. $P\bar{3}c1$
92. $P\bar{3}c1'$
93. $P\bar{3}'c1$
94. $P\bar{3}'c'1$
95. $P\bar{3}c'1$
96. $P_c\bar{3}c1$

(166) 97. $R\bar{3}m$
98. $R\bar{3}m1'$
99. $R\bar{3}'m$
100. $R\bar{3}'m'$
101. $R\bar{3}m'$
102. $R_I\bar{3}m$

(167) 103. $R\bar{3}c$
104. $R\bar{3}c1'$
105. $R\bar{3}'c$
106. $R\bar{3}'c'$
107. $R\bar{3}c'$
108. $R_I\bar{3}c$

B. 六角子系

C_6

(168) 109. $P6$
110. $P61'$
111. $P6'$
112. P_c6

(169) 113. $P6_1$
114. $P6_11'$
115. $P6_1'$
116. P_c6_1

(170) 117. $P6_5$
118. $P6_51'$
119. $P6_5'$
120. P_c6_5

(171) 121. $P6_2$
122. $P6_21'$
123. $P6_2'$
124. P_c6_2

(172) 125. $P6_4$
126. $P6_41'$
127. $P6_4'$
128. P_c6_4

(173) 129. $P6_3$
130. $P6_31'$
131. $P6_3'$
132. P_c6_3

C_{3h}

(174) 133. $P\bar{6}$
134. $P\bar{6}1'$
135. $P\bar{6}'$
136. $P_c\bar{6}$

C_{6h}

(175) 137. $P6/m$
138. $P6/m1'$
139. $P6'/m$
140. $P6/m'$
141. $P6'/m'$
142. P_c6/m

(176) 143. $P6_3/m$
144. $P6_3/m1'$
145. $P6_3'/m$
146. $P6_3/m'$
147. $P6_3'/m'$
148. P_c6_3/m

D_6

(177) 149. $P622$
150. $P6221'$
151. $P6'2'2$
152. $P6'22'$
153. $P62'2'$
154. P_c622

(178) 155. $P6_122$
156. $P6_1221'$
157. $P6_12'2$
158. $P6_1'22'$
159. $P6_12'2'$
160. P_c6_122

(179) 161. $P6_522$
162. $P6_5221'$
163. $P6_5'22'$
164. $P6_52_12_1'$
165. $P6_52'2'$
166. P_c6_522

(180) 167. $P6_222$
168. $P6_2221'$
169. $P6_2'2'2$
170. $P6_2'22'$
171. $P6_22'2'$
172. P_c6_222

(181) 173. $P6_422$
174. $P6_4221'$
175. $P6_4'2'2$
176. $P6_4'22'$
177. $P6_42'2'$
178. P_c6_422

(182) 179. $P6_322$
180. $P6_3221'$
181. $P6_3'2'2$
182. $P6_3'22'$
183. $P6_32'2'$
184. P_c6_322

C_{6v}

(183) 185. $P6mm$
186. $P6mm1'$
187. $P6'm'm$
188. $P6'mm'$
189. $P6m'm'$
190. P_c6mm

(184) 191. $P6cc$
192. $P6cc1'$
193. $P6'c'c$
194. $P6'cc'$
195. $P6c'c'$
196. P_c6cc

(185) 197. $P6_3cm$
198. $P6_3cm1'$
199. $P6_3'c'm$
200. $P6_3'cm'$
201. $P6_3c'm'$
202. P_c6_3cm

(186) 203. $P6_3mc$
204. $P6_3mc1'$
205. $P6_3'm'c$
206. $P6_3'mc'$
207. $P6_3m'c'$
208. P_c6_3mc

D_{3h}

(187) 209. $P\bar{6}m2$
210. $P\bar{6}m21'$
211. $P\bar{6}'m'2$
212. $P\bar{6}'m2'$
213. $P\bar{6}m'2'$
214. $P_c\bar{6}m2$

(188) 215. $P\bar{6}c2$
216. $P\bar{6}c21'$
217. $P\bar{6}'c'2$
218. $P\bar{6}'c2'$
219. $P\bar{6}c'2'$
220. $P_c\bar{6}c2$

(189) 221. $P\bar{6}2m$
222. $P\bar{6}2m1'$
223. $P\bar{6}'2'm$
224. $P\bar{6}'2m'$
225. $P\bar{6}2'm'$
226. $P_c\bar{6}2m$

(190) 227. $P\bar{6}2c$
228. $P\bar{6}2c1'$
229. $P\bar{6}'2'c$
230. $P\bar{6}'2c'$
231. $P\bar{6}2'c'$
232. $P_c\bar{6}2c$

D_{6h}

(191) 233. $P6/mmm$
234. $P6/mmm1'$
235. $P6/m'mm$
236. $P6'/mm'm$
237. $P6'/mmm'$
238. $P6'/m'm'm$
239. $P6'/m'mm'$
240. $P6/mm'm'$
241. $P6/m'm'm$
242. P_c6/mmm'

(192) 243. $P6/mcc$
244. $P6/mcc1'$
245. $P6/m'cc$
246. $P6'/mc'c$
247. $P6'/mcc'$
248. $P6'/m'c'c$
249. $P6'/m'cc'$
250. $P6/mc'c'$
251. $P6/m'c'c'$
252. P_c6/mcc

(193) 253. $P6_3/mcm$
254. $P6_3/mcm1'$
255. $P6_3/m'cm$
256. $P6_3'/mc'm$
257. $P6_3'/mcm'$
258. $P6_3'/m'c'm$
259. $P6_3'/m'cm'$
260. $P6_3/mc'm'$
261. $P6_3/m'c'm'$
262. P_c6_3/mcm

(194) 263. $P6_3/mmc$
264. $P6_3/mmc1'$
265. $P6_3/m'mc$
266. $P6_3'/mm'c$
267. $P6_3'/mmc'$
268. $P6_3'/m'mc'$
269. $P6_3'/m'mc'$
270. $P6_3/mm'c'$
271. $P6_3/m'm'c'$
272. P_c6_3/mmc

立方系

T

(195) 1. $P23$
2. $P23'$
3. P_I23

(196) 4. $F23$
5. $F23'$
6. F_c23

(197) 7. $I23$
8. $I23'$

(198) 9. $P2_13$
10. $P2_13'$
11. P_I2_13

(199) 12. $I2_13$

表 9-5 续 9

	13. $I2_13'$	(211)	56. $I432$
	T_h		57. $I43'2$
(200)	14. $Pm3$		58. $I4'32'$
	15. $Pm3'$	(212)	59. $P4_232$
	16. $Pm'3$		60. $P4_23'2$
	17. P_Inm3		61. $P4_2'32'$
(201)	18. $Pn3$		62. P_I4_232
	19. $Pn3'$	(213)	63. $P4_132$
	20. $Pn'3$		64. $P4_13'2$
	21. P_Inn3		65. $P4_1'32'$
(202)	22. $Fm3$		66. P_I4_132
	23. $Fm3'$	(214)	67. $I4_132$
	24. $Fm'3$		68. $I4_13'2$
	25. F_sm3		69. $I4_1'32'$
(203)	26. $Fd3$		T_d
	27. $Fd3'$	(215)	70. $P\bar{4}3m$
	28. $Fd'3$		71. $P\bar{4}3'm$
	29. F_sd3		72. $P\bar{4}'3m'$
(204)	30. $Im3$		73. $P_I\bar{4}3m$
	31. $Im3'$	(216)	74. $F\bar{4}3m$
	32. $Im'3$		75. $F\bar{4}3'm$
(205)	33. $Pa3$		76. $F\bar{4}'3m'$
	34. $Pa3'$		77. $F_s\bar{4}3m$
	35. $Pa'3$	(217)	78. $I\bar{4}3m$
	36. P_Ia3		79. $I\bar{4}3'm$
(206)	37. $Ia3$		80. $I\bar{4}'3m'$
	38. $Ia3'$	(218)	81. $P\bar{4}3n$
	39. $Ia'3$		82. $P\bar{4}3'n$
	O		83. $P\bar{4}'3n'$
(207)	40. $P432$		84. $P_I\bar{4}3n$
	41. $P43'2$	(219)	85. $F\bar{4}3c$
	42. $P4'32'$		86. $F\bar{4}3'c$
	43. P_I432		87. $F\bar{4}'3c'$
(208)	44. $P4_232$		88. $F_s\bar{4}3c$
	45. $P4_23'2$	(220)	89. $I\bar{4}3d$
	46. $P4_2'32'$		90. $I\bar{4}3'd$
	47. P_I4_232		91. $I\bar{4}'3d'$
(209)	48. $F432$		O_h
	49. $F43'2$	(221)	92. $Pm3m$
	50. $F4'32'$		93. $Pm3'm$
	51. F_s432		94. $Pm'3m$
(210)	52. $F4_132$		95. $Pm3m'$
	53. $F4_13'2$		96. $Pm'3m'$
	54. $F4_1'32'$		97. P_Im3m
	55. F_s4_132	(222)	98. $Pn3n$
			99. $Pn3'n$
			100. $Pn'3n$
			101. $Pn3n'$
			102. $Pn'3n'$
			103. P_Inn3n
		(223)	104. $Pm3n$
			105. $Pm3'n$
			106. $Pm'3n$
			107. $Pm3n'$
			108. $Pm'3n'$
			109. P_Im3n
		(224)	110. $Pn3m$
			111. $Pn3'm$
			112. $Pn'3m$
			113. $Pn3m'$
			114. $Pn'3m'$
			115. P_Inn3m
		(225)	116. $Fm3m$
			117. $Fm3'm$
			118. $Fm'3m$
			119. $Fm3m'$
			120. $Fm'3m'$
			121. F_sm3m
		(226)	122. $Fm3c$
			123. $Fm3'c$
			124. $Fm'3c$
			125. $Fm3c'$
			126. $Fm'3c'$
			127. F_sm3c
		(227)	128. $Fd3m$
			129. $Fd3'm$
			130. $Fd'3m$
			131. $Fd3m'$
			132. $Fd'3m'$
			133. F_sd3m
		(228)	134. $Fd3c$
			135. $Fd3'c$
			136. $Fd'3c$
			137. $Fd3c'$
			138. $Fd'3c'$
			139. F_sd3c
		(229)	140. $Im3m$
			141. $Im3'm$
			142. $Im'3m$
			143. $Im3m'$
			144. $Im'3m'$
		(230)	145. $Ia3d$
			146. $Ia3'd$
			147. $Ia'3d$
			148. $Ia3d'$
			149. $Ia'3d'$

习 题 九

9.1 用 D_{4h} 的特征标表，构造出由它引出的所有第 III 类磁点群

9.2 写出 D_{4d} 的所有指数为 2 的子群，再由它们引出所有第 III 类磁点群，并与用上题方法作比较。

9.3 设群 M 可分解成：$M=H_1\oplus\theta H_2\oplus\theta^2H_3$，这里 $\theta^3=e$，及 $\theta\notin M$，并与 H_1，H_2，H_3 中所有元素对易。记 $G=H_1\oplus H_2\oplus H_3$，证明：(1) G 和 H_1 都是一个群。

(2) H_1 是 M 的指数为 3 的子群，因此有形式 $M=H_1\oplus\theta g_2H_1\oplus\theta^2g_3H_1$。

(3) 每一个 θH_2 和 θ^2H_3 中的元素，一定是 $3n(n\geqslant1$ 的整数)阶的。

(4) M 也一定能分解成 $M=H_1\oplus\theta g_2H_1\oplus\theta^2g_2^2H_1$。

9.4 在磁类点群 $M=H\oplus\theta gH$ 中，设元素集合 $A\subset H$ 是相对于子群 H 是一个完整的类：$H^{-1}AH=A$。则证明：

(1) $g^{-1}Ag\subset H$，并且 $H^{-1}g^{-1}AgH=g^{-1}Ag$。

(2) $A\oplus\theta g^{-1}Ag$ 相对于群 H 来说，也组成完整的类。

第 十 章

磁群的共表示理论

§10.1 具有反幺正元素群的共表示

本章讨论群的结构为

$$M=H\oplus AH \tag{1-1}$$

的表示理论，这里 H 为幺正元素组成的子群，A 为反幺正元素，具有性质：

$$\begin{cases}\text{反线性性：}A(\alpha x+\beta y)=\bar{\alpha}Ax+\bar{\beta}Ay,\ \forall x,\ y\in V,\ \forall\alpha,\ \beta\in K。\\ \text{反幺正性：}(Ax,\ Ay)=(y,\ x),\ \forall x,\ y\in V。\end{cases} \tag{1-2}$$

在第四章中已知，时间反演算子 $\hat{\hat{T}}$ 在定态问题中（作用在与时间无关的 Hilbert 空间的向量上）相当于一复共轭算子，因此显然是具有反线性性和反幺正性（以后总称为反幺正性）。上章中引入的磁矩反向操作 θ，实际上等价于一个时间反向操作 $\hat{\hat{T}}$，一个磁矩态作用了 $\hat{\hat{T}}$ 以后就相当于把磁矩反向。(1-1)式的结构包括了第二、三类 Shubnikov 点群和第二、三、四类 Shubnikov 空间群。对于第二类 Shubnikov 点群和空间群，A 元素就是时间反演操作，而对于第三类 Shubnikov 点群和第三、四类 Shubnikov 空间群，A 是时间反演操作和某空间操作的联合乘积操作。

由于 A 是反幺正元素，具有性质(1-2)，因此导致这种群 M 的表示理论与第三章的幺正元素群的表示理论不同。本章讨论具有一半反幺正元素的 M 群的表示理论，这种表示论称为共表示论。

现在设有一线性向量空间 V，相对于 M 的所有元素是不变的：

$$M:\quad V\to V。\tag{1-3}$$

设 $\{e_i\}$ 是 V 的一套基。以后我们记 H 中的元素为 u，AH 中的元素为 a，那末由(1-3)式，有

$$\begin{cases} ue_i=\sum_j M(u)_{ji}e_j, & \forall u\in H, \\ ae_i=\sum_j M(a)_{ji}e_j, & \forall a\in AH。 \end{cases}\tag{1-4}$$

我们称 $\{e_i\}$ 负载了群 M 的一个共表示 $\hat{M}$。$\hat{M}$ 是由矩阵 $\{\hat{M}(g):g\in M\}$ 组成。这一点与幺正元素群的概念是一样的，即任一不变子空间中的一套基，按形式(1-4)可以负载群的一个具体的矩阵表示。根据幺正元素之间的乘积仍是幺正元素；反幺正元素之间的乘积变为幺正元素，以及幺正元素和反幺正元素之间的乘积是反幺正元素的性质，我们有

$$\begin{cases} u_1\cdot u_2\in H, & \forall u_1,\ u_2\in H; \\ a_1\cdot a_2\in H, & \forall a_1,\ a_2\in AH; \\ u\cdot a\in AH,\quad a\cdot u\in AH, & \forall a\in AH,\ \forall u\in H。 \end{cases}\tag{1-5}$$

由

$$\begin{aligned} u_1u_2e_i&=\sum_j M(u_1u_2)_{ji}e_j \\ &=u_1\sum_k M(u_2)_{ki}e_k=\sum_k\sum_j M(u_2)_{ki}M(u_1)_{jk}e_j \\ &\Rightarrow \hat{M}(u_1u_2)=\hat{M}(u_1)\hat{M}(u_2),\ \forall u_1,\ u_2\in H。 \end{aligned}\tag{1-6}$$

如同上式的推导法，同样可以求得

$$\hat{M}(ua)=\hat{M}(u)\hat{M}(a),\ \forall u\in H,\ \forall a\in AH。\tag{1-7}$$

进一步用 a 元素的反线性性，亦可求得

$$\begin{cases} \hat{M}(au)=\hat{M}(a)\overline{\hat{M}(u)}, \\ \hat{M}(a_1a_2)=\hat{M}(a_1)\overline{\hat{M}(a_2)}, \end{cases}\quad \forall a_1,\ a_2,\ a\in AH,\ \forall u\in H。\tag{1-8}$$

结果我们得到共表示 $\hat{M}$ 满足性质(1-6)～(1-8)，这些性质使 $\hat{M}$ 并不是一个 M 到 $\{\hat{M}(g)\}$ 的同态映照。$\hat{M}$ 仅对 H 中的元素才是一个同态，对 AH 中的元素就有较复杂的关系。现在我们也可以推广到把满足 (1-6)～(1-8) 的矩阵全体作为 M 的一个共表示

的定义。

在共表示情况下，两个表示等价的关系也与寻常幺正元素群的等价关系不一样。我们设 $\{e_i\}$ 负载了共表示 $\hat{M}$，$\{e'_i\}$ 负载了共表示 $\hat{M}'$，并且 $\{e'_i\}$ 与 $\{e_i\}$ 是 V 的两套基，它们之间存在如下关系：

$$\begin{cases} e'_i = \sum_j V_{ji} e_j, \\ \hat{e}' = \hat{e}\hat{V}。 \end{cases} \tag{1-9}$$

按表示的定义，有

$$\begin{cases} g\hat{e} = \hat{e}\hat{M}(g), & \forall g \in M, \\ g\hat{e}' = \hat{e}'\hat{M}'(g), & \forall g \in M。 \end{cases} \tag{1-10}$$

因此有

$$u\hat{e}' = \hat{e}'\hat{M}'(u) = \hat{e}\hat{V}\hat{M}'(u),\ u\hat{e}' = u\hat{e}\hat{V} = \hat{e}\hat{M}(u)\hat{V},$$

$$\Rightarrow \hat{V}\hat{M}'(u) = \hat{M}(u)\hat{V}$$

$$\Rightarrow \hat{M}'(u) = \hat{V}^{-1}\hat{M}(u)\hat{V}, \quad \forall u \in H \tag{1-11}$$

$$a\hat{e}' = \hat{e}'\hat{M}'(a) = \hat{e}\hat{V}\hat{M}'(a),\ a\hat{e}' = a\hat{e}\hat{V} = \hat{e}\hat{M}(a)\overline{\hat{V}}$$

$$\Rightarrow \hat{V}\hat{M}'(a) = \hat{M}(a)\overline{\hat{V}}$$

$$\Rightarrow \hat{M}'(a) = \hat{V}^{-1}\hat{M}(a)\overline{\hat{V}}, \quad \forall a \in AH。 \tag{1-12}$$

由于 $\hat{M}$ 与 $\hat{M}'$ 之间的基只差一个线性变换，所以可把 $\hat{M}$ 和 $\hat{M}'$ 看成是 M 的两个等价的共表示，这一点在概念上与幺正元素群的等价表示相同。但是现在 $\hat{M}$ 与 $\hat{M}'$ 的矩阵之间必须满足 (1-11) 和(1-12)式，它与幺正元素群的两个等价表示的关系——相似关系——不同。我们可称(1-11)和(1-12)式为共表示意义下的相似关系，也可以推广到把满足(1-11)和(1-12)的两个表示 $\hat{M}$ 和 $\hat{M}'$ 作为等价共表示的定义。当然这里要求 $\hat{V}$ 是非奇的。

由(1-6)式可知，$\hat{M}\downarrow H$ 可以作为 H 的一个寻常的表示。另外由(1-11)式可知，若 $\hat{M}$ 与 $\hat{M}'$ 在共表示意义等价，那末 $\hat{M}\downarrow H$ 与 $\hat{M}'\downarrow H$ 也是 H 的两个等价表示。

如果 $\hat{M}$ 与一个上三角矩阵(或下三角矩阵)的共表示相等价，那末我们称 $\hat{M}$ 是可约的共表示。同样可定义共表示的不可约性。与幺正元素群的完全可约表示的定义相仿，也可定义共表示的完

全可约，即若 $\hat{M}$ 可以与一个方块对角的共表示等价，则称 $\hat{M}$ 为完全可约的。几乎与幺正元素群情况一样，我们也可证明：对于有限群 M，可约共表示一定是完全可约的共表示。所以在有限群的共表示理论中，我们可不必区分可约和完全可约的概念，同样也不必区分不可约和完全不可约的概念。

§10.2 有限群表示论在共表示情况下的推广

在§3.2中，我们给出了有限的幺正元素群表示论的一些基本定理，Dimmock(1963)曾对它们进行了重新考察，有些定理，象Schur定理、广义正交定理等有较明显的不同。下面我们将一一论述这些定理在共表示情况下的推广。

定理1 任何共表示都有等价的幺正共表示。

这个定理的形式与定理3.2-1完全一样，证明也几乎与定理3.2-1完全一样。作为练习，留给读者去证明。

定理2(Schur I) 若存在一厄密矩阵 $\hat{H}$，满足

$$\begin{cases} \hat{H}\hat{M}^{(\alpha)}(u)=\hat{M}^{(\alpha)}(u)\hat{H}, & \forall u\in H \\ \hat{H}\hat{M}^{(\alpha)}(a)=\hat{M}^{(\alpha)}(a)\overline{\hat{H}}, & \forall a\in aH。 \end{cases} \tag{2-1}$$

式中 $\hat{M}^{(\alpha)}$ 是任一不可约的共表示，那末 $\hat{H}$ 一定是一个常数矩阵。由此定理可导致如下论述成立：

若存在一非常数的厄密矩阵满足(2-1)式，则共表示 $\hat{M}^{(\alpha)}$ 是可约的；若不存在非常数的厄密矩阵满足(2-1)式，那末 $\hat{M}^{(\alpha)}$ 是不可约的。

此定理是幺正元素群表示论中的Schur定理(定理3.2-2)在共表示情况下的推广。现在的 $\hat{H}$ 必须加上厄密的条件。这一点很重要，因为现在对于一般的非厄密矩阵 $\hat{M}$ 若满足等式(2-1)，$\hat{M}$ 不会是常数矩阵。这一点可以用下面的论述看清。设 $\hat{M}$ 满足(2-1)式：

$$\begin{cases} \hat{M}\hat{M}^{(\alpha)}(u)=\hat{M}^{(\alpha)}(u)\hat{M}, & \forall u\in H。 \\ \hat{M}\hat{M}^{(\alpha)}(a)=\hat{M}^{(\alpha)}(a)\overline{\hat{M}}, & \forall a\in aH。 \end{cases} \tag{2-2}$$

设 $\hat{M}^{(i)}$ 已取成幺正的（并不影响证明的普遍性），则利用 $\hat{M}^{(i)}$ 的幺正性，立即由式(2-2)推得

$$\begin{cases} \hat{M}^{+}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u})\hat{M}^{+}, & \forall \boldsymbol{u} \in \boldsymbol{H}, \\ \hat{M}^{+}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a})\overline{\hat{M}}^{+}, & \forall \boldsymbol{a} \in \boldsymbol{AH}。 \end{cases} \tag{2-3}$$

令

$$\begin{cases} \hat{H}_1 = \dfrac{1}{2}(\hat{M} + \hat{M}^{+}), \\ \hat{H}_2 = \dfrac{1}{2} i(\hat{M} - \hat{M}^{+})。 \end{cases} \tag{2-4}$$

则得两个厄密的矩阵 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$，利用等式(2-2)和(2-3)，得

$$\begin{cases} \hat{H}_1\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u})\hat{H}_1, \\ \hat{H}_1\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a})\overline{\hat{H}}_1。 \end{cases} \tag{2-5}$$

$$\begin{cases} \hat{H}_2\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u})\hat{H}_2, \\ \hat{H}_2\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}) = -\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u})\overline{\hat{H}}_2。 \end{cases} \tag{2-6}$$

对于 $\hat{H}_2$，并不满足定理 2 的条件(2-1)式，所以 $\hat{H}_2$ 不会是常数矩阵，结果即使 $\hat{H}_1$ 是常数矩阵，$\hat{M}(=\hat{H}_1 - i\hat{H}_2)$就不会是常数矩阵了。因此共表示理论中的 Schur I 定理一定要满足 $\hat{H}$ 是一个厄密矩阵的条件。定理 2 的证明也与定理 3.2-2 的方法、步骤完全一样，读者可以自己练习。

定理 3(Schur II) $\hat{M}^{(i)}$ 是群 $\boldsymbol{M}$ 的幺正不可约共表示，矩阵 $\hat{R}$ 满足

$$\begin{cases} \hat{R}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{u})\hat{R}, & \forall \boldsymbol{u} \in \boldsymbol{H}, \\ \hat{R}^{+}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}) = \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a})\overline{\hat{R}}, & \forall \boldsymbol{a} \in \boldsymbol{AH}。 \end{cases} \tag{2-7}$$

则 $\hat{R}$ 是一常数矩阵。

证 因为 $\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2 \in \boldsymbol{H}$，因此有

$$\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2)\hat{R} = \hat{R}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2)$$

$$\Rightarrow \hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_1)\overline{\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_2)}\hat{R} = \hat{R}\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_1)\overline{\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_2)}。 \tag{2-8}$$

由(2-7)式，可得

$$\overline{\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_2)}\hat{R} = \overline{\hat{R}}^{+}\overline{\hat{M}^{(i)}(\boldsymbol{a}_2)}, \tag{2-9}$$

把(2-9)代入(2-8)式左边，可得

$$\hat{M}^{(i)}(a_1)\overline{\hat{R}^+\hat{M}^{(i)}(a_2)}=\hat{R}\hat{M}^{(i)}(a_1)\overline{\hat{M}^{(i)}(a_2)}$$

$$\Rightarrow \hat{M}^{(i)}(a_1)\overline{\hat{R}^+}=\hat{R}\hat{M}^{(i)}(a_1),\ \forall a_1\in AH。 \tag{2-10}$$

再由(2-7)第一式,可有

$$\hat{M}^{(i)}(u)\hat{R}^+=\hat{R}^+\hat{M}^{(i)}(u),\ \forall u\in H。 \tag{2-11}$$

由(2-7)、(2-10)和(2-11),可得

$$\begin{cases}\hat{M}^{(i)}(u)(\hat{R}+\hat{R}^+)=(\hat{R}+\hat{R}^+)\hat{M}^{(i)}(u),\ \forall u\in H,\\ \hat{M}^{(i)}(a)\overline{(\hat{R}+\hat{R}^+)}=(\hat{R}+\hat{R}^+)\hat{M}^{(i)}(a),\ \forall a\in AH。\end{cases} \tag{2-12}$$

结果 $\hat{R}+\hat{R}^+$ 满足 Schur I,因此

$$\hat{R}+\hat{R}^+=\lambda\hat{I},\ \lambda\in R。 \tag{2-13}$$

λ 为实数。另外由(2-7)、(2-10)和(2-11),可得

$$\begin{cases}\hat{M}^{(i)}(u)(i\hat{R})=i\hat{R}\hat{M}^{(i)}(u),\\ \hat{M}^{(i)}(a)\overline{(i\hat{R})}=-i\hat{R}^+\hat{M}^{(i)}(a),\\ \hat{M}^{(i)}(u)(i\hat{R}^+)=i\hat{R}^+\hat{M}^{(i)}(u),\\ \hat{M}^{(i)}(a)\overline{(i\hat{R}^+)}=-i\hat{R}\hat{M}^{(i)}(a)。\end{cases}$$

结果象(2-12)一样,可导致

$$i\hat{R}-i\hat{R}^+=\mu\hat{I},\ \mu\in R。 \tag{2-14}$$

由(2-13)和(2-14)式,可得

$$\hat{R}=(\lambda-i\mu)\hat{I}=\alpha\hat{I},\ \alpha\in C。 \tag{2-15}$$

α 为一复数。结果 Schur II 得证。现在 $\hat{R}$ 不一定要是厄密的。

定理 4(Schur III) 设 $\hat{M}^{(i)}$ 和 $\hat{M}^{(j)}$ 是群 M 的两个不可约的共表示,有矩阵 $\hat{D}$ 满足:

$$\begin{cases}\hat{D}\hat{M}^{(i)}(u)=\hat{M}^{(j)}(u)\hat{D},\ \forall u\in H,\\ \hat{D}\hat{M}^{(i)}(a)=\hat{M}^{(j)}(a)\overline{\hat{D}},\ \forall a\in AH。\end{cases} \tag{2-16}$$

则若 $|\hat{M}^{(i)}|\neq|\hat{M}^{(j)}|$,这时 $\hat{D}$ 为零矩阵;若 $|\hat{M}^{(i)}|=|\hat{M}^{(j)}|$,则 $\hat{D}$ 是零矩阵或 $\det\hat{D}\neq0$,这时 $\hat{M}^{(i)}$ 与 $\hat{M}^{(j)}$ 是两个等价的不可约共表示。

此定理的证明与定理 3.2-3 几乎完全一样,只要注意:对于幺

正共表示 $\hat{M}$，逆元素为：

$$\begin{cases} \hat{M}(u)^+ = \hat{M}(u)^{-1} = \hat{M}(u^{-1}), \ \forall u \in H, \\ \hat{M}(a)^+ = \hat{M}(a)^{-1} = \overline{\hat{M}(a^{-1})}, \ \forall a \in AH。 \end{cases} \tag{2-17}$$

本定理的证明仍旧留给读者。

定理5（广义正交定理） 若 $\hat{M}^{(i)}$ 和 $\hat{M}^{(j)}$ 是两个不等价的不可约幺正共表示，则它们的矩阵元满足

$$\begin{cases} \sum\limits_{u \in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu} \overline{M^{(j)}(u)_{\mu'\nu'}} = 0, \\ \sum\limits_{a \in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu} \overline{M^{(j)}(a)_{\mu'\nu'}} = 0; \end{cases} \tag{2-18}$$

对于任意不可约幺正共表示 $\hat{M}^{(i)}$，有

$$\sum_{u \in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'}} + \sum_{a \in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}} = \frac{|H|}{|\hat{M}^{(i)}|} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}。 \tag{2-19}$$

证　象定理 3.2-4 证明相似，作矩阵

$$\hat{R} = \sum_{u \in H} \hat{M}^{(i)}(u) \hat{X} \hat{M}^{(j)}(u)^+ + \sum_{a \in AH} \hat{M}^{(i)}(a) \overline{\hat{X}} \hat{M}^{(j)}(a)^+。 \tag{2-20}$$

式中 $\hat{X}$ 是一个任意的矩阵。现在有

$$\begin{aligned} \hat{M}^{(i)}(u') \hat{R} &= \sum_{u \in H} \hat{M}^{(i)}(u'u) \hat{X} \hat{M}^{(j)}(u'^{-1}u'u)^+ \\ &\quad + \sum_{a \in AH} \hat{M}^{(i)}(u'a) \overline{\hat{X}} \hat{M}^{(j)}(u'^{-1}u'a)^+ \\ &= \sum_{u \in H} \hat{M}^{(i)}(u'u) \hat{X} \hat{M}^{(j)}(u'u)^+ \hat{M}^{(j)}(u') \\ &\quad + \sum_{a \in AH} \hat{M}^{(i)}(u'a) \overline{\hat{X}} \hat{M}^{(j)}(u'a)^+ \hat{M}^{(j)}(u') \\ &= \hat{R} \hat{M}^{(j)}(u'), \ \forall u' \in H。 \end{aligned} \tag{2-21}$$

$$\begin{aligned} \hat{M}^{(i)}(a') \overline{\hat{R}} &= \sum_{u \in H} \hat{M}^{(i)}(a'u) \overline{\hat{X}} \overline{\hat{M}^{(j)}(a'^{-1}a'u)^+} \\ &\quad + \sum_{a \in AH} \hat{M}^{(i)}(a'a) \hat{X} \overline{\hat{M}^{(j)}(a'^{-1}a'a)^+} \\ &= \sum_{u \in H} \hat{M}^{(i)}(a'u) \overline{\hat{X}} \hat{M}^{(j)}(a'u)^+ \hat{M}^{(j)}(a') \\ &\quad + \sum_{a \in AH} \hat{M}^{(i)}(a'a) \hat{X} \hat{M}^{(j)}(a'a)^+ \hat{M}^{(j)}(a') \end{aligned}$$

$$= [\sum_{a''\in AH} \hat{M}^{(i)}(a'')\overline{\hat{X}}\hat{M}^{(j)}(a'')$$
$$+ \sum_{u''\in H} \hat{M}^{(i)}(u'')\hat{X}\hat{M}^{(j)}(u'')^{+}]\hat{M}^{(j)}(a')$$
$$= \hat{R}\hat{M}^{(j)}(a'), \quad \forall a'\in AH。 \tag{2-22}$$

上式中用到 $a'H=AH$, $a'AH=H$ 及 $\hat{M}^{(j)}(a'^{-1})=\overline{\hat{M}^{(j)}(a')^{-1}}$ 等性质。由(2-21)和(2-22)式知，$\hat{R}$ 满足定理 4(Schur III)，因此有

$$\begin{cases} \hat{R}=0, & \text{当 } \hat{M}^{(i)} \text{ 和 } \hat{M}^{(j)} \text{ 不等价时,} \\ \det\hat{R}\neq 0, & \text{当 } \hat{M}^{(i)} \text{ 和 } \hat{M}^{(j)} \text{ 等价时。} \end{cases} \tag{2-23}$$

由于 $\hat{R}$ 中 $\hat{X}$ 矩阵是任意的，所以在 $\hat{R}=0$ 情况，我们不妨取

$$(\hat{X})_{\alpha\beta}=\delta_{\nu\alpha}\delta_{\nu'\beta}, \tag{2-24}$$

则有

$$(\hat{R})_{\mu\mu'}=0 \Rightarrow \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu}\overline{M^{(j)}(u)_{\mu'\nu'}}$$
$$+ \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(j)}(a)_{\mu'\nu'}}=0。 \tag{2-25}$$

再令

$$(\hat{X})_{\alpha\beta}=i\delta_{\nu\alpha}\delta_{\nu'\beta}, \tag{2-26}$$

结果有

$$(\hat{R})_{\mu\mu'}=0 \Rightarrow \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu}M^{(j)}(u)_{\mu'\nu'}$$
$$- \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(j)}(a)_{\mu'\nu'}}$$
$$=0。 \tag{2-27}$$

由(2-25)±(2-26)式，可得(2-18)式。

进一步我们来证明(2-19)式。在(2-20)式中取 $i=j$，再令 $\hat{X}^{+}=\hat{X}$，即 $\hat{X}$ 是任意的厄密矩阵，这时 $\hat{R}$ 显然成为厄密矩阵了，结果(2-21)和(2-22)式改为 $i=j$，所以这样的 $\hat{R}$ 满足 Schur I，因此有

$$\hat{R}=\sum_{u\in H} \hat{M}^{(i)}(u)\hat{X}\hat{M}^{(i)}(u)^{+}+\sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)\overline{\hat{X}}\hat{M}^{(i)}(a)^{+}=\lambda\hat{I}。 \tag{2-28}$$

λ 是一个实常数。取厄密矩阵 $\hat{X}$ 为如下形式：

$$(\hat{X})_{\alpha\beta}=(\delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\nu'}+\delta_{\alpha\nu'}\delta_{\beta\nu})/2, \tag{2-29}$$

(ν, ν') 是固定的，则代入(2-28)式，有

$$(\hat{R})_{\mu\mu'}=\{\sum_{u\in H}M^{(i)}(u)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'}}$$
$$+\sum_{u\in H}M^{(i)}(u)_{\mu\nu'}\overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}}$$
$$+\sum_{a\in AH}M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu'}}$$
$$+\sum_{a\in AH}M^{(i)}(a)_{\mu\nu'}\overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}}\}/2$$
$$=\lambda\delta_{\mu\mu'}。\qquad(2\text{-}30)$$

在上式中令 $\mu'=\mu$, 求 $\mathrm{Tr}\,\hat{R}$, 得

$$\mathrm{Tr}\,\hat{R}=\sum_{\mu}R_{\mu\mu}=\frac{1}{2}\{\sum_{\mu}\sum_{u\in H}[M^{(i)}(u)_{\mu\nu}M^{(i)}(u^{-1})_{\nu'\mu}$$
$$+M^{(i)}(u)_{\mu\nu'}M^{(i)}(u^{-1})_{\nu\mu}]$$
$$+\sum_{\mu}\sum_{a\in AH}[M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(a^{-1})_{\nu'\mu}}$$
$$+M^{(i)}(a)_{\mu\nu'}\overline{M^{(i)}(a^{-1})_{\nu\mu}}]\}$$
$$=\{\sum_{u\in H}[M^{(i)}(e)_{\nu'\nu}+M^{(i)}(e)_{\nu\nu'}]$$
$$+\sum_{a\in AH}[\overline{M^{(i)}(e)_{\nu'\nu}}+\overline{M^{(i)}(e)_{\nu\nu'}}]\}/2$$
$$=2|H|\delta_{\nu\nu'}=|M|\delta_{\nu\nu'},$$

另一方面, $\mathrm{Tr}\,\hat{R}=\lambda\,\mathrm{Tr}\,\hat{I}=\lambda|\hat{M}^{(i)}|$,

结果有

$$\lambda=\frac{|M|}{|\hat{M}^{(i)}|}\delta_{\nu\nu'}。\qquad(2\text{-}31)$$

代入(2-30)式, 得

$$\frac{1}{2}\{[\sum_{u\in H}M^{(i)}(u)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'}}+\sum_{u\in H}M^{(i)}(u)_{\mu\nu'}\overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}}]$$
$$+[\sum_{a\in AH}M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu'}}+\sum_{a\in AH}M^{(i)}(a)_{\mu\nu'}\overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}}]\}$$
$$=\frac{|M|}{|\hat{M}^{(i)}|}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}。\qquad(2\text{-}32)$$

当 $\nu=\nu'$ 时, 上式可化为

$$\sum_{u\in H}M^{(i)}(u)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}}+\sum_{a\in AH}M^{(i)}(a)_{\mu\nu}\overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}}$$
$$=\frac{|M|}{|\hat{M}^{(i)}|}\delta_{\mu\mu'}。\qquad(2\text{-}33)$$

当 $\nu \neq \nu'$ 时，我们再取

$$\begin{cases} (\hat{X})_{\nu\nu'} = i, \ (\hat{X})_{\nu'\nu} = -i, \\ \text{其余 } \hat{X} \text{ 的矩阵元为零。} \end{cases} \tag{2-34}$$

这样的 $\hat{X}$ 亦是厄密的，所以把(2-34)代入(2-28)后，有

$$\begin{aligned} R_{\mu\mu'} = i\{ & \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu} M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'} - \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu'} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}} \} \\ & - i\{ \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu'}} \\ & - \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu'} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}} \} \\ = & \lambda' \delta_{\mu\mu'}。 \end{aligned} \tag{2-35}$$

象导得(2-31)式同样的手续，可以求得当 $\nu \neq \nu'$ 时，$\lambda' = 0$，结果可得

$$\begin{aligned} & [\sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'}} - \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu'} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu}}] \\ & - [\sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu'}} - \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu'} \overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}}] \\ = & 0。 \end{aligned} \tag{2-36}$$

由(2-32)式加(2-36)式，得

$$\begin{aligned} & \sum_{u\in H} M^{(i)}(u)_{\mu\nu} \overline{M^{(i)}(u)_{\mu'\nu'}} + \sum_{a\in AH} M^{(i)}(a)_{\mu\nu'} \overline{M^{(i)}(a)_{\mu'\nu}} \\ = & \frac{|M|}{|\hat{M}^{(i)}|} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}。 \end{aligned} \tag{2-37}$$

由(2-33)式和(2-37)式结合，结果定理的(2-19)式亦被证明。

共表示的广义正交定理与一般表示论中的广义正交定理形式上不完全相同，现在(2-19)式左边第二式的 ν' 与 ν 指标已交换了位置。这一点的区别，也反映在使得共表示的不等价不可约表示的维数平方和一般不等于群 M 的阶，并且特征标的正交性定理也就具有不同的独特的形式。

由广义正交定理，可得共表示情况下的特征标正交定理。由(2-18)式第一式，可得

$$\frac{1}{|H|} \sum_{u\in H} \mathrm{Tr}\, \hat{M}^{(i)}(u) \cdot \overline{\mathrm{Tr}\, \hat{M}^{(j)}(u)} = I_i \delta_{ij}。 \tag{2-38}$$

式中 I_i 称为 $\hat{M}^{(i)}\downarrow H$ 的挠数。$\hat{M}^{(i)}\downarrow H$ 是 H 的一个表示，即使

$\hat{M}^{(i)}$ 是不可约共表示，但 $\hat{M}^{(i)}\downarrow H$ 不一定是 H 的不可约表示，所以 I_i 不一定为 1，它是正整数。仅当 $\hat{M}^{(i)}\downarrow H$ 也是 H 的不可约表示时，I_i 才是 1。

在共表示情况下，如果象通常幺正元素群那样定义 M 中两元素共轭等价，即对 $g_1, g_2\in M$, $g_1\sim g_2\Leftrightarrow g^{-1}g_1g=g_2$, $g\in M$。那末特征标就不是共轭类的函数，例如

$$\begin{cases}\mathrm{Tr}\hat{M}(a^{-1}ua)=\mathrm{Tr}(\hat{M}(a^{-1})\overline{\hat{M}(u)\ \hat{M}(a)})\\ \qquad\qquad=\mathrm{Tr}(\overline{\hat{M}(a)\hat{M}(a^{-1})}\cdot\overline{\hat{M}(u)})\\ \qquad\qquad=\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u)}\neq\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u),\\ \mathrm{Tr}\,\hat{M}(u^{-1}au)=\mathrm{Tr}(\hat{M}(u^{-1})\cdot\hat{M}(a)\overline{\hat{M}(u)})\\ \qquad\qquad=\mathrm{Tr}[(\overline{\hat{M}(u)}\hat{M}(u^{-1}))\cdot\hat{M}(a)]\\ \qquad\qquad\neq\mathrm{Tr}\,\hat{M}(a)。\end{cases}$$

因此在共表示情况下我们设法重新定义两元素的共轭等价。在共表示情况下，只对 H 中的元素定义共轭等价。设 u_1 和 $u_2\in H$，若存在 $u\in H$ 或 $a\in AH$，能使

$$u_1=uu_2u^{-1}\quad\text{或}\quad u_1=au_2^{-1}a^{-1}。\tag{2-39}$$

则称 u_1 与 u_2 共轭等价，记作 $u_1\sim u_2$。这样定义的共轭等价也满足等价的三条公理，所以是一种等价关系。因此我们可以把 H 按这种等价关系完整分解：

$$\begin{cases}H=\sum_{[u_i]}^{\oplus}[u_i],\\ [u_i]=\{u:u\sim u_i,\ u\in H\}。\end{cases}\tag{2-40}$$

每一个 H 中的元素只属于一个等价类。在这样定义了等价类以后，特征标就成为类的函数，也就是说同一类中任一元素的特征标是相同的。因为若 $u_1\sim u_2$，如果 $u_1=uu_2u^{-1}$，则

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u_1)&=\mathrm{Tr}\,\hat{M}(uu_2u^{-1})=\mathrm{Tr}(\hat{M}(u)\hat{M}(u_2)\hat{M}(u^{-1}))\\ &=\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u_2),\end{aligned}$$

如果 $u_1=au_2^{-1}a^{-1}$，则

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u_1)&=\mathrm{Tr}\,\hat{M}(au_2^{-1}a^{-1})\\&=\mathrm{Tr}[\overline{\hat{M}(a^{-1})\hat{M}(a)}\cdot\overline{\hat{M}(u_2^{-1})}]\\&=\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u_2)。\end{aligned}$$

在定义了这样的类以后，特征标的正交性公式(2-38)可改成

$$\sum_{(u)}n_u\,\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(u)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(j)}(u)}=\begin{cases}0, & \hat{M}^{(i)}\not\sim\hat{M}^{(j)},\\ \dfrac{|M|}{2}I_i, & \text{当 } i=j \text{ 时。}\end{cases}\tag{2-41}$$

式中 n_u 为类[u]中的元素数。由此可以导得不等价不可约的共表示的数目小于等于 H 的类数。由于现在对 H 的类的划分比幺正元素子群 H 按原来意义下类的划分更广，原来意义下不属于同一类的两个元素 u_1 和 u_2，在现在意义下可以成为同一类，因此现在 H 的类数目可能更少一些。结果 M 群的不等价不可约共表示的数目一定小于等于 H 的不等价不可约表示数目。

(2-41)式是共表示情况下特征标的按行正交性公式。象幺正元素群的特征标的按列正交性公式一样，我们可以证明存在如下的公式：

$$\sum_i\frac{\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(u_1)\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(u_2)}{I_i}=\delta([u_1],[u_2])\frac{|H|}{n_{u_1}}。\tag{2-42}$$

式中 I_i 为挠数，由(2-38)式定义，求和 $\sum_i$ 是对一切不等价的不可约共表示进行的。这里，

$$\delta([u_1],[u_2])=\begin{cases}1, & \text{当 } [u_1]=[u_2],\\ 0, & \text{当 } [u_1]\neq[u_2]。\end{cases}$$

由(2-42)式，可以得到 H 中类的数目小于等于不等价不可约共表示的数目，结果我们最后得到

定理 6 M 的不等价不可约共表示的数目等于幺正元素子群 H 的类数。

一个可约的共表示 $\hat{M}$，总可约化成一些不可约的共表示的直和：

$$\hat{M}=\sum_i{}^{\oplus}a_i\hat{M}^{(i)}。\tag{2-43}$$

利用特征标的正交性定理(2-38)式，可以得

$$a_i=\frac{1}{|H|I_i}\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(u)}。\tag{2-44}$$

象幺正元素群的表示理论一样，在共表示情况下也存在如下定理。

定理 7 两个共表示等价的充要条件是 H 上的特征标相同。

如果我们以 M 的群元素作基，也可定义 M 的正则表示。

$$\begin{cases} gg_i\in M\Rightarrow gg_i=g_{i'}=\sum_{j'}\hat{M}^{(c)}(g)_{j'i}g_{j'}, \\ \hat{M}^{(c)}(g)_{j'i}=\begin{cases}1, & j'=j,\\ 0, & j'\neq j。\end{cases}\end{cases}\tag{2-45}$$

$g=e$ 时，显然有 $\hat{M}^{(c)}(e)=\hat{I}$，$|\hat{M}^{(c)}|=|\hat{I}|=|M|$，当 $g\neq e$ 时，则 $gg_i\neq g_i$，所以有 $\hat{M}^{(c)}(g)_{ii}=0$，结果

$$\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(c)}(g)=\begin{cases}|M|, & g=e,\\ 0, & g\neq e。\end{cases}\tag{2-46}$$

另外

$$\begin{aligned}&\hat{M}^{(c)}=\sum_i^{\oplus}a_i\hat{M}^{(i)}\\ \Rightarrow a_i&=\frac{1}{|H|I_i}\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(c)}(u)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(u)}\\ &=\frac{1}{|H|I_i}\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(c)}(e)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{M}^{(i)}(e)}\\ &=\frac{1}{|H|I_i}\cdot|M|\cdot|\hat{M}^{(i)}|=2|\hat{M}^{(i)}|/I_i\\ \Rightarrow|\hat{M}^{(c)}|&=\sum_i\frac{2|\hat{M}^{(i)}|}{I_i}|\hat{M}^{(i)}|=\sum_i\frac{2|\hat{M}^{(i)}|^2}{I_i}=|M|。\end{aligned}\tag{2-47}$$

定理 8 不等价不可约共表示的维数平方和满足

$$\sum_i\frac{|\hat{M}^{(i)}|^2}{I_i}=|H|。\tag{2-48}$$

在这里很重要的是出现挠数 I_i，不同的不可约共表示，I_i 可能是不同的，如何计算 I_i，将在下面 §5 中给出。

§10.3 诱导共表示 $\hat{H}\uparrow M$

与幺正元素群情况相仿，我们可以由 H 的表示 $\hat{H}$ 诱导出 M

的共表示来。按照诱导表示的思想，设 $\{e_1, e_2, \cdots, e_l\}$ 是 H 的一套基，$M=H\oplus AH$，A 为旁集代表，则 $\{e_1, e_2, \cdots, e_l, Ae_1, Ae_2, \cdots, Ae_l\}$ 张成的线性向量子空间 V_{2l} 相对于 M 是不变的：

$$M: V_{2l}\to V_{2l}。$$

因此 $\{e_1, e_2, \cdots, e_l, Ae_1, Ae_2, \cdots, Ae_l\}$ 负载 M 的一个表示，即为 $\hat{H}\uparrow M$。现在我们来求 $\hat{H}\uparrow M$ 表示矩阵的形式。

$$\begin{cases} ue_i=\sum_{j=1}^{l} H(u)_{ji}e_j, \\ uAe_i=A(A^{-1}uA)e_i=A\sum_j H(A^{-1}uA)_{ji}e_j \\ \qquad =\sum_j \overline{H(A^{-1}uA)}_{ji}Ae_j。 \end{cases} \tag{3-1}$$

若写成超矩阵的形式，则(3-1)式可化为

$$\begin{cases} u(\hat{e}, A\hat{e})=(e, A\hat{e})\begin{pmatrix} \hat{H}(u) & 0 \\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}uA)} \end{pmatrix}, \\ \hat{M}(u)=\hat{H}\uparrow M(u)=\begin{pmatrix} \hat{H}(u) & 0 \\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}uA)} \end{pmatrix}, \quad \forall u\in H。 \end{cases} \tag{3-2}$$

对于 AH 中元素，有 $a\in AH\Rightarrow a=Au$，$u=A^{-1}a$，结果

$$\begin{cases} ae_i=Aue_i=\sum_j \overline{H(u)_{ji}}Ae_j=\sum_j \overline{H(A^{-1}a)_{ji}}Ae_j, \\ aAe_i=\sum_j H(aA)_{ji}e_j, \text{因为 } aA\in H。 \end{cases} \tag{3-3}$$

写成超矩阵形式，有

$$\begin{cases} a(\hat{e}, A\hat{e})=(\hat{e}, A\hat{e})\begin{pmatrix} 0 & \hat{H}(aA) \\ \overline{\hat{H}(A^{-1}a)} & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{M}(a)=\hat{H}\uparrow M(a)=\begin{pmatrix} 0 & \hat{H}(aA) \\ \overline{\hat{H}(A^{-1}a)} & 0 \end{pmatrix}, \quad \forall a\in AH。 \end{cases} \tag{3-4}$$

由(3-2)和(3-4)式，我们得到 M 的诱导共表示 $\hat{H}\uparrow M$。由§1知，因为由 $\{e_1, e_2, \cdots, e_l, Ae_1, Ae_2, \cdots, Ae_l\}$ 张成的线性向量子

空间 V_{2l} 相对于 M 是不变的，所以由这 $2l$ 个基负载的 M 的表示 $\hat{H}\uparrow M$ 一定满足(1-6)至(1-8)式，$\hat{H}\uparrow M$ 也就构成了 M 的一个共表示。

现在如果假定 $\hat{H}$ 是 H 的幺正表示，那末由(3-2)和(3-4)式，直接计算可发现

$$\hat{M}(u)^{+}\hat{M}(u)=\begin{pmatrix}\hat{H}(u)^{+}\hat{H}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}uA)^{+}\hat{H}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}$$
$$=\hat{I}_{2l},\ \forall u\in H,$$
$$\hat{M}(a)^{+}\hat{M}(a)=\begin{pmatrix}\overline{\hat{H}(A^{-1}a)^{+}\hat{H}(A^{-1}a)} & 0\\ 0 & \hat{H}(aA)^{+}\hat{H}(aA)\end{pmatrix}$$
$$=\hat{I}_{2l},\quad \forall a\in AH。$$

因此 $\hat{H}\uparrow M$ 亦是一个幺正的共表示。

由于 M 按子群 H 展开成旁集直和时，旁集的代表元素 A 的选取不是唯一的，也可以选成 A'：

$$M=H\oplus AH=H\oplus A'H。\tag{3-5}$$

A 与 A' 的关系可以写成

$$A'=u_0A,\ u_0\in H。\tag{3-6}$$

那末如果我们以 $\{\hat{e},\ A'\hat{e}\}$ 作基，也可以由 $\hat{H}$ 诱导出 M 的一个共表示 $(\hat{H}\uparrow M)'$ 来，这两个诱导表示显然是等价的，因为

$$A'\hat{e}=u_0A\hat{e}=A(A^{-1}u_0A)\hat{e}=A(\hat{e}\hat{H}(A^{-1}u_0A))$$
$$=(A\hat{e})\overline{\hat{H}(A^{-1}u_0A)},$$
$$\Rightarrow(\hat{e},\ A'\hat{e})=(\hat{e},\ A\hat{e})\begin{pmatrix}\hat{I}_l & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}u_0A)}\end{pmatrix}。$$

即两套基之间只相差一个幺正的线性变换，所以 $\hat{H}\uparrow M\sim(\hat{H}\uparrow M)'$，并且都是幺正共表示。下面我们介绍有关 $\hat{H}\uparrow M$ 的几个定理。

定理 1 设 $\hat{H}^{(1)}$ 和 $\hat{H}^{(2)}$ 是 H 的两个等价的表示，则 $\hat{H}^{(1)}\uparrow M$ 和 $\hat{H}^{(2)}\uparrow M$ 亦是等价的。

证 由假设，令

$$\hat{A}^{(1)}(u)=\hat{U}^{-1}\hat{A}^{(2)}(u)\hat{U},\ \forall u\in H。\tag{3-7}$$

作超矩阵

$$\hat{V}=\begin{pmatrix}\hat{U} & 0\\ 0 & \overline{\hat{U}}\end{pmatrix},\ \hat{V}^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{U}^{-1} & 0\\ 0 & \overline{\hat{U}^{-1}}\end{pmatrix}。\tag{3-8}$$

由(3-2)和(3-4)式 $\hat{H}\uparrow M(g)$ 的形式,用(3-7)和(3-8)式,可得

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(1)}\uparrow M(u)&=\begin{pmatrix}\hat{A}^{(1)}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{A}^{(1)}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}\\&=\hat{V}^{-1}(\hat{H}^{(2)}\uparrow M(u))\hat{V},\ \forall u\in H。\\ \hat{H}^{(1)}\uparrow M(a)&=\begin{pmatrix}0 & \hat{A}^{(1)}(aA)\\ \overline{\hat{A}^{(1)}(A^{-1}a)} & 0\end{pmatrix}\\&=\hat{V}^{-1}(\hat{H}^{(2)}\uparrow M(a))\overline{\hat{V}},\ \forall a\in AH。\end{aligned}$$

结果 $\hat{H}^{(1)}\uparrow M\sim\hat{H}^{(2)}\uparrow M$。

定理 2 设 $\hat{H}^{(k)}$ 是 H 的表示,显然 $\{\overline{\hat{A}^{(k)}(A^{-1}uA)}=\hat{A}^{(k')}(u):u\in H\}$ 也是 H 的一个表示,即使 $\hat{H}^{(k)}$ 和 $\hat{H}^{(k')}$ 不等价,$\hat{H}^{(k)}\uparrow M$ 和 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 也一定等价。

证 按 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 的定义,有

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(k')}\uparrow M(u)&=\begin{pmatrix}\hat{A}^{(k')}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{A}^{(k')}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\hat{A}^{(k')}(u) & 0\\ 0 & \hat{A}^{(k)}(A^{-2}uA^{2})\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\hat{A}^{(k')}(u) & 0\\ 0 & \hat{A}^{(k)}(A^{-2})\hat{A}^{(k)}(u)\hat{A}^{(k)}(A^{2})\end{pmatrix}\\&\quad\forall u\in H。\end{aligned}\tag{3-9}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(k')}\uparrow M(a)&=\begin{pmatrix}0 & \hat{A}^{(k')}(aA)\\ \overline{\hat{A}^{(k')}(A^{-1}a)} & 0\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}0 & \overline{\hat{A}^{(k)}(A^{-1}aA^{2})}\\ \hat{A}^{(k)}(A^{-2}aA) & 0\end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$=\begin{pmatrix} 0 & \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}a)}\,\overline{\hat{H}^{(k)}(A^2)} \\ \hat{H}^{(k)}(A^{-2})\hat{H}^{(k)}(aA) & 0 \end{pmatrix}$$

$$\forall a\in AH。 \tag{3-10}$$

令

$$\hat{V}=\begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & \hat{H}^{(k)}(A^2) \end{pmatrix},\quad \hat{V}^{-1}=\begin{pmatrix} \hat{I} & 0 \\ 0 & \hat{H}^{(k)}(A^2)^{-1} \end{pmatrix}。 \tag{3-11}$$

把(3-11)代入(3-9)和(3-10)式,得

$$\begin{cases} \hat{H}^{(k')}\uparrow M(u)=\hat{V}^{-1}\begin{pmatrix} \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}uA)} & 0 \\ 0 & \hat{H}^{(k)}(u) \end{pmatrix}\hat{V},\ \forall u\in H, \\ \hat{H}^{(k')}\uparrow M(a)=\hat{V}^{-1}\begin{pmatrix} 0 & \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}a)} \\ \hat{H}^{(k)}(aA) & 0 \end{pmatrix}\overline{\hat{V}},\ \forall a\in AH。 \end{cases} \tag{3-12}$$

若进一步引进基的重新编号,这相当于表示矩阵的行行列列交换,因此是一个相似变换。设 $\hat{H}^{(k')}$ 是 l 维的,则 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 有 $2l$ 个基,我们现在引进一个行行列列交换矩阵 $\hat{U}$,把 $2l\times 2l$ 矩阵的第 $1\to l$ 行和后面 $l+1\to 2l$ 行交换,接着再把第 $1\to l$ 列和后面 $l+1\to 2l$ 列交换,这样的 $\hat{U}$ 是实正交的,结果

$$\hat{H}^{(k')}\uparrow M(u)=\hat{V}^{-1}\hat{U}^{-1}\begin{pmatrix} \hat{H}^{(k)}(u) & 0 \\ 0 & \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}uA)} \end{pmatrix}\hat{U}\hat{V}$$

$$=(\hat{U}\hat{V})^{-1}(\hat{H}^{(k)}\uparrow M(u))(\hat{U}\hat{V}),\ \forall u\in H。$$

$$\hat{H}^{(k')}\uparrow M(a)=\hat{V}^{-1}\hat{U}^{-1}\begin{pmatrix} 0 & \hat{H}^{(k)}(aA) \\ \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}a)} & 0 \end{pmatrix}\overline{\hat{U}}\overline{\hat{V}}$$

$$=(\hat{U}\hat{V})^{-1}(\hat{H}^{(k)}\uparrow M(a))\overline{\hat{U}\hat{V}},\ \forall a\in AH。$$

所以不论 $\hat{H}^{(k)}$ 与 $\hat{H}^{(k')}$ 是否等价,$\hat{H}^{(k)}\uparrow M$ 与 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 一定等价。

定理3 设 $\hat{H}^{(l)}$ 是一既与不可约表示 $\hat{H}^{(k)}$ 又与不可约表示 $\hat{H}^{(k')}(=\{\overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}uA)}\})$ 不等价的不可约表示,那末 $\hat{H}^{(l)}\uparrow M$ 既与 $\hat{H}^{(k)}\uparrow M$ 也与 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 不等价。

证 只需讨论 $\hat{H}^{(l)}$ 与 $\hat{H}^{(k)}$ 维数相同时的情况，因为不同维数时，$|\hat{H}^{(l)}\uparrow M| \neq |\hat{H}^{(k)}\uparrow M|$，一定不等价。现在设 $\hat{H}^{(l)}\uparrow M$ 与 $\hat{H}^{(k)}\uparrow M$ 等价，那末一定存在非奇幺正矩阵 $\hat{U}$，写成 2×2 超矩阵形式：

$$\hat{U}^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{a} & \hat{b}\\ \hat{c} & \hat{d}\end{pmatrix}。$$

则有

$$(\hat{H}^{(l)}\uparrow M(u))\hat{U}^{-1}=\hat{U}^{-1}(\hat{H}^{(k)}\uparrow M(u)),\ \forall u\in H。$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}\hat{H}^{(l)}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}^{(l)}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{a} & \hat{b}\\ \hat{c} & \hat{d}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\hat{a} & \hat{b}\\ \hat{c} & \hat{d}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{H}^{(k)}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}\hat{H}^{(l)}(u)\hat{a} & \hat{H}^{(l)}(u)\hat{b}\\ \hat{H}^{(l')}(u)\hat{c} & \hat{H}^{(l')}(u)\hat{d}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{a}\hat{H}^{(k)}(u) & \hat{b}\hat{H}^{(k')}(u)\\ \hat{c}\hat{H}^{(k)}(u) & \hat{d}\hat{H}^{(k')}(u)\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\hat{H}^{(l)}(u)\hat{a}=\hat{a}\hat{H}^{(k)}(u),\\ \hat{H}^{(l)}(u)\hat{b}=\hat{b}\hat{H}^{(k')}(u),\\ \hat{H}^{(l')}(u)\hat{c}=\hat{c}\hat{H}^{(k)}(u),\\ \hat{H}^{(l')}(u)\hat{d}=\hat{d}\hat{H}^{(k')}(u)。\end{cases}\forall u\in H。\qquad(3\text{–}13)$$

因为 $\hat{H}^{(l)}$ 与 $\hat{H}^{(k)}$、$\hat{H}^{(k')}$ 全不等价，并且都是不可约的，因此按定理 3.2–3 知 $\hat{a}=\hat{b}=0$。这表明 $\hat{U}^{-1}$ 是奇矩阵，因此 $\hat{H}^{(l)}\uparrow M$ 一定与 $\hat{H}^{(k)}\uparrow M$ 不等价，由于等价是传递的，所以 $\hat{H}^{(l)}\uparrow M$ 也一定与 $\hat{H}^{(k')}\uparrow M$ 不等价。

§10.4 $\hat{H}\uparrow M$ 可约和不可约的判据

一般说来，即使 $\hat{H}$ 是 H 的不可约表示，$\hat{H}\uparrow M$ 不一定是 M 的一个不可约共表示，对哪些不可约表示 $\hat{H}$，$\hat{H}\uparrow M$ 可以是可约的？究竟在什么情况下 $\hat{H}\uparrow M$ 是不可约的？这将与 $\hat{H}$ 的性质有关。现在我们来研究什么样的不可约表示 $\hat{H}$ 会使诱导表示 $\hat{H}\uparrow M$ 是可

约的。设 $\hat{H}\uparrow M$ 可约，则可以通过 $\hat{U}$ 方块对角化，令

$$\hat{U}^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{\alpha} & \hat{\beta}\\ \hat{\gamma} & \hat{\delta}\end{pmatrix}。\tag{4-1}$$

有

$$\begin{pmatrix}\hat{\alpha} & \hat{\beta}\\ \hat{\gamma} & \hat{\delta}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{H}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{\alpha} & \hat{\beta}\\ \hat{\gamma} & \hat{\delta}\end{pmatrix}^{-1}$$

$$=\begin{pmatrix}\hat{X}(u) & 0\\ 0 & \hat{Y}(u)\end{pmatrix},\ \forall u\in H。\tag{4-2}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\hat{\alpha}\hat{H}(u)=\hat{X}(u)\hat{\alpha},\\ \hat{\delta}\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}=\hat{Y}(u)\hat{\delta},\\ \hat{\beta}\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}=\hat{X}(u)\hat{\beta},\\ \hat{\gamma}\hat{H}(u)=\hat{Y}(u)\hat{\gamma}。\end{cases}\quad\forall u\in H。\tag{4-3}$$

由(4-3)第一和三式，若 $\det\hat{\alpha}\neq 0$，$\hat{\alpha}^{-1}\neq 0$，得

$$(\hat{\alpha}^{-1}\hat{\beta})\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}=\hat{H}(u)(\hat{\alpha}^{-1}\hat{\beta}),\ \forall u\in H。\tag{4-4}$$

现在我们假定 $\{\hat{H}(u)\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}\}$ 是 H 的两个不等价的不可约表示，那末由定理 3.2-3 知道 $\hat{\alpha}^{-1}\hat{\beta}=0$，结果 $\hat{\beta}=0$。若 $\det\hat{\beta}\neq 0$，则由(4-3)第一和三式，得

$$\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}(\hat{\beta}^{-1}\hat{\alpha})=(\hat{\beta}^{-1}\hat{\alpha})\hat{H}(u),$$

结果 $\hat{\beta}^{-1}\hat{\alpha}=0\Rightarrow\hat{\alpha}=0$。同理由(4-3)式的第二和第四式，可导得

$$\det\hat{\delta}\neq 0,\ \hat{\gamma}=0\quad\text{或}\quad\det\hat{\gamma}\neq 0,\ \hat{\delta}=0。$$

结果 $\hat{U}^{-1}$ 有如下四种形式：

$$\hat{U}^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{\alpha} & 0\\ 0 & \hat{\delta}\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}\hat{\alpha} & 0\\ \hat{\gamma} & 0\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}0 & \hat{\beta}\\ 0 & \hat{\delta}\end{pmatrix},\ \begin{pmatrix}0 & \hat{\beta}\\ \hat{\gamma} & 0\end{pmatrix}。\tag{4-5}$$

(4-5)式中第二、三两种形式使 $\det\hat{U}^{-1}=0$，而第一和四两种形式能使 $\{\hat{H}\uparrow M(u)\}$ 方块对角化，却不能使 $\{\hat{H}\uparrow M(a)\}$ 方块对角化。因此当 $\{\hat{H}(u)\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}\}$ 是 H 的两个不等价不可约表示时，$\hat{H}\uparrow M$ 是 M 的不可约共表示。

现在我们讨论 $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的两个等价的幺正不可约表示时的情况。因为它们等价，那末一定存在一个幺正的相似变换 $\hat{O}$，使

$$\hat{H}(\boldsymbol{u})=\hat{O}\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\hat{O}^{-1},\ \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}。\tag{4-6}$$

因为 $\boldsymbol{A}^2\in\boldsymbol{H}$，所以有

$$\begin{aligned}\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}&=\bar{\hat{O}}\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-2}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A}^2)\bar{\hat{O}}^{-1}\\&=\bar{\hat{O}}\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-2})\hat{H}(\boldsymbol{u})\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)\bar{\hat{O}}^{-1},\ \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H},\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{H}(\boldsymbol{u})=\hat{O}\bar{\hat{O}}\hat{H}^{-1}(\boldsymbol{A}^2)\hat{H}(\boldsymbol{u})\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)\overline{\hat{O}^{-1}}\hat{O}^{-1},\ \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}。$$

因为 $\hat{\boldsymbol{H}}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示，所以由定理 3.2-2，得

$$\hat{O}\bar{\hat{O}}\hat{H}^{-1}(\boldsymbol{A}^2)=\lambda\hat{I},\ \lambda\in\boldsymbol{K}。\tag{4-7}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)=\dfrac{1}{\lambda}\hat{O}\bar{\hat{O}}, & (4\text{-}8)\\ \overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)}=\dfrac{1}{\bar{\lambda}}\bar{\hat{O}}\hat{O}。 & (4\text{-}9)\end{cases}$$

另外，令(4-6)式中的 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{A}^2$，得

$$\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)=\hat{O}\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)}\hat{O}^{-1},\tag{4-10}$$

代入(4-8)和(4-9)式得

$$\frac{1}{\lambda}\hat{O}\bar{\hat{O}}=\frac{1}{\bar{\lambda}}\hat{O}\bar{\hat{O}}\hat{O}\hat{O}^{-1}=\frac{1}{\bar{\lambda}}\hat{O}\bar{\hat{O}}$$

$$\Rightarrow\lambda=\bar{\lambda}。\tag{4-11}$$

又因为 $\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)$ 和 $\hat{O}$ 是幺正的，因此有 $|\det\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)|=|\det\hat{O}|=1$，由(4-8)和(4-9)可得 $|\lambda|=1$，所以 $\lambda=\pm1$，结果有

$$\hat{O}\bar{\hat{O}}=\pm\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)。\tag{4-12}$$

因此当 $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的等价幺正不可约表示时，其相似变换矩阵 $\hat{O}$ 必须满足(4-12)式，结果存在两种情况，分别对应(4-12)式中的“+”号和“−”号。现进一步讨论，在这两种情况下是否都能使共表示 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 是不可约的。因为 $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 是等价的，所以我们作

$$\hat{U}=\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \hat{C}^{-1}\end{pmatrix}, \tag{4-13}$$

结果这样的 $\hat{U}$ 可使 $\widehat{H}\uparrow M(u)$对角化成:

$$\begin{aligned}(\hat{H}\uparrow M(u))'&=\hat{U}^{-1}(\hat{H}\uparrow M(u))\hat{U}\\ &=\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \hat{C}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{H}(u) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \hat{C}^{-1}\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}\hat{H}(u) & 0\\ 0 & \hat{H}(u)\end{pmatrix},\ \forall u\in H_{\circ}\end{aligned} \tag{4-14}$$

对于元素 $A\in M$,有

$$\begin{aligned}(\widehat{H}\uparrow M(A))'&=\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \hat{C}\end{pmatrix}(\widehat{H}\uparrow M(A))\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \overline{\hat{C}^{-1}}\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \hat{C}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & \hat{H}(A^2)\\ \hat{I} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{I} & 0\\ 0 & \overline{\hat{C}^{-1}}\end{pmatrix}\\ &=\begin{pmatrix}0 & \hat{H}(A^2)\overline{\hat{C}^{-1}}\\ \hat{C} & 0\end{pmatrix}_{\circ}\end{aligned} \tag{4-15}$$

这并不是方块对角的。假设存在一个幺正变换 $\hat{V}$，能使 $(\widehat{H}\uparrow M(A))'$ 进一步方块对角化，而同时不改变 $(\widehat{H}\uparrow M(u))'(\forall u\in H)$的结构，这就要求，当$\hat{V}$ 取成

$$\hat{V}^{-1}=\begin{pmatrix}\hat{l} & \hat{m}\\ \hat{n} & \hat{p}\end{pmatrix}$$

时，有

$$\hat{V}^{-1}(\widehat{H}\uparrow M(u))'=(\widehat{H}\uparrow M(u))'\hat{V}^{-1},\ \forall u\in H,$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}\hat{l}\hat{H}(u) & \hat{m}\hat{H}(u)\\ \hat{n}\hat{H}(u) & \hat{p}\hat{H}(u)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\hat{H}(u)\hat{l} & \hat{H}(u)\hat{m}\\ \hat{H}(u)\hat{n} & \hat{H}(u)\hat{p}\end{pmatrix},\ \forall u\in H$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\hat{l}\hat{H}(u)=\hat{H}(u)\hat{l},\ \hat{m}\hat{H}(u)=\hat{H}(u)\hat{m},\\ \hat{n}\hat{H}(u)=\hat{H}(u)\hat{n},\ \hat{p}\hat{H}(u)=\hat{H}(u)\hat{p},\end{cases}\ \forall u\in H_{\circ}$$

因为 $\widehat{H}$ 是不可约的，因此由定理 3.2–2，得

$$\hat{l}=\lambda\hat{I},\ \hat{m}=\mu\hat{I},\ \hat{n}=\nu\hat{I},\ \hat{p}=\rho\hat{I}_{\bullet} \tag{4-16}$$

结果得

$$\hat{\mathcal{V}}^{-1}=\begin{pmatrix}\lambda\hat{I} & \mu\hat{I}\\ \nu\hat{I} & \rho\hat{I}\end{pmatrix}。\tag{4-17}$$

因为 $\hat{\mathcal{V}}^{-1}$ 是幺正的，所以我们有 $\det(\hat{\mathcal{V}}^{-1})\neq 0$，因此有

$$\lambda\rho-\mu\nu\neq 0\Rightarrow\lambda\rho\neq\mu\nu。\tag{4-18}$$

若我们用这样的变换 $\hat{\mathcal{V}}^{-1}$ 去对角化 $(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}))'$，则由(4-15)式得

$$\begin{aligned}(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}))''&=\hat{\mathcal{V}}^{-1}(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}))'(\hat{\mathcal{V}}^{-1})^{T}\\&=\begin{pmatrix}\lambda\hat{I} & \mu\hat{I}\\ \nu\hat{I} & \rho\hat{I}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & \hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}\\ \hat{O} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda\hat{I} & \nu\hat{I}\\ \mu\hat{I} & \rho\hat{I}\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\lambda\mu[\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}] & \mu\nu\hat{O}+\lambda\rho\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}\\ \lambda\rho\hat{O}+\mu\nu\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\hat{O}^{-1} & \rho\nu[\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}]\end{pmatrix}\end{aligned}\tag{4-19}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\lambda\rho\hat{O}+\mu\nu\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}=0,\\ \mu\nu\hat{O}+\lambda\rho\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}=0,\end{cases}\tag{4-20}$$

$$\Rightarrow(\lambda\rho+\mu\nu)[\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}]=0。$$

由于 $[\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})\bar{\hat{O}}^{-1}]=0$ 会导致 $(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}))''=0$，所以有

$$\lambda\rho=-\mu\nu。\tag{4-21}$$

由(4-18)和(4-21)可知，$\lambda\rho\neq 0$ 及 $\mu\nu\neq 0$，否则 $\lambda\rho=\mu\nu(=0)$。再把(4-21)式代入(4-20)式，得

$$\hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})。\tag{4-22}$$

由(4-12)式可知，当 $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\overline{\{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})\}}$ 等价时，$\hat{O}\bar{\hat{O}}$ 只能等于 $\pm\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})$，而现在只有 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})$ 时，才可以使 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 通过幺正变换约化成方块对角的。因为一经 $\{\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\hat{H}\uparrow M(\boldsymbol{A})$能同时方块对角化，那末通过同样的变换可以使

$$\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{A}\boldsymbol{u})=(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{A}))\overline{(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}(\boldsymbol{u}))}\ (\forall\boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H})$$

同时方块对角化。当 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=-\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})$ 时，$\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 将是不可约的。

在 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^{2})$ 时，选 $\lambda=\mu=\rho=\frac{1}{\sqrt{2}}$，$\nu=-\frac{1}{\sqrt{2}}$，则满足 $\lambda\rho=-\mu\nu\neq 0$，结果代入(4-19)式，可得

$$(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{A}))''=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)\bar{\hat{O}}^{-1} & \hat{0}\\ 0 & -[\hat{O}+\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)\bar{\hat{O}}^{-1}]\end{pmatrix}。\tag{4-23}$$

由于 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)$，所以有 $\hat{O}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)\bar{\hat{O}}^{-1}$，代入(4-23)式得

$$(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{A}))''=\begin{pmatrix}\hat{O} & 0\\ 0 & -\hat{O}\end{pmatrix}。\tag{4-24}$$

对于 $\forall \boldsymbol{a}\in \boldsymbol{AH}$，因为 $\boldsymbol{AH}=\boldsymbol{HA}$，所以记 $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{u}_0\boldsymbol{A}$，则 $\boldsymbol{u}_0=\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1}$，有

$$\begin{aligned}(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}))''&=(\boldsymbol{H}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{u}_0\boldsymbol{A}))''\\&=(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1}))''(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}(\boldsymbol{A}))''\\&=\begin{pmatrix}\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1}) & 0\\ 0 & \hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\hat{O} & 0\\ 0 & -\hat{O}\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{O} & 0\\ 0 & -\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{O}\end{pmatrix},\quad \forall \boldsymbol{a}\in \boldsymbol{AH}。\end{aligned}\tag{4-25}$$

因此在 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{A}^2)$时，$\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}$ 可约化成两个不可约表示，记约化后的不可约共表示为 $D\hat{\boldsymbol{H}}$，则

$$\begin{cases}D\hat{H}(\boldsymbol{u})=\hat{H}(\boldsymbol{u}),\ \forall \boldsymbol{u}\in \boldsymbol{H},\\ D\hat{H}(\boldsymbol{a})=\pm\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{O},\ \forall \boldsymbol{a}\in \boldsymbol{AH}。\end{cases}\tag{4-26}$$

这两个不可约共表示是等价的，因我们可以用 $\hat{U}=i\hat{I}$ 使这两个表示等价起来。所以我们可以任意的选取(4-26)式中“+”号表示或“−”号表示。

如果 $\hat{O}\bar{\hat{O}}=-\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)$，那末 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M}$ 是不可约的，这时我们记 $(\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow \boldsymbol{M})'$ 为 $D\hat{\boldsymbol{H}}$，则有

$$D\hat{H}(\boldsymbol{A})=\begin{pmatrix}0 & -\hat{O}\\ \hat{O} & 0\end{pmatrix},\tag{4-27}$$

$$\begin{aligned}D\hat{H}(\boldsymbol{a})&=\begin{pmatrix}\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1}) & 0\\ 0 & \hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -\hat{O}\\ \hat{O} & 0\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}0 & -\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{O}\\ \hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{O} & 0\end{pmatrix}。\end{aligned}\tag{4-28}$$

现在我们可看到，由 $\boldsymbol{H}$ 的不可约幺正表示 $\hat{\boldsymbol{H}}$ 出发，$\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 的可约或不可约情况是紧密地与表示 $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 的等价情况联系在一起。总结起来，可分成三种情况来给出不可约共表示来。

(a) $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 与 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 等价，即

$$\hat{H}(\boldsymbol{u})=\hat{C}\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})\hat{C}^{-1}, \tag{4-29}$$

且 $\hat{C}\bar{\hat{C}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)$，这时 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 可约化成两个等价的不可约共表示：

$$\begin{cases} D\hat{H}(\boldsymbol{u})=\hat{H}(\boldsymbol{u}), & \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}, \\ D\hat{H}(\boldsymbol{a})=\pm\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{C}, & \forall \boldsymbol{a}\in\boldsymbol{A}\boldsymbol{H}。 \end{cases} \tag{4-30}$$

(b) $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 与 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 等价，有(4-29)式，且 $\hat{C}\bar{\hat{C}}=-\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)$，这时 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 是不可约的，可以等价于

$$\begin{cases} D\hat{H}(\boldsymbol{u})=\begin{pmatrix} \hat{H}(\boldsymbol{u}) & 0 \\ 0 & \hat{H}(\boldsymbol{u}) \end{pmatrix}, & \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}, \\ D\hat{H}(\boldsymbol{a})=\begin{pmatrix} 0 & -\hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{C} \\ \hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}^{-1})\hat{C} & 0 \end{pmatrix}, & \forall \boldsymbol{a}\in\boldsymbol{A}\boldsymbol{H}。 \end{cases} \tag{4-31}$$

(c) $\{\hat{H}(\boldsymbol{u})\}$ 与 $\{\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})}\}$ 是 $\boldsymbol{H}$ 的两个不等价不可约表示，这时 $\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{M}$ 是 $\boldsymbol{M}$ 的不可约共表示，记为 $D\hat{\boldsymbol{H}}$，形为：

$$\begin{cases} D\hat{H}(\boldsymbol{u})=\begin{pmatrix} \hat{H}(\boldsymbol{u}) & 0 \\ 0 & \overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})} \end{pmatrix}, & \forall \boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}, \\ D\hat{H}(\boldsymbol{a})=\begin{pmatrix} 0 & \hat{H}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}) \\ \overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{a})} & 0 \end{pmatrix}, & \forall \boldsymbol{a}\in\boldsymbol{A}\boldsymbol{H}。 \end{cases} \tag{4-32}$$

现在我们由 $\boldsymbol{H}$ 的所有不等价不可约表示 $\{\hat{\boldsymbol{H}}^{(k)}\}$ 出发，照上述情况(a)、(b)和(c)，按等式(4-30)、(4-31)和(4-32)来构成不可约的共表示，在情况(c)，我们规定 $\hat{\boldsymbol{H}}^{(k)}$ 和 $\hat{\boldsymbol{H}}^{(k')}=\{\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A}):\boldsymbol{u}\in\boldsymbol{H}\}$ 中只取一个，作不可约共表示 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(k)}$(或 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(k')}$，因为按定理 3-2 它们是等价的)。这样我们可以得到一组不可约共表示 $\{D\hat{\boldsymbol{H}}^{(k)}\}$，它们都是不等价的。这些不等价的不可约表示组成了

M 的所有不等价不可约共表示。如果还存在其他的不等价不可约共表示 $\hat{M}$，那末由特征标的正交定理(2-38)式，有

$$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,D\hat{H}^{(k)}(u)}=0$$

$$\Rightarrow\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{M}(u)\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u)=0,\ k=1,\ 2,\ \cdots。\qquad(4\text{-}33)$$

$\hat{M}\downarrow H$ 亦是 H 的一个表示，所以要求 H 的一个表示 $\hat{M}\downarrow H$ 的特征标要与 H 的所有不等价不可约表示 $\{\hat{H}^{(k)}\}$ 的特征标正交，这是不可能的。因此我们得到的不可约表示 $\{D\hat{H}^{(k)}\}$ 是完全的。于是 M 的所有不等价不可约共表示都可以由 H 的不可约表示按情况(a)、(b)、(c)构成。这样我们完成了如何寻找 M 的不可约共表示的基本理论。

剩下的问题是如何判断 $\{\hat{H}(u)\}$ 和 $\overline{\{\hat{H}(A^{-1}uA)\}}$ 是否等价以及在等价情况下究竟 $\hat{C}\overline{\hat{C}}=\pm\hat{H}(A^2)$ 是属哪一种情况。下面我们建立有关的 $\hat{H}$ 的特征标判别式。

设 $a\in AH$, $u\in H$，计算

$$\begin{aligned}\sum_{a\in AH}\mathrm{Tr}\,\hat{H}(a^2)&=\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}((Au)^2)=\sum_i\sum_{u\in H}H(AuAu)_{ii}\\&=\sum_i\sum_{u\in H}[\hat{H}(A^2)\hat{H}(A^{-1}uA)\hat{H}(u)]_{ii}\\&=\sum_{\alpha\beta}\sum_i\sum_{u\in H}H(A^2)_{i\alpha}H(A^{-1}uA)_{\alpha\beta}H(u)_{\beta i}。\end{aligned}\qquad(4\text{-}34)$$

若 $\{\hat{H}(u)\}$ 和 $\overline{\{\hat{H}(A^{-1}uA)\}}$ 不等价，则由广义正交定理 3.2-4，上式右边对 u 求和为零，所以有

$$\sum_{a\in AH}\mathrm{Tr}\,\hat{H}(a^2)=0,\ \text{即情况(c)。}\qquad(4\text{-}35)$$

当 $\{\hat{H}(u)\}$ 和 $\overline{\{\hat{H}(A^{-1}uA)\}}$ 等价时，由 $\hat{H}(u)=\hat{C}\overline{\hat{H}(A^{-1}uA)}\hat{C}^{-1}$，代入(4-34)式，有

$$\begin{aligned}\sum_{a\in AH}\mathrm{Tr}\,\hat{H}(a^2)&=\sum_{\alpha,\beta}\sum_i\sum_{u\in H}H(A^2)_{i\alpha}(\overline{\hat{C}}^{-1}\hat{H}(u)\overline{\hat{C}})_{\alpha\beta}H(u)_{\beta i}\\&=\sum_{\gamma,\delta}\sum_{\alpha,\beta}\sum_i H(A^2)_{i\alpha}(\overline{\hat{C}}^{-1})_{\alpha\gamma}(\overline{\hat{C}})_{i\beta}\\&\quad\times\sum_{u\in H}\overline{H(u)_{\gamma\delta}}H(u)_{\beta i}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&=\sum_{\gamma,\delta}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}(\overline{\hat{O}}^{-1})_{\alpha\gamma}(\overline{\hat{O}})_{\delta\beta}\cdot\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\delta_{\gamma\beta}\delta_{\delta i}\\
&=\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}(\overline{\hat{O}}^{-1})_{\alpha\beta}(\overline{\hat{O}})_{i\beta}\\
&=\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\sum_{i}\sum_{\alpha\beta} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}(\overline{\hat{O}})_{i\beta}(\hat{C})_{\beta\alpha}\\
&=\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\sum_{i}\sum_{\alpha} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}(\overline{\hat{O}}\hat{C})_{i\alpha}\\
&=\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\sum_{i}\sum_{\alpha} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}(\pm\overline{\hat{H}(\boldsymbol{A}^2)})_{i\alpha}\\
&=\pm\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\sum_{i}\sum_{\alpha} H(\boldsymbol{A}^2)_{i\alpha}H(\boldsymbol{A}^{-2})_{\alpha i}\\
&=\pm\frac{|\boldsymbol{H}|}{|\widehat{\boldsymbol{H}}|}\sum_{i} H(\boldsymbol{e})_{ii}\\
&=\begin{cases}|\boldsymbol{H}|,\text{当 }\hat{O}\overline{\hat{O}}=\hat{H}(\boldsymbol{A}^2),\text{即情况(a)},\\ -|\boldsymbol{H}|,\text{当 }\hat{C}\overline{\hat{O}}=-\hat{H}(\boldsymbol{A}^2),\text{即情况(b)}。\end{cases}
\end{aligned}
\tag{4-36}
$$

总结(4-35)式和(4-36)式,对三种情况,我们得到如下特征标的判别式:

$$
\sum_{a\in AH}\mathrm{Tr}\,\hat{H}(a^2)=\begin{cases}|\boldsymbol{H}|,\text{情况(a)},\\ -|\boldsymbol{H}|,\text{情况(b)},\\ 0,\text{情况(c)}。\end{cases}
\tag{4-37}
$$

当知道了 $\widehat{\boldsymbol{H}}$ 属于三种情况中的那一种以后,就可以按(4-30)、(4-31)或(4-32)式建造出 $\boldsymbol{M}$ 的不可约共表示 $D\widehat{\boldsymbol{H}}$ 来。因此建造 $\boldsymbol{M}$ 的不可约共表示的中心问题就是对一切 $\boldsymbol{H}$ 的不等价不可约表示,计算(4-37)式。

§10.5 共表示的约化和内直积的分解

设 $\widehat{\boldsymbol{M}}$ 是 $\boldsymbol{M}$ 的一个共表示,则按(2-43)和(2-44)式可以约化

成：

$$\begin{cases} \hat{M} = \sum_k \oplus a_k D\hat{H}^{(k)}, \\ a_k = \frac{1}{|H| I_k} \sum_{u \in H} (\mathrm{Tr}\, \hat{M}(u)) \cdot (\overline{\mathrm{Tr} D\hat{H}^{(k)}(u)}) 。 \end{cases} \tag{5-1}$$

挠数 I_k 为

$$I_k = \sum_{u \in H} \mathrm{Tr}\, DH^{(k)}(u) \cdot \overline{\mathrm{Tr}\, DH^{(k)}(\bar{u})} 。 \tag{5-2}$$

由(4-30)、(4-31)和(4-32)式，可计算得

$$I_k = \begin{cases} 1, \text{ 情况(a)}, \\ 4, \text{ 情况(b)}, \\ 2, \text{ 情况(c)}。 \end{cases} \tag{5-3}$$

代入(5-1)式，得约化系数

$$a_k = \frac{1}{|H|} \sum_{u \in H} \mathrm{Tr}\, \hat{M}(u) \cdot \overline{\mathrm{Tr}\, D\hat{H}^{(k)}(u)} \times \begin{cases} 1, \text{ 情况(a)}, \\ \frac{1}{4}, \text{ 情况(b)}, \\ \frac{1}{2}, \text{ 情况(c)}。 \end{cases} \tag{5-4}$$

现在我们讨论两个不可约共表示内直积的分解公式。因 $D\hat{H}^{(i)} \boxtimes D\hat{H}^{(j)}$ 亦是 M 的一个共表示，一般可约化成：

$$\begin{cases} D\hat{H}^{(i)} \boxtimes D\hat{H}^{(j)} = \sum_k d_{ij,k} D\hat{H}^{(k)}, \\ d_{ij,k} = d_{ji,k} 。 \end{cases} \tag{5-5}$$

$d_{ij,k}$ 为约化系数。现在设

$$\hat{H}^{(i)} \boxtimes \hat{H}^{(j)} = \sum_k C_{ij,k} \hat{H}^{(k)}, \ C_{ij,k} = C_{ji,k} 。 \tag{5-6}$$

设 $C_{ij,k}$ 是已知的，我们设法用 $C_{ij,k}$ 来表示 $d_{ij,k}$。由(5-4)式：

$$d_{ij,k} = \frac{1}{|H| I_k} \sum_{u \in H} \mathrm{Tr}\, D\hat{H}^{(i)}(u) \cdot \mathrm{Tr}\, D\hat{H}^{(j)}(u) \cdot \overline{\mathrm{Tr} D\hat{H}^{(k)}(u)} 。 \tag{5-7}$$

(5-7)中 $D\hat{H}^{(i)}$，$D\hat{H}^{(j)}$ 和 $D\hat{H}^{(k)}$ 都有三种情况，由于

$$\mathrm{Tr}\,D\hat{H}^{(l)}(u)=\begin{cases}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(l)}(u),\text{情况(a)},\\ 2\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(l)}(u),\text{情况(b)},\\ \mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(l)}(u)+\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{H}^{(l)}(A^{-1}uA)},\text{情况(c)}.\end{cases}\tag{5-8}$$

当 $l=i,\ j,\ k$ 分别用(5-8)代入(5-7)，就可得27种情况的 $d_{ij,k}$ 用 $C_{ij,k}$ 来描写的公式。下面表10-1给出27种情况下计算 $d_{ij,k}$ 的公式。

表 10-1　不可约共表示直积分解的约化系数

$D\hat{H}^{(i)}$	$D\hat{H}^{(j)}$	$D\hat{H}^{(k)}$	$d_{ij,k}$
a	a	a	$C_{ij,k}$
a	a	b	$\frac{1}{2}C_{ij,k}$
a	a	c	$C_{ij,k}$
a	b	a	$2C_{ij,k}$
a	b	b	$C_{ij,k}$
a	b	c	$2C_{ij,k}$
a	c	a	$C_{ij,k}+C_{ij',k}$
a	c	b	$\frac{1}{2}C_{ij,k}+\frac{1}{2}C_{ij',k}$
a	c	c	$C_{ij,k}+C_{ij',k}$
b	b	a	$4C_{ij,k}$
b	b	b	$2C_{ij,k}$
b	b	c	$4C_{ij,k}$
b	c	a	$2C_{ij,k}+2C_{ij',k}$
b	c	b	$C_{ij,k}+C_{ij',k}$
b	c	c	$2C_{ij,k}+2C_{ij',k}$
c	c	a	$C_{ij,k}+C_{ij',k}+C_{i'j,k}+C_{i'j',k}$
c	c	b	$\frac{1}{2}C_{ij,k}+\frac{1}{2}C_{ij',k}+\frac{1}{2}C_{i'j,k}+\frac{1}{2}C_{i'j',k}$
c	c	c	$C_{ij,k}+C_{ij',k}+C_{i'j,k}+C_{i'j',k}$

注：表中 $C_{ij',k}$ 是表示 $\hat{H}^{(i)}\otimes\hat{H}^{(j')}$ 中包含 $\hat{H}^{(k)}$ 的重数。$\hat{H}^{(j')}(g)=\overline{D\hat{H}^{(j)}(A^{-1}gA)}$。

§10.6　不可约共表示基的正交性

在幺正元素群的幺正表示情况下，我们已经证明过基的正交

性。在含有反幺正元素情况下不可约幺正共表示的基之间的正交性定理，仍然是需要进一步证明的。

我们设 $\{\Phi_l^{(\gamma)}\}$ 和 $\{\Psi_{l'}^{(\gamma')}\}$ 分别负载群 $M=H\oplus AH$ 的不可约共表示 $D\widehat{H}^{(\gamma)}$ 和 $D\widehat{H}^{(\gamma')}$。

$$\begin{cases} g\Phi_l^{(\gamma)}=\sum_{\nu}(D\hat{H}^{(\gamma)}(g))_{\nu l}\Phi_\nu^{(\gamma)},\ g\in M。\\ g\Psi_{l'}^{(\gamma')}=\sum_{\nu'}(D\hat{H}^{(\gamma')}(g))_{\nu' l'}\Psi_{\nu'}^{(\gamma')},\ g\in M。\end{cases} \tag{6-1}$$

对于幺正元素 u，有

$$(u\Phi_l^{(\gamma)},\ u\Psi_{l'}^{(\gamma')})=(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma')}),\ \forall u\in H。 \tag{6-2}$$

对于反幺正元素 a，有

$$(a\Phi_l^{(\gamma)},\ a\Psi_{l'}^{(\gamma')})=(\Psi_{l'}^{(\gamma')},\ \Phi_l^{(\gamma)})=\overline{(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma')})},\ a\in AH。 \tag{6-3}$$

当 $D\widehat{H}^{(\gamma)}$ 和 $D\widehat{H}^{(\gamma')}$ 不等价时，由(4-30)至(4-32)式知，不论是三种情况中哪一种，$\Phi_l^{(\gamma)}$ 和 $\Psi_{l'}^{(\gamma')}$ 都是属于按子群 H 的不可约表示 $\widehat{H}^{(\gamma)}(H)$ 或 $\overline{\widehat{H}^{(\gamma)}(A^{-1}HA)}$（情况(c)）和 $\widehat{H}^{(\gamma')}(H)$ 或 $\overline{\widehat{H}^{(\gamma')}(A^{-1}HA)}$ 变　　它们是不等价的，所以

$$(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma')})=0\quad(\gamma\neq\gamma')。 \tag{6-4}$$

因此我们只需讨论 $\gamma=\gamma'$ 的情况。

当 $\gamma=\gamma'$ 时，对情况(a)，$\Phi_l^{(\gamma)}$ 属 $\widehat{H}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变换，$\Psi_{l'}^{(\gamma)}$ 属 $\widehat{H}^{(\gamma)}$ 的第 l' 列变换，$\widehat{H}^{(\gamma)}$ 是不可约的，已经证明过它们是正交的，即 $(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma)})=0\ (l\neq l')$。对于情况(c)。由于对子群元素，$\{\hat{H}^{(\gamma)}(u)\}$ 和 $\{\overline{\hat{H}^{(\gamma)}(A^{-1}uA)}\}$ 是不等价的，因此设 $\Phi_l^{(\gamma)}$ 属 $\hat{H}^{(\gamma)}(u)$ 变（见(4-32)式），$\Psi_{l'}^{(\gamma)}$ 属 $\overline{\hat{H}^{(\gamma)}(A^{-1}uA)}$ 变，它们仍旧是正交的，对情况(c)，也有等式 $(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma)})=0,\ (l\neq l')$。当 $l=l'$ 时，对(a)，(c)情况，我们都有

$$\begin{aligned}(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_l^{(\gamma)})&=\frac{1}{|H|}\sum_{u\in H}(u\Phi_l^{(\gamma)},\ u\Psi_l^{(\gamma)})\\&=\frac{1}{|H|}\sum_{u\in H}\sum_{\nu\nu'}\overline{(\hat{H}^{(\gamma)}(u))_{\nu l}}\cdot(\hat{H}^{(\gamma)}(u))_{\nu' l}(\Phi_\nu^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})\end{aligned}$$

$$\left(\text{或}=\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{u\in H}\sum_{\nu\nu'}H^{(\gamma)}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})_{\nu l}\overline{H^{(\gamma)}(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{u}\boldsymbol{A})_{\nu' l}}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})\right)$$

$$=\frac{1}{|\widehat{\boldsymbol{H}}^{(i)}|}\sum_{\nu}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu}^{(\gamma)})。\tag{6-5}$$

现在需要证明的是(b)情况。由(4-31)式知，当 $l\neq l'$ 及 $l'+r_\gamma$ 时(这里 $r_\gamma=|\widehat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}|$)或者 $l'\neq l$ 及 $l+r_\gamma$ 时，$\Phi_l^{(\gamma)}$ 和 $\Psi_{l'}^{(\gamma)}$ 属于子群 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示 $\widehat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}$ 的不同列变换，所以令 $l\leqslant r_\gamma$ 时，有

$$(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l'}^{(\gamma)})=0,\text{当 } l\neq l',\text{且 } l'\neq l+r_\gamma。\tag{6-6}$$

由共轭为零，可导致

$$(\Psi_{l'}^{(\gamma)},\ \Phi_l)=0,\text{当 } l'\neq l\text{ 且 } l\neq l'-r_\gamma。\tag{6-7}$$

我们需要特别讨论的是 $l'=l+r_\gamma$ 的情况。当 $l'=l+r_\gamma$，$l\leqslant r_\gamma$ 时，记 $l+r_\gamma=\dot{l}$，有

$$\begin{aligned}(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l+r_\gamma}^{(\gamma)})&=(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{\dot{l}}^{(\gamma)})=\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{u\in H}(\boldsymbol{u}\Phi_l^{(\gamma)},\ \boldsymbol{u}\Psi_{\dot{l}}^{(\gamma)})\\&=\sum_{\nu\nu'}\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{u\in H}\overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{u}))_{\nu l}}\\&\quad\times(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{u}))_{\nu'\dot{l}}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\Psi_{\nu'}^{(\gamma)})\\&=\sum_{\nu=1}^{r_\gamma}\sum_{\nu'=r_\gamma+1}^{2r_\gamma}\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{u\in H}\overline{H^{(\gamma)}(\boldsymbol{u})_{\nu l}}\\&\quad\times(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{u}))_{\nu'\dot{l}}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})\\&=\sum_{\nu=1}^{r_\gamma}\sum_{\nu'=1}^{r_\gamma}\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{u\in H}\overline{H^{(\gamma)}(\boldsymbol{u})_{\nu l}}\\&\quad\times H^{(\gamma)}(\boldsymbol{u})_{\nu'\dot{l}}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})\\&=\frac{1}{|\widehat{\boldsymbol{H}}^{(i)}|}\sum_{\nu=1}^{r_\gamma}(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\dot{l}}^{(\gamma)})\end{aligned}\tag{6-8}$$

另外利用反幺正元素的(6-3)式，有

$$\begin{aligned}(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{l+r_\gamma}^{(\gamma)})&=(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_{\dot{l}}^{(\gamma)})=\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{a\in AH}\overline{(\boldsymbol{a}\Phi_l^{(\gamma)},\ \boldsymbol{a}\Psi_{\dot{l}}^{(\gamma)})}\\&=\sum_{\nu\nu'}\frac{1}{|\boldsymbol{H}|}\sum_{a\in AH}(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{a}))_{\nu l}\\&\quad\times\overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{a})_{\nu'\dot{l}}}\ \overline{(\Phi_{\nu}^{(\gamma)},\ \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{\nu=r_\gamma+1}^{s_\gamma} \sum_{\nu'=1}^{r_\gamma} \frac{1}{|H|} \sum_{a\in AH} (D\hat{H}^{(\gamma)}(a))_{\nu l} \\
&\quad \times \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(a))_{\nu' l}}\ \overline{(\Phi_l^{(\gamma)}, \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})} \\
&= -\sum_{\nu'=1}^{r_\gamma} \sum_{\nu=1}^{r_\gamma} \frac{1}{|H|} \sum_{a\in AH} (\hat{H}^{(\gamma)}(aA^{-1})\hat{C})_{\nu l} \\
&\quad \times \overline{(\hat{H}^{(\gamma)}(aA^{-1})\hat{C})_{\nu' l}}\ \overline{(\Phi_l^{(\gamma)}, \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})} \\
&= -\sum_{\nu'=1}^{r_\gamma} \sum_{\nu=1}^{r_\gamma} \frac{1}{|H|} \sum_{a\in AH} \sum_{n} H^{(\gamma)}(aA^{-1})_{\nu n} C_{nl} \\
&\quad \times \sum_{m} \overline{H^{(\gamma)}(aA^{-1})_{\nu' m}}\ \overline{C_{ml}} \cdot \overline{(\Phi_l^{(\gamma)}, \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})} \\
&= \frac{-1}{|\hat{H}^{(\gamma)}|} \sum_{\nu=1}^{r_\gamma} \sum_{\nu'=1}^{r_\gamma} \sum_{n} \sum_{m} \delta_{nm}\delta_{\nu\nu'} C_{nl}\overline{C_{ml}} \\
&\quad \times \overline{(\Phi_\nu^{(\gamma)}, \Psi_{\nu'}^{(\gamma)})} \\
&= \frac{-1}{|\hat{H}^{(\gamma)}|} \sum_{\nu=1}^{r_\gamma} (\hat{C}^+\hat{C})_{ll} \overline{(\Phi_l^{(\gamma)}, \Psi_\nu^{(\gamma)})} \\
&= -\frac{1}{|\hat{H}^{(\gamma)}|} \sum_{\nu=1}^{r_\gamma} (\Psi_\nu^{(\gamma)}, \Phi_l^{(\gamma)})。
\end{aligned} \tag{6-9}
$$

设存在一个厄密的相对于群 M 来说是对称的线性算子 $\hat{U}$:

$$
\begin{cases} \hat{U}^+ = \hat{U}, \\ g\hat{U} = \hat{U}g, \ \forall g \in M。 \end{cases} \tag{6-10}
$$

那末 $\hat{U}\Phi_l^{(\gamma)}$ 具有 $\Phi_l^{(\gamma)}$ 在群 M 下有完全相同的变换性质，所以不妨令

$$
\Psi_l^{(\gamma)} = \hat{U}\Phi_l^{(\gamma)},\ l = 1,\ 2,\ \cdots,\ 2f_\gamma, \tag{6-11}
$$

那末

$$
\begin{aligned}
(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_l^{(\gamma)}) &= (\Phi_l^{(\gamma)},\ \hat{U}\Phi_l^{(\gamma)}) = (\hat{U}^+\Phi_l^{(\gamma)},\ \Phi_l^{(\gamma)}) \\
&= (\hat{U}\Phi_l^{(\gamma)},\ \Phi_l^{(\gamma)}) = (\Psi_l^{(\gamma)},\ \Phi_l^{(\gamma)})。
\end{aligned} \tag{6-12}
$$

利用等式(6-12)，我们看到(6-8)式和(6-9)式相加正好导致

$$
(\Phi_l^{(\gamma)},\ \Psi_l^{(\gamma)}) = 0。 \tag{6-13}
$$

这样我们在(b)情况也证明了不同的下标 l 之间亦正交的特性。总括起来，对于共表示我们也有如下的正交性关系：

$$(\Phi_l^{(\gamma)}, \Psi_{l'}^{(\gamma')}) = \delta_{\gamma\gamma'}\delta_{ll'}A^{(\gamma)},\ l=1, 2, \cdots, 2|\hat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}| \qquad (6\text{-}14)$$

十分重要的是内积的数值 $A^{(\gamma)}$ 仍旧只与不可约共表示的上标 (γ) 有关，与下标 l 无关，相同的(γ)，不同的 l，内积是相同的。

如何寻找按不可约表示变换的基问题，在幺正元素群情况是用投影算子 $\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}$ 的技术。在现在具有反幺正元素群的情况，也可以用投影算子的技术。定义：

$$\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)} = \sum_{g\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}))_{l'}}\,\boldsymbol{g}, \qquad (6\text{-}15)$$

则 $\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}$ 作用在任意向量 Φ 上，$\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}\Phi$ 是按 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变，l' 固定，$l=1, 2, \cdots, 2|\hat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}|$。归一化的 $\{\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}\Phi\}$ 是互为 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\gamma)}$ 的配偶基。因为

当 $\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{H}$ 时，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{g}\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}\Phi &= \sum_{g'\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}'))_{l'}}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'\Phi \\
&= \sum_{g'\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}^{-1}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'))_{l'}}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'\Phi \\
&= \sum_{g'\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}^{-1})\cdot D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'))_{l'}}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'\Phi \\
&= \sum_{n}\sum_{g''\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}^{-1}))_{ln}}\cdot\overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}''))_{nl'}}\boldsymbol{g}''\Phi \\
&= \sum_{n}\overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g})^{-1})_{ln}}\hat{\hat{O}}_{nl'}^{(\gamma)}\Phi \\
&= \sum_{n}\overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g})^{\dagger})_{ln}}\hat{\hat{O}}_{nl'}^{(\gamma)}\Phi \\
&= \sum_{n}(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}))_{nl}\hat{\hat{O}}_{nl'}^{(\gamma)}\Phi。
\end{aligned} \qquad (6\text{-}16)$$

当 $\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{AH}$ 时，$\boldsymbol{g}$ 为反幺正元素，$\boldsymbol{g}^{-1}$ 亦是反幺正的，所以有

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{g}\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}\Phi &= \sum_{g'\in M} (D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}'))_{l'}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'\Phi \\
&= \sum_{g'\in M} (D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}^{-1}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'))_{l'}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}'\Phi \\
&= \sum_{g''\in M} (D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}^{-1})\cdot\overline{D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}'')})_{l'}\boldsymbol{g}''\Phi \\
&= \sum_{g''\in M} \overline{(D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g})^{-1}\cdot D\hat{H}^{(\gamma)}(\boldsymbol{g}''))_{l'}}\boldsymbol{g}''\Phi
\end{aligned}$$

$$=\sum_n (D\hat{H}^{(\gamma)}(g))_{nl}\hat{\hat{O}}_{ni}^{(\gamma)}\Phi。 \tag{6-17}$$

组合(6-16)和(6-17)，立即得 $\hat{\hat{O}}_{ii}^{(\gamma)}\Phi$ 在 M 作用下按 $D\hat{H}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变：

$$g\hat{\hat{O}}_{ii}^{(\gamma)}\Phi=\sum_{n=1}^{2|\hat{H}^{(\gamma)}|}(D\hat{H}^{(\gamma)}(g))_{nl}\hat{\hat{O}}_{ni}^{(\gamma)}\Phi,\ \forall g\in M。 \tag{6-18}$$

由此可以看到，虽然共表示并不是一个真正的同态，但在许多情况下一般表示论中的有些性质和形式仍旧保留。

§10.7 磁点群的共表示

Shubnikov 点群共分三类，第(1)类 Shubnikov 点群就是寻常的点群，不包含任何时间反演的反幺正操作 θ。所以不需在这里讨论，它的表示已在第五章中讲过。第(2)类为灰色点群，这类点群 M 中包含有独立的时间反演操作 θ。

$$M=H\oplus\theta H。 \tag{7-1}$$

这类点群描写的体系是没有磁性的逆磁或顺磁体系。这里的时间反演操作应理解为第四章中所引进的时间反演操作 $\hat{\hat{T}}$。对于没有自旋的粒子体系，由(4.7-10)知 $\hat{\hat{T}}^2=\hat{I}$。所以 $\theta^2=e$。对于具有偶数费米子体系，由(4.7-21)知，$\hat{\hat{T}}^2$ 亦为 $\hat{I}$，所以 $\theta^2=e$。但对于奇数费米子体系，由(4.7-19)式知 $\hat{\hat{T}}^2=-\hat{I}$，$\theta^2=-e$，H 要推广到第十三章要讲到的双值点群情况。

现在设 $\hat{H}^{(k)}$ 是幺正群 H 的一个不可约表示，由于现在 θ 与一切空间操作对易，所以有

$$\hat{H}^{(k')}(u)=\overline{\hat{H}^{(k)}(A^{-1}uA)}=\overline{\hat{H}^{(k)}(\theta^{-1}u\theta)}=\overline{\hat{H}^{(k)}(u)}, \tag{7-2}$$

现在分三种情况(a)，(b)，(c)来讨论 M 的表示 $D\hat{H}^{(k)}$。

(a) $\hat{H}^{(k)}$ 和 $\hat{H}^{(k')}$ 等价，即 $\hat{H}^{(k)}(u)=\hat{C}\overline{\hat{H}^{(k)}(u)}\hat{C}^{-1}$，且

$$\hat{C}\overline{\hat{C}}=\hat{H}^{(k)}(\theta^2)=\begin{cases}\hat{I}, \text{没有自旋或偶数费米子体系，用单值表示。}\\ -\hat{I}, \text{奇数费米子体系，用第十三章要讲到的双值表示。}\end{cases}$$

由(4-37)式,对情况(a)有

$$\sum_{a\in\theta H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(a^2)=|H|, \tag{7-3}$$

$$\Rightarrow\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(\theta u\theta u)=\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(\theta^2u^2)$$

$$=\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}[\hat{H}^{(k)}(\theta^2)\hat{H}^{(k)}(u^2)]$$

$$=\begin{cases}+\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)\\ -\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)\end{cases}=|H|,$$

因此在情况(a),

$$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=\begin{cases}|H|,\text{没有自旋体系或偶数费米子体系。}\\ -|H|,\text{奇数费米子体系。}\end{cases} \tag{7 4}$$

这时 $D\hat{H}^{(k)}$ 由(4-30)式表示,它的维数与 $\hat{H}^{(k)}$ 相同。所以没有时间反演附加简并产生。但按§4.7中实表示的判据

$$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=\begin{cases}|H|,\ \hat{H}^{(k)}=\overline{\hat{H}^{(k)}}\text{为实表示,}\\ -|H|,\ \hat{H}^{(k)}\text{等价于}\overline{\hat{H}^{(k)}}\text{,但不是实表示,}\\ 0,\ \hat{H}^{(k)}\text{与}\overline{\hat{H}^{(k)}}\text{不等价。}\end{cases} \tag{7-5}$$

因此我们得到:当 $\hat{H}^{(k)}$ 为实表示时,对没有自旋体系或偶数费米子体系,属于情况(a),时间反演没有引进附加简并;当 $\hat{H}^{(k)}$ 等价于 $\overline{\hat{H}^{(k)}}$,但不是实表示时,则奇数费米子的体系,属情况(a),时间反演没有引进附加简并。结论与第四章表4.1相同。

(b) $\hat{H}^{(k)}=\hat{C}\overline{\hat{H}^{(k)}(g)}\hat{C}^{-1}$, 且 $\hat{C}\bar{\hat{C}}=-\hat{H}^{(k)}(\theta^2)=\mp\hat{I}$。这时 $D\hat{H}^{(k)}$ 由(4-31)式给出,$D\hat{H}^{(k)}$ 的维数比 $\hat{H}^{(k)}$ 大一倍,这种情况表明时间反演对称增加了简并度。由(4-37)式,在情况(b),由

$$\sum_{a\in aH}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(a^2)=-|H|$$

$$\Rightarrow\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=\begin{cases}-|H|,\text{没有自旋或偶数费米子体系,}\\ |H|,\text{奇数费米子体系。}\end{cases} \tag{7-6}$$

因此比较(7-5)式，可知道，对没有自旋或偶数费米子体系，那些 $\hat{H}^{(k)}$ 等价于 $\hat{H}^{(k)}$，但非实的表示，就属于情况(b)；而对奇数费米子体系，则实表示属于情况(b)。它们都有时间反演附加简并。

(c) $\hat{H}^{(k)}$ 与 $\overline{\hat{H}^{(k)}}$ 不等价。这时 $D\hat{H}^{(k)}$ 由(4-32)给出，它的维数仍比 $\hat{H}^{(k)}$ 扩大一倍，这种情况表明时间反演对称增加了简并度。由(4-37)，在情况(c)有

$$\sum_{a\in AH} \mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(a^2)=0$$
$$\Rightarrow \sum_{u\in H} \mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=0。$$

比较(7-5)式，知道对任何两种体系，$\hat{H}^{(k)}$ 与 $\overline{\hat{H}^{(k)}}$ 不等价的不可约表示，属于此情况(c)，这时有时间反演附加简并产生。

所有上述结论都与第四章§7表4-1一致。总括起来，M 群的共表示如表10-2。

表10-2　灰色点群的表示

$\hat{H}^{(k)}$	无自旋和偶数自旋体系	奇数自旋体系	判　　据
$\hat{H}^{(k)}=\overline{\hat{H}^{(k)}}$	(a)(−)	(b)(+)	$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=\lvert H\rvert$
$\hat{H}^{(k)}\sim\overline{\hat{H}^{(k)}}$ 但非实表示	(b)(+)	(a)(−)	$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=-\lvert H\rvert$
$\hat{H}^{(k)}$ 不等价于 $\overline{\hat{H}^{(k)}}$	(c)(+)	(c)(+)	$\sum_{u\in H}\mathrm{Tr}\,\hat{H}^{(k)}(u^2)=0$

注：表中(a)、(b)、(c)代表共表示的三种情况，见(4-30)、(4-31)和(4-32)式，(+)表示有时间反演附加简并，(−)表示没有时间反演附加简并。

仔细检查32个晶体点群的特征标表(附录1)，可以发现所有 $l\geqslant 2$ 维的不可约表示都是实表示，所以 $\hat{H}^{(k)}=\overline{\hat{H}^{(k)}}$，因此 $\hat{C}$ 可取为 $\hat{I}$。对于无自旋或偶数自旋体系，均属(a)情况，表示矩阵为

$$\begin{cases} D\hat{H}^{(k)}(u)=\hat{H}^{(k)}(u),\ \forall u\in H, \\ D\hat{H}^{(k)}(a)=\pm\hat{H}^{(k)}(u),\ a=\theta u,\ \forall a\in\theta H, \\ \hat{C}\bar{\hat{C}}=\hat{I}=\hat{H}^{(k)}(\theta^2)=\hat{H}^{(k)}(e)。 \end{cases} \tag{7-7}$$

而对于奇数自旋体系，均属情况(b)，这时

$$\begin{cases} D\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})=\begin{pmatrix}\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u}) & 0\\ 0 & \hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})\end{pmatrix}, \ \forall \boldsymbol{u}\in \boldsymbol{H}, \\ D\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{a})=\begin{pmatrix}0 & -\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})\\ \hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u}) & 0\end{pmatrix}, \ \boldsymbol{a}=\theta\boldsymbol{u}, \ \forall \boldsymbol{a}\in \boldsymbol{AH}, \\ \hat{O}\bar{\hat{O}}=\hat{I}=-\hat{H}^{(k)}(\theta^2)=-\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{e})。\end{cases} \tag{7-8}$$

而对于一维表示，不是实就是复，对 $\hat{H}^{(k)}=\overline{\hat{H}^{(k)}}$ 的实表示，与上面(7-7)，(7-8)式情况相同，而对于复表示，则 $\hat{H}^{(k)}$ 一定不等价于 $\overline{\hat{H}^{(k)}}$，因此都属于情况(c)。这时

$$\begin{cases} D\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})=\begin{pmatrix}\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u}) & 0\\ 0 & \overline{\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})}\end{pmatrix}, \ \forall \boldsymbol{u}\in \boldsymbol{H}, \\ D\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{a})=\begin{pmatrix}0 & \hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})\\ \overline{\hat{H}^{(k)}(\boldsymbol{u})} & 0\end{pmatrix}, \ \boldsymbol{a}=\theta\boldsymbol{u}, \ \forall \boldsymbol{a}\in \theta\boldsymbol{H}。\end{cases} \tag{7-9}$$

在 Shubnikov 点群中，剩下的还有第(3)类黑白点群，这类群的结构是

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{H}\oplus\theta(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{H})。 \tag{7-10}$$

$\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的指数为 2 的不变子群，也是 $\boldsymbol{M}$ 的指数为 2 的不变子群。选取适当的旁集代表元素 $\theta\boldsymbol{g}_i$，则(7-10)式可写成

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{H}\oplus\theta\boldsymbol{g}_i\boldsymbol{H}, \tag{7-11}$$

$\theta\boldsymbol{g}_i$ 就是前面的反幺正元素 $\boldsymbol{A}$。由于 θ 与一切空间元素对易，所以有 $\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{g}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{g}_i^{-1}\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}_i$ 等关系。关于这类点群的共表示构成仍应用前面(4-30)～(4-32)式的一般公式，分三种情况。这里我们举一个例子来说明这一类点群的共表示如何由子群 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示构成。黑白群 $m'3$。这个群对应的空间群 $\boldsymbol{G}$ 是 $\boldsymbol{T}_h$ 群($m3$)，而子群 $\boldsymbol{H}$ 是 23(T)点群。选 $\boldsymbol{g}_i=i$(空间反演)。则

$$m'3=(23)\oplus\theta i(23), \tag{7-12}$$

23($\boldsymbol{T}$)点群的特征标如表 10-3。

表 10-3　$T(23)$点群特征标表

T	e	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$
A	1	1	1	1
${}^1E$ } E	1	ϵ	$\bar{\epsilon}$	1
${}^2E$ } E	1	$\bar{\epsilon}$	ϵ	1
T	3	0	0	−1

注　$\epsilon=\exp\left(i\frac{2\pi}{3}\right)$。

对于 A 和 T 表示，是实表示，由于 $\overline{\hat{H}^{(k)}((\theta i)^{-1}u(\theta i))}=\overline{\hat{H}^{(k)}(u)}=\hat{H}^{(k)}(u)$, $\forall u\in H$ $(k=A,T)$，因此$\hat{C}=\hat{I}$, $\hat{C}\bar{\hat{C}}=\hat{I}$。而 $\hat{H}^{(k)}((\theta i)^2)=\hat{H}^{(k)}(\theta^2)=\hat{H}^{(k)}(e)=\hat{I}=\hat{C}\bar{\hat{C}}$。这里我们取 $\theta^2=e$ 情况，因为我们讨论的是单值点群，这只能描写没有自旋或整数自旋的体系(或偶数费米子体系)，对于半整数自旋或奇数费米子体系要用到第十三章将要讲到的双值点群表示。由 $\hat{H}^{(k)}((\theta i)^2)=\hat{C}\bar{\hat{C}}$ 知 A、T 表示属情况(a)，因此由(4-30)很容易地得

$$\begin{cases} D\hat{H}^{(k)}(u)=\hat{H}^{(k)}(u), & \forall u\in H, \\ D\hat{H}^{(k)}(a)=\pm\hat{H}^{(k)}(u), & a=\theta i u, \ \forall a\in\theta i H, \end{cases} \quad (k=A,\ T)。$$

对于复共轭的两个一维表示 ${}^1E$ 和 ${}^2E$, $\overline{{}^1E}={}^2E$，所以 $\hat{H}^{(k)}$ 和 $\hat{H}^{(k')}(k={}^1E,\ {}^2E)$是不等价的。由§3中定理2知道，我们只需要讨论两个中的一个 $\hat{H}^{(k)}$，由它导出共表示 $D\hat{H}^{(k)}$ 即可。现在讨论 ${}^1E$ 表示。它属(c)类，由 (4-32) 式，可得 M 的不可约共表示矩阵是

$$\begin{array}{cccccc} & e & 4C_3 & 4C_3^2 & 3C_2 \\ \hat{M}(u): & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\epsilon&0\\0&\bar{\epsilon}\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}\bar{\epsilon}&0\\0&\epsilon\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} \\ & \theta i & 4\theta S_6^{-1} & 4\theta S_6^1 & 3\theta\sigma \\ \hat{M}(\theta i u): & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&\epsilon\\\bar{\epsilon}&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&\bar{\epsilon}\\\epsilon&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \end{array}$$

在书末附录9中给出所有磁类点群的共表示结构，表示还包

括了后面将要讲到的双值表示对应的共表示，所有双值表示符号上面都有一横划。如：E_1 代表单值表示，$\bar{E}_1$ 代表双值表示。

§10.8 磁空间群的共表示

Shubnikov 空间群分成四类，第 1 类 Shubnikov 空间群就是寻常空间群，它的表示已在第八章中讲过。其他三类 Shubnikov 空间群，都含有反幺正元素，所以它们的表示应该用共表示理论。这三类 Shubnikov 空间群，可以写成普遍的形式：

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{H}\oplus\boldsymbol{A}\boldsymbol{H}, \tag{8-1}$$

$\boldsymbol{A}$ 为旁集代表，可以任意选取。$\boldsymbol{A}$ 是反幺正的。$\boldsymbol{H}$ 是幺正子群，指数为 2。$\boldsymbol{A}^2\in\boldsymbol{H}$。对第 2 类 Shubnikov 空间群，$\boldsymbol{A}=\theta$(时间反演操作)；第 3 类 Shubnikov 空间群，$\boldsymbol{A}=\theta\boldsymbol{g}_0$，$\boldsymbol{g}_0$ 为 $\boldsymbol{H}$ 中某元素，但不为 $\boldsymbol{e}$；第 4 类 Shubnikov 空间群，$\boldsymbol{A}=\theta\{e|\boldsymbol{t}_0\}$，$\boldsymbol{t}_0$ 为某平移向量，它由表 9-4 给出。$\boldsymbol{H}$ 是 230 个空间群的一种。它的不可约表示由 $\{\boldsymbol{k}^*\}(m)$ 两个指标描写：$\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$。关于 $\boldsymbol{M}$ 共表示的构成，对于空间群，可以选择两种途径。一种途径是由空间群 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示 $\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$ 导出共表示 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$，取遍一切 $\boldsymbol{H}$ 的不可约表示 $\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$，就得一切 $\boldsymbol{M}$ 的共表示。另一种途径是先由 $\boldsymbol{H}$ 的波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的小群 $\boldsymbol{H}_k$ 建立相应的 $\boldsymbol{M}$ 的小群 $\boldsymbol{M}_k$，再由 $\boldsymbol{H}_k$ 的允许的小表示 $\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(m)}$ 导出 $\boldsymbol{M}_k$ 的不可约共表示，再由 $\boldsymbol{M}_k$ 的共表示 $\hat{\boldsymbol{M}}_k^{(m)}=D\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(m)}$ 诱导出 $\boldsymbol{M}$ 的不可约共表示：$\hat{\boldsymbol{M}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}=\hat{\boldsymbol{M}}_k^{(m)}\uparrow\boldsymbol{M}=D\hat{\boldsymbol{H}}_k^{(m)}\uparrow\boldsymbol{M}$。至于 $\boldsymbol{M}_k$ 的定义下面将会给出。现在我们先讨论第一种情况：求 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$。

要由 $\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$ 构造 $D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}$，主要的是要知道它究竟属于(a)、(b)、(c)三种情况中哪一种。为此需要计算空间群的

$$N=_D\sum_{\boldsymbol{a}\in\boldsymbol{A}\boldsymbol{H}}\mathrm{Tr}\,D\hat{\boldsymbol{H}}^{(\boldsymbol{k}^*)(m)}(\boldsymbol{a}^2)=\begin{cases}|\boldsymbol{H}|,\text{情况(a)},\\ -|\boldsymbol{H}|,\text{情况(b)},\\ 0,\text{情况(c)}。\end{cases} \tag{8-2}$$

由于空间群的元素包含有平移群元素 $\boldsymbol{T}$，所以必须设法化简(8-2)式，使求和只限于点操作的有限几个元素。因为

$$H=\sum_t^{\oplus}\{a_t|\tau_t\}T=\sum_t^{\oplus}T\{a_t|\tau_t\},\ T\prec H。\qquad(8\text{-}3)$$

$\{a_t|\tau_t\}$ 为旁集代表。对于布里渊区中的一个 k，可以找到它的小群 H_k，使

$$H_k=\{\{a|t\}:\ ak=k+K_a,\ \{a|t\}\in H\}。\qquad(8\text{-}4)$$

H_k 包含了不变子群 T。且 $H_k\subset H$。H 按 H_k 旁集分解成

$$H=\sum_\sigma^{\oplus}\{a_\sigma|\tau_\sigma\}H_k=_D\sum_\sigma^{\oplus}g_\sigma H_k\qquad(8\text{-}5)$$

由所有旁集代表 $g_\sigma=\{a_\sigma|\tau_\sigma\}$ 中 a_σ 可以构成波矢量 $\{k^*\}=\{a_\sigma k\}$。现在我们计算(8-2)式，有

$$\begin{aligned}N&=_D\frac{1}{|H|}\sum_{a\in AH}\mathrm{Tr}D\hat{H}^{(k^*)(m)}(a^2)\\&=\frac{1}{|H|}\sum_{g\in H}\mathrm{Tr}\,D\hat{H}^{(k^*)(m)}(AgAg)\\&=\frac{1}{|H|}\sum_{g\in H}{}'\sum_\sigma\mathrm{Tr}\hat{H}_k^{(m)}(g_\sigma^{-1}AgAgg_\sigma),\ g_\sigma^{-1}AgAgg_\sigma\in H_k。\end{aligned}\qquad(8\text{-}6)$$

求和号中一撇限于 $g_\sigma^{-1}AgAgg_\sigma\in H_k$ 的 $g\in H$。即 $AgAg\in g_\sigma H_k g_\sigma^{-1}$。定义元素 Ah，使 $AhAh\in H_k$，则 $g_\sigma AhAhg_\sigma^{-1}\in g_\sigma H_k g_\sigma^{-1}$，因此每一个 Ag，存在 $g_\sigma Ahg_\sigma^{-1}=Ag$，使 $AgAg=g_\sigma AhAhg_\sigma^{-1}\in g_\sigma H_k g_\sigma^{-1}$。因此对每一 σ，都有一个这样的对应，当 g 取遍 H 及满足 $g_\sigma^{-1}AgAgg_\sigma\in H_k$，有满足 $AhAh\in H_k$ 条件下的所有 H 中的元素 h。因此(8 6)式可改写成

$$\begin{aligned}N&=\frac{1}{|H|}\cdot\sum_\sigma\sum_{h\in H}{}'\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(AhAh)\\&=\frac{1}{|H_k|}\sum_{h\in H}{}'\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(AhAh),\end{aligned}\qquad(8\text{-}7)$$

(8-7) 式中求和号上一撇是指 h 必须满足 $AhAh\in H_k$ 的那些元素。(8-7)式化成了对小群的特征标求和的公式。现在由旁集分解式(8-1)和(8-3)式，记 $g_i'\in Ag_iT$，则

$$M=\sum_t^{\oplus}g_tT\oplus\sum_t^{\oplus}g_t'T=\sum_t^{\oplus}Tg_t\oplus\sum_t^{\oplus}Tg_t',\ g_t=\{a_t|\tau_t\}。\qquad(8\text{-}8)$$

由于 $Ah\in AH$，所以 $Ah\in Tg_i'\Rightarrow Ah=t_ng_i'$，$t_n\in T$，这里 t_n 是

平移群元素，可写成 $t_n=\{e|R_n\}$。$g_i'=\{\alpha_i'|\tau_i'\}$，式中 τ_i' 为非整数平移。结果有

$$\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(AhAh)=\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(t_ng_i't_ng_i')。\tag{8-9}$$

但是

$$\begin{aligned}(t_ng_i')^2&=\{(\alpha_i')^2|\alpha_i'\tau_i'+\tau_i'+\alpha_i'R_n+R_n\}\\&=\{e|\alpha_i'R_n+R_n\}[\{\alpha_i'|\tau_i'\}]^2\\&=\{e|\alpha_i'R_n+R_n\}g_i'^2。\end{aligned}\tag{8-10}$$

把(8-10)，(8-9)代入(8-7)式，并注意 H_k 的小旁群 $P(k)$ 的定义(见(8.3-9)式)

$$\begin{aligned}N&=\frac{1}{|H_k|}\sum_{\alpha_i'\in AH}{}'\mathrm{Tr}[\hat{H}_k^{(m)}(\{e|\alpha_i'R_n+R_n\})\hat{H}_k^{(l)}(g_i'^2)]\\&=\frac{1}{|H_k|}\sum_{\alpha_i'\in P(k)}\sum_{R_n}\exp[-ik\cdot(\alpha_i'R_n+R_n)]\mathrm{Tr}\hat{H}_k^{(m)}(g_i'^2)\\&=\frac{1}{|H_k|}\sum_{\alpha_i'\in P(k)}\sum_{R_n}\exp[-i(\alpha_i'^{-1}k+k)\cdot R_n]\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(g_i')^2,\end{aligned}\tag{8-11}$$

上式先求和 R_n，只有 $\alpha_i'^{-1}k=-k+K_q$ 时才不为零，且为 $|T|$，结果

$$\begin{aligned}N&=\frac{|T|}{|H_k|}\sum_{\alpha_i'}{}'\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(\{\alpha_i'|\tau_i'\}^2)\\&=\frac{1}{|P(k)|}\sum_{\alpha_i'}{}'\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(\{\alpha_i'|\tau_i'\}^2)，(注意\ \alpha_i'k=-k+K_q)。\end{aligned}\tag{8-12}$$

这里求和号一撇，表示 α_i' 求和时限于 $\alpha_i'^{-1}k=-k+K_q\Rightarrow\alpha_i'k=-k+K_{q'}$，也就是说限于那些把 k 变成等价的 $-k$ 的点操作 α_i'。现在(8-12)式中求和只限于某些旁集的代表元素 α_i' 进行，只有有限几项。当 $\{k^*\}$ 中没有$(-k)$向量，且 $-k$ 与 k 不等价，那末旁集代表元素中没有一个元素能把 k 变成等价的 $(-k)$，这时(8-12)式中 $N=0$。结果就得情况(c)。由(8-12)式，我们得到由 $\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 导得 $D\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 的三种情况判据是

$$\begin{cases}\sum_{\alpha_i'}{}'\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(\{\alpha_i'|\tau_i'\}^2)=\begin{cases}|P(k)|,&\text{情况(a)},\\-|P(k)|,&\text{情况(b)},\\0,&\text{情况(c)}。\end{cases}\\\alpha_i'k=-k+K_q\end{cases}\tag{8-13}$$

这样我们可以由 $\widehat{H}^{(k^*)(m)}$ 的小群表示 $\widehat{H}_k^{(m)}$ 的特征标来计算判别式，使得计算大大简化。知道了 $\widehat{H}^{(k^*)(m)}$ 属于那种情况后，就可以很容易地导得 M 的不可约共表示矩阵。

下面我们介绍另一种方法，即由 H 的小群的小表示建立 M 的磁小群的小共表示，再由此小共表示诱导 M 的不可约共表示的方法。设

$$Q(k)=\{\alpha_i,\ \alpha'_j:\ \alpha_i k=k+K_q,\ \alpha'_j k=-k+K_{q'},\ \forall\{\alpha_i|\tau_i+R_n\}\in H,\ \forall\{\alpha'_j|\tau'_j+R_n\}\in AH\},\tag{8-14}$$

$$M_k=\{\{\alpha_i|\tau_i+R_n\},\ \{\alpha'_j|\tau'_j+R_n\}:\alpha_i k=k+K_q,\ \alpha'_j k=-k+K_{q'},\ \forall\{\alpha_i|\tau_i+R_n\}\in H,\ \forall\{\alpha'_j|\tau'_{ij}+R_n\}\in AH\}。\tag{8-15}$$

这里假定 $\theta k=k$。集合 M_k 称为波矢 k 的磁小群，它包含一切平移元素，而所有点操作元素中那些幺正元素 α_i 使 k 变为等价的 k(包括不变)，而那些反幺正元素 α'_i 使 k 变为与 $-k$ 等价(包括 k 反向)。$Q(k)$只是 $M(k)$中那些 α_i 和 α'_i 的全体，是一个磁点群，称为磁小群 $M(k)$的磁小旁群。T 亦是 $M(k)$的不变子群，有

$$M_k=\sum_{\alpha_i\in P(k)}\{\alpha_i|\tau_i\}T\oplus\sum_{\alpha'_j\in Q(k)-P(k)}\{\alpha'_j|\tau'_j\}T\tag{8-16}$$

设 $A=\theta\{\alpha_0|\tau_0\}$，当 $\alpha_0=e$，$\tau_0=0$ 时为第(2) Shubnikov 空间群；$\alpha_0\neq e$ 时，为第(3)类 Shubnikov 空间群；$\alpha_0=e$，$\tau_0\neq 0$ 时为第(4)类 Shubnikov 空间群。记

$$\begin{cases}Ag_i=\theta\{\alpha_0|\tau_0\}\{\alpha_i|\tau_i\}-\theta\{\alpha_0\alpha_i|\alpha_0\tau_i+\tau_0\}\in\theta\{\alpha_0\alpha_i|\tau_{0i}\}T\\ \quad=_D g'_i T,\\ g'_i=\theta\{\alpha_0\alpha_i|\tau_{0i}\}=_D\{\alpha'_i|\tau'_i\},\ \alpha'_i=\theta\alpha_0\alpha_i,\ \tau'_i=\tau_{0i}。\end{cases}\tag{8-17}$$

则若 $\{k^*\}$ 中存在$(-k)$向量，记 $\alpha_l k=-k$，$\alpha_l\in K$(H的点操作全体)。那末因为 K 为群，所以有唯一一个 α_p 与 α_l 对应，使 $\alpha_l=\alpha_0\alpha_p$，因此 K 中若有 n 个元素 $\{\alpha_i\}$ 使 $\alpha_i k=k+K_q$，即 $\{\alpha_i\}=P(k)$，那末 $\{\alpha_0\alpha_p\alpha_i,\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ n\}$ 这 n 个元素也一定使 $k\to -k+K_{q'}$，记 $\theta\alpha_0\alpha_p\alpha_i=\theta\alpha_0\alpha_j=\alpha'_j$，那末 $Q(k)$的元素数目正好有 $2n$

个，其中 n 个幺正元素 $\{a_i\}$ 和 n 个反幺正元素 $\{a'_j\}$。若 $\{k^*\}$ 中没有等价的$(-k)$向量，且 $-k\neq k+K_q$，即 k 非 Γ 点，亦非布里渊区边界点，则 $Q(k)=P(k)$。因此 M_k 有如下形式：

$$\begin{cases} M_k=H_k, \{k^*\}\text{ 中没有}(-k)\text{向量，且}(-k)\neq k+K_q, \\ M_k=H_k\oplus\theta H_k, \ -k=k+K_q, \\ M_k=H_k\oplus AH_k, \{k^*\}\text{ 中有}(-k)\text{向量。} \end{cases} \tag{8-18}$$

上面是波矢 k 对应的磁小群可能具有的三种形式。现在完全相同，可以由共表示的一般理论，建立 M_k 的所有不可约的共表示 $D\hat{H}_k^{(m)}$，我们称 $D\hat{H}_k^{(m)}$ 为磁小共表示。(8-18)式中第(2)种形式，也可并入第(3)种形式，只要 $A=\theta$ 即可。所以含有反幺正操作的磁小群为

$$M_k=H_k\oplus AH_k。 \tag{8-19}$$

如何由 $\hat{H}_k^{(m)}$ 求 $D\hat{H}_k^{(m)}$ 的问题，归结为考察 N_k

$$N_k=D\frac{1}{|H_k|}\sum_{a\in AH_k}\mathrm{Tr}\,\hat{H}_k^{(m)}(a^2)。 \tag{8-20}$$

现在 AH_k 中的任意点操作，都使 $k\to -k+K_q$，如果把 $\hat{H}_k^{(m)}$ 限于允许的小表示，那末(8-20)式与(8-7)式完全相同，有 $N_k=N$。因此由允许小表示 $\hat{H}_k^{(m)}$ 求磁小共表示 $D\hat{H}_k^{(m)}$ 的判别式与由 $\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 表示求 $D\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 的判别式(8-13)完全相同。我们称由 H_k 的允许小表示 $\hat{H}_k^{(m)}$ 导得的 M_k 的小共表示 $D\hat{H}_k^{(m)}$ 为允许磁小共表示。对于允许磁小共表示，

情况(a)时，有

$$\begin{aligned} D\hat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\})&=\hat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\}) \\ &=\exp[-ik\cdot R_n]\times\hat{I}_m,\ \forall\{e|R_n\}\in T。 \end{aligned}$$

情况(b)时，有

$$\begin{aligned} D\hat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\})&=\begin{pmatrix} \hat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\}) & 0 \\ 0 & \hat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\}) \end{pmatrix} \\ &=\exp[-ik\cdot R_n]\times\hat{I}_{2m},\ \forall\{e|R_n\}\in T。 \end{aligned}$$

情况(c)时，有

$$D\widehat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\})=\begin{pmatrix}\widehat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\}) & 0\\ 0 & \overline{\widehat{H}_k^{(m)}(A^{-1}\{e|R_n\}A)}\end{pmatrix},$$
$$\forall\{e|R_n\}\in T, \tag{8-21}$$

记 $A=\{a'|\tau'\}$，$A^{-1}=\{a'^{-1}|-a'^{-1}\tau'\}$，$A^{-1}\{e|R_n\}A=\{e|a'^{-1}R_n\}$，而 $a'k=-k+K_a$，所以

$$\begin{aligned}\overline{\widehat{H}_k^{(m)}(A^{-1}\{e|R_n\}A)}&=\overline{\widehat{H}_k^{(m)}(\{e|a'^{-1}R_n\})}\times I_{2m}\\&=\overline{\exp[-ia'k\cdot R_n]}\times I_{2m}\\&=\exp[-ik\cdot R_n]\times I_{2m}。\end{aligned}$$

因此(8-21)式可化为

$$D\widehat{H}_k^{(m)}(\{e|R_n\})=\exp[-ik\cdot R_n]\times I_{2m},\ \forall\{e|R_n\}\in T,$$

结果对于允许磁小共表示，有

$$D\widehat{H}_k^{(m)}\downarrow T(\{e|R_n\})=\exp[-ik\cdot R_n]\times\hat{I}。 \tag{8-22}$$

这一性质与允许小表示 $\widehat{H}_k^{(m)}$ 相同，也可作为磁不可约小共表示中那些允许的小共表示的定义。

现在完全可以类同于寻常空间群中由允许小表示诱导空间群的不可约表示，我们可以由允许磁小共表示诱导出 M 的不可约共表示来：$D\widehat{H}_k^{(m)}\uparrow M$。要完成这样一个诱导，需要把 M 按于群 M_k 旁集分解。设 H 按 H_k 作如下分解：

$$H=\sum_{\beta}^{\oplus}g_\beta H_k,\ g_\beta=\{a_\beta|\tau_\beta\}。 \tag{8-23}$$

则若

$$M_k=H_k \tag{8-24}$$

$$\Rightarrow M=H\oplus AH=\left(\sum_{\beta=1}^{|\beta'|\oplus}g_\beta\oplus\sum_{\beta=1}^{|\beta|\oplus}Ag_\beta\right)M_k, \tag{8-25}$$

若

$$M_k=H_k\oplus AH_k \tag{8-26}$$

$$\Rightarrow M=\sum_{\beta=1}^{|\beta|\oplus}g_\beta M_k。 \tag{8-27}$$

在(8-27)式中，$\{g_\beta\}$ 都是幺正元素，但 M_k 的表示是共表示；而在(8-25)式中旁集的代表包含一半反幺正元素，但 M_k 的表示是寻常的表示。在(8-25)式中我们碰到由一个寻常表示如何诱导出

M的一个共表示来，而在(8-27)式中碰到如何由一个共表示诱导一个共表示来。

在(8-24)，(8-25)式情况，设 M_k 有一寻常表示 $\hat{M}_k$，其基为 $(\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n)$，则

$$h\hat{\psi}=h(\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n)=\hat{\psi}\hat{M}_k(h)。\tag{8-28}$$

定义由(8-25)式中每一个旁集代表 $\{g_\beta, Ag_\beta\}$，作用在 ψ_i 上：

$$\begin{cases} g_\beta\psi_i={}_D\psi_i^\beta \Rightarrow g_\beta\hat{\psi}={}_D\psi_\beta, \ \beta=1, 2, \cdots, |\beta|。\\ Ag_\beta\psi_i={}_D\psi_i^{|\beta|+\beta} \Rightarrow Ag_\beta\hat{\psi}={}_D\hat{\psi}_{|\beta|+\beta}, \ \beta=1, 2, \cdots, |\beta|。\end{cases}\tag{8-29}$$

改记 $Ag_i=g_{|\beta|+i}(i=1, 2, \cdots, |\beta|)$，则

$$M=\sum_{\beta=1}^{2\cdot|\beta|}{}^{\oplus}g_\beta M_k,\tag{8-30}$$

对 $\forall g\in M$，有

$$gg_\alpha=g_\beta h, \ h\in M_k。\tag{8-31}$$

结果以 $\hat{\psi}_\beta(\beta=1, 2, \cdots, 2\beta)$作基，有

$$\begin{aligned} g\hat{\psi}_\alpha&=gg_\alpha\hat{\psi}=g_\beta h\hat{\psi}=g_\beta\hat{\psi}\hat{M}_k(h)\\ &=\begin{cases}\hat{\psi}_\beta\hat{M}_k(h), \text{当 } \beta\leqslant|\beta|, \ \forall h\in M_k。\\ \hat{\psi}_\beta\overline{\hat{M}_k(h)}, \text{当 } \beta\geqslant|\beta|+1, \ \forall h\in M_k。\end{cases}\end{aligned}\tag{8-32}$$

当 $g\in H$, $\alpha\leqslant|\beta|$，则 $gg_\alpha\in H\Rightarrow g_\beta h\in H\Rightarrow g_\beta$ 中 $\beta\leqslant|\beta|$；当 $\alpha\geqslant|\beta|+1$，则 $gg_\alpha\in AH\Rightarrow g_\beta h\in AH\Rightarrow\beta\geqslant|\beta|+1$，因此有

$$\begin{cases} g\hat{\psi}_\alpha=\begin{cases}\hat{\psi}_\beta\hat{M}_k(h), \text{当 } g\in H, \ \alpha\leqslant|\beta|, \text{这里 } \beta\leqslant|\beta|,\\ \hat{\psi}_\beta\overline{\hat{M}_k(h)}, \text{当 } g\in H, \ \alpha\geqslant|\beta|+1, \text{这里 } \beta\geqslant|\beta|+1,\end{cases}\\ h=g_\beta^{-1}gg_\alpha。\end{cases}\tag{8-33}$$

当 $g\in AH$, $\alpha\leqslant|\beta|$，则 $gg_\alpha\in AH\Rightarrow g_\beta h\in AH\Rightarrow\beta\geqslant|\beta|+1$；当 $\alpha\geqslant|\beta|+1$，则 $gg_\alpha\in H\Rightarrow g_\beta h\in H\Rightarrow\beta\leqslant|\beta|$。因此类同(8-33)式，我们可得

$$\begin{cases} g\hat{\psi}_\alpha=\begin{cases}\hat{\psi}_\beta\overline{\hat{M}_k(h)}, \text{当 } g\in AH, \ \alpha\leqslant|\beta|, \text{这里 } \beta\geqslant|\beta|+1,\\ \hat{\psi}_\beta\hat{M}_k(h), \text{当 } g\in AH, \ \alpha\geqslant|\beta|+1, \text{这里 } \beta\leqslant|\beta|,\end{cases}\\ h=g_\beta^{-1}gg_\alpha,\end{cases}\tag{8-34}$$

合并(8-33)和(8-34)式，当 $\forall g\in H$ 时，有

$$\begin{cases}(\hat{M}_k\uparrow M(g))_{[\beta,\alpha]}=\begin{cases}\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha),\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H\\0,\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\notin H,\end{cases}\quad(\alpha,\ \beta\leqslant|\beta|)\\(\hat{M}_k\uparrow M(g))_{[\beta,\alpha]}=\begin{cases}\overline{\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha)},\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H,\\0,\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\notin H,\end{cases}\\\qquad\qquad(\alpha,\ \beta\geqslant|\beta|+1)。\end{cases}\tag{8-35}$$

其他($\alpha\geqslant|\beta|+1$, $\beta\leqslant|\beta|$ 或 $\alpha\leqslant|\beta|$, $\beta\geqslant|\beta|+1$) 的非对角超矩阵元均为零。当 $\forall g\in AH$ 时，有

$$\begin{cases}(\hat{M}_k\uparrow M(g))_{[\beta,\alpha]}=\begin{cases}\overline{\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha)},\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H,\\0,\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\notin H,\end{cases}\\\qquad\qquad(\alpha\leqslant|\beta|,\ \beta\geqslant|\beta|+1)。\\(\hat{M}_k\uparrow M(g))_{[\beta,\alpha]}=\begin{cases}\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha),\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H,\\0,\text{当 } g_\beta^{-1}gg_\alpha\notin H,\end{cases}\\\qquad\qquad(\alpha\geqslant|\beta|+1,\ \beta\leqslant|\beta|)。\end{cases}\tag{8-36}$$

因此 $\hat{M}_k\uparrow M(g)$ 是一个超矩阵，可以由 M 的基础表示和 $\hat{M}_k$ 求得。M 的基础表示是由 $2|\beta|$ 个旁集 $\{g_\beta M_k\}$ 为基，它是 $2|\beta|\times 2|\beta|$ 矩阵，第$[\beta,\alpha]$矩阵元(β 行，α 列元素)只有满足 $g_\beta^{-1}gg_\alpha\in H$ 的情况时才为 1，其余均为零。在 M 的基础表示中不为零的矩阵元处填上矩阵 $\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha)$ 或 $\overline{\hat{M}_k(g_\beta^{-1}gg_\alpha)}$ 即可。当 $g\in H$ 时，$\hat{M}_k\uparrow M(g)$是一个方块对角超矩阵，有两大块，每块为 $|\beta|\times|\beta|$。由(8-35)式决定。当 $g\in AH$ 时，是一个非对角的超矩阵，由(8-36)式决定。利用 $\hat{M}_k$ 的同态性质，同样可以证明，当 g_1, $g_2\in H$, g_1', $g_2'\in AH$ 时，存在等式：

$$\begin{cases}\hat{M}_k\uparrow M(g_1g_2)=\hat{M}_k\uparrow M(g_1)\cdot\hat{M}_k\uparrow M(g_2),\\\hat{M}_k\uparrow M(g_1g_1')=\hat{M}_k\uparrow M(g_1)\cdot\hat{M}_k\uparrow M(g_1'),\\\hat{M}_k\uparrow M(g_1'g_1)=\hat{M}_k\uparrow M(g_1')\cdot\overline{\hat{M}_k\uparrow M(g_1)},\\\hat{M}_k\uparrow M(g_1'g_2')=\hat{M}_k\uparrow M(g_1')\cdot\overline{\hat{M}_k\uparrow M(g_2')}。\end{cases}\tag{8-37}$$

这正表明由 $\hat{M}_k$ 诱导的表示是 M 的一个共表示。

对于第二种情况，由(8-26)和(8-27)式及 $\hat{M}_k$ 这个共表示出发，象寻常空间群中的以旁集为基的基础表示一样，诱导表示 $\hat{M}_k\uparrow M$ 可以在基础表示 ($|\beta|\times|\beta|$) 中填 $\hat{M}_k$ 的方式得到。由于 $\hat{M}_k$ 是共表示，得到的 $\hat{M}_k\uparrow M$ 也是 M 的一个共表示。

至此我们从两种不同角度讨论了第 (2)～(4) 类 Shubnikov 空间群不可约共表示的建造法，一种是由 $\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 直接按共表示的基本理论导得 $D\hat{H}^{(k^*)(m)}$，另一种是由波矢 k 的小群，建立波矢 k 的磁小群 M_k，接着求 M_k 的小共表示(由 $\hat{H}_k^{(m)}$ 导得)$D\hat{H}_k^{(m)}$，然后得到 $D\hat{H}_k^{(m)}\uparrow M$。可以证明，这两种方式得到的共表示 $D\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 和 $D\hat{H}_k^{(m)}\uparrow M$ 是等价的。这样我们完成了寻找磁空间群不可约共表示的讨论。

习 题 十

10.1 证明书中定理 10.2-1、10.2-4。

10.2 对 $m'3m'$ 磁点群中子群 $O(432)$ 的元素进行分类，共有几类？

10.3 $6/m'm'm'$ 有几个不等价的不可约共表示？

10.4 建造磁点群 $6'm'm$ 的不可约共表示。

10.5 利用公式(4-37)，判断一下 D_{3d} 点群的 6 个不可约表示分别属那种情况。

10.6 求磁点群 $4'32'$ 的如下内直积的约化：

$$D\hat{\Gamma}^{(\Gamma)}\boxtimes D\hat{\Gamma}^{(\Gamma)};\ D\hat{\Gamma}^{(\Gamma_5)}\boxtimes D\hat{\Gamma}^{(\Gamma_5)};\ D\hat{\Gamma}^{(\Gamma_5)}\boxtimes D\hat{\Gamma}^{(\Gamma)}。$$

10.7 由磁空间群 $F'm'3m'$，求 X 点的共表示 $D\hat{H}^{(k^*)(m)}$，$\{k^*\}$ 是 X 星。子群 $H=F432$，X 点的投影表示如下(因为它是简单空间群，所以也是允许小表示)：

	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{13}	h_{14}	h_{15}	h_{16}
$\hat{e}^1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\hat{e}^2$	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1
$\hat{e}^3$	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
$\hat{e}^4$	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
$\hat{e}^5$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix}$

10.8 在上题中，先做 $D\hat{H}_k^{(m)}$，然后求 $D\hat{H}_k^{(m)}\uparrow G$。所得结果与上题比较。

第十一章

置换群

§11.1 置　换

在第二章 §2 中，我们已经给出 n 个符号的置换群的定义。本章将进一步对置换群作较详细的讨论。n 个符号的任一置换可记作

$$P_i=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & \cdots & n\\ p_1 & p_2 & p_3 & \cdots & p_n\end{pmatrix}。\tag{1-1}$$

由所有可能的置换操作全体组成的集合记为 S_n，按 §2.2 中置换元素乘法的定义，可以使 S_n 成一个群，它是 $n!$ 阶群。在置换元素中，我们定义循环置换(简称循环)如下：S_n 群中 m 个符号的一个循环置换$(a_1a_2\cdots a_m)$是

$$(a_1a_2\cdots a_m)=_D\begin{pmatrix}1 & 2 & \cdots & a_1 & a_2 & \cdots & a_{m-1} & a_m & a_{m+1} & \cdots & n\\ 1 & 2 & \cdots & a_2 & a_3 & \cdots & a_m & a_1 & a_{m+1} & \cdots & n\end{pmatrix},\tag{1-2}$$

也就是把 n 个符号中 $a_1\to a_2$，$a_2\to a_3$，$\cdots$，$a_{m-1}\to a_m$，$a_m\to a_1$，而其余符号均不变的置换。例如 S_7 中，循环(2 3 7)是

$$(2\ 3\ 7)=\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&7\\1&3&7&4&5&6&2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2&3&7&1&4&5&6\\3&7&2&1&4&5&6\end{pmatrix}。\tag{1-3}$$

m 个符号的循环置换简称为 m-循环，m 是它的循环长度。(2 3 7)是 3-循环，循环长度为 3。2-循环是只涉及两个符号的互相对换，所以常称 2-循环为对换。

在 S_n 群中，有许多循环，如$(a_1\ a_2\ \cdots\ a_{l_a})$、$(b_1\ b_2\ \cdots\ b_{l_b})$、$(c_1\ c_2\ \cdots\ c_{l_c})\cdots$等等，如果一组循环中各符号都是不相同的，那

末我们称它们为互相独立的循环。例如 S_{10} 中，循环(1 3 4)、(5 6)、(2 7)是三个互相独立的循环；又如(1 3 4)、(7 8 9)、(2 5 6 1 0)是互相独立的，但(5 6)和(2 5 6 1 0)等是互相不独立的，等等。对于互相独立的循环置换是可对易的，有

$$(a_1\ a_2\ \cdots\ a_{l_1})(b_1\ b_2\ \cdots\ b_{l_2})=(b_1\ b_2\ \cdots\ b_{l_2})(a_1\ a_2\ \cdots\ a_{l_1})。\tag{1-4}$$

对于不独立的循环之间是不可对易的。例如 S_n 中有两个循环置换(1 2 3)和(3 5)，它们有公共元素3，所以是不独立的，并且它们之间还是不对易的，因为

$$(1\ 2\ 3)(3\ 5)=\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\2&3&1&4&5&6&\cdots&n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\1&2&5&4&3&6&\cdots&n\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\2&3&5&4&1&6&\cdots&n\end{pmatrix}=(1\ 2\ 3\ 5),$$
$$(3\ 5)(1\ 2\ 3)=\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\1&2&5&4&3&6&\cdots&n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\2&3&1&4&5&6&\cdots&n\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&\cdots&n\\2&5&1&4&3&6&\cdots&n\end{pmatrix}\neq(1\ 2\ 3)(3\ 5)。$$

按照循环的定义，循环有轮换不变性：

$$(a_1\ a_2\ \cdots\ a_l)=(a_2\ a_3\ a_4\ \cdots\ a_l\ a_1)$$
$$=(a_3\ a_4\ \cdots\ a_l\ a_1\ a_2)=\cdots$$
$$=(a_l\ a_1\ a_2\ \cdots\ a_{l-1})。\tag{1-5}$$

任一置换都可写成一些独立循环的乘积，例如

$$\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&7&8\\2&4&5&1&6&3&8&7\end{pmatrix}=(1\ 2\ 4)(3\ 5\ 6)(7\ 8)。$$

上面的分解可这样来进行，先从第一排的1开始考察1→2，再紧接着查出2→4、4→1，立即写下(1 2 4)；接着在第一排中任找一不包含在(1 2 4)中的符号，如3，查出3→5、5→6、6→3，因此写下(3 5 6)；再进一步在第一排中任找一不包含在(1 2 4)和(3 5 6)中的符号，如7，查出7→8、8→7，写下(7 8)。结果得(1 2 4)(3 5 6)(7 8)。用这样的方法，再注意到循环的

轮换不变性(1-5)式，我们可以把任一置换唯一地写成一些独立循环的乘积。在一个置换写成一些独立循环的乘积时，当然也可能会出现1-循环，象

$$\begin{pmatrix}1&2&3&4&5&6&7&8\\2&3&1&5&4&6&7&8\end{pmatrix}=(1\ 2\ 3)(4\ 5)(6)(7)(8)。$$

我们常常把1-循环(它是保持该符号不置换的操作)都不标记出，如(1 2 3)(4 5)(6)(7)(8)可写成(1 2 3)(4 5)。有时为了强调(1 2 3)(4 5)是 S_8 中的一个置换操作而不是 S_5 中的一个置换操作时，才明显地把1-循环的个数标记出来。

任一循环都可写成一些对换的乘积。我们不难得

$$(a_1\ a_2\ \cdots\ a_l)=(a_1\ a_l)(a_1\ a_{l-1})(a_1\ a_{l-2})\cdots(a_1\ a_2)。\tag{1-6}$$

由(1-6)式可知，长度为 l 的循环，可分解成 $l-1$ 个对换的乘积。所以偶(奇)数字的循环可分解成奇(偶)数个对换的乘积。

因为每一置换都可写成一些独立循环的乘积，而每一循环又可写成对换的乘积，所以每一置换都可写成一些对换的乘积，当然这些对换就不一定是独立的了。又由于任两个数字的对换 (i, j) 可以写成

$$(i\ j)=(1\ i)(1\ j)(1\ i),\tag{1-7}$$

因此 S_n 中任一置换都可以由(1 2)、(1 3)、(1 4)、…、(1 n)这些基本对换中的一些相乘得到，所以我们称这 $(n-1)$ 个与符号"1"的对换{(1 i)}为 S_n 的产生子。

一个置换可唯一地写成一些独立循环之积，它可以包含 ν_1 个1-循环，ν_2 个2-循环，ν_3 个3-循环，…，ν_n 个 n-循环。我们用记号 $(1^{\nu_1}, 2^{\nu_2}, 3^{\nu_3}, \cdots, n^{\nu_n})$ 来表示此置换所具有的循环结构，因此任一置换都具有完全确定的循环结构，并

$$\nu_1+2\nu_2+3\nu_3+\cdots+n\nu_n=n。\tag{1-8}$$

虽然每一循环分解成一些对换乘积时，对换的数目可以是不唯一的，象

$$
\begin{aligned}
(2\ 5\ 3\ 4) &= (2\ 4)(2\ 3)(2\ 5)\\
&= (1\ 2)(1\ 4)(1\ 2)(2\ 3)(2\ 5)\\
&= (1\ 2)(1\ 4)(1\ 2)(1\ 2)(1\ 3)(1\ 2)(1\ 2)(1\ 5)(1\ 2)\\
&= (1\ 2)(1\ 4)(1\ 3)(1\ 5)(1\ 2) = \cdots 。
\end{aligned}
$$

即(2 5 3 4)循环可以分解成许多种对换的相乘，但每一种对换的奇偶数都是一样的，偶数字循环(简称偶循环)总是分解成奇数的对换乘积，奇数字循环(简称奇循环)总是分解成偶数的对换乘积。因此一个置换分解成对换乘积时，对换数的奇偶性是完全确定的，所以我们定义：

能够分解成偶(奇)数个对换乘积的置换称为偶(奇)置换。

根据置换奇偶性的定义，一个偶(奇)置换，一定含有偶(奇)数个偶(奇)循环。而且明显地有

偶置换乘偶置换＝偶置换。

简单地写成偶×偶＝偶，同样有偶×奇＝奇，奇×偶＝奇和奇×奇＝偶。在 S_n 群中，记所有偶置换的全体为 A_n，则 A_n 的数目正好是 $\frac{n!}{2}$ 个，并且由偶×偶＝偶得知 A_n 也成为一个群，称为交替群。A_n 是 S_n 的一个子群，指数为 2，所以 A_n 是 S_n 的一个不变子群。商群 $\frac{S_n}{A_n}$ 是一个二阶群，有二个一维表示(1, 1)和(1, −1)。任何商群的表示也一定是大群的表示，所以任何 S_n 群一定有二个不等价的一维表示，其中一个一维表示是所有置换都对应为 1。另一个一维表示是所有偶置换对应于 1，而所有奇置换对应于 −1。前者的一维表示即为恒等表示，常称为全对称表示。后者为反对称表示。这两个一维表示显然是 S_n 群的非忠实表示。在 $n\neq 2, 4$ 情况下，可以证明除 A_n 以外不存在任何其他的不变子群。任何不变子群，如果是真子群，那末关于它的商群表示一定是大群的一个非忠实表示，因此我们可以期望在 $n\neq 2, 4$ 情况下，S_n 群中除了二个一维的非忠实表示外，所有的其他不可约表示都是忠实表示。在 $n=2$ 情况下当然只有二个一维表示。在 $n=4$ 的情况，S_4 中

除了 A_4 这个 12 阶的交换群是不变子群外，还包含有一个四阶的不变子群 $G_4=\{e,(1\ 2)(3\ 4),(1\ 3)(2\ 4),(1\ 4)(2\ 3)\}$，而 $\frac{S_4}{G_4}\approx S_3$。

定理 1 任一个 n 阶群 G，都和 S_n 的一个子群同构。

证 设 $G=\{g_1\ g_2\ \cdots\ g_n\}$，因为由 G 的重排定理，有 $g_iG=G$。我们把每一个元素 g_i 与一置换操作 P_{g_i} 对应：

$$P_{g_i}=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_ig_1 & g_ig_2 & g_ig_3 & \cdots & g_ig_n \end{pmatrix},$$

现在有映照 $g_i\xrightarrow{P}P_{g_i}$，则由

$$P_{g_ig_j}=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_ig_jg_1 & g_ig_jg_2 & g_ig_jg_3 & \cdots & g_ig_jg_n \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} P_{g_i}P_{g_j}&=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_ig_1 & g_ig_2 & g_ig_3 & \cdots & g_ig_n \end{pmatrix} \\ &\quad\times\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_jg_1 & g_jg_2 & g_jg_3 & \cdots & g_jg_n \end{pmatrix} \\ &=\begin{pmatrix} (g_jg_1) & (g_jg_2) & (g_jg_3) & \cdots & (g_jg_n) \\ g_i(g_jg_1) & g_i(g_jg_2) & g_i(g_jg_3) & \cdots & g_i(g_jg_n) \end{pmatrix} \\ &\quad\times\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_jg_1 & g_jg_2 & g_jg_3 & \cdots & g_jg_n \end{pmatrix} \\ &=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_n \\ g_ig_jg_1 & g_ig_jg_2 & g_ig_jg_3 & \cdots & g_ig_jg_n \end{pmatrix}=P_{g_ig_j}。\end{aligned}$$

所以 P 是同态映照，由

$$P_g=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & \cdots & g_n \\ gg_1 & gg_2 & \cdots & gg_n \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} g_1 & g_2 & \cdots & g_n \\ g_1 & g_2 & \cdots & g_n \end{pmatrix}\Rightarrow g=e$$

所以同态的核为 $\{e\}$，因此 G 与 $\{P_g\}$ 同构，而 $\{P_g\}\subset S_n$，因此定理得证。

由此定理，可以看到置换群实际上包含了一切有限群的代数性质。所以置换群的研究是有限群理论中必不可少的。

§11.2 类、分法和杨氏图

上节知每一置换都有一个确定的循环结构$(1^{\nu_1}, 2^{\nu_2}, \cdots, n^{\nu_n})$，例如$S_8$中置换(1 2 5)(3 7)(4 8)(6)，它的循环结构是$(1\ 2^2\ 3)$。在循环结构的记号中，1-循环的部分1^{ν_1}不能省略。显然S_n中，可以有许多置换具有相同的循环结构，象S_8中两个不同的置换(1 2 5)(3 7)(4 8)(6)和(1 3 7)(2 8)(3 6)(5)具有相同的循环结构$(1\ 2^2\ 3)$。

定理1 具有相同的循环结构是元素属于同一类的充要条件。

证 设一置换操作P可分解成r个独立的循环的乘积，即$P=p_1p_2\cdots p_r$，这里p_i代表第i个独立循环。

必要性 设$Q\in S_n$，且Q与P属于同一类，因此一定$\exists x\in S_n$，使

$$Q=xPx^{-1}=xp_1x^{-1}xp_2x^{-1}xp_3x^{-1}\cdots xp_rx^{-1}。\qquad (2\text{–}1)$$

下面我们证p_i与xp_ix^{-1}的循环长度完全相同，设

$$\begin{cases} p_i=(a_1\ a_2\ \cdots\ a_l)=\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_l & a_{l+1} & \cdots & a_n \\ a_2 & a_3 & \cdots & a_1 & a_{l+1} & \cdots & a_n \end{pmatrix}, \\ x=\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_l & a_{l+1} & \cdots & a_n \\ b_1 & b_2 & \cdots & b_l & b_{l+1} & \cdots & b_n \end{pmatrix},\quad x^{-1}=\begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_l & b_{l+1} & \cdots & b_n \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_l & a_{l+1} & \cdots & a_n \end{pmatrix}, \end{cases} \qquad (2\text{–}2)$$

则

$$\begin{aligned} xp_ix^{-1}&=\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ b_1 & b_2 & \cdots & b_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_l & a_{l+1} & \cdots & a_n \\ a_2 & a_3 & \cdots & a_1 & a_{l+1} & \cdots & a_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_n \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \\ &=\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ b_1 & b_2 & \cdots & b_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_l & b_{l+1} & \cdots & b_n \\ a_2 & a_3 & \cdots & a_1 & a_{l+1} & \cdots & a_n \end{pmatrix} \\ &=\begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_l & b_{l+1} & \cdots & b_n \\ b_2 & b_3 & \cdots & b_1 & b_{l+1} & \cdots & b_n \end{pmatrix}=(b_1\ b_2\ \cdots\ b_l), \end{aligned}$$

结果Q与P具有相同的循环结构。

充分性 设 $\boldsymbol{P}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 具有相同的循环结构，则 $\boldsymbol{P}$ 中每一个循环 $\boldsymbol{p}_i=(a_1^i\ a_2^i\ \cdots\ a_{l_i}^i)$ 都对应 $\boldsymbol{Q}$ 中一个相同循环长度的循环 $(b_1\ b_2\ \cdots\ b_l)$，这种对应是 1-1 的，因此我们一定能找到一个 $\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{S}_n$，使

$$\boldsymbol{x}(a_1^i\ a_2^i\ \cdots\ a_{l_i}^i)\boldsymbol{x}^{-1}=(b_1^i\ b_2^i\ \cdots\ b_{l_i}^i),$$

这个 $\boldsymbol{x}$ 由上面必要性的证明中推知

$$\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix} a_1^i\ a_2^i\ \cdots\ a_{l_i}^i & a_{l_i+1}^i\ \cdots\ a_n^i \\ b_1^i\ b_2^i\ \cdots\ b_{l_i}^i\ (\text{任意的次序}) & \end{pmatrix}。$$

若 $\boldsymbol{P}=\boldsymbol{p}_1\boldsymbol{p}_2\cdots\boldsymbol{p}_r$，$\boldsymbol{p}_i=(a_1^i\ a_2^i\ \cdots\ a_{l_i}^i)$，$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{q}_1\boldsymbol{q}_2\cdots\boldsymbol{q}_r$，$\boldsymbol{q}_i=(b_1^i\ b_2^i\ \cdots\ b_{l_i}^i)$，则我们可找到

$$\boldsymbol{x}=\begin{pmatrix} a_1^1\ a_2^1\ \cdots\ a_{l_1}^1\ \cdots\ a_1^i\ a_2^i\ \cdots\ a_{l_i}^i\ \cdots\ a_1^r\ a_2^r\ \cdots\ a_{l_r}^r \\ b_1^1\ b_2^1\ \cdots\ b_{l_1}^1\ \cdots\ b_1^i\ b_2^i\ \cdots\ b_{l_i}^i\ \cdots\ b_1^r\ b_2^r\ \cdots\ b_{l_r}^r \end{pmatrix}\in\boldsymbol{S}_n,$$

可使 $\boldsymbol{x}\boldsymbol{P}\boldsymbol{x}^{-1}=\boldsymbol{Q}$。

系 每一个满足

$$\nu_1+2\nu_2+3\nu_3+\cdots+n\nu_n=n \tag{2-3}$$

的解 $(\nu_1\ \nu_2\ \cdots\ \nu_n)$ 决定了 $\boldsymbol{S}_n$ 的一种循环结构，从而决定了 $\boldsymbol{S}_n$ 的一个类。

今后我们规定类的记号用 $(l)=(1^{\nu_1},\ 2^{\nu_2},\ \cdots,\ n^{\nu_n})$，这里用的是圆括号。例如 $(1^3,\ 4)$ 是 $\boldsymbol{S}_7$ 群中具有 3 个 1-循环，1 个 4-循环的类。令

$$\begin{cases} \nu_1+\nu_2+\nu_3+\cdots+\nu_n=\lambda_1, \\ \quad\ \nu_2+\nu_3+\cdots+\nu_n=\lambda_2, \\ \quad\quad\ \nu_3+\cdots+\nu_n=\lambda_3, \\ \qquad\quad\ \vdots \\ \qquad\quad\ \nu_n=\lambda_n。 \end{cases} \tag{2-4}$$

由(2-3)式得

$$\begin{cases} \lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\cdots+\lambda_n=n, \\ \lambda_1\geqslant\lambda_2\geqslant\cdots\geqslant\lambda_n。 \end{cases} \tag{2-5}$$

由(2-4)式可解得

$$\begin{cases} \nu_1=\lambda_1-\lambda_2, \\ \nu_2=\lambda_2-\lambda_3, \\ \quad\vdots \\ \nu_{n-1}=\lambda_{n-1}-\lambda_n, \\ \nu_n=\lambda_n. \end{cases} \tag{2-6}$$

这样由(2-4)和(2-6)式，建立了$\{\nu_i\}$和$\{\lambda_i\}$之间的1-1对应。记$[\lambda]=[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n]$为满足条件(2-5)的一组解，那末由$\{\nu_i\}$与$\{\lambda_i\}$之间1-1对应性，可知满足条件(2-5)的所有可能的$[\lambda]$数目正好等于S_n群的类数。我们称满足条件(2-5)的每一种$[\lambda]$为n的一种分法，那末n的分法数正好等于S_n群的类数，也就是S_n群的不等价不可约表示的数目。因此我们以后规定用n的一种分法来标记S_n群的一种不可约表示。一经这样规定以后，就要忘记$[\lambda]$与(l)之间的1-1对应，$[\lambda]$再也不与S_n中的类有任何关系，类完全由圆括号中(l)来标志。

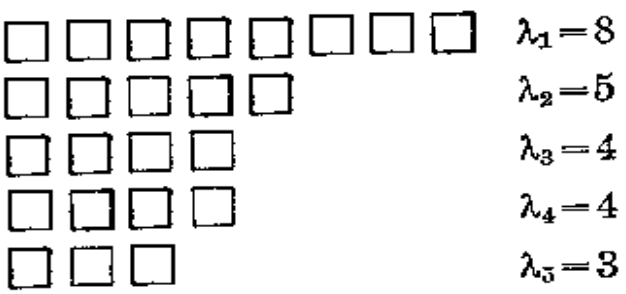
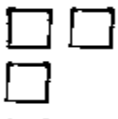


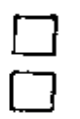
图 11.1 [8 5 4² 3]的杨氏图

对于n的每一种分法$[\lambda]=[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n]$，我们可以用一个图形来表示它。规定第一排的方格数是λ_1、第二排的方格数是λ_2、…、第i排方格数是λ_i、…。这个图的总的方格数是n个。由$\lambda_1\geqslant\lambda_2\geqslant\lambda_3\cdots\geqslant\lambda_n$知，图中上面排的方格数一定≥下面排的方格数，这样的图我们称为杨氏图。例如图11.1中画出S_{24}的不可约表示$[8, 5, 4^2, 3]$的杨氏图。由此可见，S_n群的每一个不可约表示可用一个杨氏图来标记。不等价的不可约表示，有不同的$[\lambda]$，因而也对应不同的杨氏图。下面我们写出S_4的所有不同分法$[\lambda]$和不同的杨氏图。它共有五个，所以S_4有五个不等价的不可约表示。

$[4]=$ □□□□ $\lambda_1=4$　　$[2^2]=$ □□ $\lambda_1=2$
□□ $\lambda_2=2$

$[3,1]=$  $\lambda_1=3$, $\lambda_2=1$

$[2,1^2]=$  $\lambda_1=2$, $\lambda_2=1$, $\lambda_3=1$

$[1^4]=$  $\lambda_1=1$, $\lambda_2=1$, $\lambda_3=1$, $\lambda_4=1$

由 S_4 的杨氏图可以发现，[4]与[1^4]，[3, 1]与[2, 1^2]这些杨氏图，分别沿第一个方块的左上角到右下角的对角线转 π 角后可以互相重合，这种图对应的不可约表示称为**共轭表示**。[4]与[1^4]互为共轭表示，[3, 1]与[2, 1^2]亦互为共轭。[2^2]沿对角线转 π 后自身重复，因此称为自共轭表示.

S_4 群，共有 5 类，它们分别是(4)，(1^4)，(1^2, 2)，(1, 3)，(2^2)。类(1^4)=$\{e\}$，其余各类的代表元素为"(1^2, 2)：(1 2)，共 6 个元素；(1, 3)：(1 2 3)，共 8 个元素；(2^2)：(1 2)(3 4)，共 3 个元素；(4)：(1 2 3 4)，共 6 个元素"。

定理 2 S_n 中类$(\nu)=(1^{\nu_1}, 2^{\nu_2}, 3^{\nu_3}, \cdots, n^{\nu_n})$所包含的元素数目为

$$n_{(\nu)}=\frac{n!}{1^{\nu_1}2^{\nu_2}3^{\nu_3}\cdots n^{\nu_n}\nu_1!\nu_2!\cdots\nu_n!}。\tag{2-7}$$

证　设 S_n 中有一置换操作 P，它的循环结构如下：

$$P=\underbrace{(\cdot)(\cdot)(\cdot)\cdots(\cdot)}_{\nu_1\text{个1-循环}}\underbrace{(\cdot\cdot)(\cdot\cdot)\cdots(\cdot\cdot)}_{\nu_2\text{个2-循环}}\underbrace{(\cdot\cdot\cdot)\cdots(\cdot\cdot\cdot)}_{\nu_3\text{个3-循环}}\cdots,$$

在括号中的点子总数为 n。现在有 n 个符号放入上述括号中的点子位置，总的方法数，若不考虑其他的限制，就有 $n!$ 种方式。但 $n!$ 中有许多是属于相同的置换。因为这些独立循环是互相对易的，所以像(2)(1)… 和(1)(2)… 是属同一置换，同样所有 ν_2 个2-循环的 $\nu_2!$ 种置换也属于相同的置换，……，结果 $n!$ 中必须除去 $\nu_1!\nu_2!\nu_3!\cdots\nu_n!$。此外由于循环的轮换不变性，有(1 2)=(2 1)，…，(1 2 3)=(2 3 1)=(3 1 2)，…，等，结果2-循环又重复了 2^{ν_2} 次，3-循环又重复了 3^{ν_3} 次，…，所以 $n!$ 中还需除去

$2^{\nu_2}3^{\nu_3}\cdots n^{\nu_n}$。结果具有这种循环结构的不同的置换操作数就是(2-7)式中的 $n_{(\nu)}$。

§11.3 Frobenius 公式和不可约表示维数的图形方法

(一)Frobenius 公式

设 S_n 群的类指标为$(l)=(1^{\alpha_1}, 2^{\alpha_2}, 3^{\alpha_3}, \cdots, n^{\alpha_n})$，定义如下函数：

$$f_{(l)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)=\left(\sum_{i=1}^{n} z_i\right)^{\alpha_1}\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^2\right)^{\alpha_2}\cdots\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^n\right)^{\alpha_n}, \quad (3\text{-}1)$$

$$D(z_1, z_2, \cdots, z_n)=-\begin{vmatrix} 1 & z_1 & z_1^2 & \cdots & z_1^n \\ 1 & z_2 & z_2^2 & \cdots & z_2^n \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & z_n & z_n^2 & \cdots & z_n^n \end{vmatrix}=\prod_{i<j}(z_i-z_j), \quad (3\text{-}2)$$

式中 $z_1, z_2, \cdots, z_n$ 为独立变量，那末函数

$$F_{(l)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)=f_{(l)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)D(z_1, z_2, \cdots, z_n) \quad (3\text{-}3)$$

为 Frobenius 生成函数。这个函数可展开成如下形式：

$$F_{(l)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)=\sum_{[\lambda]}\chi_{(l)}^{[\lambda]}\sum_{P}(-1)^P P z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n}。 \quad (3\text{-}4)$$

上式$[\lambda]=[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n]$是 n 的一种分法，$\sum_{[\lambda]}$是对一切可能的分法求和。P 是对 z 的 n 个足标进行的一种置换。$(-1)^P$ 是由置换 P 的奇偶性决定，奇置换对应负号，偶置换对应正号。$\sum_P$ 是指对一切置换进行求和。Frobenius 公式(3-4)是说展开系数 $\chi_{(l)}^{[\lambda]}$ 正好就是 S_n 群的不可约表示$[\lambda]$的第(l)类的特征标。这个公式解决了 S_n 群的所有不可约表示特征标的求法，因此是一个重要的公式。由于公式的证明很繁，在 Hamermesh 书中可以找到详细的证明，我们这里只详细介绍由公式(3-4)所引出的决定不可约表

示维数和特征标的图形方法。

(二)决定不可约表示维数的图形方法

不可约表示的维数 $d_{[\lambda]}$ 正好等于单位元素(1^n)的特征标，所以我们只要求 $\chi^{[\lambda]}_{(1^n)}$。由定义(3-2)式，有等式

$$D(z_1, z_2, \cdots, z_n)=\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{n-1}^1 z_n^0。 \qquad (3\text{-}5)$$

要求 $\chi^{[\lambda]}_{(1^n)}$ 的值，必须展开生成函数 $F_{(1^n)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)$成

$$\begin{aligned}F_{(1^n)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)&=\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)^n\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{n-1}^1 z_n^0\\&=\sum_{[\lambda]}\chi^{[\lambda]}_{(1^n)}\sum_P(-1)^P P z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n}。\end{aligned} \qquad (3\text{-}6)$$

比较两边的系数，就可得 $\chi^{[\lambda]}_{(1^n)}$。现在我们看等式(3-6)的左边，它是由 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$出发逐次乘$\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)$，共乘 n 次。由

$$\begin{aligned}\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)D(z_1, z_2, \cdots, z_n)&=\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0\\&=\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)\{(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0)-(z_2^{n-1}z_1^{n-2}\cdots z_n^0)\\&\quad+(z_2^{n-1}z_3^{n-2}z_1^{n-3}\cdots z_n^0)-(z_3^{n-1}z_2^{n-2}z_1^{n-3}\cdots z_n^0)+\cdots\}\\&=\{(z_1^n z_2^{n-2}\cdots z_n^0+z_1^{n-1}z_2^{n-1}\cdots z_n^0+\cdots)-(z_2^{n-1}z_1^{n-1}\cdots z_n^0\\&\quad+z_2^n z_1^{n-2}\cdots z_n^0+\cdots)+(z_2^{n-1}z_3^{n-2}z_1^{n-2}\cdots z_n^0+z_2^n z_3^{n-2}z_1^{n-3}\cdots z_n^0\\&\quad+z_2^{n-1}z_3^{n-1}z_1^{n-3}\cdots z_n^0+\cdots)-(z_3^{n-1}z_2^{n-2}z_1^{n-2}\cdots z_n^0+z_3^{n-1}z_2^{n-1}z_1^{n-3}\cdots z_n^0\\&\quad+z_3^n z_2^{n-2}z_1^{n-3}\cdots z_n^0+\cdots)+\cdots\}=\sum_P(-1)^P P z_1^n z_2^{n-2}\cdots z_n^0,\end{aligned} \qquad (3\text{-}7)$$

上式表示 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$乘 $\sum_{i=1}^n z_i$ 的结果相当于在$(\pm)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0$ 上单升高 z_1 的幂一次，变成$(-1)^P P z_1^n z_2^{n-2}\cdots z_n^0$，而 $z_2, \cdots, z_n$ 的幂不能升高，因为若出现 z_i^{n-i} 的幂升高一次，就出现$(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{i-1}^{n-i+1}z_i^{n-i+1}z_{i+1}^{n-i-1}\cdots z_n^0$，结果出现两个变量 z_{i-1} 和 z_i 的幂次相同，由于反对称性，所以贡献为零。由于$(-1)^P P$ 作用的反对称性，因此每乘一次 $\sum_{i=1}^n z_i$，使 z_1 上升幂次至少应象 z_2 一样快，$\cdots z_i$ 上

升幂次的速度至少应像 z_{i+1} 一样快，等等。结果在用 $\left(\sum_{i=1}^{n} z_i\right)^n$ 乘 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$ 的每一阶段，可以认为用 z_1 直接乘在 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$ 中 $z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0$ 上的数目大于等于用 z_2 直接乘的数目，…用 z_i 直接乘在 $z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0$ 上的数目大于等于用 z_{i+1} 直接乘的数目，等等。这样能造成形为 $z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n}$ 的总的方法数就是维数。作为例子，我们求 S_4 中不可约表示 [3, 1] 的维数，为此要求 $\chi^{[3,1]}_{(1^4)}$。按照上面的规则，在 $D(z_1, z_2, z_3, z_4)$ 中的项 $z_1^{4-1}z_2^{4-2}z_3^1z_4^0$ 逐次地增加 z_1, z_2, z_3, z_4 的幂次至形式 $z_1^{3+4-1}z_2^{1+4-2}z_3^1z_4^0$，这种方法有这样几种：1)先增加 z_1 三次幂，第四步才增加 z_2 一次幂，这相当于乘 $z_2z_1z_1z_1$。2)第一步增加 z_1 一次，即先乘 z_1；第二步乘 z_2；第三、四步是增加 z_1 各一次幂；结果仍旧保持 z_1 幂次 $>z_2$ 幂次 $>z_3$ 幂次 $>z_4$ 幂次，所以是允许的方式；结果相当于乘 $z_1z_1z_2z_1$。3)第三种方式是相当于先乘 z_1^2，再乘 z_2，再乘 z_1，即相当于乘 $z_1z_2z_1z_1$。只可能有这三种方式，不可能有 $z_1z_1z_1z_2$ 方式，因为这时先增加 z_2 一次幂就会使 z_1 与 z_2 同次幂，结果贡献为零。现在我们用图形来表示这一结果。先画出杨氏图 [3, 1]：□□□，填入 1, 2, 3, 4 四个
□
数字，就成了一个杨氏盘，如 1 2 3，共有 4! 种填充方式，因此
4
一个杨氏图，就可产生 4! 个杨氏盘。在此 4! 个杨氏盘中，如果每一排的符号次序自左至右是增加方向，并且每一列的符号次序自上至下也是增加方向的，这样的杨氏盘就称为标准杨氏盘。像 1 2 3，1 2 4，1 3 4 是标准杨氏盘，而其他都是
4 ， 3 ， 2
非标准杨氏盘。这样标准杨氏盘的数目正好就是此不可约表示 [3, 1] 的维数。因为若我们按符号的次序以次填入杨氏图的方格，那末在填充的任何一个阶段，第一排中被填充数目的方格数都不会少于第二排中填充的方格数，而第一排的方格总数正好就是 z_1 要增加的幂次，第二排的方格数也正是 z_2 要增加的幂次。在

一般情况下，按标准杨氏盘符号次序填充符号的方式正好是保持每一阶段中 x_i 增加的幂次不少于 $x_j(j>i)$ 增加的幂次。[3, 1]的标准杨氏盘有三个，所以它的维数是3。总结起来，我们可以得到下面的定理。

定理1 S_n 群的不可约表示[λ]的维数，正好等于它对应的标准杨氏盘的数目。

记[λ]的维数是 dim[λ]，下面我们给出 S_3, S_4 的所有不可约表示所对应的标准杨氏盘及维数。

S_3：

[3]：1 2 3。dim[3]=1。

[1³]：1 / 2 / 3。dim[1³]=1。

[2, 1]：1 2 / 3，1 3 / 2。dim[2, 1]=2。

S_4：

[4]：1 2 3 4。dim[4]=1。

[3, 1]：1 2 3 / 4，1 2 4 / 3，1 3 4 / 2。dim[3, 1]=3。

[2²]：1 2 / 3 4，1 3 / 2 4。dim[2²]=2。

[2, 1²]：1 2 / 3 / 4，1 3 / 2 / 4，1 4 / 2 / 3。dim[2, 1²]=3。

[1⁴]：1 / 2 / 3 / 4。dim[1⁴]=1。

我们可以用画出标准杨氏盘的方法数来决定不可约表示的维数。由 S_3 与 S_4 的例子我们还可发现一个规律：互为共轭的那些不可约表示维数是相同的。这个结论下节将给以一般的证明。下面我们给出决定 S_n 群不可约表示维数的代数公式：

设$[\lambda]=[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_m]$是$n$的一种分法，$\lambda_1\geqslant\lambda_2\geqslant\cdots\geqslant\lambda_m$。记

$$l_i=\lambda_i+m-i \quad (i=1, 2, \cdots, m), \tag{3-8}$$

$$D(l_1, l_2, \cdots, l_m)=\prod_{i<j}^{m}(l_i-l_j) \quad \text{当 } m\neq 1 \tag{3-9}$$

$$=1 \qquad\qquad \text{当 } m=1,$$

则

$$\dim[\lambda]=\frac{n!D(l_1, l_2, \cdots, l_m)}{l_1!l_2!\cdots l_m!}。 \tag{3-10}$$

例如S_4的$[3,1]$表示，则由(3-8)式可求得$l_1=3+2-1=4$, $l_2=1$,代入到(3-10)可得$\dim[3, 1]=3$, 这正是由图形方法所求得的标准杨氏盘的数目。对于公式(3-10)我们在这里也不给予证明。

§11.4 不可约表示特征标的图形方法

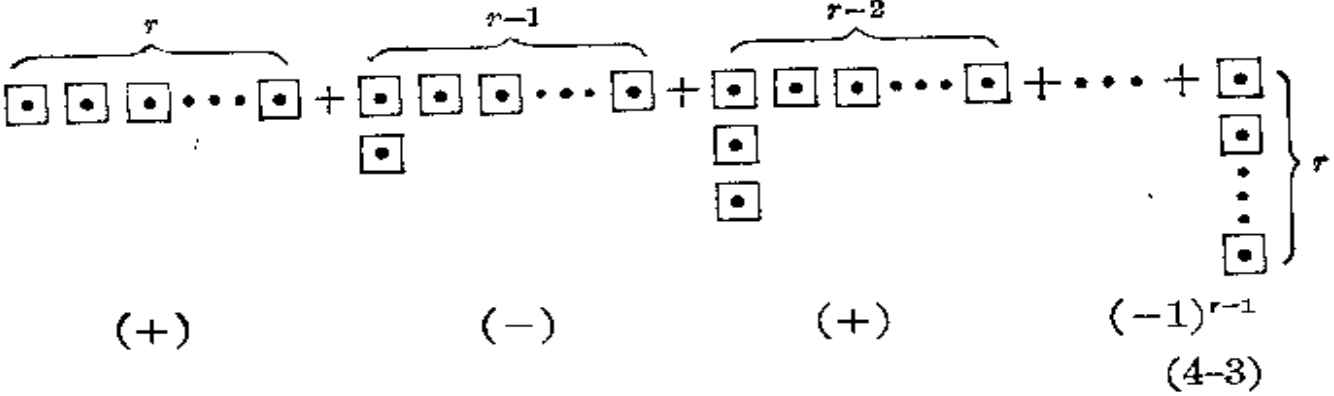
上节的Frobenius公式(3-4)是本节的出发点，要决定$\chi^{[\lambda]}_{(l)}$，就需要决定Frobenius生成函数$F_{(l)}(z_1, z_2, \cdots, z_n)$的展开式(3-4)中项$\sum_P(-1)^P P z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_{n-1}^{\lambda_{n-1}}z_n^{\lambda_n}$前面的系数。设$(l)=(1^{\alpha_1}, 2^{\alpha_2}, \cdots, n^{\alpha_n})$，则由$D(z_1, z_2, \cdots, z_n)=\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{n-1}^1 z_n^0$出发，逐次地乘$\left(\sum_{i=1}^n z_i\right)^{\alpha_1}$, $\left(\sum_{i=1}^n z_i^2\right)^{\alpha_2}$, $\cdots$, $\left(\sum_{i=1}^n z_i^n\right)^{\alpha_n}$（乘法的次序是任意选定的）。例如若我们从$D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$乘上一个$r$循环所对应的$\left(\sum_{i=1}^n z_i^r\right)$,则有

$$\begin{aligned}\left(\sum_{i=1}^n z_i^r\right)D(z_1, z_2, \cdots, z_n)&=\left(\sum_{i=1}^n z_i^r\right)\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0\\
&=\sum_P(-1)^P P z_1^{r+n-1}z_2^{n-2}z_3^{n-3}\cdots z_n^0\\
&\quad+\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{r+n-2}z_3^{n-3}\cdots z_n^0+\cdots\\
&\quad+\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_r^{r+n-r}z_{r+1}^{n-r-1}\cdots z_n^0\\
&\quad+\left(\sum_P(-1)^P P z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{r+1}^{r+n-r-1}\cdots z_n^0+\cdots\right)。\end{aligned} \tag{4-1}$$

(4-1)式右边括号内的项由于存在两个 z_i 与 z_j 相等幂次(像括号中第一项是 z_1 与 z_{r+1} 均为 $n-1$ 次幂),结果贡献为零。所以(4-1)式可改写成

$$\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^r\right) D(z_1,\ z_2,\ \cdots,\ z_n) = \sum_{P}(-1)^P P z_1^{r+n-1} z_2^{n-2} \cdots z_n^0$$
$$-\sum_{P}(-1)^P P z_1^{(r-1)+n-1} z_2^{1+n-2} z_3^{n-3} \cdots z_n^0$$
$$+\sum_{P}(-1)^P P z_1^{(r-2)+n-1} z_2^{2+n-2} z_3^{1+n-3} \cdots z_n^0 - \cdots$$
$$+(-1)^{r-1}\sum_{P}(-1)^P P z_1^{1+n-1} z_2^{1+n-2} \cdots z_r^{1+n-r} z_{r+1}^{n-r-1} \cdots z_n^0 \tag{4-2}$$

(4-2)式右边第一项是表示 z_1 的幂次增加 r,如果用杨氏图形来表示的话,就相当于在第一排中填充 r 个格子;第二项相当于在杨氏图形的第二排填充一个格子,再在第一排填充$(r-1)$个格子,现在 r 个填充的格子,占据两排,它的贡献是负的;(4-2)式右边第 r 项相当于从第 r 排起至第一排每一排各填充一个格子,此时 r 个填充的格子占据了 r 排,它的贡献是$(-1)^{r-1}$。如果每一个填充的格子用 ⊡ 代表,则一个 r 循环乘上 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$的图形表示为:



(4-3)

结果图形中 r 个点子有 r 种安排方式,当 r 个点占据奇数排时,它的贡献是正的,我们称这种安排为偶安排;而 r 个点占据排数是偶数时,它的贡献是负的,我们称此种安排为奇安排。

现在我们讨论从 $D(z_1, z_2, \cdots, z_n)$出发,以次乘上一些循环:$\left(\sum_{i=1}^{n} z_i\right)^{\alpha_1}$, $\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^2\right)^{\alpha_2}$, … 之后,得到某一项 $\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{n-1} z_2^{n-2} \cdots$

$x_n^0)\cdot z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_q^{\nu_q}\cdots z_m^{\nu_m}]\,(m\leqslant n)(\nu_1\geqslant\nu_2\geqslant\cdots\geqslant\nu_q\geqslant\cdots\geqslant\nu_m)$。它是一个中间阶段，由它出发，继续乘一个 r 循环$\left(\sum_{i=1}^{n}z_i\right)$，结果可以有许许多多种安排方式，其中一种是使 z_q 升高 r 次幂，即出现这样的项：

$$\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0)\cdot z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_q^{\nu_q+r}\cdots z_m^{\nu_m}]。\qquad(4\text{–}4)$$

设它不为零，并假定现在 z_q 的幂次$(n-q+\nu_q+r)$介于 z_{p-1} 的幂次$(n-p+1+\nu_{p-1})$和 z_p 的幂次$(n-p+\nu_p)$之间：

$$\nu_{p-1}+(n-p+1)>\nu_q+(n-q)+r>\nu_p+(n-p)\qquad(4\text{–}5)$$

$$\Rightarrow \nu_{p-1}>\nu_q+p-q+r-1,\quad \nu_p<\nu_q+p-q+r$$

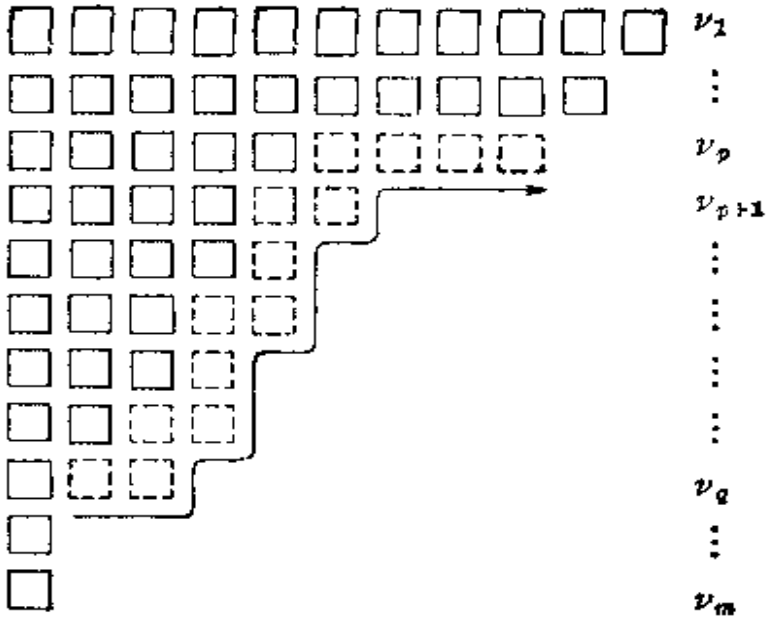
$$\Rightarrow 1+\nu_p\leqslant\nu_q+p-q+r\leqslant\nu_{p-1}。\qquad(4\text{–}6)$$

结果我们有

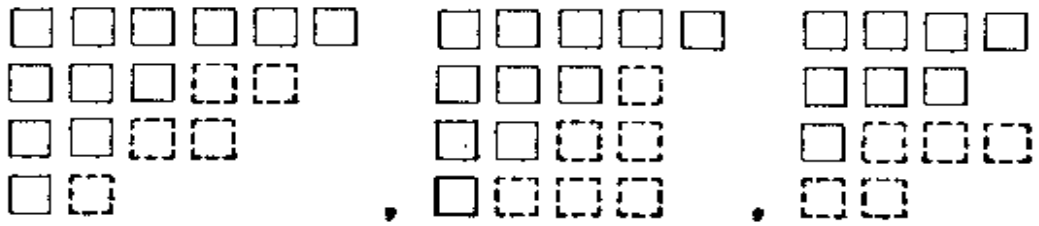
$$\begin{aligned}
&\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0)\cdot z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_q^{\nu_q+r}\cdots z_m^{\nu_m}]\\
&\equiv\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{p-1}^{n-p-1}z_q^{n-p}z_p^{n-(p+1)}\cdots z_{q-1}^{n-q}z_{q+1}^{n-(q+1)}\cdots z_n^0)\\
&\quad\cdot z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_{p-1}^{\nu_{p-1}}z_q^{\nu_q+p-q+r}z_p^{\nu_p+1}z_{p+1}^{\nu_{p+1}+1}\cdots z_{q-1}^{\nu_{q-1}+1}z_q^{\nu_q+1}\cdots z_m^{\nu_m}]\\
&=(-1)^{q-p}\sum_{P'}(-1)^P P[(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_{p-1}^{n-(p-1)}z_p^{n-p}\cdots z_n^0)\\
&\quad\cdot(z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_{p-1}^{\nu_{p-1}}z_p^{\nu_q+p-q+r}z_{p+1}^{\nu_{p+1}}z_{p+2}^{\nu_{p+1}+1}\cdots z_q^{\nu_{q-1}+1}z_{q+1}^{\nu_{q+1}}\cdots z_m^{\nu_m})]。
\end{aligned}\qquad(4\text{–}7)$$

用图形来表示(4–7)式。原来 $\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{n-1}z_2^{n-2}\cdots z_n^0)\cdot z_1^{\nu_1}z_2^{\nu_2}\cdots z_m^{\nu_m}]$ 可用一个 m 排的杨氏图来标记，其第 i 排的方格数为 ν_i。然后从第 q 排出发加 r 个方块，其中在第 q 排加的方块数正好达到原来第 $q-1$ 排的方块数 ν_{q-1} 再多 1 个，然后紧接着在第 $q-1$ 排加上方块直至超过 $q-2$ 排的方块多 1，… 最后 r 个方块剩下的那些排到第 p 排上，并且不超过 $p-1$ 排的方块。这个过程可由下图来标志它：取 $r=14$。

这种 r 个方块的安排过程是允许的，因为从下一排转到上一排的安排时，满足超过上一排的方格一个，并且最后出现的图形是一个允许的杨氏图。这种安排的贡献是$(-1)^{q-p}$，也就是说这 r 个方格若占据了奇数排，则贡献为正 1，我们也称它为偶安排，若



r 个方格占据了偶数排，则贡献为负 1，我们称它是奇安排。下面几种安排的方式是不允许的：



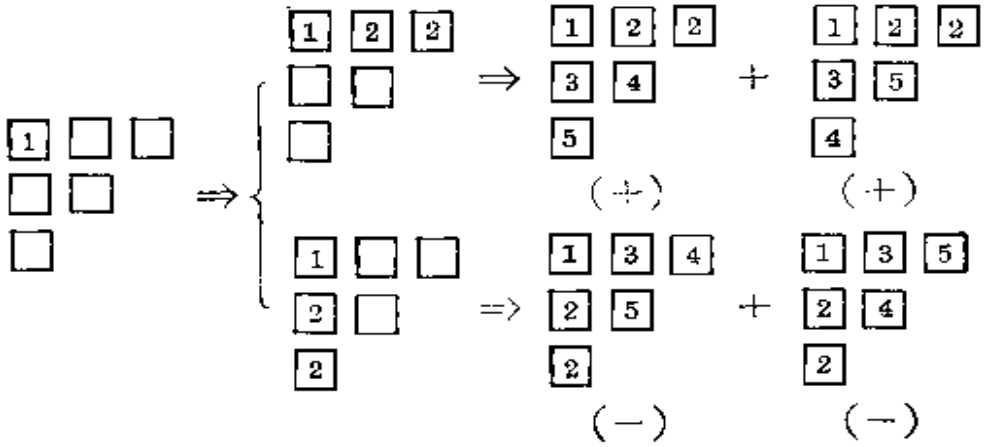
上图中前面二种安排是违反了下面一排当且仅当填充到上面一排多一个方格时再填充上面一排的要求；第三种安排是结果的图形不是一个允许的杨氏图。

现在不可约表示$[\lambda]$的第(l)类的特征标，是等于在一个杨氏图$[\lambda]$中，逐次地按(l)的循环结构填充方格，最后把得到的所有可能的安排方式取代数和。下面我们举几个例子来加以说明。

1) 求 $\chi^{[3,2,1]}_{(1^3,2^2,3^1)}$。

由于乘$\left(\sum_{i=1}^{n} z_i\right)^4\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^2\right)$的次序是任意的，我们可以用$\left(\sum_{i=1}^{n} z_i\right)$先乘 $D(z_1, z_2, \cdots, z_6)$，结果在杨氏图[3, 2, 1]中填充的一个方格，记为 1，它表示第一次填充，只能填充在第一排第一个方格中。第二次我们用$\left(\sum_{i=1}^{n} z_i^2\right)$乘，也就是在已填充了 1 以后的杨氏图中填上

两个 2，结果有两种允许的安排，一为奇，一为偶安排，再

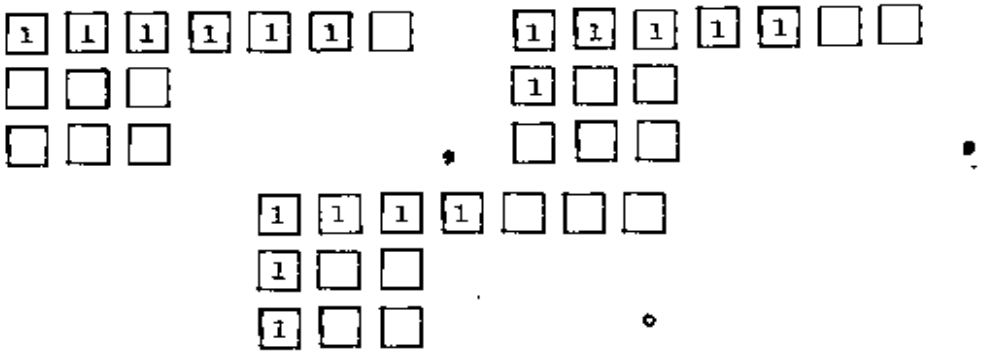


$$\chi^{[3,2,1]}_{(1^6,2)}=1+1-1-1-1=0$$

接着第三、四、五次乘$\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)$，在图形中填上 3、4、5 的数字，共有四种方式，二种是偶安排，两种是奇安排。结果对此类的特征标 $\chi^{[3,2,1]}_{(1^6,2)}=0$。

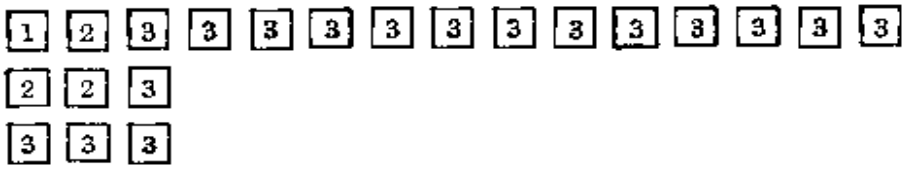
2) 求 $\chi^{[7,3^2]}_{(1^6,5,6)}$。

由杨氏图 $[7,3^2]$，先填 6 个 1，有三种方式；再填 5 个 2，发现都不是允许的安排，所以 $\chi^{[7,3^2]}_{(1^6,5,6)}=0$。



3) 求 $\chi^{[15,3^2]}_{(1,3,17)}$。

先安排一个 1 在杨氏图 $[15,3^2]$ 中，然后安排 3 个2，再安排 17 个 3，结果只有一种安排方式，并为奇安排，所以 $\chi^{[15,3^2]}_{(1,3,17)}=-1$。



4) 求 $\chi^{[1^n]}_{(1^n)}$。

在$[1^n]$的杨氏图中，不管什么方式去安排方格，只有一种安排方式。若(l)属奇置换，那末偶数字的循环数目是奇数，而每一个偶数字循环在安排中占偶数排，所以提供一个(-1)因子，奇数个偶数字循环提供一个负1的因子，所以当(l)为奇置换时，特征标$\chi_{(l)}^{[1^n]}$为(-1)，当(l)为偶置换时，由于偶数字的循环数为偶数，所以是一种偶安排，所以$\chi_{(l)}^{[1^n]}=1$，结果我们有公式

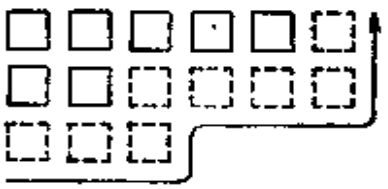
$$\chi_{(l)}^{[1^n]}=\begin{cases}1 & (l)\text{为偶置换}\\ -1 & (l)\text{为奇置换}。\end{cases}\tag{4-8}$$

5) 两个互为共轭的表示$[\lambda]$、$[\tilde{\lambda}]$，它们的特征标满足

$$\chi_{(l)}^{[\lambda]}=\chi_{(l)}^{[\tilde{\lambda}]}\cdot\chi_{(l)}^{[1^n]}\tag{4-9}$$

我们用本节图形的方法，比较容易证明公式(4-9)。因为共轭表示的杨氏图正好是行列交换。在$[\lambda]$中任何一个阶段安排的填充是允许的话，那末在$[\tilde{\lambda}]$中也对应有一种允许的填充方式，例如安排8个方格在$[\lambda]$中有一种如下的方式，

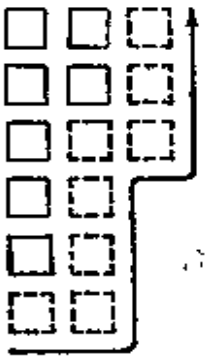
$[\lambda]$：



，

在$[\tilde{\lambda}]$中相应地有如下的安排方式，

$[\tilde{\lambda}]$：



。

一般在$[\lambda]$与$[\tilde{\lambda}]$中安排r个方格的次序正好相反。这r个方格占据的不同行和不同列的数目正好是$r+1$。因为共轭表示的行列正好互换，所以若r为奇，则$r+1$为偶，所以占据的行列总数为偶，所以行与列的数目要末都是偶的，要末都是奇的，因此当r为奇时，共轭图中的安排的奇偶性是相同的。若r为偶数，则$r+1$

为奇数，行与列的总数 $r+1$ 就是奇的，因此若[λ]中占据了奇(偶)数排和偶(奇)数列，那末在[$\tilde{\lambda}$]中则占据了偶(奇)数排和奇(偶)数列，所以对于偶数字循环相应的安排在共轭图中的奇偶性正好相反。对于偶(奇)置换类，它包含有偶数(奇数)个偶数字的循环，因此利用公式(4-8)，立即得证公式(4-9)。

§11.5 特征标按子群元素的约化公式

S_n群的不可约表示[λ]，如果把它作为子群的一个表示时，一般是可约的，因此若(l)也是属于 S_n 的一个子群元素类的话，那末 $\chi_{(l)}^{[\lambda]}$ 就可以分解成此子群的一些不可约表示的特征标的和，这就是 S_n 群的不可约表示的特征标按子群元素的分解。具体地说，设 S_n 中有一类$(l')=(l,1)$，这类的元素是至少有一个符号保持不变，譬如说是第 n 个符号保持不变，因此$(l,1)$这些元素就属于群 $S_{n-1}(\subset S_n)$了。因此特征标 $\chi_{(l,1)}^{[\lambda]}$ 可约化为

$$\chi_{(l,1)}^{[\lambda]}=\sum_{[\lambda']}C_{[\lambda']}\chi_{(l)}^{[\lambda']}, \tag{5-1}$$

式中[λ']为 S_{n-1} 群的不可约表示，$C_{[\lambda']}$ 为系数。

由 Frobenius 公式(3-4)，$\chi_{(l,1)}^{[\lambda]}$ 由下式决定：

$$\begin{aligned}&\left(\sum_{i=1}^{n}z_i\right)\cdot f_{(l)}(z_1,z_2,\cdots,z_n)D(z_1,z_2,\cdots,z_n)\\&=\sum_{[\lambda]}\chi_{(l,1)}^{[\lambda]}\sum_{P}(-1)^P P(z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n})\end{aligned} \tag{5-2}$$

上式左边可写成

$$\begin{aligned}&\left(\sum_{i=1}^{n}z_i\right)\cdot f_{(l)}(z_1,z_2,\cdots,z_n)D(z_1,z_2,\cdots,z_n)\\&=\left(\sum_{i=1}^{n}z_i\right)\sum_{[\lambda']}\chi_{(l)}^{[\lambda']}\sum_{P}(-1)^P P(z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n})\\&=\sum_{[\lambda']}\chi_{(l)}^{[\lambda']}\sum_{P}(-1)^P P[(z_1^{\lambda_1+1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n})\\&\quad+(z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+1+n-2}z_3^{\lambda_3+n-3}\cdots z_n^{\lambda_n}+\cdots)\\&\quad+(z_1^{\lambda_1+n-1}z_2^{\lambda_2+n-2}\cdots z_n^{\lambda_n+1})],\ (\lambda_1'\geqslant\lambda_2'\geqslant\lambda_3'\geqslant\cdots\geqslant\lambda_n',\ \lambda_1'\\&\quad+\lambda_2'+\cdots+\lambda_n'=n-1)。\end{aligned} \tag{5-3}$$

表 12-1　$S_3 \sim S_7$ 的特征标表

$n=3$

分法 \ 类	1 (1^3)	3 $(1, 2)$	2 (3)
$[3]$	1	1	1
$[2, 1]$	2	0	−1
$[1^3]$	1	−1	1

$n=4$

分法 \ 类	1 (1^4)	6 $(1^2, 2)$	8 $(1, 3)$	3 (2^2)	6 (4)
$[4]$	1	1	1	1	1
$[3, 1]$	3	1	0	−1	−1
$[2^2]$	2	0	−1	2	0
$[2, 1^2]$	3	−1	0	−1	1
$[1^4]$	1	−1	1	1	−1

$n=5$

分法 \ 类	1 (1^5)	10 $(1^3, 2)$	20 $(1^2, 3)$	15 $(1, 2^2)$	30 $(1, 4)$	20 $(2, 3)$	24 (5)
$[5]$	1	1	1	1	1	1	1
$[4, 1]$	4	2	1	0	0	−1	−1
$[3, 2]$	5	1	−1	1	−1	1	0
$[3, 1^2]$	6	0	0	−2	0	0	1
$[2^2, 1]$	5	−1	−1	1	1	−1	0
$[2, 1^3]$	4	−2	1	0	0	1	−1
$[1^5]$	1	−1	1	1	−1	−1	1

$n=6$ （续表）

分法 \ 类	1	15	40	45	90	120	144	15	90	40	120
	(1^6)	$(1^4, 2)$	$(1^3, 3)$	$(1^2, 2^2)$	$(1^2, 4)$	$(1, 2, 3)$	$(1, 5)$	(2^3)	$(2, 4)$	(3^2)	(6)
$[6]$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$[5, 1]$	5	3	2	1	1	0	0	−1	-1	−1	−1
$[4, 2]$	9	3	0	1	−1	0	−1	3	1	0	0
$[4, 1^2]$	10	2	1	−2	0	−1	0	−2	0	1	1
$[3^2]$	5	1	−1	1	−1	1	0	−3	−1	2	0
$[3, 2, 1]$	16	0	−2	0	0	0	1	0	0	−2	0
$[2^3]$	5	−1	−1	1	1	−1	0	3	−1	2	0
$[3, 1^3]$	10	−2	1	−2	0	1	0	2	0	1	−1
$[2^2, 1^2]$	9	−3	0	1	1	0	−1	−3	1	0	0
$[2, 1^4]$	5	−3	2	1	−1	0	0	1	−1	−1	1
$[1^6]$	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

$n=7$ （续表）

分类 / 法	1 (1^7)	21 $(1^5,2)$	70 $(1^4,3)$	105 $(1^3,2^2)$	210 $(1^3,4)$	420 $(1^2,2,3)$	504 $(1^2,5)$	105 $(1,2^3)$	630 $(1,2,4)$	280 $(1,3^2)$	840 $(1,6)$	210 $(2^2,3)$	504 $(2,5)$	420 $(3,4)$	720 (7)
$[7]$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$[6,1]$	6	4	3	2	2	1	1	0	0	0	0	−1	−1	−1	−1
$[5,2]$	14	6	2	2	0	0	−1	2	0	−1	−1	2	1	0	0
$[5,1^2]$	15	5	3	−1	1	−1	0	−3	−1	0	0	−1	0	1	1
$[4,3]$	14	4	−1	2	−2	1	−1	0	0	2	0	−1	−1	1	0
$[4,2,1]$	35	5	−1	−1	−1	−1	0	1	1	−1	1	−1	0	−1	0
$[3^2,1]$	21	1	−3	1	−1	1	1	−3	−1	0	0	1	1	−1	0
$[4,1^3]$	20	0	2	−4	0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	−1
$[3,2^2]$	21	−1	−3	1	1	−1	1	3	−1	0	0	1	−1	1	0
$[3,2,1^2]$	35	−5	−1	−1	1	1	0	−1	1	−1	−1	−1	0	1	0
$[2^3,1]$	14	−4	−1	2	2	−1	−1	0	0	2	0	−1	1	−1	0
$[3,1^4]$	15	−5	3	−1	−1	1	0	3	−1	0	0	−1	0	−1	1
$[2^2,1^3]$	14	−6	2	2	0	0	−1	−2	0	−1	1	2	−1	0	0
$[2,1^5]$	6	−4	3	2	−2	−1	1	0	0	0	0	−1	1	1	−1
$[1^7]$	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1

(5-3)式右边方括号内的 n 项，由于 $\sum_{P}(-1)^{P}P$ 的作用，使得那些不满足

$$\lambda'_1\geqslant\lambda'_2\geqslant\cdots\geqslant\lambda'_i+1\geqslant\lambda'_{i+1}\geqslant\cdots\geqslant\lambda'_n,\quad \lambda'_1+\lambda''_2+\cdots+\lambda'_n=n-1 \tag{5-4}$$

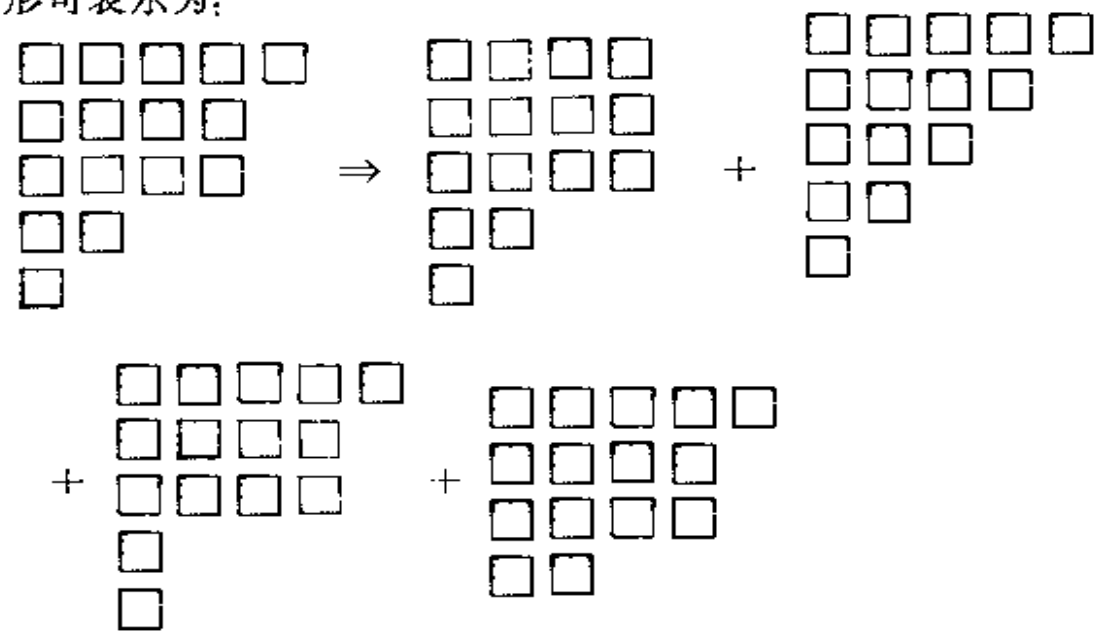
的项的贡献为零。比较(5-2)和(5-3)式右边，我们发现

$$\chi^{[\lambda]}_{(i,1)}=\sum_{[\lambda']}\chi^{[\lambda']}_{(i)}=\sum_{(\lambda_i-1\geqslant\lambda_{i+1})}\chi^{[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_i-1,\lambda_{i+1},\cdots,\lambda_n]}。 \tag{5-5}$$

用杨氏图来代表(5-5)式，相当于说原来的杨氏图[λ]可化成从它的任一排扣除一个方格后所得到那些允许杨氏图的总和。例如我们有等式

$$\chi^{[5,4^3,2,1]}_{(i,1)}=\chi^{[4^3,2,1]}_{(i)}+\chi^{[5,4,3,2,1]}_{(i)}+\chi^{[5,4^3,1^2]}_{(i)}+\chi^{[5,4^3,2]}_{(i)},$$

图形可表示为：



用上面相同的方法，我们可以导得 $\chi^{[\lambda]}_{(j,1^2)}$ 按子群 $S_{n-2}\subset S_n$ 的不可约表示特征标的约化公式，

$$\chi^{[\lambda]}_{(j,1^2)}=\sum_{(\lambda_i-2\geqslant\lambda_{i+1})}\chi^{[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_i-2,\lambda_{i+1},\cdots,\lambda_m]}_{(i)}$$

$$+\sum_{\substack{i\\(\lambda_i-1\geqslant\lambda_{i+1})}}\sum_{\substack{j\\(\lambda_j-1\geqslant\lambda_{j+1})}}O_{ij}\chi^{[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_i-1,\cdots,\lambda_j-1,\cdots,\lambda_m]}_{(i)}。 \tag{5-6}$$

式中 O_{ij} 是系数，当指标$(i,\ j)$代表相邻两排，且 $\lambda_i=\lambda_j$ 时，这时

$C_{ij}=1$，当 $\lambda_i\neq\lambda_j$ 时，不管 (i, j) 是否相邻，这时 $C_{ij}=2$。例如我们可由(5–6)式计算得

$$\chi^{[5,4^2,2,1]}_{(i,1^9)}=\chi^{[5,4,2^2,1]}_{(i)}+2\chi^{[4^2,3,2,1]}_{(i)}+2\chi^{[4^2,1^2]}_{(i)}+2\chi^{[4^2,2]}_{(i)}$$
$$+\chi^{[5,3^2,2,1]}_{(i)}+2\chi^{[5,4,3,1^2]}_{(i)}+2\chi^{[5,4,3,2]}_{(i)}+2\chi^{[5,1^3,1]}_{(i)}。$$

§11.6 标 准 基

为要讨论 S_n 群的不可约表示矩阵，就必须指出负载此不可约表示的基。选取不同的基组，表示矩阵的形式是不同的。本节要介绍的标准基是讨论 S_n 群时常用的一种基。

现在假定，在某组基下，S_n 群的不可约表示矩阵是 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}$，如果用 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}(s\in S_{n-1})$ 来作为 $n-1$ 个符号 $(1, 2, \cdots, n-1)$ 的置换群 $S_{n-1}\subset S_n$ 的表示时，它一般不再是不可约的了。但由于一开始选作 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}$ 不可约表示的基时是比较随便，所以现在作为 S_{n-1} 群的可约表示矩阵 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}(s\in S_{n-1})$ 不一定是方块对角的。如果我们重新适当地组合这 $n_{[\lambda]}(=\dim[\lambda])$ 个基，使得 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}(s\in S_{n-1})$ 是方块对角的，这相当于对原来的 $\{\hat{D}^{[\lambda]}(s)\}$ 进行一个等价变换。按照特征标的约化公式(5–5)，我们有

$$\hat{D}^{[\lambda]}(s)=\sum_{r_n}{}^{\oplus}\hat{D}_{r_n}(s),\quad s\in S_{n-1}。\tag{6–1}$$

$\hat{D}_{r_n}(s)$ 是 S_{n-1} 群的不可约表示 $[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{r_n}-1, \lambda_{r_n+1}, \cdots, \lambda_m]$ 的表示矩阵，指标 r_n 是为了特别地标记出此不可约表示是由 $[\lambda]$ 除去第 r_n 排的一个方格所得到。例如

$$\hat{D}^{[5,4^2,2,1]}(s)=\hat{D}_1(s)\oplus\hat{D}_3(s)\oplus\hat{D}_4(s)\oplus\hat{D}_5(s),$$
$$s\in S_{n-1}=S_{15}。\tag{6–2}$$

这里的 $\hat{D}_1(s)$ 是指 S_{15} 的不可约表示矩阵 $\hat{D}^{[4^2,2,1]}(s)$，等等。若(6–1)式中 s 进一步限于第 $n-1$ 个符号固定，只置换 $n-2$ 个符号 $(1, 2, \cdots, n-2)$ 的子群 $S_{n-2}\subset S_{n-1}$ 时，即 $s\in S_{n-2}$，这时所有 $\hat{D}_{r_n}(s)(s\in S_{n-2})$ 可以作为 S_{n-2} 群的一个表示，但一般是可约的了，我们进一步取适当的相似变化，使在这一组新基下，$\hat{D}_{r_n}(s)$

$(s\in S_{n-2})$是方块对角的，并

$$\hat{D}_{r_n}(s)=\sum_{(r_{n-1})}{}^{\oplus}\hat{D}_{r_nr_{n-1}}(s)\quad(s\in S_{n-2})。\tag{2}$$

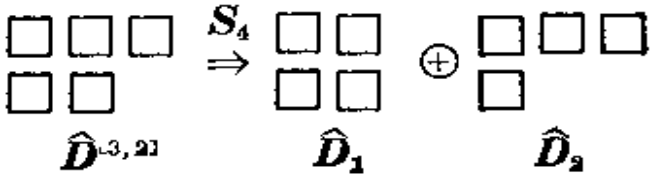
这里 $\hat{D}_{r_nr_{n-1}}(s)(s\in S_{n-2})$ 是 S_{n-2} 子群的一个不可约表示，它是由不可约表示 $D_{r_n}(s)$ 的杨氏图扣除第 r_{nn-1} 排的一个方格所成的。按照约化公式(5-5)和例子，当 $s\in S_{n-2}$ 时，有

$$\begin{aligned}\hat{D}^{[5,4^3,2,1]}(s)=&[\hat{D}_{13}(s)\oplus\hat{D}_{14}(s)\oplus\hat{D}_{15}(s)]\oplus[\hat{D}_{31}(s)\\&\oplus\hat{D}_{32}(s)\oplus\hat{D}_{33}(s)\oplus\hat{D}_{34}(s)\oplus\hat{D}_{35}(s)]\oplus[\hat{D}_{41}(s)\\&\oplus\hat{D}_{43}(s)\oplus\hat{D}_{45}(s)]\oplus[\hat{D}_{51}(s)\oplus\hat{D}_{53}(s)\oplus\hat{D}_{54}(s)]。\end{aligned}\tag{6-3}$$

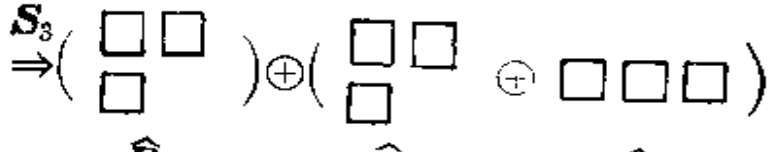
我们继续下去，在负载不可约表示 $\hat{D}^{[5,4^3,2,1]}$ 的 $n_{[5,4^3,2,1]}$ 维线性向量空间中，选取适当的基组，使 $\hat{D}^{[5,4^3,2,1]}(s)$按子群链 $S_n\supset S_{n-1}\supset S_{n-2}\supset\cdots\supset S_1$ 完全约化成方块对角的。最后对于 S_1 群元素(即单位元素)，$\hat{D}^{[\lambda]}(s)$可以完全约化成对角矩阵(也是单位矩阵)，

$$\hat{D}^{[\lambda]}=\sum_{(r)}{}^{\oplus}\hat{D}_{r_nr_{n-1}\cdots1}\quad(s\in S_1)。\tag{6-4}$$

式中求和是对一切允许的约化指标$(r_nr_{n-1}\cdots1)$进行。完全约化了的表示 $\hat{D}_{r_nr_{n-1}\cdots1}(s)(s\in S_1)$显然是一维的，记负载它的基是 $\phi_{(r_nr_{n-1}\cdots1)}$，那末我们称这选定的基组$\{\phi_{(r_nr_{n-1}\cdots1)}\}$为标准基，符号$(r_nr_{n-1}\cdots1)$是来自 $\hat{D}_{r_nr_{n-1}\cdots1}(s)$，它表明由[λ]出发，先扣除第 r_n 排一方格，其次按次序扣除第 r_{n-1} 排、第 r_{n-2} 排……最后扣除留下第一排的一个方格。每一步扣除一个方格后所得的图形是允许的杨氏图。我们称这样的符号$(r_nr_{n-1}\cdots1)$为 Y(Yamanouchi)符号。每一个不可约表示的维数正好是标准杨氏盘的数目，也等于所有可能的 Y 符号的数目。若对一个标准杨氏盘按符号$(n, n-1, \cdots, 1)$的次序逐次扣掉一个方格，这正好对应一个 Y 符号。因此现在可以用一个标准杨氏盘和一个标准基相对应。下面我们用 $D^{[3,2]}$ 的例子给以说明。

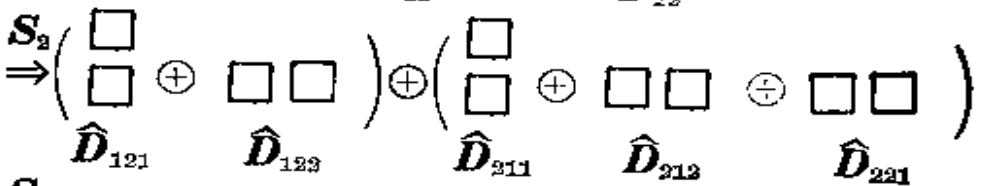
[3, 2]: 

S_3



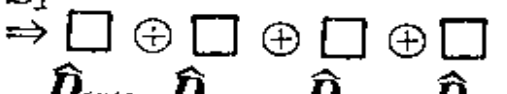
$\hat{D}_{12}$ $\hat{D}_{21}$ $\hat{D}_{22}$

S_2



$\hat{D}_{121}$ $\hat{D}_{123}$ $\hat{D}_{211}$ $\hat{D}_{212}$ $\hat{D}_{221}$

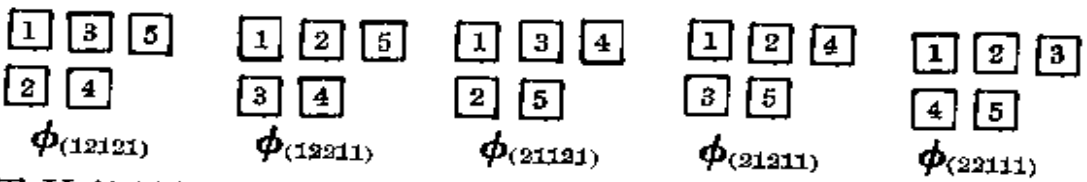
S_1



$\hat{D}_{1212}$ $\hat{D}_{221}$ $\hat{D}_{2112}$ $\hat{D}_{2121}$ $\hat{D}_{2211}$

$\Rightarrow \hat{D}_{12121} \oplus \hat{D}_{12211} \oplus \hat{D}_{21121} \oplus \hat{D}_{21211} \oplus \hat{D}_{22111}$。

它是五维不可约表示，对应的五个标准杨氏盘是



$\phi_{(12121)}$ $\phi_{(12211)}$ $\phi_{(21121)}$ $\phi_{(21211)}$ $\phi_{(22111)}$

而用 Y 符号标志的标准基写在这些标准杨氏盘的下面。现在用这套标准基 $\{\phi_{(12121)}, \phi_{(12211)}, \phi_{(21121)}, \phi_{(21211)}, \phi_{(22111)}\}$ 负载的不可约表示[3, 2]的矩阵 $\hat{D}^{[3,2]}(s)$，正好按子群链 $S_5 \supset S_4 \supset S_3 \supset S_2 \supset S_1$ 约化成方块对角阵，直至单位阵。

今后我们记不可约表示[λ]的标准基为 $|[\lambda](r_n r_{n-1}\cdots 1)p\rangle$。这里 p 是标记出属于不同子空间的不可约表示[λ]，常常用 $p=1, 2, \cdots$ 表征第一个[λ]、第二个[λ]… 等。

有的作者还用 G 符号来标记标准基，它与 Y 符号关系如下：

$$|[\lambda](r_n r_{n-1}\cdots r_2 r_1)p\rangle = |\mathrm{Y}\ p\rangle, \tag{6-5}$$

$$\mathrm{Y} \equiv \begin{array}{ccccccc} \lambda_{1n} & \lambda_{2n} & \cdots & & \cdots & \lambda_{nn} \\ & \lambda_{1n-1} & \lambda_{2n-1} & \cdots & \lambda_{n-1n-1} & & \\ & & \cdots\cdots\cdots & & & & \\ & & \cdots\ \lambda_{ij}\ \cdots & & & & \\ & & \cdots & & & & \\ & & & \lambda_{11} & & & \end{array} \quad 。 \tag{6-6}$$

这里

$$\lambda_{ij} \geqslant \lambda_{ij-1} \geqslant \lambda_{i-1j}。 \tag{6-7}$$

(6-6)中$[\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \cdots, \lambda_{nn}]$是$S_n$群的一种分法，即$[\lambda]=[\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \cdots, \lambda_{nn}]$；$[\lambda_{1n-1}, \lambda_{2n-1}, \lambda_{3n-1}, \cdots, \lambda_{n-1n-1}]$是$S_{n-1}$群的一种分法，它是由$[\lambda]$按Y符号$(\gamma_n\gamma_{n-1}\cdots\gamma_2\gamma_1)$，除去第一个方块后得的一种$S_{n-1}$的分法；同样$[\lambda_{1n-2}, \lambda_{2n-2}, \cdots, \lambda_{n-2,n-2}]$是$S_{n-2}$的一种标准杨氏图，由$[\lambda]$按Y符号除去两个方块后得的一种标准杨氏图，……。

例如

$$\left\{\begin{array}{l} \left|\begin{array}{ccc} 2 & 1 & 0 \\ & 2 & 0 \\ & & 1 \end{array}\ p\right\rangle = |[2,\ 1](211)p\rangle, \\ \left|\begin{array}{ccc} 2 & 1 & 0 \\ & 1 & 1 \\ & & 1 \end{array}\ p\right\rangle = |[2,\ 1](121)p\rangle。 \end{array}\right. \tag{6-8}$$

$$\left|\begin{array}{ccccc} 3 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ & 3 & 1 & 0 & 0 \\ & & 3 & 0 & 0 \\ & & & 2 & 0 \\ & & & & 1 \end{array}\ p\right\rangle = |[3,\ 2](22111)p\rangle \tag{6-9}$$

本书今后用Y符号，而不用G符号。

§11.7 标准不可约表示的矩阵

本节讨论在标准基下不可约表示的矩阵。所有S_n群元素的表示矩阵都可以由产生子$\{(1\,2), (1\,3), \cdots, (1\,n)\}$生成。因此我们只需求产生子的表示矩阵。若我们事先知道较低级的S_{n-1}群的标准表示矩阵，由

$$(1n)=(n-1,\ n)(1,\ n-1)(n-1,\ n) \tag{7-1}$$

知，若进一步求得了$(n-1,\ n)$的表示矩阵，那末就可求得产生子

$(1n)$的表示矩阵。加上已知的$(1, i)(i=2, 3, \cdots, n-1)$的标准表示矩阵，就可编造出$S_n$群的一切产生子的表示矩阵。因此对$S_n$群，只需求$(12)\cdots(1n-1)$及$(n-1, n)$的表示矩阵即可。我们不加证明地引述下面公式，读者可在 Hamermesh 的书中找到详细的证明。

(1) $$(n-1, n)|[\lambda](rrr_{n-2}\cdots r_21)\rangle = |[\lambda](rrr_{n-2}\cdots r_21)\rangle。 \tag{7-2}$$

(2) $$(n-1, n)|[\lambda](rr-1r_{n-2}\cdots r_21)\rangle = -|[\lambda](rr-1r_{n-2}\cdots r_21)\rangle, \tag{7-3}$$

(当 Y 符号$(r-1rr_{n-2}\cdots r_21)$不存在时)。

(3) $$(n-1, n)|[\lambda](rsr_{n-2}\cdots r_21)\rangle = \sigma_{rs}|[\lambda](rsr_{n-2}\cdots r_21)\rangle + \sqrt{1-\sigma_{rs}^2}\,|[\lambda](srr_{n-2}\cdots r_21)\rangle, \tag{7-4}$$

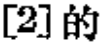
(当 Y 符号$(rsr_{n-2}\cdots r_21)$和$(srr_{n-2}\cdots r_21)$均存在时)。

这里$[\lambda]=[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_r, \cdots, \lambda_s, \cdots, \lambda_n]$，而

$$\sigma_{rs}=\frac{1}{\lambda_r-\lambda_s+s-r}。 \tag{7-5}$$

由公式(7-2)～(7-5)，就可以构成$(n-1, n)$的标准表示矩阵。我们下面应用公式(7-2)～(7-5)来求一些S_n的标准表示矩阵。

(一)S_2的[2]和[1²]的表示矩阵

[2]的标准杨氏盘为  ，是一维的全对称表示，它的标准基为$|[2](11)\rangle$，由公式(7-2)知

$$(1\ 2)|[2](1\ 1)\rangle = |[2](1\ 1)\rangle。 \tag{7-6}$$

[1²]的标准杨氏盘为  ，它是一维全反对称表示，对应的标准基为$|[1^2](2\ 1)\rangle$，Y 符号$|[1^2](1\ 2)\rangle$不存在，所以由(7-3)式亦可得

$$(1\ 2)|[1^2](2\ 1)\rangle = -|[1^2](2\ 1)\rangle。 \tag{7-7}$$

结果得S_2的二个一维表示矩阵是 1 和 −1。合并(7-6)和(7-7)可得

$$(1\ 2)(|[2](1\ 1)\rangle, |[1^2](2\ 1)\rangle)$$
$$=(|[2](1\ 1)\rangle, |[1^2](2\ 1)\rangle)\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}。 \qquad (7\text{-}8)$$

(二) S_3 的 [3], $[1^3]$ 和 [2, 1] 的标准表示矩阵

[3] 和 $[1^3]$ 是两个一维的表示。[3] 是全对称表示，$[1^3]$ 为全反对称表示，所有产生子的表示矩阵平凡地为 1 和 -1。因此我们主要求 [2, 1] 的标准表示矩阵。两个标准基为

$$\phi_1^{[2,1]}=|[2,1](2\,1\,1)\rangle=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}\qquad \phi_2^{[2,1]}=|[2,1](1\,2\,1)\rangle=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}\end{array} \qquad (7\text{-}9)$$

我们规定基的一种次序，方法是从两个标准基所对应的标准杨氏盘，比较它们的第一排的符号，从左到右看第一个不相同的符号那个小，小的那个基排在前面，大的排在后面。若第一排符号全相同，则比第二排；第二排相同，比第三排；一直比下去，总之出现第一个不同符号时，小的排在前面。这样规定的次序称字典次序，简称 D. O.。现在我们在(7-9)式中把 $|[2,1](2\ 1\ 1)\rangle$ 记为 $\phi_1^{[2,1]}$，$|[2,1](1\ 2\ 1)\rangle$ 记为 $\phi_2^{[2,1]}$。当标准基按 D. O. 次序排定后，则标准矩阵的形式也就完全确定了。

由于我们采用了标准基，所以 $|[2,1](2\ 1\ 1)\rangle$ 也是 S_3 群的 [2] 的基 $|[2](1\ 1)\rangle$。因为由标准杨氏盘 $\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}$ 扣除 3 以后，得 $\boxed{1}\ \boxed{2}$。同理 $|[2,1](1\ 2\ 1)\rangle$ 也是 S_3 的基 $|[1^2](2\ 1)\rangle$。所以有

$$(1\ 2)\phi_1^{[2,1]}=\phi_1^{[2,1]},\quad (1\ 2)\phi_2^{[2,1]}=-\phi_2^{[2,1]}。$$

结果

$$(1\ 2)(\phi_1^{[2,1]},\ \phi_2^{[2,1]})=(\phi_1^{[2,1]},\phi_2^{[2,1]})\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix},$$
$$\Rightarrow(1\ 2)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}。 \qquad (7\text{-}10)$$

因为 Y 符号(211)和(121)均存在,应用公式(7-4)、(7-5),得

$$\begin{cases}(2\ 3)|[2,1](2\ 1\ 1)\rangle \\ \quad=\sigma_{21}|[2,1](2\ 1\ 1)\rangle+\sqrt{1-\sigma_{21}^2}\,|[2,1](1\ 2\ 1)\rangle, \\ (2\ 3)|[2,1](1\ 2\ 1)\rangle \\ \quad=\sigma_{12}|[2,1](1\ 2\ 1)\rangle+\sqrt{1-\sigma_{12}^2}\,|[2,1](2\ 1\ 1)\rangle。\end{cases} \tag{7-11}$$

因为[2, 1]中 $\lambda_1=2$, $\lambda_2=1$,得

$$\sigma_{12}=\frac{1}{2},\quad \sigma_{21}=-\sigma_{12}=\frac{-1}{2} \tag{7-12}$$

把(7-12)式代入(7-11)可得

$$(2\ 3)(\phi_1^{[2,1]},\ \phi_2^{[2,1]})=(\phi_1^{[2,1]},\ \phi_2^{[2,1]})\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow(2\ 3)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}。 \tag{7-13}$$

由(1 2), (2 3)的表示矩阵可得 S_3 的产生元素(1 3)的表示矩阵:

$$(1\ 3)=(2\ 3)(1\ 2)(2\ 3)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}。 \tag{7-14}$$

当然我们由(12)和(13)还可得所有 S_3 其他元素的表示矩阵:

$$\begin{cases}(1\ 2\ 3)=(1\ 3)(1\ 2)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}, \\ (1\ 3\ 2)=(1\ 2)(1\ 3)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}。\end{cases} \tag{7-15}$$

此表示的特征标为 $\chi(e)=2$, $\chi((12))=0$, $\chi((123))=-1$, 这是

前面十分熟悉的 6 阶群 G_6 的二维不可约表示的特征标。由[2, 1]的所有产生子的表示矩阵知，它们都是实的，幺正的，所以由标准基负载的表示在这里已发现是实的幺正表示。

这个结论对所有 S_n 群都是成立的。因为由公式(7-2)～(7-5)知，$(n-1, n)$的矩阵元都是实的($|\sigma_{rs}|<1$)，并且标准矩阵满足

$$((n-1, n)^{+}(n-1, n))_{ij}=\begin{cases}1\cdot\delta_{ij}\\ \text{或}(\sigma_{rs}^{2}+1-\sigma_{rs}^{2})\delta_{ij}=1\delta_{ij}。\end{cases}$$

所以$(n-1, n)$矩阵是幺正阵。若 S_{n-1} 群的标准表示是实幺正的，那末 S_n 群的所有标准不可约表示都是实幺正的。由此可得到这样的结论：S_n 群的所有不可约表示都是实表示。

(三) S_4 的[3, 1]的标准表示矩阵

记 $\phi_1^{[3,1]}=|[3, 1](2\ 1\ 1\ 1)\rangle=\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&2&3\\\hline 4\\\cline{1-1}\end{array}$，

$\phi_2^{[3,1]}=|[3, 1](1\ 2\ 1\ 1)\rangle=\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&2&4\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}$，

$\phi_3^{[3,1]}=|[3, 1](1\ 1\ 2\ 1)\rangle=\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&3&4\\\hline 2\\\cline{1-1}\end{array}$。

现在 $\phi_1^{[3,1]}=\phi^{[3]}=\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&2&3\\\hline\end{array}=|[3](1\ 1\ 1)\rangle$,

$\phi_2^{[3,1]}=\phi_1^{[2,1]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}=|[2, 1](2\ 1\ 1)\rangle$,

$\phi_3^{[3,1]}=\phi_2^{[2,1]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}\end{array}=|[2, 1](1\ 2\ 1)\rangle$。

由$(1\ 2)\phi^{[3]}=\phi^{[3]}$, $(1\ 3)\phi^{[3]}=\phi^{[3]}$,及公式(7-14), (7-10)得：

$$(1\ 2)(\phi_1^{[3,1]}, \phi_2^{[3,1]}, \phi_3^{[3,1]})=(1\ 2)(\phi^{[3]}, \phi_1^{[2,1]}, \phi_2^{[2,1]})$$

$$=(\phi^{[3]}, \phi_1^{[2,1]}, \phi_2^{[2,1]})\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\Rightarrow(1\ 2)=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}。$$

(7-16)

$$(1\ 3)(\phi_1^{[3,1]}\phi_2^{[3,1]}\phi_3^{[3,1]})=(\phi_1^{[3,1]}\phi_2^{[3,1]}\phi_3^{[3,1]})$$
$$\times\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix},\quad\Rightarrow(1\ 3)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}。$$

(7-17)

由公式(7-2)～(7-5),有

$$(3\ 4)|[3,1](2\ 1\ 1\ 1)\rangle=-\frac{1}{3}|[3,1](2\ 1\ 1\ 1)\rangle$$
$$+\frac{2\sqrt{2}}{3}|[3,1](1\ 2\ 1\ 1)\rangle,$$
$$(3\ 4)|[3,1](1\ 2\ 1\ 1)\rangle=\frac{1}{3}|[3,1](1\ 2\ 1\ 1)\rangle$$
$$+\frac{2\sqrt{2}}{3}|[3,1](2\ 1\ 1\ 1)\rangle,$$
$$(3\ 4)|[3,1](1\ 1\ 2\ 1)\rangle=|[3,1](1\ 1\ 2\ 1)\rangle,$$
$$\Rightarrow(3\ 4)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{3} & \frac{2\sqrt{2}}{3} & 0\\ \frac{2\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\qquad(7\text{-}18)$$

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

(7-19)

由这样一步步的编造过程,可以制造一些不太高级的 S_n 群的表示矩阵,当 n 很大时,编造过程就比较繁。用标准基的最大优点是由它负载的表示矩阵是幺正的。

知道了标准表示矩阵,用第三章投影算子的方法就可找出负载它的配偶基。作为一个例子,我们求 S_3 的不可约表示[2, 1]的

标准基$|[\lambda](211)\rangle$和$|[\lambda](121)\rangle$。

由投影算子$\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{rs}$的定义(3.8-2)，对置换群$S_n$的第[λ]表示：

$$\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{rs}=\sqrt{\frac{n_\lambda}{n!}}\sum_{g\in S_n}\langle[\lambda](r)|g^{-1}|[\lambda](s)\rangle\hat{\hat{P}}_g。\qquad(7\text{-}20)$$

式中n_λ为[λ]的维数，$\sqrt{\frac{n_\lambda}{n!}}$是归一常数。$\langle[\lambda](r)|g^{-1}|[\lambda](s)\rangle$是标准表示矩阵元，$(r)$，$(s)$为Y符号，由于标准表示是幺正表示，又是实的，所以$\langle[\lambda](r)|g^{-1}|[\lambda](s)\rangle=\langle[\lambda](r)|g|[\lambda](s)\rangle^+=\langle[\lambda](s)|g|[\lambda](r)\rangle$。由任意函数$f(1\ 2\ 3)$出发，记第1个不可约表示[2, 1]的二个基为$|[2,1](211)1\rangle$，$|[2,1](121)2\rangle$，它们分别由标准基投影算子$\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{11}$，$\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{21}$作用在$f(1\ 2\ 3)$上得：

$$\begin{aligned}
|[2,1](2\ 1\ 1)1\rangle&=\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{11}f(1\ 2\ 3)\\
&=\sqrt{\frac{2}{6}}\sum_{g\in S_3}\hat{D}^{(2,1)}(g^{-1})_{11}\hat{\hat{P}}_g f(1\ 2\ 3)\\
&=\sqrt{\frac{1}{3}}\{\hat{\hat{P}}_e+\hat{\hat{P}}_{(12)}+\left(-\frac{1}{2}\right)\hat{\hat{P}}_{(13)}+\left(-\frac{1}{2}\right)\hat{\hat{P}}_{(23)}\\
&\quad+\left(-\frac{1}{2}\right)\hat{\hat{P}}_{(123)}+\left(-\frac{1}{2}\right)\hat{\hat{P}}_{(132)}\}f_{(123)}\\
&=\sqrt{\frac{1}{3}}\Big\{f(1\ 2\ 3)+f(2\ 1\ 3)-\frac{1}{2}f(3\ 2\ 1)\\
&\quad-\frac{1}{2}f(1\ 3\ 2)-\frac{1}{2}f(2\ 3\ 1)-\frac{1}{2}f(3\ 1\ 2)\Big\},\qquad(7\text{-}21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|[2,1](2\ 1\ 1)1\rangle&=\hat{\hat{O}}^{[\lambda]}_{21}f(1\ 2\ 3)\\
&=\sqrt{\frac{2}{6}}\sum_{g\in S_3}\hat{D}^{(2,1)}(g^{-1})_{21}\hat{\hat{P}}_g f(1\ 2\ 3)\\
&=\frac{1}{\sqrt{3}}\Big\{-\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\hat{P}}_{(13)}+\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\hat{P}}_{(23)}+\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\hat{P}}_{(123)}\\
&\quad-\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\hat{P}}_{(132)}\Big\}f(1\ 2\ 3)=\frac{1}{2}\{-f(3\ 2\ 1)+f(1\ 3\ 2)\\
&\quad+f(2\ 3\ 1)-f(3\ 1\ 2)\}。\qquad(7\text{-}22)
\end{aligned}$$

我们还可由$\hat{\hat{O}}^{[2,1]}_{12}f(1\ 2\ 3)$和$\hat{\hat{O}}^{[2,1]}_{22}f(1\ 2\ 3)$求出$S_3$的第二个不

可约表示[2, 1]的两个基，求得的结果为

$$|[2\ 1](2\ 1\ 1)2\rangle = \hat{O}_{12}^{[2,1]} f(1\ 2\ 3)$$
$$= \frac{1}{2}\{-f(3\ 2\ 1)+f(1\ 3\ 2)+f(2\ 3\ 1)-f(3\ 1\ 2)\}, \tag{7-23}$$

$$|[2\ 1](1\ 2\ 1)2\rangle = \hat{O}_{22}^{[2,1]} f(1\ 2\ 3)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{f(1\ 2\ 3)-f(2\ 1\ 3)+\frac{1}{2}f(3\ 2\ 1)+\frac{1}{2}f(1\ 3\ 2)\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}f(2\ 3\ 1)-\frac{1}{2}f(3\ 1\ 2)\right\}。 \tag{7-24}$$

§11.8 杨氏算符和非标准基

在 S_n 中，我们已经知道存在二个一维表示：一个是[n]，它是全对称表示，又叫恒等表示；另一个是[1^n]，它是全反对称表示，简称非对称表示。由任一函数 $f(1, 2, \cdots, n)$ 出发，前面已比较熟悉如何去构成一个全对称或全反对称的函数，例如全对称函数可写成

$$\psi^{[n]} = \boldsymbol{S} f(1, 2, \cdots, n) \equiv \sum_P \boldsymbol{P} f(1, 2, \cdots, n), \tag{8-1}$$

而：

$$\psi^{[1^n]} = \boldsymbol{A} f(1, 2, \cdots, n) \equiv \sum_P (-1)^P \boldsymbol{P} f(1, 2, \cdots, n)。 \tag{8-2}$$

式中 P 为 $\boldsymbol{S}_n$ 中的对 n 个符号的一个置换操作，$\sum_P$ 是对一切 $P \in \boldsymbol{S}_n$ 的置换操作求和。显然 $\psi^{[n]}$ 可以作为 $\boldsymbol{S}_n$ 的不可约表示[n]的基。因为对任一置换操作 $\boldsymbol{P}$，有

$$\boldsymbol{P}\psi^{[n]} = \psi^{[n]}。$$

另外 $\psi^{[1^n]}$ 亦可作为 S_n 的不可约表示[1^n]的基，因为对任一操作 $\boldsymbol{P}_i \in \boldsymbol{S}_n$，有

$$\boldsymbol{P}_i\psi^{[1^n]} = \sum_P (-1)^{P'} \boldsymbol{P}_i \boldsymbol{P} f(1, 2, \cdots, n)$$
$$= (-1)^{P_i} \sum_P (-1)^{P+P_i} \boldsymbol{P}_i \boldsymbol{P} f(1, 2, \cdots, n)$$
$$= (-1)^{P_i} \sum_{P'} (-1)^{P'} \boldsymbol{P}' f(1, 2, \cdots, n) = (-1)^{P_i} \psi^{[1^n]}。$$

这个思想可以推广到维数 >1 的其他不可约表示。由前面知，S_n 的每一个不可约表示[λ]对应一个标准杨氏图，原则上可以把每一个标准杨氏盘和一个不可约表示[λ]的基相对应，而[λ]的基的数目就是标准杨氏盘的数目。对应一个标准杨氏盘就存在不同的项和列，在同一行中的数字就如同[n]中的数字那样，可认为是对称化的；同样在同一列中的数字象[1^n]表示中那样，也可认为是反对称化了的。这样除了[n]和[1^n]以外的其他 S_n 的不可约表示，可认为是混合对称表示，它们既非全对称表示，又非全反对称表示。

现在我们开始定义两种置换，一种是称水平置换 $\boldsymbol{S}$，即它只置换标准杨氏盘中同一排的符号；另一种称为垂直置换 $\boldsymbol{A}$，它只限于置换标准杨氏盘中同一列中的字母。这样对于一个标准杨氏盘，可以定义一个杨氏算符 $\hat{\mathcal{Y}}_i^{[\lambda]}$ 如下：

$$\hat{\mathcal{Y}}_i^{[\lambda]} = \boldsymbol{AS}, \tag{8-3}$$

$$\boldsymbol{S} = \prod_i \sum_{P_i} \boldsymbol{P}_i, \tag{8-4}$$

$$\boldsymbol{A} = \prod_j \sum_{P_j} (-1)^{P_j} \boldsymbol{P}_j。 \tag{8-5}$$

$\boldsymbol{S}$ 中求和 P_i 是指对第 i 排中的字母进行一切可能的置换 $\boldsymbol{P}_i$ 进行的，而 $\prod_i$ 表示对标准杨氏盘中的所有排求积。而 $\boldsymbol{A}$ 中的 $\sum_{P_j}$ 是指对标准杨氏盘中第 j 列的字母所有可能置换求和，$\prod_j$ 是对一切列求积。例如以 $\boldsymbol{S}_3$ 的[2, 1]为例，有二个标准杨氏盘：

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1}\end{array}, \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1}\end{array}。 \tag{8-6}$$

标准杨氏盘 T_1 对应的杨氏算符 $\hat{\mathcal{Y}}_1^{[2,1]}$ 是

$$\hat{\mathcal{Y}}_1^{[2,1]} = [\boldsymbol{e} - (1\ 3)][\boldsymbol{e} + (1\ 2)], \tag{8-7}$$

而与 T_2 相应的杨氏算符为

$$\hat{\mathcal{Y}}_2^{[2,1]} = [\boldsymbol{e} - (1\ 2)][\boldsymbol{e} + (1\ 3)]。 \tag{8-8}$$

式中 $\boldsymbol{e}$ 为 $\boldsymbol{S}_n$ 群中的单位元素。

我们这里仍规定了基的 D. O. 次序，例如 S_3 中，[2, 1]有两

个基，把 T_1 规定为第一个基，也就是把 $\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}$ 排在 $\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}\end{array}$ 的前面。又如下面三个标准杨氏盘的次序应为 $T_1=A$, $T_2=C$, $T_3=B$。

$$A=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}\quad,\quad B=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&4\\\hline 2\\\cline{1-1}3\\\cline{1-1}\end{array}\quad,\quad C=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}\quad。$$

对每一个[λ]，有 n_λ 个标准杨氏盘。对应每个标准杨氏盘 T_i，有一个函数 $\Phi_i(1, 2, \cdots, n)$，若选 $\Phi_1(1, 2, \cdots, n)=\phi(1, 2, \cdots, n)$，那末其余的$(n_\lambda-1)$个函数 $\Phi_i(1, 2, \cdots, n)$可以规定由下式得到：

$$\Phi_i(1, 2, \cdots, n)=P_i\Phi_1(1, 2, \cdots, n),\ (i=1, 2, \cdots, n_\lambda)。\tag{8-9}$$

式中 P_i 是一个置换操作，它把标准杨氏盘 T_1 变成 T_i 盘。从任一函数出发，通过置换 $P\in S_n$，可以得到 $n!$ 个函数，所以一般说来上面所定义的 n_λ 个函数(8-9)式，并不构成 S_n 的一个不变子空间，所以不能负载 S_n 的一个表示。但是如果我们对这 n_λ 个函数 Φ_i 按照标准杨氏盘的混合对称性来对称化这些基，也就是按如下的方式定义 n_λ 个 ψ_i 函数：

$$\psi_i(1, 2, \cdots, n)=\hat{Y}_i^{[\lambda]}\Phi_i(1, 2, \cdots, n),\ i=1, 2, \cdots, n_\lambda。\tag{8-10}$$

那末可以证明这些对称化了以后的$\{\psi_i\}$将构成 S_n 的一个不变子空间，并且是不可约的，由它负载的表示就是 S_n 的不可约表示[λ]。我们不在这里证明这个定理，只给出二个例子，通过例子来说明这个结论。

例 1 找 S_3 的 $IR[2, 1]$ 中的二个杨氏基 ψ_1 和 ψ_2 以及表示矩阵。

由(8-6)式，记

$$\Phi_1=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}=\phi(1, 2, 3),$$

$$\Phi_2=\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3\\ \hline 2\\ \cline{1-1}\end{array}=(2\ 3)\phi(1,\ 2,\ 3)=\phi(1,\ 3,\ 2)。$$

则按(8-7)，(8-8)和(8-10)，得

$$\psi_1=\hat{\mathcal{P}}_1^{[2,1]}\Phi_1=[e-(1\ 3)][e+(1\ 2)]\phi(1,\ 2,\ 3)$$
$$=\phi(1,\ 2,\ 3)+\phi(2,\ 1,\ 3)-\phi(3,\ 2,\ 1)-\phi(2,\ 3,\ 1),\tag{8-11}$$

$$\psi_2=\hat{\mathcal{P}}_2^{[2,1]}\Phi_2=[e-(1\ 2)][e+(1\ 3)]\phi(1,\ 3,\ 2)$$
$$=\phi(1,\ 3,\ 2)+\phi(3,\ 1,\ 2)-\phi(2,\ 3,\ 1)-\phi(3,\ 2,\ 1)。\tag{8-12}$$

下面我们来找由此二基(ψ_1, ψ_2)负载的表示矩阵。我们知道S_3的产生子是(1 2)和(1 3)，我们有

$$(1\ 2)\psi_1=\phi(2,\ 1,\ 3)+\phi(1,\ 2,\ 3)-\phi(3,\ 1,\ 2)-\phi(1,\ 3,\ 2)$$
$$=\psi_1-\psi_2,$$
$$(1\ 2)\psi_2=\phi(2,\ 3,\ 1)+\phi(3,\ 2,\ 1)-\phi(1,\ 3,\ 2)-\phi(3,\ 1,\ 2)$$
$$=-\psi_2。$$

因此(1 2)的表示矩阵由下式知

$$(1\ 2)(\psi_1\ \psi_2)=(\psi_1\ \psi_2)\begin{pmatrix}1 & 0\\ -1 & -1\end{pmatrix}\Rightarrow(1\ 2)\Rightarrow\begin{pmatrix}1 & 0\\ -1 & -1\end{pmatrix}。\tag{8-13}$$

同样，

$$(1\ 3)\psi_1=\phi(3,\ 2,\ 1)+\phi(2,\ 3,\ 1)-\phi(1,\ 2,\ 3)-\phi(2,\ 1,\ 3)$$
$$=-\psi_1$$
$$(1\ 3)\psi_2=\phi(3,\ 1,\ 2)+\phi(1,\ 3,\ 2)-\phi(2,\ 1,\ 3)-\phi(1,\ 2,\ 3)$$
$$=\psi_2-\psi_1。$$

得：

$$(1\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix}-1 & -1\\ 0 & 1\end{pmatrix}。\tag{8-14}$$

而(1 3 2)的表示矩阵为

$$(1\ 3\ 2)=(1\ 2)(1\ 3)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ -1 & -1\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}-1 & -1\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{8-15}$$

至于$(2\ 3)=(1\ 3)(1\ 2)(1\ 3)$, $(1\ 2\ 3)=(1\ 3)(1\ 2)$都可由$(1\ 3)$, $(1\ 2)$矩阵表示直接求得为

$$(2\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad (1\ 2\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & -1\end{pmatrix}。 \tag{8-16}$$

容易验证它是不可约的。因为由这个表示的特征标的平方和，可知

$$\frac{1}{6}\sum_{g\in S_3}|\chi(g)|^2=\frac{1}{6}[2^2+2\times1]=1。$$

所以是不可约的。

例 2 求 S_4 的不可约表示$[2, 1^2]$的杨氏基和不可约表示矩阵。

在 D. O. 下，$[2, 1^2]$的三个标准杨氏盘为

$$T_1=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}\quad,\quad T_2=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}\quad,\quad T_3=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&4\\\hline 2\\\cline{1-1}3\\\cline{1-1}\end{array}\quad。$$

因此三个杨氏算符为

$$\hat{\mathcal{P}}_1^{[2,1^2]}=[e-(1\ 3)-(1\ 4)-(3\ 4)+(1\ 3\ 4)+(1\ 4\ 3)][e+(1\ 2)],$$

$$\hat{\mathcal{P}}_2^{[2,1^2]}=[e-(1\ 2)-(1\ 4)-(2\ 4)+(1\ 2\ 4)+(1\ 4\ 2)][e+(1\ 3)],$$

$$\hat{\mathcal{P}}_3^{[2,1^2]}=[e-(1\ 2)-(1\ 3)-(2\ 3)+(1\ 2\ 3)+(1\ 3\ 2)][e+(1\ 4)]。$$

结果三个杨氏基为

$$\psi_1=\hat{\mathcal{P}}_1^{[2,1^2]}\phi(1\ 2\ 3\ 4),$$

$$\psi_2=\hat{\mathcal{P}}_2^{[2,1^2]}\phi(1\ 3\ 2\ 4),$$

$$\psi_3=\hat{\mathcal{P}}_3^{[2,1^2]}\phi(1\ 4\ 2\ 3)。$$

在基$\{\psi_1, \psi_2, \psi_3\}$下，$S_4$的表示为

$$(1\ 2)\Rightarrow\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix},\quad (1\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(1\ 4)\Rightarrow\begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$(1\ 3\ 2)\Rightarrow(1\ 2)(1\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$(1\ 4\ 3\ 2)=(1\ 2)(1\ 3)(1\ 4)\Rightarrow\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$(1\ 4)(2\ 3)=(1\ 4)(1\ 3\ 2)(1\ 2)\Rightarrow\begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

我们可以求出其他所有元素的表示矩阵，此表示是不可约的，这一点可以从表示的特征标看出：

$$\chi((1\ 2))=-1,\quad \chi((1\ 3\ 2))=0,\quad \chi((1\ 4\ 3\ 2))=1,$$
$$\chi((1\ 4)(2\ 3))=-1,\quad \chi(e)=3,$$

S_4一共就这5类，有公式

$$\frac{1}{4!}\sum_{g\in S_4}|\chi(g)|^2=\frac{1}{4!}\{\chi(e)^2+6\chi((1\ 2))^2 +8\chi((1\ 3\ 2))^2+3\chi((1\ 4\ 3\ 2))^2 +6\chi((1\ 4)(2\ 3))\}=1,$$

所以此表示是不可约的，与S_4特征标表比较，可知道这个表示确是不可约表示$[2, 1^2]$。

上面所举的二个例子，说明了杨氏基的找法以及在杨氏基下非标准表示的矩阵的求法。从例子中我们确实看到杨氏基负载了S_n的一个不可约表示。此外我们还可以看到，杨氏基与前面的标

准基不同，在杨氏基下负载的不可约表示并不是幺正表示（上面两个例子中的矩阵是不幺正的），但标准基负载的表示是幺正的，这是杨氏基的缺点。但杨氏基有很大的优点，它找起来很方便，对于每一个不可约表示[λ]，立即可写出所有标准杨氏盘，从而可以写出各标准杨氏盘所对应的杨氏算符，从而可求得杨氏基。因此在不少情况下还是用杨氏基方便。

§11.9 全反对称基的构成

在物理上，我们常常希望求得 n 个全同粒子体系的全反对称的波函数，这就相当于由不可约表示[λ]出发，如何构造一个全反对称的基问题。

由(4-9)式知，两个共轭表示[λ]和[$\tilde{\lambda}$]的特征标满足

$$\begin{cases} \chi^{[\lambda]}_{(i)} = \chi^{[\tilde{\lambda}]}_{(i)} \cdot \chi^{[1^n]}_{(i)}, \\ \chi^{[\tilde{\lambda}]}_{(i)} = \chi^{[\lambda]}_{(i)} \cdot \chi^{[1^n]}_{(i)}。 \end{cases} \tag{9-1}$$

根据两个表示的直积表示的特征标公式(3.6-13)，我们由(9-1)式可知

$$[\tilde{\lambda}] = [\lambda] \boxtimes [1^n], \tag{9-2}$$

这表明[λ]⊠[1^n]中包含[$\tilde{\lambda}$]的重数 $a^{[\tilde{\lambda}]}_{[\lambda]\boxtimes[1^n]}$ 为 1。由特征标公式知

$$a^{[\tilde{\lambda}]}_{[\lambda]\boxtimes[1^n]} = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi^{[\lambda]}(g) \chi^{[1^n]}(g) \chi^{[\tilde{\lambda}]}(g), \quad G = S_n。 \tag{9-3}$$

上式中用到 S_n 的不可约表示都是实的。显然(9-3)式亦可看成[λ]⊠[$\tilde{\lambda}$]表示中包含[1^n]的重数，即

$$a^{[1^n]}_{[\lambda]\boxtimes[\tilde{\lambda}]} = a^{[\tilde{\lambda}]}_{[\lambda]\times[1^n]} = 1。 \tag{9-4}$$

这表明[λ]⊠[$\tilde{\lambda}$]中一定包含一个全反对称表示[1^n]。现在我们设[λ]的一组基为{$\Phi^{[\lambda]}_{(r)}$}，(r)为 Y 符号。不同的(r)表示[λ]中不同的基。另外我们记{$\Theta^{[\tilde{\lambda}]}_{(\tilde{s})}$}是[$\tilde{\lambda}$]的一组基，$(\tilde{s})$亦是 Y 符号。由于[$1^n$]一定包含在[λ]⊠[$\tilde{\lambda}$]中，所以我们可以由{$\Phi^{[\lambda]}_{(r)}$}×{$\Theta^{[\tilde{\lambda}]}_{(\tilde{s})}$}这

直积空间中分离出一个全反对称的一维不变子空间来，称为全反对称子空间。设这个全反对称子空间的基写成如下形式的线性组合，

$$\Psi^{[1^n]}=\sum_{(r)=1}^{n_\lambda}\sum_{(s)=1}^{n_\lambda}C_{rs}\Phi_{(r)}^{[\lambda]}\Theta_{(s)}^{[\tilde{\lambda}]}。\tag{9-5}$$

这里系数 C_{rs} 应由 $\Psi^{[1^n]}$ 的全反对称要求来定。下面我们来举二个例子，一个是用标准基来构成全反对称基，另一个是用杨氏基。

1．用标准基构成全反对称基　我们讨论 S_3 中 $[\lambda]=[2,1]$ 的例子。按照特征标分解的基本公式及 S_3 的特征标表，可得

$$[\lambda]\boxtimes[\tilde{\lambda}]=[2,1]\boxtimes[2,1]=[3]\oplus[2,1]\oplus[1^3]。$$

也就是说 $[2,1]\boxtimes\widetilde{[2,1]}=[2,1]\boxtimes[2,1]$ 中确只包含一个 $[1^3]$。用(9-5)式

$$\begin{aligned}\Psi=&C_{11}\Phi_{(211)}\Theta_{(211)}+C_{22}\Phi_{(121)}\Theta_{(121)}+C_{12}\Phi_{(211)}\Theta_{(121)}\\&+C_{21}\Phi_{(121)}\Theta_{(211)}。\end{aligned}\tag{9-6}$$

因为要求 Ψ 全反对称，所以一定有

$$(1\ 2)\Psi=-\Psi,$$

$$(1\ 3)\Psi=-\Psi。$$

由 S_3 的不可约表示 $[2,1]$ 的标准表示矩阵为

$$(1\ 2)=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}。$$

记 $\Phi_{(211)}=\Phi_1$，$\Phi_{(121)}=\Phi_2$，$\Theta_{(211)}=\Theta_1$，$\Theta_{(121)}=\Theta_2$，则有

$$\begin{cases}(1\ 2)\Phi_1=\Phi_1, & (1\ 2)\Theta_1=\Theta_1,\\(1\ 2)\Phi_2=-\Phi_2, & (1\ 2)\Theta_2=-\Theta_2。\end{cases}$$

结果

$$\begin{aligned}(1\ 2)\Psi=&C_{11}\Phi_1\Theta_1+C_{22}\Phi_2\Theta_2-C_{12}\Phi_1\Theta_2-C_{21}\Phi_2\Theta_1=-\Psi\\&\Rightarrow C_{11}=0,\ C_{22}=0\\&\Rightarrow\Psi=C_{12}\Phi_1\Theta_2+C_{21}\Phi_2\Theta_1。\end{aligned}\tag{9-7}$$

又 S_3 的 $[2\ 1]$ 的标准表示矩阵(1 3)为

$$(1\ 3)=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

结果有

$$\begin{cases} (1\ 3)\Phi_1=-\frac{1}{2}\Phi_1-\frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_2, \\ (1\ 3)\Theta_1=-\frac{1}{2}\Theta_1-\frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_2, \\ (1\ 3)\Phi_2=-\frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_1+\frac{1}{2}\Phi_2, \\ (1\ 3)\Theta_2=-\frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_1+\frac{1}{2}\Theta_2。 \end{cases}$$

所以代入(9-7)得

$$(1\ 3)\Psi=C_{12}\left(-\frac{1}{2}\Phi_1-\frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_2\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_1+\frac{1}{2}\Theta_2\right)$$

$$+C_{21}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_1+\frac{1}{2}\Phi_2\right)\left(-\frac{1}{2}\Theta_1-\frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_2\right)=-\Psi$$

$$\Rightarrow C_{12}+C_{21}=0,$$

$$\Rightarrow\Psi=C_{12}(\Phi_1\Theta_2-\Phi_2\Theta_1)=C_{12}(\Phi_{(211)}\Theta_{(121)}-\Phi_{(121)}\Theta_{(211)})。$$

若取归一化之基,则得

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{(211)}\Theta_{(121)}-\Phi_{(121)}\Theta_{(211)})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{(\widetilde{211})}\Theta_{(211)}-\Phi_{(121)}\Theta_{(\widetilde{121})})。\qquad(9\text{-}8)$$

这里我们用到记号$(1\ 2\ 1)=\widetilde{(2\ 1\ 1)}$, $(2\ 1\ 1)=\widetilde{(1\ 2\ 1)}$。它是说由$(r)$的标准基，经过沿对角线(自左上到右下)把杨氏盘转180°以后的共轭变换后的杨氏盘(仍是标准的)的编号。例如:

$$\Phi^{[\lambda]}_{(r)}\Rightarrow\Phi^{[21]}_{(211)}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1}\end{array},$$

$$\Theta^{[\lambda]}_{(\tilde{s})}\Rightarrow\Theta^{\widetilde{[21]}}_{(\widetilde{211})}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1}\end{array}=\Theta^{\widetilde{[21]}}_{(121)}=\Theta^{[21]}_{(121)}。$$

用同样的记号，我们可以把一般的全反对称基写成

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{n_\lambda}}\sum_{r=1}^{n_\lambda}(-1)^{Rr}\Phi^{[\lambda]}_{(r)}\Theta^{[\lambda]}_{(r)}。\tag{9-9}$$

式中 Rr 是把 Y 符号中字母排列成 D. O. 时的置换数，象(1 2 1)排成 D. O. (2 1 1)时经过了一次置换，所以 $Rr=-1$。

2．用杨氏基表示全反对称基　我们仍以 S_3 中[21]⊠[$\widetilde{21}$]为例，由(8-11)和(8-12)，知二个杨氏基为

$$\begin{cases}\psi_1=\phi(1,2,3)+\phi(2,1,3)-\phi(3,2,1)-\phi(2,3,1),\\ \psi_2=\phi(1,3,2)+\phi(3,1,2)-\phi(2,3,1)-\phi(3,2,1),\end{cases}\tag{9-10}$$

而表示矩阵由(8-13)～(8-14)知

$$(1\ 2)\Rightarrow\begin{pmatrix}1&0\\-1&-1\end{pmatrix},\quad(1\ 3)\Rightarrow\begin{pmatrix}-1&-1\\0&1\end{pmatrix}。\tag{9-11}$$

同样，我们设全反对称表示的基如下：

$$\Psi=C_{11}\psi_1\tilde{\psi}_1+C_{12}\psi_1\tilde{\psi}_2+C_{21}\psi_2\tilde{\psi}_1+C_{22}\psi_2\tilde{\psi}_2,\tag{9-12}$$

这里

$$\begin{cases}\tilde{\psi}_1=\begin{array}{|c|c|}\hline1&2\\\hline3\\\cline{1-1}\end{array}=\tilde{\phi}(1,2,3)+\tilde{\phi}(2,1,3)-\tilde{\phi}(3,2,1)\\ \qquad-\tilde{\phi}(2,3,1)=\tilde{\psi}_{\tilde{2}}\\ \tilde{\psi}_2=\begin{array}{|c|c|}\hline1&3\\\hline2\\\cline{1-1}\end{array}=\tilde{\phi}(1,3,2)+\tilde{\phi}(3,1,2)-\tilde{\phi}(2,3,1)\\ \qquad-\tilde{\phi}(3,2,1)=\tilde{\psi}_{\tilde{1}}\end{cases}\tag{9-13}$$

由表示矩阵，可知(ψ_1,ψ_2)和$(\tilde{\psi}_1,\tilde{\psi}_2)$的变换性质，由(9-11)和(9-13)式，得

$$\begin{aligned}(1\ 2)\Psi&=C_{11}\cdot(\psi_1-\psi_2)(\tilde{\psi}_1-\tilde{\psi}_2)+C_{12}(\psi_1-\psi_2)(-\tilde{\psi}_2)\\&\quad+C_{21}(-\psi_2)(\tilde{\psi}_1-\tilde{\psi}_2)+C_{22}\psi_2\tilde{\psi}_2\\&=C_{11}\psi_1\tilde{\psi}_1+[-C_{11}-C_{12}]\psi_1\tilde{\psi}_2+[-C_{11}-C_{21}]\psi_2\tilde{\psi}_1\\&\quad+[C_{11}+C_{12}+C_{21}+C_{22}]\psi_2\tilde{\psi}_2\\&=-\Psi\\&\Rightarrow C_{11}=0\quad\text{及}\quad C_{12}=-C_{21}。\end{aligned}$$

同理由$(1\ 3)\Psi=-\Psi$，导致$C_{22}=0$，结果归一化的

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\tilde{\psi}_2-\psi_2\tilde{\psi}_1)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\tilde{\psi}_{\tilde{1}}-\psi_2\tilde{\psi}_{\tilde{2}})。\qquad(9\text{-}14)$$

在一般情况下，我们有

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{n_\lambda}}\sum_{p=1}^{n_\lambda}(-1)^{p_s}\psi_s^{[\lambda]}\psi_{\tilde{s}}^{[\tilde{\lambda}]}\qquad(9\text{-}15)$$

p_s是把标准杨氏盘T_s变到T_1情况下的置换数。例如S_4中以$[2\ 1^2]\boxtimes[3\ 1]$构成的全反对称基为

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1\tilde{\psi}_{\tilde{1}}-\psi_2\tilde{\psi}_{\tilde{2}}+\psi_3\tilde{\psi}_{\tilde{3}}),$$

式中 $\psi_1\Rightarrow\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\\hline 3\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}$（+），$\psi_2\Rightarrow\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\\hline 2\\\cline{1-1}4\\\cline{1-1}\end{array}$（−），$\psi_3\Rightarrow\begin{array}{|c|c|}\hline 1&4\\\hline 2\\\cline{1-1}3\\\cline{1-1}\end{array}$（+），

$\tilde{\psi}_{\tilde{1}}\Rightarrow\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&3&4\\\hline 2\\\cline{1-1}\end{array}$，$\tilde{\psi}_{\tilde{2}}\Rightarrow\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&2&4\\\hline 3\\\cline{1-1}\end{array}$，$\tilde{\psi}_{\tilde{3}}\Rightarrow\begin{array}{|c|c|c|}\hline 1&2&3\\\hline 4\\\cline{1-1}\end{array}$。

显然$\tilde{\psi}_{\tilde{1}}=\tilde{\psi}_3$，$\tilde{\psi}_{\tilde{2}}=\tilde{\psi}_2$，$\tilde{\psi}_{\tilde{3}}=\tilde{\psi}_1$。

§11.10 外　　积

前面几章，我们广泛地用了内直积的概念，也就是一个群的$G\boxtimes G=\{(g,g):\forall g\in G\}$，$G\boxtimes G$是同构于$G$的。一个群$G\boxtimes G$或$G$的表示$\{\hat{G}^{(i)}(g)\times\hat{G}^{(j)}(g)\}$称为$G$的直积表示，一般它是一个可约表示，它的约化可以通过特征标的分解公式进行，知道了G的所有不可约表示的特征标，可以方便地知道$\hat{G}^{(i)}\boxtimes\hat{G}^{(j)}$中包含多少个不可约表示和每个不可约表示出现的重数。至于S_n群的直积表示的特征标分解可以通过一般公式和S_n的特征标表进行，本书没有对此作特别的叙述，因为它与一般有限群（像点群）的情况没有两样。而其他关于S_n群的一些特殊的不可约表示之间的直积表示如何分解的图形方法，我们也没有介绍。因为它并不

比利用特征标表方便多少。而对于 S_n 群，这一节中我们要特别介绍的是所谓外积的概念。

设想有二个全同粒子，用符号 1 与 2 来标记。当这两个体系彼此无关时，则是二个独立的体系，粒子 1 处于 $\varphi(1)$ 态，粒子 2 处于 $\psi(2)$，整个粒子体系处于 $\Psi(1\ 2)=\varphi(1)\psi(2)$ 态。当两个粒子彼此相互作用时，$\Psi(1\ 2)$ 也许不能分成 $\varphi(1)$ 和 $\psi(2)$ 的乘积形式。在这里我们没有考虑两粒子的交换对称性，若考虑到两粒子之间的交换对称性，那末 $\Psi(1\ 2)$ 这个两粒子的态可以看成是两个 S_2 的对称态和反对称态的叠加：

$$\Psi(1\ 2)=\frac{1}{2}(\Psi(1\ 2)+\Psi(2\ 1))+\frac{1}{2}(\Psi(1\ 2)-\Psi(2\ 1))$$
$$=\Psi_S+\Psi_A。 \tag{10-1}$$

用图形来表示为

$$\square \otimes \square = \square\square \oplus \begin{matrix}\square\\\square\end{matrix} 。 \tag{10-2}$$
$$\varphi(1)\quad \psi(1)\qquad \Psi_S\qquad \Psi_A$$

$\varphi(1)$ 和 $\psi(1)$ 都是 S_1 的不可约表示的基，Ψ_S 和 Ψ_A 是 S_2 的两个不可约表示的基。我们称 $\square \otimes \square$ 为 S_1 的 $\square$ 和另一个 S_1 的 $\square$ 的外积，这个外积可分解成 S_2 的一些不可约表示的直和。

进一步我们再举一个比较复杂的例子来说明外积的概念。设有一个二粒子体系，处于 S_2 的一个对称态 $\boxed{1}\ \boxed{2}$。另有一个单粒子体系，标以 3，处在 S_1 的一个态 $\boxed{3}$，当这两个体系引入相互作用，则体系处在 $\Psi(1\ 2\ 3)$ 状态，令这种相互作用不会改变原来 (1, 2) 两个粒子的对称性质，即 $\Psi(1\ 2\ 3)=\Psi(2\ 1\ 3)$。因此我们可以把 $\Psi(1\ 2\ 3)$ 写成

$$\Psi(1\ 2\ 3)=[e+(1\ 2)]f(1\ 2\ 3)。 \tag{10-3}$$

现在我们设法把 $\Psi(1\ 2\ 3)$ 按 S_3 的不可约子空间展开。S_3 的不可约表示的基可用杨氏基表示，S_3 共有三个不可约表示：□□□，

□
□ 和 □□ □。这些不可约表示的基为
□

$$\left.\begin{aligned}
\psi^{[3]} &= \boxed{1}\,\boxed{2}\,\boxed{3} = [e+(1\ 2)+(1\ 3)+(2\ 3)\\
&\qquad +(1\ 2\ 3)+(1\ 3\ 2)]f(1\ 2\ 3),\\
\psi_1^{[2,1]} &= \begin{matrix}\boxed{1}\,\boxed{2}\\ \boxed{3}\end{matrix} = [e-(1\ 3)][e+(1\ 2)]f(1\ 2\ 3)\\
&= [e-(1\ 3)+(1\ 2)-(1\ 2\ 3)]f(1\ 2\ 3),\\
\psi_2^{[2,1]} &= \begin{matrix}\boxed{1}\,\boxed{3}\\ \boxed{2}\end{matrix} = [e-(1\ 2)][e+(1\ 3)](2\ 3)f(1\ 2\ 3)\\
&= [(2\ 3)-(3\ 1)-(1\ 2\ 3)\\
&\qquad +(1\ 3\ 2)]f(1\ 2\ 3),\\
\psi^{[1^3]} &= \begin{matrix}\boxed{1}\\ \boxed{2}\\ \boxed{3}\end{matrix} = [e-(1\ 2)-(1\ 3)-(2\ 3)+(1\ 2\ 3)\\
&\qquad +(1\ 3\ 2)]f(1\ 2\ 3)。
\end{aligned}\right\} \tag{10-4}$$

现设展式为

$$\begin{aligned}
\Psi(1\ 2\ 3) &= [e+(1\ 2)]f(1\ 2\ 3) = C_1\psi^{[3]}+C_2\psi_1^{[2,1]}\\
&+C_3\psi_2^{[2,1]}+C_4\psi^{[1^3]} = (C_1+C_2+C_4)f(1\ 2\ 3)\\
&+(C_1+C_2-C_4)(1\ 2)f(1\ 2\ 3)+(C_1-C_2-C_3-C_4)\\
&\times(1\ 3)f(1\ 2\ 3)+(C_1+C_3-C_4)(2\ 3)f(1\ 2\ 3)\\
&+(C_1-C_2-C_3+C_4)(1\ 2\ 3)f(1\ 2\ 3)\\
&+(C_1+C_3+C_4)(1\ 3\ 2)f(1\ 2\ 3)。
\end{aligned} \tag{10-5}$$

比较(10-5)式两边,得方程组

$$\left\{\begin{aligned}
&C_1+C_2+C_4=1, && (10\text{-}6)\\
&C_1+C_2-C_4=1, && (10\text{-}7)\\
&C_1-C_2-C_3-C_4=0, && (10\text{-}8)\\
&C_1+C_3-C_4=0, && (10\text{-}9)\\
&C_1-C_2-C_3+C_4=0, && (10\text{-}10)\\
&C_1+C_3+C_4=0。 && (10\text{-}11)
\end{aligned}\right.$$

由(10-9)和(10 11)及(10-8)和(10-10)得 $C_4=0$，结果得到决定其他三个系数(C_1, C_2, C_3)的方程为

$$\begin{cases} C_1+C_2=1, \\ C_1-C_2-C_3=0, \\ C_1+C_3=0。 \end{cases}$$

由上三式得到解为 $C_1=\frac{1}{3}$, $C_2=\frac{2}{3}$, $C_3=-\frac{1}{3}$，结果 $\Psi(1\ 2\ 3)$ 这个向量落在 S_3 的[3]和[2, 1]两个不可约子空间中，因此我们可把 $\Psi(1\ 2\ 3)$所属的空间看成是 $\boldsymbol{S}_3$ 的二个不可约 □ □ □ 和 □ □子空间的直和，写成

□

$$\begin{cases} \square\square \otimes \square = \square\square\square \oplus \square\square \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \square \\ [2]\otimes[1]=[3]\oplus[2\ 1]。 \end{cases} \tag{10-12}$$

这就是说 $\boldsymbol{S}_2$ 的[2]和 $\boldsymbol{S}_1$ 的[1]的外积是 $\boldsymbol{S}_3$ 的两个不可约表示[3]和[2 1]的直和。

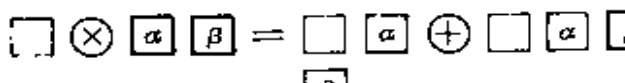
从上面的两个例子，我们看到外积与内积是不同的。内积是限于同一个 $\boldsymbol{S}_n$ 群的两个表示[μ]，[ν]的直积乘积表示，它仍然是 $\boldsymbol{S}_n$ 群的一个表示，内积的分解是按同一个 $\boldsymbol{S}_n$ 群的不可约表示进行的。而外积却是两个置换群 $\boldsymbol{S}_m$ 和 $\boldsymbol{S}_n$ 的两个不可约表示[μ]和[ν]，它外积后的表示是属于 $\boldsymbol{S}_{m+n}$ 群的，外积的分解是按 $\boldsymbol{S}_{m+n}$ 群的不可约表示进行的。

现在我们来看看(10-12)式的杨氏图等式。□ □ 和 □ 的外积可按如下规则进行：保持□ □不变，在□ □图上加上 □，由于 □ 与□ □事先没有任何对称要求，所以可以用一切可能的方式加到□ □上，形成 S_3 的所有可能的标准杨氏图，现在有等式(10-12)右边的两种。这个结论可以推广到一般情况：

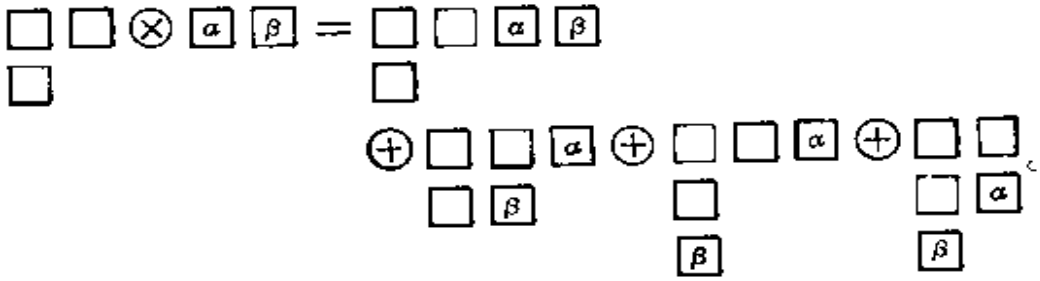
$$\begin{aligned}[\lambda]\otimes[1] &= [\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n]\otimes[1] \\ &= \sum_{i=1}^{n}[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_i+1, \cdots, \lambda_n]。 \end{aligned} \tag{10-13}$$

下面给出关于外积分解中的一些图形规律，不作详细证明。

1．$[\lambda]\otimes[2]$　因为[2]是对二个粒子是对称的，所以当这两个粒子与其他粒子(在$[\lambda]$中)进行交换时，仅限于这二个粒子始终保持对称的要求，即一定不能反对称。对其他$[\lambda]$中的粒子与[2]中的粒子之间没有任何对称的要求。当然$[\lambda]$中的粒子也始终保持$[\lambda]$型的对称。所以$[\lambda]\otimes[2]$的分解中，可以把□□的两个方块分别加到$[\lambda]$的杨氏图中，形成一切可能的标准杨氏图，只是要除去□□中两个方块排在同一列的标准杨氏图。例如



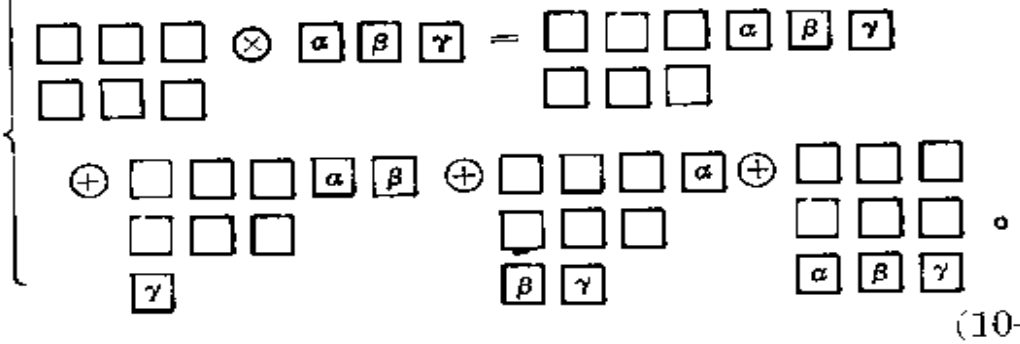
(10–14)



(10–15)

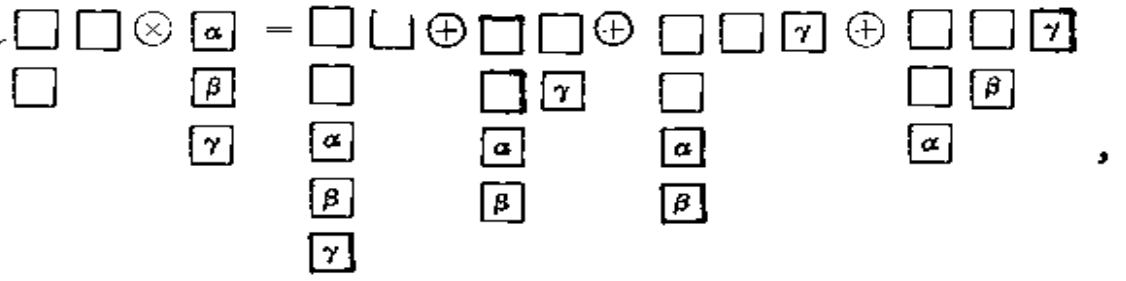
2．$[\lambda]\otimes[n]$的外积分解　把$[n]$中n个方块以一切可能方式加到杨氏图$[\lambda]$中去，但是必须扣除任何有两个加进去的方块处于同一列的标准杨氏图。例如我们有：

$[3^2]\otimes[3]=[6,3]\oplus[5,3,1]\oplus[4,3,2]\oplus[3^3]$，



(10–16)

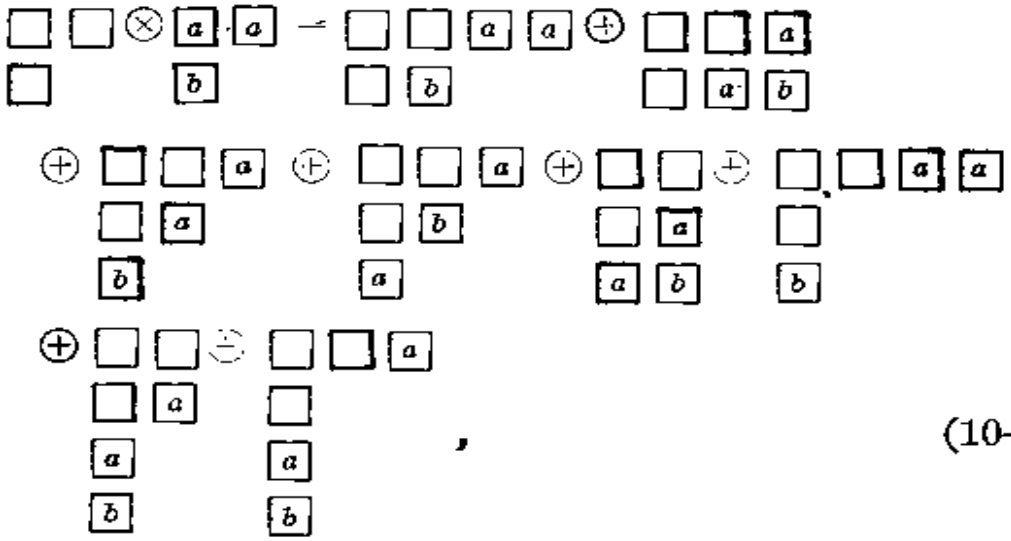
3．$[\lambda]\otimes[1^n]$的外积分解　把n个$[1^n]$中的方块以一切可能方式加到$[\lambda]$的杨氏图中，得到一系列的杨氏图必须是标准杨氏图，并且必须扣除那些有任何二块处于同一行的标准杨氏图。例如



$$[2,1]\otimes[1^3]=[2,1^4]\oplus[2^2,1^2]\oplus[3,1^3]\oplus[3,2,1]。$$

(10–17)

4. $[\lambda]\otimes[\mu]$的一般的外积分解规则　这里$[\lambda]$和$[\mu]$都是一般的不可约表示。在展开这种外积时的规则是在杨氏图$[\mu]$中用a符号标出第一排的每一方格，用b符号标出第二排的每一方格等等。然后象前面(2)一样，把第一排中的方格a一个一个地加到$[\lambda]$杨氏图中，按$[\lambda]\otimes[n]$中的规则得到一组新的杨氏图，然后用第二排中的b方格一个一个地加到这组新的杨氏图中，规则同上，得到一系列的新的杨氏图，再加第三排、第四排等等，但是再规定从标准杨氏图的右到左读出加方块的每一阶段必须a方块的数目$\geqslant b$方块的数目$\geqslant c$方块的数目等等。我们举$[2,1]\otimes[2,1]$的例子加以说明。



(10–18)

$$[2,1]\otimes[2,1]=[4,2]\oplus[3^2]\oplus 2[3,2,1]\oplus[2^3]\oplus[4,1^2]\oplus[2^2,1^2]\oplus[3,1^3]。$$

(10–19)

(10–18)和(10–19)式的推导也可这样进行：由

$$[2]\otimes[1]=[2\ 1]\oplus[3]$$
$$\Rightarrow[2\ 1]=[2]\otimes[1]\ominus[3]。$$

所以有

$$\begin{aligned}[2,1]\otimes[2,1]&=[2,1]\otimes\{[2]\otimes[1]\ominus[3]\}\\&=[2,1]\otimes[2]\otimes[1]\ominus[2,1]\otimes[3]\\&=\{[2,1]\otimes[2]\}\otimes[1]\ominus\{[5,1]\oplus[4,2]\\&\quad\oplus[4,1^2]\oplus[3,2,1]\}\\&=\{[4,1]\oplus[3,2]\oplus[3,1^2]\oplus[2^2,1]\}\otimes[1]\\&\quad\ominus\{[5,1]\oplus[4,2]\oplus[4,1^2]\oplus[3,2,1]\}\\&=\{([5,1]\oplus[4,2]\oplus[4,1^2])\oplus([4,2]\\&\quad\oplus[3^2]\oplus[3,2,1])\oplus([4,1^2]\oplus[3,2,1]\\&\quad\oplus[3,1^3])\oplus([3,2,1]\oplus[2^3]\oplus[2^2,1^2])\}\ominus\{[5,1]\\&\quad\oplus[4,2]\oplus[4,1^2]\oplus[3,2,1]\}\\&=[4,2]\oplus[4,1^2]\oplus[3^2]\oplus2[3,2,1]\oplus[3,1^3]\\&\quad\oplus[2^3]\oplus[2^2,1^2]。\end{aligned}$$

这就是(10–19)式。一般我们可以把$[\lambda]\otimes[2,1]$化成$[\lambda]\otimes\{[2]\otimes[1]\ominus[3]\}$，这样可以按$[\lambda]\otimes[n]$的规则进行计算。又如有

$$[\lambda]\otimes[3,1]=[\lambda]\otimes\{[3]\otimes[1]\ominus[4]\},\tag{10–20}$$

$$[\lambda]\otimes[2,1^2]=[\lambda]\otimes\{[1^3]\otimes[1]\ominus[1^4]\},\tag{10–21}$$

$$\begin{aligned}[\lambda]\otimes[2^2]&=[\lambda]\otimes\{[2]\otimes[2]\ominus[4]\ominus[3,1]\}\\&=[\lambda]\otimes\{[2]\otimes[2]\ominus[4]\ominus[3]\otimes[1]\oplus[4]\}\\&=[\lambda]\otimes\{[2]\otimes[2]-[3]\otimes[1]\}。\end{aligned}\tag{10–22}$$

等等。利用编造过程，可以把复杂的不可约表示$[\mu]$写成一系列的单行、单列的一些不可约表示的外积，这样可以利用(10–2)，(3)式中关于$[\lambda]\otimes[n]$和$[\lambda]\otimes[1^n]$的规则，建立$[\lambda]\otimes[\mu]$的分解算式。

最后我们指出，外积的运算与次序无关的，即

$$[\lambda]\otimes[\mu]=[\mu]\otimes[\lambda]。\tag{10–23}$$

这一点与内直积$[\lambda]\boxtimes[\mu]=[\mu]\boxtimes[\lambda]$是相仿的。

§11.11 群 G 的 n 次对称幂和反对称幂表示的特征标公式

在这一节，我们利用置换群的一些知识，推导关于群 $\boldsymbol{G}$ 的表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 的 n 次对称幂和 n 次反对称幂的特征标的公式，这个公式是比较有用的。

设 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的一个表示，则它的 n 次幂

$$\hat{G}^n=\underbrace{\hat{G}\boxtimes\hat{G}\boxtimes\hat{G}\boxtimes\cdots\boxtimes\hat{G}}_{n\text{个}\hat{G}} \tag{11-1}$$

也是 $\boldsymbol{G}$ 的一个表示，这个表示称为张量表示。设负载 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 的表示空间为 $\boldsymbol{\Sigma}$，那末 n 个 $\boldsymbol{\Sigma}$ 空间编号为 $\boldsymbol{\Sigma}^{(1)}$, $\boldsymbol{\Sigma}^{(2)}$, …, $\boldsymbol{\Sigma}^{(n)}$。它们的直积空间

$$\boldsymbol{\Sigma}^n=\boldsymbol{\Sigma}^{(1)}\times\boldsymbol{\Sigma}^{(2)}\times\cdots\times\boldsymbol{\Sigma}^{(n)} \tag{11-2}$$

负载了 $\boldsymbol{G}$ 的表示 $\hat{\boldsymbol{G}}^n$。设 $\boldsymbol{\Sigma}^{(i)}$于空间中的基为$\{\boldsymbol{e}_{\alpha_i}^{(i)}\}$, $\alpha_i=1, 2, \cdots|\hat{\boldsymbol{G}}|$, $|\hat{\boldsymbol{G}}|$ 为表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 的维数。那末 $\boldsymbol{\Sigma}^n$ 中的基为

$$\boldsymbol{e}_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=\boldsymbol{e}_{\alpha_1}^{(1)}\boldsymbol{e}_{\alpha_2}^{(2)}\cdots\boldsymbol{e}_{\alpha_n}^{(n)},\ \forall\boldsymbol{e}_{\alpha_i}^{(i)}\in\boldsymbol{\Sigma}^{(i)}。 \tag{11-3}$$

令 $\boldsymbol{G}$ 中的每一个元素 $\boldsymbol{g}$，

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{g}\boldsymbol{e}_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}&=\sum_{(\alpha'_i)}(\hat{G}^n(\boldsymbol{g}))_{\alpha'_1\alpha'_2\cdots\alpha'_n;\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}\boldsymbol{e}_{\alpha'_1\alpha'_2\cdots\alpha'_n}\\&=\sum_{(\alpha'_i)}G(\boldsymbol{g})_{\alpha'_1\alpha_1}G(\boldsymbol{g})_{\alpha'_2\alpha_2}\cdots\cdots\\&\quad\times G(\boldsymbol{g})_{\alpha'_n\alpha_n}\boldsymbol{e}_{\alpha'_1\alpha'_2\cdots\alpha'_n}。\\\boldsymbol{g}\boldsymbol{e}_{\alpha}^{(i)}&=\sum_{\alpha'}G(\boldsymbol{g})_{\alpha'\alpha}\boldsymbol{e}_{\alpha'}^{(i)}。\end{aligned}\right\} \tag{11-4}$$

现在我们定义一个置换操作 $\boldsymbol{s}\in\boldsymbol{S}_n$, $\boldsymbol{S}_n$ 为 n 个符号的置换群。$\boldsymbol{s}$ 作用在 n 个符号$[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]$上，把它们重新排列成$[\boldsymbol{s}(\alpha_1)\boldsymbol{s}(\alpha_2)\boldsymbol{s}(\alpha_3)\cdots\boldsymbol{s}(\alpha_n)]$，即

$$\boldsymbol{s}[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]=[\boldsymbol{s}(\alpha_1)\boldsymbol{s}(\alpha_2)\cdots\boldsymbol{s}(\alpha_n)]。 \tag{11-5}$$

我们定义 $\boldsymbol{s}$ 作用在 $\boldsymbol{e}_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}$ 上是

$$\boldsymbol{s}\boldsymbol{e}_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{s}[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]}=\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{s}(\alpha_1)\boldsymbol{s}(\alpha_2)\cdots\boldsymbol{s}(\alpha_n)}。 \tag{11-6}$$

则

$$sge_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=se'_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=e'_{S[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]}=$$
$$=\sum_{\{\alpha_i\}}\hat{G}^n(g)_{\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n';S[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]}e_{\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n'} \tag{11-7}$$

由于

$$se_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=e_{S(\alpha_1)S(\alpha_2)\cdots S(\alpha_n)}\in\Sigma^n,\quad \forall e_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}\in\Sigma^n,\ \forall s\in S_n。$$

所以 Σ^n 负载了 S_n 群的一个表示，此表示记为 $\hat{S}_n$。一般 $\hat{S}_n$ 是可约的，可以简约成 S_n 群的一些不可约表示的直和。设 $\hat{S}_n^{(\mu)}$ 是 S_n 群的一个不可约表示，它出现在 $\hat{S}_n$ 中有 $a^{(\mu)}$ 次，记所有这些按不可约表示 $\hat{S}_n^{(\mu)}$ 变换的子空间为 $\Sigma^{(\mu)}$，它的正交补空间为 $\tilde{\Sigma}^{(\mu)}$，那末

$$\Sigma^n=\Sigma^{(\mu)}\oplus\tilde{\Sigma}^{(\mu)}。 \tag{11-8}$$

现在 $\Sigma^{(\mu)}$ 中的基$\{e^{(\mu)}_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}\}$是对指标$[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]$以一定方式对称化了的。由于变换 $\hat{G}^n$ 是保持指标$[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]$的对称性不变，所以 $\Sigma^{(\mu)}$ 相对于群 G 也是不变的，所以 $\Sigma^{(\mu)}$ 也负载了群 G 的一个表示 $\hat{G}^{(\mu)}$。由于

$$sge_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=se'_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=e'_{S[\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n]}$$
$$=e'_{S(\alpha_1)S(\alpha_2)\cdots S(\alpha_n)}=gse_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n},\quad \forall e_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}\in\Sigma^n,$$
$$\Rightarrow sg=gs,\quad \forall s\in S_n,\quad \forall g\in G。 \tag{11-9}$$

这样可形成 S_n 和 G 的乘积群：$\{sg\}=\{gs\}$。这是 S_n 与 G 的直积群。由(11-9)式导致 $\hat{S}\hat{G}=\hat{G}\hat{S}$，它们负载的空间为 Σ^n。由

$$gse_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=Sge_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=Se'_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}$$
$$=(\hat{S}(s))_{\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n';\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}e'_{\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n'}$$
$$=S(s)_{\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n';\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}G(g)_{\alpha_1''\alpha_2''\cdots\alpha_n'';\alpha_1'\alpha_2'\cdots\alpha_n'}e_{\alpha_1''\alpha_2''\cdots\alpha_n''}$$
$$=(\hat{G}(g)\hat{S}(s))_{\alpha_1''\alpha_2''\cdots\alpha_n'';\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}e_{\alpha_1''\alpha_2''\cdots\alpha_n''}。 \tag{11-10}$$

所以 $\hat{G}\hat{S}$ 形成了 SG 群的一个表示($\hat{S}\hat{G}=\hat{G}\hat{S}$)。我们进一步设 $\hat{S}\hat{G}$ 表示在空间 Σ^n，$\Sigma^{(\mu)}$ 和 $\tilde{\Sigma}^{(\mu)}$ 中特征标分别为 $\chi(sg)$，$\chi^{(\mu)}(sg)$，$\tilde{\chi}^{(\mu)}(sg)$。则有

$$\chi(sg)=\chi^{(\mu)}(sg)+\tilde{\chi}^{(\mu)}(sg), \tag{11-11}$$
$$\chi^{(\mu)}(sg)=\sum_{ij}S^{(0)}(s)_{ij}G^{(0)}(g)_{ji}。 \tag{11-12}$$

式中 $\hat{S}^{(0)}$，$\hat{G}^{(0)}$ 分别代表由 $\Sigma^{(\mu)}$ 负载的 S_n 群和 G 群的表示。在 $\Sigma^{(\mu)}$ 中，设包含 S_n 群的不可约表示 $\hat{S}^{(\mu)}$ 有 a_μ 次。再设由 $\tilde{\Sigma}^{(\mu)}$ 负

载的 S_n 和 G 的表示为 $\hat{S}'_n$ 和 $\hat{G}'$，则(11-11)式可化为

$$\chi(sg)=\sum_{ij}S^{(0)}(s)_{ij}G^{(0)}(g)_{ji}+\sum_{ji}S'(s)_{ij}G'(g)_{ji}。\quad(11\text{-}13)$$

设 $\hat{S}_n^{(\mu)}(s)$的特征标为 $\chi^{(\mu)}(s)$，$\hat{G}^{(0)}(g)$ 的特征标为 $\chi^{(0)}(g)$。在(11-11)式两边乘上 $\frac{1}{n!}\sum_{s\in S_n}\overline{\chi^{(\mu)}(s)}=\frac{1}{n!}\sum_{s\in S_n}\sum_i S^{(\mu)}(s)_{ii}$。由特征标的正交定理和广义正交定理，得

$$\frac{1}{n!}\sum_{s\in S_n}\chi(sg)\overline{\chi^{(\mu)}(s)}=\frac{a_\mu}{|\hat{S}^\mu|}\sum_i G^{(0)}(g)_{ii}$$

$$=\frac{a_\mu}{|\hat{S}^{(\mu)}|}\chi^{(0)}(g),$$

$$\Rightarrow\chi^{(0)}(g)=\frac{|\hat{S}^{(\mu)}|}{a_\mu}\cdot\frac{1}{n!}\sum_{s\in S_n}\chi(sg)\overline{\chi^{(\mu)}(s)}。\quad(11\text{-}14)$$

设 s 可分解成一些轮换的乘积：

$$s=(\underbrace{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_{n_1}}_{q_1\text{个符号}})(\underbrace{\alpha_{n_1+1}\cdots\alpha_{n_2}}_{q_2\text{个符号}})(\underbrace{\alpha_{n_2+1}\cdots\alpha_{n_3}}_{q_3\text{个符号}})\cdots,\quad(11\text{-}15)$$

因为

$$sge_{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}=\sum_{(\alpha'_i)}G(g)_{\alpha'_1S(\alpha_1)}G(g)_{\alpha'_2S(\alpha_2)}\cdots G(g)_{\alpha'_nS(\alpha_n)}e_{\alpha'_1\alpha'_2\cdots\alpha'_n}。$$

所以

$$\chi(sg)=\sum_{(\alpha_i)}G(g)_{\alpha_1S(\alpha_1)}G(g)_{\alpha_2S(\alpha_2)}\cdots G(g)_{\alpha_nS(\alpha_n)}$$

$$=\sum_{(\alpha_i)}(G(g)_{\alpha_1\alpha_2}G(g)_{\alpha_2\alpha_3}\cdots G(g)_{\alpha_{n_1}\alpha_1})(G(g)_{\alpha_{n_1+1}\alpha_{n_1+2}}$$

$$\cdots G(g)_{\alpha_{n_2}\alpha_{n_1+1}})\cdots(G(g)_{\alpha_{n_{t-1}+1}\alpha_{n_{t-1}+2}}\cdots G(g)_{\alpha_n\alpha_{n_{t-1}+1}})$$

$$=\chi(g^{q_1})\chi(g^{q_2})\cdots\chi(g^{q_\alpha})。$$

在 s_n 中，具有(11-15)式这样轮换结构的元素数目(即这一类的元素数)由(2-7)式可得

$$\frac{n!}{r_1!q_1^{r_1}r_2!q_2^{r_2}\cdots r_\alpha!q_\alpha^{r_\alpha}},$$

这里 r_1 为 q_1 循环数目，$\cdots r_\alpha$ 为 q_α 循环的数目。结果我们有

$$\chi^{(0)}(g)=\frac{|\hat{S}^{(\mu)}|}{a_\mu}\sum_{(l)}\frac{\chi^{r_1}(g^{q_1})\cdots\chi^{r_\alpha}(g^{q_\alpha})}{r_1!q_1^{r_1}r_2!q_2^{r_2}\cdots r_\alpha!q_\alpha^{r_\alpha}}\overline{\chi^{(\mu)}(s)}。\quad(11\text{-}16)$$

这里求和对 S_n 中一切类(l)进行的，s 元素已经是具有循环结构$(l)=(q_1^{r_1},q_2^{r_2},\cdots,q_\alpha^{r_\alpha})$这一类中的任一个代表元素，因为相同类

的特征标是一样的。

若 $\hat{S}^{(\mu)}$ 是 S_n 的全对称表示$[n]$，$a_\mu=1$，$\chi^{[n]}(s)=1(\forall s\in S_n)$，这时 $\chi^{(n)}$ 代表 $\hat{G}$ 表示的 n 次对称幂表示的特征标，记作

$$\chi^{(n)}(g)=\sum\frac{\chi^{r_1}(g^{q_1})\chi^{r_2}(g^{q_2})\cdots\chi^{r_\alpha}(g^{q_\alpha})}{r_1!q_1^{r_1}r_2!q_2^{r_2}\cdots r_\alpha!q_\nu^{r_\nu}}。\tag{11-17}$$

当 $n=2,3,4,5$ 时

$$\begin{cases}\chi^{(2)}(g)=\dfrac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)],\\ \chi^{(3)}(g)=\dfrac{1}{3}\chi(g^3)+\dfrac{1}{2}\chi(g^2)\chi(g)+\dfrac{1}{6}\chi(g)^3,\\ \chi^{(4)}(g)=\dfrac{1}{4}\chi(g^4)+\dfrac{1}{3}\chi(g^3)\chi(g)+\dfrac{1}{8}\chi^2(g^2)\\ \qquad\qquad+\dfrac{1}{4}\chi(g^2)\chi^2(g)+\dfrac{1}{24}\chi(g)^4,\\ \chi^{(5)}(g)=\dfrac{1}{5}\chi(g^5)+\dfrac{1}{4}\chi(g^4)\chi(g)+\dfrac{1}{6}\chi(g^3)\chi(g^2)\\ \qquad\qquad+\dfrac{1}{6}\chi(g^3)\chi(g)^2+\dfrac{1}{8}\chi(g^2)^2\chi(g)\\ \qquad\qquad+\dfrac{1}{12}\chi(g^2)\chi(g)^3+\dfrac{1}{120}\chi(g)^5。\end{cases}\tag{11-18}$$

若 $\hat{S}^{(\mu)}$ 是 S_n 的全反对称表示$[1^n]$时，$a_\mu=1$，$\chi^{[1^n]}(s)=(-1)^{(l)}$。当 s 的类(l)是偶置换类，则 $\chi^{[1^n]}(s)=1$，(l)为奇置换类时为 (-1)。如果(l)的循环结构是$(l)=(q_1^{r_1},q_2^{r_2},\cdots,q_\alpha^{r_\alpha})$，因为

$$n=r_1q_1+r_2q_2+\cdots+r_\alpha q_\alpha,$$

$$r_1(q_1-1)+r_2(q_2-1)+\cdots+r_\alpha(q_\alpha-1)$$
$$=n-(r_1+r_2+\cdots+r_\alpha)。$$

但是(q_i-1)表示 q_i 循环的置换数，所以 $n-(r_1+r_2+\cdots+r_\alpha)$为类$(l)$的置换数，因此

$$\chi^{[1^n]}(s)=\chi^{[1^n]}((q_1^{r_1}q_2^{r_2}\cdots q_\alpha^{r_\alpha}))=(-1)^{r_1+r_2+\cdots+r_\alpha-n}。$$

结果 $\hat{G}$ 的 n 次反对称幂表示的特征标为

$$\chi^{[n]}(g)=\sum(-1)^{r_1+r_2+\cdots+r_\alpha-n}\frac{\chi^{r_1}(g^{q_1})\chi^{r_2}(g^{q_2})\cdots\chi^{r_\alpha}(g^{q_\alpha})}{r_1!q^{r_1}r_2!q_2^{r_2}\cdots r_\alpha!q_\nu^{r_\nu}},\tag{11-19}$$

当 $n=2, 3, 4, 5$ 时，有

$$\begin{cases} \chi^{[2]}(g)=\dfrac{1}{2}[\chi(g)^2-\chi(g^2)], \\ \chi^{[3]}(g)=\dfrac{1}{3}\chi(g^3)-\dfrac{1}{2}\chi(g^2)\chi(g)+\dfrac{1}{6}\chi(g)^3, \\ \chi^{[4]}(g)=-\dfrac{1}{4}\chi(g^4)+\dfrac{1}{3}\chi(g^3)\chi(g)+\dfrac{1}{8}\chi(g^2)^2 \\ \qquad\qquad -\dfrac{1}{4}\chi(g^2)\chi(g)^2+\dfrac{1}{24}\chi(g)^4, \\ \chi^{[5]}(g)=\dfrac{1}{5}\chi(g^5)-\dfrac{1}{4}\chi(g^4)\chi(g)-\dfrac{1}{6}\chi(g^3)\chi(g^2) \\ \qquad\qquad +\dfrac{1}{6}\chi(g^3)\chi(g)^2+\dfrac{1}{8}\chi(g^2)^2\chi(g) \\ \qquad\qquad -\dfrac{1}{12}\chi(g^2)\chi(g)^3+\dfrac{1}{120}\chi(g)^5。 \end{cases} \tag{11-20}$$

习 题 十 一

11.1 写出 S_5 中可能有的循环结构，并指出那些置换是偶的，那些是奇的。

11.2 令 $\{1\ 2\ 3\}=e+(1\ 2\ 3)+(3\ 2\ 1)+(2\ 3)+(3\ 1)+(1\ 2)$
$=\sum_P P$

$\{2\ 3\ 4\}'=e+(2\ 3\ 4)+(4\ 3\ 2)-(2\ 3)-(3\ 4)-(2\ 4)$
$=\sum_P(-1)^P P$

证明：$\{1\ 2\ 3\}\{2\ 3\ 4\}'=\{2\ 3\ 4\}'\{1\ 2\ 3\}=0$。

推广到一般情况，若 $\{i_1i_2\cdots i_r\}$ 和 $\{j_1j_2\cdots j_s\}'$ 中有两个字母是相同的，那末 $\{i_1i_2\cdots i_r\}\{j_1j_2\cdots j_s\}'=\{j_1j_2\cdots j_s\}'\{i_1i_2\cdots i_r\}=0$ 亦成立。

11.3 证明 S_n 中由偶置换全体组成的交替群可以用 $n-2$ 个3循环 $(1\ 2\ 3)$, $(1\ 2\ 4)$, $(1\ 2\ 5)$, $\cdots$, $(1\ 2\ n)$ 生成。

11.4 证明所有 S_n 中的置换可由两个元素 $a=(1\ 2)$, $b=(1\ 2\ 3\ 4\ \cdots\ n)$ 生成。

11.5 证明任何置换可以表成形为 $(k-1, k)$ 形式的乘积。并把 $(2, 4)$ 写成 $(k-1, k)$ 形式的对换的乘积。

11.6 设 A_n 是 S_n 中所有偶置换全体标成的群——交替群，当 $A_n=S_n$ 时，一定 $n-1$。

11.7 设 s 是一偶置换，证明：当它与一奇置换 u 对易时，即 $su=us$，则 S_n 中与 s 共轭的类$[s]$，在交替群 A_n 中也属于同一类。

11.8 写出 S_5 的所有不可约表示的杨氏图及记号。

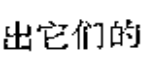
11.9 有一不可约表示 ，求各类的特征标，并写出此不可约表示的标准基(杨氏盘和对应的 Y 符号)。

11.10 写出$[3^2]$表示的维数和标准基的 Y 符号。

11.11 写出$[3^2]$的各个杨氏基，在这组基下产生子的表示矩阵。

11.12 用 11 题的结果求$[3^2]\boxtimes[3^2]$空间中的全反对称基。

11.13 利用 S_4 的特征标表，求$[4]\boxtimes[3,1]$，$[3,1]\boxtimes[3,1]$，$[4]\boxtimes[2^2]$的直积分解。

11.14 求如下外积的分解，并写出它们的维数等式，。

11.15 求：。

11.16 求 O_h 点群 E_g 表示的三次、四次对称幂的特征标，并求出$\{E_g\boxtimes E_g\boxtimes E_g\}=\hat{G}^{(3)}_{E_g}$和$\{E_g\boxtimes E_g\boxtimes E_g\boxtimes E_g\}=\hat{G}^{(4)}_{E_g}$对称幂表示中包含恒等表示的重数。

11.17 O 点群中，以(x, y, z)为基负载的表示是 T_1 表示，求 $\hat{G}^{[2]}_{E}$(E 表示的二次反对称幂表示)中包含 T_1 表示的重数。

第十二章

连续群

§12.1 拓扑空间

前面我们讨论的都是有限群，即群元素的数目是有限的。对于有限群，我们可以用一个分裂指标 $i(=1, 2, \cdots, N)$ 来对群元素编号。如果群元素数目是无限时，这时有两种情况，一种是集合 G 是可列集，也就是说在正整数集 N 与群 G 之间存在1-1对应 $g: N \to G$，以使 $g_i = g \in G$，$(i=1, 2, \cdots, n, \cdots)$。这种可列的无限群的处理方法与有限群没有多大差别。但是另一种无限群 G，它是不可列的，这种群的处理与有限群有较大的不同，这就是本书自这一章起所需要特别讨论的。我们通常把这一类群称为连续群。

在讨论有限群时，实际上只研究它的代数性质(群的乘法代数运算)。但当讨论连续群时，由于集合的不可列性，就要研究集合的拓扑性，加上集合是一个群，所以同时还要研究群的代数性质。所谓拓扑性，下面将扼要地叙述。但简单地说就是一个无限集的极限、连续等性质。对于一个不可列的无限集，有的可以具有拓扑的性质，有的却不具备拓扑性，这里只限于讨论具有拓扑性的群，即所谓*拓扑群*。在拓扑群里面又只限于讨论具有"很好"拓扑性质的连续群——李群。本节将扼要地介绍一下拓扑空间的概念，以便读者进一步阅读其他连续群的专著，如果读者不希望了解这方面的概念，也可略去第一、第二两节直接从第三节开始阅读。

我们知道，集合 X 中任二个元素 x_1 和 x_2，有一有序对：$(x_1, x_2) \in X \times X$，设它与实数 $r \in R$ 之间存在一个映照 ρ，使

$\rho: X \times X \to R$, 若这个映照 ρ 满足下面三条"距离公理":

(1) $\rho(x_1, x_2)=0$ 等价于 $x_1=x_2$, 记作 $\rho(x_1, x_2)=0 \Leftrightarrow x_1=x_2$。

(2) 对称性: $\rho(x_1, x_2)=\rho(x_2, x_1)$。

(3) 三角不等式: $\rho(x, z) \leqslant \rho(x, y)+\rho(y, z)$, $x, y, z \in X$。这样的映照 ρ 称为距离函数, 集合 X 在引进了距离 ρ 的性质后就称为距离空间, 记作(X, ρ)。下面我们介绍一些定义。

邻域: $x_0 \in X$ 的 δ-环境(或称邻域)记作 $O(x_0, \delta)$, 定义为

$$O(x_0, \delta)=_D\{x: P(x, x_0)<\delta\}。 \tag{1-1}$$

内点: 设 $x_0 \in A \subset X$, 若存在一个 $\delta>0$, 使 $O(x_0, \delta) \subset A$, 则称 x_0 为 A 的内点。

开集: 在距离空间 X 中的开集 A 是指: $\forall x \in A$, x 都是 A 的内点, 这样的集合 A 称为 X 中的开集。

可以证明, 邻域 $O(x_0, \delta)$是一个开集, 而任意距离空间中的开集都具有下面三个性质:

$$\begin{cases} 1) \text{ 空集 } \emptyset \text{ 和全空间 } X \text{ 是开集,} \\ 2) \text{ 任意个开集的和集是开集,} \\ 3) \text{ 有限个开集的交集是开集。} \end{cases} \tag{1-2}$$

也就是说, 只要是开集, 不管是什么距离空间, 都有以上三条性质。因此象群的乘法的定义有很大自由度那样, 我们可以在某集合 S 中, 定义某种开集族T, 使它满足: 若 $T_i \in T$, 都是 $T_i \subset S$, 并且满足

$$\begin{cases} 1) \ \emptyset \text{ 和 } S \text{ 都包含在 } T \text{ 中: } \emptyset \in T, \ S \in T。 \\ 2) \ \bigcup_{i=1}^{\infty} T_i \in T \quad (T_i \in T, \ i=1, 2, \cdots)。 \\ 3) \ \bigcap_{i=1}^{n} T_i \in T \quad (T_i \in T, \ i=1, 2, \cdots)。 \end{cases} \tag{1-3}$$

我们称这样的 T 是空间 S 上的一个拓扑。原来在距离空间中, 开集的定义是依赖于距离的定义的。可是现在的开集族 T 中, 开集的定义是抽象的, 它可以没有距离的定义。当定义了这样一个拓扑以后的空间 S, 就称为拓扑空间, 常记作(S, T), 有时简单地写

为 S。对比(1-2)和(1-3)式，可以看到任何距离空间都是拓扑空间，但拓扑空间比距离空间概念更广，并不依赖于距离的定义，只有抽象的开集的定义。因此拓扑空间是一般距离空间的推广。

在拓扑空间中，我们可以对邻域(环境)、极限、连续等等的定义和定理一一推广，可以完全不必依赖于距离的定义。

(1) 邻域(环境)：$x_0 \in S$(拓扑空间)的邻域 $O(x_0)$是指包含 x_0 的开集，$O(x_0) \in T$。所以定义了开集族 T，就定义了 $x_0 \in S$ 的邻域。

(2) 极限点：$A \subset S$, $x(\in A)$是 A的一个极限点，若

$$(O(x) - \{x\}) \cap A \neq \emptyset, \ \forall O(x) \in T。$$

即若 $x \in A$ 是 A 的一个极限点，那末 x 的任一邻域 $O(x)$至少包含与 x 不同的一个点 $a \in A$。这里 $\{x\}$ 代表 x 这一点。

(3) 闭集：$A \subset S$ 是闭的，若 A 的补集 $S-A$ 是开的。即开集的补集是闭集。同样可以证明 A 为闭的一个充要条件是它包含了它的一切的极限点。

(4) 闭包 A^0: $A \subset S$, A^0 是 A 和它的极限点的和集。也可以证明 A 为闭集的充要条件是 $A = A^0$。

(5) 稠密：$A \subset S$, A 在 S 中稠密，若 $A^0 = S$。

(6) 序列收敛：设 $x_n \in S(n=1, 2, \cdots)$，序列 $\{x_n\}$ 收敛于 $x \in S$，若每一邻域 $O(x)$，存在一个正整数 n_0，而 $O(x)$包含了 $n \geqslant n_0$ 的一切的点 x_n: $x_n \in O(x)$, $n \geqslant n_0$。

(7) 开覆盖：设 $\{U_i\}$ 是一个集合，它的每一个元素 U_i 都是 S 的开子集，若 S 中的每一个元素至少属于一个 U_i，即 $\bigcup_i U_i \supset S$，那末我们称 $\{U_i\}$ 是 S 的开覆盖。若 $\{U_i\}$ 的数目是有限的，则称它为*有限覆盖*，如果 $u = \{U_i\}$ 的一个子集 $u' \subset u$ 也是 S 的一个覆盖，则此覆盖称为 u 的*一个子覆盖*。

(8) 连续映照：设 f 是拓扑空间 X 到另一拓扑空间 Y 的一个映照 $f: X \to Y$，说映照 f 在 $x \in X$ 点是连续的，若给定 $f(x)$ 的任意邻域 $O(f(x)) \subset Y$，存在一个 $x \in X$ 的邻域 $O(x)$，以使

$f(O(x))\subset O(f(x))$。若在一切 $x\in X$ 连续，则称 f 在 X 上连续。

所有距离空间中的定理和定义，有了拓扑空间中邻域的定义(1)，都可一一在拓扑空间中写出。

在距离空间中，同样的集合，对它们中的点，定义不同的距离，就可得到不同的距离空间。在拓扑空间中也相象，由于开集族 T 的定义的不同，对同一集合 S，可以是完全不同的拓扑空间。因此对一个集合 S，必须明确规定一种拓扑 T，才使 S 成为一种明确的拓扑空间(S, T)。

例　设有集合 $S=\{a, b, c\}$，此 S 是由三个元素组成。定义开集族

$$T_1:\emptyset, S, \{a, b\}, \{a, c\}, \{a\}。 \tag{1-4}$$

则可以核对 T_1 满足条件(1-3)。所以 T_1 构成了 S 上的一个拓扑。当然我们也可定义开集族是

$$T_2:\emptyset, S, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \{a, b\},$$
$$\{b, c\}, \{a, c\}, \{a, b, c\}。 \tag{1-5}$$

那末 T_2 也构成 S 上的一个拓扑。但若我们定义开集族是

$$T_3:\emptyset, S, \{a, b\}, \{a, c\}, \tag{1-6}$$

那末 T_3 并不构成 S 上的一个拓扑。因为

$$\{a, b\}\cap\{a, c\}=\{a\}\notin T_3,$$

即不满足条件(1-3)式中的(3)。

(9) 平凡拓扑：设 S 是非空集，定义开集 T 只包含 S 和 $\emptyset$ 二个元素，则称此拓扑为*平凡拓扑*。

(10) 离散拓扑：若拓扑 T 是由 S 的一切子集(包括 S 和 $\emptyset$)组成，则称此 T 为*离散拓扑*。前面例子中的 T_2 拓扑就是这种拓扑。

S 上的二个拓扑 T_1 和 T_2，若 $T_1\subsetneq T_2$，即 T_1 属于但不等于 T_2，那末称 T_1 拓扑比 T_2 拓扑粗，T_2 比 T_1 拓扑细。*最细的拓扑自然是离散拓扑，而最粗的拓扑就是平凡拓扑。*有些称 S 上较细的拓扑为*强拓扑*，较粗的拓扑为*弱拓扑*。

物理上，上面一般地定义的拓扑空间太普遍了，常常是加上一些条件的限制。经常碰到的是"分离性"的限制。最常碰到的一种分离性条件是"豪斯多夫"(Hausdorff)分离性公理。若对任意二个不同的 x 和 $y(\in S)$，都具有不连接的邻域 $O(x)\cap O(y)=\emptyset$，则我们称这种拓扑空间为豪斯多夫空间。

在实数集合 R 上，定义开区间 $a<x<b$ 为开集，那末所有这些开区间全体再加上空集 $\emptyset$ 和全空间 R，则可以证明它是一个拓扑空间，并且是豪斯多夫空间。这种拓扑又称为自然拓扑。

(11) 紧致子集：设 $A\subset S$ 是 S 的一个紧致子集，若 1)它是豪斯多夫空间，2) A 的每一个覆盖，都具有有限个子覆盖。可以证明，一个豪斯多夫空间的紧致子空间一定是闭的，并且一个紧致空间的任何闭子空间也是紧致的。

一个空间是定域紧致的，若它的每一点都有一个紧致的邻域。欧基里德空间是不紧致的，但却是定域紧致的。

(12) 基底 Σ：Σ 是拓扑空间 (S, T) 的一组开集集合 $\{\Sigma_i\}$，每一 $\Sigma_i\subset S$；若 S 中每一非空的开集 T_i，存在 $T_i=\bigcup_{i=\alpha}^{\beta}\Sigma_i$，即每一非空开集 T_i 都是 $\{\Sigma_i\}$ 中某些元素的和集。我们称这样的 Σ 是拓扑空间 S 的基底。

此基底的定义，完全等价于如下的条件：拓扑空间 S 的开集集合 Σ 是 S 的基底，若且仅若对于每一开集 G 及属于 G 的一点 a，存在 Σ 中的开集 U，使 $a\in U\subset G$。

(13) 邻域基底：设 Σ' 为点 a 的邻域的集合，假如对每一含 a 的开集 G，存在邻域 $U\in\Sigma'$，使得 $U\subset G$，那末称 Σ' 为点 a 处的基底，或为 a 的邻域基底。

前面 $S=\{a, b, c\}$ 的例子，拓扑空间 (S, T_1) 中，T_3 并不能构成拓扑空间 S 的基底，因为开集 $\{a\}$ 并不包含在 T_3 中的可能的元素的和集中。而 T_1 本身就是 (S, T_1) 拓扑空间的基底。又如在拓扑空间 (S, T_2) 中，开集族 $\{a\}$，$\{b\}$，$\{c\}$ 构成了拓扑空间 (S, T_2) 的基底，当然 T_2 也是基底，还有 $\{a\}$，$\{b\}$，$\{c\}$ 和其他开

集($\in T_2$)的和集也是一组基底。在拓扑空间(S, T)中，T本身也是基底，这是最大的拓扑基底。

(14) 连通性：拓扑空间S若存在二个不连接的非空子集A_1和A_2，即$A_1 \cap A_2 = 0$，并且二者都是S中的开集及$A_1 \cup A_2 = S$，则我们称S是不连通的。因为A_2和A_1是互为补集，所以A_1和A_2都是既开又闭的集合。因此可以断定，一个拓扑空间S是连通的充要条件是：仅有的既开又闭子集是$\emptyset$和S本身。

例如在(S, T_3)这个拓扑空间例子中，$S=\{a, b, c\}$，$\{a\}$和$\{b, c\}$是二个开集，$S=\{a\} \cup \{b, c\}$，又$\{a\} \cap \{b, c\} = \emptyset$，所以$(S, T_3)$是不连通的。$\{a\}$和$\{b, c\}$是既开又闭的，因为按拓扑$T_2$的定义，$\{a\}$，$\{b, c\}$都是开集；又按闭集的定义，$\{b, c\}$与$\{a\}$是互为补集，所以是既开又闭。

连通子集　若S的子集A看作一个子空间时是连通的，则我们称A是连通子集。

(15) 连通区：设某一点$a \in S$，那么在拓扑空间S中存在含点a的最大连通子集$K \subset S$，则称K为点a在空间S中的连通区。K是最大连通子集这一点意味着S中每一个含a的连通子集总含于K中。K是闭集。

(16) 定域连通：拓扑空间S是定域连通的，若任何一点x的任意邻域，包含一个连通的邻域。

(17) 拓扑映照(同胚)：设X、Y都是拓扑空间，$f: X \to Y$，而$f^{-1}: Y \to X$，f^{-1}是f的逆映照。若f和f^{-1}都是1-1满的连续映照，则f叫作拓扑映照，或称同胚。二个同胚的拓扑空间，具有完全相同的拓扑性质。

本节只是对拓扑空间的一些定义作了扼要的介绍，要深入研究连续群的性质，则必须研究它的群的代数性质，同时还必须研究它的拓扑性。对于拓扑知识的进一步介绍超出了本书的范围，有兴趣深入的读者可以参阅一般拓扑学的书籍，例如江泽涵的«拓扑学引论»。

§12.2 拓 扑 群

设集合 G 是一个群空间，也就是说存在一个映照 f（即所谓规定一种元素的乘法）以使

$$f:G\times G\to G \quad \text{（封闭性）。}$$

并且满足

1) 结合律：$x(yz)=(xy)z$，$\forall x, y, z\in G$。

2) 单位元素：$\forall x\in G$，存在单位元素 $e\in G$，使 $ex=xe=x$。

3) 逆元素：$\forall x\in G$，存在逆元素 $x^{-1}\in G$，使 $xx^{-1}=x^{-1}x=e$。

现在我们对拓扑群下一个定义：若 G 是一个拓扑群，那末 G 满足

(1) G 是群空间；

(2) G 是拓扑空间；

(3) G 中所具有的群的运算在拓扑空间 G 中为连续的，这就是说：

1) $\forall a, b\in G$，有 $O(a)O(b)\subset O(ab)$，即群的乘法运算是连续的。

2) $\forall a\in G$，其逆元素为 a^{-1}，则 $O(a)^{-1}\subset O(a^{-1})$，即群的逆运算也是连续的。

条件(1)～(3)是作为集合 G 的拓扑群的定义。条件(1)说明了集合 G 的代数性质，(2)和(3)是说明集合 G 中定义了拓扑，并且代数运算的拓扑性质。(3)中的条件 1)和 2)亦可以用下面一个条件来代替：

3) 若 a 与 $b\in G$，那末对于元素 ab^{-1} 的任一邻域 W，总存在有元素 a 和 b 的邻域 U 与 V，使得 $UV^{-1}\subset W$。

证 ① 由 1)和 2)⇒3)：因为设 $V=O(b)$，故由 2)得 $V^{-1}\subset O(b^{-1})$，所以有 $O(a)\cdot O(b)^{-1}\subset O(a)\cdot O(b^{-1})$；由(1)，我们有 $a\in G$ 和 $b^{-1}\in G$，得 $O(a)\cdot O(b^{-1})\subset O(ab^{-1})$。结果得

$$O(a)\cdot O(b)^{-1}\subset O(ab^{-1}),\quad \text{即}\quad UV^{-1}\subset W。$$

所以证明了由 1) 和 2)⇒3)。

② 由 3)⇒1)和 2)：设 $a=e$(单位元素)，那末利用 3)，有 $O(b)^{-1}=eO(b)^{-1}\subset O(e)\cdot O(b)^{-1}\subset O(eb^{-1})=O(b^{-1})$。结果立即证明了 3)⇒2)；再由 2)得 $O(b)^{-1}\subset O(b^{-1})$，故 $[O(b)^{-1}]^{-1}\subset O(b^{-1})^{-1}$，由 3)得 $O(a)\cdot O(b)=O(a)\cdot(O(b)^{-1})^{-1}\subset O(a)\cdot O(b^{-1})^{-1}\subset O(a(b^{-1})^{-1})=O(ab)$，结果由 3)⇒1)。因此我们证明了由 3)⇒1)+2)。由 ① 和 ②，我们就证明了 1)+2)二条件和 3)条件是等价的。下面我们来介绍拓扑群中的一些基本定义和有关的定理。

(一)子群

G 为拓扑群，$H\subset G$ 是拓扑群 G 的一个子群，若满足：(a) H 在代数意义下是代数群 G 的子群。所谓代数意义下的群是指单纯的乘法运算满足群的公理。(b) H 是 G 的闭子集。

不变子群(或称正规子群)：只要把条件(a)改成 H 是代数群 G 的不变子群，再加上条件(b)后就成为 H 是拓扑群 G 的不变子群。

定理 1 拓扑群 G 的子群也是拓扑群。

要证明这一定理，只需证明子群 H 中所有群运算在空间 H 的拓扑中是连续的即可。设 $a,\ b\in H$，令 $ab^{-1}=c$，c 在 H 中每一邻域 W' 可以看作在 G 中的元素 c 的某一领域 W 和 H 的交集，$W'=H\cap W$。因为 G 是拓扑群，所以满足定义中的条件(3)的 3)。故存在元素 a、b 的邻域 U 与 V，使 $UV^{-1}\subset W$。交集 $U'=H\cap U$ 与 $V'=H\cap V$ 是元素 a,b 在空间 H 中的邻域，我们有 $U'V'^{-1}\subset W'$，而又 $U'V'^{-1}\subset H$(因为 H 为群)，所以子群 H 也是拓扑群。

(二)商群

G 为拓扑群，N 为拓扑群 G 的不变子群。象有限群情况下一

样，我们把 G 按 N 的旁集分解，这些旁集的集合 G/N 也是一个拓扑群，称 G/N 为拓扑群 G 按不变子群 N 来划分的商群。

G/N 是一个代数群这比较容易证明的，我们仅需证明在 G/N 中的群运算是连续的。

证 设 A 和 B 是 G/N 中二个元素，$C=AB^{-1}$，W^* 为元素 C 的某一邻域。W^* 是形如 Nz 的所有旁集的集合，其中 $z\in W$，W 为 G 中某一元素的邻域。因为 $C\in W^*$，所以存在元素 $c\in W$，使 $C=Nc$。设 b 为 B 中任一元素，又 $a=cb$；于是 $a\in A$。由于 G 中群运算的连续性，存在元素 a 与 b 的邻域 U 与 V 使 $UV^{-1}\subset W$。形如 $Nx(x\in U)$ 的所有旁集所成的集合以 U^* 表之，它是元素 A 的邻域；形如 $Ny(y\in V)$ 的所有旁集所成的集合以 V^* 表之，它是元素 B 的邻域。我们有：

$$(Nx)(Ny)^{-1}=NN^{-1}xy^{-1}=Nxy^{-1}\in W^*。$$

因此 $U^*V^{*-1}\subset W^*$，即 G/N 是一个拓扑群，得证。

(三)同构映照(或同构)

若拓扑群 G 到拓扑群 G' 上的映照 f 满足

1) f 是代数群 G 到代数群 G' 上的同构映照(即与有限群时所引进的同构映照定义同)。

2) f 是 $G\to G'$ 的同胚映照。

那末称 f 为拓扑群 G 到拓扑群 G' 的同构映照，或同构。

若 $G'=G$，则 f 称为自同构。如果只有条件 1)，则这二个拓扑群作为代数群是同构的，也就是具有相同的代数性质，但并不保证具有同样的拓扑性质。当加了条件 2)后，才保证二个拓扑群 G 和 G' 不仅代数性质相同，而且拓扑性质也相同，这样同构的二个拓扑群可以视为"完全相同"。

(四)同态

假如拓扑空间 G 到拓扑空间 G^* 内的映照 g 满足：

1) f 作为代数群 G 到代数群 G^* 内的同态映照；

2) f 是拓扑空间 G 到拓扑空间 G^* 的连续映照。

则 f 称为拓扑群 G 到拓扑群 G^* 的同态映照或简称同态。

开同态：如果条件 2)改为 f 是拓扑空间 G 到拓扑空间 G^* 内的开映照，那末称 f 为开同态。所谓开映照就是：设 R，R' 均为拓扑空间，$f:R\to R'$，若 $U\subset R$ 是开集，则 $f(U)\subset R'$ 亦是 R' 中的开集，则称 f 为开映照。开同态才是代数群的同态概念在拓扑群上的自然推广。我们知道在代数群中 $G\xrightarrow{f}G/N$ 商群的映照是一个同态映照；在拓扑群情况下，拓扑群 $G\xrightarrow{f}$ 拓扑商群 G/N 的映照 f 可以证明是一个开同态映照。与抽象群(第二章)中的情况相同，在拓扑群情况下，我们可以证明如下定理：

定理 2 设 G 与 G^* 为二拓扑群，f 为群 $G\to G^*$ 上的开同态，同态 f 的核为 N，于是 N 是拓扑群 G 的不变子群，且拓扑群 G^* 与拓扑群 G/N 同构，这种同构称为自然同构。如果开同态 f 的核只含单位元素，则 f 为拓扑群 $G\to$ 拓扑群 G^* 的同构映照。

一般说来，拓扑群同态与开同态是不等价的。有些映照可以是同态的，但却不是开同态。例如设 G 是具有离散拓扑的实数加法群，G^* 是具有自然拓扑的实数加法群，把实数 $x\in G$ 对应于同一个实数 $x^*\in G^*$，即 $f(x)=x^*$。显然 f 是拓扑群 G 到拓扑群 G^* 上的同态映照，并且代数意义上的映照 f 甚至是同构的，但 f 不是一个开映照，因为 G 中每一元素 x(实数)在离散拓扑下是开集，但 x^* 在 G^* 的自然拓扑下却是闭集，结果 f 就不是开映照，所以 f 是非拓扑群 G 和拓扑群 G^* 之间的同构映照。

拓扑群 G，按照它的拓扑空间的性质，可以定义紧致拓扑群、定域紧致拓扑群等等。对于相当广的一类拓扑群，如定域紧致的拓扑群，它们之间的同态映照自动地是开同态。因此定理 2 中的开同态条件自动满足，因此只要同态核为单位元素，则 f 就是两个拓扑群之间的同构映照。

(五)拓扑群的直积

设 $G_1, G_2, \cdots, G_n$ 是由一些拓扑群组成的有限序列。以有序对：$x=(x_1, x_2, \cdots, x_n)(x_i\in G_i, i=1, 2, \cdots, n)$的所有元素组成的集合

$$G=\{(x_1, x_2, \cdots, x_n): \forall x_i\in G_i, i=1, 2, \cdots, n\},$$

我们称为 $\{G_i\}$ 的直积集。就代数性质而言，G 是一个代数群，我们记

$$G=G_1\times G_2\times\cdots\times G_n。$$

进一步，设 G_i 的拓扑为 $T_i(i=1, 2, \cdots, n)$，则 G 的拓扑定义为

$$U=\{(U_1, U_2, \cdots, U_n): U_1\in T_1, U_2\in T_2, \cdots, U_n\in T_n\}$$

记

$$U=T_1\times T_2\times\cdots\times T_n,$$

则 U 称为*直积拓扑*。代数群 G 在拓扑 U 下成为一个拓扑群，称 G 为拓扑群 $G_1, G_2, \cdots, G_n$ 的直积。

下面证明 G 中所有的群的运算在拓扑空间 G 中是连续的。设 $x=(x_1, x_2, \cdots, x_n)$，$y=(y_1, y_2, \cdots, y_n)$ 为 G 中的二个元素，记 $xy^{-1}=z=(z_1, z_2, \cdots, z_n)$，这里 $z_i=x_iy_i^{-1}$，$(i=1, 2, \cdots, n)$。其次设 $W=(W_1, W_2, \cdots, W_n)$是拓扑空间 G 中元素 z 的任一邻域，这里 W_i 是空间 G_i 中的元素 z_i 的邻域。由于在拓扑群 G_i 中群运算的连续性，结果在 G_i 中存在有元素 x_i、y_i 的邻域 $U=(U_1, U_2, \cdots, U_n)$与 $V=(V_1, V_2, \cdots, V_n)$满足 $UV^{-1}\subset W$，因此证明了群 G 中运算的连续性，由这样定义的直积群 G 是一个拓扑群。

(六)连通群

定理 3 设 G 为某一拓扑群，N 为拓扑群 G 中单位元素 e 的连通区，则 N 是群 G 的不变子群。

证 设 $a, b\in N$，因为 N 连通，所以 N^{-1} 也连通(因为 G 为拓扑群)，aN^{-1} 也连通，但 $e\in aN^{-1}$，所以 $aN^{-1}\subset N$。结果有 $ab^{-1}\in N$，结果由第二章定理 2.1-2，知 N 是代数群 G 的子群。又

因 N 为连通区，所以是 G 中的闭集，所以 N 是拓扑群 G 的子群。另外若 $\forall x\in G$，则 $x^{-1}Nx$ 是包含 e 的连通集合，所以 $x^{-1}Nx\subset N$，且 N 是拓扑群 G 的不变子群。

由上述定理可推论，若拓扑群 G 是连通的，则 G 的单位元素 e 的连通区与 G 一致。同样，若 G 的单位元素 e 的连通区只含 e，则空间 G 的所有连通区都是个别的点。因此，此时拓扑群 G 就是完全不连通的。因为若群 G 有一连通区 A，包含 a、b 等，($a\in A$, $b\in A$)，设 $a\neq b$，则 $a^{-1}A$ 也是连通区，且含 e。所以至少有二点：e 和 $a^{-1}b\neq e$ 含于 e 的连通区，这与假设矛盾。由此可得下面定理 4。

定理 4 G 为拓扑群，N 为 G 中单位元素 e 的连通区，于是商群 $G/N=G^*$ 是完全不连通的。

定理 5 连通的拓扑群 G 能被单位元素 e 的任意邻域 U 所产生，这就是说：形如 U^n($n=1, 2, \cdots$)的所有集合之和与 G 一致，也就是说 G 中每一元素可以表成有限个 U 中元素的乘积。

证 设 V 是形如 U^n 的所有集合之和。因为形如 U^n 的所有集合都是开集(由于 G 为拓扑群)，所以 V 是开集。我们来证明 V 也是闭的，即 $V=V^0$。这只要设 $a\in V^0$，于是由 aU^{-1} 为元素 a 的邻域，因此它与 V 相交，存在元素 $b\in V$，使得 $b\in aU^{-1}$；因为 $b\in V$，按假定，就存在自然数 m，使 $b\in U^m$，所以导至 $b=u_1u_2\cdots u_m$，其中 $u_i\in U$，$i=1, 2, \cdots, m$。因为 $b\in aU^{-1}$，所以 $b=au_{m+1}^{-1}$，式中 $u_{m+1}\in U$。因此我们有 $a=u_1u_2\cdots u_mu_{m+1}$，且 $u_j\in U$，$j=1, 2, \cdots, m, m+1$。于是 $a\in U^{m+1}\subset V$，这说明 $V^0\subset V$，但 $V\subset V^0$，故 $V=V^0$，所以 V 是闭的。令 $W=G-V$，若 W 不空，则由 V 的既开又闭性质，得 W 的既开又闭性。这将与 G 的连通性矛盾。所以 W 为空集，即得证 $V=G$。所以 G 为形如 U^m 的所有集合之和。

(七)定域性质

拓扑群的定域性质(又称局部性质)是指群的单位元素 e 附近

的特性所决定的拓扑群的性质。

定域同构：G 和 G' 是二拓扑群，它们的单位元素各为 e 和 e'，若存在 e 与 e' 的邻域 U 和 U' 以及从 U 到 U' 上的同胚映照 f，使得

1) 若 x，y 和 $xy\in U$，则 $f(xy)=f(x)f(y)$。

2) 假如 x'，y' 与 $x'y'\in U'$，则 $f^{-1}(x'y')=f^{-1}(x')f^{-1}(y')$。

那末我们称 G 与 G' 是定域同构的。

由 1)立即得

$$e'=f(e),\ f(x^{-1})=(f(x))^{-1}。$$

彼此定域同构的所有拓扑群所共有的性质，就称为拓扑群的**定域性质或局部性质**。

定理 6 设 G 为拓扑群，N 为群 G 的离散不变子群，子是群 G 与 $G/N=G'$ 是定域同构的。

证 设 f 为群 $G\to$群 G' 上的自然同态映照，以 W 表示 G 的单位元素 e 的一个邻域，在这个邻域 W 中，除了 e 外，不含群 N 的其他元素。其次令 U 为群 G 中单位元素 e 的这样的邻域，它使 $UU^{-1}\subset W$。记 $f(U)=U'$，可证 f 在 U 上是一一映照，因为若 x，$y\in U$，$f(x)=f(y)$，则 $f(xy^{-1})=f(x)f(y^{-1})=f(x)(f(y))^{-1}=f(x)(f(x))^{-1}=e'$，故 $xy^{-1}\in N$，又 $xy^{-1}\in UU^{-1}\subset W$，而 $W\cap N=e$，所以 $xy^{-1}=e$，即 $x=y$。结果我们证明了 f 是开的连续的 1-1 映照，即 1-1 开同态，因此 f 是双方连续的。所以 G 与 G' 定域同构。

当研究拓扑群 G 的定域性质时，由上面可以知道，我们只需要注意到 G 的单位元素 e 的任意小的邻域 U 中的群 G 的性质。李氏群的经典理论中，就是研究 e 附近邻域的这一部分群的性质。

§12.3 李　群

设我们讨论的拓扑群所属的拓扑空间 G 与 $R\times R\times\cdots\times R=R^r$ 的实空间之间存在 1-1 对应，有映照 $g:R^r\to G$，使 $g(\alpha_1,\ \alpha_2,$

$\cdots, \alpha_r) \in G$, $\alpha_i \in R$, $i=1, 2, \cdots, r$。这相当于现在的群元素由一组实的连续变量 $\{\alpha_i\}$ 来表征。记 $g(\alpha)=g(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r)$。设 $\alpha_i=0(i=1, 2, \cdots, r)$时，对应群 G 的单位元素，即 $g(0)=e$。这里 $\alpha=0$，意味着所有 $\alpha_i=0$。因为 G 是一个群，因此必须有

$$g(\gamma)=g(\alpha)g(\beta)=g(\gamma(\alpha, \beta)) \in G。$$

$\gamma(\alpha, \beta)$是群元素$g(\gamma)$的参量，它由 α，β 及群的乘法规则决定。γ 函数还应满足

$$\begin{cases} \gamma=f(\alpha, \beta), \\ \gamma=f(\gamma, 0)=f(0, \gamma)。 \end{cases} \tag{3-1}$$

如果写成分量形式是：

$$\begin{cases} \gamma_i=f_i(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r; \beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_r), \ (i=1, 2, \cdots, r), \\ \gamma_i=f_i(\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_r; 0, 0, \cdots, 0) \\ \quad =f_i(0, 0, \cdots, 0; \gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_r), \ (i=1, 2, \cdots, r)。 \end{cases} \tag{3-2}$$

现进一步假定，函数 $f_i(\alpha, \beta)(i=1, 2, \cdots, r)$是参量 α，β 的连续可微函数。对于逆元素 $g(\alpha)^{-1}$，其参量记为 $\tilde{\alpha}$，则

$$0=f_i(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r; \tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2, \cdots, \tilde{\alpha}_r), \ (i=1, 2, \cdots, r)。 \tag{3-3}$$

由 f_i 是参数的连续可微函数，可以导致 $\{\tilde{\alpha}_i\}$ 的存在。

最后乘法的组合律要求：

$$g(\alpha)(g(\beta)g(\gamma))=(g(\alpha)g(\beta))g(\gamma) \Rightarrow$$
$$f[\alpha; f(\beta, \gamma)]=f[f(\alpha, \beta); \gamma]。 \tag{3-4}$$

满足条件(3-1)及(3-4)，且加上对 f 的连续可微的要求，这就定义了一个李群。因此李群是拓扑群中具有一定附加性质的连续群，受条件(3-1)、(3-4)和 f 连续可微的限制。

在有限群表示理论中，建立群 G 和矩阵群 $\hat{G}$ 之间的一个同态映照：$\hat{G}: G \to \hat{G}$，使 $g \in G$，有 $g \xrightarrow{\hat{G}} \hat{G}(g) \in \hat{G}$。矩阵群 $\{\hat{G}(g)\}=\hat{G}$ 具有群 G 的乘法规则。在连续群中，我们同样也可建立 r 个参量

李群 G 与具有 r 个连续变量的矩阵群 $\{\hat{G}(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r)\}$ 之间的开同态，这个矩阵群也要满足条件(3-1)和(3-4)以及连续可微的要求。这样我们称 $\{\hat{G}(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r)\}$ 为 r 个参量的变换李群。$n\times n$ 的矩阵群是 n 维线性空间的一种变换，具有连续变量的矩阵群是一种空间的连续线性变换，我们主要对 r 个参量的变换李群感兴趣，因此下面限于讨论变换李群。设 n 维线性空间的坐标为 $(x_1, x_2, \cdots, x_n)=\boldsymbol{x}$。以后我们对如下的 r 个参量的变换李群感兴趣：

$$x_i'=\varphi_i(x_1, x_2, \cdots, x_n; \alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r),\ i=1, 2, \cdots, n。 \tag{3-5}$$

简单地把变换(3-5)记为

$$\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\alpha})。 \tag{3-6}$$

式中 φ_i 是 $\boldsymbol{\alpha}$ 的解析函数。由群的要求，$\boldsymbol{\varphi}$ 必须满足下面三个条件：

(1)对任意 $\boldsymbol{x}$，逆变换参量 $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$ 必须满足：

$$\boldsymbol{x}\equiv\boldsymbol{x}''=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}', \tilde{\boldsymbol{\alpha}})=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\alpha}); \tilde{\boldsymbol{\alpha}})。 \tag{3-7}$$

当 Jacobian

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial\varphi_1}{\partial x_1} & \cdots & \dfrac{\partial\varphi_1}{\partial x_n} \\ \dfrac{\partial\varphi_2}{\partial x_1} & \cdots & \dfrac{\partial\varphi_2}{\partial x_n} \\ & \vdots & \\ \dfrac{\partial\varphi_n}{\partial x_1} & \cdots & \dfrac{\partial\varphi_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}\neq 0, \tag{3-8}$$

不论什么 $\boldsymbol{x}$，由(3-7)式，可使 $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}=\tilde{\boldsymbol{\alpha}}(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r)$ 均有解，并由 $\boldsymbol{\varphi}$ 的解析性，可得 $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$ 是 $\boldsymbol{\alpha}$ 的解析函数。

(2) 若 $\boldsymbol{x}''=\varphi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\gamma})$，$\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\alpha})$，$\boldsymbol{x}''=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{\beta})$，则

$$\begin{cases} \boldsymbol{x}''=\boldsymbol{\varphi}[\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\alpha}), \boldsymbol{\beta}]=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\gamma})=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{f}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})) \\ \gamma_i=f_i(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}),\ i=1, 2, \cdots, r。 \end{cases} \tag{3-9}$$

式中 f_i 是 $\boldsymbol{\alpha}$，$\boldsymbol{\beta}$ 的解析函数。

(3) 对任何 $\boldsymbol{x}$，均存在 $\boldsymbol{x}\equiv\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x}, 0)$，$\boldsymbol{\alpha}=0$ 表示恒等变换。

下面我们举一些变换李群的例子。

(1) $x'=\alpha x$, $\alpha\neq 0$。这是一个单参数李群，是阿贝尔的。单位元素 $\alpha=1$，逆元素 $\tilde{\alpha}=\dfrac{1}{\alpha}$。乘积元素 $\gamma=\beta\alpha$ 是 α, β 的解析函数。

(2) $x'=\alpha_1 x+\alpha_2$, $\alpha_1\neq 0$，它是二参数的非阿贝尔群。

单位元素：$\alpha_1=1$, $\alpha_2=0$,

逆元素：$\tilde{\alpha}_1=\dfrac{1}{\alpha_1}$, $\tilde{\alpha}_2=\dfrac{-\alpha_2}{\alpha_1}$,

乘积元素：$\gamma_1=\beta_1\alpha_1$, $\gamma_2=\beta_2+\beta_1\alpha_2$，这里 $x'=\alpha_1 x+\alpha_2$, $x''=\beta_1 x'+\beta_2$, $x''=\gamma_1 x+\gamma_2$。显然 γ_1, γ_2 是 α_1, α_2, β_1, β_2 的解析函数。

(3) 二维线性变换群 $\boldsymbol{GL}(2, R)$，它是 2×2 的矩阵群。

$$\begin{aligned} x_1'&=\alpha_1 x_1+\alpha_2 x_2,\\ x_2'&=\alpha_3 x_1+\alpha_4 x_2, \end{aligned}\quad \det\begin{pmatrix}\alpha_1 & \alpha_2\\ \alpha_3 & \alpha_4\end{pmatrix}\neq 0。$$

写成矩阵符号，记 $\hat{x}'=\begin{pmatrix}x_1'\\ x_2'\end{pmatrix}$, $\hat{x}=\begin{pmatrix}x_1\\ x_2\end{pmatrix}$, $\hat{\alpha}=\begin{pmatrix}\alpha_1 & \alpha_2\\ \alpha_3 & \alpha_4\end{pmatrix}$，则

$$\hat{x}'=\hat{\alpha}\hat{x},\ \det\hat{\alpha}\neq 0。$$

单位元素
$$\hat{e}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}。$$

逆元素 $\hat{\tilde{\alpha}}=\hat{\alpha}^{-1}$，即为 $\hat{\alpha}$ 矩阵的逆矩阵。这个二维实空间的线性变换群是一个四参数的非阿贝尔李群。

(4) 一般线性变换群：$\boldsymbol{GL}(n, C)$。这里的 C 表示变换矩阵元是复的。这个 n 维线性向量空间的变换写成矩阵符号

$$\hat{x}'=\hat{\alpha}\hat{x},\quad 或\quad x_i'=\sum_{j=1}^{n}\alpha_{ij}x_j,\ i=1, 2, \cdots, n。$$

要求 $\det\hat{\alpha}\neq 0$ 及 $\alpha_{ij}\in C$(复数空间)。$\hat{\alpha}$ 是定义在复数空间上的 $n\times n$ 矩阵，具有 $2n^2$ 个参量，这是因为每一个 α_{ij}，有一个实部和一个虚部，n^2 个矩阵元就有 $2n^2$ 个实参量。若 $\alpha_{ij}\in R$(实数空间)，那末记为 $\boldsymbol{GL}(n, R)$，它是 n^2 个参量的李群。显然

$$\boldsymbol{GL}(n, C)\supset\boldsymbol{GL}(n, R)。$$

(5) 特殊线性变换群 $\boldsymbol{SL}(n, C)$或 $\boldsymbol{SL}(n, R)$：这一类群的线

性变换是

$$\hat{x}'=\hat{\alpha}\hat{x},\ \det\hat{\alpha}=1。$$

它有 $2n^2$ 个 α_{ij} 矩阵元，而 $\det\hat{\alpha}=1$ 中有二个约束条件(实部和虚部各一个)。所以 $\boldsymbol{SL}(n,\ C)$是 $2(n^2-1)$参数李群，称为幺模群。若 $\alpha_{ij}\in\boldsymbol{R}$,则称为实的幺模群，共有 n^2-1 个参数，显然

$$\boldsymbol{SL}(n,\ C)\supset\boldsymbol{SL}(n,\ R)。$$

(6) 幺正群 $\boldsymbol{U}(n)$：要求线性变换矩阵 $\hat{\alpha}$ 是幺正的，即

$$\hat{\alpha}^+\hat{\alpha}=\hat{I}\quad(\text{单位矩阵})。$$

对于幺正群，有

$$|\det\hat{\alpha}|^2=1,\ \Rightarrow\det\hat{\alpha}=\pm e^{i\delta},\ \delta\in\boldsymbol{R}。$$

幺正条件意味着

$$\sum_{j=1}^{n}|\alpha_{ij}|^2=1(i=1,\ 2,\ \cdots,\ n),\ \Rightarrow|\alpha_{ij}|^2\leqslant1。$$

所以幺正群的参量定义域是闭的，而前面的 $\boldsymbol{GL}(n,\ C)$、$\boldsymbol{GL}(n,\ R)$，$\boldsymbol{SL}(n,\ C)$和 $\boldsymbol{SL}(n,\ R)$的定义域是开的。因此后者都不是紧致李群，而只有 $\boldsymbol{U}(n)$是紧致李群。由第一章知道，$\boldsymbol{U}(n)$是保持 n 维复线性向量空间中向量模长不变的线性变换群。

$\boldsymbol{U}(n)$群共有 $2n^2$ 个实参数，但它们还要满足 n^2 个正交归一条件(幺正条件)，所以 $\boldsymbol{U}(n)$群有 n^2 个参量。

(7) $\boldsymbol{U}(p,\ q)$群：设 n 维复线性向量空间中向量的模长写成

$$|\boldsymbol{x}|^2=\sum_{i,j=1}^{n}g_{ij}\bar{x}_ix_j。\tag{3-10}$$

g_{ij} 一般称为度规，这里若取度规为

$$g_{ij}=\begin{cases}-\delta_{ij},\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ p,\\ +\delta_{ij},\ i=p+1,\ p+2,\ \cdots,\ q。\end{cases}\tag{3-11}$$

那末保持带有度规(3-11)的 $|\boldsymbol{x}|^2$ 不变的所有线性变换矩阵全体构成一个群，因为由 $|\boldsymbol{x}'|^2=|\boldsymbol{x}|^2$，有

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{x}'|^2&=\sum_{ij}g_{ij}\bar{x}'_ix'_j=\sum_{ij}\sum_{lm}g_{ij}\alpha_{il}\bar{x}_l\alpha_{jm}x_m\\&=\sum_{lm}(\hat{\alpha}^+\hat{g}\hat{\alpha})_{lm}\bar{x}_lx_m=\sum_{lm}g_{lm}\bar{x}_lx_m\\&\Rightarrow\hat{g}=\hat{\alpha}^+\hat{g}\hat{\alpha}。\end{aligned}\tag{3-12}$$

设 $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ 均满足(3-12)式, 则

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta})^{+}\hat{g}(\hat{\alpha}\hat{\beta})=\hat{\beta}^{+}\hat{\alpha}^{+}\hat{g}\hat{\alpha}\hat{\beta}=\hat{\beta}^{+}\hat{g}\hat{\beta}=\hat{g}。\tag{3-13}$$

所以 $\hat{\alpha}\hat{\beta}$ 这个乘积矩阵亦满足(3-12)式。另外由(3-12)两边取行列式, 有

$$\det\hat{g}=|\det\hat{\alpha}|^{2}\det\hat{g}\Rightarrow|\det\hat{\alpha}|^{2}=1。$$

即得 $\det\hat{\alpha}\neq 0$, 所以存在逆 $\hat{\alpha}^{-1}$, 且 $\hat{\alpha}^{-1}$ 亦满足(3-12)式, 因为

$$(\hat{\alpha}^{-1})^{+}\hat{g}\hat{\alpha}^{-1}=(\hat{\alpha}^{+})^{-1}\hat{g}\hat{\alpha}^{-1}=\hat{g}。$$

单位元素 e 即为 $\hat{I}$, 所以它形成一个群。上述证明中没有用到度规的特定形式, 所以只要给定一种度规, 以保持(3-10)式距离不变的线性变换全体, 一定构成一种特殊的群。在度规(3-11)下就是 $U(p, q)$ 群。若度规取成 $g_{ij}=\delta_{ij}$, 则变为 $U(n)$ 群。显然

$$\begin{cases}U(0, n)=U(n, 0)=U(n)。\\ GL(p+q, C)\supset U(p, q)。\end{cases}\tag{3-14}$$

(8) 特殊幺正群——幺正幺模群 $SU(n)$: 它是行列式为 1 的幺正矩阵群。即

$$SU(n)=SL(n, C)\cap U(n)。\tag{3-15}$$

$SU(n)$ 群比 $U(n)$ 群多一个行列式为 1 的约束条件, 所以只有 $n^{2}-1$ 个参数是独立的。

(9) 复数正交群 $O(n, C)$: 它是由 $n\times n$ 的复的正交矩阵全体构成的一个群。满足

$$\hat{\alpha}^{T}\hat{\alpha}=\hat{I}。$$

$O(n, C)$ 群的 $\hat{\alpha}$ 的行列式 $\det\hat{\alpha}=\pm 1$。因此 $O(n, C)$ 群分成 $\det\hat{\alpha}=1$ 及 $\det\hat{\alpha}=-1$ 的两个不连通的部分, 而 $\det\hat{\alpha}=1$ 这一部分是与单位元素 $\hat{I}$ 连通的连通区, 因而它是 $O(n, C)$ 的一个不变子群, 记为 $SO(n, C)$。按第 2 节定理 6, $O(n, C)$ 与 $SO(n, C)$ 是局部同构的。商群 $\frac{O(n, C)}{SO(n, C)}$ 是同构于 (I, P) 的二元素群, 因此 $O(n, C)$ 可以看成是 $SO(n, C)$ 和 (I, P) 群的直积。$SO(n, C)$ 群称为特殊复正交群, 有 $n(n-1)$ 个参量。

(10) 实正交群 $O(n, R)$: 它是由 $n\times n$ 的实的正交矩阵全体

构成的，共有 $\frac{1}{2}n(n-1)$ 个参量。与 $\boldsymbol{O}(n, C)$ 一样，它也分成两个不连通的区域。与单位元素 $\hat{I}$ 连通的那个连通区是由 $\det\hat{\alpha}=1$ 的所有矩阵全体 $\{\hat{\alpha}\}$ 构成，而 $\det\hat{\alpha}=-1$ 的那一片是与单位元素 $\hat{I}$ 的连通区不连通的区域。对 $\det\hat{\alpha}=1$ 的这一片是 $\boldsymbol{O}(n, R)$ 的一个不变子群，常记作 $\boldsymbol{R}(n)$ 或简单地记作 $\boldsymbol{SO}(n)$，它是代表 n 维实空间的纯旋转。$\boldsymbol{R}(3)$（即 $\boldsymbol{SO}(3)$）是通常三维空间的纯旋转群，而 $\boldsymbol{O}(3, R)$ 是包括了空间反演的三维空间的旋转群。$\boldsymbol{O}(3, R)$ 中有真旋转，也有像旋转。

(11) $\boldsymbol{Sp}(n, C)$ (Sympletic) 群：

在 n 维向量空间中，定义一个反对称的非奇度规矩阵 $\hat{g}$：

$$\hat{g}^T=-\hat{g}。\tag{3-16}$$

作一个反对称的双线性型，令

$$[x, y]=\sum_{i,j=1}^{n} g_{ij}x_iy_j,\tag{3-17}$$

由 $\hat{g}^T=-\hat{g}$，得 $[y, x]=-[x, y]$。由(3-16)式，得 $\det\hat{g}=(-1)^n\cdot\det\hat{g}$，因为 $\det\hat{g}\neq0$（非奇），所以 n 必须偶数，因此只有在 $2n$ 维空间，才有反对称的双线性型。所以保持(3-17)不变的一切线性变换，是那些满足如下条件的矩阵 $\hat{\alpha}$：

$$\hat{\alpha}^T\hat{g}\hat{\alpha}=\hat{g}。\tag{3-18}$$

它们构成一个群，称为 $\boldsymbol{Sp}(2n, C)$ 群。

通过基的适当选择，一个向量 $\boldsymbol{x}$ 在 $2n$ 个基 $(\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \cdots, \boldsymbol{e}_n; \boldsymbol{e}'_1, \boldsymbol{e}'_2, \cdots, \boldsymbol{e}'_n)$ 下可表示成

$$\boldsymbol{x}=(x_1, x_2, \cdots, x_n; x'_1, x'_2, \cdots, x'_n)。\tag{3-19}$$

在这组基下，使(3-17)式写成：

$$[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}]=\sum_{i=1}^{n}(x_iy'_i-x'_iy_i)=\sum_{ij}g_{ij}x_iy_j。\tag{3-20}$$

式中

$$g_{ij}=\begin{cases}1, & i=\alpha,\ j=\alpha',\ (\alpha=1, 2, \cdots, n;\ \alpha'=1', 2', \cdots, n'),\\ -1, & i=\alpha',\ j=\alpha,\ (\alpha=1, 2, \cdots, n;\ \alpha'=1', 2', \cdots, n'),\\ 0, & \text{其他}。\end{cases}$$

由 (3-18) 式可得$(\det\hat{a})^2=1$，结果 $\det\hat{a}=\pm1$，但可以证明对于 $\boldsymbol{Sp}(2n, C)$群，$\det\hat{a}$ 不可能为 -1，只能 $\det\hat{a}=1$。所以对 $\boldsymbol{S}_p(2n, C)$不必象对 $\boldsymbol{O}(n, C)$那样区分 $\det\hat{a}=1$ 的特殊正交群和 $\det\hat{a}=+1$ 的非特殊正交群两种，对 $\boldsymbol{Sp}(2n, C)$只有幺模群。

$\boldsymbol{Sp}(2n, C)$的独立参量的数目可这样来得到。共有$(2n)^2$个复矩阵元，所以有 $2(2n)^2$ 个参数，但必须满足条件(3-18)，由于 $(\hat{\alpha}^T\hat{g}\hat{\alpha})^T=\hat{\alpha}^T\hat{g}^T\hat{\alpha}=-\hat{\alpha}^T\hat{g}\hat{\alpha}$，所以 $\hat{\alpha}^T\hat{g}\hat{\alpha}$ 的对角矩阵元为零，所以 (3-18)式提供 $\frac{(2n)^2-2n}{2}$ 个复的方程，总共有$(2n)^2-2n$个实数方程，所以 $\boldsymbol{Sp}(2n, C)$群有独立的参量数是$2(2n)^2-[(2n)^2-2n]=2n(2n+1)$个。

§12.4 群上不变积分

在有限群情况下，一个定义在群空间上的函数 $f(g)(g\in G)$ 具有不变的求和式：

$$\sum_{g\in G}f(g)=\sum_{g\in G}f(g_i^{-1}g)=\sum_{g\in G}f(gg_i^{-1}),\ \forall g_i^{-1}\in G。\tag{4-1}$$

这个性质主要由群的重排定理得到。但在连续群情况下，如何推广上式成为一个十分重要的问题，因为有限群的许许多多性质都来源于这个不变的求和式。

首先，在连续群情况下，十分自然地对群元素求和应过渡到积分。设 $g\in G$，g 的邻域为 $O(g)$，它的测度记为 $d\tau_g$。设 $W\subseteq G$，那末下式求和可过渡到积分

$$\sum_{g\in W}f(g)\to\int_W f(g)d\tau_g。\tag{4-2}$$

现在对 $\forall g_i\in G$，有邻域 $O(gg_i)$，记它的测度是 $d\tau_{gg_i}$，如果我们能建立如下的不变的测度关系，

$$d\tau_{gg_i}=d\tau_g。\tag{4-3}$$

并进一步令

$$f_{g_i}(x)=_Df(g_i^{-1}x),\ \forall x\in G,\tag{4-4}$$

则 $f_{g_i}(x)$ 在 $g_i g$ 处的值与 $f(g)$ 相同：

$$f_{g_i}(g_i g) = f(g), \ \forall g \in G。 \tag{4-5}$$

因此由(4-3)和(4-5)式，可得

$$\int_{g_i W} f_{g_i}(g)\, d\tau_{g_i g} = \int_{g_i W} f_{g_i}(g) d\tau_g = \int_W f(g) d\tau_g。 \tag{4-6}$$

由 $f_{g_i}(x)$ 的定义及(4-6)式，得

$$\int_{g_i W} f(g_i^{-1} g) d\tau_g = \int_W f(g) d\tau_g, \tag{4-7}$$

因为 $g_i G = G$，所以(4-7)式中取 $W = G$，得

$$\int_G f(g_i^{-1} g) d\tau_g = \int_G f(g) d\tau_g, \ \forall g_i^{-1} \in G。 \tag{4-8}$$

(4-8)式是(4-1)式在连续群情况下的一种推广，称为*群上左不变积分*，它的建立有赖于群上不变测度(4-3)的建立，没有(4-3)式就没有性质(4-8)式，(4-3)式定义的不变测度称为*左不变测度*，因为 $\forall g_i \in G$，左乘 $O(g)$ 的测度不变。

我们限于讨论 r 参量李群，设 G 中的任一元素 g 由参量 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_r)$ 表征。$O(g)$ 在参量空间占据一定的体积，记为 $d\alpha$，令 $O(g)$ 在参量空间的密度为 $\rho(\alpha)$，G 中另一元素为 s，其参量由 $\beta = (\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_r)$ 表征，$sg = h \in G$。设元素 h 的参量为 $\gamma = (\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_r)$，则参量 γ 由下面乘法规则确定，

$$\gamma_k = \varphi_k(\alpha; \beta), \ k = 1, 2, \cdots, r。 \tag{4-9}$$

左不变测度要求：

$$d\tau_g = \rho(\alpha) d\alpha = \rho(\gamma) d\gamma \ (= d\tau_{sg})。 \tag{4-10}$$

满足这样等式的密度函数是比较容易找到的。定义 $O(e)$ 处的密度函数为 $\rho(\alpha_0)$，由 $sO(e) \to O(s)$，$s \in G$，得

$$\beta_k = \varphi_k(\alpha_0; \beta), \ k = 1, 2, \cdots, r。 \tag{4-11}$$

式中 β 对应 s 元素的参量，α_0 对应 e 元素的参量。

由(4-11)式，得

$$d\beta_k = \sum_{i=1}^{r} \left[\frac{\partial \varphi_k(\alpha; \beta)}{\partial \alpha_i} \Big|_{\alpha = \alpha_0} \right] d\alpha_{0i}。 \tag{4-12}$$

所以参量空间体积元的变化由下式确定：

$$d\beta=\begin{vmatrix} \left.\frac{\partial\varphi_1(\alpha;\beta)}{\partial\alpha_1}\right|_{\alpha=\alpha_0} & \cdots & \left.\frac{\partial\varphi_r(\alpha;\beta)}{\partial\alpha_1}\right|_{\alpha=\alpha_0} \\ \vdots & & \vdots \\ \left.\frac{\partial\varphi_1(\alpha;\beta)}{\partial\alpha_r}\right|_{\alpha=\alpha_0} & \cdots & \left.\frac{\partial\varphi_r(\alpha;\beta)}{\partial\alpha_r}\right|_{\alpha=\alpha_0} \end{vmatrix}\cdot d\alpha_0$$

$$={}_RJ_L(\beta)d\alpha_0。 \tag{4-13}$$

若令 $O(s)$处的密度为

$$\rho_L(\beta)=\frac{\rho(\alpha_0)}{J_L(\beta)}, \tag{4-14}$$

则我们有

$$\rho_L(\beta)d\beta=\rho(\alpha_0)d\alpha_0。 \tag{4-15}$$

这样，由定义(4-14)式，只要 $\rho(\alpha_0)$事先给定，那末对整个群 G，可以定义一个密度函数，从而可以建立任意二个群元素 s 和 g 的邻域的不变式：

$$\rho_L(\beta)d\beta=\rho_L(\alpha)d\alpha=\rho(\alpha_0)d\alpha_0。$$

这样我们就可建立群上左不变积分(4-8)式。

下面我们来举几个计算密度函数的简单的例子，令单位元素邻域的密度函数 $\rho(\alpha_0)=\rho(\mathbf{0})$。

(1) 一维平移群。有 $x'=x+a$，$\alpha_0=0$。则(4-9)式定义的 φ 为

$$\gamma=\beta+\alpha=\varphi(\alpha;\beta),$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial\varphi(\alpha;\beta)}{\partial\alpha}\right|_{\alpha=0}=1。$$

因此 $J(\beta)=1$，结果 $\rho(\beta)=\rho(\alpha_0)=\rho(0)$，所以群的密度函数取为一个常数就可以保证群上左不变积分的成立。

(2) 一维线性变换群。有 $x'=ax$，$a\neq0$，单位元素 $a=1$。同理我们很易建立(4-9)式的乘法规则：

$$\gamma=\beta\alpha\Rightarrow \left.\frac{\partial\varphi(\alpha;\beta)}{\partial\alpha}\right|_{\alpha=1}=\beta。$$

结果 $\rho_L(\beta)=\frac{1}{\beta}\rho(0)$。$\rho(0)$表示单位元素(对应 $a=1$)处密度。

(3) 一维欧氏群。有 $x'=a_1x+a_2$，a_1，$a_2\in R$。单位元素是

对应 $a_1=1$, $a_2=0$。它的乘法规则是:

$$\{c_1|c_2\}=\{b_1|b_2\}\{a_1|a_2\}=\{b_1a_1|b_1a_2+b_2\}$$
$$\Rightarrow c_1=b_1a_1;\ c_2=b_1a_2+b_2$$
$$\Rightarrow c_1=\varphi_1(a;\ b)=b_1a_1;\ c_2=\varphi_2(a;\ b)=b_1a_2+b_2,$$

结果有

$$\left.\frac{\partial\varphi_1}{\partial a_1}\right|_{\substack{a_1=1\\a_2=0}}=b_1;\quad \frac{\partial\varphi_1}{\partial a_2}=\frac{\partial\varphi_2}{\partial a_1}=0;\quad \left.\frac{\partial\varphi_2}{\partial a_2}\right|_{\substack{a_1=1\\a_2=0}}=b_1。$$

可得

$$J_L(b)=\begin{vmatrix} b_1 & 0\\ 0 & b_1\end{vmatrix}=b_1^2,$$

$$\rho_L(b)=\frac{1}{b_1^2}\rho(e)=\frac{1}{b_1^2}\rho(0)。$$

因此群上积分为

$$\int d\tau_a=\int\frac{1}{a_1^2}\rho(0)da_1\,da_2。$$

(4) 二维旋转群。 $R(\phi_1)R(\phi_2)=R(\phi_1+\phi_2)$, 单位元素是 $\phi=0$, 乘法规则是 $\phi_3=\varphi(\phi_1;\ \phi_2)=\phi_1+\phi_2$, 结果密度函数 $\rho_L(\phi)=\rho(0)$, 所以二维旋转群的密度函数是一个常数。群上积分为

$$\int d\tau_\phi=\rho(0)\int d\phi。$$

我们知道, 在有限群情况下, 还有

$$\sum_{g\in G}f(g)=\sum_{g\in G}f(gg_i^{-1})。$$

所以我们还希望有如下的群上不变积分,

$$\int_G f(g)d\tau_g=\int_G f(gg_i^{-1})d\tau_{gg_i^{-1}}。\tag{4-16}$$

为此, 我们要有右不变测度

$$d\tau_g=d\tau_{gg_i}。\tag{4-17}$$

与左不变测度时的讨论一样, 定义右密度函数 $\rho_R(g)$, (前面 $\rho_L(g)$ 也叫左密度函数)。乘法规则为

$$\gamma_k=\varphi_k(\beta;\ \alpha),\ k=1,\ 2,\ \cdots,\ r。$$

代替前面的 $J_L(\beta)$, 有

$$J_R(\beta)=\begin{vmatrix} \left.\dfrac{\partial\varphi_1(\beta;\alpha)}{\partial\alpha_1}\right|_{\alpha=\alpha_0} & \cdots & \left.\dfrac{\partial\varphi_r(\beta;\alpha)}{\partial\alpha_1}\right|_{\alpha=\alpha_0} \\ \vdots & & \\ \left.\dfrac{\partial\varphi_1(\beta;\alpha)}{\partial\alpha_r}\right|_{\alpha=\alpha_0} & \cdots & \left.\dfrac{\partial\varphi_r(\beta;\alpha)}{\partial\alpha_r}\right|_{\alpha=\alpha_0} \end{vmatrix}, \tag{4-18}$$

定义

$$\rho_R(\beta)=\frac{\rho(\alpha_0)}{J_R(\beta)}。 \tag{4-19}$$

则 $$d\tau_g=\rho_R(\alpha)d\alpha=\rho(\alpha_0)d\alpha_0=d\tau_{gg_i}。$$

这样定义的右密度，能保证右不变测度，从而使(4-16)式的群上积分右不变。在一般情况下，$J_L(\beta)$和$J_R(\beta)$不一定相等，所以$\rho_R(\beta)$和$\rho_L(\beta)$也就不一定相等，因此这时无法定义一个统一的密度函数，使既保证右不变测度又保证左不变测度。所以在一般情况下(4-8)和(4-16)式不一定同时成立。例如，例(3)中，$\rho_L(b)=\frac{1}{b_1^2}\rho(0)$，而$\rho_R(b)=\frac{1}{b_1}\rho(0)$，$\rho_L(b)$与$\rho_R(b)$并不相等。例(3)的群是不紧致的，但可以证明，对于紧致李群，可以存在$\rho_L(\beta)=\rho_R(\beta)$，因此可以定义一个统一的密度函数，使群上不变积分成立。

$$\int_G f(g)d\tau_g=\int_G f(g_i^{-1}g)d\tau_g=\int_G f(gg_i^{-1})d\tau_g。 \tag{4-20}$$

这就是(4-1)式在连续群情况下的推广。因此群表示论中的广义正交定理现在推广为

$$\int_G \overline{\hat{G}^{(j)}(g)_{\mu\nu}}\hat{G}^{(j')}(g)_{\mu'\nu'}d\tau_g=\frac{\delta_{uu'}\delta_{vv'}\delta_{jj'}}{|\hat{G}^{(j)}|}\int_G d\tau_g。 \tag{4-21}$$

式中$\hat{G}^{(j)}(g)$是第j个不可约表示，$|\hat{G}^{(j)}|$为表示维数。

关于特征标的正交定理为：

$$\int_G \overline{\chi^{(j)}(g)}\chi^{(j')}(g)d\tau_g=\delta_{jj'}\int_G d\tau_g。 \tag{4-22}$$

§12.5 无穷小群和无穷小产生子

设 G 是一拓扑群，e 为它的单位元素。假定 e 的某一邻域 $U=O(e)$ 与 r 维欧氏空间 E_r 的包含原点 0 的邻域 $V=O(0)$ 上存在一拓扑映照

$$\varphi: V\to U, \text{ 使 } \begin{cases}\varphi(0)=e\\ \varphi(x)=g=\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_r)\in O(e)\end{cases}$$

$\{x_i\}$ 是 E_r 中点 x 的坐标，我们称 $g\in U$ 引入了坐标。现在设 φ 是 $\{x_i\}$ 的解析函数，我们称这样的群 G 为**局部解析李群**。由 φ 的解析性，我们有

$$\begin{aligned}\varphi(x)&=\varphi(x_1, x_2, \cdots, x_r)\\ &=e+\sum_{i=1}^{r}x_i\cdot\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x_i}\Big|_{(x_i)=0}+O(x^2)。\end{aligned}\tag{5-1}$$

令 $|x_i|$ 充分逼近于零，它的量级为 ϵ，则 $\varphi(x)$ 可记为

$$\varphi(x)=e+\epsilon A_x。\tag{5-2}$$

我们可证明所有这些与 e 充分逼近的群元素全体 $O(e)$ 为一个群，称为无穷小群。现在我们来证明这一点。

1）封闭性：若 $x, y\in O(0)$，有

$$g(x)\in O(e),\ g(y)\in O(e),$$

则

$$\begin{aligned}g(x)g(y)&=(e+\epsilon A_x)(e+\epsilon A_y)\\ &=e+\epsilon(A_x+A_y)+O(\epsilon^2)\in O(e)。\end{aligned}$$

2）存在单位元素 e。

3）存在逆：$\forall g(x)\in O(e)$，一定存在 $g(x)^{-1}=e-\epsilon A_x\in O(e)$，满足 $g(x)g(x)^{-1}=g(x)^{-1}g(x)=e+O(\epsilon^2)$。

4）乘法满足结合律，因为 $g(x)\in G$。因此 $O(e)$ 是一个群。我们称它为无穷小群。

按照 §2 定理 5，一个连通的拓扑群 G，能被单位元素 e 的任意邻域 U 所产生，因此只要讨论一个群的无穷小群结构，就可推

导出与 e 连通的这部分群的整体结构。并且由§2定理3知道与 e 连通的连通区 N 是 G 的不变子群，所以整个群 G 可以分成 N 与 $\frac{G}{N}$ 来分别讨论，往往 $\frac{G}{N}$ 是阶数不高的有限群，所以实际上只需要仔细研究 N 就可以了。由此可见，无穷小群的研究是十分重要的。

由(5-1)式，令

$$X_i=\left.\frac{\partial\varphi(\alpha)}{\partial\alpha_i}\right|_{(\alpha_i)=0},\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ r。\tag{5-3}$$

称 X_i 为无穷小产生子。这样无穷小元素可写成

$$\varphi(\alpha)=e+\sum_{i=1}^{r}\alpha_iX_i。\tag{5-4}$$

这些无穷小产生子之间满足如下对易关系：

$$[X_k,\ X_l]_-=\sum_{m=1}^{r}C_{kl}^mX_m,\tag{5-5}$$

C_{kl}^m 称为结构常数。现在来证明上式。

令 $\varphi(\gamma)$，$\varphi(\beta)\in O(e)$，故 $\varphi(\gamma)^{-1}$，$\varphi(\beta)^{-1}\in O(e)$。为了计算 $\varphi(\beta)^{-1}\varphi(\gamma)^{-1}\varphi(\beta)\varphi(\gamma)$，并使之正确到 ϵ^2 级，我们要写：

$$\varphi(\beta)=e+\sum_i\beta_iX_i+\frac{1}{2}\sum_{ij}\beta_i\beta_jX_{ij}+O(\epsilon^3)。$$

$$\varphi(\beta)^{-1}=e-\sum_i\beta_iX_i+\sum_{ij}\beta_i\beta_jX_iX_j$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{ij}\beta_i\beta_jX_{ij}+O(\epsilon^3)。$$

这里

$$X_{ij}=\left.\frac{\partial^2\varphi(\beta)}{\partial\beta_i\partial\beta_j}\right|_{(\beta_i)=0}。$$

同样有正确到 ϵ^3 级的 $\varphi(\gamma)$ 和 $\varphi(\gamma)^{-1}$。代入下式计算得

$$\varphi(\beta)^{-1}\varphi(\gamma)^{-1}\varphi(\beta)\varphi(\gamma)$$

$$=e+\sum_{kl}\beta_k\gamma_l[X_k,\ X_l]_-+O(\epsilon^3)\in O(e)。$$

因此 $O(e)$ 中一定存在一个元素 $\varphi(\alpha)\in O(e)$，使

$$\varphi(\alpha)=e+\sum_i \alpha_i X_i=\varphi(\beta)^{-1}\varphi(\gamma)^{-1}\varphi(\beta)\varphi(\gamma)$$

$$\Rightarrow\begin{cases}[X_k,\ X_l]_-=\sum_{m=1}^{r} C_{kl}^m X_m\\ \sum_{k,l}\beta_k\gamma_l C_{kl}^m=\alpha_m。\end{cases}\tag{5-6}$$

结果证明了(5-5)式的结论。下面我们来从无穷小产生子建立与 e 连通区的有限的群元素。

以 $SO(2)$ 群为例。它的一般群元素为

$$\hat{g}(\theta)=\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}。\tag{5-7}$$

这个 $\hat{g}(\theta)$ 相当于绕 z 轴转 θ 角。若无穷小转动 $\delta\theta$ 角，它对应的无穷小元素为

$$\begin{cases}\hat{g}(\delta\theta)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}+\delta\theta\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}=\hat{e}+\delta\theta\hat{X}_\theta\\ \hat{X}_\theta=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\ \hat{e}=\hat{I}_2=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{5-8}$$

记 $\delta\theta=\dfrac{\theta}{N}$，$N$ 取充分大的正数，则

$$\hat{g}(\theta)=\left(\hat{e}+\frac{\theta}{N}\hat{X}_\theta\right)^N,$$

$$\hat{g}(\theta)=\lim_{N\to\infty}\left(\hat{e}+\frac{\theta}{N}\hat{X}_\theta\right)^N=\exp(\theta\hat{X}_\theta)。\tag{5-9}$$

现在(5-9)式中 $\hat{g}(\theta)$ 是一个指数矩阵。知道了无穷小产生子 X_θ，通过(5-9)式就可建立一般 $SO(2)$ 群的元素。由

$$\hat{X}_\theta^2=\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}^2=-\hat{I}_2$$

故由(5-9)式得

$$\hat{g}(\theta)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}(\theta\hat{X}_\theta)^k=\cos\theta\hat{I}_2+\sin\theta\hat{X}_\theta$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix}。\tag{5-10}$$

这就是熟知的转动矩阵。所以由无穷小产生子(5-8)式，通过

(5-9)式可以建立一般群元素。

现在推广 $SO(2)$ 的例子到一般的 r 个参量的李群。有

$$\hat{g}(\delta\alpha)=\hat{e}+\sum_{i=1}^{r}\delta\alpha_i\hat{X}_i=\hat{e}+\sum_{i=1}^{r}\frac{\alpha_i}{N}\hat{X}_i$$

$$=\left(\hat{e}+\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{r}\alpha_i\hat{X}_i\right)。$$

上式中令 $\delta\alpha_i=\frac{\alpha_i}{N}$，$N$ 为充分大的正数，结果有

$$\hat{g}(\alpha)=\lim_{N\to\infty}\left(\hat{g}\left(\frac{\alpha}{N}\right)\right)^N=\lim_{N\to\infty}\left(\hat{e}+\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{r}\alpha_i\hat{X}_i\right)^N$$

$$=\exp\left[\sum_{i=1}^{r}\alpha_i\hat{X}_i\right]。\tag{5-11}$$

对上式两边取行列式，有

$$\det\hat{g}(\alpha)=\det\left[\exp\left(\sum_{i=1}^{r}\alpha_i\hat{X}_i\right)\right]=\exp\left[\sum_{i=1}^{r}\alpha_i\mathrm{Tr}\hat{X}_i\right]。\tag{5-12}$$

若 G 是幺模群，即 $\det\hat{g}(\alpha)=1$，我们可得到所有无穷小产生子 $\hat{X}_i$ 必须是零迹的，即对幺模群，有

$$\mathrm{Tr}\hat{X}_i=0,\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ r。\tag{5-13}$$

下面我们举几个常用变换李群如何计算无穷小产生子的例子。

(1) $SO(3)$群。这是一个实的三维纯旋转群。它有三个独立参量。如果对三维的转动，用欧拉角参量化，那末记三个欧拉角为 $(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$。其变换矩阵(见后面(13.1-7)式)是

$$\hat{g}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma, & -(\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma+\sin\alpha\cos\gamma), & \cos\alpha\sin\beta\\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma, & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma, & \sin\alpha\sin\beta\\ -\sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta\end{pmatrix},$$

当 $\beta=0$ 时，

$$\hat{g}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)=\begin{pmatrix}\cos(\alpha+\gamma) & -\sin(\alpha+\gamma) & 0\\ \sin(\alpha+\gamma) & -\cos(\alpha+\gamma) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}。$$

结果 $\alpha+\gamma=0$ 时，才对应群的单位元素，所以群元素 e 的邻域 $O(e)$ 与参量空间原点的邻域 $O(0)$ 之间并不存在拓扑映照，因此这样的参量化方法对无穷小群是不好的，因为奇点正好发生在 0

点处。我们希望 $O(e)$ 和 $O(0)$ 之间存在拓扑映照，因此我们在研究 $SO(3)$ 群时，不采用欧拉角参量化，而采用如下的参量化方法。

先绕 x 坐标轴转 α_1 角，继续绕 y 坐标轴转 α_2 角，再绕 z 坐标轴转 α_3 角，这时的变换矩阵为

$$\hat{g}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\alpha_3 & -\sin\alpha_3 & 0\\ \sin\alpha_3 & \cos\alpha_3 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\alpha_2 & 0 & \sin\alpha_2\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\alpha_2 & 0 & \cos\alpha_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\alpha_1 & -\sin\alpha_1\\ 0 & \sin\alpha_1 & \cos\alpha_1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\alpha_3\cos\alpha_2 & -\sin\alpha_3\cos\alpha_1+\sin\alpha_1\cos\alpha_3\sin\alpha_2 & \sin\alpha_1\sin\alpha_3+\cos\alpha_1\cos\alpha_3\sin\alpha_2\\ \cos\alpha_2\sin\alpha_3 & \cos\alpha_3\cos\alpha_1+\sin\alpha_1\sin\alpha_2\sin\alpha_3 & -\sin\alpha_1\cos\alpha_3+\cos\alpha_1\sin\alpha_2\sin\alpha_3\\ -\sin\alpha_2 & \sin\alpha_1\cos\alpha_2 & \cos\alpha_1\cos\alpha_2\end{pmatrix}.$$

式中 $-\pi\leqslant\alpha_1<\pi$，$-\pi\leqslant\alpha_2<\pi$，$-\frac{\pi}{2}\leqslant\alpha_3\leqslant\frac{\pi}{2}$。这样的参量化，奇点发生在 $\alpha_2=\pm\frac{\pi}{2}$ 处，而 $\{\alpha_1=0, \alpha_2=0, \alpha_3=0\}$ 处，也就是参量空间的原点处已没有奇点。所以在零点附近可以建立起与 $O(e)$ 群的拓扑映照，因此用这样的参量化允许我们正确地讨论它的无穷小群。相应的无穷小产生子容易计算得

$$\hat{X}_{\alpha_1}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix},\quad \hat{X}_{\alpha_2}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 0\\ -1 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

$$\hat{X}_{\alpha_3}=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}。\tag{5-14}$$

我们现在计算(5-5)式，得

$$[\hat{X}_{\alpha_i}, \hat{X}_{\alpha_j}]=\epsilon_{ijk}\hat{X}_{\alpha_k}\tag{5-15}$$

式中 ϵ_{ijk} 是反对称单位张量。

$$\hat{g}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)=\exp[\alpha_1\hat{X}_1+\alpha_2\hat{X}_2+\alpha_3\hat{X}_3]。\tag{5-16}$$

因为 $SO(3)$ 群是幺模群，所以无穷小产生子满足(5-12)式，迹都是零。

(2) $SU(2)$群的无穷小产生子。二维复空间的幺正幺模群是与如下线性变换相联系。

$$(e_1'e_2')=(e_1e_2)\begin{pmatrix} a & b \\ -\bar{b} & \bar{a} \end{pmatrix},\ a\bar{a}+b\bar{b}=1。 \tag{5-16}$$

a, b 是复数，所以共有四个实参量，加上幺模条件的限制，结果 $SU(2)$群只有三个独立的实参量。由于 $|a|^2+|b|^2=1$, 结果 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 均 $\leqslant 1$。如果引进三个独立参量 α_1, α_2, α_3, 使得

$$\left.\begin{aligned} a&=(\cos\alpha_1\cos\alpha_2+i\sin\alpha_1\sin\alpha_2)e^{i\alpha_3}, \\ b&=(-\cos\alpha_1\sin\alpha_2+i\sin\alpha_1\cos\alpha_2)。 \end{aligned}\right\} \tag{5-17}$$

则这样的 a, b 满足 $a\bar{a}+b\bar{b}=1$ 的幺模条件。用了(5-17)式后，$SU(2)$群的群元素是

$$\hat{g}(\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3)=\begin{pmatrix} (\cos\alpha_1\cos\alpha_2+i\sin\alpha_1\sin\alpha_2)e^{i\alpha_3}, & -\cos\alpha_1\sin\alpha_2+i\sin\alpha_1\cos\alpha_2 \\ \cos\alpha_1\sin\alpha_2+i\sin\alpha_1\cos\alpha_2 & (\cos\alpha_1\cos\alpha_2-i\sin\alpha_1\sin\alpha_2)e^{-i\alpha_3} \end{pmatrix}, \tag{5-18}$$

$$(-\pi\leqslant\alpha_1<\pi,\ -\pi\leqslant\alpha_2<\pi,\ 0\leqslant\alpha_3<\pi)。$$

这样的参量化可以使 $O(e)$和 $O(0)$之间存在拓扑映照，所以是允许的。由(5-18)式，不难求得无穷小产生子如下：

$$\begin{cases} \hat{X}_1=\dfrac{\partial g}{\partial\alpha_1}\Big|_{\{\alpha_i\}=0}=\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{X}_2=\dfrac{\partial g}{\partial\alpha_2}\Big|_{\{\alpha_i\}=0}=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{X}_3=\dfrac{\partial g}{\partial\alpha_3}\Big|_{\{\alpha_i\}=0}=\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}。 \end{cases} \tag{5-19}$$

由(5-19)式，我们可以计算得

$$[\hat{X}_i,\ \hat{X}_j]=2\epsilon_{ijk}\hat{X}_k。 \tag{5-20}$$

若令参量$(\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3)$全加一倍，那末无穷小产生子就变成

$$\begin{cases} \hat{X}'_i = \dfrac{1}{2}\hat{X}_i = \dfrac{i}{2}\hat{\sigma}_i, \\ \alpha'_i = 2\alpha_i。 \end{cases} \tag{5-21}$$

这里 σ_i 是三个泡利(Pauli)矩阵。分别为

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ [\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2] = -2i\hat{\sigma}_3,\ [\hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3] = -2i\hat{\sigma}_1,\ [\hat{\sigma}_3, \hat{\sigma}_1] = -2i\hat{\sigma}_2。 \end{cases} \tag{5-22}$$

结果一般 $SU(2)$ 群的元素可写成

$$\begin{cases} \hat{g}(\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3) = \exp[\alpha'_1\hat{X}'_1 + \alpha'_2\hat{X}'_2 + \alpha'_3\hat{X}'_3] \\ \qquad\qquad = \exp\left[\dfrac{i}{2}\sum_{i=1}^{3}\alpha'_i\hat{\sigma}_i\right] \\ [\hat{X}'_i, \hat{X}'_j] = \epsilon_{ijk}\hat{X}'_k。 \end{cases} \tag{5-23}$$

与 $SO(3)$ 比较，$SU(2)$ 群的无穷小产生子的对易关系与 $SO(3)$ 群完全一样，这就是说它们具有相同的代数结构。在 $SU(2)$ 群情况下，$\hat{X}'_i$ 写成 2×2 矩阵，而在 $SO(3)$ 情况下，$\hat{X}_i$ 写成 3×3 矩阵。这 2×2 和 3×3 矩阵的对易关系是相同的，因此我们可以看成是具有相同代数性质的(对易关系同)一组算子的不同表示，$SO(3)$ 中是属三维表示，$SU(2)$ 群中是属二维表示。从上面讨论可见，$SO(3)$ 群与 $SU(2)$ 群的局部性质是相同的。以后我们会讲到这二个群的李代数是同构的。

(3) $SU(3)$ 群：$SU(3)$ 群是定义在复域上的 3×3 的幺正、幺模矩阵全体。取 $SU(3)$ 的无穷小变换矩阵的形式为

$$G(\alpha)_{ij} = \delta_{ij} + \alpha_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3)。 \tag{5-24}$$

这里令 α_{ij} 是一个无穷小量，不记 $\delta\alpha_{ij}$ 并不会引起误会。α_{ij} 还是复的。由 $\hat{G}(\alpha)$ 可以求得

$$\hat{G}(\alpha)^{-1} = \begin{pmatrix} 1+\alpha_{22}+\alpha_{33} & -\alpha_{12} & -\alpha_{13} \\ -\alpha_{21} & 1+\alpha_{11}+\alpha_{33} & -\alpha_{23} \\ -\alpha_{31} & -\alpha_{32} & 1+\alpha_{11}+\alpha_{22} \end{pmatrix}。$$

由幺正条件 $\hat{G}^+ = \hat{G}^{-1}$，得

$$\begin{pmatrix} 1+\bar{\alpha}_{11} & \bar{\alpha}_{21} & \bar{\alpha}_{31} \\ \bar{\alpha}_{13} & 1+\bar{\alpha}_{22} & \bar{\alpha}_{32} \\ \bar{\alpha}_{13} & \bar{\alpha}_{23} & 1+\bar{\alpha}_{33} \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} 1+\alpha_{22}+\alpha_{33} & -\alpha_{12} & -\alpha_{13} \\ -\alpha_{21} & 1+\alpha_{11}+\alpha_{33} & -\alpha_{23} \\ -\alpha_{31} & -\alpha_{32} & 1+\alpha_{11}+\alpha_{22} \end{pmatrix}。 \tag{5-25}$$

令 $\alpha_{ij}=p_{ij}+iq_{ij}$，$p_{ij}$ 及 q_{ij} 皆为实量，则由 (5-25) 和幺模条件：$\det \hat{G}(\alpha)=1$，可以导得

$$\begin{cases} p_{ij}=-p_{ji},\quad q_{ij}=q_{ji} \quad (i\neq j) \quad 及 \\ q_{33}=-(q_{11}+q_{22})。 \end{cases} \tag{5-26}$$

结果只有 8 个独立参量：p_{13}，p_{12}，p_{23}，q_{11}，q_{12}，q_{13}，q_{22}，q_{23}。记 $\alpha_1=p_{12}$，$\alpha_2=p_{13}$，$\alpha_3=p_{23}$，$\alpha_4=q_{11}$，$\alpha_5=q_{12}$，$\alpha_6=q_{13}$，$\alpha_7=q_{22}$，$\alpha_8=q_{23}$。得到

$$\hat{G}(\alpha)=\begin{pmatrix} 1+iq_{11} & p_{12}+iq_{12} & p_{13}+iq_{13} \\ -p_{12}+iq_{12} & 1+iq_{22} & p_{23}+iq_{23} \\ -p_{13}+iq_{13} & -p_{23}+iq_{23} & 1-i(q_{11}+q_{22}) \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} 1+i\alpha_4 & \alpha_1+i\alpha_5 & \alpha_2+i\alpha_6 \\ -\alpha_1+i\alpha_5 & 1+i\alpha_7 & \alpha_3+i\alpha_8 \\ -\alpha_2+i\alpha_6 & -\alpha_3+i\alpha_8 & 1-i(\alpha_4+\alpha_7) \end{pmatrix}。 \tag{5-27}$$

由(5-27)式，可以求得无穷小产生子

$$\begin{cases} \hat{X}_1=\left.\dfrac{\partial \hat{G}(\alpha)}{\partial \alpha_1}\right|_{(\alpha_i)=0}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{X}_2=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{X}_3=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{X}_4=\begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \end{pmatrix},\ \hat{X}_5=\begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{X}_6=\begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{X}_7=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i \end{pmatrix},\ \hat{X}_8=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}。 \end{cases}$$

(5-28)

$$\hat{G}(\alpha)=\exp\left[\sum_{i=1}^{8}\alpha_i\hat{X}_i\right]=\exp\left[i\sum_{i=1}^{8}\alpha_i\hat{X}'_i\right]。\tag{5-29}$$

式中 $\hat{X}'_i$ 如下：

$$\begin{cases}\hat{X}'_1=\begin{pmatrix}0&-i&0\\i&0&0\\0&0&0\end{pmatrix},\ \hat{X}'_2=\begin{pmatrix}0&0&-i\\0&0&0\\i&0&0\end{pmatrix},\ \hat{X}'_3=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&-i\\0&i&0\end{pmatrix},\\ \hat{X}'_4=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\ \hat{X}'_5=\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix},\ \hat{X}'_6=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&0&0\\1&0&0\end{pmatrix},\\ \hat{X}'_7=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\quad \hat{X}'_8=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{5-30}$$

若令 $\alpha''_4=\frac{1}{2}(\alpha_4-\alpha_7)$，$\alpha''_7=\frac{\sqrt{3}}{2}(\alpha_4+\alpha_7)$。那末

$$\begin{cases}i\alpha_4\hat{X}'_4+i\alpha_7\hat{X}'_7=i\alpha''_4\hat{X}''_4+i\alpha''_7\hat{X}''_7,\\ \hat{X}''_4=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&0\end{pmatrix},\ \hat{X}''_7=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-2\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{5-31}$$

令 $\hat{X}'_1$, $\hat{X}'_2$, $\hat{X}'_3$, $\hat{X}'_5$, $\hat{X}'_6$, $\hat{X}'_8$ 分别改记为 $\hat{X}''_1$, $\hat{X}''_2$, $\hat{X}''_3$, $\hat{X}''_5$, $\hat{X}''_6$, $\hat{X}''_8$，又把 α_1, α_2, α_3, α_5, α_6, α_8 改记为 α''_1, α''_2, α''_3, α''_4, α''_6, α''_8。则

$$\hat{G}(\alpha)=\exp\left[i\sum_{i=1}^{8}\alpha''_i\hat{X}''_i\right]。\tag{5-32}$$

这就是 $SU(3)$ 的盖尔-曼(Gell-Mann)产生矩阵。由于参量 α_i 和相应的无穷小产生子 $\hat{X}_i$ 可以重新组合，所以产生矩阵的形式紧密与参量 α_i 有关，可以取各种形式，外表上看起来往往是不同的。

§12.6 无穷小变换和无穷小算子

设变换李群是 r 参量的，$g(\alpha)\in G$。α 是 r 维参量空间中的

一个向量，它的分量是$(a_1, a_2, \cdots, a_r)$。映照 $\boldsymbol{g}:\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}'$ 是把 n 维向量空间中的一个向量 $\boldsymbol{x}$ 变到另一个向量 $\boldsymbol{x}'$。设

$$\begin{cases}\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a})\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{a}),\\ \boldsymbol{x}''=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{b})\boldsymbol{x}'=f(\boldsymbol{x}',\ \boldsymbol{b}),\\ \boldsymbol{x}''=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{b})\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a})\boldsymbol{x}=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{c})\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{c})。\end{cases}\tag{6-1}$$

$$\begin{cases}c_\nu=\varphi^\nu(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}),\ \nu=1,\ 2,\ \cdots,\ r,\text{可合写成向量形式},\\ \boldsymbol{c}=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b})。\end{cases}\tag{6-2}$$

函数 f 由变换群 $\boldsymbol{G}$ 所决定，但函数 φ^ν 却由群的乘法规则决定。设 $\varphi^\nu(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b})$ 对 $\{a_i\}$，$\{b_i\}$ 这些参量具有连续的偏导数（这就是李群条件）。由 $\boldsymbol{G}$ 的群的条件，有

$$\begin{cases}\boldsymbol{a}=\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{a},\ 0)=\boldsymbol{\varphi}(0,\ \boldsymbol{a})\\ \varphi^\nu(\boldsymbol{a}',\ \boldsymbol{a})=\varphi^\nu(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{a}')=0,\ (\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a}')=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a})^{-1}),\\ \varphi[\boldsymbol{a},\ \varphi(\boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c})]=\varphi[\varphi(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}),\ \boldsymbol{c}],\\ [(\boldsymbol{g}(\boldsymbol{c})\boldsymbol{g}(\boldsymbol{b}))\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a})=\boldsymbol{g}(\boldsymbol{c})(\boldsymbol{g}(\boldsymbol{b})\boldsymbol{g}(\boldsymbol{a}))]。\end{cases}\tag{6-3}$$

(1) 单参数群　我们设此参数为 a，那末让我们考察如下一系列的变换，注意对应单位元素 $\boldsymbol{e}$ 的参量是 0。则按图形，有

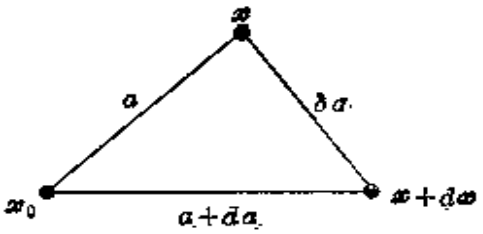


图　12.1

$$\boldsymbol{x}_0\xrightarrow{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{x}_0:\boldsymbol{x}_0=f(\boldsymbol{x}_0,\ 0)$$

$$\boldsymbol{x}_0\xrightarrow{\boldsymbol{g}(a)}\boldsymbol{x}:\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x}_0,\ a)$$

$$\boldsymbol{x}_0\xrightarrow{\boldsymbol{g}(a+da)}\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}:\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x}_0,\ a+da)$$

$$\boldsymbol{x}\xrightarrow{\boldsymbol{g}(\delta a)}\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}:\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x},\ \delta a)$$

因此我们有

$$\left.\begin{aligned}f(\boldsymbol{x},\ \delta a)&=f(\boldsymbol{x},\ 0)+\frac{\partial f(\boldsymbol{x},\ a)}{\partial a}\Big|_{a=0}\cdot\delta a\\ &=\boldsymbol{x}+U(\boldsymbol{x})\delta a=\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}\\ U(\boldsymbol{x})&=\frac{\partial f(\boldsymbol{x},\ a)}{\partial a}\Big|_{a=0}\\ d\boldsymbol{x}&=U(\boldsymbol{x})\delta a\end{aligned}\right\}\tag{6-4}$$

因为另外 $\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}=f(\boldsymbol{x}_0,\ a+da)$，可以由如下方式得到

$$\boldsymbol{x}_0 \xrightarrow{g(a)} \boldsymbol{x} \xrightarrow{g(\delta a)} \boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}。$$

即

$$\boldsymbol{x}_0 \xrightarrow{g(a)g(\delta a)} \boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}。$$

因此我们有

$$a+da=\varphi(a,\ \delta a)。 \tag{6-5}$$

φ 的函数结构由群的乘法规则决定。我们展开 φ 可得

$$\begin{cases} da=\dfrac{\partial\varphi(a,\ b)}{\partial b}\Big|_{b=0}\cdot\delta a={}_DV(a)\delta a。 \\ V(a)=\dfrac{\partial\varphi(a,\ b)}{\partial b}\Big|_{b=0}。 \end{cases} \tag{6-6}$$

(2) n 维 r 个参量李群

我们可以把上节的一维单参数情况推广到 n 维空间及 r 个参数的李群情况。n 维向量空间的向量 $\boldsymbol{x}$ 的分量是 $x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n$，李群的参量 $\boldsymbol{a}$ 的分量是 $(a_1,\ a_2,\ \cdots,\ a_r)$。类同一维单参数情况，我们有

$$x_i+dx_i=f_i(x,\ \delta\boldsymbol{a})\quad(i=1,\ 2,\ \cdots,\ r), \tag{6-7}$$

$$\Rightarrow\quad dx_i=\sum_{\sigma=1}^{r}\frac{\partial f_i(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{a})}{\partial a_\sigma}\Big|_{a=0}\cdot\delta a_\sigma\quad(i=1,\ 2,\ \cdots,\ r)。 \tag{6-8}$$

令

$$U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})=\frac{\partial f_i(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{a})}{\partial a_\sigma}\Big|_{a=0}。 \tag{6-9}$$

则

$$dx_i=\sum_{\sigma=1}^{r}U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\delta a_\sigma。 \tag{6-10}$$

同理类同一维单参数情况的(6-5)式，我们有

$$a_\sigma+da_\sigma=\varphi_\sigma(\boldsymbol{a},\ \delta\boldsymbol{a}),\ \sigma=1,\ 2,\ \cdots,\ r。 \tag{6-11}$$

代替(6-6)式有

$$da_\sigma=\sum_{\rho}\frac{\partial\varphi_\sigma(\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b})}{\partial b_\rho}\Big|_{b=0}\cdot\delta a_\rho。 \tag{6-12}$$

所以

$$\left.\begin{aligned} da_\sigma &= \sum_\rho V_{\rho,\sigma}(\boldsymbol{a})\delta a_\rho, \\ V_{\rho,\sigma}(\boldsymbol{a}) &= \frac{\partial \varphi_\sigma(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b})}{\partial b_\rho}\Big|_{b=0} \end{aligned}\right\} \tag{6-13}$$

令矩阵 $\hat{V}(\boldsymbol{a})$ 的逆为 $\hat{V}^{-1}$，则

$$\sum_{\rho=1}^{r} V^{-1}_{\tau,\rho}V_{\rho,\sigma} = \sum_{\rho=1}^{r} V_{\tau,\rho}V^{-1}_{\rho,\sigma} = \delta_{\tau,\sigma} \tag{6-14}$$

则

$$\delta a_\rho = \sum_{\sigma=1}^{r} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\sigma,\rho}\, da_\sigma \circ \tag{6-15}$$

由(6-10)式得

$$dx_i = \sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{\tau=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}\, da_\tau,$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial x_i}{\partial a_\tau} = \sum_{\sigma=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma} \circ \tag{6-16}$$

现在有一函数 $F(\boldsymbol{x})$，当 $\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}$ 时，$F(\boldsymbol{x})\to F(\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x})$ 有

$$dF(\boldsymbol{x}) = F(\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}) - F(\boldsymbol{x}) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F(\boldsymbol{x})}{\partial x_i}\, dx_i$$

$$= \sum_{i,\sigma} \frac{\partial F(\boldsymbol{x})}{\partial x_i} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\delta a_\sigma \circ \tag{6-17}$$

令

$$\hat{\hat{X}}_\sigma = \sum_{i=1}^{n} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_i}, \tag{6-18}$$

则

$$F(\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}) = \Big(1 + \sum_{\sigma-1}^{r} \delta a_\sigma \hat{\hat{X}}_\sigma\Big)F(\boldsymbol{x}) \circ \tag{6-19}$$

$\hat{\hat{X}}_\sigma$ 称为无穷小算子，由这种方法得到的无穷小算子称为自然无穷小算子。这些无穷小算子 $\{\hat{\hat{X}}_\sigma\}$ 决定了任意函数在空间无穷小变换后的变化，通过(6-19)可以求出变化后的函数。

(3) 无穷小算子的对易关系：下面我们来建立这些无穷小算子服从的对易关系。因

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\tau \partial a_\rho} = \frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\rho \partial a_\tau} \circ$$

把(6-16)式代入上式，得到

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\rho \partial a_\tau} = \sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\rho} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma} + \sum_{\sigma=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_\rho}$$

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\tau \partial a_\rho} = \sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\tau} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma} + \sum_{\sigma=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_\tau}$$

$$\Rightarrow \sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{j=1}^{n}\left[\frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\rho} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma} - \frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\tau} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}\right] = \sum_{\sigma=1}^{r}\left[U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_\tau} - U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_\rho}\right]。$$

把(6–16)式代入上式左边，得

$$\sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{j=1}^{n}\sum_{\nu=1}^{r}\left[\frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} U_{\nu,j}(\boldsymbol{x}) V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\nu} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma} - \frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} U_{\nu,j}(\boldsymbol{x}) V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\nu} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}\right] = \sum_{\sigma=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\left[\frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_\tau} - \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_\rho}\right]$$

$$\Rightarrow \sum_{\sigma=1}^{r}\sum_{j=1}^{n}\sum_{\nu=1}^{r}\left[\frac{\partial U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} U_{\nu,j}(\boldsymbol{x}) - \frac{\partial U_{\nu,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} U_{\sigma,j}(\boldsymbol{x})\right] V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\nu} V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma} = \sum_{\sigma=1}^{r} U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\left[\frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_\tau} - \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_\rho}\right]。 \tag{6–20}$$

上式两边乘 $V(\boldsymbol{a})_{\alpha,\rho} V(\boldsymbol{a})_{\beta,\tau}$，再对 ρ，τ 求和，并用(6–14)式，得

$$\sum_{j=1}^{n}\left[U_{\alpha,j}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial U_{\beta,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j} - U_{\beta,j}(\boldsymbol{x}) \frac{\partial U_{\alpha,i}(\boldsymbol{x})}{\partial x_j}\right] = \sum_{\rho\tau}\sum_{\sigma}\left[\frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_\tau} - \frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_\rho}\right]$$

$$\cdot U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})V(\boldsymbol{a})_{\alpha,\rho}V(\boldsymbol{a})_{\beta,\tau}$$

$$=_D\sum_{\sigma}C^{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{a})U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})。 \tag{6-21}$$

$$C^{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{a})=\sum_{\rho\tau}\left[\frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\rho,\sigma}}{\partial a_{\tau}}-\frac{\partial V^{-1}(\boldsymbol{a})_{\tau,\sigma}}{\partial a_{\rho}}\right]V(\boldsymbol{a})_{\alpha,\rho}V(\boldsymbol{a})_{\beta,\tau}。 \tag{6-22}$$

因为 $U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})$ 与 $\boldsymbol{a}$ 无关，所以(6-21)式左边对 a_{ρ} 偏微商应为零，结果右边偏微商得

$$\sum_{\sigma}U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial C^{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{a})}{\partial a_{\rho}}=0。 \tag{6-23}$$

对任意 $\boldsymbol{x}$，上式成立。所以

$$\frac{\partial C^{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{a})}{\partial a_{\rho}}=0\quad(\rho=1,\ 2,\ \cdots,\ r)。 \tag{6-24}$$

这表明 $C^{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{a})$ 应与 $\boldsymbol{a}$ 无关，它仅由群的乘法结构——φ 函数的特点所决定，所以我们称 $C^{\sigma}_{\alpha\beta}$ 为结构常数。结果由(6-18)式定义的无穷小算子，满足如下对易关系：

$$[\hat{\hat{X}}_{\sigma},\ \hat{\hat{X}}_{\rho}]=\hat{\hat{X}}_{\sigma}\hat{\hat{X}}_{\rho}-\hat{\hat{X}}_{\rho}\hat{\hat{X}}_{\sigma}$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left\{U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_i}\left[U_{\rho,j}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_j}\right]-U_{\rho,j}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_j}\left[U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_i}\right]\right\}$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left[U_{\sigma,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_i}U_{\rho,j}(\boldsymbol{x})-U_{\rho,i}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_i}U_{\sigma,j}(\boldsymbol{x})\right]\frac{\partial}{\partial x_j}。$$

由(6-21)式，得

$$[\hat{\hat{X}}_{\sigma},\ \hat{\hat{X}}_{\rho}]=\sum_{\tau}C^{\tau}_{\sigma\rho}U_{\tau,j}(\boldsymbol{x})\frac{\partial}{\partial x_j}=\sum_{\tau}C^{\tau}_{\sigma\rho}\hat{\hat{X}}_{\tau}。 \tag{6-25}$$

(6-25)式与(5-6)相仿。习题 12.11 证明它们是相同的。因此无穷小算子与无穷小产生子一样，都构成同一个所谓李代数(以后几章要详细讨论的)。按照结构常数的定义，$C^{\sigma}_{\alpha\beta}$ 具有下标一对指标的反对称性：

$$C^{\sigma}_{\alpha\beta}=-C^{\sigma}_{\beta\alpha}。 \tag{6-26}$$

§12.7 一些变换李群的无穷小算子

本节讨论几个常见的变换李群，具体地计算出它们的无穷小算子。

(1) $SO(3)$群。$SO(3)$是属3×3的实数正交矩阵群，对应无穷小变换的矩阵是

$$\hat{G}=\hat{I}_3+\hat{\epsilon}。\tag{7-1}$$

$\hat{I}_3$是3×3单位矩阵，$\hat{\epsilon}$是无限小量级的。由$\hat{G}^T=\hat{G}^{-1}$的正交矩阵条件，注意到$\hat{G}^{-1}=\hat{I}_3-\hat{\epsilon}$，得

$$\hat{\epsilon}^T=-\hat{\epsilon}。\tag{7-2}$$

因此

$$\hat{\epsilon}=\begin{pmatrix}0&\alpha_1&-\alpha_2\\-\alpha_1&0&\alpha_3\\\alpha_2&-\alpha_3&0\end{pmatrix}。\tag{7-3}$$

式中α_1、α_2、α_3是无穷小参量。因此我们有

$$\begin{pmatrix}x+dx\\y+dy\\z+dz\end{pmatrix}=\left[\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0&\alpha_1&-\alpha_2\\-\alpha_1&0&\alpha_3\\\alpha_2&-\alpha_3&0\end{pmatrix}\right]\cdot\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}。\tag{7-4}$$

所以

$$\begin{cases}dx=\alpha_1y-\alpha_2z=f_x(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{\alpha}),\\dy=-\alpha_1x+\alpha_3z=f_y(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{\alpha}),\\dz=\alpha_2x-\alpha_3y=f_z(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{\alpha})。\end{cases}\tag{7-5}$$

由定义(6-9)式，得

$$\begin{cases}U_{\alpha_1,x}(\boldsymbol{x})=\dfrac{\partial f_x(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{\alpha})}{\partial\alpha_1}\Big|_{\alpha=0}=y,\ U_{\alpha_1,y}(\boldsymbol{x})=-x,\\U_{\alpha_1,z}(\boldsymbol{x})=0;\\U_{\alpha_2,x}(\boldsymbol{x})=-z,\ U_{\alpha_2,y}(\boldsymbol{x})=0,\ U_{\alpha_2,z}(\boldsymbol{x})=x;\\U_{\alpha_3,x}(\boldsymbol{x})=0,\ U_{\alpha_3,y}(\boldsymbol{x})=z,\ U_{\alpha_3,z}(\boldsymbol{x})=-y。\end{cases}\tag{7-6}$$

再由定义(6-18)，可得无穷小算子

$$\begin{cases}\hat{X}_1=\hat{X}_{\alpha_1}=y\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial y},\\ \hat{X}_2=\hat{X}_{\alpha_2}=x\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial x},\\ \hat{X}_3=\hat{X}_{\alpha_3}=z\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial z}。\end{cases}\tag{7-7}$$

它们的对易关系是:

$$[\hat{X}_1,\ \hat{X}_2]=\hat{X}_3,\ [\hat{X}_2,\ \hat{X}_3]=\hat{X}_1,\ [\hat{X}_3,\ \hat{X}_1]=\hat{X}_2。\tag{7-8}$$

定义 $\hat{J}_i=i\hat{X}_i$, 则 $\hat{J}_i$ 满足的对易关系为

$$[\hat{J}_1,\ \hat{J}_2]=i\hat{J}_3,\ [\hat{J}_2,\ \hat{J}_3]=i\hat{J}_1,\ [\hat{J}_3,\ \hat{J}_1]=i\hat{J}_2。\tag{7-9}$$

(7-9)式就是量子力学中的角动量算子的对易关系, $\hat{J}_i$ 是角动量算子在$(x,\ y,\ z)$三个方向的分量, 只是普朗克(Plank)常数 $\hbar$ 取为 1。关系(7-8)与 $\boldsymbol{SO}(3)$ 的无穷小产生子的对易关系(5-14)是相同的。

(2) $\boldsymbol{SU}(2,\ O)$群, 此群简单地记作 $\boldsymbol{SU}(2)$群。二维复空间的 $\boldsymbol{SU}(2)$变换如(5-16)式, 那里$(\boldsymbol{e}_1,\ \boldsymbol{e}_2)$是基。在二维复空间有一向量 $\boldsymbol{x}$, 它在$(\boldsymbol{e}_1,\ \boldsymbol{e}_2)$基上的投影为$(u,\ v)$。那末坐标的变换为

$$\begin{pmatrix}u'\\ v'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & b\\ -\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u\\ v\end{pmatrix},\quad |a|^2+|b|^2=1。\tag{7-10}$$

无穷小变换为

$$\begin{cases}u+du=(1+\alpha)u+\beta v,\\ v+dv=-\bar{\beta}u+(1+\bar{\alpha})v。\end{cases}\tag{7-11}$$

式中 $\alpha,\ \beta$ 为无穷小参量。进一步记

$$\alpha=p+iq,\ \beta=r+is\quad (p,\ q,\ r,\ s\ 都为实数)。$$

则由幺正性要求 $\bar{\alpha}=-\alpha$, 幺模条件要求 $\alpha+\bar{\alpha}=0$, 所以 α 为纯虚数, $p=0$。$\alpha=iq$。结果(7-11)式可化为

$$\begin{cases}du=iqu+(r+is)v=f_u(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{a}),\ \boldsymbol{a}=(q,\ r,\ s);\\ dv=(-r+is)u-iqv=f_v(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{a}),\ \boldsymbol{x}=(u,\ v)。\end{cases}\tag{7-12}$$

结果

$$\begin{cases} U_{q,u}=\dfrac{\partial f_u}{\partial q}\Big|_{a=0}=iu, \quad U_{q,v}=\dfrac{\partial f_v}{\partial q}\Big|_{a=0}=-iv, \\ U_{r,u}=\dfrac{\partial f_u}{\partial r}\Big|_{a=0}=v, \quad U_{r,v}=\dfrac{\partial f_v}{\partial r}\Big|_{a=0}=-u, \\ U_{s,u}=\dfrac{\partial f_u}{\partial s}\Big|_{a=0}=iv, \quad U_{s,v}=\dfrac{\partial f_v}{\partial s}\Big|_{a=0}=iu, \end{cases} \tag{7-13}$$

$$\begin{cases} \hat{\hat{X}}_q=i\left(u\dfrac{\partial}{\partial u}-v\dfrac{\partial}{\partial v}\right)=\hat{I}_3, \\ \hat{\hat{X}}_r=\left(v\dfrac{\partial}{\partial u}-u\dfrac{\partial}{\partial v}\right)=\hat{I}_1, \\ \hat{\hat{X}}_s=i\left(v\dfrac{\partial}{\partial u}+u\dfrac{\partial}{\partial v}\right)=\hat{I}_2。 \end{cases} \tag{7-14}$$

$$dF(x)=[q\hat{\hat{X}}_q+r\hat{\hat{X}}_r+s\hat{\hat{X}}_s]F(x), \tag{7-15}$$

令

$$\hat{\hat{X}}_1=\frac{1}{2}\hat{I}_1, \quad \hat{\hat{X}}_2=\frac{1}{2}\hat{I}_2, \quad \hat{\hat{X}}_3=-\frac{1}{2}\hat{I}_3。 \tag{7-16}$$

结果得到对易关系

$$[\hat{\hat{X}}_1, \hat{\hat{X}}_2]=\hat{\hat{X}}_3, \ [\hat{\hat{X}}_2, \hat{\hat{X}}_3]=\hat{\hat{X}}_1, \ [\hat{\hat{X}}_3, \hat{\hat{X}}_1]=\hat{\hat{X}}_2。 \tag{7-17}$$

由此可见，$SU(2)$的无穷小算子和$SU(3)$的无穷小算子的对易关系是相同的，因此它们的无穷小算子的代数性质是相同的，在后面李代数部分，我们将认为这二个群的李代数是同构的。但必须注意，这两个群并不同构，这一点将在第十三章详细说明。同样可见，$SU(2)$的无穷小算子与无穷小产生子亦具有相同的对易关系。

(3) $SU(3, C)$群，简单记作$SU(3)$群。由(5-27)式知，$SU(3)$的无穷小变换是

$$\begin{cases} dx=iq_{11}x+(p_{12}+iq_{12})y+(p_{13}+iq_{13})z, \\ dy=(-p_{12}+iq_{12})x+iq_{22}y+(p_{23}+iq_{23})z, \\ dz=(-p_{13}+iq_{13})x+(-p_{23}+iq_{23})y+i(-q_{11}-q_{22})z。 \end{cases} \tag{7-18}$$

$$dF(\boldsymbol{x})=(q_{11}\hat{\hat{X}}_1+q_{22}\hat{\hat{X}}_2+p_{12}\hat{\hat{X}}_3+p_{13}\hat{\hat{X}}_4 +p_{23}\hat{\hat{X}}_5+q_{12}\hat{\hat{X}}_6+q_{13}\hat{\hat{X}}_7+q_{23}\hat{\hat{X}}_8)F(\boldsymbol{x})。 \quad (7\text{-}19)$$

$\boldsymbol{SU}(3)$的无穷小算子可以计算得

$$\begin{cases} \hat{\hat{X}}_1=i\left(x\dfrac{\partial}{\partial x}-z\dfrac{\partial}{\partial z}\right),\quad \hat{\hat{X}}_2=i\left(y\dfrac{\partial}{\partial y}-z\dfrac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{\hat{X}}_3=\left(y\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial y}\right),\ \hat{\hat{X}}_4=\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{\hat{X}}_5=\left(z\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial z}\right),\quad \hat{\hat{X}}_6=i\left(y\dfrac{\partial}{\partial x}+x\dfrac{\partial}{\partial y}\right), \\ \hat{\hat{X}}_7=i\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}+x\dfrac{\partial}{\partial z}\right),\quad \hat{\hat{X}}_8=i\left(z\dfrac{\partial}{\partial y}+y\dfrac{\partial}{\partial z}\right)。 \end{cases} \quad (7\text{-}20)$$

李群$\boldsymbol{SU}(3)$的无穷小算子组成的李代数记为$\boldsymbol{A}_2$。

(4) $\boldsymbol{SO}(4,\ \boldsymbol{R})$群，常记为$\boldsymbol{R}(4)$群。作四维空间的一个无穷小变换：

$$x_i+dx_i=\sum_{j=1}^{4}(\delta_{ij}+\alpha_{ij})x_j \quad (i=1,\ 2,\ 3,\ 4)。 \quad (7\text{-}21)$$

这里α_{ij}是实的无穷小量。由变换矩阵是正交矩阵和幺模矩阵的条件，可得$\alpha_{ij}=-\alpha_{ji}$，

$$\hat{\alpha}=\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & -\alpha_{13} & -\alpha_{14} \\ -\alpha_{12} & 0 & \alpha_{23} & -\alpha_{24} \\ \alpha_{13} & -\alpha_{23} & 0 & -\alpha_{34} \\ \alpha_{14} & \alpha_{24} & \alpha_{34} & 0 \end{pmatrix}。 \quad (7\text{-}22)$$

令$x_1=x,\ x_2=y,\ x_3=z,\ x_4=t$，可求得6个无穷小算子是

$$\begin{cases} \hat{\hat{X}}_{\alpha_{23}}=\hat{\hat{A}}_1=z\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial z},\quad \hat{\hat{X}}_{\alpha_{31}}=\hat{\hat{A}}_2=x\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial x}, \\ \hat{\hat{X}}_{\alpha_{12}}=\hat{\hat{A}}_3=y\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial y},\quad \hat{\hat{X}}_{\alpha_{14}}=\hat{\hat{B}}_1=x\dfrac{\partial}{\partial t}-t\dfrac{\partial}{\partial x}, \\ \hat{\hat{X}}_{\alpha_{24}}=\hat{\hat{B}}_2=y\dfrac{\partial}{\partial t}-t\dfrac{\partial}{\partial y},\quad \hat{\hat{X}}_{\alpha_{34}}=\hat{\hat{B}}_3=z\dfrac{\partial}{\partial t}-t\dfrac{\partial}{\partial z}。 \end{cases} \quad (7\text{-}23)$$

它们的对易关系是

$$[\hat{\hat{A}}_1,\ \hat{\hat{B}}_1]=[\hat{\hat{A}}_2,\ \hat{\hat{B}}_2]=[\hat{\hat{A}}_3,\ \hat{\hat{B}}_3]=0;$$

$$[\hat{A}_1, \hat{A}_2]=\hat{A}_3,\ [\hat{A}_2, \hat{A}_3]=\hat{A}_1,\ [\hat{A}_3, \hat{A}_1]=\hat{A}_2;$$
$$[\hat{B}_1, \hat{B}_2]=\hat{A}_3,\ [\hat{B}_2, \hat{B}_3]=\hat{A}_1,\ [\hat{B}_3, \hat{B}_1]=\hat{A}_2;$$
$$[\hat{A}_1, \hat{B}_2]=\hat{B}_3,\ [\hat{A}_1, \hat{B}_3]=-\hat{B}_2,\ [\hat{A}_2, \hat{B}_1]=\hat{B}_3;$$
$$[\hat{A}_2, \hat{B}_3]=\hat{B}_1,\ [\hat{A}_3, \hat{B}_1]=\hat{B}_2,\ [\hat{A}_3, \hat{B}_2]=-\hat{B}_1。$$

记

$$\hat{J}_i=\frac{1}{2}(\hat{A}_i+\hat{B}_i),\ \hat{K}_i=\frac{1}{2}(\hat{A}_i-\hat{B}_i),\ (i=1, 2, 3)。$$

(7-24)

这样，$\boldsymbol{R}(4)$的无穷小算子组成的李代数(记为$\boldsymbol{D}_2$)有如下对易关系

$$\begin{cases}[\hat{J}_1, \hat{J}_2]=\hat{J}_3,\ [\hat{J}_2, \hat{J}_3]=\hat{J}_1,\ [\hat{J}_3, \hat{J}_1]=\hat{J}_2,\\ [\hat{K}_1, \hat{K}_2]=\hat{K}_3,\ [\hat{K}_2, \hat{K}_3]=\hat{K}_1,\ [\hat{K}_3, \hat{K}_1]=\hat{K}_2,\\ [\hat{K}_i, \hat{J}_j]=0,\ i, j=1, 2, 3。\end{cases}$$

(7-25)

这是两个互相对易的"角动量"算子组，因此$\boldsymbol{R}(4)$的李代数实际上是二个互相对易的$\boldsymbol{SU}(2)$的李代数之和。$\boldsymbol{R}(4)$群可看成是二个$\boldsymbol{SU}(2)$群的直积

$$\boldsymbol{R}(4)=\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{SU}(2)。\qquad(7\text{-}26)$$

习 题 十 二

12.1 有三个矩阵满足对易关系$[\hat{A}, \hat{B}]=\hat{C}$，$[\hat{A}, \hat{C}]=[\hat{B}, \hat{C}]=0$，这三个矩阵形式为

$$\hat{A}=\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix},\ \hat{B}=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&0&0\end{pmatrix},\ \hat{C}=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix},$$

求证：$\exp(p\hat{A}+q\hat{B})=\exp(p\hat{A})\exp(q\hat{B})\exp\left(-\frac{1}{2}pq\hat{C}\right)$，式中$p$，$q$为数。此等式与矩阵形式无关，只与对易关系有关。

12.2 设$\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{R}_n$，$\boldsymbol{x}=(x_1, x_2, \cdots, x_n)$，有任一函数$f(\boldsymbol{x})$，求$\boldsymbol{SO}(n)$线性变换群作用下的无穷小算子。

12.3 讨论一实线性变换群：$x'=ax+b$，证明无穷小算子为$X_a=x\frac{\partial}{\partial x}$，$X_b=\frac{\partial}{\partial x}$。对易关系为$[X_a, X_b]=-X_b$。

12.4 有一线性变换群：

$$\begin{cases} x' = x\cos\theta - y\sin\theta + a \\ y' = x\sin\theta + y\cos\theta + b \end{cases}$$

它把$(x, y, 1)^T$变成$(x', y', 1)^T$的变换矩阵是：

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & a \\ \sin\theta & \cos\theta & b \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

证明无穷小产生子是

$$\hat{X}_\theta = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{X}_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},\ \hat{X}_b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

满足$[\hat{X}_\theta, \hat{X}_a] = \hat{X}_b$, $[\hat{X}_\theta, \hat{X}_b] = -\hat{X}_a$, $[\hat{X}_a, \hat{X}_b] = 0$。

12.5 证明矩阵$\begin{pmatrix} \cosh\theta & \sinh\theta \\ \sinh\theta & \cosh\theta \end{pmatrix}$保持$x_1^2 - x_2^2$不变，并构成一个群，此群为$SO(1, 1)$。

12.6 $SO(2, 1)$群是使$x_1^2 + x_2^2 - x_3^2$不变的群，求它的无穷小算子。

12.7 设$\hat{G}$是m个参数的李群$G = \{g(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_m)\}$的一个表示，则：$\left.\frac{\partial \hat{G}(g^{-1})}{\partial \alpha_k}\right|_{g=e} = -\left.\frac{\partial \hat{G}(g)}{\partial \alpha_k}\right|_{g=e} = -\hat{I}_k$。

12.8 证明幺正表示的无穷小产生子是反厄密的，即$\hat{I}_k^\dagger = -\hat{I}_k$。相反，如果表示$\hat{G}$的一切无穷小产生子是反厄密的，那末表示一定是幺正的。

12.9 计算$U(2)$群上的不变测度。

12.10 计算$SL(n, R)$群上的左、右不变测度。

12.11 证明无穷小产生子和无穷小算子满足相同的对易关系——相同的李代数。

12.12 求$SO(n)$的无穷小算子的一般形式，并问有多少个无穷小算子。

第十三章

$SU(2)$、$R(3)$、双值群和洛伦兹群

§13.1 $SU(2)$群和$R(3)$群

前面已经介绍过，在二维复空间中的一个幺正幺模线性变换全体就构成一个$SU(2)$群。设此二维复空间的二个基是e_1和e_2，当基进行一个幺正幺模变换时，有

$$(e_1'e_2') = {}_D(e_1e_2)\begin{pmatrix}\bar{a} & -b\\ \bar{b} & a\end{pmatrix},\ |a|^2+|b|^2=1。 \qquad (1\text{–}1)$$

设二维复空间中有一向量u，它在基(e_1e_2)上的投影为(uv)，则当基进行(1–1)变换时，u在新基$(e_1'e_2')$下的投影是$(u'v')$，$(u'v')$和(uv)的联系是

$$\begin{pmatrix}u'\\ v'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & b\\ -\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u\\ v\end{pmatrix}。 \qquad (1\text{–}2)$$

所有满足$|a|^2+|b|^2=1$的矩阵$\begin{pmatrix}a & b\\ -\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}$全体组成了$SU(2)$群的一个基本表示。

$R(3)$群就是$SO(3, R)$群，它是由三维实向量空间的纯旋转全体所构成。每一个旋转可用欧拉角来表示，即每一个转动可以看成先绕z轴转一γ角，然后绕新的y'轴转β角，再绕最新的z''轴转α角。这些转动矩阵分别是

绕z轴转γ角，变向量r为r'，它们分量关系为：

$$\begin{cases}\hat{r}'=\hat{R}_z(\gamma)\hat{r},\\ \hat{R}_z(\gamma)=\begin{pmatrix}\cos\gamma & -\sin\gamma & 0\\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{1-3}$$

接着绕新的 y' 轴转 β 角，变向量 $\boldsymbol{r}'$ 为 $\boldsymbol{r}''$，它们的分量关系为

$$\begin{cases}\hat{r}''=\hat{R}_{y'}(\beta)\hat{r}',\\ \hat{R}_{y'}(\beta)=\begin{pmatrix}\cos\beta & 0 & \sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{1-4}$$

再绕新的 z'' 轴转 α 角，变 $\boldsymbol{r}''$ 为 $\boldsymbol{r}'''$，它们的分量关系为

$$\begin{cases}\hat{r}'''=\hat{R}_{z''}(\alpha)\hat{r}'',\\ \hat{R}_{z''}(\alpha)=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{1-5}$$

结果最后合成的转动变 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'''$，其分量关系为

$$\begin{cases}\hat{r}'''=\hat{R}_{z''}(\alpha)\hat{R}_{y'}(\beta)\hat{R}_z(\gamma)\hat{r}={}_D\hat{R}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\hat{r},\\ \hat{R}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)=\hat{R}_{z''}(\alpha)\hat{R}_{y'}(\beta)\hat{R}_z(\gamma)。\end{cases}\tag{1-6}$$

把(1-3)～(1-5)代入(1-6)式，可求得三维实空间中的一个转动是

$$\hat{R}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)=\begin{pmatrix}\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma & -(\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma & \sin\beta\cos\alpha\\ \quad-\sin\alpha\sin\gamma & \quad+\cos\gamma\sin\alpha) & \\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma & -(\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma & \sin\alpha\sin\beta\\ \quad+\sin\gamma\cos\alpha & \quad-\cos\alpha\cos\gamma) & \\ -\cos\gamma\sin\beta & \sin\gamma\sin\beta & \cos\beta\end{pmatrix}。\tag{1-7}$$

所有 $\hat{R}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$ $(-\pi\leqslant\alpha<\pi,\ 0\leqslant\beta\leqslant\pi,\ -\pi\leqslant\gamma\leqslant\pi)$ 的全体，组成三参数的变换李群。

因为 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群和 $\boldsymbol{R}(3)$ 群都是三参数的李群，因此有可能建立这两个群之间的联系。下面将设法建立起它们之间的同态关系。

由三个泡利矩阵的定义

$$\hat{\sigma}_x=\hat{\sigma}_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_y=\hat{\sigma}_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},$$

$$\hat{\sigma}_z=\hat{\sigma}_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}。\tag{1-8}$$

设位置空间的向量 $\boldsymbol{r}$ 的分量为(x, y, z)，则

$$\hat{h}=\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}=\begin{pmatrix}z & x+iy\\ x-iy & -z\end{pmatrix}。\tag{1-9}$$

对 $\hat{h}$ 作相似变换：

$$\hat{h}'=\hat{S}\hat{h}\hat{S}^{-1},\quad \hat{S}=\begin{pmatrix}a & b\\ -\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}。\tag{1-10}$$

定义

$$\hat{h}'=\begin{pmatrix}z' & x'+iy'\\ x'-iy' & -z'\end{pmatrix},\tag{1-11}$$

那末由 $\hat{h}'=\hat{S}\hat{h}\hat{S}^{-1}$ 可建立 $\boldsymbol{r}'$ 和 $\boldsymbol{r}$ 的映照，这种映照是由 $\hat{S}$ 变换矩阵决定的。记为 $\hat{\hat{P}}_S$，有

$$\boldsymbol{r}'=\hat{\hat{P}}_S\boldsymbol{r}。\tag{1-12}$$

由于

$$\hat{h}''=\hat{R}\hat{h}'\hat{R}^{-1}=\hat{R}\hat{S}\hat{h}\hat{S}^{-1}\hat{R}^{-1}=(\hat{R}\hat{S})\hat{h}(\hat{R}\hat{S})^{-1}\tag{1-13}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{r}''=\hat{\hat{P}}_R\boldsymbol{r}'=\hat{\hat{P}}_R\hat{\hat{P}}_S\boldsymbol{r}=\hat{\hat{P}}_{RS}\boldsymbol{r}，\text{任意 }\boldsymbol{r}。$$

$$\Rightarrow \hat{\hat{P}}_{RS}=\hat{\hat{P}}_R\hat{\hat{P}}_S。\tag{1-14}$$

所以映照 $\hat{\hat{P}}_S$ 是 $SU(2)$ 群的一个同态映照。由(1-10)式可计算得

$$\hat{h}'=\begin{pmatrix}a\bar{a}z+a\bar{b}(x+iy) & -abz+a^2(x+iy)\\ \quad+\bar{a}b(x-iy)-\bar{b}bz & \quad-b^2(x-iy)-abz\\ -\bar{a}\bar{b}z-\bar{b}^2(x+iy) & \bar{b}bz-a\bar{b}(x+iy)\\ \quad+\bar{a}^2(x-iy)-\bar{a}\bar{b}z & \quad-\bar{a}b(x-iy)-\bar{a}az\end{pmatrix}。$$

$$\Rightarrow\begin{cases}z'=a\bar{b}(x+iy)+\bar{a}b(x-iy)-\bar{b}bz+a\bar{a}z,\\ x'+iy'=a^2(x+iy)-b^2(x-iy)-2abz,\\ x'-iy'=\bar{a}^2(x-iy)-\bar{b}^2(x+iy)-2a\bar{b}z。\end{cases}\tag{1-15}$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}x'\\y'\\z'\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}(a^2+\bar{a}^2-b^2-\bar{b}^2) & \frac{i}{2}(a^2-\bar{a}^2+b^2-\bar{b}^2) & -(ab+\bar{a}\bar{b})\\ \frac{i}{2}(\bar{a}^2-a^2+b^2-\bar{b}^2) & \frac{1}{2}(\bar{a}^2+a^2+b^2+\bar{b}^2) & i(ab-\bar{a}\bar{b})\\ (a\bar{b}+b\bar{a}) & (a\bar{b}-\bar{a}b)i & (a\bar{a}-b\bar{b})\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}。\tag{1-16}$$

(1-16)式表明，2 维复空间的一个 $\boldsymbol{SU}(2)$ 旋转，对应于 3 维实空间的一个旋转。由于

$$\det\hat{h}=-(x^2+y^2+z^2)=-r^2,\tag{1-17}$$

$$\det\hat{h}'=-r'^2=\det\hat{S}\det\hat{h}\det\hat{S}^{-1}=\det\hat{h}=-r^2$$

$$\Rightarrow r'^2=r^2,\tag{1-18}$$

所以由(1-16)式决定的 3×3 变换矩阵一定是实正交矩阵。记 $\hat{D}(a,\ b)$

$$=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}(a^2+\bar{a}^2-b^2-\bar{b}^2) & \frac{i}{2}(a^2-\bar{a}^2+b^2-\bar{b}^2) & -(ab+\bar{a}\bar{b})\\ \frac{i}{2}(\bar{a}^2-a^2+b^2-\bar{b}^2) & \frac{1}{2}(\bar{a}^2+a^2+b^2+\bar{b}^2) & i(ab-\bar{a}\bar{b})\\ (a\bar{b}+b\bar{a}) & (a\bar{b}-\bar{a}b)i & (a\bar{a}-b\bar{b})\end{pmatrix},\tag{1-19}$$

$$\hat{D}(a,\ b)^T=\hat{D}(a,\ b)^{-1}。\tag{1-20}$$

计算(1-19)式及用 $|a|^2+|b|^2=1$，发现

$$\det\hat{D}(a,\ b)=1。\tag{1-21}$$

所以由(1-16)式代表的 3 维空间的变换是一个纯的转动。这样在 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群中，每一元素 $\hat{S}(a,\ b)\in\boldsymbol{SU}(2)$ 都可找到一个 $\boldsymbol{R}(3)$ 中的元素 $\hat{D}(S)=\hat{D}(a,\ b)$ 与它对应。即

$$\hat{D}:\boldsymbol{SU}(2)\to\boldsymbol{R}(3)。\tag{1-22}$$

这样我们建立了 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群与 $\boldsymbol{R}(3)$ 群的一种联系。由于映照 $\hat{P}_S$ (见(1-12)) 是 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的同态映照，而 $\hat{D}(\boldsymbol{S})$ 是 $\hat{P}_S$ 的一个矩阵表示。所以 (1-22) 式中的映照 $\hat{D}$ (由(1-19)式定) 是一个同态映照。因此我们断定 $\boldsymbol{R}(3)$ 群和 $\boldsymbol{RU}(2)$ 群同态，有关系：

$$\hat{D}(\boldsymbol{SR})=\hat{D}(\boldsymbol{S})\hat{D}(\boldsymbol{R}),\ \forall \boldsymbol{S},\ \boldsymbol{R}\in \boldsymbol{SU}(2)。\qquad (1\text{-}23)$$

下面进一步建立 $\boldsymbol{SU}(2)$ 空间的旋转与转动矩阵(1-7)式的联系。

当 $\hat{S}$ 中 $a=e^{i\frac{\gamma}{2}}$, $b=0$, 代入(1-19)式，得

$$\hat{D}(e^{i\frac{\gamma}{2}},\ 0)=\begin{pmatrix}\cos\gamma & -\sin\gamma & 0\\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{pmatrix}=\hat{D}(e^{i\frac{\gamma}{2}},\ 0)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\hat{R}_z(\gamma)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}。\qquad (1\text{-}24)$$

也就是说 $\hat{D}(e^{i\frac{\gamma}{2}},\ 0)$是相当于 3 维空间中绕 z 轴的一个旋转，转角为 γ。同理可求

$$\hat{D}\left(\cos\frac{\beta}{2},\ -\sin\frac{\beta}{2}\right)=\begin{pmatrix}\cos\beta & 0 & \sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta\end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{pmatrix}=\hat{R}_y(\beta)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}。\qquad (1\text{-}25)$$

它相当于绕 y 轴转 β 角。因此我们可以把 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群中的矩阵

$$\hat{S}_z(\gamma)={}_D\hat{S}(e^{i\frac{\gamma}{2}},\ 0)=\begin{pmatrix}e^{\frac{i}{2}\gamma} & 0\\ 0 & e^{-\frac{i}{2}\gamma}\end{pmatrix},\qquad (1\text{-}26)$$

$$\hat{S}_y(\beta)={}_D\hat{S}\left(\cos\frac{\beta}{2},\ -\sin\frac{\beta}{2}\right)=\begin{pmatrix}\cos\dfrac{\beta}{2} & -\sin\dfrac{\beta}{2}\\ \sin\dfrac{\beta}{2} & \cos\dfrac{\beta}{2}\end{pmatrix},\qquad (1\text{-}27)$$

分别看作是2维复空间的绕 z 轴转 γ 角和绕 y 轴转 β 角。由 $SU(2)$ 的逐次变换

$$\hat{S}_{z'}(\alpha)\hat{S}_{y'}(\beta)\hat{S}_{z}(\gamma)=\begin{pmatrix} e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2}e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)} \\ \sin\frac{\beta}{2}e^{-\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)} & \cos\frac{\beta}{2}e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)} \end{pmatrix}。 \tag{1-28}$$

它对应3维空间的旋转矩阵是

$$\begin{aligned}\hat{D}(ab)&=\hat{D}\left(e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2},\ -\sin\frac{\beta}{2}e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\right)\\ &=\begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma & -(\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma & \sin\beta\cos\alpha \\ \quad-\sin\alpha\sin\gamma, & \quad+\cos\gamma\sin\alpha) & \\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma & -(\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma & \sin\alpha\sin\beta \\ \quad+\sin\gamma\cos\alpha, & \quad-\cos\alpha\cos\gamma) & \\ -\cos\gamma\sin\beta & \sin\gamma\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}\\ &=\hat{R}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)。\end{aligned} \tag{1-29}$$

显然，这个旋转相当于下面三个逐次的旋转（见(1-6)式）：

$$\hat{D}\left(e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}\cos\frac{\beta}{2},\ -\sin\frac{\beta}{2}e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\right)=\hat{R}_{z'}(\alpha)\hat{R}_{y'}(\beta)\hat{R}_{z}(\gamma)。 \tag{1-30}$$

至此我们根据 $SU(2)$ 群中元素与 $R(3)$ 中元素的对应关系，定义了2维复空间中绕“y 轴”、“z 轴”等等旋转的概念，这种形象化的表征 $SU(2)$ 群中的元素是基于存在 $R(3)$ 中元素的对应关系，当然实际上在2维复空间中不存在什么 x, y, z 等轴的。

现在我们来研究 $SU(2)$ 到 $R(3)$ 的同态映照 $\hat{D}$ 的性质。先讨论它的同态核。与3×3单位矩阵 $\hat{D}$ 相对应的是下面二个 $SU(2)$ 矩阵：

$$I=_D\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\in SU(2),\ \bar{I}=_D\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}\in SU(2) \tag{1-31}$$

因为 $I\to\hat{R}(0,\ 0,\ 0)$, $\bar{I}\to\hat{R}(2\pi,\ 2\pi,\ 2\pi)$。

而在 $R(3)$ 中，$\hat{R}(0\ 0\ 0)=\hat{R}(2\pi,\ 2\pi,\ 2\pi)=\hat{I}_3$，它代表同一个操作。所以同态核 $N=(I,\ \bar{I})$。当然 N 是 $SU(2)$ 的不变子群，并

且它与 $SU(2)$ 的一切元素对易。我们有

$$\frac{SU(2)}{N}\simeq R(3)。\tag{1-32}$$

这就是说商群 $SU(2)/N$ 与 $R(3)$ 同构，而 $SU(2)$ 与 $R(3)$ 不同构，只同态，并且是 2 与 1 之比的同态。对于 $\forall g\in SU(2)$，存在 $(Ig, \bar{I}g)$ 2 个元素对应相同的 $R(3)$ 中的元素。由于 N 是二个元素的阿贝尔群，$\bar{I}^2=I$，所以在 $SU(2)$ 群的所有不可约表示 $\hat{G}$ 中，有 $\hat{G}(\bar{I}^2)=\hat{G}(I)$，结果 $\hat{G}(\bar{I})^2=\hat{G}(I)$。又由于 I、$\bar{I}$ 与 $SU(2)$ 的一切元素对易，所以 $\hat{G}(I)$ 和 $\hat{G}(\bar{I})$ 按 Schur 定理一定是常数矩阵，所以

$$\hat{G}(\bar{I})=\pm\hat{G}(I)。\tag{1-33}$$

$\hat{G}(I)$ 是单位矩阵。在 $\hat{G}(\bar{I})=\hat{G}(I)$ 的表示 $\hat{G}$ 中，有

$$\hat{G}(\bar{I}g)=\hat{G}(\bar{I})\hat{G}(g)=\hat{G}(I)\hat{G}(g)=\hat{G}(g),\ \forall g\in SU(2)。\tag{1-34}$$

在 $\hat{G}(\bar{I})=-\hat{G}(I)$ 的表示中，

$$\hat{G}(\bar{I}g)=-\hat{G}(g),\ \forall g\in SU(2)。\tag{1-35}$$

$R(3)$ 群中的一个元素对应 $SU(2)$ 群中的二个元素 $(Ig, \bar{I}g)$，因此对于满足(1-34)式的 $SU(2)$ 表示，一个 $R(3)$ 的元素，对应一个矩阵 $\hat{G}$，所以我们称这种 $SU(2)$ 表示为单值表示。对于满足(1-35)式的 $SU(2)$ 的表示，一个 $R(3)$ 的元素，对于 $SU(2)$ 的两个不同的表示矩阵：$\pm\hat{G}(g)$，所以称 $SU(2)$ 的这种表示叫**双值表示**。

这里我们看到 $SU(2)$ 群和 $R(3)$ 群只同态，并不同构。但在第十二章中，我们知道 $SU(2)$ 群的无穷小算子和 $R(3)$ 群的无穷小算子具有相同的对易关系，即具有相同的李代数，这说明它们的定域性质是相同的。由此可见李代数同构但李群并不一定同构。

§ 13.2 $SU(2)$ 群的不可约表示

$SU(2)$ 的基本表示是 2×2 的幺正幺模矩阵群，自然是一个不

可约表示。它由一个2维的基本向量——基(e_1e_2)负载，也可以由一个2维向量$u=u_1e_1+u_2e_2$的坐标(u_1u_2)负载。定义有一个u的函数$f(u)=f(u_1, u_2)$，对每一$s\in SU(2)$，有一算子$\hat{P}_{s^{-1}}$与它对应，并定义

$$\begin{cases}\hat{P}_{s^{-1}}f(u)={}_Df(su)=f(u_1', u_2'), \ \forall s\in SU(2)\\ \begin{pmatrix}u_1'\\ u_2'\end{pmatrix}={}_D\begin{pmatrix}a & b\\ -\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u_1\\ u_2\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{2-1}$$

令有一组函数：$\{f_m(u)\}$，若相对$\hat{P}_G(G=SU(2))$是不变的，则有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{s^{-1}}f_m(u)&=f_m'(u)=f_m(su)=f_m(u_1', u_2')\\ &=\sum_{m'}D(s^{-1})_{m'm}f_{m'}(u)\quad \forall s\in SU(2)。\end{aligned}\tag{2-2}$$

$\{f_m(u)\}$负载了$\hat{P}_G$的一个表示，并显然可证明，$\hat{P}_G$与$G=SU(2)$同构，所以$\hat{D}(G)$亦是$SU(2)$群的一个表示。作

$$f_m^{(l)}(u)=\frac{u_1^{l+m}u_2^{l-m}}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}},\ m=-l,\ -l+1,\ \cdots,\ l-1,\ l。\tag{2-3}$$

并使$l+m$和$l-m$都为正整数或零，l可为半正整数、正整数或零。(2-3)式中l固定，就有$2l+1$个函数集合$\{f_m^{(l)}(u)\}$。

$$\begin{aligned}\hat{P}_{s^{-1}}f_m^{(l)}(u)&=\frac{u_1'^{l+m}u_2'^{l-m}}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}}\\ &=\frac{1}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}}(au_1+bu_2)^{l+m}(-\bar{b}u_1+\bar{a}u_2)^{l-m}\\ &=\sum_{\mu\nu}\frac{1}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}}\cdot\frac{(l+m)!}{(l+m-\mu)!\mu!}\cdot\frac{(l-m)!}{(l-m-\nu)!\nu!}\\ &\quad\cdot a^{l+m-\mu}b^{\mu}(-\bar{b})^{l-m-\nu}(\bar{a})^{\nu}\cdot u_1^{2l-\mu-\nu}u_2^{\mu+\nu},\end{aligned}\tag{2-4}$$

式中对μ, ν求和的上限可以去掉，这只要规定含负数！的项为零即可。令$2l-\mu-\nu=l+m'$, $\mu+\nu=l-m'$，则$\nu=l-m'-\mu$。代入上式得：

$$\hat{P}_{s^{-1}}f_m^{(l)}(u)=\sum_{m'}D(s^{-1})_{m'm}f_{m'}^{(l)}(u)\tag{2-5}$$

这里

$$D^{(l)}(g^{-1})_{m'm}=D^{(l)}(a,\ b)_{m'm}$$
$$=\sum_{\mu}(-1)^{\mu+m'-m}\frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l-m')!(l+m')!}}{(l+m-\mu)!(l-m'-\mu)!\mu!(\mu+m'-m)!}$$
$$\times a^{l+m-\mu}\bar{a}^{l-m'-\mu}b^{\mu}\bar{b}^{m'-m+\mu}。\qquad(2\text{-}6)$$

(2-6)式定义的矩阵 $\hat{D}$ 就是 $SU(2)$ 的表示矩阵，维数为 $2l+1$ 维，不同的 l 对应不同的表示。有时也用一幺正矩阵 $\hat{A}$：$A_{m'm}=(-1)^m\delta_{mm'}$ 对 $\hat{D}^{(l)}$ 进行相似变换 $\hat{A}^{-1}\hat{D}^{(l)}\hat{A}$，则 (2-6) 式中的 $(-1)^{m'-m}$ 可以除去，这样 $SU(2)$ 的表示矩阵是

$$D^{(l)}(a,\ b)_{m'm}$$
$$=\sum_{\mu}(-1)^{\mu}\frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l-m')!(l+m')!}}{(l+m-\mu)!(l-m'-\mu)!\mu!(\mu+m'-m)!}$$
$$\times a^{l+m-\mu}\bar{a}^{l-m'-\mu}b^{\mu}\bar{b}^{m'-m+\mu}。\qquad(2\text{-}7)$$

现在先证明此表示是幺正的。因为

$$\sum_m|f_m^{(l)}|^2=\sum_m\frac{|u_1^{l+m}u_2^{l-m}|^2}{(l+m)!(l-m)!}=\frac{1}{(2l)!}\{|u_1|^2+|u_2|^2\}^{2l},\qquad(2\text{-}8)$$

在 $SU(2)$ 变换下 $|u_1|^2+|u_2|^2$ 是不变的，因此 $SU(2)$ 变换前后

$$\sum_m|f_{m'}^{(l)'}|^2=\sum_m|f_m^{(l)}|^2。\qquad(2\text{-}9)$$

又因为

$$\sum_m|f_m^{(l)'}|^2=\sum_m f_m^{(l)'}\overline{f_m^{(l)'}}=\sum_m\sum_{m_1}\sum_{m_2}D^{(l)}(a,\ b)_{m_1m}\overline{D^{(l)}(a,\ b)_{m_2m}}f_{m_1}^{(l)}\overline{f_{m_2}^{(l)}}$$
$$=\sum_{m_1}\sum_{m_2}\Big(\sum_m D^{(l)}(a,\ b)_{m_1m}D^{(l)}(a,\ b)^{+}_{mm_2}\Big)f_{m_1}^{(l)}\overline{f_{m_2}^{(l)}}。\qquad(2\text{-}10)$$

由(2-9)式，要求

$$D^{(l)}(a,\ b)_{m_1m}D^{(l)+}(a,\ b)_{mm_2}=\delta_{m_1m_2}\Rightarrow\hat{D}^{(l)+}=\hat{D}^{(l)-1}。\qquad(2\text{-}11)$$

所以由(2-3)式定义的基 $\{f_m^{(l)}\}$ 负载的表示是幺正表示，在这里我们看到 $f_m^{(l)}$ 中因子 $\frac{1}{\sqrt{(l+m)!(l-m)!}}$ 的引入主要为了保证表示的幺正性。下面我们进一步证明表示 $\hat{D}^{(l)}$ 是不可约的。由(2-7)式可得。

当 $m'=l$ 时，则(2-7)式的分母中由于存在因子 $(l-m'-\mu)!\mu!$，按包含负数! 的项自动为零的规定，使(2-6)式中对 μ 的求和只限

于 $\mu=0$ 的项，结果有

$$D^{(l)}(a,\ b)_{lm}=\left[\frac{(2l)!}{(l+m)!\,(l-m)!}\right]^{\frac{1}{2}}a^{l+m}(-\bar{b})^{m'-m}。\quad(2\text{-}12)$$

若在(2-6)式中，取 $a=e^{\frac{i\alpha}{2}}$，$b=0$，则不难断定 μ 只包含零的项，否则分母！出现负数情况，同样由于 $(-\bar{b})^{m'-m+\mu}=(-\bar{b})^{m'-m}$，$\bar{b}=0$，导致只有 $m'=m$ 时才不为零。所以有

$$D^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)_{m'm}=\delta_{m'm}e^{im\alpha}。\quad(2\text{-}13)$$

现在从(2-13)式出发，设有一矩阵 $\hat{A}$ 与 $\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)$对易，那末

$$\begin{aligned}&[\hat{A}\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)]_{m'm}=[\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)\hat{A}]_{m'm}\\&\Rightarrow A_{m'm}\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)_{mm}=\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)_{m'm'}A_{m'm}\\&\Rightarrow A_{m'm}(e^{im\alpha}-e^{im'\alpha})=0\\&\Rightarrow A_{mm'}=a_m\delta_{mm'}。\end{aligned}\quad(2\text{-}14)$$

进一步设 $\hat{A}$ 与一切 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)$对易，则

$$\begin{aligned}&[\hat{A}\hat{D}^{(l)}(a,\ b)]_{lm}=[\hat{D}^{(l)}(a,\ b)\hat{A}]_{lm}\\&\Rightarrow\sum_{m'}A_{lm'}D^{(l)}(a,\ b)_{m'm}=\sum_{m'}D^{(l)}(a,\ b)_{lm'}A_{m'm}\end{aligned}$$

因为 $\hat{A}$ 与一切 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)$对易，因此也自然包含与 $\hat{D}^{(l)}(e^{\frac{i\alpha}{2}},\ 0)$ 对易，所以 $\hat{A}$ 一定具有(2-14)式的形式，代入上式有

$$A_{ll}D^{(l)}(a,\ b)_{lm}=D^{(l)}(a,\ b)_{lm}A_{mm},\quad(\text{对一切 }m)。\quad(2\text{-}15)$$

对于一般的$(a,\ b)$，由(2-12)式可知 $D^{(l)}(a,\ b)_{lm}\neq0$，所以有

$$A_{ll}=A_{mm}\quad(\text{一切 }m)。\quad(2\text{-}16)$$

这说明 $\hat{A}$ 是一个常数矩阵。这表明若有一个矩阵 $\hat{A}$ 与一切的表示矩阵 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)$ 对易，则 $\hat{A}$ 是常数矩阵，由 Schur 定理立即得 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)$是 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的一个不可约表示。不同的 l 都是 $\boldsymbol{SU}(2)$ 的不同的不可约表示。由于 l 不同，表示维数也不同，所以一定不等价的。l 可以取 $\left(\frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\ \frac{5}{2},\ \cdots,\ \frac{1}{2}(2n+1),\ \cdots\right)$ 所有半正整数和正整数，因此 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的不等价不可约表示的数目是无限的。这也是自然的，因为现在群的阶也是无限的。

剩下我们还需要证明 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)$包含了 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的所有不等价不可约表示，也就是说表示集合 $\{\hat{D}^{(l)}(a,\ b)\}$(不同的l)是完全的，下面我们给出完全性的证明。

因为任一幺正矩阵都可以通过一个幺正变换使它对角化。所以对于 $\hat{S}=\begin{pmatrix} a & b \\ -\bar{b} & \bar{a} \end{pmatrix}(|a|^2+|b|^2=1)$可以通过幺正变换 $\hat{U}$ 使它对角化

$$\hat{U}\hat{S}\hat{U}^{-1}=\begin{pmatrix} e^{\frac{i\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i\alpha}{2}} \end{pmatrix}。 \tag{2-17}$$

并有

$$\mathrm{Tr}\hat{S}=2\cos\frac{\alpha}{2}=\frac{\sin\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}=\frac{\sin\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\left(\alpha/2\right)}, \tag{2-18}$$

面

$$\hat{U}\hat{S}\hat{U}^{-1}=\hat{D}^{\left(\frac{1}{2}\right)}(e^{i\alpha/2},\ 0)。 \tag{2-19}$$

若这里我们记 $\hat{D}^{(l)}(a,\ b)=\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{s})$，由于 $\hat{D}^{(l)}$ 是同态，所以

$$\begin{aligned}\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U}\boldsymbol{s}\boldsymbol{U}^{-1})&=\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U})\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{s})\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U}^{-1})\\&=\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U})\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{s})\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U})^{-1}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow\mathrm{Tr}\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{U}\boldsymbol{s}\boldsymbol{U}^{-1})=\mathrm{Tr}\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{s})=\mathrm{Tr}\hat{D}^{(l)}(e^{i\frac{\alpha}{2}},\ 0)$$

由(2-13)式，我们可得

$$\chi^{(l)}(\boldsymbol{s})=\mathrm{Tr}\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{s})=\sum_{m=-l}^{l}e^{im\alpha}=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}。 \tag{2-20}$$

$$(\alpha\in(0,\ 4\pi))$$

由(2-20)式可以计算得

$$\chi^{(0)}=1,\ \chi^{\left(\frac{1}{2}\right)}=2\cos\frac{\alpha}{2},\ \chi^{(1)}-\chi^{(0)}=2\cos\alpha,$$

$$\chi^{\left(\frac{3}{2}\right)}-\chi^{\left(\frac{1}{2}\right)}=2\cos\frac{3\alpha}{2},\ \cdots,\ \chi^{(j)}-\chi^{(j-1)}=2\cos j\alpha,\ \cdots$$

函数集合 $\left(1,\ \cos\frac{\alpha}{2},\ \cos\alpha,\ \cos\frac{3}{2}\alpha,\ \cdots,\ \cos j\alpha,\ \cdots\right)$ 构成了一个 $\alpha\in[0,\ 4\pi]$ 区间上的一个偶函数的完全系，现在设存在一个独立于 $\hat{D}^{(j)}$ 的表示，它的特征标设为 $f(\alpha)$，那末它一定是 α 的偶函数，因为

$$\hat{S}=\begin{pmatrix} e^{\frac{i\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i\alpha}{2}} \end{pmatrix}\xrightarrow{\hat{U}}\hat{S}'=\begin{pmatrix} e^{-\frac{i\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\alpha}{2}} \end{pmatrix} \tag{2-21}$$

是由一个幺正变换 $\hat{U}=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 来完成的，所以任意表示 $\hat{D}$ 的特征标

$$\mathrm{Tr}\hat{D}=\mathrm{Tr}\hat{D}(s)=\mathrm{Tr}\hat{D}(s')$$

$$\Rightarrow f(\alpha)=f(-\alpha),\ \alpha\in[0,\ 4\pi]。$$

由于 $SU(2)$ 群是一个紧致李群，所以若表示 $\hat{D}$ 与所有的 $\hat{D}^{(j)}$ 不等价，则一定要满足特征标的正交性公式，即

$$\int_0^{4\pi} f(\alpha)\rho(\alpha)\chi^{(j)}(\alpha)d\alpha=0\quad\left(j=\frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ \cdots\right)。 \tag{2-22}$$

$\rho(\alpha)$ 为密度函数。但是 $SU(2)$ 群的密度函数也是偶函数，因为 $SU(2)$ 是解析李群，逆元素映照是把 $s(\alpha)$ 邻域内的元素一一地映入 $s^{-1}(\alpha)$ 的邻域内，反之亦然，所以有 $\rho(s^{-1})=\rho(s)$，因此 $\rho(-\alpha)=\rho(\alpha)$。这样 $f(\alpha)\rho(\alpha)$ 是 α 的偶函数，要使(2-22)式成立，实际上是要使 $f(\alpha)\rho(\alpha)$ 与一个完全系 $\left(1,\ \cos\frac{\alpha}{2},\ \cos\alpha,\ \cos\frac{3}{2}\alpha,\ \cdots\right)$ 正交，这只能是 $f(\alpha)\rho(\alpha)$ 几乎处处为零。但 $\rho(\alpha)\neq 0$，所以 $f(\alpha)$ 几乎处处为零。但对于任何 $SU(2)$ 表示，在 $\alpha=0$ 附近邻域的一个小区域内 $f(\alpha)$ 应不为零（$f(0)$ 为表示维数）。因此独立于 $\hat{D}^{(j)}$ 的其他不可约表示是不存在的。这样我们完成了 $\{\hat{D}^{(j)}\}$ 的完全性的证明。至此，我们由(2-6)或(2-7)式给出了所有可能的 $SU(2)$ 群的不等价不可约表示，并且是幺正表示。完成了寻找 $SU(2)$ 群的所有不等价不可约表示的任务。

§13.3 旋转群 $R(3)$ 表示和旋转双值群 $R^*(3)$

由§1知，$SU(2)$ 群与 $R(3)$ 群之间存在一个同态的关系。同态核 $N=(I, \bar{I})$，I 是 2×2 单位矩阵，$\bar{I}=-I$。由此 $SU(2)\to R(3)$ 的对应是 2 与 1 的对应，N 将对应于 $R(3)$ 中的单位元素 E。

现在设 $g\in SU(2)$，g 由二个复参数 a 和 b 表征，可以写 g 为 $g(a, b)$，而 $\hat{D}^{(l)}(a, b)$ 是 $SU(2)$ 的一个不可约表示，所以 $SU(2)$ 群与 $\hat{D}^{(l)}(a, b)$ 组成的矩阵群之间存在着同态的关系

$$\hat{D}^{(l)}(g_1g_2)=\hat{D}^{(l)}(g_1)\hat{D}^{(l)}(g_2),\ \forall g_1,\ g_2\in SU(2)。\quad (3\text{–}1)$$

而按(2–6)式、(1–28)式，

$$\hat{D}^{(l)}(a, b)_{m'm}=\hat{D}^{(l)}\left(\cos\frac{\beta}{2}e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)},\ -\sin\frac{\beta}{2}e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\right)_{m'm}$$

$$=\hat{D}^{(l)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)_{m'm}$$

$$=\sum_{\mu}(-1)^{\mu+m'-m}\frac{[(l+m)!(l-m)!(l-m')!(l+m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-\mu)!(l-m'-\mu)!\mu!(\mu+m'-m)!}$$

$$\times\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2\mu}\left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2\mu}e^{im\alpha}e^{im'\gamma}。\quad (3\text{–}2)$$

$$\begin{cases}\hat{D}^{(l)}(I)=\hat{D}^{(l)}(1,\ 0)=\hat{D}^{(l)}(0,\ 0,\ 0),\\ \hat{D}^{(l)}(\bar{I})=\hat{D}^{(l)}(-1,\ 0)=\hat{D}^{(l)}(2\pi,\ 0,\ 0)。\end{cases}\quad (3\text{–}3)$$

当 l 为整数时，

$$\hat{D}^{(l)}(0,\ 0,\ 0)=\hat{D}^{(l)}(2\pi,\ 0,\ 0)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \cdots & 0\\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1\end{pmatrix}=\hat{I}_{2l+1}。$$

(3–4)

这表明，当 l 为整数时，$\hat{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)\to R(3)$ 的同态核是单位矩阵 $\hat{e}$。$\hat{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 与 $R(3)$ 的元素 1–1 对应，每一空间旋转 $(\alpha, \beta, \gamma)=\hat{g}\in R(3)$，对应一个矩阵 $\hat{D}^{(l)}(\hat{g}(\alpha, \beta, \gamma))$，而单位元素 $\hat{e}\in R(3)$ 对应单位矩阵 $\hat{I}_{2l+1}$。因此当 l 为正整数时，$\{\hat{D}^{(l)}(\alpha, \beta,$

$\gamma)\}$ 与 $\boldsymbol{R}(3)$ 群同构。因此 $\hat{D}^{(l)}$ 在 l 为正整数情况下，可以看作是 $\boldsymbol{R}(3)$ 群的不可约表示。并且可以类同于上节证明 $\hat{D}^{(l)}$ 的完全性一样，证明 $\hat{D}^{(l)}(l=$ 正整数$)$ 作为 $\boldsymbol{R}(3)$ 群的不可约表示也是完全的。因此现在

$$l=\text{正整数},\ \begin{matrix} g \searrow \\ \bar{I}g \nearrow \end{matrix} \hat{D}^{(l)}(\hat{g})=\hat{D}^{(l)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma) \overset{\text{同构}}{\cong} \boldsymbol{R}(3)。$$

当 $l=$ 半正整数时，由(3-2)式得

$$\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{I})=\hat{D}^{(l)}(1,\ 0)=\hat{D}^{(l)}(0,\ 0,\ 0)=\hat{I}_{2l+1},$$

$$\hat{D}^{(l)}(\bar{\boldsymbol{I}})=\hat{D}^{(l)}(-1,\ 0)=\hat{D}^{(l)}(2\pi,\ 0,\ 0)=-\hat{I}_{2l+1}。$$

而 $(\alpha,\ \beta,\ \gamma)=(0,\ 0,\ 0)$ 及 $(2\pi,\ 0,\ 0)$ 代表 $\boldsymbol{R}(3)$ 中同一个单位元素 $\hat{e}$，因此对于 $\hat{e}$ 有两个不同的矩阵 $\hat{I}_{2l+1}$ 和 $-\hat{I}_{2l+1}$ 与之对应，它们简单地记作 $\hat{E}$ 和 $\hat{\bar{E}}$。这表明 $l=$ 半整数时，$\hat{D}^{(l)}$ 不能是 $\boldsymbol{R}(3)$ 的一个表示(要是表示，必须单位元素对应于一个单位矩阵)。对于 $\forall\hat{g}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)\in\boldsymbol{R}(3)$，有如下对应：

$$j=\text{半整数},\ \hat{e}(\in\boldsymbol{R}(3))\to\hat{D}^{(l)}(\hat{e})\begin{matrix}\nearrow \hat{E} \\ \searrow \hat{\bar{E}}\end{matrix};$$

$$\hat{g}\to\hat{D}^{(l)}(\hat{g})=\hat{D}^{(l)}(\hat{e}\hat{g})=\hat{D}^{(l)}(\hat{e})\,\hat{D}^{(l)}(\hat{g})\to\begin{cases}\hat{D}^{(l)}(\hat{g}) \\ -\hat{D}^{(l)}(\hat{g})\end{cases}。$$

在 $\boldsymbol{R}(3)$ 群，绕一轴转 2π 角度，实际上就是不转，因此等同于单位操作。现在我们假定讨论一个新群，在这个新群中，把绕轴旋转 2π 的转动操作作为一个新的对称操作 $\bar{\boldsymbol{e}}$，而 $\bar{\boldsymbol{e}}=(2\pi,\ 0,\ 0)$ 看成是一个新的不等于单位操作 $\boldsymbol{e}$ 的操作，即 $\bar{\boldsymbol{e}}\neq\boldsymbol{e}$。但 $\bar{\boldsymbol{e}}^2$ 令它为 $\boldsymbol{e}$，也就是说旋转 4π 角度才等同于不转的单位操作 $\boldsymbol{e}$。进一步假定 $\bar{\boldsymbol{e}}$ 和一切旋转操作对易。现在由于这个 $\bar{\boldsymbol{e}}$ 的引入，结果把 $\boldsymbol{R}(3)$ 转动群扩大成一个新的 $\boldsymbol{R}(3)^*$ 旋转群，这时 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(l)}$ 不论 l 为正整数还是半正整数，都是 $\boldsymbol{R}(3)^*$ 群的同态。且

$$\hat{D}^{(l)}(\boldsymbol{e})=\hat{\boldsymbol{E}},\ \hat{D}^{(l)}(\bar{\boldsymbol{e}})=\hat{\bar{\boldsymbol{E}}}。$$

$\hat{D}^{(l)}(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$ 可看作是 $\boldsymbol{R}(3)^*$ 群的不可约表示。现在区分了 $\boldsymbol{e}$ 和 $\bar{\boldsymbol{e}}$ 后，相当于 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群区分了 $\boldsymbol{I}$ 和 $\bar{\boldsymbol{I}}$，结果就使 $\boldsymbol{R}(3)^*$ 与

$SU(2)$群同构。我们称 $R(3)^*$ 为旋转双值群。注意现在 $R(3)^*$ 群中，和单位元素 e 一样是定义 $\bar{e}$ 和一切 $R(3)^*$ 元素对易的。

§13.4 双值点群

晶体中的第一类点群（纯旋转点群）是 $R(3)$ 的一个子群，因此象 $R(3)$ 扩大为 $R(3)^*$ 一样，也可加入 $\bar{e}$ 而成第一类双值点群。即把原来点群中转 2π 不作单位元素，而作一个新的 $\bar{e}$ 元素，它与一切点操作对易，而且 $\bar{e}^2=e$。同样加入反演操作 σ 或 i，也可把第一类双值点群扩大成第二类双点群，这二类双值点群共32个。现在我们举一个 C_2^* 群的例子。把 C_2^2 看作 $\bar{e}$，结果双值 C_2^* 群为

$$C_2^*=\{e,\ c_2,\ \bar{e},\ \bar{e}c_2\}。$$

由于 e 与一切 C_2^* 的元素对易，所以易知 C_2^* 群是四阶巡回阿贝尔群。有四个不等价的一维表示，它的特征标表如下表13-1。

表 13-1

c_2^*	e	c_2	$\bar{e}$	$\bar{e}c_2$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	1	−1
Γ_3	1	i	−1	$-i$
Γ_4	1	$-i$	−1	i

表 13-2

c_2^*	e	c_2	$\bar{e}$	$\bar{e}c_2$
A	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1
Γ	2	0	−2	0

在表 13.1 中采用了一般的编号 Γ_i 来标记不可约表示，按次记以 Γ_i。目前双值点群不可约表示的编号尚不统一，Γ_i 是通常用得较多的。有时由于二个一维表示 Γ_3 和 Γ_4 是互为复共轭，所以把它们合成一个实的二维表示 Γ：

$$\Gamma=\Gamma_3\oplus\Gamma_4,$$

所以 C_2^* 的特征标表可以改记成表 13.2 的形式。用同样的方式，可以得到 C_3^*, C_4^*, C_6^* 这些双值点群，它们的结构是：

$$C_n^*=\{e,\ c_n^1,\ c_n^2,\ \cdots c_n^n=\bar{e},\ \bar{e}c_n^1,\ \bar{e}c_n^2,\cdots\bar{e}c_n^{n-1}\},$$

是 $2n$ 阶巡回阿贝尔群，所有不可约表示都是一维的，可以按照巡回阿贝尔群的一般方法，建立它们的特征标表。

要建立一般双值点群的特征标表，就需要知道它的分类。关于双值点群的分类方法与原来单值点群有些不同。回顾一下单值点群中的分类方法，对于等价轴，那末绕二个等价轴旋转同一个角度就属同一类。至于同一个轴的不同旋转，注意到公式：

$$c_2c_n^ic_2^{-1}=c_n^{n-i}\quad(c_2\perp c_n)\tag{4-1}$$

$$\sigma_vc_n^i\sigma_v^{-1}=\sigma_vc_n^i\sigma_v=c_n^{n-i}\quad(\sigma_v/\!/\,c_n)\tag{4-2}$$

也就是说若一个 c_n 轴，有一个 2 度轴垂直它，或一个 σ_v 平行通过它，那末这个 c_n 轴属双向轴，其正转 φ 与负转 φ 属同一类。

在双值点群情况下，关于等价的概念仍然是

$$c_n^{i\prime}=gc_n^ig^{-1},\ g\in G。$$

当然应注意一个元素的逆元素在双值点群情况下有些不同，应把 $c(4\pi)$ 看作不转，所以 $(c_n^i)^{-1}=\bar{e}c_n^{n-i}=_Dc_n^{-i}$，因为 $c_n^i\bar{e}c_n^{n-i}=\bar{e}c_n^ic_n^{n-i}=\bar{e}c_n^n=\bar{e}\bar{e}=e$。因此 c_2 的逆 c_2^{-1} 不是 c_2，而是 $\bar{e}c_2$。现在来分析(4-1)的修改。我们知道双值点群是 $R(3)^*$ 的子群，而 $R(3)^*$ 群与 $SU(2)$ 群同构，所以讨论双值点群的元素乘法最好找到与这些元素相对应的 $SU(2)$ 群的元素。设双值点群的一元素 c_n^i 记为 $c_n(\alpha)$，$\alpha=\frac{2\pi}{n}i$。它是绕 c_n 轴转一 α 角。令有一 c_2 轴垂直它。我们可选 c_n 轴的方向为 z 方向，c_2 轴的方向为 y，这并不会使下面的讨论失去普遍性。这样 c_n^i 与 $c_2^1=c_2$ 对应的 $SU(2)$ 群的元素

为：

$$\boldsymbol{C}_n^t = \boldsymbol{C}_n(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{t\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-t\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{C}_2 \Rightarrow \left.\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & \sin\frac{\beta}{2} \\ -\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}\right|_{\beta=\pi} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{C}_2^{-1} = \bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_2 \Rightarrow -\hat{I}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}。$$

结果

$$\boldsymbol{C}_2\boldsymbol{C}_n^t\boldsymbol{C}_2^{-1} = \boldsymbol{C}_2\boldsymbol{C}_n(\alpha)\boldsymbol{C}_2^{-1} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{t\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-t\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-\frac{t}{2}\alpha} & 0 \\ 0 & e^{\frac{t}{2}\alpha} \end{pmatrix} \Rightarrow \boldsymbol{C}_n(-\alpha) = \boldsymbol{C}_n(4\pi-\alpha)$$

$$= \boldsymbol{C}_n^{2n-t} = \boldsymbol{C}_n^n\boldsymbol{C}_n^{n-t} = \bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{n-t}。$$

这表明，若有 $\boldsymbol{C}_2$ 轴垂直 $\boldsymbol{C}_n$ 轴，则 $\boldsymbol{C}_n^t$ 与 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{n-t}$ 成同一类。这与单值点群不同，多了一个 $\bar{\boldsymbol{e}}$ 因子。当我们把 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{n-t}$ 看成是 $\boldsymbol{C}_n^{-t}$，那末形式上与单值点群情况就完全相同，只是现在应理解转 4π 才是相当于不转，所以逆转 α 角相当于正转 $4\pi-\alpha$。按此原则，在 $\boldsymbol{D}_n$ 点群中，原来 $\boldsymbol{C}_n^k$ 和 $\boldsymbol{C}_n^{n-k}$ 是同一类，现在双值点群 $\boldsymbol{D}_n^*$ 中变成 $\boldsymbol{C}_n^k$ 和 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{n-k}$ 同一类，而 $\boldsymbol{C}_n^{n-k}$ 与 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^k$ 成为另一类，也就是说 $\boldsymbol{D}_n^*$ 中 $\boldsymbol{C}_n^k$ 和 $\boldsymbol{C}_n^{n-k}$ 分属于二个不同的类。由此可见，$\boldsymbol{D}_n^*$ 的类数一般是 $\boldsymbol{D}_n$ 的两倍，但当 n 为偶数时，$\boldsymbol{C}_n^{\frac{n}{2}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{\frac{n}{2}}$ 是一类，而 $\boldsymbol{C}_n^{n-\frac{n}{2}} = \boldsymbol{C}_n^{\frac{n}{2}}$，因此所说 $\boldsymbol{C}_n^{n-\frac{n}{2}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_n^{\frac{n}{2}}$ 同类与前面是重复的，因此偶数 n 的 $\boldsymbol{D}_n^*$ 的类数不到 $\boldsymbol{D}_n$ 类数的两倍。按上述原则，我们可对第一类双值点群分类：

$$\boldsymbol{D}_2^*: (\boldsymbol{e});\ (\bar{\boldsymbol{e}});\ (\boldsymbol{C}_{2x},\ \bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_{2x});\ (\boldsymbol{C}_{2y},\ \bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_{2y});\ (\boldsymbol{C}_{2z},\ \bar{\boldsymbol{e}}\boldsymbol{C}_{2z}),$$

共5类，由 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2=8$，知道它5个不可约表示的维

数。按建立特征标的一般方法可以建立它的特征标表，有关双值点群的特征标表可以在 Koster, G. F. 等(1963)的书中找到。

D_3^*: (e); $(\bar{e})$; $(c_3, \bar{e}c_3^2)$; $(c_3^2, \bar{e}c_3^1)$; $(3c_2)$; $(3\bar{e}c_2)$,

共 6 类，12 个群元，有 $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$。有 6 个不可约表示，4 个 1 维，2 个 2 维。

D_4^*: (e); $(\bar{e})$; $(c_4^1, \bar{e}c_4^3)$; $(c_4^2=c_2, \bar{e}c_2)$; $(c_4^3, \bar{e}c_4^1)$;
$(2c_2, 2\bar{e}c_2)$; $(2c_2', 2\bar{e}c_2')$,

共 7 类，16 个元素，$1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2+2^2=16$。所以有 4 个 1 维表示，3 个 2 维表示。

D_6^*: (e); $(\bar{e})$; $(c_6^1, \bar{e}c_6^5)$; $(c_3^1, \bar{e}c_3^2)$; $(c_6^3=c_2, \bar{e}c_2)$;
$(c_6^5, \bar{e}c_6^1)$; $(c_3^2, \bar{e}c_3^1)$; $(3c_2, 3\bar{e}c_2)$; $(3c_2', 3\bar{e}c_2')$,

共 9 类，24 个元素，有等式 $4\times1^2+5\times2^2=24$。所以有 4 个 1 维，5 个 2 维表示。

T^*: (e); $(\bar{e})$; $(4c_3^1)$; $(4\bar{e}c_3^1)$; $(4c_3^2)$; $(4\bar{e}c_3^2)$; $(3c_2; 3\bar{e}c_2)$,

共 7 类，有 24 个元素，满足 $3\times1^2+3^2+3\times2^2=24$。所以有 3 个 1 维表示，3 个 2 维表示和 1 个 3 维表示。

O^*: (e); $(\bar{e})$; $(4c_3^1, 4\bar{e}c_3^2)$; $(4c_3^2, 4\bar{e}c_3^1)$; $(3c_4^1, 3\bar{e}c_4^3)$;
$(3c_4^2=3c_2, 3\bar{e}c_2)$; $(3c_4^3, 3\bar{e}c_4^1)$; $(6c_2, 6\bar{e}c_2)$,

共 8 类，48 个元素，满足 $2\times1^2+3\times2^2+2\times3^2+4^2=48$，所以有 2 个 1 维表示，3 个 2 维表示，2 个 3 维表示，1 个 4 维表示。

对于第二类双值点群，是第一类双值点群中加入反演操作 i 而形成的，i 是 $-\hat{I}_3$，它也与一切第一类双值点群元素数对易且 $i^2=e$。我们定义一个镜面 σ 仍旧是

$$\sigma=c_2 i,\ \sigma\perp c_2。$$

那末 $\sigma^2=(c_2 i)^2=c_2^2=\bar{e}$，也就是说镜面的二次反演并不是单位操作，它象旋转 2π 不是单位操作一样。面只有 $\bar{e}^1=\bar{e}^2=e$。所以 $\sigma^{-1}=\sigma^3=\bar{e}\sigma$。这样若有一个 σ_v 面通过 c_n 轴，则

$$\sigma_v c_n^i \sigma_v^{-1}=c_2 i c_n^i c_2^{-1} i=c_2 c_n^i c_2^{-1}=\bar{e}c_n^{n-i}。$$

结果若有 σ_v 面通过 c_n 轴，那末在双值点群中，c_n^i 和 $\bar{e}c_n^{n-i}$ 成一类。关于第二类双值点群的特征标表可以从如下方式得到。

$$O_h^* = O^* \times C_i;\ T_h^* = T^* \times C_i;\ T_d^* \approx O^*。$$

$$C_{nh}^*(n=2,\ 4,\ 6) = C_n^* \times C_i$$

$$C_{3h}^* = \{(e);\ (\bar{e});\ (c_3^1);\ (\bar{e}c_3^1);\ (c_3^2);\ (\bar{e}c_3^2);\ (\sigma_h);$$
$$(\sigma_h\bar{e});\ (s_3^1);\ (\bar{e}s_3^1);\ (s_3^2);\ (\bar{e}s_3^2)\}。$$

共有 12 类，12 个群元，是阿贝尔群，有 12 个 1 维表示。

$$C_{nv}^* \approx D_n^*,\ D_{nh}^* = D_n^* \times C_i(n=2,\ 4,\ 6),\ D_{3h}^* \approx D_6^*,$$
$$D_{2d}^* \approx D_4^*,\ D_{3d}^* = D_3^* \times C_i,\ S_4^* \approx C_4^*,\ S_6^* \approx C_3^* \times C_i。$$

在双值点群的特征标表中，可以发现，因为 $\bar{e}^2 = e$，所以对于任一不可约表示 $\hat{D}$，有

$$\hat{D}(\bar{e})^2 = \hat{D}(e) \Rightarrow \hat{D}(\bar{e}) = \pm\hat{D}(e)$$

在得到上式最后一个等式时，用到 $\bar{e}$ 和 e 一样与一切群元对易，$\hat{D}(e)$是单位矩阵，$\hat{D}(\bar{e})$与一切 $\hat{D}(g)$ 对易，所以是一个常数矩阵，因此得$\pm\hat{D}(e)$。当 $\hat{D}(\bar{e}) = \hat{D}(e)$时，双值群的这些不可约表示就对应单值群的表示。所以在双值点群特征标表中可以发现，凡是 $\chi(e) = \chi(\bar{e})$的那些不可约表示都是原来单值点群所具有的，新增加的表示就是那些 $\chi(e) = -\chi(\bar{e})$的表示。例如如果手头有双值点群特征标表的话，见 O^* 中(表 13.3)，Γ_6，Γ_7，Γ_8 不可约表示有 $\chi(\bar{e}) = -\chi(e)$，它们是新出现的不可约表示。我们称原来单值点群中不存在的那些表示为双值表示，对于双值表示有

$$\hat{D}(\bar{e}) = -\hat{D}(e)。$$

一个 $SU(2)$群，即同构的 $R^*(3)$群的不可约表示是 $\hat{D}^{(l)}$。它的特征标公式由(2-20)式知，绕空间任一轴转 α 角的特征标为

$$\chi^{(l)}(\alpha) = \frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{1}{2}\alpha} \tag{4-3}$$

当这个表示在具有比较低对称性的点群元素下，即限于双值点群这些子群元素数时，它就变成了可约表示，如果把 $\hat{D}^{(l)}$ 约化成它的子群不可约表示的直和，完全可以按照一般有限群理论中的方法，即用特征标的分解公式。由(4-3)式是可以计算 $\hat{D}^{(l)}$ 的特征标的，

当它分导到双值点群的一些子群元素数也可容易算得的，再利用双值点群的特征标表，就可进行特征标的分解计算。下面我们以 O^* 为例来加以说明。O^* 群有 3 度轴，4 轴度和 2 度轴，因此我们要计算 $\chi^{(l)}(e)$，$\chi^{(l)}(\bar{e})$，$\chi^{(l)}(C_2)$，$\chi^{(l)}(C_3^1)$及 $\chi^{(l)}(C_4^1)$。由 (4-3) 式

$$\chi^{(l)}(e)=\chi^{(l)}(0)=2l+1$$

$$\chi^{(l)}(\bar{e})=\pm\chi^{(l)}(e)=\begin{cases}2l+1 & l\text{ 为正整数}\\ -(2l+1) & l\text{ 为半正整数}\end{cases}$$

$$\chi^{(l)}(C_2)=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\pi}{\sin\frac{\pi}{2}}=\begin{cases}0 & l=\frac{1}{2},\\ -1 & l=1,\\ 0 & l=\frac{3}{2},\\ 1 & l=2,\\ 0 & l=\frac{5}{2}。\end{cases}$$

$$\chi^{(l)}(C_3^1)=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{3}}{\sin\frac{\pi}{3}}=\begin{cases}1 & l=\frac{1}{2},\\ 0 & l=1,\\ -1 & l=\frac{3}{2},\\ -1 & l=2,\\ 0 & l=\frac{5}{2}。\end{cases}$$

$$\chi^{(l)}(C_3^2)=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{4\pi}{3}}{\sin\frac{2\pi}{3}}=\begin{cases}-1 & l=\frac{1}{2},\\ 0 & l=1,\\ 1 & l=\frac{3}{2},\\ -1 & l=2,\\ 0 & l=\frac{5}{2}。\end{cases}$$

$$\chi^{(l)}(C_4^1)=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}}{\sin\frac{\pi}{4}}=\begin{cases}\sqrt{2} & l=\frac{1}{2},\\ 1 & l=1,\\ 0 & l=\frac{3}{2},\\ -1 & l=2,\\ -\sqrt{2} & l=\frac{5}{2}。\end{cases}$$

我们还可计算得 $\chi^{(l)}(C_4^3)$。这些都列在表 13.3 中。表 13.3 一部分给出 O^* 的特征标表，而另一部分是 $\hat{D}^{(l)}$ 在 O^* 下的特征标和分解，可以看到 O^* 中 $\Gamma_1\to\Gamma_5$ 是单值点群的原有表示，这些表示有 $\chi(E)=\chi(\bar{E})$。而 $\Gamma_6\to\Gamma_8$ 为双值表示，有 $\chi(\bar{E})=-\chi(E)$。而所有 $\hat{D}^{(l)}$ 中，l 为整数的表示，都只分解成 O^* 的单值表示的直和，而 l 为半整数的表示，都只分解成 O^* 的双值表示的直和。

表 13-3　双值点群 O^* 的特征标表和 $\hat{D}^{(l)}$ 的分解

O^*	(E)	$(\bar{E})$	$(4C_3^1,\ 4\bar{E}C_3^2)$	$(4C_3^2,\ 4\bar{E}C_3^1)$	$(3C_2,\ 3\bar{E}C_2)$	$(3C_4^1,\ 3\bar{E}C_4^3)$	$(3C_4^3,\ 3\bar{E}C_4^1)$	$(6C_2,\ 6\bar{E}C_2)$	
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	
Γ_3	2	2	−1	−1	2	0	0	0	
Γ_4	3	3	0	0	−1	1	1	−1	
Γ_5	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	
Γ_6	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	
Γ_7	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
Γ_8	4	−4	−1	1	0	0	0	0	
$\hat{D}^{(\frac{1}{2})}$	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	Γ_6
$\hat{D}^{(1)}$	3	3	0	0	−1	1	1	−1	Γ_4
$\hat{D}^{(\frac{3}{2})}$	4	−4	−1	1	0	0	0	0	Γ_8
$\hat{D}^{(2)}$	5	5	−1	−1	1	−1	−1	1	$\Gamma_3+\Gamma_5$
$\hat{D}^{(\frac{5}{2})}$	6	−6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_7+\Gamma_8$

§13.5 角 动 量

(一) 轨道角动量

对于 $\boldsymbol{R}(3)$群,它是三维向量空间的纯旋转群，它的不可约表示由正整数 l 的 $\hat{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$来表征。由(12.7-7)式知道,$\boldsymbol{R}(3)$群的三个无穷小算子 $\hat{X}_i$ 正好是可以写成轨道角动量算子

$$\hat{J}_i = i\hat{X}_i \quad (\hbar=1):$$

$$\begin{cases} \hat{J}_1 = i\left(y\dfrac{\partial}{\partial x} - x\dfrac{\partial}{\partial y}\right) = \hat{L}_z, \\ \hat{J}_2 = i\left(x\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial x}\right) = \hat{L}_y, \\ \hat{J}_3 = i\left(z\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial z}\right) = \hat{L}_x。 \end{cases} \tag{5-1}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]_- = i\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z]_- = i\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hat{L}_y。 \tag{5-2}$$

绕 z 轴的一个无限小旋转 α_1 角引起的坐标变换是

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\alpha_1 & 0 \\ \alpha_1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \hat{R}_z(\alpha) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \tag{5-3}$$

任意的位置(x, y, z)的标量函数 $F(x, y, z)$ 在此无限小旋转下按下式变换:

$$\begin{aligned} F(x', y', z') &= F(x-\alpha_1 y, \alpha_1 x + y, z) \\ &= F(x, y, z) - \alpha_1 y \frac{\partial}{\partial x} F(x, y, z) \\ &\quad + \alpha_1 x \frac{\partial}{\partial y} F(x, y, z) \\ &= F(x, y, z) + i\alpha_1 \hat{J}_1 F(x, y, z)。 \end{aligned} \tag{5-4}$$

所以角动量算子 $\hat{L}_z$ 就是绕 z 轴无限小旋转所表征的无穷小算子。同样 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ 均对应绕 x, y 轴无限小旋转所产生的无穷小算子。因此在一般无穷小变换

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\alpha_1 & \alpha_2 \\ \alpha_1 & 1 & -\alpha_3 \\ -\alpha_2 & \alpha_3 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{5-5}$$

情况下，

$$F(x', y', z') = F(x, y, z) + i \sum_{j=1}^{3} \alpha_j \hat{\hat{J}}_j F(x, y, z) \tag{5-6}$$

α_2 对应坐标空间绕 y 轴无限小旋转 α_2 角，α_3 对应坐标空间绕 x 轴无限小旋转 α_3 角。因此位置空间的角动量 $\hat{\hat{J}}$ 是与位置空间的无限小旋转相联系，它实际是表征了位置空间的 $\boldsymbol{R}(3)$ 群的无穷小算子。

(二) 自旋角动量

在量子力学中讨论电子自旋性质时，发现电子存在自旋，它有两个本征态，所以存在着一个二维空间。并发现自旋也具有角动量的一切性质，因此自旋角动量算子很自然地可能与 $\boldsymbol{SU}(2)$ 空间(2 维的)的无穷小旋转相联系。设有二维复空间的一个标量函数 $\psi(\boldsymbol{u}) = \psi(u_1, u_2)$。此二维空间中的两个基对应电子自旋的两个本征态，任一个自旋状态对应此二维空间中的一个向量 $\boldsymbol{u}$，它在此二个基上的投影(坐标)为 u_1、u_2。现在假定此二维空间作一个 $\boldsymbol{SU}(2)$ 无限小线性变换(相当于二维空间的一个转动) $\boldsymbol{R}_z(\epsilon_3)$：

$$\boldsymbol{R}_z(\epsilon_3) = \begin{pmatrix} 1 + \frac{i}{2}\epsilon_3 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{i}{2}\epsilon_3 \end{pmatrix}, \tag{5-7}$$

这个旋转相当于 3 维空间绕 z 轴转一个无限小角 ϵ_3(见(1-24)式)，由定义(2-1)式，有

$$\begin{aligned} \hat{\hat{P}}_{\boldsymbol{R}^{-1}(\epsilon_3)}\psi(\boldsymbol{u}) &= \psi(\boldsymbol{R}_z(\epsilon_3)\boldsymbol{u}) = \psi(u_1', u_2') \\ &\Rightarrow \psi(u_1', u_2') = \psi\left(u_1 + \frac{i}{2}\epsilon_3 u_1,\ u_2 - \frac{i}{2}\epsilon_3 u_2\right) \\ &= {}_D(1 + i\epsilon_3 \hat{\hat{S}}_z)\psi(u_1, u_2), \end{aligned} \tag{5-8}$$

$$\hat{\hat{S}}_z = \frac{1}{2}\left(u_1 \frac{\partial}{\partial u_1} - u_2 \frac{\partial}{\partial u_2}\right)。 \tag{5-9}$$

当旋转角 ϵ_3 变成有限旋转 α_3 时，则

$$\boldsymbol{R}_z(\alpha_3)=\begin{pmatrix} e^{i\frac{\alpha_3}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\alpha_3}{2}} \end{pmatrix}=\lim_{n\to\infty}\begin{pmatrix} 1+i\frac{\alpha_3}{2n} & 0 \\ 0 & 1-i\frac{\alpha_3}{2n} \end{pmatrix}^n$$

$$=\lim_{n\to\infty}\left(\boldsymbol{R}_z\left(\frac{\alpha_3}{n}\right)\right)^n。$$

结果

$$\psi(u_1'u_2')=\hat{\boldsymbol{P}}_{R_z^{-1}(\alpha_3)}\psi(\boldsymbol{u})=\lim_{n\to\infty}\left(1+i\frac{\alpha_3}{n}\hat{\boldsymbol{S}}_z\right)^n\psi(\boldsymbol{u})$$

$$=e^{i\alpha_3\hat{\boldsymbol{S}}_z}\psi(\boldsymbol{u})。\tag{5-10}$$

由(1-2)式和(1-25)式，绕3维空间 y 轴的一个旋转 β，相当的二维复空间的 $\boldsymbol{SU}(2)$ 变换矩阵是

$$\boldsymbol{D}\left(\cos\frac{\beta}{2},\ -\sin\frac{\beta}{2}\right)=\boldsymbol{R}_y(\beta)=\begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}。\tag{5-11}$$

当 $\beta=\epsilon_2\sim 0$ 时，对应的无限小变换是

$$\boldsymbol{R}_y(\epsilon_2)=\begin{pmatrix} 1 & -\frac{\epsilon_2}{2} \\ \frac{\epsilon_2}{2} & 1 \end{pmatrix}。\tag{5-12}$$

如同(5-10)式，同样有

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{P}}_{R_y^{-1}(\epsilon_2)}\psi(\boldsymbol{u})=\psi(u_1',\ u_2')=\psi\left(u_1-\frac{\epsilon_2}{2}u_2,\ \frac{\epsilon_2}{2}u_1+u_2\right) \\ \qquad\qquad =_D(1+i\epsilon_2\hat{\boldsymbol{S}}_y)\psi(u_1,\ u_2), \\ \hat{\boldsymbol{S}}_y=\frac{i}{2}\left(u_2\frac{\partial}{\partial u_1}-u_1\frac{\partial}{\partial u_2}\right)。 \end{cases}\tag{5-13}$$

当 β 有限时，有

$$\hat{\boldsymbol{P}}_{R_y^{-1}(\alpha_2)}\psi(\boldsymbol{u})=e^{i\alpha_2\hat{\boldsymbol{S}}_y}\psi(\boldsymbol{u})。\tag{5-14}$$

同理，2维复空间的一个 $\boldsymbol{SU}(2)$ 变换

$$\boldsymbol{R}_z(\epsilon_1)=\begin{pmatrix} 1 & \frac{i}{2}\epsilon_1 \\ -\frac{i}{2}\epsilon_1 & 1 \end{pmatrix},\ \epsilon_1\sim 0,\tag{5-15}$$

对应 3 维空间的变换矩阵是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\epsilon_1 \\ 0 & \epsilon_1 & 1 \end{pmatrix}。$$

(5-15)形式的一个 $SU(2)$变换，相当于绕 x 轴的一个无限小旋转 ϵ_1。结果

$$\begin{cases} \hat{\hat{P}}_{R_x^1(\epsilon_1)}\psi(\boldsymbol{u}) = \psi(u_1' u_2') = \psi\left(u_1 + \dfrac{i}{2}\epsilon_1 u_2,\ u_2 - \dfrac{i}{2}\epsilon_1 u_1\right) \\ \qquad\qquad = (1 + i\epsilon_1 \hat{\hat{S}}_x)\psi(\boldsymbol{u}), \qquad (5\text{-}16) \\ \hat{\hat{S}}_x = \dfrac{1}{2}\left(u_2 \dfrac{\partial}{\partial u_1} + u_1 \dfrac{\partial}{\partial u_2}\right)。 \end{cases}$$

当绕 x 轴转一有限角度 α_1 时，

$$\hat{\hat{P}}_{R_x^1(\alpha_1)}\psi(\boldsymbol{u}) = e^{i\alpha_1 \hat{\hat{S}}_x}\psi(\boldsymbol{u}), \qquad (5\text{-}17)$$

这样我们得三个算子($\hat{\hat{S}}_x$, $\hat{\hat{S}}_y$, $\hat{\hat{S}}_z$)，不难计算得到如下对易关系：

$$\begin{cases} [\hat{\hat{S}}_x,\ \hat{\hat{S}}_y] = i\hat{\hat{S}}_z, \\ [\hat{\hat{S}}_y,\ \hat{\hat{S}}_z] = i\hat{\hat{S}}_x, \\ [\hat{\hat{S}}_z,\ \hat{\hat{S}}_x] = i\hat{\hat{S}}_y。 \end{cases} \qquad (5\text{-}18)$$

它与轨道角动量的对易关系 (5-2) 式相同。这些算子来自 2 维自旋空间的旋转，所以称为自旋角动量。(x, y, z) 表示自旋角动量算子在(x, y, z)坐标轴方向的分量。记为

$$\hat{\hat{S}} = \hat{\hat{S}}_x \boldsymbol{i} + \hat{\hat{S}}_y \boldsymbol{j} + \hat{\hat{S}}_z \boldsymbol{k}。 \qquad (5\text{-}19)$$

一般绕 $\boldsymbol{n}$ 方向的 2 维空间的一个 θ 角转动，对应有

$$\hat{\hat{P}}_{R_n^3(\theta)}\psi(\boldsymbol{u}) = e^{i\theta \boldsymbol{n}\cdot\hat{\hat{S}}}\psi(\boldsymbol{u})。 \qquad (5\text{-}20)$$

如果存在一个标量函数，它是自旋空间向量 $\boldsymbol{u}$ 和位置空间向量 $\boldsymbol{r}$ 的函数：$\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u})$，则不难得

$$\begin{aligned} \hat{\hat{P}}_{R_n^3(\theta)}\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}) &= \psi(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{u}') = e^{i\theta \boldsymbol{n}\cdot(\hat{\hat{S}} + \hat{\hat{L}})}\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}) \\ &= De^{i\theta \boldsymbol{n}\cdot\hat{\hat{J}}}\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}), \qquad (5\text{-}21) \end{aligned}$$

$$\hat{\hat{\boldsymbol{J}}} = \hat{\hat{\boldsymbol{S}}} + \hat{\hat{\boldsymbol{L}}}。 \qquad (5\text{-}22)$$

我们称 $\hat{\hat{\boldsymbol{J}}}$ 为总角动量，它是自旋角动量和轨道角动量的向量和。

现在设有一组函数 $\{\psi_{jm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})\}=\{\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})\}$ 负载了 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的第 j 个不可约表示，$\boldsymbol{\rho}$ 代表向量 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})$。则

$$\hat{\boldsymbol{P}}_{g^{-1}}\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})=\sum_{m'}D^{(j)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{m'm}\psi_{jm'}(\boldsymbol{\rho}),\ \boldsymbol{g}^{-1}\in\boldsymbol{SU}(2)。\tag{5-23}$$

由定义(2-6)，

$$\begin{aligned}D^{(j)}(\boldsymbol{g}^{-1})_{m'm}&=D^{(j)}(a,\ b)_{m'm}\\&=\sum_{\mu}(-1)^{\mu+m'-m}\frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j-m')!(j+m')!}}{(j+m-\mu)!(j-m'-\mu)!\mu!(\mu+m'-m)!}\\&\cdot a^{j+m-\mu}\bar{a}^{j-m'-\mu}b^{\mu}\bar{b}^{m'-m+\mu}。\end{aligned}\tag{5-24}$$

当 $\boldsymbol{g}=\boldsymbol{R}_z(\alpha_3)$ 时，它代表绕 z 轴转一 α_3 角，由(1-2)及(1-24)式知 $(a=e^{i\frac{1}{2}\alpha_3},\ b=0)$，代入(5-24)式，可得(见(1-13))

$$D^{(j)}(\boldsymbol{R}_z^{-1}(\alpha_3))_{m'm}=e^{i\alpha_3 m}\delta_{mm'}。\tag{5-25}$$

当 $\alpha_3=\epsilon_3\sim 0$ 时，由(5-23)，(5-21)及(5-25)式，可得

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{P}}_{\boldsymbol{R}_z^{-1}(\epsilon_3)}\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})&=\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})+i\epsilon_3\hat{\mathcal{J}}_z\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})\\&=\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})+i\epsilon_3 m\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})\\&\Rightarrow\hat{\mathcal{J}}_z\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})=m\psi_{jm}(\boldsymbol{\rho})。\end{aligned}\tag{5-26}$$

(5-26)式表明，$\boldsymbol{SU}(2)$ 群的第 j 个不可约表示的基(j 任意)ψ_{jm} 正是角动量算子 $\hat{\mathcal{J}}_z$ 的本征矢，本征值为 m。记 $\psi_{jm}=|jm\rangle$。则

$$\hat{\mathcal{J}}_z|jm\rangle=m|jm\rangle。\tag{5-27}$$

若取 $\left(a=1,\ b=\frac{i}{2}\epsilon_1\right)$，见(5-15)式，知这对应绕 x 轴的一个无限小旋转 ϵ_1。把这组值代入(5-24)式，注意现在 ϵ_1 是无限小，所以(5-24)式右边只需保留到 ϵ_1 的一次项，因有因子 $b^{\mu}\bar{b}^{m'-m+\mu}$ 及因子 $(\mu+m'-m)!$，要求 $\mu+m'-m\geqslant 0$，及 $\mu=0$ 或 1，$m'-m+\mu=0$ 或 1，结果有

$$\begin{cases}\mu=0\text{ 时，}\ m'=m\text{ 或 }m'=m+1;\\ \mu=1\text{ 时，}\ m'=m-1。\end{cases}\tag{5-28}$$

因此(5-24)式对 μ 的求和只包含 $\mu=0$ 和 1 两种情况，结果有

$$D^{(j)}\left(1,\ i\frac{\epsilon_1}{2}\right)_{m'm}=\delta_{m',m}+\frac{i\epsilon_1}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,\delta_{m',m+1}$$
$$+\frac{i\epsilon_1}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,\delta_{m',m-1},\tag{5-29}$$

同样可得

$$\hat{J}_x|jm\rangle=\frac{1}{2}[\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,|jm+1\rangle$$
$$+\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,|jm-1\rangle]。\tag{5-30}$$

由(5-12)式，$\boldsymbol{R}_y(\epsilon_2)$中$\left(a=1,\ b=-\frac{\epsilon_2}{2}\right)$，它对应绕$y$轴转一个无限小角$\epsilon_2$。把$\left(a=1,\ b=-\frac{\epsilon_2}{2}\right)$代入(5-24)式，保留到$\epsilon_2$的一级，结果有

$$D^{(j)}\left(1,\ \left(-\frac{\epsilon_2}{2}\right)\right)_{m'm}=\delta_{m',m}+\frac{\epsilon_2}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,\delta_{m',m+1}$$
$$-\frac{\epsilon_2}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,\delta_{m',m-1},$$
$$\Rightarrow\hat{J}_y|jm\rangle=-\frac{i}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,|j,\ m+1\rangle$$
$$+\frac{i}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,|j,\ m-1\rangle。\tag{5-31}$$

由(5-30)和(5-31)式得

$$\hat{J}_\pm=\hat{J}_x\pm i\hat{J}_y,\tag{5-32}$$

$$\begin{cases}\hat{J}_+|jm\rangle=\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,|j,\ m+1\rangle,\\ \hat{J}_-|jm\rangle=\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,|j,\ m-1\rangle。\end{cases}\tag{5-33}$$

现在$|jm\rangle$是$\boldsymbol{SU}(2)$群的第j个不可约表示的基，因此不同的m数有$2j+1$个，我们由(5-33)式可知，$\hat{J}_+$作用在$|jm\rangle$上，使m增加1，变为$m+1$，$\hat{J}_-$使m减少1，变为$m-1$。有

$$\begin{cases}\hat{J}_z\hat{J}_+|jm\rangle=(m+1)\hat{J}_+|jm\rangle,\\ \hat{J}_z\hat{J}_-|jm\rangle=(m-1)\hat{J}_-|jm-1\rangle。\end{cases}\tag{5-34}$$

我们称$\hat{J}_+$为角动量的上升算子，$\hat{J}_-$为角动量的下降算子。角动量平方算子

$$\hat{J}^2=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2=\hat{J}_z^2+\frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_-+\hat{J}_-\hat{J}_+)。\quad (5\text{-}35)$$

利用(5–33)式及(5–27)式,不难得

$$\hat{J}^2|jm\rangle=j(j+1)|jm\rangle。\quad (5\text{–}36)$$

结果$|jm\rangle$亦是$\hat{J}^2$的本征矢,本征值为$j(j+1)$。因此$\hat{J}_z$和$\hat{J}^2$有共同的本征矢,$SU(2)$群的第j个不可约表示的负载基可以作为$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$的共同的本征矢。

这里角动量算子$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$就是量子力学中考虑电子自旋$\left(S=\frac{1}{2}\right)$以后的轨道和自旋总角动量(普朗克常数$\hbar$取为1),$\hat{J}_x$,$\hat{J}_y$,$\hat{J}_z$以及$\hat{\boldsymbol{L}}$和$\hat{\boldsymbol{S}}$的各个分量在量子力量中已知是绝对平方可积空间$(L^2)$中的自共轭算子——厄密算子。所以$\hat{J}_\pm^+=\hat{J}_\mp$,$\hat{J}_\pm^+$表示$\hat{J}_+$的共轭算子,因此取内积

$$(\hat{J}_\pm\psi_{jm},\ \hat{J}_\pm\psi_{jm})\geqslant 0,\ (\hat{J}_\pm\psi_{jm},\ \hat{J}_\perp\psi_{jm})=0\Rightarrow\hat{J}_\pm\psi_{jm}=0。$$

$$\Rightarrow(\psi_{jm},\ \hat{J}_+\hat{J}_-\psi_{jm})\geqslant 0。$$

由

$$(\psi_{jm},\ \hat{J}_+\hat{J}_-\psi_{jm})\geqslant 0\quad 及\quad \psi_{jm}\neq 0,$$

$$\Rightarrow(j+m)(j-m+1)\geqslant 0\Rightarrow m\geqslant -j。\quad (5\text{–}37)$$

当$m=-j$,导致$(\psi_{jm},\ \hat{J}_+\hat{J}_-\psi_{jm})=0$,结果

$$\hat{J}_-|jm\rangle=0,\ m=-j。\quad (5\text{–}38)$$

由

$$(\psi_{jm},\ \hat{J}_-\hat{J}_+\psi_{jm})\geqslant 0\quad 及\quad \psi_{jm}\neq 0$$

$$\Rightarrow(j+m+1)(j-m)\geqslant 0\Rightarrow m\leqslant j。\quad (5\text{–}39)$$

并且当$m=j$时,由$(\psi_{jj},\ \hat{J}_-\hat{J}_+\psi_{jj})=0$,得到

$$\hat{J}_+|jm\rangle=0,\ \text{当}\ m=j。\quad (5\text{–}40)$$

所以我们由(5–37)和(5–39)式,以及m来自$D^{(j)}(a,b)_{m',m}$,取整数

$$m=-j,\ j+1,\ \cdots,\ j\quad (5\text{–}41)$$

实际上这就是(2–3)中一开始对m的定义。

由上述讨论知,$SU(2)$群的不可约表示的基可以用角动量算子$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$的两个本征值$(j,\ m)$来编号,这里用的$\psi_{jm}=|jm\rangle$的j就是标志了第几个不可约表示,m是表示第j个不可约表示的第m个基。

上述讨论，若仅限于3维轨道空间，那末就退化为只讨论轨道角动量。轨道角动量 $\hat{\hat{L}}^2$ 和 $\hat{\hat{L}}_z$ 的本征矢 $\psi_{lm}=|lm\rangle$ 就是球谐函数 $Y_{lm}(\theta\varphi)$，在空间旋转时，它是按 $R(3)$ 群的第 (l) 个不可约表示变换，变换矩阵由 $\hat{D}^{(l)}$ 来表示。对于 $R(3)$ 群的不可约表示，l 为 0，1，2，…正整数。当考虑到自旋后，则变成了讨论轨道与自旋混在一起(即称为耦合)的总角动量情况，合成的总角动量为 $L+S$。满足体系的总角动量向量合成规则。这时 $\hat{\hat{J}}^2$ 和 $\hat{\hat{J}}_z$ 的本征矢 $\psi_{jm}=|jm\rangle$ 是 $SU(2)$ 群的第 j 个不可约表示的基。j 可以出现半整数。

§13.6 二角动量耦合和 $SU(2)$ 群内直积表示的约化

设 $\hat{D}^{(j_1)}$ 和 $\hat{D}^{(j_2)}$ 都是 $SU(2)$ 群的不可约表示，负载它们的基为 $\{\psi_{j_1m_1}\}$ 和 $\{\psi_{j_2m_2}\}$，这些基可以看作是角动量算子：$(\hat{\hat{J}}_1^2, \hat{\hat{J}}_{1z})$ 和 $(\hat{\hat{J}}_2^2, \hat{\hat{J}}_{2z})$ 的本征矢，$\psi_{j_1m_1}$ 可以描写第1个粒子具有角动量平方为 $j_1(j_1+1)$，z 方向投影为 m_1 的状态矢量，同样 $\psi_{j_2m_2}$ 可以看作是第2个粒子的状态矢量，对应角动量平方为 $j_2(j_2+1)$ 及 z 方向投影为 m_2。现在有变换规律

$$\begin{cases}\hat{\hat{P}}_g\psi_{j_1m_1}=\sum\limits_{m_1'}\hat{D}^{(j_1)}(g)_{m_1'm_1}\psi_{j_1m_1'},\\ \hat{\hat{P}}_g\psi_{j_2m_2}=\sum\limits_{m_2'}\hat{D}^{(j_2)}(g)_{m_2'm_2}\psi_{j_2m_2'}。\end{cases}\quad\forall g\in SU(2)\qquad(6\text{–}1)$$

讨论 $\{\psi_{j_1m_1}\}\times\{\psi_{j_2m_2}\}$ 的直积乘积空间：

$$\{\psi_{j_1m_1}\}\times\{\psi_{j_2m_2}\}=\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\},\quad\begin{cases}m_1=-j_1,\ -j_1+1,\ \cdots,\ j_1\\ m_2=-j_2,\ -j_2+1,\ \cdots,\ j_2\end{cases}。\qquad(6\text{-}2)$$

这是两个粒子状态没有耦合的情况，这个空间是 $(2j_1+1)\times(2j_2+1)$ 维的。这个直积乘积空间中的基，相对于 $SU(2)$ 变换，有如下变换规律：

$$\hat{P}_g\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}={}_D\psi'_{j_1m_1}\psi'_{j_2m_2}={}_D\hat{P}_g\psi_{j_1m_1}\cdot\hat{P}_g\psi_{j_2m_2}$$
$$=\sum_{m'_1m'_2}\hat{D}^{(j_1)}(g)_{m'_1m_1}\hat{D}^{(j_2)}(g)_{m'_2m_2}\psi_{j_1m'_1}\psi_{j_2m'_2}$$
$$=\sum_{m'_1m'_2}(\hat{D}^{(j_1)}(g)\times\hat{D}^{(j_2)}(g))_{m'_1m'_2;\ m_1m_2}\psi_{j_1m'_1}\psi_{j_2m'_2}$$
$$\forall g\in SU(2)。\tag{6-3}$$

所以 $\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\}$ 这 $(2j_1+1)\times(2j_2+1)$ 个基负载了 $SU(2)$ 群的一个直积乘积表示 $\hat{D}^{(j_1)}\boxtimes\hat{D}^{(j_2)}$。这个表示一般是可约的。通过基的重新组性组合，在新基下可以使 $\hat{D}^{(j_1)}\boxtimes\hat{D}^{(j_2)}$ 方块对角化。因此存在下列分解

$$\hat{D}^{(j_1)}\boxtimes\hat{D}^{(j_2)}=\sum_j{}^{\oplus}C_{j_1j_2,j}\hat{D}^{(j)}。\tag{6-4}$$

$C_{j_1j_2,j}$ 是 $SU(2)$ 群的直积乘积表示的约化系数。因为

$$\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1)}(g)\times\hat{D}^{(j_2)}(g)=\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1)}(g)\cdot\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_2)}(g)。\tag{6-5}$$

设 g_α 是代表绕任意轴旋转 α 角的 $SU(2)$ 群元素。经过相似变换可以变成绕 z 轴转 α 角的情况，但相似变换不改变特征标，结果由(2-13)式得

$$\begin{cases}\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1)}(g_\alpha)=\sum\limits_{m_1=-j_1}^{j_1}e^{im_1\alpha},\\ \mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_2)}(g_\alpha)=\sum\limits_{m_2=-j_2}^{j_2}e^{im_2\alpha}。\end{cases}\tag{6-6}$$

代入(6-5)式，得

$$\mathrm{Tr}(\hat{D}^{(j_1)}(g_\alpha)\times\hat{D}^{(j_2)}(g_\alpha))=\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}e^{i(m_1+m_2)\alpha}$$
$$=(e^{i(j_1+j_2)\alpha}+e^{i(j_1+j_2-1)\alpha}+\cdots+e^{-i(j_1+j_2)\alpha})$$
$$+(e^{i(j_1+j_2-1)\alpha}+e^{i(j_1+j_2-2)\alpha}+\cdots+e^{-i(j_1+j_2-1)\alpha})+\cdots$$
$$+(e^{i(j_1-j_2)\alpha}+e^{i(j_1-j_2-1)\alpha}+\cdots+e^{-i(j_1-j_2)\alpha})$$
$$=\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1+j_2)}(g_\alpha)+\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1+j_2-1)}(g_\alpha)+\cdots+\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1-j_2)}(g_\alpha),\tag{6-7}$$

所以有

$$\begin{cases}\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}=\sum\limits_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\oplus\hat{\boldsymbol{D}}^{(j)},\\ C_{j_1j_2,j}=\begin{cases}1 & \text{当 } j=|j_1-j_2|,\ |j_1-j_2|+1,\ \cdots,\ j_1+j_2,\\ 0 & \text{当 } j \text{ 为其他时}\end{cases}\end{cases}\tag{6-8}$$

(6-8)式是量子力学中熟知的两个角动 j_1 和 j_2 耦合成总角动量的一切可能方式。从群论语言来说，就是 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}$ 所包含的各种不可约表示 j 的方式。这相当于说，把无耦合的表示的那套基 $\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\}$ 重新组性组合成使 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}$ 在 $\boldsymbol{SU}(2)$ 下完全方块对角化的基：

$$\Psi^{\gamma}_{jm}=\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{pmatrix}\begin{matrix}j\\ m\end{matrix}\ \gamma\Big)\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2},\tag{6-9}$$

$\{\Psi_{jm}\}$ 负载了 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的第 γ 个不可约表示 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j)}$ 的基，它是总角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}^2=(\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2)^2$ 和 $\hat{J}_z=\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$ 的本征矢。由 $\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\}$ 这一套正交基变成 $\{\Psi^{\gamma}_{jm}\}$ 这一套正交基是一个幺正变换。现在 Ψ^{γ}_{jm} 是总角动量有关的本征矢，所以称为两个角动量耦合后的基。由 (6-9) 式描写的变换称为由非耦合表象到耦合表象的幺正变换，这与§4.4的一般克莱布希-哥登理论完全相仿。我们称 $\begin{pmatrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{pmatrix}\begin{matrix}j\\ m\end{matrix}\ \gamma\Big)$ 为 C-G 系数。在现在 $\boldsymbol{SU}(2)$ 情况下，因为 $C_{j_1j_2,j}=1$(当 j 满足三角等式 $j=|j_1-j_2|,\ |j_1-j_2|+1,\ \cdots,\ j_1+j_2$ 时)，所以(6-9)中 $\gamma=1$。因此我们省去 γ，有

$$\Psi_{jm}=\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{pmatrix}\begin{matrix}j\\ m\end{matrix}\Big)\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2},\tag{6-10}$$

§13.7 $SU(2)$群的 C-G 系数

在上节第(6-10)式中，定义了 C-G 系数：$C\begin{pmatrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{pmatrix}\begin{matrix}\\ jm\end{matrix}\Big)$。$\psi_{j_1m_1}$ 和 $\psi_{j_2m_2}$ 分别是角动量算子 $(\hat{\boldsymbol{J}}_1^2,\ \hat{\boldsymbol{J}}_{1z})$ 和 $(\hat{\boldsymbol{J}}_2^2,\ \hat{\boldsymbol{J}}_{2z})$ 的本征矢，

而 Ψ_{jm} 负载了 $SU(2)$ 群的不可约表示 $\hat{D}^{(j)}$，现在 Ψ_{jm} 应该是两个粒子坐标 (ρ_1, ρ_2) 的函数：$\Psi_{jm}=\Psi_{jm}(\rho_1, \rho_2)$，所以如同§5那样的讨论，$\Psi_{jm}$ 应是 $(\hat{J}_1+\hat{J}_2)^2={}_D\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}={}_D\hat{J}_z$ 的本征矢，有

$$\begin{cases}\hat{J}_z\Psi_{jm}=m\Psi_{jm},\\ \hat{J}^2\Psi_{jm}=j(j+1)\Psi_{jm}。\end{cases} \tag{7-1}$$

另外，由(6-10)两边作用 $\hat{J}_z=\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$，有

$$\begin{aligned} m\Psi_{jm}&=\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}(m_1+m_2)\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\\ &=m\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\\ &\Rightarrow\sum_{m_1,m_2}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}(m-m_1-m_2)\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}=0。\end{aligned} \tag{7-2}$$

由 $\{\psi_{j_1m_1}\cdot\psi_{j_2m_2}\}$ 的线性无关性，导致

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}\neq 0,\quad 当\quad m=m_1+m_2。 \tag{7-3}$$

此外，由上节的讨论，j 也必须满足

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}\neq 0,\ 当\ j=|j_1-j_2|, |j_1-j_2|+1, \cdots, j_1+j_2。 \tag{7-4}$$

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} jm\end{pmatrix}$ 是由标准正交基 $\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\}$ 到标准正交基的变换矩阵，所以它是幺正的，因而它有(4.4-11)式的正交关系。

现在讨论 $SU(2)$ 群的 C-G 系数的计算方法。§4.4中计算 C-G 系数的公式(4.4-16)，实际上只适用于有限群的情况，对于连续群，$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}$ 应要有所推扩。但是对于 $SU(2)$ 群的 C-G 系数，我们这里提供一个更加紧致的公式。

在二维复空间中引进三个向量 x、u 和 v、u、v 是协变向量，在二维空间的 $SU(2)$ 变换下按下列方式变换：

$$\begin{cases}\begin{pmatrix}u_1'\\u_2'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u_1\\u_2\end{pmatrix},\\ \begin{pmatrix}v_1'\\v_2'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}v_1\\v_2\end{pmatrix}。\end{cases}\tag{7-5}$$

而 x 是逆变向量，在 $SU(2)$ 变换下按

$$\begin{pmatrix}x_1'\\x_2'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a & -\bar{b}\\b & \bar{a}\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}x_1\\x_2\end{pmatrix}\Rightarrow(x_1'x_2')=(x_1x_2)\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}^{-1}。\tag{7-6}$$

由(7-5)式，我们有

$$\begin{pmatrix}v_2'\\-v_1'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\bar{a} & \bar{b}\\-b & a\end{pmatrix}\begin{pmatrix}v_2\\-v_1\end{pmatrix}=\overline{\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}}\begin{pmatrix}v_2\\-v_1\end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow(v_2',\ -v_1')=(v_2,\ -v_1)\overline{\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}^{T}}=(v_2,\ -v_1)\begin{pmatrix}a & b\\-\bar{b} & \bar{a}\end{pmatrix}^{-1}。\tag{7-7}$$

这样我们有如下相对于 $SU(2)$ 不变的不变量：

$$\begin{cases}(v_2,\ -v_1)\begin{pmatrix}u_1\\u_2\end{pmatrix}=u_1v_2-v_1u_2,\\ (x_1,x_2)\begin{pmatrix}u_1\\u_2\end{pmatrix}=x_1u_1+x_2u_2,\ \ (x_1,x_2)\begin{pmatrix}v_1\\v_2\end{pmatrix}=(x_1v_1+x_2v_2)。\end{cases}\tag{7-8}$$

因此我们有不变量

$$I=(u_1v_2-v_1u_2)^{j_1+j_2-j}(x_1u_1+x_2u_2)^{j_1-j_2+j}(x_1v_1+x_2v_2)^{j_2-j_1+j},\tag{7-9}$$

此 I 对 (u_1,u_2) 是 $2j_1$ 阶的，而对 (v_1,v_2) 是 $2j_2$ 阶的，对 (x_1,x_2) 是 $2j$ 阶的。若我们把 I 中二项式展开，可得

$$\begin{cases}(u_1v_2-u_2v_1)^{j_1+j_2-j}=\sum\limits_{\lambda=0}^{j_1+j_2-j}(-1)^{\lambda}C_{j_1+j_2-j}^{\lambda}(u_1v_2)^{j_1+j_2-j-\lambda}(u_2v_1)^{\lambda},\\ (u_1x_1+u_2x_2)^{j_1-j_2+j}=\sum\limits_{\mu=0}^{j_1-j_2+j}C_{j_1-j_2+j}^{\mu}(u_1x_1)^{j_1-j_2+j-\mu}(u_2x_2)^{\mu},\\ (v_1x_1+v_2x_2)^{j_2-j_1+j}=\sum\limits_{\nu=0}^{j_2-j_1+j}C_{j_2-j_1+j}^{\nu}(v_1x_1)^{j_2-j_1+j-\nu}(v_2x_2)^{\nu}。\end{cases}\tag{7-10}$$

这里 C_n^m 是组合数：

$$C_n^m=\frac{n!}{m!(n-m)!}。\tag{7-11}$$

把 I 展式的 $x_1^{j+m}x_2^{j-m}$ 项归并(它是 $2j$ 阶)，I 可写成

$$\begin{cases} I=\sum\limits_{m=-j}^{j}A_m^jX_m^j, \\ X_m^j=\dfrac{x_1^{j+m}x_2^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}。\end{cases}\tag{7-12}$$

$$\begin{cases} A_m^j=(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(j_2-j_1+j)! \\ \qquad\times\sum\limits_{\substack{m_1m_2\\(m_1+m_2=m)}}B_{m_1m_2}^j\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}, \\ B_{m_1m_2}^j=\sum\limits_{\lambda}(-1)^{\lambda}\left[\dfrac{\{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!\}^{\frac{1}{2}}}{\lambda!(j_1+j_2-j-\lambda)!(j_1-\lambda-m_1)!}\right. \\ \qquad\left.\times\dfrac{\{(j+m)!(j-m)!\}^{\frac{1}{2}}}{(j-j_2+\lambda+m_1)!(j_2-\lambda+m_2)!(j-j_1+\lambda-m_2)!}\right], \\ \psi_{j_1m_1}=\dfrac{u_1^{j_1+m_1}u_2^{j_1-m_1}}{\sqrt{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!}}, \\ \psi_{j_2m_2}=\dfrac{v_1^{j_2+m_2}v_2^{j_2-m_2}}{\sqrt{(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}}。\end{cases}\tag{7-13}$$

(7-12) 式知由 $2j$ 个 $\{X_m^j\}$ 组成 $2j$ 阶对称的逆变张量，要使 I 成为 $SU(2)$ 下不变，那末 $\{A_m^j\}$ 一定是组成 $2j$ 阶对称的协变张量。它们的缩并才是不变量。由 §2 的(2-3)式知，一个 $2l$ 阶的 $f_m^{(l)}(u)$ 实际上是一个 $2l$ 阶的对称协变张量，这个张量可以负载 $SU(2)$ 群的一个不可约表示 $\hat{D}^{(l)}$。所以 A_m^j 一定负载了 $SU(2)$ 群的不可约表示 $\hat{D}^{(j)}$，同理(7-13)式中的 $\psi_{j_1m_1}$ 和 $\psi_{j_2m_2}$ 也分别负载 $SU(2)$ 群的不可约表示 $\hat{D}^{(j_1)}$ 和 $\hat{D}^{(j_2)}$。为要使 $\{\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2}\}$ 和 A_m^j 之间的变换化成幺正变换，则 A_m^j 还差一个归一常数，引入

$$\Psi_{jm}=\rho_j\sum_{\substack{m_1\\(m_1+m_2=m)}}\sum_{m_2}B_{m_1m_2}^j\psi_{j_1m_1}\psi_{j_2m_2},\tag{7-14}$$

ρ_j 为归一常数，这样与 C-G 系数的定义相比较，立即知

$$\left(\begin{matrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{matrix}\middle|\,jm\right)=\rho_jB_{m_1m_2}^j。\tag{7-15}$$

由 C-G 系数的幺正性，得归一条件：

$$\sum_{\substack{m_1m_2\\(m_1+m_2=m)}}\left|\begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{pmatrix} jm\right|^2=1\Rightarrow|\rho_j|^2\sum_{\substack{m_1m_2\\(m_1+m_2=m)}}|B^j_{m_1m_2}|^2=1。 \tag{7-16}$$

因为 ρ_j 与 m 无关(这是因为若 $\{\Psi_{jm}\}$ 是 $SU(2)$ 群的不可约表示的配偶的基，则内积$(\Psi_{jm},\ \Psi_{jm})$与 m 无关，因此归一常数 ρ_j 与 m 无关)。所以(7-16)式中我们最方便地取 $m=j$ 来定 ρ_j。这就限制了 $m_1+m_2=j$。由 (7-13) 式中 $B^j_{m_1m_2}$ 的表达式，分母中含有 $(j_1-\lambda-m_1)!$ 和 $(j-j_1+\lambda-m_2)!$ 这两个因子，要求 $(j_1-\lambda-m_1)\geqslant 0$ 和 $(j-j_1+\lambda-m_2)=(\lambda-j_1+m_1)\geqslant 0$，结果要求 $\lambda\leqslant j_1-m_1$ 和 $\lambda\geqslant j_1-m_1$，这只能 $\lambda=j_1-m_1$。因此 (7-13) 式的 $B^j_{m_1m_2}$ 右边对 λ 的求和，在 $m=j$ 情况下退化为只有 $\lambda=j_1-m_1$ 一项，结果

$$\begin{aligned}B^j_{m_1m_2}&=(-1)^{j_1-m_1}\frac{\sqrt{(2j)!}}{(j-j_2+j_1)!\,(j-j_1+j_2)!}\\&\quad\times\left[\frac{(j_1+m_1)!\,(j_2+m_2)!}{(j_1-m_1)!\,(j_2-m_2)!}\right]^{\frac{1}{2}}\\&=(-1)^{j_1-m_1}\left[\frac{(2j)!}{(j-j_2+j_1)!\,(j-j_1+j_2)!}\right]^{\frac{1}{2}}\\&\quad\cdot(C^{j_2-m_2}_{j_1+m_1}C^{j_1-m_1}_{j_2+m_2})^{\frac{1}{2}},\ (m_1+m_2=j)。\end{aligned} \tag{7-17}$$

结果有

$$\sum_{\substack{m_1m_2\\m_1+m_2=j}}|B^j_{m_1m_2}|^2=\frac{(2j)!}{(j-j_2+j_1)!\,(j-j_1+j_2)!}\sum_{m_1}\sum_{\substack{m_2\\m_1+m_2=j}}C^{j_2-m_2}_{j_1+m_1}C^{j_1-m_1}_{j_2+m_2}。 \tag{7-18}$$

为要完成(7-18)式的求和，要用到两个代数上的公式：

$$C^m_n=\frac{n!}{m!\,(n-m)!}=(-1)^m\frac{(m-n-1)!}{m!\,(-n-1)!}=(-1)^mC^m_{m-n-1}, \tag{7-19}$$

$$C^m_{n_1+n_2}=\sum_{\substack{m_1\\m-m_1+m_2}}\sum_{m_2}C^{m_1}_{n_1}C^{m_2}_{n_2}。 \tag{7-20}$$

公式(7-19)也可用下列方法求得，由

$$C_n^m=\frac{n!}{m!(n-m)!}=\frac{\Gamma(n+1)}{m!\Gamma(n-m+1)},$$

因为

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z)=\frac{\pi}{\sin \pi z},$$

代入上式立即可得

$$C_n^m=\frac{\pi}{\sin \pi(n+1)}\cdot\frac{\sin \pi(n-m+1)}{\pi}\cdot\frac{\Gamma(m-n)}{m!\Gamma(-n)}$$

$$=(-1)^m\frac{\Gamma(m-n)}{m!\Gamma(-n)}=(-1)^m C_{m-n-1}^m。$$

公式(7-20)可由

$$(1+x)^{n_1}(1+x)^{n_2}=\sum_{m_1}C_{n_1}^{m_1}x^{m_1}\sum_{m_2}C_{n_2}^{m_2}x^{m_2}=\sum_{m_1}\sum_{m_2}C_{n_1}^{m_1}C_{n_2}^{m_2}x^{m_1+m_2}$$

$$=(1+x)^{n_1+n_2}=\sum_m C_{n_1+n_2}^m x^m,$$

$$\Rightarrow C_{n_1+n_2}^m=\sum_{\substack{m_1\\ m=m_1+m_2}}\sum_{m_2}C_{n_1}^{m_1}C_{n_2}^{m_2}。$$

结果把(7-19)代入(7-18)式得:

$$\sum_{\substack{m_1m_2\\ m_1+m_2=j}}|B_{m_1m_2}^j|^2=\frac{(-1)^{j_1+j_2-j}(2j)!}{(j-j_2+j_1)!(j-j_1+j_2)!}$$

$$\times\sum_{\substack{m_1\\ m_1+m_2=m}}\sum_{m_2}C_{j_2-j_1-j-1}^{j_2-m_2}C_{j_1-j_2-j-1}^{j_1-m_1}$$

$$=\frac{(-1)^{j_1+j_2-j}(2j)!}{(j-j_2+j_1)!(j-j_1+j_2)!}C_{-2(j+1)}^{j_1+j_2-j}$$

$$=\frac{(2j)!}{(j-j_2+j_1)!(j-j_1+j_2)!}C_{j_1+j_2+j+1}^{j_1+j_2-j}。$$

(7-21)

上式最后二步分别用到(7-20)式及(7-19)式。结果由(7-16)式得

$$\rho_j=\left[\frac{(2j+1)(j-j_2+j_1)!(j-j_1+j_2)!(j_1+j_2-j)!}{(j_1+j_2+j+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}。$$

(7-22)

最后 C-G 系数为

$$\begin{pmatrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{pmatrix}\Bigg|\ jm\Bigg)=\rho_j B_{m_1m_2}^j,\quad(m=m_1+m_2)。$$

式中 $B_{m_1m_2}^j$ 由(7-13)式给出。

表 13.4　一些 C-G 系数

一、C-G 系数 $\left(\begin{matrix} j_1 & \frac{1}{2} \\ m-m_2 & m_2 \end{matrix}\middle| jm\right)$

$j=$	$m_2=\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$
$j_1+\frac{1}{2}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$
$j_1-\frac{1}{2}$	$-\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}$

二、C-G 系数 $\left(\begin{matrix} j_1 & 1 \\ m-m_2 & m_2 \end{matrix}\middle| jm\right)$

$j=$	$m_2=1$	$m_2=0$	$m_2=1$
j_1+1	$\left[\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{\frac{1}{2}}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{m}{[j_1(j_1+1)]^{\frac{1}{2}}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$	$\left[\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$

当 $j=j_1+j_2$, (7–13)式中因为分母中$(j_1+j_2-j-\lambda)!=(-\lambda)!$的存在, 所以求和号 λ 只限于 $\lambda=0$ 的一项, 这时 $B^{j}_{m_1m_2}=B^{j_1+j_2}_{m_1m_2}$ 特别简单, 有

$$B^{j_1+j_2}_{m_1m_2}=\left[\frac{(j_1+j_2+m)!(j_1+j_2-m)!}{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\rho_{j_1+j_2}=\sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!}{[2(j_1+j_2)]!}}。$$

结果

$$\left(\begin{matrix}j_1 & j_2\\ m_1 & m_2\end{matrix}\middle|\ j_1+j_2\ \ m\right)=\left[\frac{C^{j_1-m_1}_{2j_1}C^{j_2-m_2}_{2j_2}}{C^{j_1+j_2-m}_{2(j_1+j_2)}}\right]^{\frac{1}{2}}。\qquad(7\text{–}23)$$

当 $j=j_1-j_2$ 时, 因为 (7–13) 式 $B^{j_1-j_2}_{m_1m_2}$ 的分母中有两个因子 $(j_2-\lambda+m_2)!$ 和 $(j-j_1+\lambda-m_2)!=(\lambda-j_2-m_2)!$, 要求 $j_2-\lambda+m_2\geqslant 0$ 及 $(\lambda-j_2-m_2)\geqslant 0\Longrightarrow\lambda=j_2+m_2$。结果(7–13)式的 $B^{j_1-j_2}_{m_1m_2}$ 求和式中, 只有 $\lambda=j_2+m_2$ 这一项, 所以很易求得

$$\begin{cases}B^{j_1-j_2}_{m_1m_2}=(-1)^{j_2+m_2}\\ \qquad\times\left[\dfrac{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!}{(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_1-j_2+m)!(j_1-j_2-m)!}\right]^{\frac{1}{2}},\\ \rho_{j_1-j_2}=\left(\dfrac{[2(j_1-j_2)+1](2j_2)!}{(2j_1+1)!}\right)^{\frac{1}{2}}。\end{cases}\qquad(7\text{–}24)$$

表 13–4 给出一些 $SU(2)$ 群的 C–G 系数。

§ 13.8 Lorentz 群

保持 $x_1^2-x_2^2-x_3^2-x_4^2$ 不变的所有实数 4×4 变换矩阵全体形成一个群, 这个群称为"一般 Lorentz(洛伦兹)群", 记作 $\boldsymbol{L}$。具体说来, 作如下线性变换

$$x_i'=\sum_{j=1}^{4}a_{ij}x_j,\ (i=1,\ 2,\ 3,\ 4),\qquad(8\text{–}1)$$

使

$$x_1'^2-x_2'^2-x_3'^2-x_4'^4=x_1^2-x_2^2-x_3^2-x_4^2,\qquad(8\text{–}2)$$

所有这样的 4×4 矩阵 $\{a_{ij}\}$ 全体构成了“一般 Lorentz 群”。由

$$x_1'^2-x_2'^2-x_3'^2-x_1'^2=\sum_{i,k=1}^{4}(a_{1j}a_{1k}-a_{2j}a_{2k}-a_{3j}a_{3k}-a_{4j}a_{4k})x_jx_k$$
$$=x_1^2-x_2^2-x_3^2-x_4^2 \tag{8-3}$$

$$\Rightarrow a_{1j}a_{1k}-\sum_{i=2}^{4}a_{ij}a_{ik}=\begin{cases}0 & j\neq k,\\ 1 & j=k=1,\\ -1 & j=k=2,\ 3,\ 4。\end{cases} \tag{8-4}$$

记度规张量 g_{ij}:

$$\hat{g}=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}。 \tag{8-5}$$

及 $\hat{A}=\{a_{ij}\}$ 矩阵。则可以直接计算得

$$\hat{A}^T\hat{g}=\begin{pmatrix}a_{11}&-a_{21}&-a_{31}&-a_{41}\\a_{12}&-a_{22}&-a_{32}&-a_{42}\\a_{13}&-a_{23}&-a_{33}&-a_{43}\\a_{14}&-a_{24}&-a_{34}&-a_{44}\end{pmatrix}。 \tag{8-6}$$

再利用关系式(8-4),可以算得

$$\hat{A}^T\hat{g}\hat{A}=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}=\hat{g}。 \tag{8-7}$$

因此我们有

$$\det(\hat{A}^T\hat{g}\hat{A})=\det\hat{A}^T\det\hat{g}\det\hat{A}=\det\hat{g}$$
$$\Rightarrow(\det\hat{A})^2=1\Rightarrow\det\hat{A}=\pm1。 \tag{8-8}$$

所以“一般 Lorentz 变换”的 $\det\hat{A}=\pm1$。又因为 $\hat{g}^2=\hat{I}$, 由(8-7)式可得

$$(\hat{g}\hat{A}^T\hat{g})\hat{A}=\hat{g}^2=\hat{I}$$
$$\Rightarrow\hat{g}\hat{A}^T\hat{g}=\hat{A}^{-1}。 \tag{8-9}$$

由

$$\hat{I}=\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}\hat{g}\hat{A}^{T}\hat{g}$$
$$\Rightarrow\hat{g}=\hat{A}\hat{g}\hat{A}^{T}\hat{g}^{2}=\hat{A}\hat{g}\hat{A}^{T}。\tag{8-10}$$

(8-10)式可写成分量形式

$$a_{j1}a_{k1}-a_{j2}a_{k2}-a_{j3}a_{k3}-a_{j4}a_{k4}=\begin{cases}0 & j\neq k,\\ 1 & j=k=1,\\ -1 & j=k=2,\ 3,\ 4。\end{cases}\tag{8-11}$$

取 $j=k=1$, 则

$$a_{11}^{2}-a_{12}^{2}-a_{13}^{2}-a_{14}^{2}=1\quad\Rightarrow a_{11}^{2}\geqslant 1,\tag{8-12}$$

结果得到

$$a_{11}\geqslant 1\quad 或\quad a_{11}\leqslant -1。\tag{8-13}$$

两种情况。由此我们得到结论："一般 Lorentz 群"可以分成不连通的四个连续片：

$$\begin{cases}第一片\ \boldsymbol{L}_{+}^{\uparrow}:\ \det\hat{A}=1,\ a_{11}\geqslant +1。\\ 第二片\ \boldsymbol{L}_{-}^{\uparrow}:\ \det\hat{A}=-1,\ a_{11}\geqslant +1。\\ 第三片\ \boldsymbol{L}_{-}^{\downarrow}:\ \det\hat{A}=-1,\ a_{11}\leqslant -1。\\ 第四片\ \boldsymbol{L}_{+}^{\downarrow}:\ \det\hat{A}=1,\ a_{11}\leqslant -1。\end{cases}\tag{8-14}$$

在物理上，记 x_1 为时间坐标，$(x_2,\ x_3,\ x_4)$是空间坐标，则第一片 $\boldsymbol{L}_{+}^{\uparrow}$ 是代表时间、空间都没有反演的"正 Lorentz"变换，它包含单位元素 $\boldsymbol{e}=\hat{I}$，所以是与单位元素连通的区域，它是 $\boldsymbol{L}$ 的一个不变子群，记作 $\boldsymbol{L}_{p}$。第二片 $\boldsymbol{L}_{-}^{\uparrow}$ 是时间没有反演，空间存在反演的 Lorentz 变换，实际上它可以由前面定义的矩阵 $\hat{g}$ 和 $\boldsymbol{L}_{p}$ 中的变换矩阵乘起来得到($\hat{g}$ 也属于 $\boldsymbol{L}$)：

$$\boldsymbol{L}_{-}^{\uparrow}=\hat{g}\boldsymbol{L}_{p}\subset\boldsymbol{L}。\tag{8-15}$$

第三片 $\boldsymbol{L}_{-}^{\downarrow}$ 的元素是包含时间反演，空间没有反演的 Lorentz 变换全体，同样有 $-\hat{g}\in\boldsymbol{L}$ 及

$$\boldsymbol{L}_{-}^{\downarrow}=(-\hat{g})\boldsymbol{L}_{p}\subset\boldsymbol{L}。\tag{8-16}$$

第四片 $\boldsymbol{L}_{+}^{\downarrow}$ 的元素是既包含了时间反演又包含了空间反演的那些 Lorentz 变换全体。因为负单位矩阵 $-\hat{I}\in\boldsymbol{L}_{p}$，因此

$$\boldsymbol{L}_{+}^{\downarrow}=-\hat{I}\boldsymbol{L}_{p}=-\boldsymbol{L}_{p}\subset\boldsymbol{L},\tag{8-17}$$

结果

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}_{\uparrow}^{\uparrow}\oplus\boldsymbol{L}_{\downarrow}^{\uparrow}\oplus\boldsymbol{L}_{\uparrow}^{\downarrow}\oplus\boldsymbol{L}_{\downarrow}^{\downarrow}=(\hat{I},\ \hat{g},\ (-\hat{g}),\ (-\hat{I}))\boldsymbol{L}_{p}。\quad(8\text{–}18)$$

因此 Lorentz 群是一个混合的连续群，商群 $\frac{\boldsymbol{L}}{\boldsymbol{L}_{p}}\approx(\hat{I},\hat{g},-\hat{g},-\hat{I})$ 是一个分裂的四阶群。

正如前面三参数的 $\boldsymbol{R}(3)$ 群与三参数的 $\boldsymbol{SU}(2)$ 之间存在着同态对应一样，我们也来设法建立 Lorentz 与 2 维复空间中的幺模群 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群之间的同态对应。

我们知道，具有(8–5)式定义的度规张量的空间，其距离定义为

$$\boldsymbol{x}^{2}=\sum_{i,j=1}^{4}g_{ij}x_{i}x_{j}。\quad(8\text{–}19)$$

这种四维实空间称为闵可夫斯基空间 $\boldsymbol{M}$。其中任一向量 $\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{M}$ 的坐标是 $(x_1,\ x_2,\ x_3,\ x_4)$。现在我们引进一个定义在复域上的 2×2 厄密矩阵：

$$\tilde{\boldsymbol{x}}=_{D}\begin{pmatrix}x_1-x_4 & x_3-ix_2\\ x_3+ix_2 & x_1+x_4\end{pmatrix},\ (\forall x_i\in\boldsymbol{R})。\quad(8\text{–}20)$$

这样，我们可以在向量 $\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{M}$ 与矩阵 $\tilde{\boldsymbol{x}}$ 之间存在一个映照

$$\hat{D}:\ \boldsymbol{x}\to\tilde{x}=\hat{D}(\boldsymbol{x}),\ \forall\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{M}。\quad(8\text{–}21)$$

这个映照是 1–1。在这映照下，$\boldsymbol{M}$ 中向量 $\boldsymbol{x}$ 的长度，正好是 $\tilde{\boldsymbol{x}}$ 的行列式值：

$$\boldsymbol{x}^{2}=\det\tilde{\boldsymbol{x}}。\quad(8\text{–}22)$$

设 $\boldsymbol{SL}(2,C)$ 是复数域上 2×2 的幺模矩阵全体，它构成一个矩阵群，记元素 $\boldsymbol{a}\in\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 为

$$\boldsymbol{a}=\begin{pmatrix}\alpha & \beta\\ \gamma & \delta\end{pmatrix},\ \forall\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta\in\boldsymbol{C}。\quad(8\text{–}23)$$

对每一个 $\boldsymbol{x}\in\boldsymbol{M}$ 作乘积 $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{a}^{+}$，则显然 $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{a}^{+}$ 是厄密矩阵，因此在 $\boldsymbol{M}$ 中一定存在一个向量 $\boldsymbol{x}'$ 与它对应，坐标为 $(x_1',\ x_2',\ x_3',\ x_4')$，它又与 $\tilde{\boldsymbol{x}}'$ 对应，所以记

$$\tilde{\boldsymbol{x}}'=\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{a}^{+}。\quad(8\text{–}24)$$

因为

$$\boldsymbol{x}'^{2}=\det\tilde{\boldsymbol{x}}'=\det\boldsymbol{a}\cdot\det\tilde{\boldsymbol{x}}\cdot\det\boldsymbol{a}^{+}=\det\tilde{\boldsymbol{x}}=\boldsymbol{x}^{2}。\quad(8\text{–}25)$$

所以由 a 引起的变换 $x\to x'$ 是保持 M 中向量的距离不变的变换，也就是 Lorentz 变换。记这样的变换矩阵是 $\hat{L}_a$: $x\to x'$。则由 a 的定义(8-23)和 $\tilde{x}'$ 的定义 (8-24) 以及定义(8-20)，可得下关系：

$$\begin{aligned}
x'_1-x'_4 &= (x_1-x_4)\alpha\bar{\alpha}+(x_3-ix_2)\alpha\bar{\beta}+(x_3+ix_2)\beta\bar{\alpha}\\
&\quad+(x_1+x_4)\beta\bar{\beta},\\
x'_3-ix'_2 &= (x_1-x_4)\alpha\bar{\gamma}+(x_3-ix_2)\alpha\bar{\delta}+(x_3+ix_2)\beta\bar{\gamma}\\
&\quad+(x_1+x_4)\beta\bar{\delta},\\
x'_3+ix'_2 &= (x_1-x_4)\bar{\alpha}\gamma+(x_3-ix_2)\gamma\bar{\beta}+(x_3+ix_2)\delta\bar{\alpha}\\
&\quad+(x_1+x_4)\delta\bar{\beta},\\
x'_1+x'_4 &= (x_1-x_4)\gamma\bar{\gamma}+(x_3-ix_2)\gamma\bar{\delta}+(x_3+ix_2)\delta\bar{\gamma}\\
&\quad+(x_1+x_4)\delta\bar{\delta}。
\end{aligned}$$

把上式写成矩阵形式，得

$$\begin{pmatrix} x'_1-x'_4\\ x'_3-ix'_2\\ x'_3+ix'_2\\ x'_1+x'_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \alpha\bar{\alpha} & \bar{\beta}\alpha & \beta\bar{\alpha} & \beta\bar{\beta}\\ \alpha\bar{\gamma} & \alpha\bar{\delta} & \beta\bar{\gamma} & \beta\bar{\delta}\\ \bar{\alpha}\gamma & \gamma\bar{\beta} & \delta\bar{\alpha} & \delta\bar{\beta}\\ \gamma\bar{\gamma} & \gamma\bar{\delta} & \delta\bar{\gamma} & \delta\bar{\delta} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1-x_4\\ x_3-ix_2\\ x_3+ix_2\\ x_1+x_4 \end{pmatrix}。 \tag{8-26}$$

又

$$\begin{pmatrix} x'_1-x'_4\\ x'_3-ix'_2\\ x'_3+ix'_2\\ x'_1+x'_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1\\ 0 & -i & 1 & 0\\ 0 & i & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x'_1\\ x'_2\\ x'_3\\ x'_4 \end{pmatrix}。 \tag{8-27}$$

记

$$\hat{g}_0=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1\\ 0 & -i & i & 0\\ 0 & i & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{8-28}$$

则

$$\hat{g}_0^{-1}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1\\ 0 & -i & i & 0\\ 0 & 1 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。 \tag{8-29}$$

这样(8-26)式可写成

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \\ x'_4 \end{pmatrix} = {}_D\hat{x}' = \hat{g}_0^{-1} \begin{pmatrix} \alpha\bar{\alpha} & \bar{\beta}\alpha & \beta\bar{\alpha} & \beta\bar{\beta} \\ \alpha\bar{\gamma} & \alpha\bar{\delta} & \beta\bar{\gamma} & \beta\bar{\delta} \\ \bar{\alpha}\gamma & \gamma\bar{\beta} & \delta\bar{\alpha} & \delta\bar{\beta} \\ \gamma\bar{\gamma} & \gamma\bar{\delta} & \delta\bar{\gamma} & \delta\bar{\delta} \end{pmatrix} \hat{g}_0 \hat{x} = {}_D\hat{L}_a \hat{x}, \quad (8\text{-}30)$$

$$\hat{L}_a = \hat{g}_0^{-1} \begin{pmatrix} \alpha\bar{\alpha} & \bar{\beta}\alpha & \beta\bar{\alpha} & \beta\bar{\beta} \\ \alpha\bar{\gamma} & \alpha\bar{\delta} & \beta\bar{\gamma} & \beta\bar{\delta} \\ \bar{\alpha}\gamma & \gamma\bar{\beta} & \delta\bar{\alpha} & \delta\bar{\beta} \\ \gamma\bar{\gamma} & \gamma\bar{\delta} & \delta\bar{\gamma} & \delta\bar{\delta} \end{pmatrix} \hat{g}_0 . \quad (8\text{-}31)$$

(8-28)和(8-29)代入(8-31)式，可以得到

$$\hat{L}_a = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\alpha\bar{\alpha}+\beta\bar{\beta}+\gamma\bar{\gamma}+\delta\bar{\delta}) & \mathrm{Im}(\alpha\bar{\beta}+\gamma\bar{\delta}) & \mathrm{Re}(\alpha\bar{\beta}+\gamma\bar{\delta}) & \frac{1}{2}(\beta\bar{\beta}+\delta\bar{\delta}-\alpha\bar{\alpha}-\gamma\bar{\gamma}) \\ \mathrm{Im}(\bar{\alpha}\gamma+\delta\bar{\beta}) & \mathrm{Re}(\alpha\bar{\delta}+\gamma\bar{\beta}) & \mathrm{Im}(\gamma\bar{\beta}+\bar{\alpha}\delta) & \mathrm{Im}(\alpha\bar{\gamma}+\delta\bar{\beta}) \\ \mathrm{Re}(\alpha\bar{\gamma}+\beta\bar{\gamma}) & \mathrm{Im}(\gamma\bar{\beta}+\alpha\bar{\delta}) & \mathrm{Re}(\gamma\bar{\beta}+\alpha\bar{\delta}) & \mathrm{Re}(\beta\bar{\delta}-\alpha\bar{\gamma}) \\ \frac{1}{2}(-\alpha\bar{\alpha}+\delta\bar{\delta}+\gamma\bar{\gamma}-\beta\bar{\beta}) & \mathrm{Im}(\gamma\bar{\delta}-\alpha\bar{\beta}) & \mathrm{Re}(\gamma\bar{\delta}-\alpha\bar{\beta}) & \frac{1}{2}(\alpha\bar{\alpha}+\delta\bar{\delta}-\beta\bar{\beta}-\gamma\bar{\gamma}) \end{pmatrix}. \quad (8\text{-}32)$$

这里 $(\hat{L}_a)_{11} = \frac{1}{2}(|\alpha|^2+|\beta|^2+|\gamma|^2+|\delta|^2) \geqslant 0$，再加上 $\hat{L}_a$ 是一般 Lorentz 变换，所以 $(\hat{L}_a)_{11} \geqslant 1$。因此现在的 $\hat{L}_a$ 一定只能属于 $\boldsymbol{L}_+^\uparrow$ 这两片。记为 $\boldsymbol{L}_f = \boldsymbol{L}_+^\uparrow \oplus \boldsymbol{L}_-^\uparrow$。则

$$\hat{L}_a \subset \hat{L}_f . \quad (8\text{-}33)$$

由(8-31)两边取行列式，得

$$\det \hat{L}_a = \det \begin{pmatrix} \alpha\bar{\alpha} & \bar{\beta}\alpha & \beta\bar{\alpha} & \beta\bar{\beta} \\ \alpha\bar{\gamma} & \alpha\bar{\delta} & \beta\bar{\gamma} & \beta\bar{\delta} \\ \bar{\alpha}\gamma & \gamma\beta & \delta\bar{\alpha} & \delta\bar{\beta} \\ \gamma\bar{\gamma} & \gamma\bar{\delta} & \delta\bar{\gamma} & \delta\bar{\delta} \end{pmatrix}$$

$$= \left[\det \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}\right]^2 \cdot \left[\det \begin{pmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\beta} \\ \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{pmatrix}\right]^2 = 1 . \quad (8\text{-}34)$$

由条件 $(\hat{L}_a)_{11} \geqslant 1$ 及 $\det \hat{L}_a = 1$ 这两条件，知道 $\hat{L}_a \in \boldsymbol{L}_p$。所以断定 $\hat{L}_a$ 的全体是“正 Lorentz”群 $\boldsymbol{L}_p$。记四维空间中的这种向量变换为 L_a: $\boldsymbol{x} \to \boldsymbol{x}'$，即记为

$$x' = L_a x, \tag{8-35}$$

那末每一向量 $x \in M$ 与厄密矩阵中元素存在一对应 $x \rightleftharpoons \tilde{x}$, $\tilde{x}$ 为 2×2 的厄密矩阵。因此由(8-35)式得

$$\tilde{x}' = \widetilde{L_a x} = a\tilde{x}a^+$$

$$\Rightarrow \widetilde{L_{a_1 a_2} x} = a_1 a_2 \tilde{x} (a_1 a_2)^+ = a_1 (a_2 \tilde{x} a_2^+) a_1^+$$

$$= a_1 \widetilde{L_{a_2} x} a_1^+ = \widetilde{L_{a_1}(L_{a_2} x)} = \widetilde{L_{a_1} L_{a_2} x}$$

$$\Rightarrow L_{a_1 a_2} = L_{a_1} L_{a_2}, \ \forall a_1, a_2 \in SL(2, C)。 \tag{8-36}$$

所以由 $SL(2, C)$群到 L_p 群之间的映照 L_a 是一个同态映照。下面我们设法来求这个同态的核。

设 $a \in SL(2, C)$, 且 $\hat{L}_a = \hat{I}_4$, 即为 4×4 单位矩阵。则由(8-31)式, 立即可得

$$\begin{pmatrix} \alpha\bar{\alpha} & \bar{\beta}\alpha & \beta\bar{\alpha} & \beta\bar{\beta} \\ \alpha\bar{\gamma} & \alpha\bar{\delta} & \beta\bar{\gamma} & \beta\bar{\delta} \\ \gamma\bar{\alpha} & \gamma\bar{\beta} & \delta\bar{\alpha} & \delta\bar{\beta} \\ \gamma\bar{\gamma} & \gamma\bar{\delta} & \delta\bar{\gamma} & \delta\bar{\delta} \end{pmatrix} = \hat{I}_4。 \tag{8-37}$$

由此推得

$$\begin{cases} |\alpha|^2 = \alpha\bar{\delta} = \delta\bar{\alpha} = |\delta|^2 = 1, \\ \alpha\bar{\beta} = \alpha\bar{\gamma} = 0。 \end{cases} \tag{8-38}$$

由上式立即知 $\alpha \neq 0$, $\bar{\beta} = \bar{\gamma} = 0 \Rightarrow \beta = \gamma = 0$, 此外由 $|\alpha|^2 = \alpha\bar{\delta} \Rightarrow \bar{\alpha} = \delta$ $\Rightarrow \alpha = \delta$。再由幺模条件 $\alpha\delta - \beta\gamma = 1 \Rightarrow \alpha\delta = 1 \Rightarrow \alpha^2 = \delta^2 = 1$。结果由 $\alpha^2 = |\alpha|^2$, $\delta^2 = |\delta|^2$, 得 $\alpha = \bar{\alpha}$, $\delta = \bar{\delta}$。因此总括起来, 我们断定 $\hat{L}_a = \hat{I}_4$ 的 a, 必须满足

$$\begin{cases} \alpha = \delta = \pm 1, \\ \beta = \gamma = 0。 \end{cases} \tag{8-39}$$

记这样的 a 为

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \bar{E} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}。 \tag{8-40}$$

则 E 和 $\bar{E}$ 是 $\hat{L}_a$ 的同态的核。$\hat{L}_E = \hat{L}_{\bar{E}} = \hat{I}_4$。因此 $SL(2, C) \xrightarrow{L_a} L_p$ 是 2 与 1 之间的同态。记同态的核为 $N = (E, \bar{E})$, 则 $N \prec$

$SL(2, C)$，其商群 $SL(2, C)/N$ 同构于 L_p：

$$SL(2, C)/N \approx L_p。 \tag{8-41}$$

$SL(2, C)$群与 L_p 群之间的 2 与 1 的对应，与 $SU(2)$群与 $R(3)$群之间的 2 与 1 对应完全相似。至此我们把 Lorentz 群的拓扑性质以及与幺模群 $SL(2, C)$ 群之间的同态性质已完全研究清楚。剩下的只需研究 Lorentz 群的表示以及 $SL(2, C)$群的表示问题。

§13.9 $SL(2, C)$群的不可约表示

$SL(2, C)$群是 2×2 的复数幺模群，比 $SU(2)$群少一个幺正条件，在 $SU(2)$情况下，矩阵

$$\hat{A}=\begin{pmatrix} a & b \\ -\bar{b} & \bar{a} \end{pmatrix}, \quad \overline{\hat{A}}=\begin{pmatrix} \bar{a} & \bar{b} \\ -b & a \end{pmatrix}。$$

而 $\overline{\hat{A}}$ 与 $\hat{A}$ 存在如下关系

$$\overline{\hat{A}}=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\hat{A}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{-1}\hat{A}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}。$$

所以表示（$SU(2)$群的基本表示）$\hat{A}$ 和 $\overline{\hat{A}}$ 是等价的。但在 $SL(2, C)$群情况下，$\hat{A}$ 与 $\overline{\hat{A}}$ 表示是不等价的。因此对应 $SL(2, C)$群，我们必须引进两套张量空间，一套是变换为 $\hat{A}$ 的空间，其基为

$$f^{(j_1)}_{m_1}=u^{j_1+m_1}v^{j_1-m_1} \quad (m_1=-j_1,\ -j+1,\ \cdots,\ j_1-1,\ j_1)。 \tag{9-1}$$

$$\begin{cases} u'=au+bv, \\ v'=cu+dv, \end{cases} \quad \hat{A}=\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},\ \det\hat{A}=a\bar{a}-bc=1。 \tag{9-2}$$

另一套变换为 $\overline{\hat{A}}$ 的空间：

$$\overline{f^{(j_2)}_{m_2}}=\bar{u}^{j_2+m_2}\bar{v}^{j_2-m_2} \quad (m_2=-j_2,\ -j_2+1,\ \cdots,\ j_2-1,\ j_2), \tag{9-3}$$

$$\begin{cases} \bar{u}'=\bar{a}\bar{u}+\bar{b}\bar{v}, \\ \bar{v}'=\bar{c}\bar{u}+\bar{d}\bar{v}, \end{cases} \quad \overline{\hat{A}}=\begin{pmatrix} \bar{a} & \bar{b} \\ \bar{c} & \bar{d} \end{pmatrix},\ \det\overline{\hat{A}}=1。 \tag{9-4}$$

$\{f^{(j_1)}_{m_1}\}$ 和 $\{f^{(j_2)}_{m_2}\}$ 都是 $(2j_1+1)$和 $(2j_2+1)$ 阶的对称协变张量，前者按 $\hat{A}$ 变，后者按 $\overline{\hat{A}}$ 变。$\{f^{(j_1)}_{m_1}\}$ 负载的表示为 $\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})$，而 $\{f^{(j_2)}_{m_2}\}$

负载的表示为 $\hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})$。$\{f^{(j_1)}_{m_1}\overline{f}^{(j_2)}_{m_2}\}$ 负载的表示是

$$\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1j_2)}=\{\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})\times\hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})\}。$$

可以求得

$$\begin{cases}D^{(j_1)}(\hat{A})_{m_1'm_1}={}_D\hat{D}^{(j_1)}(a,\ b,\ c,\ d)_{m_1'm_1}\\ \quad=\sum_{\mu}\dfrac{(j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!}{(j_1+m_1-\mu)!\,(j_1-m_1'-\mu)!\,\mu!\,(\mu+m_1'-m_1)!}\\ \quad\times a^{j_1+m_1-\mu}d^{j_1-m_1-\mu}b^{\mu}c^{m_1-m_1+\mu},\\ \hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})=\overline{\hat{D}^{(j_2)}(\hat{A})}。\end{cases}\tag{9-5}$$

采用§2中证明 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的表示 $\hat{D}^{(1)}(a,\ b)$ 是不可约的相似的手续，可以证明对于 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群，表示

$$\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1j_2)}=\{\hat{D}^{(j_1j_2)}(\hat{A},\ \overline{\hat{A}})\}=\{\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})\times\hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})\}\tag{9-6}$$

亦是不可约的。所以 $\boldsymbol{C}_2$ 群的不可约表示由两个指标 $(j_1,\ j_2)$ 来表征，j_1 和 j_2 分别取非负半整数和非负整数，此表示是 $(2j_1+1)\times(2j_2+1)$ 维的。但现在 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群情况，不能象 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群那样证明 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1j_2)}$ 是完全的，并且也不是幺正的。因为 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群并不是一个紧致李群。对于 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群的有限维不可约表示可取(9-6)形式。当 j_1+j_2 是整数时，此表示是单值的，可以对应 $\boldsymbol{L}_2$ 的表示，但当 j_1+j_2 是半整数时，此表示就成为双值表示。

$$\begin{cases}\hat{D}^{(\frac{1}{2}0)}(\hat{A},\ \overline{\hat{A}})=\hat{D}^{(\frac{1}{2})}(\hat{A})=\hat{A}\\ \hat{D}^{(\frac{1}{2}\frac{1}{2})}(\hat{A},\ \overline{\hat{A}})=\hat{D}^{(\frac{1}{2})}(\hat{A})\times\hat{D}^{\frac{1}{2}}(\overline{\hat{A}})=\hat{A}\times\overline{\hat{A}}\\ \hat{D}^{(0\frac{1}{2})}(\hat{A},\ \overline{\hat{A}})=\hat{D}^{(\frac{1}{2})}(\overline{\hat{A}})=\overline{\hat{A}}\end{cases}\tag{9-7}$$

$\hat{A}$ 与 $\overline{\hat{A}}$ 是 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群的基本表示。对于 $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$ 群，由分解式：

$$\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})\times\hat{D}^{(j_2)}(\hat{A})\Rightarrow\hat{D}^{(j_1+j_2)}(\hat{A})\oplus\hat{D}^{(j_1+j_2-1)}(\hat{A})\oplus\cdots\oplus\hat{D}^{(|j_1-j_2|)}(\hat{A})\tag{9-8}$$

$$\{\hat{D}^{(j_1)}(\overline{\hat{A}})\times\hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})\}\Rightarrow\{\hat{D}^{(j_1+j_2)}(\overline{\hat{A}})\oplus\hat{D}^{(j_1+j_2-1)}(\overline{\hat{A}})\oplus\cdots\oplus\hat{D}^{(|j_1-j_2|)}(\overline{\hat{A}})\}。\tag{9-9}$$

可得

$$\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1,j_2)}\boxtimes\hat{D}^{(j_1j_2)}(\hat{A},\ \hat{A}\overline{A})=[\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})\cdot\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_1)}(\hat{A})]$$
$$\cdot[\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_2)}(\overline{A})\cdot\mathrm{Tr}\hat{D}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})]$$
$$=\mathrm{Tr}[\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}(\hat{A})]\cdot\mathrm{Tr}[\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}(\overline{\hat{A}})]$$
$$=\mathrm{Tr}\Big[\sum_{l=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2\oplus}\hat{D}^{(l)}(\hat{A})\Big]\cdot\mathrm{Tr}\Big[\sum_{l=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2\oplus}\hat{D}^{(l)}(\overline{\hat{A}})\Big]$$
$$\Rightarrow\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1j_2)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j'j'_2)}=\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1+j'_1,\,j_2+j'_2)}\oplus\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1+j'_1-1,\,j_2+j'_2)}\oplus\cdots\oplus$$
$$\hat{\boldsymbol{D}}^{(|j_1-j'_1|,\,j_2+j'_2)}\oplus\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1+j'_1,\,j_2+j'_2-1)}\oplus\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1+j'_1-1,\,j_2+j'_2-1)}\oplus\cdots\oplus$$
$$\hat{\boldsymbol{D}}^{(|j_1-j'_1|,\,j_2+j'_2-1)}\oplus\cdots\oplus\hat{\boldsymbol{D}}^{(|j_1-j'_1|,\,|j_2-j'_2|)}。\qquad(9\text{–}10)$$

这就 $\boldsymbol{SU}(2)$群的内直积表示的分解在 $\boldsymbol{SL}(2,C)$群情况下的推广。

由于 $\boldsymbol{SL}(2,C)$ 群是非紧致李群，可以存在无限维表示，一般 $\boldsymbol{SL}(2,C)$群的表示仍有(j_1, j_2)两个指标标志。并且满足：

$$\begin{cases}j_1+j_2=\text{整数或半整数},\\ j_1-j_2=\text{任意复数}。\end{cases}\qquad(9\text{–}11)$$

这里不一定要求(j_1, j_2)都是非负半整数或非负整数。当 j_1 或 j_2 不满足非负半整数或非负整数要求时，这时表示是无限维的。当满足 j_1, j_2 都是非负半整数或非负整数，表示就成为上面的有限维的对称张量表示 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1j_2)}$。

习 题 十 三

13.1 证明：设 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}$、$\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}$、$\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_3)}$ 是 $\boldsymbol{SU}(2)$群的三个不可约表示，如果(j_1, j_2, j_3)中最大的一个不超过其他两个之和，那末 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_1)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_2)}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}^{(j_3)}$ 中包含一次恒等表示，反之则不包含恒等表示。

13.2 建立双值点群 $\boldsymbol{C}_3^*$ 的特征标表，那些是双值表示，那些是单值表示。

13.3 对于双值群，是否可以看成是 $\boldsymbol{R}(3)$和 $\boldsymbol{N}=(\boldsymbol{E},\ \bar{\boldsymbol{E}})$这两个群的直积群？

13.4 求 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(4)}$、$\hat{\boldsymbol{D}}^{(\frac{9}{2})}$、$\hat{\boldsymbol{D}}^{(6)}$和 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(\frac{11}{2})}$在 $\boldsymbol{C}_3^*$ 群下的约化。

13.5 求$\hat{\boldsymbol{D}}^{(6)}$在 T_d 群下的约化。

13.6 有两个角动量量子数 $j_1=\frac{7}{2}$，$j_2=3$。求耦合以后可能出现的角动量状态。

第十四章

$GL(M, C)$群和$SU(M)$群的张量表示

§14.1 $GL(M, C)$群的协变张量表示

一般线性变换群是一个矩阵群，它表征了 M 维复线性向量空间中的非奇的线性变换全体，其中的每一个元素是 $M\times M$ 的复的非奇矩阵，有 $2M^2$ 个实参数，属于线性变换李群，这个群有时简单记为 $GL(M)$ 群。每个实参数变化的范围是整个实数域。所以它是一个非紧致李群。

设 M 维线性向量空间 L 中，有 M 个线性无关的基 $\{e_i\}$，它们负载了 $GL(M)$群的一个表示，是 M 维表示，显然它是 $GL(M)$群的一个不可约表示，这个表示我们称它为 $GL(M)$ 群的基本表示。

设 ψ 是 L 中的一个协变向量，其分量为$(\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_M)$，则在 $GL(M)$操作下按如下变换

$$\psi'_i=\sum_{i'=1}^{M}\hat{D}(g)_{i'i}\psi_{i'},\ \forall g\in GL(M)。\tag{1-1}$$

写成矩阵形式为

$$\hat{\psi}'=\hat{\psi}\hat{D}(g),\ \forall g\in GL(M)。\tag{1-2}$$

则 $\{\psi_i\}$ 负载了群 $GL(M)$的一个基本表示。一般来说，M 维线性复向量空间中的一个协变张量 $F_{ij\cdots m}$，可以负载群 $GL(M)$ 的一个表示，这种表示称为张量表示，一阶张量表示就是向量表示。如果我们写下这个张量的变换规律(见§1.8)：

$$F'_{ijk\cdots m}=(\hat{D}(g)\times\hat{D}(g)\times\cdots\times\hat{D}(g))_{i'j'k'\cdots m',ijk\cdots m}F_{i'j'k'\cdots m'}。\tag{1-3}$$

协变张量 $\{F_{ijk\cdots m}\}$ 负载的张量表示是基本表示的内直积表示：

$$\hat{\boldsymbol{D}}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}\boxtimes\cdots\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}。$$

有

$$\hat{\boldsymbol{D}}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}\cdots\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}(\boldsymbol{g})=\hat{\boldsymbol{D}}(\boldsymbol{g})\times\hat{\boldsymbol{D}}(\boldsymbol{g})\cdots\times\hat{\boldsymbol{D}}(\boldsymbol{g}),$$
$$\boldsymbol{g}\in GL(M)。 \tag{1-4}$$

一般说来，这个表示是可约的。按§1.8讨论知道，一个协变张量指标的对称性相对于 $\boldsymbol{GL}(M)$ 变换来说是不变的，因此可以按协变张量指标的对称性来把一般的张量空间约化成 $\boldsymbol{GL}(M)$ 的不变子空间。例如三维空间中的一个二阶协变张量 F_{ij} 可以分解成二个不变子空间：

$$F_{ij}=\frac{1}{2}(F_{ij}+F_{ji})+\frac{1}{2}(F_{ij}-F_{ji})=F_{(ij)}+F_{[ij]}。 \tag{1-5}$$

一个是对称两阶张量 $F_{(ij)}$ 所张成的子空间，它相对于 $\boldsymbol{GL}(3)$ 群是不变的（对称的经 $\boldsymbol{GL}(3)$ 变换后仍旧对称的）；另一个是反对称两阶张量 $F_{[ij]}$ 所张成的子空间，它亦相对于 $\boldsymbol{GL}(3)$ 来说是不变的。一般张量 F_{ij} 是张成9维空间；$F_{(ij)}$ 是张成6维空间，因为 $F_{(ij)}=F_{(ji)}$，所以 $F_{(ij)}$ 只有6个独立的分量；而 $F_{[ij]}$ 张成3维空间。有 $9=6+3$。因此由(1-5)式知，一般二阶张量张成的空间可以分解成两个不变子空间。这两个空间相对于 $\boldsymbol{GL}(3)$ 来说已是不可约了，因此一般张量 F_{ij} 负载的表示 $\hat{\boldsymbol{D}}\boxtimes\hat{\boldsymbol{D}}$ 可以约化成两个不可约表示 $\hat{\boldsymbol{D}}^{(2)}$ 和 $\hat{\boldsymbol{D}}^{[2]}$，$\hat{\boldsymbol{D}}^{(2)}$ 是对称两阶张量 $F_{(ij)}$ 负载的不可约表示，$\hat{\boldsymbol{D}}^{[2]}$ 为 $F_{[ij]}$ 负载的不可约表示。结果 F_{ij} 二阶一般张量的约化问题相当于对二个指标 (i) 和 (j) 的按 $\boldsymbol{S}_2$ 置换群的一切可能的对称化。这个约化可用 $\boldsymbol{S}_n$ 群中外积的方式约化，若用杨氏图，则可表示为

$$\square\otimes\square=\square\square\oplus\begin{array}{l}\square\\\square\end{array} \tag{1-6}$$

$$\downarrow\qquad\qquad\downarrow\qquad\qquad\downarrow$$

$$F_{ij}\qquad\quad F_{(ij)}\qquad\quad F_{[ij]}$$

$$M^2\text{维}\quad\frac{1}{2}M(M+1)\text{维}\quad\frac{1}{2}M(M-1)\text{维}$$

我们也可以把它记成

$$F_{ij}=F_{\boxed{i}\,\boxed{j}}\mid F_{\begin{smallmatrix}\boxed{i}\\ \boxed{j}\end{smallmatrix}}\ 。 \tag{1-7}$$

$F_{\boxed{i}\,\boxed{j}}$和 $F_{\begin{smallmatrix}\boxed{i}\\ \boxed{i}\end{smallmatrix}}$ 分别负载 $\boldsymbol{GL}(M)$ 群的一种不可约表示。

同样，n 阶一般的协变张量负载群 $\boldsymbol{GL}(M)$的一个可约表示，把此 n 阶张量空间的约化问题，实际上是对张量的 n 个指标按 $\boldsymbol{S}_n$ 群的一切可能的对称化问题，包括各种各样的混合对称化。n 个指标有多少种对称化方法，实际上就是 $\boldsymbol{S}_n$ 群中 n 个方块的标准杨氏图的数目。我们以 $\boldsymbol{GL}(3)$ 为例说明。基本表示用 $\square$ 表示，维数是 $M=3$。它还有高维表示。两阶对称协变张量 $F_{\square\square}$，负载的表示用 $\square\ \square$，此不可约表示的基可表示为：

$$\boxed{1}\,\boxed{1},\ \boxed{1}\,\boxed{2},\ \boxed{1}\,\boxed{3},\ \boxed{2}\,\boxed{2},\ \boxed{2}\,\boxed{3},\ \boxed{3}\,\boxed{3}\ 。$$

$$\downarrow\qquad\downarrow\qquad\downarrow\qquad\downarrow\qquad\downarrow\qquad\downarrow$$

$$F_{(11)}\quad F_{(12)}\quad F_{(13)}\quad F_{(22)}\quad F_{(23)}\quad F_{(33)}$$

维数为：$\dfrac{3\times(3+1)}{2}=6$。

不可约表示 $\begin{smallmatrix}\square\\ \square\end{smallmatrix}$ 的基为 $\begin{smallmatrix}\boxed{1}\\ \boxed{2}\end{smallmatrix}$ $(F_{[12]})$，$\begin{smallmatrix}\boxed{1}\\ \boxed{3}\end{smallmatrix}$ $(F_{[13]})$，$\begin{smallmatrix}\boxed{2}\\ \boxed{3}\end{smallmatrix}$ $(F_{[23]})$，共三个，所以维数为 $\frac{1}{2}3(3-1)=3$。应该注意的是，在对称张量表示中，基 $\boxed{i}\,\boxed{j}$ 和 $\boxed{j}\,\boxed{i}$ 是同一个，如$\boxed{1}\,\boxed{2}$、$\boxed{2}\,\boxed{1}$。而在反对称张量表示中不存在 $\begin{smallmatrix}\boxed{i}\\ \boxed{i}\end{smallmatrix}$ 的基，因为它们为零。所以我们可以用杨氏图的分法来表征 $\boldsymbol{GL}(M)$的不可约表示。象 $\square\ \square$ 可写作 $IR[2]$，$\begin{smallmatrix}\square\\ \square\end{smallmatrix}$ 不可约表示可写作为 $IR[1^2]$。在 $\boldsymbol{GL}(3)$ 群中，$IR[2]$是 6 维表示、$IR[1^2]$ 是 3 维表示。可是在 $\boldsymbol{GL}(2)$ 群中，$IR[2]$是 3 维表示，而 $IR[1^2]$是一维表示。虽然是用同样的杨氏

图表征的不可约表示，不同的 $GL(M)$ 它们代表不同的内容，维数也不一样，这是因为对 $GL(M)$ 群，杨氏图中，每个小方格可以填充的数字是 $1\to M$。

在 $GL(M)$ 中，n 阶张量负载的表示约化问题，归结为对 n 个指标按 S_n 群的对称化问题，结果归结为作外直积的分解问题。例如 3 阶一般张量负载表示的约化可写成如下方式：

$$\square \otimes \square \otimes \square = [3] \oplus [1^3] \oplus 2[2, 1] \qquad (1\text{-}8)$$

$\dim IR[2, 1]$ 是 $F\begin{array}{|c|}\hline i \\ \hline k \\ \hline \end{array}\begin{array}{|c|}\hline j \\ \hline \end{array}$ 独立分量的数目。这是一个混合对称张量，对 (ij) 指标是对称的，对 (ik) 的指标是反对称的，(i, j, k) 的指标可独自从 1 取到 M，再服从 $i \leqslant j$（对称性的要求）和 $i < k$（反对称的要求）的条件。按这些条件填充杨氏图 $[2, 1]$，得到了 $GL(3)$ 情况下一切可能的杨氏盘：

$$\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 1 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3 \\ \hline 2 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 1 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,$$

$$\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 3 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 2 & 2 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1} \end{array}\ ,\ \begin{array}{|c|c|}\hline 2 & 3 \\ \hline 3 \\ \cline{1-1} \end{array}\ .$$

共有 8 个，所以对 $GL(3)$ 群 $\dim IR[2, 1] = 8$。我们把此约化可推广到高阶张量负载表示的约化，即按 $\underbrace{\square \otimes \square \otimes \square \otimes \cdots \otimes \square}_{n\text{个方块}}$ 方式分解成 S_n 的各种不可约表示。

$GL(M)$ 群在协变空间的不可约表示是由一个杨氏图 $[\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \cdots, \lambda_M]$ 来表征，这个杨氏图的行数最多只能等于 M，因为当行数大于 M 以后，由于每个格子中的字母只能取 $1\to M$，那末不管怎样，至少在一列中有两个指标要相等，由同一列中指标反对称的要求，这些基一定为零，所以行数大于 M 的杨氏图对于 $GL(M)$ 群的不可约表示来说是不存在的。由此可见 $GL(2)$ 的不可约表示最多只能有二行的杨氏图，$GL(3)$ 最多只能三行等等。我们可

以从这些不可约表示的杨氏图每个小格填充 $1\to M$ 的数字的方法，得到这些不可约表示的维数，当然填充数字的时候必须遵从如下两条规则：

(1) 同一行小方格中，左边方格中的数字 $\leqslant$ 右边方格中的数字。

(2) 同一列小方格中，上面方格中数字 $<$ 下面方格中的数字。

§14.2 $GL(M, C)$ 群的逆变和混合张量表示

我们知道，若 $\hat{D}\in GL(M)$(只要求 $\det\hat{D}\neq 0$)，那末 $(\hat{D}^T)^{-1}$ 也一定属于 $GL(M)$。因为 $\det(\hat{D}^T)^{-1}=(\det\hat{D}^T)^{-1}\neq 0$。另一方面，若 $\hat{D}$ 是 $GL(M)$ 的一个表示，满足

$$\hat{D}(g_1g_2)=\hat{D}(g_1)\hat{D}(g_2),\ \forall g_1,\ g_2\in GL(M)。$$

那末 $(\hat{D}^T)^{-1}$ 也一定是 $GL(M)$ 的一个表示。因为它亦满足同态：

$$\begin{aligned}(\hat{D}^T(g_1g_2))^{-1}&=(\hat{D}(g_2)^T\hat{D}(g_1)^T)^{-1}\\&=(\hat{D}(g_1)^T)^{-1}(\hat{D}(g_2)^T)^{-1}。\end{aligned}$$

这两个表示一定是不等价的，因为若等价，则一定存在 $\hat{A}(\det\hat{A}\neq 0)$，使

$$\begin{aligned}&\hat{A}(\hat{D}^T)^{-1}\hat{A}^{-1}=\hat{D}\Rightarrow\det\hat{D}=\det(\hat{D}^T)^{-1}=(\det\hat{D})^{-1}\\&\Rightarrow(\det\hat{D})^2=1\Rightarrow\det\hat{D}=\pm 1。\end{aligned}\tag{2-1}$$

也就是说只有对那些 $\det\hat{D}=\pm 1$ 的 $GL(M)$ 中的元素，才能成立 $\hat{A}(\hat{D}^T)^{-1}\hat{A}^{-1}=\hat{D}$。因此相对于 $GL(M)$ 来说，$(\hat{D}^T)^{-1}$ 与 $\hat{D}$ 一定不等价。协变向量负载 $\hat{D}$ 表示，由 §1.8 知，逆变向量负载了 $(\hat{D}^T)^{-1}$ 表示。因此我们象上节协变空间的讨论一样，除了那些协变张量负载的不可约表示外，也还应有逆变张量负载的不可约表示和混合张量负载的不可约表示。这些不可约表示应该是不等价的。例如 $GL(M)$ 群二阶张量表示中，必须考虑三种二阶张量 $\{F_{ij}\}$，$\{F^{ij}\}$ 和 $\{F^i_{\ j}\}$ 所负载的表示，这些表示是 $\hat{D}\boxtimes\hat{D}$，$(\hat{D}^T)^{-1}\boxtimes(\hat{D}^T)^{-1}$ 和 $(\hat{D}^T)^{-1}\boxtimes\hat{D}$。这三种张量表示是不等价的，因为若

$\hat{D}\boxtimes\hat{D}$ 与 $(\hat{D}^T)^{-1}\boxtimes(\hat{D}^T)^{-1}$ 等价，则

$$\mathrm{Tr}\hat{D}\boxtimes\hat{D}(g)=(\mathrm{Tr}\hat{D}(g))^2=[\mathrm{Tr}(\hat{D}^T(g))^{-1}]^2\Rightarrow\mathrm{Tr}\hat{D}(g)$$
$$=\pm\mathrm{Tr}(\hat{D}^T(g))^{-1},$$

对一般的 $GL(M)$，这个等式是不成立的，因此一定不等价。同样可证 $\hat{D}\boxtimes\hat{D}$ 与 $\hat{D}\boxtimes(\hat{D}^T)^{-1}$ 亦不等价，在 $GL(M)$ 下，这三种张量有各自的变换规律。

在§1.8，我们证明了张量的上、下指标的分别对称性在变换前后是保持不变的，并且上、下指标的缩并可以变成低阶张量。因此对于一般的混合张量 $F^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}_{ijk\cdots m}$ 可以对上指标 $(\alpha\beta\gamma\cdots\delta)$ 和下指标 $(ijk\cdots m)$ 分别对称化来约化这个张量空间。逆变张量的约化问题与协变张量几乎完全一样，只是以后规定，对于协变张量约化后的杨氏图写在字母 F 的右下角，而逆变张量是写在右上角。例如 $F^{\square\square}$，$F^{\square}_{\square}$，$F^{\square\square}_{\square}$，$F^{\square\square}_{\square\square}$ 等等都是不可约的逆变张量，它们分别负载群 $GL(M)$ 的不可约的逆变张量表示。它们的基与维数象协变张量一样处理。

混合张量的约化稍复杂。因在混合张量情况下，除了上、下指标分别对称化外，还可以存在一个上、下指标缩并的操作。如 $\{F^i_j\}$ 这个两阶混合张量，它上、下指标分别只有一个，无需对称化，可记为 $F^{\square}_{\square}$，但它并不是不可约的，我们可以把它写成：

$$F^i_j=\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}F^i_i+\left(F^i_j-\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}F^i_i\right)。\qquad(2\text{-}2)$$

$\sum_{i=1}^{M}F^i_i$ 就是 F^i_j 上下一对指标的缩并，它是一个标量，相对于 $GL(M)$ 来说，是一维的不变子空间。而 $\left(F^i_j-\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}F^i_i\right)$ 是一个无迹的混合二阶张量，它的无迹性也是不随变换变而变的，它也构成了 $GL(M)$ 群的一个不变的子空间，现在它已是不可约了。因此一个一般的二阶混合张量，可以约化成一个标量和一个无迹的混合二阶张量，前者负载了 $GL(M)$ 群的一维恒等表示，而后者构成了 $GL(M)$ 的 M^2-1 维不可约表示。这里我们给出，一个混合张量要负载 $GL(M)$ 群的不可约表示的条件，共三条：

表 14-1 $GL(3)$ 的一些低维不可约表示

张量阶数	张量空间维数	不可约表示记号	不可约表示维数
0	1	[0, 0, 0]	1
1	3	协: [1, 0, 0]	3
		逆: [0, 0, −1]	3
2	9	协: [2, 0, 0]	6
		[1, 1, 0]	3
		逆: [0, 0, −2]	6
		[0, −1, −1]	3
		混: [0, 0, 0]	1
		[1, 0, −1]	8
3	27	协: [3, 0, 0]	10
		2[2, 1, 0]	8
		[1, 1, 0]	1
		逆: [0, 0 −3]	10
		2[0, −1, −2]	8
		[−1, −1, −1]	1
		混: 2[1, 0, 0]	3
		[2, 0, −1]	15
		[1, 1, −1]	6
		混: 2[0, 0, −1]	3
		[1, 0, −2]	15
		[1, −1, −1]	6

(1) 下指标具有确定的对称性。

(2) 上指标具有确定的对称性。

(3) 任一对上下指标之间的缩并均为零(无迹条件)。

为了区分协变的不可约表示和逆变的不可约表示的记号，以后我们规定协变的不可约表示用分法记号$[\lambda_1, \lambda_2, \cdots\lambda_M]$，这里$\lambda_1 \geqslant\lambda_2\geqslant\lambda_3\geqslant\cdots\geqslant\lambda_M\geqslant 0$；逆变的不可约表示用分法记号$[\lambda_1^*\lambda_2^*\cdots\lambda_M^*]$，这里$0\geqslant\lambda_1^*\geqslant\lambda_2^*\geqslant\lambda_3^*\geqslant\cdots\geqslant\lambda_M^*$。对 k 阶逆变张量，$\lambda_1^*+\lambda_2^*+\cdots+\lambda_M^* = -k$，所以常用$[-\lambda_M, -\lambda_{M-1}, \cdots, -\lambda_1]$来表示逆变的不可约表示，这种表示在杨氏图中，格子最多的一项写在最后，并用负值。

例如：

$F^{\square\square}$ 负载的不可约表示记为[0, −1, −2]，

$F^{\begin{smallmatrix}\square\square\\\square\end{smallmatrix}}$ 负载的不可约表示记为[−1, −2, −2]。

表14-1我们给出所有 $GL(3)$ 的低维不可约表示，包括了上一节的协变不可约表示。

§14.3 $GL(M, C)$群不可约表示的维数

这里介绍 $GL(M)$ 群不可约表示维数计算的一些例子和有关公式。

(一)不可约表示$[r]=\overbrace{\square\square\square\cdots\square}^{r}$的维数

我们在这 r 个小方格中填入 r 个数字$(i_1, i_2, \cdots, i_r)$，i_1 填入第1个小方格，i_2 填入第2个等等。填入方法必须满足 $i_1\leqslant i_2\leqslant i_3\leqslant\cdots\leqslant i_r$，此不等式可写成：$i_1<i_2+1<i_3+2<\cdots<i_r+r-1$。每个 $i_1, i_2, \cdots, i_r$ 取数 $1\to M$，满足不等式 $i_1<i_2+1<i_3+2<\cdots<i_r+r-1$ 的方法数就是$[r]$的维数。这相当于在 $M+r-1$ 个数中，选出 r 个完全不同的数的方法数。这样按照大小的排列就满足一个不等式序列。比较上述不等式，就可确定满足 $i_1\leqslant i_2\leqslant i_3\cdots\leqslant i_r$ 的方法数。因此

$$\dim^{(M)} IR[r]=C^r_{M+r-1}=\frac{(M+r-1)!}{r!\,(M-1)!}。\qquad (3\text{–}1)$$

例如：$GL(3)$，$M=3$，

$$\dim^{(3)} IR[2]=\frac{4!}{2!\,(3-1)!}=\frac{4!}{4}=6=C^2_4,$$

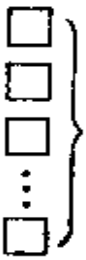
$GL(6)$，$M=6$，

$$\dim^{(6)} IR[2]=C^2_{6+2-1}=C^2_7=21,$$

$GL(4)$，$M=4$，

$$\dim^{(4)} IR[3]=C^3_6=20。$$

(二)不可约表示[1^r]的维数

$[1^r]=$  $\}r$。在这 r 个小方格中填入数$(i_1, i_2, \cdots, i_r)$，现在必须满足条件 $i_1<i_2<i_3<\cdots<i_r$。所有满足这条件的方法数就是维数。每一个 $i_1, i_2, \cdots, i_r$ 取 $1\to M$ 的数。因此

$$\dim^{(M)} IR[1^r]=C_M^r。 \tag{3-2}$$

仍以 $GL(3)$, $GL(6)$, $GL(4)$ 为例，对 $GL(3)$,

$$\dim^{(3)} IR[1^2]=C_3^2=3;$$

对 $GL(6)$,

$$\dim^{(6)} IR[1^2]=C_6^2=15;$$

对 $GL(4)$,

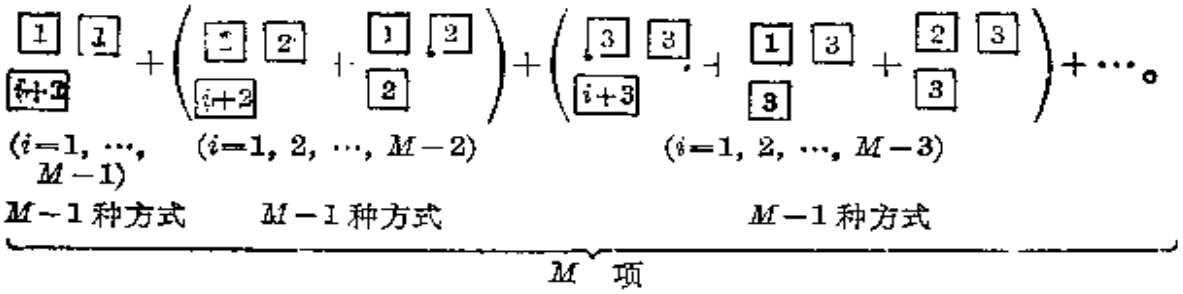
$$\dim^{(4)} IR[1^3]=C_4^3=4。$$

(三)不可约表示[2, 1]的维数

要计算它的维数，就要计算 $\begin{array}{|c|c|}\hline i_1 & i_2 \\ \hline i_3 \\ \cline{1-1}\end{array}$ 中满足条件 $i_1\leqslant i_2$, $i_1<i_3$ 且 i_1, i_2, i_3 分别取从 $1\to M$ 的数的方法数。我们分两种情况来计算。

1. 设三个数目(i_1, i_2, i_3)均不相同　$i_1=a$, $i_2=b$, $i_3=c$, $a<b$, $a<c$。这时只有两种情况：$F_{\begin{array}{|c|c|}\hline a & b \\ \hline c \\ \cline{1-1}\end{array}}$ 和 $F_{\begin{array}{|c|c|}\hline a & c \\ \hline b \\ \cline{1-1}\end{array}}$，因此从 M 个数字中任取三个不同的数字的方法数乘 2，就是这种情况下的方法数。因此总共有 $2C_M^3$ 种。

2. 设 i_1, i_2 和 i_3 中，有两个数相同　则这时 $\begin{array}{|c|c|}\hline i_1 & i_2 \\ \hline i_3 \\ \cline{1-1}\end{array}$ 的填充方式有：



上面所有这些填充数字方式总共有 $M(M-1)$种方式。

除去上述 1, 2 两种方式外，不可能有三个(i_1, i_2, i_3)均相同的情况，因为这时会使同一列上有两个小方块数字相同。结果合并 1 和 2 两种情况，得

$$\dim^{(M)} IR[21]=2C_M^3+M(M-1)=\frac{M(M^2-1)}{3}。\qquad (3\text{-}3)$$

例如
$$\dim^{(3)} IR[21]=\frac{3(3^2-1)}{3}=8,$$

$$\dim^{(6)} IR[21]=\frac{6(36-1)}{3}=70。$$

(四)不可约表示$[r, 1]$的维数

$$[r, 1]=\overbrace{\square\square\square\cdots\square}^{r}\ 。$$
$$\square$$

由 S_n 群外积的分解规则，有

$$[r]\oplus[1]=\underbrace{\square\square\square\cdots\square}_{r}\otimes\square$$

$$=\overbrace{\square\square\square\cdots\square\square}^{r+1}\oplus\overbrace{\square\square\square\cdots\square}^{r}$$
$$\square$$

$$=[r+1]\oplus[r, 1]\Rightarrow[r, 1]=[r]\otimes[1]\ominus[r+1]。\qquad (3\text{-}4)$$

而
$$\dim^{(M)}([r]\otimes[1])=\dim^{(M)}[r]\cdot\dim^{(M)}[1],$$

结果有

$$\dim^{(M)} IR[r,\ 1] = M\dim^{(M)} IR[r] - \dim^{(M)} IR[r+1]。$$

由(3-1)式,得

$$\dim^{(M)} IR[r,\ 1] = MC^{r}_{M+r-1} - C^{r+1}_{M+r}。 \tag{3-5}$$

(五)任意不可约表示$[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_M]$的维数

我们只列出计算的公式,不进行比较繁杂的证明。

$$\begin{aligned}
&\dim^{(M)} IR[\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_M] \\
&= \frac{1}{1!}(\lambda_1 - \lambda_2 + 1)(\lambda_1 - \lambda_3 + 2)\cdots\cdots(\lambda_1 - \lambda_M + M - 1) \\
&\quad \times \frac{1}{2!}(\lambda_2 - \lambda_3 + 1)(\lambda_2 - \lambda_4 + 2)\cdots\cdots(\lambda_2 - \lambda_M + M - 2) \\
&\quad \times \frac{1}{3!}(\lambda_3 - \lambda_4 + 1)(\lambda_3 - \lambda_5 + 2)\cdots\cdots(\lambda_3 - \lambda_M + M - 3) \\
&\quad \times \cdots\cdots \\
&\quad \cdots\cdots \\
&\quad \times \frac{1}{(M-1)!}(\lambda_{M-1} - \lambda_M + 1)。
\end{aligned} \tag{3-6}$$

由上式可得

$$\begin{aligned}
&\dim^{(M)} IR[1] = \dim^{(M)} IR[1^{M-1}] \\
&= \frac{M!}{1!} \times \frac{(M-2)!}{2!} \times \frac{(M-3)!}{3!} \times \cdots \times \frac{1!}{(M-1)!} \\
&= M。
\end{aligned} \tag{3-7}$$

$$\begin{aligned}
&\dim^{(M)} IR[2,\ 1^{M-2}] \\
&= \frac{(M-1)!(M+1)}{1!} \times \frac{(M-3)!(M-1)}{2!} \\
&\quad \times \frac{(M-4)!(M-2)}{3!} \times \cdots \\
&\quad \times \frac{2!4}{(M-3)!} \times \frac{1!3}{(M-2)!} \times \frac{2}{(M-1)!} \\
&= \frac{(M+1)(M-1)!(M-1)!(M-3)!(M-4)!\cdots 1!}{1!2!\cdots(M-1)!} \\
&= \frac{(M+1)(M-1)!}{(M-2)!} = M^2 - 1。
\end{aligned} \tag{3-8}$$

例如 $$\dim^{(6)}IR[2,\ 1^4]=35。$$

由(3-6)式,也可求得公式(3-1)和(3-2)。

§14.4 $SU(M)$群的张量表示

$SU(M)$群是 M 维复线性向量空间的幺正幺模线性变换全体，它是 $M\times M$ 的幺正幺模矩阵群。幺正性意味着变换矩阵 $\hat{A}$ 满足 $\hat{A}^{+}\hat{A}=\hat{I}$,即有

$$\sum_{j=1}^{M}|a_{ij}|^2=1\quad(i=1,\ 2,\ \cdots M)。$$

所有矩阵元 $|a_{ij}|^2\leqslant 1$，因此参量变化的区间是有界的，所以 $SU(M)$群是一个紧致李群,有 M^2-1 个独立的实参量。

如 $GL(M)$ 讨论相同，也可以构成 $SU(M)$ 群的协变张量表示、逆变张量表示和混合张量表示三种形式。张量指标的上、下对称性分别在 $SU(M)$变换下当然也是不变的,因为 $SU(M)$是 $GL(M)$群的子群。由此可见 $SU(M)$群的张量表示中只有那些具有确定对称性的张量才能负载不可约表示。可证明，$GL(M)$ 群的不可约张量表示,当限于子群元素 $g\in SU(M)$时,仍旧是不可约。但是 $SU(M)$ 群比 $GL(M)$ 群多一个幺正幺模条件，正因为这个条件，可以使原来 $GL(M)$ 群中一些不可约表示变成等价的表示。如(2-1)指出的那样,原来 $GL(M)$ 群中不等价的协变向量表示和逆变向量表示,当限于幺模子群时，有可能变成等价表示，下面我们将会证明一般的逆变张量表示与协变张量表示在 $SU(M)$ 群下是一一对应地等价的。所以对 $SU(M)$ 群，可以只讨论协变张量的不可约表示,不必讨论逆变和混合张量表示。

在 $GL(M)$ 情况下，$[1^M]$是全反对称张量 $F_{[i_1i_2\cdots i_M]}$ 所负载的一维表示,它的变换规律是:

$$\begin{aligned}F'_{[i_1i_2\cdots i_M]}&=\sum_{i_1i_2\cdots i_M}\cdots\sum(\hat{D}(g))_{i_1i_2\cdots i_M,i_1i_2\cdots i_M}F_{[i_1i_2\cdots i_M]}\\&=\sum_{i_1i_2\cdots i_M}\cdots\sum D(g)_{i_1i_1}D(g)_{i_2i_2}\cdots D(g)_{i_Mi_M}F_{[i_1i_2\cdots i_M]}\end{aligned}$$

$$F'_{[12\cdots M]}=\sum_{i_1i_2\cdots i_M}\cdots\sum D(g)_{i_11}D(g)_{i_22}\cdots D_{i_Mi}(g)F_{[i_1i_2\cdots i_M]}$$
$$=\sum_{i_1i_2\cdots i_M}\cdots\sum(-1)^{[i_1i_2\cdots i_M]}D_{i_11}(g)D(g)_{i_22}\cdots D(g)_{i_Mi}F_{[12\cdots M]}$$
$$=\det\hat{D}(g)F_{[12\cdots M]}。\qquad(4\text{–}1)$$

若 $g\in GL(M)$群，$\det\hat{D}(g)$一般不等于 1，因此 $F_{[12\cdots M]}$ 变换前后是要改变数值的，它不是不变量，负载的一维表示也不会是恒等表示。但当 $g\in SU(M)$群时，$\det\hat{D}(g)=1$，则 $F_{[12\cdots M]}$ 就成为一个不变量，结果$[1^M]$这个不可约表示变成了恒等表示。

同理可证，不可约表示$[S^M]$是由 F $\begin{matrix}1&2&\cdots&1\\2&2&\cdots&2\\\vdots&\vdots&&\vdots\\M&M&\cdots&M\end{matrix}$ 这个张量负载，它是一维表示，此基在变换后变为 $(\det\hat{D}(g))^s$ 乘此基，这个因子在 $SU(M)$群下也是 1。结果不可约表示$[S^M]$在 $SU(M)$ 群下是一维恒等表示。这结论对任意 $S=1,2,\cdots$ 都成立。因此我们不难得到这样的结论：对 $GL(M)$群，$IR[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_M]$ 和 $IR[\lambda_1+s,\lambda_2+s,\cdots,\lambda_M+s]$ 的维数是相同的，并且后者的基在变换时仅改变一因子$(\det\hat{D}(g))^s$。对于 $SU(M)$群，这两个表示就成为等价表示，对应的基具有完全相同的变换性质。因此在 $SU(M)$群下，取 $s=-\lambda_M$，则有

$$[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_M]=[\lambda_1-\lambda_M,\lambda_2-\lambda_M,\cdots,\lambda_{M-1}-\lambda_M]。\qquad(4\text{–}2)$$

这表明 $SU(M)$群的不可约表示的杨氏图最多只有 $M-1$ 行。那些具有 M 行的杨氏图，可以完全除去具有 M 个小方格的列，剩下的杨氏图就是对应的不可约表示，因此最多只有 $M-1$ 行的杨氏图。例如 $SU(2)$ 群的不可约表示，只有一行的杨氏图 □□…□。这表明 $SU(2)$ 群只有完全对称的张量表示。这也就是上一章中为什么我们一开始只选那些对称的张量 f_{lm} 作为基，结果却得到了 $SU(2)$ 群的一切不可约表示的理由。那里我们是从另外的方法严格证明了 $SU(2)$ 群只有这些完全对称的不可约张量表示。

现在我们进一步来证明本节一开始所提到的为什么逆变不可

约表示与协变不可约表示在 $SU(M)$ 群下是等价的。为了符号简单，我们以 $SU(3)$ 群为例，但证明是不失普遍性的。定义 Levi-Civita 协变张量 ϵ_{ijk}，它在某坐标系下为

$$\epsilon_{ijk}=\begin{cases}-1, & (ijk)\text{是}(123)\text{的奇置换},\\ 1, & (ijk)\text{是}(123)\text{的偶置换},\\ 0, & \text{其他}。\end{cases} \tag{4-3}$$

这个协变量在 $GL(3)$ 下变为

$$\begin{aligned}\epsilon'_{ijk}&=\sum_{i'j'k'}D(g)_{i'i}D(g)_{j'j}D(g)_{k'k}\epsilon_{i'j'k'}\\&=\sum_{i'j'k'}(-1)^{[i'j'k']}D(g)_{i'i}D(g)_{j'j}D(g)_{k'k}\epsilon_{ijk}\\&=\det\hat{D}(g)\epsilon_{ijk}。\end{aligned} \tag{4-4}$$

当 $\det\hat{D}(g)=1$ 时，这个协变张量成为不变量，这表明 ϵ_{ijk} 在幺模群下是一个不变量。由 ϵ_{ijk} 和 T^l 组成四阶混合张量 $T^l_{ijk}=\epsilon_{ijk}T^l$，再对 i 与 l 指标缩并，得

$$T_{jk}=\sum_{\alpha}\epsilon_{\alpha jk}T^{\alpha}, \tag{4-5}$$

它是二阶反对称协变张量，结果在幺模群下，二阶反对称协变张量是一阶逆变张量的线性组合，因此由一阶逆变张量，张成的不变子空间与二阶协变张量张成的不变子空间是同一个，这导致这两套基负载的不可约表示是等价的。所以在 $SU(3)$ 群下，逆变向量负载的不可约表示与二阶反对称协变张量负载的不可约表示等价。利用 ϵ_{ijk} 在 $SU(3)$ 下的不变性，可以把所有逆变张量变成相应的协变张量：

$$T_{ijkl\cdots pq}=\sum_{\alpha\beta\cdots\gamma}\epsilon_{\alpha ij}\epsilon_{\beta kl}\cdots\epsilon_{\gamma pq}T^{\alpha\beta\cdots\gamma}。 \tag{4-6}$$

也可把混合张量中的上指标全部用 ϵ_{ijk} 移下来，变成纯的协变张量：

$$T_{ijkl\cdots pq,mn\cdots r}=\sum_{\alpha\beta\cdots\gamma}\epsilon_{\alpha ij}\epsilon_{\beta kl}\cdots\epsilon_{\gamma pq}T^{\alpha\beta\cdots\gamma}_{mn\cdots r}。 \tag{4-7}$$

所以所有逆变张量空间和混合张量空间在 $SU(3)$ 群下都被包含在协变张量空间中，因此我们只需要讨论协变张量空间的约化就可以了，从中找出所有的有限级不可约张量表示来。

作为例子，对 $SU(3)$ 群，我们有 $[110]=[00-1]$，即

$$[0+1,\ 0+1,\ -1+1]=[00-1] \tag{4-8}$$

一般上式可推广为任意不可约表示，有

$$[-\lambda_3,\ -\lambda_2,\ -\lambda_1]=[s-\lambda_3,\ s-\lambda_2,\ s-\lambda_1]。 \tag{4-9}$$

上式中 s 为任意正整数。例如：

$$[0,\ 0,\ -2]=[2,\ 2,\ 0],$$
$$[0,\ -1,\ -1]=[1,\ 0,\ 0]。$$

对于 $SU(M)$ 群，我们类同(4-3)式，定义如下协变张量(在某坐标系下)：

$$\epsilon_{i_1 i_2\cdots i_M}=\begin{cases}-1 & \text{当}(i_1 i_2\cdots i_M)\text{是}(12\cdots M)\text{的奇置换时},\\ 1 & \text{当}(i_1 i_2\cdots i_M)\text{是}(12\cdots M)\text{的偶置换时},\\ 0 & \text{其他}。\end{cases}$$

同样可证这个协变张量在 $SU(M)$ 群实际上是一个不变量，因此一个混合张量中的上指标可以通过(4-7)式一样的手续，把它移下来变成纯的协变张量，当然包括可以把逆变张量变为协变张量。所以对一般的 $SU(M)$ 群，我们只需讨论协变张量空间的那些不可约表示就可以了。结果(4-8)式，现在可推广为：

$$[-\lambda_M,\ -\lambda_{M-1},\ \cdots,\ -\lambda_1]=[s-\lambda_M,\ s-\lambda_{M-1},\ \cdots,\ s-\lambda_1]。 \tag{4-10}$$

在混合张量情况下，对 $IR[\lambda_1,\ \lambda_2,\ \cdots,\ \lambda_M]$，亦存在如下关系

$$[\lambda_1,\ \lambda_2,\ \cdots,\ \lambda_M]=[s+\lambda_1,\ s+\lambda_2,\ \cdots,\ s+\lambda_M] \tag{4-11}$$

例如 $[1,\ 0,\ -1]=[2,\ 1,\ 0]$，$[1,\ -1,\ -1]=[2,\ 0,\ 0]$。利用(4-11)(包括(4-10)式)式，我们可以把 $SU(M)$ 群的所有逆变不可约表示和混合不可约表示化成等价的高阶协变不可约表示。表 14-2 给出 $SU(3)$ 群的一些低维的不可约表示及维数。

§14.5 $SU(M)$ 群不可约表示内直积的分解

正如 $GL(M)$ 群所讨论的那样，$SU(M)$ 群的不可约表示的内直积的分解，完全可以按照置换群外积的分解方式进行。因此可

表 14-2 $SU(3)$的一些不可约表示和维数

$GL(3)$ 的 IR	$SU(3)$ 的 $IR[\lambda]$	$SU(3)$的 IR, (nm)记号:$n=\lambda_1-\lambda_2$, $m=\lambda_2$	$SU(3)$ IR 的又一种记号	维数 $=\frac{1}{2}(n+1)(m+1)\times(n+m+2)$
[0 0 0] [1 1 1] [−1 −1 −1]	[0 0]	(0 0)	1	1
[1 0 0] [0 −1 −1]	[1 0] □	(1 0)	3	3
[0 0 −1] [1 1 0]	[1 1] □ □	(0 1)	$\bar{3}$	3
[2 0 0] [1 −1 −1]	[2 0] □□	(2 0)	6	6
[0 0 −2] [1 1 −1] [2 2 0]	[2 2] □□ □□	(0 2)	$\bar{6}$	6
[1 0 −1] [2 1 0] [0 −1 −2]	[2 1] □□ □	(1 1)	8	8
[3 0 0]	[3 0] □□□	(3 0)	10	10
[0 0 −3] [3 3 0]	[3 3] □□□ □□□	(0 3)	$\overline{10}$	10
[2 0 −1] [3 1 0]	[3 1] □□ □	(2 1)	15	15
[3 2 0] [1 0 −2]	[3 2] □□□ □□	(1 2)	$\overline{15}$	15

以用杨氏图的形式表示出来。下面我们用一些具体例子来说明。

(一) $\square\otimes\square=\square\square\oplus\begin{matrix}\square\\\square\end{matrix}$

上面这个图形等式可以写成

$$[1,\ 0]\otimes[1,\ 0]=[2,\ 0]\oplus[1,\ 1]。\qquad(5\text{–}1)$$

对于 $SU(3)$，以 3 表示 [1, 0] 这个不可约表示，它是表 14-2 的第四列中引入的一种标记 $SU(3)$ 不可约表示的符号，这种记号直接给出此不可约表示的维数。[2, 0] 用 6 表示，[1, 1] 用 $\bar{3}$ 表示，结果 (5-1) 表示为

$$3\boxtimes 3=6\oplus\bar{3}。\qquad(5\text{–}2)$$

对 $SU(6)$，则 (5-1) 式可写成

$$6\boxtimes 6=21\oplus 15。$$

(二) $\square\otimes\square\otimes\square=\square\otimes[\square\square\oplus\begin{matrix}\square\\\square\end{matrix}]=\square\square\square\oplus 2\begin{matrix}\square\square\\\square\end{matrix}+\begin{matrix}\square\\\square\\\square\end{matrix}$

对 $SU(3)$ 群，有

$$3\boxtimes 3\boxtimes 3=10\oplus 2(8)\oplus 1。\qquad(5\text{–}3)$$

对 $SU(6)$ 群，有

$$6\boxtimes 6\boxtimes 6=56\oplus 2(70)\oplus 20。\qquad(5\text{–}4)$$

对 $SU(4)$ 群，有

$$4\boxtimes 4\boxtimes 4=20_1\oplus 2(20_2)\oplus 4。$$

(三) $\square\otimes\begin{matrix}\square\\\square\end{matrix}=\begin{matrix}\square\\\square\\\square\end{matrix}\oplus\begin{matrix}\square\square\\\square\end{matrix}$

对于 $SU(3)$ 群，有

$$3\otimes\bar{3}=1\oplus 8。$$

对 $SU(6)$ 群，有

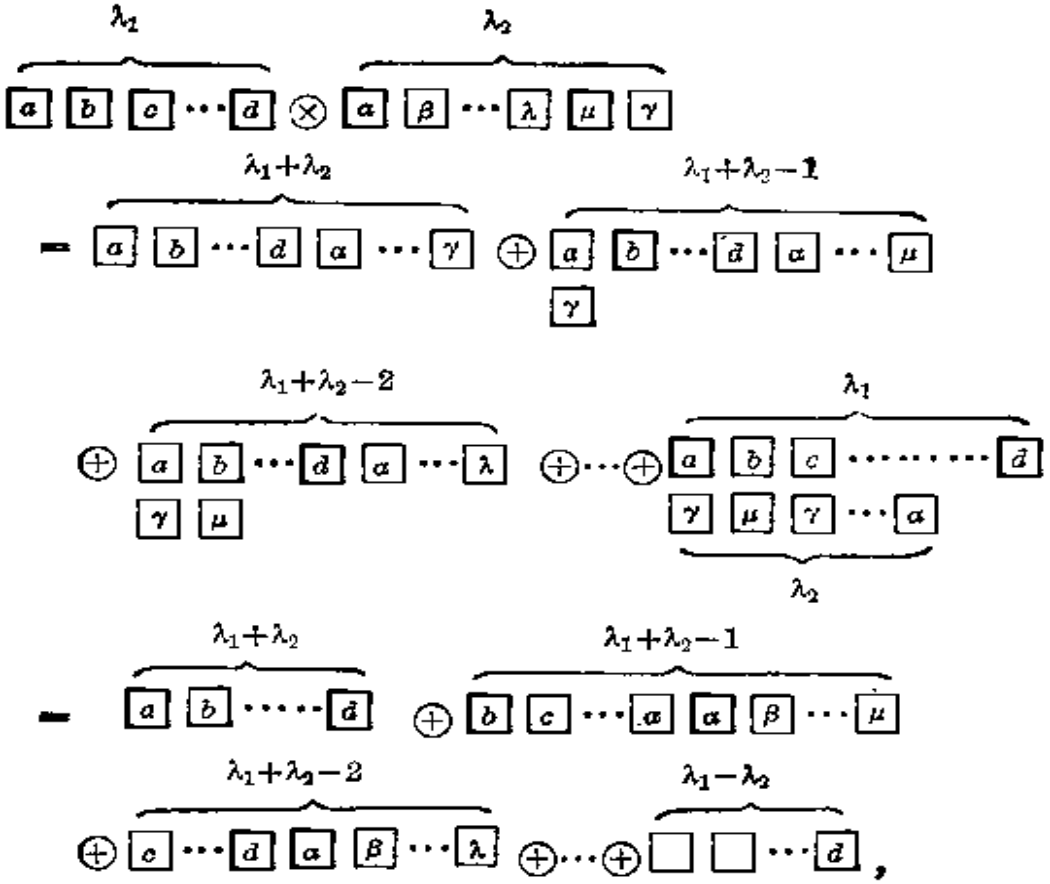
$$6\boxtimes 15=20\oplus 70。$$

对 $SU(4)$ 群，有

$$4\boxtimes 6=4\oplus 20。$$

（四） $SU(2)$群的$[\lambda_1]\boxtimes[\lambda_2]$，设 $\lambda_1>\lambda_2$

其杨氏图等式为：



结果写成

$$[\lambda_1]\boxtimes[\lambda_2]$$
$$=[\lambda_1+\lambda_2]\oplus[\lambda_1+\lambda_2-1]\oplus[\lambda_1+\lambda_2-2]\oplus\cdots\oplus[\lambda_1-\lambda_2]。$$

令 $j_1=\frac{\lambda_1}{2}$，$j_2=\frac{\lambda_2}{2}$，记 $\hat{D}^{(j)}=[2j]$，则 $SU(2)$ 群的两个不可约表示 $\hat{D}^{(j_1)}$ 和 $\hat{D}^{(j_2)}$ 的内直积分解为

$$\hat{D}^{(j_1)}\boxtimes\hat{D}^{(j_2)}$$
$$=\hat{D}^{(j_1+j_2)}\oplus\hat{D}^{(j_1+j_2-1)}\oplus\hat{D}^{(j_1+j_2-2)}\oplus\cdots\oplus\hat{D}^{(j_1-j_2)},\ (j_1>j_2)。$$

这就是第13章中讨论 $SU(2)$ 群的内直积表示的分解公式。当 $j_3>j_1$，最后一项到 $\hat{D}^{(j_1-j_2)}$ 为止。

通过这些例子可以看出，应用置换群外直积分解的技术，原则上可得到一般 $SU(M)$ 群直积乘积表示的分解。

习 题 十 四

14.1 求[2, 1^n]的 $GL(M)$ 的维数。

14.2 求[2, 2]的 $GL(M)$ 的维数。

14.3 用一般的维数公式计算[3, 2, 1]的 $GL(6)$ 的维数。

14.4 对 $SU(5)$，求 □⊗□⊗□ 分解的维数分解式。

第十五章

李代数的结构

李群的性质与单位元素附近邻域内的无限小群的性质紧密有关，在与单位元素连通的连通区的李群，可以由此无限小群决定。而此无限小群的性质又紧密地依赖于此李群的无穷小产生子，它们构成一个代数——李代数，因此李群的性质与它对应的李代数的性质紧密相关。所以对于李代数的一般研究就显得十分重要。这一章和下一章我们将对李代数的结构和表示作一简要的介绍。

§15.1 李代数的定义和一些名称

(一)李代数的定义

设 $\boldsymbol{L}$ 是在数域 $\boldsymbol{K}$(实数 $\boldsymbol{R}$ 或复数 $\boldsymbol{C}$)上的一个有限维线性向量空间。存在一线性映照 f: $\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{L}\to\boldsymbol{L}$; $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})=[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]\in\boldsymbol{L}$, 其中 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{L}$。符号$[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]$为某种"换位"运算，称它为 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}$ 的换位子或换位运算。f 满足

1．封闭性

$$[\boldsymbol{x}_i,\boldsymbol{x}_j]=\sum_k C_{ij}^k\boldsymbol{x}_k,\quad \boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}_j,\ \boldsymbol{x}_k\in\boldsymbol{L},\ C_{ij}^k\in\boldsymbol{K}。$$

C_{ij}^k 称为李代数的结构常数。

2．线性性

$$[\lambda_1\boldsymbol{x}_1+\lambda_2\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{y}]=\lambda_1[\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{y}]+\lambda_2[\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{y}],\qquad(1\text{-}1)$$
$$\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{L},\ \lambda_1,\lambda_2\in\boldsymbol{K}。$$

3．反对称性

$$[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]=-[\boldsymbol{y},\boldsymbol{x}],\ \boldsymbol{x},\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{L}。\qquad(1\text{-}2)$$

因此有

$$C^k_{\rho\sigma}=-C^k_{\sigma\rho}。\tag{1-3}$$

4．雅可比(Jacobi)恒等式

$$[\boldsymbol{x},[\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}]]+[\boldsymbol{y},[\boldsymbol{z},\boldsymbol{x}]]+[\boldsymbol{z},[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]]=0。\tag{1-4}$$

因此有

$$C^\mu_{\rho\sigma}C^\nu_{\mu\tau}+C^\mu_{\sigma\tau}C^\nu_{\mu\rho}+C^\mu_{\tau\rho}C^\nu_{\mu\sigma}=0,$$

(重复的希腊指标表示求和)。 (1-5)

我们称这样的 $\boldsymbol{L}$ 为李代数。线性向量空间的维数称为李代数的维数，记为 $\dim \boldsymbol{L}$。

应当指出，这里的换位子 $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})=[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]$ 是一种抽象的代数运算，它的确切定义有很大的自由度，正如群中的乘法运算一样，也留下很大的自由度去定义各种满足群乘法规则的运算作为群的乘法。只要有一种运算，满足定义(1-2)～(1-4)的，都叫李代数的换位运算。

由上述李代数的定义，可见李群的无穷小产生子或无穷小算子都正好构成一个李代数。下面我们来举几个李代数的简单例子加以说明

例 1 三维线性向量空间 $\boldsymbol{V}_3$，其中向量 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}\in\boldsymbol{V}_3$ 为

$$\boldsymbol{x}=x_1\boldsymbol{e}_1+x_2\boldsymbol{e}_2+x_3\boldsymbol{e}_3,$$

$$\boldsymbol{y}=y_1\boldsymbol{e}_1+y_2\boldsymbol{e}_2+y_3\boldsymbol{e}_3。$$

$\{\boldsymbol{e}_i\}$ 为基，用二个向量的有向积来定义换位子：

$$[\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}]=\boldsymbol{x}\times\boldsymbol{y}$$

$$=(x_2y_3-x_3y_2)\boldsymbol{e}_1+(x_3y_1-x_1y_3)\boldsymbol{e}_2+(x_1y_2-x_2y_1)\boldsymbol{e}_3,$$

那末定义在 $\boldsymbol{V}_3$ 上的这种代数满足李代数的所有定义，所以是一个李代数。这里把有向积作为李代数的换位运算。

例 2 定义在复域上的 3×3 的反对称矩阵全体 $\boldsymbol{M}$，它可以看成是复数域 $\boldsymbol{K}$ 上的一个线性向量空间，三个基可取为

$$\boldsymbol{M}_1=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{M}_2=\begin{pmatrix}0&0&1\\0&0&0\\-1&0&0\end{pmatrix},$$

$$M_3=\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix}。$$

M_1, M_2, $M_3\in M$。$\forall x\in M$, 有

$$x=\sum_{i=1}^{3}x_iM_i,\ x_i\in K。$$

现在定义换位运算为

$$[x,\ y]=xy-yx。$$

xy 是寻常的矩阵运算，这样定义的 M 集合，满足李代数的一切定义，所以亦是一个李代数。这里用了矩阵乘法的对易运算定义换位运算。在李代数二章中，我们常省去矩阵上的尖角符号。

下面我们来定义李代数中的一些术语

(二)名称

1．子代数　子空间 $A\subset L$，若 $\forall x,\ y\in A$，且 $[x,\ y]\in A$，则称 A 为 L 中的子代数。

2．阿贝尔子代数　A 是子代数，且 $\forall x,\ y\in A$，有 $[x,\ y]=0$。称 A 为阿贝尔子代数。对阿贝尔子代数，结构常数满足

$$C_{\beta\sigma}^{\tau}=0。\tag{1-6}$$

由阿贝尔子代数对应的李群是一个阿贝尔子群。这可从下面看出：设张成此子空间 A 的一组基为 $e_i(i=1,\ 2,\ \cdots s)$，则对应 e_i，有一连续实参量 φ_i，使 $\exp\left[\sum_{i=1}^{s}\varphi_ie_i\right]$ 属于子群 A_g（见§12.5中李群和无穷小产生子的关系）：

$$\exp\left[\sum_{i=1}^{s}\varphi_ie_i\right]=De^x\in A_g,\ x=\sum_{i=1}^{s}\varphi_ie_i\in A。$$

另有一组实数 $\psi_i\in R$，有

$$\exp\left[\sum_{i=1}^{s}\psi_ie_i\right]=De^y\in A_g,\ y=\sum_{i=1}^{s}\psi_ie_i\in A。$$

由于 A 为阿贝尔子代数，所以 $[x,\ y]=0$，结果有 $e^xe^y=e^ye^x$，所以 A_g 是一个阿贝尔群。

3．理想　又称不变子代数，定义如下：若 A 为 L 的一个理想，如果满足

(1) $A\subset L$，且是一个子代数。

(2) $\forall x\in A$，$\forall y\in L$，有 $[x, y]\in A$。

设理想 A 中的基为 $\{e_\rho\}$，所有理想 A 中的这些基的指标集记为 S_A，而 L 中的基的指标集记为 S_L。则按(2)中关于理想 A 的条件，可写成(仍旧注意重复的希腊指标代表求和)

$$[e_\rho, e_\sigma]=C^\tau_{\rho\sigma}e_\tau,\ \rho, \tau\in S_A,\ \sigma\in S_L。\tag{1-7}$$

现在我们来说明，理想 A 对应的子群是不变子群。

设 A_g 为理想 A 对应的子群，L 对应的群为 G，则若 $a\in A$，则 $e^a\in A_g$；$b\in L$，则 $e^b\in G$，由等式

$$e^be^ae^{-b}=\exp(e^bae^{-b}),$$

$$e^bae^{-b}=a+\frac{1}{1!}[a, b]+\frac{1}{2!}[[a, b], b]+\cdots$$

$$=a'\in A_g。$$

结果 $e^be^ae^{-b}=e^{a'}\in A_g$。因此 $A_g\prec G$。

4．固有理想　L 中包含有非理想的元素，这时 L 的理想称为固有理想。这就是说若 A 是 L 的理想，L 中除了理想 A 以外，还包含有其他非理想的元素。显然 L 本身和 0 也是 L 的理想。除了 L 和 0 以外的理想才是固有理想。它对应李群中的不变真子群。

5．非固有理想　0 和 L 本身是 L 的非固有理想。

6．单李代数　没有固有理想的李代数称为单李代数。单李代数对应的李群是单纯李群——单群(没有不变真子群)。

7．半单李代数　没有非零的阿贝尔理想。一个半单李代数对应一个半单纯李群——半单群(没有不变的阿贝尔子群)。

一般单李代数一定是半单李代数，只有一维单李代数 g 是例外，因为一维李代数是一个单代数，又 $[g, g]=0$，所以有非零的阿贝尔理想，因此按定义是非半单的。如果我们规定把一维李代数不看作是单李代数，那末今后可以规定凡是单李代数一定也是半

单李代数。

维数大于1的交换李代数(阿贝尔李代数)一定不是单李代数,因为$[g_1, g_1]=0$, $[g_1, g_2]=0$,所以g_1是理想。

8. 商李代数　设A是李代数L的理想,若$x_i\in L$,记

$$\tilde{x}_i=x_i+A,$$

称$\tilde{x}_i$是x_i的所属模为A(记作$\bmod A$)的同余类,这是说对应一个x_i,存在一个集合$x_i+A=\tilde{x}_i$与它对应,x_i称为$\tilde{x}_i$的代表元素。当然$\tilde{x}_i=x_i'+A$, $x_i'=x_i+a$, $\forall a\in A$,所以$\tilde{x}_i$的代表元素不是唯一的,x_i'亦是代表元素。我们记

$$\tilde{x}_i=x_i \pmod A。$$

如果把这个同余类$\tilde{x}_i$看作一个元素,那末由所有不同的$\tilde{x}_i$全体组成的空间称为商空间,记作$\frac{L}{A}$。在商空间中的元素是一个集合,它是一个同余类。进一步定义商空间中元素的换位子为

$$[\tilde{x}, \tilde{y}]=[x, y] \pmod A。 \tag{1-8}$$

这样定义的换位子与同余类中代表元素的选取是没有关系的,例如$\tilde{x}$中选取代表元素$x+a_i$, $a_i\in A$, $\tilde{y}$中选取代表元素$y+a_j$, $a_j\in A$,以代替代表元素x和y,那末按照(1-8)式的定义,有

$$\begin{aligned}[\tilde{x}, \tilde{y}]&\to[x+a_i, y+a_j]\\&=[x, y]+[x, a_j]+[a_i, y]+[a_i, a_j]\\&=[x, y]+a_l=[x, y]\pmod A,\ a_l\in A。\end{aligned}$$

所以有

$$\begin{aligned}[\tilde{x}, \tilde{y}]&=[x+a_i, y+a_j] \pmod A\\&=[x, y] \pmod A,\ \forall a_i, a_j\in A。\end{aligned}$$

由(1-8)式定义的换位运算,使$\{\tilde{x}_i\}$商集成为一个李代数,这个李代数称为L对A的商李代数。我们同样可证明,商李代数$\frac{L}{A}$对应商群$\frac{G}{A_g}$, G是L对应的李群,A_g是A对应的李群。

9. 同构和同态　设L及L'是二个定义在K数域上的李代数,现在有一映照f,使

f: $L\to L'$, $f(x)=x'$, $f(y)=y'$, $x, y\in L$, $x', y'\in L'$。

且 f 满足线性性:

$$f(ax+by)=af(x)+bf(y)=ax'+by',\ \forall a, b\in K,$$

并保持换位运算关系:

$$f([x, y])=[f(x), f(y)]=[x', y'],\ \forall x,\ y\in L。$$

则我们称 f 为 $L\to L'$ 的同态映照,简称同态。

若 f 还是 1-1 的,则称 f 为 $L\to L'$ 的同构映照,简称同构。同构的两个李代数,其代数性质是相同的,可以视为同一个李代数,记作 $L\approx L'$。

例 三维线性向量空间 V_3 与定义在复数域 K 上的 3×3 反对称矩阵全体 M, 如果换位运算的定义按前面例 1 和例 2 那样,则 $V_3\approx M$。因为

$$\forall x\in V_3,\ 有\ x=x_1e_1+x_2e_2+x_3e_3$$

$$\forall \tilde{x}\in M,\ 有\ \tilde{x}=x_1M_1+x_2M_2+x_3M_3,\ x_1, x_2, x_3\in K。$$

令 $y\in V_3$, $\tilde{y}\in M$,则

$$[\tilde{x}, \tilde{y}]=\tilde{x}\tilde{y}-\tilde{y}\tilde{x}$$

$$=(x_2y_3-y_2x_3)M_1+(x_3y_1-y_3x_1)M_2+(x_1y_2-y_1x_2)M_3。$$

定义一个线性映照 f,使 $f(e_i)=M_i$,则

$$f(x)=\tilde{x},\ f(y)=\tilde{y},$$

$$f([x, y])=f(x\times y)=[\tilde{x}, \tilde{y}]。$$

这个映照 f 是 1-1 的同态,所以 $V_3\approx M$。

10. 同构和结构常数 讨论 r 维李代数 L,任选一组基: x_1, x_2, …, $x_r\in L$,使

$$[x_i, x_j]=\sum_{k=1}^{r} C_{ij}^k x_k。\tag{1-9}$$

令 $x=\sum_{i=1}^{r}\lambda_i x_i$, $y=\sum_{j=1}^{r}\mu_j x_j$, $\lambda_i, \mu_j\in K$, $\forall x, y\in L$。则

$$[x, y]=\sum_{i,j,k=1}^{r}\lambda_i\mu_j C_{ij}^k x_k。\tag{1-10}$$

如果两个李代数同构,则可具有相同的结构常数,因为存在同构映照 f, 满足

$$[f(x_i),\ f(x_j)]=f([x_i,\ x_j])=f\left(\sum_{k=1}^{r}C_{ij}^{k}x_k\right)$$

$$=\sum_{k=1}^{r}C_{ij}^{k}f(x_k)。\qquad(1\text{–}11)$$

结果结构常数相同。自然，若二个李代数的结构常数能相同，那当然一定同构。

但是即使二个李代数的结构常数不同，不一定不同构。因为李代数的结构常数是依赖于基的选取不同而不同的。一般同一个李代数，如果取不同的基，结构常数可以不一样。这一点可以从下面看到。设 $y_1,\ y_2,\ \cdots,\ y_r\in L$ 是 L 的另一组基，有

$$[y_i,\ y_j]=\sum_{k=1}^{r}C_{ij}^{\prime k}y_k,\ 1\leqslant i,\ j\leqslant r。$$

令

$$y_i=\sum_{j=1}^{r}a_i^j x_j\quad(1\leqslant i\leqslant r),\ \det\{a_i^j\}\neq 0。$$

因为 y_i 是线性无关的，于是有

$$\sum_{k=1}^{r}C_{ij}^{\prime k}a_k^l=\sum_{s,t=1}^{r}a_i^s a_j^t C_{st}^l,\ 1\leqslant l,\ i,\ j\leqslant r$$

所以结构常数

$$C_{ij}^{\prime m}=\sum_{s,t,l}a_i^s a_j^t C_{st}^l(a^{-1})_l^m。\qquad(1\text{–}12)$$

a^{-1} 是代表矩阵 $\{a_i^j\}$ 的逆矩阵。它实际上是一个混合张量，上指标代表逆变，下指标代表协变。若二个结构常数能满足上面(1–11)式的关系，这两个李代数也是同构的。(1–11) 也是两个李代数同构的充要条件。

11．直和 L 是李代数，设 $A_1,\ A_2,\ \cdots,\ A_m$ 都是 L 的理想，如果 L 中的任一元素 x 都可表成 A_1 中一个元素、A_2 中一个元素、……及 A_m 中一个元素的和：

$$x=x_1+x_2+\cdots+x_m,\ x_i\in A_i,\ i=1,\ 2,\ \cdots,\ m。\qquad(1\text{–}13)$$

并且这种表示是唯一的，我们就说 L 是 $\{A_1,\ A_2,\ \cdots,\ A_m\}$ 的直和。记为

$$L=A_1\oplus A_2\oplus\cdots\oplus A_m=\sum_{i=1}^{m}{}^{\oplus}A_i。\qquad(1\text{–}14)$$

对于直和，有下面几个性质：

(1) $\boldsymbol{A}_i \cap \boldsymbol{A}_j = \boldsymbol{0}$ $(i \neq j)$。

因为若 $\boldsymbol{x} \in \boldsymbol{A}_i \cap \boldsymbol{A}_j$，则应有

$$\boldsymbol{x} = 0+0+\cdots+\underset{(i)}{\boldsymbol{x}}+0+\cdots+0, \text{（因为 } \boldsymbol{x} \in \boldsymbol{A}_i\text{）；}$$

$$\boldsymbol{x} = 0+0+\cdots+\underset{(i)}{0}+0+\cdots+\underset{(j)}{\boldsymbol{x}}+0+\cdots+0, \text{（因为 } \boldsymbol{x} \in \boldsymbol{A}_j\text{）。}$$

由唯一性 $\Rightarrow \boldsymbol{x} = 0$。

(2) $[\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j] = 0$, $\forall \boldsymbol{x}_i \in \boldsymbol{A}_i$, $\forall \boldsymbol{x}_j \in \boldsymbol{A}_j$，当 $i \neq j$。

因为 $\boldsymbol{A}_i$ 和 $\boldsymbol{A}_j$ 都是理想，所以

$$[\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j] \subset \boldsymbol{A}_i \cap \boldsymbol{A}_j = \boldsymbol{0}, \quad \forall \boldsymbol{x}_i \in \boldsymbol{A}_i, \ \forall \boldsymbol{x}_j \in \boldsymbol{A}_j, \ i \neq j。 \tag{1-15}$$

(3) 若 $\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{m}{}^{\oplus} \boldsymbol{A}_i$，则如 $\boldsymbol{B}$ 又是 $\boldsymbol{A}_i$ 的理想，那末也一定是 $\boldsymbol{L}$ 的理想。

因为由假定 $\boldsymbol{B}$ 是 $\boldsymbol{A}_i$ 的理想，则由 $\boldsymbol{B} \subset \boldsymbol{A}_i$ 及性质(2)，得

$$[\boldsymbol{b}, \boldsymbol{x}_j] = 0, \ \forall \boldsymbol{b} \in \boldsymbol{B}$$

和 $j \neq i$。因此 $\forall \boldsymbol{x} \in \boldsymbol{L}$，有 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_1 + \boldsymbol{x}_2 + \cdots + \boldsymbol{x}_m$ 及

$$[\boldsymbol{b}, \boldsymbol{x}] = \sum_{j=1}^{m} [\boldsymbol{b}, \boldsymbol{x}_j] = [\boldsymbol{b}, \boldsymbol{x}_i] \in \boldsymbol{B}。$$

所以 $\boldsymbol{B}$ 亦是 $\boldsymbol{L}$ 的理想。

(4) 若 $\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{m}{}^{\oplus} \boldsymbol{A}_i \oplus \boldsymbol{B}$，而 $\boldsymbol{B}$ 又是它的理想 $\boldsymbol{A}_{m+1}$, $\boldsymbol{A}_{m+2}$, $\cdots$, $\boldsymbol{A}_{m+n}$ 的直和，则 $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{A}_2$, $\cdots$, $\boldsymbol{A}_{m+n}$ 都是 $\boldsymbol{L}$ 的理想，且 $\boldsymbol{L}$ 也是 $\boldsymbol{A}_1 \to \boldsymbol{A}_{m+n}$ 的直和。这个性质是显然的。由性质(3)，所有 $\boldsymbol{A}_1$, $\boldsymbol{A}_2$, $\cdots$, $\boldsymbol{A}_{m+n}$ 都是 $\boldsymbol{L}$ 的理想，又由性质(2)，所有

$$\boldsymbol{A}_i \cap \boldsymbol{A}_j = \boldsymbol{0} \quad (i, j \leqslant m+n)。$$

因此

$$\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{m}{}^{\oplus} \boldsymbol{A}_i \oplus \sum_{j=m+1}^{n}{}^{\oplus} \boldsymbol{A}_j = \sum_{i=1}^{m+n}{}^{\oplus} \boldsymbol{A}_i。$$

例　$\boldsymbol{GL}(M, C)$是定义在复数域 $\boldsymbol{K}$ 上的 M 维一般线性变换矩阵的全体，按前面 3×3 反对称复矩阵中定义换位运算的方法，定义 $\boldsymbol{GL}(M, C)$中元素的换位运算：

$$[\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j] = \boldsymbol{x}_i\boldsymbol{x}_j - \boldsymbol{x}_j\boldsymbol{x}_i, \ \forall \boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j \in \boldsymbol{GL}(M, C).$$

这样我们定义了一个李代数，它是复数域 C 上的一个 M^2 维向量

空间。$\boldsymbol{GL}(M, C)$ 中迹为零的矩阵全体，构成了一个子代数，记为 A_{n-1}，并且 A_{n-1} 还是 $\boldsymbol{GL}(M, C)$ 的一个理想，因为对 $\forall \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y} \in \boldsymbol{GL}(M, C)$，有

$$\mathrm{Tr}[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}] = \mathrm{Tr}(\boldsymbol{xy}) - \mathrm{Tr}(\boldsymbol{yx}) = 0 \Rightarrow [\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}] \in \boldsymbol{A}_{n-1}.$$

另一方面，$\boldsymbol{GL}(M, C)$中的常数矩阵全体也组成一个子代数，它也是 $\boldsymbol{GL}(M, C)$的一个理想，因为 $\forall \boldsymbol{x} \in \boldsymbol{GL}(M, C)$，有

$$[\lambda \boldsymbol{I}, \boldsymbol{x}] = 0$$

而 0 总是包括在代数中的，所以 $\lambda \boldsymbol{I}$ 是 $\boldsymbol{GL}(M, C)$ 的理想。并且是阿贝尔的。下面我们来证明

$$\boldsymbol{GL}(M, C) = \boldsymbol{A}_{n-1} \oplus \lambda \boldsymbol{I}. \tag{1-16}$$

令 $\boldsymbol{x} \in \boldsymbol{GL}(M, C)$，及 $\mathrm{Tr}\boldsymbol{x} = p$，则有

$$\boldsymbol{x} = \left(\boldsymbol{x} - \frac{p}{M}\boldsymbol{I}\right) + \frac{p}{M}\boldsymbol{I},$$

式中 $\boldsymbol{I}$ 是 $M \times M$ 的单位矩阵。则显然有

$$\boldsymbol{x} - \frac{p}{M}\boldsymbol{I} \in \boldsymbol{A}_{n-1}, \quad \frac{p}{M}\boldsymbol{I} \text{——常数矩阵。}$$

现在设 $\boldsymbol{x}$ 有两种表述：

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_1 + \lambda_1 \boldsymbol{I} = \boldsymbol{x}_2 + \lambda_2 \boldsymbol{I}, \ \boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2 \in \boldsymbol{A}_{n-1}, \ \lambda_1, \lambda_2 \in C,$$

则有

$$\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)\boldsymbol{I}, \ \mathrm{Tr}(\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2) = 0 \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_2 \Rightarrow \boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{x}_2。$$

所以 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_1 + \lambda_1 \boldsymbol{I}$ 的表述方法是唯一的，按直和定义，(1-16)式得证。

此外举 § 12.7 中 $\boldsymbol{SO}(4, R)$群为例，其无穷小算子组成的李代数(记作 $\boldsymbol{SO}(4, R)$)是二个 $\boldsymbol{SO}(3, R)$ 群的无穷小算子组成的李代数 $\boldsymbol{SO}(3, R)$ 的直和：

$$\boldsymbol{SO}(4, R) = \boldsymbol{SO}(3, R) \oplus \boldsymbol{SO}(3, R)。 \tag{1-17}$$

由于直和的二个子代数是对易的，因此它们对应的子群元素是彼此对易的，所以李代数中的直和对应李群的直积。因此群

$$\boldsymbol{SO}(4, R) = \boldsymbol{SO}(3, R) \times \boldsymbol{SO}(3, R)。$$

12．半直和　设李代数 $\boldsymbol{L}$ 的二个子代数 $\boldsymbol{L}_1$ 及 $\boldsymbol{L}_2$，而 $\boldsymbol{L}_1$ 是理想，有

$$[\boldsymbol{L}_1, \boldsymbol{L}_1]\subset\boldsymbol{L}_1,\ [\boldsymbol{L}_1, \boldsymbol{L}_2]\subset\boldsymbol{L}_1,\ [\boldsymbol{L}_2, \boldsymbol{L}_2]\subset\boldsymbol{L}_2$$

则 $\boldsymbol{L}$ 被说成是 $\boldsymbol{L}_1$ 和 $\boldsymbol{L}_2$ 的半直和，记作

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}_1\oplus_s\boldsymbol{L}_2。$$

§15.2 度规张量和 Casimir 算子

(一)半单李代数的 Cartan(1894)判据

由结构常数，我们定义如下对称度规张量

$$g_{\sigma\lambda}=g_{\lambda\sigma}={}_D C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\rho}_{\lambda\tau}=C^{\rho}_{\lambda\tau}C^{\tau}_{\sigma\rho}。\tag{2-1}$$

仍旧注意重复的希腊指标代表求和。在线性向量空间 $\boldsymbol{L}$ 进行变换时，结构常数按照(1-11)变换，实际上(1-11)式正表明结构常数是一个混合张量，上指标是逆变指标，下指标是协变指标。此混合张量上、下指标的缩并，结果会得到一个协变张量，所以我们一开始就把由(2-1)式定义的 $g_{\sigma\lambda}$ 称为张量。

定理 1 一个李代数是半单的充要条件是 $\det\{g_{\sigma\lambda}\}\neq 0$。

这个定理这里不作严格证明，如需要可参阅万哲先的《李代数》，这里只作一个说明。我们知道若李代数 $\boldsymbol{L}$ 有一个阿贝尔理想，这时李代数就不是半单的。我们记这个理想中基的指标族是带撇的，那末

$$\begin{aligned}g_{\sigma\lambda'}&=C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\rho}_{\lambda'\tau}=C^{\tau}_{\sigma\rho'}C^{\rho'}_{\lambda'\tau}=-C^{\tau}_{\rho'\sigma}C^{\rho'}_{\lambda'\tau}=-C^{\tau'}_{\rho'\sigma}C^{\rho'}_{\lambda'\tau'}\\&=-C^{\tau'}_{\rho'\sigma}\cdot 0=0,\text{对任意 }\sigma。\end{aligned}\tag{2-2}$$

上式的第二个等号是因为当 ρ 不在理想的指标族中时 $C^{\rho}_{\rho'\tau}=0$。第三个等号来自结构常数下指标的反对称性，第四个等号与第二个等号是同样的原因，最后用到阿贝尔理想的性质，有 $C^{\rho'}_{\lambda'\tau'}=0$。由于(2-2)式对一切 σ 都成立，因此在矩阵 $\{g_{\sigma\lambda'}\}$ 中第 λ' 列的元素全为零，因此 $\det\{g_{\sigma\lambda}\}=0$。所以对于非半单李代数，$\det\{g_{\sigma\lambda}\}$ 一定为零。如果不存在阿贝尔理想，上述(2-2)式不成立，一般行列式 $\det\{g_{\sigma\lambda}\}$ 就不会是零。定理 1 就表明了这种思想。因此我们可用此定理来判断一个李代数是否是半单纯的。

例 $SO(3)$ 李代数，有

$$[\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2]=\boldsymbol{x}_3,\ \ [\boldsymbol{x}_2,\ \boldsymbol{x}_3]=\boldsymbol{x}_1,\ \ [\boldsymbol{x}_3,\ \boldsymbol{x}_1]=\boldsymbol{x}_2,$$

所以

$$g_{11}=C^{\tau}_{1\rho}C^{\rho}_{1\tau}=C^{3}_{12}C^{2}_{13}+C^{2}_{13}C^{3}_{12}=1\times(-1)+(-1)\times 1=-2,$$

同理计算其他 $g_{\sigma\lambda}$，可得 $g_{\sigma\lambda}=-2\delta_{\sigma\lambda}$，因此 $\det\{g_{\sigma\lambda}\}=-2$。所以 $\boldsymbol{So}(3)$ 李代数是半单李代数。因为它不包含固有理想，所以还是一个单代数，因此 $\boldsymbol{SO}(3)$ 是一个单纯李群。我们知道 $\boldsymbol{SO}(3)$ 是三参数李群，参数是有限的，所以 $\boldsymbol{SO}(3)$ 是一个紧致李群，一个紧致李群，对应的李代数也称为紧致李代数。因此 $\boldsymbol{SO}(3)$ 是一个紧致的单李代数，其度规张量是负定的。这个特殊的结论，在一般情况下也成立。度规张量负定是半单李代数紧致的充要条件。

(二) Casimir 算子

我们定义三阶反对称协变张量：

$$C_{\sigma\mu\nu}={}_{D}g_{\sigma\lambda}C^{\lambda}_{\mu\nu}=-C_{\sigma\nu\mu}。\tag{2-3}$$

利用 $C^{\lambda}_{\mu\nu}$ 对下指标的反对称性及代入 $g_{\sigma\lambda}$ 的定义，有

$$C_{\sigma\mu\nu}=C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\rho}_{\lambda\tau}C^{\lambda}_{\mu\nu}=C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\lambda}_{\mu\nu}C^{\rho}_{\lambda\tau}=-C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\lambda}_{\mu\nu}C^{\rho}_{\tau\lambda}。\tag{2-4}$$

由 Jacobi 等式(1-5)：

$$C^{\lambda}_{\mu\nu}C^{\rho}_{\tau\lambda}+C^{\lambda}_{\nu\tau}C^{\rho}_{\mu\lambda}+C^{\lambda}_{\tau\mu}C^{\rho}_{\nu\lambda}=0\Longrightarrow$$

$$-C^{\lambda}_{\mu\nu}C^{\rho}_{\tau\lambda}=C^{\lambda}_{\nu\tau}C^{\rho}_{\mu\lambda}+C^{\lambda}_{\tau\mu}C^{\rho}_{\nu\lambda},\tag{2-5}$$

(2-5)代入(2-4)，得

$$C_{\sigma\mu\nu}=C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\lambda}_{\nu\tau}C^{\rho}_{\mu\lambda}+C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\lambda}_{\tau\mu}C^{\rho}_{\nu\lambda},\tag{2-6}$$

改记指标，有

$$C_{\mu\sigma\nu}=C^{\tau}_{\mu\rho}C^{\lambda}_{\nu\tau}C^{\rho}_{\sigma\lambda}+C^{\tau}_{\mu\rho}C^{\lambda}_{\tau\sigma}C^{\rho}_{\nu\lambda}=C^{\lambda}_{\mu\tau}C^{\rho}_{\nu\lambda}C^{\tau}_{\sigma\rho}+C^{\rho}_{\mu\lambda}C^{\tau}_{\rho\sigma}C^{\lambda}_{\nu\tau}$$

$$=-C^{\lambda}_{\tau\mu}C^{\rho}_{\nu\lambda}C^{\tau}_{\sigma\rho}-C^{\rho}_{\mu\lambda}C^{\tau}_{\sigma\rho}C^{\lambda}_{\nu\tau}=-C_{\sigma\mu\nu},\tag{2-7}$$

所以 $C_{\sigma\mu\nu}$ 对下指标是完全反对称的。

对于半单李代数，由于 $\det\{g_{\sigma\lambda}\}\neq 0$，所以矩阵 $\{g_{\sigma\lambda}\}$ 存在逆，定义 $\{g_{\sigma\lambda}\}$ 的逆矩阵为 $\{g^{\mu\nu}\}$，则

$$g_{\sigma'\lambda}g^{\lambda\sigma}=g^{\sigma\lambda}g_{\lambda\sigma'}=\delta^{\sigma}_{\sigma'}。\tag{2-8}$$

由于单位矩阵是不变量，所以 $g_{\sigma\lambda}$ 的协变性，要求 $g^{\sigma\lambda}$ 是逆变二阶张量，由 $g_{\sigma\lambda}$ 的对称性，导致 $g^{\sigma\lambda}$ 的对称性。现在对半单李代数，定

义 Casimir 算子 C:

$$C=g^{\sigma\rho}x_\rho x_\sigma,\ (x_\tau \text{是李代数 } L \text{ 的一些基元素}), \tag{2-9}$$

则

$$\begin{aligned}[C,\ x_\tau]&=g^{\sigma\rho}[x_\rho x_\sigma,\ x_\tau]\\&=g^{\sigma\rho}x_\rho[x_\sigma,\ x_\tau]+g^{\sigma\rho}[x_\rho,\ x_\tau]x_\sigma\\&=g^{\sigma\rho}C^\lambda_{\sigma\tau}x_\rho x_\lambda+g^{\sigma\rho}C^\lambda_{\rho\tau}x_\lambda x_\sigma\\&=g^{\sigma\rho}C^\lambda_{\sigma\tau}x_\rho x_\lambda+g^{\rho\sigma}C^\lambda_{\tau}x_\lambda x_\rho\\&=g^{\sigma\rho}C^\lambda_{\sigma\tau}(x_\rho x_\lambda+x_\lambda x_\rho)。\end{aligned} \tag{2-10}$$

对半单李代数,由定义(2-3)式,有

$$C^\lambda_{\sigma\tau}=g^{\lambda\nu}C_{\nu\sigma\tau}, \tag{2-11}$$

代入(2-10)式得

$$\begin{aligned}[C,\ x_\tau]&=g^{\sigma\rho}g^{\lambda\nu}C_{\nu\sigma\tau}(x_\rho x_\lambda+x_\lambda x_\rho)\\&=g^{\sigma\rho}g^{\lambda\nu}(x_\rho x_\lambda+x_\lambda x_\rho)C_{\nu\sigma\tau}。\end{aligned} \tag{2-12}$$

由于 $C_{\nu\sigma\tau}$ 对$(\nu,\ \sigma,\ \tau)$指标是全反对称的,而 $g^{\sigma\rho}g^{\lambda\nu}(x_\rho x_\lambda+x_\lambda x_\rho)$ 对指标$(\nu,\ \sigma)$是对称的,所以(2-12)式中求和为零,结果导致

$$[C,\ x_\tau]=0\quad(\text{一切基 } x_\tau) \tag{2-13}$$

因此 Casimir 算子 C 与 L 中的一切元素对易,有

$$[C,\ L]=0。 \tag{2-14}$$

应该指出,对于一个抽象的李代数,两个元数 x_ρ 和 x_τ 相乘,或写成 $x_\rho x_\tau$ 的形式是没有定义的。因为 L 中不存在这样的运算。因此我们必须定义一个 $L\times L$ 直积空间,即定义有序对$(x_\rho;\ x_\tau)$,并且定义一个有序对与 L 中元素的换位子服从如下规则:

$$[(x_\rho;\ x_\tau),\ x]=(x_\rho;\ [x_\tau,\ x])+([x_\rho,\ x];\ x_\tau) \tag{2-15}$$

这时半单李代数的 Casimir 算子的定义(2-9)式可写成如下形式:

$$C=g^{\sigma\rho}(x_\rho;\ x_\tau)。 \tag{2-16}$$

这个算子与整个李代数 L 对易。但是在李群的无穷小算子所组成的李代数情况下,这个有序对$(x_\rho;\ x_\tau)$可定义为一个复合算子:$x_\rho x_\tau$。由于这时的换位子定义为 $[x,y]=xy-yx$,两个算子(李代数中的元素)的乘积事先已经定义了的,所以这时 Casimir 算子的定义可以写成(2-9)式的形状。我们下面举 $So(3)$ 李代数为例,

求出它的 Casimir 算子，并看出它的一些意义。$So(3)$的李代数，正好是角动量算子所服从的代数。$So(3)$ 李代数的度规张量是

$$g^{\rho\sigma}=-\frac{1}{2}\delta^{\sigma}_{\rho},$$

所以按定义(2-9)式，它的 Casimir 算子为

$$C=g^{\rho\sigma}x_{\rho}x_{\sigma}=-\frac{1}{2}(x_1^2+x_2^2+x_3^2)=\frac{1}{2}(J_x^2+J_y^2+J_z^2) \quad (2\text{-}17)$$

结果角动量平方 $J^2=2C$。因此这个与 $So(3)$ 代数对易的 Casimir 算子就是角动量平方算子之半。这一点我们在量子力学或角动量理论中已是熟知的结果了，J^2 与所有(J_x, J_y, J_z)对易。

一个半单李代数，由定义(2-9)，可以找出一个 Casimir 算子与整个李代数对易。现在的问题是，是否还存在其他的算子可以与整个李代数对易，并且这些算子又是线性无关的。为此，我们推广(2-9)式的定义，定义 n 阶的广义 Casimir 算子：

$$I_n=C^{\beta_1}_{\alpha_1\beta_1}C^{\beta_2}_{\alpha_2\beta_2}C^{\beta_3}_{\alpha_3\beta_3}\cdots C^{\beta_1}_{\alpha_n\beta_n}x^{\alpha_1}x^{\alpha_2}\cdots x^{\alpha_n},\ n\geqslant 2. \quad (2\text{-}18)$$

这里定义逆变基 x^{α_i} 满足

$$x^{\alpha}=x_{\rho}g^{\rho\alpha}, \quad (2\text{-}19)$$

即通过度规张量之逆 $\{g^{\rho\sigma}\}$，把下指标提升到上指标。由定义(2-18)、(2-9)和(2-19)，有

$$I_2=C^{\beta_1}_{\alpha_1\beta_1}C^{\beta_1}_{\alpha_2\beta_2}x^{\alpha_1}x^{\alpha_2}=g_{\alpha_1\alpha_2}x^{\alpha_1}x^{\alpha_2}=g_{\alpha_1\alpha_2}g^{\sigma_1\alpha_1}g^{\sigma_2\alpha_2}x_{\sigma_1}x_{\sigma_2}$$
$$=\delta^{\sigma_1}_{\alpha_2}g^{\sigma_2\alpha_2}x_{\sigma_1}x_{\sigma_2}=g^{\sigma_1\sigma_2}x_{\sigma_1}x_{\sigma_2}=C.$$

这表明 $n=2$ 的广义 Casimir 算子就是 C。可以证明 I_n 与半单李代数中一切元素对易。但是并不是它们都独立的。像 $So(3)$ 李代数，可以计算得：

$$\begin{aligned}I_3&=x_1x_2x_3-x_1x_3x_2+x_2x_3x_1-x_2x_1x_3\\&\quad+x_3x_1x_2-x_3x_2x_1\\&=x_1[x_2, x_3]+x_2[x_3, x_1]+x_3[x_1, x_2]\\&=x_1^2+x_2^2+x_3^2=-2I_2\end{aligned}$$

即 I_3 也正比于 C，所以 I_3 是不独立的。可以证明对 $So(3)$ 所有 $I_n(n>2)$ 的广义 Casimir 算子都正比于 C，因此独立的 Casimir

算子只有一个，取为 C。当然对于其他李代数，独立的 Casimir 算子可以不至一个。我们下面列出 Racah(拉卡)的结果，这些 A_l, B_l… 等代数符号的意思，将在§5、§6 中说明，一般说，秩为 l 的半单李代数(秩的定义见下面§3)有 l 个独立的 Casimir 算子。

A_l: $I_2, I_3, \cdots, I_{l+1}$。

B_l: $I_2, I_4, \cdots, I_{2l}$。

C_l: $I_2, I_4, \cdots, I_{2l}$。

D_l: $I_2, I_4, \cdots, I_{2l-2}, I_l$。

G_2: I_2, I_6。

F_4: I_2, I_6, I_8, I_{12}。

E_6: $I_2, I_5, I_6, I_8, I_9, I_{12}$。

E_7: $I_2, I_6, I_8, I_{10}, I_{12}, I_{14}, I_{18}$。

E_8: $I_2, I_8, I_{12}, I_{14}, I_{18}, I_{20}, I_{24}, I_{30}$。

这里的 I_n 是互相独立的。正如 $So(3)$ 代数中 Casimir 算子 $C(\sim J^2)$ 的本征值 $j(j+1)$ 可以用来对 $SO(3)$ 群的不可约表示进行编号，广义 Casimir 算子的本征值全体可以用来对不可约表进行完全的编号。因此 Casimir 算子的寻找，是重要的。

§15.3 半单李代数的标准形式

由原来的一组基，经过线性变换成另一组基，表征的是同一个代数空间，对李代数来说，两组基表征的是同一个李代数。因此我们对李代数，最好选用一种比较标准化的基，本节就是介绍半单李代数在选一组标准基下的标准形式。

设 $\{x_\mu\}$ 是一个半单李代数的一套基，$x_\mu \in L$。令 a_μ 为常数，作

$$A = a_\mu x_\mu \quad \text{(重复指标表示求和)。} \tag{3-1}$$

设有一元素 $x \in L$，写

$$x = b_\mu x_\mu。 \tag{3-2}$$

假定它满足

$$[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{x}]=\rho\boldsymbol{x},\ \rho\in\boldsymbol{K}, \tag{3-3}$$

则上式有类同本征方程的形式。定义一与 $\boldsymbol{A}$ 有关的操作 $\hat{\boldsymbol{A}}$，使

$$\hat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{x}=_{D}[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{x}], \tag{3-4}$$

则(3-3)式可写成

$$\hat{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{x}=\rho\boldsymbol{x}。 \tag{3-5}$$

称 $\boldsymbol{x}$ 为 $\boldsymbol{A}$ 的本征矢，ρ 为本征值。把(3-1)，(3-2)代入(3-4)得

$$a_\mu b_\nu C^\tau_{\mu\nu}\boldsymbol{x}_\tau=\rho b_\tau\boldsymbol{x}_\tau。 \tag{3-6}$$

因为基 $\{\boldsymbol{x}_\tau\}$ 是线性无关的，所以有

$$(a_\mu C^\tau_{\mu\nu}-\rho\delta^\tau_\nu)b_\nu=0,\ \nu=1,\ 2,\ \cdots r \tag{3-7}$$

要使 b_ν 有非平庸解，得久期方程：

$$\det\{a_\mu C^\tau_{\mu\nu}-\rho\delta^\tau_\nu\}=0。 \tag{3-8}$$

对于 r 维李代数 $\boldsymbol{L}$，上式是 $r\times r$ 的行列式，有不多于 r 个根，其中当然可能有重根。下面我们先举一个 $\boldsymbol{So}(3)$ 的例子来说明一下这个代数的根 ρ 和本征矢的情况。由十二章知，$\boldsymbol{SO}(3)$ 群的三个无穷小算子 $\boldsymbol{x}_1$，$\boldsymbol{x}_2$，$\boldsymbol{x}_3$ 可写成：

$$\begin{cases}\boldsymbol{x}_1(=\boldsymbol{X}_1)=z\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial z},\\ \boldsymbol{x}_2(=\boldsymbol{X}_2)=x\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial x},\\ \boldsymbol{x}_3(=\boldsymbol{X}_3)=y\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial y}。\end{cases} \tag{3-9}$$

这是一组自然无穷小算子，它组成一个 $\boldsymbol{So}(3)$ 李代数，这组基称为李代数的自然基。现在令

$$\begin{cases}\boldsymbol{A}=a_1\boldsymbol{x}_1+a_2\boldsymbol{x}_2+a_3\boldsymbol{x}_3,\\ \boldsymbol{x}=b_1\boldsymbol{x}_1+b_2\boldsymbol{x}_2+b_3\boldsymbol{x}_3,\end{cases} \tag{3-10}$$

由 $(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2,\ \boldsymbol{x}_3)$ 之间的对易关系，可以求得结构常数 $C^\tau_{\mu\nu}$，结果(3-7)式本征方程为

$$\begin{cases}\rho b_1+a_3b_2-a_2b_3=0,\\ -a_3b_1+\rho b_2+a_1b_3=0,\\ a_2b_1-a_1b_2+\rho b_3=0。\end{cases} \tag{3-11}$$

可解得

$$\rho[\rho^3+(a_1^2+a_2^2+a_3^2)]=0 \tag{3-12}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}\rho=0,\\ \rho=\pm i\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2}。\end{cases} \tag{3-13}$$

若对 $\boldsymbol{A}$, 我们选 $a_1=0$, $a_2=0$ 和 $a_3=i\alpha$, 这时 $\boldsymbol{A}=i\alpha\boldsymbol{x}_3$, 那末 $\boldsymbol{A}$ 的本征值与本征矢可由(3-13)代入(3-11)被解得:

$$\begin{cases}\boldsymbol{H}_1=b_3\boldsymbol{x}_3,\ (b_3\text{ 可任意归一化}),\\ \rho=0,\\ [\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_1]=0。\end{cases} \tag{3-14}$$

当 $\rho=\pm i\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2}=\pm\alpha$ 时, 解得 $b_2=\pm ib_1$, $b_3=0$, 得

$$\begin{cases}\boldsymbol{E}_{\pm\alpha}=b_1(\boldsymbol{x}_1\pm i\boldsymbol{x}_2),\\ \rho=\pm\alpha,\\ [\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{E}_{\pm\alpha}]=\pm\alpha\boldsymbol{E}_{\pm\alpha}。\end{cases} \tag{3-15}$$

记 $\boldsymbol{So}(3)$ 这个代数为 $\boldsymbol{A}_1$ 代数, 它的标准基选取为 $\boldsymbol{H}_1$ 和 $\boldsymbol{E}_\alpha$, $\boldsymbol{E}_{-\alpha}$ 三个。由(3-14)和(3-15), 它们是由 $(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{x}_2,\ \boldsymbol{x}_3)$ 的重新线性组合而成, 互相独立, 对应本征值为 0 和 $\pm\alpha$。

下面我们引进一个重要的基本定理——Cartan定理, 限于篇幅, 我们略去了定理的证明。

定理 1 设选择一个 $\boldsymbol{A}\in\boldsymbol{L}$, 使久期方程(3-8)有最大的非重根数, 那末对半单李代数, 就只可能有 $\rho=0$ 的重根, 除此之外都是非重根。

上面 $\boldsymbol{SO}(3)$ 的例子中, 可以选一个 $\boldsymbol{A}=i\alpha\boldsymbol{x}_3$, 得到的根都是非重根, 有三个, 一个为零, 其余两个不为零, 并且不相等。如果 $\boldsymbol{A}$ 选得不当, 也就是改变 $(a_1,\ a_2,\ a_3)$, 就可能使有些根相重。象 $\boldsymbol{SO}(3)$ 的例子中, 若选 $a_1=0$, $a_2=ia_3$, $\boldsymbol{A}=ia_3(\boldsymbol{x}_2-i\boldsymbol{x}_3)$, 得三个重根, 都是零, 在这种情况, 非重根数目为零, 因此它不属于最大的非重根数情况。

设定理 1 中 $\rho=0$ 的重根数(即 $\rho=0$ 的简并度)为 l, 那末称 l 为此半单李代数的秩。记 $\rho=0$ 的 l 个本征矢为 $\{\boldsymbol{H}_i\}$, 它们都是线性无关的, 并且张了李代数 $\boldsymbol{L}$ 的一个 l 维子空间。有

$$[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_i]=0,\ (i=1,\ 2,\ \cdots l)。 \tag{3-16}$$

其余 $r-l$ 个非零的根(不简并)对应的本征矢记为 $\boldsymbol{E}_\alpha$, 它张成 $r-l$ 维子空间,我们有

$$[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{E}_\alpha]=\alpha\boldsymbol{E}_\alpha, \tag{3-17}$$

α 为根。

所有基 $\{\boldsymbol{H}_i\}$ 和 $\{\boldsymbol{E}_\alpha\}$ 都是线性无关的。由 $\{\boldsymbol{H}_i\}$ 张成的线性向量空间 $\boldsymbol{H}\subset\boldsymbol{L}$, 属于零根空间, 其中的任一向量 $\boldsymbol{h}\in\boldsymbol{H}$, 都对 $\boldsymbol{A}$ 具有零本征矢。另外因为

$$[\boldsymbol{A},\ [\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{H}_j]]=[[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_i],\boldsymbol{H}_j]+[\boldsymbol{H}_j,\ [\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_j]]=0$$
$$\Rightarrow[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{H}_j]\in\boldsymbol{H}。$$

所以 $\boldsymbol{H}$ 亦是 $\boldsymbol{L}$ 的一个子代数, 称为 Cartan 子代数。可证明这个子代数还是交换子代数(参阅万哲先«李代数» p. 52),有

$$[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{H}_j]=0,\quad i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ l。 \tag{3-18}$$

现在由于 $[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_i]=0(i=1,\ 2,\ \cdots,\ l)$,所以我们可以写 $\boldsymbol{A}$ 是

$$\boldsymbol{A}=\sum_{i=1}^{l}\lambda^i\boldsymbol{H}_i。 \tag{3-19}$$

由(3-16)和(3-17)式,我们有

$$[\boldsymbol{A},\ [\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]]=[[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{H}_i],\ \boldsymbol{E}_\alpha]+[\boldsymbol{H}_i,\ [\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{E}_\alpha]]$$
$$=\alpha[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]\quad(i=1,\ 2,\ \cdots,\ l)。 \tag{3-20}$$

所以 $[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]$ 亦是 $\boldsymbol{A}$ 的本征矢, 本征值亦为 α, 但已知 α 是非简并的根,所以 $[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]$ 只能正比于 $\boldsymbol{E}_\alpha$, 因此有

$$[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]=\alpha_i\boldsymbol{E}_\alpha\quad(i=1,\ 2,\ \cdots,\ l)。 \tag{3-21}$$

α_i 是常数。现在我们选 r 个线性无关的 $\{\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha\}$ 作为李代数 $\boldsymbol{L}$ 的基,这时结构常数由(3-21)式可得

$$C_{i\alpha}^{\tau}=\alpha_i\delta_\alpha^\tau, \tag{3-22}$$

因此有

$$[\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{E}_\alpha]=\sum_{i=1}^{l}\lambda^i[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}_\alpha]=\sum_{i=1}^{l}\lambda^i\alpha_i\boldsymbol{E}_\alpha\alpha\boldsymbol{E}_\alpha\Rightarrow\alpha=\sum_{i=1}^{l}\lambda^i\alpha_i。 \tag{3-23}$$

这样,我们可以把 $\alpha_i(i=1,\ 2,\cdots,l)$看作是 l 维向量空间中一个向量的分量, λ^i 可以看作是这 l 维向量空间的基。这样把原来是数的根形象化地看作是一个向量, 称为根向量, 以后用黑体字母标记它。

由 Jacobi 等式，有

$$[\boldsymbol{A}, [\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta]] = [[\boldsymbol{A}, \boldsymbol{E}_\alpha], \boldsymbol{E}_\beta] + [\boldsymbol{E}_\alpha, [\boldsymbol{A}, \boldsymbol{E}_\beta]]$$
$$= \alpha[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta] + \beta[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta]$$
$$= (\alpha+\beta)[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta]。 \tag{3·24}$$

所以$[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta]$亦是 $\boldsymbol{A}$ 的一个本征矢，本征值为 $\alpha+\beta$，若记 $\boldsymbol{\Sigma}$ 是 $\boldsymbol{A}$ 的所有本征值——根的集合，则由(3-24)式得

$$[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_\beta] = \begin{cases} N_{\alpha\beta}\boldsymbol{E}_{\alpha+\beta}, & \alpha+\beta \in \boldsymbol{\Sigma}, \\ 0, & \alpha+\beta \notin \boldsymbol{\Sigma}。 \end{cases} \tag{3-25}$$

$N_{\alpha\beta}$ 是一个常数。因此在这套基下的结构常数是

$$C^\gamma_{\alpha\beta} = C^{\alpha+\beta}_{\alpha\beta}\delta_{\gamma,\alpha+\beta}。 \tag{3-26}$$

当 $\beta=-\alpha$ 时，

$$[\boldsymbol{E}_\alpha, \boldsymbol{E}_{-\alpha}] = \sum_{i=1}^{l} C^i_{\alpha-\alpha}\boldsymbol{H}_i。 \tag{3-27}$$

由 $g_{\alpha\tau}$ 的定义及现在的结构常数(3-26)，

$$g_{\alpha\tau} = C^\mu_{\alpha\eta}C^\eta_{\tau\mu} = C^\mu_{\alpha i}C^i_{\tau\mu} + \sum_{\beta(\neq-\alpha)} C^\mu_{\alpha\beta}C^\beta_{\tau\mu} + C^\mu_{\alpha-\alpha}C^{-\alpha}_{\tau\mu}$$
$$= C^\alpha_{\alpha i}C^i_{\tau\alpha} + \sum_{\beta(\neq-\alpha)} C^{\alpha+\beta}_{\alpha\beta}C^\beta_{\tau\alpha+\beta} + \sum_{i=1}^{l} C^i_{\alpha-\alpha}C^{-\alpha}_{\tau i}。 \tag{3-28}$$

上式右边第一项中，仅当 $\tau=-\alpha$ 时 $C^i_{\tau\alpha}$ 才不为零；第三项中也仅当 $\tau=-\alpha$ 时 $C^{-\alpha}_{\tau i}$ 才不为零，第二项中 $C^\beta_{\tau\alpha+\beta}$，因为 $\beta\neq\alpha+\beta$(因为 $\alpha\neq0$)，所以 τ 一定不为 i，若为 i 则 $C^\beta_{i\alpha+\beta}=0$。结果要求

$$\beta = \tau+\alpha+\beta \Rightarrow \tau = -\alpha$$

这时 $C^\beta_{\tau\alpha+\beta}\neq0$。所以上式中每一项皆只有当 $\tau=-\alpha$ 时才不为零。因此若 $\tau\neq-\alpha$，$g_{\alpha\tau}=0$。结果若$(-\alpha)$不为根，那末 $\det\{g_{\alpha\tau}\}=0$，这导致李代数不是半单李代数，由此我们得下面定理：

定理 2 一个半单李代数，若 α 是不为零的根，则$(-\alpha)$也一定是它的根。

这就是半单李代数根系的对称性。

由于 $g_{\sigma\rho}$ 与结构常数有关，而结构常数又与李代数基的选择有关，因此 $g_{\alpha-\alpha}$ 的大小与基 $\boldsymbol{E}_\alpha$ 的选取有关，因此可适当地选取 $\boldsymbol{E}_\alpha$ 的大小，可以使 $g_{\alpha-\alpha}$ 归一：

$$g_{\alpha-\alpha}=1。 \tag{3-29}$$

在此归一化基下，度规张量有如下的形式：

$$g_{\sigma\rho}=\begin{array}{c} \\ \alpha \\ -\alpha \\ \vdots \\ \beta \\ -\beta \end{array}\overbrace{\left(\begin{array}{c|c} g_{ik} & \begin{matrix} 0 & \cdots & 0 \end{matrix} \\ \hline \begin{matrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{matrix} & \begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{matrix} \end{array}\right)}^{\alpha,\ -\alpha\ \cdots\ \beta,\ -\beta}。 \tag{3-30}$$

由 $\det\{g_{\sigma\rho}\}\neq 0\Rightarrow\det\{g_{ik}\}\neq 0$。因此我们有

$$g_{ik}=C^{\gamma}_{i\tau}C^{\tau}_{k\gamma}=C^{\alpha}_{i\alpha}C^{\alpha}_{k\alpha}=\sum_{\alpha}\alpha_i\alpha_k。 \tag{3-31}$$

这样我们可以把 g_{ik} 看作是由 α 所构成的 l 维空间的度规张量。由 $\det\{g_{ik}\}\neq 0$，可以引进 $\{g_{ik}\}$ 的逆矩阵 $\{g^{ik}\}$，使

$$\sum_{k=1}^{l}g^{ik}g_{kj}=\delta^i_j。 \tag{3-32}$$

由定义(2-3)式及注意指标的对称性，$C_{\rho\sigma\tau}=g_{\beta\tau}C^{\beta}_{\rho\sigma}$，我们有

$$C_{\alpha-\alpha\tau}=g_{\beta\tau}C^{\beta}_{\alpha-\alpha},$$

$$C_{\alpha-\alpha i}=g_{\beta i}C^{\beta}_{\alpha-\alpha}。$$

$$\Rightarrow\sum_{k=1}^{l}g^{ik}C_{\alpha-\alpha k}=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}g_{\beta k}C^{\beta}_{\alpha-\alpha}=C^{i}_{\alpha-\alpha}。$$

再由 $C_{\alpha-\alpha k}$ 对下面三个指标的反对称性，可得

$$\begin{aligned}C^{i}_{\alpha-\alpha}&=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}C_{k\alpha-\alpha}=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}g_{\beta-\alpha}C^{\beta}_{k\alpha}=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}g_{\alpha-\alpha}C^{\alpha}_{k\alpha}\\&=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}C^{\alpha}_{k\alpha}=\sum_{k=1}^{l}g^{ik}\alpha_k={}_D\alpha^i,\end{aligned} \tag{3-33}$$

这里定义了

$$\alpha^i={}_D\sum_{k=1}^{l}g^{ik}\alpha_k。 \tag{3-34}$$

α^i 可以看作为 α 的逆变分量。把(3-33)式代入(3-27)式，得

$$[E_{\alpha},\ E_{-\alpha}]=\sum_{i=1}^{l}\alpha^iH_i。 \tag{3-35}$$

我们今后称 $\{E_\alpha, H_i\}$ 这组基为李代数 L 的标准基，有时也称为卡当-魏尔 (Cartan-Weyl)基。在这组标准基下，我们的李代数总结起来有如下的换位关系，这种李代数的形式称为标准形式。

$$\begin{cases} [H_i, H_k]=0, \ (i, k=1, 2, \cdots l), \\ [H_i, E_\alpha]=\alpha_i E_\alpha, \\ [E_\alpha, E_\beta]=\begin{cases} N_{\alpha\beta}E_{\alpha+\beta}, \text{若 } \alpha+\beta\in\Sigma, \\ 0, \quad \text{若 } \alpha+\beta\notin\Sigma, \end{cases} \\ [E_\alpha, E_{-\alpha}]=\sum_{i=1}^{l}\alpha^i H_i。 \end{cases} \tag{3-36}$$

$\{H_i\}$ 构成了李代数 L 的一个最大的阿贝尔子代数。式中常数 $N_{\alpha\beta}$ 还可以有一定的选择自由，一种选择是使基反对称：

$$N_{\alpha\beta}=-N_{-\alpha-\beta}, \tag{3-37}$$

由换位子的反对称性，有如下关系：

$$N_{\alpha\beta}=-N_{\beta\alpha}=-N_{-\alpha-\beta}=N_{-\beta-\alpha}。 \tag{3-38}$$

由(3-36)可知，一个半单李代数的结构(对易关系)由一组根向量决定，所以研究半单李代数的结构，归结为研究它的根向量集合的结构。下面几节实际上都是研究根向量集合的。

§15.4 根系的性质

由§3定理2知，若 α 是 A 的根向量（以后把根看成是 l 维空间的一个向量），则 $(-\alpha)$ 也一定是 A 的根向量。这是根集合(简称根系)的第一个重要性质。下面我们建立一些定理，把根系的其他一些重要性质建立起来，这对了解半单李代数的结构是必不可少的。

定理1 若 α 及 β 是根，则 $\dfrac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)}$ 是一个整数，且 $\beta-2\dfrac{(\alpha, \beta)\alpha}{(\alpha, \alpha)}$ 亦是一个根。这里定义

$$(\alpha, \beta)=_D\sum_{i=1}^{l}\alpha^i\beta_i, \tag{4-1}$$

它表示根向量 α, β 的一个内积，它在根向量空间是一个标量。

证　设 γ 是根及 $\alpha+\gamma$ 不是根，则由(3–37)得

$$[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}_{\gamma}]=N_{-\alpha\gamma}\boldsymbol{E}_{\gamma-\alpha}=\boldsymbol{E}'_{\gamma-\alpha},$$
$$[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-\alpha}]=\boldsymbol{E}'_{\gamma-2\alpha}$$
$$[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}]=\boldsymbol{E}'_{\gamma-(j+1)\alpha}。\tag{4–2}$$

这里 $\boldsymbol{E}'$ 已归并了常数。由于只可能有有限数目的根，因此上式一定到某一 $j=g$ 以后中止成

$$[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}_{\gamma-g\alpha}]=\boldsymbol{E}'_{\gamma-(g+1)\alpha}=0。\tag{4–3}$$

由(3–37)，有

$$[\boldsymbol{E}_{\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-(j+1)\alpha}]=\mu_{j+1}\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha},\tag{4–4}$$

式中 μ_{j+1} 为常数。我们来设法定这个常数。由(4–2)及(4–4)得

$$\begin{aligned}\mu_{j+1}\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}&=[\boldsymbol{E}_{\alpha},\ [\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}]]\\&=-[\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha},\ [\boldsymbol{E}_{\alpha},\ \boldsymbol{E}_{-\alpha}]]-[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ [\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha},\ \boldsymbol{E}_{\alpha}]]\\&=-\Big[\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha},\ \sum_{i=1}^{l}\alpha^i H_i\Big]+\mu_j[\boldsymbol{E}_{-\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-(j-1)\alpha}]\\&=\sum_{i=1}^{l}[\boldsymbol{H}_i,\ \boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}]+\mu_j\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}\\&=\sum_{i=1}^{l}\alpha^i(\boldsymbol{\gamma}-j\boldsymbol{\alpha})_i\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}+\mu_j\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}\\&=[(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\gamma})-j(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})+\mu_j]\boldsymbol{E}'_{\gamma-j\alpha}\\&\Rightarrow\mu_{j+1}=(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\gamma})-j(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})+\mu_j\quad(j\geqslant1)。\end{aligned}\tag{4–5}$$

注意在(4–4)中我们没有定义 μ_0，因为

$$[\boldsymbol{E}_{\alpha},\ \boldsymbol{E}'_{\gamma}]=\mu_0\boldsymbol{E}_{\alpha+\gamma}=0$$

($\alpha+\gamma$ 按假定，不是根)，所以可以进一步定义 $\mu_0=0$，这样(4–5)式可以推广到 $j=0$ 的情况，只要用 $\mu_0=0$ 的定义。递推公式(4–5)可解得

$$\mu_j=j(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\gamma})-\frac{j(j-1)}{2}(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha}),\ j\geqslant0。\tag{4–6}$$

由(4–3)式和(4–4)式，可得 $\mu_{g+1}=0$，代入(4–6)式，得

$$(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\gamma})=\frac{g(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})}{2}\tag{4–7}$$

$$\Rightarrow\mu_j=\frac{j(g-j+1)}{2}(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})。\tag{4–8}$$

由(4-7)式，我们得到若 α, γ 是根，$\alpha+\gamma$不是根，$\gamma-\alpha$, $\gamma-2\alpha$ …, $\gamma-g\alpha$ 是根，那末 $\frac{2(\alpha,\gamma)}{(\alpha,\alpha)}=g$(整数)。对一般的根 β，我们有 $\beta-\alpha$, $\beta-2\alpha$, …, $\beta-g_1\alpha$ 是根，$\beta-(g_1+1)\alpha$ 不是根，而若 $\beta+\alpha$, $\beta+2\alpha$, …, $\beta+g_2\alpha$ 亦是根，则一定存在 $\beta+(g_2+1)\alpha$ 不是根。因此我们令 $\beta+g_2\alpha=_D\gamma$。这样定义的 γ 满足 $\gamma+\alpha$ 不是根；$\gamma-\alpha$, $\gamma-2\alpha$, …, $\gamma-g\alpha$ 是根；而 $\gamma-(g+1)\alpha$ 不是根；$g=g_1+g_2$。用(4-7)得

$$\frac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\frac{2(\alpha,\gamma)-2g_2(\alpha,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}=\frac{2(\alpha,\gamma)}{(\alpha,\alpha)}-2g_2$$
$$=g-2g_2=g_1-g_2。 \tag{4-9}$$

这里 g_1, g_2 为非负整数，α 为非零根，有$(\alpha,\alpha)\neq0$，结果证明了定理的第一部分。

由于假定 β, α 是根，根链是 $\{\beta+g_2\alpha,\ \beta+(g_2-1)\alpha,\ \cdots,\ \beta-g_1\alpha\}$，因此 $\beta-g_1\alpha+g_2\alpha\in\Sigma$，即 $\beta-(g_1-g_2)\alpha\in\Sigma$，代入(4-9)式，得

$$\beta-\frac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}\alpha\in\Sigma, \tag{4-10}$$

定理的第二部分也被证明。

若 α, β 为根，则 $\beta-\frac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}\alpha$ 亦为根这一性质说明在根集 Σ 中，β 根相对于垂直任一根向量 α 的平面的反射后得到的向量也是一个根(见图 15-1)。这些根都看作是 l 维空间中的一个向量。

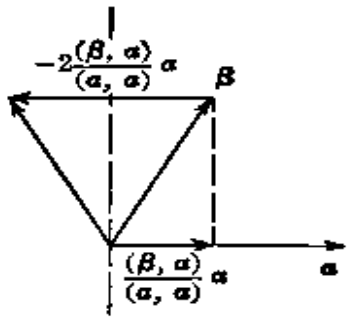


图 15.1

定理 2 若 α 是一个根，那末 $\beta=k\alpha$ 是根，仅当 $k=0,\pm1$ 时。

证 由$[E_\alpha, E_\alpha]=0$，得 $E_{2\alpha}=0$，所以 2α 不可能是根。由定理 1，取 $\gamma=\alpha$，得到包含 α 的 α 根链为 α, 0, $-\alpha$, …, $-(g-1)\alpha$。而 g 满足

$$g=\frac{2(\alpha,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}=2。$$

所以 α 的根链只包含有 α, 0, $-\alpha$ 三个根,得证。另外从根的对称性也可知,若 -2α 包含在根链中,那末一定存在 2α 的根,但 2α 不是根,所以 -2α 也一定不包含在根链中。

定理 3 包含 β 根的 α 根链:"…, $\beta+2\alpha$, $\beta+\alpha$, β, $\beta-\alpha$, $\beta-2\alpha$, …",至多只可能有四个根,即只能存在下面的可能:

$$g=\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3。 \tag{4-11}$$

证 令 $\beta\neq\pm\alpha$,因为若 $\beta=\pm\alpha$,即包含 α 的 α 链由定理 2 知道只有 3 个,定理自然成立。现在我们可设至少有 5 个根,它们是 $\beta'+2\alpha$, $\beta'+\alpha$, β', $\beta'-\alpha$, $\beta'-2\alpha$ 都是根,这里 $\beta'=\beta+k\alpha$, $k=0,\ \pm1$, 或 ±2。由于 α 和 $\beta'+2\alpha$ 是根,所以 $(\beta'+2\alpha)-\beta'=2\alpha$ 一定不是根,否则 2α 要变为根,违反定理 2。同理,由于 $\beta'+2\alpha$ 和 β' 是根,$(\beta'+2\alpha)+\beta'$ 也一定不是根,否则 $2(\beta'+\alpha)$ 是根,违反定理 2。因此包含 $\beta'+2\alpha$ 的 β' 根链$\{\cdots(\beta'+2\alpha)+\beta',\ (\beta'+2\alpha),\ (\beta'+2\alpha)-\beta',\ \cdots\}$中只可能一项 $\beta'+2\alpha$。由定理 1,得

$$g=\frac{2(\beta'+2\alpha,\ \beta')}{(\beta',\ \beta')}=0$$

$$\Rightarrow\quad(\beta'+2\alpha,\ \beta')=0。 \tag{4-12}$$

同理$(\beta'-2\alpha)\pm\beta'(=2(\beta'-\alpha)$或$-2\alpha)$也一定不是根,因此包含 $\beta'-2\alpha$ 的根链也只能有一个:$(\beta'-2\alpha)$,所以

$$g=\frac{2(\beta'-2\alpha,\ \beta')}{(\beta',\ \beta')}=0$$

$$\Rightarrow\quad(\beta'-2\alpha,\ \beta')=0。 \tag{4-13}$$

由(4-12)和(4-13)得 $(\beta',\ \beta')=0$, 结果 $\beta'=0\ \Rightarrow\beta=k\alpha(k=0,\ \pm1$ 或 $\pm2)$。当 $k=0$, 则 $\beta=0$, 结果根链变成 $\{2\alpha,\ \alpha,\ 0,\ -\alpha,\ -2\alpha\}$, 违反定理 2; 当 $k=\pm1$, 则 $\beta=\pm\alpha$, 但一开始我们令 $\beta\neq\pm\alpha$; 当 $\beta=\pm2\alpha$ 时,α 为根,β 亦为根,这又与定理 2 矛盾,所以 $\beta'\neq0$, 因此不能存在 5 个根的情况。结果包含 β 的 α 根链最多只有 4 个。若 $\alpha,\ \beta\in\Sigma$, $\alpha+\beta\notin\Sigma$,则包含 β 的 α 根链为$\{\beta,\ \beta-\alpha,\ \beta-2\alpha,\ \beta-3\alpha\}$; 若 $\alpha,\ \beta\in\Sigma$, $\beta-\alpha\notin\Sigma$,则包含 β 的 α 根链为 $\{\beta,\ \beta+\alpha,\ \beta+2\alpha,\ \beta+3\alpha\}$。所以

$$g=\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3。$$

结果定理得证。

在向量空间中由两个向量的内积$(\alpha,\ \beta)$，可以定义此两个向量间的夹角 φ：

$$\cos\varphi=\frac{(\alpha,\ \beta)}{\|\alpha\|\|\beta\|},$$

$$\|\alpha\|=\sqrt{(\alpha,\ \alpha)},\quad \|\beta\|=\sqrt{(\beta,\ \beta)}。\tag{4-14}$$

因此

$$\cos^2\varphi=\frac{(\alpha,\ \beta)^2}{(\alpha,\ \alpha)(\beta,\ \beta)}=\frac{1}{4}\cdot\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}\cdot\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\beta,\ \beta)}。\tag{4-15}$$

由定理 1，$\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}$ 和 $\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\beta,\ \beta)}$ 都是整数，又 $0\leqslant\cos^2\varphi\leqslant1$，结果

$$\cos^2\varphi=0,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{4},\ 1。\tag{4-16}$$

由于根的对称性，有 α，就有$(-\alpha)$，所以我们限于讨论正角 φ，则(4-16)式表明

$$\varphi=0°,\ 30°,\ 45°,\ 60°,\ 90°。\tag{4-17}$$

由于对角度存在限制(4-17)式，反过来对标积比有如下限制：

1．$\varphi=0°$，只能 $\beta=\alpha$。

证 $\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=\frac{2\|\beta\|}{\|\alpha\|}=$整数，

$\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\beta,\ \beta)}=\frac{2\|\alpha\|}{\|\beta\|}=$整数。

这只能$\|\beta\|=\|\alpha\|$、$\|\beta\|=2\|\alpha\|$或$\|\alpha\|=2\|\beta\|$三种情况。由于 α 与 β 夹角为 0°，所以只能有 $\beta=\alpha$，2α 或 $\frac{1}{2}\alpha$ 三种情况。但 β 和 α 已假设都是根，所以 $\beta=2\alpha$，$\beta=\frac{1}{2}\alpha$ 两种情况应排除，结果 $\varphi=0°$ 时，只能 $\beta=\alpha$。

2．$\varphi=30°$，$\|\beta\|=\frac{1}{\sqrt{3}}\|\alpha\|$ 或 $\|\beta\|=\sqrt{3}\|\alpha\|$。

证 因为

$$\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}\cdot\frac{2(\alpha,\ \beta)}{(\beta,\ \beta)}=4\cos^2\varphi=4\cos^2 30°=3,$$

所以有

$$\begin{cases}\dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=1\text{ 或 }3,\\ \dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=3\text{ 或 }1。\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}\dfrac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\dfrac{1}{2}\text{ 或 }\dfrac{3}{2},\\ \dfrac{(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=\dfrac{3}{2}\text{ 或 }\dfrac{1}{2}。\end{cases}$$

因此有

$$\frac{(\beta,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\frac{1}{3}\text{ 或 }3\Rightarrow\|\beta\|=\frac{1}{\sqrt{3}}\|\alpha\|\text{或}\|\beta\|=\sqrt{3}\|\alpha\|。$$

3. $\varphi=45°$, $\|\beta\|=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\|\alpha\|$ 或 $\|\beta\|=\sqrt{2}\|\alpha\|$。

证　因为

$$\frac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}\cdot\frac{2(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=4\cos^2\varphi=4\cos^2 45°=2,$$

所以有

$$\begin{cases}\dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=2\text{ 或 }1,\\ \dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=1\text{ 或 }2,\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}\dfrac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=1\text{ 或 }\dfrac{1}{2},\\ \dfrac{(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=\dfrac{1}{2}\text{ 或 }1。\end{cases}$$

因此 $\dfrac{(\beta,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\dfrac{1}{2}$ 或 2, 即 $\|\beta\|=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\|\alpha\|$ 或 $\sqrt{2}\|\alpha\|$。

4. $\varphi=60°$, 则 $\|\alpha\|=\|\beta\|$。

证　由

$$\frac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}\cdot\frac{2(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=4\cos^2\varphi=4\cos^2 60°=1。$$

所以有

$$\begin{cases}\dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=1\\ \dfrac{2(\alpha,\beta)}{(\beta,\beta)}=1\end{cases}\Rightarrow(\alpha,\alpha)=(\beta,\beta)\Rightarrow\|\alpha\|=\|\beta\|。$$

5. $\varphi=90°$, 两个根的模长之比不确定。因为 $\cos^2\varphi=\cos^2 90°=0$, 则 $(\alpha,\beta)=0$, 所以 $\dfrac{(\alpha,\alpha)}{(\beta,\beta)}$ 不确定。

现在总结一下半单李代数根系的性质:

(1) 每一个根 α 可以看成 l 维向量空间(称为权空间)的一个向量, $\alpha=\lambda^i\alpha_i$。

(2) 若 $\alpha\in\Sigma$, 则 $(-\alpha)\in\Sigma$。

(3) 若 $\alpha,\ \beta\in\Sigma$, 则 $\dfrac{2(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}$, $\dfrac{2(\alpha,\ \beta)}{(\beta,\ \beta)}$ 都是一个整数。

(4) 若 $\alpha,\ \beta\in\Sigma$, 则 $\beta-2\alpha\dfrac{(\alpha,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}\in\Sigma$。

(5) $\alpha,\ \beta$ 的夹角 φ 为:

$$\cos^2\varphi=\frac{(\alpha,\ \beta)^2}{(\alpha,\ \alpha)(\beta,\ \beta)}=0,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{4},\ 1$$

只考虑正角时, $\varphi=0°,\ 30°,\ 45°,\ 60°$ 和 $90°$。

(6) 两个根向量模长的关系:

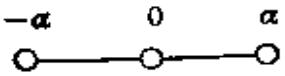
$$\begin{cases}\varphi=0°,\ \alpha=\beta,\\ \varphi=30°,\ \dfrac{(\beta,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=\dfrac{1}{3}\text{ 或 }3,\\ \varphi=45°,\ \dfrac{(\beta,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=\dfrac{1}{2}\text{ 或 }2,\\ \varphi=60°,\ \dfrac{(\beta,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=1,\\ \varphi=90°,\ \dfrac{(\beta,\ \beta)}{(\alpha,\ \alpha)}=\text{不确定。}\end{cases}\tag{4-18}$$

§15.5 秩 $l\leqslant 2$ 根向量的图形表示

这节提供一种图形方法, 可以把 $l\leqslant 2$ 的半单李代数的根用图画出来, 但 $l>2$ 的情况就不能用本节介绍的图形方法画出。

(一) $l=1$

在此情况, 根向量空间(权空间)是一维的, 所以所有根向量都平行, 所以 $\varphi=0°$, 即 $\|\alpha\|=\|\beta\|$。因此一切根长度相等, 由于没有非零重根, 所以这种情况只有 α 和 $(-\alpha)$ 两个非零根。用图形表示为



因此 $l=1$, 仅存在一个李代数, 记为 A_1。和此代数有关的群有

$SO(3)$群和$SU(2)$群。

(二) $l=2$

这时根向量都是二维向量，这些根向量都在一个二维权空间中，所以可以用一个平面图来描写它。

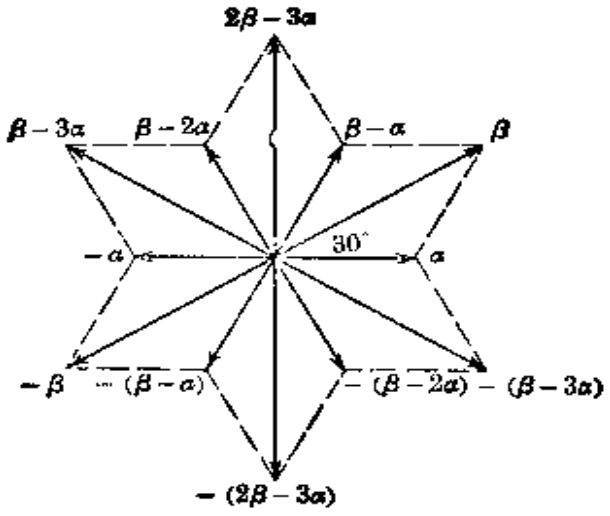


图 15.2 G_2 李代数根图

1. $\varphi=30°$ 设$\alpha=(1, 0)$是一个根，它在二维权空间中二个分量为1和0，权空间的坐标轴有一根取在α方向。则由上节结果知，有$\beta\in\Sigma$，与α夹角30°，模长$\|\beta\|=\sqrt{3}\|\alpha\|=\sqrt{3}$。同理$-\alpha$和$-\beta$亦是根。又因为$\alpha, \beta\in\Sigma$，作$\alpha+\beta$得

$$(\alpha+\beta, \alpha+\beta)=(\alpha, \alpha)+(\beta, \beta)+2(\alpha, \beta)=7(\alpha, \alpha)$$
$$\Rightarrow\|\alpha+\beta\|=\sqrt{7}\|\alpha\|。$$

结果$\|\alpha+\beta\|$与$\|\alpha\|$，$\|\beta\|$之间的比例，不满足关系(4-18)中的5种情况，所以$\alpha+\beta\notin\Sigma$。因此包含β的α根链是$\{\beta, \beta-\alpha, \cdots, \beta-g\alpha\}$，$g=\dfrac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)}=3$，即根链为$\{\beta, \beta-\alpha, \beta-2\alpha, \beta-3\alpha\}$。所以有根$\{\pm\alpha, \pm\beta, \pm(\beta-\alpha), \pm(\beta-2\alpha), \pm(\beta-3\alpha)\}$。另外由于$\beta-3\alpha$为根，$\beta$亦为根，所以根据定理4，可得

$$(\beta-3\alpha)-2\beta\frac{(\beta-3\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)}$$
$$=\beta-3\alpha-2\beta\frac{(\beta, \beta)-3(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)}$$
$$=\beta-3\alpha-2\beta+3\beta=\beta-3\alpha+\beta=2\beta-3\alpha\in\Sigma。$$

结果我们得12个非零根：

$$\pm\beta, \pm\alpha, \pm(\beta-\alpha), \pm(\beta-2\alpha), \pm(\beta-3\alpha),$$
$$\pm(2\beta-3\alpha)。 \tag{5-1}$$

把这些根，并考虑到每个根的长短，都画在图15-2中。形成一个

高度对称的星——戴维特(David)星。除了这12个非零根外，不可能再有其他根向量。因为图中任一其他向量都破坏根间的可能有的几种夹角规则。12个非零根加上2个零根，共有14个根。这个代数记为 G_2 李代数。

2. $\varphi=45°$，则由上节规则有 $\frac{(\beta,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=2$ 或 $\frac{1}{2}$，$\frac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=1$ 或 $\frac{1}{2}$。

(1) 设 $\frac{(\beta,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=2$，$\frac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=1$。这时由 $\alpha,\beta\in\Sigma$，得

$$\beta-2\alpha\frac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\beta-2\alpha\in\Sigma,$$

所以包含 β 的 α 根链是 $\{\cdots,\beta,\beta-\alpha,\beta-2\alpha,\cdots\}$，如果还有 $\beta+\alpha\in\Sigma$，那末因为 $\alpha\in\Sigma$，有

$$(\alpha+\beta)-2\alpha\frac{(\alpha+\beta,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}=(\alpha+\beta)-4\alpha\in\Sigma,$$

则含$(\alpha+\beta)$的 α 根链至少有5个：$\alpha+\beta$，$\alpha+\beta-\alpha$，$\alpha+\beta-2\alpha$，$\alpha+\beta-3\alpha$，$\alpha+\beta-4\alpha$。这违反定理3，所以 $\alpha+\beta\notin\Sigma$。再由 $2(\alpha,\beta)/(\alpha,\alpha)=2$ 及(4-9)式知包含 β 的 α 根链是 $\{\beta,\beta-\alpha,\beta-2\alpha\}$。因此我们得到 $\{\pm\alpha,\pm\beta,\pm(\beta-\alpha),\pm(\beta-2\alpha)\}$ 这些非零根向量。把它画在图15-3中，除了这些非零根外，任何其他的非零根向量不可能存在，因为要破坏夹角规则。所以共有8个非零根，和2个零根，一共10个根，这个代数记作 B_2 李代数。它和 $SO(5)$ 相联系。

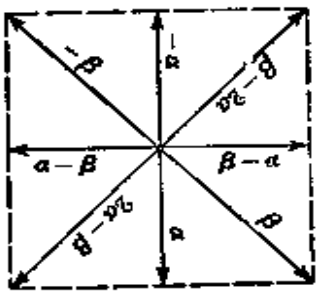


图 15.3 $B_2(SO(5))$李代数根图

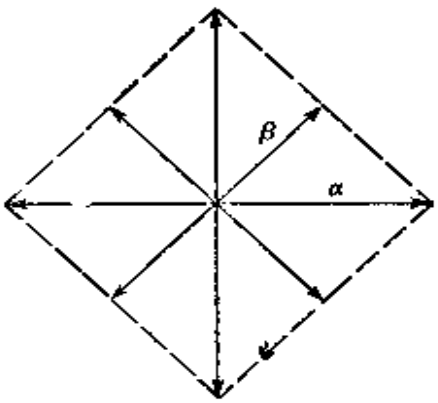


图 15.4 $C_2\approx B_2(S_p(4))$李代数根图

(2) 设 $\frac{(\beta,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\frac{1}{2}$，$\frac{(\alpha,\beta)}{(\alpha,\alpha)}=\frac{1}{2}$。在这种情况下，与(1)

情况同样的讨论，可得根向量图 15–4，这个代数记为 C_2 李代数，它正好是 B_2 的根图转了一个 45° 角，实际上 $C_2 \approx B_2$。

3．$\varphi=60°$，则 $(\alpha, \alpha)=(\beta, \beta)$，所有根等长度。另外有 $(\alpha, \beta)/(\alpha, \alpha)=\frac{1}{2}$，所以当 $\alpha, \beta \in \Sigma$，则 $\beta-2\alpha(\alpha, \beta)/(\alpha, \alpha)=\beta-\alpha \in \Sigma$。包含 β 的 α 根链是 $\{\beta+g_2\alpha, \cdots, \beta, \beta-\alpha, \cdots, \beta-g_1\alpha\}$，由(4–9)式知 $g_1-g_2=2(\alpha, \beta)/(\alpha, \alpha)=1$。但是

$$(\beta+\alpha, \beta+\alpha)=3(\alpha, \alpha),$$

不满足模长的条件，因此 $\beta+\alpha \notin \Sigma$。结果我们得根链是 $\{\beta, \beta-\alpha\}$，所以非零根向量集合为 $\{\pm\alpha, \pm\beta, \pm(\beta-\alpha)\}$。把它画在图 15–5 中。没有其他非零根向量存在。加上两个零根，共 8 个，组成 A_2 李代数。与它对应的是 $SU(3)$ 群。

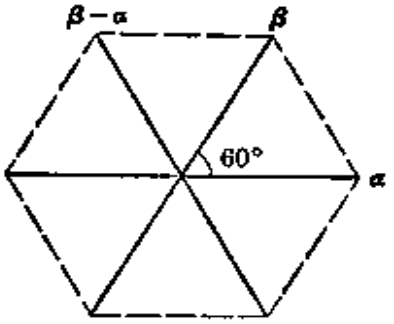


图 15.5　$A_2(SU(3))$ 李代数根图

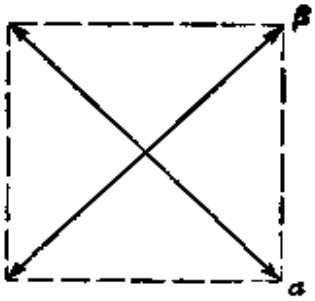


图 15.6　$D_2 \approx A_1 \oplus A_1 (SO(4))$ 根图

4．$\varphi=90°$，这时 $(\beta, \beta)/(\alpha, \alpha)$ 不确定，我们随便规定为 1，则 $(\beta, \beta)=(\alpha, \alpha)$。由 $\alpha, \beta \in \Sigma$，但 $(\alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta)=2(\alpha, \alpha)$，不满足模长的规定。所以 $\alpha \pm \beta \notin \Sigma$。因此我们有非零根向量集合 $\{\pm\alpha, \pm\beta\}$，画在图 15–6 中。加上两个零根，共有 6 个根。此代数为 D_2，对应 $SO(4)$ 群。它是 $SO(3) \oplus SO(3)$。所以 D_2 代数可以看作是二个子代数 A_1 的直和。这表明 D_2 不是一个单代数，而是半单李代数。

秩 $l=2$ 的所有可能的半单李代数就这么一些：A_2、$B_2(\approx C_2)$、G_2 和 D_2。除 D_2 外，其余都是单李代数。$l=1$ 的半单李代数为 A_1，它的直和 $A_1 \oplus A_1$ 就组成了秩为 2 的半单李代数 D_2。

当 $l \geqslant 2$ 时，半单李代数已不能用平面图形来表示，因此用这

种图形方法只有对 $l\leqslant 2$ 的李代数是比较方便直观。

由于所有低秩的单李代数的直和(如 $A_1\oplus A_1$, $A_1\oplus A_1\oplus A_1\cdots$) 都可组成高秩的半单李代数，因此半单李代数的数目是无穷的。我们如果能知道所有单李代数的结构，那末其他半单李代数就可以是它们的直和组成。所以下面我们只研究单李代数的结构和图形表示。

§15.6 单 根 系

(一)单 σ 系

回顾前面所讲，一个半单李代数的所有非零根向量集合 Σ，具有性质：

1. $\alpha\in\Sigma$，则 $(-\alpha)\in\Sigma$，但如果 $k\neq\pm 1$，则 $k\alpha\notin\Sigma$，即只有 α，$-\alpha\in\Sigma$。

2. α，$\beta\in\Sigma$，$\alpha\neq\pm\beta$，则若 $\beta+g_2\alpha\in\Sigma$ 而

$$\beta+(g_2+1)\alpha\notin\Sigma,$$

则存在包含 β 的 α 根链形为 $\{\beta-g_1\alpha,\ \beta-(g_1-1)\alpha,\ \cdots,\ \beta+g_2\alpha\}\subset\Sigma$。这里最大的非负整数 g_1，g_2 由下式定(见(4-9)式)：

$$\frac{2(\beta,\ \alpha)}{(\alpha,\ \alpha)}=g_1-g_2。\tag{6-1}$$

我们称满足上述两个性质的任何向量集合为 σ 系。所以非零根矢集合 Σ 是一个 σ 系。由上面两个性质，立即可导得下面两个性质：

3. 若 α，$\beta\in\Sigma$，则 $\beta-2\alpha(\beta,\ \alpha)/(\alpha,\ \alpha)\in\Sigma$。

4. 若 α，$\beta\in\Sigma$，$\alpha\neq\pm\beta$，则存在非负的最大整数 g_1 和 g_2，使 $\beta+k\alpha\in\Sigma(-g_1\leqslant k\leqslant g_2)$，又使 $\beta+k\alpha\notin\Sigma$ $(k>g_2,\ k<-g_1)$。

设 Σ 是一个 σ 系，如果 Σ_1 和 Σ_2 是 Σ 的二个真子集(非空子集)，且 $\Sigma=\Sigma_1\cup\Sigma_2$，并 $(\alpha_1,\ \alpha_2)=0$ 对 $\forall\alpha_1\in\Sigma_1$，$\forall\alpha_2\in\Sigma_2$，这时的 Σ_1 和 Σ_2 可以证明也是 σ 系。因此称 Σ 分解成两个互相正交的子 σ 系的和集。如果 Σ 不能分解成两个正交的子 σ 系的和集，

我们称这样的 σ 系 Σ 为单 σ 系。

下面我们给出几条定理，有些定理的证明可在万哲先《李代数》一书中找到。

定理 1 设 L 是半单李代数，H 是它的 Cartan 子代数（即 $\{H_i\}$），Σ 是相对子 H 的非零根向量的集合。若 Σ 能分解成两个正交的子集 Σ_1 和 Σ_2 的和集，则 L 就相应地分解成两个理想 L_1 和 L_2 的直和，H 也相应地分解成 L_1 的 Cartan 子代数 H_1 和 L_2 的 Cartan 子代数 H_2 的直和。

由定理 1，不难推论出

定理 2 半单李代数为单李代数的充要条件是根系 Σ 是一个单 σ 系。

由定理 2，可知 D_2 中

$$\Sigma=\{\pm\alpha\}\cup\{\pm\beta\},\ \Sigma_1=\{\pm\alpha\},\ \Sigma_2=\{\pm\beta\},$$

所以是非单代数，记为

$$D_2=A_1\oplus A_1。$$

(二)单根

先给出根向量集合 Σ 中的正根的定义。设在 l 维权空间中，给基一个次序——编号，正根 α^+ 是那些第一个不为零的坐标是正的根。我们以 B_2 李代数为例。B_2 有 8 个根：$(\pm e_1)$，$(\pm e_2)$，$(\pm e_1\pm e_2)$。见图 15-3，$e_1-\alpha$，$e_2=\beta-\alpha$，则它们的坐标是：$(1,0)(-1,0)(0,1)(0,-1)(1,1)(1,-1)(-1,1)(-1,-1)$。其中按正根的定义，$(1,0)$，$(0,1)$，$(1,1)$，$(1,-1)$这四个为正根。在此例中，正根的数目正好等于全部非零根之半。在一般情况下，由于半单李代数根系的对称性，有 α，必有$(-\alpha)$，而一个非零根，非正即称负，所以有正根 α，必有负根$(-\alpha)$。因此对所有半单李代数，正根的数目恒等于非零根数目的一半。我们记所有正根之和为 $\sum\alpha^+$。在 B_2 代数情况：

$$\sum\alpha^+=(3,1)。$$

对于正根 α，我们可记 $\alpha>0$，相应的对负根 β，可记为 $\beta<0$。现

在我们定义单根：

单根：单根是正根，并且不能分解成二个正根之和。

仍以 B_2 代数为例。正根(1, 0)和(1, 1)，因为

$$(1,\ 0)=(1,\ -1)+(0,\ 1),$$

$$(1,\ 1)=(1,\ 0)+(0,\ 1)。$$

所以(1, 0)和(1, 1)不是单根。但是 $\alpha=(0,\ 1)$ 和 $\beta=(1,\ -1)$ 均是单根。它们不能再分解成一些正根的和。在此例子中，单根的数目正好等于秩 $l=2$。可以证明，一个 l 秩半单李代数，正好有 l 个单根 $\{\alpha_1,\ \alpha_2,\ \cdots,\ \alpha_l\}$。我们今后记这些单根全体为

$$\Pi=\{\alpha_1,\ \alpha_2,\ \cdots,\ \alpha_l\}。$$

称 Π 为单根系或 π 系。

定理 3 在根向量集合 Σ 中，可以取出子集 $\Pi=\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$，使它满足：

(1) 若 $\alpha,\ \beta\in\Pi$，及 $\alpha\neq\beta$，则 $(\alpha,\ \beta)\leqslant 0$，因此 $2(\alpha,\ \beta)/(\alpha,\ \alpha)$ 和 $2(\alpha,\ \beta)/(\beta,\ \beta)$ 为非正的整数。

(2) 对于 $\forall\alpha\in\Sigma$，皆可写成

$$\alpha=\varepsilon(m_1\alpha_1+m_2\alpha_2+\cdots+m_l\alpha_l), \tag{6-2}$$

$\varepsilon=\pm 1$，$m_1,\ m_2,\ \cdots,\ m_l$ 都是非负整数。

在证明此定理之前，先证明引理。

引理 Σ 中满足条件 $(x_i,\ x_j)\leqslant 0\ (i\neq j)$ 的正根 $x_1,\ x_2, \cdots, x_p$ 一定是线性无关的。

证 用反证法。设 $x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_p$ 线性相关，那末有关系式：

$$x_p=\sum_{i=1}^{p-1}\lambda_i x_i=\sum_i{}'\lambda_i x_i+\sum_j{}''\lambda_j x_j, \tag{6-3}$$

式中正系数 λ_i 的项归在 $\sum_i{}'$ 中，负系数 λ_j 的项归在 $\sum{}''$ 中。命

$$y=\sum_i{}'\lambda_i x_i,\ z=\sum_j{}''\lambda_j x_j。$$

于是有 $x_p=y+z$。因为 $\{x_i\}$ 是正根，所以 $x_p,\ y$ 都是正根，而 z 是负根。又 $(y,\ y)\geqslant 0$，及

$$(y,\ z)=\sum_i{}'\sum_j{}''\lambda_i\lambda_j(x_i,\ x_j)\geqslant 0,$$

因此我们有

$$(x_p, y)=(y, y)+(z, y)\geqslant 0。 \tag{6-4}$$

但另一方面，有

$$(x_p, y)=\sum_{i}' \lambda_i(x_p, x_i)\leqslant 0, \tag{6-5}$$

由(6-4)和(6-5)式 $\Rightarrow(x_p, y)=0$。同样

$$(x_p, z)=(z, z)+(y, z)\geqslant 0$$

和

$$(x_p, z)=\sum_{j}'' \lambda_j(x_p, x_j)\leqslant 0,$$

所以有$(x_p, z)=0$。因此有$(x_p, x_p)=0\Rightarrow x_p=0$，这与假设矛盾。因此 $\{x_1, x_2, \cdots, x_p\}$ 一定线性无关。

现在我们来证明定理 3。我们取 $\Pi=\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$ 是所有单根的集合。

(1) 设 $\alpha, \beta\in\Pi$ 及 $\alpha\neq\beta$，如果 $(\alpha, \beta)>0$，则 $\dfrac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)}$ 及 $2(\alpha, \beta)/(\beta, \beta)$都是正整数，因此 $\beta-\alpha\in\Sigma$, $\alpha-\beta\in\Sigma$。在 $\beta-\alpha$ 和 $\alpha-\beta$ 中一定有一个是正根，设 $\varphi=\beta-\alpha$ 是正根，则 $\beta=\varphi+\alpha$ 是二个正根之和，结果 β 就不是单根，与假设矛盾。因此 $\beta-\alpha$ 不能是正根，同理 $\alpha-\beta$ 也不能是正根，这是不可能的，除非 $\alpha=\beta$。因此当 $\alpha, \beta\in\Pi$ 及 $\alpha\neq\beta$ 时，一定有$(\alpha, \beta)\leqslant 0$。因此由引理立即推得 $\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$ 是线性无关的。

(2) 因为 Σ 中根向量数目是有限的，因而正根的数目也是有限的。我们现在把这些正根按大小排列成由小到大的次序：α_1^+, α_2^+, $\cdots$, α_n^+。在这里规定两个正根，如果从左到右的坐标中，第一个不同的坐标小的，称此正根小。例如 B_2 中的 4 个正根从小到大的次序是$(0, 1)<(1, -1)<(1, 0)<(1, 1)$。现在设 α_1^+, α_2^+, $\cdots$, $\alpha_p^+(p\leqslant n)$这些正根都可写成定理中的分解式(6-1)$(\varepsilon=+1)$，那末对 α_{p+1}^+，如果它是一个单根，则 $\alpha_{p+1}^+=\alpha_i$(i 是 Π 中$(1, 2, \cdots, l)$的一个，$\alpha_i\in\Pi$)，结果自然符合定理中分解式的形式。如果 α_{p+1}^+ 不是单根，则 $\alpha_{p+1}^+=\alpha+\beta$, $\alpha, \beta\in\Sigma$ 中的正根，并且 $\alpha<\alpha_{p+1}^+$, $\beta<\alpha_{p+1}^+$，因此 α 和 β 都可分解成定理中的展开式(6-2)的形式，合起来有形式：

$$\alpha_{p+1}^+=\varepsilon(m_1\alpha_1+m_2\alpha_2+\cdots+m_l\alpha_l),\ \varepsilon=1。$$

α_i^+ 是最小的正根，自然一定是单根，所以利用归纳法，立即得任意的正根都可以分解成定理中分解式，只是 $\varepsilon=1$。对负根 α，则显然 $(-\alpha)$ 变成正根，再用正根的结论分解 $(-\alpha)$，变分解式中 ε 为 $-\varepsilon$，就得负根 α 的分解式。定理得证。

定理 4 若 $\alpha, \beta \in \Pi$，Π 为单根集合，则 α, β 之间夹角 $\theta_{\alpha\beta}$ 是 $90°$，$120°$，$135°$ 和 $150°$ 四种，并且若 $(\alpha, \alpha) \leqslant (\beta, \beta)$，则

$$\frac{(\beta, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = \begin{cases} 1 & \theta_{\alpha\beta}=120°, \\ 2 & \theta_{\alpha\beta}=135°, \\ 3 & \theta_{\alpha\beta}=150°, \\ 4 & \theta_{\alpha\beta}=90°。 \end{cases} \tag{6-6}$$

证 由定理 3 知，当 $\alpha, \beta \in \Pi$ 时，$(\alpha, \beta) \leqslant 0$，因此 α 与 β 之间的夹角是在第二象限或 $90°$（当 $(\alpha, \beta)=0$）。又按本节定理 4–1 知：$-2(\alpha, \beta)/(\alpha, \alpha)=p$ 和 $-2(\alpha, \beta)/(\beta, \beta)=q$ 中 p, q 都应是非负的整数。因此

$$4\cos^2\theta_{\alpha\beta} = 2\frac{(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} \cdot 2\frac{(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)} = \text{非负整数}$$

$$\Rightarrow \cos^2\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \times [\text{非负整数}] < 1。 \tag{6-7}$$

$\cos^2\theta_{\alpha\beta}=1$ 是不可能的，因为这时 $\theta_{\alpha\beta}=180°$，$\beta=-C\alpha$，$C$ 是正常数，α 为正根，β 就成负根，因此 $\beta \notin \Pi$。由 (6–7) 式得

$$\cos^2\theta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 \to \theta_{\alpha\beta}=90° \to (\beta, \beta)/(\alpha, \alpha) = \text{不确定}, \\ \dfrac{1}{4} \to \theta_{\alpha\beta}=120° \to (\beta, \beta)/(\alpha, \alpha)=1, \\ \dfrac{1}{2} \to \theta_{\alpha\beta}=135° \to (\beta, \beta)/(\alpha, \alpha)=2, \\ \dfrac{3}{4} \to \theta_{\alpha\beta}=150° \to (\beta, \beta)/(\alpha, \alpha)=3。 \end{cases} \tag{6-8}$$

上式右边的比值用到 (4–18) 的角度与模长关系，因此本定理得证。

§15.7 单李代数的结构和 Dynkin 图

由于任一个 $\alpha \in \Sigma$，按定理 6–3，均可表示为其单根的线性组

合，因此一个李代数的性质将由其单根的性质所决定。所以我们将主要研究单根系 Π。如果一个单根系不能分解成二个互相正交的非空子集，则这样的单根系 Π 就称为单 π 系。存在如下一个定理。

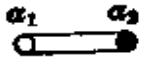
定理 1 设一个半单李代数的非零根系为 Σ，Π 是它的单根系，则 Σ 为单 σ 系的充要条件是 Π 是一个单 π 系。

由此定理和定理 6-2 知：一个半单李代数为单李代数的充要条件是单根系 Π 是一个单 π 系。

现在来讨论单李代数的结果。它的 Π 系一定是单 π 系。我们引进如下的图形规则，即所谓 Dynkin 图形规则。

(1) 用空圆圈○来表示 Π 中的长根，黑圆圈●表示 Π 中的短根。

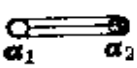
(2) 两个正交根之间不连线($\varphi=90°$)；当 $\varphi=120°$ 的两个根之间连一线；$\varphi=135°$ 连两条线；$\varphi=150°$ 连三条线。按此规则，B_2 李代数有两个单根，单根 α_1 与 α_2 有模长关系 $\frac{(\alpha_1,\ \alpha_1)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=2$，$\alpha_1$ 为长根，α_2 为短根，两根夹角为 135°。所以 Dynkin 图为：



B_2

下面我们来讨论单李代数 Dynkin 图的结构。

1．一个单李代数的 Dynkin 图一定是连接的。因为若一个 Dynkin 图 D 分成两个不连接的子图 D_1 和 D_2，则 D_1 中的单根与 D_2 中的单根都正交，由定理 1 知，它就不再是一个单李代数了。

2．含有三重线的 Dynkin 图只有一个：

。记为 G_2。

证 设由 α_3 单根存在，并令 α_3 与 α_1 相连(因为是单李代数)，则由初等几何知，三个线性无关的向量(非共面)夹角之和

$$\theta_{\alpha_1\alpha_2}+\theta_{\alpha_1\alpha_3}+\theta_{\alpha_1\alpha_3}<360°,$$

但知 $\theta_{\alpha_1\alpha_2}=150°$，$\theta_{\alpha_1\alpha_3}\geqslant 120°$ (因相连至少含一条线)，结果要

$\theta_{\alpha_1\alpha_3}\geqslant 90°$ 是不可能的，所以不能存在 α_3。另外 α_1 与 α_2 间有三重连线，所以 $\theta_{\alpha_1\alpha_2}=150°$，由(6-8)式知这两个根长度不相等，一为长根，一为短根，因此得证。

3．如果 Dynkin 图中，先不去考虑它的根的长短，只考虑这些单根之间的夹角(因为夹角的大小唯一地可确定二根之间的长短比例)，这样的 Dynkin 图称为角图。角图必须是树形的，不能包含闭路。

证 设 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_k \in \boldsymbol{\Pi}$，而它们在角图中组成回路，那末 $(\alpha_1, \alpha_2)\neq 0, (\alpha_2, \alpha_3)\neq 0, \cdots, (\alpha_{k-1}, \alpha_k)\neq 0, (\alpha_k, \alpha_1)\neq 0$，因为它们相继连接。记 $\|\alpha_i\|=(\alpha_i, \alpha_i)^{\frac{1}{2}}$，并记 $\alpha_{k+1}=\alpha_1$，则

$$\begin{aligned}0<&\left(\sum_{i=1}^{k}\alpha_i/\|\alpha_i\|, \sum_{i=1}^{k}\alpha_i/\|\alpha_i\|\right)\\&=\sum_{i=1}^{k}(\alpha_i, \alpha_i)/\|\alpha_i\|^2+2\sum_{i=1}^{k}\frac{(\alpha_i, \alpha_{i+1})}{\|\alpha_i\|\,\|\alpha_{i+1}\|}\\&=k+2\sum_{i=1}^{k}\cos\theta_{\alpha_i\alpha_{i+1}}。\end{aligned}$$

因为 $\cos\theta_{\alpha_i\alpha_{i+1}}=-\frac{1}{2}$、$-\frac{\sqrt{2}}{2}$ 或 $-\frac{\sqrt{3}}{2}$，用 $\cos\theta_{\alpha_i\alpha_{i-1}}=-\frac{1}{2}$ 代入上式，得

$$0<\left(\sum_{i=1}^{k}\alpha_i/\|\alpha_i\|, \sum_{i=1}^{k}\alpha_i/\|\alpha_i\|\right)\leqslant k-2\cdot\frac{k}{2}=0,$$

矛盾。所以一定不能闭路。

4．单 π 系 Dynkin 图的角图中，任意一点都不能有三条以上的线与之相连。

证 设 $\alpha\in\boldsymbol{\Pi}$，并设有 $k>3$ 条线与 α 相连，设 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_i$ $(i\leqslant k)$是 $\boldsymbol{\Pi}$ 中与 α 相连的一切点，则因为不能成闭路，所以 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_i$ 两两垂直。以 V 表示$(\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_i)$所张成的子空间，在 V 中选取与 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_i$ 都正交的一个向量 $\gamma\neq 0$，由于 $\gamma, \alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_i$ 两两垂直(它们之间都没有连线)，故根据几何中推广的勾股定律有

$$\cos^2\theta_{\gamma\alpha}+\sum_{j=1}^{i}\cos^2\theta_{\alpha_j\alpha}=1, \quad \cos^2\theta_{\alpha\gamma}<1,$$

$$\Rightarrow \quad \sum_{j=1}^{t} \cos^2 \theta_{\alpha_j \alpha} < 1$$

$$\Rightarrow \quad \sum_{j=1}^{t} 4\cos^2 \theta_{\alpha_j \alpha} < 4,$$

若 α_j 与 α 之间有 t_i 条线相连，则 $4\cos^2 \theta_{\alpha_i \alpha} = t_i$，因此

$$\sum_{j=1}^{t} 4\cos^2 \theta_{\alpha_j \alpha} = \sum_{j=1}^{t} t_j < 4$$

所以与 α 根相连的线的总和 $k = \sum_{j=1}^{t} t_j < 4$，即 $k \leqslant 3$。得证。

5.设 C 是单 π 系 Π 的角图中的一条简单的链，如图 15-7，也就是 $C=(\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_k)$ 中连接 α_i 和 $\alpha_{i+1}(i=1, 2, \cdots, k-1)$ 之间的都是单重线。

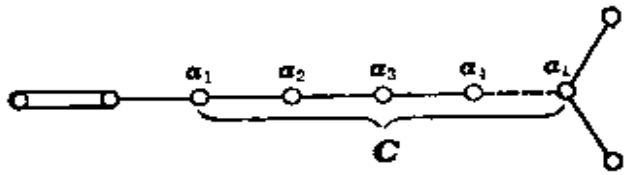


图 15·7

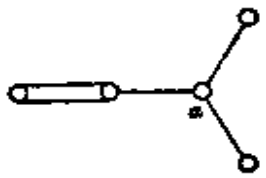


图 15·8

令 $\Pi' = \left\{ \Pi \backslash C,\ \alpha = \sum_{i=1}^{k} \alpha_i \right\}$，即 Π' 表示 Π 中不包括单根子集 C 再加上一个向量 α 的集合。那末 Π' 也是一个单 π 系。这个性质相当于说，Π' 的角图可以用 Π 的角图将 C 缩成一点 α，并将每一个与某 α_i 在 Π 中用 t 重线相连的点 $\beta \in \Pi \backslash C$ 以 t 重线段相连到 α 代替得到。如图 15-7 对应的 Π' 角图如图 15-8。

证 Π' 中向量都是线性无关的。又

$$(\alpha, \alpha) = \left(\sum_{i=1}^{k} \alpha_i,\ \sum_{i=1}^{k} \alpha_i \right)$$

$$= \sum_{i=1}^{k-1} \{(\alpha_i, \alpha_i) + 2(\alpha_i, \alpha_{i+1})\} + (\alpha_k, \alpha_k),$$

因为 α_i 与 α_{i+1} 之间连一条线，所以是 120°，因此有 $2(\alpha_i, \alpha_{i+1})/(\alpha_i, \alpha_i) = -1$，代入上式，得

$$(\alpha, \alpha) = (\alpha_k, \alpha_k),$$

而所有 (α_1, α_1)，(α_2, α_2)，$\cdots$，(α_k, α_k) 是相等的。现在设

$\beta\in\Pi\backslash C$，而 β 与 $\alpha_j(1\leqslant j\leqslant k)$ 以 t 重线相连，则 β 不能与其他 α_i 相连，否则成回路。因此

$$(\beta,\ \alpha)=\left(\beta,\ \sum_{i=1}^{k}\alpha_i\right)=(\beta,\ \alpha_j)。$$

所以 β 与 α 也连 t 重线。另外 Π 中 γ 不与 C 中任一个 α_i 连，则

$$(\gamma,\ \alpha)=\left(\gamma,\ \sum_{j=1}^{k}\alpha_j\right)=0,$$

则 γ 也不与 α 相连。由 α，β，γ 等等组成的角图 Π' 相当于把 Π 角图中的 C 链缩成一点 α 一样，并且仍旧应该是一个单 π 系的角图。

由此性质，可推断图 15-9 中的一些角图不可能存在。

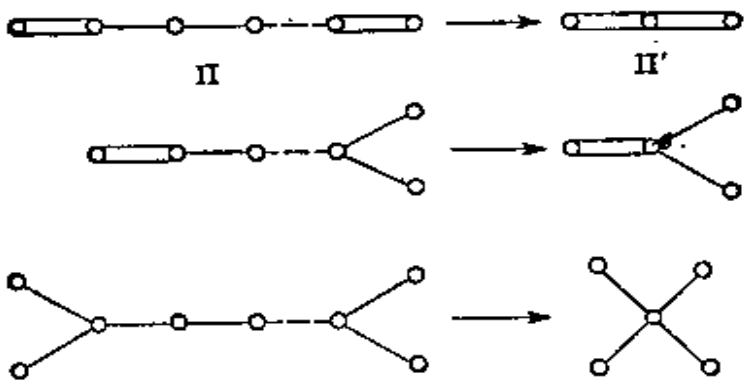


图 15-9　不能存在的角图

6．单 π 系的角图只可能有如下几种：

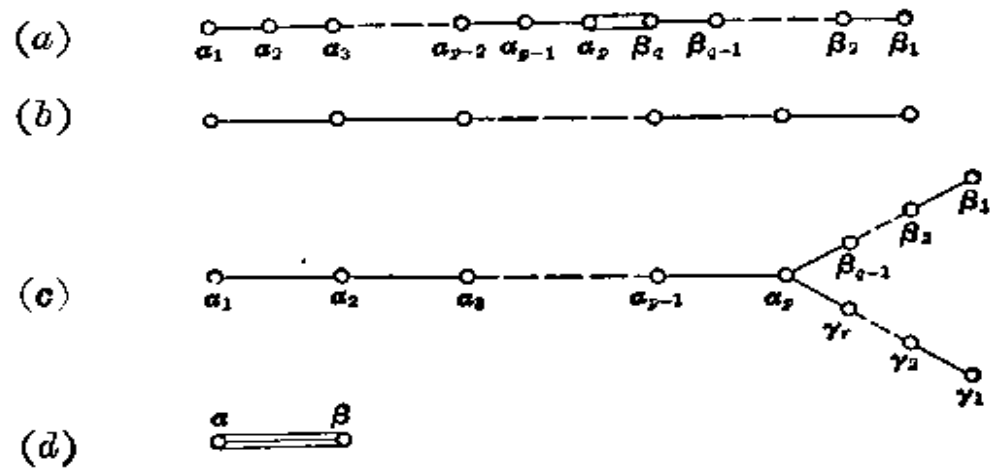


图 15-10　单 π 系允许的角图

7．单 π 系的 Dynkin 图中，只能有两种长度的根向量。这一性质是因为性质 6 中，角图 10 中 (b) 和 (c) 的各根之间夹角为 120°(只连一条线)，所以都是相同长度。而图 10(a) 中，β_1，β_2，…，β_{q-1}，β_q 之间连一条线，所以 $\{\beta_i\}$ 的长度相同，同理 $\{\alpha_i\}$ 的长度也都相同。但是 α_p 和 β_q 之间连二条线，夹角 135°，因此有一个是长根，一个是短根，长度平方比是 2:1。而图 10(d) 中，α 和 β 之间有三条线，它们夹角为 150°，所以长度平方比为 3:1。所有情况仅此四种，因此性质 7 成立。

8．单 π 系的 Dynkin 图一共有图 15–11 中所示的几种。

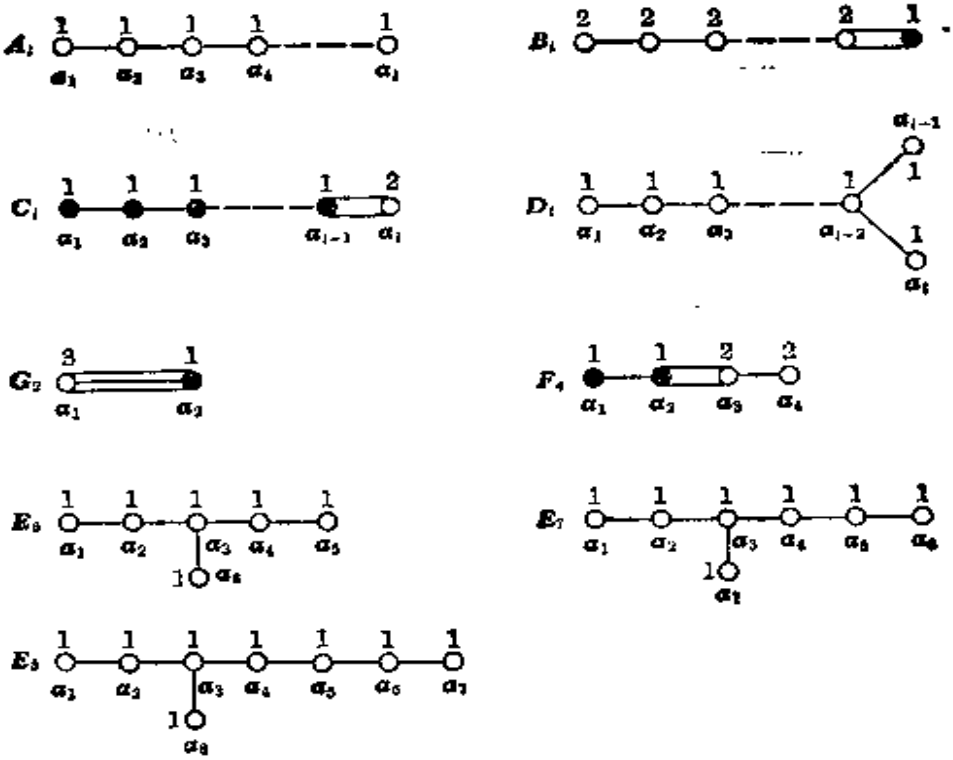


图 15.11　单李代数 Dynkin 图

证　(1) G_2 已证明过只有一个，因为它含三重线。

(2) 令 $C=\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n\}$ 是由同样长度

$$(\alpha_i, \alpha_i)=a \quad (i=1, 2, \cdots, n)$$

的根向量组成的链。我们作 $\alpha=\sum_{k=1}^{n} k\alpha_k$。则

$$(\alpha,\ \alpha)=\sum_{k=1}^{n}k^2(\alpha_k,\ \alpha_k)+2\sum_{k=1}^{n-1}k(k+1)(\alpha_k,\ \alpha_{k+1})$$

$$=\sum_{k=1}^{n}k^2a+2\sum_{k=1}^{n-1}k(k+1)\left(-\frac{1}{2}\right)a$$

$$=n^2a-\sum_{k=1}^{n-1}ka=\frac{n(n+1)}{2}a。\qquad(7\text{–}1)$$

(3) 设有角图如图 15–12, 则我们可证明仅有三种情况才适合: 1) $p=1$, q 任意正整数; 2) $q=1$, p 任意正整数; 3) $p=q=2$。

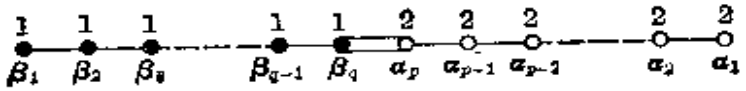


图 15.12

证 令 $\alpha=\sum_{k=1}^{p}k\alpha_k$, $\beta=\sum_{j=1}^{q}j\beta_j$, 则用(7–1)式, 有

$$(\alpha,\ \alpha)=\frac{1}{2}p(p+1),$$

$$(\beta,\beta)=\frac{1}{2}q(q+1)\times2=q(q+1)$$

这里假定根长$(\alpha_i,\ \alpha_i)=1$, $(\beta_j,\ \beta_j)=2$。另外

$$(\alpha,\ \beta)=pq(\alpha_p,\ \beta_q)=pq\|\alpha_p\|\|\beta_q\|\cos135^\circ=-pq。$$

因为 $\alpha_1,\ \alpha_2,\ \cdots,\ \alpha_p$ 和 $\beta_1,\ \beta_2,\ \cdots,\ \beta_q$ 线性无关, 故 $\alpha,\ \beta$ 不共线, 于是有 $\cos^2\theta_{\alpha\beta}<1$。由

$$\frac{(\alpha,\ \beta)^2}{(\alpha,\ \alpha)(\beta,\ \beta)}=\cos^2\theta_{\alpha\beta}<1$$

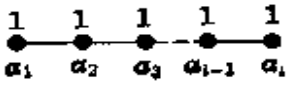
$$\Rightarrow(\alpha,\ \beta)^2<(\alpha,\ \alpha)(\beta,\ \beta),$$

结果得

$$p^2q^2<\frac{1}{2}pq(q+1)(p+1)$$

$$\Rightarrow(p-1)(q-1)<2\quad(p,\ q\text{ 为正整数})。\qquad(7\text{–}2)$$

要满足此不等式, 只有三种形式的解: 1) $p=1$, q 任意; 2) $q=1$, p 任意; 3) $p=q=2$。这三种情况就对应 Dynkin 图: $\boldsymbol{B}_{q+1}(p=1,\ q$ 任意), $\boldsymbol{C}_{p+1}(q=1,\ p$ 任意)及 $\boldsymbol{F}_4(p=2,\ q=2)$。

(4) 设有 Dynkin 图: 

, 则它与 $\boldsymbol{A}_l$ 相同。

(5) 设有 Dynkin 图如图 15-13, 图中不妨令 $p\geqslant q\geqslant r$。设

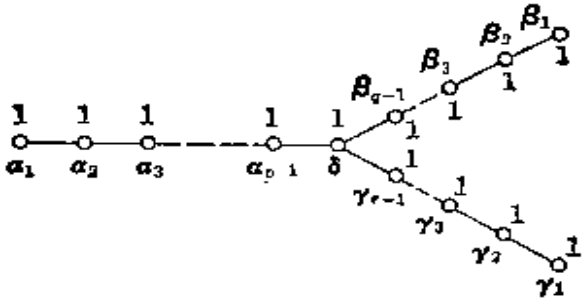


图 15.13

$$\boldsymbol{\alpha}=\sum_{i=1}^{p-1} i\alpha_i,$$

$$\boldsymbol{\beta}=\sum_{j=1}^{q-1} j\beta_j,$$

$$\boldsymbol{\gamma}=\sum_{k=1}^{r-1} k\gamma_k,$$

我们有

$$\begin{cases}(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})=\dfrac{1}{2}(p-1)p, & (\boldsymbol{\beta},\ \boldsymbol{\beta})=\dfrac{1}{2}q(q-1),\\ (\boldsymbol{\gamma},\ \boldsymbol{\gamma})=\dfrac{1}{2}r(r-1), & (\boldsymbol{\delta},\ \boldsymbol{\delta})=1,\\ (\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\delta})=-\dfrac{1}{2}(p-1), & (\boldsymbol{\beta},\ \boldsymbol{\delta})=-\dfrac{1}{2}(q-1),\\ (\boldsymbol{\gamma},\ \boldsymbol{\delta})=-\dfrac{1}{2}(r-1)。\end{cases}$$

因此有

$$\begin{cases}\cos^2\theta_{\alpha\delta}=\dfrac{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\delta})^2}{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})(\boldsymbol{\delta},\ \boldsymbol{\delta})}=\dfrac{\left[-\dfrac{1}{2}(p-1)\right]^2}{\dfrac{1}{2}p(p-1)\times 1}\\ \qquad\qquad=\dfrac{1}{2}\dfrac{p-1}{p}=\dfrac{1}{2}(1-p^{-1}),\\ \cos^2\theta_{\beta\delta}=\dfrac{1}{2}(1-q^{-1}),\\ \cos^2\theta_{\gamma\delta}=\dfrac{1}{2}(1-r^{-1})。\end{cases}$$

因为 $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$, $\boldsymbol{\gamma}$ 之间二、二正交, 所以按几何上的推广勾股定理

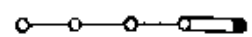
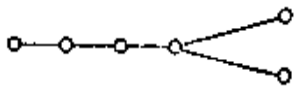
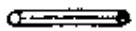
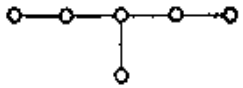
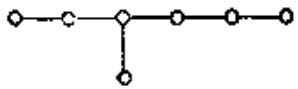
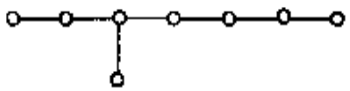
$$\cos^2\theta_{\alpha\delta}+\cos^2\theta_{\beta\delta}+\cos^2\theta_{\gamma\delta}<1\quad(\boldsymbol{\delta}\text{ 与 }\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\beta},\ \boldsymbol{\gamma}\text{ 线性无关}),$$

$$\Rightarrow\frac{1}{2}(1-p^{-1}+1-q^{-1}+1-r^{-1})<1$$

$$\Rightarrow p^{-1}+q^{-1}+r^{-1}>1。\tag{7-3}$$

因为我们令 $p\geqslant q\geqslant r$, 所以有 $p^{-1}\leqslant q^{-1}\leqslant r^{-1}$, 于是 $3r^{-1}<1$, 因为已令 $r\geqslant 2$, 所以 $r=2$, 于是有不等式 $p^{-1}+q^{-1}>\dfrac{1}{2}$, 得 $2q^{-1}>\dfrac{1}{2}\Rightarrow$

表 15-1　Dynkin 图和单李代数的根系

秩	Cartan 符号	群的符号	Dynkin 图	根　　系
$l(l+2)$	A_l	$SU(l+1)$		$e_i-e_j(i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ l+1)$
$l(2l+1)$ $l\geqslant 2$	B_l	$SO(2l+1)$		$\pm e_i$ 和 $\pm e_i\pm e_j(i<j=1,\ 2,\ \cdots,\ l)$
$l(2l+1)$ $l\geqslant 3$	C_l	$S_p(2^l)$		$\pm 2e_i$ 和 $\pm e_i\pm e_j(i<j=1,\ 2,\ \cdots,\ l)$
$l(2l-1)$ $l\geqslant 4$	D_l	$SO(2^l)$		$\pm e_i\pm e_j(i<j=1,\ 2,\ \cdots,\ l)$
14	G_2	G_2		$e_i-e_j(i,\ j=1,\ 2,\ 3;\ i\neq j)$，$\pm 2e_i\mp e_j\mp e_k(i,j,k=1,2,3,\ i\neq j\neq k)$
52	F_4	F_4		B_4 根系加上 $\frac{1}{2}(\pm e_1\pm e_2\pm e_3\pm e_4)$ 16 个根
78	E_6	E_6		A_5 根系加上 $\pm\sqrt{2}\,e_7$ 和所有 $\frac{1}{2}(\pm e_1\pm e_2\pm e_3\pm e_4\pm e_5\pm e_6)\pm(e_7/\sqrt{2})$，前一括号中取三个正号和三个负号。
133	E_7	E_7		A_7 根系加上所有 $\frac{1}{2}(\pm e_1\pm e_2\pm e_3\pm e_4\pm e_5\pm e_6\pm e_7\pm e_8)$，括号中取四个正号和四个负号
248	E_8	E_8		D_8 根系加所有 $\frac{1}{2}(\pm e_1\pm e_2\pm e_3\pm e_4\pm e_5\pm e_6\pm e_7\pm e_8)$，括号中取偶数个正号

$q<4$, 又已令 $q\geqslant 2$, 所以 $q=2$ 或 3 两种可能。

当 $q=2$ 时, 则 $p^{-1}>0$, 原来已设 $p\geqslant 2$, 因此有情况 1: $q=2$, $r=2$, $p\geqslant 2$, 这就是 D_{p+2} 李代数。

当 $q=3$ 时, $r=2$, 因此由(7-3)式得 $p^{-1}>\frac{1}{6}$, 但又令 $p\geqslant q$, 所以 $p\geqslant 3$, 结果得 $3\leqslant p\leqslant 5$, 因此得情况 2: $q=3$, $r=2$, $3\leqslant p\leqslant 5$。即为 E_{p+3}: E_6, E_7 和 E_8 三种。

总结上面论证, 我们一共能得到的单李代数有 A_l, B_l, C_l, D_l, G_2, F_4, E_6, E_7 和 E_8 这几类。A_l, B_l, C_l, D_l 这四类称为经典李代数, 而 G_2, F_4, E_6, E_7 和 E_8 这几类称为例外李代数。至此我们完成了单李代数结构的讨论。表 15-1 给出所有这些单李代数的 Dynkin 图和根系表。表中第一列是李代数的维数; 第二列是 Cartan 的记号, 第 3 列指出它所对应的李群, 第四列是单根系的 Dynkin 图, 在最后一列我们给出 Σ 根系中的根向量, 这里向量 e_i 定义为多维向量空间中的第 i 个单位向量, 写成分量形式为

$$e_i=(\underbrace{0\quad 0\quad \cdots\quad 0\quad i}_{i}\quad 0\quad \cdots\quad 0)$$

限于篇幅, 我们只给出第 3 列和第 5 列的结果, 不去推导这结果。

习 题 十 五

15.1 证明: 李代数 $\{[X_1, X_2]=X_3, [X_2, X_3]=X_1, [X_3, X_1]=X_2\}$ 和 $\{[X_1, X_2]=X_3, [X_2, X_3]=-X_1, [X_3, X_1]=-X_2\}$ 同构。

15.2 $SL(n, C)$ 的李代数是 $GL(n, C)$ 的李代数的一个理想, 而 $O(n, C)$ 的李代数只是 $GL(n, C)$ 的李代数的子代数, 不是理想。

15.3 证明 $SO(2, 1)$ 和欧基里德群 E_n 的李代数是非紧致的。

15.4 求 $[X_1, X_2]=X_3$, $[X_2, X_3]=-X_1$, $[X_3, X_1]=-X_2$ 的 Casimir 算子。

15.5 设有根链 $\beta+j\alpha$, $\beta+(j-1)\alpha$, $\cdots$, β, $\cdots$, $\beta-k\alpha$。证明:

$$N_{\alpha\beta}N_{-\alpha,\alpha+\beta}=\frac{j(k+1)(\alpha, \alpha)}{2}。$$

15.6 写出 B_2 代数的正根集合: Σ^+, 以及单根。

15.7 写出 F_4 例外李代数的全部根系, 并给出那些是单根, 那些是正根。

15.8 建立 B_2 李代数的对易关系。

第十六章

李代数的表示

§16.1 权与权空间

一个抽象的李代数 $\boldsymbol{L}$，若找到一个矩阵李代数 $\boldsymbol{M}$ 与它同态，则这个矩阵李代数就称为此抽象李代数 $\boldsymbol{L}$ 的表示。具体说来，存在一个同态映照 $\hat{L}$: $\boldsymbol{L}\to\boldsymbol{M}$, $\boldsymbol{M}$ 是 $n\times n$ 的方矩阵集合，使 $\forall \boldsymbol{g}\in \boldsymbol{L}$，有 $\hat{L}(\boldsymbol{g})\in\boldsymbol{M}$，并使 $\hat{L}$ 满足线性性及

$$\begin{cases}\hat{L}([\boldsymbol{g}_i,\ \boldsymbol{g}_j])=[\hat{L}(\boldsymbol{g}_i),\ \hat{L}(\boldsymbol{g}_j)]=\sum\limits_{\tau}C_{ij}^{\tau}\hat{L}(\boldsymbol{g}_\tau),\\ [\boldsymbol{g}_i,\ \boldsymbol{g}_j]=\sum\limits_{\tau}C_{ij}^{\tau}\boldsymbol{g}_\tau。\end{cases}\tag{1-1}$$

则称 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 为李代数 $\boldsymbol{L}$ 的表示，n 称为表示 $\hat{\boldsymbol{L}}$ 的维数，记为

$$\dim\hat{\boldsymbol{L}}=n。$$

至于一个表示可约或不可约的定义与群的可约不可约表示的定义是相同的，这里不再重复。

李群与一个李代数对应，例如 $\boldsymbol{A}_1$ 李代数，对应 $\boldsymbol{SO}(3)$ 李群。$\forall \boldsymbol{g}\in\boldsymbol{SO}(3)$，存在一个操作元素 $\hat{\boldsymbol{P}}_g$，使作用在任一 $\psi(\boldsymbol{x})$ 上有：

$$\hat{\boldsymbol{P}}_g\psi(\boldsymbol{x})=\psi(\boldsymbol{g}^{-1}\boldsymbol{x})=e^{i\theta\boldsymbol{n}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}}\psi(\boldsymbol{x}),$$

这里 $\boldsymbol{g}$ 代表一个绕一轴 $\boldsymbol{n}$ 转 θ 角的元素，$\boldsymbol{n}$ 为沿轴方向的单位矢量，$\hat{\boldsymbol{J}}$ 为角动量算子。$\hat{\boldsymbol{J}}$ 的三个分量标成 $\boldsymbol{A}_1$ 代数。如果我们知道了 $\boldsymbol{A}_1$ 的一切不可约表示矩阵 $\hat{\boldsymbol{J}}$，那末我们也就知道了 $\boldsymbol{SO}(3)$ 的同构操作群 $\{\hat{\boldsymbol{P}}_g\}$ 的一切不可约表示，也就是 $\boldsymbol{SO}(3)$ 群的一切不可约表示。按指数矩阵的定义，正好表明李代数表示的维数就是李群表示的维数。因此李代数表示的研究就十分重要了，它是研究李群表示的核心。

表示 $\hat{L}$ 组成了一个结构常数亦为 $\{C_{ij}^k\}$ 的矩阵李代数。因此我们也可以把这些表示矩阵组成Cartan-Weyl基下的形式，满足标准的形式(15.3-37)。这样我们对秩为 l 的半单李代数，也有 l 个互相对易的 $n\times n$ 的矩阵 $\{\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)\}$，另外有一组 $n\times n$ 的矩阵 $\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)$，$\alpha\in\Sigma$。因为 $\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)(i=1, 2, \cdots, l)$ 是互相对易的，所以有一组共同的本征矢 $|u\rangle$：

$$\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)|u\rangle=\Lambda_i|u\rangle \quad (i=1, 2, \cdots, l)。 \tag{1-2}$$

$|u\rangle$ 是 n 维空间中的一列向量 $\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}$。记 $\boldsymbol{\Lambda}=(\Lambda_1, \Lambda_2, \cdots\Lambda_l)$，它相当于一个 l 维向量，所以 $\boldsymbol{\Lambda}$ 认为是 l 维权空间 $\boldsymbol{\Lambda}_{\hat{L}}$ 中的一个向量，简称为权。$|u_\Lambda\rangle$ 是对应权为 $\boldsymbol{\Lambda}$ 的本征矢。一定的权 $\boldsymbol{\Lambda}$，往往不一定只有一个本征矢满足(1-2)式，可能发生简并的情况。简并度为1的权称为非简并权，简称单权。有时称 $|u_\Lambda\rangle$ 为权向量。下面我们介绍有关李代数表示论的某些重要定理。

定理1 设表示 $\hat{L}$ 的一个权是 $\boldsymbol{\Lambda}$，$|u_\Lambda\rangle$ 是相应的本征矢，设 Σ 是李代数 L 的非零根系。若 $\alpha\in\Sigma$，使 $\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle\neq 0$，则 $\boldsymbol{\Lambda}+\alpha$ 也是表示 $\hat{L}$ 的一个权，并且 $\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle$ 是相应权为 $\boldsymbol{\Lambda}+\alpha$ 的本征矢，如果 $\boldsymbol{\Lambda}+\alpha$ 不是权，则 $\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle=0$。

证 由(1-1)式，

$$\begin{aligned}
&\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle \\
&=[\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)-\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)]|u_\Lambda\rangle \\
&\quad+\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)|u_\Lambda\rangle \\
&=\hat{L}([\boldsymbol{H}_i, \boldsymbol{E}_\alpha])|u_\Lambda\rangle+\Lambda_i\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle \\
&=\hat{L}(\alpha_i\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle+\Lambda_i\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle=(\alpha_i+\Lambda_i)\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle \\
&\Rightarrow\hat{L}(\boldsymbol{H})\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle=(\boldsymbol{\Lambda}+\alpha)\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle。
\end{aligned} \tag{1-3}$$

这里 $\hat{L}(\boldsymbol{H})$ 表示$(\hat{L}(\boldsymbol{H}_1), \hat{L}(\boldsymbol{H}_2), \cdots, \hat{L}(\boldsymbol{H}_l))$。因此若

$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_\alpha)|u_\Lambda\rangle\neq 0,$$

则 $\boldsymbol{\Lambda}+\alpha$ 亦为权；反之若 $\boldsymbol{\Lambda}+\alpha$ 不为权，则

$$\hat{L}(E_\alpha)\,|u_\Lambda\rangle=0。$$

负载表示 $\hat{L}$ 的空间 $R_{\hat{L}}$ 是 $\dim\hat{L}$ 维的，因此就有 $\dim\hat{L}$ 个线性无关的本征矢量 $|u\rangle$。这 $\dim\hat{L}$ 个线性无关的本征矢分属于不同的权 Λ。有的权是单权，对应一个本征矢，但有的权可能不是单权，有几个本征矢对应它。这样 $\dim\hat{L}$ 维空间 $R_{\hat{L}}$ 可以按 $\hat{L}(H)$ 的不同本征值 Λ 所属的于空间 $R^{\Lambda}_{\hat{L}}$ 来分解：$R_{\hat{L}}=\sum\limits_{\Lambda\in\Delta_{\hat{L}}}R^{\Lambda}_{\hat{L}}$。任何属于 $R^{\Lambda}_{\hat{L}}$ 于空间的一个矢量，都是权为 Λ 的本征矢。因此由定理 1 知。

$$\hat{L}(E_\alpha)\,|u_\Lambda\rangle\in R^{\Lambda+\alpha}_{\hat{L}},\text{若 }\Lambda+\alpha\in\Delta_{\hat{L}},$$

$$=0,\qquad \text{若 }\Lambda+\alpha\notin\Delta_{\hat{L}}。\tag{1-4}$$

定理 2 设 $\hat{L}$ 是半单李代数 L 的一个不可约表示，表示的负载空间为 $R_{\hat{L}}$。设 Λ 为 $\hat{L}$ 的一个权，而 $\alpha\in\Sigma$，则

(1) $\dfrac{2(\Lambda,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}$ 是整数，而 $\Lambda-2\alpha\dfrac{(\Lambda,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}$ 亦为 $\hat{L}$ 的权，它与 Λ 称为等价的权。

(2) 等价的权具有相同的简并度。

(3) 设 Λ 为单权，而以 p 和 q 表示最大的非负整数，使 $\Lambda+k\alpha(-p\leqslant k\leqslant q)$ 都是表示 $\hat{L}$ 的权，则

$$\frac{2(\Lambda,\alpha)}{(\alpha,\alpha)}=-(q-p),\tag{1-5}$$

而且当 $k>q$ 或 $k<-p$ 时，$\Lambda+k\alpha$ 都不是 $\hat{L}$ 的权。

我们忽略定理 2 的第(2)部分证明，至于(1)、(3)的证明可以平行于定理(15.4-1)的证明。由定理 1，设 Λ 是权，它对应的本征矢记为 $|u\rangle=|\Lambda\rangle$。$\alpha\in\Sigma$(根系)，则 $\Lambda-\alpha$，$\Lambda-2\alpha$，… 等都是权，设 $\Lambda+\alpha$ 不是权，则因为表示是有限维的，所以不同的权是有限的。因此一定存在 q(非负整数)使 $\Lambda-q\alpha$ 是权，而 $\Lambda-(q+1)\alpha$ 不是权。设对应这些权 Λ，$\Lambda-\alpha$，$\Lambda-2\alpha$，…，$\Lambda-q\alpha$ 的本征矢为 $|\Lambda\rangle$，$|\Lambda-\alpha\rangle$，$\cdots|\Lambda-q\alpha\rangle$。则由定理 1，

$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}\rangle = C|\boldsymbol{\Lambda}-\boldsymbol{\alpha}\rangle = {}_D|\boldsymbol{\Lambda}-\boldsymbol{\alpha}\rangle'$$
$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-\boldsymbol{\alpha}\rangle' = |\boldsymbol{\Lambda}-2\boldsymbol{\alpha}\rangle'$$
$$\cdots$$
$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' = |\boldsymbol{\Lambda}-(j+1)\boldsymbol{\alpha}\rangle' \tag{1-6}$$

这里 $|\rangle'$ 上一撇代表已经把常数包括在本征矢中。显然

$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-q\boldsymbol{\alpha}\rangle' = 0。 \tag{1-7}$$

另一方面，$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-(j+1)\boldsymbol{\alpha}\rangle'$ 的本征值应为 $\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}$，所以记

$$\hat{L}(\boldsymbol{E}_{\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-(j+1)\boldsymbol{\alpha}\rangle' = \mu_{j+1}|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle', \tag{1-8}$$

式中 μ_{j+1} 为常数，由(1-8)式，可得

$$\begin{aligned}
\mu_{j+1}|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' &= \hat{L}(\boldsymbol{E}_{\alpha})\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' \\
&= \hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})\hat{L}(\boldsymbol{E}_{\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' + [\hat{L}(\boldsymbol{E}_{\alpha}),\ \hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})]|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' \\
&= \mu_j\hat{L}(\boldsymbol{E}_{-\alpha})|\boldsymbol{\Lambda}-(j-1)\boldsymbol{\alpha}\rangle' + \sum_{i=1}^{l}\alpha^i\hat{L}(\boldsymbol{H}_i)|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' \\
&= \mu_j|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' + \sum_{i=1}^{l}\alpha^i(\Lambda_i-j\alpha_i)|\boldsymbol{\Lambda}-j\boldsymbol{\alpha}\rangle' \\
&\Rightarrow \mu_{j+1} = \mu_j + (\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda}) - j(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha}),\ (j\geqslant 1)。
\end{aligned} \tag{1-9}$$

(1-9)式与(15.4-5)平行。同样亦可令 $\mu_0=0$，可求得

$$\mu_j = j(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda}) - \frac{j(j-1)}{2}(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})。 \tag{1-10}$$

另外由 $|\boldsymbol{\Lambda}-(q+1)\boldsymbol{\alpha}\rangle = 0$，知(1-8)式中 $\mu_{q+1}=0$，代入(1-10)式可得

$$(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda}) = \frac{q}{2}(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha}) \Rightarrow \frac{2(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda})}{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})} = q,\text{(非负整数)}。 \tag{1-11}$$

(1-11)式的结论 $\dfrac{2(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda})}{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})}$ 为非负整数是在假定 $\boldsymbol{\Lambda}+\boldsymbol{\alpha}$ 不是权情况下得到的，所以设 $\boldsymbol{\Lambda}+\boldsymbol{\alpha}$，$\boldsymbol{\Lambda}+2\boldsymbol{\alpha}$，$\cdots$，$\boldsymbol{\Lambda}+p\boldsymbol{\alpha}$ 亦是权，并且 $\boldsymbol{\Lambda}+(p+1)\boldsymbol{\alpha}$ 不是权。这样我们有包含 $\boldsymbol{\Lambda}$ 的 $\boldsymbol{\alpha}$ 权链：$\{\boldsymbol{\Lambda}+p\boldsymbol{\alpha}$，$\boldsymbol{\Lambda}+(p-1)\boldsymbol{\alpha}$，$\cdots$，$\boldsymbol{\Lambda}$，$\boldsymbol{\Lambda}-\boldsymbol{\alpha}$，$\boldsymbol{\Lambda}-2\boldsymbol{\alpha}$，$\cdots$，$\boldsymbol{\Lambda}-q\boldsymbol{\alpha}\}$。$\boldsymbol{\Lambda}+(p+1)\boldsymbol{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{\Lambda}-(q+1)\boldsymbol{\alpha}$ 均不是权。设 $\boldsymbol{\Lambda}'=\boldsymbol{\Lambda}+p\boldsymbol{\alpha}$，则 $\boldsymbol{\Lambda}'+\boldsymbol{\alpha}$ 不是权，$\boldsymbol{\Lambda}'-(p+q)\boldsymbol{\alpha}$ 是权，但 $\boldsymbol{\Lambda}'-(p+q+1)\boldsymbol{\alpha}$ 不是权。应用公式(1-11)得

$$\frac{2(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda}')}{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})} = p+q \Rightarrow \frac{2(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\Lambda})}{(\boldsymbol{\alpha},\ \boldsymbol{\alpha})} = q-p\text{(整数)}, \tag{1-12}$$

并且 $\Lambda-(q-p)\alpha(=\Lambda+(p-q)\alpha)$一定属于权的集合 $\{\Lambda+p\alpha, \Lambda+(p-1)\alpha, \cdots, \Lambda, \Lambda-\alpha, \cdots, \Lambda-q\alpha\}$中，所以一定是权，因此有 $\Lambda-\frac{2(\alpha, \Lambda)}{(\alpha, \alpha)}\alpha$ 亦是权。定理的(1)，(3)部分全部被证明。

此定理的(1)，说明了权 Λ 相对于垂直任一根向量 α 的超平面(在 l 维权空间中)反射后得到的矢量仍为权。这种反演操作 S_α 把权 Λ 变为 $\Lambda-2\alpha(\Lambda, \alpha)/(\alpha, \alpha)$，由 S_α 建立的 Λ' 说成是与权 Λ 等价的。所有 $\{S_\alpha: \alpha\in\Sigma\}$ 全体组成一个变换群，称为 Weyl 反演群。由此群联系起来的那些权都是等价的权。按本定理(2)，这些等价的权的简并度都是相同的。

因为根系 Σ 可以通过单根 $\Pi=\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$ 的线性组合来建立，因此 Weyl 反演群可以用 l 个 $S_{\alpha_i}(i=1, 2, \cdots, l)$和单位元素 $S_\theta=I$ 来生成。

正权：Λ 的分量$(\Lambda_1\Lambda_2\cdots\Lambda_l)$规定一种次序后，它的第一个不为零的分量为正时，称此权为正权，记作 $\Lambda>0$。

若两个权 $\Lambda^{(1)}$ 和 $\Lambda^{(2)}$ 的差

$$\Lambda^{(1)}-\Lambda^{(2)}=(\Lambda_1^{(1)}-\Lambda_1^{(2)}, \Lambda_2^{(1)}-\Lambda_2^{(2)}, \cdots, \Lambda_l^{(1)}-\Lambda_l^{(2)})>0,$$

则称权 $\Lambda^{(1)}$ 比 $\Lambda^{(2)}$ 高，记作 $\Lambda^{(1)}>\Lambda^{(2)}$。

最高权(或首权)：表示 $\hat{L}$ 中，高于所有权的那个权称为此表示的最高权或首权。关于首权，存在如下定理。

定理 3 $\hat{L}$ 是半单李代数 L 的一个不可约表示，其首权为 $\Lambda^{(0)}$，则 $\hat{L}$ 的权皆可表成如下形式：$(\Lambda^{(0)}-\alpha_{i_1}-\alpha_{i_2}-\cdots-\alpha_{i_k})$，这里 $\alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}, \cdots, \alpha_{i_k}\in\Pi$，即都为单根(可以重复)。且首权 $\Lambda^{(0)}$ 是单权。

定理 2 中(2)和此定理 3 的证明可参阅万哲先的«李代数» p. 165, 定理 1。

§16.2 半单李代数的表示

我们仍旧不加证明地引述如下几个表示论中的重要定理。

定理1 设 L 是半单李代数，$H=\{H_1, H_2, \cdots, H_l\}$ 是 L 的一个 Cartan 子代数，Π 是单根系 $\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$。设 $\hat{L}_1$ 和 $\hat{L}_2$ 是 L 的两个不可约表示，如果 $\hat{L}_1$ 和 $\hat{L}_2$ 的首权相等，则这两个不可约表示等价。

由此定理可知，一个半单李代数的不可约表示 $\hat{L}$，可以用它的首权来标记。

定理2 $\hat{L}$ 是半单李代数 L 的一个不可约表示，H 是它的 Cartan 子代数，$\Pi=\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_l\}$ 是它的单根系，Λ 是 $\hat{L}$ 的首权，那末

$$\Lambda_{\alpha_i}=_D \frac{2(\Lambda, \alpha_i)}{(\alpha_i, \alpha_i)} \quad (i=1, 2, \cdots, l), \tag{2-1}$$

它一定是非负整数；反之若存在一个 Λ，满足 Λ_{α_i} 是非负整数，那末 $\hat{L}$ 一定存在一个不可约表示，并且以 Λ 为首权。

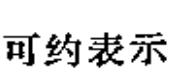
这定理也可说成：Λ 是 L 的不可约表示首权的充要条件是所有数 Λ_{α_i}((2-1)式)都是非负整数。

此定理的必要性是十分明显的，因为若 Λ 为首权，$\alpha_i\in\Pi$，则 $\Lambda-2\alpha_i(\Lambda, \alpha_i)/(\alpha_i, \alpha_i)$亦为权，因为 α_i 为正根，故若 $\Lambda_{\alpha_i}<0$，则 $\Lambda-\alpha_i\Lambda_{\alpha_i}>\Lambda$，破坏了 Λ 是首权的假定，故 Λ_{α_i} 一定为非负整数。

由此定理，我们对一个李代数，画出它的单根(Dynkin)图，在图中每一个圈代表一个单根 α_i，伴随这个单根 α_i，记一个非负的整数，对应这些数就是某不可约表示首权的有关分量 $2(\Lambda, \alpha_i)/(\alpha_i, \alpha_i)$。因此在 Dynkin 图中的每一点旁标上一个非负整数后，这图就代表了此李代数的一个特定的不可约表示了。

我们来举几个例子加以说明。

例1 A_2 李代数(对应 $SU(3)$群)的不可约表示。

按上所述，我们画出不可约表示图：

，(n, m)是非负整数，此不可约表示也可记为(n, m)。此不可约表示的最高权设为 $\Lambda=a\alpha_1+b\alpha_2$。所以能这样是因为在二维权空间中，2 个单根 α_1, α_2 是线性无关的，所以总是可以作成基，任何权都代表在此权空间中的一个向量，故总可按基 $\{\alpha_1, \alpha_2\}$展开。a, b 是系数。按

图形定义，有

$$\begin{cases} \Lambda_{\alpha_1}=2\dfrac{(\Lambda,\ \alpha_1)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}=n, \\ \Lambda_{\alpha_2}=2\dfrac{(\Lambda,\ \alpha_2)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=m, \end{cases}$$

$$\Rightarrow\begin{cases} 2[a+b(\alpha_2,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)]=2\left(a-\dfrac{1}{2}b\right)=n, \\ 2[(\alpha_1,\ \alpha_2)a/(\alpha_2,\ \alpha_2)-b]=2\left(-\dfrac{1}{2}a+b\right)=m, \end{cases}$$

$$\Rightarrow\begin{cases} a=\dfrac{2n+m}{3}, \\ b=\dfrac{n+2m}{3}。 \end{cases}$$

因此 A_2 的不可约表示$(n,\ m)$的最高权

$$\Lambda=\frac{1}{3}(2n+m)\alpha_1+\frac{1}{3}(n+2m)\alpha_2。 \tag{2-2}$$

我们可得 A_2 的不可约表示

$$\begin{cases} (0,\ 1):\ \overset{1}{\underset{\alpha_1}{\circ}}\!\!-\!\!\!-\!\!\overset{}{\underset{\alpha_2}{\circ}}\ ,\ \text{首权}\ \Lambda=\dfrac{1}{3}\alpha_1+\dfrac{2}{3}\alpha_2, \\ (1,\ 0):\ \overset{1}{\underset{\alpha_1}{\circ}}\!\cdots\!\overset{}{\underset{\alpha_2}{\circ}}\ ,\ \text{首权}\ \Lambda=\dfrac{2}{3}\alpha_1+\dfrac{1}{3}\alpha_2。 \end{cases} \tag{2-3}$$

对于 A_l 李代数(对应 $SU(l+1)$群)的不可约表示，可用一组非负整数$(\Lambda_{\alpha_1},\ \Lambda_{\alpha_2},\ \cdots,\ \Lambda_{\alpha_l})$来标记，而 Λ_{α_i} 由(2-1)式定义。令

$$\lambda_i=\sum_{k=i}^{l}\Lambda_{\alpha_k},\ (i=1,\ 2,\ \cdots,\ l), \tag{2-4}$$

则代替 l 个 Λ_{α_i}，我们可用 l 个 λ_i 来标记 A_l(即 $SU(l+1)$) 的不可约表示，这时

$$\begin{cases} \lambda_1\geqslant\lambda_2\geqslant\lambda_3\geqslant\cdots\geqslant\lambda_l\geqslant 0, \\ \sum_{i=1}^{l}\lambda_i=\sum_{i=1}^{l}\sum_{k=i}^{l}\Lambda_{\alpha_k}=N\ \text{(正整数)}。 \end{cases} \tag{2-5}$$

N 是一个正整数。由条件 (2-5)，正好 $\{\lambda_i\}$ 是代表 N 的一种分法。因此用 $[\lambda]=[\lambda_1,\ \lambda_2,\ \cdots,\ \lambda_l]$ 来标记 A_l(即 $SU(l+1)$) 的不可约表示，正好就是杨氏图的标记法。例如 $A_2(SU(3))$：

$(0,\ 1)\longrightarrow\lambda_1=\Lambda_{\alpha_1}+\Lambda_{\alpha_2}=1,\ \lambda_2=\Lambda_{\alpha_2}=1$，即为[1, 1]不可约表示，所以$(0,\ 1)=[1,\ 1]$，杨氏图为 $\begin{array}{|c|}\hline\ \ \\\hline\ \ \\\hline\end{array}$。

$(1,\ 0)\longrightarrow\lambda_1=\Lambda_{\alpha_1}+\Lambda_{\alpha_2}=1,\ \lambda_2=\Lambda_{\alpha_2}=0$，即为[1, 0]不可约表示，所以$(1,\ 0)=[1,\ 0]=[1]$，杨氏图为□。

在表14-2中，就用了一种是杨氏分法标记$[\lambda_1,\ \lambda_2]$，另一种是这里的标记$(n,\ m)=(\lambda_1-\lambda_2,\ \lambda_2)$。李代数的不可约表示，也是李群的不可约表示，所以这里的$(n,\ m)$也是$SU(3)$群的一种不可约表示，它与杨氏图有着一、一对应的关系。在$SU(l+1)$群的不可约表示中，由第十四章知，可只用最多l排的杨氏图$[\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_l]$来标记不可约表示，这里我们看到$SU(l+1)$对应的$A_l$李代数有$l$个单根，所以它的不可约表示用$(\Lambda_{\alpha_1},\ \Lambda_{\alpha_2},\ \cdots,\ \Lambda_{\alpha_l})$这$l$个有次序的非负整数来标记，通过定义(2-4)，可以定出l个λ_i来，这正好说明只需要l排的杨氏图就可标记$SU(l+1)$的不可约表示。

例2 G_2李代数的不可约表示。

它的不可约表示图为 $\overset{n}{\underset{\alpha_1}{\circ}}\!\!=\!\!\overset{m}{\underset{\alpha_2}{\circ}}$，记不可约表示为$(n,\ m)$，首权$\Lambda=(\Lambda_{\alpha_1},\ \Lambda_{\alpha_2})=a\alpha_1+b\alpha_2$。$\Lambda_{\alpha_1}=n,\ \Lambda_{\alpha_2}=m$。由$G_2$代数的根长关系：

$$\frac{(\alpha_1,\ \alpha_1)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=3,$$

$$\frac{(\alpha_1,\ \alpha_2)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=\frac{\|\alpha_1\|}{\|\alpha_2\|}\cos 150^\circ=-\frac{3}{2},$$

$$\frac{(\alpha_1,\ \alpha_2)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}=-\frac{1}{2},$$

以及把$\Lambda=a\alpha_1+b\alpha_2$代入

$$\Lambda_{\alpha_1}=2\frac{(\Lambda,\ \alpha_1)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}=n,\quad \Lambda_{\alpha_2}=2\frac{(\Lambda,\ \alpha_2)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=m。$$

得如下方程组：

$$n=2a-b,\quad m=-3a+2b。\tag{2-6}$$

$$\Rightarrow a=2n+m,\ b=3n+2m。\tag{2-7}$$

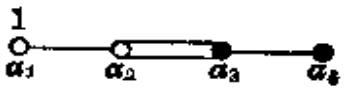
所以(n, m)不可约表示的首权为

$$\Lambda=(2n+m)\alpha_1+(3n+2m)\alpha_2。 \tag{2-8}$$

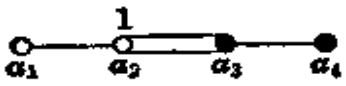
对于不可约表示：

$$(1, 0)\to\Lambda^{(1)}=2\alpha_1+3\alpha_2;\quad (0, 1)\to\Lambda^{(2)}=\alpha_1+2\alpha_2;$$
$$(n, 0)\to\Lambda=n\Lambda^{(1)},\quad (0, m)\to\Lambda=m\Lambda^{(2)},$$
$$(n, m)\to\Lambda=n\Lambda^{(1)}+m\Lambda^{(2)}。$$

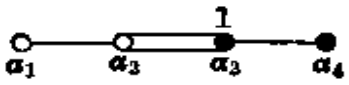
我们称(1, 0)和(0, 1)为 G_2 李代数的基本表示，因此任一个不可约表示的首权 Λ 都可用两个基本表示的首权 $\Lambda^{(1)}$ 和 $\Lambda^{(2)}$ 方便地表示出来。这种情况可以推广到一般的 Dynkin 图中去。定义基本表示是指 Dynkin 图中，只有一个圈上记 1，其余圈皆为零(即不记上数)的不可约表示。例如 F_4 的基本表示有 4 个如下：



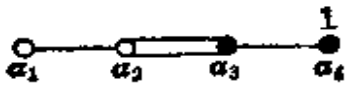
$\Lambda^{(1)}$



$\Lambda^{(2)}$



$\Lambda^{(3)}$



$\Lambda^{(4)}$

这四个基本表示的首权为$(1, 0, 0, 0)\to\Lambda^{(1)}$, $(0, 1, 0, 0)\to\Lambda^{(2)}$, $(0, 0, 1, 0)\to\Lambda^{(3)}$, $(0, 0, 0, 1)\to\Lambda^{(4)}$。则一般的不可约表示$(n, m, p, q)$的首权为 $\Lambda=n\Lambda^{(1)}+m\Lambda^{(2)}+p\Lambda^{(3)}+q\Lambda^{(3)}$。

在一般情况下，这一点是不难证明的。设此李代数有 l 个圈，不可约表示是$(n_1, n_2, \cdots, n_l)$，记基本表示$(1, 0, 0, \cdots, 0)$, $(0, 1, 0, \cdots, 0)$, $\cdots$, $(0, 0, 0, \cdots, 0, 1)$的首权依次为 $\Lambda^{(1)}$, $\Lambda^{(2)}$, $\cdots$, $\Lambda^{(l)}$。令

$$\Lambda^{(i)}=\sum_{j=1}^{l}a_j^i\alpha_j,\ i=1, 2, \cdots, l \tag{2-9}$$

则对基本表示的 $\Lambda^{(i)}$，其分量 $\Lambda_{\alpha_j}^{(i)}=\delta_{ij}$。所以有

$$\Lambda_{\alpha_j}^{(i)}=2(\Lambda^{(i)}, \alpha_j)/(\alpha_j, \alpha_j)=\delta_{ij}, \tag{2-10}$$

记

$$2(\alpha_i, \alpha_j)/(\alpha_j, \alpha_j)=C_{ji}, \tag{2-11}$$

C_{ik} 由李代数的 Dynkin 图的分析可以立即得到的常数，与具体的不可约表示无关。由(2-10)式，用(2-9)代入可得方程：

$$\begin{cases} C_{11}a_1^i+C_{12}a_2^i+\cdots+C_{1l}a_l^i=0, \\ C_{21}a_1^i+C_{22}a_2^i+\cdots+C_{2l}a_l^i=0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ C_{i1}a_1^i+C_{i2}a_2^i+\cdots+C_{il}a_l^i=1, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ C_{l1}a_1^i+C_{l2}a_2^i+\cdots+C_{ll}a_l^i=0, \end{cases} (i=1, 2, \cdots, l)。 \quad (2\text{-}12)$$

现在把(2-12)式写成矩阵的形式，记列向量 $\hat{l}^i$ 为只有第 i 行为1，其余均为零的 l 行一列矩阵，则(2-12)式可写成 $\hat{C}\hat{a}^i=\hat{l}^i$，$\hat{a}^i$ 是由 $(a_1^i, a_2^i, \cdots, a_l^i)$组成的 l 行一列矩阵。我们两边乘 n_i 对 i 求和可得

$$\hat{C}\left(\sum_{i=1}^{l} n_i\hat{a}^i\right)=\sum_{i=1}^{l} n_i\hat{l}^i, \quad (2\text{-}13)$$

记列矩阵：$\hat{b}=\sum_{i=1}^{l} n_i\hat{a}^i$，其元素为 $b_j=\sum_{i=1}^{l} n_i a_j^i$，则(2-13)式变为

$$\hat{C}\hat{b}=\sum_{i=1}^{l} n_i\hat{l}^i={}_D\hat{n}。 \quad (2\text{-}14)$$

$\hat{n}$ 是分量为$(n_1, n_2, \cdots, n_l)$的一列矩阵。

现在设不可约表示$(n_1, n_2, n_3, \cdots, n_l)$的最高权为

$$\boldsymbol{\Lambda}=b_1\boldsymbol{\alpha}_1+b_2\boldsymbol{\alpha}_2+\cdots+b_l\boldsymbol{\alpha}_l,$$

则决定 b_i 的方程为：

$$\frac{2(\boldsymbol{\Lambda}, \boldsymbol{\alpha}_i)}{(\boldsymbol{\alpha}_i, \boldsymbol{\alpha}_i)}=n_i,$$

正好就是方程(2-14)。所以可得

$$\boldsymbol{\Lambda}=\sum_{j=1}^{l}\left(\sum_{i=1}^{l} n_i a_j^i\right)\boldsymbol{\alpha}_j=\sum_{i=1}^{l} n_i\sum_{j=1}^{l} a_j^i\boldsymbol{\alpha}_j=\sum_{i=1}^{l} n_i\boldsymbol{\Lambda}^{(i)}。 \quad (2\text{-}15)$$

这就是要证明的。

§16.3 不可约表示的维数

上节讲了如何由给出的不可约表示图，求出最高权 $\boldsymbol{\Lambda}$，而不可

约表示维数的计算与最高权有着密切的联系，下面我们给出有关计算不可约表示维数的定理，定理的证明可在万哲先的«李代数»一书的 p.276 找到。

定理 1 设 $\hat{L}$ 是半单李代数 L 的一个不可约表示，其首权为 Λ，则不可约表示的维数

$$\dim \hat{L}=\prod_{\alpha\in\Sigma^+}\frac{(\Lambda+g,\ \alpha)}{(g,\ \alpha)} \tag{3-1}$$

这里 Σ^+ 为正根集合，而

$$g=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\in\Sigma^+}\alpha,\text{(正根和之半)。} \tag{3-2}$$

下面我们利用公式(3-1)来计算一些李代数不可约表示的维数，通过这些例子，可以了解如何处理维数公式的方法。

1. A_1 代数(对应 $SU(2)$ 群) 它与 B_1 同构，$l=1$。它只有一个单根 α，正根 $\Sigma^+=\alpha$，由(3-2)得 $g=\frac{1}{2}\alpha$。现在令不可约表示的首权为 $\Lambda=j\alpha$，则由(3-1)式得：

$$\dim \hat{L}=\prod_{\alpha\in\Sigma^+}\frac{(\Lambda+g,\ \alpha)}{(g,\ \alpha)}=\frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)(\alpha,\ \alpha)}{\frac{1}{2}(\alpha,\ \alpha)}=2j+1。 \tag{3-3}$$

另外有

$$\Lambda_a=2\frac{(\Lambda,\ \alpha)}{(\alpha,\ \alpha)}=2j=\text{非负整数}。$$

所以 j 一定为非负半整数或非负整数。所以 $SU(2)$ 群的表示可用一个数 j 来标志。正如 $SU(2)$ 群一章中的 $\hat{D}^{(j)}$。它的维数是 $2j+1$。这是熟知的结果。

2. D_2 李代数(对应 $SO(4)$ 群) 因为 $D_2=A_1\oplus A_1$，它是半单李代数，有两个零根 $(l=2)$ 和两个正交的单根 α_1 和 α_2，$(\alpha_1,\ \alpha_2)=0$。$\Sigma=\{\alpha_1,\ \alpha_2,\ -\alpha_1,\ -\alpha_2\}$。所以 $\Sigma^+=\{\alpha_1,\ \alpha_2\}$，$g=\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)$，它的不可约表示图如 $\overset{n_1}{\circ}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\circ\overset{n_2}{}$（$n_1$ 对应 α_1，n_2 对应 α_2）。设此不可约表示的最高权为 $\Lambda=j_1\alpha_1+j_2\alpha_2$。则

$$n_1=\Lambda_{\alpha_1}=2\frac{(\Lambda,\ \alpha_1)}{(\alpha_1,\ \alpha_2)}=2j_1\ (\text{非负整数}),$$

$$n_2=\Lambda_{\alpha_2}=2\frac{(\Lambda,\ \alpha_2)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=2j_2\ (\text{非负整数}),$$

$$\dim\hat{L}=\prod_{\alpha\in\Sigma^+}\frac{(\Lambda+g,\ \alpha)}{(g,\ \alpha)}=\frac{\left(\left[\left(j_1+\frac{1}{2}\right)\alpha_1+\left(j_2+\frac{1}{2}\right)\alpha_2\right],\ \alpha_1\right)}{\left(\frac{1}{2}\alpha_1+\frac{1}{2}\alpha_2,\ \alpha_1\right)}$$

$$\times\frac{\left(\left[\left(j_1+\frac{1}{2}\right)\alpha_1+\left(j_2+\frac{1}{2}\right)\alpha_2\right],\ \alpha_2\right)}{\left(\frac{1}{2}\alpha_1+\frac{1}{2}\alpha_2,\ \alpha_2\right)}$$

$$=(2j_1+1)(2j_2+1),\qquad(3\text{–}4)$$

$2j_1$, $2j_2$ 也是非负整数。

3. A_2 代数(对应 $SU(3)$ 群) 不可约表示 $\hat{L}$ 的图形为 $\overset{n}{\underset{\alpha_1}{\circ}}\!\!-\!\!\!-\!\!\overset{m}{\underset{\alpha_2}{\circ}}$，$SU(3)$的根系 Σ。若令 $e_1=(1\,0\,0)$, $e_2=(0\,1\,0)$, $e_3=(0\,0\,1)$，则由第十五章最后的表 15–1 中最后一列知，它的三个根 $\alpha_1=e_1-e_2=(1\ -1\ 0)$，$\alpha_2=e_2-e_3=(0\ 1\ -1)$，$\alpha_3=e_1-e_3=(1\ 0\ -1)=\alpha_1+\alpha_2$ 是正根，所以 $\Sigma^+=\{\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3\}$，$\alpha_1$, α_2 为单根。因此

$$g=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\in\Sigma^+}\alpha=\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)=\alpha_1+\alpha_2。$$

不可约表示$(n,\ m)$的首权由上节例子已知是

$$\Lambda=\frac{1}{3}(2n+m)\alpha_1+\frac{1}{3}(n+2m)\alpha_2,$$

$$\Lambda+g=\frac{1}{3}(2n+m+3)\alpha_1+\frac{1}{3}(n+2m+3)\alpha_2,$$

$$\frac{(\alpha_1,\ \alpha_2)}{(\alpha_2,\ \alpha_2)}=\frac{(\alpha_1,\ \alpha_2)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}=-\frac{1}{2},$$

$$(\alpha_1,\ \alpha_1)=(\alpha_2,\ \alpha_2)。$$

结果

$$\dim \hat{L} = \prod_{\alpha \in \Sigma^+} \frac{(\Lambda+g,\ \alpha)}{(g,\ \alpha)}$$

$$= \frac{(\Lambda+g,\ \alpha_1)}{(g,\ \alpha_1)} \cdot \frac{(\Lambda+g,\ \alpha_2)}{(g,\ \alpha_2)} \cdot \frac{(\Lambda+g,\ \alpha_3)}{(g,\ \alpha_3)}$$

$$= \frac{\left[\frac{1}{3}(2n+m+3) - \frac{1}{3\times 2}(n+2m+3)\right](\alpha_1,\ \alpha_1)}{\left(1-\frac{1}{2}\right)(\alpha_1,\ \alpha_1)}$$

$$\times \frac{\frac{1}{3}\left[n+2m+3-\frac{1}{2}(2n+m+3)\right](\alpha_2,\ \alpha_2)}{\left(1-\frac{1}{2}\right)(\alpha_2,\ \alpha_2)}$$

$$\times \frac{\frac{1}{6}\left[2n+m+3+(n+2m+3)\right]}{2\left(1-\frac{1}{2}\right)}$$

$$= \frac{1}{3}(3n+3) \times \frac{1}{3}(3m+3) \times \frac{1}{2}(n+m+2)$$

$$= \frac{1}{2}(n+1)(m+1)(m+n+2)。 \qquad (3\text{-}5)$$

用$[\lambda_1,\ \lambda_2]$来代替$(n,\ m)$，则$\lambda_1=n+m$，$\lambda_2=m$，有

$$\dim[\lambda_1,\ \lambda_2] = \frac{1}{2}(\lambda_1-\lambda_2+1)(\lambda_2+1)(\lambda_1+2)。 \qquad (3\text{-}6)$$

由(5)或(6)可以求出 A_2 代数或 $SU(3)$群的所有有限维不可约表示的维数。

4. A_3 代数(对应 $SU(4)$群) 由表15-1，知 A_3 李代数的根矢集合 $\Sigma = e_i - e_j (i \neq j,\ i,\ j=1,\ 2,\ 3,\ 4)$。$e_1=(1\ 0\ 0\ 0)$、$e_2=(0\ 1\ 0\ 0)$、$e_3=(0\ 0\ 1\ 0)$ 和 $e_4=(0\ 0\ 0\ 1)$。其中正根集合

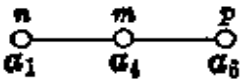
Σ^+: $\alpha_1=(1\ -1\ 0\ 0)$, $\alpha_2=(1\ 0\ -1\ 0)$, $\alpha_3=(1\ 0\ 0\ -1)$,

$\alpha_4=(0\ 1\ -1\ 0)$, $\alpha_5=(0\ 1\ 0\ -1)$, $\alpha_6=(0\ 0\ 1\ -1)$。

单根集合 Π: $\{\alpha_1,\ \alpha_4,\ \alpha_6\}$。而

$$\alpha_2=\alpha_1+\alpha_4,\ \alpha_3=\alpha_1+\alpha_4+\alpha_6,\ \alpha_5=\alpha_4+\alpha_6,$$

$$g = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\alpha_i = \frac{1}{2}(3\alpha_1+4\alpha_4+3\alpha_6)。$$

A_3 的不可约表示(n, m, p)图为：

。令最高权为 $\Lambda=a_1\alpha_1+a_2\alpha_4+a_3\alpha_6$。则有

$$n=2(\Lambda,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=2a_1-\frac{2a_2}{2}-2a_3\frac{(\alpha_6,\ \alpha_1)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}$$

$$=2a_1-a_2,$$

$$m=2(\Lambda,\ \alpha_4)/(\alpha_4,\ \alpha_4)=-a_1+2a_2-a_3,$$

$$p=2(\Lambda,\ \alpha_6)/(\alpha_6,\ \alpha_6)=-a_2+3a_3,$$

解得

$$a_1=\frac{1}{4}(3n+2m+p),$$

$$a_2=\frac{1}{4}(4m+2n+2p),$$

$$a_3=\frac{1}{4}(3p+n+2m)。$$

又

$$\Lambda+g=\left(a_1+\frac{3}{2}\right)\alpha_1+(a_2+2)\alpha_4+\left(a_3+\frac{3}{2}\right)\alpha_6,\ \text{及}$$

$$\begin{cases}\prod\limits_{\alpha\in\Sigma^+}(g,\ \alpha)=\frac{1}{2}\cdot1\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot1\cdot\frac{1}{2}C^6=\frac{3}{16}C^6,\\ C=(\alpha_1,\ \alpha_1)=(\alpha_2,\ \alpha_2)=\cdots=(\alpha_6,\ \alpha_6)。\end{cases}$$

$$\prod_{\alpha\in\Sigma^+}(\Lambda+g,\ \alpha)$$

$$=\left[\left(a_1+\frac{3}{2}\right)-\frac{1}{2}(a_2+2)\right]\cdot\left[(a_2+2)-\frac{1}{2}(a_1+a_3+3)\right]$$

$$\times\left[\left(a_3+\frac{3}{2}\right)-\frac{1}{2}(a_2+2)\right]$$

$$\times\left[a_1+\frac{3}{2}-\frac{1}{2}(a_2+2)+(a_2+2)-\frac{1}{2}(a_1+a_3+3)\right]$$

$$\times\left[\left(a_1+\frac{3}{2}\right)+(a_2+2)+\left(a_3+\frac{3}{2}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{1}{2}(a_2+2+a_2+2+a_1+a_3+3)\right]$$

$$\times\left[(a_2+2)+\left(a_3+\frac{3}{2}\right)-\frac{1}{2}(a_2+2+a_1+a_3+3)\right]C^6$$

结果

$$\dim(n,\ m,\ p)=\prod_{\alpha\in\Sigma^+}(\Lambda+\boldsymbol{g},\ \alpha)/\prod_{\alpha\in\Sigma^+}(\boldsymbol{g},\ \alpha)$$
$$=\frac{1}{12}(n+1)(m+1)(p+1)(n+m+2)(n+m+p+3)$$
$$\times(m+p+2)。\qquad(3\text{–}7)$$

若记 $\lambda_1=n+m+p$, $\lambda_2=m+p$, $\lambda_3=p$, 则上式改为

$$\dim[\lambda_1,\ \lambda_2,\ \lambda_3]$$
$$=\frac{1}{12}(\lambda_1-\lambda_2+1)(\lambda_2-\lambda_3+1)(\lambda_1-\lambda_3+2)(\lambda_3+1)$$
$$\times(\lambda_2+2)(\lambda_1+3)。\qquad(3\text{–}8)$$

由它可以求出所有 $SU(4)$ 的不可约表示的维数。

§16.4 李代数的不可约表示和举例

我们知道，对应一个不可约表示 $\hat{L}$，就有一组权 $\{\Lambda^{(i)},\ i=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ m\}$，其中有一个首权 $\Lambda=\Lambda^{(1)}$，它是单权。而不同的权对应的权矢量(即 $\hat{L}(H)$ 的本征向量)彼此是线性无关的，如果都是非简并权，那么这些权的数目就是表示矩阵的维数 $\dim\hat{L}$。我们称所有不同权的集合为不可约表示 $\hat{L}$ 的权系 Λ。我们可以由最高权 Λ 出发，按§1定理2和3，由任一根 $\alpha_i\in\Pi$，计算

$$2(\Lambda,\ \alpha_i)/(\alpha_i,\ \alpha_i)=q,$$

则由于 $\Lambda+\alpha_i\notin\Lambda$($\Lambda$ 为最高权)，所以包含 Λ 的 α_i 权链是：$\Lambda-\alpha_i$, $\Lambda-2\alpha_i$, $\cdots$, $\Lambda-q\alpha_i$，对于 $\forall\alpha_i\in\Pi$ 做这样的权链，然后，再由 $\Lambda-l\alpha_i\in\Lambda$，作包含 $\Lambda-l\alpha_i$ 的 $\alpha_j(j\neq i)$ 的权链，一直下去，原则上可以用此法作出所有的权来，得到整个权系。我们还是举例来说明比较容易理解。以 G_2 李代数的不可约表示(0, 1)为例，由(2–8)式知，对应此不可约表示的最高权是 $\Lambda=\alpha_1+2\alpha_2$，$\alpha_1$ 为长根。G_2 李代数的根系是：Σ：$\{\pm\alpha_1,\ \pm\alpha_2,\ \pm(\alpha_1+\alpha_2),\ \pm(\alpha_1+2\alpha_2),\ \pm(\alpha_1+3\alpha_2),\ \pm(2\alpha_1+3\alpha_2)\}$，而正根集合是

$$\Sigma^+:\ \{\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_1+\alpha_2,\ \alpha_1+2\alpha_2,\ \alpha_1+3\alpha_2,\ 2\alpha_1+3\alpha_2\}。\qquad(4\text{–}1)$$

由 Σ^+ 及 G_2 代数的 $(\alpha_1,\ \alpha_1)=3(\alpha_2,\ \alpha_2)$ 及 $\dfrac{(\alpha_1,\ \alpha_2)}{(\alpha_1,\ \alpha_1)}=-\dfrac{1}{2}$，代入

(3-1)式可以求得此不可约表示的 $\dim \hat{L}=7$，所以是 7 维表示。另一方面，因为 $\Lambda=\alpha_1+2\alpha_2$ 为最高权。所以 $\Lambda+\alpha_1$ 和 $\Lambda+\alpha_2\notin\Lambda$。由

$$2(\Lambda,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=0,\ 2(\Lambda,\ \alpha_2)/(\alpha_2,\ \alpha_2)=1$$

知道包含 Λ 的 α_1 权链是 Λ 本身，而包含 Λ 的 α_2 权链是 $\{\Lambda,\ \Lambda-\alpha_2\}$。再由 $\Lambda-\alpha_2$ 出发，不需求包含 $\Lambda-\alpha_2$ 的 α_2 权链，而只需求包含 $\Lambda-\alpha_2$ 的 α_1 权链。计算

$$2(\Lambda-\alpha_2,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=-2(\alpha_2,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=1。$$

但是按§1定理 3，$\Lambda-\alpha_2+\alpha_1$ 一定不是权，所以包含 $\Lambda-\alpha_2$ 的 α_1 权链是 $\{\Lambda-\alpha_2,\ \Lambda-\alpha_2-\alpha_1\}$。再作包含 $\Lambda-\alpha_2-\alpha_1$ 的 α_2 权链，由

$$2(\Lambda-\alpha_2-\alpha_1,\ \alpha_2)/(\alpha_2,\ \alpha_2)=2,$$

结果得包含 $\Lambda-\alpha_2-\alpha_1$ 的 α_2 权链是

$$\Lambda-\alpha_2-\alpha_1,\ \Lambda-2\alpha_2-\alpha_1,\ \Lambda-3\alpha_2-\alpha_1。$$

由 $2(\Lambda-2\alpha_2-\alpha_1,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=0$ 及 $(\Lambda-3\alpha_2-\alpha_1,\alpha_1)/(\alpha_1,\alpha_1)=1$，得包含 $\Lambda-2\alpha_2-\alpha_1$ 的 α_1 权链是本身，而包含 $\Lambda-3\alpha_2-\alpha_1$ 的 α_1 权链为 $\{\Lambda-3\alpha_2-\alpha_1,\ \Lambda-3\alpha_2-2\alpha_1\}$；再由

$$2(\Lambda-3\alpha_2-2\alpha_1,\ \alpha_2)/(\alpha_2,\ \alpha_2)=1,$$

得 $\{\Lambda-3\alpha_2-2\alpha_1,\ \Lambda-4\alpha_2-2\alpha_1\}$；再由

$$2(\Lambda-4\alpha_2-2\alpha_1,\ \alpha_1)/(\alpha_1,\ \alpha_1)=0,$$

结果权链就是本身。至此我们得到了全部权系，把它写成如下形式

$$\begin{array}{l}
\Lambda=(\alpha_1+2\alpha_2)\text{首权}\\
\downarrow\\
\Lambda-\alpha_2\to\Lambda-\alpha_2-\alpha_1\\
\qquad\qquad\downarrow\\
\qquad\qquad\Lambda-2\alpha_2-\alpha_1\\
\qquad\qquad\downarrow\\
\qquad\qquad\Lambda-3\alpha_2-\alpha_1\to\Lambda-3\alpha_2-2\alpha_1\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\downarrow\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\Lambda-4\alpha_2-2\alpha_1
\end{array}$$

由于§1定理3，所有权系只能是 $\Lambda-\alpha_{i_1}-\alpha_{i_2}-\alpha_{i_3}\cdots-\alpha_{i_n};\ \alpha_{i_1},\ \cdots\ \alpha_{i_n}\in\Pi$。所以上述7个权包括了权系的全部集合。权的数目正好等于表示维数，所以都是单权。在非简并情况，每一个权对应的本征矢为

$$
\begin{aligned}
|\Lambda\rangle &= |1\rangle;\\
|\Lambda-\alpha_2\rangle &= |2\rangle = E_{-\alpha_2}|1\rangle;\\
|\Lambda-\alpha_2-\alpha_1\rangle &= |3\rangle = E_{-\alpha_1}|2\rangle - E_{-\alpha_1}E_{-\alpha_2}|1\rangle;\\
|\Lambda-2\alpha_2-\alpha_1\rangle &= |4\rangle = E_{-\alpha_2}|3\rangle = E_{-\alpha_2}E_{-\alpha_1}E_{-\alpha_2}|1\rangle;\\
|\Lambda-3\alpha_2-\alpha_1\rangle &= |5\rangle = E_{-\alpha_2}|4\rangle = (E_{-\alpha_1})^2E_{-\alpha_2}E_{-\alpha_2}|1\rangle;\\
|\Lambda-3\alpha_2-2\alpha_1\rangle &= |6\rangle = E_{-\alpha_1}|5\rangle\\
&= E_{-\alpha_1}(E_{-\alpha_2})^2E_{-\alpha_1}E_{-\alpha_2}|1\rangle;\\
|\Lambda-4\alpha_2-2\alpha_1\rangle &= |7\rangle = E_{-\alpha_2}|6\rangle\\
&= E_{-\alpha_2}E_{-\alpha_1}(E_{-\alpha_2})^2E_{-\alpha_1}E_{-\alpha_2}|1\rangle
\end{aligned}
$$

这里我们简写 $\hat{L}(E_\alpha)$ 为 E_α，实际上也可理解 E_α 矩阵为算子，$|n\rangle$ 为一个向量。在这一套新基 $\{|n\rangle\}$ 下，李代数的表示矩阵就不难得到。对 Cartan 子代数 $\{H_i\}$，在这套基下，表示矩阵是 7×7 的对角矩阵，$\hat{L}(H_i)_{nn'}=\Lambda_i^{(n)}\delta_{nn'}$，$i=1,\ 2$。$\Lambda_i^{(n)}$ 是权 $\Lambda^{(n)}$ 在权空间(二维)的第 i 个协变分量，因为 $\Lambda^{(n)}$ 是已知的，由对易关系

$$[H_i,\ E_\alpha]=\alpha_iE_\alpha,$$

可以知道两个单根 α_1，α_2 的协变分量，因而 $\Lambda_i^{(n)}$ 也是已知的。对于其他 $E_\alpha(\alpha\in\Sigma)$ 的表示矩阵，我们只做一个 $\hat{L}(E_{\alpha_1})$ 为例：

因为 $\Lambda+\alpha_1\notin\Lambda$，所以

$$
\begin{aligned}
&E_{\alpha_1}|1\rangle = |\Lambda+\alpha_1\rangle = 0,\\
&E_{\alpha_1}|2\rangle = E_{\alpha_1}|\Lambda-\alpha_2\rangle\propto|\Lambda+\alpha_1-\alpha_2\rangle = 0,\\
&\qquad\because\quad \Lambda+\alpha_1-\alpha_2\notin\Lambda_0\\
&E_{\alpha_1}|3\rangle = E_{\alpha_1}|\Lambda-\alpha_2-\alpha_1\rangle = E_{\alpha_1}E_{-\alpha_1}|2\rangle\\
&\qquad = [E_{\alpha_1},\ E_{-\alpha_1}]|2\rangle + E_{-\alpha_1}E_{\alpha_1}|2\rangle = [E_{\alpha_1},\ E_{-\alpha_1}]|2\rangle\\
&\qquad = \sum_{i=1}^{2}\alpha_1^iH_i|2\rangle = (\alpha_1,\ \Lambda^{(2)})|2\rangle_0\\
&E_{\alpha_1}|4\rangle = E_{\alpha_1}|\Lambda-2\alpha_2-\alpha_1\rangle\propto|\Lambda-2\alpha_2\rangle = 0_0
\end{aligned}
$$

$$E_{\alpha_1}|5\rangle = E_{\alpha_1}|\Lambda - 3\alpha_2 - \alpha_1\rangle \propto |\Lambda - 3\alpha_2\rangle = 0。$$

$$E_{\alpha_1}|6\rangle = E_{\alpha_1}E_{-\alpha_1}|5\rangle = (\alpha_1, \Lambda^{(2)})|5\rangle。$$

$$E_{\alpha_1}|7\rangle = E_{\alpha_1}|\Lambda - 4\alpha_2 - 2\alpha_1\rangle \propto |\Lambda - 4\alpha_2 - \alpha_1\rangle = 0。$$

结果在 $\{|n\rangle\}$ 这一套基下 $\hat{L}(E_{\alpha_1})$ 的全部矩阵元都立即可从以上计算得

$$\begin{cases} \hat{L}(E_{\alpha_1})_{23} = (\alpha_1, \Lambda^{(2)}) = \hat{L}(E_{\alpha_1})_{56}, \\ \text{其余 } \hat{L}(E_{\alpha_1})_{ij} = 0。 \end{cases}$$

由 G_2 代数的对易关系，就可求出 $(\alpha_1, \Lambda^{(2)})$。用同样的办法亦可求得其他表示矩阵 $\hat{L}(E_\alpha)$。

当存在简并权时，一个权 Λ 对应有 m_Λ 个线性无关的本征矢。这时除了用权来标记基以外，还需要有另一个反映简并度的指标 γ，$\gamma = 1, 2, \cdots, m_\Lambda$。因此在求表示矩阵及基时，还需要知道每一个权的简并度。象上面的例子中，由于权的数目正好等于表示的维数，所以不必再去判断它的简并度。但一般情况下，就需要这样一个判定每个权的简并度的手续。为此我们介绍一个计算简并度的递推公式。它的证明仍可在万哲先《李代数》的第十四章§1中找到。

设 L 为半单李代数，$\hat{L}$ 为它的一个不可约表示，首权为 Λ，正根之半 $g = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\in\Sigma^+}\alpha$，记权为 ω 的简并度为 m_ω，规定若 $\omega \notin \mathcal{N}$（权系），取 $m_\omega = 0$。则 m_ω 满足如下递推公式：

$$m_\omega\{(\Lambda+g, \Lambda+g) - (\omega+g, \omega+g)\}$$
$$= 2\sum_{\alpha\in\Sigma^+}\sum_{j=1}^{\infty} m_{\omega+j\alpha}(\omega+j\alpha, \alpha)。 \qquad (4\text{-}2)$$

我们仍举上面 G_2 的例子。现在 $\Lambda = \alpha_1 + 2\alpha_2$，$g = 3\alpha_1 + 5\alpha_2$，我们由定理 1.3 知，首权是非简并的，再由第一节定理 2 知：Λ 与 $\Lambda^{(2)}$ 等价，$\Lambda^{(2)}$ 与 $\Lambda^{(3)}$ 等价，$\Lambda^{(3)}$ 与 $\Lambda^{(5)}$ 等价，$\Lambda^{(5)}$ 与 $\Lambda^{(6)}$ 等价，$\Lambda^{(6)}$ 与 $\Lambda^{(7)}$ 等价，所以 $(\Lambda, \Lambda^{(2)}, \Lambda^{(3)}, \Lambda^{(5)}, \Lambda^{(6)}, \Lambda^{(7)})$ 都是非简并的，只有 $\Lambda^{(4)}$ 的简并度还不知道。所以我们由(4-2)式，建立前面四个权的简并度的递推公式：

$$m_{\Lambda^{(4)}} = 2(\Lambda, \alpha_2)/[(\Lambda+g, \Lambda+g) - (\Lambda^{(2)}+g, \Lambda^{(2)}+g)],$$

$$m_{\Lambda(3)}=\{2m_{\Lambda^{(2)}}(\Lambda_2^{(2)},\ \alpha_1)+2m_{\Lambda}(\Lambda,\ \alpha_1+\alpha_2)\}$$
$$/[(\Lambda+g,\ \Lambda+g)-(\Lambda^{(3)}+g,\ \Lambda^{(3)}+g)],$$
$$m_{\Lambda(4)}=\{2m_{\Lambda^{(3)}}(\Lambda^{(3)},\ \alpha_2)+2m_{\Lambda^{(2)}}(\Lambda^{(2)},\ \alpha_1+\alpha_2)$$
$$+2m_{\Lambda}(\Lambda,\alpha_1+\alpha_2)\}/[(\Lambda+g,\Lambda+g)-(\Lambda^{(4)}+g,\Lambda^{(4)}+g)]。$$

不难计算得它们都是1。在一般情况下，我们就可用 $\{|\Lambda^{(i)},\ \gamma\rangle,$ $i=1,\ 2,\cdots,\ l,\ \gamma=1,\ 2,\cdots,\ m_{\Lambda^{(i)}}\}$ 这一套权矢量作为基，求出在这一套基下负载的不可约表示矩阵来。

下面我们介绍两个简单李代数的不可约表示的建造。一个是与角动量李代数对应的 A_1 李代数，它是一个最简单的单李代数；另一个是二维幺模群 $SL(2,\ C)$（见§13.9）有关的李代数 D_2，它是简单的半单李代数。

1. A_1 李代数的表示 A_1 李代数，$l=1$，只有一个单根 α，不可约表示图为 $\overset{n}{\underset{\alpha}{\circ}}$，对应最高权为 $\Lambda=j\alpha$，由 $n=2(\Lambda,\ \alpha)/(\alpha,\ \alpha)=2j$. 知 j 为半正整数或非负整数。有二个非零根 $\{\alpha,\ -\alpha\}$。所以有李代数的二个基：$\{E_\alpha,\ E_{-\alpha}\}$。单根为 α。包含 Λ 的 α 权链为 $(\Lambda-\alpha,\ \Lambda-2\alpha,\ \cdots,\ \Lambda-2\alpha(\Lambda,\ \alpha)/(\alpha,\ \alpha)=\Lambda-2j\alpha)$，即此不可约表示的权系为：$\{j\alpha,\ (j-1)\alpha,\ \cdots,\ -j\alpha\}$。共有 $2j+1$ 个权，计算此表示的维数：

$$\dim\hat{L}=\sum_{\alpha>0}\frac{(\Lambda+g,\ \alpha)}{(g,\ \alpha)}=\frac{\left(\Lambda+\frac{1}{2}\alpha,\ \alpha\right)}{\left(\frac{1}{2}\alpha,\ \alpha\right)}$$
$$=\frac{\left(j+\frac{1}{2}\right)}{\frac{1}{2}}=2j+1。$$

所以知所有权是非简并的。因此我们可以取如下一套基：

$$\begin{cases}|j,\ m\rangle=E_{-\alpha}|j,\ m+1\rangle,\ m=j-1,\ j-2,\ \cdots-j,\\ |j,\ j\rangle=|\Lambda\rangle,\text{是定义为最高权的本征矢。}\end{cases}$$

结果我们有一套基 $\{|j,\ j\rangle,\ |j,\ j-1\rangle,\ \cdots,\ |j,\ -j\rangle\}$。在这套基

下：

$$\begin{cases} \boldsymbol{H}_1|j,\ m\rangle = m\alpha|j,\ m\rangle,\ m=-j,\ -j+1,\ \cdots,\ j, \\ \boldsymbol{E}_\alpha|jm\rangle = C_m^j|j,\ m+1\rangle,\text{当 } m\leqslant j-1,\ C_m\neq 0,\ m\geqslant j,\ C_m^j=0, \\ \boldsymbol{E}_{-\alpha}|jm\rangle = |j,\ m-1\rangle,\ m\geqslant -j。 \end{cases} \tag{4-3}$$

C_m^j 是一个常数，它与换位子$[\boldsymbol{E}_\alpha,\ \boldsymbol{E}_{-\alpha}]$有关。下面我们讨论一个具体的 $\boldsymbol{A}_1$ 代数，设 $\boldsymbol{H}_1=\boldsymbol{J}_z$, $\boldsymbol{E}_\alpha=\boldsymbol{J}_+$, $\boldsymbol{E}_{-\alpha}=\boldsymbol{J}_-$, $\boldsymbol{J}_\pm=\boldsymbol{J}_x\pm i\boldsymbol{J}_y$, $(\boldsymbol{J}_x,\ \boldsymbol{J}_y,\ \boldsymbol{J}_z)$是角动量算子的三个分量，记 $\boldsymbol{J}_+=\boldsymbol{E}_1$, $\boldsymbol{J}_-=\boldsymbol{E}_{-1}$, 对易关系为

$$[\boldsymbol{H}_1,\ \boldsymbol{E}_1]=\boldsymbol{E}_1,\ [\boldsymbol{H}_1,\ \boldsymbol{J}_{-1}]=-\boldsymbol{J}_{-1},$$
$$[\boldsymbol{H}_1,\ \boldsymbol{E}_{-1}]=-\boldsymbol{E}_{-1}。$$

由(4-3)式的第 2 式，我们有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_1|j,\ m\rangle &= \boldsymbol{E}_1\boldsymbol{E}_{-1}|j,\ m+1\rangle \\ &= [\boldsymbol{E}_1,\ \boldsymbol{E}_{-1}]|j,\ m+1\rangle + \boldsymbol{E}_{-1}\boldsymbol{E}_1|jm+1\rangle, \\ \Rightarrow C_m^j|j,\ m+1\rangle &= 2\boldsymbol{H}_1|j,\ m+1\rangle + C_{m+1}^j|j,\ m+1\rangle \\ &= 2(m+1)|j,\ m+1\rangle + C_{m+1}^j|j,\ m+1\rangle, \\ \Rightarrow C_m^j &= C_{m+1}^j + 2(m+1),\text{及 } C_j^j=0。 \\ \Rightarrow C_m^j &= j(j+1)-m(m+1), \\ & m=-j,\ -j+1,\ \cdots,\ j。 \end{aligned} \tag{4-4}$$

结果有

$$\begin{cases} \boldsymbol{H}_1|j,\ m\rangle = m|j,\ m\rangle, \\ \boldsymbol{E}_1|j,\ m\rangle = [j(j+1)-m(m+1)]|j,\ m+1\rangle, \\ \boldsymbol{E}_{-1}|j,\ m\rangle = |j,\ m-1\rangle。 \end{cases} \quad (m=-j,\ -j+1,\ \cdots,\ j), \tag{4-5}$$

我们有时对(4-5)中的基乘上一个常数，用这一套新基，作的表示，有如下关系

$$\boldsymbol{E}_{-1}|jm\rangle = C_m^{j-}|j,\ m-1\rangle,$$
$$\boldsymbol{E}_{+1}|jm\rangle = C_m^{j+}|j,\ m+1\rangle。$$

适当选择 $C_m^{j\pm}$，可使(4-5)式改写成如下比较对称的形式：

$$\begin{cases} \boldsymbol{H}_1|j,\ m\rangle = m|j,\ m\rangle, \\ \boldsymbol{E}_1|j,\ m\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,|j,\ m+1\rangle, \\ \boldsymbol{E}_{-1}|j,\ m\rangle = \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,|j,\ m-1\rangle, \\ |j,\ j+1\rangle = |j,\ -(j+1)\rangle = 0。 \end{cases} \tag{4-6}$$

这与§13.5中(13.5—33)和(13.5—27)式相同。

2. $\boldsymbol{SL}(2,\ C)$群的李代数的表示　正Lorentz群$\boldsymbol{L}_P$同构于$\boldsymbol{SL}(2,\ C)/\boldsymbol{P}$商群，$\boldsymbol{P}=(\boldsymbol{E},\ \overline{\boldsymbol{E}})$，$\boldsymbol{E}$为$2\times 2$单位矩阵，$\overline{\boldsymbol{E}}$为$-\boldsymbol{E}$。$\boldsymbol{SL}(2,\ C)$是定义在复数域上的$2\times 2$幺模群。所以$\boldsymbol{SL}(2,\ C)$群的表示可以包括$\boldsymbol{L}_P$群。这里我们讨论$\boldsymbol{SL}(2,\ C)$群的李代数表示。

$\boldsymbol{SL}(2,\ C)$群有6个实参数，我们取$\boldsymbol{SL}(2,\ C)$群的形式为：

$$\hat{A}=\begin{pmatrix} 1+\alpha_1+i\alpha_2 & \alpha_3+i\alpha_4 \\ \alpha_5+i\alpha_6 & \dfrac{1+(\alpha_3+i\alpha_4)(\alpha_5+i\alpha_6)}{1+\alpha_1+i\alpha_2} \end{pmatrix} \tag{4-7}$$

这样选取的$\hat{A}$满足$\det\hat{A}=1$。由6个实参数$\{\alpha_i\}$可以建立6个无穷小产生子：

$$\begin{cases} I_1=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},\quad I_2=\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix},\quad I_3=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ I_4=\begin{pmatrix} 0 & i \\ 0 & 0 \end{pmatrix},\quad I_5=\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\quad I_6=\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i & 0 \end{pmatrix}。 \end{cases} \tag{4-8}$$

进一步令：

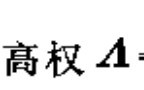
$$\begin{cases} I_3+iI_4=2\boldsymbol{A}_1,\ I_5+iI_6=2\boldsymbol{A}_{-1},\ I_1+iI_2=4\boldsymbol{A}_0 \\ I_3-iI_4=2\boldsymbol{B}_1,\ I_5-iI_6=2\boldsymbol{B}_{-1},\ I_1-iI_2=4\boldsymbol{B}_0 \end{cases} \tag{4-9}$$

则可求得对易关系

$$\begin{cases} \boldsymbol{A}_i\boldsymbol{B}_j-\boldsymbol{B}_j\boldsymbol{A}_i=0 \quad (i,\ j=0,\ \pm 1), \\ [\boldsymbol{A}_0,\ \boldsymbol{A}_1]=\boldsymbol{A}_1,\ [\boldsymbol{A}_0,\ \boldsymbol{A}_{-1}]=-\boldsymbol{A}_{-1},\ [\boldsymbol{A}_1,\ \boldsymbol{A}_{-1}]=2\boldsymbol{A}_0, \\ [\boldsymbol{B}_0,\ \boldsymbol{B}_1]=\boldsymbol{B}_1,\ [\boldsymbol{B}_0,\ \boldsymbol{B}_{-1}]=-\boldsymbol{B}_{-1},\ [\boldsymbol{B}_1,\ \boldsymbol{B}_{-1}]=2\boldsymbol{B}_0。 \end{cases} \tag{4-10}$$

结果此代数为两个$\boldsymbol{A}_1$代数的直和。这个双值正Lorentz群$\boldsymbol{L}_+^*$($\approx\boldsymbol{SL}(2,\ C)$)的代数是：

$$L_p^* = A_1 \oplus A_1 。$$

它是 $l=2$ 的半单李代数。所以权是一个二维向量，令不可约表示的最高权 $\Lambda=(j_1, j_2)$：。它的这个不可约表记为(j_1, j_2)。

负载此不可约表示的基用权来编号，权是两维向量，所以有两个数(m_1, m_2)。因此不可约表示$(j_1 j_2)$的基可记为$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$。Cartan子代数为 $H=\{A_0, B_0\}$，所以有

$$\begin{aligned}
&A_1|j_1 j_2;\ m_1 m_2\rangle \\
&\quad=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1+1)}\,|j_1 j_2; m_1+1,\ m_2\rangle, \\
&A_{-1}|j_1 j_2;\ m_1 m_2\rangle \\
&\quad=\sqrt{j_1(j_1+1)-m_1(m_1-1)}\,|j_1 j_2; m_1-1,\ m_2\rangle, \\
&A_0|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = m_1|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle; \\
&B_1|j_1 j_2;\ m_1 m_2\rangle \\
&\quad=\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)}\,|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle, \\
&B_{-1}|j_1 j_2;\ m_1 m_2\rangle \\
&\quad=\sqrt{j_2(j_2+1)-m_2(m_2-1)}\,|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle, \\
&B_0|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = m_2|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle 。
\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
|j_1 j_2; j_1+1,\ m_2\rangle &= |j_1 j_2;\ -(j_1+1),\ m_2\rangle = |j_1 j_2; m_1,\ j_2+1\rangle \\
&= |j_1 j_2; m_1,\ -(j_2+1)\rangle = 0 。
\end{aligned}$$

此表示是$(2j_1+1)\times(2j_2+1)$维的，负载的基是

$$\begin{aligned}
\{|j_1 j_2;\ m_1 m_2\rangle:\ &m_1=j_1,\ j_1-1,\ \cdots,\ -j_1; \\
&m_2=j_2,\ j_2-1,\ \cdots,\ -j_2\}
\end{aligned}$$

这些结论与 § 13.9 的结论同。

习 题 十 六

16.1 求 B_2 代数不可约表示(0, 1)和(1, 0)的最高权及其相应的维数。

16.2 写出 B_2 李代数不可约表示(n, m)维数的一般公式。

16.3 A_2 代数的不可约表示(1, 1)的首权 $\Lambda=5\alpha_1+3\alpha_2$，求包含 Λ 的 α_1 权链和包含 Λ 的 α_2 权链。

16.4 由 G_2 代数的不可约表示(1, 1)的最高权 Λ, 求包含 Λ 的 α_1 权链和包含 α_2 的权链。

16.5 求 B_2 代数不可约表示(0, 1)的全部权系，并写出每一个权对应的本征矢。

16.6 写出 $SU(6)$ 群对应的李代数 A_5 的不可约表示(1, 0, 0, 0, 0)的最高权和维数，试计算(1, 1, 1, 0, 0)的维数。

16.7 写出 B_4 李代数基本表示(1, 0, 0, 0)，(0, 1, 0, 0)，(0, 0, 1, 0)和(0, 0, 0, 1)的最高权。

16.8 计算 F_4 例外李代数的基本表示所对应的最高权。

各章主要参考文献

第一章 1. Wigner, E. P. (1959) 2. Joshi, A. W. (1977) 3. Смирнов, В. И.

第二章 1. Wigner, E. P. (1959) 2. Joshi, A. W. (1977) 3. Hammermesh, M. (1962) 4. Понтрягин, Л. С. (1954)

第三章 1. Wigner, E. P. (1959) 2. Hammermesh, M. (1962) 3. Lomont, J. S. (1959) 4. Boerner, H. (1955)

第四章 1. Wigner, E. P. (1959) 2. Hammermesh, M. (1962) 3. Bassani, F. and Parravicini, G. Pastori, (1975) 4. Bayman, B. F. (1960) 5. Birman, J. L. (1974)

第五章 1. Hammermesh, M. (1962) 2. Cotton, F. A. (1971) 3. Miller, W. (1972) 4. 唐有祺 5. Slater, J. C. (1965)

第六章 1. Lyubarski, G. Ya. (1958, 有中译本) 2. Altmann, S. L. (1977) 3. Kovalev, O. V. (1961)

第七章 1. Altmann, S. L. (1977) 2. Hammermesh, M. (1962)

第八章 1. Altmann, S. L. (1977) 2. Bradley, C. J. 和 Cracknell, A. P. (1972) 3. Birmann, J. L. (1974) 4. Koster, G. F. (1957)

第九章 1. Bradley, C. J. 和 Cracknell, A. P. (1972) 2. Hammermesh, M. (1962)

第十章 1. Dimmock, J. O. (1963) 2. Bradley, C. J. 和 Davies, B. L. (1968) 3. Bradley, C. J. 和 Cracknell, A. P. (1972) 4. Newmarch, J. D. 和 Golding, R. M. (1982)

第十一章 1. Hammermesh, M. (1962) 2. Chisholm, C. D. H. (1976) 3. Lyubarski, G. Ya. (1958, 有中译本)

第十二章 1. Понтрягин, Л. С. (1954) 2. Wybourne, B. G. (1974) 3. Gilmore, R. (1974) 4. 江泽涵(1978) 5. Hammermesh, M. (1962)

第十三章 1. Wigner, E. P. (1959) 2. Bayman, B. F. (1960) 3. Hammermesh, M. (1962) 4. Gel'fand, I. M., Minlos, R. A. 和 Shapiro, Z. Ya. (1963)

第十四章 1. Hammermesh, M. (1962) 2. Chisholm, C. D. H.

第十五章和第十六章 1. 万哲先(1964) 2. Wybourne, B. G. (1974) 3. Michiji Konuma (1963)

参考文献索引

1. Altmann, S.L., "Induced Representations in Crystals and Molecules", Academic

Press (1977).
2. Bassani, F. and Parravicini G. Pastori, "Electronic States and Optical transitions in Solids", Pergamon Press (1975).
3. Bayman, B. F., "Some Lectures on Groups and Their Applications to spectroscopy", Nordita (1960).
4. Birman, J. L., "Theory of Crystal Space Groups and Infra-Red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals", Handbuch der Physik Vol. 25/26, 1(1974).
5. Boerner, H., "Group Representations", *Springer, Berlin* (1955).
6. Bradley, C. J. and Cracknell, A. P., "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups", *Oxford, Clarendon Press* (1972).
7. Bradley, C. J. and Davies, B. L., "Magnetic Groups and Their Corepresentations", Rev. Mod. Phys. **40**, 359(1968).
8. Chisholm, C. D. H., "Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry", Academic Press, London(1976).
9. Смирнов, В. И.,"高等数学教程", 三卷一分册, 北京大学数学力学系代数教研室译,高等教育出版社 (1954).
10. Cotton, F. A., "Chemical Applications of Group Theory", Wiley (1971).
11. Dimmock, J. O., J. Mathe. Phys. **4**, 1307(1963).
12. Gel'fand, I. M., Minlos, R. A. and Shapiro, Z. Ya., "Representations of the Rotation and Lorentz Groups and Their Applications", Pergamon Press (1963).
13. Gilmore, R., "Lie Groups, Lie Algebras and Some of Their Applications", A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons (1974).
14. Hammermesh, M.,"Group Theory and Its Application to Physical Problems", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1962).
15. Herring, C., Phys. Rev. **57**, 1163(1940).
16. Joshi, A. W., "Elements of Group Theory for Physicists", John Wiley & Sons (1977).
17. Koster, G. F., "Space Groups and Thier Representations", Solid State Physics, F. Seitz and D. Turnbull, Eds, Academic Press Inc. (1957).
18. Koster, G. F., Dimmock J. O., Wheeler, R. G. and Statz, H., "Properties of the Thirty-Two Point Groups", M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts (1963).
19. Kovalev, O. V., "Irreducible Representations of the Space Groups", Translated from the Russian by A. Murray Gross. Gordon and Breach, Science Publishers (1961).
20. Lax, M., "Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics", John

Wiley & Sons (1974).
21. Lomont, J. S., "Applications of Finite Groups", Academic Press, New York (1959).
22. Lyubarski, G. Ya., "群论及其在物理学中的应用", 数学研究所等译, 科学出版社 (1958).
23. Michiji Konuma, Supplement Progress of Theoretical Physics 28 (1963).
24. Miller, W., "Symmetry Groups and Their Applications", Academic Press (1972).
25. Newmarch, J. D. and Golding R. M., J. Mathe. Phys. 23, 695 (1982).
26. Понтрягин, Л. С. (L. C. 邦德列雅金), "连续群", 上、下册, 曹锡华译, 科学出版社 (1957).
27. Slater, J. C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 1. McGraw-Hill Book Company (1965).
28. Wigner, E. P., "Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra", Academic Press, New York (1959).
29. Wybourne, B. G., "Classical Groups for Physicists", A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc. (1974).
30. 万哲先, "李代数", 科学出版社 (1964).
31. 江泽涵, "拓扑学引论", 上海科学技术出版社 (1978).
32. 唐有祺, "对称性原理" (一), 科学出版社 (1977).

附　录

1. 点群特征标表

1. 无轴群

C_1	e
A	1

C_s	e	σ_h		
A'	1	1	$x,\ y,\ R_z$	$x^2,\ y^2$ $z^2,\ xy$
A''	1	−1	$z,\ R_x,\ R_y$	$yz,\ xz$

C_i	e	i		
A_1	1	1	$R_x,\ R_y,\ R_z$	$x^2,\ y^2,\ z^2$ $xy,\ xz,\ yz$
A_u	1	−1	$x,\ y,\ z$	

2. C_n群

C_2	e	C_2		
A	1	1	$z,\ R_z$	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B	1	−1	$x,\ y,\ R_x,\ R_y$	$yz,\ xz$

C_3	e	C_3	C_3^2		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	$z,\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	ε ε^*	ε^* ε	$(x,y)\ (R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)\ (yz,\ xz)$

C_4	e	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	$z,\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2-y^2,\ xy$
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	i $-i$	−1 −1	$-i$ i	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(yz,\ xz)$

C_n 群(续)

C_5	e	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(yz, xz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		

C_6	e	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

C_7	e	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		

C_8	e	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1		
E_1	1	ε	i	−1	$-i$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-i$	−1	i	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	1	i	−1	1	−1	$-i$	i	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	−1	1	−1	i	$-i$	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	−1	$-i$	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$		
	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	−1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$		

3. D_n 群

D_2	e	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	e	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)

D_4	e	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_5	e	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	e	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

4. C_{nv} 群

C_{2v}	e	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2,\ y^2,\ z^2$
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	$x,\ R_y$	xz
B_2	1	−1	−1	1	$y,\ R_x$	yz

C_{3v}	e	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)\ (xz,\ yz)$

C_{4v}	e	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

C_{5v}	e	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

C_{6v}	e	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

5. C_{nh} 群

C_2	e	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B_g	1	−1	1	−1	$R_x,\ R_y$	$xz,\ yz$
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	$x,\ y$	

C_{3h}	e	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E''	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	e	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		$x^2-y^2,\ xy$
E_g	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	1	i	−1	$-i$	−1	$-i$	1	i	$(x,\ y)$	
	1	$-i$	−1	i	−1	i	1	$-i$		

C_{5h}	e	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	$(x,\ y)$	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h} 群(续)

C_{6h}	e	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_6^5	S_6^1	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1	ε^*	ε	−1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1	ε	ε^*	−1	ε	ε^*		

6. D_{nh} 群

D_{2h}	e	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	e	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	e	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{nh}群(续)

D_{5h}	e	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
										x^2+y^2, z^2
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	−2	$-2\cos 72°$	$-2\cos 144°$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	−2	$-2\cos 144°$	$-2\cos 72°$	0		

D_{6h}	e	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
														x^2+y^2, z^2
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{nh} 群(续)

D_{8h}	e	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. D_{nd} 群

D_{2d}	e	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y);\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

D_{3d}	e	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2, xy),\ (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	$(x,\ y)$	

D_{4d}	e	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	$(x,\ y)$	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

D_{nd} 群(续)

C_{nd}	e	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	−2	$-2\cos 72°$	$-2\cos 144°$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	−2	$-2\cos 144°$	$-2\cos 72°$	0		

D_{6d}	e	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_1'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. S_n 群

S_4	e	S_4	C_2	S_4^2		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1	z	$x^2-y^2,\ xy$
E	1	i	−1	$-i$	$(x,\ y);\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
	1	$-i$	−1	i		

S_6	e	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	$(R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$;
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		$(xz,\ yz)$
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$(x,\ y)$	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

S_8	e	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*	$(x,\ y);$	
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε	$(R_x,\ R_y)$	
E_2	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$		$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	−1	ε^*	i	$-\varepsilon$		$(xz,\ yz)$
	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	−1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		

9. 立方体群

T	e	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	−1	$(R_x,\ R_y,\ R_z);\ (x,\ y,\ z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$

立方体群(续)

T_h	e	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
E_u	1	ε	ε^*	1	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1		
	1	ε^*	ε	1	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1		
T_g	3	0	0	−1	3	0	0	−1	$(R_x,\ R_y,\ R_z)$	$(xz,\ yz,\ xy)$
T_u	3	0	0	−1	−3	0	0	1	$(x,\ y,\ z)$	

T_d	e	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	$(R_x,\ R_y,\ R_z)$	
T_2	3	0	−1	−1	1	$(x,\ y,\ z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$

立方体群(续)

O	e	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	−1	1	1	−1		
E	2	0	2	−1	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	1	−1	0	−1	(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)	
T_2	3	−1	−1	0	1		$(xy,\ xz,\ yz)$

O_h	e	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		$(xz,\ yz,\ xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	e	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(x,\ y);\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	e	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		$x^2+y^2,\ z^2$
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	−1	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	−1	−1	$\cdots$	−1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	−1	−1	−1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	−2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(x,\ y)$	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

11. 二十面体群*

I_h	e	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_5$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0		
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1		

* 对于纯转动群 $\boldsymbol{I}$，左上角方框内是特征标表；当然，下标 g 应该去掉，并且 (x, y, z) 被指定为 T_1 表示的基。

2. 三维空间物体转动和反射矩阵

三维坐标空间中，设有一个变换操作 $\hat{R}$，它作用在基上使 $\{e_i\}\to\{e'_i=\hat{R}e_i\}$，由§1.6中(1.6—25)和(1.6—26)知，

$$e'_i=\sum_j R_{ji}e_j\Rightarrow\hat{e}'=\hat{e}\hat{R}(\hat{e}=(e_xe_ye_z)), \tag{附 2-1}$$

而当 $\hat{R}$ 作用在一物体上时，相当于使物体上原来的某一点向径 $r\to\hat{R}r=r'$。由(1.6—26)知

$$\hat{r}'^T=\hat{R}\hat{r}^T \tag{附 2-2}$$

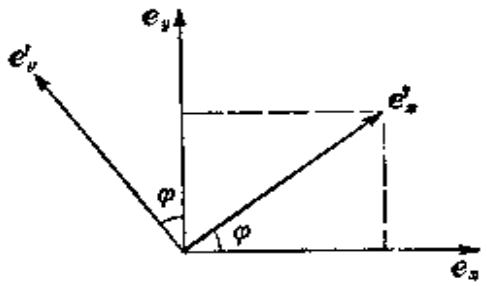
这里 $r=xe_x+ye_y+ze_z$，$\hat{r}=(xyz)$ 是一矩阵。因此我们设法来求变换矩阵 $\hat{R}$。

(一)绕 z 轴(即 e_z 轴)的转动

设正转 φ，此操作记作 $\hat{R}_z(\varphi)$，注意 $\{e'_i\}$ 和 $\{e_i\}$ 都是单位向量，

$$\begin{cases}e'_x=\hat{R}_z(\varphi)e_x=\cos\varphi e_x+\sin\varphi e_y,\\ e'_y=\hat{R}_z(\varphi)e_y=-\sin\varphi e_x+\cos\varphi e_y,\\ e'_z=\hat{R}_z(\varphi)e_z=e_z。\end{cases}$$

$$\Rightarrow(e'_xe'_ye'_z)=(e_xe_ye_z)\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}, \tag{附 2-3}$$



附图 2.1

$$\Rightarrow\hat{R}_z(\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}。 \tag{附 2-4}$$

它的特征标 $\mathrm{Tr}\hat{R}_z(\varphi)=1+2\cos\varphi$。

因此物体绕 z 轴转动 φ 使物体上的坐标点 $(x\ y\ z)$ 变到 $(x'\ y'\ z')$ 点的变换关系由(附2-2)式得，

$$\hat{R}_z(\varphi)\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}。 \tag{附 2-5}$$

同样的方法可求绕 y 轴和 x 轴转 φ 角的变换矩阵。

$$r'=\hat{R}_{x,y}(\varphi)r\Rightarrow\hat{r}'^T=\hat{R}_{x,y}(\varphi)\hat{r}^T。$$

$$\hat{R}_y(\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi & 0 & \sin\varphi\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi\end{pmatrix}, \tag{附 2-6}$$

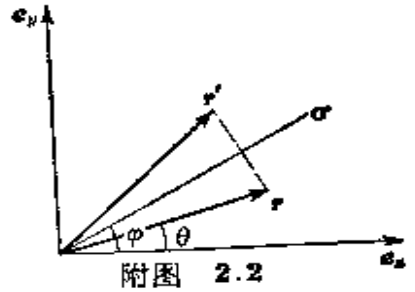
$$\hat{R}_x(\varphi)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi\\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi\end{pmatrix}。 \tag{附 2-7}$$

(二)反演矩阵

1．设 σ 是垂直于 (xy) 平面过坐标原点的一个平面。见附图 2-2，设 σ 面与 x 轴 $\boldsymbol{e}_x$ 夹角 φ。则

$$\boldsymbol{r}'=\hat{R}(\sigma(\varphi))\boldsymbol{r}$$

$$\Rightarrow\begin{cases} x'=|\boldsymbol{r}'|\cos(2\varphi-\theta) \\ \quad =|\boldsymbol{r}|\cos\theta\cos 2\varphi+|\boldsymbol{r}|\sin\theta\sin 2\varphi, \\ y'=|\boldsymbol{r}'|\sin(2\varphi-\theta) \\ \quad =|\boldsymbol{r}|\cos\theta\sin 2\varphi-|\boldsymbol{r}|\sin\theta\cos 2\varphi, \\ z'=z。 \end{cases}$$



附图 2.2

$$\Rightarrow\begin{cases} x'=x\cos 2\varphi+y\sin 2\varphi \\ y'=x\sin 2\varphi-y\cos 2\varphi \\ z'=z \end{cases}\Rightarrow\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ \sin 2\varphi & -\cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow\hat{R}(\sigma(\varphi))=\begin{pmatrix} \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ \sin 2\varphi & -\cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。 \tag{附 2-8}$$

当 $\varphi=0$ 时，σ 为 xz 平面，记为 σ_{xz}，有

$$\hat{R}(\sigma_{xz})=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。 \tag{附 2-9}$$

当 $\varphi=\frac{\pi}{2}$ 时，σ 为 yz 平面，记为 σ_{yz}，有

$$\hat{R}(\sigma_{yz})=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。 \tag{附 2-10}$$

当我们讨论 σ 为 xy 平面时，则 $x'=x$，$y'=y$，$z'=-z$，有

$$\hat{R}(\sigma_{xy})=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}。 \tag{附 2-11}$$

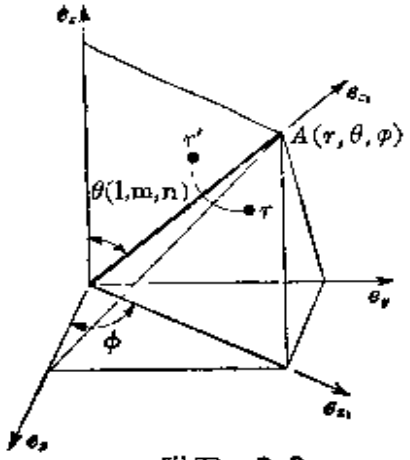
2．可以十分容易得到中心反演的矩阵 $\hat{R}(i)$：

$$\hat{R}(i)=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}。 \tag{附 2-12}$$

(三)物体绕任意轴的旋转

设任意轴的方向余弦为 (l, m, n)，见附图 2.3，则

$$\begin{cases} l=\sin\theta\cos\varphi, \\ m=\sin\theta\sin\varphi, \\ n=\cos\theta。 \end{cases} \tag{附 2-13}$$



附图 2.3

设 $\boldsymbol{r}$ 点是物体上任一点，坐标为 (x, y, z)。绕任意轴 $\boldsymbol{e}_{z2}$ 转动 ψ 角(物体转)的矩阵记为

$$\hat{R}_{z2}(\psi)=\hat{R}(\psi, lmn)。$$

它把 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'$，即把 $\{x, y, z\}\to(x', y', z')$。我们设想，存在一个操作 $\boldsymbol{R}_\alpha$，它转动物体，使物体的 $\boldsymbol{e}_{z2}$ 方向转到 $\boldsymbol{e}_z$ 方向，然后绕 $\boldsymbol{e}_z$ 方向转动物体 ψ 角，这个操作为 $\boldsymbol{R}_z(\psi)$，再把物体的此方向 $\boldsymbol{e}_z$ 转回到 $\boldsymbol{e}_{z2}$ 方向，这个操作显然为 $\boldsymbol{R}_\alpha^{-1}$，结果 $\boldsymbol{R}_\alpha^{-1}\boldsymbol{R}_z(\psi)\boldsymbol{R}_\alpha$ 这个转动操作就相当于物体绕 z_2 轴转 ψ 角的操作 $\boldsymbol{R}(\psi, lmn)$。

操作 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 可以分成二次操作：先绕 $\boldsymbol{e}_z$ 轴物体转 $-\phi$ 角，记为 $\boldsymbol{R}_z(-\phi)$，接着绕 y 轴转物体 $-\theta$ 角，记为 $\boldsymbol{R}_y(-\theta)$，结果就把物体的 $\boldsymbol{e}_{z2}$ 方向转到了 $\boldsymbol{e}_z$ 方向。所以

$$\hat{\boldsymbol{R}}_\alpha=\hat{\boldsymbol{R}}_y(-\theta)\hat{\boldsymbol{R}}_z(-\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\theta & 0 & -\sin\theta\\ 0 & 1 & 0\\ \sin\theta & 0 & \cos\theta\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad\text{(附 2-14)}$$

而

$$\boldsymbol{R}_\alpha^{-1}=\boldsymbol{R}_z(-\varphi)^{-1}\boldsymbol{R}_y(-\theta)^{-1}=\boldsymbol{R}_z(\varphi)\boldsymbol{R}_y(\theta)$$

$$\hat{\boldsymbol{R}}_\alpha^{-1}=\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\theta & 0 & \sin\theta\\ 0 & 1 & 0\\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta\end{pmatrix},\quad\text{(附 2-15)}$$

而

$$\hat{\boldsymbol{R}}_z(\psi)=\begin{pmatrix}\cos\psi & -\sin\psi & 0\\ \sin\psi & \cos\psi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}.$$

结果

$$\hat{\boldsymbol{R}}(\psi, lmn)=\hat{\boldsymbol{R}}_\alpha^{-1}\hat{\boldsymbol{R}}_z(\psi)\hat{\boldsymbol{R}}_\alpha$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\psi+l^2(1-\cos\psi) & lm(1-\cos\psi)-n\sin\psi & ln(1-\cos\psi)+m\sin\psi\\ lm(1-\cos\psi)+n\sin\psi & \cos\psi+m^2(1-\cos\psi) & mn(1-\cos\psi)-l\sin\psi\\ ln(1-\cos\psi)-m\sin\psi & mn(1-\cos\psi)+l\sin\psi & \cos\psi+n^2(1-\cos\psi)\end{pmatrix}。$$

(附 2-16)

3. O_h 类中 48 个点操作 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots 48)$

$\alpha_1=(x, y, z)$	恒等变换 e	$\alpha_5=(y, z, x)$	绕(1 1 1)转 $\frac{4\pi}{3}$
$\alpha_2=(x, \bar{y}, \bar{z})$	绕(1 0 0)转 π	$\alpha_6=(y, \bar{z}, \bar{x})$	绕(1 1 $\bar{1}$)转 $\frac{2\pi}{3}$
$\alpha_3=(\bar{x}, y, \bar{z})$	绕(0 1 0)转 π	$\alpha_7=(\bar{y}, z, \bar{x})$	绕($\bar{1}$ 1 1)转 $\frac{2\pi}{3}$
$\alpha_4=(\bar{x}, \bar{y}, z)$	绕(0 0 1)转 π	$\alpha_8=(\bar{y}, \bar{z}, x)$	绕(1 $\bar{1}$ 1)转 $\frac{2\pi}{3}$

（续表）

$\alpha_9=(z,\ x,\ y)$ 绕(1 1 1)转 $\frac{2\pi}{3}$	$\alpha_{29}=(\bar{y},\ \bar{z},\ \bar{x})=\alpha_6\alpha_{25}$ 绕(1 1 1)像转 $\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{10}=(z,\ \bar{x},\ \bar{y})$ 绕(1 $\bar{1}$ 1)转 $\frac{4\pi}{3}$	$\alpha_{30}=(\bar{y},\ z,\ x)=\alpha_6\alpha_{25}$ 绕(1 1 $\bar{1}$)像转 $-\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{11}=(\bar{z},\ x,\ \bar{y})$ 绕(1 1 $\bar{1}$)转 $\frac{4\pi}{3}$	$\alpha_{31}=(y,\ \bar{z},\ x)=\alpha_7\alpha_{25}$ 绕($\bar{1}$ 1 1)像转 $-\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{12}=(\bar{z},\ \bar{x},\ y)$ 绕($\bar{1}$ 1 1)转 $\frac{4\pi}{3}$	$\alpha_{32}=(y,\ z,\ \bar{x})=\alpha_8\alpha_{25}$ 绕(1 $\bar{1}$ 1)像转 $-\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{13}=(\bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z})$ 绕($\bar{1}$ 1 0)转 π	$\alpha_{33}=(\bar{z},\ \bar{x},\ \bar{y})=\alpha_9\alpha_{25}$ 绕(1 1 1)像转 $-\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{14}=(\bar{y},\ x,\ z)$ 绕(0 0 1)转 $\frac{\pi}{2}$	$\alpha_{34}=(\bar{z},\ x,\ y)=\alpha_{10}\alpha_{25}$ 绕(1 $\bar{1}$ 1) 像转 $\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{15}=(y,\ \bar{x},\ z)$ 绕(0 0 1)转 $\frac{3}{2}\pi$	$\alpha_{35}=(z,\ \bar{x},\ y)=\alpha_{11}\alpha_{25}$ 绕(1 1 $\bar{1}$) 像转 $\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{16}=(y,\ x,\ \bar{z})$ 绕(1 1 0)转 π	$\alpha_{36}=(z,\ x,\ \bar{y})=\alpha_{12}\alpha_{25}$ 绕($\bar{1}$ 1 1) 像转 $\frac{2\pi}{6}$
$\alpha_{17}=(\bar{x},\ \bar{z},\ \bar{y})$ 绕(0 $\bar{1}$ 1)转 π	$\alpha_{37}=(y,\ x,\ z)=\alpha_{13}\alpha_{25}$ 对面($\bar{1}$ 1 0)反射
$\alpha_{18}=(\bar{x},\ z,\ y)$ 绕(0 1 1)转 π	$\alpha_{38}=(y,\ \bar{x},\ \bar{z})=\alpha_{14}\alpha_{25}$ 绕(0 0 1) 像转$\frac{3}{2}\pi$
$\alpha_{19}=(x,\ \bar{z},\ y)$ 绕(1 0 0)转 $\frac{\pi}{2}$	$\alpha_{39}=(\bar{y},\ x,\ \bar{z})=\alpha_{15}\alpha_{25}$ 绕(0 0 1) 像转 $\frac{\pi}{2}$
$\alpha_{20}=(x,\ z,\ \bar{y})$ 绕(1 0 0)转 $\frac{3\pi}{2}$	$\alpha_{40}=(\bar{y},\ \bar{x},\ z)=\alpha_{16}\alpha_{25}$ 对面(1 1 0)反射
$\alpha_{21}=(\bar{z},\ \bar{y},\ \bar{x})$ 绕($\bar{1}$ 0 1)转 π	$\alpha_{41}=(x,\ z,\ y)=\alpha_{17}\alpha_{25}$ 对面(0 $\bar{1}$ 1)反射
$\alpha_{22}=(\bar{z},\ y,\ x)$ 绕(0 1 0)转 $\frac{3}{2}\pi$	$\alpha_{42}=(x,\ \bar{z},\ \bar{y})=\alpha_{18}\alpha_{25}$ 对面(0 1 1)反射
$\alpha_{23}=(z,\ \bar{y},\ x)$ 绕(1 0 1)转 π	$\alpha_{43}=(\bar{x},\ z,\ \bar{y})=\alpha_{19}\alpha_{25}$ 绕(1 0 0) 像转 $\frac{3\pi}{2}$
$\alpha_{24}=(z,\ y,\ \bar{x})$ 绕(0 1 0)转 $\frac{\pi}{2}$	$\alpha_{44}=(\bar{x},\ \bar{z},\ y)=\alpha_{20}\alpha_{25}$ 绕(1 0 0) 像转 $\frac{\pi}{2}$
$\alpha_{25}=(\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z})$ 反演 i	$\alpha_{45}=(z,\ y,\ x)=\alpha_{21}\alpha_{25}$ 对面($\bar{1}$ 0 1)反射
$\alpha_{26}=(\bar{x},y,z)=\alpha_2\alpha_{25}$ 对面(1 0 0)反射	$\alpha_{46}=(z,\ \bar{y},\ \bar{x})=\alpha_{22}\alpha_{25}$ 绕(0 1 0) 像转 $\frac{\pi}{2}$
$\alpha_{27}=(x,\bar{y},z)=\alpha_3\alpha_{25}$ 对面(0 1 0)反射	$\alpha_{47}=(\bar{z},\ y,\ \bar{x})=\alpha_{23}\alpha_{25}$ 对面(1 0 1)反射
$\alpha_{28}=(x,y,\bar{z})=\alpha_4\alpha_{25}$ 对面(0 0 1)反射	$\alpha_{48}=(\bar{z},\ \bar{y},\ x)=\alpha_{24}\alpha_{25}$ 绕(0 1 0) 像转 $\frac{3\pi}{2}$

4. O_h 类中元素 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 24)$ 的乘法表

α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2	2	1	4	3	6	5	8	7	10	9	12	11	14	13	16	15	18	17	20	19	22	21	24	23
3	3	4	1	2	7	8	5	6	11	12	9	10	15	16	13	14	19	20	17	18	23	24	21	22
4	4	3	2	1	8	7	6	5	12	11	10	9	16	15	14	13	20	19	18	17	24	23	22	21
5	5	8	6	7	9	12	10	11	1	4	2	3	17	20	18	19	21	24	22	23	13	16	14	15
6	6	7	5	8	10	11	9	12	2	3	1	4	18	19	17	20	22	23	21	24	14	15	13	16
7	7	6	8	5	11	10	12	9	3	2	4	1	19	18	20	17	23	22	24	21	15	14	16	13
8	8	5	7	6	12	9	11	10	4	1	3	2	20	17	19	18	24	21	23	22	16	13	15	14
9	9	11	12	10	1	3	4	2	5	7	8	6	21	23	24	22	13	15	16	14	17	19	20	18
10	10	12	11	9	2	4	3	1	6	8	7	5	22	24	23	21	14	16	15	13	18	20	19	17
11	11	9	10	12	3	1	2	4	7	5	6	8	23	21	22	24	15	13	14	16	19	17	18	20
12	12	10	9	11	4	2	1	3	8	6	5	7	24	22	21	23	16	14	13	15	20	18	17	19
13	13	15	14	16	21	23	22	24	17	19	18	20	1	3	2	4	9	11	10	12	5	7	6	8
14	14	16	13	15	22	24	21	23	18	20	17	19	2	4	1	3	10	12	9	11	6	8	5	7
15	15	13	16	14	23	21	24	22	19	17	20	18	3	1	4	2	11	9	12	10	7	5	8	6
16	16	14	15	13	24	22	23	21	20	18	19	17	4	2	3	1	12	10	11	9	8	6	7	5
17	17	18	20	19	13	14	16	15	21	22	24	23	5	6	8	7	1	2	4	3	9	10	12	11
18	18	17	19	20	14	13	15	16	22	21	23	24	6	5	7	8	2	1	3	4	10	9	11	12
19	19	20	18	17	15	16	14	13	23	24	22	21	7	8	6	5	3	4	2	1	11	12	10	9
20	20	19	17	18	16	15	13	14	24	23	21	22	8	7	5	6	4	3	1	2	12	11	9	10
21	21	24	23	22	17	20	19	18	13	16	15	14	9	12	11	10	5	8	7	6	1	4	3	2
22	22	23	24	21	18	19	20	17	14	15	13	13	10	11	12	9	6	7	8	5	2	3	4	1
23	23	22	21	24	19	18	17	20	15	14	13	16	11	10	9	12	7	6	5	8	3	2	1	4
24	24	21	22	23	20	17	18	19	16	13	14	15	12	19	10	11	8	5	6	7	4	1	2	3

注: (i) 当 $\alpha_j(j\geqslant 25)$ 时, $\alpha_i\alpha_j=\alpha_i\alpha_{i+24}=\alpha_{k+24}$, 这里 $\alpha_i\alpha_{i'}=\alpha_k(i, i', k\leqslant 24)$。

(ii) 当 α_i, α_j 中 $i\geqslant 25$, $j\geqslant 25$, 则 $\alpha_i\alpha_j=\alpha_{i'+24}\alpha_{j'+24}=\alpha_{i'}\alpha_{j'}(i, j\leqslant 24)$。

5. D_{6h} 类中 24 个点操作 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots 24)$

$\alpha_1=(x, y, z)$	恒等变换
$\alpha_2=(x-y, x, z)$	绕(0, 0, 1)转 60°
$\alpha_3=(\bar{y}, x-y, z)$	绕(0, 0, 1)转 120°
$\alpha_4=(\bar{x}, \bar{y}, z)$	绕(0, 0, 1)转 180°
$\alpha_5=(y-x, \bar{x}, z)$	绕(0, 0, 1)转 240°
$\alpha_6=(y, y-x, z)$	绕(0, 0, 1)转 300°
$\alpha_7=(\bar{x}, y-x, \bar{z})$	绕(0, 1, 0)转 180°
$\alpha_8=(y, x, \bar{z})$	绕(1, 1, 0)转 180°
$\alpha_9=(x-y, \bar{y}, \bar{z})$	绕(1, 0, 0)转 180°
$\alpha_{10}=(x, x-y, \bar{z})$	绕(2, 1, 0)转 180°
$\alpha_{11}=(y, x, \bar{z})$	绕(1, 1, 0)转 180°
$\alpha_{12}=(y, y-x, \bar{z})$	绕(1, 2, 0)转 180°
$\alpha_{13}=(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	反演 i
$\alpha_{14}=(\bar{y}-x, x, \bar{z})$	绕(0, 0, 1)像转 240°
$\alpha_{15}=(y, y-x, \bar{z})$	绕(0, 0, 1)像转 300°
$\alpha_{16}=(x, y, \bar{z})$	对镜面(0, 0, 1)反射
$\alpha_{17}=(x-y, x, \bar{z})$	绕(0, 0, 1)像转 60°
$\alpha_{18}=(\bar{y}, x-y, z)$	绕(0, 0, 1)像转 120°
$\alpha_{19}=(x, x-y, z)$	对镜面(0, 1, 0)反射
$\alpha_{20}=(y, x, z)$	对镜面(1, 1, 0)反射
$\alpha_{21}=(y-x, y, z)$	对镜面(1, 0, 0)反射
$\alpha_{22}=(\bar{x}, y-x, z)$	对镜面(2, 1, 0)反射
$\alpha_{23}=(\bar{y}, \bar{x}, z)$	对镜面(1, 1, 0)反射
$\alpha_{24}=(x-y, \bar{y}, z)$	对镜面(1, 2, 0)反射

注：e_z 轴垂直 (e_xe_y) 平面，e_x 轴与 e_y 轴夹角 120 度，

$$\mathbf{r}=xe_x+ye_y+ze_z$$

6. D_{6h} 类中元素 $\alpha_j(j=1, 2, \cdots, 24)$ 的乘法表

α_j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2	2	3	4	5	6	1	8	9	10	11	12	7	14	15	16	17	18	13	20	21	22	23	24	19
3	3	4	5	6	1	2	9	10	11	12	7	8	15	16	17	18	13	14	21	22	23	24	19	20
4	4	5	6	1	2	3	10	11	12	7	8	9	16	17	18	13	14	15	22	23	24	19	20	21
5	5	6	1	2	3	4	11	12	7	8	9	10	17	18	13	14	15	16	23	24	19	20	21	22
6	6	1	2	3	4	5	12	7	8	9	10	11	18	13	14	15	16	17	24	19	20	21	22	23
7	7	12	11	10	9	8	1	6	5	4	3	2	19	24	23	22	21	20	13	18	17	16	15	14
8	8	7	12	11	10	9	2	1	6	5	4	3	20	19	24	23	22	21	14	13	18	17	16	15
9	9	8	7	12	11	10	3	2	1	6	5	4	21	20	19	24	23	22	15	14	13	18	17	16
10	10	9	8	7	12	11	4	3	2	1	6	5	22	21	20	19	24	23	16	15	14	13	18	17
11	11	10	9	8	7	12	5	4	3	2	1	6	23	22	21	20	19	24	17	16	15	14	13	18
12	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13
13	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14	14	15	16	17	18	13	20	21	22	23	24	19	2	3	4	5	6	1	8	9	10	11	12	7
15	15	16	17	18	13	14	21	22	23	24	19	20	3	4	5	6	1	2	9	10	11	12	7	8
16	16	17	18	13	14	15	22	23	24	19	20	21	4	5	6	1	2	3	10	11	12	7	8	9
17	17	18	13	14	15	16	23	24	19	20	21	22	5	6	1	2	3	4	11	12	7	8	9	10
18	18	13	14	15	16	17	24	19	20	21	22	23	6	1	2	3	4	5	12	7	8	9	10	11
19	19	24	23	22	21	20	13	18	17	16	15	14	7	12	11	10	9	8	1	6	5	4	3	2
20	20	19	24	23	22	21	14	13	18	17	16	15	8	7	12	11	10	9	2	1	6	5	4	3
21	21	20	19	24	23	22	15	14	13	18	17	16	9	8	7	12	11	10	3	2	1	6	5	4
22	22	21	20	19	24	23	16	15	14	13	18	17	10	9	8	7	12	11	4	3	2	1	6	5
23	23	22	21	20	19	24	17	16	15	14	13	18	11	10	9	18	7	12	5	4	3	2	1	6
24	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

7. 各种型式晶格的基矢

下面的 a_1、a_2 和 a_3 是晶格的平移不变基矢，$2\tau_x$、$2\tau_y$ 和 $2\tau_z$ 是沿了直角坐标系的 x、y 和 z 轴的周期

三斜系

Γ_t——任意夹角的空间三个非共面的基矢 a_1、a_2 和 a_3

单斜系

Γ_m——简单晶格；a_1 处在 $z=0$ 平面，$a_2=(0,\ 2\tau_y,\ 0)$，$a_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$；

Γ_m^b——心底型晶格；a_1 处在 $z=0$ 平面，$a_2=(0,\ \tau_y,\ -\tau_z)$，$a_3=(0,\ \tau_y,\ \tau_z)$。

正交系

Γ_0——简单晶格；$a_1=(2\tau_x,\ 0,\ 0)$，$a_2=(0,\ 2\tau_y,\ 0)$，$a_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$；

Γ_0^b——心底型晶格；$a_1=(\tau_x,\ \tau_y,\ 0)$，$a_2=(-\tau_x,\ \tau_y,\ 0)$，$a_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$；

Γ_0^f——面心型晶格；$a_1=(0,\ \tau_y,\ \tau_z)$，$a_2=(\tau_x,\ 0,\ \tau_z)$，$a_3=(\tau_x,\ \tau_y,\ 0)$；

Γ_0^v——体心型晶格；$a_1=(-\tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z)$，$a_2=(\tau_x,\ -\tau_y,\ \tau_z)$，$a_3=(\tau_x,\ \tau_y,\ -\tau_z)$。

四角系（$\tau_x=\tau_y=\tau$）

Γ_q——简单晶格；$a_1=(2\tau,\ 0,\ 0)$，$a_2=(0,\ 2\tau,\ 0)$，$a_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$；

$\Gamma_q^v(a)$——体心型晶格；$a_1=(-\tau,\ \tau,\ \tau_z)$，$a_2=(\tau,\ -\tau,\ \tau_z)$，$a_3=(\tau,\ \tau,\ -\tau_z)$；

$\Gamma_q^v(b)$——另一种体心型晶格；$a_1=(0,\ \tau,\ \tau_z)$，$a_2=(\tau,\ 0,\ \tau_z)$，$a_3=(\tau,\ \tau,\ 0)$。

立方系（$\tau_x=\tau_y=\tau_z=\tau$）

Γ_c——简立方晶格；$a_1=(2\tau,\ 0,\ 0)$，$a_2=(0,\ 2\tau,\ 0)$，$a_3=(0,\ 0,\ 2\tau)$；

Γ_c^v——体心立方晶格；$a_1=(-\tau,\ \tau,\ \tau)$，$a_2=(\tau,\ -\tau,\ \tau)$，$a_3=(\tau,\ \tau,\ -\tau)$；

Γ_c^f——面心立方晶格；$a_1=(0,\ \tau,\ \tau)$，$a_2=(\tau,\ 0,\ \tau)$，$a_3=(\tau,\ \tau,\ 0)$。

三角系

Γ_{rh}——三向量 a_1，a_2 和 a_3 长度相等，但不处在同一平面并且满足 $a_1+a_2+a_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$。

六角系

Γ_h——向量 $a_3\perp a_1$ 和 a_2，a_1 和 a_2 之间夹角为 120°，$a_1=a_2+a_3$。

8. 230 个空间群的结构（摘自 Kovalev 表）

由于坐标原点选得不同，空间群的结构形式上是不同的，这里采用 Kovalev 表的形式，它与留巴尔斯基附录的空间群结构形式上并不完全相同，相差一个相似变换。这里 $h_i=\{a_i|\tau_i\}$，a_i 由附录 5 和 6 定义，τ_i 为非整数平移。

三斜系

类 C_0。这类只有一个空间群 C_0^1，只包含平移群 T。

类 $C_i=S_2$。只有一个 C_i^1 空间群，它是平移群 T 与反演中心 i 的直积：$C_i^1=i\times T$

单斜系

类 C_s			类 C_3			类 C_{2h}				
群	型式	h_{28}	群	型式	h_4	群	型式	h_4	h_{25}	h_{28}
C_s^1	Γ_m		C_2^1	Γ_m		C_{2h}^1	Γ_m			
C_s^2	Γ_m	$a_{1/2}$	C_2^2	Γ_m	$a_{3/2}$	C_{2h}^2	Γ_m	$a_{3/2}$	$a_{3/2}$	
C_s^3	Γ_m^b		C_2^3	Γ_m^b		C_{2h}^3	Γ_m^b			
C_s^4	Γ_m^b	$a_{1/2}$				C_{2h}^4	Γ_m		$a_{1/2}$	$a_{1/2}$
						C_{2h}^5	Γ_m	$a_{3/2}$	$(a_1+a_3)/2$	$a_{1/2}$
						C_{2h}^6	Γ_m^b		$a_{1/2}$	$a_{1/2}$

正交系 D_{2h}

类 C_{2v}

群	型式	h_4	h_{26}	h_{27}
C_{2v}^1	Γ_0			
C_{2v}^2	Γ_0	$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$	
C_{2v}^3	Γ_0		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^4	Γ_0	$\tau_x,\ 0,\ 0$		$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^5	Γ_0	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^6	Γ_0	$\tau_x,\ 0,\ 0$	$0,\ 0,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^7	Γ_0	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$		$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^8	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$	$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^9	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^{10}	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{11}	Γ_0^b			
C_{2v}^{12}	Γ_0^b	$0,\ 0,\ \tau_z$		$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{13}	Γ_0^b		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{14}	Γ_0^f			
C_{2v}^{15}	Γ_0^f	$\frac{\tau_x}{2},\ \frac{\tau_y}{2},\ 0$	$0,\ \frac{\tau_y}{2},\ \frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2},\ 0,\ \frac{\tau_y}{2}$
C_{2v}^{20}	Γ_0^v			
C_{2v}^{21}	Γ_0^v	$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$	
C_{2v}^{22}	Γ_0^v		$\tau_x,\ 0,\ 0$	$\tau_x,\ 0,\ 0$

类 C_{2v}

群	型式	h_2	h_{27}	h_{28}
C_{2v}^{14}	Γ_0^b			
C_{2v}^{15}	Γ_0^b		$0,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$
C_{2v}^{16}	Γ_0^b		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{17}	Γ_0^b		$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$

类 $D_2=V$

群	型式	h_2	h_3	h_4
D_2^1	Γ_0			
D_2^2	Γ_0		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
D_2^3	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	
D_2^4	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
D_2^5	Γ_0^b	$0,\ 0,\ \tau_z$		$0,\ 0,\ \tau_z$
D_2^6	Γ_0^b			
D_2^7	Γ_0^f			
D_2^8	Γ_0^v			
D_2^9	Γ_0^v	$0,\ 0,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$

（续表）

类 D_{2h}

群	型式	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
D_{2h}^1	Γ_0				τ_x, τ_y, τ_z	τ_x, τ_y, τ_z	τ_x, τ_y, τ_z	τ_x, τ_y, τ_z
D_{2h}^2	Γ_0				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
D_{2h}^3	Γ_0				$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$
D_{2h}^4	Γ_0						$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
D_{2h}^5	Γ_0		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$				
D_{2h}^6	Γ^4		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$	τ_x, τ_y, τ_z	τ_x, τ_y, τ_z
D_{2h}^7	Γ_0		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$\tau_x, 0, 0$	$\tau_x, 0, 0$	$\tau_x, 0, \tau_z$	$\tau_x, 0, \tau_z$
D_{2}^8	Γ_0		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, \tau_y, 0$	$0, \tau_y, 0$	$0, \tau_y, \tau_z$	$0, \tau_y, \tau_z$
D_{2h}^9	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$			$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$	
D_{2h}^{10}	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$		τ_x, τ_y, τ_z	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	τ_x, τ_y, τ_z
D_{2h}^{11}	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$		$0, \tau_y, 0$	$\tau_x, 0, 0$	$\tau_x, 0, 0$	$0, \tau_y, 0$
D_{2h}^{12}	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$		$0, 0, \tau_z$	τ_x, τ_y, τ_z	τ_x, τ_y, τ_z	$0, 0, \tau_z$
D_{2h}^{13}	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$		$\tau_x, \tau_y, 0$			$\tau_x, \tau_y, 0$
D_{2h}^{14}	Γ_0	$\tau_x, \tau_y, 0$	$\tau_x, \tau_y, 0$		$\tau_x, 0, \tau_z$	$0, \tau_y, \tau_z$	$0, \tau_y, \tau_z$	$\tau_x, 0, \tau_z$

(续表)

类 D_{2h}

群	型式	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
D_{2h}^{15}	Γ_0	τ_x, τ_y, 0	0, τ_y, τ_z	τ_x, 0, τ_z		τ_x, τ_y, 0	0, τ_y, τ_z	τ_x, 0, τ_z
D_{2h}^{16}	Γ_0	τ_x, τ_y, 0	0, τ_y, τ_z	τ_x, 0, τ_z	τ_x, τ_y, 0		τ_x, 0, τ_z	0, τ_y, τ_z
D_{2h}^{17}	Γ_0^b	0, 0, τ_z		0, 0, τ_z		0, 0, τ_z		0, 0, τ_z
R_{2h}^{18}	Γ_0^b	0, 0, τ_z		0, 0, τ_z	0, τ_y, 0	0, τ_y, τ_z	0, τ_y, 0	0, τ_y, τ_z
D_{2h}^{19}	Γ_0^b							
D_{2h}^{20}	Γ_0^b				0, 0, τ_z	0, 0, τ_z	0, 0, τ_z	0, 0, τ_z
D_{2h}^{21}	Γ_0^b				0, τ_y, 0	0, τ_y, 0	0, τ_y, 0	0, τ_y, 0
D_{2h}^{22}	Γ_0^b				0, τ_y, τ_z	0, τ_y, τ_z	0, τ_y, τ_z	0, τ_y, τ_z
D_{2h}^{23}	Γ_0^f							
D_{2h}^{24}	Γ_0^f				$\frac{\tau_x}{2}$, $\frac{\tau_y}{2}$, $\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2}$, $\frac{\tau_y}{2}$, $\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2}$, $\frac{\tau_y}{2}$, $\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2}$, $\frac{\tau_y}{2}$, $\frac{\tau_z}{2}$
D_{2h}^{25}	Γ_0^v							
D_{2h}^{26}	Γ_0^v				0, 0, τ_z	0, 0, τ_z	0, 0, τ_z	0, 0, τ_z
D_{2h}^{27}	Γ_0^v	0, 0, τ_z	τ_x, 0, 0	0, τ_y, 0		0, 0, τ_z	τ_x, 0, 0	0, τ_y, 0
D_{2h}^{28}	Γ_0^v	0, 0, τ_z	τ_x, 0, 0	0, τ_y, 0	0, 0, τ_z		τ_x, 0, τ_z	0, τ_y, τ_z

四角系 D_{4h}

类

群	型式	h_{14}	h_4	h_{15}
C_1	Γ_q			
C_4^2	Γ_q	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$
C_4^3	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$
C_4^4	Γ_q	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$
C_4^5	$\Gamma_q^1(a)$			
C_4^6	$\Gamma_q^2(a)$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$

类 S_4

群	型	h_{32}	h_4	h_{33}
S_4	Γ_q			
S_4^2	$\Gamma_q^2(a)$			

（续表）

类 C_{4v}

群	型式	h_{14}	h_4	h_{15}	h_{37}	h_{27}	h_{40}	h_{26}
C_{4v}^1	Γ_q							
C_{4v}^2	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$
C_{4v}^3	Γ_q				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{4v}^4	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$	
C_{4v}^5	Γ_q				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
C_{4v}^6	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$	$\tau, \tau, 0$	τ, τ, τ_z	$\tau, \tau, 0$	τ, τ, τ_z
C_{4v}^7	Γ_q				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
C_{4v}^8	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$	τ, τ, τ_z	$\tau, \tau, 0$	τ, τ, τ_z	$\tau, \tau, 0$
C_{4v}^9	$\Gamma_q^1(a)$							
C_{4v}^{10}	$\Gamma_q^2(a)$				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{4v}^{11}	$\Gamma_q^1(a)$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	
C_{4v}^{12}	$\Gamma_q^2(a)$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$

（续表）

类 C_{4h}

群	型式	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{23}	h_{15}	h_{25}	h_{14}
C_{4h}^{1}	Γ_g							
C_{4h}^{2}	Γ_g				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{4h}^{3}	Γ_g				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
C_{4h}^{4}	Γ_g				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
C_{4h}^{5}	$\Gamma_g^v(a)$							
C_{4h}^{6}	$\Gamma_g^v(a)$				$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$

类 D_{2d}

群	型式	h_{38}	h_1	h_{39}	h_{37}	h_3	h_{40}	h_2
D_{2d}^{1}	Γ_g							
D_{2d}^{2}	Γ_g				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
D_{2d}^{3}	Γ_g				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
D_{2d}^{4}	Γ_g				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
D_{2d}^{9}	$\Gamma_g^v(b)$							
D_{2d}^{10}	$\Gamma_g^v(b)$				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
D_{2d}^{11}	$\Gamma_g^v(a)$							
D_{2d}^{12}	$\Gamma_g^v(a)$				$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$\tau, 0, \frac{\tau_z}{2}$

（续表）

类 D_{2d}

群	型式	h_{28}	h_4	h_{30}	h_{27}	h_{16}	h_{20}	h_{19}
D_{2d}^5	Γ_q							
D_{2d}^6	Γ_q				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
D_{2d}^7	Γ_q				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
D_{2d}^8	Γ_q				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z

类 D_4

群	型式	h_{14}	h_4	h_{15}	h_2	h_{13}	h_3	h_{10}
D_4^1	Γ_q							
D_4^2	Γ_q				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
D_4^3	Γ_q	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$		$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$
D_4^4	Γ_q	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, \frac{3\tau_z}{2}$	τ, τ, τ_z	$\tau, \tau, \frac{\tau_z}{2}$
D_4^5	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$
D_4^6	Γ_q	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$	$\tau, \tau, 0$	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
D_4^7	Γ_q	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$		$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$
D_4^8	Γ_q	$0, 0, \frac{3\tau_z}{2}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{\tau_z}{2}$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	τ, τ, τ_z	$\tau, \tau, \frac{3\tau_z}{2}$
D_4^9	$\Gamma_0^u(a)$							
D_4^{10}	$\Gamma_q^u(a)$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$		$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	

（续表）

类 D_{4h}	
$D_{4h}^{1}=D_4^1\oplus D_4^1\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ 0\}$	$D_{4h}^{11}=D_4^5\oplus D_4^5\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ 0\}$
$D_{4h}^{2}=D_4^1\oplus D_4^1\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$	$D_{4h}^{12}=D_4^5\oplus D_4^6\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ \tau_z\}$
$D_{4h}^{3}=D_4^1\oplus D_4^1\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ 0\}$	$D_{4h}^{13}=D_4^6\oplus D_4^6\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ 0\}$
$D_{4h}^{4}=D_4^1\oplus D_4^1\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ \tau_z\}$	$D_{4h}^{14}=D_4^6\oplus D_4^6\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$
$D_{4h}^{5}=D_4^2\oplus D_4^2\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ 0\}$	$D_{4h}^{15}=D_4^6\oplus D_4^6\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ 0\}$
$D_{4h}^{6}=D_4^2\oplus D_4^2\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$	$D_{4h}^{16}=D_4^6\oplus D_4^7\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ \tau_z\}$
$D_{4h}^{7}=D_4^3\oplus D_4^3\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ 0\}$	$D_{4h}^{17}=D_4^8\oplus D_4^9\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ 0\}$
$D_{4h}^{8}=D_4^3\oplus D_4^3\times\{\alpha_{25}\|\tau,\ \tau,\ \tau_z\}$	$D_{4h}^{18}=D_4^8\oplus D_4^9\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$
$D_{4h}^{9}=D_4^5\oplus D_4^5\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ 0\}$	$D_{4h}^{19}=D_4^{10}\oplus D_4^{10}\times\left\{\alpha_{25}\|0,\ \tau,\ \frac{\tau_z}{2}\right\}$
$D_{4h}^{10}=D_4^5\oplus D_4^5\times\{\alpha_{25}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$	$D_{4h}^{20}=D_4^{10}\oplus D_4^{10}\times\left\{\alpha_{25}\|0,\ \tau,\ \frac{3\tau_z}{2}\right\}$

类 T

群	型式	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}
T^1	Γ_c^1											
T^1	Γ_c^2	$\tau, \tau, 0$	$0, \tau, \tau$	$\tau, 0, \tau$		$\tau, \tau, 0$	$0, \tau, \tau$	$\tau, 0, \tau$		$\tau, \tau, 0$	$0, \tau, \tau$	$\tau, 0, \tau$
T^2	Γ_c^{12}											
T^3	Γ_c^{15}											
T^5	Γ_c^{25}	$0, 0, \tau$	$\tau, 0, 0$	$0, \tau, 0$		$0, 0, \tau$	$\tau, 0, 0$	$0, \tau, 0$		$0, 0, \tau$	$\tau, 0, 0$	$0, \tau, 0$

类 O

$$O^1 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$$
$$O^2 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{13} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$O^6 = T^1 \oplus T^4 \times \left\{\alpha_{13} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$
$$O^7 = T^1 \oplus T^4 \times \left\{\alpha_{13} | \frac{3\tau}{2}, \frac{3\tau}{2}, \frac{3\tau}{2}\right\}$$
$$O^3 = T^2 \oplus T^2 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$$
$$O^4 = T^2 \oplus T^2 \times \left\{\alpha_{13} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$
$$O^5 = T^3 \oplus T^3 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$$
$$O^8 = T^5 \oplus T^5 \times \left\{\alpha_{13} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$

类 T_h

$$T_h^1 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$T_h^2 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{25} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$T_h^3 = T^4 \oplus T^1 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$T_h^4 = T^2 \oplus T^2 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$T_h^1 = T^2 \oplus T^2 \times \left\{\alpha_{25} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$
$$T_h^5 = T^3 \oplus T^3 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$T_h^6 = T^5 \oplus T^5 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$

类 T_d

$$T_d^1 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{37} | 0, 0, 0\}$$
$$T_d^2 = T^1 \oplus T^1 \times \{\alpha_{37} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$T_d^3 = T^2 \oplus T^2 \times \{\alpha_{37} | 0, 0, 0\}$$
$$T_d^4 = T^2 \oplus T^2 \times \{\alpha_{37} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$T_d^5 = T^3 \oplus T^4 \times \{\alpha_{37} | 0, 0, 0\}$$
$$T_d^6 = T^5 \oplus T^5 \times \left\{\alpha_{37} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$

类 O_h

$$O_h^1 = O^1 \oplus O^1 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$O_h^2 = O^1 \oplus O^1 \times \{\alpha_{25} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$O_h^3 = O^2 \oplus O^2 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$O_h^4 = O^2 \oplus O^2 \times \{\alpha_{25} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$O_h^5 = O^3 \oplus O^3 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$O_h^6 = O^3 \oplus O^3 \times \{\alpha_{25} | \tau, \tau, \tau\}$$
$$O_h^7 = O^4 \oplus O^4 \times \left\{\alpha_{25} | \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}\right\}$$
$$O_h^8 = O^4 \oplus O^4 \times \left\{\alpha_{25} | \frac{3\tau}{2}, \frac{3\tau}{2}, \frac{3\tau}{2}\right\}$$
$$O_h^9 = O^5 \oplus O^5 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$
$$O_h^{10} = O^8 \oplus O^8 \times \{\alpha_{25} | 0, 0, 0\}$$

三角系和六角系

类 C_3

群	型式	h_3	h_5
C_3^1	Γ_h		
C_3^2	Γ_h	$\frac{4\tau_z}{3}$	$\frac{2\tau_z}{3}$
C_3^3	Γ_h	$\frac{2\tau_z}{3}$	$\frac{4\tau_z}{3}$
C_3^4	Γ_h		

类 S_6

群	型式	h_3	h_5	h_{13}	h_{15}	h_{17}
S_6^1	Γ_h					
S_6^2	Γ_{rh}					

类 C_{3h}

群	型式	h_3	h_5	h_{14}	h_{16}	h_{18}
C_{3h}^1	Γ_h					

类 D_{3h}

$$D_{3h}^1 = D_3^1 + D_3^1 \times \{\alpha_{16}|0, 0, 0\}$$

$$D_{3h}^2 = D_3^1 + D_3^1 \times \{\alpha_{16}|0, 0, \tau_z\}$$

$$D_{3h}^3 = D_3^2 + D_3^2 \times \{\alpha_{16}|0, 0, 0\}$$

$$D_{3h}^4 = D_3^2 + D_3^2 \times \{\alpha_{16}|0, 0, \tau_z\}$$

类 D_3

群	型式	h_3	h_5	h_7	h_9	h_{11}
D_3^1	Γ_h					
D_3^2	Γ_h	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$
D_3^3	Γ_h	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$

群	型式	h_3	h_5	h_8	h_{10}	h_{12}
D_3^1	Γ_h					
D_3^2	Γ_h	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$
D_3^3	Γ_h	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$
D_3^4	Γ_{rh}					

（续表）

类 C_{3v}

群	型式	h_3	h_5	h_{13}	h_{21}	h_{23}
C_{3v}^1	Γ_h					
C_{3v}^2	Γ_h			$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
群	型式	h_3	h_5	h_{20}	h_{22}	h_{24}
C_{3v}^3	Γ_h					
C_{3v}^4	Γ_h			$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{3v}^5	Γ_{rh}					
C_{3v}^6	Γ_{rh}			$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$

类 D_{3d}

$D_{3d}^1 = D_3^1 \oplus D_3^1 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$

$D_{3d}^2 = D_3^1 \oplus D_3^1 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, \tau_z\}$

$D_{3d}^3 = D_3^2 \oplus D_3^2 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$

$D_{3d}^4 = D_3^2 \oplus D_3^2 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, \tau_z\}$

$D_{3d}^5 = D_3^3 \oplus D_3^3 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$

$D_{3d}^6 = D_3^3 \oplus D_3^3 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, \tau_z\}$

类 C_6

群	型式	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6
C_6^1	Γ_h					
C_6^2	Γ_h	$0, 0, \frac{5\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{\tau_z}{3}$
C_6^3	Γ_h	$0, 0, \frac{\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{5\tau_z}{3}$
C_6^4	Γ_h	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$
C_6^5	Γ_h	$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$		$0, 0, \frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \frac{4\tau_z}{3}$
C_6^6	Γ	$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0, 0, \tau_z$

类 C_{6h}

$C_{6h}^1 = C_6^1 \oplus C_6^1 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$

$C_{6h}^2 = C_6^2 \oplus C_6^2 \times \{\alpha_{13} | 0, 0, 0\}$

类 C_{6v}

$C_{6v}^1 = C_6^1 \oplus C_6^1 \times \{\alpha_{19} | 0, 0, 0\}$

$C_{6v}^2 = C_6^2 \oplus C_6^2 \times \{\alpha_{19} | 0, 0, 0\}$

$C_{6v}^3 = C_6^1 \oplus 1_6 \times \{\alpha_{19} | 0, 0, \tau_z\}$

$C_{6v}^4 = C_6^2 \oplus C_6^2 \times \{\alpha_{19} | 0, 0, \tau_z\}$

（续表）

类 D_{6h}	
$D_{6h}^1=C_6^1\oplus C_6^1\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$ $D_{6h}^2=C_6^2\oplus C_6^2\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$ $D_{6h}^3=C_6^3\oplus C_6^3\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$	$D_{6h}^4=C_6^4\oplus C_6^4\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$ $D_{6h}^5=C_6^5\oplus C_6^5\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$ $D_{6h}^6=C_6^6\oplus C_6^6\times\{\alpha_7\|0,\ 0,\ 0\}$
类 D_{6h}	
$D_{6h}^1=D_6^1\oplus D_6^1\times\{\alpha_{13}\|0,\ 0,\ 0\}$ $D_{6h}^2=D_6^1\oplus D_6^1\times\{\alpha_{13}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$	$D_{6h}^3=D_6^3\oplus D_6^3\times\{\alpha_{13}\|0,\ 0,\ \tau_z\}$ $D_{6h}^4=D_6^6\oplus D_6^6\times\{\alpha_{13}\|0,\ 0,\ 0\}$

9. 磁点群的共表示结构

M H	$\bar{1}'(1)$ $1(C_1)$		$2'(2)$ $1(C_1)$		$m'(3)$ $1(C_1)$		$2/m'(4)$ $2(C_2)$				$2'/m(5)$ $m(C_{1h})$				$2'/m'(6)$ $\bar{1}(C_i)$			
$\hat{H}$	A	$\bar{A}$	A	$\bar{A}$	A	$\bar{A}$	A	B	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A'	A''	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A_g	A_u	$\bar{A}_g$	$\bar{A}_u$
$\hat{M}$	a	b	a	a	a	a	a	a	c	c	a	a	c	c	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	—	—	α	α	—	—	α	α	α	α

M H	$2'2'2(7)$ $2(C_2)$				$m'm'2(8)$ $2(C_2)$				$m'm2'(9)$ $m(C_{1h})$				$m'm'm'(10)$ $222(D_2)$					$mmm'(11)$ $mm2(C_{2v})$				
$\hat{H}$	A	B	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A	B	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A'	A''	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A_1	B_3	B_1	B_2	$\bar{E}$	A_1	A_2	B_1	B_2	$\bar{E}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	ρ	α	α	α	α	ρ

（续表）

M	$m'm'm$(12)								$4'$(13)				$\bar{4}'$(14)				$42'2'$(15)							
H	$2/m(C_{2h})$								$2(C_2)$				$2(C_2)$				$4(C_4)$							
$\hat{H}$	A_g	A_u	B_g	B_u	$^1\bar{E}_g$	$^2\bar{E}_g$	$^1\bar{E}_u$	$^2\bar{E}_u$	A	B	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A	B	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A	B	^1E	^2E	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c	c	a	b	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	—	—	α	α	—	—	α	α	α	α	α	α	α	α

M	$4'22'$(16)					$4/m'$(17)								$4'/m'$(18)							
H	$222(D_2)$					$4(C_4)$								$\bar{4}(S_4)$							
$\hat{H}$	A	B_2	B_2	B_1	$\bar{E}$	A	B	^1E	^2E	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	A	B	^1E	^2E	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$
$\hat{M}$	a	c	c	a	a	a	a	c	c	c	c	c	c	a	a	c	c	c	c	c	c
$\hat{C}$	α	—	—	α	σ	α	α	—	—	—	—	—	—	α	α	—	—	—	—	—	—

M	$4'/m'm'$(19)								$4m'm'$(20)								$4'mm'$(21)				
H	$2/m(C_{2h})$								$4(C_4)$								$mm2(C_{2v})$				
$\hat{H}$	A_g	A_u	B_g	B_u	$^1\bar{E}_g$	$^2\bar{E}_g$	$^1\bar{E}_u$	$^2\bar{E}_u$	A	B	^1E	^2E	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	A_1	A_2	B_1	B_2	E
$\hat{M}$	a	a	b	b	c	c	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	—	—	—	—	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	—	—	σ

M	$\bar{4}2'm'$(22)								$\bar{4}'2m'$(23)					$\bar{4}'m2'$(24)					$4/m'm'm'$(25)							
H	$\bar{4}(S_4)$								$222(D_2)$					$mm2(C_{2v})$					$422(D_4)$						
$\hat{H}$	A	B	^1E	^2E	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	A	B_3	B_2	B_1	E	A_1	A_2	B_1	B_2	$\bar{E}$	A_1	A_2	B_1	B_2	E	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a	a	a	a	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	—	—	α	σ	α	α	—	—	σ	α	α	α	α	ε	ρ	ρ

（续表）

M / H	$4/m'mm$ (26) $4mm(C_{4v})$							$4'/mmm'$ (27) $mmm(D_{2h})$									$4'/m'm'm$ (28) $\bar{4}2m(D_{2d})$						
$\hat{H}$	A_1	A_2	B_1	B_2	E	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$	A_g	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	A_u	B_{3u}	B_{2u}	B_{1u}	$\bar{E}_g$	$\bar{E}_u$	A_1	A_2	B_1	B_2	E	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a	a	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	e	ρ	ρ	α	—	—	α	α	—	—	α	σ	σ	α	α	α	α	e	ρ	ρ

M / H	$4/mm'm'$ (29) $4/m(C_{4h})$																$\bar{3}2'$ (30) $3(C_3)$					
$\hat{H}$	A_g	B_g	^1E_g	^2E_g	A_u	B_u	^1E	^2E_u	$^1\bar{E}_{1g}$	$^2E_{1g}$	$^1\bar{E}_{2g}$	$^2\bar{E}_{2g}$	$^1\bar{E}_{1u}$	$^2\bar{E}_{1u}$	$^1\bar{E}_{2u}$	$^2\bar{E}_{2u}$	A	^1E	^2E	$\bar{A}$	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α

M / H	$3m'$ (31) $3(C_3)$						$\bar{6}'$ (32) $3(C_3)$						$\bar{6}m'2'$ (33) $\bar{6}(C_{3h})$											
$\hat{H}$	A	^1E	^2E	$\bar{A}$	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A	^1E	^2E	$\bar{A}$	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A'	$^1E''$	$^2E''$	A''	$^1E'$	$^2E'$	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	$^1\bar{E}_3$	$^2\bar{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	—	—	α	—	—	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α

M / H	$\bar{6}'m2'$ (34) $3m(C_{3v})$						$6'm'2$ (35) $32(D_3)$						$6'$ (36) $3(C_3)$						$\bar{3}'$ (37) $3(C_3)$					
$\hat{H}$	A_1	A_2	E	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	$\bar{E}_1$	A_1	A_2	E	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	$\bar{E}_1$	A	^1E	^2E	$\bar{A}$	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	A	^1E	^2E	$\bar{A}$	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a	c	c	a	c	c	a	c	c
$\hat{C}$	α	α	e	α	α	e	α	α	e	α	α	e	α	—	—	α	—	—	α	—	—	α	—	—

$\mathcal{M}$	$\bar{3}m'$ (38)												$\bar{3}'m$ (39)					
H	$\bar{3}(S_6)$												$3m(C_{3v})$					
$\hat{H}$	A_g	^1E_g	^2E_g	A_u	^1E_u	^2E_u	$\bar{A}_g$	$^1\bar{E}_g$	$^2\bar{E}_g$	$\bar{A}_u$	$^1\bar{E}_u$	$^2\bar{E}_u$	A_1	A_2	E	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	$\bar{E}_1$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	e	—	—	ρ

$\mathcal{M}$	$\bar{3}'m'$ (40)						62'2' (41)											
H	$32(D_3)$						$6(C_6)$											
$\hat{H}$	A_1	A_2	E	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	$\bar{E}_1$	A	$^1E_1$	$^2E_1$	B	$^1E_2$	$^2E_2$	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	$^1\bar{E}_3$	$^2\bar{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	e	—	—	ρ	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α

$\mathcal{M}$	6'2'2(42)						$6/m'$ (43)											
H	$32(D_3)$						$6(C_6)$											
$\hat{H}$	A_1	A_2	E	$^1\bar{E}$	$^2\bar{E}$	$\bar{E}_1$	A	$^1E_1$	$^2E_1$	B	$^1E_2$	$^2E_2$	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	$^1\bar{E}_3$	$^2\bar{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	c	c	a	c	c	c	c	c	c	c	c
$\hat{C}$	α	α	e	α	α	e	α	—	—	α	—	—	—	—	—	—	—	—

$\mathcal{M}$	$6'/m'$ (44)												$6'/m$ (45)											
H	$\bar{3}(S_6)$												$\bar{6}(C_{3h})$											
$\hat{H}$	A_g	^1E_g	^2E_g	A_u	^1E_u	^2E_u	$\bar{A}_g$	$^1\bar{E}_g$	$^2\bar{E}_g$	$\bar{A}_u$	$^1\bar{E}_u$	$^2\bar{E}_u$	A'	$^1E''$	$^2E''$	A''	$^1E'$	$^2E'$	$^1\bar{E}_1$	$^2\bar{E}_1$	$^1\bar{E}_2$	$^2\bar{E}_2$	$^1\bar{E}_3$	$^2\bar{E}_3$
$\hat{M}$	a	c	c	a	c	c	a	c	c	a	c	c	a	c	c	a	c	c	c	c	c	c	c	c
$\hat{C}$	α	—	—	α	—	—	α	—	—	α	—	—	α	—	—	α	—	—	—	—	—	—	—	—

（续表）

M / H	$6m'm'(46)$ / $6(C_6)$											
$\hat{\Pi}$	A	$^1E_1$	$^2E_1$	B	$^1E_2$	$^2E_2$	$^1\overline{E}_1$	$^2\overline{E}_1$	$^1\overline{E}_2$	$^2\overline{E}_2$	$^1\overline{E}_3$	$^2\overline{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α

M / H	$6'm'm(47)$ / $3m(C_{3v})$					
$\hat{\Pi}$	A_1	A_2	E	$^1\overline{E}$	$^2\overline{E}$	$\overline{E}_1$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	e	α	α	e

M / H	$6'mmm'(48)$ / $\bar{6}2m(D_{3h})$								
$\hat{\Pi}$	A_1'	A_2'	A_1''	A_2''	E'	E''	$\overline{E}_1$	$\overline{E}_2$	$\overline{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	e	e	ρ	ρ	ρ

M / H	$6'/m'm'm(49)$ / $\bar{3}m(D_{3d})$											
$\hat{\Pi}$	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u	$^1\overline{E}_g$	$^2\overline{E}_g$	$\overline{E}_{1g}$	$^1\overline{E}_u$	$^2\overline{E}_u$	$\overline{E}_{1u}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	e	α	α	e	α	α	e	α	α	e

M / H	$6/m'm'm'(50)$ / $622(D_6)$								
$\hat{\Pi}$	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2	$\overline{E}_1$	$\overline{E}_2$	$\overline{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	e	e	ρ	ρ	ρ

M / H	$6/m'm'm(51)$ / $6mm(C_{6v})$								
$\hat{\Pi}$	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2	$\overline{E}_1$	$\overline{E}_2$	$\overline{E}_3$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	e	e	ρ	ρ	ρ

M / H	$6/mm'm'(52)$ / $6/m(C_{6h})$				
$\hat{\Pi}$	A_g	$^1E_{1g}$	$^2E_{1g}$	B_g	$^1E_{2g}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α

M / H	$6/mm'm'(52)$（续） / $6/m(C_{6h})$																	
$\hat{\Pi}$	$^2E_{2g}$	A_u	$^1E_{1u}$	$^2E_{1u}$	B_u	$^1E_{2u}$	$^2E_{2u}$	$^1\overline{E}_{1g}$	$^2\overline{E}_{1g}$	$^1\overline{E}_{2g}$	$^2\overline{E}_{2g}$	$^1\overline{E}_{3g}$	$^2\overline{E}_{3g}$	$^1\overline{E}_{1u}$	$^2\overline{E}_{1u}$	$^1\overline{E}_{2u}$	$^2\overline{E}_{2u}$	$^1\overline{E}_{3u}$	$^2\overline{E}_{3u}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α

M	$m'3(53)$							$\bar{4}'3m'(54)$							$4'32'(55)$						
H	$23(T)$							$23(T)$							$23(T)$						
$\hat{H}$	A	${}^1E$	${}^2E$	T	$\bar{E}$	${}^1\bar{F}$	${}^2\bar{F}$	A	${}^1E$	${}^2E$	T	$\bar{E}$	${}^1\bar{F}$	${}^2\bar{F}$	A	${}^1E$	${}^2E$	T	$\bar{E}$	${}^1\bar{F}$	${}^2\bar{F}$
$\hat{M}$	a	c	c	a	a	c	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	—	—	E	ρ	—	—	α	α	α	F	χ	χ	χ	α	α	α	F	χ	χ	χ

M	$m'3m'(56)$								$m'3m(57)$							
H	$432(O)$								$\bar{4}3m(T_d)$							
$\hat{H}$	A_1	A_2	E	T_1	T_2	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$	$\bar{F}$	A_1	A_2	E	T_1	T_2	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$	$\bar{F}$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	e	E	E	ρ	ρ	ψ	α	α	e	E	E	ρ	ρ	ψ

M	$m\bar{3}m'(58)$													
H	$m3(T_h)$													
$\hat{H}$	A_g	${}^2E_g$	${}^1E_g$	T_g	A_u	${}^2E_u$	${}^1E_u$	T_u	$\bar{E}_g$	${}^1\bar{F}_g$	${}^2\bar{F}_g$	$\bar{E}_u$	${}^1\bar{F}_u$	${}^2\bar{F}_u$
$\hat{M}$	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
$\hat{C}$	α	α	α	F	α	α	α	F	χ	χ	χ	χ	χ	χ

注: $\alpha=1$, $e=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$, $\rho=\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$, $\sigma=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1-i&0\\0&1+i\end{pmatrix}$, $\chi=\frac{1}{2\sqrt{6}}\begin{pmatrix}(\sqrt{3}+1)+i(\sqrt{3}-1)&4i\\4i&(\sqrt{3}+1)-i(\sqrt{3}-1)\end{pmatrix}$.

$$\psi=\begin{pmatrix}0&1&0&0\\-1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&-1&0\end{pmatrix},\quad E=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad F=\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}.$$

符 号 说 明

一、集合和逻辑符号：

$=_D$：定义左边等于右边。

$\equiv$：完全相等。

$\Rightarrow$：蕴涵，如 $a\Rightarrow b$ 代表若 a 成立则导致 b 也成立。

$\Leftrightarrow$：等价；$\exists$：存在；$\forall$：每一个。

$\in$：属于；$\notin$：不属于。

$\emptyset$：空集。

$\{x:x$ 的性质 $P\}$：满足性质 P 的所有 x 元素的全体。

$A\boxtimes A=_D\{(a,a):a\in A\}$：$A$ 的内直积集合。

$A\times B=_D\{(a,b):a\in A, b\in B\}$：$A$ 与 B 的直积集合。

$A\oplus B$：A 和 B 的直和集，$A\oplus B=_D A\cup B$，但 $A\cap B=\emptyset$。

二、矩阵，算子符号：

$\hat{\hat{A}}$：算子符号，上面一般用双尖角标记，但最后两章李代数中，算子符号用一般的黑体字母表示。

$\hat{A}$：矩阵符号，上面一般用一个细尖角标记。

$\hat{\bar{A}}$：复共轭矩阵；$\hat{A}^T$：转置矩阵；$\hat{A}^{-1}$：逆矩阵。

$\hat{A}^+$：厄密共轭矩阵，$\hat{A}^+=\hat{\bar{A}}^T$；$\hat{I}$：单位矩阵。

$\dim\hat{A}=|\hat{A}|$：矩阵的维数，限于方矩阵。

$\hat{A}_{[ij]}$：超矩阵 $\hat{A}$ 的第 i 行第 j 列元素，本身仍是一矩阵。

$\det\hat{A}$：方矩阵 $\hat{A}$ 的行列式。

$\hat{A}\oplus\hat{B}$：矩阵 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的直和。

$\hat{A}\times\hat{B}$：矩阵 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的直积，定义

$$(\hat{A}\times\hat{B})_{(ij),(kl)}=_D A_{ik}B_{jl}。$$

$\mathrm{Tr}\hat{A}=_D\sum_i A_{ii}$：矩阵 $\hat{A}$ 的迹。

三、群和表示的符号：

$\boldsymbol{G}$：群，一般用黑体。

$\boldsymbol{e}$，$\boldsymbol{E}$：一般表示单位元素。

$|\boldsymbol{G}|$：群 $\boldsymbol{G}$ 的阶。

$\boldsymbol{H}\subset\boldsymbol{G}$：$\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的子群；$\boldsymbol{H}\prec\boldsymbol{G}$：$\boldsymbol{H}$ 是 $\boldsymbol{G}$ 的不变子群。

$\boldsymbol{G}/\boldsymbol{H}$：商群，必须 $H\prec G$。

$\boldsymbol{G}_1\cong\boldsymbol{G}_2$：群 $\boldsymbol{G}_1$ 和群 $\boldsymbol{G}_2$ 同构。

$[\boldsymbol{g}_i]=_D\{\boldsymbol{g}_j:\boldsymbol{g}_j=\boldsymbol{g}\boldsymbol{g}_i\boldsymbol{g}^{-1},\ \boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}\}$，与 $\boldsymbol{g}_i$ 共轭的类。

$\hat{\boldsymbol{G}}^{(i)}$：群 G 的第 i 个不可约表示；$\hat{\boldsymbol{G}}^{(1)}$ 一般是恒等表示。

$\hat{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{g})$：元素 $\boldsymbol{g}$ 的表示矩阵，$\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}$。

$\check{\boldsymbol{G}}$：群 $\boldsymbol{G}$ 的投影表示。相对于 $\check{\boldsymbol{G}}$，称 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 为 $\boldsymbol{G}$ 的矢量表示。

$\hat{\boldsymbol{G}}^{(i)}\sim\hat{\boldsymbol{G}}^{(j)}$：表示 $\hat{G}^{(i)}$ 与 $\hat{G}^{(j)}$ 等价。

$\hat{\boldsymbol{H}}\uparrow\boldsymbol{G}$：由子群 H 的表示 $\hat{H}$ 向 G 的诱导表示。

$\hat{\boldsymbol{G}}\downarrow\boldsymbol{H}$：群 $\boldsymbol{G}$ 的表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 当限于子群 $\boldsymbol{H}$ 中元素时的表示。它是 $\boldsymbol{H}$ 的一个表示，称为分导表示。

$|\hat{\boldsymbol{G}}|$：表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$ 的维数。

四、空间群和磁空间的符号：

$\boldsymbol{K}$：空间群 $\boldsymbol{G}$ 中所有点操作全体，$\boldsymbol{K}=_D\{\boldsymbol{a}:\forall\{\boldsymbol{a}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}\}$。称为 $\boldsymbol{K}$ 点群，一般 $\boldsymbol{K}\not\subset\boldsymbol{G}$。

$\boldsymbol{P}_s$：空间群 $\boldsymbol{G}$ 的点子群，$\boldsymbol{P}_s=_D\{\boldsymbol{a}:\ \{\boldsymbol{a}|0\}\in\boldsymbol{G}\}$，有 $\boldsymbol{P}_s\subset\boldsymbol{G}$，$\boldsymbol{P}_s\subset\boldsymbol{K}$。

$\boldsymbol{T}$：平移群，有 $\boldsymbol{T}\prec\boldsymbol{G}$。

$\hat{\boldsymbol{T}}_k$：平移群 $\boldsymbol{T}$ 的第 $\boldsymbol{k}$ 个不可约表示。$\hat{\boldsymbol{T}}_k(\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_n\})=\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)$。

$\boldsymbol{K}_q$：倒格矢，$\boldsymbol{K}_q=q_1\boldsymbol{b}_1+q_2\boldsymbol{b}_2+q_3\boldsymbol{b}_3$，$(q_1,\ q_2,\ q_3)$为整数。

$\boldsymbol{G}_k$：波矢 $\boldsymbol{k}$ 的小群，$\boldsymbol{G}_k=_D\{\{\boldsymbol{a}|\boldsymbol{t}\}:\ \boldsymbol{a}\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_q,\ \forall\{\boldsymbol{a}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}\}$。有 $\boldsymbol{T}\subset\boldsymbol{G}_k\subset\boldsymbol{G}$。

$\hat{\boldsymbol{G}}_k^{(i)}$：小群 $\boldsymbol{G}_k$ 的第 i 个不可约矢量表示。

$\{\boldsymbol{k}^*\}$：波矢 $\boldsymbol{k}$ 星。

$\hat{G}^{(k^*)(m)}$：空间群 G 的不可约表示，由 $\{k^*\}$ 和 (m) 编号。$\hat{G}^{(k^*)(m)}=\hat{G}_k^{(m)}\uparrow G$，$\hat{G}_k^{(m)}$ 是 G_k 的第 (m) 个不可约的允许表示。

T_k：$T_k=_D\{\{e|R_n\}:\exp(-ik\cdot R_n)=1,\ \forall\{e|R_n\}\in G\}$。

H_k：小 Herring 旁群。

M：磁群，$M=H\oplus AH$。A：反幺正元素。

$D\hat{H}$：磁群 M 的由子群 H 的表示 $\hat{H}$ 导出的共表示。

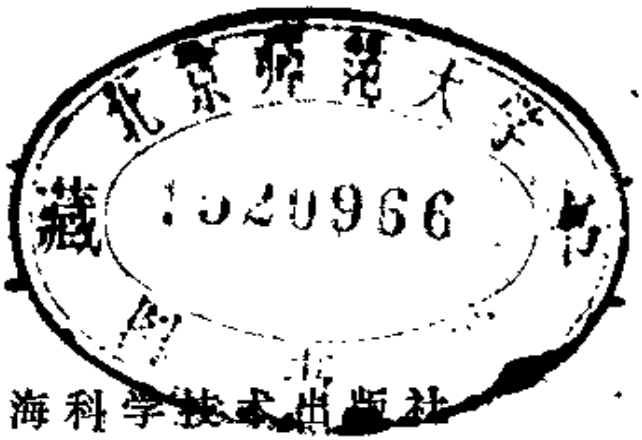
$D\hat{H}^{(k^*)(m)}$：由空间群子群 H 的不可约表示 $\hat{H}^{(k^*)(m)}$ 导出的磁空间群 M 的不可约表示，$\hat{M}^{(k^*)(m)}=D\hat{H}^{(k^*)(m)}$。

物理学中的群论

下　册

陶瑞宝　编著

J91/27/30



上海科学技术出版社

目　录

序

第十七章　晶体的宏观对称性 ……1

§17.1　物理量和物理性质量 ……1

§17.2　一些物理性质张量和内部热力学对称性 ……4

§17.3　晶体对称性对物理张量的影响 ……7

§17.4　物理性质张量的约化和独立分量数 ……17

第十八章　分子轨道理论 ……25

§18.1　原子轨道波函数 ……25

§18.2　分子轨道和 LCAO 近似 ……33

§18.3　成键和反键态，σ 和 π 键 ……39

§18.4　C_nH_n 分子的分子轨道理论 ……44

§18.5　分子组态和分子波函数 ……54

§18.6　AB_n 型分子的杂化轨道 ……65

§18.7　杂化波函数 ……71

§18.8　AB_n 型分子的分子轨道理论 ……81

第十九章　配位场理论 ……88

§19.1　体系的哈密顿和对称破缺 ……89

§19.2　自由原子或离子的多电子组态 ……94

§19.3　原子谱项在环境场情况下的分裂 ……102

§19.4　有效晶体场 ……110

§19.5　d^1 系的能级在环境场下的分裂 ……117

§19.6　d^2 系的能级在环境场下的分裂 ……126

第二十章 分子振动 ……134
§20.1 运动方程 ……134
§20.2 正则振动的对称分类和对称化坐标 ……137
§20.3 正则振动对称分解和对称坐标计算的实例 ……148
§20.4 力常数矩阵和对称性 ……158
§20.5 力常数矩阵计算的例子 ……166
§20.6 振动状态的对称性及分子光谱选择规则 ……181
§20.7 Jahn-Teller 效应 ……191

第二十一章 第二类相变的对称理论 ……199
§21.1 Landau 第二类相变理论——一维模型 ……199
§21.2 结构相变理论 ……202
§21.3 Landau 理论中一些群论的计算公式 ……212
§21.4 Molien函数 ……219
§21.5 $O_h^3 P_{m3n}$ Γ 点的不可约表示的不变量 ……229
§21.6 O_h^3 群的子群及子群判据 ……234
§21.7 对称破缺方向的确定 ……239

第二十二章 晶体中的电子态 ……247
§22.1 晶体中电子运动的薛定谔方程和对称性质 ……248
§22.2 自由电子的能带 ……256
§22.3 准自由电子模型 ……266
§22.4 平面波展开方法 ……271
§22.5 LCAO-紧束缚近似 ……278
§22.6 其他一些近似方法 ……286

第二十三章 晶格振动 ……301
§23.1 力常数、动力学矩阵的对称性和正则振动 ……301
§23.2 对称化基及久期方程的约化 ……309
§23.3 时间反演对称性 ……319

§ 23.4 金刚石正则振动对称分解和对称化基 ……328
§ 23.5 金刚石结构力常数矩阵的计算 ……341
§ 23.6 金刚石结构的动力学矩阵 Γ 点和 Σ 线……352
§ 23.7 超声速度 ……361
各章主要参考文献 ……366
参考文献索引 ……366

第十七章

晶体的宏观对称性

本章着重讨论晶体的宏观对称性。这种对称性仅属于点群的对称性，因此只需点群的知识就可加以讨论。但是本章的许多物理结论，多数可仅用第一章的知识，特别是张量代数的知识得到，很少需要群论的语言。作为张量变换性质和点群在物理上的初步应用，这一章是恰当的。

§17.1 物理量和物理性质量

对一个物体而言，往往二个可测的物理量之间存在着一定的关系。这种关系就表征了该物体的一种物理性质。我们举几个例子来加以说明。一个物体的体积 V 和质量 m 都是可以测量的，它们是物理量。在这两个"可测"量之间存在着一种关系.

$$m=\rho V。\tag{1-1}$$

ρ 是表征这种关系的量，是此物体的物理性质量。

又如在各向同性的连续媒质中，物体的电极化率 χ 是表征外电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和由它感应产生的电矩 $\boldsymbol{P}$ 之间的一种关系，在线性近似下：

$$\boldsymbol{P}=\chi\boldsymbol{E}。\tag{1-2}$$

这里 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 都是可测的物理量，χ 是物理性质量。

又如在各向同性的连续媒质中，电流密度 $\boldsymbol{j}$ 和外场 $\boldsymbol{E}$ 是一组物理量，而电导 σ 则是表征物理性质的一个量，在线性近似下是

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}。\tag{1-3}$$

在晶体中，由于晶体的各向异性性，物理性质也是各向异性的。这时(1-2)和(1-3)都应改写成如下形式：

$$P_i=\sum_{j=1}^{3}\chi_{ij}E_j,\quad (i=1,\ 2,\ 3),\tag{1-4}$$

$$j_i=\sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}E_j,\quad (i=1,\ 2,\ 3)。\tag{1-5}$$

式中 i, $j=1$, 2, 3 分别表示三个坐标轴方向的分量指标。

在(1-4)、(1-5)式中，可测的物理量 $\boldsymbol{P}$、$\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 等，都是一个向量，在坐标变换时(即不同的实验室参考系)它们像位置向量 $\boldsymbol{x}$ 一样变换。而在(1-1)式中的 V 和 m 等都是标量，它们不随坐标系变而变的。

一般情况下，每一个可测的物理量，都可以看作是某种类型的张量。V 和 m 是零级张量，即标量；$\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{P}$ 等是一阶张量，即向量，它们与坐标相同变换，因此按第一章第 8 节的定义，它们是逆变一阶张量。在固体物理的领域，变换都限于线性正交变换，所以逆变张量与协变张量完全相同，不必区分这两类张量。

也存在一些物理量，像胁强 τ 和胁变 ϵ 是一个二阶张量。在晶体中，它们分量之间的关系式在线性近似下为：

$$\tau_{ij}=\sum_{kl}C_{ij;kl}\epsilon_{kl},\tag{1-6}$$

$C_{ij;kl}$ 是物理性质量，称为弹性模量。现在设有一坐标变换 $\hat{A}$，使坐标按 $\hat{x}'=\hat{A}^T\hat{x}$ 变，写成分量形式为

$$x_i'=\sum_{\alpha=1}^{3}A_{\alpha i}x_\alpha={}_DA_{\alpha i}x_\alpha\quad (\text{规定重复希腊指标求和})。\tag{1-7}$$

至于 ϵ_{ij} 和 τ_{ij} 则按如下变换

$$W_{ij}=A_{\alpha i}A_{\beta j}W_{\alpha\beta},\tag{1-8}$$

这里 W_{ij} 代表 ϵ_{ij} 或 τ_{ij}。

在非线性近似下，一些物理性质本身也可以看作是一个与另一个物理量有关的物理量。例如电感应强度 $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系，一般可写成

$$D_i=\epsilon_{i\alpha}E_\alpha+\epsilon_{i\alpha\beta}E_\alpha E_\beta+\epsilon_{i\alpha\beta\gamma}E_\alpha E_\beta E_\gamma+\cdots\cdots,\tag{1-9}$$

$$\frac{dD_i}{dE_j}=\epsilon_{ij}+2\epsilon_{ij\alpha}E_\alpha+3\epsilon_{ij\alpha\beta}E_\alpha E_\beta+\cdots\cdots。\qquad(1\text{–}10)$$

$\frac{dD_i}{dE_j}$ 可以定义为介电系数，它与电场 $\boldsymbol{E}$ 有关，是一个物理性质量。但由(1–10)可知，它又可看作是一个物理量，与 $\boldsymbol{E}$ 一起建立一种新的关系。ϵ_{ij}，$\epsilon_{ij\alpha}$，$\epsilon_{ij\alpha\beta}$ 是表征物理性质一级、二级、三级效应的物理量。

由于物理方程，也就是联系物理量之间的关系式不应随参考系变而改变，所以物理性质量一定是一个张量，只有这样才能保持方程是协变的。例如电导在各向同性媒质中是一个标量，在晶体中是一个二阶张量；χ_{ij} 和 ϵ_{ij} 等都应是二阶张量；C_{ijkl} 应是四阶张量等等。所有物理张量按空间反演和时间反演时的变换性质，又可分为下面四种类型。

(1) 真张量，记为 PI 张量，有时称为时空真张量。

当坐标变换矩阵是 $\hat{A}^T$ 时，即 $\hat{x}'=\hat{A}^T\hat{x}$，我们定义时空真张量的变换规律如下：

$$W'_{ijk\cdots}=A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots W_{\alpha\beta\gamma\cdots}。\qquad(1\text{–}11)$$

这里我们习惯把求和的指标(α, β, $\gamma\cdots$)写在前面，当然完全可以像有些作者所定义的那样，求和是对后面的指标进行的。这是无关紧要的，只要前后一致就可以了。

(2) 空间膺张量，记为 AI 张量　在坐标变换为 $\hat{A}^T$ 时，定义这种张量的变换服从如下规律：

$$W'_{ijk\cdots}=\det\hat{A}A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots W_{\alpha\beta\gamma}\cdots。\qquad(1\text{–}12)$$

当空间没有反演时，$\det\hat{A}=1$，所以对没有空间反演的变换来说，AI 张量像一个 PI 真张量一样。但当空间存在反演时，$\det\hat{A}=-1$，它的变换与同级真张量相差一个负号。像真标量，在空间反演时是不变的，但空间膺标量却不是一个不变量，它要改变符号。而向量情况正好相反，真向量在空间反演时应该改变符号，可是空间膺向量却不改变符号。这种 AI 张量相对于纯旋转来说，它如同真张量，可是相对于具有空间反演的旋转来说($\det\hat{A}=-1$)，却

不同于真张量。所以我们称它为空间膺张量。

(3) 时间膺张量，记为PO张量　当存在时间反演操作R时，定义时间膺张量的变换规律如下：

$$W'_{ijk\cdots}=\|R\|A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots W_{\alpha\beta\gamma\cdots}, \tag{1-13}$$

式中$\|R\|$定义为

$$\|R\|=\begin{cases}1, & \text{没有时间反演操作时,}\\ -1, & \text{有时间反演操作时。}\end{cases} \tag{1-14}$$

这种膺张量仅在时间反演时才与真张量不一样的变换。

(4) 时空膺张量，记为AO张量　这种张量定义为：

$$W'_{ijk\cdots}=\det\hat{A}\cdot\|R\|\cdot A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots\cdots W_{\alpha\beta\gamma\cdots}。 \tag{1-15}$$

所有物理张量都可按上述四种张量分类。下面让我们来列举一些物理张量的分类例子。

真张量的例子有：位置向量、速度向量、电场$\boldsymbol{E}$、电矩$\boldsymbol{P}$等。两个真向量的向量积$\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$是一个空间膺张量，因为空间反向时：$\boldsymbol{A}\to-\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{B}\to-\boldsymbol{B}$，结果这个向量$\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$不变。

由方程$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$，由于$\nabla$和$\boldsymbol{E}$都是真向量，所以$\nabla\times\boldsymbol{E}$是一个空间膺向量，但相对于时间反演来说，它是一个真向量，不变号。所以$\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$和$\boldsymbol{B}$一定是属于空间膺向量。又$\frac{\partial}{\partial t}$是一个时间膺标量，时间反演要改变符号，所以$\boldsymbol{B}$也一定是一个时间膺向量，结果磁感应强度$\boldsymbol{B}$是一个时空膺向量。

不难知道电荷密度ρ是一个真标量；电流密度$\boldsymbol{j}$是时间膺向量；磁场强度$\boldsymbol{H}$与$\boldsymbol{B}$一样是时空膺向量，这一点也可以由麦克斯韦方程$\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{1}{c}\left[\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial t}+4\pi\boldsymbol{j}\right]$来判定。

§17.2　一些物理性质张量和内部热力学对称性

物理性质张量分为平衡态性质张量和非平衡态性质张量两大类。这里讨论的非平衡性质张量仅限于稳定的非平衡性质张量。

(一)平衡态物理性质张量

描写平衡态的物理量是成对的，像：温度 T 和熵 S；胁强 τ_{ij} 和胁变 ϵ_{ij}；磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 和磁感应强度 $\boldsymbol{B}$；电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和电位移强度 $\boldsymbol{D}$；压强 p 和体积 V 等等。平衡态时物理量 S、$\boldsymbol{D}$、$\boldsymbol{B}$、ϵ 和 V 等是物理量 T、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{H}$、τ 和 p 的函数。记 $\boldsymbol{i}_n$($n=T$, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, τ 和 p) 代表 {T, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, τ 和 p}；$\boldsymbol{e}_n$($n=S$, $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{B}$, ϵ 和 V)代表{S, $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{B}$, ϵ 和 V}。令在平衡态时作准静态的变更，则在线性近似下有

$$d\theta_p^{ijk\cdots l}=\sum_q O_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,ijk\cdots l}\,di_q^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}。\tag{2-1}$$

这里我们已明显地写出张量分量的指标，因为一般 $\boldsymbol{e}_p$, $\boldsymbol{i}_p$ 等是张量。由(1-6)式可定义 $\hat{O}$ 矩阵

$$O_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,ijk\cdots l}=D\frac{\delta\theta_p^{ijk\cdots l}}{\delta i_q^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}}\tag{2-2}$$

当然也可定义 $\hat{O}$ 矩阵的逆。记

$$di_p^{ijk\cdots l}=\sum_q R_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,ijk\cdots l}\,d\theta_q^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta},\tag{2-3}$$

$$R_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,ijk\cdots l}=(\hat{O}^{-1})_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,ijk\cdots l}=\frac{\delta i_p^{ijk\cdots l}}{\delta\theta_q^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}}。\tag{2-4}$$

热力学上，体系内能的变化为

$$du=i_p^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}\,d\theta_p^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta},$$

$$\Rightarrow R_{pp}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,\alpha'\beta'\gamma'\cdots\delta'}=\frac{\partial^2 u}{\partial\theta_p^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}\partial\theta_p^{\alpha'\beta'\gamma'\cdots\delta'}}=R_{pp}^{\alpha'\beta'\gamma'\cdots\delta';\,\alpha\beta\gamma\cdots\delta}。\tag{2-5}$$

亦存在如下对称关系

$$R_{pq}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,\alpha\beta\gamma\cdots\delta}=R_{qp}^{\alpha\beta\gamma\cdots\delta;\,\alpha\beta\gamma\cdots\delta}。\tag{2-6}$$

关系(2-5)和(2-6)的对称性来自热力学，所以称为内部对称性。它是不同于晶体的宏观对称性对物理性质张量的限制。容易证明 O 张量亦有这样的对称关系。

现在我们给出平衡态体系的一个例子。当同时考虑热、电、磁和弹性的效应及其相互作用时，则由(2-1)式可写成：

$$\begin{cases} dS=O\,dT+p_\alpha\,dE_\alpha+q_\alpha\,dH_\alpha+e_{\alpha\beta}\,d\tau_{\alpha\beta} \\ dP_i=p_i'\,dT+\alpha_{i\alpha}\,dE_\alpha+\lambda_{i\alpha}\,dH_\alpha+d_{i\alpha\beta}\,d\tau_{\alpha\beta} \\ dI_i=q_i'\,dT+\lambda_{i\alpha}'\,dE_\alpha+\mu_{i\alpha}\,dH_\alpha+Q_{i\alpha\beta}\,d\tau_{\alpha\beta} \\ d\epsilon_{ij}=e_{ij}'\,dT+d_{ij\alpha}'\,dE_\alpha+Q_{ij\alpha}'\,dH_\alpha+S_{ij\alpha\beta}\,d\tau_{\alpha\beta} \end{cases}\tag{2-7}$$

(2-7)式中的系数是物理性质量。P_i 和 I_i 是电矩和磁矩的分量。下面列出这些系数的名称和所属张量的性质。

C	比热	PI 标量
α_{ij}	电极化率	二阶 PI 张量
μ_{ij}	磁化率	二阶 PI 张量
S_{ijkl}	弹性柔度	四阶 PI 张量
Q_{ijk}	压磁系数	三阶 AC 张量
Q'_{ijk}	倒压磁系数	三阶 AC 张量
d_{ijk}	压电率	三阶 PI 张量
d'_{ijk}	倒压电率	三阶 PI 张量
λ_{ij}	磁电极化率	二阶 AC 张量
λ'_{ij}	倒磁电极化率	二阶 AC 张量
e_{ij}	压热效应系数	二阶 PI 张量
e'_{ij}	热膨胀系数	二阶 PI 张量
q_i	磁热效应系数	一阶 AC 张量
q'_i	焦热磁效应系数	一阶 AC 张量
p_i	电热效应系数	一阶 PI 张量
p'_i	焦热电效应系数	一阶 PI 张量

(二)非平衡态物理性质张量

限于靠近平衡态附近的稳定的非平衡态，我们讨论一般统计物理书中所讨论的由于温度梯度引起的扩散、电场引起导电体中的电流、浓度梯度引起的扩散等物理现象。体系的物理性质量是一些输运系数。

作为一个例子，我们讨论存在磁场 $\boldsymbol{H}$ 时的温差电现象。在靠近平衡态附近，用线性近似，有

$$\begin{cases} E_i = \rho_{i\alpha}(\boldsymbol{H})\, j_\alpha + \alpha_{i\alpha}(\boldsymbol{H})\, \dfrac{dT}{dx_\alpha}, \\ q_i = -\beta_{i\alpha}(\boldsymbol{H})\, j_\alpha - K_{i\alpha}(\boldsymbol{H})\, \dfrac{dT}{dx_\alpha}。 \end{cases} \tag{2-8}$$

式中 E_i 为电场分量，$\frac{dT}{dx_k}$ 为温度梯度的 k 分量。$\rho_{ik}(\boldsymbol{H})$ 称为有磁场的电阻率，$K_{ik}(\boldsymbol{H})$称为有磁场的热导率。用 Onsager 定理，可以证明，现在这里的系数存在如下的热力学的对称性：

$$\begin{cases} \rho_{ik}(\boldsymbol{H}) = \rho_{ki}(-\boldsymbol{H}), \\ K_{ik}(\boldsymbol{H}) = K_{ki}(-\boldsymbol{H}), \\ \alpha_{ik}(\boldsymbol{H}) = T^{-1}\beta_{ki}(\boldsymbol{H})。 \end{cases} \tag{2-9}$$

在不太高的磁场下，我们展开上式：

$$\begin{cases} \rho_{ik}(H) = \rho^0_{ik} + \rho_{ikq}H_q + \rho_{ikqs}H_qH_s + \cdots, \\ K_{ik}(H) = K^0_{ik} + K_{ikq}H_q + K_{ikqs}H_qH_s + K_{ikqsr}H_qH_sH_r + \cdots, \\ \alpha_{ik}(H) = \alpha^0_{ik} + \alpha_{ikq}H_q + \alpha_{ikqs}H_qH_s + \alpha_{ikqsr}H_qH_sH_r + \cdots, \\ \beta_{ik}(H) = \beta^0_{ik} + \beta_{ikq}H_q + \beta_{ikqs}H_qH_s + \beta_{ikqsr}H_iH_sH_r + \cdots。 \end{cases} \tag{2-10}$$

这些系数都是物理性质量，是张量。由 $\rho_{ik}(H)$，$K_{ik}(H)$，$\alpha_{ik}(H)$ 和 $\beta_{ik}(H)$ 都是真张量这一点，以及注意到 $\boldsymbol{H}$ 是时空膺张量，即 AO 一阶张量，可以得出等式右边的各张量的类别。如 ρ^0_{ik}（电阻率）、K^0_{ik} 热导率、α^0_{ik}（温差电动势）、β^0_{ik} 等都是真二阶张量；ρ_{ikl}（霍耳效应）、β_{ikl}(Ettingshausen 效应)、K_{ikl}(Leduc-Righi 效应)、α_{ikl}(Nernst 效应) 等都是三阶时空膺张量；ρ_{iklm}(磁阻) 是四阶真张量，等等。

§17.3 晶体对称性对物理张量的影响

由于晶体存在一定的宏观对称性，因此物理性质也会具有一定的对称性。表征晶体宏观对称性和物理性质对称性之间关系的是 Neumann 原理。

Neumann 原理：晶体的每一个物理性质一定具有它所属点群的一切对称性。

这个原理是说：若 $\hat{A}$ 是晶体的一个对称操作，使坐标经历如下变换

$$x'_i = A_{\alpha i} x_\alpha, \quad A_{ic} = (\hat{A}(g))_{i\alpha}。 \tag{3-1}$$

那末由于物理性质量 $d_{ijk\cdots l}$ 是张量，所以一定经历如下变换：

$$d'_{ijk\cdots l} = \begin{cases} A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots A_{\delta l}\, d_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta} & (\mathrm{PI}), \\ \det \hat{A}(g)\cdot A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots A_{\delta l}\, d_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta} & (\mathrm{AI}), \\ \|\boldsymbol{R}\|\cdot\det \hat{A}(g)\cdot A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots A_{\delta l}\, d_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta} & (\mathrm{AC}), \\ \|\boldsymbol{R}\|\cdot A_{\alpha i}A_{\beta j}A_{\gamma k}\cdots A_{\delta l}\, d_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta} & (\mathrm{PC})。 \end{cases} \tag{3-2}$$

并且：

$$d'_{ijk\cdots l} = d_{ijk\cdots l}。 \tag{3-3}$$

由于此 Neumann 原理的存在，使原来许许多多的张量分量之间存在一定的关系，大大减少了张量的独立分量的数目。例如 O_h $(m3m)$ 点群，有 48 个对称操作，形式上可提供 48 个等式，当然独立的等式只有几个，也就是说只有几个对称操作可以提供最大数目的独立等式。这些操作对应的旋转矩阵称为产生矩阵。以 C_{6h} $(6/m)$ 为例。它有 12 个对称操作：e, $c_6^k (k=1, 2, \cdots 5)$, i, $ic_6^k (k=1, 2, \cdots 5)$。对应的矩阵为：(取 z 轴为主轴)

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{C}_6^3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_6^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{C}_6^1 = \hat{C}_6^7 = \hat{C}_6^3\hat{C}_6^2\hat{C}_6^2, \quad \hat{C}_6^5 = \hat{C}_6^7\hat{C}_6^2, \quad \hat{C}_6^4 = \hat{C}_6^2\cdot\hat{C}_6^2,$$

$$\hat{i}\hat{C}_6^k \quad (k=1, 2, 3, 4, 5)$$

这 12 个矩阵，由 4 个产生矩阵 $(\hat{e}, \hat{C}_6^2, \hat{C}_6^3, \hat{i})$ 构成。

记

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\sigma^{(1)}=\hat{i}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(2)}=\hat{C}_2(y)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(3)}=\hat{C}_2(z)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(4)}=\hat{i}\hat{C}_2(y)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(5)}=\hat{i}\hat{C}_2(z)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(6)}=\hat{C}_3^1(z)=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(7)}=\hat{C}_4(z)=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(8)}=\hat{i}\hat{C}_4(z)=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(9)}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0\end{pmatrix},\qquad \sigma^{(0)}=\hat{I}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\\
&\sigma^{(k)}=R\sigma^{(k)}\quad (k=0,\ 1,\ \cdots 9),\ R\text{是时间反演操作。}
\end{aligned}
\right. \tag{3-4}
$$

表 17-1 给出了所有 90 个磁点群的产生矩阵。

现在我们来仔细讨论晶体的宏观对称性对物理性质张量的影响。

1. D_{2h} 晶体中的二阶真张量 α_{ij}

由表 17-1 中可查知，此点群的产生矩阵是 $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ 和 $\sigma^{(0)}$。$\sigma^{(0)}$ 并不提供有意义的关系。所以只需讨论 $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ 和 $\sigma^{(3)}$ 对二阶张量 α_{ij} 之影响。因为是二阶真张量，所以 $\sigma^{(1)}$ 亦不提供新的等式。剩下只需讨论 $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ 的贡献。由上节 $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ 矩阵之定义，我们有

1) $\alpha_{ij}=\sigma^{(2)}_{\alpha i}\sigma^{(2)}_{\beta j}\alpha_{\alpha\beta}$,

$$\alpha_{12}=\sigma^{(2)}_{11}\sigma^{(2)}_{22}\alpha_{12}=-\alpha_{12}\Rightarrow\alpha_{12}=0,$$

$$\alpha_{23}=\sigma^{(2)}_{22}\sigma^{(2)}_{33}\alpha_{23}=-\alpha_{23}\Rightarrow\alpha_{23}=0。$$

2) $\alpha_{ij}=\sigma^{(3)}_{\alpha i}\sigma^{(3)}_{\beta j}\alpha_{\alpha\beta}$,

$$\alpha_{13}=\sigma^{(3)}_{11}\sigma^{(3)}_{33}\alpha_{13}=-\alpha_{13}\Rightarrow\alpha_{13}=0。$$

加上热力学的内部对称性 $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$，得

$$\hat{\alpha}=(\alpha_{ij})=\begin{pmatrix}\alpha_{11}&0&0\\0&\alpha_{22}&0\\0&0&\alpha_{33}\end{pmatrix}\tag{3-5}$$

2. 四阶真张量——弹性张量 由弹性公式

$$\tau_{ij}=C_{ij;\alpha\beta}\epsilon_{\alpha\beta}\tag{3-6}$$

按物理定义，胁变张量 ϵ_{kl} 和胁强张量 τ_{ij} 是一个对称张量：$\tau_{ij}=\tau_{ji}$, $\epsilon_{kl}=\epsilon_{lk}$，这导至对物理性质张量 $\tau_{ij;kl}$ 有如下对称性：

$$\begin{cases}C_{ij;kl}=C_{ji;kl},\\C_{ij;kl}=C_{ij;lk}。\end{cases}\tag{3-7}$$

再加上热力学对称性

$$C_{ij;kl}=C_{kl;ij}。\tag{3-8}$$

结果仅存在如下 21 个独立的分量：

$$\begin{cases}C_{11;11},\ C_{22;22},\ C_{33;33},\ C_{23;23},\ C_{13;13},\ C_{12;12},\ C_{11;22},\ C_{11;33},\\C_{11;23},\ C_{11;13},\ C_{11;12},\ C_{22;33},\ C_{22;23},\ C_{22;12},\ C_{22;13},\ C_{33;23},\\C_{33;12},\ C_{33;33},\ C_{23;13},\ C_{23;12},\ C_{13;12}。\end{cases}\tag{3-9}$$

表 17-1　90 个磁点群的产生矩阵

G'	生产矩阵	G'	产生矩阵	G'	产生矩阵
1	σ^0	$\underline{422}$	$\sigma^0, \sigma^7, \underline{\sigma^2}$	$\underline{6}/m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^6, \underline{\sigma^3}$
$\underline{1}$	σ^0, σ^1	$4mm$	$\sigma^0, \sigma^4, \sigma^7$	$6/\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$
$\underline{\underline{1}}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^1}$	$\underline{4}m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^4, \underline{\sigma^7}$	$6/m$	$\sigma^0, \sigma^5, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$
2	σ^0, σ^3	$\underline{4}mm$	$\sigma^0, \sigma^7, \underline{\sigma^4}$	622	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^6$
$\underline{2}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^3}$	$\underline{\underline{4}}2m$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3$	$6\underline{2}\underline{2}$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^6, \underline{\sigma^3}$
m	σ^0, σ^5 或 σ_4	$\underline{\underline{4}}2\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^7$	$\underline{6}22$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^2}$
m	$\sigma^0, \underline{\sigma^5}$	$\underline{4}2m$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^7, \underline{\sigma^2}$	$6mm$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^4, \sigma^6$
$2/m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3$	$\underline{\underline{4}}2\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \underline{\sigma^4}$	$\underline{6}m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^4, \sigma^6, \underline{\sigma^3}$
$\underline{2}/m$	$\sigma^0, \sigma^1, \underline{\sigma^3}$	$4/m\underline{m}\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \sigma^7$	$6m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^4}$
$2/\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \underline{\sigma^1}$	$4/\underline{m}mm$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \underline{\sigma^7}$	$\underline{\underline{6}}m2$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^5, \sigma^6$
$\underline{2}/m$	$\sigma^0, \sigma^5, \underline{\sigma^1}$	$4/m\underline{m}\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^7, \underline{\sigma^3}$	$\underline{\underline{6}}\,\underline{m}2$	$\sigma^0, \sigma^4, \sigma^6, \underline{\sigma^5}$
222	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3$	$\underline{4}/m\underline{m}m$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^7, \underline{\sigma^1}$	$\underline{\underline{6}}m\underline{2}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^4}, \sigma^6, \underline{\sigma^2}$
$2\underline{2}\underline{2}$	$\sigma^1, \sigma^3, \underline{\sigma^2}$	$\underline{4}/\underline{m}mm$	$\sigma^0, \sigma^4, \sigma^7, \underline{\sigma^1}$	$\underline{\underline{6}}\,\underline{m}\underline{2}$	$\sigma^0, \sigma^5, \sigma^6, \underline{\sigma^2}$
$mm2$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^4$	$\underline{4}/\underline{m}m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \underline{\sigma^7}$	$6/mmm$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^6$
$m\underline{m}2$	$\sigma^0, \sigma^3, \underline{\sigma^4}$	3	σ^0, σ^6	$\underline{6}/\underline{m}m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^6, \underline{\sigma^3}$
$m\underline{m}2$	$\sigma^0, \sigma^4, \underline{\sigma^3}$	$\underline{3}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^6$	$6/m\underline{m}\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^2}$
mmm	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^3$	$\underline{\underline{3}}$	$\sigma^0, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$	$6/m\underline{m}m$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$
$m\underline{m}\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \underline{\sigma^2}$	32	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^6$	$6/\underline{m}\,\underline{m}m$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$
$\underline{m}m\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^3, \underline{\sigma^1}$	$\underline{32}$	$\sigma^0, \sigma^6, \underline{\sigma^2}$	$6/mm$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^6, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$
mmm	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^4, \underline{\sigma^1}$	$3m$	$\sigma^0, \sigma^6, \sigma^5$	23	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^9$
4	σ^0, σ^7	$3\underline{m}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^4}, \sigma^6$	$m3$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \sigma^9$
$\underline{4}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^7}, \sigma^3$	$\underline{\underline{3}}m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^2, \sigma^6$	$m3$	$\sigma^0, \underline{\sigma^1}, \sigma^3, \sigma^9$
$\underline{\underline{4}}$	σ^0, σ^3	$\underline{\underline{3}}\,\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^6, \underline{\sigma^3}$	432	$\sigma^0, \sigma^7, \sigma^9$
$\underline{\underline{4}}$	$\sigma^0, \sigma^3, \underline{\sigma^6}$	$\underline{\underline{3}}\,\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^2, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$	$\underline{4}32$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^9, \underline{\sigma^7}$
$4/m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^7$	$\underline{\underline{3}}m$	$\sigma^0, \sigma^4, \sigma^6, \underline{\sigma^1}$	$\underline{\underline{4}}3\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^9$
$4/\mathrm{m}$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \underline{\sigma^7}$	$\underline{\underline{6}}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^6$	$\underline{\underline{4}}3\underline{m}$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^9, \underline{\sigma^3}$
$4/m$	$\sigma^0, \underline{\sigma^7}, \underline{\sigma^1}$	$\underline{6}$	$\sigma^0, \underline{\sigma^6}, \underline{\sigma^3}$	$m3m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^7, \sigma^9$
$\underline{4}/m$	$\sigma^0, \sigma^3, \underline{\sigma^1}$	$\underline{\underline{6}}$	$\sigma^0, \sigma^5, \sigma^6$	$m3\,m$	σ^0, σ^1
$\underline{4}22$	$\sigma^6, \sigma^2, \sigma^7$	$\underline{\underline{6}}$	$\sigma^0, \sigma^6, \underline{\sigma^5}$	$m\underline{3}m$	$\sigma^0, \sigma^7, \sigma^9, \underline{\sigma^1}$
$\underline{4}22$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^3, \underline{\sigma^7}$	$6/m$	$\sigma^0, \sigma^1, \sigma^3, \sigma^6$	$m\,\underline{3}m$	$\sigma^0, \sigma^3, \sigma^9, \underline{\sigma^1}$

现在考虑 O 群(432)的对称性对 C 张量的影响。由表 17-1 可知 O 群的产生矩阵是 $\sigma^{(0)}$, $\sigma^{(7)}$, $\sigma^{(9)}$。

由

$$C_{ij;kl}=\sigma^{(7)}_{\alpha i}\sigma^{(7)}_{\beta j}\sigma^{(7)}_{\gamma k}\sigma^{(7)}_{\delta l}C_{\alpha\beta;\gamma\delta} \tag{3-10}$$

$$\Rightarrow\begin{cases} C_{11;13}=-C_{22;23}=-C_{11;13}=0; \\ C_{11;23}=C_{22;13}=-C_{11;23}=0; \\ C_{11;12}=-C_{22;21}; \\ C_{33;23}=C_{33;13}; \\ C_{33;12}=-C_{33;21}=-C_{33;12}=0; \\ C_{23;13}=-C_{13;23}=-C_{23;13}=0; \\ C_{23;12}=-C_{13;21}=-C_{13;12}=-C_{23;21}=0; \\ C_{13;23}=-C_{23;13}=-C_{13;23}=0; \\ C_{13;12}=C_{23;21}=-C_{13;12}=0; \\ C_{23;23}=C_{13;13}; \\ C_{33;31}=-C_{33;32}=-C_{33;31}=0 \end{cases} \tag{3-11}$$

进一步由 $\sigma^{(9)}$ 代替 $\sigma^{(7)}$，得

$$C_{ij;kl}=\sigma^{(9)}_{\alpha i}\sigma^{(9)}_{\beta j}\sigma^{(9)}_{\gamma k}\sigma^{(9)}_{\delta l}C_{\alpha\beta;\gamma\delta} \tag{3-12}$$

结果可得(注意 (i,j)，(kl)的各自对称性和之间的对称性)：

$$C_{23;23}=C_{12;12}=C_{31;31}, \tag{3-13}$$

$$C_{11;12}=C_{33;31}=C_{22;23}=0, \text{(由 3-11 式)} \tag{3-14}$$

$$C_{33;23}=C_{22;12}=C_{11;31}=-C_{11;12}=0\text{(由 3-10 式)}, \tag{3-15}$$

及

$$C_{11;11}=C_{22;22}=C_{33;33};\quad C_{11;22}=C_{33;11}=C_{22;33}。 \tag{3-16}$$

合并(3-11)～(3-16)式，并记指标 $(ij)\to p$，$(kl)\to q$，及 $C_{ij;kl}\to C_{pq}$。并编号 (11)→1，(22)→2，(33)→3，(23)→4，(13)→5，(12)→6。则在 O 群对称性的影响下，弹性张量可写成

$$\{C_{pq}\}=\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \tag{3-17}$$

这里由于 $C_{pq}=C_{qp}$，所以(3-17)中只写出右上角的元素。另外已记

表 17-2　弹性张量

(i) 三斜系

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

(ii) 单斜系

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

(iii) 正交系

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

(iv) (a) 四方系(4, $\bar{4}$4/m)

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{matrix}$$

(iv) (b) 四方系(4mm, $\bar{4}2m$, 422, 4/mmm)

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

(v) (a) 三角系(3, $\bar{3}$)

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & -C_{15} \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{matrix}$$

(v) (b) 三角系(3m, 32, $\bar{3}m$)

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{matrix}$$

(vi) 六角系

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{matrix}$$

(vii) 立方系

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{matrix}$$

表 17-3 压电张量 $d_{i(jk)}=_D d_{ip}$

三 斜 系 $\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$	单 斜 系 m $\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$	单 斜 系 2 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
正交系 $2mm$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	正 交 系 222 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$	四 方 系 4 $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
四 方 系 $\bar{4}$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$	四 方 系 $4mm$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	四 方 系 $\bar{4}2m$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$

（续表）

四 方 系 422	三 角 系 3	三 角 系 $3m$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
三 角 系 32	六 角 系 $\bar{6}$	六 角 系 6
$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	同 四 方 系 4
六 角 系 $\bar{6}m2$	六 方 系 $6mm$	立方系 23; $\bar{4}3m$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	同四方系 $4mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$
	六 方 系 622	
	同四方系 422	

表 17—4　磁电极化张量 λ_{ij}

1, $\bar{1}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13}\\ \lambda_{22} & \lambda_{22} & \lambda_{23}\\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33}\end{pmatrix}$	$\underline{2}$ m $\underline{2}/m$ $\begin{pmatrix}0 & 0 & \lambda_{13}\\ 0 & 0 & \lambda_{23}\\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & 0\end{pmatrix}$	2 $\underline{m}$ $2/\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12} & 0\\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{33}\end{pmatrix}$
222, $2\underline{m}\underline{m}$ $\underline{m}\underline{m}\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & 0 & 0\\ 0 & \lambda_{22} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{33}\end{pmatrix}$	$\underline{2}\underline{2}2$, $2mm$ $2\underline{m}\,\underline{m}$ $\underline{m}mm$ $\begin{pmatrix}0 & \lambda_{12} & 0\\ \lambda_{21} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$	4, $\bar{4}$, $4/\underline{m}$, 3, $\bar{3}$, 6, $\bar{6}$, $6/\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12} & 0\\ -\lambda_{12} & \lambda_{11} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{33}\end{pmatrix}$
$\underline{4}$ $\bar{4}$ $\underline{4}/\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12} & 0\\ \lambda_{12} & -\lambda_{11} & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$	422, $4\underline{m}\underline{m}$, $\bar{4}2\underline{m}$ $4/\underline{m}\underline{m}\underline{m}$, $\underline{3}2$, $3\underline{m}$ $\underline{3}\,\underline{n}$, 622, $6\,\underline{n}\underline{m}$ $\underline{\bar{6}}\,\underline{m}2$, $6/\underline{m}\underline{m}\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & 0 & 0\\ 0 & \lambda_{11} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{33}\end{pmatrix}$	$\underline{42}2$, $4\underline{m}\,\underline{n}$, $\bar{4}2m$, $\bar{4}2\,\underline{n}$, $\underline{4}/\underline{m}\underline{m}\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & 0 & 0\\ 0 & -\lambda_{11} & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$
$\underline{42}2$, $4m\underline{m}$, $\bar{4}2m$ $4/\underline{m}mm$, $\underline{3}2$, $3m$, $\bar{3}m$, $6\underline{2}2$, $6mm$, $\underline{\bar{6}}m2$, $6/\underline{m}mm$ $\begin{pmatrix}0 & \lambda_{12} & 0\\ -\lambda_{12} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$	23, $\underline{m}3$, 432, $\bar{4}3m$ $\underline{m}3\underline{m}$ $\begin{pmatrix}\lambda_{11} & 0 & 0\\ 0 & \lambda_{11} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{11}\end{pmatrix}$	

$$C_{11}=C_{11,11}=C_{22,22}=C_{33,33};$$
$$C_{12}=C_{11,22}=C_{11,33}=C_{22,33};$$
$$C_{44}=C_{23,23}=C_{13,13}=C_{12,12}。$$

表 17-2 列出 7 个晶系中的弹性张量$\{C_{pq}\}$的形式。

表 17-3 和表 17-4 分别给出压电张量d_{ijk}和磁电极化张量λ_{ij}矩阵。

由 § 3, 知d_{ijk}是三阶真张量，并且由胁强张量τ_{jk}的对称性知d_{ijk}对指标(jk)是对称的。我们记$d_{ijk}=d_{i(jk)}$，变$(jk)\to p$。则$d_{i(jk)}\to d_{ip}$, $i=1, 2, 3$; p与$\{jk\}$的对应仍旧象弹性张量写成6×6矩阵情况时的对应一样，p自 1 取到 6。因此d_{ip}是一个3×6的矩阵。

至于磁电极化张量λ_{ij}，由第 3 节知，它是一个二阶 AC 张量，即时空二阶膺张量。因此对 32 个非磁点群，它象一个 AI 张量，所以有对称中心 i 的 11 个点群不存在磁电极化张量，即$\lambda_{ij}=0$。这 11 个晶体点群是 $\bar{1}$, $2/m$, mmm, $4/m$, $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6/mmm$, $m3$, $m3m$。同时在磁类 $\underline{2}/\underline{m}$, $m\underline{m}\underline{m}$, $\underline{4}/m$, $4/m\underline{m}\underline{m}$, $\underline{4}/m\underline{m}\underline{m}$, $\underline{\bar{3}}\underline{m}$, $\underline{6}/\underline{m}$, $6/m\underline{m}\underline{m}$, $6/\underline{m}m\underline{m}$, $m\underline{3}\underline{m}$, 它们亦存在独立的对称心，所以这 10 类磁晶类中，$\lambda_{ij}=0$。此外可以求得 $\bar{6}$, $\underline{6}$, $\underline{6}/m$, $\bar{6}m2$, $\bar{6}\underline{m}\underline{2}$, $\underline{6}m\underline{m}$, $\underline{6}\underline{2}\underline{2}$, $\underline{6}/m\underline{m}\underline{m}$, $\bar{4}3m$, $\underline{4}\underline{3}\underline{2}$, $\underline{m}\underline{3}m$ 这 11 个晶类中，λ_{ij}的独立分量数为零，所以λ_{ij}亦为零。结果只存下 58 个晶类中可以出现磁电极化效应。

§ 17.4 物理性质张量的约化和独立分量数

由于晶体的宏观对称性，使物理张量的独立分量数减少。用群论的方法，可以不经过象上节那样的仔细计算，就可以判断出这个张量有多少独立分量的数目。

一个没有任何指标对称性的 n 阶张量，它的每一个分量都是独立的，共有3^n个。在坐标变换$\hat{A}^T$下，它可以写成如下形式的变换规律：

$$F'_{ijk\cdots l}=\begin{cases}(\hat{A}\times\hat{A}\times\cdots\times\hat{A})_{\alpha\beta\cdots\delta,ijk\cdots l}F_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}, & (\text{PI 型}),\\ \det\hat{A}\cdot(\hat{A}\times\hat{A}\times\cdots\times\hat{A})_{\alpha\beta\cdots\delta,ijk\cdots l}F_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}, & (\text{AI 型}),\\ \|\boldsymbol{R}\|(\hat{A}\times\hat{A}\times\cdots\times\hat{A})_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta,ijk\cdots l}F_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}, & (\text{PC 型}),\\ \det\hat{A}\cdot\|\boldsymbol{R}\|(\hat{A}\times\hat{A}\times\cdots\times\hat{A})_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta,ijk\cdots l}F_{\alpha\beta\gamma\cdots\delta}, & (\text{AC 型}),\end{cases}\tag{4-1}$$

此张量可以负载对称变换群 $\boldsymbol{G}$ 的一个 3^n 维表示 $\hat{\boldsymbol{G}}$。一般它是可约的。记此对称变换矩阵为 $\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{g})$, $\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}$, 实际上 $\{\hat{A}(\boldsymbol{g})\}$ 也是群 $\boldsymbol{G}$ 的一个三维空间的向量表示 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(V)}$, 它由一套坐标的对称变换矩阵组成。这些表示的特征标为

$$\chi(\boldsymbol{g})=T_r\hat{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{g})=\begin{cases}(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\boldsymbol{g}))^n, & (\text{PI 型}),\\ \det\hat{A}(\boldsymbol{g})\cdot(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\boldsymbol{g}))^n, & (\text{AI 型}),\\ \|\boldsymbol{R}\|\cdot(\mathrm{Tr}\hat{A}(\boldsymbol{g}))^n, & (\text{PC 型}),\\ \det\hat{A}(\boldsymbol{g})\cdot\|\boldsymbol{R}\|(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\boldsymbol{g}))^n, & (\text{AC 型})。\end{cases}\tag{4-2}$$

此表示可约化成群 $\boldsymbol{G}$ 的一些不可约表示之直和。第 i 个不可约表示 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(i)}$ 出现的重数 a_i 可由约化公式(3.2-39)得:

$$a_i=\frac{1}{|\boldsymbol{G}|}\sum_{\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}}\chi(\boldsymbol{g})\cdot\overline{\mathrm{Tr}\hat{\boldsymbol{G}}^{(i)}(\boldsymbol{g})}\tag{4-3}$$

一般物理性质张量往往还存在一些内部对称性。象电导张量是一个对称的二阶张量: $\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$; 弹性张量 $C_{ij;kl}$ 相对于指标(ij)之间、(k,l)之间是对称的, 并且在(ij)和(kl)这一对指标之间也是对称的:

$$C_{ij;kl}=C_{ji;kl}=C_{ij;lk}=C_{kl;ij}$$

我们为了突出那些指标是对称的, 记这样的张量为 $C_{(ij);(kl)}$, 符号 $\{\ \}$ 是对称化的指标, 例如 $\{ij\}=\{ji\}$ 等。这种内部对称性的由来并不是因为晶体的空间对称性引起的, 而是来自内部热力学的原因或定义。由于这些对称性的存在, 使得这些张量的独立分量数减少。我们回顾一下第一章§1.8, 由于我们在固体物理范围的所有空间对称变换都是实正交的, 因此$(\hat{A}^T)^{-1}=\hat{A}$。所以我们不必区分这些张量是协变张量还是逆变张量、或者混合张量, 因为

这三种张量都成为一样。我们统称它们为张量。我们知道张量指标的对称性在坐标变换前后是保持的，因此具有一定指标对称性的张量构成了 G 的一个不变子空间，它比原来的 3^n 维张量空间要小。这个不变子空间也负载了 G 的一种表示，这种表示称为具有一定对称性的张量表示。

我们以二阶对称张量为例：$F_{ij}=F_{ji}$，由此二阶对称张量所张成的不变子空间是 6 维的，这 6 维空间的基取 $\{F_{(11)}, F_{(22)}, F_{(33)}, F_{(23)}, F_{(13)}, F_{(12)}\}$。现在设坐标空间有一绕 Z 轴真转或象转一个 φ 的变换 $\hat{A}(\varphi)$：

$$\hat{A}(\varphi)=\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & \pm 1\end{pmatrix},$$

上面符号（+ 号）代表真转，下面符号代表象转。由 (1.8–16) 和 (1.8–17) 式，可得

$$F'_{(ij)}=\frac{1}{2}\{\sum_{\alpha\beta}[\hat{A}(\varphi)_{\alpha i}\hat{A}(\varphi)_{\beta j}+\hat{A}(\varphi)_{\alpha j}\hat{A}(\varphi)_{\beta i}]F_{(\alpha\beta)}\}。$$

把 $\hat{A}(\varphi)$ 代入上式，可得 $F_{(ij)}$ 的变换矩阵：

$$\begin{pmatrix}F'_{(11)}\\ F'_{(22)}\\ F'_{(33)}\\ F'_{(23)}\\ F'_{(13)}\\ F'_{(12)}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos^2\varphi & \sin^2\varphi & 0 & 0 & 0 & 2\sin\varphi\cos\varphi\\ \sin^2\varphi & \cos^2\varphi & 0 & 0 & 0 & -2\sin\varphi\cos\varphi\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \pm\cos\varphi & \mp\sin\varphi & 0\\ 0 & 0 & 0 & \pm\sin\varphi & \pm\cos\varphi & 0\\ -\sin\varphi\cos\varphi & 0 & 0 & \sin\varphi\cos\varphi & 0 & \cos^2\varphi-\sin^2\varphi\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}F_{(11)}\\ F_{(22)}\\ F_{(33)}\\ F_{(23)}\\ F_{(13)}\\ F_{(12)}\end{pmatrix},\tag{4–4}$$

特征标为

$$\chi(\varphi)=2\cos^2\varphi+(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)\pm 2\cos\varphi+1$$
$$=4\cos^2\varphi\pm 2\cos\varphi。 \tag{4-5}$$

我们也可利用二次对称幂表示的特征标公式(3.6-24),有

$$\chi(\varphi)=\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\varphi))^2+\mathrm{Tr}(\hat{A}(\varphi)\cdot\hat{A}(\varphi))]$$
$$=\frac{1}{2}[(2\cos\varphi\pm 1)^2+2\cos(2\varphi)+1]$$
$$=4\cos^2\varphi\pm 2\cos\varphi。$$

这结果与(4-5)式是一样的。这样的表示矩阵我们可以记成 $\hat{A}^{(2)}(\varphi)$。称为 $\hat{A}$ 的二次对称幂表示,

$$(\hat{A}^{(2)}(\varphi))_{\nu\nu',\mu}=\frac{1}{2}[(\hat{A}(\varphi)\times\hat{A}(\varphi))_{\nu\nu',\mu}+(\hat{A}(\varphi)\times\hat{A}(\varphi))_{\nu\nu',\mu}]。 \tag{4-6}$$

这里对称化的记号,也可写成

$$\hat{A}^{(2)}(\varphi)=\{\hat{A}(\varphi)\times\hat{A}(\varphi)\}。 \tag{4-7}$$

同样我们可以得张量 $F_{(ij),(kl)}$ 的变换规律是:

$$F'_{(ij),(kl)}=\sum_{i'j'}\sum_{k'l'}(\{\hat{A}\times\hat{A}\}\times\{\hat{A}\times\hat{A}\})_{ij'k'l',ijkl}F_{(ij')(k'l')}$$
$$=\sum_{i'j'}\sum_{k'l'}(\hat{A}^{(2)}\times\hat{A}^{(2)})_{ij'k'l',ijkl}F_{(ij')(k'l')}。 \tag{4-8}$$

张量 $\{F'_{(ij),(kl)}\}$ 负载的表示的特征标为

$$\chi(\varphi)=\mathrm{Tr}\,\hat{A}^{(2)}(\varphi)\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{A}^{(2)}(\varphi)=\frac{1}{4}[(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\varphi))^2+\mathrm{Tr}(\hat{A}(\varphi))^2]^2$$
$$=(4\cos^2\varphi\pm 2\cos\varphi)^2。 \tag{4-9}$$

如果张量 $F_{(ij),(kl)}$ 的 $\{ij\}$ 与 $\{kl\}$ 之间还是对称的(象弹性张量 $C_{ij,kl}$ 那样),那末负载 $\{F_{(ij),(kl)}\}$ 的表示矩阵是

$$(\hat{G}(g))_{\nu\nu',\mu\mu}=\{\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}\times\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}\}_{\nu\nu',\mu\mu}$$
$$=\frac{1}{2}[(\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}\times\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\})_{\nu\nu',\mu\mu}$$
$$+(\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}\times\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\})_{\nu\nu',\mu\mu}]$$
$$=\frac{1}{2}[\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{\nu\nu',\mu}\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{\mu\nu',\mu}$$
$$+\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{\nu\nu',\mu}\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{\mu\nu',\mu}]$$

$$\mathrm{Tr}\hat{G}(g)=\frac{1}{2}[(\sum_{ij}\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{ij,ij})^2$$
$$+\sum_{i\neq j\neq k}\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{ij,kl}\{\hat{A}(g)\times\hat{A}(g)\}_{kl,ij}]$$
$$=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}((\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g))^2+\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g^2))\right]^2$$
$$+\frac{1}{8}\sum_{ij}\sum_{kl}[A(g)_{ik}A(g)_{jl}+A(g)_{il}A(g)_{jk}]$$
$$\times[A(g)_{kl}A(g)_{ij}+A(g)_{kj}A(g)_{il}]$$
$$=\frac{1}{8}[(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g))^2+\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g^2)]^2$$
$$+\frac{1}{4}[(\mathrm{Tr}\hat{A}(g^2))^2+\mathrm{Tr}\hat{A}(g^4)]。\qquad(4\text{–}10)$$

当 $\hat{A}(g)\simeq\hat{A}(\varphi)$时，则(4–10)式可化为

$$\mathrm{Tr}\hat{G}(g)\simeq 16\cos^4\varphi\pm 8\cos^3\varphi-4\cos^2\varphi+1。\qquad(4\text{–}11)$$

上式中负号代表象转一个 φ 角。

我们原则上可以用上述同样的方法，计算其他一些类型的高阶张量所负载的群 G 的表示矩阵和特征标。表 17–5 给出了一些张量负载的表示的特征标。由于特征标不随相似变换改变，所以我们总是可以把任何点操作通过相似变换化成相对于 Z 轴的真转或象转操作。即用 $\hat{A}(\varphi)$表征。表 5 中给出时空真张量的特征标公式，但对于其他三种类型的张量情况，只需要在表 5 的特征标公式前加上 $\det\hat{A}$、$\|R\|$ 或 $\|R\|\det\hat{A}$ 这些 ±1 的因子即可。

现在回到如何决定一个物理性质张量在宏观对称性的影响下所具有独立分量的数目问题。

一个物理性质张量 F，在经过一系列的如同上节的对称变换后，最后剩下一些独立的分量，正如表 17–2 和表 17–3 所示的那样。当对这些独立的分量再施行群 G 的任何对称变换，一定保持不变。这相当于说，每一个独立的分量负载群 G 的一个恒等表示。因此寻找物理性质张量 F 的独立分量数的问题，实际上归结为求由 F 所负载的群 G 的表示中所包含的恒等表示的数目问题。

表 17–5　物理性质张量的特征标及独立分量数($c=\cos\phi$)

物理性质张量	特征标的公式	张量分量的最大数目
标量 F_0	1	1
一阶张量 F_i	$2c\pm1$	3
$F_{(ij)}$*	$4c^2\pm2c$	6
F_{ij}	$(2c\pm1)^2$	9
$F_{i(jk)}$	$(2c\pm1)(4c^2+2c)$	18
F_{ijk}	$(2c\pm1)^3$	27
$F_{(ij)(kl)}$	$16c^4\pm8c^3-4c^2+1$	21
$F_{(ij),(kl)}$	$(4c^2\mp2c)^2$	36
$F_{(ij),kl}$	$(4c^2+2c)(2c+1)^2$	54
F_{ijkl}	$(2c+1)^4$	81
$F_{i(jk),(lmn)}$	$(2c\pm1)(16c^4\pm8c^3-4c^2+1)$	63
$F_{(ij),(kl)(mn)}$	$64c^6\pm32c^5-48c^4\mp8c^3+16c^2$	56
$F_{(ij),(kl)(mn)}$	$(4c^2\pm2c)(16c^4\pm8c^3-4c^2+1)$	126

* 表中{ }为指标对称化符号。

由(4–3)式,可得这个数目是

$$a_1=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi(g)。\qquad(4\text{–}12)$$

对于一个物理性质张量所负载的表示的特征标 $\chi(g)$可以在表5中查出,只要再代入点群操作的 φ,计算 $\cos\varphi$ 等,就可求得。这样就可以求得 a_1。下面我们举两个例子来说明。

例 1　在 C_{4h} 的对称性下,求二阶一般真张量和二阶对称真张量的独立分量数。

【解】　C_{4h} 群的元素有 $\{C_4^i(i=1,2,3,4),\ C_4^i\sigma_h(i=1,2,3,4)\}$。因为特征标不随相似变换而改变,所以绕任何一个轴转相同角 φ 的变换矩阵的特征标是相同的,并等于 $2\cos\varphi\pm1$,正号代表真转动,负号代表象转动。由此式可算得 $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(C_4^1)=\mathrm{Tr}\,\hat{A}(C_4^3)=1$, $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(C_4^2)=-1$, $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(e)=3$, $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(C_4^1\sigma_h)=\mathrm{Tr}(C_4^3\sigma_h)=-1$, $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(C_4^2\sigma_h)=-3$, $\mathrm{Tr}\,\hat{A}(\sigma_h)=1$,代入(4–12)式得

$$a_1=\frac{1}{8}\sum_{g\in G}[\mathrm{Tr}(\hat{A}(g))]^3=3。$$

对于二阶对称真张量,

$$a_1=\frac{1}{8}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g))^2+\mathrm{Tr}\,\hat{A}(g^2)]=2。$$

如果按照第4节的做法，计算产生矩阵 $\sigma^{(1)}$ 和 $\sigma^{(7)}$ 对一般二阶真张量的影响，发现

$$F_{ij}=\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 \\ -F_{12} & F_{11} & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} \end{pmatrix},$$

确有三个独立分量；对于对称的二阶真张量

$$F_{(ij)}=\begin{pmatrix} F_{11} & 0 & 0 \\ 0 & F_{11} & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} \end{pmatrix}。$$

也与群论计算 $a_1=2$ 一致。

例2 弹性张量 $C_{ij;kl}$ 在 $\boldsymbol{D}_{2h}$ 对称性下的独立分量数。

【解】 因为弹性张量有一定的内部对称性，即属 $C_{((ij);(kl))}$ 性质。用公式(4-11)计算各元素 g 时的特征标。$\boldsymbol{D}_{2h}$ 有元素 $\{\boldsymbol{e}, 3\boldsymbol{c}_2, \boldsymbol{i}, \boldsymbol{\sigma}_h, 2\boldsymbol{\sigma}_v\}$，代入可计算得特征标为(21, 5, 5, 5, 21, 5, 5, 5)。代入(4-11)式和(4-12)式，得

$$a_1=\frac{1}{8}(21+3\times5+21+3\times5)=9。$$

即有9个独立分量。

例3 在上节末的磁电效应张量的讨论中，曾指出 λ_{ij} 在 $\bar{6}$, $\underline{6}$, $\underline{6}/m$, $\bar{6}m2$, $\bar{6}\underline{m}2$, $\underline{6}m\underline{m}$, $\underline{6}22$, $\underline{6}/m\underline{m}\underline{m}$, $\bar{4}3m$, $\underline{4}3\underline{2}$, $\underline{m}3m$ 这11类中亦为零，因为在这些群中 λ_{ij} 的独立分量数为零。以 $\bar{6}$ 为例，有群元素 $(\boldsymbol{e}, 2\boldsymbol{c}_3, \boldsymbol{\sigma}_h, 2\boldsymbol{S}_3)$，磁电极化张量是属 AO 型，在 $\bar{6}$ 中，无时间反演 $\boldsymbol{R}$，故它的特征标为

$$\chi(\boldsymbol{g})=\det\hat{A}(2\cos\varphi\pm1)^2$$

经过计算，可得

$$\chi(\boldsymbol{e}, 2\boldsymbol{c}_3, \boldsymbol{\sigma}_h, 2\boldsymbol{S}_3)=(9, 0, -1, -4)$$

代入(4-12)可得 $a_1=0$。

习 题 十 七

17.1 在 D_{4h} 点群情况下求霍耳效应系数 ρ_{ikl}(见(17.2-10)式的定义)的独立分量数,并写出它的独立分量及张量矩阵的形式。

17.2 在 T_d 群情况下,上述 ρ_{ikl} 的独立分量数和张量矩阵的形式。

17.3 上述 ρ_{ikl} 在磁类点群 $\bar{4}3m$ 情况下,重复计算独立分量数和张量矩阵的形式。

17.4 设 $F_{i((kl),l(mn))}$ 是一个时空赝张量,求在 $\underline{4}32$ 点群下它的独立分量数。

第十八章

分子轨道理论

分子是一个有限大小的物体，它的空间对称群是属于点群范围。由于分子不存在平移对称性，所以它的旋转对称轴 C_n 和 S_n 不像晶体那样受 $n=1, 2, 3, 4$ 和 6 的限制。因此在实际分子中我们可以看到有 C_5 或 S_5，甚至 $n\geqslant 7$ 的更高阶的对称轴。一个线状分子，甚至存在一个 C_∞ 轴，因此有 $C_{\infty v}$、$D_{\infty h}$ 等这样的点群在分子中出现。在分子中的多面体点群还可出现 I 群和 I_h 群。本章介绍的分子轨道理论是讨论分子中电子运动状态的理论。由于本书的性质决定，我们主要介绍分子轨道理论中如何应用群论方法，而不详细介绍更复杂和更正确的分子轨道理论中计算电子态的方法，我们主要通过分子轨道理论中的"原子轨道线性组合(LCAO)"的近似方法来介绍有关群论方法的一些技巧。通过本章的学习一方面我们可学到一些有关分子轨道理论的基本概念，但更重要的是我们可学到点群理论如何在分子物理中的应用。从物理上说，本章是有关分子物理中电子行为的理论。有关分子中振动行为的理论将在第二十章讨论。

在本章中，我们假定分子中的所有原子核都固定在平衡位置不动，而电子是在这些固定的正电荷场下运动的。

§18.1 原子轨道波函数

在分子的 LCAO 近似方法中，假定分子的电子波函数 Ψ——分子轨道波函数——是组成这个分子的原子的许多原子轨道波函数$\{\phi_{nlmm_s}(i)\}$的线性组合：

$$\Psi=\sum_{i}\sum_{nlm m_s} C^{i}_{nlmm_s}\phi_{nlmm_s}(i), \tag{1-1}$$

这里 i 代表第 i 个原子，$(nlmm_s)$是表征原子轨道的四个量子数，m_s代表自旋量子数，若不考虑电子自旋，则原子轨道状态只需用三个量子数(nlm)来表征。由于 LCAO 近似方法中原子轨道波函数是作为已知的函数引进的，因此对原子波函数性质的研究是十分重要的。在 LCAO 方法中，与群论分析有关的问题中，尤其需要知道的是这些原子轨道波函数在空间坐标变换时的变换性质。因此在第一节我们就先介绍有关原子轨道波函数的空间分布形式及变换性质。

在原子的壳层模型中，核外电子被看作是在一个平均的球对称自洽场中独立地运动的。我们忽略电子自旋的性质，那末原子中电子的运动状态可用 ϕ_{nlm} 来描写，(nlm) 是描写原子中电子轨道运动状态的量子数。n 可取为 1, 2, …正整数，称为主量子数；l 取值 0, 1, 2, …, $(n-1)$，称为角量子数；m 取值：0, ±1, ±2, …, ±l, 称为磁量子数。当 $n=1$ 时，只能有 $l=0$、$m=0$ 一个轨道运动状态。$n=2$ 时，可以有 $l=0$ 和 1。当 $l=0$ 时，$m=0$；$l=1$ 时，可以有三个状态：$m=0$, ±1，因此 $n=2$ 时可以有$\{\phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{211}, \phi_{21-1}\}$ 四个状态。今后把 $l=0, 1, 2, 3, 4, \cdots$ 等状态称为 $s, p, d, f, g, h, \cdots$ 态。为区别标记不同 n 的 l 态，因此有 ns, np, nd, nf, ng, nh, … 等符号。例如有 $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, … 等等。np 态可以有 $m=0$, ±1 三个状态，可记为 np_0, $np_{\pm1}$；nd 态可以有 $m=0$, ±1, ±2 五个状态，可记为 nd_0, $nd_{\pm1}$, $nd_{\pm2}$。每一轨道态 ϕ_{nlm} 可以占据两个电子，一个自旋向上，另一个自旋向下，这是泡利不相容原理的结果。ϕ_{nlm} 可以写成：

$$\phi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)。 \tag{1-2}$$

这里 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$是球谐函数，它只与 $\boldsymbol{r}$ 的方向有关。$R_{nl}(r)$称为径向波函数，它只与 $\boldsymbol{r}$ 的绝对值 r 有关。它由原子势场的具体形式决定。不同的原子，有效势场不同，故 $R_{nl}(r)$ 的形式也是不同的。对于类氢原子，$R_{nl}(r)$的形式如下：

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2\zeta^{\frac{3}{2}}\exp(-\zeta r)$
2	0	$2\zeta^{\frac{3}{2}}(1-\zeta r)\exp(-\zeta r)$
	1	$\left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta^{\frac{5}{2}}r\exp(-\zeta r)$
3	0	$\frac{2}{3}\zeta^{\frac{3}{2}}(3-6\zeta r+2\zeta^2r^2)\exp(-\zeta r)$
	1	$\left(\frac{8}{9}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta^{\frac{5}{2}}(2-\zeta r)r\exp(-\zeta r)$
3	2	$\left(\frac{8}{45}\right)^{\frac{1}{2}}\zeta^{\frac{7}{2}}r^2\exp(-\zeta r)$

这里我们用玻尔半径 $a_0\approx0.53$ Å 作为距离 r 的单位，$\zeta=\frac{Z}{n}$，Z 为核电荷数。

可是在一般的原子中，一个核外电子所受到的有效核势，是与该电子所处的轨道运动状态以及其他电子对核电荷的屏蔽有关，而这个蔽屏显然也是与电子运动的状态有关。一般有效势相当复杂，它与电子运动状态紧密有关，反过来电子运动状态又依赖于有效势，因此是一个自洽的问题。即使在独立粒子的近似下，也需要求解一个较复杂的自洽方程——Hartree-Fock 方程。Slater 建议用一个比较简单的径向函数来代替 $R_{nl}(r)$，它的形式为

$$R_{nl}(r)\approx(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}((2n)!)^{-\frac{1}{2}}r^{n-1}\exp(-\zeta r), \qquad (1\text{-}3)$$

不过这里的 ζ 应取为

$$\zeta=\frac{Z-\sigma}{n^*}=\frac{Z^*}{n^*}. \qquad (1\text{-}4)$$

这里 n^* 为有效主量子数，σ 为屏蔽常数，Z 为核电荷数，n^* 与 σ 为两个调节参量，Slater 用这两个调节参量，选用(1-3)式的 Slater 型径向波函数，使之尽可能地与实验符合。Slater 对 n^* 的结果如下：

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

当 $n=1$, 2, 3 时，有效主量子数与 n 同。至于蔽屏常数 σ 或有效核电荷数 Z^*，将由下面一系列规则确定：

先把原子轨道划分成一系列壳层：(1s)，(2s, 2p)，(3s, 3p)，(3d)，(4s, 4p)，(4d, 4f)，(5s, 5p)，(5d)…。越排在后面的壳层称为越外的壳层。总的屏蔽常数 σ 是一系列轨道电子的屏蔽的贡献的总和。

(1) 对于所考虑的壳层，所有外壳层的电子对屏蔽没有贡献。例如 Li 原子的 1s 轨道，外壳层有 1 个电子：2s，它对 1s 轨道没有屏蔽作用。

(2) 同一壳层的每一个其他电子贡献为 0.35，1s 是例外，它的贡献是 0.30。例如 Li 的 1s 轨道的电子有两个，1 个 1s 电子对另一个 1s 电子的屏蔽是 0.30，因此 $\sigma=0.30$。结果 1s 电子的 $\zeta=\frac{Z^*}{n^*}=\frac{3-0.30}{1}=2.70$。

(3) 若为 s、p 壳层，则主量子数小 1 的每一电子贡献为 0.85，而更内层的每一电子贡献为 1.00(即完全的屏蔽)。

(4) 若壳层为 d 或 f，每一内层电子均贡献 1.00。

根据这些规则，Slater 得到所有元素的原子轨道的有效核电荷数 Z^*，表 18-1 给出一些元素的 Z^* 值。

Slater 的波函数(1-3)式是不正交的。如果必要的话，我们可以用 Schmit 正交化方法使其正交。

现在讨论原子波函数的角度部分 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$。(θ, φ)是 $\boldsymbol{r}$ 在球极坐标中的极角和辐角。当向量 $\boldsymbol{r}$ 在空间旋转时，$R_{nl}(r)$是不变的，改变的仅是 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$，因此 $\phi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ 的变换性质完全由 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$决定。球谐函数的定义是

表 18-1　Slater 波函数中的 Z^*

#	原子	有效核电荷 Z^*			#	原子	有效核电荷 Z^*				
		$(1s)$	$(2s,p)$	$(3s,p)$			$(1s)$	$(2s,'p)$	$(3s,p)$	$(3d)$	$(4s,p)$
1	H	1.00			19	K	18.70	14.85	7.75		2.20
2	He	1.70			20	Ca	19.70	15.85	8.75		2.85
3	Li	2.70	1.30		21	Sc	20.70	16.85	9.75	3.00	3.00
4	Be	3.70	1.95		22	Ti	21.70	17.85	10.75	3.65	3.15
5	B	4.70	2.60		23	V	22.70	18.85	11.75	4.30	3.30
6	C	5.70	3.25		24	Cr	23.70	19.85	12.75	5.60	2.95
7	N	6.70	3.90		25	Mn	24.70	20.85	13.75	5.60	3.60
8	O	7.70	4.55		26	Fe	25.70	21.85	14.75	6.25	3.75
9	F	8.70	5.20		27	Co	26.70	22.85	15.75	6.90	3.90
10	Ne	9.70	5.85		28	Ni	27.70	23.85	16.75	7.55	4.05
11	Na	10.70	6.85	2.20	29	Cu	28.70	24.85	17.75	8.85	3.70
12	Mg	11.70	7.85	2.85	30	Zn	29.70	25.85	18.75	8.85	4.35
13	Al	12.70	8.85	3.50	31	Ga	30.70	26.85	19.75	9.85	5.00
14	Si	13.70	9.85	4.15	32	Ge	31.70	27.85	20.75	10.85	5.65
15	P	14.70	10.85	4.80	33	As	32.70	28.85	21.75	11.85	6.30
16	S	15.70	11.85	5.45	34	Se	33.70	29.85	22.75	12.85	6.95
17	Cl	16.70	12.85	6.10	35	Br	34.70	30.85	23.75	13.85	7.60
18	A	17.70	13.85	6.75	36	Kr	35.70	31.85	24.75	14.85	8.25

$$\begin{cases} Y_{lm}(\theta,\ \varphi)=\sqrt{\dfrac{(l-|m|)!(2l+1)!}{4\pi(l+|m|)!}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}, \\ P_l^{|m|}(x)=(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\dfrac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l(x), \\ P_l(x)=\dfrac{1}{2^l l!}\dfrac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l。 \end{cases} \tag{1-5}$$

由(1-5)式，显然

$$Y_{00}(\theta,\ \varphi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}},$$

是球对称的，所以所有 ns 态波函数都是球对称的。至于 $l=1$ 的 p 态波函数，有

$$\begin{cases} Y_{11}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}, \\ Y_{10}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta, \\ Y_{1-1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}。 \end{cases} \tag{1-6}$$

以后我们常取如下定义的$(2l+1)$个实球谐函数来代替$(2l+1)$个Y_{lm}:

$$Y_{l0};\quad \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm}+Y_{l-m});$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}\,i}(Y_{lm}-Y_{l-m}),\quad m=1,\ 2,\ \cdots,\ l-1,\ l。$$

这样定义的三个p态波函数的角度部分为

$$\begin{cases} Y_{10}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\dfrac{z}{r}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}+Y_{1-1})=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\dfrac{x}{r}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}\,i}(Y_{11}-Y_{1-1})=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\dfrac{y}{r}。 \end{cases} \tag{1-7}$$

这里用到球极坐标的关系:

$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi, \\ y=r\sin\theta\sin\varphi, \\ z=r\cos\theta。 \end{cases} \tag{1-8}$$

由于r是旋转不变的，所以r可以归入径向波函数部分，结果由(1-7)给出的$l=1$时的三个波函数是正比于x、y和z，它们分别可记为(p_x, p_y, p_z)，其变换规律正好与(x, y, z)一样。它们的空间分布如图18.1。表18-2给出$l=0, 1, 2, 3$的所有实球谐函数。图18.1给出的是$l=0, 1, 2$的波函数的空间分布。

由图18.1看到，p_x相对于yz平面是反对称的，在正x方向有正瓣，负x方向有负瓣，图中用“+”与“−”标记之。显然p_x沿x

表 18-2　球极坐标下 s, p, d, f 态原子轨道波函数的角度部分

$l=0$, s 态　　s: $\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$。

$l=1$, p 态

$$\begin{cases} p_x: \left(\dfrac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\phi, \\ p_y: \left(\dfrac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\phi, \\ p_z: \left(\dfrac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta。 \end{cases}$$

$l=2$, d 态

$$\begin{cases} d_{3z^2-r^2}=d_{2z^2-x^2-y^2}=\left(\dfrac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(3\cos^2\theta-1), \\ d_{xy}=\left(\dfrac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\theta\cos\phi, \\ d_{yz}=\left(\dfrac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\theta\sin\phi, \\ d_{x^2-y^2}=\left(\dfrac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta\cos 2\phi, \\ d_{xy}=\left(\dfrac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta\sin 2\phi。 \end{cases}$$

$l=3$, f 态

$$\begin{cases} f_{xyz}=\left(\dfrac{105}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi, \\ f_{x(x^2-y^2)}=\left(\dfrac{105}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\phi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\sin^2\phi), \\ f_{y(x^2-z^2)}=\left(\dfrac{105}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\sin\phi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2\phi), \\ f_{z(x^2-z^2)}=\left(\dfrac{105}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi, \\ f_{x(5z^2-3r^2)}=f_{xz^2}=\left(\dfrac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\phi(5\sin^2\theta\cos^2\phi-3), \\ f_{y(5y^2-3r^2)}=f_{yz^2}=\left(\dfrac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\sin\phi(5\sin^2\theta\sin^2\phi-3), \\ f_{z(5z^2-3r^2)}=f_{z^3}=\left(\dfrac{7}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)。 \end{cases}$$

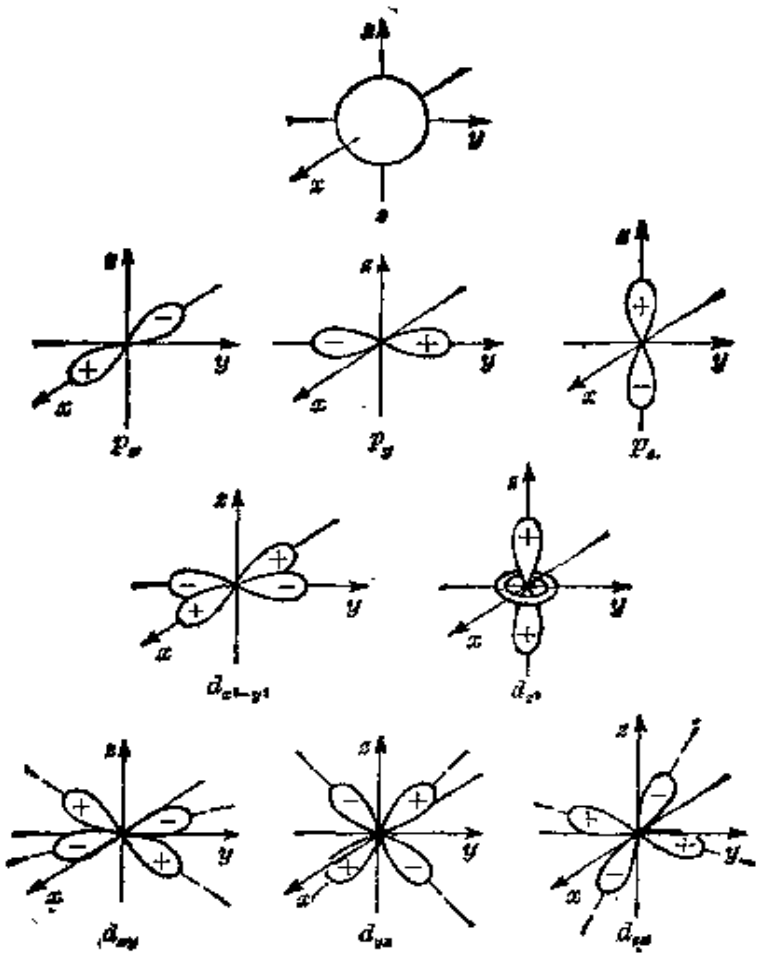


图 18.1

轴旋转对称。p_y, p_z 分别相对于 xz、xy 平面反对称，都有正瓣和负瓣各一个。d 态波函数的空间分布形状就比较复杂，像 $d_{x^2-y^2}$，它有两个正瓣和两个负瓣，分别沿 $\pm x$ 方向和 $\pm y$ 方向，这四个瓣主要躺在 xy 平面上，向 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向伸展，而沿 z 方向，波函数伸展很小。d_{xy} 是 $d_{x^2-y^2}$ 绕 z 轴转了一个 45° 角，四个瓣仍躺在 xy 平面上，只是现在沿着(1̄10)和(110)方向伸展。由于 f 态的空间分布更复杂，我们在图 18.1 中没有画出。

从图 18.1 我们亦可看出，所有这些角函数除了 ns 态以外，都有一些节面，也就是说在这些面上，角函数的值为零(相应波函数也为零)。像 p_x 的节面是 $x=0$ 的平面，p_y、p_z 的节面分别是 $y=0$ 和 $z=0$ 的平面。又如 $d_{x^2-y^2}$ 有两个节面，它们是由 $x^2=y^2$ 决定，

这两个节面是 $x=\pm y$ 的两个平面。至于 d_{z^2} 的节面是由 $\cos^2\theta=\frac{1}{3}$ 定义的锥面。

通过表 2 的研究，就可以知道这些原子波函数在坐标变换时它的变换性质，像三个 p 态波函数 $\{p_x, p_y, p_z\}$ 的变换性质如同 $\{x, y, z\}$；5 个 d 态波函数 $\{d_{3z^2-r^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}\}$ 的变换性质如同 $\{3z^2-r^2, xy, yz, x^2-y^2, xz\}$ 等等。这些变换性质以及它们的波函数在空间的分布形状(见图 18.1)将在下面的分子轨道对称理论中有用。

§18.2 分子轨道和 LCAO 近似

分子是由一些原子核和电子组成的。原子核也在运动。但由于原子核的质量比电子大得多，因此可以设想电子的运动比原子核的运动要大得多、快得多，因此电子运动的状态可以认为在每一瞬时来得及调节得适合于每一瞬时都具有一定的瞬时核分布情况下的定态。这就是所谓绝热近似。因此作为最简单的一级近似就认为原子核都是不动地停留在平衡位置上，这样分子的问题就归结为求解一个在一定的核分布情况下的电子态问题。由于是一个多电子的量子力学问题，因此仍旧不能严格求解。为此需要引进一系列的近似方法。

设分子体系的哈密顿为

$$\hat{\mathscr{H}}=\sum_{i=1}^{n}\hat{H}_0(\boldsymbol{r}_i)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}+U_0(\text{核-核}) \tag{2-1}$$

上式中 U_0 是静止的核-核相互作用势能，它是一个常数，可以略去，因为它只影响体系的能量常数。(2-1)式中右边第二项是 n 个电子之间的库仑排斥能，而 $\hat{H}_0(\boldsymbol{r}_i)$ 是第 i 个电子在固定分布的核势场中的哈密顿算符：

$$\hat{H}_0(\boldsymbol{r}_i)=-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2-\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{r}_i|}=-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2+V(\boldsymbol{r}_i)。 \tag{2-2}$$

式中 Z_α 为第 α 个核的电荷数。$\boldsymbol{R}_\alpha$ 为第 α 个核的位置矢量，$\boldsymbol{r}_i$ 为第 i 个电子位置矢量。$V(\boldsymbol{r}_i)$ 是第 i 个电子在核势场中的势能，分子体系的定态薛定谔方程为

$$\hat{\mathscr{H}}\Psi = E\Psi, \tag{2-3}$$

Ψ 为分子组态波函数，它描写了分子中 n 个电子所处的状态；E 为分子能量，也就是分子中电子的能量。一个十分重要的近似就是 Hartree-Fock 的独立粒子近似，即假定分子中的电子每一个都可以看作独立地在一个其他粒子所产生的平均场中运动，当然这个场的大小依赖于每个粒子所处的状态。设第 i 个电子所处的轨道运动状态用量子数 l 标记。每个轨道运动状态又可以有两种自旋取向不同的状态，用自旋量子数 m_s 来标记。这样一个状态波函数可以记作 $\psi_{lm_s}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{s}_i)$，$\boldsymbol{s}_i$ 代表自旋空间坐标。$\boldsymbol{r}_i$ 与 $\boldsymbol{s}_i$ 合记为 $\boldsymbol{x}_i$，(l, m_s) 合记为 σ_i，则 $\psi_{lm_s}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{s}_i)$ 可记为 $\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)$。在独立粒子近似下，分子波函数 $\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_n)$ 可写成 $\{\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i); i=1, 2, \cdots, n\}$ 的乘积。由泡利不相容原理的要求，Ψ 应写成 Slater 行列式的形式：

$$\Psi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{x}_1) & \psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{x}_n) \\ \psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{x}_1) & \psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{x}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\sigma_n}(\boldsymbol{x}_1) & \psi_{\sigma_n}(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_{\sigma_n}(\boldsymbol{x}_n) \end{pmatrix}, \tag{2-4}$$

我们这里取 $\{\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 是正交归一的：

$$(\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i), \psi_{\sigma_j}(\boldsymbol{x}_i)) = \delta_{ij}, \tag{2-5}$$

这里内积理解为对坐标空间求积且对自旋空间求和。

我们有时称单个电子的状态 $\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)$ 为分子轨道态。$\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)$ 也可称为第 i 个电子处在 σ_i 的分子轨道状态。现在的分子轨道态用 σ_i 指标来区分，它是由一对指标 (l, m_s) 来表征，相同的 l 还可以有两个不同的 m_s，对应两个不同的 σ_i，即对应两个分子轨道态。把(2-4)形式的 Ψ 代入(2-3)式，得

$$E = (\Psi, \hat{\mathscr{H}}\Psi)。 \tag{2-6}$$

现在 E 是 $\{\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 的泛函。我们设法找一组最优的分子轨道态，使(2-6)式的 E 相对于所有 $\{\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 的变分为零（E 取极小值），在约束条件(2-5)下，可以求得：

$$\frac{\delta E}{\delta\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)}=0,\quad (i=1,\ 2,\ \cdots,\ n)$$

$$\Rightarrow\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2+V(\boldsymbol{r}_i)\Big]\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)+W(\boldsymbol{x}_i)\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)$$

$$-\int W_{ex}(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}')\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}')d\boldsymbol{x}'=\mathscr{E}_{\sigma_i}\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)。\qquad (2\text{-}7)$$

这里

$$\begin{cases} W_{ex}(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}')=\rho(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}')\dfrac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}'|}, \\ W(\boldsymbol{x}_i)=\displaystyle\int\rho(\boldsymbol{x}')\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{x}', \\ \rho(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}')=\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)\psi_{\sigma_i}^{+}(\boldsymbol{x}'), \\ \rho(\boldsymbol{x}_i)=\rho(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}_i)=\displaystyle\sum_{i=1}^{n}|\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)|^2。 \end{cases}\qquad (2\text{-}8)$$

(2-7)式就是著名的 Hartree-Fock 方程，这是最佳的独立粒子近似的单粒子方程。它是一个自洽的方程，有效势场 $W(\boldsymbol{x}_i)$ 和 $W_{ex}(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}')$ 是与 $\{\psi_{\sigma_i}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 这一组本征函数有关。需要用自洽的方法计算。即先假定一组分子轨道态 $\{\psi_{\sigma_i}^{(0)}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 作为零级近似波函数，由它们求出有效库仑势场 $W^{(0)}(\boldsymbol{x}_i)$ 和交换势场 $W^{(0)}(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x})$，再求出一组解 $\{\psi_{\sigma_i}^{(1)}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 作为一级近似，再用求出的 $\{\psi_{\sigma_i}^{(1)}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 作第二循环。计算出 $W^{(1)}(\boldsymbol{x}_i)$ 和 $W^{(1)}(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x})$，求二级近似波函数 $\{\psi_{\sigma_i}^{(2)}(\boldsymbol{x}_i)\}$，……一直下去到最后使 $\{\psi_{\sigma_i}^{(n)}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 和 $\{\psi_{\sigma_i}^{(n+1)}(\boldsymbol{x}_i)\}$ 达到预期的一致为止。(2-7)和(2-8)式就是有关独立粒子近似下分子轨道的自洽方程。(2-7)式也可写成如下简单的形式：

$$\hat{H}_{SCF}\psi_{\sigma_i}=\mathscr{E}_{\sigma_i}\psi_{\sigma_i}$$

或者更简写为

$$\hat{H}\psi=\mathscr{E}\psi。\qquad (2\text{-}9)$$

这里的 $\hat{H}$ 就是决定分子轨道的有效哈密顿，它由(2-7)和(2-8)

定义。

Lax 已证明：若 $\{\psi_{\sigma i}\}$ 这一组出现在(2-4)和(2-8)式中的分子轨道波函数，相对于群 G 不变的话(G 是 $\mathscr{H}$ 分子哈密顿的对称群)，那末 $\hat{H}$ 相对于群 G 也是不变的，也就是说决定分子轨道态 $\psi_{\sigma i}$ 的单粒子有效哈密顿 $\hat{H}$ 具有和分子体系相同的对称性。这相当于 n 个电子占据的分子轨道正好是满的情况。为使讨论简单，下面限于这样的情况，也就是假定 $\hat{H}$ 具有分子对称性的情况。

方程(2-9)(也就是(2-7)和(2-8))的求解仍旧是十分困难的，一个大家广为采用和比较好的近似乃是"原子轨道线性组合"(LCAO)近似。在 LCAO 近似下，(2-9)式中的分子轨道波函数 ψ 可近似地看作是由组成此分子的原子的一组"原子轨道波函数"的线性组合：

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha}\sum_{i} C_{\alpha i}\phi_{\alpha i}(\boldsymbol{r})。 \tag{2-10}$$

这里 $\phi_{\alpha i}(\boldsymbol{r})$ 代表组成此分子的第 α 个原子的第 i 个原子轨道波函数。如果我们不考虑电子之间的自旋-自旋耦合和自旋-轨道耦合，那末那些自旋向上和自旋向下的态的空间轨道部分的波函数满足相同的方程，方程 (2-9) 就可以看作是决定空间轨道状态的薛定谔方程。(2-10)式中的原子轨道状态的指标 i 实际上是用 (nlm_l) 这三个量子数来描写。§1 告诉了我们一种如何近似给出原子轨道波函数的方法，"Slater 近似"是一种方便的可取的近似，但有时需要其他更精确的近似。(2-10) 式中的线性组合系数 $\{C_{\alpha i}\}$ 由方程(2-9)决定。

在(2-10)式中，对每个原子究竟取多少原子轨道去参与线性组合，原则上当然取得越多越精确。例如可以对每个原子既取所有占据的电子轨道，又取那些空着的没有占据的电子轨道，这样参于 LCAO 的原子轨道无穷多，结果使问题也没法求解。一般 LCAO 中组合的原子轨道越多，结果可望越好一些，但求解方程越困难。目前 LCAO 中常用的近似有"占有电子轨道近似"。我们以 HCl 分子的"占有电子轨道 LCAO 近似"为例，来说明我们需要组合的原子轨道。H 原子的占有电子轨道只有 1s 轨道，Cl 原

子的占有电子轨道就有 $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, Cl 原子中共有 17 个电子，分别可以填充到最低的 9 个原子轨道态上(每个态还可以有两种自旋取向)。因此“占有电子轨道 LCAO”近似中涉及的原子轨道一共有 10 个。

从物理上考虑，当一些原子未形成分子前，这些电子各自都占据在自己的原子轨道上，为各别的原子所独有。当这些原子互相靠拢，各别原子轨道的波函数开始逐渐交叠，可以造成一定的机会使电子从一个原子转移到另一个周围的原子去，结果造成电子为整个分子所共有，称为电子的共有化。越外层的电子，由于轨道波函数交叠越利害，故共有化程度越大。对于内层电子，不同原子的内层轨道波函数互相交叠较小，结果共有化程度就小了。这相当于说这些内层电子几乎仍旧占据在原先的原子轨道态上，几乎为单个原子所独有。因此讨论分子轨道时主要感兴趣的是那些外层原子轨道如何交叠、如何形成分子轨道，而那些内层原子轨道在形成分子后变化很小。所以在分子轨道的 LCAO 近似中有时也可以限于用“价电子轨道的线性组合”近似。简写(2-10)成

$$\psi=\sum_{\alpha=1}^{n}C_\alpha\phi_\alpha, \tag{2-11}$$

$\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n\}$ 是指有关的 n 个原子轨道波函数。它们是作为已知函数引进的。现在把(2-11)式代入(2-9)式，得

$$\sum_{\alpha=1}^{n}C_\alpha(\hat{H}-\mathscr{E})\phi_\alpha=0。 \tag{2-12}$$

用 ϕ_β 对上式取内积，得

$$\sum_{\alpha=1}^{n}C_\alpha(\phi_\beta, (\hat{H}-\mathscr{E})\phi_\alpha)=0, \tag{2-13}$$

令

$$\begin{cases} H_{\beta\alpha}=(\phi_\beta, \hat{H}\phi_\alpha), \\ S_{\beta\alpha}=(\phi_\beta, \phi_\alpha)。 \end{cases} \tag{2-14}$$

(2-13)式可以写成

$$\sum_{\alpha=1}^{n}(H_{\beta\alpha}-\mathscr{E}S_{\beta\alpha})C_\alpha=0, \quad (\beta=1, 2, \cdots, n)。 \tag{2-15}$$

如果把上式写成矩阵方程，则变为

$$(\hat{H}-\mathscr{E}\hat{S})\hat{C}=0, \tag{2-16}$$

$\hat{C}$ 是由$(C_1, C_2, \cdots, C_n)$组成的一列矩阵，要使(2-16)有不恒等于零的 $\hat{C}$ 的非平庸解，则必须

$$\det(\hat{H}-\mathscr{E}\hat{S})=0 \tag{2-17}$$

这是决定分子轨道能量的久期方程，实际上它是一个自洽的方程，因为 $\hat{H}$ 中的单电子有效势是与 ψ 有关，所以 $\hat{H}$ 中的矩阵元是与 $\{C_i\}$有关的，因此求解(2-17)式需要一个自洽过程。先给定一组初始的 $\{C_i^{(0)}\}$，求 $\hat{H}^{(0)}$，解(2-17)式求得 $\mathscr{E}^{(0)}$ 的本征值，由此由(2-16)式求出 $\{C_i^{(1)}\}$。由求得的 $\{C_i^{(1)}\}$，代入 $\hat{H}$，求出矩阵 $\hat{H}^{(1)}$，再由(2-17)求出 $\mathscr{E}^{(1)}$，代入(2-16)，求出 $\{C_i^{(2)}\}$，这样再进行一轮又一轮的循环，最后得到自洽的收敛解 $\{C_i^{(n)}\}$ 和 $\{\mathscr{E}^{(n)}\}$ $(n\to\infty)$。下面我们仅限于定性讨论，原则上假定一开始选的 $\{C_i^{(0)}\}$ 正好是自洽解，矩阵元 $H_{\beta\alpha}$, $S_{\beta\alpha}$ 由原子波函数$\{\phi_\alpha\}$事先进行计算好，所以亦是已知的。结果 $\hat{H}$ 和 $\hat{S}$ 是已知的。这样由方程(2-17)可以决定分子轨道能量，它是一个 n 次代数方程组，一般有 n 个根 $\mathscr{E}_k$, $(k=1, 2, \cdots, n)$。有些根可能是重根，究竟是几度重根，往往可由分子的对称性来决定。对于每一个 $\mathscr{E}_k$，就可以找到一组$\{\hat{C}_k\}$，从而求得 $\mathscr{E}_k$ 对应的分子轨道波函数 ψ_k。下面用简单的 Hückel 近似来处理这个问题。在 Hückel 近似中只保留最近邻的两个原子之间的相互作用矩阵元 $H_{\beta\alpha}$，其余非最近邻的两个原子之间的 $H_{\beta\alpha}$ 均忽略，并且 Hückel 近似中还近似地取

$$S_{\beta\alpha}\approx\delta_{\beta\alpha}, \tag{2-18}$$

这样一来，方程(2-16)和(2-17)可写成

$$\begin{cases}\det(\hat{H}-\mathscr{E}\hat{I})=0,\\ (\hat{H}-\mathscr{E}\hat{I})\hat{C}=0。\end{cases} \tag{2-19}$$

由 n 个原子轨道可组成 n 个分子轨道，每个分子轨道可以占据自旋相反的两个电子，从而可构成分子的组态。

我们可用群论的技巧使久期方程(2-19)方块对角化，从而使方程的求解简化。在我们挑选 n 个原子轨道波函数$\{\phi_\alpha\}$作为分子

轨道的线性组合近似时，总是注意到要使集合 $\{\phi_\alpha\}$ 张成的线性向量空间相对于对称群 G 是不变的，使它负载了 G 的一个表示 $\hat{G}$。这个表示往往是可约的，可按照群 G 的不可约表示约化为

$$\hat{G}=\sum_i^{\oplus} a_i\hat{G}^{(i)}。$$

a_i 为出现不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 的重数。因此我们设法通过基 $\{\phi_\alpha\}$ 的适当的线性组合，使得用一组对称化了的基 $\{\psi_\alpha^{(i)\gamma}\}$ 来代替基 $\{\phi_\alpha\}$，$\psi_\alpha^{(i)\gamma}$ 是 $\{\phi_\alpha\}$ 张成的空间中属于第 γ 个不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 的第 α 个基，$\gamma=1, 2, \cdots, a_i$。如何从 $\{\phi_\alpha\}$ 线性组合成对称化了的基 $\{\psi_\alpha^{(i)\gamma}\}$，这个任务可以用投影算子的方法来完成。一经求得 $\{\psi_\alpha^{(i)\gamma}\}$，一开始就可把分子轨道波函数 ψ 展成这些对称化了的基的线性组合，结果有

$$\psi=\sum_\gamma\sum_{i\alpha} C_\alpha^{(i)\gamma}\psi_\alpha^{(i)\gamma},$$

由群表示论的基本公式之一：

$$(\psi_\alpha^{(i)\gamma},\ \hat{H}\psi_\beta^{(j)\gamma'})=A^{(i)}(\gamma,\ \gamma')\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta},$$

这里系数 $A^{(i)}(\gamma, \gamma')$ 仅与 (i)、(γ, γ') 指标有关，与下标 (α, β) 无关。这样 $n\times n$ 的久期方程可方块对角化成：l_i 个完全相同的 $a_i\times a_i$ 的 $\hat{G}^{(i)}$ 方块，l_i 为 $\hat{G}^{(i)}$ 的维数 $(i=1, 2, \cdots)$。这样 $n\times n$ 的大久期方程就约化成许多小久期方程。如果所有 $a_i\leqslant 1$，那末 $n\times n$ 的久期方程就完全对角化了。从 § 4 起，我们将介绍具体例子。

§ 18.3 成键和反键态，σ 和 π 键

我们以最简单的分子——氢分子为例，来说明分子轨道的成键态和反键态的概念，通过具体的例子可更清楚地了解分子轨道的概念。

氢分子 H_2 是由两个氢原子组成的。未组成分子前，每个氢原子的核外一个电子分别处在氢原子的 $1s$ 态。我们记第一个原子的 $1s$ 轨道态为 $\phi_1^{(1s)}$，第 2 个记为 $\phi_2^{(1s)}$。我们仅对 H_2 分子的基态和低激发态感兴趣，所以用占有电子轨道的 LCAO 近似，因此

可令 H_2 分子的分子轨道波函数为

$$\psi \approx C_1\phi_1^{(1s)} + C_2\phi_2^{(1s)}, \tag{3-1}$$

这时方程(2-19)就化为

$$\det\begin{pmatrix} H_{11}-\mathscr{E} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\mathscr{E} \end{pmatrix} = 0。 \tag{3-2}$$

记

$$\begin{cases} \alpha = H_{11} = (\phi_1^{(1s)}, \hat{H}\phi_1^{(1s)}) = H_{22} = (\phi_2^{(1s)}, \hat{H}\phi_2^{(1s)}), \\ \beta = (\phi_1^{(1s)}, \hat{H}\phi_2^{(1s)}) = (\phi_2^{(1s)}, \hat{H}\phi_1^{(1s)})。 \end{cases} \tag{3-3}$$

(3-3)式中用了对指标 1 和 2 的对称性。结果(3-2)式可简化为：

$$\det\begin{pmatrix} \alpha-\mathscr{E} & \beta \\ \beta & \alpha-\mathscr{E} \end{pmatrix} = 0。 \tag{3-4}$$

$$\Rightarrow (\alpha-\mathscr{E})^2 - \beta^2 = 0$$

$$\Rightarrow \mathscr{E} = \begin{cases} \alpha+\beta, \\ \alpha-\beta。 \end{cases} \tag{3-5}$$

由求得的这两个根，可以求得

$$\begin{cases} C_1 = C_2, & \text{当 } \mathscr{E} = \mathscr{E}_1 = \alpha+\beta。 \\ C_1 = -C_2, & \text{当 } \mathscr{E} = \mathscr{E}_2 = \alpha-\beta。 \end{cases} \tag{3-6}$$

结果我们得到两个分子轨道波函数，归一化后为

$$\begin{cases} \psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^{(1s)} + \phi_2^{(1s)}),\ \mathscr{E} = \mathscr{E}_1 = \alpha+\beta, \\ \psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^{(1s)} - \phi_2^{(1s)}),\ \mathscr{E} = \mathscr{E}_2 = \alpha-\beta。 \end{cases} \tag{3-7}$$

这里我们忽略了$(\phi_1^{(1s)}, \phi_2^{(1s)})$的交叠积分，因此得(3-7)式中的归一化系数。$\psi_1$ 和 ψ_2 是正交的。计算表明 β 值是负的，所以 ψ_1 态对应的分子轨道能量 $\mathscr{E}_1$ 比 $\mathscr{E}_2$ 低。α 是 $\hat{H}$ 的对角矩阵元，可以简单的当作是单个原子轨道的能量。β 是表征两个原子轨道通过相互作用而得到的能量。当一个电子处于 $\phi_1^{(1s)}$ 态或 $\phi_1^{(1s)}$ 态时，能量为 α；但当处于 ψ_1 态时能量比 α 低$|\beta|$值，这表明 ψ_1 态更稳定，因此两原子的 H_2 体系，ψ_1 是稳定的分子轨道态，这个状态可以填充两个自旋相反的电子，所以 H_2 分子的基态能量为 $2(\alpha+\beta)$，

它比两个电子分别处于 $\phi_1^{(1s)}$ 和 $\phi_2^{(1s)}$ 态时（即没有形成分子的孤立原子轨道）的能量(2α)要低 $2|\beta|$。因此可以把 $2|\beta|$ 称为 H_2 分子的结合能。我们称 ψ_1 态为"成键"态。当电子处于 ψ_1 状态时，它在两个 H 原子之间好像造成了一种吸引，通过这种吸引，使它们聚在一起时会降低能量。因此我们设想在这两个 H 原子之间犹如存在着一根"键"，用键来形象化地比喻这种吸引，通过这根"键"（也就吸引）把两个氢原子彼此结合在一起。$2|\beta|$ 亦可称为键能。

当电子处于 ψ_2 的分子轨道态时，相应的能量就要比处于孤立原子的轨道态 ϕ_1^{1s} 或 ϕ_2^{1s} 时要高 $|\beta|$，分子中两个电子都处于 ψ_2 时，能量就要高 $2|\beta|$ 值。因此当分子中电子处于这样的分子轨道态——ψ_2 时，犹如 H 原子之间存在着一种排斥一样，通过这种排斥使它们结合在一起时能量反而升高。我们称 ψ_2 为"反键"态。同样我们形象化地用两个氢原子之间存在着一个"反键"来比喻这种排斥。反键态是不稳定的激发态。图 18.2 画出 ψ_1 成键态和 ψ_2 反键态的波函数分布状况。

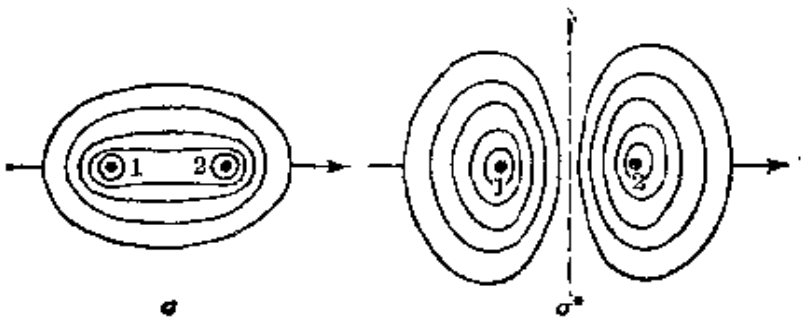


图 18.2

从图 18.2，明显可见，这些状态（不论 ψ_1 态还是 ψ_2 态）相对于"键轴"（键轴是指两氢原子核的连线）都是旋转对称的，不存在平行通过键轴的节面。这样的分子轨道态——不存在平行通过键轴的节面——称为 σ 态，这种键称为 σ 键。对于这种态的成键态与反键态之间，ψ 的分布还有一个很大的区别。在成键态 ψ_1，由图 18-2 可见不存在交错通过键轴的节面，而反键态 ψ_2，却存在一个垂直等分键轴的节面。为区分成键态和反键态，我们用 σ 代表成

键态 ψ_1，σ^* 代表反键态 ψ_2，相应的键也称 σ 键和 σ^* 键，σ^* 键是反键。

现在我们进一步假想两个氢原子中电子在未成分子之前恰好处在各自的 $2p_z$ 原子轨道(见图 18.3)。当它们彼此靠拢，那末结合成分子后，这种分子轨道波函数近似地写成：

$$\psi = C_1\varphi_1^{2p_z} + C_2\varphi_2^{2p_z}$$

完全类同于(18-7)式情况，我们有两个分子轨道能量和二个 $p_z\sigma$ 分子轨道，一个是成键轨道，记为 $p_z\sigma$，一个是反键轨道，记为 $p_z\sigma^*$。它与上面 $1s$ 原子轨道形成的 $s\sigma$ 和 $s\sigma^*$ 轨道相像。所有 $p_z\sigma$ 和 $p_z\sigma^*$ 态都不存在平行通过键轴的节面，而反键态 $p_z\sigma^*$ 也总是存在有交错通过键轴的节面。

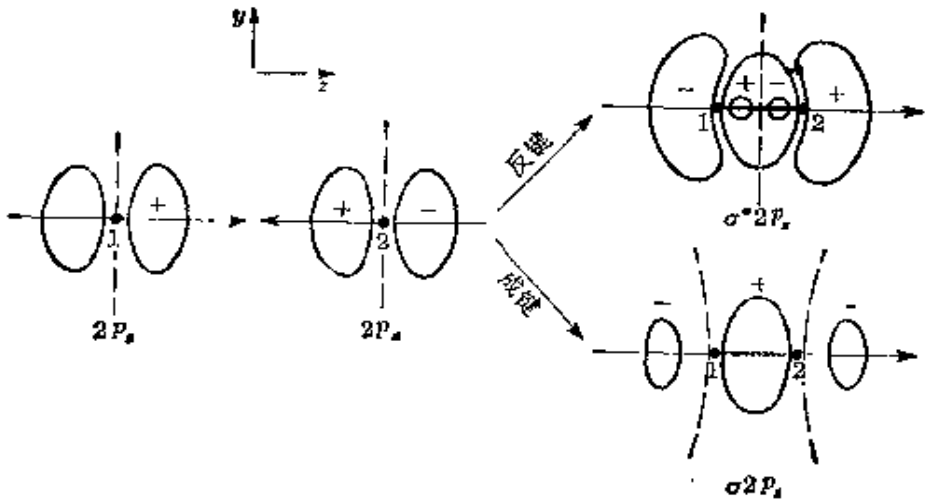


图 18.3

我们同样也可以设想两个 p_y 原子轨道之间的成键情况(见图 18.4)。在这种成键情况下，分子轨道波函数的分布与 σ 轨道有着明显的不同。现在可以看到存在着一个包含键轴的节面，这种分子轨道称为 $p_y\pi$ 轨道，键称为 π 键。与 σ 键相像，也存在一个 $p_y\pi$ 键和 $p_y\pi^*$ 键，对应一个成键分子轨道和一个反键分子轨道。这种 π 和 π^* 分子轨道波函数沿了键轴旋转 180° 是反对称的。完全类同地可讨论两个 p_x 原子轨道之间的成键情况。它们也形成 π 键的类型，有 $p_x\pi$ 和 $p_x\pi^*$ 两个，它与 p_y 的情况不同的只是沿键

轴转了一个 90°。由此我们可以看到，对应一根键轴，可以存在两个互相独立的 π 键和 π^* 键。这两个 π（或 π^* 键）键包含键轴的节面互相垂直。当然对反键 π^*，还存在一个交错通过键轴的节面。

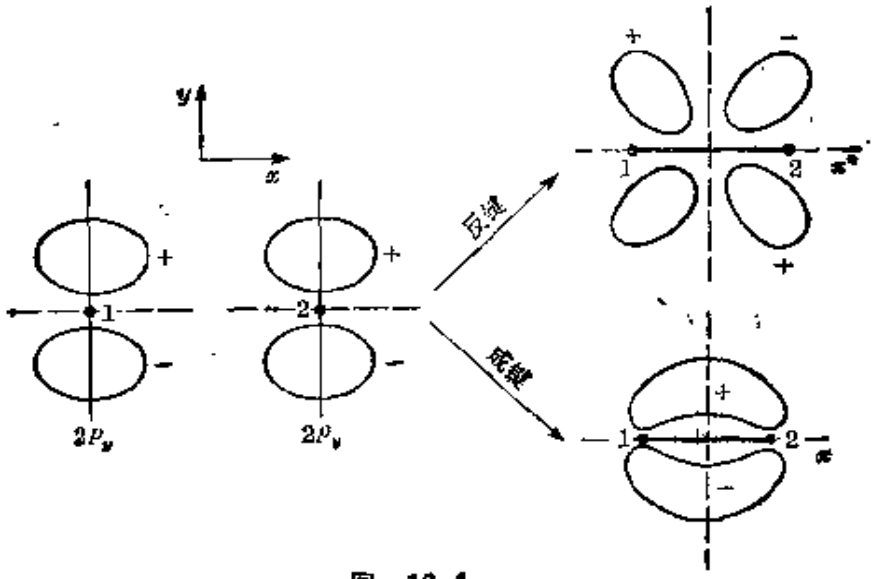


图 13.4

我们应注意到两个氢原子的 p_y（或 p_π）的原子轨道指向是互相平行的，交叠比较小，所以 $\hat{H}$ 在它们之间的矩阵元也比较小，这样可以预期这种成键的能量比较小。所以，一般来说 π 键是比 σ 键要弱得多，因此 π 键相对说来比较容易打开，而 σ 键比较强。不易打开。通常分子的骨架往往主要是靠 σ 键来维持牢的。

这些"σ 键"、"π 键"等名称的由来，主要是沿用了群论中不可约表示的编号。当两个原子组成的分子是线状分子时，如果这两个原子不同，那末这种线状分子属 $C_{\infty v}$ 对称性，若两个原子相同，则属 $D_{\infty h}$ 对称性。从特征标表（如 $C_{\infty v}$），我们可以看到 σ 和 σ^* 键的这种分子轨道状态是按 $C_{\infty v}$ 群的 Σ^+ 变换（按 $D_{\infty h}$ 的 Σ_g^+ 变换），所以称为 σ 和 σ^*。至于 $p_x\pi$ 和 $p_y\pi$ 分子轨道，这两个分子轨道波函数可以张成 $C_{\infty v}$（或 $D_{\infty h}$）的一个不变子空间，它们的变换性质如同 (x, y) 一样，由特征标表知这个不变子空间负载了 $C_{\infty v}$ 的 Π 表示（$D_{\infty h}$ 的 Π_u 表示），所以就称它们为 π 键。余此类推，我们还可以有 δ 键，φ 键等等。像 5 个 d 原子轨道，其中 d_{z^2} 轨道有可能形成 $d\sigma$ 键，(d_{xz}, d_{yz}) 有可能形成两个 $d\pi$ 键，$(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 有可能形

成 $d\delta$ 键。对于 δ 键，存在两个互相垂直的包含键轴的节面。对于每一根键轴，可以存在两个彼此独立的 δ 型分子轨道。

上面利用 H_2 分子作为简单的模型，并设想了许多简单的情况，得到了各种键的概念。所有这种键都是共价键，处在这种分子轨道状态的电子，它出现在第 1 个氢原子核周围的几率与出现在第 2 个氢原子核周围的几率是完全相同的，因此电子完全为两个氢核所共有。

如果组成分子的两个原子不相同，例如 HF 分子，那末在这种分子的分子轨道状态中，价电子几乎为 F 原子所独有，也就是说价电子出现在 F 原子核周围的几率大于大于出现在在 H 原子核周围的几率，这相当于原来在 H 原子 1s 轨道上的一个电子，在形成 HF 分子后，基本上转移到 F 原子上去，这样形成了 F 原子的负离子化和 H 原子的正离子化，这时 H^+ 与 F^- 之间形成了强的离子吸引，这种键称为离子键。我们本章着重讨论的是共价键的情况。当然在许多情况下，分子中的键往往介于这两者之间，在不同原子之间多少存在着一定的电荷转移。在分子轨道理论的基础上是可以统一地处理这些情况的。

§18.4 C_nH_n 分子的分子轨道理论

C_nH_n 分子是平面型分子，它们属于 D_{nh} 点群对称性。我们先讨论 C_3H_3 分子。C_3H_3 的三个碳原子构成正三角形的骨架，三个碳原子在三个角顶下，见图18.5。C 原子的外层电子轨道是 $\{2s、2p_x、2p_y、2p_z\}$ 四个，H 原子的外层价电子轨道是 1s。如图 18.5 所示，每一个 C 原子都附一个定域坐标系 (x, y, z)。现在我们的 LCAO 近似中的原子轨道限于外

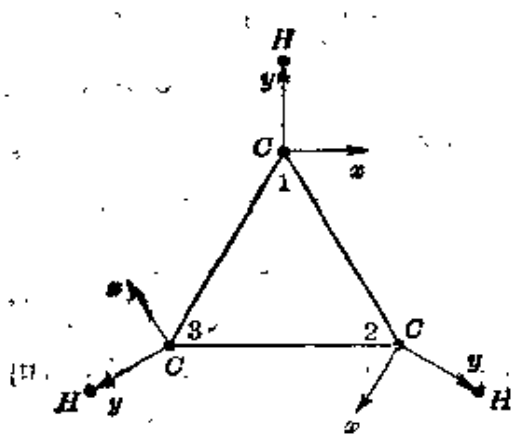


图 18.5 C_3H_3 分子

层价电子的原子轨道。这样总共有：3个H原子的1s轨道：$\phi_i^{1s}(H)$，$(i=1, 2, 3)$；3个C原子的2s轨道：$\phi_i^{2s}(C)$ $(i=1, 2, 3)$；3个C原子的$2p_x$、$2p_y$和$2p_z$轨道：$\phi_i^{2p_x}(C)$；$\phi_i^{2p_y}(C)$；$\phi_i^{2p_z}(C)$ $(i=1, 2, 3)$。总共有15个原子轨道线性组合成分子轨道。至于C原子的1s轨道，由于是内层轨道，在组成C_3H_3分子后，基本不变，所以在这里的LCAO近似中不去讨论它们。

这15个原子轨道波函数张成了D_{3h}群$\hat{P}_G$的不变子空间，这个不变子空间又可分解成五个小的不变子空间的直和，它们是：$\{\phi_i^{1s}(H)\}$，$\{\phi_i^{2s}(C)\}$，$\{\phi_i^{2p_x}(C)\}$，$\{\phi_i^{2p_y}(C)\}$和$\{\phi_i^{2p_z}(C)\}$。注意到s轨道和p轨道的形状（图1.1），我们可以求得这些不变子空间的基所负载的表示的特征标，所有它们的特征标现在列成表18-3。这些表示的约化亦在表中列出。在LCAO近似下，由这15个原子轨道形成的分子轨道能量有A_2'和A_2''能级各一个、A_1'能级3个、E'能级4个以及E''能级1个。由表我们可以看到，3个$2p_z$轨道张成的不变子空间是$A_2''\oplus E''$，它与其余的四个不变子空间没有相同的变换性质，所以由群论的一般性质，我们可以推断：

$$\begin{aligned}(\phi_i^{2p_z}(C), \hat{H}\phi_j^{1s}(H)) &= (\phi_i^{2p_z}(C), \hat{H}\phi_j^{2s}(C)) \\ &= (\phi_i^{2p_z}(C), \hat{H}\phi_j^{2p_x}(C)) \\ &= (\phi_i^{2p_z}(C), \hat{H}\phi_j^{2p_y}(C)) = 0, \\ & i=1, 2, 3, \ j=1, 2, 3。 \qquad (4\text{-}1)\end{aligned}$$

表18-3　C_3H_3一些原子轨道波函数负载的表示

D_{3h}	e	(c_3^1, c_3^2)	$3c_2$	σ_h	(s_3^1, s_3^2)	$3\sigma_v$	约化
$\{\phi_i^{1s}(H)\}$	3	0	1	3	0	1	$A_1'\oplus E'$
$\{\phi_i^{2s}(C)\}$	3	0	1	3	0	1	$A_1'\oplus E'$
$\{\phi_i^{2p_x}(C)\}$	3	0	−1	3	0	−1	$A_2'\oplus E'$
$\{\phi_i^{2p_y}(C)\}$	3	0	1	3	0	1	$A_1'\oplus E'$
$\{\phi_i^{2p_z}(C)\}$	3	0	−1	−3	0	1	$A_2''\oplus E''$
$\hat{P}$	15	0	1	9	0	3	$3A_1'\oplus A_2'\oplus A_2''$ $\oplus 4E'\oplus E''$

因此 15×15 的久期方程(2-17)立即可以分离出一个 3×3 的子久期方程来，这个子久期方程仅由 3 个 p_z 轨道的耦合引起的。由于三个C 原子的 $2p_z$ 轨道互相平行。交叠特别小，它们之间的 $\hat{H}$ 的矩阵元就特别小，因此可以设想由这些 p_z 轨道形成的键比较弱，并且由这些 p_z 轨道形成的成键分子轨道的能量比其他成键轨道态的能量要高，所以 C_3H_3 的分子轨道中电子占据的最高能量的轨道是这三个 p_z 轨道形成的成键轨道。这种分子轨道是 π 型的，分子平面是它的节面，我们称它为 $p\pi$ 轨道。它是 C_3H_3 分子的最高占有轨道，因此 C_3H_3 的化学性质很大程度上决定于这个 $p\pi$ 轨道。至于其他 12 个原子轨道组成的那个子久期方程(12×12)是互相耦合在一起的，它们组成的分子轨道的性质是属 σ 型的，由于交叠较大，所以耦合较强，键的结合也较强，因此它们实际上形成了 C_3H_3 分子的骨架键，不大容易打开。容易打开的键只是 $p\pi$ 键，因此我们对 $p\pi$ 轨道特别感兴趣，所以对 C_3H_3 分子我们仅讨论 $p\pi$ 轨道。由上分析，实际上我们只需讨论三个 C 原子的 $2p_z$ 原子轨道波函数作为分子轨道的线性组合。为使记号简单，从现在起我们把三个 C 原子的 $2p_z$ 轨道记作 $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$。设 $p\pi$ 分子轨道波函数为

$$\psi=\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i \tag{4-2}$$

记

$$\begin{cases} H_{ii}=(\phi_i, \hat{H}\phi_i)=\alpha, & i=1, 2, 3, \\ H_{ij}=(\phi_i, \hat{H}\phi_j)=\beta, & i\neq j。 \end{cases} \tag{4-3}$$

则久期方阵为

$$\det\begin{pmatrix} \alpha-\mathscr{E} & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\mathscr{E} & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-\mathscr{E} \end{pmatrix}=0, \tag{4-4}$$

解得

$$\begin{aligned} &(\alpha-\mathscr{E})^3+2\beta^3-3(\alpha-\mathscr{E})\beta^2=0 \\ &\Rightarrow(\mathscr{E}-\alpha-2\beta)(\mathscr{E}-\alpha+\beta)^2=0 \\ &\Rightarrow \mathscr{E}=\begin{cases} \alpha-\beta & \text{二重根}, \\ \alpha+2\beta & \text{单根}。 \end{cases} \end{aligned} \tag{4-5}$$

当 $\mathscr{E}=\alpha+2\beta$ 时，由解

$$\begin{pmatrix} \alpha-\mathscr{E} & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\mathscr{E} & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-\mathscr{E} \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}=0, \tag{4-6}$$

得

$$\begin{cases} -2C_1+C_2+C_3=0 \\ C_1-2C_2+C_3=0 \\ C_1+C_2-2C_3=0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1=C_2=C_3。$$

结果对应的分子轨道波函数为

$$\psi_1=C_1(\phi_1+\phi_2+\phi_3),\quad \mathscr{E}=\mathscr{E}_1=\alpha+2\beta。 \tag{4-7}$$

近似地忽略$(\phi_i,\ \phi_j)$，$(i\neq j)$，取

$$(\phi_i,\ \phi_j)=\delta_{ij}, \tag{4-8}$$

则 ψ_1 归一化后为

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3),\quad \mathscr{E}=\mathscr{E}_1=\alpha+2\beta。 \tag{4-9}$$

当 $E=E_2=\alpha-\beta$ 时，代入(4-6)式，得方程

$$C_1+C_2+C_3=0$$

$$\Rightarrow C_1=-(C_2+C_3)。 \tag{4-10}$$

这里有两种情况，

(1) $C_1=0$，结果 $C_2=-C_3$，归一后得

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2-\phi_3),\quad \mathscr{E}_2=\alpha-\beta。 \tag{4-11}$$

(2) $C_1\neq 0$。结果

$$\psi_3=-(C_2+C_3)\phi_1+C_2\phi_2+C_3\phi_3$$

由 ψ_2 与 ψ_3 的正交性，导至 $C_2=C_3$，结果得归一化的

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3),\quad \mathscr{E}_2=\alpha-\beta。 \tag{4-12}$$

这样我们求得了 C_3H_3 的三个 $p\pi$ 轨道波函数 ψ_1、ψ_2 和 ψ_3。对应的分子轨道能级有两个，一个 $\mathscr{E}_1=\alpha+2\beta$，另一个是两重简并的，$\mathscr{E}_2=\alpha-\beta$。由于交叠积分 β 值一般是负值，结果 $\alpha+2\beta$ 对应最低

的 $p\pi$ 轨道态，简单称为“基态”。ψ_1 轨道是成键轨道，没有与键轴 (C–C 连线) 交错的节面，$\alpha+2\beta<\alpha$。而 ψ_2 和 ψ_3 是反键轨道，$\alpha-\beta>\alpha$，它们都存在垂直通过键轴的节面。

在上面求解久期方程过程中，我们没有用到群论的知识，在求解过程中，我们碰到要解一个三次方程。一般在 C_nH_n 的例子中，将要解一个 n 次方程，这不是一下子就可求得的。如果用群论的方法，我们将发现，使问题的求解可以大大简化。下面介绍群论方法。

我们知道，这三个原子波函数 $\{\phi_i\}$ 张成的子空间，相对于 D_{3h} 群是不变的。已知它负载 D_{3h} 的 $A_2''\oplus E''$ 表示。我们可以用投影算子的方法求 A_2'' 和 E'' 表示的三个基。A_2'' 表示的基可以用 $\hat{\hat{O}}^{(A_2'')}$ 作用在任意的 ϕ_i 上求得，因为 A_2'' 为一维表示，可以利用特征标投影算子：

$$\Psi^{(A_2'')}=\hat{\hat{O}}^{(A_2'')}\phi_1=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(A_2'')}(g)}\hat{\hat{P}}_g\phi_1\Rightarrow\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3)。\tag{4-13}$$

这里我们已经归一。对于 E'' 表示，由于 $\{\phi_i\}$ 张成的子空间中只有一个 E'' 表示，因此我们用特征标投影算子：

$$\Psi_1^{(E'')}=\hat{\hat{O}}^{(E'')}\phi_1=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(E'')}(g)}\hat{\hat{P}}_g\phi_1$$

$$\Rightarrow\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3)。\tag{4-14}$$

它是可以作为 E'' 表示的一个基，至于 E'' 的另一个基，那一定在 $\{\phi_i\}$ 张成的空间内，所以可以选为

$$\Psi_2^{(E'')}=a_1\phi_1+a_2\phi_2+a_3\phi_3$$

由 $\Psi_2^{(E'')}$ 与 $\Psi^{(A_2'')}$ 和 $\Psi_1^{(E'')}$ 的正交性，可以得

$$(\Psi^{(A_2'')},\ \Psi_2^{(E'')})=0$$

$$\Rightarrow\ a_1+a_2+a_3=0。$$

$$(\Psi_1^{(E'')},\ \Psi_2^{(E'')})=0$$

$$\Rightarrow\ 2a_1-a_2-a_3=0$$

联列上两式，得 $a_1=0$, $a_2=-a_3$，结果得

$$\Psi_2^{(E'')}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2-\phi_3)。\tag{4-15}$$

我们求得了这三个对称化了的基，可以把分子轨道波函数一开始就作为这三个波函数的线性组合，这相当于(4-2)式的重新线性组合，结果(4-2)式可改写成

$$\psi=C_1\Psi^{(A_2'')}+C_2\Psi_1^{(E'')}+C_3\Psi_2^{(E'')}。\tag{4-16}$$

在这三个对称化基下，久期方程完全对角化了。可求得三个分子轨道能量

$$\begin{cases}\mathscr{E}^{(A_2'')}=(\Psi^{(A_2'')},\ \hat{H}\Psi^{(A_2'')})=\alpha+2\beta,\\ \mathscr{E}_1^{(E'')}=\mathscr{E}_2^{(E'')}=(\Psi_1^{(E'')},\ \hat{H}\Psi_1^{(E'')})=(\Psi_2^{(E'')},\ \hat{H}\Psi_2^{(E'')})=\alpha-\beta。\end{cases}\tag{4-17}$$

结果久期方程完全可解得，对应的三个分子轨道波函数就是这三个对称化的波函数。

在现在的例子中，由于 $\{\phi_i\}$ 所张成的空间约化后所包含的各种不可约表示只出现一次，像 A_2'' 和 E'' 都出现一次，所以可以完全对角化。另外由于出现 E'' 二维表示，因此一定出现能量的二重简并。

在 $\{\phi_i\}$ 空间中找对称化的波函数，对 C_nH_n 的 D_{nh} 系统，可以有一个更为简单的方法。例如在 C_3H_3 的例子中，我们知道由 $\{\phi_i\}$ 可以负载群 D_{3h} 的一个表示 $\hat{\Gamma}$，当然 $\hat{\Gamma}$ 亦可以作为 D_{3h} 的任一子群的表示。D_{3h} 中有一子群 C_3，$\hat{\Gamma}$ 可以作为 C_3 的表示。现在 $\{\phi_i\}$ 张成的空间对 C_3 群自然是不变的，这个空间可以按 C_3 群约化，十分容易求得

$$\hat{\Gamma}\downarrow C_3=A\oplus E。\tag{4-18}$$

这里的二维 E 表示是 C_3 的两个共轭表示 E^1 和 E^2 的直和，结果这个三维空间也是由 C_3 群的三个一维不可约表示的基张成的。我们就利用这三个基作为 D_{3h} 群的表示的基，这样的 D_{3h} 群表示 $\hat{\Gamma}'$ 在分导到子群 C_3 上时完全对角化了。由 C_3 的特征标表，我们可以立即求得这三个基：

$$\begin{cases} \Psi^{(A)}=\hat{\hat{O}}^{(A)}\phi_1=\dfrac{1}{3}[\hat{\hat{P}}_{C_3}+\hat{\hat{P}}_{C_3^2}+\hat{P}]\phi_1\Rightarrow\dfrac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3), \\ \Psi^{(E^1)}=\hat{\hat{O}}^{(E^1)}\phi_1=\dfrac{1}{3}[\bar{\epsilon}\hat{\hat{P}}_{C_3}+\bar{\epsilon}^2\hat{\hat{P}}_{C_3^2}+\hat{P}_e]\phi_1 \\ \qquad\Rightarrow\dfrac{1}{\sqrt{3}}[\phi_1+\bar{\epsilon}\phi_2+\epsilon\phi_3], \quad \epsilon=e^{i\frac{2\pi}{3}}, \\ \Psi^{(E^2)}=\hat{\hat{O}}^{(E^2)}\phi_1=\dfrac{1}{3}[\bar{\epsilon}^2\hat{\hat{P}}_{C_3}+\bar{\epsilon}\hat{\hat{P}}_{C_3^2}+\hat{P}_e]\phi_1 \\ \qquad\Rightarrow\dfrac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1+\epsilon\phi_2+\epsilon^2\phi_3)。 \end{cases}$$

(4–19)

D_{3h} 的 E'' 表示当分导到 C_3 子群时，就约化成 C_3 的两个不可约表示 E^1 和 E^2 的直和，即 $E''\Rightarrow F=E^1\oplus E^2$。而 D_{3h} 的 A'' 不可约表示当分导到 C_3 子群时仍旧为不可约表示，$A''\Rightarrow A$。从(4–19)式，我们可以从 $\Psi_1^{(E)}$ 和 $\Psi_2^{(E)}$ 两个基组成两个实正交基。它们是

$$\Psi_1^{(E)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi^{(E_a)}+\Psi^{(E_b)})\Rightarrow\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3),$$

$$\Psi_2^{(E)}=\frac{1}{\sqrt{2}\,i}(\Psi^{(E_a)}-\Psi^{(E_b)})\Rightarrow\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2-\phi_3)。$$

这就是(4–14)和(4–15)式的两个基。

最后在图 18.6 中我们画出 C_3H_3 的三个 $p\pi$ 分子轨道能级，

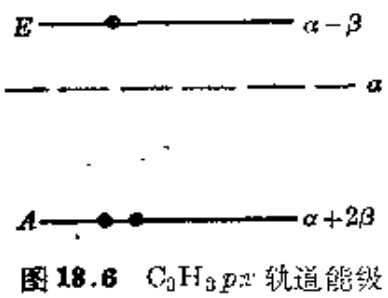


图 18.6 C_3H_3 $p\pi$ 轨道能级

这里用 C_n 群的不可约表示 A, E 等来编号，不去区分出 A, E 的上标与下标。它的三个 $2p_z$ 电子，由于每一分子轨道可占两个自旋相反之电子，因此两个电子占 A 轨道，一个电子就只能占 E 轨道。由于 E 轨道是一个反键轨道，它的最高占有电子的分子轨道(简称最高占有轨道)并不占满，又是反键轨道，所以这种分子的 $p\pi$ 键很易打开，这种分子容易与其他分子反应，也就是说化学性质比较活泼。

上面对 C_3H_3 的 LCAO 处理，完全可以推广到 C_nH_n 的情况。我们再举 C_6H_6 为例。它是 D_{6h} 对称性，6 个 C 原子的 $2p_z$ 原子轨

道也可形成一组子空间，它与所有其他原子轨道 $\{\phi_i^{1s}(H)\}$，$\{\phi_i^{2s}(C)\}\{\phi_i^{2p_x}(C)\}$ 和 $\{\phi_i^{2p_y}(C)\}$ 负载的空间都是不交叠的。由6个 $\{\phi_i^{2p_z}(C)\}$ 形成 C_6H_6 的6个 $p\pi$ 轨道。这6个 $p\pi$ 轨道也可像 C_3H_3 的情况一样，用子群 C_6 的投影算子求得，它们是：

$$\begin{cases} A: \ \psi_1=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5+\phi_6), \\ B: \ \psi_2=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6), \end{cases} \tag{4-20}$$

$$\begin{cases} E_1: \\ \quad \psi_3=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1+\bar{\epsilon}\phi_2-\epsilon\phi_3-\phi_4-\bar{\epsilon}\phi_5+\epsilon\phi_6), \\ \quad \psi_4=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1+\epsilon\phi_2-\bar{\epsilon}\phi_3-\phi_4-\epsilon\phi_5+\bar{\epsilon}\phi_6), \\ \quad \psi_5=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1-\epsilon\phi_2-\bar{\epsilon}\phi_3+\phi_4-\epsilon\phi_5-\bar{\epsilon}\phi_6), \\ E_2: \\ \quad \psi_6=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1-\bar{\epsilon}\phi_2-\epsilon\phi_3+\phi_4-\bar{\epsilon}\phi_5-\epsilon\phi_6). \end{cases} \tag{4-21}$$

我们同样由 $\{\psi_3, \psi_4\}$ 和 $\{\psi_5, \psi_6\}$ 分别组成另一对实正交的基：

$$\begin{cases} \psi_1^{(E_1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3+\psi_4)=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1-\phi_3-\phi_5-2\phi_4+\phi_2+\phi_6), \\ \psi_2^{(E_1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}\,i}(\psi_4-\psi_3)=\dfrac{1}{2}(\phi_3-\phi_5+\phi_2-\phi_6), \\ \psi_1^{(E_2)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_5+\psi_6)=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1-\phi_3-\phi_5+2\phi_4-\phi_2-\phi_6), \\ \psi_2^{(E_2)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}\,i}(\psi_6-\psi_5)=\dfrac{1}{2}(\phi_2-\phi_6-\phi_3+\phi_5)。 \end{cases} \tag{4-22}$$

再加上 A, B 表示的两个基(4-20)，组成了 C_6H_6 的6个对称化的分子轨道波函数。在这些基下，久期方程也可对角化。结果分子轨道能级图中，有两个没有简并的 A、B 能级，两个二重简并的能级 E_1 和 E_2（这里我们也用 C_6 群的表示编号）。由(4-20)和(4-22)式，用 Hückel 的近似，不难可求得

$$\begin{cases} \mathscr{E}^{(A)}=\alpha+2\beta, & \mathscr{E}^{(B)}=\alpha-2\beta, \\ \mathscr{E}^{(E_1)}=\alpha+\beta, & \mathscr{E}^{(E_2)}=\alpha-\beta。 \end{cases} \tag{4-23}$$

它们的能级图与波函数图分别见图 18.7 和图 18.8。

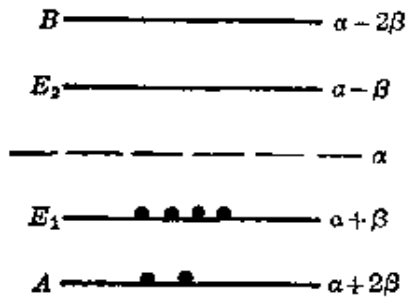


图 18.7 C_6H_6 $p\pi$ 轨道的能级分布

在 C_6H_6 $p\pi$ 能级图中，A 能级最低，B 能级最高，中间夹了两个 E 能级，其中一个成键能级、一个反键能级。对于 C_6H_6 的 6 个 $p\pi$ 电子正好填充了 A 和 E_1 能级，因为 E_1 能级有二个分子轨道，可占 4 个电子。所有 6 个 $p\pi$ 电子都占据成键能级，并且最高占有轨道是满的，因此 C_6H_6 的 $p\pi$ 键就比较稳定。对于 C_nH_n 的能级有一个共同的特征，凡是奇数 n 的 C_nH_n(像 C_3H_3)，没有最高的 B 能级，它最低的 $p\pi$ 能级是 A 能级，上面是一些 E 能级，而 n 为偶数的 C_nH_n 分子，其 $p\pi$ 轨道像 C_6H_6 那样，存在最低的 A 轨道和最高的 B 轨道，中间夹了一系列 E 轨道。因此当 n 满足 $4n+2$ 的规则时，也就是说对于 $C_{4n+2}H_{4n+2}$ 分子，$p\pi$ 轨道电子正好填充满成键的 A, E_1, E_2, …等能级，结果这种分子就比较稳定。

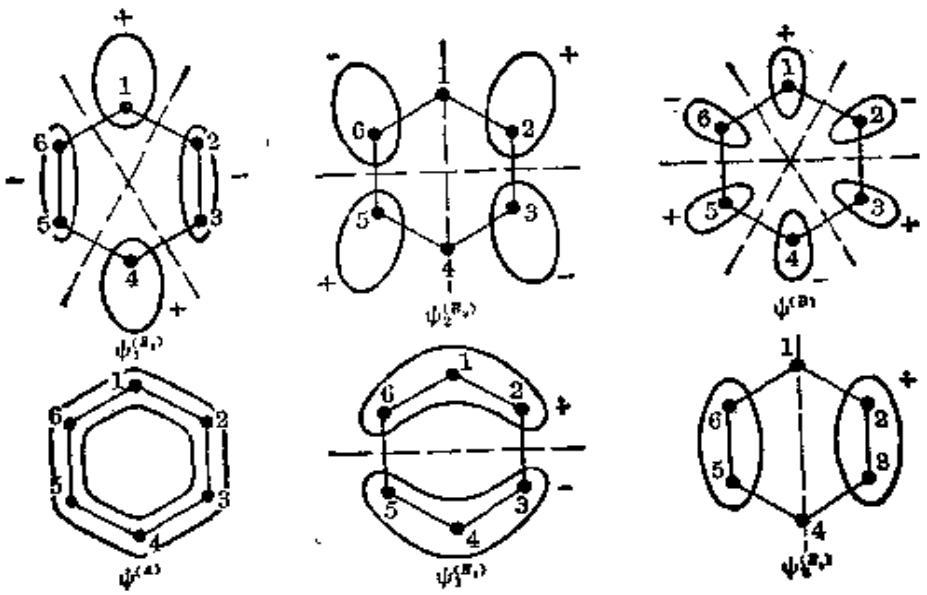


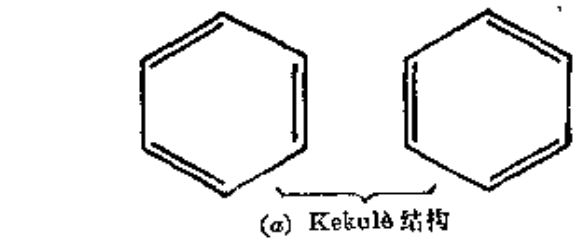
图 18.8 C_6H_6 的 $p\pi$ 轨道的波函数

如果从价键的观点来看 C_6H_6，那末 6 个 π 电子将配成三个 π 键，因此像图 18.9a 那样，有三个双键，这 6 个电子按价键理论的观点来看，它定域在这三个键上，每一个 π 键由§3 知，键能为 $2|\beta|$。三条 π 键，总的键能为 $6|\beta|$。这就是按价键理论的观点得到的结合能（$p\pi$ 键）。但是按照分子轨道理论的观点来看，6 个 $p\pi$ 电子的能量应是

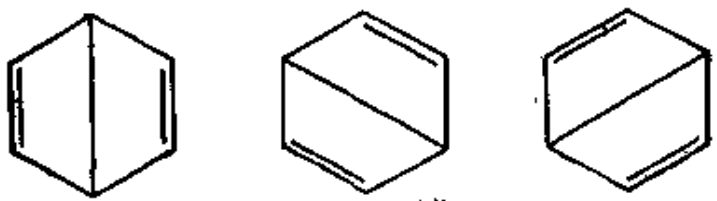
$$2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)=6\alpha+8\beta$$

它与未结合成 $p\pi$ 轨道时的能量 6α 相比，降低了 $8|\beta|$ 的能量值，这个值就是 $p\pi$ 键的结合能。从分子轨道理论的观点来看，6 个 $p\pi$ 电子是为整个分子所共有，并不完全定域在像图 18.9a 所示的键上，它与价键理论的 $6|\beta|$ 相比低了 $2|\beta|$ 的能量，这个能量（$2|\beta|$）称为 $p\pi$ 电子的非定域能。图 18.9b 给出了一些结合得更弱的状态（激发态）的结构，它们称为 Duwal 结构。相应的最低能量状态的结构（图 18.9a）称为 Kekulè 结构。所谓非定域能是分子能量（由分子轨道理论算出）与 Kekulè 结构的能量之差。

我们按照 C_3H_3 和 C_6H_6 的处理方法，可以计算所有感兴趣的其他 C_nH_n 分子的 $p\pi$ 轨道波函数与能量。这些结果可以在 Cotton 的书中找到。



(a) Kekulè 结构



(b) Duwal 结构

图 18.9

§18.5 分子组态和分子波函数

前面我们着重讨论和给出独立粒子近似下单个电子的分子轨道的状态，也就是说电子在分子中可以处的轨道运动状态。至于要表征一个分子的电子态就需要表征分子中每个电子所处的状态——分子轨道状态和自旋取向。由于电子服从泡利不相容原理，因此每个分子轨道状态只能占据两个自旋相反的电子。我们以 C_3H_3 分子为例加以说明。如果不考虑它的较内层的填满了的那些分子轨道状态，那末只需要考虑最外面那些占有轨道的电子状态——即三个 $p\pi$ 电子所处的分子轨道状态。按上节 C_3H_3 分子的 $p\pi$ 轨道的讨论，我们可以发现分子基态中最外层的组态是：$(a)^2(e)^1$，即 A 型轨道占据两个电子，E 型轨道占据一个电子。我们称 $(a)^2(e)^1$ 是 C_3H_3 分子的 $p\pi$ 组态。简单称为基态组态。(A) 轨道相对于(E)轨道有低的能量，所以相对地称为内分子壳层。在基态情况，它是满的，因为一个轨道正好占据有自旋相反的两个电子。E 型轨道有两个，那个 e 电子可以占据 E 轨道中任一个，每一个还可以有两种自旋取向，总共有四种可能的基态，具有完全相同的能量，所以 C_3H_3 的基态是四度简并的。

分子波函数是由这三个电子的轨道和自旋状态所组成的全反对称波函数，它可写成 Slater 行列式的形式。记

$$|a\uparrow,\ a\downarrow,\ E_x\uparrow\rangle = \det\begin{pmatrix} \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_3)\alpha(3) \\ \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) & \psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_3)\beta(3) \\ \psi_x^{(E')}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & \psi_x^{(E')}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) & \psi_x^{(E')}(\boldsymbol{r}_3)\alpha(3) \end{pmatrix} \quad (5\text{-}1)$$

这里 $\alpha(i)$ 代表第 i 个电子的自旋向上的自旋态波函数，$\beta(i)$ 代表第 i 个电子的自旋向下的自旋态波函数，$\psi^{(A_2')}(\boldsymbol{r}_i)$ 代表第 i 个电子的 A_2'' 分子轨道波函数，$\psi_x^{(E')}(\boldsymbol{r}_i)$ 代表第 i 个电子的 E'' 分子轨道中那个具有 (x) 变换性质的分子轨道波函数。这样 $(a)^2(e)^1$ 组态的四个基态波函数如下：

$$\begin{cases} |a\uparrow, a\downarrow, E_x\uparrow\rangle; & |a\uparrow, a\downarrow, E_x\downarrow\rangle; \\ |a\uparrow, a\downarrow, E_y\uparrow\rangle; & |a\uparrow, a\downarrow, E_y\downarrow\rangle。 \end{cases} \tag{5-2}$$

这四个状态是简并的，基态能量为 $3(\alpha+\beta)$。

为判断这些基态函数的对称性，我们先说明一个重要的结论：对于满"壳层"的组态，一定属于分子对称群的恒等表示。所谓分子的壳层是指属于一定能级的那些不可约表示所对应的分子轨道。一般说来，一个不可约表示对应一个能级。但如果这个不可约表示是复的，且实表示与复表示不等价，那末物理上考虑到时间反演的对称性，这两个表示所对应的能级是简并的。在 C_3H_3 的例子中，A_2'' 是一个分子壳层，E'' 又是一个壳层。A_2'' 表示是一维的，对于分子对称群 G 的两个不等价的一维 A 型分子轨道（a 和 a'），占有两个电子，可以有如下四种可能的状态：

$$|a\uparrow, a'\downarrow\rangle; \quad |a\uparrow, a'\uparrow\rangle; \quad |a\downarrow, a'\downarrow\rangle; \quad |a\downarrow, a'\uparrow\rangle$$

但是当这两个一维轨道等价时，即 $a=a'$，那末在同一个 a 轨道上占据两个电子，只可能存在一种方式：$|a\downarrow, a\uparrow\rangle(=-|a\uparrow, a\downarrow\rangle)$，若限于轨道空间的 G 群变换（两个粒子一起同时变换），这个状态负载了 $\hat{G}^{(a)}\boxtimes\hat{G}^{(a)}$ 表示，对于一维实表示，则 $\overline{\hat{G}^{(a)}}=\hat{G}^{(a)}$，而且点群的表示矩阵是幺正的。所以对一维实表示一定存在：

$$\hat{G}^{(a)}\boxtimes\hat{G}^{(a)}=\hat{G}^{(1)}(G \text{ 的恒等表示})。$$

也就是说 $|a\downarrow, a\uparrow\rangle$ 相对于空间 G 变换是不变的。对于自旋空间的 $SU(2)$ 变换，$|a\uparrow, a\downarrow\rangle$ 负载了 $SU(2)$ 的 $\hat{D}^{(0)}$ 表示，（自旋 $S=0$ 的情况），所以相对于 $SU(2)$ 群空间变换也是不变的。一般说来，$|a\downarrow, a\uparrow\rangle$ 负载了 $SU(2)\times G$ 直积群的 $\hat{D}^{(0)}\times(\hat{G}^{(a)}\boxtimes\hat{G}^{(a)})=\hat{D}^{(0)}\times\hat{G}^{(1)}$ 表示，它是 $SU(2)\times G$ 直积群的恒等表示。

如果壳层由两个互为复共轭的一维表示 $\hat{G}^{(i)}$ 和 $\overline{\hat{G}^{(i)}}$ 组成，那末满壳层组态有四个电子，考虑了泡利不相容原理，仅有状态 $|a\uparrow, \bar{a}\uparrow, a\downarrow, \bar{a}\downarrow\rangle$，它张成的空间是一维的，它负载了 $SU(2)\times G$ 直积群的一个表示。如果仅限于空间 G 变换，则此基按 $\hat{G}^{(i)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(i)}}\boxtimes\hat{G}^{(i)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(i)}}=\hat{G}^{(1)}$ 变换，即相对于空间 G 变换不变。当限于自旋空间的 $SU(2)$ 变换时，此基的变换如下：

$$\hat{\hat{P}}_g|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$$
$$=D^{(\frac{1}{2})}(g)_{11}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{11}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{22}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{22}|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$$
$$+D^{(\frac{1}{2})}(g)_{21}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{11}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{12}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{22}|a\downarrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\uparrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$$
$$+D^{(\frac{1}{2})}(g)_{21}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{21}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{12}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{12}|a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow,\ a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow\rangle$$
$$+D^{(\frac{1}{2})}(g)_{11}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{21}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{22}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{12}|a\uparrow,\ \bar{a}\downarrow,a\downarrow,\bar{a}\uparrow\rangle,\tag{5-3}$$

上式中右边第4项，$|a\uparrow,\ \bar{a}\downarrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\uparrow\rangle=-|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$，同理，由于 Slater 行列式的反对称性，上式右边第二、三行为

$$|a\downarrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\uparrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle=-|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle,$$
$$|a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow,\ a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow\rangle=|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle。$$

结果(5-3)式可以写成

$$\hat{\hat{P}}_g|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$$
$$=\det D^{(\frac{1}{2})}(g)\cdot\det D^{(\frac{1}{2})}(g)|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$$
$$=|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle,\quad \forall g\in SU(2)。\tag{5-4}$$

这表明 $|a\uparrow,\ \bar{a}\uparrow,\ a\downarrow,\ \bar{a}\downarrow\rangle$ 相对于 $SU(2)\times G$ 直积群是不变的。因此一维表示的闭壳层组态相对于 $SU(2)\times G$ 是不变的，当然相对于于群——分于的空间对称操作群——也是不变的。

现在我们来讨论一壳层是属二维实表示 $\hat{G}^{(E)}$ 的情况。它的两个基记为 φ_1 和 φ_2，那末封闭壳层有4个电子，组态为：

$$\Psi=|\varphi_1\uparrow,\ \varphi_2\uparrow,\ \varphi_1\downarrow,\ \varphi_2\downarrow\rangle。\tag{5-5}$$

限于空间操作 $g\in G$，则 Ψ 按如下形式变换：

$$\hat{\hat{P}}_g\Psi$$
$$=G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{22}G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{22}|\varphi_1\uparrow,\ \varphi_2\uparrow,\ \varphi_1\downarrow,\ \varphi_2\downarrow\rangle$$
$$+G^{(E)}(g)_{21}G^{(E)}(g)_{12}G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{22}|\varphi_2\uparrow,\ \varphi_1\uparrow,\ \varphi_1\downarrow,\ \varphi_2\downarrow\rangle$$
$$+G^{(E)}(g)_{11}G^{(E)}(g)_{22}G^{(E)}(g)_{21}G^{(E)}(g)_{12}|\varphi_1\uparrow,\ \varphi_2\uparrow,\ \varphi_2\downarrow\varphi_1\downarrow\rangle$$
$$+G^{(E)}(g)_{21}G^{(E)}(g)_{12}G^{(E)}(g)_{21}G^{(E)}(g)_{12}|\varphi_2\uparrow,\ \varphi_1\uparrow,\ \varphi_2\downarrow,\ \varphi_1\downarrow\rangle$$
$$=\det\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\det\hat{G}^{(E)}(g)|\varphi_1\uparrow,\ \varphi_2\uparrow,\ \varphi_1\downarrow,\ \varphi_2\downarrow\rangle,\ \forall g\in G。\tag{5-6}$$

因为 $\hat{G}^{(E)}$ 是实表示，所以 $\overline{\hat{G}^{(E)}}=\hat{G}^{(E)}$，结果

$$\begin{aligned}\det\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\det\hat{G}^{(E)}(g)&=\det\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\det\left(\hat{G}^{(E)}(g)^{+}\right)\\&=\det[\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\hat{G}^{(E)}(g)^{+}]\\&=\det[\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\hat{G}^{(E)}(g)^{-1}]=1\end{aligned}$$

所以(5-6)式为

$$\hat{P}_g\Psi=\Psi,\quad \forall g\in G。\tag{5-7}$$

与(5-4)式一样，Ψ 相对于 $SU(2)$ 群变换也是不变的，因此在二维闭壳层(实表示，没有时间反演对称简并)情况，组态函数Ψ相对于$SU(2)\times G$ 直积群也是不变的。证明亦可推广到一般的高维表示情况。

可同样证明，当存在 $\hat{G}^{(E)}$ 和 $\overline{\hat{G}^{(E)}}$ 简并的封闭壳层组态 Ψ，有

$$\hat{P}_g\Psi=(\det\hat{G}^{(E)}(g)\cdot\det\overline{\hat{G}^{(E)}(g)})^2\Psi=\Psi,\quad \forall g\in G。\tag{5-8}$$

$$\hat{P}_g\Psi=(\det\hat{D}^{(\frac{1}{2})}(g))^4\Psi=\Psi,\quad \forall g\in SU(2)。\tag{5-9}$$

结果 Ψ 相对于 $SU(2)\times G$ 亦是不变的。在一般情况下，可以证明，当属于 l 维的 $\hat{G}^{(i)}$ 和 l 维的 $\overline{\hat{G}^{(i)}}$ 是简并的封闭壳层情况，则存在如下变换关系：

$$\begin{aligned}\hat{P}_g\Psi&=(\det\hat{D}^{(\frac{1}{2})}(g_1))^{2l}\cdot(\det\hat{G}^{(i)}(g_2)\cdot\det\overline{\hat{G}^{(i)}(g_2)})^{l}\Psi\\&=\Psi。\ g=(g_1,\ g_2),\ \forall g\in SU(2)\times G。\end{aligned}\tag{5-10}$$

因此我们得到结论：任何闭壳层那部分组态的波函数相对于自旋空间的旋转($SU(2)$)和轨道空间的变换 G(分子对称群)是不变的。因此一个分子波函数的对称性质仅仅决定于那些不满壳层部分的波函数的对称性。

现在回到 C_3H_3 分子的基态。关于它的组态波函数，若只写出 $p\pi$ 轨道部分，则由(5-2)式给出。它的对称性仅由不满的 E 壳层给出。所以基态的分子波函数为

$$\begin{cases}E'\text{ 表示：}|a\uparrow,\ a\downarrow,\ E_a\uparrow\rangle;\quad |a\uparrow,\ a\downarrow,\ E_b\uparrow\rangle,\quad \text{自旋 } S_z=\dfrac{1}{2},\\ E''\text{ 表示：}|a\uparrow,\ a\downarrow,\ E_a\downarrow\rangle;\quad |a\uparrow,\ a\downarrow,\ E_b\downarrow\rangle,\quad \text{自旋 } S_z=-\dfrac{1}{2}。\end{cases}\tag{5-11}$$

现在我们进一步讨论激发态组态$(a)^1(e)^2$的波函数。考虑了泡利不相容原理后，此组态有12个简并的波函数：

$$\begin{cases} |a\uparrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle; \quad |a\downarrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle, \quad |a\uparrow, E_x\uparrow, E_y\uparrow\rangle, \\ |a\downarrow, E_x\uparrow, E_y\uparrow\rangle, \quad |a\uparrow, E_x\downarrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |a\downarrow, E_x\downarrow, E_y\downarrow\rangle, \\ |a\uparrow, E_x\uparrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |a\downarrow, E_x\uparrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |a\uparrow, E_x\downarrow, E_y\uparrow\rangle, \\ |a\downarrow, E_x\downarrow, E_y\uparrow\rangle, \quad |a\uparrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |a\downarrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle。 \end{cases} \tag{5-12}$$

$(a)^1(e)^2_1$的简并度亦可这样计算：a轨道可取两个自旋相反的状态；另外，E轨道考虑了自旋取向，可以有四个状态，这四个状态中取二个不同的状态以占据两个电子，共有$C_4^2=\frac{4\times3}{2!}=6$种方式，结果$(a)^1(E)^2$组态就有$2\times6=12$重简并；我们有如下直积表示的分解：

$$A_2''\boxtimes E''\boxtimes B''=A_2''\boxtimes[A_1'\oplus A_2'\oplus E']=A_2''\oplus A_1''\oplus E''。 \tag{5-13}$$

(5-12)式中12个基可以重新线性组合成A_2''，A_1''和E''表示的基。我们先讨论$E''\boxtimes E''$的分解：

$$E''\boxtimes E''=A_1'\oplus A_2'\oplus E'。 \tag{5-14}$$

即由6个$E''\boxtimes E''$空间中的基，

$$\begin{cases} |E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle, \quad |E_x\uparrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |E_x\uparrow, E_y\uparrow\rangle, \\ |E_y\downarrow, E_y\uparrow\rangle, \quad |E_y\downarrow, E_y\downarrow\rangle, \quad |E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle, \end{cases} \tag{5-15}$$

可以组成A_1'，A_2'和E'表示的基。我们先找A_1'表示之基。用投影算子$\hat{O}^{(A_1)}$，有

$$\hat{O}^{(A_1)}|E_x\uparrow E_x\downarrow\rangle=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{P}_g|E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle。 \tag{5-16}$$

利用第三章的C_{3v}的表示矩阵，我们由$D_{3h}=C_{3v}\times\sigma_h$，可以得到$D_{3h}$的表示矩阵。由于$E''$是相对于$\sigma_h$为奇的表示，而$|E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle$是属$E''\boxtimes E''$空间，相对于$\sigma_h$为偶的，所以(5-16)式中$g$的求和可以仅计算$g\in C_{3v}$的那些元素，求和结果加倍，再案数归一。当(5-16)式中G取为C_{3v}时，它的表示矩阵为

$$e:\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix},\quad C_3^1:\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix},$$

$$C_3^2:\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix},\quad \sigma_v(xz):\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

$$\sigma_v':\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix},\quad \sigma_v'':\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}。$$

(5-17)

代入(5-16)式,结果

$$\begin{aligned}&\hat{\mathcal{O}}^{(A1)}|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle\\&=\frac{1}{6}\Big[|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle+\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\ \Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow\\&-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle+\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\ \Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow\\&+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle+|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle+\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow\\&+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\ \Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle\\&+\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\ \Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle\Big]\\&=\frac{1}{2}[|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle+|E_y\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle],\end{aligned}$$

归一化后,得

$$\hat{\mathcal{O}}^{(A1)}|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle+|E_y\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle]。$$

(5-18)

如果我们在自旋空间考虑到两个自旋耦合后形成的总自旋态,则

在 $SU(2)$ 空间利用自旋 $S=0$ 和 $S=1$ 的投影算子，作用在(5-18)式的状态上，显然

$$\begin{aligned}\hat{\hat{O}}^{(0)}|E_i\uparrow,\ E_i\downarrow\rangle \Rightarrow &\Big[\int d\tau_g D^{(\frac{1}{2})}(g)_{11}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{22}|E_i\uparrow,\ E_i\downarrow\rangle \\ &+\int d\tau_g D^{(\frac{1}{2})}(g)_{21}D^{(\frac{1}{2})}(g)_{12}|E_i\downarrow,\ E_i\uparrow\rangle\Big]\Big/\int d\tau_g \\ &=\int d\tau_g \det \hat{D}^{(\frac{1}{2})}(g)|E_i\uparrow,\ E_i\downarrow\rangle\Big/\int d\tau_g \\ &=|E_i\uparrow,\ E_i\downarrow\rangle \quad i=x,\ y。\end{aligned} \tag{5-19}$$

因此(5-18)式的组态波函数属于 A_1' 表示及自旋 $S=0$ 的态，可记为 $^1A_1'$。因此有

$$\psi(^1A_1')=\frac{1}{\sqrt{2}}(|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle+|E_y\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle),\quad S=0,\ S_z=0。 \tag{5-20}$$

这一点结论也是十分明确的，因为由两个相同的分子轨道(E_x 或 E_y)，能够构成的自旋态只可能是 $S=0$ 的一个完全反平行的自旋态，不会存在 $s=1$ 的自旋三重态(这是泡利原理的结果)。另外不难像(5-18)式一样的计算，可以得到

$$\hat{\hat{O}}^{(A_2)}|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle=0,$$

$$\begin{aligned}\hat{\hat{O}}^{(E)}_{11}|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle &=\frac{1}{6}\sum_{g\in C_{3v}}G^{(E)}(g)_{11}\hat{\hat{P}}_g|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle \\ &=\frac{1}{6}\Big[|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle \\ &\quad -\frac{1}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle \\ &\quad -\frac{1}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle \\ &\quad +|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle \\ &\quad -\frac{1}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle \\ &\quad -\frac{1}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle\Big]\end{aligned}$$

$$\sim\frac{1}{\sqrt{2}}[|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle-|E_y\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle]; \tag{5-21}$$

$$\hat{O}_{21}^{(E')}|E_x\uparrow,\ E_x\downarrow\rangle$$

$$=\frac{1}{6}\Big[-\frac{\sqrt{3}}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow+\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2}\Big|\Big(-\frac{1}{2}E_x\uparrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\uparrow\Big),\Big(-\frac{1}{2}E_x\downarrow-\frac{\sqrt{3}}{2}E_y\downarrow\Big)\Big\rangle\Big]$$

$$\sim\frac{1}{\sqrt{2}}[|E_x\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle-|E_x\downarrow,\ E_y\uparrow\rangle]。 \tag{5-22}$$

显然由(5-21)和(5-22)定义的状态，一定是$S=0$的状态。(5-22)定义的状态是(5-21)式的配偶，因此由(5-21)和(5-22)定义的两个状态是属 $^1E'$ 对称性的，其实像(5-19)式的运算相仿，我们也可证明 (5-22) 式的 $SU(2)$ 空间的变换像 $\hat{D}^{(0)}$ 一样，即$S=0$态。

现在 6 维空间已经分离出 $^1A_1'$ 和 $^1E'$ 这三个相对于 D_{3h} 不变的子空间，还剩下的三维空间就一定是 $^3A_2'$ 了。因为两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的体系耦合成的自旋 S 只能是 0 和 1 两种，由总维数为 6 的要求，就可推得那个 A_2' 表示一定是自旋三重态。现在剩下的三维子空间是 $|E_x\uparrow,\ E_y\uparrow\rangle$; $|E_x\downarrow,\ E_y\downarrow\rangle$ 和

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|E_x\uparrow,\ E_y\downarrow\rangle+|E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle]。$$

不难验证这三个基互相正交，各自按 D_{3h} 的 A_2' 变换。由$\left(S_1=\frac{1}{2},\ S_2=\frac{1}{2}\right)$的 C-G 系数表，可知这三个态正好组成 $S=1$ 的自旋三重态。总结上述，我们用投影算子的方法找到了 $(e)^2$ 态的波函数。但最终我们要得 $(a)^1(e)^2$ 组态的波函数，所以进一步由

$$\begin{cases} {}^3A_2''\otimes{}^1A_1' = {}^3A_2'', \\ {}^3A_2''\otimes{}^1E' = {}^3E'', \\ {}^3A_2''\otimes{}^3A_2' = {}^4A_1''\oplus{}^2A_1''。 \end{cases} \tag{5-23}$$

可以得到 12 个属于组态为$(a)^1(e)^3$的对称化分子波函数：

$\Psi({}^3A_2'')$：

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\uparrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle + |a\uparrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle), & S_z = \dfrac{1}{2}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\downarrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle + |a\downarrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle), & S_z = -\dfrac{1}{2}。 \end{cases} \tag{5-24}$$

$\Psi({}^3E'')$：

$$a\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\uparrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle - |a\uparrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle), & S_z = \dfrac{1}{2}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\downarrow, E_x\uparrow, E_x\downarrow\rangle - |a\downarrow, E_y\uparrow, E_y\downarrow\rangle), & S_z = -\dfrac{1}{2}。 \end{cases}$$

$$b\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\uparrow, E_x\uparrow, E_y\downarrow\rangle - |a\uparrow, E_x\downarrow, E_y\uparrow\rangle), & S_z = \dfrac{1}{2}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|a\downarrow, E_x\uparrow, E_y\downarrow\rangle - |a\downarrow, E_x\downarrow, E_y\uparrow\rangle), & S_z = -\dfrac{1}{2}。 \end{cases} \tag{5-25}$$

为得到 ${}^2A_1''$ 和 ${}^4A_1''$ 这 6 个态的波函数，我们需要角动量为 $\frac{1}{2}$ 和 1 耦合成 $S=\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$ 的 C-G 系数表，由上册第十三章的 j 与 $\frac{1}{2}$ 的一般 C-G 系数表(表 13-4)，可得到如下 C-G 系数。

$$\left(\begin{matrix} S_1 & S_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix}\middle| SM\right)$$

为 S_1 和 S_2 的 C-G 系数，m_1 和 m_2 分别为第 1 个自旋 S_1 和第 2 个自旋 S_2 的 z 方向的投影。S 为总自旋，$M=m_1+m_2$ 为总自旋在 z 方向投影。则

$$
\left\{\begin{array}{l}
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & & \end{array}\right)=1 \quad \left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} \\ -1 & -\frac{1}{2} & & \end{array}\right)=1, \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{1}{3}} \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{2}{3}}, \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ -1 & \frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{1}{3}} \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{2}{3}}, \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{2}{3}} \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & & \end{array}\right)=-\sqrt{\frac{1}{3}}, \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & & \end{array}\right)=\sqrt{\frac{1}{3}} \\
\left(\begin{array}{cc|cc} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -1 & \frac{1}{2} & & \end{array}\right)=-\sqrt{\frac{2}{3}}.
\end{array}\right. \qquad (5\text{-}26)
$$

其余均为零。利用此 C-G 系数和 $^3A_2'$ 的三个波函数：

$$|E_x\uparrow, E_y\uparrow\rangle(S=1, S_z=1);\quad |E_x\downarrow, E_y\downarrow\rangle(S=1, S_z=-1)$$

和 $$\frac{1}{\sqrt{2}}(|E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle+|E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle)\ (S=1, S_z=0),$$

可以得到

$\Psi(^4A_1'')$：

$$\begin{cases} |a\uparrow E_x\uparrow E_y\uparrow\rangle, \quad \left(S=\frac{3}{2}, S_z=\frac{3}{2}\right), \\ \sqrt{\frac{1}{3}}[|a\uparrow E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle+|a\uparrow E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle]+\sqrt{\frac{1}{3}}|a\downarrow E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle, \\ \qquad\qquad \left(S=\frac{3}{2}, \ S_z=\frac{1}{2}\right), \\ \sqrt{\frac{1}{3}}|a\uparrow E_x\downarrow E_y\downarrow\rangle+\sqrt{\frac{1}{3}}[|a\downarrow E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle+|a\downarrow E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle], \\ \qquad\qquad \left(S=\frac{3}{2}, \ S_z=\frac{1}{2}\right), \\ |a\downarrow E_x\downarrow E_y\downarrow\rangle, \qquad \left(S_z=+\frac{3}{2}, \ S_z=-\frac{3}{2}\right)。 \end{cases}$$

(5-27)

$\Psi(^2A_1'')$：

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{2}{3}}|a\downarrow E_x\uparrow E_y\uparrow\rangle-\sqrt{\frac{1}{6}}[|a\uparrow E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle+|a\uparrow E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle], \\ \qquad\qquad \left(S=\frac{1}{2}, \ S_z=\frac{1}{2}\right), \\ \sqrt{\frac{1}{6}}[|a\downarrow E_x\uparrow E_y\downarrow\rangle+|a\downarrow E_x\downarrow E_y\uparrow\rangle]-\sqrt{\frac{2}{3}}|a\uparrow E_x\downarrow E_y\downarrow\rangle, \\ \qquad\qquad \left(S=\frac{1}{2}, \ S_z=-\frac{1}{2}\right)。 \end{cases}$$

(5-28)

这样我们完成了由原来的 12 个状态((5-12)式)通过重新线性组合而成 $SU(2)\times D_{3h}$ 直积群的一些不可约表示基的任务。

值得指出的是，如果我们有一个现成的关于点群的 C-G 系数

表(这可以在 Koster 等给出的一本表中找到，见参考)，那末与上面讨论自旋 $\frac{1}{2}$ 図1 的情况相同，我们可以直接写出所要求的结果。作为一种练习，读者可以参照 Koster 的表或其他表中得的 C-G 系数，重复本节中关于 $(a)^1(e)^2$ 组态波函数的构造是有益的。这样原则上我们也就学会了如何建造对称化的任意组态分子波函数的方法。需要注意的是 Koster 表中的 E 表示的两个配偶基是用 $-(E_x+iE_y)$ 和 E_x-iE_y，我们这里是用 E_x 和 E_y，因此如果注意到这一点，并转换到我们的基，可以导得与本书完全相同的形式 (5-20)、(5-21)和(5-22)。

§18.6 AB_n 型分子的杂化轨道

我们这里讨论的 AB_n 型分子的特点是有一个中心原子 A，其他 n 个 B 原子分布在这 A 原子的周围，这些原子基本上都只与 A 原子键合，B 原子之间并不键合，也就是说只考虑 A-B 原子之间的相互作用，忽略 B-B 原子之间的相互作用。这类化合物常称为络合物。在这类 AB_n 型络合物中，也包含了一大部分离子，像 NO_3^-, SO_4^{--}, MnO_4^-, MnO_4^{3-} 等等，这些络合物统称为 AB_n 型"分子"。我们下面主要以非平面型的 AB_4 型"分子"为例来讨论这类化合物的分子轨道的杂化概念。

由§2知道，A-B 原子之间的键合可以有 σ 键、π 键等等方式。A-B 之间有时既可单独只有 σ 键等；也可同时存在 σ 键和 π 键等。π 键又可以有两个，它们的节平面互相垂直。我们先讨论一下 A-B 键是 σ 键的情况，然后再讨论 π 键的情况。看一看这些 σ 键或 π 键可以由 A 原子的那些原子轨道形成的。

(一) σ 键杂化

图 18.10 给出非平面 AB_4 型分子的结构，它们构成一个正四面体，B 原子在此四面体的顶角位置，而 A 原子处于四面体的体

心位置，此分子的对称类型是属 T_d 群。这种类型的分子、离子有 CH_4、MnO_4^-、MnO_4^{2-} 等等。正如§2所指出，σ 键是相对于键轴旋转对称的，它可以用一个沿键轴的向量 σ_i 来代表定域在键周围的 σ 成键态。由对称性的考虑，这四个 σ 键是等价的，因此显然这四个 $\{\sigma_i\}$ 键相对于 T_d 群是一个不变的集合，它们可以负载 T_d 群的一个表示，记作 $\hat{\Gamma}^{(\sigma)}$，它的特征标可以由下面公式计算：

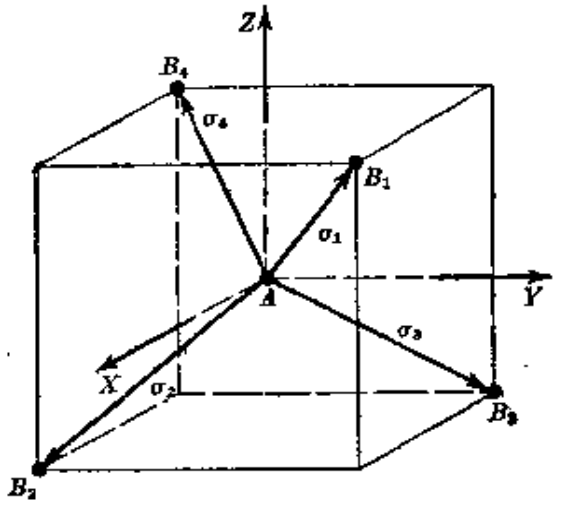


图 18.10 AB_4 型分子 σ 键

$$\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}^{(\sigma)}(g)=\chi^{(\sigma)}(g)=N(g) \tag{6-1}$$

这里 $N(g)$ 是对应群元素 g 的保持 σ 键不动的那些键的数目。举例来说，对沿(111)方向的 $C_3^1((111))$ 操作，有

$$C_3^1\sigma_1=\sigma_1;\quad C_3^1\sigma_2=\sigma_3;\quad C_3^1\sigma_3=\sigma_4;\quad C_3^1\sigma_4=\sigma_2;$$

因此

$$C_3^1(\sigma_1\quad\sigma_2\quad\sigma_3\quad\sigma_4)=(\sigma_1\quad\sigma_2\quad\sigma_3\quad\sigma_4)\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&1&0&0\\0&0&1&0\end{pmatrix} \tag{6-2}$$

结果沿(111)方向的 C_3^1 的表示矩阵为

$$\hat{\Gamma}^{(\sigma)}(C_3^1)=\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&1&0&0\\0&0&1&0\end{pmatrix}。$$

所以 $\chi^{(\sigma)}(C_3^1)=1$。又如 $\sigma_d((1\ \bar{1}\ 0))$ 面操作，保持 σ_1 和 σ_4 不动，所以 $N(g)=2$，特征标为2。因此我们不难可计算得到 $\chi^{(\sigma)}(g)$ 的表，它与 T_d 群的特征标表一起列入表18-4。由特征标的分解公

表 18-4　T_d 群特征标表和 $\hat{\Gamma}^{(\sigma)}$ 的特征标

	e	$8c_3$	$3c_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	$(R_x,\ R_y,\ R_z)$	$(x(y^2-z^2),\ y(z^2-x^2),\ z(x^2-y^2))$
T_2	3	0	−1	−1	1	$(x,\ y,\ z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$
$\hat{\Gamma}^{(\sigma)}$	4	1	0	0	2		

式，可以求得

$$\hat{\Gamma}^{(\sigma)}=A_1\oplus T_2。\tag{6-3}$$

再看一下上面的特征标表，中心原子 A 的原子轨道中，那些轨道属于 A_1 和 T_2 对称性？因为只有这些原子轨道才会形成 σ 型分子轨道，即参于 σ 成键。不满足 A_1 和 T_2 对称性的 A 原子轨道，在 σ 键的形成中可以不去考虑。结果发现凡是 s 态的原子轨道(球对称，对 T_d 不变)，都属 A_1，而 $(p_x,\ p_y,\ p_z)$ 或 $(d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz})$ 属于 T_2 对称，当然还有 l 更高的态。因此从对称性的角度来看，这些 s 态，p 态和 d 态波函数都可参于 σ 键，究竟他们是否参于或部分参于 σ 键将有动力学原因来决定。有时可能是只有 s 态和三个 p 态参于 σ 键，形成四个 σ 键，有时可能是只有 s 态和 3 个 d 态轨道参于 σ 键，前者称 σ 轨道的 sp^3 杂化，后者称 σ 轨道的 sd^3 杂化，当然有时也可能是既有 sp^3 杂化，又有 sd^3 杂化，即 s，p，d 都参于 σ 键，各种轨道混入的比例单从对称性是无法确定的，必须由具体体系的动力学行为决定。由上分析，我们看到 4 个 σ 键对 A 原子来说并不单纯地由一种轨道形成的，而是几种轨道杂化而成的。

对于 CH_4 分子，中心原子 C 的外层电子轨道只有 $(2s)^2$ 和 $(2p)^2$，没有 d 态电子。当形成四个 σ 键时，需要有一个 s 态电子处于 $2p$ 态，形成 sp^3 组态，然后组成的波函数(线性组合)与 $(A_1,\ T_2)$ 对称性相配，从而形成四个 σ 键。$2s$ 到 $2p$ 的这种状态转移固然会使能量升高，但当形成四个 σ 键可以使能量降低更多，总的

来说降低的能量比不完全的 σ 键更多，所以可以形成 sp^3 杂化的 σ 轨道。如果要形成 sd^3 杂化的 σ 轨道，那末由于 C 原子原来没有 $3d$ 原子轨道的电子，因此必须先使 $(2s)^2(2p)^2$ 组态变成 $(2s)(3d)^3$ 组态，这要提高能量很多，因此即使进一步形成四个 σ 键，可以稍降低一下能量，但总的来说是增高能量，所以是不稳定的，因此 CH_4 的 σ 键是 sp^3 杂化而不是 sd^3 杂化。对于其他 AB_4 型的分子，可能不单是 sp^3 杂化了。像 MnO_4^- 离子等，中心原子 Mn 的不满的外层电子的轨道态是 $(3d)^5(4s)^2$，Mn^- 是 $(3d)^6(4s)^2$，现在 $3d$ 态的轨道能量反而比 $4p$ 态的低一些，因此 sd^3 的杂化就变得很重要，当然由于 $3d$ 态的能量比 $4p$ 态低得不多，因此仍然有可能使 $(3d)^6(4s)^2 \rightarrow (3d)^3(4s)^2(4p)^3$，再形成混合型的 sd^3 和 sp^3 杂化，所以它的 4 个 σ 轨道对 A 原子来说究竟是如何杂化的就比较复杂了，sp^3 与 sd^3 的混合比例多少就需仔细讨论动力学的因素。

(二)π 键杂化

现在讨论 AB_4 型的 π 键杂化。在 A–B 原子之间，一般除了有 σ 型键外，还可以有 π 型键，正如 §3 中指出的那样，有两个互相独立的 π 型键，它们的节面互相垂直。对于这种键的对称性，可以用两个垂直于键轴的向量来表征，这两个向量互相垂直。我们在图 18–11 中，把这两个互相垂直的向量分别放在 B 原子上，并且用坐标向量 (x_i, y_i) 来标记，它是相当于原点设在 B_i 原子上的两个坐标轴，z_i 轴取为指向 A 原子的方向。每一组向量 (x_i, y_i) 代表 $A–B_i$ 的两个 π 键。由对称性，要求这两个 π 键以及所有 8 个 π 键等价。因此这 8 个 (x_i, y_i) 都可取作单位向量。

关于 x_1 和 y_1 的方向，它要与键轴 z_1 的方向垂直，z_1 的方向是 $(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$，因此我们可以取

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \bar{1}, 0)_1, \quad x_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, \bar{2})_1。 \qquad (6\text{–}4)$$

它们与 z_1 都垂直，且互相垂直归一。至于其他 (x_i, y_i) 向量，可以由如下操作求得：

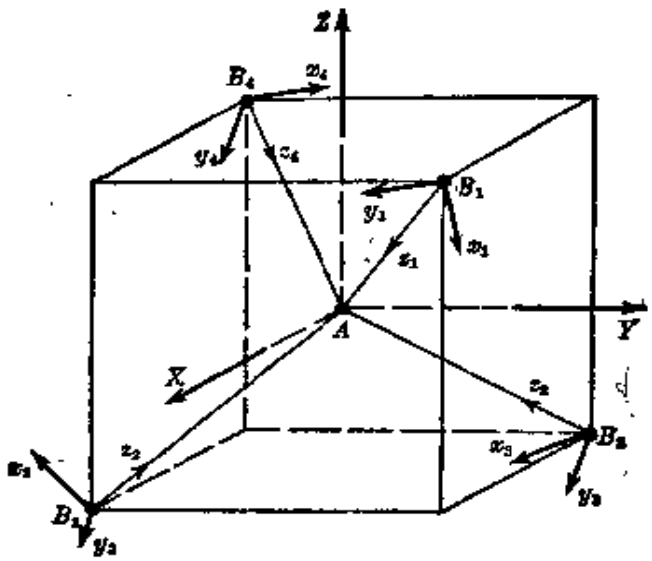


图 18.11　AB_4 型分子的 σ 键

$$\begin{cases}(\boldsymbol{x}_2,\ \boldsymbol{y}_2,\ \boldsymbol{z}_2)=\boldsymbol{c}_2(x)\,(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{y}_1,\ \boldsymbol{z}_1),\\ (\boldsymbol{x}_3,\ \boldsymbol{y}_3,\ \boldsymbol{z}_3)=\boldsymbol{c}_2(y)\,(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{y}_1,\ \boldsymbol{z}_1),\\ (\boldsymbol{x}_4,\ \boldsymbol{y}_4,\ \boldsymbol{z}_4)=\boldsymbol{c}_2(z)\,(\boldsymbol{x}_1,\ \boldsymbol{y}_1,\ \boldsymbol{z}_1)。\end{cases}\tag{6-5}$$

$\boldsymbol{c}_2$ 作用在 $\boldsymbol{x}_1$, $\boldsymbol{y}_1$ 或 $\boldsymbol{z}_1$ 上，可以用上册附录 3 中有关点操作的结果求得，例如：

$$\begin{cases}\boldsymbol{c}_2(x)\dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,\ 1,\ \bar{2})_1=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},\ \bar{1},\ 2)_2=\boldsymbol{x}_2,\\ \boldsymbol{c}_2(x)\dfrac{1}{\sqrt{2}}(1,\ \bar{1},\ 0)_1=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\bar{1},\ 1,\ 0)_2=\boldsymbol{y}_2,\\ \boldsymbol{c}_2(x)\dfrac{1}{\sqrt{3}}(1,\ \bar{1},\ \bar{1})_1=\dfrac{1}{\sqrt{3}}(\bar{1},\ 1,\ 1)_2=\boldsymbol{z}_2。\end{cases}\tag{6-6}$$

最后我们有如下结果：

$$\begin{cases}\boldsymbol{x}_1=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,\ 1,\ \bar{2})_1, & \boldsymbol{x}_2=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,\ \bar{1},\ 2)_2,\\ \boldsymbol{x}_3=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},\ 1,\ 2)_3, & \boldsymbol{x}_4=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},\ \bar{1},\ \bar{2})_4,\\ \boldsymbol{y}_1=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(1,\ \bar{1},\ 0)_1, & \boldsymbol{y}_2=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(1,\ 1,\ 0)_2,\\ \boldsymbol{y}_3=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\bar{1},\ 1,\ 0)_3, & \boldsymbol{y}_4=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\bar{1},\ \bar{1},\ 0)_4。\end{cases}\tag{6-7}$$

这 8 个向量集合$\{(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{y}_i): i=1, 2, 3, 4\}$相对于 $\boldsymbol{T}_d$ 群是不变的，它们负载 $\boldsymbol{T}_d$ 群的一个表示，记作 $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}^{(\pi)}$，它是一个 8 维表示，它的特征标可以由下面的方法计算：

$$\chi^{(\pi)}(\boldsymbol{g}) = \mathrm{Tr}\hat{\boldsymbol{\Gamma}}^{(\pi)}(\boldsymbol{g}) = N(\boldsymbol{g})\chi_i(\boldsymbol{g}), \tag{6-8}$$

这里 $N(\boldsymbol{g})$是在 $\boldsymbol{g}$ 操作下那些原子保持不动的数目，$\chi_i(\boldsymbol{g})$ 是以 $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y})$为基(因为不动的原子，键轴 $\boldsymbol{z}_i$ 亦不动)的表示矩阵的特征标，如 $\boldsymbol{g}=\boldsymbol{c}_3^1((1, 1, 1))$，则不动原子是 B_1，

$$\boldsymbol{c}_3^1(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1) = (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1)\begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{3} & -\sin\frac{2\pi}{3} \\ \sin\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{2\pi}{3} \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_i(\boldsymbol{g})$$

$$= 2\cos\frac{2\pi}{3} = -1。$$

又如 $\sigma_d((1, \bar{1}, 0))$，不动原子有 B_1 和 B_4，$N(\boldsymbol{g})=2$，而 $\chi_i(\boldsymbol{g})$是 σ_d 的表示矩阵的迹，因为迹是与坐标系选择无关，它可以转化成 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ 形式，迹为 0。结果

$$\chi^{(\pi)}(\sigma_d) = 2\cdot 0 = 0。$$

总括起来，我们可以求得如下 $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}^{(\pi)}$ 的特征标表：

	e	$8c_3^1$	$3c_2$	$6s_4^1$	$6\sigma_d$
$\chi^{(\pi)}(\boldsymbol{g})$	8	−1	0	0	0

利用 $\boldsymbol{T}_d$ 群的特征标表，可以把 $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}^{(\pi)}$ 约化成：

$$\hat{\boldsymbol{\Gamma}}^{(\pi)} = E \oplus T_2 \oplus T_1。 \tag{6-9}$$

因此 8 个 π 键负载的表示是三个不可约表示的直和。它具有 E, T_2, T_1 对称性。现在再看一下 $\boldsymbol{T}_d$ 的特征标表 18-4，中心 A 原子的原子轨道中，满足 E, T_2, T_1 对称性的有(到 $l=2$)：

$$\begin{cases} E: & (d_{2z^2-(x^2+y^2)}, d_{x^2-y^2}), \\ T_2: & (p_x, p_y, p_z)(d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}), \\ T_1: & \text{没有。} \end{cases} \tag{6-10}$$

T_1 表示没有 s, p, d 态的波函数，它最起码是 f 态波函数，

$$T_1:\ (f_{x(x^2-y^2)},\ f_{y(x^2-z^2)},\ f_{z(z^2-y^2)})。 \tag{6-11}$$

要形成一个完整的 8 个 π 键轨道，A 原子需要有 $p^3d^2f^3$ 杂化或者 d^5f^3 杂化。当然究竟是那一种杂化，或者两者兼而有之，仍旧要由动力学的分析才能得到。例如在 CH_4 情况，因为 C 原子最外层只有 s, p 电子，并且 3 个 p 轨道已经形成了 σ 键(一般说来 σ 键总是比 π 键强，因此总是先形成 σ 键。)，这样已经没有多余的 p 电子去形成 π 键了，结果在 CH_4 分子中只形成 σ 键，没有 π 键。如果 A 原子有 s, p, d 的外层轨道电子，那末若 σ 键是 sp^3 杂化，则剩下的 d^5 形成部分的不完整的 π 键；若 σ 键是 sd^3 杂化，则 π 键是由 p^3d^2 形成。若 σ 键是 sd^3 和 sp^3 的混合杂化，那末 π 键也是由 p^3d^2 和 d^5 混合而成的。究竟属那一种情况仍旧不能单由对称性所决定。在这里，我们可看出，要形成完整的 π 键，应该要包含有 f 轨道，即通过 $p^3d^2f^3$ 或 d^5f^3 杂化途径才能形成。

§18.7 杂化波函数

我们现在的问题是：AB_n 型分子中，中心原子 A 与 B_n 成键时，它的对称化的杂化波函数的形式是怎样的？仍旧先讨论 σ 键情况，然后再讨论 π 键情况。

像在 CH_4 中，设 σ 键对中心原子 A 来说是 sp^3 杂化。那末通过 $(s,\ p_x,\ p_y,\ p_z)$ 四个基的重新线性组合，构成四个具有 σ_i 对称性的波函数 $\{\varphi_i\}$，设这个系数矩阵是 $\{a_{ij}\}$，则

$$\varphi_i = a_{i1}s + a_{i2}p_x + a_{i3}p_y + a_{i4}p_z,\quad i=1,\ 2,\ 3,\ 4。 \tag{7-1}$$

要求 φ_i 具有 σ_i 键的对称性。因为 φ_1 与 σ_1 一样相对于沿(111)方向旋轴 C_3^1, C_3^2 不变，因此要求 φ_1 具有形式

$$\varphi_1 = a_{11}s + a_{12}(p_x+p_y+p_z)。 \tag{7-2}$$

另外由于要求 φ_i 像 σ_i 一样，有如下等式：

$$\varphi_2 = C_2(x)\varphi_1,\ \varphi_3 = C_2(y)\varphi_1,\ \varphi_4 = C_2(z)\varphi_1。 \tag{7-3}$$

结果 $(\varphi_1,\ \varphi_2,\ \varphi_3,\ \varphi_4)$ 可以写成

$$\begin{cases} \varphi_1 = as + b(p_x + p_y + p_z) \\ \varphi_2 = as + b(p_x - p_y - p_z), \\ \varphi_3 = as + b(-p_x + p_y - p_z), \\ \varphi_4 = as + b(-p_x - p_y + p_z)。 \end{cases} \tag{7-4}$$

如果设所有这些轨道态都是归一化的，并且认为正交：

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}, \tag{7-5}$$

那么 $\{a_{ij}\}$ 是把正交基 $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ 变为正交基 $\{\varphi_i\}$ 的变换系数，所以它是幺正矩阵，在现在情况下可以由(7-4)式及

$$(\varphi_1, \varphi_2) = 0 \Rightarrow |a|^2 = |b|^2。$$

假定 a, b 都取实数，再利用归一性，可得

$$a = \pm b = \frac{1}{2}。$$

从对称性的观点看来，$a=b$ 和 $a=-b$ 是等价的，因此我们取 $a=b=\frac{1}{2}$。结果

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \hat{A}\begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}。 \tag{7-6}$$

在 sd^3 杂化的情况下，我们也同样可以求得

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \hat{A} \cdot \begin{pmatrix} s \\ d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{pmatrix} \tag{7-7}$$

在 sp^3 和 sd^3 混合杂化情况下：

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \hat{A} \cdot \left\{ \alpha \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} s \\ d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{pmatrix} \right\}。 \tag{7-8}$$

但是它们的比例单由对称性是无法确定的。

我们还可以用下面的方法得到(7-6)式。因为$\{\varphi_i\}$与$\{\sigma_i\}$同样负载了T_d群的$A_1\oplus T_2$表示，所以可以利用投影算子的方法求得φ_i的适当线性组合以构成A_1表示和T_2表示的基。投影算子中的不可约表示矩阵元可以利用现成的Kovalev表中T_d系的Γ点($k=0$)的不可约表示表。现在转摘如表18-5。对于A_1表示的基，我们由

$$\hat{\hat{O}}^{(A_1)}\varphi_1=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{\hat{P}}_g\varphi_1\Rightarrow\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)=s \quad (7\text{-}9)$$

对于T_2表示的基，由于现在$\{\varphi_i\}$负载的表示中只有一个T_2表示，所以我们也可以用对角投影算子来求配偶基(较方便)：

$$\begin{cases}\hat{\hat{O}}_{11}^{(T_2)}\varphi_1=\dfrac{3}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\overline{G^{(T_2)}(g)_{11}}\,\hat{\hat{P}}_g\varphi_1\Rightarrow\dfrac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4),\\ \hat{\hat{O}}_{22}^{(T_2)}\varphi_1=\dfrac{3}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\overline{G^{(T_2)}(g)_{22}}\,\hat{\hat{P}}_g\varphi_1\Rightarrow\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4),\\ \hat{\hat{O}}_{33}^{(T_2)}\varphi_1=\dfrac{3}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\overline{G^{(T_2)}(g)_{33}}\,\hat{\hat{P}}_g\varphi_1\Rightarrow\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4)。\end{cases} \quad (7\text{-}10)$$

这里已设$\{\varphi_i\}$正交归一，所以这三个配偶基是正交归一的。我们同样可以用$\hat{\hat{O}}_{ii}^{(T_2)}(i=1,2,3)$作用在$p_x+p_y+p_z$上求出由$p$态原子波函数构成的配偶基：

$$\begin{cases}\hat{\hat{O}}_{11}^{(T_2)}(p_x+p_y+p_z)\Rightarrow p_x,\\ \hat{\hat{O}}_{22}^{(T_2)}(p_x+p_y+p_z)\Rightarrow p_y,\\ \hat{\hat{O}}_{33}^{(T_2)}(p_x+p_y+p_z)\Rightarrow p_z。\end{cases} \quad (7\text{-}11)$$

因此我们有

$$\begin{cases}p_x=\dfrac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4),\\ p_y=\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4),\\ p_z=\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4)。\end{cases} \quad (7\text{-}12)$$

表 13-5 T_d 群的不可约表示矩阵

	e	$c_2(x)$	$c_2(y)$	$c_2(z)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1
E	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

	$c_3^2(1,1,1)$	$c_3^1(1,1,\bar{1})$	$c_3^2(\bar{1},1,1)$	$c_3^1(1,\bar{1},1)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1
E	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^2\end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$

	$c_3^1(1,1,1)$	$c_3^2(1,\bar{1},1)$	$c_3^2(1,1,\bar{1})$	$c_3^2(\bar{1},1,1)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1
E	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon\end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$

（续表）

	$\sigma(\bar{1}, 1, 0)$	$s_4^2(0, 0, 1)$	$s_4^1(0, 0, 1)$	$\sigma(1, 1, 0)$
A_1	1	1	1	1
A_2	−1	−1	−1	−1
E	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\sigma(0, \bar{1}, 1)$	$\sigma(0, 1, 1)$	$s_4^3(1, 0, 0)$	$s_4^1(1, 0, 0)$
A_1	1	1	1	1
A_2	−1	−1	−1	−1
E	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
	$\sigma(\bar{1}, 0, 1)$	$s_4^1(0, 1, 0)$	$\sigma(1, 0, 1)$	$s_4^3(0, 1, 0)$
A_1	1	1	1	1
A_2	−1	−1	−1	−1
E	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$
T_2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
T_1	$T_1 = T_2 \times A_2,\ \varepsilon = \exp\left(i\frac{2\pi}{3}\right)$			

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix}。$$

结果我们立即可得:

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}。 \tag{7-13}$$

它正好与 (7-6) 式完全相同。用同样方法，亦可得 sd^3 杂化的情况。

现在我们讨论 π 键的情况。8 个 π 键负载的表示 $\hat{\Gamma}^{(\pi)}$ 可分解成 $E\oplus T_2\oplus T_1$。这 8 个具有 π 对称性的轨道可记为 $\{(x_i, y_i): i=1, 2, 3, 4\}$。我们先求 E 表示。因为现在这 8 个轨道张成的空间，包含的不变的不可约的子空间 E、T_2、T_1 都只有一个，所以我们仍旧可用对角投影算子求配偶基。利用 E 的不可约表示矩阵 (见表 5)。它的对角元只有在从 e 到 $\mathbf{c}_3^2(\bar{1}, 1, 1)$ 前面 12 个矩阵中才不为零，所以只需要计算这 12 个群元。

$$\begin{cases} \mathbf{c}_2(x)\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{x}_2, \\ \mathbf{c}_2(y)\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{x}_3, \\ \mathbf{c}_2(z)\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{x}_4。 \\ \mathbf{c}_3^1(1, 1, 1)(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1) = \mathbf{c}_3^2(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1) \\ \qquad = (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1)\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{c}_3^2(1, 1, 1)(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1) = (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{y}_1)\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \end{cases} \tag{7-14}$$

$$
\begin{cases}
C_3^1(\bar{1},1,1)x_1 = C_3^1(\bar{1},1,1)\cdot\dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,1,\bar{2})_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},2,\bar{1})_3 \\
\qquad\qquad = -\dfrac{1}{2}x_3 + \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_3, \\
C_3^2(\bar{1},1,1)x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(2,\bar{1},1)_4 = -\dfrac{1}{2}x_4 - \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_4, \\
C_3^1(1,\bar{1},1)x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},2,1)_4 = -\dfrac{1}{2}x_4 + \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_4, \\
C_3^2(1,\bar{1},1)x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(2,\bar{1},\bar{1})_2 = -\dfrac{1}{2}x_2 - \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_2, \\
C_3^1(1,1,\bar{1})x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,2,\bar{1})_2 = -\dfrac{1}{2}x_2 + \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_2, \\
C_3^2(1,1,\bar{1})x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(2,1,\bar{1})_3 = -\dfrac{1}{2}x_3 - \dfrac{\sqrt{3}}{2}y_3.
\end{cases}
\tag{7-15}
$$

在得到(7-15)式时，用了附录3中的结果，例如(7-15)中第一式的得来是：由 $C_3^1(\bar{1},1,1)$ 作用在 x_1 上，先把 x_1 的原点变到 B_3 处，后由上册附录3中可知 $C_3^1(\bar{1},1,1)$ 是相当于 α_2，与 α_1 有关的是把 $(x,y,z)\to(\bar{y},z,\bar{x})$，所以 $C_3^1(\bar{1},1,1)$ 操作把 $x_1=\dfrac{1}{\sqrt{6}}(1,1,\bar{2})_1$ 变成 B_3 的 (x_3,y_3) 平面中的向量 $\dfrac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},2,\bar{1})_3$，再利用那个平面中的基向量 (x_3,y_3) 的定义(见(6-7))，结果有

$$
\frac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},2,\bar{1})_3 = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{6}}(\bar{1},1,2)_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{1},1,0)_3
$$

$$
= -\frac{1}{2}x_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}y_3.
$$

其他(7-15)式中各式也都可用相同方法求得。现在我们由表5中的表示矩阵，用投影算子：

$$
\hat{O}_{ij}^{(\lambda)} = \frac{|\hat{G}^{(\lambda)}|}{|G|}\sum_{g\in G} G^{(\lambda)}(g)_{ij}\,g,
$$

可以求得

$$
\begin{cases}
\hat{\hat{O}}_{11}^{(E)}x_1 \Rightarrow x_1+x_2+x_3+x_4+\bar{\varepsilon}\left(-\frac{1}{2}x_1+\frac{\sqrt{3}}{2}y_1\right) \\
\qquad +\bar{\varepsilon}\left(-\frac{1}{2}x_2+\frac{\sqrt{3}}{2}y_2\right)+\bar{\varepsilon}\left(-\frac{1}{2}x_3+\frac{\sqrt{3}}{2}y_3\right) \\
\qquad +\bar{\varepsilon}\left(-\frac{1}{2}x_4+\frac{\sqrt{3}}{2}y_4\right)+\bar{\varepsilon}^2\left(-\frac{1}{2}x_1-\frac{\sqrt{3}}{2}y_1\right) \\
\qquad +\bar{\varepsilon}^2\left(-\frac{1}{2}x_2-\frac{\sqrt{3}}{2}y_2\right)+\bar{\varepsilon}^2\left(-\frac{1}{2}x_3-\frac{\sqrt{3}}{2}y_3\right) \\
\qquad +\bar{\varepsilon}^2\left(-\frac{1}{2}x_4-\frac{\sqrt{3}}{2}y_4\right) \\
\xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{\sqrt{8}}\sum_{i=1}^{4}(x_i-iy_i)。 \\
\hat{\hat{O}}_{22}^{(E)}x_1 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{8}}\sum_{i=1}^{4}(x_i+iy_i)。
\end{cases}
\tag{7-16}
$$

对中心原子轨道的 E 表示的基 $(d_{2z^2-x^2-y^2},\ d_{x^2-y^2})$ 亦要用此投影算子 $\hat{\hat{O}}_{ii}^{(E)}$ 求出与上面两个基完全一样变换的基来，我们改写 $d_{2z^2-x^2-y^2}=d_{3z^2-r^2}$，由表 2 可知

$$
\begin{cases}
d_{2z^2-x^2-y^2}=\dfrac{\sqrt{5/\pi}}{4}(3z^2-1), \\
d_{x^2-y^2}=\dfrac{\sqrt{5/\pi}}{4}\cdot\sqrt{3}\,(x^2-y^2)。
\end{cases}
$$

可求得

$$
\begin{cases}
\hat{\hat{O}}_{11}^{(E)}d_{3z^2-r^2} \xrightarrow{\text{归一化}} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(d_{3z^2-r^2}-id_{x^2-y^2}), \\
\hat{\hat{O}}_{22}^{(E)}d_{3z^2-r^2} \Rightarrow \dfrac{1}{\sqrt{2}}(d_{3z^2-r^2}+id_{x^2-y^2})。
\end{cases}
\tag{7-17}
$$

我们可以把(7-16)和(7-17)式中两个配偶分别同时用和之半及差之半除 i 来代替，它们仍为配偶基，结果应该有

$$
\begin{aligned}
&\varphi_1=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}x_i, \quad \text{相配 } \phi_{3z^2-r^2}, \\
&\varphi_2=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}y_i, \quad \text{相配 } d_{x^2-y^2}。
\end{aligned}
\tag{7-18}
$$

对于 T_2 表示，我们用同样的方法可以得

$$\begin{cases} \hat{\hat{O}}_{11}^{(T_2)}x_1=\dfrac{1}{2}(\varphi_1'+\varphi_2'-\varphi_3'-\varphi_4'), & \text{相配 } p_x \text{ 或 } d_{yz}, \\ \hat{\hat{O}}_{22}^{(T_2)}x_1=\dfrac{1}{2}(\varphi_1'-\varphi_2'+\varphi_3'-\varphi_4'), & \text{相配 } p_y \text{ 或 } d_{xz}, \\ \hat{\hat{O}}_{33}^{(T_2)}x_1=\dfrac{1}{2}(\varphi_1'-\varphi_2'-\varphi_3'+\varphi_4'), & \text{相配 } p_z \text{ 或 } d_{xy}。 \end{cases} \tag{7-19}$$

这里 φ_i' 定义为

$$\varphi_i'=\frac{1}{2}x_i+\frac{\sqrt{3}}{2}y_i。 \tag{7-20}$$

对于 T_1 表示，中心原子 A 的三个原子轨道（$f_{x(x^2-y^2)}$，$f_{y(z^2-x^2)}$，$f_{z(x^2-y^2)}$）属 T_1 表示（见(6-11)式）。而 8 个 (x_i, y_i) 可能组成的对称性为 T_1 的轨道，用投影算子方法可以得：

$$\begin{cases} \hat{\hat{O}}_{11}^{(T_1)}x_1=(\varphi_1''+\varphi_2''-\varphi_3''-\varphi_4'')/\sqrt{2}, & \text{相配 } f_{x(x^2-y^2)}, \\ \hat{\hat{O}}_{22}^{(T_1)}x_1=(\varphi_1''-\varphi_2''+\varphi_3''-\varphi_4'')/\sqrt{12}, & \text{相配 } f_{y(z^2-x^2)}, \\ \hat{\hat{O}}_{33}^{(T_1)}x_1=(\varphi_1''-\varphi_2''-\varphi_3''+\varphi_4'')/\sqrt{12}, & \text{相配 } f_{z(x^2-y^2)}。 \end{cases} \tag{7-21}$$

$$\varphi_i''=\frac{3}{2}x_i-\frac{\sqrt{3}}{2}y_i, \quad i=1, 2, 3, 4。 \tag{7-22}$$

结果由 8 个正交基 $p^3d^2f^3$ 或 d^5f^3 到 8 个正交基 $\{x_i, y_i;\ i=1, 2, 3, 4\}$ 之间的变换矩阵如下：

$$\begin{bmatrix} d_{3z^2-r^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ f_{x(x^2-y^2)} \\ f_{y(z^2-x^2)} \\ f_{z(x^2-y^2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{-\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{-1}{4} \end{bmatrix}$$

$$\cdot\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ x_4 \\ y_4 \end{bmatrix}, \tag{7-23}$$

由上式右边系数矩阵的正交性，可得它的转置即为逆阵，所以我们可得：

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ x_4 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{3}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{3}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{3}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \end{bmatrix}$$

$$\cdot\begin{bmatrix} d_{xx^2-y^2} \\ d_{yx^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ f_{x(x^2-y^2)} \\ f_{y(x^2-z^2)} \\ f_{z(z^2-y^2)} \end{bmatrix}. \tag{7-24}$$

当 d^5f^3 杂化时，只要把 d_{yz}，d_{xz} 和 d_{xy} 代替上式中的(p_x，p_y，p_z)即可。

§18.8 AB_n 型分子的分子轨道理论

如前所述，杂化处理只是提供了成键轨道对称性的定性图像，指出中心原子的那些原子轨道将参于怎么样的成键，但分子能级与波函数究竟怎样，定量上还是必须要由分子轨道理论来计算。由分子轨道理论，不仅可以计算成键轨道，而且还可计算所有非键和反键轨道。本节即介绍 AB_n 型分子的轨道理论，仍旧选 AB_4 型分子为例。前两节的许多结果在本节的分子轨道理论计算中都是有用的。

先讨论 CH_4 分子的分子轨道理论计算。在 LCAO 近似下，我们进一步只选 8 个原子轨道波函数：4 个 H 原子的 $1s$ 原子轨道及 C 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道(4 个)作为 LCAO 中原子轨道波函数。4 个氢原子的 $1s$ 轨道 $\{\phi_i^{1s}(H): i=1, 2, 3, 4\}$ 相对于 T_d 群是不变的，它与 §6 中 4 个 $\{\sigma_i\}$ 轨道具有完全相同的变换性质，所以它们亦负载 T_d 群的 $A_1\oplus T_2$ 表示。对于中心原子的 $2s$ 轨道，已知负载 T_d 的 A_1 表示，$(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 负载 T_d 的 T_2 表示。现在我们把这 8 个函数，重新组合成 8 个 T_d 的一些不可约表示之基，在这些对称化的基下，按 §2 的分析知道，它可以使久期方程方块对角化。利用投影算子的技术，由(7-9)和(7-10)的结果，我们可以得到类同的结果：

$$A_1:\ \psi^{A_1}(H)=\frac{1}{2}(\phi_1^{1s}(H)+\phi_2^{1s}(H)+\phi_3^{1s}(H)+\phi_4^{1s}(H))。\tag{8-1}$$

$$T_2:\begin{cases}\psi_1^{(T_2)}(H)=\dfrac{1}{2}(\phi_1^{1s}(H)+\phi_2^{1s}(H)-\phi_3^{1s}(H)-\phi_4^{1s}(H)),\\ \psi_2^{(T_2)}(H)=\dfrac{1}{2}(\phi_1^{1s}(H)-\phi_2^{1s}(H)+\phi_3^{1s}(H)-\phi_4^{1s}(H)),\\ \psi_3^{(T_2)}(H)=\dfrac{1}{2}(\phi_1^{1s}(H)-\phi_2^{1s}(H)-\phi_3^{1s}(H)+\phi_4^{1s}(H))。\end{cases}\tag{8-2}$$

假定忽略 $\phi_i^{1s}(H)$之间的交叠积分，则上面的波函数是归一的。对于中心 C 原子，有

$$A_1:\ \psi^{(A_1)}(C)=\phi^{2s}(C), \tag{8-3}$$

$$T_2:\begin{cases}\psi_1^{(T_2)}(C)=p_x, & \text{它与 } \psi_1^{(T_2)}(H) \text{有相同的变换性质。}\\ \psi_2^{(T_2)}(C)=p_y, & \text{它与 } \psi_2^{(T_2)}(H) \text{有相同的变换性质。}\\ \psi_3^{(T_2)}(C)=p_z, & \text{它与 } \psi_3^{(T_2)}(H) \text{有相同的变换性质。}\end{cases} \tag{8-4}$$

结果 2 个 A_1 基构成一个 2×2 的小久期方程，2 个 T_2 表示，因为它们是三维表示，所以按 §3 知，它们构成三个完全一样的 2×2 的小久期方程。结果如下：

$$A_1:\ \begin{vmatrix}H_{11}-\mathscr{E} & H_{12}\\ H_{21} & H_{22}-\mathscr{E}\end{vmatrix}=0,\quad \text{一个}, \tag{8-5}$$

$$T_2:\ \begin{vmatrix}H_{33}-\mathscr{E} & H_{34}\\ H_{34} & H_{44}-\mathscr{E}\end{vmatrix}=0,\quad \text{有三个完全相同。} \tag{8-6}$$

这里

$$\begin{cases}H_{11}=\left(\dfrac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{4}\phi_i^{1s}(H),\ \hat{H}\,\dfrac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{4}\phi_i^{1s}(H)\right)=\mathscr{E}_{1s}(H),\\ H_{22}=(\phi^{2s}(C),\ \hat{H}\phi^{2s}(C))=\mathscr{E}_{2s}(C),\\ H_{12}=H_{21}=\left(\dfrac{1}{2}\sum\limits_{i=1}^{4}\phi_i^{1s}(H),\ \hat{H}\phi^{2s}(C)\right)\\ \qquad=2(\phi_1^{1s}(H),\hat{H}\phi^{2s}(C))=2\beta。\end{cases} \tag{8-7}$$

$$\begin{cases}H_{33}=(\psi_1^{(T_2)}(H),\ \hat{H}\psi_1^{(T_2)}(H))=E_{1s}(H),\\ H_{44}=(\psi_1^{(T_2)}(C),\ \hat{H}\psi_1^{(T_2)}(C))=E_{2p}(C),\\ H_{34}=H_{43}=(\psi_1^{(T_2)}(H),\ \hat{H}\psi_1^{(T_2)}(C))。\end{cases} \tag{8-8}$$

$\mathscr{E}_{1s}(H)$为 H 原子 $1s$ 电子的能量，$\mathscr{E}_{2s}(C)$和 $\mathscr{E}_{2p}(C)$为 C 原子 $2s$，$2p$ 的电子能量，β为 H 原子的 $1s$ 轨道和 C 原子的 $2s$ 轨道的相互作用能。(8-8) 式中的 H_{34}，如果注意到 p_z 的正负瓣的取向和 $\psi_1^{(T_2)}(H)$中 $\phi_3^{1s}(H)$和 $\phi_4^{1s}(H)$前面的系数都为负值，故有

$$H_{34}=\frac{1}{2}(\phi_1^{1s}(H),\ \hat{H}p_z(C))+\frac{1}{2}(\phi_2^{1s}(H),\ \hat{H}p_z(C))$$
$$-\frac{1}{2}(\phi_3^{1s}(H),\ \hat{H}p_z(C))-\frac{1}{2}(\phi_4^{1s}(H),\ \hat{H}p_z(C))$$

$$=2(\phi_1^{1s}(H),\ \hat{H}p_x(C))=2\gamma。 \tag{8-9}$$

把(8-7)～(8-9)代入(8-5)和(8-6)得

$$E_{A_1}(\sigma^*)=\frac{1}{2}\left\{E_{1s}(H)+E_{2s}(C)+(E_{1s}(H)-E_{2s}(C))\times\left[1+\frac{16|\beta|^2}{(E_{1s}(H)-E_{2s}(C))^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

$$\approx E_{1s}(H)+\frac{4|\beta|^2}{(E_{1s}(H)-E_{2s}(C))}>E_{1s}(H), \tag{8-10}$$

$$E_{A_1}(\sigma)=\frac{1}{2}\left\{E_{1s}(H)+E_{2s}(C)-(E_{1s}(H)-E_{2s}(C))\times\left[1+\frac{16|\beta|^2}{(E_{1s}(H)-E_{2s}(C))^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

$$\approx E_{2s}(C)-\frac{4|\beta|^2}{E_{1s}(H)-E_{2s}(C)}<E_{2s}(C)。 \tag{8-11}$$

$$\begin{cases}E_{T_2}(\sigma^*)\approx E_{1s}(H)+\dfrac{4|\gamma|^2}{E_{1s}(H)-E_{2p}(C)}\\ E_{T_2}(\sigma)\approx E_{2p}(C)-\dfrac{4|\gamma|^2}{E_{1s}(H)-E_{2p}(C)}\end{cases} \tag{8-12}$$

$E_{1s}(H)>E_{2p}(C)>E_{2s}(C)$，再注意到 p_x 的正瓣是比较指向原子 B_1，所以 $|\gamma|$ 可能比 $|\beta|$ 稍大。$\mathscr{E}_{A_1}(\sigma)$ 和 $\mathscr{E}_{T_2}(\sigma)$ 都为 σ 成键能级，$\mathscr{E}_{A_1}(\sigma^*)$ 和 $\mathscr{E}_{T_2}(\sigma^*)$ 为反键能级。$\mathscr{E}_{T_2}(\sigma^*)$ 和 $\mathscr{E}_{T_2}(\sigma)$ 都是三重简并的。图 18.12 给出 CH_4 的几个低层分子能级图。这里还画出了 O 原子的内层 1s 能级，它基本不变地成为分子能级 $\mathscr{E}_{A_1}$。图 18.12 的能级分布只是定性的，只能作为一种概念性说明，能级的间隔等都是不成比例的。

在 CH_4 分子中，共有 10 个电子，除了原来 C 原子的 1s 轨道两个电子占据了 CH_4 的最低能级 $\mathscr{E}_{A_1}$ 外，其余的 8 个电子占据在 $\mathscr{E}_{A_1}(\sigma)$ 和 $\mathscr{E}_{T_2}(\sigma)$ 上，都是成键轨道，并且最高的电子占有轨道 $\mathscr{E}_{T_2}(\sigma)$ 正好占满 6 个电子。所以 CH_4 分子可以想像它是比较稳定。

现在讨论 AB_4 型分子中，A 原子的外层轨道有 s，p，d，在 LCAO 近似中不考虑中心原子的 f 轨道，至于 B 原子在 LCAO 近

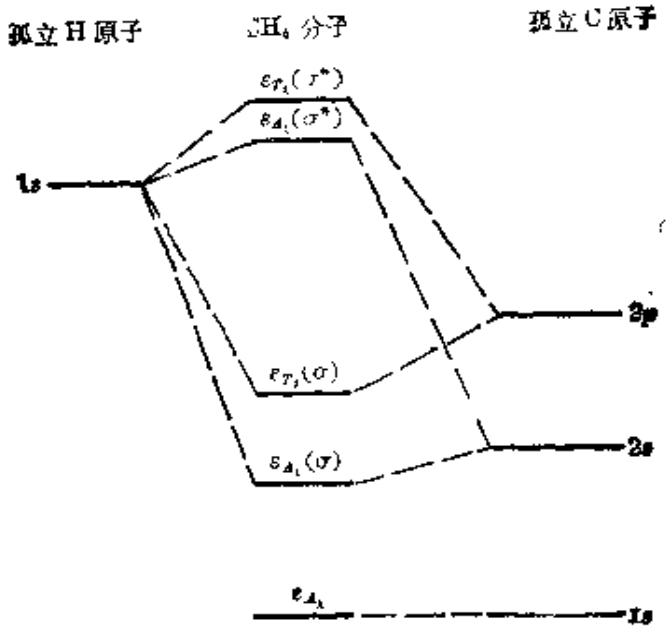


图 18.12　CH_4 的低层分子轨道能量

似中需要考虑的原子轨道有 s 和 p 轨道。这种"分子"有 MnO_4^-、MnO_4^{--} 等。每个 O 原子的原子轨道用 $2s$, $2p$ 四个。因为 O 原子的外层电子是 $(2s)^2(2p)^4$。Mn 原子的外层组态为：$(3d)^5(4s)^2$，由于 $4p$ 态的能量比较靠近 $3d$, $4s$ 态，所以在 LCAO 近似中对 Mn 原子应考虑 s, p, d 三种轨道。分子波函数近似地为

$$\begin{aligned}\Psi = &\sum_{i=1}^{4} c_i\varphi_i^{2s}(O)+\sum_{i=1}^{4} c_i'\varphi_i^{2p_z}(O)+\sum_{i=1}^{4} b_i\varphi_i^{2p_x}(O)+\sum_{i=1}^{4} b_i'\varphi^{2p_y}(O)\\ &+c_5\varphi^{3d_{x^2-y^2}}(\mathrm{Mn})+c_6\varphi^{3d_{z^2}}(\mathrm{Mn})+c_7\varphi^{3d_{yz}}(\mathrm{Mn})\\ &+c_8\varphi^{3d_{xz}}+c_9\varphi^{3d_{xy}}(\mathrm{Mn})+c_{10}\varphi^{4s}(\mathrm{Mn})+c_{11}\varphi^{4p_z}(\mathrm{Mn})\\ &+c_{12}\varphi^{4p_y}(\mathrm{Mn})+c_{13}\varphi^{4p_x}(\mathrm{Mn})。\end{aligned}\tag{8-13}$$

对于 O 原子的编号以及各 O 原子的 (p_x, p_y, p_z) 的方向同图 18.11。(18-13)式中涉及的原子轨道有：4 个 O 原子共 16 个轨道；Mn 原子共 9 个轨道，总共 25 个原子轨道。它们可以按 T_d 群的不可约表示分解。有

$$O\text{ 原子}\begin{cases}2s\text{ 轨道：}\quad A_1\oplus T_2,\\ 2p_z\text{ 轨道：}\quad A_1\oplus T_2,\end{cases}\sigma\text{ 轨道型},\qquad\qquad(8\text{-}14)$$
$$(2p_x,\ 2p_y)\text{轨道：}\quad E\oplus T_2\oplus T_1,\ \pi\text{ 轨道型}。$$

$$\text{Mn 原子}\begin{cases}4s\text{ 轨道：}A_1,\\(4p_x,\ 4p_y,\ 4p_z)\text{轨道：}T_2,\\(3d_{3z^2-r^2},\ 3d_{x^2-y^2})\text{轨道：}E,\\(3d_{yz},\ 3d_{xz},\ 3d_{xy})\text{轨道：}T_2,\end{cases}\tag{8-15}$$

对 O 原子的对称化波函数可以借用 (7-9)、(7-10)、(7-18) 和 (7-22)式的结果，有

$$\left.\begin{aligned}\psi_1^{A_1}(O,\ 2s)&=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\varphi_i^{2s}(O),\\ \psi_2^{A_1}(O,\ 2p_z)&=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\varphi_i^{2p_z}(O)。\end{aligned}\right\}\text{配 Mn 原子的 }\varphi^{4s}(\mathrm{Mn}),\tag{8-16}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{T_2}=\dfrac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4),\\ \text{配 }\varphi^{4p_x}(\mathrm{Mn}),\ \varphi^{3d_{xz}}(\mathrm{Mn})。\\ \psi_2^{T_2}=\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4),\\ \text{配 }\varphi^{4p_y}(\mathrm{Mn}),\ \varphi^{3d_{yz}}(\mathrm{Mn})。\\ \psi_3^{T_2}=\dfrac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4),\\ \text{配 }\varphi^{4p_z}(\mathrm{Mn}),\ \varphi^{3d_{xy}}(\mathrm{Mn})。\\ \varphi_i=\varphi_i^{2s}(O),\ \varphi_i^{2p_z}(0)\quad\text{或}\quad\dfrac{1}{2}\varphi_i^{2p_x}+\dfrac{\sqrt{3}}{2}\varphi_i^{2p_y}。\end{cases}\tag{8-17}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{E}=\dfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\varphi_i^{2p_y}(O),\quad\text{配 }\varphi^{3d_{3z^2-r^2}}(\mathrm{Mn}),\\ \psi_2^{E}=\dfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\varphi_i^{2p_x}(O),\quad\text{配 }\varphi^{3d_{x^2-y^2}}(\mathrm{Mn})。\end{cases}\tag{8-18}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{T_1}=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(\varphi_1'+\varphi_2'-\varphi_3'-\varphi_4')\\ \psi_2^{T_1}=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(\varphi_1'-\varphi_2'+\varphi_3'-\varphi_4')\\ \psi_3^{T_1}=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(\varphi_1'-\varphi_2'-\varphi_3'+\varphi_4')\\ \varphi_i'=\dfrac{3}{2}\varphi_i^{2p_z}(O)-\dfrac{\sqrt{3}}{2}\varphi_i^{2p_y}(0)\end{cases}\qquad\text{没有相配的 Mn 原子轨道}\tag{8-19}$$

结果有：1个 3×3 的 A_1 方块小久期方程，得三个 A_1 能级；

2个完全相同的 2×2 的 E 方块小久期方程，得二个能级 E，都二重简并；

3个完全相同的 5×5 的 T_2 方块小久期方程，得5个 T_2 能级，都三重简并；

3个完全相同的 1×1 的 T_1 方块。T_1 的原子轨道形成分子时不改变。

这些分子能级的确定，需要解上述一组久期方程，要知道它们的确切值，就要计算一组 B 原子轨道和 A 原子轨道之间的相互作用矩阵元，将不是本书的任务。关于这类四面体 AB_4 型分子或络离子的分子轨道理论计算结果的定性的能级图如图 18.13。

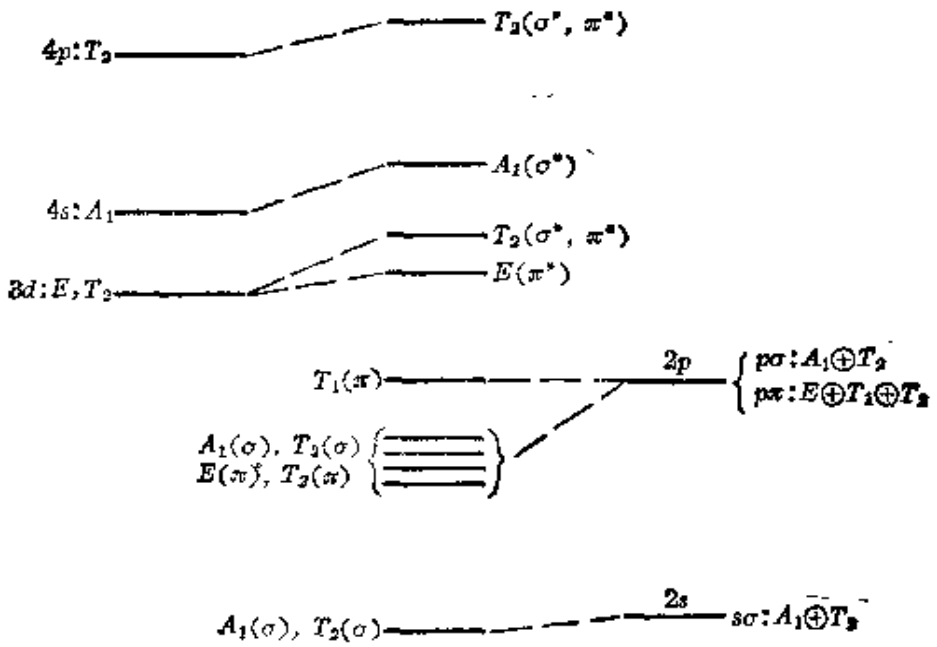


图 18.13　四面体 AB_4 型分子的近似分子轨道能级图

习 题 十 八

18.1　如§4的近似方法，计算 C_4H_4 的 $p\pi$ 电子的 LCAO 波函数及能级（C_4H_4 属 D_{4h} 点群）。

18.2　写出 C_4H_4 的分子基态组态波函数，并指出它属于 D_{4h} 的那一种对称性，自旋态是什么？这里不考虑自旋和轨道的耦合。

18.3 试用点群的C-G系数的方法，写出§5中C_6H_6分子组态$(a)^1(e)^2$的波函数，所得结果与书中§5节的结果进行比较。

18.4 一个AB_3型分子，A为中心原子(或离子)，属D_{3h}的对称性，求σ键、π键的可能杂化方案。

18.5 一个AF_6络合物分子，以A原子(离子)为中心组成一个正八面体，属O_h对称性，求中心原子A参于σ成键、π成键的杂化方案。

第十九章

配位场理论

群论最早应用在固体物理中是1929年Bethe的工作。他讨论了原子能级在晶体环境下的分裂，他的工作就是最早的"晶体场理论"我们知道，体系中一个电子的本征态（在独立粒子近似的意义下），一定属于描写该电子运动的有效哈密顿的对称群的不可约表示。在自由原子情况下，有效哈密顿的对称群是完全旋转群$O(3)$群，因此能级按$O(3)$群的不可约表示$\tilde{G}^{(l)}$来编号，l与电子的轨道角动量量子数对应，不同的l，一般有不同的能量。若进一步考虑到电子自旋，并且考虑到自旋与轨道的耦合，有效哈密顿的对称群就是$SU(2)$群，能级将按$SU(2)$的不可约表示$\hat{G}^{(j)}$编号，j是与电子的总角动量量子数对应。当这个自由原子放到周围具有点群对称性的晶体环境中去的时候，由于电子与周围环境的相互作用，使哈密顿的对称性降低到环境所具有的点群对称性，这时原来为$2j+1$简并的能级将进一步分裂，并以子群——点群的不可约表示编号。哈密顿的对称性降低（或称对称破缺）是造成原来简并能级分裂的根本原因。一般的"晶体场理论"可以讨论"自由原子"或"自由离子"是晶体结构的一部分或是一种"杂质"的情况，也可以讨论络合物分子中一个中心原子（离子）处在配位原子（或离子）的环境场下能级的分裂。一般说来，晶体场理论是假定环境引起的状态分裂纯粹是由于静电作用力的结果，把环境场与离子（原子）的相互作用完全作为点电荷之间的静电作用，不考虑中心离子（原子）和周围配位体（环境）之间电子的共有化——成键。至于常常讲到的"配位场理论"，实际上是进一步考虑到中心离子（原子）和配位体（环境）之间存在的某种程度的共价性，因此严格说来，配

位场理论比晶体场理论更深入，两者是不完全相同的。但是现在许多书中都把这两种理论泛称为“配位场理论”，把晶体场理论的处理方法都包括在这一大标题之下。这两种理论的群论方法部分是共同的，所得的结论(对称性的结论)无论在晶体场理论情况下，还是配合场理论情况下，甚至更正确的分子轨道理论情况下，都是普遍适用的。因此本书统一地用“配位场理论”这个标题，书里的许多定量计算往往是属于晶体场理论的范围。

§19.1 体系的哈密顿和对称破缺

我们先讨论一个自由的原子或离子体系，这个体系有一个原子核和核外许多电子。当这个自由原子(离子)是孤立的时候，哈密顿可写成：

$$\begin{cases} \hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_e, \\ \hat{H}_0=\sum_{i=1}^{q}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Z^*e}{|\boldsymbol{r}_i|}\right), \quad \hat{H}_e=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{q}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_{ij}|}。 \end{cases} \tag{1-1}$$

此哈密顿已作了近似，不考虑内壳层电子，它们的作用近似地看作是屏蔽了核电荷，使核外的那些外壳层电子在一个有效核电荷为 Z^* 的核势场下运动。(1-1)式中 $\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个电子的位置向量，m 为电子质量，e 为电子电荷，q 为最外层未满壳层中的电子数，$\boldsymbol{r}_{ij}$ 是第 i 个电子和第 j 个电子之间的位置差向量。现在坐标原点选在核的中心，并且假定核是不动的。(1-1)式中的 $\hat{H}_0$ 为 q 个电子的哈密顿的自由部分，$\hat{H}_e$ 为 q 个电子之间的库仑互作用。如果进一步置这个自由原子(或离子)体系于某环境场之下，则 (1-1) 式的 $\hat{H}$ 将变为

$$\begin{cases} \hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_L, \\ \hat{H}_L=\sum_{i=1}^{q}\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)。 \end{cases} \tag{1-2}$$

这里 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)$ 是第 i 个电子所受到的周围环境场的影响，它与第 i 个电子的位置有关。这个 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)$ 与周围环境的状态是紧密相关的，也就是说与周围原子的种类、分布及所处的量子状态紧密相

关。当然周围环境的状态，特别是电子状态，又与此 q 个电子的状态有关，因此这实际上是一个远远多于 q 个电子的多粒子量子力学体系。在简单的近似下，就是把周围环境场 $\{\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)\}$ 看作是一个平均的固定的外场，这个外场显然具有配位体分布的对称性（或晶体的对称性），我们统称这种对称性为环境对称性。显然 $\{\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)\}$ 对每个不同的 i 都是相同的。这样的简化，就把大大多于 q 个电子的多体问题化为一个 q 个相互作用的并处在外场 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)$ 作用下的 q 体问题。当然当 $q>2$ 时，这个量子力学体系仍然不能严格求解，需要引进一系列的近似。下面我们将要介绍一种近似方法，这种方法是根据量子力学简并态的微扰理论。

在(1-2)式的 $\hat{H}$ 中，我们把 $\hat{H}_e+\hat{H}_L$ 当作微扰，$\hat{H}_0$ 作为最主要的部分。$\hat{H}_0$ 是 q 个没有相互作用的在库仑场下的电子体系，它可以严格求得本征值和本征矢。一个运动在 $\left(-\frac{Z^*e}{r}\right)$ 势场中的电子的波函数可以写成 $\varphi_{nlm\alpha}$，这里 n 为主量子数，l 为角量子数，m 为磁量子数，α 为自旋量子数 $\left(\alpha=\pm\frac{1}{2}\right)$。考虑到电子自旋为 $\frac{1}{2}$（是费米子），因此必须服从泡利不相容原理。没有相互作用的 q 个电子的波函数应是 q 个单电子波函数（形为 $\varphi_{nlm\alpha}$）的乘积，并且由于泡利不相容原理，这个波函数应由 $\{\varphi_{nlm\alpha}\}$ 组成 Slater 行列式。用 (18.5-1) 的记号为

$$\begin{cases} \Psi_0=|n_1l_1m_1\alpha_1,\ n_2l_2m_2\alpha_2,\ \cdots,\ n_ql_qm_q\alpha_q\rangle, \\ \hat{H}_0\Psi_0=E_0\Psi_0, \\ E_0=\sum_{i=1}^{q}\varepsilon_{n_il_i}, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2\varphi_{nlm\alpha}-\frac{Z^*e}{r}\varphi_{nlm\alpha}=\varepsilon_{nl}\varphi_{nlm\alpha}。 \end{cases} \tag{1-3a}$$

在 (1-3a) 式中，一般情况下有效电荷数 Z^* 与量子数 (nl) 有关，所以单电子能量 ε_{nl} 由一对指标 (nl) 表征。

下面我们假定仅讨论 q 个电子均处在 (nl) 同一壳层的情况，这样就相当于讨论 q 个 (nl) 的电子体系，体系的能量为 $E_0=q\varepsilon_{nl}$。

当自由原子或离子是 d 壳层未满的过渡元素时，$l=d$，就变成了 q 个(nd)电子的体系。我们可以省去(1-3a)式中的(n_il_i)的指标(因为它们现在是固定为 nd)。结果(1-3a)式中的 Ψ_0 可简写成

$$\begin{cases}\Psi_0=|m_1\alpha_1,\ m_2\alpha_2,\ \cdots,\ m_q\alpha_q\rangle_0 \\ E_0=q\varepsilon_{n2}\end{cases} \tag{1-3b}$$

不同的$(m_i\alpha_i)$，能量 E_0 是相同的，所以在自由原子(或自由离子)情况下，E_0 能量状态是简并的，简并度很容易这样来推算：d 态轨道有 $m_i=\pm2,\ \pm1,\ 0$ 五种，加上自旋向上、向下两种取向，共 10 个，在这 10 个状态中 q 个电子可以占据的不同方式有 C_{10}^q 种，因此 $E_0=q\varepsilon_{n2}$ 的简并度为 C_{10}^q。

当在 $\hat{H}_0$ 体系中计入相互作用 $\hat{H}_I$ 后，这 C_{10}^q 重简并可能发生分裂，如把 $\hat{H}_I$ 作为微扰处理时，可计算这种分裂的确切情况。这属于量子力学中的简并态微扰理论的问题。微扰可以按下述几种不同的方式引入。

(一) 假定环境场 $\hat{H}_L$ 很弱，体系的主要微扰来自电子-电子的库仑相互作用 $\hat{H}_e$

这时忽略所有 $\hat{H}_L$ 及 $\hat{H}_{L-S}$(自旋-轨道相互作用)。原来 $\hat{H}_0$ 的对称性是：每一个电子在轨道空间的完全旋转及自旋空间的独立旋转都是不变的，结果对称群为

$$\begin{aligned}&(\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3))\times(\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3))\times\cdots\\&\quad\times(\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3))\\&=\underbrace{\boldsymbol{SU}(2)\times\cdots\times\boldsymbol{SU}(2)}_{q}\times\underbrace{\boldsymbol{O}(3)\times\cdots\times\boldsymbol{O}(3)}_{q},\end{aligned}$$

这时哈密顿 $\hat{H}_0$ 在各个电子的轨道空间、自旋空间的独立旋转下不变。当

$$\hat{H}_e=-\frac{1}{2}\sum_{(i,j)}^{q}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

引入，仅当 q 个粒子在轨道空间一起旋转相同一个角度(包括同时反演)时才不变，因此 $\hat{H}$ 的对称性由 $\hat{H}_0$ 的对称性下降到 $\hat{H}_e$ 的对

称性

$$\begin{aligned}&SU(2)\times SU(2)\times\cdots\times SU(2)\\&\quad\times(O(3)\boxtimes O(3)\boxtimes O(3)\cdots\boxtimes O(3))\\&\quad\approx SU(2)^q\times O(3)。\end{aligned}$$

这里我们记

$$\underbrace{SU(2)\times SU(2)\cdots\times SU(2)}_{q}=SU(2)^q。$$

现在在自旋空间仍旧是各自独立地旋转任意的角度是不变的。

（二）进一步在 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_s$ 的基础上引入电子自旋-自旋的相互作用

$\hat{H}_{s-s}=\eta\sum_{(i\neq j)}\hat{S}_i\cdot\hat{S}_j$，$\hat{S}_i$ 为自旋角动量算子，那末 q 个自旋空间必须同时旋转相同角度才使 $\hat{H}_{s-s}$ 不变，因此微扰的引入使体系 $\hat{H}$ 下降到其子群

$$\{\underbrace{SU(2)\boxtimes SU(2)\cdots\boxtimes SU(2)}_{q}\}\times O(3)\approx SU(2)\times O(3)。$$

这时能级将由 $\hat{G}^{(i)}\times\hat{\tilde{G}}^{(j)}$ 不可约表示来编号。$\hat{G}^{(i)}$ 为 $SU(2)$ 群的不可约表示，这 $SU(2)$ 群表征了体系的总自旋角动量，由总自旋量子数 S 来表征；$\hat{\tilde{G}}^{(j)}$ 为 $O(3)$ 群的不可约表示，它与 $R(3)$ 群的不可约表示 $\hat{R}^{(j)}$ 关系是：$\hat{G}^{(j)}=\pm\hat{R}^{(j)}$，正号对应纯旋转，负号对应有反演的旋转。$(j)$ 代表了 q 个电子的总轨道角动量量子数 L，所以体系的能量状态由 (S, L) 来编号。这个能级的简并度是 $(2S+1)\times(2L+1)$。$(2S+1)$ 为自旋简并度，$(2L+1)$ 为轨道简并度，在量子力学中常用谱项符号 ${}^{2S+1}L$ 来标记。当 $L=0, 1, 2, 3, 4, \cdots$ 时，分别用字母 $S, P, D, F, G, H, I, \cdots$ 表记，如：${}^3D$，代表 $L=2$，$S=1$ 的能级。

（三）当计入更弱的 L-S 耦合时，仍旧忽略环境场 $\hat{H}_L$

这时 $\hat{H}$ 中加入 $\hat{H}_{L-S}=\beta\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$。这是一个总角动量和总自旋的耦合。这时 $\hat{H}$ 的对称性下降到自旋-轨道空间总的 $SU(2)$ 对

称性，结果能级由总角动量(J)来编号，它是$SU(2)$群不可约表示的编号。写成谱项的形式是$^{2S+1}L_J$。

上述(一)至(三)的方式加入微扰是属自由原子(或离子)体系的 L–S 耦合图像。上述微扰理论的计算实际上是属于原子物理的课题。在原子物理中还有所谓 j–j 耦合的图像，也就是说每个电子的 l_i 和 s_i 的自旋-轨道耦合是微扰中最主要的，然后由每个电子的总角动 j_i 再引入相互之间的耦合后成总轨角动量 J。这时哈密顿对称破缺方式是

$$SU(2)^q\times O(3)^q \longrightarrow SU(2)^q \longrightarrow SU(2) \qquad (1\text{–}4)$$

下面我们计入环境场的影响。

(四) 弱的环境场情况

这种微扰的计入方式可以是：

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &\longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S}\\ &\longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S}+\hat{H}_{L\text{–}S}\\ &\longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S}+\hat{H}_{L\text{–}S}+\hat{H}_L。\end{aligned} \qquad (1\text{–}5)$$

对称破缺如下：

$$\begin{aligned}SU(2)^q\times O(3)^q &\longrightarrow SU(2)^q\times O(3) \longrightarrow SU(2)\times O(3)\\ &\longrightarrow SU(2) \longrightarrow P。\end{aligned} \qquad (1\text{–}6)$$

这里的 P 表示点群(包括双值点群)的对称性。

(五)次弱环境场情况

随着环境场微扰的增强，在 L–S 耦合图像下可出现如下哈密顿及对称破缺：

$$\begin{cases}\hat{H}_0 \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S} \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S}+\hat{H}_L\\ \quad\longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S\text{–}S}+\hat{H}_L+\hat{H}_{L\text{–}S},\end{cases} \qquad (1\text{–}7)$$

$$SU(2)^q\times O(3)^q \longrightarrow SU(2)\times O(3) \longrightarrow SU(2)\times P \longrightarrow P。 \qquad (1\text{–}8)$$

(六) 强的环境场情况

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_L \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_L+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S} \\ \quad \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_L+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}+\hat{H}_{L-S}, \qquad (1\text{–}9) \\ \boldsymbol{SU}(2)^q\times\boldsymbol{O}(3)^q \longrightarrow \boldsymbol{SU}(2)^q\times\boldsymbol{P}^q \\ \qquad \longrightarrow \boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{P} \longrightarrow \boldsymbol{P}_o \qquad (1\text{–}10) \end{cases}$$

当然还可以有其他的对称破缺的方式，我们将不在这里一一列出。

§19.2 自由原子或离子的多电子组态

本节讨论具有 q 个电子的自由原子或离子的模型体系。先讨论 $q=2$ 的简单体系，设这二个电子处于 n_1p 和 n_2p 状态，若 $n_1\neq n_2$，也就是说两个不等价的 p 电子。那末这个 $\hat{H}_0$ 体系的能量和波函数为：

$$\begin{cases} E_0=\varepsilon_{n_1 1}+\varepsilon_{n_2 1}, \\ |n_1 1 m_1\alpha_1; n_2 1 m_2\alpha_2\rangle,\ m_1,\ m_2=\pm 1,\ 0;\ \alpha_1,\ \alpha_2=\pm\dfrac{1}{2}。 \end{cases} \qquad (2\text{–}1)$$

这 $|n_1 1 l_1\alpha_1; n_2 1 l_2\alpha_2\rangle$ 是考虑了电子反对称化以后的波函数，是 Slater 行列式的形式。因为 $n_1\neq n_2$，所以即使 $l_1=l_2=1$，m_1 和 m_2 可以独立取遍一切 ±1，0，(α_1，α_2) 可以独立取遍 $\pm\frac{1}{2}$(即↑及↓)。因此是 $6^2=36$ 度简并。但当 $n_1=n_2$ 时，两个 p 电子就成为等价的，考虑到(2–1)中波函数的反对称性(泡利原理)，所有($m_1=m_2$，$\alpha_1=\alpha_2$)的状态为零：

$$|n_1 1 m\alpha; n_1 1 m\alpha\rangle=0。$$

另一方面，由

$$|n_1 1 m_1\alpha_1; n_1 1 m_2\alpha_2\rangle=-|n_1 1 m_2\alpha_2; n_1 1 m_1\alpha_1\rangle。 \qquad (2\text{–}2)$$

结果原先的 $n_1\neq n_2$ 时的 36 个状态有些为零，也有许多彼此通过(2–2)式成为相关。结果简并度就只有 $C_6^2=15$。它们的能量为 $2\varepsilon_{n_1 1}$。

当 $\hat{H}_0$ 中引入 $\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$，这时 $\hat{H}$ 的能量将按两个电子的总轨道角动量量子数 L 和总自旋角动量量子数 S 标记，即用 ^{2S+1}L 的谱项标记。按照简并态的微扰理论，这个 15 重简并的状态将发生分裂，分裂后的能级将由如下久期方程求得

$$E_0=2\varepsilon_{n1}+\Delta E, \tag{2-3}$$

$$\det\begin{pmatrix} \Delta H_{11}-\Delta E & \Delta H_{12} & \cdots & \Delta H_{115} \\ \Delta H_{21} & \Delta H_{22}-\Delta E & \cdots & \Delta H_{215} \\ \cdots\cdots & & & \\ \Delta H_{151} & \Delta H_{152} & \cdots & \Delta H_{1515}-\Delta E \end{pmatrix}=0。 \tag{2-4}$$

(2-4)式中的

$$\Delta H_{ij}=(\psi_i,\ (\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_j)。 \tag{2-5}$$

式中 $\psi_i(i=1, 2, \cdots, 15)$ 是原来的 15 个简并波函数 $|n_1 1 m_1\alpha_1, n_1 1 m_2\alpha_2\rangle$ 中的一个。由于 $\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$ 的对称性比 $\hat{H}_0$ 低，由此一般(2-4)不是方块对角的。如果我们把 ΔH_{ij} 中的基一开始就选为是随 $\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$ 对称性 $\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3)$ 变换的对称化基，那末按群的正交性定理知道，(2-4)式可以化成方块对角的。因此我们能设法把这个 15 维不变子空间(相对于 $\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3)$ 是可约的)约化成 $\boldsymbol{SU}(2)\times\boldsymbol{O}(3)$ 的不可约的不变子空间的直和，这个手续可以利用 C-G 系数的方式来进行：

$$\psi^{LS}_{M\alpha}=\sum_{\alpha_1\alpha_2}\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \Big| S\\ \alpha_1 & \alpha_2 & \Big| \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1 & \Big| L\\ m_1 & m_2 & \Big| M\end{pmatrix}|m_1\alpha_1;\ m_2\alpha_2\rangle。 \tag{2-6}$$

式中 $|m_1\alpha_1,\ m_2\alpha_2\rangle$ 中已经省去了相同的记号 $n_1 1$。系数

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \Big| S\\ \alpha_1 & \alpha_2 & \Big| \alpha\end{pmatrix} \text{ 和 } \begin{pmatrix}1 & 1 & \Big| L\\ m_1 & m_2 & \Big| M\end{pmatrix}$$

是 $\boldsymbol{SU}(2)$ 和 $\boldsymbol{O}(3)$ 群($\sim\boldsymbol{SU}(2)$)的 C-G 系数，由 $\boldsymbol{SU}(2)$ 群的 C-G 系数，知道可能的 L 值是 $L=2, 1, 0$，对应 S, P, D 谱项，可能的 S 值是 1, 0。考虑到 $|m_1\alpha_1,\ m_2\alpha_2\rangle$ 的反对称性，仔细代入 C-G

系数，可以得如下一组基：

$$\begin{cases} {}^1S:\ \psi_{00}^{00}, \\ {}^3P:\ \psi_{M\alpha}^{11},\ M=\pm1,\ 0;\ \alpha=\pm1,\ 0, \\ {}^1D:\ \psi_{M0}^{20},\ M=\pm2,\ \pm1,\ 0。 \end{cases} \tag{2-7}$$

^1S 组态只有一个状态 ψ_{00}^{00}；^3P 态有 9 个状态，对应每一个轨道态，自旋是三重简并的；^1D 态有 5 个状态，结果由 $\{|m_1\alpha_1,\ m_2\alpha_2\rangle\}$ 组成的15维子空间(相对于 $\hat{H}_0$ 的对称群是不变的)可以重新组合成三个子空间：^1S，^3P 和 ^1D，它们相对于 $\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$ 的对称群 $SU(2)\times O(3)$ 是不可约的不变子空间。由于 $\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$ 是 $SU(2)\times O(3)$ 群的对称算子，所以由基的正交性定理，知

$$(\psi_{M'\alpha'}^{L'S'},\ (\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_{M\alpha}^{LS})=A^{LS}\delta_{MM'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}\delta_{\alpha\alpha'}。 \tag{2-8}$$

数 A^{LS} 仅与上标$(L,\ S)$有关，而与下标$(M,\ \alpha)$无关。因此久期方程(2-4)在基$\{\psi_{M\alpha}^{LS}\}$下对角化了。分成三个能级：^1S，^3P 和 ^1D，每个能级的能量值(在一级微扰近似下)：

$$\begin{cases} E(^1S)=(\psi_{00}^{00},\ (\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_{00}^{00})=2\mathscr{E}_{n1}+\Delta E(^1S), \\ \Delta E(^1S)=(\psi_{00}^{00},\ (\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_{00}^{00})。 \end{cases} \tag{2-9}$$

$$\begin{cases} E(^3P)=2\varepsilon_{n1}+\Delta E(^3P), \\ \Delta E(^3P)=(\psi_{M\alpha}^{11},\ (\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_{M\alpha}^{11})=A^{11},\ (\text{任意}M,\ \alpha)。 \end{cases} \tag{2-10}$$

$$\begin{cases} E(^1D)=2\varepsilon_{n1}+\Delta E(^1D), \\ \Delta E(^1D)=(\psi_{M0}^{20},\ (\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S})\psi_{M0}^{20})=A^{20},\ (\text{任意}\ M)。 \end{cases} \tag{2-11}$$

这三个谱项对应的能级分别是无简并(^1S)、九重简并(^3P)和五重简并(^1D)。零级近似的波函数由(2-6)式计算得，知道了 $SU(2)$ 的 C-G 系数，就可完全求得零级近似波函数。表 19-1 给出各种 p，d，f 电子的可能谱项。表中 p^n 代表 n 个等价的 p 电子，同样 d^n，f^n 均代表 n 个等价的 d 电子和 f 电子。这些多电子组态组成的各种可能的谱项全部列在表的右边。l^n 和 l^{c-n}(c 是 $2(2l+1)$)的谱项是相同的，这可以用空穴规则说明。表 19-2 我们给出由下

表 19-1　p、d、f 电子的多重态

p^1, p^5	^2P
p^2, p^4	^3P, ^1D, ^1S
p^3	^4S, ^2D, ^2P
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
d^3, d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P
d^4 d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S
f^1, f^{13}	^2F
f^2, f^{12}	^3H, ^3F, ^3P, ^1I, ^1G, ^1D, ^1S
f^3, f^{11}	^4I, ^4G, ^4F, ^4D, ^4S, ^2L, ^2K, ^2I, $2\times(^2H, ^2G, ^2F, ^2D)$, ^2P
f^4, f^{10}	^5I, ^5G, ^5F, ^5D, ^5S, ^3M, ^3L, ^3K, ^3I, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1N, ^1L, ^1K, ^1I, ^1H, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S
f^5, f^9	^6H, ^6F, ^6P, ^4M, ^4L, ^4K, ^4I, ^4H, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^4S, ^2O, ^2N, ^2M, ^2L, ^2K, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P
f^6, f^8	^7F, ^5L, ^5K, ^5I, ^5H, ^5G, ^5F, ^5D, ^5P, ^5S, ^3O, ^3N, ^3M, ^3L, ^3K, ^3I, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1Q, ^1N, ^1M, ^1L, ^1K, ^1I, ^1H, ^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S
f^7	^8S, ^6I, ^6H, ^6G, ^6F, ^6D, ^6P, ^4N, ^4M, ^4L, ^4K, ^4I, ^4H, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^4S, ^2Q, ^2O, ^2N, ^2M, ^2L, ^2K, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S

式及 $SU(2)$ 群的 C-G 系数求得的二个 d 电子组态组成的耦合函数 $\psi^{LS}_{M\alpha}$。

$$\psi^{LS}_{M\alpha}=\sum_{\alpha_1\alpha_2}\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \Big| S\\ \alpha_1 & \alpha_2 & \Big| \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & 2 & \Big| L\\ m_1 & m_2 & \Big| M\end{pmatrix}|m_1\alpha_1;\ m_2\alpha_2\rangle。\tag{2-12}$$

在表中我们简化记

表 19–2　d^2 的耦合组态 $\psi(L, M; S, \alpha)$

谱项	$\psi(L, M; S, \alpha)$	$\sum_{\alpha_1\alpha_2}\sum_{m_1m_2}\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \middle\| S\\ \alpha_1 & \alpha_2 & \middle\| \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & 2 & \middle\| L\\ m_1 & m_2 & \middle\| M\end{pmatrix}\|m_1\alpha_1; m_2\alpha_2\rangle$
^1G	$\psi(4,4;0,0)$	$\|2^+, 2^-\rangle$
	$\psi(4,3;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[\|2^+, 1^-\rangle - \|2^-, 1^+\rangle]$
	$\psi(4,2;0,0)$	$\sqrt{\frac{3}{14}}\|2^+, 0^-\rangle - \sqrt{\frac{3}{14}}\|2^-, 0^+\rangle + \sqrt{\frac{8}{14}}\|1^+, 1^-\rangle$
	$\psi(4,1;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{14}}\|2^+, -1^-\rangle - \sqrt{\frac{1}{14}}\|2^-, -1^+\rangle + \sqrt{\frac{6}{14}}\|1^+, 0^-\rangle$ $-\sqrt{\frac{6}{14}}\|1^-, 0^+\rangle$
	$\psi(4,0;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{70}}\|2^+, -2^-\rangle - \sqrt{\frac{1}{70}}\|2^-, -2^+\rangle + \sqrt{\frac{16}{70}}\|1^+, -1^-\rangle$ $-\sqrt{\frac{16}{70}}\|1^-, -1^+\rangle + \sqrt{\frac{36}{70}}\|0^+, 0^-\rangle$
	$\psi(4,-1;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{14}}\|1^+, -2^-\rangle - \sqrt{\frac{1}{14}}\|1^-, -2^+\rangle + \sqrt{\frac{6}{14}}\|0^+, -1^-\rangle$ $-\sqrt{\frac{6}{14}}\|0^-, -1^+\rangle$
	$\psi(4,-2;0,0)$	$\sqrt{\frac{3}{14}}\|0^+, -2^-\rangle - \sqrt{\frac{3}{14}}\|0^-, -2^+\rangle + \sqrt{\frac{8}{14}}\|-1^+-1^-\rangle$
	$\psi(4,-3;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}[-1^+, -2^-\rangle - \|-1^-, -2^+\rangle]$
	$\psi(4,-4;0,0)$	$\|-2^+, -2^-\rangle$
^3F	$\psi(3,3;1,1)$	$\|2^+, 1^+\rangle$
	$\psi(3,2;1,1)$	$\|2^+, 0^+\rangle$
	$\psi(3,1;1,1)$	$\sqrt{\frac{6}{10}}\|2^+, -1^+\rangle + \sqrt{\frac{4}{10}}\|1^+, 0^+\rangle$
	$\psi(3,0;1,1)$	$\sqrt{\frac{1}{5}}\|2^+, -2^+\rangle + \sqrt{\frac{4}{5}}\|1^+, -1^+\rangle$
	$\psi(3,-1;1,1)$	$\sqrt{\frac{6}{10}}\|1^+, -2^+\rangle + \sqrt{\frac{4}{10}}\|0^+, -1^+\rangle$
	$\psi(3,-2;1,1)$	$\|0^+, -2^+\rangle$
	$\psi(3,-3;1,1)$	$\|-1^+, -2^+\rangle$

（续表）

谱项	$\psi(L, M; S, \alpha)$	$\sum_{\alpha_1\alpha_2}\sum_{m_1 m_2}\begin{pmatrix}1 & \frac{1}{2} & \vert S\\ 2 & \frac{1}{2} & \vert \alpha\\ \alpha_1 & \alpha_2 & \end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & 2 & \vert L\\ m_1 & m_2 & \vert M\end{pmatrix}\vert m_1\alpha_1; m_2\alpha_2\rangle$
^1D	$\psi(2,2;0,0)$	$\sqrt{\frac{2}{7}}\vert 2^+, 0^-\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}\vert 2^-, 0^+\rangle-\sqrt{\frac{3}{7}}\vert 1^+, 1^-\rangle$
	$\psi(2,1;0,0)$	$\sqrt{\frac{6}{14}}\vert 2^+, -1^-\rangle-\sqrt{\frac{6}{14}}\vert 2^-, -1^+\rangle-\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 1^+, 0^-\rangle$ $+\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 1^-, 0^+\rangle$
	$\psi(2,0;00)$	$\sqrt{\frac{4}{14}}\vert 2^+, -2^-\rangle-\sqrt{\frac{4}{14}}\vert 2^-, -2^+\rangle+\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 1^+, -1^-\rangle$ $-\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 1^-, -1^+\rangle-\sqrt{\frac{4}{14}}\vert 0^+, 0^-\rangle$
	$\psi(2,-1;0,0)$	$\sqrt{\frac{6}{14}}\vert 1^+, -2^-\rangle-\sqrt{\frac{6}{14}}\vert 1^-, -2^+\rangle-\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 0^+, -1^-\rangle+$ $\sqrt{\frac{1}{14}}\vert 0^-, -1^+\rangle$
	$\psi(2,-2;0,0)$	$\sqrt{\frac{2}{7}}\vert 0^+, -2^-\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}\vert 0^-, -2^+\rangle-\sqrt{\frac{3}{7}}\vert -1^+, -1^-\rangle$
^3P	$\psi(1,1;1,1)$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}\vert 2^+; -1^+\rangle+\sqrt{\frac{3}{5}}\vert 1^+, 0^+\rangle$
	$\psi(1,0;1,1)$	$-\sqrt{\frac{4}{5}}\vert 2^+, -2^+\rangle+\sqrt{\frac{1}{5}}\vert 1^+, -1^+\rangle$
	$\psi(1,-1;1,1)$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}\vert 1^+, -2^+\rangle+\sqrt{\frac{3}{5}}\vert 0^+, -1^+\rangle$
^1S	$\psi(0,0;0,0)$	$\sqrt{\frac{1}{5}}[\vert 2^+, -2^-\rangle-\vert 2^-, -2^+\rangle-\vert 1^+, -1^-\rangle+\vert 1^-, -1^+\rangle$ $+\vert 0^+, 0^-\rangle]$

注：在 ^3F 和 ^3P 中的 $\alpha=0, -1$ 的组态函数，可以用总自旋算子 $\hat{S}^-=\hat{S}_x-i\hat{S}_y$ 作用在表中的组态函数上得到。

$$\left|m_1,\ \frac{1}{2},\ m_2,\ -\frac{1}{2}\right\rangle=|m_1^{\uparrow},\ m_2^{\downarrow}\rangle;\ \psi_{M\alpha}^{LS}=\psi(L,\ M;S,\ \alpha)。$$

(2-13)

等等。所有(n2)的指标都省去了。

有了对称化的零级近似波函数，就可以求得一级近似的能量，由(2-8)式可以求得各谱项的能量移动。表 19-3 给出 d^n 系的轨道耦合(忽略弱的 S-S 耦合)引起的能级分裂。表中的常数 A, B, C 是一些积分值，用近似计算得的

$$B\approx 920\,\mathrm{cm}^{-1},\ C=4B\approx 3680\,\mathrm{cm}^{-1}。$$

我们可以看到，原 d^2 系是 $C_{10}^2=45$ 度简并，现在 $\hat{H}_e$(也可包括 $\hat{H}_{S-S}$) 的引入，使它分裂成 ^3F(21 重简并)、^3P(9 重简并)、^1G(9 重简并)、^1D(5 重简并) 和 ^1S(1 重简并) 五个能级。如果进一步引入弱的 L-S 耦合项 $\hat{H}_{L-S}$，则 $\hat{H}$ 的对称性将近一步破缺，体系的能量将按总轨角动量分类。例如 $^3F(d^2)$谱项，将分裂成$^3F_J=\{^3F_4,\ ^3F_3,\ ^3F_2\}$ 三个能级，每个能级的简并度由 $2J+1$ 知道分别是 $9(^3F_4)$、$7(^3F_3)$和 $5(^3F_2)$。原来 21 维的子空间(^3F)约化成 9+7+5 维不可约子空间。每一个能级的零级近似波函数可以用 $SU(2)$群的 C-G 系数和下式构成:

$$\Psi_{M_J}^{J}=\sum_{M\alpha}\begin{pmatrix}1 & 3 & \vdots & J\\ \alpha & M & \vdots & M_J\end{pmatrix}\psi_{M\alpha}^{31}$$
$$-\sum_{M\alpha}\begin{pmatrix}1 & 3 & \vdots & J\\ \alpha & M & \vdots & M_J\end{pmatrix}\psi(3,\ M;1,\ \alpha)。\qquad(2\text{-}14)$$

$\psi(3, M; 1, \alpha)$的形式可以在表 19-2 中查得，知道了 $SU(2)$的 C-G 系数(可以由上册§ 13.7 中一般公式求得)，就可以求得 $\Psi_{M_J}^{J}$，从而由

$$(\Psi_{M_J}^{J},\ \hat{H}_{L-S}\Psi_{M_J}^{J})=\Delta E(^3F_J),\ \text{任意 } M_J。\qquad(2\text{-}15)$$

可以计算得能级。图 19.1 是 d^2 能级引入 $\hat{H}_e$及 $\hat{H}_{L-S}$ 后能级分裂的示意图。

表 19-3　d^n 系的轨道耦合引起的能级分裂

d^n	谱　项	能级移动 $\Delta E(^{2S+1}L)$
d^2	^1S	$A+14B+7C$
	^1D	$A-3B+2C$
	^1G	$A+4B+2C$
	^3P	$A+7B$
	^3F	$A-8B$
d^3	^4F	$3A-15B$
	^4P	$3A$
	^2H — ^2P	$3A-6B+3C$
	^2G	$3A-11B+3C$
	^2F	$3A+9B+3C$
	^2D	$3A+5B+5C\pm(193B^2+8BC+4C^2)^{\frac{1}{2}}$
d^4	^5D	$6A-21B$
	^3H	$6A-17B+4C$
	^3G	$6A-12B+4C$
	^3F	$6A-5B+\frac{11}{2}C\pm\frac{3}{2}(68B^2+4BC+C^2)^{\frac{1}{2}}$
	^3D	$6A-5B+4C$
	^3P	$6A-5B+\frac{11}{2}C\pm\frac{1}{2}(912B^2-24BC+9C^2)^{\frac{1}{2}}$
	^1I	$6A-15B+6C$
	^1G	$6A-5B+\frac{15}{2}C\pm\frac{1}{2}(708B^2-12BC+9C^2)^{\frac{1}{2}}$
	^1F	$6A+6C$
	^1D	$6A+9B+\frac{15}{2}C\pm\frac{3}{2}(144B^2+8BC+C^2)^{\frac{1}{2}}$
	^1S	$6A+10B+10C\pm3(193B^2+8BC+4C^2)^{\frac{1}{2}}$
d^5	^6S	$10A-35B$,　　^2F $10A-9B+8C$
	^4G	$10A-25B+5C$, ^2F $10A-25B+10C$
	^4F	$10A-13B+7C$, ^2D $10A-4B+10C$
	^4D	$10A-18B+5C$, ^2D $10A-3B+11C\pm3\sqrt{57B^2+2BC+C^2}$
	^4P	$10A-28B+7C$, ^2P $10A+20B+10C$
	^2I	$10A-24B+8C$, ^2S $10A-3B+8C$
	^2H	$10A-22B+10C$
	^2G	$10A-13B+8C$; $B\approx920\,cm^{-1}$;
	^2G	$10A+3B+10C$; $C=4B\doteq3680\,cm^{-1}$

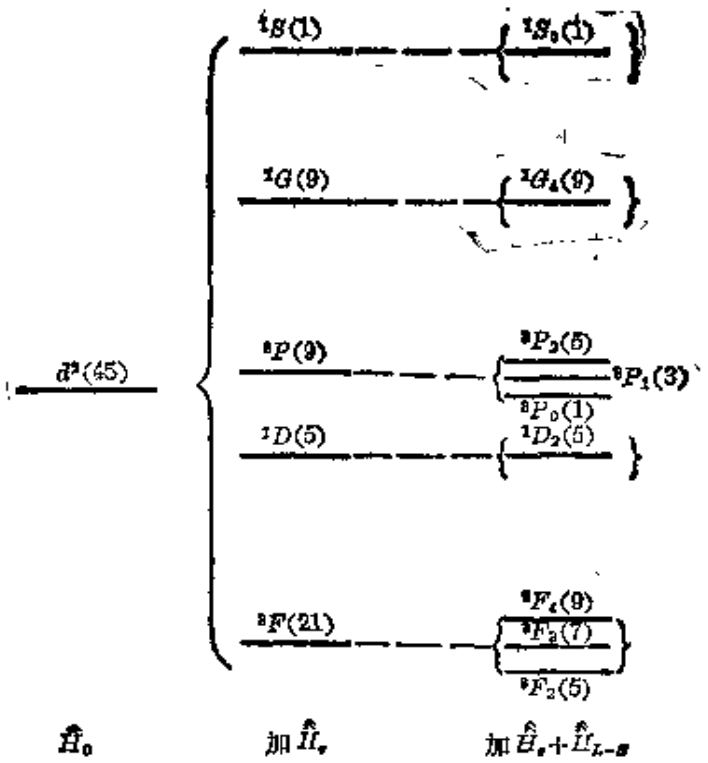


图 19.1　引入 $\hat{H}_e$ 及 $\hat{H}_{L-S}$ 后 d^2 能级被分裂的示意图

§19.3　原子谱项在环境场情况下的分裂

上节我们给出了自由原子（或离子）在 L-S 耦合系列下的原子谱项 $^{2S+1}L_J$。也就是给出了 $\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}+\hat{H}_{L-S}$ 哈密顿的本征态和本征波函数（原则上可求）。现在进一步引入弱的环境场

$$\hat{H}_L=\sum_{i=1}^{q}\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i),$$

哈密顿 $\hat{H}$ 的对称性被破缺到环境的点群的对称性（包括双值点群）。原来能量处于谱项 $^{2S+1}L_J$ 的状态是 $2J+1$ 度简并，它是属于 $SU(2)$ 群不可约表示 $\hat{G}^{(J)}$。在子群 P 下它就成为可约表示，可以分解成 P 的一些不可约表示的直和（包对双值表示）：

$$\hat{G}^{(J)}=\sum_i^{\oplus}a_i\hat{G}^{(i)}, \tag{3-1}$$

$\hat{G}^{(i)}$ 是 P 的不可约表示，a_i 为重数。表 19-4 列出 J 为整数及 $\hat{G}^{(J)}$ 分导到一些单值点群的约化，对于那些半整数 J 的 $\hat{G}^{(J)}$ 要按双值

表 19–4　在各种对称性的环境场中单电子能级的分裂

$\hat{G}^{(J)}$ 类型	J	特征标				在各种环境场下特征标的分解					
		$\chi(e)$	$\chi(C_2^1)$	$\chi(C_3^1)$	$\chi(C_4^1)$	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
s	0	1	1	1	1	A_{1g}	A_2	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
p	1	3	−1	0	1	T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
d	2	5	1	−1	−1	E_g	E	E	$A_{1g}\oplus B_1$	$A_1\oplus B_1$	$2A_1$
						T_{2g}	T_2	$A_1\oplus E$	$B_{2g}\oplus E_g$	$B_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
f	3	7	−1	1	−1	A_{2u}	A_1	A_2	B_{1u}	B_2	A_2
						T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
						T_{2u}	T_1	$A_1\oplus E$	$B_{2u}\oplus E_u$	$B_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
g	4	9	1	0	1	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
						E_g	E	E	$A_{1g}\oplus B_{1g}$	$A_1\oplus B_1$	$2A_1$
						T_{1g}	T_1	$A_2\oplus E$	$A_{2g}\oplus E_g$	$A_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
						T_{2g}	T_2	$A_1\oplus E$	$B_{2g}\oplus E_g$	$B_2\oplus E$	$A_2\oplus B_1\oplus B_2$
h	5	11	−1	−1	1	E_u	E	E	$A_{1u}\oplus B_{1u}$	$A_2\oplus B_2$	$2A_2$
						T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
						T_{1u}	T_2	$A_2\oplus E$	$A_{2u}\oplus E_u$	$A_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$
						T_{2u}	T_1	$A_1\oplus E$	$B_{2u}\oplus E_u$	$B_1\oplus E$	$A_1\oplus B_1\oplus B_2$

点群表示约化，它们的约化可以在 G. F. Koster 等(1963)所著的一书中找到。在表 19–4 中，所有偶数 J 的表示 $\hat{G}^{(J)}$，其基都相对于空间反演是对称的，所以在具有对称心的点群下，都约化成偶表示(g)。如 s, d, g 等 $\hat{G}^{(J)}$。而所有奇数 J 的 $\hat{G}^{(J)}$，相对于空间反演是反对称的，所以都约化成奇表示(u)。

我们以 d^2 系统的 ^3F 项为例，来说明环境场的影响。当环境场比 L–S 耦合弱时，则 ^3F 谱项先按总角动量 J 分类。正如上节知：

$$^3F(21) \longrightarrow {}^3F_4(9) \oplus {}^3F_3(7) \oplus {}^3F_2(5)。 \tag{3-2}$$

这里 J 为(4, 3, 2)。现在每一能级 ($^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$) 在 O 点群的环境场下，将发生进一步分裂。对 $^3F_4$ 能级，它属 $SU(2)$ 的 $\hat{G}^{(4)}$ 表示，由表 19–4，可知在 O 群下

$$\hat{G}^{(4)} = T_2 \oplus T_2 \oplus E \oplus A_1。 \tag{3-3}$$

同理，由表 19–4 可得

$$\hat{G}^{(3)} = T_2 \oplus T_1 \oplus A_2, \tag{3-4}$$

$$\hat{G}^{(2)} = T_2 \oplus E。 \tag{3-5}$$

结果原来的能级 $^3F(21)$在逐渐加入 L–S 耦合和弱的环境场后它下的分裂情况可用图 19.2 的(a), (b)和(c)表示，当然这些分裂能级的次序单从群论的考虑是无法决定的，必须由量子力学的计算得到(譬如用简并态的微扰理论)，图19.2实际上只是一个示意图。

如果环境场比 $\hat{H}_e + \hat{H}_{S\text{–}S}$ 弱，但比 L–S 耦合强，也就是说在弱的 L–S 场和较强的环境场情况下，这时 $^3F(21)$ 能级的分裂将按图 19–2 中$(a)\rightarrow(e)\rightarrow(d)$ 的次序进行。即由原来的 $SU(2)\times O(3)$ 的对称性 (^3F 所属的群)先在环境场下破缺到 $SU(2)\times P$，现在 P 是 O 点群。因此原来 ^3F 所属的不可约表示 $\hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(3)}$(这里 $S=1$, $L=3$)在 $SU(2)\times P$ 群下将分解成：

$$\hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(3)} = \hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(T_1)} \oplus \hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(T_1)} \oplus \hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(A_2)}, \tag{3-6}$$

这里我们用了表 19–4 中

$$\hat{G}^{(3)}\downarrow O = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2。$$

由为在 O 群下，不必区分表示的(g)和(u)。(3-6)式写成谱项的

形式是：

$$^3F(21)=^3T_2(9)\oplus{}^3T_1(9)\oplus{}^3A_2(3)。\qquad(3\text{–}7)$$

由于现在 L–S 无耦合，属 $SU(2)\times P$，所以能量与自旋无关，结果 T_2, T_1 和 A_2 表示中仍旧保持自旋的三重简并。

当我们进一步引入弱的 L–S 耦合，结果体系的对称性破缺到 $P\boxtimes P$，则(3–6)式右边进一步变成

$$\hat{G}^{(1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_1)}\oplus\hat{G}^{(1)}\boxtimes\hat{G}^{(A_2)}。\qquad(3\text{–}8)$$

$\hat{G}^{(1)}$ 在 P 点群下，由表 19–4 得

$$\hat{G}^{(1)}\downarrow P(O\text{ 点群})=\hat{G}^{(T_1)},$$

结果(3–8)式变为

$$\hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_1)}\oplus\hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(A_2)}。\qquad(3\text{–}9)$$

应用 O 点群的特征标及分解公式，可得

$$\begin{cases}\hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_2)}=\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(T_1)}\oplus\hat{G}^{(A_2)}\oplus\hat{G}^{(E)},\\ \hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(T_1)}=\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(T_1)}\oplus\hat{G}^{(E)}\oplus\hat{G}^{(A_2)},\\ \hat{G}^{(T_1)}\boxtimes\hat{G}^{(A_2)}=\hat{G}^{(T_2)}。\end{cases}\qquad(3\text{–}10)$$

结合 (3–7) 和 (3–10) 式，可得到 ^3F 的对称破缺引起的能级分裂链，这些都在图 19-2 的 $(a)\to(e)\to(d)$ 中表示出来。当然能级分裂的次序单从群论也是无法确定的。图 19.2 中，(c)和(d)之间的过渡是由相同对称性的能级之间相连接，并且按二条相同对称性

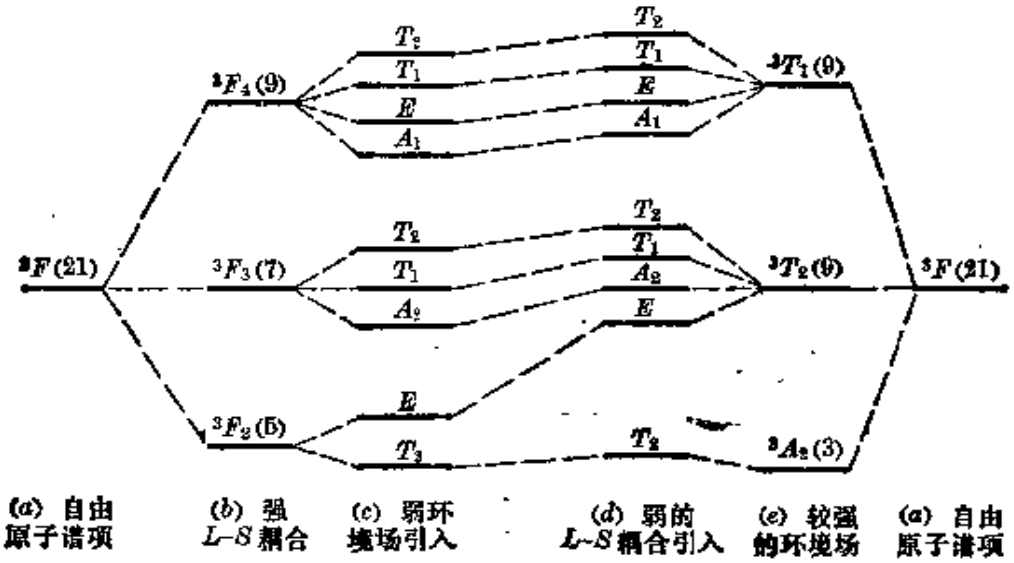


图 19.2　原子谱项 ^3F 在 O 对称的环境场下的分裂

能级的连线不相交的规则进行，结果得到 ^3F 谱项在环境场下的分裂的全貌。

如果我们讨论一个 d^2 系统，加入环境场的方式如下。

$$\begin{cases}\hat{H}_0 \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S} \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}+\hat{H}_L, & (3\text{–}11)\\ \hat{H}_0 \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_L \longrightarrow \hat{H}_0+\hat{H}_L+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}。 & (3\text{–}12)\end{cases}$$

忽略了能谱由 L–S 耦合引起的精细结构。那末在 O 环境场下分裂的方式将由图 19.3 所示。序列(3–11)式是忽略了 L–S 耦合情况下自由原子(或离子)的谱项在弱的环境场下的分裂，在图中由 $(a)\rightarrow(b)\rightarrow(c)$ 表示。序列(3–12)式是忽略了 L–S 耦合，并在极强环境场情况下进一步考虑电子与电子之间的轨道–轨道与自旋–自旋相互作用的扰动所引起的能谱分裂，在图中用 $(a)\rightarrow(d)\rightarrow(e)$ 表示。

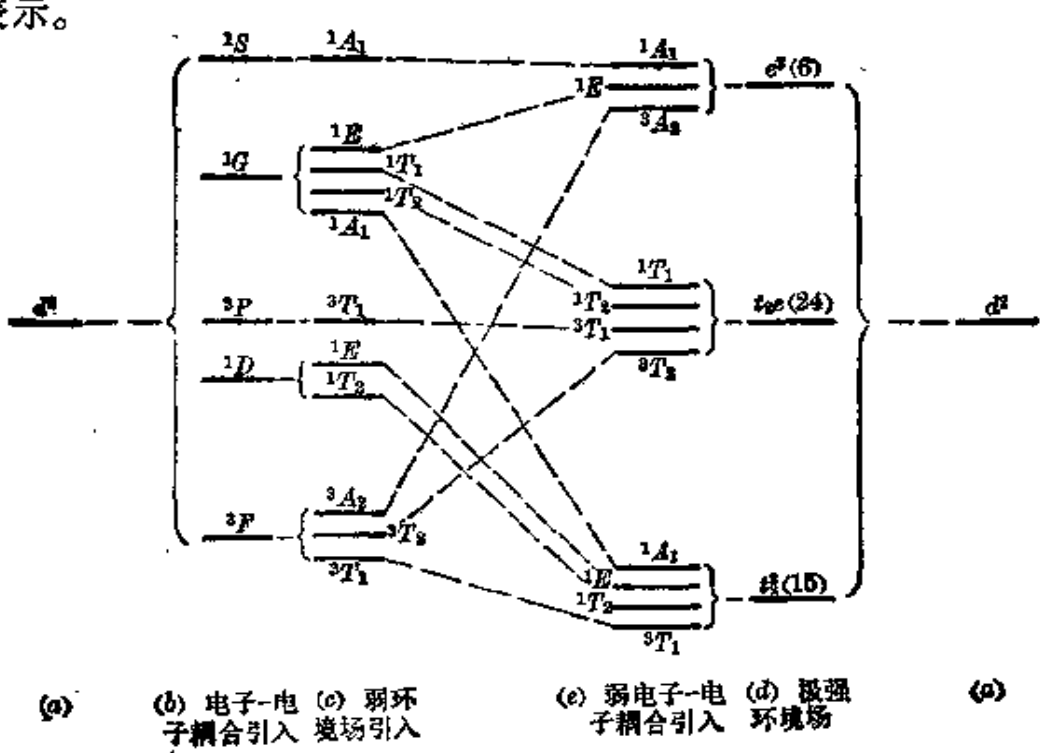


图 19.3 d^2 体系在 O 对称性的环境场下的能级分裂

现在我们来对图 19.3 作一些说明。

$(a)\rightarrow(b)$：由 $\hat{H}_0$ 引入主要扰动 $\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$。由 § 2 知，

$$d^2 \longrightarrow {}^3F\oplus{}^1D\oplus{}^3P\oplus{}^1G\oplus{}^1S。 \qquad (3\text{–}13)$$

$(b)\rightarrow(c)$：由 $\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_{S-S}$ 引入环境场

甲二一 九四三四

$$\hat{H}_L=\sum_{i=1}^{2}\hat{V}_L(r_i)。$$

由于环境场有对称性 O，并且与自旋无关，体系的对称性由

$$SU(2)\times O(3)\longrightarrow SU(2)\times P(\text{点群 } O)。 \qquad (3\text{-}14)$$

因此各谱项 ^3F, ^1D, ^3P, ^1G 和 ^1S 将如下分裂：

$$^3F:\ \hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(3)}\longrightarrow\hat{G}^{(1)}\times\hat{G}^{(3)}\downarrow P$$
$$=\hat{G}^{(1)}\times[\hat{G}^{(T_1)}\oplus\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(A_2)}],$$

简单可写成

$$^3F\longrightarrow{}^3T_1\oplus{}^3T_2\oplus{}^3A_2。 \qquad (3\text{-}15)$$

由于 $\hat{H}_L$ 与自旋无关，所以所有自旋简并度都原封不动地保留着。利用表 19–4，可以有

$$\begin{cases} ^1D\longrightarrow{}^1E\oplus{}^1T_2, \\ ^3P\longrightarrow{}^3T_1, \\ ^1G\longrightarrow{}^1A_1\oplus{}^1T_1\oplus{}^1T_2\oplus{}^1E, \\ ^1S\longrightarrow{}^1A_1。 \end{cases} \qquad (3\text{-}16)$$

这就是 $(a)\to(b)\to(c)$ 的情况。

在 $(a)\to(d)$ 情况，则 $\hat{H}_0\longrightarrow\hat{H}_0+\hat{H}_L$，对称性由 $SU(2)^2\times O(3)^2\longrightarrow SU(2)^2\times P^2$，点群 P 现在是 O 点群。因此原来的两个 d 轨道各自分裂成二个 t_2 和 e 轨道，t_2 轨道和 e 轨道是属 O 点群的两个不可约表示 T_2 和 E。这是因为

$$\hat{G}^{(2)}\downarrow P=\hat{G}^{(T_2)}\oplus\hat{G}^{(E)}。$$

两个粒子独立地在中心场和环境场作用下运动。由于中心场与环境场对二个电子都一样，所以两个 t_2 轨道与两个 e 轨道简并。图 19.4 表示 d 轨道在环境场下的分裂。单从对称性，我们仍然不能决定 t_2 和 e 轨道那一个低。定量的计算表明，在 O 对称性的环境场下，t_2 轨道能量比 e 轨道低。由此 d^2 系，在极强环境场下，可以出现图 19.3 中

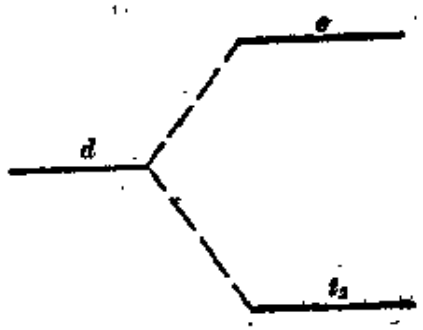


图 19.4 d 轨道能级在 O 对称的环境场下的分裂

两个电子均处于 t_2 轨道的态 t_2^2（它是最低能量状态），也可以处于 t_2e 和 e^2 的能量状态。在 t_2^2 组态，自旋的取向受泡利不相容原理的限制，因此总共有的简并度是 $C_6^2=15$。同样可求 t_2e 组态的简并度（不受泡利原理的限制）为 24，e^2 的简并度为 $C_4^2=6$。

当引入 $\hat{H}_{e-e}+\hat{H}_{s-s}$，即由(d)→(e)过渡时，原来的

$$\hat{G}^{(T_2)}\times\hat{G}^{(T_2)}\longrightarrow\hat{G}^{(T_2)}\boxtimes\hat{G}^{(T_2)}=A_1\oplus E\oplus T_2\oplus T_1。$$

在这个分解中，只是对两个电子轨道态耦合的分解，它的自旋简并度还没有确定，如何确定 A_1、E、T_2 和 T_1 这些轨道态中自旋的取向，可以有几种方法。一种是降低对称性的方法。我们把上述的约化分导到子群 C_4 上去：

$$\begin{aligned}(T_2\boxtimes T_2)\downarrow C_4&=(A_1\oplus E\oplus T_2\oplus T_1)\downarrow C_4\\&\Rightarrow(T_2\downarrow C_4)\boxtimes(T_2\downarrow C_4)\\&=A_1\downarrow C_4\oplus E\downarrow C_4\oplus T_2\downarrow C_4\oplus T_1\downarrow C_4\\&\Rightarrow(B\oplus E^1\oplus E^2)\boxtimes(B\oplus E^1\oplus E^2)\\&=A\oplus(A\oplus B)\oplus(B\oplus E^1\oplus E^2)\oplus(A\oplus E^1\oplus E^2)\end{aligned}\qquad(3\text{-}17)$$

上式左边为：

$$\begin{aligned}&B\boxtimes B\oplus(E^1\boxtimes E^1)\oplus(E^2\boxtimes E^2)\oplus2B\boxtimes E^1\\&\oplus2B\boxtimes E^2\oplus2E^1\boxtimes E^2。\end{aligned}\qquad(3\text{-}18)$$

在两个完全相同的轨道上，两个电子只能取自旋完全相反的取向，即 $S=0$ 态。因此 $B\boxtimes B$，$E^1\boxtimes E^1$ 和 $E^2\boxtimes E^2$ 只能取单态，(3-18)式中最后三个态可以取 $S=0$ 和 $S=1$ 态，因为两个不同的轨道上自旋取向任意，不受泡利不相容原理限制。结果(3-18)式可成为

$$^1A\oplus{}^1B\oplus{}^1B\oplus2(^{3,1}E^2)\oplus2(^{3,1}E^1)\oplus2(^{3,1}A)。\qquad(3\text{-}19)$$

比较(3-17)式的右边，知道 B 表示来自 E 和 T_2，因此 E 和 T_2 表示的自旋简并度一定与 B 表示同，但由(3-19)知 B 表示只能处于自旋 $S=0$ 的单态，所以只能 ^1E 和 $^1T_2$。另外(3-19)式中出现三个 A 表示，除去 E 表示中的一个 ^1A 表示，还存在一个 ^1A 和一个 ^3A 表示，而 E^1 及 E^2 表示中的单态表示 $^1E^1$ 和 $^1E^2$ 已被 T_2 表示除去，剩下只有 $^3E^1\oplus{}^3E^2$，结果与一个 ^3A 表示合成

$$^3T_2 \Rightarrow {}^3A_1 \oplus {}^3E^1 \oplus {}^3E^2,$$

剩下的是 $^1A_1 \Rightarrow {}^1A$。结果有

$$t_2^2 \longrightarrow {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_1。 \tag{3-20}$$

原来 t_2^2 简并度是 15 维，现在(3-20)式右边的简并度是

$$1+2+3+3\times 3=15,$$

满足维数相等的要求。这样我们唯一地确定了在考虑到电子-电子相互作用后的各能级的自旋组态。

另一种方法是利用点群的 C-G 系数表(Koster, 1968)，在求对称化的零级近似波函数的同时，可以确定自旋的组态。例如我们仍以 $T_2\boxtimes T_2$ 为例。利用 Koster 的 O 群的 $T_2\boxtimes T_2$(即 Koster 的 $\Gamma_5\boxtimes\Gamma_5$)的 C-G 系数表(Koster 书的 p. 94 表 1)。我们对照知 Koster 的符号 $\Gamma_1\leftrightarrow A_1$, $\Gamma_3\leftrightarrow E$, $\Gamma_4\leftrightarrow T_1$, $\Gamma_5\leftrightarrow T_2$。结果用 C-G 系数，立即可得：

$$\psi^{(A_1)}=\frac{1}{\sqrt{3}}[\varphi_1^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}+\varphi_2^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}+\varphi_3^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}]。 \tag{3-21}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{(E)}=\dfrac{1}{\sqrt{6}}[2\varphi_3^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}-\varphi_1^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}-\varphi_2^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}],\\ \psi_2^{(E)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}-\varphi_2^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}]。\end{cases} \tag{3-22}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{(T_1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_2^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}-\varphi_3^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}],\\ \psi_2^{(T_1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_3^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}-\varphi_1^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}],\\ \psi_3^{(T_1)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}-\varphi_2^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}]。\end{cases} \tag{3-23}$$

$$\begin{cases}\psi_1^{(T_2)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_2^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}+\varphi_3^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}],\\ \psi_2^{(T_2)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^{(T_2)}\varphi_3^{(T_2)}+\varphi_3^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}],\\ \psi_3^{(T_2)}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1^{(T_2)}\varphi_2^{(T_2)}+\varphi_2^{(T_2)}\varphi_1^{(T_2)}],\end{cases} \tag{3-24}$$

这里 $\varphi_i^{(T_2)}(i=1, 2, 3)$ 是 T_2 表示的三个基。考虑到自旋和泡利原理，由(3-21)、(3-22)和(3-24)式可以看出 $\psi^{(A_1)}$、$\psi_i^{(E)}(i=1, 2)$和

$\psi_i^{(T_2)}(i=1, 2, 3)$交换两个电子的轨道波函数是对称的，所以两个电子的自旋函数必须是反对称的。即 $S=0$ 的态，这个自旋态可以写成

$$|\uparrow, \downarrow\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\det\begin{pmatrix}\uparrow & \downarrow\\ \uparrow & \downarrow\end{pmatrix}。$$

总的波函数是轨道部分波函数和自旋部分波函数的乘积。因此我们有 ${}^1A_1$, ${}^1E$ 和 ${}^1T_2$。由(3-23)式知 T_1 表示的轨道部分波函数相对于交换电子是反对称的，因此自旋函数是交换对称的，即处于自旋为 $S=1$ 的三重态：$\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$ 和 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow\uparrow+\downarrow\uparrow)$。所以得 ${}^3T_1$。结果我们亦可得

$$t_2^2 \longrightarrow {}^1A_1\oplus{}^1E\oplus{}^1T_2\oplus{}^3T_1。$$

至于对于图 3 中(d)的 t_2e 能级，由于两个电子所处的轨道是不同的(一为 e 轨道，另一为 t_2 轨道)，所以不受泡利原理限制，可以出现自旋的单态和三重态两种情况，有 $et_2 \longrightarrow {}^1T_1\oplus{}^1T_2\oplus{}^3T_1\oplus{}^3T_2$。类同 t_2^2 相似的讨论，可以有 $e^2 \longrightarrow {}^1A_1\oplus{}^1E\oplus{}^3A_2$ 的分裂。图19-3 中(c)与(e)的连接可以按相同自旋和轨道的两条连线不相交的原则，基本上可决定能级分裂的次序。我们得到图 3 的最后形式。

对于奇数电子体系 d^n(n 为奇)，自旋出现半整数，它在环境场下的分裂要用双值点群的特征标表，双值点群直积表示的分解等，也可在 Koster 等人(1963)所著的书中找到。

§19.4 有效晶体场

我们讨论如下哈密顿：

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_L=\sum_{i=1}^{q}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Z^*e}{r_i}\right)+\sum_{i=1}^{q}V_L(r_i)。\quad (4\text{-}1)$$

$V_L(r_i)$是环境场。由于

$$\hat{H}_0(i)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Z^*e}{r_i}$$

的解是已知的：

$$\begin{cases}\hat{H}_0(i)\psi_{nlm}=\varepsilon_{nl}\psi_{nlm},\\ \psi_{nlm}=R_{nl}(r_i)Y_{lm}(\theta_i,\ \phi_i)。\end{cases}\tag{4-2}$$

以后略去足标 i。能级 ε_{nl} 是 $2l+1$ 度"轨道简并"。我们把 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i)$ 作为微扰，则按量子力学简并态的微扰理论，需要计算矩阵元：

$$\langle nlm'|\hat{V}_L|nlm\rangle,\ m,\ m'=\pm l,\ \pm(l-1),\ \cdots 0。\tag{4-3}$$

对 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$，我们用静电库仑势近似：

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=-\int\frac{\rho(\boldsymbol{R})}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\,d\tau_R,\tag{4-4}$$

这里 $\rho(\boldsymbol{R})$ 为处在空间 $\boldsymbol{R}$ 处的电荷密度，利用展式：

$$\frac{1}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r^l}{R^{l+1}}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}(\theta\phi)\,\overline{Y_{lm}(\theta'\phi')},\tag{4-5}$$

式中$(\theta',\ \phi')$为 $\boldsymbol{R}$ 的极角和辐角。结果 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$可写成

$$\begin{cases}\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=\hat{V}_L(r,\ \theta,\ \phi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}A_{lm}r^lY_{lm}(\theta,\ \phi) & (4\text{-}6)\\ A_{lm}=-\frac{4\pi}{2l+1}\int\frac{\rho(\boldsymbol{R})\overline{Y_{lm}(\theta',\ \phi')}}{R^{l+1}}\,d\tau_R。 & (4\text{-}7)\end{cases}$$

把(4-6)代入(4-3)式可得

$$\begin{aligned}\langle nlm'|\hat{V}_L|nlm\rangle=&\sum_{l''m''}A_{l''m''}(R_{nl},\ r^{l''}R_{nl})(Y_{lm'},\ Y_{l''m''}Y_{lm})\\ &-\sum_{l''=0}^{2l}\sum_{m''=-l''}^{l''}A_{l''m''}\,\overline{r^{l''}}\,(Y_{lm'},\ Y_{l''m''}Y_{lm})\end{aligned}\tag{4-8}$$

这表明 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$的无穷级数展式中，对微扰矩阵元(4-3)式有贡献的只有 $l''\leqslant 2l$ 的头上几项。因此当 $l=2$ 时的有效环境场为

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+\sum_{m=-2}^{2}A_{2m}r^2Y_{2m}+\sum_{m=-4}^{4}A_{4m}r^4Y_{4m}。\tag{4-9}$$

所有奇数 l'' 项一定消失，因为$(Y_{lm'},\ Y_{l''m''}Y_{lm})$中的 $Y_{l''m''}$，当 l'' 为奇数时，它是一个奇函数，而 $\overline{Y_{lm'}}Y_{lm}$ 为偶函数，结果积分消失。(4-9)式的环境场对讨论 $l=2$ 的 d 电子体系是足够了，当讨论 f 电子时，有效的 $\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$需要取到 $l=6$。现利用环境场的对称性来

建立(4-9)式中的一些系数 A_{lm} 的关系。

让我们先来讨论具有 O_h 对称性的环境场。在 O_h 点群中存在一些产生元素：$C_4^1(z)$, σ_{xz}, $C_3^1(111)$。由

$$\hat{P}_{C_4(z)}Y_{lm}(\theta,\ \phi)=Y_{lm}\left(\theta,\ \phi-\frac{\pi}{2}\right)=e^{-i\frac{m}{2}\pi}Y_{lm}(\theta,\ \phi),$$

得

$$\hat{P}_{C_4(z)}\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+\sum_{m=-2}^{2}A_{2m}r^2e^{-i\frac{m}{2}\pi}Y_{2m}+\sum_{m=-4}^{4}A_{4m}r^4e^{-i\frac{4}{2}m\pi}Y_{4m}=\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$$

$$\Rightarrow\frac{m}{2}\pi=2n\pi\ (n=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots)$$

$$\Rightarrow m=0,\ \pm4,\ \pm8,\ \cdots。$$

结果导至(4-9)式中 $m=\pm1,\ \pm2,\ \pm3$ 的项都消失，C_4^1 对称性的结果使

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2Y_{20}+A_{4-4}r^4Y_{4-4}+A_{40}r^4Y_{40}+A_{44}r^4Y_{44}。\tag{4-10}$$

进一步用 σ_{xz}，结果 σ_{xz}: $\theta\to\theta$, $r\to r$, $\phi\to2\pi-\phi$，因此

$$\sigma_{xz}:\ Y_{l0}\to Y_{l0},\quad \sigma_{xz}:\ Y_{44}\to Y_{4-4},\ Y_{4-4}\to Y_{44},$$

由(4-10)式，

$$\hat{P}_{\sigma_{xz}}\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=\hat{V}_L(\boldsymbol{r})\Rightarrow A_{44}=A_{4-4}\Rightarrow$$

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2Y_{20}+A_{40}r^4Y_{40}+A_{44}r^4(Y_{44}+Y_{4-4})\tag{4-11}$$

再由 $C_3^1(111)$ 的对称性，及

$$C_3^1(111):\ (xyz)\to(yzx)\tag{4-12}$$

我们利用 Y_{lm} 与$(x,\ y,\ z)$的关系，先把(4-11)式改写成

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}r^{-2}(3z^2-r^2)$$

$$+A_{40}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}r^{-4}(35z^4-30z^2r^2+3r^4)$$

$$+A_{44}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}r^{-4}[(x+iy)^4+(x-iy)^4]$$

$$= A_{00}Y_{00} + A_{20}r^2\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\,r^{-2}(-x^2-y^2+2z^2)$$

$$+ A_{40}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\,r^{-4}(3x^4+3y^4+8z^4+6x^2y^2$$

$$-24x^2z^2-24y^2z^2)$$

$$+ A_{44}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\,r^{-4}(2x^4-12x^2y^2+2y^4), \tag{4-13}$$

$$\hat{P}_{C_3^2(111)}\hat{V}_L(\boldsymbol{r}) = \hat{V}_L(\boldsymbol{C}_3^1(111)\boldsymbol{r})$$

$$= A_{00}Y_{00} + A_{20}r^2\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4}}\,r^{-2}(2x^2-y^2-z^2)$$

$$+ A_{40}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{64}}\,r^{-4}(8x^4+8y^4+8z^4$$

$$-24x^2y^2-24x^2z^2+6y^2z^2)$$

$$+ A_{44}r^4\sqrt{\frac{9}{4\pi}}\sqrt{\frac{35}{128}}\,r^{-4}(2y^4-12y^2z^2+2z^4)$$

$$= \hat{V}_L(\boldsymbol{r})。 \tag{4-14}$$

比较等式左右 x^2 系数相等，导至 $A_{20}=0$；z^4 系数相等，导至

$$3A_{40}\sqrt{\frac{1}{64}}+2A_{44}\sqrt{\frac{35}{128}}=8A_{40}\sqrt{\frac{1}{64}}\Rightarrow A_{44}=\sqrt{\frac{5}{14}}\,A_{40}, \tag{4-15}$$

结果

$$\hat{V}_{C_3}(r) = A_{00}Y_{00}+A_{40}r^4\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]。 \tag{4-16}$$

对于 T_d 群，存在 $S_4(z)$ 轴，因此有 $C_4^1(z)\cdot i$ 对称操作，它作用在偶数 l 的 Y_{lm} 上与 $C_4^1(z)$ 相同，因此对 T_d 群用 $C_4^1(z)i$ 同样有(4-16)式。同样，对 T_d 群亦存在 $C_2(y)=\sigma_{xz}\cdot i$，因此作用在偶 l 的 Y_{lm} 上，σ_{xz} 与 $C_2(y)$ 相同，结果使用对称性 $C_2(y)$ 亦可导至(4-11)式的结果。同样，T_d 群也存在 $C_3(111)$ 转轴，所以 T_d 群情况下的环境场展式与(4-16)式完全相同。

$$\hat{V}_{T_d}(r)=A_{00}Y_{00}+A_{40}r^4\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]。$$

(4-17)

用同样的方法，我们也可求得 D_{4h} 点群下的有效环境场：

$$\hat{V}_{D_4}(r)=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2Y_{20}+A_{40}r^4\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{35}{18}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]。$$

(4-18)

(4-16)、(4-17)和(4-18)形成的对 d 电子的有效环境场是普适的，只决定于对称性，但是展开系数 A_{00}、A_{20}、A_{40} 则决定于环境的结构。同样的对称性，不同的环境结构是不同的。例如在络合物分子中，中心原子正八面体的配位原子和立方体的配位原子结构，虽同属 O_h 对称性，但由于环境结构不同，结果 A_{lm} 也就不同。A_{lm} 在静电势模型下可以由 (4-7) 式计算。当中心原子周围的电荷分布取成点电荷模型，例如配位体是一些离子，那末(4-7)式积分就退化为对配位体位置的离子求和。在环境场是晶体场的情况时，(4-7)式中的积分可以分成对最近邻(或加上次近邻等)原子、离子势场的求和。因此(4-7)式变为：

$$A_{lm}^{(e)}=-\frac{4\pi}{2l+1}\int\frac{\rho(R)\overline{Y_{lm}(\theta'\phi')}}{R^{l+1}}d\tau_R$$

$$=-\frac{4\pi}{2l+1}\sum_k\frac{q_k\overline{Y_{lm}(\theta_k,\phi_k)}}{R_k^{l+1}}。\qquad(4\text{-}19)$$

这里求和 k 是对中心原子周周配位离子进行的。$(\theta_k,\ \phi_k)$ 是第 k 个配位离子的极角和辐角，q_k 为离子电荷，R_k 为中心原子(离子)到第 k 个配位原子的距离。在 $A_{lm}^{(e)}$ 的右上角的 (e) 特地标明这个系数 A_{lm} 是通过静电模型计算得到的。对正八面体的 O_h 环境场，最近邻的配位离子处在八面体的 6 个顶角上。R_k 均相等，取为 R，离子电荷均为 q，则

$$\begin{cases}A_{lm}^{(e)}=a_l^{(e)}\sum_k\overline{Y_{lm}(\theta_k,\phi_k)} & (4\text{-}20)\\ a_l^{(e)}=-\dfrac{4\pi}{2l+1}\dfrac{q}{R^{l+1}}。 & (4\text{-}21)\end{cases}$$

在正八面体情况，6 个方位角分别为：

$\theta_1=\frac{\pi}{2}, \phi_1=0$; $\theta_2=\frac{\pi}{2}, \phi_2=\frac{\pi}{2}$; $\theta_3=0$, ϕ_3 任意，取为零。

$\theta_4=\frac{\pi}{2}, \phi_4=\pi$; $\theta_5=\frac{\pi}{2}, \phi_5=\frac{3\pi}{2}$; $\theta_6=0$, ϕ_6 任意，取为零。

结果，代入(4-20)得

$$\begin{cases} A_{00}^{(c)}=a_0^{(c)}\cdot\dfrac{3}{\sqrt{\pi}}, \\ A_{40}^{(c)}=a_4^{(c)}\cdot\dfrac{21}{4\sqrt{\pi}}。\end{cases} \tag{4-22}$$

正八面体的有效环境场，在点电荷的静电势模型下为

$$\hat{V}_{O_h}(\boldsymbol{r})=\frac{3}{\sqrt{\pi}}a_0^{(c)}Y_{00}+\frac{21}{4\sqrt{\pi}}a_4^{(c)}r^4\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]。 \tag{4-23}$$

我们同样可以计算立方体的 O_h 环境场，这时配位离子在立方体的八个顶角上，计算结果是

$$A_{00}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}a_0^{(c)},\quad A_{40}=-\frac{14}{3\sqrt{\pi}}a_4^{(c)}。 \tag{4-24}$$

对 T_d 群的正四面体模型，配位离子处在正四面体的四个角顶上，这时

$$A_{00}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}a_0^{(c)},\quad A_{40}=-\frac{7}{3\sqrt{\pi}}a_4^{(c)}。 \tag{4-25}$$

结果我们可以得到这些系数的比值(取 R 与 q 相同时)：

$$\begin{cases} \dfrac{A_{40}(\text{立方体})}{A_{40}(\text{正八面体})}=-\dfrac{8}{9}, \\ \dfrac{A_{40}(\text{正四面体})}{A_{40}(\text{正八面体})}=-\dfrac{4}{9}。\end{cases} \tag{4-26}$$

对于 D_{4h} 对称性的环境场的有效势，一般情况下可写成

$$\hat{V}_{D_{4h}}=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2Y_{20}+A_{40}r^4Y_{40}+A_{44}r^4(Y_{44}+Y_{4-4})。$$

如果配位体离子是处于 σ_h 平面上的正方形顶角上，则

$$A_{00}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}a_0^{(c)},\quad A_{20}=-\sqrt{\frac{5}{\pi}}a_4^{(c)},$$

$$A_{40}=\frac{9}{4\sqrt{\pi}}a_4^{(c)},\ A_{44}=\sqrt{\frac{35}{18}}\cdot A_{40}。$$

如果配位体不是离子而是中性原子，那末在中心离子电场的感应下可以使配位原子发生电极化，用极化的电偶极矩模型，仍用静电势的计算方法，如果假定配位原子的电偶极矩为 μ，那末由这些电偶极矩引起的环境场用 $\hat{V}_L^{(\mu)}$ 来标记，同样有 $\hat{V}_{O_h}^{(\mu)}$，$\hat{V}_{T_d}^{(\mu)}$，$\hat{V}_{D_{4h}}^{(\mu)}$ 的环境场，O_h 可以分正八面体和立方体模型。结果在(4-22)，(4-23)，(4-24)，(4-25)和(4-26)式中的 $a_0^{(c)}$、$a_2^{(c)}$ 和 $a_4^{(c)}$ 均用 $a_0^{(\mu)}$、$a_2^{(\mu)}$ 和 $a_4^{(\mu)}$ 代替。它们的数值分别由下式表示。

$$a_l^{(\mu)}=-4\pi\frac{l+1}{2l+1}\frac{\mu}{R^{l+2}}。\qquad(4\text{-}27)$$

总括起来，我们用点电荷的静电模型。得

在 O_h，T_d 群对称性下，有效环境场为：

$$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})=A_{00}Y_{00}+A_{40}r^4\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]。\qquad(4\text{-}28)$$

正八面体结构时：

$$A_{00}=\frac{3}{\sqrt{\pi}}a_0^{(i)},\ A_{40}=\frac{21}{4\sqrt{\pi}}a_4^{(i)},\ i=e,\ \mu。\qquad(4\text{-}29)$$

立方体结构时：

$$A_{00}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}a_0^{(i)},\ A_{40}=-\frac{14}{3\sqrt{\pi}}a_4^{(i)},\ i=e,\ \mu。\qquad(4\text{-}30)$$

正四面体结构时：

$$A_{00}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}a_0^{(i)},\ A_{40}=-\frac{7}{3\sqrt{\pi}}a_4^{(i)},\ i=e,\ \mu。\qquad(4\text{-}31)$$

系数比：

$$\frac{A_{00}(\text{立方体})}{A_{00}(\text{正八面体})}=\frac{4}{3},\quad\frac{A_{00}(\text{正四面体})}{A_{00}(\text{正八面体})}=\frac{2}{3}。\qquad(4\text{-}32)$$

$$\frac{A_{40}(\text{立方体})}{A_{40}(\text{正八面体})}=-\frac{8}{9},\quad\frac{A_{40}(\text{正四面体})}{A_{40}(\text{正八面体})}=-\frac{4}{9}。\qquad(4\text{-}33)$$

在 D_{4h} 群对称性下，有效环境场为

$$\hat{V}_L(r)=A_{00}Y_{00}+A_{20}r^2Y_{20}+A_{40}r^4Y_{40}+A_{44}r^4(Y_{44}+Y_{4-4})。$$

(4-34)

正方形结构时：

$$A_{00}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}a_0^{(i)},\ A_{20}=-\sqrt{\frac{5}{\pi}}a_2^{(i)},$$

$$A_{40}=\frac{9}{4\sqrt{\pi}}a_4^{(i)},\ A_{00}=\sqrt{\frac{35}{18}}A_{40}^{(i)},\ i=e,\ \mu \qquad (4\text{-}35)$$

常数 $a_l^{(i)}(i=e,\ \mu)$ 可由下式计算：

$$\begin{cases} a_0^{(e)}=4\pi\dfrac{-q}{R},\ a_2^{(e)}=-\dfrac{4\pi}{5}\dfrac{q}{R^3},\ a_4^{(e)}=-\dfrac{4\pi}{9}\dfrac{q}{R^5}; \\ a_0^{(\mu)}=-4\pi\dfrac{\mu}{R^2},\ a_2^{(\mu)}=-\dfrac{12\pi}{5}\dfrac{\mu}{R^4},\ a_4^{(\mu)}=-\dfrac{20\pi}{9}\dfrac{\mu}{R^6}。\end{cases}$$

(4-36)

由于我们这里讨论的环境场 $\hat{H}_L$ 是与自旋无关的，所以原来在自由离子情况下(或自由原子)每个能级的自旋简并度是始终保留的，也就是说环境场不改变自旋的组态。

§19.5 d^1 系的能级在环境场下的分裂

d^1 系的模型哈密顿是一个单电子的哈密顿：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2-\frac{Z^*e}{r}+\hat{V}_L(r)=\hat{H}_0+\hat{V}_L。 \qquad (5\text{-}1)$$

我们把 $\hat{V}_L$ 作为微扰，也就是外场 $\hat{V}_L$ 比内场 $-\frac{Z^*e}{r}$ 要小得多。因此由

$$\hat{H}_0\psi_{nlm\sigma}=\varepsilon_{nl}\psi_{nlm\sigma}。 \qquad (5\text{-}2)$$

对于 d^1 体系，$l=2$，因此能量为 ε_{nl} 的状态是 10 度简并的，在 5 个 d 轨道上各可占有两种自旋状态。因此我们要弄清楚这个 10 度简并的能级在环境场下的分裂，就相当于解一个 10 度简并的量子力学微扰问题。所以我们只需要计算微扰矩阵元 $(\psi_{nlm\sigma},\ \hat{V}_L\psi_{nlm'\sigma'})$。由于 $\hat{V}_L$ 与自旋无关，所以有：

$$(\psi_{nlm\sigma},\ \hat{V}_L\psi_{nlm'\sigma'})=(\psi_{nlm},\ \hat{V}_L\psi_{nlm'})\delta_{\sigma\sigma'}。 \qquad (5\text{-}3)$$

10×10 的久期方程可以分解成两块完全相同的 5×5 久期方程，结果原来的自旋二度简并被保持。要求解这 5×5 的久期方程，就要计算矩阵元：

$$\langle m|\hat{V}_L|m'\rangle=(\varphi_{nlm},\hat{V}_L\varphi_{nlm'})。\tag{5-4}$$

式中 $\varphi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\phi)$。最好的办法是由$\{\varphi_{nlm}\}$这 5 个基重新线性组合成环境场对称群的不可约表示的基。由表 19-4 可知，$l=2$的 d 态波函数负载了 $O(3)$ 群的 $\hat{G}^{(2)}$ 不可约表示，它在分导到一些点群时将约化如下：

$$d\xrightarrow{O_h}E_g\oplus T_{2g}\xrightarrow{T_d}E\oplus T_2\xrightarrow{D_2}E\oplus(A_1\oplus E),$$

$$d\xrightarrow{D_{4h}}A_{1g}\oplus B_1\oplus B_{2g}\oplus E_g\xrightarrow{C_{4v}}A_1\oplus B_1\oplus B_2\oplus E。$$

因此如果我们讨论的 d^1 系统的环境场是 O_h 对称性，那末 d^1 系的谱项 ^2D 被分裂成

$$^2D\xrightarrow{O_h}{}^2E_g\oplus{}^2T_{2g}。\tag{5-5}$$

可以把 5 个$\{\varphi_{n2m}\}$重新组合成 E_g 和 T_{2g} 不可约表示的基，在简单的特征标表中(上册附录 1)，可以查到用实球谐函数(xz, yz, xy)可以作为 T_{2g} 表示的三个基。$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$ 可以作为 E_g 表示的基。我们也可以取虚球谐函数作基，由于配位场理论中经常出现的积分是求 Y_{lm} 的矩阵元，所以我们可用虚球谐函数的对称化的配偶基：

$$E_g:\ (\varphi_1=\varphi_{n20};\ \varphi_2=(\varphi_{n22}+\varphi_{n2-2})/\sqrt{2})。\tag{5-6}$$

$$T_{2g}:\begin{cases}\varphi_3=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n22}-\varphi_{n2-2}),\\ \varphi_4=-\varphi_{n21},\\ \varphi_5=\varphi_{n2-1}。\end{cases}\tag{5-7}$$

上述对称化基的求得，可以利用投影算子的方法办到。在一些教科书中已经列成许多表格，(例如 Bradly and Cracknell(1972)和 H. L. Schläfer and G. Gliemann(1969) 等书中都可找到比较详细的表格)。我们把它摘录在表 19-5 至 19-7 中。这些表中只列出角函数部分，而 $R_{nl}(r)$在点群操作下是一个不变量，所以可任

表 19–5　在 O_h 群情况下由 Y_{lm} 组成的对称化的角函数

l	不可约表示	对称化角函数
0	A_{1g}	$Y_{0,0}$
1	T_{1u}	$Y_{1,1}; Y_{1,0}; Y_{1,-1}$
2	E_g	$Y_{2,0}; \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2}+Y_{2,-2})$
	T_{2g}	$Y_{2,-1}; \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,1}-Y_{2,-2}); -Y_{2,1}$
3	A_{2u}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{3,2}-Y_{3,-2})$
	T_{1u}	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{5}Y_{3,-3}+\sqrt{3}Y_{3,1}); Y_{3,0};$ $-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{5}Y_{3,3}+\sqrt{3}Y_{3,-1})$
	T_{2u}	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{3}Y_{3,3}-\sqrt{5}Y_{3,-1}); \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{3,2}+Y_{3,-2});$ $-\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{3}Y_{3,-3}-\sqrt{5}Y_{3,1})$
4	A_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{2}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right\}$
	E_g	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}Y_{4,0}-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right\};$ $\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,2}+Y_{4,-2})$
	T_{1g}	$-\sqrt{\frac{1}{8}}(Y_{4,-3}+\sqrt{7}Y_{4,1}); \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,3}-Y_{4,-4});$ $\sqrt{\frac{1}{8}}(Y_{4,3}+\sqrt{7}Y_{4,-1})$
	T_{2g}	$\sqrt{\frac{1}{8}}(\sqrt{7}Y_{4,3}-Y_{4,-1}); \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,2}-Y_{4,-2});$ $\sqrt{\frac{1}{8}}(Y_{4,1}-\sqrt{7}Y_{4,-3})$

表 19-6　在 D_{4h} 群情况下由 Y_{lm} 组成的对称化的角函数

l	不可约表示	对称化的角函数
0	A_{1g}	$Y_{0,0}$
1	A_{2u}	$-iY_{1,0}$
	E_u	$i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1}-Y_{1,-1});\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1}+Y_{1,-1})$
2	A_{1g}	$Y_{2,0}$
	B_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2}+Y_{2,-2})$
	B_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2}-Y_{2,-2})$
	E_g	$i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-1}+Y_{2,1});-\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,-1}-Y_{2,1})$
	A_{2u}	$-iY_{3,0}$
	B_{1u}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{3,2}-Y_{3,-2})$
	B_{2u}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{3,2}+Y_{3,2})$
3	E_u	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{5}(Y_{3,3}-Y_{3,-3})-\sqrt{3}(Y_{3,1}-Y_{3,-1})\};$
		$-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{5}(Y_{3,3}+Y_{3,-3})+\sqrt{3}(Y_{3,1}+Y_{3,-1})\}$
	E_u	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}(Y_{3,3}-Y_{3,-3})+\sqrt{5}(Y_{3,1}-Y_{3,-1})\};$
		$\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{3}(Y_{3,3}+Y_{3,-3})-\sqrt{5}(Y_{3,1}+Y_{3,-1})\}$
4	A_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{2}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right\}$
	A_{1g}	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}Y_{4,0}-\sqrt{\frac{7}{2}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right.$

（续表）

l	不可约表示	对称化的角函数
4	A_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,4}-Y_{4,-4})$
	B_{1g}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,2}+Y_{4,-2})$
	B_{2g}	$-i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,4}-Y_{4,-2})$
	E_g	$-i\sqrt{\frac{1}{16}}\{Y_{4,3}+Y_{4,-3}+\sqrt{7}(Y_{4,1}+Y_{4,-1})\}$; $\sqrt{\frac{1}{16}}\{Y_{4,3}-Y_{4,-3}-\sqrt{7}(Y_{4,1}-Y_{4,-1})\}$
	E_g	$i\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}(Y_{4,3}+Y_{4,-3})-(Y_{4,1}+Y_{4,-1})\}$, $-\sqrt{\frac{1}{16}}\{\sqrt{7}(Y_{4,3}-Y_{4,-3})+(Y_{4,1}-Y_{4,-1})\}$

表 19-7　在 D_3 群情况下由 Y_{lm} 组成的对称化的角函数

l	不可约表示	对称化的角函数
0	A_1	$Y_{0,0}$
1	A_2	$i\sqrt{\frac{1}{3}}\left\{\sqrt{\frac{1}{2}}[(Y_{1,1}-Y_{1,-1})-i(Y_{1,1}+Y_{1,-1})]-Y_{1,0}\right\}$
	E	$-\sqrt{\frac{1}{4}}\{(Y_{1,1}+Y_{1,-1})-i(Y_{1,1}-Y_{1,-1})\}$
		$\sqrt{\frac{1}{12}}\{(Y_{1,1}+Y_{1,-1})+i(Y_{1,1}-Y_{1,-1}+2\sqrt{2}Y_{1,0})\}$

（续表）

l	不可约表示	对称化的角函数
2	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\{(Y_{2,1}+Y_{2,-1}-Y_{2,2}+Y_{2,-2})$ $+i(Y_{2,1}-Y_{2,-1})\}$
	E	$Y_{2,0}$; $\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2}+Y_{2,-2})$
	E	$\sqrt{\frac{1}{12}}\{(Y_{2,1}-Y_{2,-1})-i(Y_{2,1}+Y_{2,-1}+2Y_{2,2}$ $-2Y_{2,-2})\}$; $\sqrt{\frac{1}{4}}\{(Y_{2,1}-Y_{2,-1})+i(Y_{2,1}+Y_{2,-1})\}$
3	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(-\sqrt{3}Y_{3,3}+\sqrt{5}Y_{3,-1})$ $+(1+i)(\sqrt{3}Y_{3,-3}-\sqrt{5}Y_{3,1})]-(Y_{3,2}+Y_{3,-2})\right\}$
	A_2	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{3,2}-Y_{3,-2})$
	A_2	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(-\sqrt{5}Y_{3,-3}-\sqrt{3}Y_{3,1})$ $+(1+i)(\sqrt{5}Y_{3,3}+\sqrt{3}Y_{3,-1})]-\sqrt{2}Y_{3,0}\right\}$
	E	$\begin{cases}\sqrt{\frac{1}{32}}\{(1-i)(\sqrt{5}Y_{3,-3}+\sqrt{3}Y_{3,1})$ $+(1+i)(\sqrt{5}Y_{3,3}+\sqrt{3}Y_{3,-1})\} \\ -\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1+i)(\sqrt{5}Y_{3,-3}+\sqrt{3}Y_{3,1})\right. \\ \left.+(1-i)(\sqrt{5}Y_{3,3}+\sqrt{3}Y_{3,-1})]-i2\sqrt{2}Y_{3,0}\right\}\end{cases}$

（续表）

l	不可约表示	对称化的角函数
3	E	$\begin{cases}\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1+i)(\sqrt{3}Y_{3,3}-\sqrt{5}Y_{3,-1})+(1-i)(\sqrt{3}Y_{3,-3}-\sqrt{5}Y_{3,1})]-2i(Y_{3,2}+Y_{3,-2})\right\}\\ -\sqrt{\frac{1}{32}}\{(1-i)(-\sqrt{3}Y_{3,3}+\sqrt{5}Y_{3,-1})+(1+i)(-\sqrt{3}Y_{3,-3}+\sqrt{5}Y_{3,1})\}\end{cases}$
4	A_1	$\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{7}Y_{4,0}+\sqrt{\frac{5}{2}}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right\}$
	A_1	$i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(\sqrt{7}Y_{4,3}-Y_{4,-1})+(1+i)\times(-Y_{4,1}+\sqrt{7}Y_{4,-3})]-(Y_{4,2}-Y_{4,-2})\right\}$
	A_2	$-i\sqrt{\frac{1}{6}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(Y_{4,-3}+\sqrt{7}Y_{4,1})+(1+i)\times(Y_{4,3}+\sqrt{7}Y_{4,-1})]+(Y_{4,4}-Y_{4,-4})\right\}$
	E	$-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{5}Y_{4,0}-\frac{\sqrt{7}}{2}(Y_{4,4}+Y_{4,-4})\right\}$; $\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{4,2}+Y_{4,-2})$
	E	$\begin{cases}-\sqrt{\frac{1}{32}}\{(1-i)(-Y_{4,-3}-\sqrt{7}Y_{4,1})+(1+i)(Y_{4,3}+\sqrt{7}Y_{4,-1})\}\\ \sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1-i)(-Y_{4,3}-\sqrt{7}Y_{4,1})+(1-i)\times(Y_{4,-3}+\sqrt{7}Y_{4,-1})]+i2(Y_{4,4}-Y_{4,-4})\right\}\end{cases}$
	E	$\begin{cases}-\sqrt{\frac{1}{12}}\left\{\sqrt{\frac{1}{8}}[(1+i)(\sqrt{7}Y_{4,3}-Y_{4,-1})+(1-i)\times(Y_{4,1}-\sqrt{7}Y_{4,-3})]+i2(Y_{4,2}-Y_{4,-2})\right\}\\ -\sqrt{\frac{1}{32}}\{(1-i)(\sqrt{7}Y_{4,3}-Y_{4,-1})+(1+i)(Y_{4,1}-\sqrt{7}Y_{4,-3})\}\end{cases}$

意地乘到角函数上去而不改变其变换性质。

现在利用(5-6)和(5-7)式的基，就可以使 5×5 的久期方程对角化，这是因为现在 $\hat{\mathcal{V}}_L$ 是 O_h 的对称算子，所以有

$$(\varphi_i,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_j)=\delta_{ij}A_j。\tag{5-8}$$

E_g 表示的能级是二度简并的，T_{2g} 表示的能级是三度简并的。E_g 能级由下式计算其修正：

$$\Delta\mathcal{E}(^2E_g)=(\varphi_1,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_1)=(\varphi_2,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_2)。\tag{5-9}$$

T_{2g} 能级的修正为

$$\Delta\mathcal{E}(^2T_{2g})=(\varphi_3,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_3)=(\varphi_4,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_4)=(\varphi_5,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_5)。\tag{5-10}$$

现在我们在(5-9)、(5-10)中代入 O_h 群配位场及(5-6)和(5-7)式，就可以定量地计算能级的移动。由(4-28)式得

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{E}(E_g)&=(\varphi_1,\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_1)=(\varphi_{n20},\ \hat{\mathcal{V}}_L\varphi_{n20})\\&=A_{00}\overline{r^0}Y_{00}\\&\quad+A_{40}\overline{r^4}\left(Y_{20},\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]Y_{20}\right)\end{aligned}\tag{5-11}$$

这里

$$\overline{r^n}=\int_0^\infty\overline{R_{n2}(r)}r^nR_{n2}(r)\cdot r^2dr。\tag{5-12}$$

利用三球谐函数的积分，不难得到

$$\begin{cases}(Y_{20},\ Y_{l0}Y_{20})=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}},\dfrac{\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}},\dfrac{3}{7\sqrt{\pi}},\ (l=0,\ 2,\ 4\text{时}),\\(Y_{2\pm1},\ Y_{l0}Y_{2\pm1})=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}},\dfrac{\sqrt{5}}{14\sqrt{\pi}},-\dfrac{2}{7\sqrt{\pi}},\ (l=0,\ 2,\ 4\text{时}),\\(Y_{2\pm2},\ Y_{l0}Y_{2\pm2})=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}},-\dfrac{\sqrt{5}}{7\sqrt{\pi}},\dfrac{1}{14\sqrt{\pi}},\ (l=0,\ 2,\ 4\text{时})。\\(Y_{2\pm2},\ Y_{l\pm4}Y_{2\mp2})=0,\ 0,\ \dfrac{\sqrt{70}}{14\sqrt{\pi}},\ (l=0,\ 2,\ 4\text{时})。\end{cases}\tag{5-13}$$

所有奇数 l 的积分为零，把这些积分值代入(5-11)式，得

$$\Delta\mathscr{E}(E_g)=A_{00}\overline{r^0}Y_{00}+A_{40}\overline{r^4}\frac{6}{14\sqrt{\pi}}。\tag{5-14}$$

同理可求

$$\Delta\mathscr{E}(T_{2g})=A_{00}\overline{r^0}Y_{00}-A_{40}\overline{r^4}\frac{4}{14\sqrt{\pi}}。\tag{5-15}$$

式中 $Y_{00}=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$。结果得到了 E_g 能级和 T_{2g} 能级的分裂。分裂的间隔 ΔE 是

$$|\Delta E|=\frac{10}{14\sqrt{\pi}}\overline{r^4}|A_{40}|\tag{5-16}$$

对于正八面体的配位场，如果假定配位离子是负离子，则 $g<0$，由(4-36)式知 $a_l^{(e)}$ 是正的，结果由(4-29)式得

$$A_{00}=\frac{3}{\sqrt{\pi}}a_0^{(e)}>0,\ A_{40}=\frac{21}{4\sqrt{\pi}}a_4^{(e)}>0。\tag{5-17}$$

记

$$\overline{r^4}A_{40}/14\sqrt{\pi}=\frac{3}{8\pi}a_4^{(e)}\overline{r^4}=\tilde{C}>0,\tag{5-18}$$

则有

$$\begin{cases}\Delta\mathscr{E}_{(正八面体)}(^2E_g)=\varepsilon_{0(正八面体)}+6\tilde{C}=\tilde{B}+6\tilde{C},\\ \Delta\mathscr{E}_{(正八面体)}(^2T_{2g})=\varepsilon_{0(正八面体)}-4\tilde{C}=\tilde{B}-4\tilde{C}。\end{cases}\tag{5-19}$$

如果代入立方体的数据，在(5-14)，(5-15)式中注意到(4-32)和(4-33)式的系数比例，立即可得

$$\begin{cases}\Delta\mathscr{E}_{立方体}(^2E_g)=\frac{4}{3}\tilde{B}-\frac{8}{9}6\tilde{C},\\ \Delta\mathscr{E}_{立方体}(^2T_{2g})=-\frac{4}{3}\tilde{B}+4\frac{8}{9}\tilde{C}。\end{cases}\tag{5-20}$$

对于 T_d 点群，

$$E_g\xrightarrow{T_d}E,\ T_{2g}\xrightarrow{T_d}T_2,$$

在 T_d 群下的 E 和 T_2 表示的基与(5-6)，(5-7)的基相同，$\hat{V}_L$ 的形式也与 O_h 相同，不同的只是系数 A_{00} 和 A_{40}。用(4-32)和(4-33)式立即可得

$$\begin{cases}\Delta\mathscr{E}_{正四面体}(^2E)=\frac{2}{3}\tilde{B}-\frac{4}{9}\cdot6\tilde{C},\\ \Delta\mathscr{E}_{正四面体}(^2T_2)=\frac{2}{3}\tilde{B}+\frac{4}{9}\cdot4\tilde{C}。\end{cases}\tag{5-21}$$

从(5-19)和(5-21)比较，可见 ^2D 谱项在正八面体的环境场下的分裂后的能级次序正好和正四面体(T_d)的环境场下的分裂次序颠倒过来。在正八面体情况，$\varepsilon(^2T_{2g})<\varepsilon(^2E_g)$，而正四面体情况却 $\varepsilon(^2E)<\varepsilon(^2T_2)$。图 19.5 给出 ^2D 能级在正八面体、立方体和正四面体情况下的分裂方式。

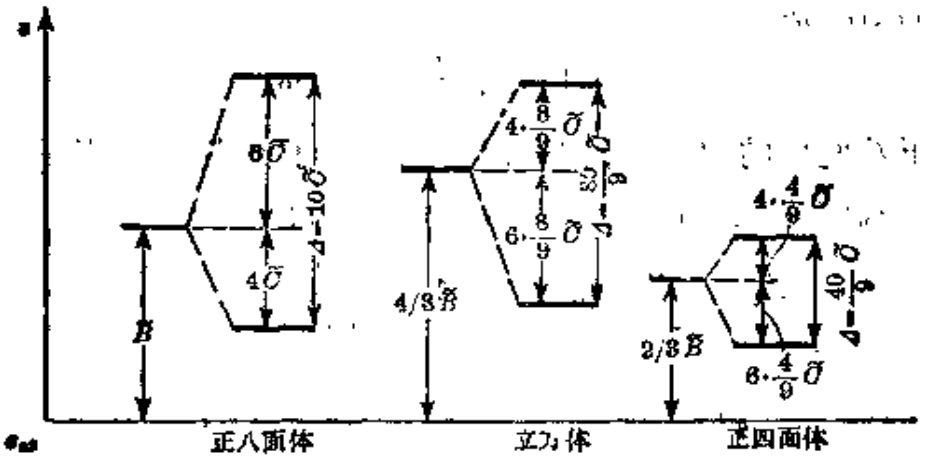


图 19.5

§19.6 d^2 系的能级在环境场下的分裂

d^2 系的处理比 d^1 系要复杂，它的能级在环境场情况下的分裂将与环境场的大小有很大的关系，在不同强度的环境场下，由§3可知，能级的次序可以发生较大的变化。作为一个例子，我们这一节将讨论图 19.3 中(a)→(b)→(c)的序列。而(a)→(b)是自由原子或离子当考虑了电子-电子库仑作用后引起的能级的分裂，(b)→(c)才是环境场引入后引起的能级进一步的分裂。

d^2 体系的哈密顿为

$$\begin{cases}\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_e+\hat{H}_L,\\ \hat{H}_0+\hat{H}_e=\sum_{i=1}^{2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2-\frac{Z^*e}{r_i}+\frac{e^2}{|r_1-r_2|}\right],\\ \hat{H}_L=\sum_{i=1}^{2}\hat{V}_L(r_i)。\end{cases}\tag{6-1}$$

先把 $\hat{H}_e$ 作为微扰。我们解出 $\hat{H}_0+\hat{H}_e$ 体系的 d^2 能级的分裂情况，

求出 $\hat{H}_0+\hat{H}_e$ 的一级微扰能量本征值和零级近似波函数。由§2知道

$$d^2 \longrightarrow {}^1G\oplus{}^3F\oplus{}^1D\oplus{}^3P\oplus{}^1S。 \tag{6-2}$$

对应能级 $E({}^1G|d^2)$, $E({}^3F|d^2)$, $L({}^1D|d^2)$, $E({}^3P|d^2)$和$E({}^1S|d^2)$的值可在表19-3中找到，而相应的零级近似波函数已在表19-2中给出。我们把这些能级和波函数为作 $\hat{H}_0+\hat{H}_e$ 的(近似的)本征值和本征函数，然后引入 $\hat{H}_L$ 环境场作微扰，这样就会使 ${}^1G$, ${}^3F$, ${}^1D$, ${}^3P$ 等能级进一步发生分裂，分裂的定性图象已在图19-3(*o*)中给出。要定量计算这些分裂的能级，就需要在 ${}^1G$, ${}^3F$, …, ${}^3P$ 等能级基础上进一步使用量子力学的简并态微扰理论。现在我们讨论 O_h 场下每个谱项 ${}^{2S+1}L$ 分裂的情况。

(一) ${}^1S$ 谱项的分裂

它是轨道单重的，因此一级微扰能量就是 $\hat{H}_L$ 在 ${}^1S$ 的本征态的平均。${}^1S$ 态的波函数由表19-2知：

$$\begin{aligned}\psi({}^1A_{1g}|{}^1S)&=\psi(0,\ 0;0,\ 0)\\&=\frac{1}{\sqrt{5}}[|2^+,\ -2^-\rangle-|2^-,\ -2^+\rangle-|1^+,\ -1^-\rangle\\&\quad+|1^-,\ -1^+\rangle+|0^+,\ 0^-\rangle]。\end{aligned}\tag{6-3}$$

这个 ${}^1S$ 态在分导到 O_h 体系时是属 ${}^1A_{1g}$ 态。所以 ${}^1A_{1g}$ 态的能量修正是：

$$\begin{aligned}\Delta E({}^1A_{1g}|{}^1S)&=(\psi(0,\ 0;0,\ 0),\ \hat{H}_L\psi(0,0;0,0))\\&=(\psi(0,0;0,0),\ [\hat{V}_L(1)+\hat{V}_L(2)]\psi(0,0;0,0))。\end{aligned}\tag{6-4}$$

一般存在关系

$$\begin{aligned}&\langle 2^+,\ -2^-|\hat{V}_L(1)+\hat{V}_L(2)|2^+,\ -2^-\rangle\\&=\langle 2^+|\hat{V}_L|2^+\rangle+\langle -2^-|\hat{V}_L|-2^-\rangle,\\&\cdots\cdots\end{aligned}\tag{6-5}$$

所以把(6-3)代入(6-4)及用(6-5)的关系，我们有

$$\Delta E({}^1A_{1g}|{}^1S)=\frac{1}{5}\{\langle 2^+|\hat{V}_L|2^+\rangle+\langle -2^-|\hat{V}_L|-2^-\rangle$$
$$+\langle 2^-|\hat{V}_L|2^-\rangle+\langle -2^+|\hat{V}_L|-2^+\rangle$$
$$+\langle 1^+|\hat{V}_L|1^+\rangle+\langle -1^-|\hat{V}_L|-1^-\rangle$$
$$+\langle 1^-|\hat{V}_L|1^-\rangle+\langle -1^+|\hat{V}_L|-1^+\rangle$$
$$+\langle 0^+|\hat{V}_L|0^+\rangle+\langle 0^-|\hat{V}_L|0^-\rangle\} \qquad (6\text{–}6)$$

因为 $\hat{V}_L$ 与自旋无关，所以有

$$\langle m\alpha|\hat{V}_L|m'\beta\rangle=\delta_{\alpha\beta}\langle m|\hat{V}_L|m'\rangle。$$

代入(6–6)式有

$$\Delta E({}^1A_{1g}|{}^1S)=\frac{2}{5}\{\langle 2|\hat{V}_L|2\rangle+\langle -2|\hat{V}_L|-2\rangle$$
$$+\langle 1|\hat{V}_L|1\rangle+\langle -1|\hat{V}_L|-1\rangle$$
$$+\langle 0|\hat{V}_L|0\rangle\}。$$

因为 $\langle m|\hat{V}_L|m\rangle=\langle -m|\hat{V}_L|-m\rangle$，所以有

$$\Delta E({}^1A_{1g}|{}^1S)=\frac{2}{5}\{2\langle 2|\hat{V}_L|2\rangle+2\langle 1|\hat{V}_L|1\rangle+\langle 0|\hat{V}_L|0\rangle\}, \qquad (6\text{–}7)$$

$$\langle 2|\hat{V}_L|2\rangle=\int\overline{\varphi_{n22}}\hat{V}_{O_h}\varphi_{n22}d\tau$$
$$=A_{00}\,\overline{r^0}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\overline{Y_{22}}Y_{00}Y_{22}\sin\theta d\theta\,d\phi$$
$$+A_{40}\,\overline{r^4}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\overline{Y_{22}}\left[Y_{40}+\sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{44}+Y_{4-4})\right]$$
$$\times Y_{22}\sin\theta\,d\theta\,d\phi$$
$$=A_{00}\,\overline{r^0}Y_{00}+A_{40}\overline{r^4}\left[\frac{1}{14\sqrt{\pi}}+\sqrt{\frac{5}{14}}(0+0)\right]$$
$$=A_{00}\,\overline{r^0}Y_{00}+A_{40}\frac{\overline{r^4}}{14\sqrt{\pi}}=\tilde{B}+\tilde{C}。 \qquad (6\text{–}8)$$

同理可求

$$\langle 1|\hat{V}_L|1\rangle=A_{00}\overline{r^0}Y_{00}-4A_{40}\frac{\overline{r^4}}{14\sqrt{\pi}}=\tilde{B}-4\tilde{C}, \qquad (6\text{–}9)$$

$$\langle 0|\hat{V}_L|0\rangle=A_{00}\overline{r^0}Y_{00}+6A_{40}\frac{\overline{r^4}}{14\sqrt{\pi}}=\tilde{B}+6\tilde{C} \qquad (6\text{–}10)$$

把(6-8)～(6-10)代入(6-7)得

$$\Delta E(^1A_{1g}|^1S)=2\tilde{B}。 \tag{6-11}$$

(二) ^1D 谱项的分裂

在 O_h 群下，

$$^1D \longrightarrow {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g}。 \tag{6-12}$$

由表 19-5，知道由 $L=2$ 的角函数构成的 E_g 和 T_{2g} 表示的基分别为

$$\begin{cases} E_g: & Y_{2,0};\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2}+Y_{2,-2})。 \\ T_{2g}: & Y_{2,-1};\ \sqrt{\dfrac{1}{2}}(Y_{2,2}-Y_{2,-2});\ -Y_{2,1}。 \end{cases} \tag{6-13}$$

因此对 d^2 体系的 ^1D 谱项的对称化了的波函数利用表 19-2 得：

$$\begin{aligned} \psi_1(^1E_g|^1D)&=\psi(2,0;0,0) \\ &=\sqrt{\frac{4}{14}}[|2^+,-2^-\rangle=|2^-,-2^+\rangle-|0^+,0^-\rangle] \\ &\quad+\sqrt{\frac{1}{14}}[|1^+,-1^-\rangle-|1^-,-1^+\rangle], \end{aligned} \tag{6-14}$$

$$\begin{aligned} \psi_2(^1E_g|^1D)&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(2,2;0,0)+\psi(2,-2;0,0)) \\ &=\frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\sqrt{\frac{2}{7}}|2^+,0^-\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}|2^-,0^+\rangle \\ &\quad-\sqrt{\frac{3}{7}}|1^+,1^-\rangle+\sqrt{\frac{2}{7}}|0^+,-2^-\rangle \\ &\quad-\sqrt{\frac{2}{7}}|0^-,-2^+\rangle-\sqrt{\frac{3}{7}}|-1^+,1^-\rangle\Big], \end{aligned} \tag{6-15}$$

$$\begin{aligned} \psi_1(^1T_{2g}|^1D)&=\psi(2,-1;0,0) \\ &=\sqrt{\frac{6}{14}}[|1^+,-2^-\rangle-|1^-,+2^+\rangle] \\ &\quad+\sqrt{\frac{1}{14}}[|0^-,-1^+\rangle-|0^+,-1^-\rangle], \end{aligned} \tag{6-16}$$

$$\psi_2({}^1T_{2g}|{}^1D)=\sqrt{\frac{1}{2}}[\psi(2,2;0,0)-\psi(2,-2;0,0)]$$
$$=\sqrt{\frac{1}{2}}\Big[\sqrt{\frac{2}{7}}|2^+,0^-\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}|2^-,0^+\rangle$$
$$-\sqrt{\frac{3}{7}}|1^+,1^-\rangle-\sqrt{\frac{2}{7}}|0^+,-2^-\rangle$$
$$+\sqrt{\frac{2}{7}}|0^-,-2^+\rangle+\sqrt{\frac{3}{7}}|-1^+,-1^-\rangle\Big], \tag{6-17}$$

$$\psi_3({}^1T_{2g}|{}^1D)=-\psi(2,1;0,0)$$
$$=\sqrt{\frac{6}{14}}[|2^-,-1^+\rangle-|2^+,-1^-\rangle]$$
$$+\sqrt{\frac{1}{14}}[|1^+,0^-\rangle-|1^-,0^+\rangle]。 \tag{6-18}$$

可以计算得：

$$\Delta E({}^1E_g|{}^1D)=(\psi(2,0;0,0),\ \hat{\hat{H}}_L\psi(2,0;0,0))$$
$$=2\tilde{B}+\frac{24}{7}\tilde{C}, \tag{6-19}$$

$$\Delta E({}^1T_{2g}|{}^1D)=2\tilde{B}-\frac{16}{7}\tilde{C}。 \tag{6-20}$$

（三）^1G 谱项的分裂

由表 19-4 知，当 $L=4$ 时，有

$$^1G\xrightarrow{O_h}{}^1A_{1g}\oplus{}^1E_g\oplus{}^1T_{1g}\oplus{}^1T_{2g}。$$

再由表 19-5 及表 19-2 可以构成 $^1A_{1g}$，^1E_g，$^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$ 的基，从而如上面求 ^1S 和 ^1D 能量分裂相同的方法，可以求得

$$\begin{cases}\Delta E({}^1A_{1g}|{}^1G)=2\tilde{B}+4\tilde{C},\\ \Delta E({}^1E_g|{}^1G)=2\tilde{B}+\frac{4}{7}\tilde{C},\\ \Delta E({}^1T_{1g}|{}^1G)=2\tilde{B}+2\tilde{C},\\ \Delta E({}^1T_{2g}|{}^1G)=2\tilde{B}-\frac{26}{7}\tilde{C}。\end{cases} \tag{6-21}$$

（四）^3P 谱项的分裂

由表 19-4 知

$$^3P \xrightarrow{O_h} {}^3T_{1g}。$$

由表 19-5 及表 19-2 可以构成 $^3T_{1g}$ 的对称化的轨道波函数，从而求得

$$\Delta E(^3T_{1g}|^3P) = 2\tilde{B}。 \tag{6-22}$$

（五）^3F 谱项的分裂

由表 19-4 知

$$3F \xrightarrow{O_h} {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}。$$

像上述同样方法，可以计算得

$$\begin{cases} \Delta E(^3A_{2g}|^3F) = 2\tilde{B} + 12\tilde{C}, \\ \Delta E(^3T_{1g}|^3F) = 2\tilde{B} - 6\tilde{C}, \\ \Delta E(^3T_{2g}|^3F) = 2\tilde{B} + 2\tilde{C}。 \end{cases} \tag{6-23}$$

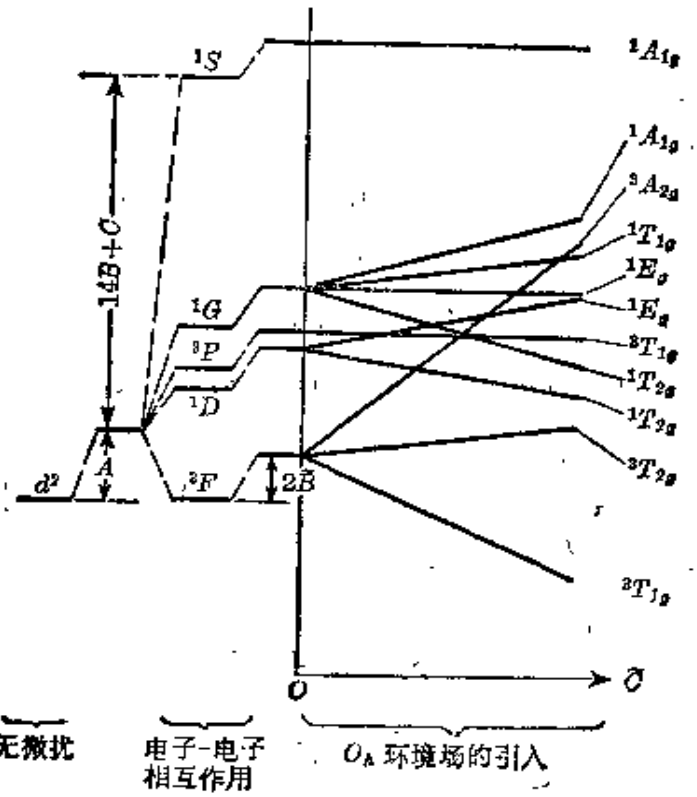


图 19.6

综合(6-11)、(6-19)、(6-20)、(6-21)、(6-22)和(6-23)式，我们可以求得图 19.6，图中 A、B、C 同表 19-3。

最后我们提一下 d^n 系 ($n \geqslant 3$) 的处理。对于这些体系的配位场理论比 d^2 系要繁得多。由表 19-1 我们可以看到，对 $n \geqslant 3$ 的 d^n 体系，在自由原子下，电子-电子相互作用 $\hat{H}_e$ 引起的谱项很多。例如 d^3 系统，原来 120 度简并，分裂后的自由原子(或离子)的谱项就有 ^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^{2}[illegible]D 和 ^2P 共 8 个，这些谱项的能量移动的计算就比较复杂，因为由三个 d 态函数耦合成具有这些不可约表示的基比 d^2 情况要复杂得多，因此这个 120 重的简并态微扰理论的计算要比 d^2 系(45 重简并)复杂很多。由于零级近似对称化了的波函数比较复杂，所以一级近似的能级移动的计算也更复杂。d^4, d^5 系统就更复杂了。即使如此繁复，但方法是直接的，仍然可以计算。原则上我们似乎最多要处理一个 10 电子的体系，这将使问题显得十分复杂。但是可以引进一些关系，使我们实际上只需要计算 $d^1 \to d^5$ 的系统，至于 $d^6 \to d^{10}$ 的多电子系统可以用空穴的规则把它化到 $d^1 \to d^5$ 的带有正电荷的粒子体系。例如 d^9 体系相当于只有一个带正荷的 d 态粒子体系；d^8 与 d^2 对应等等。例如 d^8 系统，可以从 d^2 系统计算的 $\hat{V}_L$((4-28)和(4-34))中，把系数 A_{lm} 添一个负号即可。这样原来 d^2 电子系统中在正八面体场下 t_{2g}^2 组态能量最低，而在 d^8 系统中 t_{2g}^2 变成能量最高，同样 e_g^2 能量变成最低了。定性上 d^8 系统的正八面体环境场情况就如同 d^2 系统的正四面体情况一样。d^n 和 d^{10-n} 都有这样的对应。利用这样的空穴规则，我们实际上只需要计算 $d^1 \to d^5$ 系统，也就是最多是处理一个 5 电子的体系，其他 $d^6 \to d^{10}$ 都可由它们推出来。我们这里不准备一一介绍有关 $d^6 \to d^5$ 系统的计算。

习 题 十 九

19.1 试定性分析 ^3F(21) 谱项在 D_4 对称性的弱环境场下的分裂情况。

19.2 试分析 ^1D(5) 谱在 T 点群对称性的环境场下的分裂情况，类同图 19.2 的情况定性画出各种情况下的分裂后的能级。

19.3 f^2 体系在 O 点群对称性的环境场下的能级分裂，并画出类同图 19.3 的分裂图。

19.4 对于 $l=3$ 的 f 态电子，求出环境对称性为 O_h、D_{4h} 和 T_d 群情况下的有效环境场 $\hat{V}_L(r)$。

第二十章

分子振动

分子是由一些原子组成的，具有一定的几何形状。组成分子的这些原子实际上并不是固定不动地停留在一定的空间位置上，它们围绕平衡位置作微小的热振动。当温度不太高时，振动的幅度是十分小的。因此我们有时称这种热振动为微振动。前面几章讲到分子对称性时，实际上是指分子中所有原子处于平衡位置时的对称性。这一章我们要讨论分子热振动的对称分类，也就是要研究由于分子平衡位置的对称性导至分子振动的模式所具有的可能的对称方式。整个内容仍旧只需要点群的知识。

§20.1 运动方程

一个分子的瞬时位置是用组成此分子的每一个原子(或离子)的瞬时位置 $\{\boldsymbol{R}_i\}$ 来标志，而一个分子的振动状态需要用分子中每一个原子(或离子)的瞬间位置 $\{\boldsymbol{R}_i\}$ 和瞬时速度 $\{\dot{\boldsymbol{R}}_i\}$ 来表征。如果假定分子的平衡位置事先固定在 $\{\boldsymbol{R}_i^0\}$，那末分子振动的状态可以用分子中每一个原子(或离子)离开平衡位置的偏差 $\{\boldsymbol{r}^{(i)}-\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_i^0\}$ 和速度 $\{\dot{\boldsymbol{r}}^{(i)}\}$ 来表征。$\boldsymbol{r}^{(i)}$ 和 $\dot{\boldsymbol{r}}^{(i)}$ 等是时间的函数。我们假定组成分子的原子(或离子)数目为 n，则分子振动的状态需要用 $6n$ 个时间函数来描写，因为每一个 $\boldsymbol{r}^{(i)}(t)$ 和 $\dot{\boldsymbol{r}}^{(i)}(t)$ 有三个分量。当 $\boldsymbol{r}^{(i)}(t)$ 给定，求微商就可以求出 $\dot{\boldsymbol{r}}^{(i)}(t)$ 来。所以我们称具有 n 个原子的分子有 $3n$ 个自由度。如果这 n 个原子的 $\boldsymbol{r}^{(i)}(t)$ 都相同，这表明整个分子的一个平移，称平动。另外，当每一个原子都绕空间某一固定轴转动一个相同的角度，那末这种运

动就相当于一个分子作整体的转动。平动和转动各有三个自由度，因此一个分子描写它内部原子相对运动的自由度一般只有 $3n-6$ 个，对线状分子，转动自由度减少到 2 个，因为沿分子链的轴作转动时，实际上每个原子都是不动的，因此这个自由度就不存在。所以线状分子的内部振动自由度是 $3n-5$ 个。

以后我们不再去区分原子或离子，统称原子。我们常以每一个原子的平衡位置作为一个定域的坐标系的原点，对每一个原子引进一个定域坐标系，其轴为 $(\boldsymbol{e}_x^{(i)}, \boldsymbol{e}_y^{(i)}, \boldsymbol{e}_z^{(i)})$，$(i=1, 2, \cdots, n)$。因此每一个原子离开平衡位置的位移 $\boldsymbol{r}^{(i)}$ 为：

$$\boldsymbol{r}^{(i)}=r_x^{(i)}\boldsymbol{e}_x^{(i)}+r_y^{(i)}\boldsymbol{e}_y^{(i)}+r_z^{(i)}\boldsymbol{e}_z^{(i)},\ (i=1, 2, \cdots, n)。 \tag{1-1}$$

式中 $(r_x^{(i)}, r_y^{(i)}, r_z^{(i)})$ 是定域坐标系中的坐标。

设第 i 个原子的质量为 m_i，则 n 个原子的总动能为：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}m_i\left(\frac{d\boldsymbol{r}^{(i)}}{dt}\right)^2=\frac{1}{2}\sum_{i\alpha}m_i\left(\frac{dr^{(i)}}{dt}\right)^2。 \tag{1-2}$$

上式中对 α 的求和是取遍 (x, y, z)。分子的势能是原子位置的函数，记作 $U=U(\{\boldsymbol{R}_i\})$。现在把 U 在原子平衡位置 $\{\boldsymbol{R}_i^0\}$ 处展开：

$$U(\{\boldsymbol{R}_i\})=U(\{\boldsymbol{R}_i^0\})+\sum_{i\alpha}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{R}_i^{(0)}\})}{\partial R_{i\alpha}^{(0)}}r_\alpha^{(i)}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{ij}^{n}\sum_{\alpha,\beta}\frac{\partial^2U(\{\boldsymbol{R}_i^{(0)}\})}{\partial R_{i\alpha}^{(0)}\partial R_{j\beta}^{(0)}}r_\alpha^{(i)}r_\beta^{(j)}+\cdots,$$

式中 $R_{i\alpha}^{(0)}$ 代表向量 $\boldsymbol{R}_i^{(0)}$ 的第 α 个坐标轴上的投影。由于势能在平衡位置 $\{\boldsymbol{R}_i^{(0)}\}$ 处是极小值，所以上式中的 $r_\alpha^{(i)}$ 的系数均为零，保留展式中 $r_\alpha^{(i)}$ 的二级小量的项，略去所有高级项以及无关紧要的常数项(对分子振动)，则势能可写成：

$$U(\{\boldsymbol{R}_i\})=\frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha,\beta}V_{\alpha\beta}^{ij}r_\alpha^{(i)}r_\beta^{(j)}, \tag{1-3}$$

$$V_{\alpha\beta}^{ij}=D\frac{\partial^2U(\{\boldsymbol{R}_i^{(0)}\})}{\partial R_{i\alpha}^{(0)}\partial R_{j\beta}^{(0)}}。 \tag{1-4}$$

显然系数 $V_{\alpha\beta}^{ij}$ 具有如下的对称性：

$$V_{\alpha\beta}^{ij}=V_{\beta\alpha}^{ji}。 \tag{1-5}$$

并且是实的：

$$\overline{V_{\alpha\beta}^{ij}}=V_{\alpha\beta}^{ij}。 \tag{1-6}$$

体系的拉格朗日函数为

$$L=T-U=\frac{1}{2}\sum_{i\alpha}m_i\left(\frac{\partial r_\alpha^{(i)}}{\partial t}\right)^2 -\frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}V_{\alpha\beta}^{ij}r_\alpha^{(i)}r_\beta^{(j)}。 \tag{1-7}$$

令 $v^{(i)}=\frac{dr^{(i)}}{dt}$，则力学运动方程由下式决定：

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial v_\alpha^{(i)}}\right)=\frac{\partial L}{\partial r_\alpha^{(i)}} \Rightarrow m_i\frac{\partial v_\alpha^{(i)}}{dt}=-\sum_{j\beta}V_{\alpha\beta}^{ij}r_\beta^{(j)}。 \tag{1-8}$$

若令上式的试解为

$$r_\alpha^{(i)}=\frac{u_\alpha^{(i)}}{\sqrt{m_i}}e^{i\omega t}, \tag{1-9}$$

则代入(1-8)式，得 $u_\alpha^{(i)}$ 的方程为

$$-\omega^2u_\alpha^{(i)}=-\sum_j\sum_\beta\frac{1}{\sqrt{m_i}}V_{\alpha\beta}^{ij}\frac{1}{\sqrt{m_j}}u_\beta^{(j)}。 \tag{1-10}$$

令

$$D_{\alpha\beta}^{ij}=\frac{1}{\sqrt{m_im_j}}V_{\alpha\beta}^{ij}, \tag{1-11}$$

则(1-10)式可改写成

$$\sum_{j\beta}D_{\alpha\beta}^{ij}u_\beta^{(j)}-\omega^2u_\alpha^{(i)}=0。 \tag{1-12}$$

把上式写成矩阵的形式，则 $D_{\alpha\beta}^{ij}$ 是 $3n\times3n$ 矩阵 $\hat{D}$ 的矩阵元。由于它具有与 $V_{\alpha\beta}^{ij}$ 相同的对称性，我们也不妨把它亦称作力常数矩阵。这里 (i,α) 代表行指标，(j,β) 代表列指标。设 $\hat{u}$ 是由 $\{u_\alpha^{(i)}\}$ 排成的一列矩阵，则(1-12)式可写成矩阵方程：

$$\begin{cases}(\hat{D}-\omega^2\hat{I})\hat{u}=0,\\ \hat{D}^T=\hat{D},\ \overline{\hat{D}}=\hat{D}。\end{cases} \tag{1-13}$$

$\hat{D}$ 是一个厄密矩阵(实对称的)，而且还是半正定的，所以它的本征值 ω^2 是非负实数，且由以下久期方程决定：

$$\det(\hat{D}-\omega^2\hat{I})=0。 \tag{1-14}$$

这是一个关于 ω^2 的 $3n$ 次代数方程，一般有 $3n$ 个实数解 $\{\omega_\lambda^2\}$，对

应每一个 ω_λ^2，取正根 ω_λ，有一相应的本征矢 $\hat{u}_\lambda$。

$$\hat{D}\hat{u}_\lambda=\omega_\lambda^2\hat{u}_\lambda。 \tag{1-15}$$

ω_λ 称为本征频率，有时称简振频率或正则频率，在一般情况下有 $3n$ 个。通常这 $3n$ 个 ω_λ 中，有一些是相同的，这时称为简并。由 $\hat{D}$ 的厄密性，可以知道不同本征值对应的本征矢是正交的，即

$$(\hat{u}_\lambda,\ \hat{u}_{\lambda'})=\hat{u}_\lambda^+\hat{u}_{\lambda'}=\delta_{\lambda\lambda'}。 \tag{1-16}$$

相同本征值的本征矢，也可用 Schmit 正交化方法使其正交化，因此我们可以说 $\hat{D}$ 的所有本征矢是正交的。求得了 $\hat{u}_\lambda$，就可求得分子中每一个原子的位移 $\{r_\alpha^{(i)}\}$，我们把这些坐标分量排列成一列矩阵 $\hat{r}_\lambda$，则

$$\hat{r}_\lambda=\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\hat{u}_\lambda e^{i\omega_\lambda t}, \tag{1-17}$$

式中矩阵 $\hat{m}^{-\frac{1}{2}}$ 定义为

$$(\hat{m}^{-\frac{1}{2}})_{i\alpha,j\beta}={}_Dm_i^{-\frac{1}{2}}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}。 \tag{1-18}$$

在 ω_λ^2 简并的情况下，只需要在(1-17)式中引入简并指标 δ 即可：

$$\hat{r}_{\lambda\delta}={}_D\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\ \hat{u}_{\lambda\delta}e^{i\omega_\lambda t}\delta_{\alpha\beta}。 \tag{1-19}$$

在 $3n$ 个本征频率 ω_λ 中，正如前面分析，只有 $3n-6$ 或 $3n-5$（线状分子）个是属于分子振动的，其余则属于平移运动和转动运动，这些运动都保持分子中原子的间距不变，所以 $\omega_\lambda=0$。对于这两种整体运动，我们以后要设法事先排除掉，它们在分子振动问题中是不感兴趣的。

在上面的分析中，我们一点没有利用分子的对称性，下面我们将引入对称性，可使久期方程约化。

§20.2 正则振动的对称分类和对称化坐标

设分子在平衡位置时，具有点群 G 的对称性。在对称变换 g 下，$\boldsymbol{R}_i$ 变到 $\boldsymbol{R}_{\bar{i}}$，记作

$$g\boldsymbol{R}_i=\boldsymbol{R}_{\bar{i}},\ \bar{i}=g(i)。 \tag{2-1}$$

也就是 g 把位置处在 $\boldsymbol{R}_i$ 的第 i 个原子变到位置处在 $\boldsymbol{R}_{\bar{i}}$ 的第 $\bar{i}$ 个

原子，显然 i 与 $g(i)$ 的原子是完全相同的，即等价的。当所有定域坐标系的取向取得一样时，(2-1)式可写成

$$\begin{aligned} gR_\alpha - R_{i\alpha} &= \sum_\beta R(g)_{\alpha\beta}(R^{(0)}_{i\beta} + r^{(i)}_\beta) \\ &= gR^{(0)}_{i\alpha} + gr^{(i)}_\alpha, \end{aligned}$$

$$\begin{cases} gR^{(0)}_\alpha = R^{(0)}_{i\alpha} = \sum_\beta R(g)_{\alpha\beta} R^{(0)}_{i\beta} \\ gr^{(i)}_\alpha = r^{(\bar{i})}_\alpha = \sum_\beta R(g)_{\alpha\beta} r^{(i)}_\beta, \end{cases} \quad \forall g \in G,\ \bar{i} = g(i)。 \tag{2-2}$$

势能 U（(2-3)式）应该相对于对称变换 $g(\in G)$ 是不变的，所以

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta} V^{ij}_{\alpha\beta} r^{(i)}_\alpha r^{(j)}_\beta \\ &= \frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta} V^{\bar{i}\bar{j}}_{\alpha\beta} r^{(\bar{i})}_\alpha r^{(\bar{j})}_\beta \\ &= \frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta} V^{ij}_{\alpha\beta}\sum_{\alpha'\beta'} R(g)_{\alpha\alpha'} R(g)_{\beta\beta'} r^{(i)}_{\alpha'} r^{(j)}_{\beta'} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha'\beta'}\left[\sum_{\alpha\beta}(\hat{R}(g)^T)_{\alpha'\alpha} V^{ij}_{\alpha\beta} R(g)_{\beta\beta'}\right] r^{(i)}_{\alpha'} r^{(j)}_{\beta'}, \end{aligned}$$

$$\forall g \in G。 \tag{2-3}$$

结果我们有

$$\hat{V}^{ij} = \hat{R}(g)^T \hat{V}^{ij} \hat{R}(g),\ \forall g \in G。 \tag{2-4}$$

这里我们定义 3×3 的矩阵 $\hat{V}^{ij}$ 为

$$(\hat{V}^{ij})_{\alpha\beta} = {}_D V^{ij}_{\alpha\beta}。 \tag{2-5}$$

(1-4)就是对称性 G 对力常数矩阵元的限制；它使许多力常数 $\hat{V}$ 的矩阵元之间有一定的联系。由于对称变换不改变质量分布，所以 $m_i = m_{\bar{i}}(\bar{i} = g(i),\ \forall g \in G)$，结果对 $\hat{D}^{ij}$ 之间也存在

$$\hat{D}^{ij} = \hat{R}(g)^T \hat{D}^{ij} \hat{R}(g),\ \forall g \in G。 \tag{2-6}$$

(2-4)和(2-6)亦可写成

$$\begin{cases} \hat{V}^{g(i)g(j)} = \hat{V}^{ij} = \hat{R}(g)\hat{V}^{ij}\hat{R}(g)^T, \\ \hat{D}^{g(i)g(j)} = \hat{D}^{ij} = \hat{R}(g)\hat{D}^{ij}\hat{R}(g)^T, \end{cases} \quad \forall g \in G。 \tag{2-7}$$

现在我们把(2-2)式中第二式重新写成：

$$\begin{cases} r_\alpha^{(i)} - gr_\alpha^{(i)} = \sum_\beta \sum_j M(g)_{i\alpha,j\beta} r_\beta^{(j)}, \\ M(g)_{i\alpha,j\beta} = {}_D R(g)_{\alpha\beta}\delta(j,\ g^{-1}(i))\ \forall g \in G_0 \\ \qquad\qquad = R(g)_{\alpha\beta}\delta(i,\ g(j)), \end{cases} \tag{2-8}$$

这样我们定义了一个 $3n \times 3n$ 的矩阵 $\hat{M}(g)$，由定义(2-8)。有

$$\begin{aligned} &(\hat{M}(g_1)\cdot\hat{M}(g_2))_{i\alpha,j\beta} \\ &= \sum_{i'\alpha'} M(g_1)_{i\alpha,i'\alpha'} M(g_2)_{i'\alpha',j\beta} \\ &= \sum_{i'\alpha'} R(g_1)_{\alpha\alpha'} R(g_2)_{\alpha'\beta}\delta(i',\ g_1^{-1}(i))\delta(j,\ g_2^{-1}(i')) \\ &= R(g_1g_2)_{\alpha\beta}\delta(j,\ g_2^{-1}g_1^{-1}(i)) \\ &= (\hat{M}(g_1g_2))_{i\alpha,j\beta}, \end{aligned}$$

结果有

$$\hat{M}(g_1g_2) = \hat{M}(g_1)\cdot\hat{M}(g_2),\ \forall g_1,\ g_2 \in G_0 \tag{2-9}$$

所以 $\hat{M}$ 是群 G 的一个表示，这个表示称为力学表示。由定义(2-8)知 $\hat{M}$ 是实表示，$\overline{\hat{M}} = \hat{M}$，并且有

$$\begin{aligned} &(\hat{M}(g)^T\cdot\hat{M}(g))_{i\alpha,j\beta} \\ &= \sum_{i'\alpha'} M(g)_{i'\alpha',i\alpha} M(g)_{i'\alpha',j\beta} \\ &= \sum_{i'}\sum_{\alpha'} R(g)_{\alpha'\alpha} R(g)_{\alpha'\beta}\delta(i,\ g^{-1}(i'))\delta(j,\ g^{-1}(i')) \\ &= \sum_{\alpha'} R(g^{-1})_{\alpha\alpha'} R(g)_{\alpha'\beta}\delta(i,\ j) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij},\ \forall g \in G_0. \end{aligned}$$

因此 $\hat{M}(g)$ 是正交矩阵，结合(2-8)式的定义，知它是实正交矩阵，所以 $\hat{M}(g)$ 是幺正的，

$$\hat{M}(g)^+ = \hat{M}(g)^{-1}. \tag{2-10}$$

所以 $\hat{M}$ 是 G 的一个幺正表示。按照 $\hat{M}(g)$ 的定义，我们有

$$\begin{aligned} &(\hat{M}(g)\hat{D}\hat{M}(g)^{-1})_{\alpha,j\beta} \\ &= \sum_{i'\alpha'}\sum_{j'\beta'} M(g)_{i\alpha,i'\alpha'} D^{ij}_{\alpha\beta} M(g)_{j\beta,j'\beta'} \\ &= \sum_{i'\alpha'}\sum_{j'\beta'} R(g)_{\alpha\alpha'} R(g)_{\beta\beta'} D^{ij}_{\alpha\beta}\delta(i',\ g^{-1}(i))\delta(j',\ g^{-1}(j)) \\ &= \sum_{i'j'} (\hat{R}(g)\hat{D}^{ij}\hat{R}(g)^T)_{\alpha\beta}\delta(i',\ g^{-1}(i))\delta(j',\ g^{-1}(j)), \end{aligned}$$

$$\forall g \in G_0.$$

由(2-7)式的对称性，上式化为：

$$(\hat{M}(g)\hat{D}\hat{M}(g)^{-1})_{\alpha i,\beta j}=\sum_{i'j'}D^{ij}_{\alpha\beta}\delta(g(i'),i)\delta(g(j'),j)$$

$$=D^{ij}_{\alpha\beta},\ \forall g\in G。$$

$$\Rightarrow\hat{M}(g)\hat{D}\hat{M}(g)^{-1}=\hat{D},\ \forall g\in G。\qquad(2\text{-}11)$$

这表明矩阵 $\hat{M}(g)$ 与 $\hat{D}$ 是对易的。

设 $\{\hat{u}_{\lambda\delta}\}$ 是 $\hat{D}$ 的本征值为 ω_λ^2 的一组线性无关的本征矢，则利用(2-11)式，有：

$$\hat{D}\hat{M}(g)\hat{u}_{\lambda\sigma}=\omega_\lambda^2\hat{M}(g)\hat{u}_{\lambda\sigma},\ \sigma=1,\ 2,\ \cdots,\ p_\lambda,\ \forall g\in G。\qquad(2\text{-}12)$$

这表明 $\hat{M}(g)\hat{u}_{\lambda\sigma}$ 亦是 $\hat{D}$ 的本征矢，本征值是 ω_λ^2。所以 $\hat{M}(g)\cdot\hat{u}_{\lambda\sigma}$ 一定是 $\{\hat{u}_{\lambda\sigma}\}$ 的线性组合：

$$\hat{M}(g)\hat{u}_{\lambda\sigma}=\sum_{\sigma'=1}^{p_\lambda}G^{(\lambda)}(g)_{\sigma'\sigma}\hat{u}_{\lambda\sigma'},\ \forall g\in G。\qquad(2\text{-}13)$$

这表明 ω_λ^2 的简并的本征矢全体相对于变换矩阵群 $\{\hat{M}(g)\}$ 来说是不变，所以相对于变换 $\hat{M}$ 来说它们可以负载群 $\hat{M}$ 的一个表示。即表示 $\hat{G}^{(\lambda)}$ 是矩阵群 $\{\hat{M}(g)\}$ 的一个同态，

$$\hat{G}^{(\lambda)}(\hat{M}(g_1)\hat{M}(g_2))=\hat{G}^{(\lambda)}(\hat{M}(g_1))\hat{G}^{(\lambda)}(\hat{M}(g_2))$$

$$\hat{G}^{(\lambda)}(\hat{M}(g_1))=_D\hat{G}^{(\lambda)}(g_1),\ \forall g_1,\ g_2\in G。$$

利用 $\hat{M}$ 的同态性质，结果有：

$$\hat{G}^{(\lambda)}(g_1g_2)=\hat{G}^{(\lambda)}(g_1)\hat{G}^{(\lambda)}(g_2)。\qquad(2\text{-}14)$$

因此 $\hat{G}^{(\lambda)}$ 亦可作为群 G 的一个表示。这表明 ω_λ^2 的 p_λ 个简并的本征矢全体按变换 $\hat{M}$ 张成了群 G 的一个不变子空间。在不存在偶然简并情况下，$\hat{G}^{(\lambda)}$ 是 G 的一个不可约表示。在存在偶然简并的情况下，$\hat{G}^{(\lambda)}$ 是可约的，可以约化成

$$\hat{G}^{(\lambda)}=\sum_\gamma{}^{\oplus}\delta_\gamma\hat{G}^{(\gamma)}。\qquad(2\text{-}15)$$

我们可以通过相同 ω_λ^2 的 $\{\hat{u}_{\lambda\sigma}\}$ 的线性组合，组成一组新基，用这组新基，负载的表示矩阵 $\hat{G}^{(\lambda)}$ 是方块对角化的，即完全约化的。δ_γ 为出现不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的重数。我们把这套基重新编号成 $\{\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda)\}$。$\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda)$ 代表第 δ 个 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 表示的第 l 个基。有：

$$\begin{cases} \hat{D}\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda) = \omega_\lambda^2 \hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda), \\ \hat{M}(g)\hat{u}_l^{\gamma\delta}(\lambda) = \sum_\nu (\hat{G}^{(\gamma)}(g))_{\nu l} \hat{u}_\nu^{\gamma,\delta}(\lambda)。 \end{cases} \tag{2-16}$$

对于 $\hat{D}$ 的每一个本征值 ω_λ^2，重复上述讨论，我们可把 $\hat{D}$ 的 $3n$ 个本征矢分成一组组按群 G 的不可约表示变换的基，这样分子的正则振动就具有了一定的对称类型，这就是正则振动按对称性进行分类，有时常说分子振动的对称分类。任意的分子振动的状态将是这 $3n$ 个正则振动的线性叠加，不同的初始条件决定了分子振动的不同状态，初始条件的随机性，决定了分子振动的随机性，但对称性决定了分子振动的正则振动的对称性。当然任意的一个分子振动(决定初始条件)是没有一点对称性可言的。

由于 $\hat{D}$ 的厄密性，我们可以选取 $\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda)$ 是正交归一的：

$$\hat{u}_l^{\gamma',\delta'}(\lambda')^+ \hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda) = \delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\delta\delta'}\delta_{\lambda\lambda'}。 \tag{2-17}$$

这相当于选取质量单位为 1，一般若归一于总质量，则取总质量单位为 1。在(2-16)式中，定义一个 $\hat{u}$ 和一个 $\hat{G}(g)$ 矩阵：$\hat{u}$ 是 $3n\times 3n$ 的，$\hat{u}$ 中的每一列就是一个 $\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda)$ 矩阵，不同的列对应不同的 $\hat{u}_l^{\gamma,\delta}(\lambda)$；$\hat{G}$ 是以 $(\gamma, l, \delta, \lambda)$ 作为行列编号的 $3n\times 3n$ 方矩阵：

$$(\hat{G}(g))_{\gamma l\delta\lambda,\gamma' l'\delta'\lambda'} = G^{(\gamma)}(g)_{ll'}\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\delta\delta'}\delta_{\lambda\lambda'}, \tag{2-18}$$

那末由正交性关系(2-17)，可知

$$\hat{u}^+\hat{u} = \hat{I}。 \tag{2-19}$$

利用正交性关系(2-17)，(2-16)式的第二式可写成

$$(\hat{u}_l^{\gamma',\delta'}(\lambda'))^+ \hat{M}(g)\hat{u}_l^{\gamma\delta}(\lambda) = G^{(\gamma)}(g)_{\nu l}\delta_{\nu'\delta}\delta_{\gamma'\gamma}\delta_{\lambda'\lambda}。 \tag{2-20}$$

写成矩阵形式为

$$\begin{aligned} &\hat{u}^+\hat{M}(g)\hat{u} = \hat{G}(g),\ \forall g\in G \\ &\Rightarrow T_r\hat{M}(g) = T_r\hat{G}(g) = \sum_\nu b_\nu T_r\hat{G}^{(\nu)}(g),\ \forall g\in G。 \end{aligned} \tag{2-21}$$

式中 b_ν 是 $3n$ 个正则振动中属于不可约表示 $\hat{G}^{(\nu)}$ 的重数。由特征标的正交性定理，由(2-21)式立即可得

$$b_r=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{T_r\hat{G}^{(r)}(g)}\cdot T_r\hat{M}(g)。\qquad(2\ 22)$$

因此我们可以利用 G 的特征标表和力学表示 $\hat{M}$ 的特征标，通过(2-22)式，把正则振动中包含不可约表示 $\hat{G}^{(r)}$ 的重数 b_r 找出来。这个约化系数 b_r 也正是力学表示 $\hat{M}$ 按 G 的不可约表示的约化系数：

$$\hat{M}=\sum_r{}^{\oplus}\, b_r\hat{G}^{(r)}。\qquad(2\text{-}23)$$

利用 $\hat{M}$ 的定义(2-8)式，得

$$T_r\hat{M}(g)=\sum_{i\alpha}M(g)_{i\alpha,i\alpha}=\sum_{\alpha}R(g)_{\alpha\alpha}\sum_i\delta(i,\ g(i))$$

$$=\chi(g)\sum_i\delta(i,\ g(i))=N(g)\chi(g),\qquad(2\text{-}24)$$

$$N(g)=\nu\sum_i\delta(i,\ g(i))。\qquad(2\text{-}25)$$

$N(g)$是在 g 的对称变换下，分子中保持不动的原子数目，如果在 g 变换下分子中所有原子都移动，互相变换，那末 $N(g)=0$，$T_r\hat{M}(g)$ 也就等于零。$\chi(g)$是点操作变换矩阵的特征标，对于点群的所有点操作的 $\chi(g)$是容易求得的：

$$\chi(g)=[2\cos\varphi\pm1]\qquad(2\text{-}26)$$

这里 φ 为转动的角度，“+”号代表真转动，“−”号代表像转动。

由于 $3n$ 维空间中还包含了分子平动状态和转动状态，对于整个分子的移动和整个分子的转动也自然满足力学运动方程(2-12)。因此 $3n$ 个本征矢 $\{u_i^{(\lambda)}(\lambda)\}$ 中也包含了移动和整体转动的本征矢，这些运动必须从 $3n$ 个解中扣除。而移动的解 $\hat{u}_{移}$ 它的变换性质如$(x,\ y,\ z)$分量一样，属 G 的一个向量表示 $\hat{G}^{(V)}$，它是以$(x,\ y,\ z)$为基负载的表示，它的特征标公式为

$$\chi_{移}(g)=\chi(g)=T_r\hat{R}(g)。\qquad(2\text{-}27)$$

转动解 $\hat{u}_{转}$ 的变换性质如一个空间矢向量一样，它的特征标为

$$\chi_{转}(g)=(\det\hat{R}(g))\chi(g)。\qquad(2\text{-}28)$$

结果真正的描写内部振动的那些表示的特征标应为

$$\chi_{振}(g)=T_r\hat{M}_{振}(g)=T_r\hat{M}(g)-\chi(g)(1+\det\hat{R}(g))$$

$$=[N(g)-1-\det\hat{R}(g)]\chi(g)。\qquad(2\text{-}29)$$

在描写内部的振动的正则振动中属于 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 不可约表示对称类型的重数为：

$$a_r=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{T_r\hat{G}^{(\gamma)}(g)}\cdot\chi_{\hat{R}}(g) \tag{2-30}$$

以后我们讲到分子正则振动都是指除了移动和转动之外的真正的内部振动，正则振动对称的分解就是指(2-30)式的 a_r 的计算。

如何寻找正则振动 $\hat{u}_l^{(\gamma)}(\lambda)$ 的问题，就需要求解 $3n\times 3n$ 的久期方程(1-14)的问题，如果一个分子中包含的原子数 n 比较大，那末这个久期方程就很大，计算也很复杂。现在我们设法利用群论的技巧，像处理分子电子态问题一样，把这个久期方程事先方块对角化。既然分子的正则振动 $\hat{u}$ 是按群 G 的不可约表示分类的，那末我们可以在 $3n$ 维这个力学表示空间中，采用投影算子的技术，建造一套按群 G 的不可约表示进行变换的对称化向量，把它们作为基，再把分子正则振动 $\hat{u}$($\hat{D}$ 的本征态)按这套对称化的基进行展开，这样就可以把 $3n\times 3n$ 的久期方程约化。下面我们来作详细论述。

作投影矩阵 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}$ 如下：

$$\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{l'l}}\,\hat{M}(g), \tag{2-31}$$

它相当于一个作用在 $3n$ 维线性向量空间上的线性算子。现设有任一 $3n$ 维线向量空间上的向量 $\hat{u}$($3n\times 1$ 矩阵)，若 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}\neq 0$，则 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}$ 将按 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变。因为

$$\begin{aligned}
\hat{M}(g)\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}&=\frac{1}{|G|}\sum_{g'\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g')_{l'l}}\hat{M}(g)\hat{M}(g')\hat{u}\\
&=\frac{1}{|G|}\sum_{g'\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g^{-1}gg')_{l'l}}\hat{M}(gg')\hat{u}\\
&=\frac{1}{|G|}\sum_{l''}\sum_{g'\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g^{-1})_{l''l}}\,\overline{G^{(\gamma)}(gg')_{l''l'}}\hat{M}(gg')\hat{u}\\
&=\sum_{l''}G^{(\gamma)}(g)_{l''l}\cdot\frac{1}{|G|}\sum_{g''\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g'')_{l''l'}}\hat{M}(g'')\hat{u}\\
&=\sum_{l''}G^{(\gamma)}(g)_{l''l}\hat{O}_{l''l'}^{(\gamma)}\hat{u},
\end{aligned} \tag{2-32}$$

所以固定 l'，取遍一切 l，求得的集合 $\{\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}\}$ 在变换 $\{\hat{M}(g)\}$ 下组成了群 G 的不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的一套配偶基。因此投影矩阵 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}$ 相当于以前的投影算子。取遍 $3n$ 维线性向量空间的一切可能的非零向量 $\hat{u}$，就可以把 $3n$ 维力学表示空间中的所有对称化的向量找出来。一般这 $3n$ 个非零向量可以选作

$$(\hat{u})_{j\alpha}=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta},\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n,\ \alpha=x,\ y,\ z。\qquad (2\text{-}33)$$

记这样的向量为 $\hat{E}(j\beta)$，它是 $3n\times 1$ 矩阵，只有第 $(j\beta)$ 行的元素为 1，其余为零。由

$$\hat{\phi}_{l(i\beta)}^{(\gamma)}=_D\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{E}(j\beta),\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n,\ \beta=x,\ y,\ z。\qquad (2\text{-}34)$$

就可以把 $3n$ 维力学表示空间中的一切属于不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的对称化向量建造出来。取其中线性无关的，记作 $\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}$，它代表第 δ 个不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的第 l 列的基。求得了 $\{\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}\}$ 后，如果相同的 $(\gamma,\ l)$，不同的 δ 的 $\{\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}:\delta=1,\ 2,\ \cdots,\ a_\gamma\}$ 之间不正交的话，我们可通过 Schmit 正交化的方法正交归一化，正交归一后的向量由于是相同 $(\gamma,\ l)$ 的向量线性组合而成，因此仍旧按照 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变。所以我们不妨假定由投影矩阵求得的 $3n$ 个对称化向量 $\{\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}\}$ 已经满足：

$$(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta'}=\delta_{\delta\delta'},\text{一切}(\gamma,\ l)。\qquad (2\text{-}35)$$

像第 3 章中基的正交性一样，不同的 $(\gamma,\ l)$ 之间，也有如下正交性关系：

$$(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma')\delta'}=\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{ll'}M(\gamma,\ \delta,\ \delta')。\qquad (2\text{-}36)$$

这里常数 $M(\gamma,\ \delta,\ \delta')$ 仅与 (γ) 和 δ，δ' 等指标有关，而与下标 l 无关，$\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}$ 和 $\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma')\delta'}$ 为两个任意的对称化向量。因为

$$\begin{aligned}(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'}&=(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{M}(g)^+\hat{M}(g)\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{M}(g)^+\hat{M}(g)\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}(\hat{M}(g)\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{M}(g)\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\sum_{l}\sum_{l'}G^{(\gamma)}(g)_{ll}\overline{G^{(\gamma')}(g)_{l'l'}}(\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta})^+\hat{\psi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'}\end{aligned}$$

$$= \sum_{ll'} \delta_{ll'}\delta_{ll'}\delta_{\gamma\gamma'} \frac{1}{|\hat{G}^{(\gamma)}|} (\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta})^+ \hat{\psi}_{i'}^{(\gamma),\delta'}$$

$$= \delta_{ll'}\delta_{\gamma\gamma'} M(\gamma, \delta, \delta'), \tag{2-37}$$

$$M(\gamma, \delta, \delta') = \frac{1}{|\hat{G}^{(\gamma)}|} \sum_i (\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta})^+ \psi_i^{(\gamma),\delta'}。 \tag{2-38}$$

现在把 $\hat{D}$ 的本征矢 $\hat{u}$ 按 $\{\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta}\}$ 展开:

$$\hat{u} = \sum_{\gamma,l,\delta} C_l^{(\gamma)} \hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}, \tag{2-39}$$

则本征方程变为

$$\sum_{\gamma,l,\delta} C_l^{(\gamma),\delta} \hat{D}\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta} = \omega^2 \sum_{\gamma,l,\delta} C_l^{(\gamma),\delta} \hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}, \tag{2-40}$$

由 $\{\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}\}$ 的正交归一性(2-35)，上式可化为

$$\sum_{\gamma,l,\delta} C_l^{(\gamma),\delta} (\hat{\phi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'})^+ \hat{D}\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta} = \omega^2 C_{l'}^{(\gamma'),\delta'}。 \tag{2-41}$$

由于 $\hat{D}$ 与 $\{\hat{M}(g)\}$ 对易，所以在 $\hat{M}(G)$ 下，$\hat{D}\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}$ 与 $\hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}$ 具有相同的变换性质，因此利用性质(2-36)，(2-41)式可简化成

$$\begin{cases} \sum_{\delta} D_{\delta\delta}^{(\gamma)} C_{l'}^{(\gamma'),\delta} = \omega^2 C_{l'}^{(\gamma'),\delta'}, l' = 1, 2, \cdots |\hat{G}^{(\gamma')}|。 \\ D_{\delta\delta}^{(\gamma)} = {}_D\hat{\phi}_{l'}^{(\gamma'),\delta'} \hat{D}\hat{\phi}_{l'}^{(\gamma'),\delta}。 \end{cases} \tag{2-42}$$

矩阵元 $D_{\delta\delta}^{(\gamma)}$ 与 l' 无关的。结果 ω^2 是下面一系列小久期方程的本征值:

$$\begin{cases} \det(\hat{D}^{(\gamma)} - \omega^2 \hat{I}) = 0, \\ \hat{D}^{(\gamma)} \hat{C}_l^{(\gamma)} = \omega^2 \hat{C}_l^{(\gamma)}。 \end{cases} \tag{2-43}$$

式中 $\hat{D}^{(\gamma)}$ 是由矩阵元 $\hat{D}_{\delta\delta}^{(\gamma)}$ 定义的 $a_\gamma \times a_\gamma$ 矩阵，$\hat{C}_l^{(\gamma)}$ 是由 $\{C_l^{(\gamma)\delta}: \delta = 1, 2, \cdots, a_\gamma\}$ 定义的一列矩阵。a_γ 是具有对称性为 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的正则振动数目，这里已扣除了移动和转动的非振动模式所属的 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 成分。求得了(2-43)的 a_γ 个解 $\omega_{\gamma s}^2$ 后，就可求得 a_γ 个线性无关的解 $\hat{C}_l^{(\gamma)}(s)$ 来，从而得到 a_γ 个正则振动

$$\hat{u}_l^{(\gamma)s} = \sum_{\delta} C_l^{(\gamma)\delta}(s) \hat{\phi}_l^{(\gamma),\delta}, \ l = 1, 2, \cdots, |\hat{G}^{(\gamma)}|。 \tag{2-44}$$

对于不同的 l，仍然是简并的，具有相同的 $\omega_{\gamma s}^2$。这属于自然简并。在 a_γ 个 $\omega_{\gamma s}^2$，$(s = 1, 2, \cdots, a_\gamma)$中，有时可能有些相同，这时出现偶然简并，使得相同的 $\omega_{\gamma s}^2$ 包含二个以上的不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$。

由上可以看到，通过寻找对称化向量，就可使久期方程约化。

当 $a_\gamma=1$ 时，这时 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 出现在正则振动中只有一次，方程(2-42)简化为

$$\begin{cases}\omega_\gamma^2=D^{(\gamma)}=(\hat{\phi}_l^{(\gamma)})^+\hat{D}\hat{\phi}_l^{(\gamma)},\\ \hat{u}_l^{(\gamma)}=\hat{\phi}_l^{(\gamma)},\ (\text{取 } C_l^{(\gamma)}=1)。\end{cases}\tag{2-45}$$

结果立即可以求得正则振动频率 ω_γ 以及正则振动 $\hat{u}_l^{(\gamma)}$（它就是对称化向量 $\hat{\phi}_l^{(\gamma)}$），由 $\hat{u}_l^{(\gamma)}$ 立即可得到正则振动的位移向量 $\hat{r}_{\gamma l}=\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\hat{u}_l^{(\gamma)}$。当 $a_\gamma=2$ 时，方程(2-42)是：

$$\begin{cases}D_{11}^{(\gamma)}C_l^{(\gamma)1}+D_{12}^{(\gamma)}C_l^{(\gamma)2}=\omega^2C_l^{(\gamma)1},\\ D_{21}^{(\gamma)}C_l^{(\gamma)1}+D_{22}^{(\gamma)}C_l^{(\gamma)2}=\omega^2C_l^{(\gamma)2}。\end{cases}\tag{2-46}$$

久期方程变为

$$\det\begin{pmatrix}D_{11}^{(\gamma)}-\omega^2 & D_{12}^{(\gamma)}\\ D_{21}^{(\gamma)} & D_{22}^{(\gamma)}-\omega^2\end{pmatrix}=0$$

$$\Rightarrow\omega_\pm^2=\frac{1}{2}[(D_{11}^{(\gamma)}+D_{22}^{(\gamma)})\pm\sqrt{(D_{11}^{(\gamma)}-D_{22}^{(\gamma)})^2+4|D_{12}^{(\gamma)}|^2}]。\tag{2-47}$$

当 $D_{12}^{(\gamma)}\neq0$ 时，

$$C_l^{(\gamma),2}=\frac{D_{21}^{(\gamma)}}{\omega_\pm^2-D_{21}^{(\gamma)}}C_l^{(\gamma),1},$$

$$u_l^{(\gamma),\pm}=C\left[\hat{\phi}_l^{(\gamma)1}+\frac{D_{21}^{(\gamma)}}{\omega_\pm^2-D_{22}^{(\gamma)}}\hat{\phi}_l^{(\gamma),2}\right]。\tag{2-46}$$

式中 C 为归一化常数。矩阵元 $\{D_{11}^{(\gamma)}, D_{12}^{(\gamma)}, D_{21}^{(\gamma)}$ 和 $D_{22}^{(\gamma)}\}$ 由定义(2-42)第二式计算得到。因此当 $a_\gamma=2$ 时，正则振动的两个模式 $u_l^{(\gamma),\pm}$ 中两个对称化向量 $\hat{\phi}_l^{(\gamma),1}$ 和 $\hat{\phi}_l^{(\gamma),2}$ 的混合系数可解析地计算求得。当 $a_\gamma>2$ 以后，需要求解三次或三次以上的代数方程，一般用计算机数值计算。

在上述计算中，需要注意：首先我们需把移动和转动模式排除掉。因此事先需要写出三个独立的平移模式 $\hat{u}_l^{(T)}(l=x, y, z)$和转动模式 $\hat{u}_l^{(R)}(l=1, 2, 3$ 或 $1, 2)$，然后用投影矩阵 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}$ 求出所有与 $\{\hat{u}^{(T)}, \hat{u}_l^{(R)}\}$ 正交的对称化向量，这样求出的 $\omega_{\gamma\sigma}$ 和 $\hat{u}_l^{(\gamma),\sigma}$ 就保证是与正则振动相联系。

所有对称化向量 $\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta}$ 的寻找可以通过(2-34)式得来，但是这里我们还引进一种等价的方法，有时采用这种等价的方法更方便，更直观，并且在下一节的 BF_3 分子的实例中我们将采用下面的这种等价方法。

我们知道 $\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta}$ 代表 $3n$ 维力学表示空间中的一个向量，它的矩阵元意味着是这个向量的一个坐标，记这个向量为 $\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta}$，则

$$\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta}=\hat{\boldsymbol{e}}\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta}=\sum_{i\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha^{(i)}(\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta})_{i\alpha}, \tag{2-49}$$

定义作用在向量 $\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta}$ 上的线性算子 $\hat{\hat{P}}_g:\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta}\to(\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta})'$，满足：

$$\hat{\hat{P}}_g\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta}=(\boldsymbol{\phi}_i^{(\gamma),\delta})'={}_D\hat{\boldsymbol{e}}(\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta})'=\hat{\boldsymbol{e}}\hat{\boldsymbol{M}}(g)\hat{\phi}_i^{(\gamma),\delta}。 \tag{2-50}$$

因此 $\hat{\hat{P}}_g$ 作用在基 $\{\boldsymbol{e}_\alpha^{(i)}\}$ 上有如下关系

$$\hat{\hat{P}}_g\boldsymbol{e}_\alpha^{(i)}=\sum_{i'\alpha'}M(g)_{i'\alpha',i\alpha}\boldsymbol{e}_{\alpha'}^{(i')}。 \tag{2-51}$$

定义 $$\hat{\hat{P}}_{g_1g_2}={}_D\hat{\hat{P}}_{g_1}\cdot\hat{\hat{P}}_{g_2},\ \forall g_1,\ g_2\in G,$$

则 $\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}$ 是 G 的一个同构群(1-1 对应)，$\hat{\boldsymbol{M}}(g)$ 也是 $\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$ 的一个表示，于是，我们可定义一个投影算子：

$$\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{l'l}}\hat{\hat{P}}_g, \tag{2-52}$$

它作用在 $3n$ 维空间的任意向量 $\boldsymbol{u}$ 上，可得到一个相对于 $\hat{\hat{\boldsymbol{P}}}_G$ 来说是按照 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(\gamma)}$ 的第 l 列变的向量。利用(2-52)、(2-51)及 $\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}$ 的定义，我们有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{u}_l^{(\gamma)}&=\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\boldsymbol{u}=\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{\boldsymbol{e}}\hat{u}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{l'l}}\hat{\hat{P}}_g\sum_{i\alpha}\boldsymbol{e}_\alpha^{(i)}(\hat{u})_{i\alpha}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{l'l}}\sum_{i\alpha}(\hat{u})_{i\alpha}\hat{\hat{P}}_g\boldsymbol{e}_\alpha^{(i)}\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{l'l}}\sum_{i\alpha}\sum_{i'\alpha'}(\hat{u})_{i\alpha}M(g)_{i'\alpha',i\alpha}\boldsymbol{e}_{\alpha'}^{(i')}\\&=\hat{\boldsymbol{e}}\cdot\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}=\hat{\boldsymbol{e}}\cdot\hat{u}_l^{(\gamma)},\end{aligned} \tag{2-53}$$

$$\hat{u}_l^{(\gamma)}=\hat{O}_{ll'}^{(\gamma)}\hat{u}。 \tag{2-54}$$

结果利用投影算子 $\hat{\hat{O}}_{ll'}^{(\gamma)}$ 作用在任意向量 $\boldsymbol{u}$ 上，得到 $\boldsymbol{u}_l^{(\gamma)}$，然后取它

的坐标矩阵 $\hat{u}_i^{(\gamma)}$，这个 $\hat{u}_i^{(\gamma)}$（见(2-54)式）就是前面所要求的对称化向量，取遍一切可能的 u，就可得一切对称化向量。往往是取 $u=e_\alpha^{(i)}$（$i=1, 2, \cdots, n$, $\alpha=x, y, z$）。

由(2-51)可见，$3n$ 个定域坐标系的基 $\{e_\alpha^{(i)}\}$ 正好负载了 $\hat{\hat{P}}_G$ 的一个表示，因此力学表示可以看作是 $\{e_\alpha^{(i)}\}$ 负载的表示。由 $\hat{M}(g)$ 的定义知：

$$\hat{\hat{P}}_g e_\alpha^{(i)}=\sum_{i'\alpha'} R(g)_{\alpha'\alpha}\delta(g^{-1}(i'), i)\, e_{\alpha'}^{(i')}$$

$$=\sum_{\alpha'} R(g)_{\alpha'\alpha} e_{\alpha'}^{(g(i))}=g e_\alpha^{(i)}。 \tag{2-55}$$

这相当于说，$\hat{\hat{P}}_g$ 作用在 $e_\alpha^{(i)}$ 上的结果是先把原点(i)转到 $g(i)$ 位置，然后再把基转一个 g。正如图 20.1 中，我们有

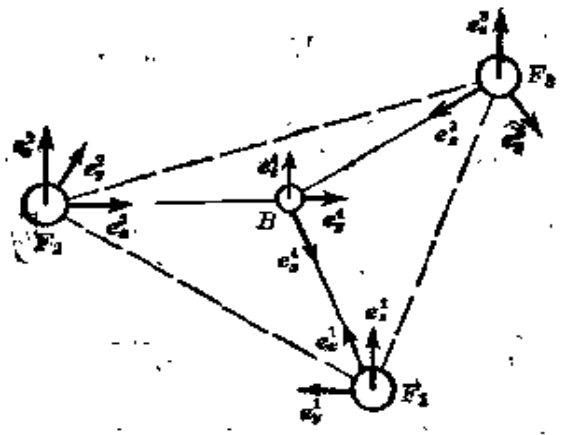


图 20.1 BF_3 分子及定域坐标系

$$\hat{\hat{P}}_{C_3^+} e_x^{(1)}=e_x^{(3)},$$

$e_x^{(3)}$ 的向量正好事先选得是 $e_x^{(1)}$ 向量转了 120°，而其原点落在(3)号 F 原子处。利用(2-55)式，我们就可以方便地计算 $\hat{O}_{ii'}^{(\gamma)}u$ 来。

§20.3 正则振动对称分解和对称坐标计算的实例

BF_3 分子的结构如图 20.1 所示，图中还画出了一种随意选取的定域坐标系，其基分别为 $\{e_x^{(i)}, e_y^{(i)}, e_z^{(i)}; i=1, 2, 3, 4\}$。此分子所属的对称群是 D_{3h} 点群。原子的编号与定域坐标系的编号是一

表 20-1　BF_3 分子正则振动的对称分解

D_{3h}	e	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma_v$	约　化
$N(g)$	4	1	2	4	1	2	
$\chi(g)=T_r\hat{E}(g)$	3	0	−1	1	−2	1	$A_2'\oplus E'$
$(\det\hat{R}(g))\chi(g)$	3	0	−1	−1	2	−1	$A_2''\oplus E''$
$T_r\hat{M}(g)$	12	0	−2	4	−2	2	$A_1'\oplus A_2'\oplus 3E'$ $\oplus 2A_2''\oplus E''$
$\chi_{振}(g)$	6	0	0	4	−2	2	$A_1'\oplus A_2''\oplus 2E'$

致的。我们先计算正则振动的对称分类，这只需要计算(2-29)和(2-30)式。计算结果都列于表 20-1 中。由表知，BF_3 分子的正则振动中有 2 个 E' 振动和 A_1' 和 A_2'' 振动各一个。E' 是二维的，故每一个 E' 振动还会有两个独立的互相配偶的正则振动方式。因此 BF_3 一共有 6 个正则振动模式。BF_3 分子不是线状分子，所以由一般计算要求正则振动模式的总数应为 $3n-6=3\times4-6=6$。这正好与约化得到的 6 个模式的结论一致。

表 20-2 我们还列出 CH_4 分子的正则振动对称分类情况，CH_4 分子的结构如第 18 章图 18.11 所示，属 T_d 点群。

表 20-2　CH_4 分子的正则振动对称性分类的计算

T_d	e	$8C_3$	$3C_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$	约　化
$N(g)$	5	2	1	1	3	
$\chi(g)=T_r\hat{E}(g)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$(\det\hat{R}(g))\chi(g)$	3	0	1	−1	−1	T_1
$T_r\hat{M}(g)$	15	0	−1	−1	3	$A_1\oplus E\oplus T_1\oplus 3T_2$
$\chi_{振}(g)$	9	0	1	−1	3	$A_1\oplus E\oplus 2T_2$

由 $\chi_{振}(g)$ 的约化可以知道 CH_4 的正则振动属于 1 个 A_1 表示，1 个 E 表示和 2 个 T_2 表示，总共有 $1+2+2\times3=9$ 种正则振

动模式，这个数目也等于 $3\times5-6=9$。在正则振动的分解计算中，很重要的是要计算 $N(g)$，而 $N(g)$ 的计算是需要知道分子结构的具体形状的，因此我们往往需要一个分子结构图，或者需要详细地知道分子中每个原子的位置。

现在我们开始以 BF_3 为实例来设法寻找对称化向量。我们采用投影算子 $\hat{P}^{(\gamma)}_{ww}$ 一套方法，作用在 $e^{(i)}_\alpha$ ($i=1, 2, \cdots, n$, $\alpha=x, y, z$) 上，由定义(2-51)和(2-52)式，得

$$\hat{P}^{(\gamma)}_{ww}e^{(i)}_\alpha=\frac{l_\gamma}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{ww}}M(g)_{i'\alpha',i\alpha}e^{(g)}_{\alpha'}, \qquad (3\text{-}1)$$

因此我们需要计算 $\hat{M}(g)$，而

$$\begin{aligned}M(g)_{i'\alpha',i\alpha}&=R(g)_{\alpha'\alpha}\delta(g^{-1}(i'),\ i)\\&={}_DR(g)_{\alpha'\alpha}\Delta_{i'i}。\end{aligned} \qquad (3\text{-}2)$$

为此需要知道 $\Delta_{ij}=\delta(g^{-1}(i),\ j)$。表 20-3 给出 BF_3 的 Δ_{ij}，分子编号如图 20-1。现在我们来逐个地计算对称化向量。

表 20-3　BF_3 分子的 $\Delta_{ij}(g)=\delta(i,\ g(j))$

D_{3h}	e	C_3^1	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	σ_h	S_3^1	S_3^2
Δ_{44}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Δ_{11}	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
Δ_{21}	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
Δ_{31}	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0
Δ_{12}	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0
Δ_{22}	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
Δ_{32}	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	1
Δ_{13}	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1
Δ_{23}	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
Δ_{33}	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0

(一) A_1' 振动

由表 20-1 知，$\hat{M}$ 中只包含一个 A_1' 振动，这个 A_1' 也包含在

$\chi_{\text{振}}$ 中，所以这个 A_1' 就是正则振动。从力学表示的 $3n$ 空间，用 $\hat{\hat{O}}_{11}^{(A_1')}$ 就可求出这个模式来。从 D_{3h} 的特征标表知，A_1' 为恒等表示，$\hat{\hat{O}}_{11}^{(A_1')}$ 作用在任意的向量 $u=\sum_{i\alpha} e_\alpha^{(i)}\cdot\eta_\alpha^{(i)}$ 上，有

$$\hat{\hat{O}}_{11}^{(A_1')}u=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{\hat{P}}_g u。 \tag{3-3}$$

任意选 $u=e_\alpha^{(1)}\eta$，η 为任意常数，代入(3-3)式得

$$\begin{aligned}u^{(A_1')}=\hat{\hat{O}}_{11}^{(A_1')}u&=\eta\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{\hat{P}}_g e_\alpha^{(1)}\\&=\eta\frac{1}{3}(e_x^{(1)}+e_x^{(3)}+e_x^{(3)})。\end{aligned}\tag{3-4}$$

由于这里用了图 20.1 中的定域坐标系，所以 $\hat{\hat{P}}_g e_\alpha^{(1)}$ 就特别简单。至于由其他的 u 的选择作出的结果不是与(3-4)式成正比，就是为零。我们由(3-4)式可以得到

$$(\hat{u}^{(A_1')})^T=\frac{1}{\sqrt{3}}(1,\ 0,\ 0,\ 1,\ 0,\ 0,\ 1,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0),\tag{3-5}$$

这里基的次序是 $(e_x^{(1)},\ e_y^{(1)},\ e_z^{(1)},\ e_x^{(2)},\ e_y^{(2)},\ e_z^{(2)},\ \cdots,\ e_x^{(4)},\ e_y^{(4)},\ e_z^{(4)})$，

$$u^{(A_1')}=\hat{e}\hat{u}^{(A_1')}。$$

对应的位移向量为

$$\begin{aligned}&\hat{r}^{(A_1')}=\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\hat{u}^{(A_1')},\\&r^{(A_1')}=\hat{e}\hat{r}^{(A_1')}=\frac{\eta}{\sqrt{3}}\cdot\frac{1}{\sqrt{m_x}}(e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)})。\end{aligned}\tag{3-6}$$

这种振动的原子位移图如图 20.3a 所示。在每一时刻，分子作这种正则振动时原子位移是完全对称的，使每一瞬时的分子仍旧满足 D_{3h} 对称性。

(二) A_2'' 振动

力学表示 $\hat{M}$ 中包含有两个 A_2''，一个属于内部正则振动，而另一个是属于平移运动的。我们用 $\hat{\hat{O}}^{(A_2'')}$ 作用在任意向量 u 上，可望得到两个独立的对称化向量，这两个向量可求得

$$\begin{cases} \hat{O}^{(A_2'')}e_x^{(1)} = \dfrac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(A_2'')}(g)}\,\hat{P}_g e_x^{(1)} \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{3}(e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)}), \\ \hat{O}^{(A_2'')}e_x^{(4)} = \dfrac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\overline{\chi^{(A_2'')}(g)}\,\hat{P}_g e_x^{(4)} = e_x^{(4)}。 \end{cases} \tag{3-7}$$

这里用到 D_{3h} 的 A_2'' 表示的特征标表。但是我们事先已经知道平移运动中包含一个 A_2'' 表示，由 D_{3h} 的特征标表知 z 方向的平移运动对应 A_2'' 表示，因此这个 A_2'' 表示的平移模式为

$$r^{(A_2''),1} = \eta_1(e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)}+e_x^{(4)})。 \tag{3-8}$$

η_1 为任意常数，对应的

$$\begin{aligned}(\hat{u}^{(A_2''),1})^T &= \eta_1(0,\ 0,\ \sqrt{m_F},\ 0,\ 0,\sqrt{m_F},\ 0,\ 0,\sqrt{m_F},0,0,\sqrt{m_B}) \\ &= \sqrt{m_F}\cdot\eta_1(0,\ 0,\ 1,\ 0,\ 0,\ 1,\ 0,0,\ 1,\ 0,\ 0,\ \mu^{-\frac{1}{2}}),\end{aligned} \tag{3-9}$$

$$\mu = \frac{m_F}{m_B}。 \tag{3-10}$$

选取 $\eta_1 = 1/\sqrt{3m_F+m_B} = 1/\sqrt{M}$，$M$ 为分子总质量，则 $\hat{u}^{(A_2''),1}$ 是归一化的。$\hat{u}^{(A_2''),1}$ 对应的向量为

$$u^{(A_2''),1} = \hat{e}\cdot\hat{u}^{(A_2''),1} = \frac{\sqrt{m_F}}{\sqrt{M}}\cdot(e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)}+\mu^{-\frac{1}{2}}e_x^{(4)})。 \tag{3-11}$$

现在要设法求另一个 $\hat{u}^{(A_2''),2}$，它与 $\hat{u}^{(A_2''),1}$ 正交：

$$(\hat{u}^{(A_2''),1})+\hat{u}^{(A_2''),2} = (u^{(A_2''),1},\ u^{(A_2''),2}) = 0。 \tag{3-12}$$

这个向量 $u^{(A_2''),2}(=\hat{e}\hat{u}^{(A_2''),2})$ 一定是(3-7)式中两个 A_2'' 向量的线性组合，因为它落在这个 A_2'' 的子空间中，因此设

$$u^{(A_2''),2} = \alpha(e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)})+\beta e_x^{(4)}, \tag{3-13}$$

由正交性(3-12)，得

$$3\alpha+\mu^{-\frac{1}{2}}\beta=0\Rightarrow\beta=-3\mu^{\frac{1}{2}}\alpha, \tag{3-14}$$

结果

$$u^{(A_2''),2} = \alpha[e_x^{(1)}+e_x^{(2)}+e_x^{(3)}-3\mu^{\frac{1}{2}}e_x^{(4)}]。 \tag{3-15}$$

取 $\alpha = 1/\sqrt{3+9\mu}$，则 $\hat{u}^{(A_2''),2}$ 归于一。这个 $\hat{u}^{(A_2''),2}$ 也是正则振动，

这是因为扣除了平移模式后，正则振动中包含的 A_2'' 的重数为 1，所以对称化向量就是正则振动方式。$\hat{u}^{(Ai),2}$ 对应的位移向量是

$$\begin{aligned} r^{(Ai),2} &= \hat{e}\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\hat{u}^{(Ai),2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(3+9\mu)m_F}}[e_z^{(1)}+e_z^{(2)}+e_z^{(3)}-3\mu e_z^{(4)}]。 \end{aligned} \tag{3-16}$$

这个振动的位移 $r^{(Ai),2}$ 表示在图 20.3(*b*)中。这种位移的每一时刻都严格地保持质量中心不动的，完全属于一种内部相对振动的模式。

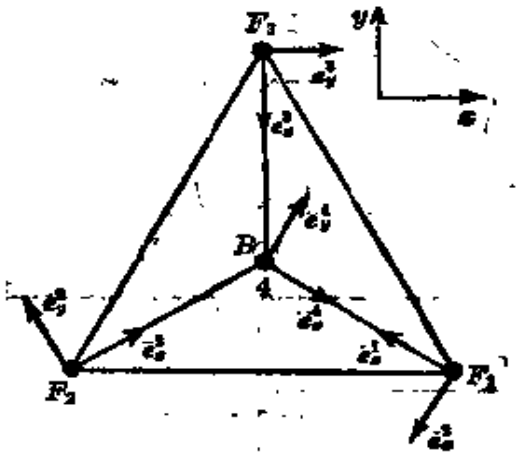


图 20.2 (x, y)平面上 BF_3 分子的定域坐标系

(三) E' 振动

在力学表示 $\hat{M}$ 中，包含 E' 的重数是 3，其中一个 E' 是属于 (x, y)方向平移运动的。这种平移运动很容易写出来。由图 20.2，可以写成：

$$\begin{cases} r_1^{(E'),1} = \eta_1(x^{(1)}+x^{(2)}+x^{(3)}+x^{(4)}), \\ r_2^{(E'),1} = \eta_2(y^{(1)}+y^{(2)}+y^{(3)}+y^{(4)})。 \end{cases} \tag{3-17}$$

这里 $x^{(i)}$ 和 $y^{(i)}$ 是第 i 个原子在 x 方向和 y 方向的单位向量，它们与分子坐标轴 (x, y)方向相同，与定域坐标系 $e_x^{(i)}$，$e_y^{(i)}$ 并不相同。由图 20.2，进行简单的初等几何运算后，容易把 $x^{(i)}$ 和 $y^{(i)}$ 写成 $e_x^{(i)}$ 和 $e_y^{(i)}$ 的组合，最后可得：

$$\begin{cases} r_1^{(E'),1} = \dfrac{\eta_1}{2}[\sqrt{3}\,e_x^{(4)}+e_y^{(4)}+\sqrt{3}\,(e_x^{(2)}-e_x^{(1)}) \\ \qquad\qquad +(2e_y^{(3)}-e_y^{(1)}-e_y^{(2)})], \\ r_2^{(E'),1} = \dfrac{\eta_2}{2}[\sqrt{3}\,e_y^{(4)}-e_x^{(4)}-(2e_x^{(3)}-e_x^{(1)}-e_x^{(2)}) \\ \qquad\qquad +\sqrt{3}\,(e_y^{(2)}-e_y^{(1)})]。 \end{cases} \tag{3-18}$$

由它们可求得

$$u_1^{(E'),1}=\hat{e}u_1^{(E'),1}$$
$$=-\frac{\eta_1}{2}\{\sqrt{m_B}(\sqrt{3}e_x^{(4)}+e_y^{(4)})$$
$$+\sqrt{m_F}[\sqrt{3}(e_x^{(2)}-e_x^{(1)})+(2e_y^{(3)}-e_y^{(1)}-e_y^{(2)})]\},$$
$$u_2^{(E'),1}=\hat{e}u_2^{(E'),1}$$
$$=-\frac{\eta_2}{2}\{\sqrt{m_B}(\sqrt{3}e_y^{(4)}-e_x^{(4)})$$
$$-\sqrt{m_F}[(2e_x^{(3)}-e_x^{(1)}-e_x^{(2)})-\sqrt{3}(e_y^{(2)}-e_y^{(1)})]\}。$$
(3-19)

取 $\eta_1=\eta_2=1/\sqrt{M}$，可使 $u_1^{(E'),1}$ 和 $u_2^{(E'),1}$ 分别归于一。

表 20-4 D_{3h} 的以 (x, y) 为基负载的 E' 表示矩阵

D_{3h}	e	C_3^1	C_3^2
	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$
D_{3h}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(2)}$
	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$
D_{3h}	σ_h	S_3^1	S_3^2
	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$
D_{3h}	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(2)}$
	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$

其余 2 个 E' 表示对应的四个正则振动模式都要与(3-19)式正交。由 $\hat{\hat{O}}_H^{(E')}$ 作用在 12 维力学表示空间的任意向量上可得到 6 个线性无关的向量。$u_1^{(E'),1}$ 和 $u_2^{(E'),1}$ 这两个向量是属于这个 6 维子空间的，并且已知 $u_1^{(E'),1}$ 和 $u_2^{(E'),1}$ 的变换性质是与(x, y)相同。$u_1^{(E'),1}$ 与 x 一样变换，$u_2^{(E'),1}$ 与 y 一样变换，因为它们本身都对应分子整体向 x 和 y 方向的移动。现在以(x, y)为基负载的 D_{3h} 的表示矩阵可求得并把它们列成表 20-4。可求得：

$$\begin{cases} \hat{\hat{O}}_{11}^{(E')}e_x^{(1)} \sim e_x^{(1)} - e_y^{(2)}, \\ \hat{\hat{O}}_{21}^{(E')}e_x^{(1)} \sim 2e_x^{(3)} - e_x^{(2)} - e_x^{(1)}, \\ \hat{\hat{O}}_{12}^{(E')}e_y^{(1)} \sim e_y^{(1)} + e_y^{(2)} - 2e_y^{(3)}, \\ \hat{\hat{O}}_{22}^{(E')}e_y^{(1)} \sim e_y^{(1)} - e_y^{(2)}, \\ \hat{\hat{O}}_{11}^{(E')}e_x^{(4)} \sim \sqrt{3}\, e_x^{(4)} + e_y^{(4)}, \\ \hat{\hat{O}}_{21}^{(E')}e_x^{(4)} \sim \sqrt{3}\, e_y^{(4)} - e_x^{(4)}。 \end{cases} \tag{3-20}$$

令第 2 个 E' 表示的一个基 $\phi_1^{(E'),2}$ 是上式三个按 $\hat{G}^{(E')}$ 第 1 列变的向量 $\hat{\hat{O}}_{11}^{(E')}e_x^{(1)}$、$\hat{\hat{O}}_{12}^{(E')}e_y^{(1)}$ 和 $\hat{\hat{O}}_{11}e_x^{(4)}$ 的某种线性组合，不妨取

$$\phi_1^{(E'),2} = a(\sqrt{3}\, e_x^{(4)} + e_y^{(4)}) + b(e_y^{(1)} + e_y^{(2)} - 2e_y^{(3)})。 \tag{3-21}$$

要求 $\phi_1^{(E'),2}$ 与 $u_1^{(E'),1}$ 正交：

$$(u_1^{(E'),1},\ \phi_1^{(E'),2}) = 0$$

$$\Rightarrow a = \frac{3}{2}\,\mu^{\frac{1}{2}}b。$$

选取归一系数 b，使 $\phi_1^{(E'),2}$ 是归一的，得

$$\phi_1^{(E'),2} = \frac{1}{\sqrt{6+9\mu}}\left[\frac{3}{2}\,\mu^{\frac{1}{2}}(\sqrt{3}\, e_x^{(4)} + e_y^{(4)}) + (e_y^{(1)} + e_y^{(2)} - 2e_y^{(3)})\right]。 \tag{3-22}$$

显然 $\phi_1^{(E'),2}$ 与 $u_1^{(E'),1}$ 一定正交的，因为它们按 $\hat{G}^{(E')}$ 不同列而变，用直接计算也表明这一点。与它配偶的基可以用 $\hat{\hat{P}}_{Ci}$ 作用在 $\phi_1^{(E'),2}$ 上，依靠表示矩阵(表 20-4)的帮助可以得到

$$\hat{\hat{P}}_{Ci}\phi_1^{(E'),2} = -\frac{1}{2}\,\phi_1^{(E'),2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\,\phi_2^{(E'),2}。 \tag{3-23}$$

由计算 $\hat{P}_{C_1}\phi_1^{(E'),2}$ 可得

$$\hat{P}_{C_1}\phi_1^{(E'),2}=\frac{1}{\sqrt{6+9\mu}}\left\{\frac{3}{2}\mu^{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{3}\left(-\frac{1}{2}e_x^{(4)}+\frac{\sqrt{3}}{2}e_y^{(4)}\right)+\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}e_x^{(4)}-\frac{1}{2}e_y^{(4)}\right)\right]+\left(e_y^{(3)}+e_y^{(1)}-2e_y^{(2)}\right)\right\},\tag{3-24}$$

联合(3-22)、(3-23)和(3-24)式可得

$$\phi_2^{(E'),2}=\frac{1}{\sqrt{6+9\mu}}\left[\frac{3}{2}\sqrt{\mu}\left(\sqrt{3}e_y^{(4)}-e_x^{(4)}\right)+\sqrt{3}\left(e_y^{(1)}-e_y^{(2)}\right)\right],\tag{3-25}$$

它是归一的。它一定与前面三个正交。对应这一对称坐标的位移向量是

$$\begin{cases} r_1^{(E'),2}=\dfrac{1}{\sqrt{(6+9\mu)m_F}}\left[\dfrac{3}{2}\mu\left(\sqrt{3}e_x^{(4)}+e_y^{(4)}\right)+\left(e_y^{(1)}+e_y^{(2)}-2e_y^{(3)}\right)\right], \\ r_2^{(E'),2}=\dfrac{1}{\sqrt{(6+9\mu)m_F}}\left[\dfrac{3}{2}\mu\left(\sqrt{3}e_y^{(4)}-e_x^{(4)}\right)+\sqrt{3}\left(e_y^{(1)}-e_y^{(2)}\right)\right]. \end{cases}\tag{3-26}$$

图 20.3(c)和(d)画出这两个配偶的对称化向量的原子位移图。

第 3 个 E' 表示的两个对称化向量就比较容易求得了。令

$$\phi_1^{(E'),3}=a\left(\sqrt{3}e_x^{(1)}+e_y^{(4)}\right)+b\left(e_y^{(1)}+e_y^{(2)}-2e_y^{(3)}\right)+c\left(e_x^{(1)}-e_x^{(2)}\right)\tag{3-27}$$

由 $\phi_1^{(E'),3}$ 与 $u_1^{(E'),1}$ 和 $\phi_1^{(E'),2}$ 正交定两系数，

$$\left(\phi_1^{(E'),2},\ \phi_1^{(E'),3}\right)=0$$

$$\Rightarrow b=-\mu^{\frac{1}{2}}a_0\tag{3-28}$$

$$\left(u_1^{(E'),1},\ \phi_1^{(E'),3}\right)=0$$

$$\Rightarrow c=\frac{2+3\mu}{\sqrt{3\cdot\mu}}a_0\tag{3-29}$$

代入(3-27)得

$$\phi_1^{(E'),3}=a\left\{\left(\sqrt{3}e_x^{(4)}+e_y^{(4)}\right)-\mu^{\frac{1}{2}}\left(e_y^{(1)}+e_y^{(2)}-2e_y^{(3)}\right)+\frac{2+3\mu}{\sqrt{3\mu}}\left(e_x^{(1)}-e_x^{(2)}\right)\right\}。\tag{3-30}$$

选取归一化的 $\phi_2^{(E'),3}$，则

$$a=\left(\frac{3\mu}{4(9\mu^2+9\mu+2)}\right)^{\frac{1}{2}}。\tag{3-31}$$

同理令

$$\begin{aligned}\phi_2^{(E'),3}=&\tilde{a}(\sqrt{3}\,e_y^{(4)}-e_x^{(4)})+\tilde{b}(e_y^{(1)}-e_y^{(2)})\\&+\tilde{c}(2e_x^{(3)}-e_x^{(2)}-e_x^{(1)})。\end{aligned}$$

由

$$\begin{aligned}&(\phi_2^{(E'),2},\ \phi_2^{(E'),3})=0,\\&\Rightarrow\tilde{b}=-\sqrt{3\mu}\,\tilde{a}。\\&(u_2^{E',1},\ \phi_2^{(E'),3})=0,\\&\Rightarrow\tilde{c}=-\frac{2+3\mu}{3\sqrt{\mu}}\tilde{a}。\end{aligned}$$

结果

$$\begin{aligned}\phi_2^{(E'),3}=a\Big\{&(\sqrt{3}\,e_y^{(4)}-e_x^{(4)})-\sqrt{3\mu}\,(e_y^{(1)}-e_y^{(2)})\\&+\frac{2+3\mu}{3\sqrt{\mu}}(2e_x^{(3)}-e_x^{(2)}-e_x^{(1)})\Big\}。\end{aligned}\tag{3-32}$$

这里 $\phi_2^{(E'),3}$ 已归一。对应 $\phi_1^{(E'),3}$ 和 $\phi_2^{(E'),3}$ 的位移是：

$$\begin{cases}r_1^{(E'),3}=\dfrac{a}{\sqrt{m_B}}\Big\{(\sqrt{3}\,e_x^{(4)}+e_y^{(4)})-(e_y^{(1)}+e_y^{(2)}-2e_y^{(3)})\\\qquad\qquad+\dfrac{2+3\mu}{\sqrt{3}\,\mu}(e_x^{(1)}-e_x^{(2)})\Big\},\\r_2^{(E'),3}=\dfrac{a}{\sqrt{m_B}}\Big\{(\sqrt{3}\,e_y^{(4)}-e_x^{(4)})-\sqrt{3}\,(e_y^{(1)}-e_y^{(2)})\\\qquad\qquad+\dfrac{2+3\mu}{3\mu}(2e_x^{(3)}-e_x^{(2)}-e_x^{(1)})\Big\}。\end{cases}\tag{3-33}$$

由(3-33)和(3-26)，我们可以验证它们是保持质量中心不动的相对运动。图 20.3(e)和(f)画出(3-33)的位移情况。在图 20.3 中各原子移动的长短比例是按照 $\mu=1$ 的假定给出的，不同的 μ，长短比例也不同，但最终始终保持质量中心不动。由于正则振动中包含 E' 的重数为 2，所以 $\{\phi_1^{(E'),2},\ \phi_2^{(E'),2},\ \phi_1^{(E'),3},\ \phi_2^{(E'),3}\}$ 这四个对称化向量还不是代表真正的正则振动，真正的正则振动是

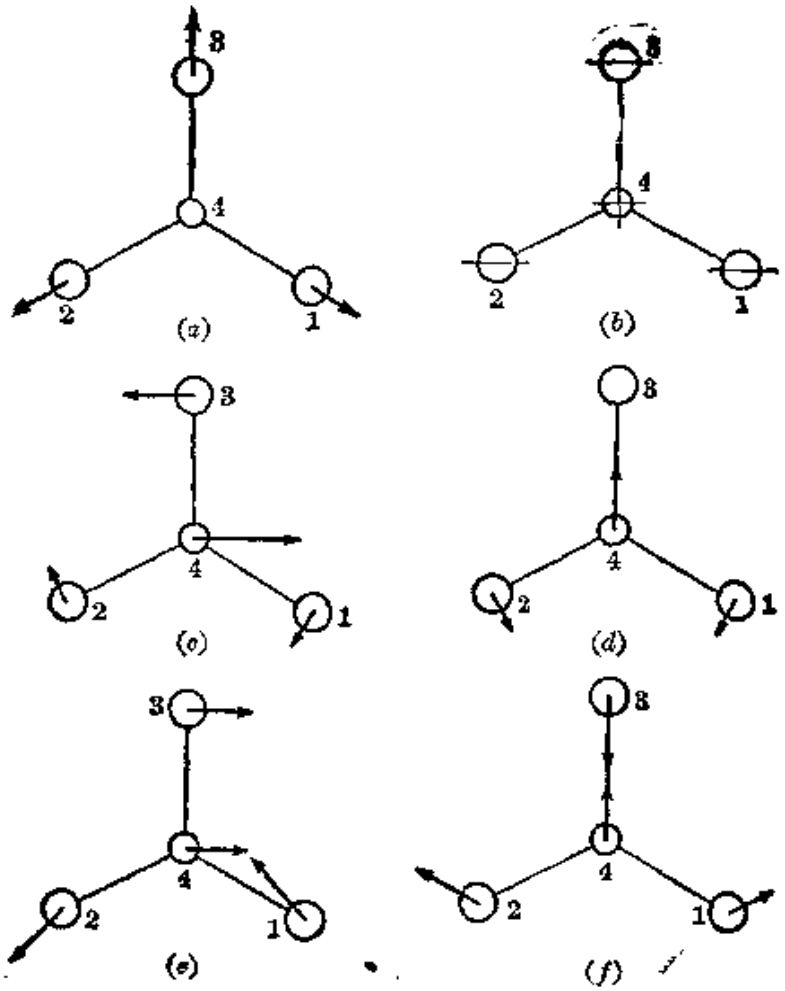


图 20.3 AB_3 平面分子的正则振动的对称坐标

图中质量 $\mu_A=\mu_B$。(a)是 A_1' 表示，(b)是 A_2'' 表示，(c)和(d)是 E' 表示的两个互相配偶的对称坐标，(e)和(f)是另一个 E' 表示的两个互相配偶的对称坐标

$\boldsymbol{\phi}_1^{(E'),2}$ 和 $\boldsymbol{\phi}_1^{(E'),3}$ 以及 $\boldsymbol{\phi}_2^{(E'),2}$ 和 $\boldsymbol{\phi}_2^{(E'),3}$ 的各别线性组合，组合的系数应由解 2×2 的久期方程决定。知道了力常数矩阵 $\hat{D}$，就可决定它们的混合系数。显然图 20.3 中给的 E' 表示的几个对称化向量只是一种选择方案，任何 $\boldsymbol{\phi}_i^{(E'),2}$ 和 $\boldsymbol{\phi}_i^{(E'),3}(i=1,\ 2)$ 相组合都可以作为对称化向量。因此对称化向量的选取不是唯一。但是在每一种选择下，一对配偶的向量是相对地确定的，由一个可以唯一地确定另一个与之配偶的向量。

§20.4 力常数矩阵和对称性

由 §1 知道，在微振动情况下，势能函数为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}V^{ij}_{\alpha\beta}r^{(i)}_{\alpha}r^{(j)}_{\beta}, \tag{4-1}$$

力常数 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 具有交换对称性：

$$V^{ij}_{\alpha\beta}=V^{ji}_{\beta\alpha} \text{ 或 } \hat{V}^{T}=\hat{V}, \text{或 } (\hat{V}^{ij})^{T}=\hat{V}^{ji}。 \tag{4-2}$$

现在我们由(4-1)式出发，在位移 $\{r^{(i)}_{\alpha}\}$ 的基础上作一微小的位移增量 $\{dr^{(i)}_{\alpha}\}$，则势能的改变为

$$\begin{aligned}\Delta U=\frac{1}{2}&[\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}r^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}+\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}r^{(j)}_{\beta}V^{ji}_{\beta\alpha}dr^{(i)}_{\alpha}\\&+\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}dr^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}]\\&-\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}r^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}+\frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}dr^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}。\end{aligned} \tag{4-3}$$

设我们附加的位移 $\{dr^{(i)}_{\alpha}\}$ 是使得任意状态 $\{r^{(i)}_{\alpha}\}$ 时的势能保持不变，那末由(4-3)式对任意的 $\{r^{(i)}_{\alpha}\}$ 情况，要求 $\Delta U=0$，得

$$\sum_{j}\sum_{\beta}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}=0, \tag{4-4}$$

$$\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}dr^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}dr^{(j)}_{\beta}=0。 \tag{4-5}$$

条件(4-4)自动保证了条件(4-5)。条件(4-4)亦可写成

$$\sum_{i\alpha}dr^{(i)}_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}=0。 \tag{4-6}$$

现在我们假定所有 $dr^{(i)}_{\alpha}=d_{\alpha}(\alpha=x, y, z, i=1, 2, \cdots, n)$，这相当于分子的一个整体平移，因此保证 U 不改变。结果(4-6)和(4-4)式就成为

$$\sum_{i\alpha}d_{\alpha}V^{ij}_{\alpha\beta}=0 \text{ 或 } \sum_{j\beta}V^{ij}_{\alpha\beta}d_{\beta}=0。 \tag{4-7}$$

由于$\{d_{\alpha}\}$是任意的，可令 $d_{\alpha}=d\delta_{\alpha\gamma}(\gamma=x, y, z)$，这相当于只向 x，y 或 z 方向平移一量 d，那末(4-7)式就导至

$$\sum_{i}V^{ij}_{\alpha\beta}=0 \text{ 或 } \sum_{j}V^{ij}_{\alpha\beta}=0。 \tag{4-8}$$

等式(4-8)就是平移不变性对力常数所引进的约束条件。

同样，分子绕一固定点 R_0 的一个无限小旋转 ω 也不改变势能 U，所以令

$$dr^{(j)}=\omega\times(R^{0}_{j}-R_0), \tag{4-9}$$

式中 $\boldsymbol{R}_j^0$ 为第 j 个原子的平衡位置，那末条件(4-4)就成为

$$\sum_j \boldsymbol{V}^{ij}\cdot(\boldsymbol{\omega}\times(\boldsymbol{R}_j^0-\boldsymbol{R}_0))=0。 \tag{4-10}$$

(4－10)中 $\boldsymbol{V}^{ij}$ 代表一个并矢。上式可写成

$$\sum_j (\boldsymbol{R}_j^0-\boldsymbol{R}_0)\times\boldsymbol{V}^{ij}=0, \tag{4-11}$$

或

$$\sum_j \boldsymbol{V}^{ij}\times(\boldsymbol{R}_j^0-\boldsymbol{R}_0)=0。 \tag{4-12}$$

选 $\boldsymbol{R}_0$ 为某一 $\boldsymbol{R}_i^0$，则(4-12)和(4-11)式成为

$$\begin{cases}\sum_j \boldsymbol{V}^{ij}\times(\boldsymbol{R}_j^0-\boldsymbol{R}_i^0)=0,\\ \sum_j (\boldsymbol{R}_j^0-\boldsymbol{R}_i^0)\times\boldsymbol{V}^{ij}=0。\end{cases} \tag{4-13}$$

等式(4-13)就是由于转动不变性引进的对力常数的约束条件。这样通过交换对称性(4-2)、无限小平移不变性(4-8)和转动不变性(4-13)，使得得 $(3n)^2$ 个实的力常数之间存在着一系列的关系，从而使独立的力常数数目减少。

分子的点群对称性反映在要求 $\hat{V}^{ij}$ 满足(2-4)式上：

$$V'^{ij}_{\alpha\beta}=V'^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{\alpha'\beta'} R(\boldsymbol{g})_{\alpha'\alpha}V^{g(i)g(j)}_{\alpha'\beta'}R(\boldsymbol{g})_{\beta'\beta}。 \tag{4-14}$$

式中 $V'^{ij}_{\alpha\beta}$ 是对称变换 $\boldsymbol{g}$ 以后的力常数，定义为

$$U'=\frac{1}{2}\sum_{ij}\sum_{\alpha'\beta'}V'^{ij}_{\alpha'\beta'}r'^{(i)}_{\alpha'}r'^{(j)}_{\beta'}。 \tag{4-15}$$

与(2-3)比较就有(4-14)式，记

$$V'^{ij}_{\alpha\beta}=\boldsymbol{g}V^{ij}_{\alpha\beta}, \tag{4-16}$$

则(4-14)式可写成：

$$\boldsymbol{g}V^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{\alpha'\beta'} R(\boldsymbol{g})_{\alpha'\alpha}V^{g(i)g(j)}_{\alpha'\beta'}R(\boldsymbol{g})_{\beta'\beta}。 \tag{4-17}$$

进一步可把(4-17)式改写成

$$\boldsymbol{g}V^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{i'j'}\sum_{\alpha'\beta'}G(\boldsymbol{g})_{i'\alpha'j'\beta',\ \alpha\beta}V^{i'j'}_{\alpha'\beta'}, \tag{4-18}$$

$$G(\boldsymbol{g})_{i'\alpha'j'\beta',\ \alpha\beta}=\delta(i',\boldsymbol{g}(i))\delta(j',\boldsymbol{g}(j))R(\boldsymbol{g})_{\alpha'\alpha}R(\boldsymbol{g})_{\beta'\beta}。 \tag{4-19}$$

(4-18)式表明，力常数 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 在坐标变换下相当于一个两阶张量，而向量的指标是用一对指标$(i\alpha)$或$(j\beta)$来标记。由(4-18)式可知，

$\{V^{ij}_{\alpha\beta}\}$ 全体负载了群 G 的一个表示，其表示矩阵 $\hat{G}(g)$ 是由(4-19)式定义。由于 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 的变换对称性，所以 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 作为一个二阶张量，它是对称的。让我们定义

$$(V_+)^{ij}_{\alpha\beta}=_D \frac{1}{2}(V^{ij}_{\alpha\beta}+V^{ji}_{\beta\alpha})=V^{ij}_{\alpha\beta}, \tag{4-20}$$

则不难导得：

$$\begin{aligned} g(V_+)^{ij}_{\alpha\beta}&=\frac{1}{2}gV^{ij}_{\alpha\beta}+\frac{1}{2}gV^{ji}_{\beta\alpha}\\ &=\sum_{i'j'}\sum_{\alpha'\beta'}G_+(g)_{i'\alpha'j'\beta',\,\alpha j\beta}(V_+)^{i'j'}_{\alpha'\beta'}, \end{aligned} \tag{4-21}$$

$$\begin{aligned} G_+(g)_{i'\alpha'j'\beta',\,\alpha j\beta}=\frac{1}{2}[&\delta(i',\,g(i))\delta(j',\,g(j))R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}\\ &+\delta(i',\,g(j))\delta(j',\,g(i))R(g)_{\alpha'\beta}R(g)_{\beta'\alpha}]。 \end{aligned} \tag{4-22}$$

这表明 $\hat{V}_+$（也就是 $\hat{V}$）负载了 G 的一个 $\hat{G}_+$ 表示。分子对称性的要求，意味着要求

$$gV^{ij}_{\alpha\beta}=V^{ij}_{\alpha\beta},\ \forall g\in G。 \tag{4-23}$$

这一限制，使力常数矩阵中独立常数的数目进一步减少。正如第17章中所说的理由一样，当 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 中所有常数都写成几个独立的常数的时候，那时每一变换 $g(\in G)$，一定不会再改变 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 的形式，也就是说 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 中包含的独立常数的数目正好等于 $\hat{G}_+$ 中包含 G 的恒等表示的数目。这是因为 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 负载了群 G 的一个表示 $\hat{G}_+$，那些独立的矩阵元正好负载 G 的一个恒等表示，所以 $V^{ij}_{\alpha\beta}$ 中独立矩阵元的数目就是 $\hat{G}_+$ 约化中包含 G 的恒等表示数，这个数目是：

$$N=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}T_r\hat{G}_+(g)。 \tag{4-24}$$

把(4-22)代入(4-24)，得

$$\begin{cases} N=\dfrac{1}{|G|}\displaystyle\sum_{g\in G}\left[\frac{1}{2}(N(g)\chi(g))^2+\frac{1}{2}N(g^2)\chi(g^2)\right],\\ N(g)=\displaystyle\sum_i\delta(i,\,g(i)),\\ N(g^2)=\displaystyle\sum_{ij}\delta(i,\,g(j))\delta(j,\,g(i))=\sum_i\delta(i,\,g^2(i)),\\ \chi(g)=T_r\hat{R}(g), \end{cases} \tag{4-25}$$

式中 $N(g)$和 $N(g^2)$实际上就是在 g 和 g^2 的对称操作下保持位置不动的那些原子的数目。

我们也可以把 $T_r\hat{G}_+(g)$写成如下形式：

$$T_r\hat{G}_+(g)=\frac{1}{2}\sum_{ij}\delta(i,\ g(i))\delta(j,\ g(j))\chi(g)^2$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{ij}\delta(i,\ g(j))\delta(j,\ g(i))\chi(g^2)$$
$$=\sum_{i<j}\chi_{ij}(g)+\sum_i\chi_i(g)。 \tag{4-26}$$

这里

$$\begin{cases}\chi_{ij}(g)=_D\chi(g)^2I_{ij}(g)+\chi(g^2)I'_{ij}(g),\\ \chi_i(g)=_D\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_{ii}(g)。\end{cases} \tag{4-27}$$

$$\begin{cases}I_{ij}(g)=\delta(i,\ g(i))\delta(j,\ g(j)),\\ I'_{ij}(g)=\delta(i,\ g(j))\delta(j,\ g(i))。\end{cases} \tag{4-28}$$

由(4-26)式代入(4-24)得

$$N=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}[\sum_{i<j}\chi_{ij}(g)+\sum_i\chi_i(g)]$$
$$=\sum_{i<j}\Big[\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_{ij}(g)\Big]+\sum_i\Big[\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_i(g)\Big]。 \tag{4-29}$$

我们既可由(4-25)式计算 N，亦可由(4-29)式计算 N，两者的最后结果是相同的。不过由(4-29)还可引伸出一些物理上有意义的图象。例如，我们要计算所有 $\{V^{ij}_{\alpha\beta}\}$ 系数中独立的矩阵元的数目，实际上可以先计算每个 $\hat{V}^{ij}$ 矩阵中独立的矩阵元的数目，由于关系式

$$\hat{V}^{ij}=g\hat{V}^{ij}=\hat{R}(g)^T\hat{V}^{g(i)g(j)}\hat{R}(g),\ \forall g\in G。$$

建立起 $\hat{V}^{g(i)g(j)}$ 的矩阵元和 $\hat{V}^{ij}$ 矩阵元的联系，结果通过上述等式求得的 $\hat{V}^{g(i)g(j)}$ 一点也不增加 $\{V^{ij}_{\alpha\beta}\}$ 中独立分量的数目。所以只需计算这一类中的一个 $\hat{V}^{ij}$ 的独立分量的数目，然后把所有这些不同类的 $\hat{V}^{ij}$ 的独立分量的数目加起来，就得到总数 N。现在我们看一下(4-29)式中项：

$$\begin{cases} \frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_i(g) \\ \frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_{ij}(g)。 \end{cases} \tag{4-30}$$

我们先在分子图形中，形象化地在每两个原子 i 和 j 之间连一条线，称之为键，并特别地称为“(i, j)键”。例如图 20.4 的 BF_3 分子中，有(1, 2)键、(1, 4)键、(1, 1)键等等。当 $i=j$ 时，键(i, i)实际上只是一点，所以引进这种一点的键的目的就是因为存在 $\hat{P}^{ii}$ 这样的力常数矩阵。对于 $g\in G$ 操作，我们称$(g(i), g(j))$键是和(i, j)键等价。在图 20.4 中，(1, 2)键和(2, 3)键、(3, 1)键是互相等价的，它们可通过 $g=C_3^1$ 和 C_3^2 联系起来。同样(1, 4)键和(2, 4)、(3, 4)键也是互相等价的键。至于(i, j)键和(j, i)键，即使不存在对称元素使 $i\to j$, $j\to i$，但与这两个键有关的力常数矩阵可通过 $\hat{P}^{ij}=(\hat{P}^{ji})^T$ 联系起来，所以仍然可只计算其中一个键的力常数矩阵 $\hat{P}^{ij}$，并由它导出第二个力常数矩阵 $\hat{P}^{ji}$ 来。显然，键的等价也是相互的，传递的，当然自身也等价。因此这种等价实际上也属于一种等价关系，我们可以按这种等价关系把所有键分类。同样也可引进等价(i, i)键的概念，也就是等价原子的概念，我们称 i 原子和 $g(i)$ 原子$(g\in G)$是两个互相等价的原子。这样也可以把分子中的原子按这种等价关系分类。对于同一类中的键或原子，只需研究其中的任一键或原子即可。

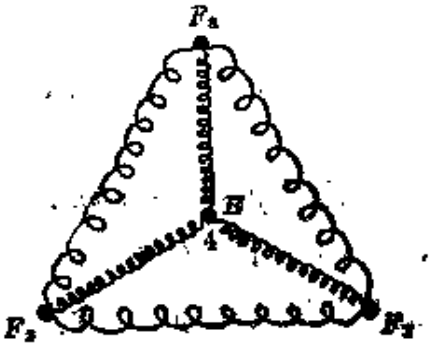


图 20.4 BF_3 分子的键

现在我们进一步引进键群和原子群的概念。所谓原子群 G_i 是指所有保持原子 i 不动的 G 中元素 g 的全体，它们组成一个群，记作 G_i，显然它是 G 的一个子群。例如 BF_3 分子中，B 原子群 $G_4=G(D_{3h})$，而 F_1 原子群 $G_1=C_{2v}\subset D_{3h}$，它的 C_2 轴就是(1, 4)键轴。G_2 和 G_3 原子群也都是 C_{2v}，只是 C_2 轴不同。所谓键(i, j)的键群 G_{ij} 是指 G 中所有保持键(i, j)不动或交换(i, j)这一对原子的元素全体组成的群，显然 G_{ij} 也是 G 的子群。在

BF_3 例子中，G_{14} 键群是 C_{2v}，G_{12} 也是 C_{2v}，前者 C_2 轴沿键轴，后者 C_2 轴垂直键轴，交换(1, 2)原子。由于 G_i 和 G_{ij} 都是 G 的子群，所以都可以把 G 按这些子群作旁集分解：

$$G=\sum_{\alpha}^{\oplus} g_\alpha G_i,\ \alpha=1,\ 2,\ \cdots,\ \frac{|G|}{|G_i|}, \tag{4-31}$$

$$G=\sum_{\beta}^{\oplus} g_\beta G_{ij},\ \beta=1,\ 2,\cdots,\ \frac{|G|}{|G_{ij}|}。 \tag{4-32}$$

我们进一步计算 $\hat{V}^{(i)}$ 中独立分量的数目。设它的原子群是 G_i，由于 $\hat{V}^{(i)}$ 在 G_i 下可以作为一个对称的二阶张量，它的独立分量数正好是由此二阶张量负载的 G_i 群的表示中包含的 G_i 的恒等表示的数目。这个数目是：

$$N_i=\frac{1}{|G_i|}\sum_{g\in G_i}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]。 \tag{4-33}$$

按照 $I_\mu(g)$ 的定义(4-28)，上式可写成：

$$\begin{aligned}N_i&=\frac{1}{|G_i|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_\mu(g)\\&=\frac{|G|}{|G_i|}\left\{\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_\mu(g)\right\}。\end{aligned} \tag{4-34}$$

(4-34)式中 $\frac{|G|}{|G_i|}$ 这个数正好是(4-31)式中旁集代表 g_α 的数目，而每一个 g_α 正好把 i 原子改变到其他原子去(当然是等价的原子)，也就是 $g_\alpha(i)\neq i$。除非 $g_\alpha=e$ 时，才 $g_\alpha(i)=i$。因为在计算独立常数数目时，我们已规定只计算等价原子类中的一个，因此所有 $\{\hat{V}^{(i)}\}$ 的独立分量数是对(4-34)式不等价的 (i) 求和：

$$\sum_i{}' N_i=\frac{|G|}{|G_i|}\frac{1}{|G|}\sum_i{}'\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_\mu(g)。 \tag{4-35}$$

(4-35)式中 $\sum_i{}'$ 是指对不等价的所有原子 (i) 求和。对于等价的原子的 $\hat{V}^{g_\alpha(i)g_\alpha(i)}$ 独立分量数是一样的，都是(4-34)的 N_i，原子群的阶也是一样的，$|G_{g_\alpha(i)}|=|G_i|$，所以有

$$\sum_{\alpha}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_{g\alpha(i)g\alpha(i)}(g)$$

$$=\frac{|G|}{|G_i|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]\cdot I_{ii}(g),$$

对 α 求和相当于对等价原子 i 求和，把上式代入(4-35)式有

$$\sum_{i}^{N} N_i=\frac{1}{|G|}\sum_{\alpha}\sum_{i}^{N}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_{g\alpha(i)g\alpha(i)}(g)$$

$$=\frac{1}{|G|}\sum_{i}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi(g)^2+\chi(g^2)]I_{ii}(g)$$

$$=\sum_{i}\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_i(g)。 \qquad (4\text{-}36)$$

(4-36)式代表所有(ii)原子键的力常数 $\{\hat{V}^{ii}\}$ 的独立分量数，它正好就是(4-29)式右边第二项，现在(4-36)式中 $\sum_i$ 是对一切 i 求和。

现在进一步计算 $\hat{V}^{ij}(i\neq j)$ 的独立力常数的数目。设它的对称群是 G_{ij}，$\hat{V}^{ij}$ 在 G_{ij} 群下的变换规律为

$$gV^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{\alpha'\beta'}R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}V^{g(i)g(j)}_{\alpha'\beta'}$$

$$=\sum_{\alpha'\beta'}G(g)_{\alpha'\beta',\alpha\beta}V^{ij}_{\alpha'\beta'},\quad g\in G_{ij}。 \qquad (4\text{-}37)$$

当 $g(i)=i$，$g(j)=j$ 时，上式化为

$$\begin{cases}gV^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{\alpha'\beta'}R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}V^{ij}_{\alpha'\beta'},\\ G(g)_{\alpha'\beta',\alpha\beta}=R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}。\end{cases} \qquad (4\text{-}38)$$

当 $g(i)=j$，$g(j)=i$ 时，(4-37)式化为

$$\begin{cases}gV^{ij}_{\alpha\beta}=\sum_{\alpha'\beta'}R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}V^{ji}_{\alpha'\beta'}\\ \qquad\quad=\sum_{\alpha'\beta'}R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta}V^{ij}_{\beta'\alpha'},\\ G(g)_{\alpha'\beta',\alpha\beta}=R(g)_{\alpha'\beta}R(g)_{\beta'\alpha}。\end{cases} \qquad (4\text{-}39)$$

结果 $\hat{V}^{ij}$ 负载的群 G_{ij} 的表示 $\hat{G}$ 的定义如下：

$$G(g)_{\alpha'\beta',\alpha\beta}$$

$$=\begin{cases}R(g)_{\alpha'\alpha}R(g)_{\beta'\beta},\ g\in G_{ij},\text{且 }g(i)=i,\ g(j)=j,\\ R(g)_{\alpha'\beta}R(g)_{\beta'\alpha},\ g\in G_{ij},\text{且 }g(i)=j,\ g(j)=i,\end{cases} \qquad (4\text{-}40)$$

$\hat{V}^{ij}$ 中独立分量的数目正好就是表示 $\{\hat{G}(g)\}$ 中包含群 G_{ij} 的恒等表示的重数，它是

$$N_{ij}=\frac{1}{|G_{ij}|}\sum_{g\in G_{ij}}T_r\hat{G}(g)$$
$$=\frac{1}{|G_{ij}|}\left[\sum_{\substack{g\in G_{ij}\\ g(i)=i,g(j)=j}}\chi(g)^2+\sum_{\substack{g\in G_{ij}\\ g(i)=j,g(j)=i}}\chi(g^2)\right]。 \tag{4-41}$$

利用 $I_{ij}(g)$ 和 $I'_{ij}(g)$ 的定义(4-28)，上式可以改写成

$$N_{ij}=\frac{1}{|G_{ij}|}\sum_{g\in G_{ij}}[\chi(g)^2I_{ij}(g)+\chi(g^2)I'_{ij}(g)]$$
$$=\frac{|G|}{|G_{ij}|}\cdot\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}[\chi(g)^2I_{ij}(g)+\chi(g^2)I'_{ij}(g)]。 \tag{4-42}$$

系数 $|G|/|G_{ij}|$ 正好是(4-32)式中旁集代表 g_β 的数目，因此对所有 $i\neq j$ 的不等价键的 N_{ij} 求和，就变为

$$\sum_{(ij)}N_{ij}=\sum_{i<j}\left[\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi_{ij}(g)\right]。 \tag{4-43}$$

这就是(4-29)式右边的第一项。因此我们得到结论：如果要求得 $\hat{V}^{ij}$ 中的独立常数，只需研究原子群 G_i 对 $\hat{V}^{ij}$ 元素的限制，不必多余地考虑整个分子对称群；另外若我们要求得 $\hat{V}^{ij}$ 中的独立常数，那末也只需研究键群 G_{ij} 对 $\hat{V}^{ij}$ 元素的限制，也不必考虑整个分子对称群。这样问题就简单得多了。

上述的计算只是限于考虑分子的位置对称性的影响，再结合平移和转动的条件(4-8)和(4-13)，就可把力常数矩阵 $\hat{V}$ 的所有独立矩阵元都找出来。由于 $\hat{V}$ 是实的，所以所有矩阵元也是实的，并且满足 $\hat{V}^T=\hat{V}$。

§20.5 力常数矩阵计算的例子

本节我们用§4的方法来计算 BF_3 的力常数矩阵。BF_3 分子的键图可参见图20.4。那些不等价的键和原子分别可取

作(3, 4)和(1, 3)键及3原子和4原子。因此只需要计算 $\{\hat{V}^{33}, \hat{V}^{44}, \hat{V}^{34}, \hat{V}^{13}\}$ 这些矩阵，其他 $\hat{V}^{ij}$ 的力常数矩阵都可由这些矩阵通过 g 的元素变换得到。

(一) $\hat{V}^{33}$

$\hat{V}^{33}$ 的原子群是 C_{2v}，我们取B原子作坐标原点，(43)键作 y 轴，由于 C_{2v} 中 y 轴是 c_2 轴。结果

$$c_2 V^{33}_{\alpha\beta} = R(c_2)_{\alpha'\alpha} R(c_2)_{\beta'\beta} V^{33}_{\alpha'\beta'} \tag{5-1}$$

记

$$\hat{V}^{33} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix},$$

由 $c_2\hat{V}^{33} = \hat{R}(c_2)^T \hat{V}^{33} \hat{R}(c_2)$，得

$$\hat{V}^{33} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a_{11} & -a_{12} & a_{13} \\ -a_{21} & a_{22} & -a_{23} \\ a_{31} & -a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

结果 $a_{12} = a_{21} = a_{23} = a_{32} = 0$，另一方面，利用 $(\hat{V}^{33})^T = \hat{V}^{33}$，得

$$\hat{V}^{33} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{13} & 0 & a_{33} \end{pmatrix}. \tag{5-2}$$

进一步我们用原子群中 σ_h 面，有

$$\hat{V}^{33} = \sigma_h \hat{V}^{33} = R(\sigma_h)^T \hat{V}^{33} R(\sigma_h)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{13} & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & -a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{13} & 0 & -a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & -a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ -a_{13} & 0 & a_{33} \end{pmatrix},$$

结果

$$\hat{V}^{33}=\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}。 \tag{5-3}$$

我们也可用 $\sigma_v=\sigma(yz)$ 作用到 $\hat{V}^{33}$ 上，结果并不改变 $\hat{V}^{33}$ 的(5-3)形式。现在(5-3)形式的$\hat{V}^{33}$已经相对于原子群 $G_3=C_{2v}$ 不变了。它有 3 个独立常数。其实，独立常数的数目可以直接用(4-34)式计算得到。

(二) $\hat{V}^{44}$

这个原子群是 D_{3h}。按(4-34)式的计算可知这个力常数矩阵的独立分量数为 2。像得到(5-3)式一样，用 $C_2(y)$ 及 σ_h 面到 $\hat{V}^{44}$ 可使 $\hat{V}^{44}$ 化成对角阵，然后用 C_3^1 作用在 $\hat{V}^{44}$ 上有

$$\begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix}$$

$$=C_3^1\hat{V}^{44}$$

$$=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} \frac{1}{4}b_{11}+\frac{1}{4}b_{22} & \frac{\sqrt{3}}{4}b_{11}-\frac{\sqrt{3}}{4}b_{22} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}b_{11}-\frac{\sqrt{3}}{4}b_{22} & \frac{3}{4}b_{11}+\frac{1}{4}b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix}$$

结果得 $b_{11}=b_{22}$，因此最后的 $\hat{V}^{44}$ 形状如：

$$\hat{V}^{44}=\begin{pmatrix} b_{33} & 0 & 0 \\ 0 & b_{11} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix}。 \tag{5-4}$$

(三) $\hat{V}^{34}$

$\hat{V}^{34}$ 的键群是 C_{2v}，与 $\hat{V}^{33}$ 的原子群相同。在这个键群中没有交换(3, 4)原子的对称操作；由(4-42)式计算得到它的独立参量数亦为3。如 $\hat{V}^{33}$ 中同样手续，可得

$$\hat{V}^{34}=\begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ 0 & c_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}。 \tag{5-5}$$

(四) $\hat{V}^{13}$

$\hat{V}^{13}$ 的键群为 C_{2v}，有交换(1, 3)原子的操作。其中 e 和 σ_h 是不变键的对称操作，而 c_2 和 σ_v 是交换(1, 3)原子的操作。由(4-42)式可以求得 $\hat{V}^{13}$ 中独立分量的数目：

$$N_{13}=\frac{1}{4}[\chi(e)^2+\chi(\sigma_h)^2+\chi(c_2^2)+\chi(\sigma_v^2)]$$

$$=\frac{1}{4}[9+1+3+3]=4。 \tag{5-6}$$

这个群的变换矩阵是：

$$R(\sigma_h)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$R(c_2)=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$R(\sigma_h)=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}。$$

结果由

$$\hat{V}^{13}=\sigma_h\hat{V}^{13}\Rightarrow\hat{V}^{13}=\hat{R}(\sigma_h)^T\hat{V}^{13}\hat{R}(\sigma_h)$$

$$\Rightarrow\hat{V}^{13}=\begin{pmatrix}d_{11}&d_{12}&0\\d_{21}&d_{22}&0\\0&0&d_{33}\end{pmatrix}。\qquad(5\text{-}7)$$

$$\hat{V}^{13}=\sigma_v\hat{V}^{13}\Rightarrow(\hat{V}^{13})^T=\hat{R}(\sigma_v)^T\hat{V}^{13}\hat{R}(\sigma_v)。$$

把(5-7)式及 $\hat{R}(\sigma_v)$ 代入上式得

$$\begin{pmatrix}d_{11}&d_{21}&0\\d_{12}&d_{22}&0\\0&0&d_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}d_{11}&d_{12}&0\\d_{21}&d_{22}&0\\0&0&d_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}p&q&0\\m&0&n\\0&0&r\end{pmatrix}$$

这里

$$p=\frac{1}{4}d_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}d_{12}+\frac{\sqrt{3}}{4}d_{21}+\frac{3}{4}d_{22},$$

$$q=\frac{\sqrt{3}}{4}d_{11}+\frac{3}{4}d_{12}+\frac{1}{4}d_{21}-\frac{\sqrt{3}}{4}d_{22}$$

$$m=\frac{\sqrt{3}}{4}d_{11}-\frac{1}{4}d_{12}+\frac{3}{4}d_{21}-\frac{\sqrt{3}}{4}d_{22}$$

$$n=\frac{3}{4}d_{11}-\frac{\sqrt{3}}{4}d_{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}d_{21}+\frac{1}{4}d_{22},$$

$$r=d_{33}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}4d_{11}=d_{11}+\sqrt{3}\,d_{12}+\sqrt{3}\,d_{21}+3d_{22},\\4d_{22}=3d_{11}-\sqrt{3}\,d_{12}-\sqrt{3}\,d_{21}+d_{22},\\4d_{21}=\sqrt{3}\,d_{11}-d_{12}+3d_{21}-\sqrt{3}\,d_{22},\\4d_{12}=\sqrt{3}\,d_{11}+3d_{12}-d_{21}-\sqrt{3}\,d_{22}。\end{cases}$$

上述方程导至 d_{ij} 之间的关系为

$$d_{12}+d_{21}=\sqrt{3}\,(d_{11}-d_{22})。\qquad(5\text{-}8)$$

由(5-7)和(5-8)式，求得 $\hat{V}^{13}$，共有四个独立常数。由于 $\mathbf{c}_2=\sigma_v\sigma_h$，

所以 c_3 作用在由(5-7)、(5-8)式联合决定的 $\hat{\Phi}^{13}$ 上，并不引进新的条件。

至此我们求得所有不等价的四个力常数矩阵 $\{\hat{\Phi}^{33}, \hat{\Phi}^{44}, \hat{\Phi}^{34}, \hat{\Phi}^{13}\}$，共有独立常数 12 个。当然到此为止，我们还没有考虑平移和转动的不变性。由(4-25)式也计算得 $N=12$，两者相符合。

其他力常数 $\hat{\Phi}^{ij}$，可以通过对称元素 g 作用在这四个基本的力常数上求得。例如：

$$\hat{\Phi}^{24}=\hat{R}(c_3^2)^T\hat{\Phi}^{34}\hat{R}(c_3^2)$$
$$\hat{\Phi}^{22}=\hat{R}(c_3^2)^T\hat{\Phi}^{33}\hat{R}(c_3^2)$$

等等。我们可求得

$$\hat{\Phi}^{24}=\begin{pmatrix} \frac{1}{4}(c_{11}+3c_{22}) & -\frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{1}{4}(3c_{11}+c_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}, \tag{5-9}$$

$$\hat{\Phi}^{14}=\hat{R}(c_3^1)^T\hat{\Phi}^{34}\hat{R}(c_3^1)$$
$$=\begin{pmatrix} \frac{1}{4}(c_{11}+3c_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{1}{4}(3c_{11}+c_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}, \tag{5-10}$$

$$\hat{\Phi}^{21}=\hat{R}(c_3^1)^T\hat{\Phi}^{13}\hat{R}(c_3^1)$$
$$=\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(3d_{22}-d_{11}) & \frac{1}{2}(d_{12}-d_{21}) & 0 \\ \frac{1}{2}(d_{21}-d_{12}) & \frac{1}{2}(3d_{11}-d_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix}, \tag{5-11}$$

$$\hat{\Phi}^{12}=(\hat{\Phi}^{21})^T, \tag{5-12}$$

$$\hat{\Phi}^{32}=\hat{R}(c_3^2)^T\hat{\Phi}^{13}\hat{R}(c_3^2)=\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{21} & 0 \\ -d_{12} & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix}, \tag{5-13}$$

$$\hat{\Phi}^{23}=(\hat{\Phi}^{32})^T, \tag{5-14}$$

由平移不变条件(4-8)，有

$$\hat{\Phi}^{14}+\hat{\Phi}^{24}+\hat{\Phi}^{34}+\hat{\Phi}^{44}=0, \tag{5-15}$$

$$\hat{\Phi}^{13}+\hat{\Phi}^{23}+\hat{\Phi}^{33}+\hat{\Phi}^{43}=0。 \tag{5-16}$$

(5-15)式导至：

$$\begin{pmatrix} \frac{3}{2}(c_{11}+c_{22})+b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}(c_{11}+c_{22})+b_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 3c_{33}+b_{33} \end{pmatrix}=0, \tag{5-17}$$

得两个等式：

$$\begin{cases} b_{11}=-\frac{3}{2}(c_{11}+c_{22}), \\ b_{33}=-3c_{33}。 \end{cases} \tag{5-18}$$

由(5-16)，代入 $\hat{\Phi}^{13}$、$\hat{\Phi}^{23}$、$\hat{\Phi}^{33}$ 和 $\hat{\Phi}^{43}$ 的矩阵，可以得到

$$\begin{pmatrix} a_{11}+c_{11}+2d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22}+c_{22}+2d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33}+c_{33}+2d_{33} \end{pmatrix}=0$$

结果得到三个等式：

$$a_{ii}+c_{ii}+2d_{ii}=0,\ i=1,\ 2,\ 3。 \tag{5-19}$$

加上原来的等式(5-8)，共 6 个等式，13 个矩阵元，结果独立的减少到 7 个。

现在讨论转动不变性对力常数的影响。在方程(4-12)中，我们不妨取转动中心为坐标原点 $\boldsymbol{R}_0=0$，并且把坐标原点放在 B 原子上，这时方程(4-12)可以简化成

$$\sum_{j=1}^{4}\boldsymbol{V}^{ij}\times\boldsymbol{R}_j^0=0,\ i=1,\ 2,\ 3,\ 4。 \tag{5-20}$$

在这四个向量等式中，独立的向量等式只有 $i=4$ 和 $i=1$ 两个：

$$\begin{cases} \boldsymbol{V}^{41}\times\boldsymbol{R}_1^0+\boldsymbol{V}^{42}\times\boldsymbol{R}_2^0+\boldsymbol{V}^{43}\times\boldsymbol{R}_3^0=0, & (5\text{-}21) \\ \boldsymbol{V}^{11}\times\boldsymbol{R}_1^0+\boldsymbol{V}^{12}\times\boldsymbol{R}_2^0+\boldsymbol{V}^{13}\times\boldsymbol{R}_3^0=0。 & (5\text{-}22) \end{cases}$$

其余 $i=2,3$ 的两个向量等式与等式(5-22)完全等价，并不提供新的约束。在(5-21)和(5-22)式中，注意 $\boldsymbol{R}_2^0=-(\boldsymbol{R}_1^0+\boldsymbol{R}_3^0)$，所以可以把(5-21)和(5-22)改写成：

$$\begin{cases}(\boldsymbol{V}^{41}-\boldsymbol{V}^{42})\times\boldsymbol{R}_1^0+(\boldsymbol{V}^{43}-\boldsymbol{V}^{42})\times\boldsymbol{R}_3^0=0 & (5\text{-}23)\\ (\boldsymbol{V}^{11}-\boldsymbol{V}^{12})\times\boldsymbol{R}_1^0+(\boldsymbol{V}^{13}-\boldsymbol{V}^{12})\times\boldsymbol{R}_3^0=0 & (5\text{-}24)\end{cases}$$

方程(5-23)式中，代入已知的 $\hat{V}^{ij}$，得

$$\begin{pmatrix}0 & \frac{\sqrt{3}}{2}(c_{11}-c_{22}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2}(c_{11}-c_{22}) & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times\boldsymbol{R}_1^0$$

$$+\begin{pmatrix}\frac{3}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{12}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{3}{4}(c_{22}-c_{11}) & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times\boldsymbol{R}_3^0$$

$$-\begin{pmatrix}0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2}(c_{11}-c_{22}) & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{3}}{2}\\ -\frac{1}{2}\\ 0\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}\frac{3}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{12}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{3}{4}(c_{22}-c_{11}) & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}0\\ 1\\ 0\end{pmatrix}$$

$$=0$$

上式中我们可以把矩阵 V^{ij} 中的每一行作为一个向量，利用两个向量有向积的定义，可以得到两个等式：

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{3}{4}(c_{11}-c_{22}) \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{3}{4}(c_{11}-c_{22}) \end{pmatrix}=0,$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) \end{pmatrix}=0。$$

也就是说方程(5-21)式是自动满足的。这种情况并不是 BF_3 的偶然情况，在一般以中心原子作转动中心的情况下，i 取成中心原子时，方程(5-22)类型的等式经常是自动满足的。所以转动不变性的要求现在只剩下向量等式(5-24)了。经过计算发现有等式：

$$\hat{V}^{11}=\hat{R}^{T}(\boldsymbol{c}_3^1)\hat{V}^{33}\hat{R}(\boldsymbol{c}_3^1)$$

$$=\begin{pmatrix} \frac{1}{4}a_{11}+\frac{3}{4}a_{22} & \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22}) & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22}) & \frac{3}{4}a_{11}+\frac{1}{4}a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}, \quad (5\text{-}25)$$

由(5-12)式的 $\hat{V}^{12}$，得

$$(\hat{V}^{11}-\hat{V}^{12})\times \boldsymbol{R}_1^0$$

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & 0 \\ W_{21} & W_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33}-d_{33} \end{pmatrix}\times\begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}=0, \quad (5\text{-}26)$$

式中：

$$W_{11}=\frac{1}{4}(a_{11}+3a_{22})-\frac{1}{2}(3d_{22}-d_{11}),$$

$$W_{12}=\frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22})-\frac{1}{2}(d_{21}-d_{12}),$$

$$W_{21}=\frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22})-\frac{1}{2}(d_{12}-d_{21}),$$

$$W_{22}=\frac{3}{4}a_{11}+\frac{1}{4}a_{22}-\frac{1}{2}(3d_{11}-d_{22}).$$

由(5-7)式的 $\hat{V}^{13}$ 及(5-12)式的 $\hat{V}^{12}$，可得

$$(\boldsymbol{V}^{13}-\boldsymbol{V}^{12})\times\boldsymbol{R}_3^0$$

$$=\begin{pmatrix}\frac{3}{2}(d_{11}-d_{22}) & \frac{1}{2}(3d_{12}-d_{21}) & 0\\ \frac{1}{2}(3d_{21}-d_{12}) & \frac{3}{2}(d_{22}-d_{11}) & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}. \tag{5-27}$$

把(5-26)和(5-27)代入(5-24)式，得到两个方程：

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}(a_{33}-d_{33})\\ \frac{\sqrt{3}}{2}(a_{33}-d_{33})\\ m\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\0\\\frac{3}{2}(d_{11}-d_{22})\end{pmatrix}=0 \tag{5-28}$$

$$m=-\frac{1}{8}(a_{11}+3a_{22})+\frac{1}{4}(3d_{22}-d_{11})$$
$$-\frac{3}{8}(a_{11}-a_{22})+\frac{\sqrt{3}}{4}(d_{21}-d_{12})$$

$$\begin{pmatrix}0\\0\\n\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\0\\\frac{1}{2}(3d_{21}-d_{12})\end{pmatrix}=0 \tag{5-29}$$

$$n=-\frac{3}{8}(a_{11}-a_{22})+\frac{1}{4}(d_{12}-d_{21})-\frac{\sqrt{3}}{8}a_{11}$$
$$-\frac{\sqrt{3}}{8}a_{22}+\frac{\sqrt{3}}{4}(3d_{11}-d_{22})$$

利用等式(5-8)，由(5-28)式可得两个方程，其中由第三行为零得：

$$\frac{5}{4}d_{11}-\frac{3}{4}d_{22}-\frac{1}{2}a_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}(d_{21}-d_{12})=0$$

$$\Rightarrow\frac{1}{2}d_{11}+\frac{3}{4}(d_{11}-d_{22})-\frac{1}{2}a_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}(d_{21}-d_{12})=0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}d_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}(d_{12}+d_{21})-\frac{1}{2}a_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}(d_{21}-d_{12})=0$$

$$\Rightarrow d_{11}-a_{11}+\sqrt{3}\,d_{21}=0。 \tag{5-30}$$

另外由(5-28)式的第一、二项为零，得一个方程：

$$a_{33}=d_{33}。 \tag{5-31}$$

至于方程(5-29)，不难算得它是方程(5-8)和(5-30)式的自动结果，所以等式(5-29)自动满足，因此旋转不变性只提供二个约束条件(5-30)和(5-31)，结果使力常数由7个减少到5个。

总括起来，BF_3 分子的力常数矩阵可以求得如下：

$$\left\{\begin{aligned}
\hat{V}^{11}&=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}(a_{11}+3a_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{11}-a_{22}) & \frac{1}{4}(3a_{11}+a_{22}) & 0\\ 0 & 0 & a_{33}\end{pmatrix},\\
\hat{V}^{12}&=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}(3d_{22}-d_{11}) & \frac{1}{2}(d_{21}-d_{12}) & 0\\ \frac{1}{2}(d_{12}-d_{21}) & \frac{1}{4}(3d_{11}-d_{22}) & 0\\ 0 & 0 & d_{33}\end{pmatrix},\\
\hat{V}^{13}&=\begin{pmatrix}d_{11} & d_{12} & 0\\ d_{21} & d_{22} & 0\\ 0 & 0 & d_{33}\end{pmatrix},\\
\hat{V}^{14}&=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}(c_{11}+3c_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{1}{4}(3c_{11}+c_{22}) & 0\\ 0 & 0 & c_{33}\end{pmatrix},\\
\hat{V}^{22}&=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}(a_{11}+3a_{22}) & \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{22}-a_{11}) & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{4}(a_{22}-a_{11}) & \frac{1}{4}(3a_{11}+a_{22}) & 0\\ 0 & 0 & a_{33}\end{pmatrix},
\end{aligned}\right.$$

$$
\begin{cases}
\hat{V}^{23}=\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{12} & 0 \\ -d_{21} & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix}, \\
\hat{V}^{24}=\begin{pmatrix} \frac{1}{4}(c_{11}+3c_{22}) & -\frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}(c_{11}-c_{22}) & \frac{1}{4}(3c_{11}+c_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}, \\
\hat{V}^{33}=\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}, \\
\hat{V}^{34}=\begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ 0 & c_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}, \hat{V}^{44}=\begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{11} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix}, \\
\hat{V}^{21}=(\hat{V}^{12})^{T},\ \hat{V}^{31}=(\hat{V}^{13})^{T},\ \hat{V}^{41}=(\hat{V}^{14})^{T}, \\
\hat{V}^{32}=(\hat{V}^{23})^{T},\ \hat{V}^{42}=(\hat{V}^{24})^{T},\ \hat{V}^{43}=(\hat{V}^{34})^{T}。
\end{cases}
\tag{5-32}
$$

在这 16 个力常数矩阵中，共有 13 个独立的元素，它们之间服从下面 7 个约束条件：

$$
\begin{cases}
d_{21}+d_{12}=\sqrt{3}\,(d_{11}-d_{22}), \\
b_{11}=-\frac{3}{2}(c_{11}+c_{22}),\ b_{33}=-3c_{33},
\end{cases}
\tag{5-33}
$$

$$
\begin{cases}
a_{11}+c_{11}+2d_{11}=0, \\
a_{22}+c_{22}+2d_{22}=0, \\
a_{33}+c_{33}+2d_{33}=0,
\end{cases}
\tag{5-34}
$$

$$
\begin{cases}
d_{11}-a_{11}+\sqrt{3}\,d_{21}=0, \\
a_{33}=d_{33}。
\end{cases}
\tag{5-35}
$$

条件(5-33)是空间 D_{3h} 对称性的结果，条件(5-34)是平移不变性的结果，条件(5-35)是转动不变性的结果。

关于独立分量数目还可以从特征标的公式验证。当不排除平移自由度和转动自由度时，体系的力学表示为 $\hat{M}(g)$。$\{V^{\nu}_{\alpha\beta}\}$ 中

独立常数的数目已知由下式计算：

$$N=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}[(T_r\hat{M}(g))^2+T_r\hat{M}(g^2)]/2, \qquad (5\text{-}36)$$

排除平移运动以后的表示为

$$\hat{M}'(g)=\hat{M}(g)\ominus\hat{M}^{(V)}(g)。$$

这时独立力常数数目为

$$N'=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[(T_r\hat{M}'(g))^2+T_r\hat{M}'(g^2)], \qquad (5\text{-}37)$$

当进一步排除转动运动后独立力常数数目为

$$N''=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[(T_r\hat{M}''(g))^2+T_r\hat{M}''(g^2)]。 \qquad (5\text{-}38)$$

式中 $\hat{M}''(g)=\hat{M}(g)\ominus\hat{M}^{(V)}(g)\ominus\hat{M}^{(R)}(g)$

这里 $\hat{M}^{(V)}$ 和 $\hat{M}^{(R)}$ 分别代表 (x, y, z) 和 (R_x, R_y, R_z) 负载的表示，特征标

$$\begin{cases}T_r\hat{M}''(g)=T_r\hat{M}(g)-T_r\hat{M}^{(V)}(g)-(\det\hat{R}(g))\cdot T_r\hat{M}^{(V)}(g)\\ \qquad\qquad=N(g)\chi(g)-\chi(g)-(\det\hat{R}(g))\chi(g),\\ \chi(g)=T_r\hat{R}(g)。\end{cases} \qquad (5\text{-}39)$$

表 20-5

D_{3h}	e	$2c_3$	$3c_2$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma_v$
$T_r\hat{M}(g)=N(g)\chi(g)$	12	0	−2	4	−2	2
$[T_r\hat{M}(g)]^2$	144	0	4	16	4	4
$T_r\hat{M}(g^2)$	12	0	12	12	0	12
$T_r\hat{M}'(g)=[N(g)-1]\chi(g)$	9	0	−1	3	0	1
$[T_r\hat{M}'(g)]^2$	81	0	1	9	0	1
$T_r\hat{M}'(g^2)$	9	0	9	9	0	9
$T_r\hat{M}''(g)$ $[N(g)-1-\det\hat{R}(g)]\chi(g)$	6	0	0	4	−2	2
$[T_r\hat{M}''(g)]^2$	36	0	0	16	4	4
$T_r\hat{M}''(g^2)$	6	0	6	6	0	6

对 D_{3h} 群，我们计算的一些结果均列于表 20-5，由表中的数值代入(5-36)、(5-37)和(5-38)，可以求得 $N=10$、$N'=7$ 和 $N''=5$。这与我们前面的具体计算的结果是一致的。

现在利用结果(5-32)～(5-35)式，我们设法来计算 BF_3 分子的 A_1' 和 A_2'' 表示的简振频率。(5-32)～(5-35)的力常数矩阵是在4个原子的定域坐标轴方向取得完全一致的情况下求得的，也就是说所有 $e_y^{(i)'}(i=1, 2, 3, 4)$ 都沿了 B 原子指向 F_3 原子的方向，即沿了 $\overrightarrow{43}$ 方向；$e_z^{(i)'}(i=1, 2, 3, 4)$ 都垂直纸面向上的方向；$e_x^{(i)'}(i=1, 2, 3, 4)$ 都沿纸面水平向右方向。这些 $e_\alpha^{(i)'}$ 与图 20.1中定域坐标轴 $e_\alpha^{(i)}$ 的关系，由初等运算可以求得：

$$\begin{cases} e_x^{(1)}=-\dfrac{\sqrt{3}}{2}e_x^{(1)'}+\dfrac{1}{2}e_y^{(1)'},\quad e_y^{(1)}=-\dfrac{1}{2}e_x^{(1)'}-\dfrac{\sqrt{3}}{2}e_y^{(1)'}, \\ e_x^{(2)}=\dfrac{\sqrt{3}}{2}e_x^{(2)'}+\dfrac{1}{2}e_y^{(1)'},\quad e_y^{(2)}=-\dfrac{1}{2}e_x^{(2)'}+\dfrac{\sqrt{3}}{2}e_y^{(2)'}, \\ e_x^{(3)}=-e_y^{(3)'},\quad e_y^{(3)}=e_x^{(3)'}, \\ e_z^{(i)}=e_z^{(i)'},\ (i=1, 2, 3, 4)。 \end{cases} \tag{5-40}$$

在变换(5-40)式下，A_1' 表示的 $\hat{\phi}^{(A_1')}$（即(3-5)式的 $\hat{u}^{(A_1')}$）在基 $\{e_\alpha^{(i)'}\}$ 下的形式为

$$(\hat{\phi}^{(A_1')})^T=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},0;\frac{\sqrt{3}}{2},\frac{1}{2},0;\ 0,\ -1,\ 0;0,\ 0,\ 0\right), \tag{5-41}$$

这里基的次序是按 $\{e_x^{(1)'}, e_y^{(1)'}, e_z^{(1)'}, e_x^{(2)'}, e_y^{(2)'}, e_z^{(2)'}, e_x^{(3)'}, e_y^{(3)'}, e_z^{(3)'}, e_x^{(4)'}, e_y^{(4)'}, e_z^{(4)'}\}$。因为 A_1' 出现一重，所以 $\hat{\phi}^{(A_1')}$ 就是 $\hat{D}$ 的本征矢 $\hat{u}^{(A_1')}$。

至于 A_2'' 振动的 $u^{(A_2''),2}$ 在 $\{e_\alpha^{(i)'}\}$ 坐标系下的形式与(3-15)式完全相同。现将(5-41)式代入(2-45)后，得到 A_1' 振动的频率为：

$$\omega_{A_1'}^2=(\hat{\phi}^{(A_1')})^+\hat{D}\hat{\phi}^{(A_1')}$$
$$=\frac{1}{3}\left\{\frac{3}{4}D_{11}^{11}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{12}^{11}-\frac{3}{4}D_{11}^{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{12}^{12}\right.$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}^{13}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{21}^{11}+\frac{1}{4}D_{22}^{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}D_{21}^{12}$$

$$+\frac{1}{4}D_{22}^{12}-\frac{1}{2}D_{22}^{13}-\frac{3}{4}D_{11}^{21}+\frac{\sqrt{3}}{4}D_{12}^{21}$$

$$+\frac{3}{4}D_{11}^{22}+\frac{\sqrt{3}}{4}D_{12}^{22}-\frac{\sqrt{3}}{2}D_{12}^{23}-\frac{\sqrt{3}}{4}D_{21}^{21}$$

$$+\frac{1}{4}D_{22}^{21}+\frac{\sqrt{3}}{4}D_{21}^{22}+\frac{1}{4}D_{22}^{22}-\frac{1}{2}D_{22}^{23}$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}D_{21}^{31}-\frac{1}{2}D_{22}^{31}-\frac{\sqrt{3}}{2}D_{21}^{32}$$

$$-\frac{1}{2}D_{22}^{32}+D_{22}^{33}\Big\}。$$

$$-\frac{1}{3m_F}\Big\{\frac{3}{4}V_{11}^{11}-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{12}^{11}-\frac{3}{4}V_{11}^{12}-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{12}^{12}$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}V_{12}^{13}-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{21}^{11}+\frac{1}{4}V_{22}^{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}V_{21}^{12}$$

$$+\frac{1}{4}V_{22}^{12}-\frac{1}{2}V_{22}^{13}-\frac{3}{4}V_{11}^{21}+\frac{\sqrt{3}}{4}V_{12}^{21}$$

$$+\frac{3}{4}V_{11}^{22}+\frac{\sqrt{3}}{4}V_{12}^{22}-\frac{\sqrt{3}}{2}V_{12}^{23}-\frac{\sqrt{3}}{4}V_{21}^{21}$$

$$+\frac{1}{4}V_{22}^{21}+\frac{\sqrt{3}}{4}V_{21}^{22}+\frac{1}{4}V_{22}^{22}-\frac{1}{2}V_{22}^{23}$$

$$+\frac{\sqrt{3}}{2}V_{21}^{31}-\frac{1}{2}V_{22}^{31}-\frac{\sqrt{3}}{2}V_{21}^{32}$$

$$-\frac{1}{2}V_{22}^{32}+V_{22}^{33}\Big\}。$$

把(5-32)式代入上式得到

$$\omega_{A_1}^2=\frac{1}{3m_F}\{3a_{22}+\sqrt{3}d_{12}-3d_{22}\}。\qquad(5\text{-}42)$$

同理对于 A_2'' 表示的简振频率,用(3-15)式得:

$$\omega_{A_2''}^2=(\hat{u}^{(A_2'')2})^{+}\hat{D}\hat{u}^{(A_2'')2}$$

$$=\frac{1}{3+9\mu}\left\{\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}D_{33}^{ij}-6\mu^{\frac{1}{2}}\sum_{i=1}^{3}D_{33}^{i1}+9\mu D_{33}^{11}\right\}$$

$$=\frac{1}{3+9\mu}\left\{\frac{1}{m_F}\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}V_{33}^{ij}-6\mu^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\sqrt{m_Fm_B}}\sum_{i=1}^{3}V_{33}^{i1}\right.$$

$$\left.+9\mu\frac{1}{m_B}V_{33}^{11}\right\}$$

$$=\frac{1}{3+9\mu}\left\{\frac{1}{m_F}3(a_{33}+2d_{33})-6\frac{1}{m_B}\cdot 3c_{33}+9\mu\frac{1}{m_B}b_{33}\right\}$$

$$=\frac{1}{(1+3\mu)m_F}\{(a_{33}+2d_{33})-6\mu c_{33}+8\mu^2b_{33}\}$$

$$=\frac{1}{(1+3\mu)m_F}\{-c_{33}-6\mu c_{33}+3\mu^2b_{33}\}$$

$$=\frac{9\mu^2+6\mu+1}{3(1+3\mu)m_F}b_{33}=\frac{1+3\mu}{3m_F}b_{33}。\qquad(5\text{–}48)$$

由(5–42)和(5–43)开根并取正根得到 A_1' 和 A_2'' 的频率。

对于 E' 频率的计算，由于它出现两重，所以需要利用(2–47)和(2–48)式，为此需要计算系数 $D_{\delta\delta}^{(E')}(\delta',\ \delta=1,\ 2)$，方法也是很直接，与上面没有什么两样，只是算式比较冗长，感兴趣的读者可以作为练习进行计算，由此可得到两种 E' 振动的对称坐标的混合比例，最终可得到真正的简振模式的位移。

§20.6 振动状态的对称性及分子光谱选择规则

本节讨论分子光谱中的选择定则。现在我们用简振坐标来表示分子的动能和势能。设分子的简振坐标的基是：

$$\tilde{\boldsymbol{e}}_l^{\gamma,\delta}=\hat{\boldsymbol{e}}\hat{u}_l^{\gamma,\delta}。\qquad(6\text{–}1)$$

如果我们以指标$(\gamma,\ \delta,\ l)$作为列指标，那末可得一个行矩阵 $\hat{\tilde{\boldsymbol{e}}}$，它是一套简振坐标系的基，记由不同的 $\hat{u}_l^{\gamma,\delta}$ 作列向量排成的 $3n\times 3n$ 的矩阵为 $\hat{O}$。则(6-1)式可写成

$$\hat{\tilde{\boldsymbol{e}}}=\hat{\boldsymbol{e}}\hat{O}。\qquad(6\text{–}2)$$

矩阵 $\hat{O}$ 是把基 $\hat{\boldsymbol{e}}$ 变到简振坐标系的基的变换矩阵。矩阵 $\hat{O}$ 也是

使力常数矩阵 $\hat{D}$ 对角化的矩阵：$\hat{D}_d=\hat{C}^+\hat{D}\hat{C}$。设位移向量在基 $\hat{e}$ 下的坐标为 $\hat{u}$，而在基 $\hat{\tilde{e}}$ 下的坐标为 $\hat{q}$，当基进行(6-2)式变换时，坐标的变换为：

$$\hat{u}=\hat{C}\hat{q}。\tag{6-3}$$

在基 $\hat{e}$ 下，分子的动能和势能为

$$\begin{cases} T=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{l,\alpha}(\dot{u}_\alpha^l)^2=\dfrac{1}{2}\dot{\hat{u}}^T\dot{\hat{u}}=\dfrac{1}{2}\dot{\hat{u}}^+\dot{\hat{u}}, \\ U=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{ll'}\sum\limits_{\alpha\beta}D_{\alpha\beta}^{ll'}u_\alpha^l u_\beta^{l'}=\dfrac{1}{2}\hat{u}^T\hat{D}\hat{u}=\dfrac{1}{2}\hat{u}^+\hat{D}\hat{u}。\end{cases}\tag{6-4}$$

用(6-3)式代入(6-4)，得

$$\begin{cases} T=\dfrac{1}{2}\dot{\hat{q}}^+\hat{C}^+\hat{C}\dot{\hat{q}}=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\gamma,\delta,l}\overline{\dot{q}_l^{\gamma,\delta}}\dot{q}_l^{\gamma,\delta}, \\ U=\dfrac{1}{2}\hat{q}^+\hat{C}^+\hat{D}\hat{C}\hat{q}=\dfrac{1}{2}\hat{q}^+\hat{D}_d\hat{q}=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\gamma,\delta,l}(\omega_\gamma^\delta)^2\cdot\overline{q_l^{\gamma,\delta}}q_l^{\gamma,\delta}。\end{cases}\tag{6-5}$$

若(γ)是实表示，则我们总可取实的 $q_l^{\gamma,\delta}$，因此有 $\overline{q_l^{\gamma,\delta}}=q_l^{\gamma,\delta}$。如果$(\gamma)$是复表示，则因为力学表示 $\hat{M}$ 是实的，所以 $\hat{M}$ 中不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 和 $\overline{\hat{G}^{(\gamma)}}$（记作 $\hat{G}^{(\bar{\gamma})}$）都一定成对出现，在时间反演对称的体系中，它们是简并的，所以 ω_γ^δ 和 $\omega_{\bar{\gamma}}^\delta$ 一定一样。因此我们可取物理不可约表示

$$\hat{G}^{(\bar{\gamma})}=\hat{G}^{(\gamma)}\oplus\hat{G}^{(\bar{\gamma})}。\tag{6-6}$$

现在 $\hat{G}^{(\bar{\gamma})}$ 是实表示，所以通过基的重新线性组合，总可采用一组实的基，使负载 $\hat{G}^{(\bar{\gamma})}$ 的 $\{q_l^{\bar{\gamma},\delta}\}$ 是实的。并且有

$$\sum_{l=1}^{|\hat{G}^{\bar{\gamma}}|}[\overline{q_l^{\gamma,\delta}}q_l^{\gamma,\delta}+\overline{q_l^{\bar{\gamma},\delta}}q_l^{\bar{\gamma},\delta}]=\sum_{l}^{2|\hat{G}^{(\gamma)}|}q_l^{\bar{\gamma},\delta}q_l^{\bar{\gamma},\delta},\tag{6-7}$$

现在就采用物理不可约表示的简振坐标，那末(6-5)式可改写成：

$$\begin{cases} T=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\gamma,\delta,l}\dot{q}_l^{\gamma,\delta}\dot{q}_l^{\gamma,\delta}, \\ U=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\gamma,\delta,l}(\omega_\gamma^\delta)^2\overline{q_l^{\gamma,\delta}}q_l^{\gamma,\delta}。\end{cases}\tag{6-8}$$

现在对 γ 求和是按 $\hat{M}$ 中所有物理不可约表示进行的。进一步定义广义动量

$$p_\sigma = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_\sigma} \dot{q}_\sigma \circ \tag{6-9}$$

这里已简化(γ, δ, l)指标成(σ)，用(6-9)式的定义及(6-8)式，可以得到体系的哈密顿为

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^{3n} (p_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 q_\sigma^2) \circ \tag{6-10}$$

如果要把这个经典的振子体系过渡到量子力学情况，只要把 H 中的广义动量和广义坐标看成算子，并且服从如下对易关系：

$$[\hat{q}_\sigma, \hat{p}_{\sigma'}]_- = \hat{q}_\sigma \hat{p}_{\sigma'} - \hat{p}_{\sigma'} \hat{q}_\sigma = i\hbar\delta_{\sigma\sigma'} \circ \tag{6-11}$$

式中 $\hbar$ 为 Plank 常数。这样哈密顿 H 就变成哈密顿算子：

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^{3n} (\hat{p}_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 \hat{q}_\sigma^2) \circ \tag{6-12}$$

这是一个具有 $3n$ 个互相独立的简振子体系，从量子力学来看，它是一个严格可解的体系。求解的方法在一般量子力学教科书中都可找到，既可用薛定谔方程解微分方程的方法求解，也可用算子代数的方法求解，这里简单介绍一下算子代数的方法。

由于平移运动和转动运动的 $\omega_\sigma^2 = 0$，所以转动和平动部分退化为仅有动能项，如果我们仅限于讨论分子的内部振动部分的状态和能量，我们可以在(6-12)式哈密顿中除去平动和转动部分，这样 n 个原子的分子体系其内部振动的哈密顿可简写为

$$\hat{H}_{0s} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^{n'} (\hat{p}_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 \hat{q}_\sigma^2), \tag{6-13}$$

式中 $n' = 3n-6$ 或 $3n-5$(对于线状分子)。现在引进变换：

$$\begin{cases} \hat{q}_\sigma = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{2\hbar}{\omega_\sigma}}[\hat{a}_\sigma + \hat{a}_\sigma^+], \\ \hat{p}_\sigma = \dfrac{i\omega_\sigma}{2}\sqrt{\dfrac{2\hbar}{\omega_\sigma}}[\hat{a}_\sigma^+ - \hat{a}_\sigma] \circ \end{cases} \tag{6-14}$$

结果

$$\begin{cases} \hat{a}_\sigma = \sqrt{\dfrac{\omega_\sigma}{2\hbar}}\left[\hat{q}_\sigma - \dfrac{\hat{p}_\sigma}{i\omega_\sigma}\right], \\ \hat{a}_\sigma^+ = \sqrt{\dfrac{\omega_\sigma}{2\hbar}}\left[\hat{q}_\sigma + \dfrac{\hat{p}_\sigma}{i\omega_\sigma}\right] \circ \end{cases} \tag{6-15}$$

由对易关系
$$\begin{cases}[\hat{p}_\sigma,\ \hat{p}_{\sigma'}]_-=[\hat{q}_\sigma,\ \hat{q}_{\sigma'}]_-=0,\\ [\hat{q}_\sigma,\ \hat{p}_{\sigma'}]_-=i\hbar\delta_{\sigma\sigma'},\end{cases}$$

导至

$$\begin{cases}[\hat{a}_\sigma,\ \hat{a}_{\sigma'}]_-=[\hat{a}_\sigma^+,\ \hat{a}_{\sigma'}^+]=0,\\ [\hat{a}_\sigma,\ \hat{a}_{\sigma'}^+]_-=\delta_{\sigma\sigma'}。\end{cases}\tag{6-16}$$

$\hat{a}_\sigma^+$ 是 $\hat{a}_\sigma$ 的共轭算子。在作了上述变换后，$\hat{H}_{0s}$ 可写成

$$\hat{H}_{0s}=\frac{1}{2}\sum_\sigma\hbar\omega_\sigma[\hat{a}_\sigma\hat{a}_\sigma^+ +\hat{a}_\sigma^+\hat{a}_\sigma]$$

$$=\sum_\sigma\hbar\omega_\sigma\hat{\eta}_\sigma^+\hat{a}_\sigma+\frac{1}{2}\sum_\sigma\hbar\omega_\sigma。\tag{6-17}$$

这就是寻常量子力学中用产生算子和湮没算子来表示简谐振子哈密顿的标准形式，只是现在是一个具有 n' 个无耦合的独立振子而已。

现在定义一个状态 $|0\rangle$，称为“真空态”，任何 $\hat{a}_\sigma$ 算子作用在 $|0\rangle$ 上均为零：

$$\hat{a}_\sigma|0\rangle=0,\text{一切}\sigma=1,\ 2,\ \cdots,\ n'。\tag{6-18}$$

我们称 $\hat{a}_\sigma$ 为状态 σ（即$(\gamma,\ \delta,\ l)$）的振子的湮没算子。记 $\hat{n}_\sigma$ 为

$$\hat{n}_\sigma=\hat{a}_\sigma^+\hat{a}_\sigma,\tag{6-19}$$

$\hat{n}_\sigma$ 称为状态为(σ)的振子数（粒子数）算子，显然：

$$\hat{n}_\sigma|0\rangle=0,\ \sigma=1,\ 2,\ \cdots,\ n'。$$

应用对易关系(6-14)，容易证明：

$$\begin{cases}\hat{n}_\sigma\hat{a}_\sigma^+|0\rangle=\hat{a}_\sigma^+|0\rangle,\\ \hat{n}_\sigma\hat{\eta}_\sigma^+\hat{a}_\sigma^+|0\rangle=2\hat{\eta}_\sigma^+\hat{\eta}_\sigma^+|0\rangle,\\ \vdots\\ \hat{n}_\sigma(\hat{\eta}_\sigma^+)^n|0\rangle=n(\hat{\eta}_\sigma^+)^n|0\rangle。\end{cases}\tag{6-20}$$

$(\hat{a}_\sigma^+)^n|0\rangle$ 状态都是 $\hat{n}_\sigma$ 的本征态，本征值为 n，n 为非负整数。我们称 $\hat{a}_\sigma^+$ 为状态(σ)的振子的产生算子，$\hat{a}_\sigma^+$ 作用在“真空”态 $|0\rangle$ 上相当于产生一个粒子（振子）。因为 $\hat{a}_\sigma^+\hat{a}_\sigma$ 为非负算子，所以作用在 $\hat{H}_{0s}$ 的任何本征态 $|n\rangle$ 上有

$$\langle n|\hat{\eta}_\sigma^+\hat{a}_\sigma|n\rangle\geqslant 0。$$

因此 $|0\rangle$ 态既是 $\hat{H}_{0s}$ 的本征态，而且还一定是基态，基态能量为 E_{0s}

有下面表达式：

$$\begin{cases} \hat{H}_{0s}|0\rangle = E_0|0\rangle, \\ E_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n'}\hbar\omega_{i0} \end{cases} \tag{6-21}$$

E_0 称为零点能，对应的基态波函数是 $|0\rangle$，用量子力学中熟知的结果，这个波函数可以写成：

$$|0\rangle = \prod_{\sigma=1}^{n'} N_\sigma e^{-\frac{1}{2}\alpha_\sigma^2 q_\sigma^2}。 \tag{6-22}$$

式中 N_σ 为归一化常数，它与 α_σ^2 的表达式为

$$N_\sigma = \left(\frac{\alpha_\sigma}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}},\ \alpha_\sigma^2 = \omega_\sigma/\hbar。 \tag{6-23}$$

结果

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \prod_{\sigma=1}^{n'}\left(\frac{\omega_\sigma}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\hbar}\sum_\sigma(\omega_\sigma Q_\sigma q_\sigma)} \\ &= \prod_{\gamma,\delta}^{n'}\left(\frac{\omega_\gamma^\delta}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{1}{2\hbar}\sum_{\gamma,\delta}\omega_\gamma^\delta\sum_i q_i^{\gamma,\delta}\cdot q_i^{\gamma,\delta}\right]。 \end{aligned} \tag{6-24}$$

(6-24)式中 $\omega_\sigma(=\omega_\gamma^\delta)$ 在分子的对称变换下是一个不变量，而 $\sum_i q_i^{\gamma,\delta}\cdot q_i^{\gamma,\delta}$ 是一个标量，所以亦是不变量，结果基态 $|0\rangle$ 在分子的对称变换下是不变的：

$$\hat{\mathrm{P}}_g|0\rangle = |0\rangle,\ \forall g\in G。 \tag{6-25}$$

因此基态$|0\rangle$是负载了群 G 的一个恒等表示。

所有$(\hat{a}_\sigma^+)^n|0\rangle$以及如下的状态：

$$\begin{aligned} |\{n_\sigma\}\rangle &= |n_1, n_2, n_3, \cdots, n_\sigma, \cdots\rangle \\ &= \prod_{\sigma=1}^{n'}(\hat{a}_\sigma^+)^{n_\sigma}|0\rangle, \end{aligned} \tag{6-26}$$

都是哈密顿 $\hat{H}_{0s}$ 的激发态，满足

$$\begin{cases} \hat{H}_{0s}|\{n_\sigma\}\rangle = E(\{n_\sigma\})|\{n_\sigma\}\rangle, \\ E(\{n_\sigma\}) = E_0 + \sum_{\sigma=1}^{n'} n_\sigma\hbar\omega_{\sigma 0} \end{cases} \tag{6-27}$$

现在进一步分析 $\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$ 的对称性。第 σ 个简谐振子的哈密顿为：

$$\hat{H}_{0s}(\sigma)=\frac{1}{2}(\hat{p}_\sigma^2+\omega_\sigma^2\hat{q}_\sigma^2)$$

$$=\hbar\omega_\sigma\hat{a}_\sigma^+\hat{a}_\sigma+\frac{1}{2}\hbar\omega_\sigma \tag{6-28}$$

$\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$ 是 $\hat{H}_{0s}(\sigma)$ 的第一激发态，也是 $\hat{H}_{0s}$ 的一个本征态。

$$\begin{cases}\hat{H}_{0s}(\sigma)\hat{a}_\sigma^+|0\rangle=\dfrac{3}{2}\hbar\omega_\sigma,\\ \hat{H}_{0s}\hat{a}_\sigma^+|0\rangle=E_0+\hbar\omega_\sigma。\end{cases} \tag{6-29}$$

由量子力学中谐振子的第一激发态波函数知道

$$\hat{a}_\sigma^+|0\rangle\sim C\sqrt{\frac{\omega_\sigma}{\hbar}}q_\sigma|0\rangle。 \tag{6-30}$$

式中 C 为归一化常数，$2\sqrt{\frac{\omega_\sigma}{\hbar}}q_\sigma=H_1\left(\sqrt{\frac{\omega_\sigma}{\hbar}}q_\sigma\right)$是厄密多项式。

由此可见，$\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$ 在群 $\boldsymbol{G}$ 下的变换性质与 q_σ 相同，它是第 δ 个物理不可约表示$\hat{G}^{(\gamma)}$ 的第 l 个基。若明显地把$\hat{a}_\sigma^+|0\rangle$写出来，则它是

$$\hat{a}_\sigma^+|0\rangle=\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)|0\rangle, \tag{6-31}$$

在 $\hat{P}_g$ 作用下：

$$\hat{P}_g\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)|0\rangle=\sum_{l'}G^{(\gamma)}(\boldsymbol{g})_{l'l}\hat{a}_{l'}^+(\gamma,\ \delta)|0\rangle。 \tag{6-32}$$

另一方面

$$\begin{aligned}\hat{P}_g\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)|0\rangle&=\hat{P}_g\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)\hat{P}_g^{-1}\hat{P}_g|0\rangle\\&=\hat{P}_g\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)\hat{P}_g^{-1}|0\rangle,\ \forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G},\end{aligned} \tag{6-33}$$

因此我们有算子的变换关系：

$$\hat{P}_g\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)\hat{P}_g^{-1}=\sum_{l'}G^{(\gamma)}(\boldsymbol{g})_{l'l}\hat{a}_{l'}^+(\gamma,\ \delta)。 \tag{6-34}$$

所以可把 $\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)$看成是一个不可约张量算子，它按物理不可约表示 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(\gamma)}$ 的第 l 列而变。对于固定的$(\gamma,\ \delta)$，所有 $\{\hat{a}_l^+(\gamma,\ \delta)|0\rangle\}$ 负载了 $\boldsymbol{G}$ 的物理不可约表示 $\hat{\boldsymbol{G}}^{(\gamma)}$。

同理我们可讨论多振子态：$|\{n_\sigma\}\rangle$，先设所有 $n_\sigma\leqslant1$，例如如下状态：

$$|m\rangle=_D\hat{a}_{l_1}^+(\gamma_1,\ \delta_1)\hat{a}_{l_2}^+(\gamma_2,\ \delta_2)\cdots\hat{a}_{l_m}^+(\gamma_m,\ \delta_m)|0\rangle,\ (\gamma_i\neq\gamma_j) \tag{6-35}$$

用关系式(6-34)，我们知道，当所有$(\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_m)$都不相同时，它负载了群$G$的如下直积表示：

$$\hat{G}^{(\gamma_1)}\boxtimes\hat{G}^{(\gamma_2)}\cdots\boxtimes\hat{G}^{(\gamma_m)}。 \tag{6-36}$$

当其中有些γ_i相同时，例如在极端情况下：

$$|m\rangle=\hat{a}^+_{l_1}(\gamma,\ \delta)\hat{a}^+_{l_2}(\gamma,\ \delta)\cdots\hat{a}^+_{l_m}(\gamma,\ \delta)|0\rangle,$$
$$l_i=1,\ 2,\ \cdots,\ |\hat{G}^{(\gamma)}|。$$

这些态相对于指标$\{l_1, l_2, \cdots, l_m\}$是全对称的，因此它们负载了群$G$的$\hat{G}^{(\gamma)}$的$m$次全对称幂表示：

$$\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^m_+=\{\hat{G}^{(\gamma)}\boxtimes\hat{G}^{(\gamma)}\boxtimes\cdots\boxtimes\hat{G}^{(\gamma)}\}_+ \tag{6-37}$$

符号$\{\ \}^m_+$代表m次幂全对称化。

物理上的分子光谱主要与基态和单振子态$\hat{a}^+_\sigma|0\rangle$之间跃迁有关。因此我们不进一步讨论多振子态的对称性。至于分子的红外光谱，则是与吸收或发射一个振动量子$\hbar\omega_\sigma$有关。今设分子的电偶极矩为μ，在电磁场下它将与电磁场耦合，按照量子力学中的微扰论，状态$|0\rangle$与$\hat{a}^+_l(\gamma,\ \delta)|0\rangle$之间的跃迁机率，将与如下的矩阵元平方成正比：

$$\begin{aligned}&|\langle 0|\hat{a}_l(\gamma,\ \delta)\mu|0\rangle|^2\\&=|\langle 0|\hat{a}_l(\gamma,\ \delta)\mu_x|0\rangle|^2+|\langle 0|\hat{a}_l(\gamma,\ \delta)\mu_y|0\rangle|^2\\&\quad+|\langle 0|\hat{a}_l(\gamma,\ \delta)\mu_z|0\rangle|^2。\end{aligned} \tag{6-38}$$

而能级E_0(基态)$\to E_0+\hbar\omega^\delta_\gamma$之间的跃迁机率则正比于上式的对$l$的求和。在偶然简并情况下，还要对所有偶然简并的物理不可约表示求和。不失讨论方法的普遍性，我们假定一个能级只与一个物理不可约表示相对应。因此当(6-38)式中一切矩阵元(包括一切l)都为零时，这种电磁跃迁不可能产生。因此当

$$\langle 0|\hat{a}_l(\gamma,\ \delta)\mu|0\rangle=0,\ l=1,\ 2,\ \cdots,\ |G^{(\gamma)}|。 \tag{6-39}$$

时，能级$E_0\to E_0+\hbar\omega^\delta_\gamma$之间的跃迁是电磁禁戒的。从对称性的考虑，$(\mu_x,\ \mu_y,\ \mu_z)$的变换规律和$(x,\ y,\ z)$一样，它负载$G$的向量表示$\hat{G}^{(V)}$，而$\{\hat{a}^+_l(\gamma,\ \delta)|0\rangle\}$负载了$G$的$\hat{G}^{(\gamma)}$表示，因此当

$$\overline{\hat{G}^{(\gamma)}}\boxtimes\hat{G}^{(V)}(=\hat{G}^{(\gamma)}\boxtimes\hat{G}^{(V)})$$

中不包含恒等表示时，(6-39)的积分为零。因此电磁禁戒跃迁的选择定则是

$$\hat{G}^{(\gamma)} \boxtimes \hat{G}^{(\nu)} \not\supset \hat{G}^{(1)}。 \tag{6-40}$$

$\hat{G}^{(1)}$为G的恒等表示，$\hat{G}^{(\gamma)}$为物理不可约表示，当不可约表示是实的时候，$\hat{G}^{(\gamma)}$就是不可约表示本身，但当不可约表示$\hat{G}^{(i)}$是复的时候，$\hat{G}^{(\gamma)}=\hat{G}^{(i)}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)}}$。当(6-40)式满足时，我们称为红外禁止，否则能级$(\gamma,\ \delta)$称为红外活化。

拉曼光谱的选择规则是由电磁场下分子的感应偶极矩$\mathscr{M}$来决定，

$$\mathscr{M}=\boldsymbol{\alpha}\mathscr{E}。$$

$\boldsymbol{\alpha}$是二阶对称张量，$\mathscr{E}$为电场强度。$\boldsymbol{\alpha}$有6个独立分量：α_{xx}, α_{yx}, α_{zx}, α_{yy}, α_{yz}和α_{zz}，它们的变换性质分别与xx, xy, xz, yy, yz和zz完全一样。如果把它们重新组合成下面6个彼此独立的分量：

$$\begin{cases}\alpha_{x^2+y^2+z^2}=\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz},\\ \alpha_{x^2-y^2}=\alpha_{xx}-\alpha_{yy},\\ \alpha_{2z^2-x^2-y^2}=2\alpha_{zz}-\alpha_{xx}-\alpha_{yy},\\ \alpha_{xy},\ \alpha_{xz},\ \alpha_{yz}。\end{cases} \tag{6-41}$$

则这6个量的变换规律与s态波函数和5个d态波函数完全一样，因此6个α_{ij}负载的空间与$\{s,\ d^5\}$负载的空间完全一样。拉曼跃迁的矩阵元为

$$\langle 0|\hat{\sigma}_i(\gamma,\ \delta)\boldsymbol{\alpha}|0\rangle。 \tag{6-42}$$

设$\{s,\ d^5\}$负载G的表示为$\hat{G}^{(\alpha)}$，那末仅当下式满足时，拉曼跃迁是禁戒的，否则就是拉曼活化的：

$$\hat{G}^{(\gamma)} \boxtimes \hat{G}^{(\alpha)} \not\supset \hat{G}^{(1)}。 \tag{6-43}$$

我们以BF_3的分子为例。它是D_{3h}对称性，有6个简振振动方程，它们分属于A_1', A_2''和$2E'$。由D_{3h}的特征标表知

$$\hat{G}^{(\nu)}=A_2''\oplus E',$$

$$\hat{G}^{(\alpha)}=2A_1'\oplus E'\oplus E''。$$

因此可以求得

A_1'——拉曼活化，红外禁戒，

A_2''——拉曼禁戒，红外活化，

E' ——拉曼活化，红外活化。

当分子的对称群中具有对称中心 i 操作时，那末一切振动态所属的不可约表示均可分成奇态和偶态两种，这就是特征标表示下标带 u 和 g 的情况。而 μ 相对于 i 来说是奇的，$|0\rangle$ 是偶的，因此仅当振动能级属于奇态的时候，才有可能是红外活化的。相反，$\mathcal{H}$ 相对于空间反演 i 是偶的，因此仅当振动能级属于偶态的时候，才有可能是拉曼活化。所以在具有对称中心的分子体系中，一个振动能级不可能既是红外活化，又是拉曼活化的，两者是互相排斥的。

上面讨论的红外、拉曼跃迁，都不改变电子态的跃迁。初态和终态的分子的电子状态是不变的，改变的仅是振动状态，因此光谱落在长波长的红外区。当考虑到初态和末态之间既有电子态的改变，又有分子振动态的改变时，这时光谱就要落在可见光区（或接近可见光区的近红外和近紫外区）。这时电偶极跃迁几率将决定于跃迁矩阵元 $\langle f|\mu|i\rangle$。$|i\rangle$ 为初态，$|f\rangle$ 为末态。当不考虑振动与电子组态之间的耦合，也不考虑电子轨道态之间的耦合时，一般的分子状态可标记为

$$|i\rangle = |\alpha_i,\ p_i\ s_i,\ m_i\ \gamma_i,\ l\rangle。$$

这里 $(\alpha_i,\ p)$ 是标志分子中电子的轨道组态的指标，它的对称性用 G 的不可约表示 $\hat{G}^{(\alpha_i)}$ 的第 p 个基来表示；$(s_i m)$ 标志分子中自旋组态，它的对称性属 $SU(2)$ 群的不可约表示 $\hat{P}^{(s_i)}$ 的第 m 个基；$(\gamma_i,\ l)$ 标志分子振动的对称性，属 $\hat{G}^{(\gamma_i)}$ 表示的第 l 个基，因为电子光谱中感兴趣的初态都是基态。因为振动的基态是全对称的态，但电子的基态组态不一定是全对称的，它属 $\hat{G}^{(\alpha_i)}\times\hat{P}^{(s_i)}$。结果初态 $|i\rangle$ 的对称性完全同电子组态的基态相同。例如 § 18.5 中 C_3H_3 的电子基态组态是 (a^2e^1)，所属的对称性是 $\hat{G}^{(E')}\times\hat{P}^{(\frac{1}{2})}$，记作 $^2E''$。至于末态：

$$|f\rangle = |\alpha_f,\ p;\ s_f,\ m;\ \gamma_f,\ l\rangle,$$

它所负载的表示(一切 p, m 和 l)是

$$(\hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma_f)}) \times \hat{\Gamma}^{(s_f)}。$$

由于 μ 与自旋无关，所以初态的自旋与末态的自旋要保持守恒：$s_i = s_f$，结果 $\langle f|\mu|i\rangle = 0$ 的规则是

$$\hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma_f)} \boxtimes \hat{G}^{(\alpha_i)} \boxtimes \hat{G}^{(V)} \not\supset \hat{G}^{(1)} \qquad (6\text{-}44)$$

我们以 C_3H_3 分子为例，它的对称群是 D_{3h}，可以算得它的力学表示 $\hat{M}$ 的分解是：

$$\hat{M} = 2(A_1' \oplus A_2' \oplus 2E' \oplus A_2'' \oplus E'') \qquad (6\text{-}45)$$

由特征标表知平移的分解是 $A_2'' \oplus E'$，转动的分解是 $A_2' \oplus E''$。因此 C_3H_3 分子的内部振动有如下几个方式：

$$\hat{M}_{振} = 2\,A_1' \oplus 3\,E'。 \qquad (6\text{-}46)$$

C_3H_3 分子的电子最高占有轨道附近的能态是由 $p\pi$ 电子决定，所以它的基态组态为 (a^2e)，属于 $^2E''$ 对称性。激发态 a^1e^2 的对称性由(18.5-23)式知，可分成 4 个能级：

$$^2A_2'',\ ^2E'',\ ^4A_1'',\ ^2A_1'' \qquad (6\text{-}47)$$

考虑到基态 $^2E''$ 是自旋二重态，所以 $^2E'' \to {}^4A_1''$ 是自旋禁戒的。当不考虑振动组态的跃迁时，有

$$\begin{aligned}
&\hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(\alpha_i)} \boxtimes \hat{G}^{(V)} \\
&= \hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(E'')} \boxtimes \hat{G}^{(V)} \\
&= \hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(E'')} \boxtimes [\hat{G}^{(A_2')} \oplus \hat{G}^{(E')}] \\
&= \hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes [A_1'' \oplus A_2'' \oplus 2E']。
\end{aligned} \qquad (6\text{-}48)$$

所以对直接迁跃来说，(6-47)式所示的能级中，$^2A_2''$ 和 $^2A_1''$ 是电偶极允许的，而 $^2E''$ 是电偶极禁戒的。但是当考虑到末态可以伴随振动态的变化，那末

$$\begin{aligned}
&\hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma_f)} \boxtimes \hat{G}^{(E'')} \boxtimes \hat{G}^{(V)} \\
&= \hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes [A_1',\ E',\ A_2',\ A_2'',\ E''] \boxtimes [A_1'' \oplus A_2'' \oplus 2E'] \\
&= \hat{G}^{(\alpha_f)} \boxtimes [(A_1' \oplus A_2'' \oplus 2E'),\ (2A_1' \oplus 2A_2' \oplus 4E''), \\
&\qquad (A_2'' \oplus A_1'' \oplus 2E'),\ (A_2' \oplus A_1' \oplus 2E''),
\end{aligned}$$

$$(A_1''\oplus A_2''\oplus E'\oplus E'')]。 \tag{6-49}$$

结果 $^3E''$ 的跃迁现在是允许的，它是通过激发一个 E' 的振动状态来达到，这种跃迁称为电子-振动跃迁。因此分子振动态的引入可使有些原来电子直接偶极禁戒的跃迁变为偶极允许的。

§ 20.7 Jahn-Teller 效应

1937 年 Jahn 和Teller首先指出：一个非链状分子，简并的电子基态是不稳定的。由于分子中电子和分子振动的耦合，会使分子的结构发生微小的改变，从而使电子基态的简并性消失，使原来简并的基态能级发生分裂。这种现象现在用他们的名字命名，称为 Jahn-Teller 效应。

一个分子的完整描述是应该在哈密顿中既包含有全部电子部分，也包含有全部核的部分，完整的哈密顿应该是：

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\sum_{i=1}^{n_e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\hat{\nabla}_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n_e}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\\ &-\sum_{i=1}^{n_e}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{r}_i|}\\ &+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}^{n}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{R}_\beta|}-\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\hat{\nabla}_\alpha^2。\end{aligned} \tag{7-1}$$

上式中右边第一项为 n_e 个电子的动能，第二项为它们之间的库仑相互作用，第三项为 n 个原子核对 n 个电子的相互作用能，第四、五项是关于原子核体系的势能和动能。我们把哈密顿写成两部分：

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{H}_e(\{\boldsymbol{r}_i\},\{\boldsymbol{R}_\alpha\})\\ &= -\sum_{i=1}^{n_e}\frac{\hbar^2}{2m_e}\hat{\nabla}_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n_e}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\\ &\quad-\sum_{i=1}^{n_e}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{r}_i|},\end{aligned} \tag{7-2}$$

$$\hat{H}_n = -\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\hat{\nabla}_\alpha^2+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}^{n}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{R}_\beta|}。 \tag{7-3}$$

$\hat{H}_n$ 是核运动部分，事先假定核只是在平衡位置 $\{R_\alpha^0\}$ 附近作微小的运动，这样 $\hat{H}_n$ 就相当于一个分子振动部分的哈密顿，用前面几节的方法可以单纯地求得分子的振动解。$\hat{H}_e$ 是电子的哈密顿部分，核子对它的作用势与核子的瞬时位置有关，因此 $\hat{H}_e$ 是与电子位置向量 $\{r_i\}$ 和核子瞬时位置 $\{R_\alpha\}$ 有关。整个体系的薛定谔方程应该是：

$$\hat{H}\Psi = E\Psi。 \tag{7-4}$$

这个方程实际是电子和振动(核子的运动)耦合在一起的，Ψ 应是 $\Psi(r, R)$ 的形式，这里已简写 $r=\{r_i\}$，$R=\{R_\alpha\}$。现在引进 Born-Oppenheimer 的近似，设：

$$\Psi(r, R) = \Phi(R)\psi(r, R), \tag{7-5}$$

这里的 $\Phi(R)$ 是(7-3)式哈密顿的本征矢：

$$\hat{H}_n\Phi(R) = W\Phi(R), \tag{7-6}$$

而 $\psi(r, R)$ 是 $\hat{H}_e$ 的本征矢：

$$\hat{H}_e\psi(r, R) = E(R)\psi(r, R)。 \tag{7-7}$$

(7-7)式中 $\{R_\alpha\}$ 作为一个固定的参量，因此本征值 E 应是参量 $\{R_\alpha\}$ 的函数。这种近似的精神是假定电子运动足够快，在核子运动的每一瞬时，都来得及调整其状态到在核子瞬时分布情况下的本征态。(7-7)式中的 $\hat{H}_e$ 就是核子处在 $\{R_\alpha\}$ 位置时对电子产生的势场作用下电子部分的哈密顿。实际上当把 $\Psi(r, R)=\Phi(R)\cdot\psi(r, R)$ 代入(7-4)式，只要作近似：

$$-\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\hat{\nabla}_\alpha^2(\Phi(R)\psi(r, R))$$

$$\approx\psi(r, R)\left[-\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\hat{\nabla}_\alpha^2\Phi(R)\right],$$

就可得到(7-6)和(7-7)的结果。在 Born-Oppenheimer 的近似下，一个分子体系分离成一个电子体系和一个核子体系两部分。核子部分的处理已由本章给出。至于(7-7)式代表的电子体系与 18 章及 19 章讨论的分子中电子态的情况稍有不同。前面两章处理的薛定谔方程是核子假定处在平衡位置 $\{R_\alpha^0\}$ 处，而现在的核子处于

瞬时位置$\{\boldsymbol{R}_\alpha=\boldsymbol{R}_\alpha^0+\Delta\boldsymbol{R}_\alpha\}$。$\Delta\boldsymbol{R}=\{\Delta\boldsymbol{R}_\alpha\}$为位移量，相当于前面几节中的位移向量$\boldsymbol{r}$；它们是$3n$维的，有$3n$个分量。要去求解方程(7-7)是很困难的，在这一节中我们并不去介绍求解方程(7-7)的近似方法，而是讨论方程(7-7)可能引伸出的一些结论来。我们把方程(7-7)中的$\hat{\boldsymbol{H}}_e$按小参量$\Delta\boldsymbol{R}$展开。而$\Delta\boldsymbol{R}$可以按正则坐标(6-1)展开：

$$\Delta\boldsymbol{R}=\sum_{\gamma,\delta}\sum_{l}\xi_l^{\gamma,\delta}\tilde{\boldsymbol{e}}_l^{\gamma,\delta}。\tag{7-8}$$

$\tilde{\boldsymbol{e}}_l^{\gamma,\delta}$为基，$\xi_l^{\gamma,\delta}$为坐标。因此

$$\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})\approx\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}^0)+\sum_{\gamma,\delta}\sum_{l}\left.\frac{\partial\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\gamma,\delta}}\right|_0\xi_l^{\gamma,\delta}。\tag{7-9}$$

位移幅度$\xi_l^{\gamma,\delta}$是很小的量，因此(7-9)式右边第二项可以看作相对于$\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}^0)$的微扰。现在$\hat{\boldsymbol{H}}_e^{(0)}=\hat{\boldsymbol{H}}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}^0)$已经是所有原子核都固定在平衡位置的哈密顿，它可用第18, 19章的方法处理。由于$\hat{\boldsymbol{H}}_e^{(0)}$具有分子对称性，所以本征函数可以按对称群的不可约表示进行分类：

$$\hat{\boldsymbol{H}}_e^{(0)}\psi_{\gamma,\delta,l}^{(0)}=E_{\gamma,\delta}^{(0)}\psi_{\gamma,\delta,l}^{(0)}。\tag{7-10}$$

$E_{\gamma,\delta}^{(0)}$代表第δ个不可约表示γ的能级，l为简并度。不同l的$\{\psi_{\gamma,\delta,l}^{(0)}\}$组成第$\delta$个不可约表示$\hat{\boldsymbol{G}}^{(\gamma)}$的配偶基。我们对(7-7)式中的$E(\boldsymbol{R})$和$\psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})$同样按$\xi_l^{\gamma,\delta}$展开，则

$$E(\boldsymbol{R})=E^0+\sum_{\gamma,\delta}\sum_{l}\left.\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\gamma,\delta}}\right|_0\xi_l^{\gamma,\delta}+\cdots\tag{7-11}$$

$$\psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})=\psi^{(0)}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}^0)+\sum_{\gamma,\delta}\sum_{l}\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\gamma,\delta}}\xi_l^{\gamma,\delta}+\cdots\tag{7-12}$$

设$\psi^{(0)}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}^0)=\sum_l C_l\psi_{\gamma,\delta,l}^{(0)}$，把(7-9)～(7-12)代入方程(7-7)，比较同次幂$\xi_l^{\gamma,\delta}$的系数，得：

$$\sum_{\bar{\gamma},\bar{\delta}}\sum_{l}\sum_{l'}\left(\psi_{\gamma,\delta,l}^{(0)},\ \left.\frac{\partial\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0\psi_{\gamma,\delta,l'}^{(0)}\right)C_{l'}\xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}$$
$$=\sum_{\bar{\gamma}\bar{\delta}}'\sum_{l}'\left.\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0\xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}C_l。$$

由于 $\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}$ 是独立的，所以得

$$\sum_{l'}\left(\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l},\ \frac{\partial\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l'}\right)C_{l'}=\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0 C_l,$$

要使 $\{C_l\}$ 有非平庸解，则必须满足如下久期方程的 $\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}$：

$$\det\left(\hat{H}'-\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\hat{I}\right)=0(\text{对一切 }\bar{\gamma},\ \delta,\ \bar{l})。\quad (7\text{-}13)$$

这里

$$(\hat{H}')_{ll'}=\left(\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l},\ \frac{\partial\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l'}\right)。\quad (7\text{-}14)$$

这样可求得 $|\hat{G}^{(\gamma)}|$ 个 $\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0$ 的解。由体系的基态是稳定的解的条件知道，对一切 $(\bar{\gamma},\ \delta,\ \bar{l})$，要求 $\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0=0$，否则将出现原子的位移 $\{\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}\}$，使能量比没有位移时的 $E_{\gamma\delta}(\boldsymbol{R}^0)$ 要低。因此稳定性的要求，希望所有 $\frac{\partial E(\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0=0$，这只能要求

$$\left(\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l},\ \frac{\partial\hat{\boldsymbol{H}}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial\xi_l^{\bar{\gamma},\delta}}\Big|_0\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l'}\right)=0,$$

$$l,\ l'=1,\ 2,\ \cdots,\ |\hat{G}^{(\gamma)}|,\ \text{一切}(\bar{\gamma},\ \delta,\ \bar{l})。\quad (7\text{-}15)$$

上述情况实际上就是量子力学中的简并态微扰理论。注意到 $\sum_{\gamma,\delta}\sum_l\xi^{\gamma,\delta}\frac{\partial}{\partial\xi_l^{\gamma,\delta}}$ 在对称变换下是不变的，$\{\xi^{\gamma,\delta}\}$ 按 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 变换，因此 $\frac{\partial}{\partial\xi_l^{\gamma,\delta}}$ 将按 $\overline{\hat{G}^{(\gamma)}}$ 变换。结果条件(7-15)可以由下面的对称性要求保证：

$$\overline{\hat{G}^{(\gamma)}}\boxtimes\hat{G}^{(\gamma)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(\bar{\gamma})}}\supset\hat{G}^{(1)},\ (\text{一切振动态}(\bar{\gamma}))。\quad (7\text{-}16)$$

这里 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 是电子基态所属的不可约表示，$\hat{G}^{(\bar{\gamma})}$ 是分子的振动态所属的不可约表示，(7-16)式是对一切分子的振动模式$(\bar{\gamma})$都成立。$\hat{G}^{(1)}$ 是恒等表示。下面我们分几种情况来讨论。

(一)电子基态是非简并的

这时 $|\hat{G}^{(\gamma)}|=1$，因此

$$\overline{\hat{G}^{(\gamma)}} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma)} = \hat{G}^{(1)},$$

若振动态是对称的 $\hat{G}^{(1)}$ 态，那末

$$\overline{\hat{G}^{(\gamma)}} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma)} \boxtimes \hat{G}^{(1)} = \hat{G}^{(1)}。$$

(7-16)式不满足，因此体系相对于 $\hat{G}^{(1)}$ 振动是不稳定的，产生 $\hat{G}^{(1)}$ 振动的位移 ξ' 可使体系能量降低。但是 $\hat{G}^{(1)}$ 振动的位移是仍旧保持分子原来对称的，因此适当的位移 ξ'，可以调节到在新的核分布下(仍旧保持原先的对称性)使 $\left.\frac{\partial E_{\gamma\delta}(\boldsymbol{R})}{\partial \xi'}\right|_0$ 对 $\hat{G}^{(1)}$ 振动"偶然"地消失，最终体系保持稳定，对称性维持不变，电子的基态仍旧处在 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的非简并状态。

现在再考虑非对称的振动态的影响，这时

$$\overline{\hat{G}^{(\gamma)}} \boxtimes \hat{G}^{(\gamma)} \boxtimes \hat{G}^{(\bar{\gamma})} = \hat{G}^{(1)} \boxtimes \hat{G}^{(\bar{\gamma})} = \hat{G}^{(\bar{\gamma})} \neq \hat{G}^{(1)}。$$

结果对于非对称的振动，条件(7-16)满足，因此是稳定的。所以我们得到的结论是：当分子的电子组态是非简并的时候，则对于分子的一切模式的振动是稳定的。

(二)电子基态是简并的情况

对这种情况，我们可以再分两种情况来讨论。

1．偶数电子体系

这时体系的电子组态的自旋一定是正整数，因此可以用单值点群的表示。在单值点群的简并表示中，我们可以发现它们都是实表示。因此可以选用实基，也就是说基态波函数 $\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l}$ 是实的，这时积分(7-15)式可写成：

$$\left(\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l}, \left.\frac{\partial \hat{H}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial \xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0 \psi^{(0)}_{\gamma,\delta,\nu}\right)$$

$$= \int \overline{\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l}} \left.\frac{\partial \hat{H}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial \xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0 \psi^{(0)}_{\gamma,\delta,\nu}\, d\tau$$

$$= \int \psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l} \left.\frac{\partial \hat{H}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial \xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0 \psi^{(0)}_{\gamma\delta\nu}\, d\tau$$

$$= \int \frac{1}{2}\left[\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l}\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,\nu} + \psi^{(0)}_{\gamma,\delta,\nu}\psi^{(0)}_{\gamma,\delta,l}\right] \left.\frac{\partial \hat{H}_e(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})}{\partial \xi_l^{\bar{\gamma},\bar{\delta}}}\right|_0 d\tau$$

$$=0。 \tag{7-17}$$

上式积分的括号中的项负载了 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的二次对称幂表示，记作 $\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^2$，结果表征简并基态稳定条件的(7-16)式用下式代替：

$$\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^2 \boxtimes \hat{G}^{(\bar{\gamma})} \not\supset \hat{G}^{(1)}, \text{对一切振动态}(\bar{\gamma})。 \tag{7-18}$$

对于 $\hat{G}^{(\bar{\gamma})}=\hat{G}^{(1)}$ 的对称振动，因为任何不可约表示有

$$\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^2 = \hat{G}^{(1)} \oplus \text{其他不可约表示}。$$

所以 $\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^2 \boxtimes \hat{G}^{(1)}$ 一定包含一个恒等表示，但如同(一)的讨论一样，我们仍旧可以通过分子中原子的完全对称的位移，达到新的稳定状态。由于对称性不变，结果电子基态的简并性不变。因此基态是简并的时候，单通过与对称的振动态 $\hat{G}^{(1)}$ 的耦合，不会导至不稳定性，但通过与非对称振动态的耦合，可以导至不稳定性。Jahn-Teller 考虑了所有点群及分子的振动态，发现几乎所有情况都存在某些非对称的振动态 $\hat{G}^{(\bar{\gamma})}$，使

$$\{\hat{G}^{(\gamma)}\}^2 \boxtimes \hat{G}^{(\bar{\gamma})} \supset \hat{G}^{(1)}。 \tag{7-19}$$

也就是对几乎所有的分子，其简并的电子基态是不稳定的，但对于线性链状分子，简并的基态可以是稳定的。

对于 $C_{\infty v}$ 的分子链，简并的不可约表示都是二维的，它们记为 E_1, E_2, E_3, $\cdots$, E_k, $\cdots$。不难由特征标表及二次对称幂表示的特征标公式，可以得 E_k 表示的二次对称幂表示为：

$$\{E_k\}^2 = A_1 \oplus E_{2k}$$

另外对于 $C_{\infty v}$ 的链状分子，其所有非完全对称的振动模式是 E_1 表示型的：

$$E_1 \boxtimes \{E_k\}^2 = E_1 \boxtimes [A_1 \oplus E_{2k}]$$
$$= E_1 \oplus E_{2k+1} \oplus E_{2k-1} \not\supset A_1。$$

因此一般说来链状分子的电子的简并基态是稳定的。

对于非链状分子的这种不稳定——Jahn-Teller 不稳定，我们可举一个 D_{4h} 的分子为例加以说明。这类分子的非对称的振动态是属 B_{1g}, B_{1u}, B_{2g} 和 E_u。D_{4h} 的简并的不可约表示只有 E_g 和 E_u，所以简并的电子基态只可能有两种：E_g 和 E_u。可以求得

$$\{E_g\}^2 = \{E_u\}^2 = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}。$$

因为 $B_{1g}\otimes B_{1g}=B_{2g}\otimes B_{2g}=A_{1g}$，所以 $B_{1g}\otimes\{E_g\}^2$、$B_{1g}\otimes\{E_u\}^2$、$B_{2g}\otimes\{E_u\}^2$ 和 $B_{2g}\otimes\{E_u\}^2$ 都包含 A_{1g} 的恒等表示，因此 D_{4h} 分子的电子简并基态相对于非对称振动来说是不稳定的。

2．奇数电子体系

这时电子基态组态所属的不可约表示要用双值点群的双值表示，Jahn-Teller 证明了在这种情况下(7-16)用下式代替：

$$[\hat{G}^{(\gamma)}]^2\otimes\hat{G}^{(\overline{\gamma})}\supset\hat{G}^{(1)}。\tag{7-20}$$

这里 $[\hat{G}^{(\gamma)}]^2$ 是 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的二次反对称幂表示，它的特征标是

$$T_r[\hat{G}^{(\gamma)}(g)]^2=\frac{1}{2}[(T_r\hat{G}^{(\gamma)}(g))^2-T_r\hat{G}^{(\gamma)}(g^2)]。\tag{7-21}$$

由于任何一个二维表示的反对称二次幂表示一定是一个恒等表示(读者可作为练习证明之)，所以当 $\hat{G}^{(\overline{\gamma})}\neq\hat{G}^{(1)}$ 时，(7-20)式一定满足，所以对于二维双值表示的电子基态，仍旧是稳定的。因此对于奇数电子体系，需要考察的是大于二维的双值表示。计算结果表明：

T 群： $[G']^2=A\oplus E\oplus T$。

T_h 群： $[G'_g]^2=[G'_u]^2=A_g\oplus E_g\oplus T_g$。

T_d 及 O 群： $[G']^2=A_1\oplus E\oplus T_2$。

O_h 群： $[G'_g]^2=[G'_u]^2=A_{1g}\oplus E_g\oplus T_{2g}$。

I 群： $[G']^2=A\oplus H$。

$[I']^2=A\oplus G\oplus 2H$。

I_h 群： $[G'_g]^2=[G'_u]^2=A_g\oplus H_g$。

$[I'_g]^1=[I'_u]^2=A_g\oplus G_g\oplus 2H_g$。

Jahn-Teller 研究了具有这种点群对称性的分子振动的可能模式，利用上面的结果，检验了稳定性条件(7-20)，发现条件(7-20)都不满足，例如 I 群的 G' 和 I' 电子组态，它们的反对称二次幂中都包含有 H 表示，但 I 对称性的分子振动中，至少有一个正则振动模式是属于 H 不可约表示的，结果有 $\overline{H}\otimes H\supset\hat{G}^{(1)}$，所以 G' 或 I' 的电子基态组态是 Jahn-Teller 不稳定的。

总结上面的论述，Jahn-Teller 得到下面的一个定理：

一个分子的简并的电子基态组态是不稳的，除去

(1) 链状分子

(2) 对奇数电子体系的二重简并态——Kramer 二度简并态。

由此可见，由于 Jahn-Teller 的不稳定性，绝大多数情况下，分子的基态电子组态总处于非简并的状态。如果原来有些分子的基态电子组态是简并的(不是 Kramer 简并)，则一定通过分子对称性的降低，来使简并消除。

习 题 二 十

20.1 求 H_2O 分子的正则振动模式、对称化坐标和正则振动的位移向量图。H_2O 是具有 C_{2v} 点群对称性的分子。

20.2 有一正八面体型的离子基团：AB_6，A 原子处在正八面体中心，B 原子处在正八面体的 6 个顶角上，求这基团内部正则振动模式的分解。并用投影算子方法求出对称化坐标。

20.3 求 H_2O 分子的力常数矩阵，考虑到平移和转动不变性的影响后，总共有多少独立的力常数。

20.4 对 H_2O 分子，利用第 20.1 题和 20.3 题的结果，计算正则振动频率与力常数的关系。

20.5 在 20.2 题中 A、B 原子的原子群是什么，$\hat{V}^{AA}$，$\hat{V}^{BB}$ 力常数矩阵中各有多少独立的常数。

20.6 在 20.2 题中 AB 键群是什么？有多少独立的力常数，求出 6 个等价的 AB 键的力常数矩阵 $\hat{V}^{AB}$。

20.7 在 20.2 题中，当忽略了 B-B 原子的相互作用后，共有多少独立的力常数(需要考虑平移对称性和转动对称性的影响)。

20.8 求 CH_4 分子正则振动中 A_1 和 E 对称性的正则振动的原子位移图。

20.9 分析 CH_4 分子正则振动能级的红外和拉曼活化的情况。

第二十一章

第二类相变的对称理论

在自然界中，存在着许许多多突变现象，物理学中的相变是突变现象中一个典型的例子。当温度 T 下降到一个临界值 T_c 时，物理体系的热力学状态会发生突变，即所谓相变突然发生。物理学上的相变分为两大类：第一类相变，和第二类相变。在第一类相变时，体积发生明显变化，也伴有潜热，即体积与熵在相变前后发生不连续的改变，因此我们有时也称第一类相变为不连续相变。第二类相变在相变点体积和熵等是连续过渡的，还有序参量（像磁相变中的磁化、超导相变中的能隙等）也是连续过渡的，故这类相变又称连续相变。第二类相变中突变的往往只是对称性。以结构相变为例，在相变点以上，体系处于一个高对称的状态，属某一空间群 G，相变点以下则体系突变到较低的对称状态，属 G 的一个子群 H。本章主要介绍 1937 年 Landau 提出的后经 Lifshitz (1942) 和 Lyubarski(1958) 所完善的第二类相变的对称理论。从目前的情况来看，Landau 理论实际上是一种普适的平均理论，忽略了涨落效应，定性上以及对称破缺的方向的预言上是比较成功的，但在定量的临界指数等预言上是不正确的。这个理论现在已推广到与能处理涨落的重整化群理论相结合，使之适用范围可以扩大。但有关重整化群的计算，已超出群论书的范围，所以本书只对第二相变理论中有关群论部分作介绍。

§21.1 Landau 第二类相变理论——一维模型

为说明一般的朗道 (Landau) 理论的思想，本节先介绍一个一

维模型，通过这个模型的介绍，可以扼要地了解 Landau 理论的基本精神。然后我们在第 2 节开始转入三维的 Landau 结构相变理论的介绍。

在靠近相变温度 T_c 附近的第二类相变问题中，体系的热力学状态除了与压强 p 和温度 T 有关外，还存在一个描写体系有序程度的有序参量 O，例如在铁磁相变问题中，这个有序参量就是平均磁矩 $\langle M\rangle$，这里 $\langle\cdots\rangle$ 代表热力学平均，在超导相变中这个有序参量就是"Cooper 电子对"密度；等等。现在我们固定压强 p，并且对体系不加任何其他的外场，假定 $T>T_c$ 时，体系处在高温的无序状态，有序参量 O 设为零。而 $T<T_c$ 时，体系处在某种有序状态，这种状态用一个有序参量 $O\neq 0$ 来描写。假定体系的相变是连续相变，也就是说相变时有序参量 O 是连续改变的，这就意味着 $T=T_c$ 时，$O=0$。这种相变，序参量的改变是连续的，突变的不连续性只表现在高温相和低温相的对称性上。由于这里描写体系低温相有序程度的序参量只有一个 O，所以称为一维模型。

按照 Landau 理论，假定在相变点 T_c 附近，体系的自由能 F 是压强 p、温度 T 和序参量 O 的解析函数：$F(p, T, O)$。由于是连续相变，所以在相变点附近，O 是小量，所以 F 可按 O 展开：

$$F=F_0+\alpha O+AO^2+\beta O^3+DO^4+\cdots。\qquad (1\text{-}1)$$

系数 (α, β, A, D) 等都是 (p, T) 的函数，不同的体系，有不同的 (α, β, A, D)，有时称这些系数为动力学系数，因为它们是由体系的动力学性质决定的。在一定的 p 和 T 下，序参量 O 由 F 在 (p, T) 固定时相对于 O 取极小所决定。因此序参量 O 的平衡值也是压强 p 和温度 T 的函数。由 (1-1) 式可知，若 $\alpha\neq 0$，则

$$\left.\frac{\partial F}{\partial O}\right|_{O=0}=\alpha\neq 0,$$

这表明 $O=0$ 的解在热力学上一定是不稳定的，因此体系始终处在 $O\neq 0$ 的状态，这表明这样的体系没有相变发生。因此对于一个具有相变的一维模型中，总是假设 $\alpha\equiv 0$。这时正确到 O^4 项，自由能 F 为：

$$F=F_0+AC^2+\beta C^3+DC^4。 \tag{1-2}$$

由(1-2)知，$C=0$ 一定是 $\frac{\partial^2 F}{\partial C^2}=0$ 的一个解，另外

$$\left.\frac{\partial F}{\partial C}\right|_{C=0}=2A。 \tag{1-3}$$

因此我们希望 $T>T_c$ 时 $C=0$ 的解对应体系的自由能 F 极小，也就是 $C=0$ 的无序相是稳定的，这要求 $A(p,T)>0$，当 $T>T_c$ 时。另外 $T<T_c$ 时，要求 $C=0$ 的相是不稳定的，对应 F 的极大值，因此要求 $A(p,T)<0$，当 $T<T_c$ 时。由于 $A(p,T)$ 假定是 (p,T) 的连续函数，所以相变温度 T_c 由 $A(p,T_c)=0$ 定。因此在一维相变模型中，对(1-2)式中系数 $A(p,T)$ 要求是

$$\begin{cases} A(p,T)>0, & T>T_c \\ A(p,T)<0, & T<T_c \\ A(p,T_c)=0。 \end{cases} \tag{1-4}$$

不同的 p，有不同的 T_c。因此在 (p,T) 参量平面上，$A(p,T)=0$ 是一簇相变曲线。一定的 p，对应一条 $A(p,T)\sim T$ 的相变曲线。

另一方面，由(1-2)式知，当 $\beta\neq 0$ 时，在 $T=T_c^-$ 处，$A(p,T_c)=0$ 因此有 $F=F_0+\beta C^3+DC^4$，由 $\frac{\partial F}{\partial C}=0$ 导至 $3\beta C^2+4DC^3=0$，得 $C=0$ 和 $C=-\frac{3\beta}{4D}$，在这两个极值处，自由能

$$F=\begin{cases} F_0, & C=0, \\ F_0-\frac{3^3\beta^4}{4^3D^3}, & C=-\frac{3\beta}{4D}。 \end{cases} \tag{1-5}$$

由于 D 总是假定为大于零，否则 $C\to\infty$ 时，$F\to-\infty$，没有稳定的解。因此在 $C=-3\beta/4D$ 情况下，由 $D>0$，可知自由能比 $C=0$ 时低。所以 $T=T_c^-$ 处，$C\neq 0$，结果相变时有序参量由零跃至 $-\frac{3\beta}{4D}$，使相变成为不连续的。连续相变要求自由能展式中不包含 C^3 项，结果描写第二类相变的 Landau 一维模型的自由能展式是(正确到 C^4 项)：

$$F=F_0+A(p,T)C^2+DC^4;\quad D>0。 \tag{1-6}$$

在相变温度 $T=T_c$ 处，设 D 和 A 是 (p, T) 的解析函数及

$$A(p, T_c)=0$$

和 D 在 T_c 附近大于零，可得展式：

$$\begin{cases} A(p, T)\approx A_0(T-T_c), & A_0>0, \\ D(p, T)\approx D+O(T-T_c), & D>0。 \end{cases} \tag{1-7}$$

A_0 和 D 是大于零的常数。现在由(1-6)式，有

$$\frac{\partial F}{\partial O}=0\Rightarrow O[A(p, T)+2DO^2]=0,$$

$$\Rightarrow O=\begin{cases} 0, \\ \pm[-A(p, T)/2D]^{\frac{1}{2}}。 \end{cases} \tag{1-8}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial O^2}=\begin{cases} 2A(p, T), & O=0, \\ -4A(p, T), & O=\pm[-A(p, T)/2D]^{\frac{1}{2}}。 \end{cases} \tag{1-9}$$

当 $T>T_c$ 时，$A(p, T)>0$，因此 $O=0$ 的解对应自由能极小，所以这时热力学上稳定的状态是 $O=0$ 的无序态。但当 $T<T_c$ 时，由(1-9)知，$O=0$ 的解对应 F 极大，$O=\pm[-A(p, T)/2D]^{\frac{1}{2}}$ 的解对应 F 极小，这时热力学稳定的状态是 $O\neq 0$ 的有序态，有序参量与温度的依赖关系是

$$O=\begin{cases} \pm[-A(p, T)/2D]^{\frac{1}{2}}\sim\sqrt{T_c-T}, & T\leqslant T_c, \\ 0, & T\geqslant T_c。 \end{cases} \tag{1-10}$$

这就是一维模型的例子，在这个模型中，可看到，自由能 F 在 T_c 附近按序参量 O 的展式中，要求 O 的一次幂项和三次幂项都等于零。三次幂项为零的条件来自相变连续的要求，一次幂项为零的条件来自要存在一个稳定的 $O=0$ 的解的要求。这两项为零其实不是一维模型所特有，在下节要讲到的一般模型中，我们可看到，由于同样的理由要求这两项不包含在自由能展式中。

§21.2 结构相变理论

在第二类相变的例子中，有一大类是晶体的结构相变。在许

多晶体中，随着温度的下降，往往会出现一系列结构的不稳定性，当温度下降到某一 T_c 时，晶体的结构会从原来较高温度时的对称相(所属空间群 G)突然改变到较低温度时的对称性较差的相，它属于空间群 G 的一个子群。这种结构相变有许多是属第二类的连续相变，相变时不伴有潜热发生。我们这一节主要介绍第二类结构相变的 Landau 理论，通过本节的介绍，可较清楚地了解原来 Landau 理论的基本框架。

在 Landau 的第二类结构相变的理论中，两个关键性的函数是密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 和自由能，它们都是温度 T 和压强 p 的函数。设 T_c 为结构相变温度，$T>T_c$ 时，体系的密度为 $\rho_0(\boldsymbol{r})$，自由能密度为 F_0，$T<T_c$ 时分别为 $\rho(\boldsymbol{r})$ 和 F。$\rho_0(\boldsymbol{r})$ 相对于高温相的空间群 G 是不变的，$\rho(\boldsymbol{r})$ 相对于低温相的空间群 G' 是不变的。G 与 G' 可定义为

$$\begin{cases} G=\{g:\, g\rho_0(\boldsymbol{r})=\rho_0(g^{-1}\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})\}, \\ G'=\{g:\, g\rho(\boldsymbol{r})=\rho(g^{-1}\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r})\}。 \end{cases} \tag{2-1}$$

现在我们把 $\Delta\rho(\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r})-\rho_0(\boldsymbol{r})$ 按群 G 的所有不可约表示的基 $\{\varphi_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})\}$ 展开：

$$\Delta\rho(\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r})-\rho_0(\boldsymbol{r})=\sum_i{}'\sum_\alpha C_\alpha^{(i)}\varphi_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})。 \tag{2-2}$$

$\varphi_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})$ 是群 G 的不可约表示 $\tilde{\boldsymbol{G}}^{(i)}$ 的第 α 个基，$C_\alpha^{(i)}$ 为展开系数，$\sum_i{}'$ 代表求和中不包含 G 的恒等表示，因为 G 的恒等表示这一项，对称性与 $\rho_0(\boldsymbol{r})$ 完全相同，可把这一项归并入 $\rho_0(\boldsymbol{r})$ 中去。我们要求 $T>T_c$ 时，$\rho(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})$，因此要求 $T>T_c$ 时，所有 $C_\alpha^{(i)}=0$。由于现在 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是 (p,T) 的函数，所以 $\{C_\alpha^{(i)}\}$ 亦是 (p,T) 的函数。另外 $T<T_c$ 时，要使 $\rho(r)$ 和 $\rho_0(r)$ 有不同的对称性；因为这样才反映出有结构相变发生，结果要求 $\{C_\alpha^{(i)}\}$ 中有一些 $C_\alpha^{(i)}$ 不为零。再由连续相变的要求，在 $T=T_c$ 及 $T\to T_c^-$ 时，所有 $C_\alpha^{(i)}\to 0$。Landau 就直接把展开系数 $C_\alpha^{(i)}$ 解释为序参量。自由能密度 F 是 (p,T) 和 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函。假定是解析的。通过 $\rho(\boldsymbol{r})$，自由能密度 F 也可看成是 (p,T) 和 $\{C_\alpha^{(i)}\}$ 的解析函数。当空间进行对称变换时，

$\varphi_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})$将按 $\hat{G}^{(i)}$ 的 α 列而变，我们在 F 中可以等价地把 $\varphi_\alpha^{(i)}(\boldsymbol{r})$ 看作不变，而 $C_\alpha^{(i)}$ 看作是按 $\hat{G}^{(i)}$ 的 α 列变换，这样我们可以把 $F(p,T,\{C_\alpha^{(i)}\})$中的序参量$\{C_\alpha^{(i)}\}$看成是负载群 G 的不可约表示的基。在相变点附近，把 F 按序参量$\{C_\alpha^{(i)}\}$展开，保留到$\{C_\alpha^{(i)}\}$的四次幂项，得

$$F=F_0+\sum_i{}'\sum_\alpha \frac{\delta F}{\delta C_\alpha^{(i)}}\Big|_0 C_\alpha^{(i)}+\frac{1}{2!}\sum_i{}'\sum_j{}'\sum_{\alpha,\beta}\frac{\delta^2 F}{\delta C_\alpha^{(i)}\delta C_\beta^{(j)}}\Big|_0 C_\alpha^{(i)}C_\beta^{(j)}$$
$$+\frac{1}{3!}\sum_i{}'\sum_j{}'\sum_k{}'\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\delta^3F/\delta C_\alpha^{(i)}\delta C_\beta^{(j)}\delta C_\gamma^{(k)}\,|_0 C_\alpha^{(i)}C_\beta^{(j)}C_\gamma^{(k)}$$
$$+\frac{1}{4!}\sum_i{}'\sum_j{}'\sum_k{}'\sum_l{}'\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$$
$$\times(\delta^4F/\delta C_\alpha^{(i)}\delta C_\beta^{(j)}\delta C_\gamma^{(k)}\delta C_\delta^{(l)})\,|_0 C_\alpha^{(i)}C_\beta^{(j)}C_\gamma^{(k)}C_\delta^{(l)}+\cdots。 \quad (2\text{-}3)$$

在 Landau 理论中认为 F 相对于 G 的对称变换是不变的，因此(2-3)式右边每一个求和项都应相对于 G 是不变的。由于不存在$\{C_\alpha^{(i)}\}$一次幂的不变量，所以(2-3)式右边 $C_\alpha^{(i)}$ 的一次幂项必须消失。(2-3)式可以写成：

$$F=F_0+\sum_i{}' A_i(p,T)\sum_\alpha|C_\alpha^{(i)}|^2+f^{(3)}(\{C_\alpha^{(i)}\})+f^{(4)}(\{C_\alpha^{(i)}\})。 \quad (2\text{-}4)$$

式中 $f^{(3)}$ 和 $f^{(4)}$ 是由$\{C_\alpha^{(i)}\}$组成的三次和四次幂不变量，$A_i(p,T)$是与(p,T)有关的系数，不同的 i，一般是不相同的函数。若我们把$C_\alpha^{(i)}$的模长与辐角看作是独立的实变分参量，则由(2-4)对$|C_\alpha^{(i)}|$求微商得：

$$\delta^2F/(\delta|C_\alpha^{(i)}|)^2|_0=A_i(p,T),\ i=2,3,\cdots。 \quad (2\text{-}5)$$

由 F 相对于序参量模长和辐角的取极小，就决定一组$\{C_\alpha^{(i)}\}$的解，从而由 $\Delta\rho(\boldsymbol{r})$的对称性，可以决定对称破缺的方向。在相变问题中，我们希望 $T>T_c$ 时，所有 $C_\alpha^{(i)}=0$ 是对应热力学的稳定解，因此要求 $A_i(p,T)>0$(对一切不可约表示的指标(i)和 $T>T_c$)。另一方面，当 $T<T_c$ 时，要使体系有相变发生，要求$\{C_\alpha^{(i)}\}$中至少有一个 $C_\alpha^{(i)}\neq0$ 的解对应自由能 F 取极小值，这相当于说所有$\{C_\alpha^{(i)}\}$等于 0 的解(它一定是属于 F 的极值解)不再是 F 的极小值，所以(2-5)式中至少有一个 $A_i(p,T)<0$。由于假定 $A_i(p,T)$是连续

的，所以要求

$$A_i(p,\ T_c)=0。 \tag{2-6}$$

这就是决定相变温度 T_c 的方程。当出现两个 i 或两个以上的 i 满足(2-6)式时，这结果会使相变成为非常特殊的三临界或多临界的。除非这几个 $A_i(p,\ T)$ 的函数相同或在一切 $(p,\ T)$ 的值成正比，这时相变才是一般的，但这只对特殊的相互作用体系才有可能发生，当排除了此种偶然情况和三临界、多临界情况后，在一般的第二类相变的 Landau 理论中，只假定一个 $A_i(p,\ T_c)=0$，其余所有 $A_j(p,\ T)>0(j\neq i)$。所以对应 F 极小值的解中，所有 $j\neq i$ 的 $C_\alpha^{(j)}=0$。结果 $\Delta\rho(\boldsymbol{r})$ 的展式中对 i 求和只限于某特定的 i 一项，这相当说一般的第二类相变只与一个不可约表示相联系，如果我们忽略指标 i，则

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+\sum_\alpha C_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+\sum_\alpha \overline{C_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})}。 \tag{2-7}$$

上面最后一个等式是由于密度函数是实的要求，$\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 负载了不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$。当 $\hat{G}^{(i)}$ 不是实表示的时候，这时(2-7)式中 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 全体将是负载表示 $\hat{G}=\hat{G}^{(i)}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)}}$。我们称 $\hat{G}$ 为物理不可约表示。当 $\hat{G}^{(i)}$ 是实表示时，物理不可约表示 $\hat{G}$ 就是 $\hat{G}^{(i)}$ 本身。因此我们可以说一个一般的第二类结构相变仅与一个物理不可约表示相联系。这时自由能密度展式

$$F=F_0+A(p,\ T)\sum_\alpha|C_\alpha|^2+\sum_\rho B_\rho I_\rho^{(3)}(\{C_\alpha\})$$
$$+\sum_\rho D_\rho I_\rho^{(4)}(\{C_\alpha\})。 \tag{2-8}$$

(2-8)式中的 $I_\rho^{(3)}(\{C_\alpha\})$ 和 $I_\rho^{(4)}(\{C_\alpha\})$ 是由 $\hat{G}$ 的对称三次幂和对称四次幂所组成的第 ρ 个不变量。由于我们排除了偶然的三临界和多临界现象后，可发现若 $B_\rho(p,\ T)$ 和 $D_\rho(p,\ T)$ 不恒等于零，则就有 $B_\rho(p,\ T_c)\neq 0$ 和 $D_\rho(p,\ T_c)\neq 0$，由这些函数的连续性，可知在相变点附近，$B_\rho(p,\ T_c)$ 和 $D_\rho(p,\ T_c)$ 近似地为一些不等于零的常数，记为 $B_\rho^{(0)}$ 和 $D_\rho^{(0)}$，有时简单地记为 $B_\rho^{(0)}$ 和 $D_\rho^{(0)}$。当(2-8)式中的序参量与空间位置无关时，体系的自由能就简单的是(2-8)式

的 F 乘体积 V，令体积 $V=1$，因此这时(2-8)式也可作为体系的总的自由能。

与一维模型相似，若 F 中存在三次对称幂项，那末在 $T\to T_c^-$ 时，总存在 $C_\alpha\neq 0$ 的解，使它的自由能 F 比所有 $C_\alpha=0$ 的解要低，也就是说 $T\to T_c^-$ 时，热力学稳定的状态是 $C_\alpha\neq 0$ 的状态。这样表明相变时序参量变化是不连续的，因此连续相变要求三次对称幂项——Landau 项必须消失。要达到这一点，要求要求所有 $B_\rho(p,T)\equiv 0$，要求所有 $I_\rho^{(3)}=0$，但 $B_\rho(p,T)\equiv 0$ 的情况，只有在特定的动力学情况下才发生，所以是偶然发生的。当排除了这种偶然的情况后，一般就要求由于对称性的原因使一切 $I_\rho^{(3)}=0$。用群论的语言来说，就是若 $\hat{G}$ 的三次对称幂表示中不包含恒等表示，那末 $I_\rho^{(3)}=0$(一切ρ)。如果写成群论的语言就是

$$\hat{G}^{(3)}\not\supset\hat{G}^{(1)}。\tag{2-9}$$

这就是所谓 Landau 条件，或称 Landau 判据。对于三维的晶体结构相变中，只有那些满足(2-9)式 Landau 条件的物理不可约表示，才有可能对应第二类相变。也有的作者(Craig Rottman, 1981)提出在二维晶体情况下，由于强的热涨落，有可能在此 Landau 条件不满足的情况下仍然有连续相变发生。由于本章主要限于介绍三维晶体的结构相变，所以 Landau 条件是作为一个第二类相变的必要条件引进的。当 Landau 条件满足时，体系的自由能变为

$$F=F_0+A(p,T)\sum_\alpha|C_\alpha|^2+\sum_\rho D_\rho(p,T)I_\rho^{(4)}(\{C_\alpha\})。\tag{2-10}$$

(2-10)式中的 C_α 是空间均匀的。Lifshitz(1942)考虑到序参量的空间不均匀性，认为一般 C_α 还应该是位置的函数：$C_\alpha(\boldsymbol{r})$。密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 可以展成更一般的形式：

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho_0(r)+\sum_\alpha C_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})。\tag{2-11}$$

因此会出现 $\partial C_\alpha(\boldsymbol{r})/\partial x_i$ 的梯度项，所以进一步假定自由能 F 是 $\{C_\alpha(\boldsymbol{r})\}$ 和 $\left\{\frac{\partial C_\alpha(\boldsymbol{r})}{\partial x_\alpha}\right\}$ 的解析泛函，这时 F 可展成：

$$F=F_0+A(p,T)\int\sum_{\alpha}|C_{\alpha}(\boldsymbol{r})|^2d\boldsymbol{r}+\sum_{\rho}D_{\rho}(p,T)$$
$$\times\int I_{\rho}^{(4)}(\{C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\})d\boldsymbol{r}+\int\sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{i}$$
$$\times\left[\delta^2F/\delta C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\delta\left(\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right)\right]_0C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}d\boldsymbol{r}+\cdots。\tag{2-12}$$

这里已经略去 $\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}$ 的一次项(不包含 $C_{\alpha}(\boldsymbol{r})$因子)，这是由于平衡态的 $\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}$ 也应由 F 相对于 $\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}$ 取极小决定，所以每一项$\left[\delta F/\delta\left(\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right)\right]_0$ 都必须为零。展式(2-12)还用了定域的假定并且假定$\{C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\}$仍旧负载 $\boldsymbol{G}$ 的物理不可约表示 $\hat{\tilde{\boldsymbol{G}}}$。现在(2-12)式中最后一个附加项可以改写成：

$$\Delta F_L=\sum_{\alpha\beta}\sum_{i}F_{\alpha\beta,i}\int C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}d\boldsymbol{r}$$
$$=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{i}E_{\alpha\beta,i}\int\frac{\partial}{\partial x_i}(C_{\alpha}(\boldsymbol{r})C_{\beta}(\boldsymbol{r}))d\boldsymbol{r}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{i}E_{\alpha\beta,i}\int\left[C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right.$$
$$\left.-C_{\beta}(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial x_i}C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\right]d\boldsymbol{r}$$
$$=常数+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\sum_{i}E_{\alpha\beta,i}\int\left[C_{\alpha}(\boldsymbol{r})\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right.$$
$$\left.-C_{\beta}(\boldsymbol{r})\frac{\partial C_{\alpha}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right]d\boldsymbol{r}。\tag{2-13}$$

我们可以忽略(2-13)式右边那项与表面有关的常数项，由$\{C_{\alpha}\neq0\}$的有序相时 F 相对于 $\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}$ 的独立变更稳定的要求：

$$\delta F/\delta\left(\frac{\partial C_{\beta}(\boldsymbol{r})}{\partial x_i}\right)\Big|_{(C_{\alpha}\neq0)}=0,\Rightarrow\sum_{\alpha}E_{\alpha\beta,i}C_{\alpha}(\boldsymbol{r})=0,$$
(对一切 β 和 i 值)。 (2-14)

由于 $C_{\alpha}(\boldsymbol{r})$不全为零，所以对固定的 i，要求矩阵 $\hat{E}^{(i)}=\{E_{\alpha\beta,i}\}$的

行列式为零：

$$\det\hat{E}^{(i)}=0,\quad (i=1,\ 2.\ 3)。\tag{2-15}$$

这里 $E_{\alpha\beta,i}$ 是 $(p,\ T)$ 的函数，在整个 $T<T_c$ 的温区(不是个别点)内要求这些动力学系数满足 $\det\hat{E}^{(i)}=0$，这只有在偶然情况下才出现，正像要求所有 $E_{\alpha\beta,i}=0(T<T_c)$ 一样。当我们略去这种很偶然的情况后，就要求由对称性的原因使 $\Delta F_L=0$(略去常数项)：

$$\sum_{\alpha\beta}\sum_{i}E_{\alpha\beta,i}\int\left[C_\alpha(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial x_i}C_\beta(\boldsymbol{r})-C_\beta(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial x_i}C_\alpha(\boldsymbol{r})\right]d\boldsymbol{r}=0。\tag{2-16}$$

用群论语言来说，这相当于要求由 $\hat{\tilde{G}}$ 的反对称二次幂 $\hat{G}^{[2]}$ 与由 $\left\{\frac{\partial}{\partial x_1},\ \frac{\partial}{\partial x_2},\ \frac{\partial}{\partial x_3}\right\}$ 负载的 G 的向量表示 $\hat{G}^{(v)}$ 的直积乘积表示 $\hat{G}^{[2]}\boxtimes\hat{G}^{(v)}$ 中不包含 G 的恒等表示 $\hat{G}^{(1)}$。这个要求可写成：

$$\hat{G}^{[2]}\boxtimes\hat{G}^{(v)}\not\supset\hat{\tilde{G}}^{(1)}\Leftrightarrow\hat{G}^{[2]}\not\supset\hat{G}^{(v)}。\tag{2-17}$$

(2-17)式就是 Lifshitz 条件，或称 Lifshitz 判据。如果(2-17)式不满足，那末只有在偶然的动力学原因下，才有可能使 Lifshitz 项(2-13)消失，使相变成为第二类的。在一般情况下，Lifshitz 条件是第二类相变的又一个必要条件。当 Lifshitz 条件进一步得到满足时，体系的自由能是

$$F=F_0+A(p,\ T)\int\sum_{\alpha}|C_\alpha(\boldsymbol{r})|^2d\boldsymbol{r}$$
$$+\sum_{\rho}D_\rho(p,\ T)\int I_\rho^{(4)}(\{C_\alpha(\boldsymbol{r})\})d\boldsymbol{r},\tag{2-18}$$

由(2-18)式求得 $[\delta F/\delta C_\alpha(\boldsymbol{r})]=0$ 的解 $\{C_\alpha(\boldsymbol{r})\}$ 是与 $\boldsymbol{r}$ 无关的，也就是说序参量 $\{C_\alpha\}$ 仍旧是空间均匀的，因此 Lifshitz 条件又叫均匀性的条件。Lifshitz 条件的满足排除了二类相变中出现从高温均匀相到低温非均匀相相变的可能性。对于第一节的一维模型，由于一维表示自动满足 Lifshitz 条件，所以那里根本不会出现 Lifshitz 项，因此二类相变只需要讨论 Landau 条件即可。以后我们把三维空间群中那些同时满足 Lifshitz 条件和 Landau 条件的物理不可约表示称为活动表示，否则称为不活动表示。

从上面的讨论可以看到，对于活动表示 $\hat{G}$，按 Landau 理论构成自由能(2-18)式，然后由 F 对$\{C_\alpha(r)\}$的泛函微商为零，求得极小值的解$\{C_\alpha\}$，在这些极小值解中(若有几组解的话)选出一组 F 最小的解$\{C_\alpha\}$，这样就求得了热力学上最稳定的有序相$\{C_\alpha\}$。然后代入

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_\alpha C_\alpha \gamma_\alpha(r)。$$

由 $\rho(r)$确定它的对称群 G'，使 $G': \rho(r) \to \rho(r)$。从而得到由 $\hat{G}$ 引起的二类相变的对称破缺方向 $G \xrightarrow{\hat{G}} G'$。要 $\rho(r)$相对于 G' 不变，实际上就是要 $\sum_\alpha C_\alpha \gamma_\alpha(r)$是 G' 子群的恒等表示的基。这相当于说在由$\{\gamma_\alpha\}$张成的线性向量空间中包含有群 G' 的一个一维恒等表示的子空间，这也相当于说 $\hat{G}\downarrow G'$ 中必须包含 G' 的恒等表示，写成群论的公式就是：

$$\hat{G}\downarrow G' \supset \hat{G}'^{(1)}。 \tag{2-19}$$

这里 $\hat{G}'^{(1)}$是 G' 的恒等表示。只有满足(2-19)式的子群 G'，才可能是二类结构相变中由物理不可约表示 $\hat{G}$ 引起的对称破缺方向。条件(2-19)称为子群条件，或称子群判据。子群条件显然是一个重要的必要条件，也就是说二类相变对称破缺的方向 G'必须满足(2-19)。当然对于确定的 $\hat{G}$，满足条件(2-19)的 G 的子群有许多，可能是一长串的子群链，若 G' 满足条件(2-19)，那末 G' 的子群 G''也会满足条件(2-19)，G'' 的子群 G'''也会满足条件(2-19)，…。结果得到一条子群链，有时可得到几条不同的子群链满足条件(2-19)。究竟这些子群链中那一个子群才是真正的相变方向，原则上必须由 F 求最小的手续来确定热力学上最有利的相变方向。由于求 F 最小值的手续有时很繁复，因此有人提出最大子群的条件(Ascher，1977 年)作为热力学相变的方向，在大多数情况下，用服从子群条件(2-19)的最大子群作为相变的方向是和热力学的计算一致的，但有些情况下还是代替不了热力学的计算，两者并不完全等价。

至此我们已经完成了 Landau 第二类相变理论框架的叙述，

子群条件(2-19)、Landau 条件(2-9)和 Lifshitz 条件(2-17)是二类相变的三个必要条件。

对于数学上的一个不可约表示 $\hat{G}$，满足了上述三个必要条件，那末究竟能否引起物理上的二类相变，这还要看物理上究竟存在不存在与不可约表示 $\hat{G}$ 相联系的"软模"。因为晶体的结构相变往往与晶格振动的某种模式的软模有关。如果与 $\hat{G}$ 有关的软模的存在，那末才会出现由 $\hat{G}$ 引起的真正的相变。这一点也是决不可少的。

我们知道空间群的不可约表示记为 $\hat{G}^{(k^*)(m)}$，它由小群 G_k 的第 m 个允许不可约表示 $\hat{G}_k^{(m)}$ 诱导到 G 得到的：

$$\hat{G}=\hat{G}^{(k^*)(m)}=\hat{G}_k^{(m)}\uparrow G。$$

$\{k^*\}$为波矢星。由于 $\hat{G}$ 必须满足 Lifshitz 条件，在下面第 3 节我们将证明，此时的波矢星$\{k^*\}$一定落在布里渊区的原点(Γ 点)或边界面上。除了这些$\{k^*\}$外，那些落在布里渊区的内部点的$\{k^*\}$所表征的不可约表示，都不会满足 Lifshitz 条件。因此从 Lifshitz 条件必须满足的观点来看，只有 Γ 点与布里渊区边界面上的点才与第二类相变相联系，物理上常常涉及的是一些高度对称的点，像立方晶体的布里渊区中的 Γ 点、R 点、M 点和 X 点等。

对于 Γ 点，$k=0$，那末负载 Γ 点任何不可约表示的基

$$\varphi_\alpha(r+R_n)=\varphi_\alpha(r),\quad \forall R_n\in G \text{ 的平移群 } T。$$

所以相变后的 $\rho(r)$，总是保持 G 中一切平移操作的不变性：

$$\rho(r+R_n)=\rho_0(r+R_n)+\sum_\alpha C_\alpha\varphi_\alpha(r+R_n)$$

$$=\rho_0(r)+\sum_\alpha C_\alpha\varphi_\alpha(r)=\rho(r),\quad \forall R_n\in T。$$

结果由 Γ 点不可约表示引起的第二类相变是保持原来的原胞不变的。

对于布里渊区域的边界点，$k\neq 0$，则负载此$\{k^*\}$的不可约表示的基 $\varphi_\alpha(r)$有性质：

$$\varphi_\alpha(r+R_n)=e^{-ik_s\cdot R_n}\varphi_\alpha(r),\quad \forall R_n\in T。$$

$$\Rightarrow\rho(r+R_n)=\rho_0(r)+\sum_\alpha C_\alpha e^{-ik_s\cdot R_n}\varphi_\alpha(r),\quad \forall R_n\in T。\quad (2\text{-}20)$$

式中 $k_\alpha \in \{k^*\}$。仅当对那些 $C_\alpha \neq 0$ 的 k_α R_n 能满足

$$k_\alpha \cdot R_n = 2\pi n$$

时，那末在这些 R_n 操作下，(2-20)式中的 $\rho(r)$ 是不变的，因此相变后的晶体所属的空间群的平移子群 T' 是原来 G 的平移子群 T 的一个子群。我们以简立方 X 点为例，

$$\{X^*\} = \left\{k_1 = \left(0, 0, \frac{1}{2}\right),\ k_2 = \left(0, \frac{1}{2}, 0\right),\ k_3 = \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)\right\}。 \tag{2-21}$$

如果相变后的有序相是所有 C_α 分量不为零的相，那末只有当

$$R_n = 2n_1a_1 + 2n_2a_2 + 2n_3a_3$$

(a_1, a_2, a_3 为 T 中的三个平移基矢)，

其中 (n_1, n_2, n_3) 都是整数时，才能使 $\rho(r+R_n) = \rho(r)$。因此相变后的平移群 T' 是由 $\{R_n = 2n_1a_1 + 2n_2a_2 + 2n_3a_3\}$ 组成的，结果相当于基矢是 $\{2a_1, 2a_2, 2a_3\}$，因此相变后的低对称相的平移不变基矢在三个方向都扩大一倍。如果相变后的相由热力学最小求得的 $\{C_\alpha\}$ 只有一部分 $C_\alpha \neq 0$，而且这部分 C_α 对应的 φ_α 是属 k_1 的，也就是对这部分 $\varphi_\alpha(r)$ 满足

$$\varphi_\alpha(r + R_n) = e^{-i k_1 \cdot R_n} \varphi_\alpha(r)$$

这样

$$\rho(r + R_n) = \rho_0(r) + e^{-i k_1 \cdot R_n} \sum_\alpha{}' C_\alpha \varphi_\alpha(r)。 \tag{2-22}$$

这里 $\sum_\alpha{}'$ 是指仅限于那些与 k_1 相关的基 φ_α 进行的。这时(2-22)式的 $\rho(r)$ 在所有形为 $R_n = (2n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3)$ 的平移下，是不变的。这时 $\rho(r)$ 所属空间群的平移群 T' 的基矢成为 $\{2a_1, a_2, a_3\}$，因此 x 方向的基矢扩大了一倍。同样，在与 X 点有关的相变中，也可能会发生二个方向的基矢都扩大一倍的情况。

总之，在运用Landau 的第二类结构相变理论时，一般，我们总是先从物理上确定所研究的相变究竟属空间群的哪个不可约表示，如果此不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 是复的，那末要用物理不可约表示 $\hat{G} = \hat{G}^{(i)} \oplus \hat{G}^{(i)}$；如果 $\hat{G}$ 同时满足子群判据、Landau 判据和 Lifshitz 判

据，那末此相变从 Landau 的平均场理论来看可能是第二类的；由于 Lifshitz 条件，使二类相变仅限于 Γ 点或布里渊区的边界点，这样排除了 $k\neq 0$ 的布里渊区内部点的 $\{k^*\}$ 引起的相变是第二类的可能性，也就排除了某种调制相变。当然从 Landau 的观点来看，在不满足 Lifshitz 条件的情况下，并不排除由于某些体系特殊的动力学原因使 Lifshitz 项消失，因此布里渊区内部星 $\{k^*\}(k\neq 0)$ 引起第二类相变也不是绝对不可能的，在偶然的情况下也还是可能发生。许多年来由于在推导 Lifshitz 条件时的一些不严格性，所以对 Lifshitz 条件是否正确的问题有过不少争论，但在某些情况下，特别是在只考虑极长波长的序参量的空间起伏的情况时，Lifshitz 条件看来还是正确的。现在发现的破坏 Lifshitz 条件的第二类的调制相变，也都限于波长较短（k 较大）的调制相变（包括可公约和不可公约的调制相变）。从理论上来说，关于 Lifshitz 条件的正确程度还有待进一步澄清。

由于 Landau 理论是一个平均场的理论，忽略了空间涨落，但是在相变点邻近的涨落又特别强，因此即使对满足上述三个必要条件的相变，对某些体系的某些不可约表示，仍然由于过分强的热涨落，可使相变成为第一类的。在近代结构相变的重整化群理论中，可找到这方面的不少例子，我们将不在这里进一步讨论。下面进一步介绍有关 Landau 理论中的一些群论方面的内容。

§21.3 Landau 理论中一些群论的计算公式

按照上面所介绍的 Landau 理论，当我们讨论一个具体的相变时，可按如下步骤进行计算。

1. 首先当然从物理上确定所要讨论的相变与那一支元激发的失稳相联系，并决定此元激发的对称性是属于空间群的哪一个不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$。并进一步判断 $\hat{G}^{(i)}$ 是否是属实表示。判别表示实性的公式是

$$a_0=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}T_r\hat{G}^{(i)}(g^2)=\begin{cases}1, & \hat{G}^{(i)}\text{是实表示},\\ -1, & \hat{G}^{(i)}\text{等价于}\overline{\hat{G}^{(i)}}\text{但不是实的},\\ 0, & \hat{G}^{(i)}\text{不等价于}\overline{\hat{G}^{(i)}}。\end{cases}\tag{3-1}$$

对于空间群，不可约表示 $\hat{G}^{(i)}$ 可记成 $\hat{G}^{k^*)(m)}=\hat{G}_k^{(i)}\uparrow G$，这时公式(3-1)可以简化成(8.9-7)式：

$$a_0=\frac{1}{|P(k)|}\sum_{\alpha_i k\sim -k}T_r\hat{G}_k^{(i)}(\{\alpha_i|\tau_i\}^2),\tag{3-2}$$

这里 $\{\alpha_i|\tau_i\}$ 是 G 按 T 旁集展开时的代表，τ_i 为非整数平移。当 $\{k^*\}$ 落在布里渊区内部，又非 Γ 点时，那末 G 中的任何操作 $\{\alpha_i|\tau_i\}\in G$，都不可能使 $\alpha_i k$ 与 $-k$ 等价($\alpha_i k\neq -k$)。结果上式 a_0 一定为零，因此对这些 $\{k^*\}$ 表征的不可约表示 $\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 一定是复表示，并且按(3-1)式，它与它的复共轭表示 $\overline{\hat{G}^{(k^*)(m)}}$ 一定不等价。所以对布里渊区除 $k=0$ 的 Γ 点以外的内部星，物理不可约表示应取为

$$\hat{\hat{G}}=\hat{G}^{(k^*)(m)}\oplus\overline{\hat{G}^{(k^*)(m)}}。\tag{3-3}$$

对于空间群，实表示只发生在 Γ 点或布里渊区的边界面上。

2．计算 $\hat{G}$ 是否满足子群条件(2-19)，可用下列公式：

$$a_1=\frac{1}{|G'|}\sum_{g\in G'}T_r\hat{G}^{(i)}(g),\quad G'\subset G。\tag{3-4}$$

由于 a_1 一定是大于或等于零的整数，故 $\bar{a}_1$ 亦一定不等于零，结果即使 $\hat{G}^{(i)}$ 不是实表示，判据(3-4)式亦可作为 $\hat{\hat{G}}=\hat{G}^{(i)}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)}}$ 的判据，因为 $a_1\neq 0$ 导至 $a_1+\bar{a}_1\neq 0$，反之亦然。当 $\hat{G}^{(i)}=\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 时，(3-5)式可化为

$$\begin{cases}a_1=\dfrac{1}{|G'|}\displaystyle\sum_{\sigma=1}^{g}\sum_{g\in G'}{}'T_r\hat{G}_k^{(m)}(g_\sigma^{-1}gg_\sigma),\\ g_\sigma^{-1}gg_\sigma\in G_k,\quad g\in G'。\end{cases}\tag{3-5}$$

(3-5)式中 g_σ 是 G 按 G_k 作旁集展开时的旁集代表，$\sum'_{g\in G'}$ 是求和限于 G' 中的那些满足 $g_\sigma^{-1}gg_\sigma\in G_k$ 的元素。

3．计算对 $\hat{G}$ 表示的 Landau 条件(2-9)。可以用下式：

$$a_3=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{(3)}(g)。\qquad (3\text{-}6)$$

式中 $\chi^{(3)}(g)$ 是 $\hat{G}$ 的三次对称幂表示 $\hat{G}^{(3)}$ 的特征标。$a_3=0$，表示 $\hat{G}^{(3)}$ 中不包含 G 的恒等表示，所以满足 Landau 条件。按照公式(11.11-19)，

$$\chi^{(3)}(g)=\frac{1}{3}\chi(g^3)+\frac{1}{2}\chi(g^2)\chi(g)+\frac{1}{6}\chi(g)^3,\qquad (3\text{-}7)$$

式中 $\chi(g)=T_r\hat{G}(g)$。

一个表示 $\hat{G}$ 是否满足 Landau 条件，就需要对(3-7)式进行详细的计算，或者由下面将要讲到的 Molien 函数的方法来判断。但是有时我们可用下面的方法很简便地断定它一定满足 Landau 条件。

设我们要讨论的表示 $\hat{G}=\hat{G}^{(k^*)(m)}\oplus\overline{\hat{G}^{(k^*)(m)}}$，负载不可约表示 $\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 的不变子空间是

$$\Sigma^{\{k^*\}}=\Sigma^{(k_1)}\oplus\Sigma^{(k_2)}\oplus\Sigma^{(k_3)}\oplus\cdots\oplus\Sigma^{(k_\sigma)}。\qquad (3\text{-}8)$$

式中 $\{k_1, k_2, \cdots, k_\sigma\}$ 构成了波矢量 $\{k^*\}$，每一个子空间 $\Sigma^{(k_i)}$ 相对于平移操作 $\hat{P}_{(e|R_n)}$ 有

$$\hat{P}_{(e|R_n)}\psi=e^{-ik_i\cdot R_n}\psi,\quad \forall\psi\in\Sigma^{(k_i)},\qquad (3\text{-}9)$$

负载 $\hat{G}$ 的不变子空间是

$$\begin{cases}\Sigma=\Sigma^{(k^*)}\oplus\Sigma^{(k^*)}=\Sigma^{(k^*)}\oplus\Sigma^{(-k^*)},\\ \Sigma^{(k^*)}=\Sigma^{(k_1)}\oplus\Sigma^{(k_2)}\oplus\cdots\oplus\Sigma^{(k_\sigma)}=_D\Sigma^{(-k_1)}\oplus\Sigma^{(-k_2)}\oplus\cdots\oplus\Sigma^{(-k_\sigma)}。\end{cases}\qquad (3\text{-}10)$$

如果 $\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 为实表示，则 $\{-k^*\}=\{-k_1, -k_2, \cdots, -k_\sigma\}$ 与 $\{k^*\}$ 一定等价(即 $\{-k^*\}$ 与 $\{k^*\}$ 重合或者仅差一倒格矢)，这时我们只取 $\hat{G}=\hat{G}^{(k^*)(m)}$ 即可。现在设负载 $\hat{G}$ 表示的三次幂表示 $\hat{G}\boxtimes\hat{G}\boxtimes\hat{G}$ 空间是 $\Sigma^{(3)}=\Sigma\times\Sigma\times\Sigma$，而负载 $\hat{G}$ 的三次对称幂空间为 $\Sigma^{(3)}=\{\Sigma\times\Sigma\times\Sigma\}$，这里 $\{\cdots\}$ 表示对称化。显然 $\Sigma^{(3)}\subset\Sigma^{(3)}$。我们知道，负载空间群 G 的恒等表示 $\hat{G}^{(1)}$ 的不变子空间一定属于 $k=0$ 的零星的，记为 $\Sigma^{(0)}$，那末如果

$$\Sigma^{(0)} \not\subset \Sigma^{(3)}, \tag{3-11}$$

则一定导至 $\Sigma^{(0)} \not\subset \Sigma^{(3)}$，结果 Landau 条件一定满足。但

$$\Sigma^{(3)} = (\Sigma^{(k^*)} \oplus \Sigma^{(-k^*)}) \times (\Sigma^{(k^*)} \oplus \Sigma^{(-k^*)}) \times (\Sigma^{(k^*)} \oplus \Sigma^{(-k^*)}), \tag{3-12}$$

我们有公式：

$$\begin{cases} \Sigma^{(k_i)} \times \Sigma^{(k_j)} = \Sigma'^{(k_i+k_j)}, \\ \hat{P}_{(e|R_n)}\psi = e^{-i(k_i+k_j)\cdot R_n}\psi, \quad \forall \psi \in \Sigma'^{(k_i+k_j)} \end{cases} \tag{3-13}$$

用(3-13)、(3-12)式，由(3-11)式知道，若$(\pm k_i \pm k_j \pm k_l)$与 $k=0$ 都不等价(这里 k_i, k_j 和 $k_l \in \{k^*\}$)，则条件(3-11)成立，即 Landau 条件成立。但当

$$\pm k_i \pm k_j \pm k_l = K_n \quad (\text{倒格矢}), \forall k_i, k_j, k_l \in \{k^*\}, \tag{3-14}$$

我们还不能断定(3-11)式是否成立，还须详细计算(3-6)式，才能最后断定(2-9)式是否成立。只有当(3-14)式不满足时，才能断定表示 $\hat{G}$ 一定满足 Landau 条件。

4. 计算 Lifshitz 条件(2-17)，可用如下群论公式：

$$a_2 = \frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{[2]}(g)\chi^{(v)}(g) = 0。 \tag{3-15}$$

式中 $\chi^{[2]}(g)$是 $\hat{G}(g)$的二次反对称幂表示 $\hat{G}^{[2]}$ 的特征标：

$$\chi^{[2]}(g) = T_r\hat{G}^{[2]}(g) = \frac{1}{2}[(T_r\hat{G}(g))^2 - T_r\hat{G}(g^2)]。 \tag{3-16}$$

$\chi^{(v)}(g)$是由(x, y, z)负载的向量表示 $\hat{G}^{(v)}$ 的特征标。上节已提到，正因为要求 $\hat{G}$ 满足 Lifshitz 条件，就使与 $\hat{G}$ 有关的波矢量 $\{k^*\}$除了 Γ 点外，只能落在布里渊区的边界面上，对于布里渊区的内部一般点的$\{k^*\}$，一定不满足 Lifshitz 条件。现在来证明这一结论。

设 $\hat{G}^{(i)}$ 是 G 的一个不可约表示，物理上的不可约表示应是

$$\hat{G} = \hat{G}^{(i)} \oplus \overline{\hat{G}^{(i)}}, \tag{3-17}$$

这里不妨设 $\hat{G}^{(i)}$ 是复表示，且$\{k^*\}$落在布里渊区的内部。$\hat{G}$ 的二

次反对称幂的特征标公式(3-16)为

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[2]}(g)&=\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\hat{G}(g))^2-\mathrm{Tr}\,\hat{G}(g^2)]\\&=\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g)+\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g)})^2\\&\quad-(\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g^2)+\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g^2)})]\\&=\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g))^2-\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g^2)]\\&\quad+\frac{1}{2}[(\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g)})^2-\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g^2)}]\\&\quad+\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g)\cdot\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g)}。\end{aligned}\tag{3-18}$$

因此有

$$\hat{G}^{[2]}=\hat{G}^{(i)[2]}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)[2]}}\oplus\hat{G}^{(i)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(i)}},\tag{3-19}$$

式中 $\hat{G}^{(i)[2]}$和 $\overline{\hat{G}^{(i)[2]}}$分别代表 $\hat{G}^{(i)}$和 $\overline{\hat{G}^{(i)}}$的二次反对称幂表示。把(3-19)式代入(3-16)式,得

$$\begin{aligned}a_\nu&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}(\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{[2]}(g))\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(\nu)}(g)\\&=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}(\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)[2]}(g))\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(\nu)}(g)\\&\quad+\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}(\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)[2]}}(g))\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(\nu)}(g)\\&\quad+\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(i)}(g)\cdot\mathrm{Tr}\,\overline{\hat{G}^{(i)}(g)}\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(\nu)}(g)。\end{aligned}\tag{3-20}$$

因为 $\hat{G}^{(i)[2]}$、$\overline{\hat{G}^{(i)[2]}}$、$\hat{G}^{(\nu)}$和 $\hat{G}^{(i)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(i)}}$都是 G 的表示,所以由特征标的一般分解公式知,(3-21)式右边的每一项都是非负整数,因此只要(3-20)式右边三项中的任何一项不为零,那末 a_ν 一定不为零,也就是说 $\hat{G}$ 不满足 Lifshitz 条件。我们现在来考察 $\hat{G}^{(i)}\boxtimes\overline{\hat{G}^{(i)}}$ 中是否包含有 $\hat{G}^{(\nu)}$表示。

若下式成立,那末 $\hat{G}$ 一定不满足 Lifshitz 条件:

$$\hat{G}^{(\nu)}\subset\hat{G}^{(i)}\boxtimes\hat{G}^{(\nu)}\tag{3-21}$$

现在设 $\hat{G}^{(v)}=\hat{G}_k^{(m)}\uparrow G$，(3-22)式相当于

$$\hat{G}_k^{(m)}\uparrow G\subset\hat{G}^{(v)}\otimes(\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}\uparrow G)。\tag{3-22}$$

利用第七章§2中定理2——等价定理：

$$\tilde{\hat{G}}\otimes(\hat{H}\uparrow G)\sim\{(\hat{G}\downarrow H)\otimes\hat{H}\}\uparrow G,\tag{3-23}$$

式中 H 为 G 的子群，$\hat{H}$ 为 H 的表示。现在用 $\hat{G}^{(v)}$ 代(3-24)式中的 G，$\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}$ 代 $\hat{H}$，则立即有

$$\hat{G}^{(v)}\otimes(\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}\uparrow G)\sim\{(\hat{G}^{(v)}\downarrow G_k)\otimes\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}\}\uparrow G\tag{3-24}$$

由此可见，要(3-23)式成立，相当于要求下式成立：

$$\hat{G}_k^{(n)}\uparrow G\subset\{(\hat{G}^{(v)}\downarrow G_k)\otimes\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}\}\uparrow G。\tag{3-25}$$

这相当于要求下式成立：

$$\hat{G}_k^{(m)}\subset(\hat{G}^{(v)}\downarrow G_k)\otimes\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}。\tag{3-26}$$

因此若(3-27)式成立，那末 $\hat{G}$ 表示一定不满足Lifshitz条件；对于(3-27)式，只要代替考察下式是否成立即可：

$$\hat{G}_k^{(1)}\subset(\tilde{\hat{G}}^{(v)}\downarrow\hat{G}_k)\otimes\hat{G}_k^{(m)}\otimes\overline{\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}}。\tag{3-27}$$

式中 $\hat{G}_k^{(1)}$ 是小群 G_k 的恒等表示。我们计算：

$$a'=\frac{1}{|G_k|}\sum_{g\in G_k}|\mathrm{Tr}\,\hat{G}_k^{(m)}(g)|^2\cdot\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(v)}(g)\tag{3-28}$$

当 $a'\neq0$ 时，(3-27)式成立，也就是(3-26)成立，$\hat{G}$ 也就不满足Lifshitz条件。由于 $\hat{G}_k^{(m)}\otimes\overline{\tilde{\hat{G}}_k^{(m)}}$ 中一定包含小群 G_k 的恒等表示 $\hat{G}_k^{(1)}$，所以若 $\hat{G}^{(v)}\downarrow G_k$ 中也包含 G_k 的恒等表示，那末 $a'\neq0$。在32个点群中(由于 $\hat{G}^{(v)}$ 是零星表示，所以只要考察32个点群表示表)有下面22个群，它们的 $\hat{G}^{(v)}$ 表示都不包含有恒等表示：

$$\left\{\begin{array}{l}C_1,\ C_{2h},\ D_2,\ D_{2h},\ S_2,\ D_{3d},\ C_{4h},\ D_4,\ D_{4h},\ S_4,\ D_3,\\ D_{3d},\ C_{3h},\ D_{3h},\ C_{6h},\ D_6,\ D_{6h},\ T,\ T_h,\ T_d,\ O,\ O_h。\end{array}\right.\tag{3-29}$$

如果{k^*}中的向量 k 的点群属于上面22个点群中的任一个，那末可以看到一定存在一个点群操作要改变 k 到它等价的波矢(相差一个倒格矢)，也就是说小群 G_k 中的全部元素不可能都严格地保持 k 不动。因此若 k 的小群 G_k 中的全部元素都严格保持 k 不

动，那末 $\hat{G}^{(v)}$ 分导到这个 G_k 时，一定包含有恒等表示，导至 $a'\neq 0$，结果破坏了 Lifshitz 条件。对于 k 落在布里渊区内部的情况，并且 $k\neq 0$，那末 G_k 群的所有元素一定严格保持 k 不动，因此由这些 $\{k^*\}$ 表征的 $\tilde{G}=\hat{G}^{(k^*)(m)}\oplus\overline{\hat{G}^{(k^*)(m)}}$ 一定不满足 Lifshitz 条件。因此我们证明了：满足 Lifshitz 条件的空间群 G 的不可约表示只可能是 Γ 点或布里渊区边界点的 $\{k^*\}$，因此 Landau 第二类结构相变的理论中，一般我们只需要限于讨论 Γ 点和布里渊区边界面上的一些点就可以了。

5. 计算 $\hat{G}$ 的四次对称幂表示 $\hat{G}^{(4)}$ 中包含 G 的恒等表示的数目。这个数目也就是能够构成独立的四次对称幂不变量的数目。可以用后面一节要讲到的 Molien 函数方法，也可以通过直接计算的方法计算下式 a_4：

$$a_4=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{(4)}(g)。\tag{3-30}$$

式中 $\chi^{(4)}(g)$ 为 $\tilde{G}$ 的四次对称幂表示 $\hat{G}^{(4)}$ 的特征标，由(11.11-19)可得

$$\chi^{(4)}(g)=\frac{1}{24}\chi(g^4)+\frac{1}{3}\chi(g^3)\chi(g)+\frac{1}{8}\chi(g^2)^2+\frac{1}{4}\chi(g^2)\chi(g)^2+\frac{1}{24}\chi(g)^4。\tag{3-31}$$

知道了 a_4 的数目，就有助于在用投影算子的方法寻找四次对称幂不变量时不致遗漏。因为当我们一经找到了 a_4 个独立的四次对称幂不变量之后，就可放心，不必再去进一步寻找可能遗漏掉的不变量，我们可以确信已经找全了。关于恒等表示的投影算子可记作：

$$\hat{I}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{P}_g。\tag{3-32}$$

$\hat{I}$ 可把任意向量投向 G 的不变量。现在的空间设是由 $\tilde{G}$ 的基 $\{\varphi_\alpha\}$ 的四次对称幂构成的，它的一般形式是由 $\{\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\}$ 的对称化。从其中的任一个 $\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l$ 出发，计算

$$\hat{I}_{\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l}=\sum_{g\in G}\sum_{i'j'}\sum_{k'l'}\overline{G(g)}_{ii'}\overline{G(g)}_{jj'}\overline{G(g)}_{kk'}\overline{G(g)}_{ll'}\cdot\varphi_{i'}\varphi_{j'}\varphi_{k'}\varphi_{l'}。\tag{3-33}$$

上式中一经知道了 $\hat{G}$ 的一切矩阵，即知道 $\hat{G}^{(\alpha)}=\hat{G}_k^{(\alpha)}\uparrow G$，就可以求出 $\hat{I}_{\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l}$。因此我们可求得 $\hat{I}\{\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\}$ 的四次对称幂不变量。从不同的初始四次对称幂向量 $\{\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\}$ 出发，可以求得不同的四次对称幂不变量，从中我们选出 a_4 个独立的不变量来。

6. 二次不变量对一个不可约表示总是只有一个，它可写成

$$I^{(2)}=\sum_{\alpha}|\varphi_\alpha|^2。\tag{3-34}$$

7. 由二次不变量和四次不变量可以建立自由能展式，在自由能展式中我们用序参量 $\{O_\alpha\}$ 代替 $\{\varphi_\alpha\}$。

8. 由自由能展式相对于 $\{O_\alpha\}$ 求最小值解，把求得的最小值解 $\{O_\alpha\}$ 代入密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+\sum_\alpha O_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$。再由 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 按 $\hat{G}$ 的变换规律，可以求得保持 $\rho(\boldsymbol{r})$ 不变的子群 G'，从而确定热力学上最有利的对称破缺方向。

所有上述的 a_3, a_4, a_2 的计算，对空间群来说，会碰到许多的麻烦。主要的麻烦来自空间群元素实际是无限的，你不可能一个一个地进行求和以完成 $\sum_{g\in G}$ 的运算。要使运算能进行的关键是先设法对平移群 $\boldsymbol{T}$ 求和，这里主要的是要充分利用正交性关系：

$$\frac{1}{|\boldsymbol{T}|}\sum_{\sigma\in T}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\sigma}=\begin{cases}1, & \text{当 } \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{g}=2\pi n,\\ 0, & \text{当 } \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{g}\neq 2\pi n,\end{cases}\tag{3-35}$$

在对 T 求和以后，就可使 (a_2, a_3, a_4) 中的求和退化为有限的几个点操作。

§21.4 Molien 函数

这里介绍一种寻找 n 次对称幂不变量数目 a_n 的 Molien 函数的方法。这个方法的基本思想是寻找一个母函数 $M(\hat{G}, G, z)$，$\hat{G}$

是群 G 的一个表示，z 是一个复变量。M 是群 G 的表示 $\hat{G}$ 和 z 的一个泛函，并且在靠近 O 点的 z 的区域内是解析的，可以展开成

$$M(\hat{G}, G, z)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n z^n。 \tag{4-1}$$

我们构造一个这样的函数 $M(\hat{G}, G, z)$，使它的展式(4-1)中 z^n 项的系数 a_n 正好就是 $\hat{G}$ 的 n 次对称幂 $\hat{G}^{(n)}$ 中包含 G 的恒等表示的数目。这样的函数 M 称为 Molien 生成函数。有关的 Molien 生成函数的公式如下：

$$M(\hat{G}, G, z)=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]}。 \tag{4-2}$$

现在我们来证明公式(4-2)。利用矩阵等式

$$\det\hat{A}=\exp[\mathrm{Tr}\ln\hat{A}] \tag{4-3}$$

以及 $\ln(1-z)^{-1}$ 的展式：

$$\ln(1-z)^{-1}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{n}, \tag{4-4}$$

我们有

$$\begin{aligned}\{\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]\}^{-1}&=\exp[\mathrm{Tr}\ln(\hat{I}-z\hat{G}(g))]^{-1}\\&=\exp\Big[\mathrm{Tr}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k(\hat{G}(g^k))}{k}\Big]\\&=\exp\Big[\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k\chi(g^k)}{k}\Big]\\&=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\Big(\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k\chi(g^k)}{k}\Big)^n。\end{aligned} \tag{4-5}$$

另外我们有代数等式

$$\begin{aligned}\Big(\sum_{k=1}^{\infty}a_k z^k\Big)^n&=\sum_{m=n}^{\infty}z^m\sum_{(r_1+r_2+\cdots+r_n=m)}\cdots\sum a_{r_1}\cdots a_{r_n}\\&=\sum_{m=n}^{\infty}z^m\sum_{\sum_{i=1}^{n}i_i=m}\frac{n!}{i_1!i_2!\cdots i_n!}a_1^{i_1}a_2^{i_2}\cdots a_n^{i_n}。\end{aligned} \tag{4-6}$$

把公式(4-6)代入公式(4-5)，得

$$\{\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]\}^{-1}=\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=n}^{\infty}z^m\sum_{(i_1,i_2,\cdots,i_n)}\cdots\sum_{(i_1+2i_2+\cdots+ni_n=m)}\cdots\sum\times\frac{\chi^{i_1}(g)\chi^{i_2}(g^2)\cdots\chi^{i_n}(g^n)}{1^{i_1}i_1!2^{i_2}i_2!\cdots n^{i_n}i_n!}$$

$$=\sum_{m=0}^{\infty}z^m\chi^{(m)}(g)。\tag{4-7}$$

(4-7)式中

$$\begin{cases}\chi^{(m)}(g)=\sum\limits_{n\le m}\sum\limits_{(i_1+2i_2+\cdots+ni_n=m)}\cdots\sum\limits\dfrac{\chi^{i_1}(g)\chi^{i_2}(g^2)\cdots\chi^{i_n}(g^n)}{1^{i_1}i_1!2^{i_2}i_2!\cdots n^{i_n}i_n!},\\ \chi^{(0)}(g)=_D1。\end{cases}\tag{4-8}$$

(4-8)式 $\chi^{(m)}(g)$就是(11.11-18)所定义的m次对称幂$\hat{G}^{(m)}$的特征标。再由(4-7)式左右两边作$\frac{1}{|G|}\sum\limits_{g\in G}$,得

$$\begin{cases}M(\hat{G},\ G,\ z)=\dfrac{1}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\dfrac{1}{\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]}=\sum\limits_{m=0}^{\infty}a_mz^m,\\ a_m=\dfrac{1}{|G|}\sum\limits_{g\in G}\chi^{(m)}(g)。\end{cases}\tag{4-9}$$

式中a_m就是$\hat{G}^{(m)}$中包含G的恒等表示的数目，结果Molien公式(4-2)得证。如果我们通过Molien公式，对G的表示$\hat{G}$，求出$M(\hat{G},\ G,\ z)$的z的函数形式，那末通过z的展式，就可方便地求得一切n次对称幂表示中包含恒等表示的数目a_n。定义

$$m(\hat{G},\ g,\ z)=\frac{1}{\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]}。\tag{4-10}$$

则显然$m(\hat{G},\ g,\ z)$是类的函数，也就是说若g_1与g_2在G中属于同一类，则$m(\hat{G},\ g_1,\ z)=m(\hat{G},\ g_2,\ z)$。因此(4-2)式可以写成

$$M(\hat{G},\ G,\ z)=\frac{1}{|G|}\sum_{[g_k]}n_km(\hat{G},\ g_k,\ z)。\tag{4-11}$$

这里求和$\sum\limits_{[g_k]}$是对类进行的，n_k是第k类$[g_k]$的元素数目。

Molien公式(4-2)的计算是需要知道表示矩阵$\hat{G}$的形式，Jaric and Birman (1977$_a$)曾给出Molien公式的改进，使之并不

依赖于 $\hat{G}$ 的具体形式。我们知道对于一个有限群，每一个元素的阶都是有限的，所以任一元素 $g\in G$，一定存在一个正整数 p，使 $g^p=e$。所以 $\hat{G}(g^p)=\hat{G}(e)=\hat{I}$，结果 $(\hat{G}(g))^p=\hat{I}$，所以 $\hat{G}(g)$ 的本征值一定是 1 的 p 次根，它们是

$$\omega_j=\exp(2\pi i n_j/p),\quad n_j=1,\ 2,\ \cdots,\ p。\tag{4-12}$$

设 $\hat{G}$ 是 l 维表示，则有 l 个本征值 $\{\omega_j\}$。现在设这些本征值中出现本征值 ω_j 的重数为 δ_j，那末有

$$m(\hat{G},\ g,\ z)=\frac{1}{\prod_{j=1}^{p}(1-z\omega_j)^{\delta_j}},\quad \sum_{j=1}^{p}\delta_j=l。\tag{4-13}$$

因为 $\{g,\ g^2,\ g^3,\ \cdots,\ g^p=e\}$ 这 p 个元素形成 G 的一个循环子群，记这个子群为 A，那末群 A 有 p 个不等价的一维表示，可用 1 的 p 次根 ω_j 来编号，记表示为 $\hat{A}^{(j)}$。有

$$\hat{A}^{(j)}(g)=\omega_j=\exp(2\pi mji/p)。\tag{4-14}$$

而

$$\delta_j=\frac{1}{|A|}\sum_{m=1}^{p}\overline{[\mathrm{Tr}\hat{A}^{(j)}(g^m)]}\cdot\chi(g^m)。\tag{4-15}$$

我们举一个 D_3 点群的二维不可约表示的例子来加以说明。利用 D_3 点群的特征标表。它有三类：$\{e\}$，$\{c_3^1,\ c_3^2\}$ 和 $\{3c_2\}$。由于 $m(\hat{G},\ g,\ z)$ 是类函数，所以我们只需计算 $\{e,\ c_3^1,\ c_2\}$ 这三个元素的 $m(\hat{G},\ g,\ z)$。对于单位元素 e，二维 E 表示的 $m(\hat{G}^{(E)},\ e,\ z)$ 不难求得

$$m(\hat{G}^{(E)},\ e,\ z)=\frac{1}{(1-z)^2}。\tag{4-16}$$

对于元素 c_2，它是二阶元素，对应的子群 $A=(e,\ c_2)$，二阶循环群有二个不可约表示，记以 ω_1 和 ω_2，$\omega_2=1$ 和 $\omega_1=-1$。由 E 表示的特征标表，可求得

$$\delta_1=\frac{1}{2}\sum_{g\in A}\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{A}^{(1)}(g)}\cdot\chi(g)=\frac{1}{2}(1\cdot 2+\omega_1\cdot\chi(c_2))=1。$$

$$\delta_2=\frac{1}{2}\sum_{g\in A}\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{A}^{(2)}(g)}\cdot\chi(g)=1。$$

结果：

$$m(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{c}_2, z)=\frac{1}{(1-z)(1+z)}=\frac{1}{1-z^2}。 \qquad (4\text{–}17)$$

对于 $\boldsymbol{c}_3^1$, 有子群 $\boldsymbol{A}=\{\boldsymbol{c}_3^1, \boldsymbol{c}_3^2, \boldsymbol{e}\}$, 它是三阶循环群, 有三个不可约表示, 记为 $\omega_1=\exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$, $\omega_2=\exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right)$和 $\omega_3=1$, 用公式(4–15), 可求得:

$$\delta_1=1,\ \delta_2=1,\ \delta_3=0。$$

结果 $$m(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{c}_3^1, z)=\frac{1}{(1-\omega_1 z)(1-\omega_2 z)}=\frac{1}{1+z+z^2}。$$

最后可得 Molien 函数:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M}(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{D}_3, z)&=\frac{1}{6}[m(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{e}, z)+2m(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{c}_3^1, z)\\&\quad+3m(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{c}_2, z)]\\&=\frac{1}{6}\left[\frac{1}{(1-z)^2}+\frac{2}{1+z+z^2}+\frac{3}{1-z^2}\right]\\&=1/(1-z^2)(1-z^3)。\end{aligned} \qquad (4\text{–}18)$$

如果把(4–18)式的 Molien 函数展成 z 的幂级数

$$\boldsymbol{M}(\hat{G}^{(E)}, \boldsymbol{D}_3, z)=1+z^2+z^3+z^4+z^5+2z^6+\cdots。 \qquad (4\text{–}19)$$

由此可求出 $\boldsymbol{D}_3$ 点群 $\hat{G}^{(E)}$表示各次对称幂中所包含的不变量数目 a_n。同构群的 Molien 函数是相同的, 32 点群中, 有许多是互相同构的群。表 21–1 我们列出了 32 点群的所有不可约表示的 Molien 函数, 表中没有列出同构的点群的 Molien 函数。对于空间群 Γ 点的不可约表示, 它就是所属类的点群的不可约表示, 所以表 1 也是空间群的 Γ 点的 Molien 函数。对于其他点群, 可用如下同构关系得到:

$$\boldsymbol{C}_i\approx\boldsymbol{C}_s\approx\boldsymbol{C}_2;\ \ \boldsymbol{C}_{2h}\approx\boldsymbol{C}_{2v}\approx\boldsymbol{D}_2;\ \ \boldsymbol{S}_4\approx\boldsymbol{C}_4;\ \ \boldsymbol{C}_{3v}\approx\boldsymbol{D}_3;$$

$$\boldsymbol{C}_{4v}\approx\boldsymbol{D}_4\approx\boldsymbol{D}_{2d};\ \ \boldsymbol{C}_{6v}\approx\boldsymbol{D}_6\approx\boldsymbol{D}_{3h}\approx\boldsymbol{D}_{3d};\ \ \boldsymbol{S}_6\approx\boldsymbol{C}_{3h};\ \ \boldsymbol{O}\approx\boldsymbol{T}_d。$$

在相变理论中, 对于复表示, 我们需要的是物理不可约表示 $\hat{G}^{(i)}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)}}=\hat{G}$, 因此 Γ 点的不可约表示中对那些复的表示, 都需要求 $\hat{G}=\hat{G}^{(i)}\oplus\overline{\hat{G}^{(i)}}$表示的 Molien 函数。这些物理不可约表示的 Molien 函数, 都在表 21–2 中列出。

表 21-1 32 点群的 Molien 函数

群	C_1	C_2		C_3		C_4			C_6			
表示	A	A	B	A	$^1E\,^2E$	A	B	$^1E\,^2E$	A	B	$^1E_1\,^2E_1$	$^1E_2\,^2E_2$
Molien 函数	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z^4}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z^6}$	$\frac{1}{1-z^3}$

群	D_2		D_3			D_4			D_6
表示	A	$B_1B_2B_3$	A_1	A_2	E	A_1	$A_2B_1B_2$	E	A_1
Molien 函数	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^4}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^4)}$	$\frac{1}{1-z}$

群	D_3			C_{3h}				C_{4h}	
表示	$A_2B_1B_2$	E	E_2	A'	$^1E'\,^2E'$	A''	$^1E''\,^2E''$	A_g	$B_gA_uB_u$
Molien 函数	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z^6}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$

群	O_h	C_{6h}				D_{2h}	
表示	$^1E_g\,^2E_g\,^1E_u\,^2E_u$	A_g	$B_gA_uB_u$	$^1E_{2g}\,^2E_{2g}\,^1E_{2u}\,^2E_{2u}$	$^1E_{1g}\,^2E_{1g}\,^1E_{1u}\,^2E_{1u}$	A_g	$B_{1g}B_{2g}B_{3g}A_u$
Molien 函数	$\frac{1}{1-z^4}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1}{1-z^6}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^3}$

（续表）

群	D_{2h}	D_{4h}		
表示	$B_{1u}B_{2u}B_{3u}$	A_{1g}	$A_{2g}B_{1g}B_{2g}A_{1u}A_{3u}B_{1u}B_{3u}$	$E_{1g}E_{2g}E_{1u}E_{2u}$
Molien 函数	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^4)}$

群	D_{6h}			I		
表示	A_{1g}	$A_{2g}B_{1g}B_{2g}A_{1u}A_{3u}B_{1u}B_{2u}$	$E_{1g}E_{2g}E_{1u}E_{2u}$	A	${}^1E^2H$	T
Molien 函数	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^6)}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^5)}$

群	T_h						O	
表示	A_g	A_u	${}^1E_g{}^2E_g$	${}^1E_u{}^2E_u$	T_g	T_u	A_1	A_2
Molien 函数	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{1-z^3}$	$\frac{1}{1-z^6}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$

群	O			O_h			
表示	E	T_1	T_2	A_{1g}	$A_{2g}A_{1u}A_{2u}$	E_g	E_u
Molien 函数	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$	$\frac{1}{1-z}$	$\frac{1}{1-z^2}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^6)}$

群	O_h		
表示	T_{1g}	T_{2g}	$T_{1u}T_{2u}$
Molien 函数	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^3)(1-z^4)}$	$\frac{1}{(1-z^2)(1-z^4)(1-z^6)}$

表 21-2　32 点群中复表示的物理不可约表示所对应的 Molien 函数

群	C_3	C_4	C_6	
表示	$^1E\oplus^2E$	$^1E\oplus^2E$	$^1E_1\oplus^2E_1$	$^1E_2\oplus^2E_2$
Molien 函数	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1+z^4}{(1-z^2)(1-z^4)}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^6)}$	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$

群	C_{3h}		C_{4h}
表示	$^1E'\oplus^2E'$	$E''\oplus^2E''$	$^1E_g\oplus^2E_g\ ^1E_u\oplus^2E_u$
Molien 函数	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^6)}$	$\frac{1+z^4}{(1-z^2)(1-z^4)}$

群	C_{6h}	
表示	$^1E_{1g}\oplus^2E_{1g}\ ^1E_{1u}\oplus^2E_{1u}$	$^1E_{2g}\oplus^2E_{2g}\ ^1E_{2u}\oplus^2E_{2u}$
Molien 函数	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^6)}$	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$

群	T	T_h	
表示	$^1E\oplus^2E$	$^1E_g\oplus^2E_g$	$^1E_u\oplus^2E_u$
Molien 函数	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1+z^3}{(1-z^2)(1-z^3)}$	$\frac{1+z^6}{(1-z^2)(1-z^6)}$

关于空间群非 Γ 点表示的 Molien 函数的计算要复杂得多，Jaric and Birman(1977$_b$)给出了计算空间群 Molien 函数的方法，其主要之点是如何处理半移群的求和。他们还给出 O_h^1 群的 R 点，X 点不可约表示的 Molien 函数。

在绝大多数的不可约表示中，可以看到如果不存在三次对称幂不变量，那末所有奇次对称幂的不变量都不存在，只有很少的一些不可约表示，像 O 群的 T_1 表示，O_h 群的 T_{1g} 表示，它们的奇次对称幂不变量才是从九次幂开始的。

关于 n 次对称幂不变量数目的 Molien 公式(4-2)可以方便地推广到反对称幂情况。由 n 次反对称幂表示 $\hat{G}^{[n]}$ 的特征标公式(11.11-20)，

$$\chi^{[n]}(g)=\sum_{i_1}\cdots\sum_{\left(\sum_{k=1}^{n}ki_k=n\right)}\frac{(-1)^{i_1+i_3+\cdots+i_n-n}\chi^{i_1}(g)\chi^{i_2}(g^2)\cdots\chi^{i_n}(g^n)}{1^{i_1}i_1!\,2^{i_2}i_2!\cdots n^{i_n}i_n!} \tag{4-20}$$

$$\Rightarrow(-1)^n\chi^{[n]}(g)=\sum_{i_1}\cdots\sum_{i_n}{}^{\left(\sum_{k=1}^{n}ki_k=n\right)}\frac{[-\chi(g)]^{i_1}[-\chi(g^2)]^{i_2}\cdots[-\chi(g^n)]^{i_n}}{1^{i_1}i_1!\,2^{i_2}i_2!\cdots n^{i_n}i_n!}。\tag{4-21}$$

完全类同对称幂的推导，只要把 $\chi(g^i)$ 改成 $-\chi(g^i)$，$(i=1,2,\cdots)$，(4-5)和(4-7)式可改写成

$$\sum_n(-1)^n\chi^{[n]}(g)z^n=\exp\left[-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k\chi(g^k)}{k}\right],\tag{4-22}$$

利用代数等式：

$$\exp\left[-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k\chi(g^k)}{k}\right]=\det\exp\left[-\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(z\hat{G}(g))^l}{l}\right]。\tag{4-23}$$

在 $|z|<1$ 时，有

$$\ln[\hat{I}-z\hat{G}(g)]=-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(z\hat{G}(g))^k}{k}。\tag{4-24}$$

把(4-23)和(4-24)式代入(4-22)式，得

$$\sum_n(-1)^n\chi^{[n]}(g)z^n=\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]。\tag{4-25}$$

两边乘上 G 的某一表示 $\hat{G}^{(r)}$ 的特征标 $\overline{\mathrm{Tr}\,\hat{G}^{(r)}(g)}$，求 $\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}$，得

$$\sum_n(-1)^n\left(\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{[n]}(g)\overline{\chi^{(r)}(g)}\right)z^n=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]\cdot\overline{\chi^{(r)}(g)}。\tag{4-26}$$

记

$$b_{nr}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{[n]}(g)\overline{\chi^{(r)}(g)},\tag{4-27}$$

则 b_{nr} 是 $\hat{G}$ 的 n 次反对称幂 $\hat{G}^{[n]}$ 中包含 G 的表示 $\hat{G}^{(r)}$ 的重数，当 $\hat{G}^{(r)}$ 是恒等表示 $\hat{G}^{(1)}$ 时，那末 b_{n1} 是 n 次反对称幂表示中包含恒等表示的数目，这时(4-26)式简化为

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\det[\hat{I}-z\hat{G}(g)]=\sum_n(-1)^nb_{n1}z^n。\tag{4-28}$$

设 $\hat{G}(g)$ 是 l 维的，它的本征值为 $(\omega_1,\omega_2,\cdots,\omega_l)$，则与对称幂情况相似，有

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\prod_{j=1}^{p}(1-z\omega_j)^{\delta_j}=\sum_n(-1)^n b_{n1}z^n。 \tag{4-29}$$

这里 δ_j 的定义与前面对称幂情况时相同。由(4-29)知，等式左边 z 最高次幂是 l，所以

$$b_{n1}=0,\quad 当\ n\geqslant l+1\ 时。 \tag{4-30}$$

这就是说 l 维表示不可能组成反对称的 $l+i$ 次($i\geqslant 1$)的不变量，因此一维表示没有反对称二次幂表示，也不可能有二次反对称的不变量。同样，我们也可以得

$$b_{nr}=0\quad 当\ n\geqslant l+1\ 时，任何(r)。 \tag{4-31}$$

如果上式 r 取遍一切 G 的不可约表示，那末(4-31)式相当于说 l 维表示 $\hat{G}$ 的 n 次反对称幂表示 $\hat{G}^{[n]}$，当 $n\geqslant l+1$ 时，不包含所有 G 的不可约表示，这相当于表明 $n\geqslant l+1$ 次的反对幂表示不可能存在。当 $\hat{G}^{(r)}$ 取成 $\hat{G}^{(v)}$ 向量表示时，那末 Lifshitz 条件相当于要求：

$$b_{2v}=0。 \tag{4-32}$$

对一维表示，b_{2v} 一定为零，因此 Lifshitz 自动满足。

以前面 D_3 群的二维表示 E 作例子，可得

$$\sum_n(-1)^n b_{nr}z^n=\frac{1}{6}\{(1-z)^2\overline{\chi^{(r)}(e)}+2(1-\omega_1 z)(1-\omega_2 z)\times\overline{\chi^{(r)}(c_3^1)}+3(1-z^2)\overline{\chi^{(r)}(c_2^1)}\} \tag{4-33}$$

当 $r=1$ 时，即 $\chi^{(1)}(g)=1,\ \forall g\in D_3$。结果(4-33)式化为

$$\sum_n(-1)^n b_{n1}z^n=1\Rightarrow C_{n1}=0,\ n\geqslant 1 \tag{4-34}$$

(4-34)式表明 $\hat{G}^{(E)}$ 表示组成的反对称幂表示中，不包含恒等表示。这一点亦可这样来解释，因为 $\hat{G}^{(E)}$ 是二维表示，所以最多只能有二次反对称幂表示，它的特征标是

$$\chi^{[2]}(g)=\frac{1}{2}[\chi(g)^2-\chi(g^2)]$$

$$\Rightarrow\chi^{[2]}(e)=1,\ \chi^{[2]}(c_3)=1,\ \chi^{[2]}(c_2)=-1。$$

$$\Rightarrow[\hat{G}^{(E)}\boxtimes\hat{G}^{(E)}]_{反对称}\sim\hat{G}^{(A_2)}$$

因此显然 $\hat{G}^{(E)}$ 的两次反对称幂表示不包含 D_3 的恒等表示。

§21.5 O_h^3–P_{m3n} Γ 点的不可约表示的不变量

本节将讨论 O_h^3 空间群 Γ 点的 10 个不可约表示的实性，判别它们的活动性，不变量数目，最后列出它们四次不变量的形式。

O_h^3 空间群在物理上是一个很重要的群，β–W 结构（即 A–15 结构）的晶体是属于这种空间群，像 Nb_3Sn，V_3Si，Nb_3Ge 等等。许多这种结构的材料具有高的超导转变温度。这类材料中，有不少材料在低温下呈现晶格的不稳定性，随着温度的下降，不稳定性增加，最终导至结构相变——马氏体相变。现在的结构相变理论中，往往涉及到 O_h^3 空间群的 Γ 点、X 点和 R 点的不可约表示，作为 Landau 二类相变理论的一个例子，我们讨论 Γ 点的情况，这种相变是属于原胞不变（平移群 T 不变）的相变。

Γ 点是 $k=0$ 的零星表示，小群 G_k 就是 O_h^3 空间群 G_{0q} 正如所知，虽然 O_h^3 空间群是属非简单空间群，但 Γ 点，$G_k(=G)$ 的投影表示就是矢量表示，由 Kovalev 表知，Γ 点有 10 个不可约表示，它们的记号为

$$\hat{\tau}^{1+}(A_{1g},\ \Gamma_{1+},\ \Gamma_1),\ \hat{\tau}^{1-}(A_{1u},\ \Gamma_{1-},\ \Gamma_1'),$$
$$\hat{\tau}^{2+}(A_{2g},\ \Gamma_{2+},\ \Gamma_2),\ \hat{\tau}^{2-}(A_{2u},\ \Gamma_{2-},\ \Gamma_2'),$$
$$\hat{\tau}^{3+}(E_g,\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{12}),\ \hat{\tau}^{3-}(E_u,\ \Gamma_{3-},\ \Gamma_{12}'),$$
$$\hat{\tau}^{4+}(T_{2g},\ \Gamma_{5+},\ \Gamma_{25}'),\ \hat{\tau}^{4-}(T_{2u},\ \Gamma_{5-},\ \Gamma_{25}'),$$
$$\hat{\tau}^{5+}(T_{1g},\ \Gamma_{4+},\ \Gamma_{15}'),\ \hat{\tau}^{5-}(T_{1u},\ \Gamma_{4-},\ \Gamma_{15}').$$

$\hat{\tau}^{n\pm}$ 是 Kovalev 编号，括号中的符号是另外一些编号，$\Gamma_{n\pm}$ 是 Miller–Love 编号，下面我们用 $\Gamma_{n\pm}$ 的 Miller–Love 编号。

(一) 为考虑这十个不可约表示的实性，需计算 (3–1) 式

$$a_0^{(n\pm)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\chi^{(n\pm)}(g^2)=\frac{1}{|G|}\sum_{\{\alpha|R_n\}\in T}\sum_{i=1}^{48}\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i|\tau_i+R_n\}^2)$$
$$=\frac{1}{|G|}\sum_{R_n}\sum_{i=1}^{48}\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i^2|\tau_i\})=\frac{1}{48}\sum_{i=1}^{48}\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i^2|\tau_i\}). \tag{5-1}$$

式中 τ_j 是 $\alpha_i^2=\alpha_j$ 对应的非整数平移，在得到上式时，用到下面的等式：

$$\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i|\tau_i+R_n\}^2)=e^{-ik\cdot(\alpha_i\tau_i+\alpha_iR_n+\tau_i+R_n-\tau_j)}\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i^2|\tau_j\})$$
$$=\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i^2|\tau_j\}), \qquad (5\text{-}2)$$

注意

$$\{\alpha_i|\tau_i+R_n\}^2=\{\alpha_i^2|\alpha_i\tau_i+\alpha_iR_n+\tau_i+R_n\}\in G$$
$$\Rightarrow\{e|\alpha_i\tau_i+\alpha_iR_n+\tau_i+R_n-\tau_j\}\{\alpha_i^2|\tau_j\}\in G$$

由 $\{\alpha_i^2|\tau_j\}\in G$，导至 $\{e|\alpha_i\tau_i+\alpha_iR_n+\tau_i+R_n-\tau_j\}\in G_0$。

由表 21-3，所以查得 α_i^2 的值，再代入(5-1)式得

$$a_0^{(n\pm)}=\frac{1}{48}\Big[20\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|\tau_1\})+4\{\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|\tau_2\})$$
$$+\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_3|\tau_3\})+\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_6|\tau_4\})\}$$
$$+2\sum_{i=5}^{12}\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_i|\tau_i\})\Big]。 \qquad (5\text{-}3)$$

O_h^1 空间群中，非整数平移是 $\tau_1\to\tau_{12}$ 和 $\tau_{25}\to\tau_{36}$ 均为零，其余 $\tau_i=\tau=\frac{1}{2}a(i+j+k)$。用 O_h 群的特征标表可以得 10 个不可约表示的 $\chi^{(n\pm)}$，代入(5-3)可得对所有 10 个不可约表示 $a_0^{(n\pm)}=1$ $(n=1, 2, \cdots, 5)$。所以都是实表示。因此物理不可约表示就是这些不可约表示本身。

表 21-3　立方系 48 个点操作的 $\alpha_i^n(n=1, 2, 3, 4)$：

α_i	$\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\alpha_5\alpha_6\ \alpha_7\ \alpha_8\ \alpha_9\alpha_{10}\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{13}\alpha_{14}\alpha_{15}\alpha_{16}\alpha_{17}\alpha_{18}\alpha_{19}\alpha_{20}\alpha_{21}\alpha_{22}\alpha_{23}\alpha_{24}$
α_i^2	$\alpha_1\alpha_1\alpha_1\alpha_1\alpha_5\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{10}\alpha_5\alpha_8\ \alpha_6\ \alpha_7\ \alpha_2\ \alpha_4\ \alpha_4\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_2\ \alpha_1\ \alpha_5\ \alpha_1\ \alpha_8$
α_i^3	$\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4\alpha_1\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_{13}\alpha_{15}\alpha_{14}\alpha_{16}\alpha_{17}\alpha_{18}\alpha_{20}\alpha_{19}\alpha_{21}\alpha_{24}\alpha_{23}\alpha_{22}$
α_i^4	$\alpha_1\alpha_1\alpha_1\alpha_1\alpha_6\alpha_6\ \alpha_7\ \alpha_8\ \alpha_9\alpha_{10}\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1$
α_i	$\alpha_{25}\alpha_{26}\alpha_{27}\alpha_{28}\alpha_{29}\alpha_{30}\alpha_{31}\alpha_{32}\alpha_{33}\alpha_{34}\alpha_{35}\alpha_{36}\alpha_{37}\alpha_{38}\alpha_{39}\alpha_{40}\alpha_{41}\alpha_{42}\alpha_{43}\alpha_{44}\alpha_{45}\alpha_{46}\alpha_{47}\alpha_{48}$
α_i^2	$\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_9\ \alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{10}\alpha_5\ \alpha_8\ \alpha_6\ \alpha_7\ \alpha_1\ \alpha_4\ \alpha_4\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_2\ \alpha_1\ \alpha_3\ \alpha_1\ \alpha_3$
α_i^3	$\alpha_{25}\alpha_{26}\alpha_{27}\alpha_{28}\alpha_{25}\alpha_{25}\alpha_{25}\alpha_{28}\alpha_{25}\alpha_{28}\alpha_{25}\alpha_{25}\alpha_{37}\alpha_{38}\alpha_{39}\alpha_{40}\alpha_{41}\alpha_{42}\alpha_{43}\alpha_{43}\alpha_{45}\alpha_{48}\alpha_{47}\alpha_{46}$
α_i^4	$\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_5\ \alpha_6\ \alpha_7\ \alpha_8\ \alpha_9\ \alpha_{10}\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1\ \alpha_1$

(二)判断 Landau 条件

为此需要计算(3-7)式。用(3-8)式，有

$$a_3^{(n\pm)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\left[\frac{1}{3}\chi^{(n\pm)}(g^3)+\frac{1}{2}\chi^{(n\pm)}(g^2)\chi^{(n\pm)}(g)+\frac{1}{6}\chi^{(n\pm)}(g)^3\right]。$$

上式分三项，其各项分别计算如下：用表3的 α_3^3 项，结果

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{3}\chi^{(n\pm)}(g^3)=\begin{cases}\frac{1}{3} & (\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{5+},\ \Gamma_{4+})\\ 0 & (\text{其他})。\end{cases}$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}\chi^{(n\pm)}(g^2)\chi^{(n\pm)}(g)=\begin{cases}\frac{1}{2} & (\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{5+})\\ -\frac{1}{2} & (\Gamma_{4+})\\ 0 & (\text{其他}),\end{cases}$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{6}\chi^{(n\pm)}(g)^3=\begin{cases}\frac{1}{6} & (\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{4+},\ \Gamma_{5+})\\ 0 & (\text{其他})。\end{cases}$$

结果

$$a_3^{(n\pm)}=\begin{cases}1 & (\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{5+}),\\ 0 & (\text{其他})。\end{cases}\qquad(5\text{–}4)$$

因此除 $\Gamma_{1+}(A_{1g})$、$\Gamma_{3+}(E_g)$ 和 $\Gamma_{5+}(T_{2g})$ 之外，其余7个不可约表示都满足 Landau 条件。

(三)判断 Lifshitz 条件

为此需要计算(3–16)式，用(3–17)，有

$$a_2^{(n\pm)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{2}[\chi^{(n\pm)}(g)^2-\chi^{(n\pm)}(g^2)]\cdot\chi^{(v)}(g)\qquad(5\text{–}5)$$

对 O_h^3 群，$\hat{G}^{(v)}$ 正好是 Γ_{4-}，所以可以用 $\chi^{(4-)}(g)$ 代替(5–5)式中的 $\chi^{(v)}(g)$。(5–5)式中 $\chi^{(n\pm)}(g^2)$ 同前面同样的处理，经计算不难发现：

$$a_2^{(n\pm)}=0,\quad n=1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5。\qquad(5\text{–}6)$$

也就是说对 Γ 点的所有10个表示 $\{\Gamma_{n\pm}\}$，都满足 Lifshitz 条件。结合 Landau 条件的结果(5·4)式，得到

$$\begin{cases} \Gamma_{1+}(A_{1g}),\ \Gamma_{3+}(E_g),\ \Gamma_{5+}(T_{2g})——是不活动表示, \\ \Gamma_{1-}(A_u),\ \Gamma_{2\pm}(A_{2g},\ A_{2u}),\ \Gamma_{3-}(E_u),\ \Gamma_{4\pm}(T_{1g},\ T_{1u}), \\ \Gamma_{5-}(T_{2u})——都是不活动表示。 \end{cases} \tag{5-7}$$

(四)计算四次不变量的数目

我们需要计算上面 7 个活动表示的(3-31)式, 用(3-32)式有

$$a_4^{(n\pm)}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\Big[\frac{1}{4}\chi^{(n\pm)}(g^4)+\frac{1}{3}\chi^{(n\pm)}(g^3)\chi^{(n\pm)}(g)$$
$$+\frac{1}{8}\chi^{(n\pm)}(g^2)^2+\frac{1}{4}\chi^{(n\pm)}(g^2)\chi^{(n\pm)}(g)^2$$
$$+\frac{1}{24}\chi^{(n\pm)}(g)^4\Big]。 \tag{5-8}$$

利用表 21-3 及 O_h 的特征标表, 可计算得:

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{4}\chi^{(n\pm)}(g^4)=\frac{1}{4\times 48}$$
$$\times[32\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})+16\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_6|0\})],$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{3}\chi^{(n\pm)}(g^3)\chi^{(n\pm)}(g)$$
$$=\frac{1}{3\times 48}[\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})^2+8\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})\times\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_6|0\})$$
$$+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{13}|\tau\})^2+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{14}|\tau\})^2$$
$$+3\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|\tau\})^2]\times 2,$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{8}\chi^{(n\pm)}(g^2)^2=\frac{1}{8\times 48}[10\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})$$
$$+8\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_6|0\})^2+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|0\})]\times 2$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{4}\chi^{(n\pm)}(g^2)\chi^{(n\pm)}(g)^2$$
$$=\frac{1}{4\times 48}[\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})^3+8\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_3|0\})^3$$
$$+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_4|0\})\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{13}|\tau\})^2$$
$$+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|0\})\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{14}|\tau\})^2$$
$$+3\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|0\})^2]\times 2。$$

$$\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\frac{1}{24}\chi^{(n\pm)}(g)^4$$

$$=\frac{1}{24\times 48}[\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_1|0\})^4$$

$$+8\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_5|0\})^4 6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{13}|\tau\})^4+6\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_{14}|\tau\})^4$$

$$+3\chi^{(n\pm)}(\{\alpha_2|0\})^4]\times 2。$$

利用 O_h 点群的特征标表，可以计算得：

$$a_4^{(n\pm)}=\begin{cases}1, & \Gamma_{1\pm},\ \Gamma_{2\pm},\ \Gamma_{3\pm},\\ 2, & \Gamma_{4\pm},\ \Gamma_{5\pm}。\end{cases} \tag{5-9}$$

结果我们得到活动表示 Γ_{1-}，Γ_{2+}，Γ_{3-} 的对称四次幂不变量只有1个，$\Gamma_{4\pm}$，Γ_{5-} 的对称四次幂不变量有2个。

现在我们用投影算子的方法来找四次幂不变量。显然对所有一维表示，四次不变量只有一个 φ^4。对于 Γ_{3-} 及 $\Gamma_{4\pm}$ 和 Γ_{5-} 多维表示，求四次对称幂不变量需要这些不可约表示的表示矩阵，这可从 Kovalev 表查到。有了表示矩阵，那末就可知道基的变换规律：

$$\hat{P}_g\varphi_i=\sum_j G^{(n\pm)}(g)_{ji}\varphi_j。 \tag{5-10}$$

利用恒等表示的投影算子：

$$\hat{I}=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{P}_g。 \tag{5-11}$$

设 φ_1^4 是四次对称幂空间的任一向量，则得一个不变量：

$$\hat{I}\varphi_1^4=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\hat{P}_g\varphi_1^4=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}[\sum_k G^{(n\pm)}(g)_{k1}\varphi_j]^4。$$

对于 Γ_{3-} 表示，有

$$\hat{I}\varphi_1^4=0,$$

Γ_{3-} 是二维表示，它的其他四次对称幂有 $\varphi_1^2\varphi_2^2$，φ_2^4，而 $\varphi_1^3\varphi_2$，$\varphi_1\varphi_2^3$ 等都是不对称的，我们有

$$\hat{I}\varphi_1^2\varphi_2^2\sim\varphi_1^2\varphi_2^2,\quad (\text{对 }\Gamma_{3-}\text{ 表示})。 \tag{5-12}$$

因为 Γ_{3-} 独立的四次对称幂不变量只有一个，因此我们断定它一定是 $\varphi_1^2\varphi_2^2$。

对 $\Gamma_{4\pm}$ 和 Γ_{5-} 的两个对称四次幂不变量，用同样的方法可以求得是：

$$\varphi_1^4+\varphi_2^4+\varphi_3^4;\quad \varphi_1^2\varphi_2^2+\varphi_2^2\varphi_3^2+\varphi_1^2\varphi_3^2。\tag{5-13}$$

代替这两个独立的不变量，可以选它们的任意线性组合，例如我们也可选下面形式的两个四次不变量：

$$\varphi_1^4+\varphi_2^4+\varphi_3^4;\quad (\varphi_1^2+\varphi_2^2+\varphi_3^2)^2。\tag{5-14}$$

上面我们用直接计算的方法计算了 a_3(Landau 条件)、a_4(四次对称幂不变量数目)及 b_{2v}(Lifshitz 条件)。如果我们利用 O_h 点群的 Molien 函数及反对称的 Molien 函数(4-28)，也同样可得这些数。在一般情况下，空间群的 Molien 函数的计算(不是 Γ 点)是相当繁的，但一经求得后，它的最大好处是一下子可以求得各种 n 次对称幂不变量的数目。在 Landau 理论中，往往仅需知道 a_3 和 a_4(有时需要知道到 a_6)。因此用特征标的公式直接计算并不比先求 Molien 函数，然后求 a_n 的方法繁。所以在有些情况下，我们宁肯用直接计算的方法。

§21.6 O_h^5 群的子群及子群判据

在 Landau 二类相变的对称理论中，第一个必要条件就是子群条件(3-5)。相变后的 G' 一定是 G 的子群。对于一些非简单空间群的子群，究竟它是属于那一种空间群，一下子是较难判断的，因为它们往往与表格(上册附录 8)中 230 个空间群的形式并不一样，需要经过一定的坐标原点的平移(甚至坐标轴的旋转)才能变到表格中的标准结构形式，这往往要有一定的技巧和劳动。本节我们将通过对 O_h^5 空间群子群的实例分析，来介绍如何确定子群属那一种空间群的方法，这部分的内容实际上也是可以作为空间群结构这一章(第六章)的补充或继续。

O_h^5 空间群是 Γ_6 型，即简立方型，它的结构按 Kovalev 表的原点(见上册附录 8)已知是

$$\begin{cases} G=\sum_i^{\oplus}\{a_i|\tau_i\}\times T, \\ T=\sum_n^{\oplus}\{e|R_n\},\quad R_n=a(n_1\boldsymbol{i}+n_2\boldsymbol{j}+n_3\boldsymbol{k}), \\ \tau_1=\tau_2=\cdots=\tau_{12}=\tau_{25}=\cdots=\tau_{36}=0, \\ \text{其余 } \tau_i=\frac{1}{2}a(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})。 \end{cases} \tag{6-1}$$

设$\{a|t\}$是三维空间的任一非齐次线性变换，作映照：

$$\begin{cases} \{a|t\}: G\to\tilde{G}, \\ \tilde{G}=\{a|t\}^{-1}G\{a|t\}。 \end{cases} \tag{6-2}$$

$G\xrightarrow{\{a|t\}}\tilde{G}$的映照是一个同构映照。因此$\tilde{G}$和$G$同构：$\tilde{G}\approx G$。这里$\{a|t\}$并不一定要属于$G$中的元素，可以是三维空间的任一非齐次线性变换。这种变换，实际上是把G的坐标旋转一个a，并且把坐标原点平移一个t。(6-2)式还可以写成：

$$\tilde{G}=\sum_i^{\oplus}\{a^{-1}|-a^{-1}t\}\{a_i|\tau_i\}\{a|t\}\{a^{-1}|-a^{-1}t\}T\{a|t\}, \tag{6-3}$$

因为

$$\{a^{-1}|-a^{-1}t\}\{e|R_n\}\{a|t\}=\{e|a^{-1}R_n\}。 \tag{6-4}$$

所以若$a\in K$(群G的K点群)，那末$a^{-1}R_n$亦是格矢，

$$\{e|a^{-1}R_n\}\in T。$$

所以这时

$$\{a^{-1}|-a^{-1}t\}T\{a|t\}=T,\quad \forall a\in K。 \tag{6-5}$$

因此保持T形式不变的变换$\{a|t\}$中$a\in K$。另外我们有等式：

$$\begin{cases} \{a^{-1}|-a^{-1}t\}\{a_i|\tau_i\}\{a|t\}=\{a^{-1}a_ia|a^{-1}(a_it-t)+a^{-1}\tau_i\} \\ \qquad\qquad =\{\tilde{a}_i|\tilde{\tau}_i\}, \\ \tilde{a}_i=a^{-1}a_ia\in K(\text{当 } a\in K),\ \tilde{\tau}_i=a^{-1}(a_it-t)+a^{-1}\tau_i。 \end{cases} \tag{6-6}$$

结果

$$\tilde{G}=\sum_i^{\oplus}\{\tilde{a}_i|\tilde{\tau}_i\}\times T,\quad (a\in K)。 \tag{6-7}$$

空间群$\tilde{G}$与G形式上虽然不同，实际上是同构的，描写的是同一种晶体的对称性，在$\tilde{G}$情况仅是把坐标作了$\{a|t\}$的变换，在这个

新的坐标系下晶体的所有对称操作形式虽然不同，但操作还是原来那些，因此属同一空间群。在下面所要讨论的 O_h^3 的一些子群的实例中，我们取 $\alpha=e$ 也可达到我们的目的。因此当 $\alpha=e$ 时，

$$\tilde{a}_i=a_i;\quad \tilde{\tau}_i=\tau_i+a_it-t。\tag{6-8}$$

现在我们来确定 O_h^3 的 T 不变的一些子群。它的立方系子群有：

$$\begin{cases} G_1'=\left[\sum\limits_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\times T+\sum\limits_{i=1}^{12}\{a_{i+24}|0\}\times T\right]=T_h^1, \\ G_2'=\sum\limits_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\times T=T^1, \\ G_3'=\sum\limits_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\times T\oplus\sum\limits_{i=13}^{24}{}^{\oplus}\{a_i|\tau\}\times T=O^2, \\ G_4'=\sum\limits_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\times T\oplus\sum\limits_{i=37}^{48}{}^{\oplus}\{a_i|\tau\}\times T=T_d^4。 \end{cases}\tag{6-9}$$

这四个子群的形式与 Kovalev 表中的形式完全相同，因此我们不需作上述的同构变换就可立即确定这些子群分别是 T_h^1、T^1、O^2 和 T_d^4。至于 O_h^3 的 T 不变的四方系子群，有：

$$G_5'=\left[\sum_{i=1}^{4}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\oplus\sum_{i=13}^{16}{}^{\oplus}\{a_i|\tau\}\right]\times[\{a_1|0\}\oplus\{a_{24}|0\}]\times T$$
$$\approx D_{4h}^9。$$

$$G_6'=\left[\sum_{i=1}^{4}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\oplus\sum_{i=13}^{16}\{a_i|\tau\}\right]\times T\approx D_4^7。$$

$$G_7'=[\{a_1|0\}\oplus\{a_4|0\}\oplus\{a_{14}|\tau\}\oplus\{a_{15}|\tau\}\oplus\{a_{26}|0\}$$
$$\oplus\{a_{27}|0\}\oplus\{a_{37}|\tau\}\oplus\{a_{40}|\tau\}]\times T\approx C_{4v}^7。$$

$$G_8'=\sum_{i=1}^{4}{}^{\oplus}\{a_1|0\}\times T\oplus\sum_{i=37}^{40}{}^{\oplus}\{a_i|\tau\}\times T\approx D_{2d}^2。$$

$$G_9'=[\{a_1|0\}\oplus\{a_4|0\}\oplus\{a_{13}|\tau\}\oplus\{a_{16}|\tau\}\oplus\{a_{26}|0\}$$
$$\oplus\{a_{27}|0\}\oplus\{a_{38}|\tau\}\oplus\{a_{39}|\tau\}]\times T\approx D_{2d}^3。$$

$$G_{10}'=[\{a_1|0\}\oplus\{a_4|0\}\oplus\{a_{14}|\tau\}\oplus\{a_{15}|\tau\}]\times T$$
$$\approx C_4^3\subset D_4^3;\ C_{4v}^7。$$

$$G_{11}'=[\{a_1|0\}\oplus\{a_4|0\}\oplus\{a_{38}|\tau\}\oplus\{a_{39}|\tau\}]\times T$$
$$\approx S_4^1\subset D_{2d}^3;\ C_{4h}^2。$$

$$G'_{12}=[\{a_1|0\}\oplus\{a_4|0\}\oplus\{a_{14}|\tau\}\oplus\{a_{15}|\tau\}]$$
$$\times[\{a_1|0\}\oplus\{a_{25}|0\}]\times T$$
$$\approx C^2_{4h}\subset D^9_{4h}。$$

这些子群 G'_5 至 G'_{12}，一般与标准形式(Kovalev 形式)并不完全相同，像 D^9_{4h} 的 Kovalev 形式是

$$\begin{cases} D^9_{4h}=D^5_4\oplus D^5_4\times\{a_{25}|0\}, \\ D^5_4=\left[\sum_{i=1}^{4}{}^{\oplus}\{a_i|0\}\oplus\sum_{i=13}^{16}{}^{\oplus}\{a_i|\tau'\}\right]\times T, \\ \tau'=\frac{1}{2}ak。 \end{cases} \tag{6-10}$$

而我们的 G'_5 中的 $\tau=\frac{1}{2}a(i+j+k)$，它并不平行四度轴 $a_{14}(C^1_4)$。为要证明 $G'_5\approx D^9_{4h}$，取变换 $\left\{e|a\left(i+\frac{1}{2}j\right)\right\}$。即 $t=a\left(i+\frac{1}{2}j\right)$。由(6-8)式：

$$\tilde{\tau}_1=\tau_1+et-t=\tau_1=0,$$
$$\tilde{\tau}_2=a_2t-t=a_2\left[a\left(i+\frac{1}{2}j\right)\right]-\left[a\left(i+\frac{1}{2}j\right)\right]$$
$$=a\left(i-\frac{1}{2}j\right)-a\left(i+\frac{1}{2}j\right)=-aj\in T。$$
$$\Rightarrow\{a_2|\tilde{\tau}_2\}\times T=\{a_2|-aj\}\times T=\{a_2|0\}\times T$$
$$\Leftrightarrow\tau'_2=0。$$

也就是说与新的 a_2 有关的非整数平移分量仍旧是零。同样可证明

$$\tau'_3=\tau'_4=0。$$

另外计算

$$\tilde{\tau}_{13}=\tau+a_{13}t-t=\frac{a}{2}(i+j+k)+a_{13}a\left(i+\frac{1}{2}j\right)-a\left(i+\frac{1}{2}j\right)$$
$$=\frac{a}{2}(i+j+k)+a\left(-i-\frac{1}{2}j\right)-a\left(i+\frac{1}{2}j\right)$$
$$=\frac{a}{2}k-a(i+j)。$$

因为 $a(i+j)\in T$，所以导至与 a_{13} 有关的非整数平移

$$\tau'_{13}=\frac{a}{2}k,$$

同理可得 $$\tau'_{14}=\tau'_{15}=\tau'_{16}=\frac{a}{2}k_{\circ}$$

至于 τ'_{i+24} 的值，由于

$$\tilde{\tau}_{i+24}=\tau_{i+24}+a_{i+24}t\cdot t=\tau_i+a_ia_{25}t-t=\tau_i-[a_it+t],$$

而 $a_1t+t=2t=a(2i+j)\in T$, $a_2t+t=2ai\in T$, $a_3t+t=aj\in T$, $a_4t+t=0\in T$, 结果 $\tau'_{i+24}=0(i=1, 2, 3, 4)$。同理可得

$$\tau'_{i+24}=\frac{a}{2}k\quad(i=13, 14, 15, 16)_{\circ}$$

结果我们把 G'_5 通过变换$\left\{\alpha_1|a\left(i+\frac{1}{2}j\right)\right\}$，化成 D^9_{4h} 的 Kovalev 形式。因此得 $G'_5\approx D^9_{4h}$。由于 $D^5_4\subset D^9_{4h}$，所以 $G'_6\approx D^5_4$ 是显然的。

用同样的方法，我们可以求证 $G'_7\approx C^7_{4v}$，只要取

$$\{a|t\}=\left\{\alpha_1|a\left(i+\frac{1}{2}j\right)\right\}_{\circ}$$

在证明 $G'_8\approx D^2_{2d}$, $G'_9\approx D^5_{2d}$ 时，取

$$\{a|t\}=\left\{\alpha_1|a\left(i+\frac{1}{2}j+\frac{1}{4}k\right)\right\}_{\circ}$$

至于 $G'_{10}\approx C^3_4$, $G'_{11}\approx S'_4$, $G'_{12}\approx C^3_{3i}$ 是显然的，因为它们分别是前面这几个群的子群。

由这样的方法，我们愿意的话，就可以定出 O^3_h 群的 T 不变的其他正交、三角、六角和单斜系子群，这将留给读者作为练习。

现在我们来判断子群规则。也就是判断 $O^3_h\Gamma$ 点的这 10 个不可约表示，当它们分导到这些立方子群(O^2, T^1_h, T^1, T^4_d)和四方子群(D^9_{4h}, D^5_4, D^7_{4v}, D^2_{2d}, D^5_{2d}, C^2_{4h}, C^3_4, S'_4)时是否包含子群的恒等表示。计算的结果如下：

$$\begin{cases}O^2(\Gamma'_{1\pm}),\ T^1_h(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{2+}),\ T^1(\Gamma_{1\pm},\ \Gamma_{2\pm}),\ T^4_d(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3-}),\\ D^9_{4h}(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+}),\ D^5_4(\Gamma_{1\pm},\ \Gamma_{3\pm});\ C^7_{4v}(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{4-}),\\ D_{2d}(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{2-},\ \Gamma_{3\pm}),\ D^7_{2d}(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{5-}),\\ C^2_{4h}(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{3+},\ \Gamma_{4\pm}),\ C^3_i(\Gamma_{1\pm},\ \Gamma_{3\pm},\ \Gamma_{4\pm})\\ S^1_4(\Gamma_{1+},\ \Gamma_{2-},\ \Gamma_{3\pm},\ \Gamma_{4+},\ \Gamma_{5-})_{\circ}\end{cases}\qquad(6\text{-}11)$$

括号中的 $\Gamma_{n\pm}$ 代表这些不可约表示当分导到该子群时满足子群规则(3-5)。例如 $T_h^1(\Gamma_{1+}, \Gamma_{2+})$意味着

$$\Gamma_{1+}\downarrow T_h^1 \supset \hat{G}'^{(1)}, (T_h'), \quad \Gamma_{2+}\downarrow T_h^1 \supset \hat{G}'^{(1)}, (T_h')。$$

由上我们可发现，由于 $C_{4h}^2 \subset D_{4h}^9$，所以凡是 D_{4h}^9 中满足子群判据的那些不可约表示，对 C_{4h}^2 来说，都是满足的。此外，由于 C_{4h}^2 比 D_{4h}^9 群更小，所以有可能出现满足子群断据的其他的不可约表示，如 Γ_{4+}。一般有如下规律：

$$\hat{G}\downarrow G' \supset \hat{G}'^{(1)}, \ G'' \subset G', \Rightarrow \hat{G}\downarrow G'' \supset \hat{G}''^{(1)}。$$

另外由 $C_4^3(\Gamma_{1\pm}, \Gamma_{3\pm}, \Gamma_{4\pm})$我们可发现，由于 C_4^3 既是 D_4^5 的子群，也是 C_{4v}^7 的子群，所以 $C_4^3 \subset D_4^5 \cap C_{4v}^7$。结果凡是 D_4^5 和 C_{4v}^7 中满足子群判据的所有不可约表示。对 C_4^3 来说也都满足，此外还可能出现新的不可约表示(像 Γ_{4-})满足子群判据。

由于 Γ_{1+}, Γ_{3+} 都是不活动表示，而仅有 Γ_{1+} 和 Γ_{3+} 才符合 D_{4h}^9 的子群判据，因此一般说来 $O_h^3 \to D_{4h}^9$ 的相变应该是一级的，当然对某些特殊的体系，由于动力学的原因使三次幂 Landau 项偶然地消失，在这种情况下相变也有可能是第二类的。单从群论的讨论，我们无法断定这种偶然情况是否会在某体系发生。在自然界中，Nb_3Sn 在 45 K 左右的结构相变是属 $O_h^3 \to D_{4h}^9$ 的相变，实验发现它是第一类的，这可从 $\Gamma_{3+}(E_g)$表示的不活动性来解释。对 V_3Si 在 21 K 左右的 $O_h^3 \to D_{4h}^9$ 的相变却是第二类的，这基本上就是动力学的偶然原因使三次幂 Landau 项不出现，或者 Landau 项的动力学系数小到不影响相变是连续的实验结果。

§21.7 对称破缺方向的确定

本节我们将分析 O_h^3 空间群 7 个活动表示引起的对称破缺方向。从上面的子群判据的分析，已可以判断结构相变的可能方向，但可能方向有好多，究竟那个方向才是现实的方向，必须通过自由能最小来确定。现在我们来逐个分析活动表示所导至的对称破缺方向。

(一)一维不可约表示 Γ_{1-}, Γ_{2+} 引起的对称破缺的方向

在一维情况下,自由能 F 和密度函数 $\rho(\boldsymbol{r})$ 可以写成:

$$\begin{cases} F = F_0 + A(p, T)C^2 + DC^4, \\ \rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0(\boldsymbol{r}) + C\varphi(\boldsymbol{r}) \end{cases} \tag{7-1}$$

式中 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 是负载一维表示的基,它是 O_h^3 群元的作用下的变换规律由不可约表示矩阵表 8-1 求得。(1-6)至(1-10)给出了(7-1)式的 F 的极小值解。对于 $C\neq 0$ 的有序相,它的对称性由(7-1)式中的 $\rho(\boldsymbol{r})$ 所决定。所有 $G(=O_h^3)$ 中的平移操作 T 都保持 $\rho(\boldsymbol{r})$ 不变;对于 Γ_{1-},我们从表 8-1 可看到,$h_i(=\{\alpha_i|\tau_i\})(i=1\to 24)$ 可使 $\varphi(\boldsymbol{r})\to\varphi(\boldsymbol{r})$,而其余的 h_i: $\varphi(\boldsymbol{r})\to-\varphi(\boldsymbol{r})$, $(i=25\sim 48)$。因此对 Γ_{1-} 表示,$\rho(\boldsymbol{r})$ 相对于子群

$$\sum_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\{\alpha_i|0\}\times T \oplus \sum_{i=13}^{24}{}^{\oplus}\{\alpha_i|\tau\}\times T$$

不变。这群就是上节的 G_8',它同构于 O^2 空间群。同时不难由表 8-1 可知道,Γ_{2+} 的对称破缺方向为 $G_1'(\approx T_h^1)$,Γ_{2-} 为 $G_4'(\approx T_d^4)$。结果有

$$O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{1-}} O^2; \quad O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{2+}} T_h^1; \quad O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{2-}} T_d^4。 \tag{7-2}$$

(二)二维不可约表示 Γ_{3-} 引起的第二类相变方向

两个二维不可约表示 $\Gamma_{3\pm}$ 中,只有 Γ_{3-} 是活动表示。它的自由能 F 与密度函数是

$$\begin{cases} F = F_0 + A(p, T)C_1C_2 + DC_1^2C_2^2, \\ \rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0(\boldsymbol{r}) + C_1\varphi_1(\boldsymbol{r}) + C_2\varphi_2(\boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{7-3}$$

这里(φ_1, φ_2)是负载 Γ_{3-} 表示的基,负载矩阵如表 8-1。由

$$\frac{\partial F}{\partial C_1}=0 \quad 和 \quad \frac{\partial F}{\partial C_2}=0$$

得两个方程:

$$\begin{cases} A(p, T)C_2 + 2DC_1C_2^2 = 0, \\ A(p, T)C_1 + 2DC_2C_1^2 = 0。 \end{cases} \tag{7-4}$$

有如下几组解:

1. $C_1=C_2=0$, 它对应高温无序相 O_h^3

在 $T>T_c$ 时，由 $A(p, T)>0$ 的假定，可以发现它是极小值的解。这时

$$F=F_0。 \tag{7-5}$$

2. $C_1\neq 0$, 因为 $C_2=\bar{C}_1$, 所以 $C_2\neq 0$

这时解为

$$\begin{cases} |C_1|^2=|C_2|^2=-A(p, T)/2D, \\ |C_1|=|C_2|=\sqrt{-A(p, T)/2D}。 \end{cases} \tag{7-6}$$

当 $T<T_c$ 时，$A(p, T)<0$ 及 $D>0$, 所以当在 $T<T_c$ 时，$\{C_1, C_2\}$ 有解，这时我们取序参量的实数解，当 $C_1=C_2$ 时，有解：

$$\begin{cases} F_+=F_0-A^2(p, T)/4D, \\ \rho_+(r)=\rho_0(\boldsymbol{r})+C_1(\varphi_1(\boldsymbol{r})+\varphi_2(\boldsymbol{r}))。 \end{cases} \tag{7-7}$$

当 $C_1=-C_2$ 时，有解：

$$\begin{cases} F_-=F_0+A^2(p, T)/4D, \\ \rho_-(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+C_1(\varphi_1-\varphi_2)。 \end{cases} \tag{7-8}$$

由表 8-1 的 Γ_{8-} 的表示矩阵，可知 $\varphi_1\pm\varphi_2$ 的变换规律，易知使 $\rho_+(\boldsymbol{r})$ 不变的对称子群是 $G_6'(\approx D_4^3)$，而使 $\rho_-(\boldsymbol{r})$ 不变的对称群是 $G_8'(\approx D_{2d}^2)$。但是 $F_+<F_-$, 所以 $T<T_c$ 时，F_+ 更稳定，结果得对称破缺的方向：

$$O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{3-}} D_4^3, \quad (\rho_+(\boldsymbol{r}))。 \tag{7-9}$$

(三)三维不可约表示 Γ_{4+} 和 Γ_{5-} 引起的第二类相变方向

对于三维不可约表示，设负载表 8-1 的不可约表示矩阵的三个基是 $\{\varphi_1(\boldsymbol{r}), \varphi_2(\boldsymbol{r}), \varphi_3(\boldsymbol{r})\}$。它们现在都是实基，由 § 5(5-13) 式，可得自由能展式和密度函数：

$$\begin{cases} F=F_0+A(p, T)\sum_{i=1}^{3}C_i^2+\frac{1}{2}D_1\sum_{i=1}^{3}C_i^4+D_2\sum_{i<j}^{3}C_i^2C_j^2, \\ \rho_+(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+\sum_{i=1}^{3}C_i\varphi_i(\boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{7-10}$$

由 $\frac{\partial F}{\partial C_i}=0(i=1, 2, 3)$, 得三个方程：

$$\begin{cases} C_1[A(p,T)+D_1C_1^2+D_2(C_2^2+C_3^2)]=0, \\ C_2[A(p,T)+D_1C_2^2+D_2(C_1^2+C_3^2)]=0, \\ C_3[A(p,T)+D_1C_3^2+D_2(C_1^2+C_2^2)]=0。 \end{cases} \tag{7-11}$$

有如下四组解：

1．$C_1=C_2=C_3=0$。

这组解对应 $T>T_c$ 时稳定的高温无序相，自由能 $F_1=F_0$。

2．两个 C_i 为零，一个不为零

我们可以任意地令 $C_3\neq0$(因为(1, 2, 3)指标对称)。结果可得

$$\begin{cases} F_2=F_0-A(p,T)^2/2D_1,\quad C_3^2=-\dfrac{A(p,T)}{D_1}, \\ \rho_2(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+C_3\varphi_3(\boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{7-12}$$

这个 $\rho_2(\boldsymbol{r})$ 对应的不变空间群是：

$$\Gamma_{4+}:\ G'_{12}\approx C_{2h}^2;\quad \Gamma_{4-}:\ G'_7\approx C_{1v}^7;\quad \Gamma_{5-}:\ G'_9\approx D_{2d}^5。 \tag{7-13}$$

3．一个 C_i 为零，其余两个 $C_i\neq0$。我们不妨取 $C_1\neq0$ 及 $C_2\neq0$

这时有解：

$$\begin{cases} C_1^2=C_2^2=-\dfrac{A(p,T)}{D_1+D_2},\quad C_1=\pm C_2,\ C_3=0, \\ F_{3\pm}=F_0-A(p,T)^2/D_1+D_2, \\ \rho_{3\pm}(\boldsymbol{r})=\rho_0(\boldsymbol{r})+C_1(\varphi_1(\boldsymbol{r})\pm\varphi_2(\boldsymbol{r}))。 \end{cases} \tag{7-14}$$

$\rho_{3+}(\boldsymbol{r})$ 的对称群是：

$$\begin{cases} \Gamma_{4+}:\ G'_{13}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{16}|\tau\}\oplus\{\alpha_{25}|0\}\oplus\{\alpha_{40}|\tau\}]\times T\approx C_{2h}^5, \\ \Gamma_{4-}:\ G'_{14}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{16}|\tau\}\oplus\{\alpha_{28}|0\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}]\times T\approx C_{2v}^7, \\ \Gamma_{5-}:\ G'_{15}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{13}|\tau\}\oplus\{\alpha_{28}|0\}\oplus\{\alpha_{40}|\tau\}]\times T\approx C_{2v}^7。 \end{cases} \tag{7-15}$$

$\rho_{3-}(\boldsymbol{r})$ 的对称群是：

$$\begin{cases} \Gamma_{4+}:\ G'_{16}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{13}|\tau\}\oplus\{\alpha_{28}|0\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}]\times T\approx C_{2h}^5, \\ \Gamma_{4-}:\ G'_{15}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{13}|\tau\}\oplus\{\alpha_{28}|0\}\oplus\{\alpha_{40}|\tau\}]\times T\approx C_{2v}^7, \\ \Gamma_{5-}:\ G'_{14}=[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{16}|\tau\}\oplus\{\alpha_{28}|0\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}]\times T\approx C_{2v}^7。 \end{cases} \tag{7-16}$$

在(7-15)式中，G'_{13} 与空间群 C_{2h}^5 的 Kovalev 标准形式并不相同。

Kovalev 的 C_{2h}^5 的结构是:

$$C_{2h}^5=\left[\{a_1|0\}\oplus\left\{a_4\left|\frac{a}{2}k\right.\right\}\oplus\left\{a_{25}\left|\frac{a}{2}(i+k)\right.\right\}\right.$$
$$\left.\oplus\left\{a_{28}\left|\frac{a}{2}i\right.\right\}\right]\times T, \tag{7-17}$$

这里的 C_2 轴 a_4 是沿了 z 方向(即 k 方向)，而在 G'_{13} 中的 C_2 轴是 a_{16}，沿(110)方向，因此当 Kovalev 的 C_{2h}^5 的 C_2 轴转到(110)方向时的 C_{2h}^5 应为:

$$C_{2h}^5=\left[\{a_1|0\}\oplus\left\{a_{16}\left|\frac{a}{2}(i+j)\right.\right\}\oplus\left\{a_{25}\left|\frac{a}{2}(i+j+k)\right.\right\}\right.$$
$$\left.\oplus\left\{a_{28}\left|\frac{a}{2}k\right.\right\}\right]\times T, \tag{7-18}$$

进一步选变换

$$\{a|t\}=\left\{a_1\left|\frac{a}{4}(i+j+k)\right.\right\}$$

则 $$\tilde{G}'_{13}=\{a|t\}^{-1}G'_{13}\{a|t\}$$

的形式正好和 C_{2h}^5 的(7-18)形式完全相同。至于 G'_{14} 和 G'_{15} 都是 Kovalev 的 C_{2v}^7 的标准形式。同样的方法，可以证明 G'_{16} 也是同构于 C_{2h}^5，只是现在的 C_2 轴是 a_{13}。结果 $\rho_{3\pm}$ 所属的空间群都是相同的。结果 $\rho_{3\pm}(r)$ 所属的空间群是:

$$\Gamma_{4+}:\ G'_{13}\approx C_{2h}^5;\ \Gamma_{4-}:\ G'_{14}\approx C_{2v}^7\ \Gamma_{5-}:\ G'_{15}\approx C_{2v}^7 \tag{7-19}$$

(4) 所有 $C_i=0(i=1,\ 2,\ 3)$。

这时有解:

$$\begin{cases} C_1^2=C_2^2=C_3^2=-\dfrac{A(p,T)}{D_1+2D_2},\quad C_1=\pm C_2=\pm C_3, \\ \rho(r)=\rho_0(r)+C_1[\varphi_1(r)\pm\varphi_2(r)\pm\varphi_3(r)], \end{cases} \tag{7-20}$$

上式中的 $\rho(r)$ 仅有两种不同的对称性:

$$\begin{cases} \rho_4(r)=\rho_0(r)+C_1[\varphi_1(r)+\varphi_2(r)+\varphi_3(r)], \\ \rho'_4(r)=\rho_0(r)+C_1[\varphi_1(r)+\varphi_2(r)-\varphi_3(r)]。 \end{cases} \tag{7-21}$$

其他

$$\begin{cases} \rho_5(r)=\rho_0(r)+C_1[\varphi_1(r)-\varphi_2(r)-\varphi_3(r)] \\ \qquad\quad =\rho_0(r)-C_1[\varphi_1(r)+\varphi_3(r)-\varphi_2(r)], \\ \rho_6(r)=\rho_0(r)+C_1[\varphi_1(r)+\varphi_3(r)-\varphi_2(r)]。 \end{cases}$$

它们的对称性都与 $\rho_4'(\boldsymbol{r})$相同。自由能

$$F_4 = F_0 - \frac{3A(p,T)^2}{2(D_1+2D_2)}, \tag{7-22}$$

对于(7-21)式中的 $\rho_4(\boldsymbol{r})$的对称操作群是:

$$\Gamma_{4+}: G_{16}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_5|0\}\oplus\{\alpha_9|0\}]\times[\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_{25}|0\}]\times T \approx S_6^2$$

$$\Gamma_{4-}: G_{17}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_5|0\}\oplus\{\alpha_9|0\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}\oplus\{\alpha_{41}|\tau\}\oplus\{\alpha_{45}|\tau\}]\times T \approx C_{3v}^6$$

$$\Gamma_{5-}: G_{18}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_5|0\}\oplus\{\alpha_9|0\}\oplus\{\alpha_{13}|\tau\}\oplus\{\alpha_{17}|\tau\}\oplus\{\alpha_{21}|\tau\}]\times T \approx D_{3v}^7$$

至于 $\rho_4'(\boldsymbol{r})$的对称操作群是:

$$\Gamma_{4+}: G_{19}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_6|0\}\oplus\{\alpha_{11}|0\}\oplus\{\alpha_{25}|0\}\oplus\{\alpha_{30}|0\}\oplus\{\alpha_{35}|0\}]\times T \approx S_6^2,$$

$$\Gamma_{4-}: G_{20}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_6|0\}\oplus\{\alpha_{11}|0\}\oplus\{\alpha_{37}|\tau\}\oplus\{\alpha_{42}|\tau\}\oplus\{\alpha_{47}|\tau\}]\times T \approx G_{17}' \approx C_{3v}^6,$$

$$\Gamma_{5-}: G_{21}' = [\{\alpha_1|0\}\oplus\{\alpha_6|0\}\oplus\{\alpha_{11}|0\}\oplus\{\alpha_{18}|\tau\}\oplus\{\alpha_{18}|\tau\}\oplus\{\alpha_{23}|\tau\}]\times T \approx G_{18}' \approx D_{3v}^7.$$

在决定 G_{16}' 属于那一种空间群时，由 $\{\alpha_1, \alpha_5, \alpha_9, \alpha_{25}, \alpha_{29}, \alpha_{33}\}$ 知它属于 S_6^2 类空间群，其 c_3^1 操作是 α_9，沿(1, 1, 1)方向，晶格型式在现在情况是属 Γ_{rh} 型，所以 $G_{16}' \approx S_6^2$。至于 G_{17}' 和 G_{18}' 中的 C_3 轴是(1, 1, 1)方向，晶格型式也属 G_{rh} 型，现在的非整数平移正好是沿 C_3 轴移动半个(1, 1, 1)方向的格矢，因此 G_{17}' 与 G_{18}' 的形式正好和 Kovalev 的 C_{3v}^6 和 D_3^7 相同。至于 G_{19}'、G_{20}' 和 G_{21}' 的对称群与前面的 G_{16}'、G_{17}' 和 G_{18}' 完全相同，只是 C_3 轴变到(1, 1, $\bar{1}$)方向。这样我们断定了 $\rho_4(\boldsymbol{r})$和 $\rho_4'(\boldsymbol{r})$所属的空间群是同构的。结果得

$$\Gamma_{4+}: S_6^2;\ \Gamma_{4-}: C_{3v}^6;\ \Gamma_{5-}: D_{3v}^7. \tag{7-23}$$

因此对于三维不可约活动表示，我们导得了四种情况，究竟那一种情况对应热力学上最有利的相变方向，这要看那一种低对称相时热力学的自由能 F 最小。当 $T<T_0$ 时，四组自由能的极值解是(见

(7-12)、(7-14)和(7-22)式：

$$\begin{cases} F_1 = F_0, \\ F_2 = F_0 - \dfrac{A(p,T)^2}{2D_1}, \\ F_3 = F_0 - \dfrac{A(p,T)^2}{D_1+D_2}, \\ F_4 = F_0 - \dfrac{3A(p,T)^2}{2(D_1+2D_2)}。 \end{cases} \tag{7-24}$$

我们假定 D_1 和 D_2 均大于零，结果比较这四个 F 值，发现 F_1 最大，而

$$\begin{cases} F_2 < F_3 < F_4, & \text{当 } D_1 < D_2, \\ F_2 > F_3 > F_4, & \text{当 } D_1 > D_2。 \end{cases} \tag{7-25}$$

由 F 最小值的解，决定对称破缺的最有利方向是：

$$\begin{cases} O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{4+}} C_{4h}^2;\ O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{4-}} C_{4v}^7;\ O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{5-}} D_{2d}^5, \text{当 } D_1 < D_2。 \\ O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{4+}} S_6^2;\ O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{4-}} C_{3v}^6;\ O_h^3 \xrightarrow{\Gamma_{5-}} D_3^7, \text{当 } D_1 > D_2。 \end{cases} \tag{7-26}$$

总结所有 7 个活动表示，最终我们得到了 O_h^3 空间群元胞不变的对称破缺方向。

$$\begin{cases} \Gamma_{1-}(O^2);\ \Gamma_{2+}(T_h^1);\ \Gamma_{2-}(T_d^1);\ \Gamma_{3-}(D_4^2); \\ \Gamma_{4+}(C_{2h}^2, \text{当 } D_1 < D_2;\ S_6^2, \text{当 } D_1 > D_2); \\ \Gamma_{4-}(C_{4v}^7, \text{当 } D_1 < D_2;\ C_{3v}^6, \text{当 } D_1 > D_2); \\ \Gamma_{5-}(D_{2d}^5, \text{当 } D_1 < D_2;\ D_3^7, \text{当 } D_1 > D_2)。 \end{cases} \tag{7-27}$$

对于三维不可约表示，可看到，当动力学系数满足 $D_1 < D_2$ 时，相变向四方相进行，而当 $D_1 > D_2$ 时，相变就向三角相进行。究竟对于具体的 O_h^3 晶体，是否出现 $D_1 > D_2$ 或 $D_1 < D_2$ 的情况，这里是无法断言。从热力学自由能最小的方法，对于有些不可约表示导至的相变方向也还是不唯一的，它还要有动力学系数的性质来决定。

至此，我们完成了 Landau 第二类相变理论的基本框架以及介绍了在实际问题中如何处理。由于 Landau 理论实际上只是一种平均场的理论，忽略了序参量的热涨落。但在相变点附近，热涨

落是很强的，往往可使有些从 Landau 理论观点看来属第二类的相变变成第一类，如何把 Landau 理论推广到包括涨落效应的情况，正是目前需要解决的问题。现在已经把 Landau 理论和 Wilson(1971 年)的重整化群理论相结合，由 Landau 理论出发建立有效的对称化的哈密顿，然后用 Wilson 的一套重整化群理论的方法来近似计算该体系在相变点附近的行为(临界指数)，用重整化群的语言来说，要使此体系的相变是第二类的，就必须存在非平凡的(不是高斯型的)稳定的固定点。因此一种相变属于第二类的条件，除了前面所说的 Landau 条件、Lifshitz 条件和子群条件外，还添进了一个必须存在非平凡的稳定的固定点的条件，的确可以找到有些相变，前面三个条件都满足，但它不存在非平凡的稳定的固定点，以致使相变是第一类的例子。关于重整化群以及如何求固定点和临界指数等内容已超出了本书的范围，感兴趣的读者可参阅 Wilson 和 Kogut[(1974 年)(关于重整化群方法的原始总结文章)]和 Jaric and Birman (1977$_0$)(关于计算 A-15 结构相变的例子)]等有关文章。

习 题 二十一

21.1 利用§8.6 中 O_h^5 空间群 X 点的不可约表示矩阵，判别这些 X 点不可约表示的实性情况。

21.2 判别 O_h^5 的 X 点所有物理不可约表示中，那些是活动表示，那些是不活动的。

21.3 求 O_h^5 的 X 点的所有活动的物理不可约表示的四次不变量。

21.4 对于 O_h^6 群的 X 点，作上述第 21.1 题至第 21.3 题同样的计算。

21.5 利用§21.5 的结果，计算一下 O_h^1 和 O_h^2 空间群 Γ 点的二级结构相变方向。

第 二十二 章

晶体中的电子态

本章主要讨论具有周期性结构的晶体中电子状态的描述，在单电子近似的范围内就是电子能带的描述。当然由于这本书的性质决定我们主要感兴趣的是有关对称性的问题，除为了说明如何利用对称性来简化有关能带计算而讨论一些计算方法外，我们不详细介绍目前能带计算中许多成功的方法。由于晶体具有空间群的对称性，因此晶体中的电子状态将按空间群的不可约表示进行分类。由于所有晶体（不论它们是属于三斜系还是属于高对称的立方系）都具有平移对称性，所以任何晶体中的电子态都属于平移群的某个不可约表示，也就是说平移群的不可约表示指标——$\boldsymbol{k}$（布里渊区中的波矢）一定是一个好的量子数。在单电子理论的范围内，由于平移对称性，使晶体中的电子状态可以用 Bloch 函数 $\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 来描写（n 是描写不同能带的指标），对应的能量为 $E_n(\boldsymbol{k})$。不同的 $\boldsymbol{k}$ 对应不同的能量，取遍第一布里渊区的一切 $\boldsymbol{k}$，就得到对应一定 n（一定能带的）的整个能带。

我们引进绝热近似，讨论了晶体中电子运动的薛定谔方程，推出单电子近似时的 Bloch 定理以及多电子情况下 Bloch 定理的推广；并研究了空间群的对称性对电子能量的要求和有关 $E_n(\boldsymbol{k})$ 的等能面的性质等。第二节给出自由电子"能带"的对称性分类；第三节讨论了在准自由电子情况下，布里渊区边界面上能隙的形成，也就是能带理论中禁带的出现；第四节介绍了平面波展开的方法，其中我们看到对称性的考虑可以使 $E_n(\boldsymbol{k})$ 的计算大大简化；第五节讨论了紧束缚方法和有关的对称化处理，第六节介绍 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 的方法，看到如何从个别对称点的能带计算解析延拓到整个布里渊区。

三之 九四三号

最后我们简单介绍一下目前固体能带计算中的其他有用的近似方法，像 O. P. W 方法、A. P. W 方法、原胞法等。

§ 22.1 晶体中电子运动的薛定谔方程和对称性质

晶体是由一组数目十分大的电子和原子核组成的体系，并且所有原子核平衡位置都安排得很整齐。由于晶体是宏观地大，表面的边界条件的差别不会明显地改变整体的性质，因此利用周期性的边界条件后，一个数目十分巨大的但仍是有限的晶体可以看成是一个无限的晶体，结果晶体就具有一定的平移对称性，所以晶体的对称群是属于空间群。整个晶体的哈密顿是

$$\hat{H}=-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2+\sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}-\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{r}_i|}$$
$$-\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\hat{\nabla}_\alpha^2+\sum_{\alpha<\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{R}_\beta|}。\qquad(1\text{–}1)$$

(1–1)式中 m 是电子质量，M_α 为原子核质量，Z_α 为原子核的电荷数，$\{\boldsymbol{r}_i\}$和$\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$是描写电子和原子核的位置向量。哈密顿(1–1)式右边的第一项是 N 个电子的动能，第二项是 N 个电子的库仑互作用能，第三项是原子核与电子的相互作用能，第四项是原子核的动能，第五项是原子核之间的相互作用势能。整个体系中的电子数 N 是一个很大的数。描写此体系运动的方程是薛定谔方程：

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})=E\Psi(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})\qquad(1\text{–}2)$$

式中 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 代表了$\{\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2\cdots\boldsymbol{r}_N\}$和$\{\boldsymbol{R}_1,\ \boldsymbol{R}_2,\ \cdots\}$。正如 § 20.9 中讨论分子问题一样，引进 Born–Oppenheimer 的绝热近似后，可以把整个晶体的薛定谔方程分离成两部分，一部分是描写电子运动的：

$$\begin{cases}\hat{H}_e\Psi_n(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R})=E_n(\boldsymbol{R})\Psi_n(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{R}),\\ \hat{H}_e=-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2+\sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}-\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{r}_i|}。\end{cases}\qquad(1\text{–}3)$$

这里原子核的位置$\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$是作为一个参量进入薛定谔方程(1–3)的，它是相当于一个处在原子核瞬时分布 $\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$ 情况下的 N 个电子体

系的问题，因此本征能量 E_n 是$\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$的函数，本征函数也应与原子核的分布$\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$有关。另一部是描写原子核运动的：

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{H}}_L\chi_{nv}(\boldsymbol{R}) = E_{nv}\chi_{nv}(\boldsymbol{R}), \\ \hat{\boldsymbol{H}}_L = -\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\alpha<\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{R}_\beta} + E_n(\boldsymbol{R})。 \end{cases} \tag{1-4}$$

电子体系的能量 $E_n(\boldsymbol{R}) = E_n(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \cdots, \boldsymbol{R}_n)$ 现在是作为一种作用在核上的有效势能进入核运动的薛定谔方程的。(1-4)式是描写核运动的多体系的 Schrödinger 方程。整个电子——核体系的本征函数是

$$\Psi_{nv}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \chi_{nv}(\boldsymbol{R})\Psi_n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})。 \tag{1-5}$$

对应的本征能量是 E_{nv}。因此一个原来是由电子和原子核组成的体系问题，在 Born-Oppenheimer 绝热近似下，可以分成二个分离的体系——N 个电子体系和原子核运动体系。我们这一章主要感兴趣的就是 N 个电子体系的薛定谔方程(1-3)。由于在寻常温度下，晶体中的核只是在平衡位置$\{\boldsymbol{R}_\alpha^0\}$附近作微振动，所以在零级近似下，我们近似地只讨论那些$\{\boldsymbol{R}_\alpha = \boldsymbol{R}_\alpha^0\}$时的电子运动，故在(1-3)式中把所有位置$\{\boldsymbol{R}_\alpha\}$用平衡位置值$\{\boldsymbol{R}_\alpha^0\}$来代替。这时 $\hat{\boldsymbol{H}}_e$ 可写成：

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{H}}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i), \\ \hat{V}_L(\boldsymbol{r}_i) = \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha e^2}{|\boldsymbol{R}_\alpha^0 - \boldsymbol{r}_i|}。 \end{cases} \tag{1-6}$$

现在由(1-6)式定义的 $\hat{\boldsymbol{H}}_e$ 具有空间群 $\boldsymbol{G}$ 的对称性

$$\hat{P}_g\hat{\boldsymbol{H}}_e\hat{P}_g^{-1} = \hat{\boldsymbol{H}}_e, \ \forall g \in \boldsymbol{G}。 \tag{1-7}$$

$\boldsymbol{G}$ 的大小主要由(1-6)式中的第三项核势场所决定，也就是由原子核点阵分布的对称性所决定的。

要求解 N 个电子体系 $\hat{\boldsymbol{H}}_e$ 的薛定谔方程是十分困难的。在固体能带理论的范围内，用了一个 Hartree-Fock 的独立粒子近似，也就是把 $\Psi_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$(不再标记参量$\{E_n\}$)写成 N 个独立的$\{\psi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)\}$的 Slater 行列式：

$$\Psi_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \det\{\psi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)\}$$
$$= \sum_P (-1)^P \hat{P}[\psi_{n_1}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi_{n_N}(\boldsymbol{r}_N)]。 \tag{1-8}$$

由变分原理，最好的单电子波函数满足 Hartree-Fock 方程：

$$\hat{\boldsymbol{H}}_{HF}\psi_n(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{1-9}$$

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{H}}_{HF} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}_L(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_c + \hat{V}_{ex}, \\ \hat{V}_c = e^2\sum\limits_{n_i}\int \dfrac{|\psi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|}d\boldsymbol{r}_i, \\ \hat{V}_{ex} = -e^2\sum\limits_{n_i}\psi_{n_i}(\boldsymbol{r})\int \dfrac{\overline{\psi_{n_i}(\boldsymbol{r}_i)}\,\psi_n(\boldsymbol{r}_i)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|}d\boldsymbol{r}_i。 \end{cases} \tag{1-10}$$

式中 $\hat{V}_c$ 和 $\hat{V}_{ex}$ 分别是库仑作用和交换作用势；积分 $\int d\boldsymbol{r}_i$ 也包括对自旋求和，$\hat{V}_L(\boldsymbol{r})$ 由(1-6)式定义。现在 $\hat{\boldsymbol{H}}_{HF}$ 是单电子的算子，除了 $\hat{V}_{ex}$ 交换势是非局域的势外，其余都是局域的。Hartree-Fock 方程(1-9)是一个自洽的方程，因为势与本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$ 有关，因此求解此方程仍然是十分困难的，需要自洽的计算。目前还无法对(1-10)式作精确计算，需要作进一步的近似。

单电子近似(1-9)忽略了粒子之间的所有关联效应，因此在讨论固体的某些物理性质时(与关联效应相联系的)，它不是一种好的近似，但当讨论固体中仅与一些独立粒子的行为相联系的物理性质时，Hartree-Fock 近似(1-9)就是很好的近似。固体的能带理论是基于这种近似之上的。在固体能带理论中，进一步用一个晶体势 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$ 来代替(1-9)中单个电子所感受到的平均势，这个势显然应该是具有晶格的对称性：

$$\hat{P}_g\hat{V}(\boldsymbol{r})\hat{P}_g^{-1} = \hat{V}(\boldsymbol{r}),\ \forall \boldsymbol{g} \in \boldsymbol{G}。 \tag{1-11}$$

在这种晶体势的能带论的近似下，单个电子所服从的薛定谔方程是

$$\hat{\boldsymbol{H}}_s\psi_n(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}(\boldsymbol{r})\right]\psi_n(\boldsymbol{r}) = \mathscr{E}_n\psi_n(\boldsymbol{r})。 \tag{1-12}$$

$\mathscr{E}_n$ 为单粒子能量，$\psi_n(\boldsymbol{r})$ 为单粒子的状态函数，这里 $\boldsymbol{r}$ 仍旧代表单

个电子的位置向量。

由于现在由 (1-12) 式定义的 $\hat{H}_s$ 相对于平移群 $T(\prec G)$ 是不变的，所以 $\hat{H}_s$ 的本征函数 $\psi_n(r)$ 可以用平移群 T 的不可约表示来标记。T 的不可约表示由第一布里渊区中的波矢 k 来标征，所以 $\psi_n(r)$ 可用 k 标记出来：

$$\hat{H}_s\psi_n(k, r)=\mathscr{E}_n(k)\psi_n(k, r)。 \tag{1-13}$$

式中 n 是能带指标，取 $n=1, 2, \cdots$，不同的 n，属于不同的能带。现在 $\psi_n(k, r)$ 是平移群 T 的不可约表示 $\hat{T}_k$ 的基，有

$$\hat{P}_{(e|t)}\psi_n(k, r)=\exp(-ik\cdot t)\psi_n(k, r), \tag{1-14}$$

(1-14)式意味着：

$$\psi_n(k, r+t)=e^{ik\cdot t}\psi_n(k, r)。 \tag{1-15}$$

若我们记

$$\psi_n(k, r)=e^{ik\cdot r}u_n(r), \tag{1-16}$$

则由(1-15)式可得 $u_n(r)$ 相对于平移群 T 是不变的：

$$u_n(r+t)=u_n(r),\ \forall\{e|t\}\in T(\prec G)。 \tag{1-17}$$

k 是一个好的量子数，$\hbar k$ 称为晶体中的准动量，(1-16)式具有一种调幅平面波的形式，其调幅 $u_n(r)$ 与晶格的周期性相同。函数(1-16)称为 Bloch 函数，这是周期性势场中电子波函数必须服从的形式。这就是固体能带理论中著名的 Bloch 定理。

我们把(1-16)式代入薛定谔方程(1-12)得到关于 $u_n(r)$ 的方程：

$$\hat{\nabla}^2u_n(r)+2ik\cdot\hat{\nabla}u_n(r)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[\varepsilon_n(k)-\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\hat{V}(r)\right]u_n(r)=0, \tag{1-18}$$

(1-18)式中，k 一定，对应能量为 $\mathscr{E}_n(k)$ 和本征函数为 $u_n(r)$。对满足(1-18)式的 $\mathscr{E}_n(k)$，不难看出它是 k 的连续函数。现在讨论它的对称性。

首先因为 k 是 T 的不可约表示指标，所以 k 的值仅限于落在第一布里渊区中的值。对于那些不在第一布里渊区内的值 $k+K_n$（k 落在第一布里渊区，K_n 是倒格矢），它标记与 k 完全相同

的不可约表示。$\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n, \boldsymbol{r})$与$\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$描写同一状态，因此我们可以取成

$$\begin{cases}\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n, \boldsymbol{r})=\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}), \\ \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})。\end{cases} \tag{1-19}$$

现在取$\boldsymbol{g}=\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G}$，则在$\boldsymbol{g}$的变换下：$\boldsymbol{r}\xrightarrow{\boldsymbol{g}}\boldsymbol{r}'$。由于$\boldsymbol{G}$是$\hat{\mathscr{V}}(\boldsymbol{r})$的对称群，所以$\hat{\mathscr{V}}(\boldsymbol{r}')=\hat{\mathscr{V}}(\boldsymbol{r})$。在对(1-18)式进行$\boldsymbol{r}\xrightarrow{\boldsymbol{g}}\boldsymbol{r}'$的变换后，有

$$\hat{\nabla}'^2u_n(\boldsymbol{r}')+2i\boldsymbol{k}\cdot\hat{\nabla}'u_n(\boldsymbol{r}')+\frac{2m}{\hbar^2}\left[\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})-\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\hat{\mathscr{V}}(\boldsymbol{r}')\right]u_n(\boldsymbol{r}')=0,$$

因为$\boldsymbol{g}$中$\boldsymbol{\alpha}$是正交变换，所以$\hat{\nabla}'^2=\hat{\nabla}^2$。另外我们若对$\boldsymbol{k}$也同时作变换$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}$，那末由于$\boldsymbol{\alpha}$的正交变换性质，有

$$\boldsymbol{k}'^2=\boldsymbol{k}^2,\ \boldsymbol{k}'\cdot\hat{\nabla}'=\boldsymbol{k}\cdot\hat{\nabla} \tag{1-20}$$

把(1-20)式代入上式，并记

$$u_n(\boldsymbol{r}')=u_n(\boldsymbol{g}\boldsymbol{r})=\tilde{u}_n(\boldsymbol{r}), \tag{1-21}$$

结果得方程：

$$\hat{\nabla}^2\tilde{u}_n(\boldsymbol{r})+2i\boldsymbol{k}\cdot\hat{\nabla}\tilde{u}_n(\boldsymbol{r})+\frac{2m}{\hbar^2}\left[\mathscr{E}_n(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k})-\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}-\hat{\mathscr{V}}(\boldsymbol{r})\right]\tilde{u}_n(\boldsymbol{r})=0。 \tag{1-22}$$

比较方程(1-18)和(1-22)，得

$$\begin{cases}\mathscr{E}_n(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_{n'}(\boldsymbol{k}), \\ \tilde{u}_n(\boldsymbol{r})=u_{n'}(\boldsymbol{r})。\end{cases} \tag{1-23}$$

如果不同n的$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$不相交叠，则我们就有

$$\begin{cases}\mathscr{E}_n(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}) \\ u_n(\boldsymbol{g}\boldsymbol{r})=u_n(\boldsymbol{r})\end{cases},\ \forall\{\boldsymbol{\alpha}|\boldsymbol{t}\}\in\boldsymbol{G} \tag{1-24}$$

$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k})$的本征函数是

$$\psi_n(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_n(\boldsymbol{g}\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_n(\boldsymbol{r})。 \tag{1-25}$$

由(1-24)式我们知道，$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$在$\boldsymbol{k}$空间具有$\boldsymbol{G}$的$\boldsymbol{K}$点群的一切对称性。由于$\boldsymbol{G}$中的所有点操作$\{\alpha\}$，可以分成二部分，一部分使

$a\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}$ 或 $\boldsymbol{k}$，这部分 a 属于 G_k 小群中的点操作，另一部分 a 是使 $a\boldsymbol{k}$ 变成 $\{\boldsymbol{k}''\}$ 中的其他波矢或与 $\{\boldsymbol{k}''\}$ 中的其他波矢等价。所以由(1-24)式和(1-19)式，有对称关系：

$$\begin{cases}\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}')=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}''),\ \forall \boldsymbol{k}',\ \boldsymbol{k}''\in\{\boldsymbol{k}''\},\\ \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})。\end{cases}\tag{1-26}$$

由关系式(1-26)知，若 G 中有反演操作 $\{\boldsymbol{i}|\boldsymbol{t}\}\in G$，则 $\{\boldsymbol{k}''\}$ 中存在 $-\boldsymbol{k}$，所以有

$$\mathscr{E}_n(-\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\tag{1-27}$$

但在一般情况下，即使不存在 $\{\boldsymbol{i}|\boldsymbol{t}\}$ 的操作，也可以证明(1-27)式成立。因为由(1-13)式可得

$$\hat{\boldsymbol{H}}_s\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})}=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})},\tag{1-28}$$

因此 $\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})}$ 亦是 Bloch 型函数，有

$$\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\overline{u_n(\boldsymbol{r})}=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{n'}(\boldsymbol{r})\tag{1-29}$$

由 $u_n(\boldsymbol{r})$ 的周期性可以导至 $u_{n'}(\boldsymbol{r})$ 也是满足相同的周期性，因此有

$$\begin{cases}\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})}=\psi_{n'}(-\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\\ \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_{n'}(-\boldsymbol{k})。\end{cases}\tag{1-30}$$

当不存在能带交叠的情况时，有

$$\begin{cases}\overline{\psi_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})}=\psi_n(-\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\\ \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_n(-\boldsymbol{k})。\end{cases}\tag{1-31}$$

这表明 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 是 $\boldsymbol{k}$ 的偶函数。

现在设有一点操作 a 是一个反演面 σ，使 $\{\sigma|\boldsymbol{t}\}\in G$，通过 $\boldsymbol{k}$ 空间中坐标轴适当选择，总可假定这个反演面 σ 是垂直于 $\boldsymbol{k}_x$ 轴的 σ_{yz} 面，并通过 $\boldsymbol{k}=0$ 的原点。这时由对称性

$$\mathscr{E}_n(\sigma\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\Rightarrow\mathscr{E}_n(-\boldsymbol{k}_x,\ \boldsymbol{k}_y,\ \boldsymbol{k}_z)=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}_x,\ \boldsymbol{k}_y,\ \boldsymbol{k}_z)。\tag{1-32}$$

因为 $\mathscr{E}_n$ 是 $\boldsymbol{k}_x$ 的偶函数，所以 $\dfrac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial\boldsymbol{k}_x}$ 是 $\boldsymbol{k}_x$ 的奇函数，结果在 $\boldsymbol{k}_x=0$ 处有

$$\left.\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial\boldsymbol{k}_x}\right|_{\boldsymbol{k}_x=0}=0。\tag{1-33}$$

这相当于说 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 的等能面在通过对称面 σ_{yz} 时是垂直于 σ_{yz} 的，

这种情况可以推广到任意对称面：$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=$常数的等能面与任何布里渊区中的对称面正交。同样我们也可以证明当 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 的等能面通过布里渊的边界时，也是正交的。例如设倒格矢向量 $\boldsymbol{K}$，通过坐标的选择，总可令 $\boldsymbol{K}$ 的方向就是 x 方向，由于垂直等分 $\pm\boldsymbol{K}$ 的面是第一布里渊区的两个边界，因此 $k_x=\pm\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|$ 是两个布里渊区的边界。因为 $\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial k_x}$ 是 k_x 的奇函数，因此有

$$\left.\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial k_x}\right|_{k_x=-\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|}=-\left.\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial k_x}\right|_{k_x=\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|},\tag{1-34}$$

但 $k_x=\pm\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|$ 这两点是仅差一个倒格矢 $\boldsymbol{K}$，所以是等价点。由 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 知

$$\left.\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial k_x}\right|_{k_x=\pm\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|}=0。\tag{1-35}$$

也就是说 $\mathscr{E}_n$ 的等能面在通过 $k_x=\pm\frac{1}{2}|\boldsymbol{K}|$ 的边界面处是正交的。这个结果可以推广到一般情况，即 $\mathscr{E}_n$ 的等能面与布里渊区的边界面正交。图 22.1 示意地绘出了简立方格子 $k_z=0$ 的等能面的两种可能情况。

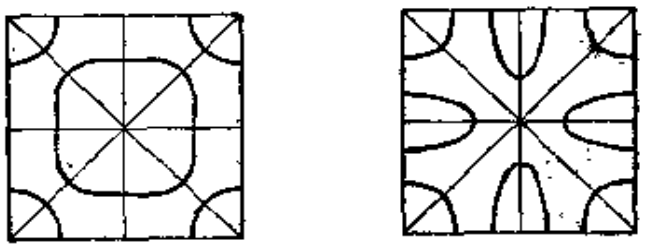


图 22.1　简立方 $k_z=0$ 的两种可能等能面

上述我们讨论了单粒子能带近似的情况，许多结论都可推广到多电子情况。在多电子情况，薛定谔方程为

$$\hat{\boldsymbol{H}}_e\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=E_n\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)。\tag{1-36}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{H}}_e$ 由(1-6)和(1-7)定义。因为 $\hat{\boldsymbol{H}}_e$ 也相对于平移群不变，所以同样可以用 $\boldsymbol{T}$ 的不可约表示指标 $\boldsymbol{k}$ 来标记 $\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$，

$$\begin{cases}\hat{H}_e\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=E_n(\boldsymbol{k})\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N),\\ \hat{P}_{(\alpha|0)}\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{t}, \boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{t}, \cdots,\\ \qquad\qquad \boldsymbol{r}_N+\boldsymbol{t})=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}}\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)。\end{cases} \tag{1-37}$$

我们记

$$\begin{cases}\psi_n(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=\exp\left(i\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\right)u_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N),\\ \boldsymbol{k}=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{k}_i。\end{cases} \tag{1-38}$$

$\boldsymbol{k}$ 是整个体系的波矢，$\hbar\boldsymbol{k}$ 为整个晶体中的电子的总的准动量，它是一个好的量子数。$E_n(\boldsymbol{k})$ 是 $\{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \cdots, \boldsymbol{k}_N\}=\{\boldsymbol{k}\}$ 的函数。由(1-37)式及定义 $u_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$，有性质：

$$\begin{aligned}&u_n(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{t}, \boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{t}, \boldsymbol{r}_3+\boldsymbol{t}, \cdots, \boldsymbol{r}_N+\boldsymbol{t})\\ &=u_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots, \boldsymbol{r}_N)。\end{aligned} \tag{1-39}$$

这就是 Bloch 定理在多粒子形式下的推广。

把(1-38)式代入多粒子的薛定谔方程，得

$$\begin{aligned}&\sum_{i=1}^{N}\hat{\nabla}_i^2u_n+2i\left(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{k}_i\cdot\hat{\nabla}_i\right)u_n+\frac{2m}{\hbar^2}\Bigg(E_n(\boldsymbol{k})\\ &-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2k_i^2}{2m}-\hat{V}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\Bigg)u_n=0\end{aligned} \tag{1-40}$$

我们作 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$：$\{\boldsymbol{r}_i\to\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_i=\boldsymbol{r}_i'\}$，同时对每一 $\boldsymbol{k}_i$ 作变换 $\boldsymbol{k}_i\to\alpha\boldsymbol{k}_i=\boldsymbol{k}_i'$，在上面方程中再注意到 $\{\hat{\nabla}_i'^2=\hat{\nabla}_i^2\}$、$\{\boldsymbol{k}_i'\cdot\hat{\nabla}_i'=\boldsymbol{k}_i\cdot\hat{\nabla}_i\}$、$\{\boldsymbol{k}_i'^2=\boldsymbol{k}_i^2\}$ 和 $\hat{V}(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \cdots, \boldsymbol{r}_N')=\hat{V}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$，最后可得到：

$$\begin{cases}\sum_{i=1}^{N}\hat{\nabla}_i^2\tilde{u}_n+2i\left(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{k}_i\cdot\hat{\nabla}_i\right)\tilde{u}_n+\frac{2m}{\hbar^2}\Bigg(E_n(\alpha\boldsymbol{k})-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2k_i^2}{2m}-\\ \qquad\hat{V}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\Bigg)\tilde{u}_n=0,\\ \tilde{u}_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)=u_n(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \cdots, \boldsymbol{r}_N')。\end{cases} \tag{1-41}$$

比较(1-38)和(1-39)式，得

$$\begin{cases}E_n(\alpha\boldsymbol{k})=E_{n'}(\boldsymbol{k}),\\ u_n(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2', \cdots, \boldsymbol{r}_N')=u_{n'}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)。\end{cases} \tag{1-42}$$

对不同的 n，在 $E_n(\boldsymbol{k})$ 不交叠情况下，也有：

$$\begin{cases} E_n(\alpha\boldsymbol{k}) = E_n(\boldsymbol{k}), \\ \psi_n(\alpha\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \exp\left[i\sum_{i=1}^{N}\alpha\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}_i\right]u_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N), \\ u_n(\boldsymbol{r}'_1, \boldsymbol{r}'_2, \cdots, \boldsymbol{r}'_N) = u_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N),\ \{\boldsymbol{r}'_i = \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}_i\}。 \end{cases} \tag{1-43}$$

这就是(1-24)和(1-25)式在多粒子情况下的推广。在一般情况下因为还存在多体关联效应等原因，

$$E_n(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \cdots, \boldsymbol{k}_N) \neq \sum_{i=1}^{N}\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}_i)。$$

§22.2 自由电子的能带

当晶体势 $\hat{V}(\boldsymbol{r})\to 0$ 时，这时晶体中的电子就趋向于自由电子的情况，方程(1-18)退化为

$$\hat{\nabla}^2 u_n(\boldsymbol{r}) + 2i\boldsymbol{k}\cdot\hat{\nabla}u_n(\boldsymbol{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}) - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right]u_n(\boldsymbol{r}) = 0。 \tag{2-1}$$

方程(2-1)的满足周期性 $u_n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{t}) = u_n(\boldsymbol{r})\ (\forall\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\in G)$ 的解是

$$\begin{cases} u_n(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}, \\ \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}) = \dfrac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_n)^2。 \end{cases} \tag{2-2}$$

显然(2-2)式中的 $u_n(\boldsymbol{r})$ 是满足周期性条件的。现在(2-2)式中的 $\boldsymbol{k}$ 是限于第一布里渊区的。能量为 $\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_n)^2$ 的自由电子的波函数是

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_n(\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}}。 \tag{2-3}$$

以周期为 a 的一维简单晶格为例，第一布里渊区为 $-\frac{\pi}{a}\leqslant k<\frac{\pi}{a}$，倒格矢 $K_n = 2\pi n/a$。我们把 $\mathscr{E}_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k-K_n)^2$ 画在图 22.2 中。图中的能量单位是 $2\hbar^2\pi^2/ma^2$，$\mathscr{E}_n(k)\sim k$ 的关系在第一布里

渊区中用 $a'\to 0\to a$ 代表曲线 $\mathscr{E}_0(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$；$a\to b\to c'$ 代表 $\mathscr{E}_1=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2$；$a'\to b\to c$ 代表 $\mathscr{E}_{-1}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2$ 等等。因此一个自由电子的能谱：$\mathscr{E}\sim k$ 的关系可以用图 22.2 的第一布里渊区中实线表示，它是 k 的偶函数。若利用 $\mathscr{E}_n(k)$ 的周期性的定义 (1-19)，可知 $a\to b\to c'$ 线正好是 $a'\to b''\to c'''$ 向右平移一个倒格矢 $K_1=\frac{2\pi}{a}$；同样 $a'\to b\to c$ 线正好是 $a\to b'\to c''$ 线向左平移一个倒格矢。结果我们可以看到第一布里渊区中的自由电子的能带完全等同于以 0 为原点的一条由 $0\to a\to b'\to c''\to\cdots$ 和 $0\to a'\to b''\to c'''\to\cdots$ 组成的抛物线$\left(\mathscr{E}_n(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)$，这时 k 定义在 $-\infty\to+\infty$ 的整个区间。这是应该期望的。因为从自由电子观点来看，$\hat{V}(r)\to 0$ 相当于不存在晶格的周期性，因此能量为 $\frac{\hbar^2}{2m}k^2$ 和 $\psi(k,r)=e^{ik\cdot r}$，$k\in(-\infty,+\infty)$。但如果人为地引进平移 a 的对称性（自由电子的哈密顿确是平移不变的，所以可以任意假定平移 a 不变），

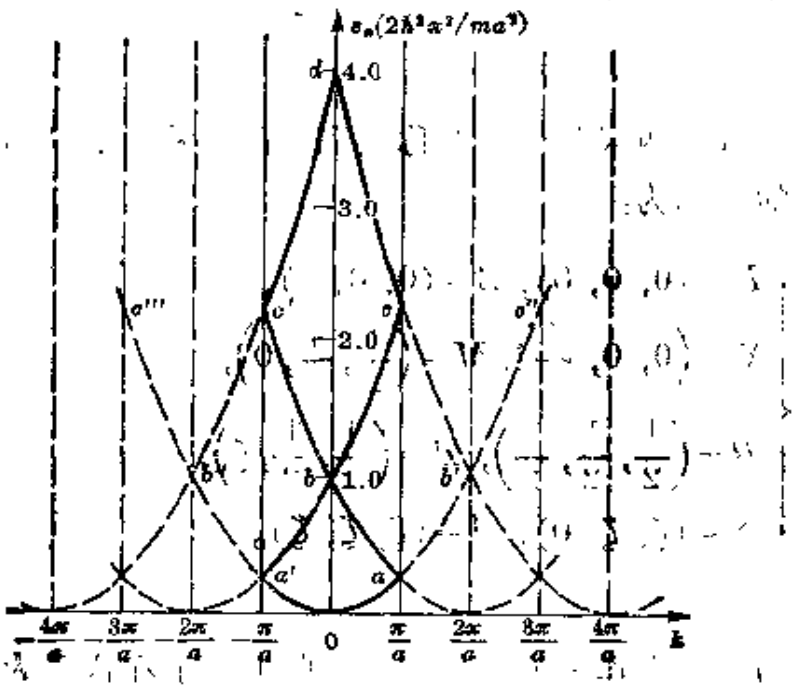


图 22.2　一维晶格的自由电子能带

就可得第一布里渊区中的能带形式。这两种形式应该是一样的。

现在进一步讨论三维自由电子的能带。由于三维自由电子模型中 $\hat{V}(\boldsymbol{r})=0$，因此哈密顿是三维空间平移不变的，所以我们不妨任意假定一组平移不变基矢，由这组基矢组成三维简立方晶格。晶格常数为 a 的三维晶格的倒格矢

$$\boldsymbol{K}_n=\frac{2\pi}{a}(n_1\boldsymbol{i}+n_2\boldsymbol{j}+n_3\boldsymbol{k}),\ (n_1,\ n_2,\ n_3=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots)。 \tag{2-4}$$

$(\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{j},\ \boldsymbol{k})$ 为 $(x,\ y,\ z)$ 三个方向的单位向量，$\boldsymbol{K}_n$ 亦可简单用 $n=(n_1,\ n_2,\ n_3)$ 来标记。第一布里渊区中的 $\boldsymbol{k}$ 可取为：

$$\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{a}(\xi\boldsymbol{i}+\eta\boldsymbol{j}+\zeta\boldsymbol{k}),\ -\frac{1}{2}\leqslant\xi,\ \eta,\ \zeta<\frac{1}{2}。 \tag{2-5}$$

由(2-2)和(2-3)式，得能量和波函数

$$\begin{cases}\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=\dfrac{2\pi^2\hbar^2}{a^2m}[(\xi-n_1)^2+(\eta-n_2)^2+(\zeta-n_3)^2],\\ \psi_n(\boldsymbol{k})=\exp\left\{i\dfrac{2\pi}{a}[(\xi-n_1)x+(\eta-n_2)y+(\zeta-n_3)z]\right\}。\end{cases} \tag{2-6}$$

它的第一布里渊区及一些对称点和线的名称见图 8.12。如一些对称点的坐标为：

$$\begin{cases}\Gamma=(0,\ 0,\ 0),\ \Delta=(0,\ 0,\ \zeta),\\ X=\left(0,\ 0,\ \dfrac{1}{2}\right),\ M=\left(\dfrac{1}{2},\ \dfrac{1}{2},\ 0\right),\\ R=\left(\dfrac{1}{2},\ \dfrac{1}{2},\ \dfrac{1}{2}\right),\ T=\left(\dfrac{1}{2},\ \dfrac{1}{2},\ \zeta\right),\\ \Sigma=(\zeta,\ \zeta,\ 0),\ \Lambda=(\zeta,\ \zeta,\ \zeta)。\end{cases} \tag{2-7}$$

若以 $2\pi^2\hbar^2/ma^2$ 作为能量单位，则自由电子在这些 $\boldsymbol{k}$ 值时的能量为

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_n(\Gamma)=n_1^2+n_2^2+n_3^2, \\
\mathscr{E}_n(\Delta)=n_1^2+n_2^2+(\zeta-n_3)^2, \\
\mathscr{E}_n(X)=n_1^2+n_2^2+\left(\frac{1}{2}-n_3\right)^2, \\
\mathscr{E}_n(M)=\left(\frac{1}{2}-n_1\right)^2+\left(\frac{1}{2}-n_2\right)^2+n_3^2, \\
\mathscr{E}_n(R)=\left(\frac{1}{2}-n_1\right)^2+\left(\frac{1}{2}-n_2\right)^2+\left(\frac{1}{2}-n_3\right)^2, \\
\mathscr{E}_n(T)=\left(\frac{1}{2}-n_1\right)^2+\left(\frac{1}{2}-n_2\right)^2+(\zeta-n_3)^2, \\
\mathscr{E}_n(\Sigma)=(\zeta-n_1)^2+(\zeta-n_2)^2+n_3^2, \\
\mathscr{E}_n(\Lambda)=(\zeta-n_1)^2+(\zeta-n_2)^2+(\zeta-n_3)^2。
\end{cases}
$$

$$
(n_1,\ n_2,\ n_3=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots)。 \tag{2-8}
$$

能量最低的点是 $n=(0,\ 0,\ 0)$ 的 $\mathscr{E}_0(\Gamma)=0$。所有其他 k 值的能量均大于零。先讨论 Γ 点的能量和状态，结果如下：

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_0(\Gamma)=0,\ n=(0,\ 0,\ 0) \\
\psi_0(\Gamma,\ r)=1
\end{cases} \tag{2-9a}
$$

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_1(\Gamma)=1,\ n=\{(\pm1,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm1,\ 0),\ (0,\ 0,\ \pm1)\} \\
\psi_1(\Gamma,\ r)=\{e^{\pm i\frac{2\pi}{a}x},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}z}\}
\end{cases} \tag{2-9b}
$$

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_2(\Gamma)=2,\ n=(\pm1,\ \pm1,\ 0),\ (\pm1,\ 0,\ \pm1),\ (0,\ \pm1,\ \pm1) \\
\psi_2(\Gamma,\ r)=\{e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x\pm y)},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x\pm z)},\ e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(y\pm z)}\}
\end{cases} \tag{2-10a}
$$

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_3(\Gamma)=3,\ n=(\pm1,\ \pm1,\ \pm1) \\
\psi_3(\Gamma,\ r)=\{e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x\pm y\pm z)}\}
\end{cases} \tag{2-10b}
$$

由附录 2 的 O_h 点群的 48 个操作作用在坐标 $(x,\ y,\ z)$ 上所得的变换关系，可求得各能级 $\mathscr{E}_n(\Gamma)$ 所属空间群表示的特征标及其约化，表 22-1 给出计算的结果。

表中不可约表示的符号用了 Bouckaert, Smoluckowski 和 Wigner 的符号(简称 B. S. W)，这是为了与目前许多书中关于这

表 22-1　简立方自由电子 Γ 点各能级所属表示的特征标和分解

O_h 类	e	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	约　化
	h_1	$h_5 \to h_{12}$	$h_{13}h_{16}$ $h_{17}h_{18}$ $h_{21}h_{28}$	$h_{14}h_{15}$ $h_{19}h_{20}$ $h_{22}h_{24}$	h_2 h_3 h_4	h_{25}	$h_{38}h_{39}$ $h_{43}h_{44}$ $h_{46}h_{43}$	$h_{29} \to h_{36}$	h_{26} h_{27} h_{28}	$h_{37}h_{40}$ $h_{41}h_{42}$ $h_{45}h_{47}$	
$\mathscr{E}_0(\Gamma)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
$\mathscr{E}_1(\Gamma)$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$
$\mathscr{E}_2(\Gamma)$	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}\oplus\Gamma'_{25}$
$\mathscr{E}_3(\Gamma)$	8	2	0	0	0	0	0	0	0	4	$\Gamma_1\oplus\Gamma'_2\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma'_{25}$

部分内容的符号一致。这套符号与其他符号的对照见表 22-2。利用投影算子的方法，可以求得这些不可约表示的基，例如：

$$\mathscr{E}_1(\Gamma):\begin{cases}\Gamma_1:\ \cos\dfrac{2\pi}{a}x+\cos\dfrac{2\pi}{a}y+\cos\dfrac{2\pi}{a}z,\\ \Gamma_{12}:\left\{\cos\dfrac{2\pi}{a}x-\cos\dfrac{2\pi}{a}y,\ \cos\dfrac{2\pi}{a}z-\dfrac{1}{2}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x+\cos\dfrac{2\pi}{a}y\right)\right\},\\ \Gamma_{15}:\left\{\sin\dfrac{2\pi}{a}x,\ \sin\dfrac{2\pi}{a}y,\ \sin\dfrac{2\pi}{a}z\right\}。\end{cases}\tag{2-11}$$

Γ 点的能级分布及所属对称性均表示在图 22.3 中。

现在我们讨论 Δ 线上的 k，由(2-7)知 Δ 点的坐标是 $(0,0,\zeta)$，ζ 是 $\left[-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$区间内的变量，当 $\zeta\to0$ 时，Δ 点就与 Γ 点相连接。因此我们从 Γ 点出发来讨论 Δ 点的能量 $\mathscr{E}_n(\Delta)$ 和对称性。

$\mathscr{E}_0(\Delta)$，由 $\mathscr{E}_0(\Gamma)$ 出发，$n=(0,0,0)$，利用(2-6)～(2-8)式，有

$$\begin{cases}\mathscr{E}_0(\Delta)=\zeta^2,\\ \psi_0(\Delta,r)=e^{i\frac{2\pi}{a}\zeta z}。\end{cases}\tag{2-12}$$

Δ 线的对称群是属于 C_{4v} 类，在 C_{4v} 的操作下，$\psi_0(\Delta, r)$ 是不变的。对照 $O_h^1\Delta$ 点的 Kovalev 表(摘录在表 22-3)，可知它属 Δ_1 表示。我们这里仍旧用 B.S.W 的符号。这符号和其他符号关系亦可在表 22-2 中找到。由(2-12)知，这支能带是由 $\mathscr{E}=0\to\mathscr{E}=\left(\frac{1}{Z}\right)^2=\frac{1}{4}$ 的 ζ^2 型抛物线，当 $\zeta=\frac{1}{Z}$ 时，与 X 点相连接，在节末图 22.3 中用一条 Δ_1 线表示，这条线连接 $k=0$ 的 Γ 点和 $\mathscr{E}_0(X)=\frac{1}{4}$ 的 X 点。

表 22-2　O_h^1 一些对称点的 B. S. W 符号和其他不可约表示符号的对照

	Γ 点 (O_h)	Δ 线 (C_{4v})
Mulliken	$A_{1g}A_{2g}E_gT_{1g}T_{2g}A_{1u}A_{2u}E_uT_{1u}T_{2u}$	$A_1A_2B_1B_2E$
Kovalev	$\Gamma_+^1\ \Gamma_+^2\ \Gamma_+^3\ \Gamma_+^5\ \Gamma_+^4\ \Gamma_-^1\ \Gamma_-^2\ \Gamma_-^3\ \Gamma_-^5\ \Gamma_-^4$	$\Gamma^1\ \Gamma^2\ \Gamma^3\ \Gamma^4\ \Gamma^5$
B. S. W	$\Gamma_1\ \Gamma_2\ \Gamma_{12}\ \Gamma'_{15}\ \Gamma'_{25}\ \Gamma'_1\ \Gamma''_2\ \Gamma''_{12}\ \Gamma'_{15}\ \Gamma_{25}$	$\Delta_1\ \Delta'_1\ \Delta_2\ \Delta'_2\ \Delta_5$
Miller-love	$\Gamma_{1+}\Gamma_{2+}\Gamma_{3+}\Gamma_{4+}\Gamma_{5+}\Gamma'_{1-}\Gamma_{2-}\Gamma_{3-}\Gamma'_{4-}\Gamma'_{5-}$	$\Delta_1\ \Delta_4\ \Delta_2\ \Delta_3\ \Delta_5$

	Σ 点 (C_{2v})	X 点 (D_{4h})
Mulliken	$A_1A_2B_1B_2$	$A_{1g}\ A_{2g}\ B_{1g}\ B_{2g}\ E_g\ A_{1u}\ A_{2u}\ B_{1u}\ B_{2u}\ E_u$
Kovalev	$\Sigma^1\ \Sigma^2\ \Sigma^4\ \Sigma^3$	$\Sigma^1\ \Sigma^3\ \Sigma^7\ \Sigma^5\ \Sigma^9\ \Sigma^2\ \Sigma^4\ \Sigma^8\ \Sigma^6\ \Sigma^{10}$
B. S. W	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$X_1\ X_4\ X_2\ X_3\ X_5\ X'_1\ X'_4\ X'_2\ X'_3\ X'_5$
Miller-love	$\Sigma_1\Sigma_4\Sigma_3\Sigma_2$	$X_{1+}X_{3+}X_{4+}X_{2+}X_{5+}M'_{1-}M'_{3-}M'_{4-}M'_{2-}M'_{5-}$

	M 点 (D_{4h})	A 点 (C_{3v})	Z 点 (C_{2v})
Mulliken	$A_{1g}\ A_{2g}\ B_{1g}\ B_{2g}\ E_g\ A_{1u}\ A_{2u}\ B_{1u}\ B_{2u}\ E_u$	A_1A_2E	$A_1A_2B_1B_2$
Kovalev	$M^1\ M^3\ M^7\ M^5\ M^9\ M^2\ M^4\ M^8\ M^6\ M^{10}$	$M^1M^2M^3$	$M^1\ M^2\ M^4\ M^3$
B. S. W	$M_1\ M_4\ M_2\ M_3\ M_5\ M'_1\ M'_4\ M'_2\ M'_3\ M'_5$	$\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3$	$Z_1Z_2Z_3Z_4$
Miller-love	$M_{1+}M_{3+}M_{4+}M_{2+}M_{5+}M_{1-}M_{3-}M_{4-}M_{2-}M_{5-}$	$\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3$	$Z_1Z_2Z_3Z_4$

$\mathscr{E}_1(\Delta)$：由 $\mathscr{E}_1(\Gamma)$ 出发，$n=\{(\pm1,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm1,\ 0),\ (0,\ 0,\ \pm1)\}$，引出的 Δ 能带有三条，它们是

$$\begin{cases}\mathscr{E}_1^{(1)}(\Delta)=(1-\zeta)^2,\ n=(0,\ 0,\ 1),\\ \psi_1^{(1)}(\Delta,\ r)=\{e^{i\frac{2\pi}{a}(l-1)z}\}。\end{cases}\tag{2-13}$$

表 22-3　Δ 点不可约表示特征标表

C_{4v} 类	e h_1	C_2 h_4	$2C_4$ $h_{14}h_{15}$	$2\sigma_v$ $h_{26}h_{37}$	$2\sigma_d$ $h_{37}h_{40}$
$\Delta_1, \hat{\tau}^1$	1	1	1	1	1
$\Delta_1', \hat{\tau}^2$	1	1	1	−1	−1
$\Delta_2, \hat{\tau}^3$	1	1	−1	1	−1
$\Delta_2', \hat{\tau}^4$	1	1	−1	−1	1
$\Delta_5, \hat{\tau}^5$	2	−2	0	0	0

$$\begin{cases}\mathscr{E}_1^{(2)}(\Delta)=(1+\zeta^2),\ n=\{(\pm1,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm1,\ 0)\},\\ \psi_1^{(2)}(\Delta,\ r)=\{e^{i\frac{\pi}{a}(\zeta x\pm x)},\ e^{i\frac{\pi}{a}(\zeta e\pm y)}\}。\end{cases}\tag{2-14}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_1^{(3)}(\Delta)=(1+\zeta)^2,\ n=(0,\ 0,\ -1),\\ \psi_1^{(3)}(\Delta,\ r)=\{e^{i\frac{2\pi}{a}(\zeta+1)z}\}。\end{cases}\tag{2-15}$$

随着 ζ 从 0 开始增长，原来在 Γ 点的 6 度简并的能级分裂成 1⊕4⊕1 三支谱，$\mathscr{E}_1^{(1)}(\Delta)$和 $\mathscr{E}_1^{(3)}(\Delta)$是非简并的(不包括自旋简并)$\mathscr{E}_1^{(2)}(\Delta)$是四度简并的。这三个能级所属的 Δ 的对称性分别在表 22-4 中给出。表 22-4 给出以 $\psi_1^{(1)}(\Delta,\ r)$；$\psi_1^{(3)}(\Delta,\ r)$；$\{\psi_1^{(2)}(\Delta,\ r)\}$ 为基负载的表示的特征标，以及它们按 Δ 点小群的不可约表示的分解。

$\mathscr{E}_2(\Delta)$：由 $\mathscr{E}_2(\Gamma)$出发，$n=\{(\pm1,\ 0,\ \pm1),\ (0,\ \pm1,\ \pm1),\ (\pm1,\ \pm1,\ 0)\}$，引出的 Δ 能带也有三条，分别是

$$\begin{cases}\mathscr{E}_2^{(1)}(\Delta)=1+(1-\zeta)^2,\ n=\{(\pm1,\ 0,\ 1),\ (0,\ \pm1,\ 1)\},\\ \psi_2^{(1)}(\Delta)=\{e^{i\frac{2\pi}{a}(\zeta-1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}x},\ e^{i\frac{2\pi}{a}(\zeta+1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y}\}。\end{cases}\tag{2-16}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_2^{(2)}(\Delta)=2+\zeta^2,\ n=(\pm1,\ \pm1,\ 0),\\ \psi_2^{(2)}(\Delta)=\{e^{i\frac{2\pi}{a}\zeta z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x\pm y)}\}。\end{cases}\tag{2-17}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_2^{(3)}(\Delta)=1+(1+\zeta)^2,\ n=\{(\pm1,\ 0,\ -1),\ (0,\ \pm1,\ -1)\},\\ \psi_2^{(3)}(\Delta)=\{e^{i\frac{2\pi}{a}(\zeta+1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}x},\ e^{i\frac{2\pi}{a}(\zeta+1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}y}\}。\end{cases}\tag{2-18}$$

这些能级所属表示的特征标及按 Δ 的不可约表示分解的计算结果也都列在表 22-4 中。

$\mathscr{E}_3(\Delta)$：从 $\mathscr{E}_3(\Gamma)$ 出发，$n=(\pm1,\ \pm1,\ \pm1)$，可以引出下面二条 Δ 能带：

$$\begin{cases}\mathscr{E}_3^{(1)}(\Delta)=2+(1-\zeta)^2,\ n=(\pm1,\ \pm1,\ 1),\\ \psi_3^{(1)}(\Delta,\ r)=e^{i\frac{2\pi}{a}(z-1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x\pm y)},\end{cases}\tag{2-19}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_3^{(2)}(\Delta)=2+(1+\zeta)^2,\ n=(\pm1,\ \pm1,\ -1),\\ \psi_3^{(2)}(\Delta,\ \Gamma)=e^{i\frac{2\pi}{a}(z+1)z}e^{\pm i\frac{2\pi}{a}(x+y)}。\end{cases}\tag{2-20}$$

它们所属那些 Δ 不可约表示，均归纳在表 22-4 中。

表 22-4　简立方自由电子 Δ 线各能带所属表示的特征标和分解

	e h_1	$2C_4$ h_{14}, h_{15}	C_2 h_4	$2\sigma_v$ $h_{23}h_{37}$	$2\sigma_d$ $h_{87}h_{40}$	约　　化	能带编号	能量表达式
$\mathscr{E}_0(\Delta)$	1	1	1	1	1	Δ_1	1	ζ^2
$\mathscr{E}_1^{(1)}(\Delta)$	1	1	1	1	1	Δ_1	2	$(1-\zeta)^2$
$\mathscr{E}_1^{(2)}(\Delta)$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	3	$1+\zeta^2$
$\mathscr{E}_1^{(3)}(\Delta)$	1	1	1	1	1	Δ_1	4	$(1+\zeta)^2$
$\mathscr{E}_2^{(1)}(\Delta)$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	5	$1+(1-\zeta)^2$
$\mathscr{E}_2^{(2)}(\Delta)$	4	0	0	0	2	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	6	$2+\zeta^2$
$\mathscr{E}_2^{(3)}(\Delta)$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	7	$1+(1+\zeta)^2$
$\mathscr{E}_3^{(1)}(\Delta)$	4	0	0	0	2	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	8	$2+(1-\zeta)^2$
$\mathscr{E}_3^{(2)}(\Delta)$	4	0	0	0	2	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	9	$2+(1+\zeta)^2$

再进一步讨论 X 点的能量和对称性。X 点可以由 Δ 点的 $\zeta\to\frac{1}{2}$ 得到。因此下面几个 X 点的能量可以用 No. 1→No.9 的几条 Δ 带，并令 $\zeta\to\frac{1}{2}$ 导得，导得的结果是

$$\begin{cases}\mathscr{E}_0(X)=\dfrac{1}{4}=\begin{cases}\mathscr{E}_0(\Delta)|_{\zeta=0},\ n=(0,\ 0,\ 0),\\ \mathscr{E}_1^{(1)}(\Delta)|_{\zeta=0},\ n=(0,\ 0,\ 1),\end{cases}\\ \psi_0(X,\ r)=\{e^{\pm i\frac{\pi}{a}z}\}。\end{cases}\tag{2-21}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_1(X)=\dfrac{5}{4}=\begin{cases}\mathscr{E}_1^{(2)}(\Delta)\big|_{\xi=0}, & n=\{(\pm1,0,0),(0,\pm1,0)\},\\ \mathscr{E}_2^{(1)}(\Delta)\big|_{\xi=0}, & n=\{(\pm1,0,1),(0,\pm1,1)\},\end{cases}\\ \psi_1(X,\boldsymbol{r})=\{e^{i\frac{\pi}{a}z}(e^{\pm i\frac{3\pi}{a}x},e^{\pm i\frac{3\pi}{a}y}),e^{-i\frac{\pi}{a}z}(e^{\pm i\frac{3\pi}{a}x},e^{\pm i\frac{3\pi}{a}y})\}。\end{cases}\tag{2-22}$$

$$\begin{cases}\mathscr{E}_2(X)=\dfrac{3}{4},\ n=\{(\pm1,\pm1,0),(0,0,-1),(0,0,2),\\ \qquad\qquad\qquad\qquad(\pm1,\pm1,1)\},\\ \psi_2(X,\boldsymbol{r})=\{e^{i\frac{\pi}{a}z}e^{\pm i\frac{3\pi}{a}(x\pm y)},e^{-i\frac{\pi}{a}z},e^{i\frac{3\pi}{a}z},e^{-i\frac{\pi}{a}z}e^{\pm i\frac{3\pi}{a}(x\pm y)}\}。\end{cases}\tag{2-23}$$

这三条能级所属 X 点表示的特征标和分解在表 22-5 中给出。

表 22-5　简立方自由电子 X 点各能级所属表示的特征标和分解

D_{4h} 类	e h_1	$2C_4$ $h_{14}h_{15}$	C_2 h_4	$2C_2'$ $h_{13}h_{16}$	$2C_2''$ h_2h_3	i h_{25}	$2S_4$ $h_{38}h_{39}$	σ_h h_{28}	$2\sigma_v$ $h_{37}h_{40}$	$2\sigma_d$ $h_{26}h_{27}$	分　解
$X_1\hat{\tau}^1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$X_1'\hat{\tau}^2$	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
$X_4\hat{\tau}^3$	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	
$X_4'\hat{\tau}^4$	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	
$X_2\hat{\tau}^5$	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	
$X_2'\hat{\tau}^6$	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
$X_3\hat{\tau}^7$	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	
$X_3'\hat{\tau}^8$	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	
$X_5\hat{\tau}^9$	2	0	−2	0	0	−2	0	−2	0	0	
$X_5'\hat{\tau}^{10}$	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	
$\mathscr{E}_0(X)$	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2	$X_1\oplus X_4'$
$\mathscr{E}_1(X)$	8	0	0	0	0	0	0	0	0	4	$X_1\oplus X_2\oplus X_5\oplus X_4'\oplus X_3'\oplus X_5'$
$\mathscr{E}_2(X)$	10	2	2	0	0	0	0	0	2	6	$2(X_1'\oplus X_4')\oplus X_3'\oplus X_3\oplus X_5'\oplus X_5$

从 X 点的特征标表 22 5 和 Δ 线的特征标表 22-3，可以看到，X_1 和 X_4' 不可约表示分导到子群 —— Δ 小群时是 Δ 的不可约表示 Δ_1，即 $X_1\to\Delta_1$，$X_4'\to\Delta_1$，同样有 $X_3\to\Delta_2'$，$X_3'\to\Delta_2$，$X_2\to\Delta_2$，$X_2'\to\Delta_2'$，$X_5\to\Delta_5$，$X_5'\to\Delta_5'$ 等等。这种到子群的分导关系总结在简立方群的一些对称点表示的相关表 22-6 中。

表 22-6　简立方群的相关表

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	$\Lambda_1'\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
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_2	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

M	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	$S_1S_2S_4$	$S_1S_2S_4$
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 22.3 给出 $\Gamma\to X$ 的简立方自由电子的能带图，也给出 $\Gamma\to R$ 的能带图，作为练习，感兴趣的读者可以计算出 $\Gamma\to R$ 的所有 Λ 带的形状。

如果需要的话，可利用投影算子，求出所有 X 点的不可约表示所负载的基，假如 $\mathscr{E}_1(X)$ 能级中有 6 个不可约表示 $X_1\oplus X_2\oplus X_3'\oplus X_4'\oplus X_5\oplus X_5'$。总共 8 个基，可求得为

$$
\begin{cases}
X_1:\ \psi=\cos\dfrac{\pi z}{a}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x+\cos\dfrac{2\pi}{a}y\right),\\
X_2:\ \psi=\cos\dfrac{\pi z}{a}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x-\cos\dfrac{2\pi}{a}y\right),\\
X_3':\ \psi=\sin\dfrac{\pi z}{a}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x-\cos\dfrac{2\pi}{a}y\right),\\
X_4':\ \psi=\sin\dfrac{\pi z}{a}\left(\cos\dfrac{2\pi}{a}x+\cos\dfrac{2\pi}{a}y\right),\\
X_5:\ \psi=\left\{\sin\dfrac{\pi z}{a}\sin\dfrac{2\pi}{a}x,\ \sin\dfrac{\pi z}{a}\sin\dfrac{2\pi}{a}y\right\},\\
X_5':\ \psi=\left\{\cos\dfrac{\pi z}{a}\sin\dfrac{2\pi}{a}x,\ \cos\dfrac{\pi z}{a}\sin\dfrac{2\pi}{a}y\right\}。
\end{cases}
\tag{2-24}
$$

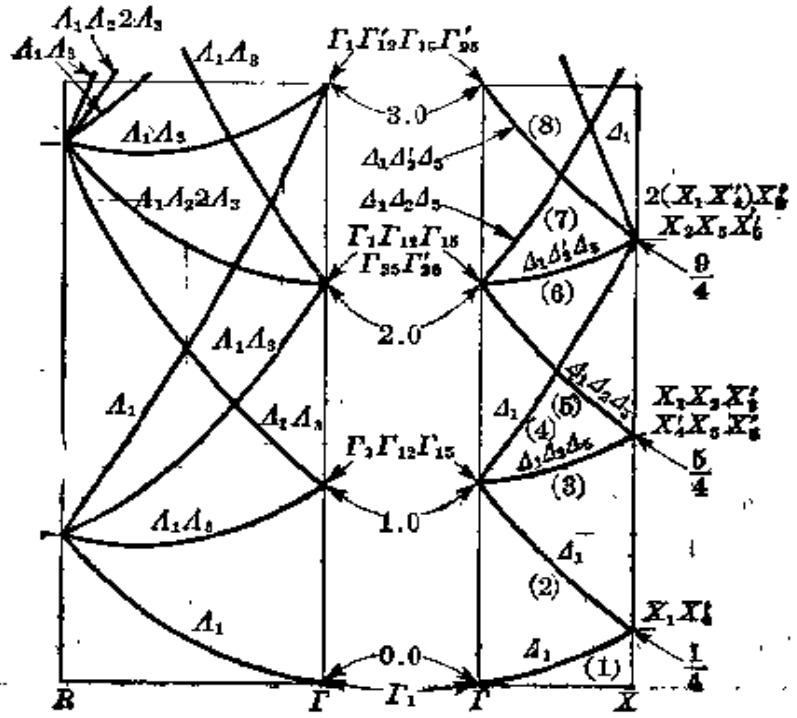


图22.3 简立方自由电子的能带

§22.3 准自由电子模型

上节所讨论的自由电子"能带"，由于势能 $\hat{V}(\boldsymbol{r})=0$，因此平

移$\{\boldsymbol{R}_n\}$的不变性是人为地引进的，它实际上不是一个固体物理的问题，而是一个在完全均匀的背景场($\hat{V}(\boldsymbol{r})$=常数或零)中运动的自由电子体系，可通过解自由电子的薛定谔方程彻底求解，其能量$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$，波函数$\psi(k,\ \boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$。$\boldsymbol{k}$定义在整个$\boldsymbol{k}$空间上，$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$是$\boldsymbol{k}$的单值函数。在上节中我们引进一套平移格矢$\{\boldsymbol{R}_n\}$，例如我们曾假想是一个简立方晶格。结果把能谱$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$变为：

$$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_n)^2。\tag{3-1}$$

而$\boldsymbol{k}$的定义区域限在第一布里渊区中，$\boldsymbol{K}_n$为倒格矢。这样把原来在整个$\boldsymbol{k}$空间中单值的$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$等值地分段移到一个布里渊区中(如见图 22.1)变成一个$\boldsymbol{k}$的多值函数(3-1)。当然对于同一个问题，我们既可用简立方的格子也可用其他体心、面心等等格子的形式讨论，当然这时"能带"图以及标记的符号就不同了，不过它们利用周期性

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\mathscr{E}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n),\tag{3-2}$$

都可以把能谱移接成$\frac{\hbar^2}{2m}k^2$形式。但究竟由于$V(\boldsymbol{r})=0$，它实际上无需用固体物理的方式处理，我们所以这样处理无非是为了学习固体物理中的电子能带如何按对称分类和标记的方法。由于原来自由电子的能量$\mathscr{E}(k)=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$是$\boldsymbol{k}$的连续函数，所以可以预期自由电子的"能带"也是连续的，不存在能隙区域，也就是禁带的区域。在布里渊区的边界面处两支能带是相接的，即简并的。本节我们将说明，当$\hat{V}(\boldsymbol{r})\neq0$时，可以造成布里渊区域边界面上原来简并的能量发生分裂(产生能隙)，使原来自由电子的连续能谱变成一组组有能隙的分开的真正的能带。本节作为能隙产生的定量说明，假定了周期势$\hat{V}(\boldsymbol{r})$很小，以致可以用微扰理论来处理。设

$$\hat{V}(\boldsymbol{r})=\hat{V}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n),\ \forall\boldsymbol{R}_n\in\boldsymbol{T}。\tag{3-3}$$

我们知道，函数组$\{e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}\}$组成了一组具有周期为$\{\boldsymbol{R}_n\}$的完全平方

可积的函数空间的完全系，一般势可以傅里叶展开：

$$\hat{V}(\boldsymbol{r})=\sum_{K}V_{K}e^{i\cdot K\cdot r}, \tag{3-4}$$

上式中 K 为倒格矢 K_n，对 K 求和是指取遍一切倒格矢$\{K_n\}$。对于波函数 $\psi(k,\ r)$按 Bloch 定理

$$\psi(k,\ r)=e^{ik\cdot r}u(r),$$

$u(r)$具有$\{R_n\}$的周期性，所以可按$\{e^{iK_n\cdot r}\}$傅里叶展开。结果

$$\psi(k,\ r)=\sum_{K}C(K)e^{i(k+K)\cdot r} \tag{3-5}$$

把 $\psi(k,\ r)$代入薛定谔方程，结果可以得到关于 $C(K)$的方程：

$$\left[\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2\right]C(K)-\sum_{K'}C(K')V_{K-K'}=0。 \tag{3-6}$$

这是一个关于$\{C(K)\}$的一组齐次代数方程组，本征值 E 满足久期方程

$$\det\left\{\left[\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2\right]\delta_{KK'}-V_{K-K'}\right\}=0 \tag{3-7}$$

这里{ }中代表行列指标用 K 和 K' 标记的矩阵。原则上对于固定的 k，可以求得 $\mathscr{E}_n(k)$，$n=1,\ 2,\ \cdots$。这就是能谱。但由于 K，K' 的数目实际上无限多，因此(3-7)式无法真正的计算，在下面一节中我们将介绍如何利用对称性，使(3-7)中的$\{K,\ K'\}$可以尽可能保持得多，又使方程可求解。这就是所谓"平面波展开方法"。本节我们将用微扰方法来求解(3-6)式。由(3-6)式，当 $K\neq 0$ 时，我们有

$$C(K)=\frac{\sum_{K'}C(K')V_{K-K'}}{\mathscr{E}-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)(k+K)^2} \tag{3-8}$$

当 $K=0$ 时，有

$$\mathscr{E}=\frac{\hbar^2}{2m}k^2+V_0+\sum_{K\neq 0}V_{-K}\left(\frac{C(K)}{C(0)}\right)。 \tag{3-9}$$

由于限于准自由电子模型，$\mathscr{E}\gg V$ 及 $\psi\approx e^{ik\cdot r}$，$u(r)\approx 1$，因此(3-3)式中 $C(K)$比 $C(0)$小得多，有 $C(K)/C(0)\ll 1$。结果(3-8)的近似解为

$$C(\boldsymbol{K})/C(0)\approx\frac{V_{\boldsymbol{K}}}{\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2}。\tag{3-10}$$

把(3-10)代入(3-9)式,得

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})\approx\frac{\hbar^2}{2m}k^2+V_0+\sum_{K\neq0}\frac{|V_{\boldsymbol{K}}|^2}{\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2}。\tag{3-11}$$

用 $\mathscr{E}=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$ 代入 (3-11) 式右边的分母中的 $\mathscr{E}$, 得到正确到 $|V_{\boldsymbol{K}}|^2$ 的能量:

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})\approx\frac{\hbar^2}{2m}k^2+V_0+\sum_{K\neq0}\frac{|V_{\boldsymbol{K}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2]}。\tag{3-12}$$

上面的微扰处理,在 $\frac{\hbar^2}{2m}k^2\sim\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2$ 时,引进了很大的误差,当对某倒格矢 $\boldsymbol{K}$ 及某些 $\boldsymbol{k}$ 满足

$$k^2=(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2\tag{3-13}$$

时,(3-12)式中右边第三项中分母为零,结果微扰项成为压倒项。满足(3-13)式的 $\boldsymbol{k}$ 正好就是垂直等分倒格矢 $-\boldsymbol{K}$ 的平面,也就是某布里渊区的边界面,所以上述微扰表达式对布里渊区边界面上的点和靠近布里渊区边界面处的点不适用。设 $\boldsymbol{k}_0$ 满足(3-13)式,那些 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k}$ 的点,由(3-10)知道,仅 $C(\boldsymbol{K})$ 和 $C(0)$ 这两个系数特别大,其他系数是小的,结果(3-6)式可化为

$$\begin{cases}\left[\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}k^2\right]C(0)-C(0)V_0-C(\boldsymbol{K})V_{-\boldsymbol{K}}=0\\ \left[\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2\right]C(\boldsymbol{K})-C(0)V_{\boldsymbol{K}}-C(\boldsymbol{K})V_0=0\end{cases}$$

$$\Rightarrow\begin{pmatrix}\mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}k^2-V_0 & V_{-\boldsymbol{K}}\\ V_{\boldsymbol{K}} & \mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2-V_0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}C(0)\\ C(\boldsymbol{K})\end{pmatrix}=0。\tag{3-14}$$

得到决定能量 $\mathscr{E}$ 的久期方程:

$$\det\begin{pmatrix} \mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}k^2-V_0 & V_{-K} \\ V_K & \mathscr{E}-\frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2-V_0 \end{pmatrix}=0 \tag{3-15}$$

对于 $k=k_0+\Delta k$ 的那些点，k_0 满足(3-13)式，有解

$$\mathscr{E}=\frac{\hbar^2}{2m}k^2+V_0+\frac{\hbar^2}{2m}[(\Delta k)^2+(2k_0+K)\cdot\Delta k] \pm\left\{\left[\frac{\hbar^2}{2m}K\cdot\Delta k\right]^2+|V_K|^2\right\}^{\frac{1}{2}}。 \tag{3-16}$$

在布里渊区的边界点，$\Delta k=0$，有

$$\mathscr{E}=\frac{\hbar^2}{2m}k^2+V_0\pm|V_K|^2。 \tag{3-17}$$

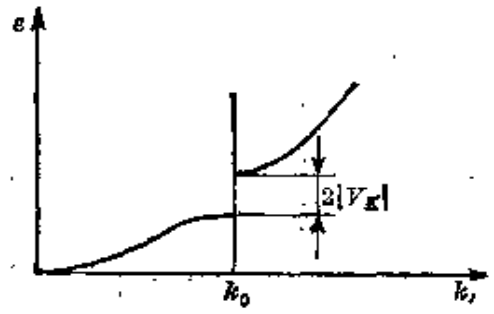


图 22.4　当 k 垂直通过布里渊区边界时产生的能隙和梯度消失的示意图

当 $V_K\neq0$ 时，若我们画出 $\mathscr{E}$ 与垂直于边界的 Δk 的关系图，则如图 22.4 所示，可以看到有一能隙 $2|V_K|$。若 $\Delta k\parallel K$，则 $\Delta k\perp$ 布里渊区边界的平面，因此对边界点 k_0，有

$$k_0^2=k_0^2+2k_0\cdot K+K^2$$
$$\Rightarrow\quad (2k_0+K)\cdot K=0$$
$$\Rightarrow\quad (2k_0+K)\cdot\Delta k=0$$

结果由(3-16)式得

$$\nabla_k\mathscr{E}(k)\big|_{k=k_0}\cdot n=0 \tag{3-18}$$

式中 n 为布里渊区边界的法线方向的单位向量。(3-18)式表明能量的梯度正好垂直边界面。

当 $V_K=0$ 时，在垂直等分 $-K$ 的布里渊区边界处，由(3-17)式看来，似乎能隙为零，但并不意味着这个界面上能隙一定为零，因为高级微扰展式可使 $\mathscr{E}(k)$ 在此界面上产生虽然很小但仍为有限的能隙。

§22.4 平面波展开方法

即使当 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$ 不是很小时，上节(3-6)式求得的方程一般总是正确的，因此对于可以傅里叶展开的势 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$ 来说，薛定谔方程就等价于(3-6)式。能量本征值由(3-7)求得。一般说来，这个久期方程的阶是无限高的，我们仍旧无法计算。当然如果我们对展式 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$，只保留有限的几项 $C(\boldsymbol{K})$，那末(3-7)式就有可能计算求解。当然 $C(\boldsymbol{K})$ 的项数保留得越多，求得的解 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 也越正确，越接近正确的本征值，但计算也越复杂。当保留的 $C(\boldsymbol{K})$ 足够多(如几十行)，那末要求解一个很大的久期方程(几十乘几十)，计算机的工作量就十分巨大，甚至无法计算。对于一个比较缓变的光滑的势 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$，我们可以期望小 $\boldsymbol{K}$ 的项将是主要的，因此在粗糙的近似下，可以只取少数几项 $\boldsymbol{K}$ 最小的 $C(\boldsymbol{K})$，使(3-7)式容易求解。例如我们取

$$\psi(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\approx C(0)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+C(\boldsymbol{K}_1)e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_1)\cdot\boldsymbol{r}}+C(-\boldsymbol{K}_1)e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_1)\cdot\boldsymbol{r}}。\tag{4-1}$$

由于 $\hat{V}(\boldsymbol{r})$ 是实的，所以 $\bar{V}_{\boldsymbol{K}}=V_{-\boldsymbol{K}}$，因此久期方程(3-7)简化成一个 3×3 的行列式(记 $\mathscr{E}_0(\boldsymbol{k})=\dfrac{\hbar^2}{2m}k^2$)：

$$\det\begin{pmatrix}\mathscr{E}-\mathscr{E}_0(\boldsymbol{k}) & \bar{V}_{\boldsymbol{K}_1} & V_{\boldsymbol{K}_1}\\ V_{\boldsymbol{K}_1} & \mathscr{E}-\mathscr{E}_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_1) & 0\\ \bar{V}_{\boldsymbol{K}_1} & 0 & \mathscr{E}-\mathscr{E}_0(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_1)\end{pmatrix}=0,\tag{4-2}$$

这是一个三次方程，求解并不十分简便。当然用计算机数值计算，也是很简单的，立即可以求出三个本征值 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ $(n=1,2,3)$，从而求出三组 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$ 的解。如果我们要求改善本征值的精度越高，就需要在 $\psi(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 的展式中包含 $\boldsymbol{K}$ 值的项越多，计算也越繁复。因此如果不用群论的方法，也许用计算机计算几十乘几十的久期方

程，已经不很方便了，但如果我们利用群论的方法，尽可能使(3-7)式方块对角化，结果可使 $\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 的展式保留几百项甚至成千项，我们仍旧可以求解。现在我们来讨论这种方法。

先考虑一个平面波在对称操作 $\hat{\hat{P}}_{(\alpha|t)}$ 的作用下，它的变换规律：

$$\hat{\hat{P}}_{(\alpha|t)}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}-\alpha^{-1}\boldsymbol{t})}$$
$$=e^{-i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{t}}\cdot e^{i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{4-3}$$

对于那些属于 $\boldsymbol{G}_k$ 小群的 $\{\alpha|t\}$，有

$$\alpha\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}'_\alpha,\ \forall\{\alpha|t\}\in\boldsymbol{G}_k\subset\boldsymbol{G}_0。 \tag{4-4}$$

另外当 $\{\alpha|t\}\in\boldsymbol{G}$，存在

$$\alpha\boldsymbol{K}_n=\boldsymbol{K}'_n。 \tag{4-5}$$

(4-4)、(4-5)中 $\boldsymbol{K}'_\alpha$ 和 $\boldsymbol{K}'_n$ 都为某倒格矢。所以(4-3)式有：

$$\hat{\hat{P}}_{(\alpha|t)}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}}=e^{-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_k+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{t}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_k+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}},$$
$$\forall\{\alpha|t\}\in\boldsymbol{G}_k。 \tag{4-6}$$

式中 $\exp[-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}'_\alpha+\boldsymbol{K}'_n)\cdot\boldsymbol{t}]$ 是与 $\boldsymbol{r}$ 无关的系数。现在我们若取

$$\Delta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)=\{e^{i(\boldsymbol{k}+\widetilde{\boldsymbol{K}}_n)\cdot\boldsymbol{r}}:\boldsymbol{k}+\widetilde{\boldsymbol{K}}_n=\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n),\ \forall\{\alpha|t\}\in\boldsymbol{G}_k\}。 \tag{4-7}$$

$\widetilde{\boldsymbol{K}}_n$ 为倒格矢，那末由 $\Delta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)$ 张成的线性向量空间相对于波矢 $\boldsymbol{k}$ 的小群 $\boldsymbol{G}_k$ 是不变的，所以可以负载 $\boldsymbol{G}_k$ 的一个表示。固定一个 $\boldsymbol{k}$，我们可以把集合 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}'_n)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 张成的空间，分解成许许多多相对于 $\boldsymbol{G}_k$ 不变的由 $\{\Delta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\}$ 张成的子空间。每一个子空间都负载 $\boldsymbol{G}_k$ 的一个表示，并可约化成 $\boldsymbol{G}_k$ 的一些不可约表示的直和，负载这些不可约表示的基 $\{\xi_i\}$ 将是 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)}\}$ 的线性组合。若一开始我们不是把 $\hat{\hat{V}}(\boldsymbol{r})$ 和 $\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 按 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 展开，而是按这些基 $\{\xi_i\}$ 展开，那末由于 $\hat{\hat{V}}(\boldsymbol{r})$ 和哈密顿 $\hat{H}$ 相对于 $\hat{\hat{P}}_{G_k}$ 也是不变的，由对称算子的性质可知，在这组基 $\{\xi_i\}$ 下，久期方程是方块对角化的。我们下面来举 O_h^1 群的 Γ 点为例，进行说明。

Γ 点，$\boldsymbol{k}=0$。若简化符号，记 $e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i\boldsymbol{r}\cdot(n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3)\cdot\frac{1}{\lambda}}$ 为 (n_1, n_2, n_3)，则由 $\boldsymbol{G}_\Gamma=\boldsymbol{G}=O_h^1$ 可知：

$$\begin{cases} A(\Gamma,\ 0)=(0,\ 0,\ 0), \\ A(\Gamma,\ (1,0,0))=\{(\pm 1,0,0),\ (0,\ \pm 1,0),\ (0,0,\pm 1)\}, \\ A(\Gamma,(1,1,0))=\{(\pm 1,\ \pm 1,0),(0,\ \pm 1,\ \pm 1),(\pm 1,0,\ \pm 1)\}, \\ A(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 1))=\{(\pm 1,\ \pm 1,\ \pm 1)\}, \\ A(\Gamma,(2,0,0))=\{(\pm 2,0,0),\ (0,\ \pm 2,0),\ (0,0,\ \pm 2)\}, \end{cases} \tag{4-8}$$

等等。它们的维数依次是(1, 6, 12, 8, 6)维。每一个都负载了 O_h^1 的一个表示，$A(\Gamma,\ 0)$ 负载 O_h^1 的恒等表示 $A_{1g}=\Gamma_{1+}$。表 22-7 给出由这些基负载的表示的特征标。

表 22-7　由(4-8)那些集合负载的 O_h 群表示的特征标表

集　合	e h_1	$8C_3$ $h_5\to h_{12}$	$6C_2$ $h_{13}h_{16}$ $h_{17}h_{18}$ $h_{21}h_{23}$	$6C_4$ $h_{14}h_{15}$ $h_{19}h_{20}$ $h_{22}h_{24}$	$3C_2$ h_2 h_3 h_4
$A(\Gamma,\ 0)$	1	1	1	1	1
$A(\Gamma,\ (1,\ 0,\ 0))$	6	0	0	2	2
$A(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 0))$	12	0	2	0	0
$A(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 1))$	8	2	0	0	0
$A(\Gamma,\ (2,\ 0,\ 0))$	6	0	0	2	2

集　合	i h_{25}	$6S_4$ $h_{38}h_{39}$ $h_{43}h_{44}$ $h_{46}h_{48}$	$8S_6$ $h_{29}\to h_{36}$	$3\sigma_h$ h_{26} h_{27} h_{28}	$6\sigma_d$ $h_{37}h_{40}$ $h_{41}h_{42}$ $h_{45}h_{47}$	约　化
$A(\Gamma,\ 0)$	1	1	1	1	1	Γ_1
$A(\Gamma,\ (1,\ 0,\ 0))$	0	0	0	4	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$
$A(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 0))$	0	0	0	4	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$ $\oplus\Gamma_{25}\oplus\Gamma'_{25}$
$A(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 1))$	0	0	0	0	4	$\Gamma_1\oplus\Gamma'_2\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma'_{25}$
$A(\Gamma,\ (2,\ 0,\ 0))$	0	0	0	2	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$

我们可利用投影算子，把各个不变子空间中属于各不可约表示的基找出来。例如对 $A(\Gamma,\ (1,\ 0,\ 0))$ 集合，有 $\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$ 三个不可约表示，它们的基由 6 个平面波{(±1, 0, 0), (0, ±1,

0), (0, 0, ±1)}线性组合成。我们不难求得

$$\Gamma_1:\ e^{i2\pi x}+e^{-i2\pi x}+e^{i2\pi y}+e^{-i2\pi y}+e^{i2\pi z}+e^{-i2\pi z}$$
$$\sim\cos 2\pi x+\cos 2\pi y+\cos 2\pi z。 \tag{4-9}$$

$$\Gamma_{12}:\begin{cases} e^{i2\pi x}+e^{-i2\pi x}-e^{i2\pi y}-e^{-i2\pi y}\sim\cos 2\pi x-\cos 2\pi y, \\ e^{i2\pi x}+e^{-i2\pi x}+e^{i2\pi y}+e^{-i2\pi y}-2e^{i2\pi z}-2e^{-i2\pi z} \\ \quad\sim\cos 2\pi x+\cos 2\pi y-2\cos 2\pi z。 \end{cases} \tag{4-10}$$

$$\Gamma_{15}:\begin{cases} e^{i2\pi x}-e^{-i2\pi x}\sim\sin 2\pi x, \\ e^{i2\pi y}-e^{-i2\pi y}\sim\sin 2\pi y, \\ e^{i2\pi z}-e^{-i2\pi z}\sim\sin 2\pi z。 \end{cases} \tag{4-11}$$

当然我们也同样可以求得其他一些不变子空间中那些不可约表示的基。由这些对称化的基，代替$\{e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}\}$这些基，这相当于是线性向量空间中基的幺正变换，原来$\psi(\Gamma,\boldsymbol{r})$按$\{e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}\}$展开，现在按这些对称化的基展开，在这组基下决定能量的久期方程变成了方块对角的形式。若我们在$\psi(\Gamma,\boldsymbol{r})$的展式中仅取$\boldsymbol{K}_n=0$到$|\boldsymbol{K}_n|^2\sim 4$的那些平面波的线性组合，那末$\psi(\Gamma,\boldsymbol{r})$是(4-8)式中33个平面波的线性组合，在这种近似下，我们若选用对称化的基，就可以把33×33的久期方程约化成许多小方块的阶数低得多的久期方程。由表22-7的最右一列可看到，它包含5个Γ_1表示，1个Γ_2'表示，3个Γ_{12}表示，4个Γ_{15}表示，1个Γ_{25}表示和2个Γ_{25}'表示。因此我们可以得到如下久期方程的方块结构：

1个5×5的Γ_1方块，
1个1×1的Γ_2'方块
2个完全相同的3×3的Γ_{12}方块，
3个完全相同的4×4的Γ_{15}方块，
3个完全相同的1×1的Γ_{25}方块，
3个完全相同的2×2的Γ_{25}'方块。

结果把原来求解33×33的久期方程问题简化为求解几个最高也只有5×5的小久期方程，从而使计算工作量大大减少。当$V(\boldsymbol{r})$为零时，原来的在Γ点的5个最低能级是：

$$
\begin{cases}
\mathscr{E}_1(\Gamma)=0,\ \Gamma_1; \\
\mathscr{E}_2(\Gamma,\ (1,\ 0,\ 0))=\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2\pi}{a}\right)^2,\ \ \Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}; \\
\mathscr{E}_3(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 0))=\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2\pi}{a}\right)^2\cdot 2, \\
\qquad\qquad\qquad\qquad \Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}\oplus\Gamma'_{25}; \qquad (4\text{–}12) \\
\mathscr{E}_4(\Gamma,\ (1,\ 1,\ 1))=\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2\pi}{a}\right)^2\cdot 3,\ \ \Gamma_1\oplus\Gamma'_2\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma'_{25}; \\
\mathscr{E}_5(\Gamma,\ (2,\ 0,\ 0))=\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2\pi}{a}\right)^2\cdot 4,\ \ \Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}。
\end{cases}
$$

$\mathscr{E}_2$、$\mathscr{E}_3$、$\mathscr{E}_4$ 和 $\mathscr{E}_5$ 能级都有几个不可约表示简并在一起，这是一种"偶然简并"，对称性微扰 $V(\boldsymbol{r})$ 的引进，可使这些不同不可约表示的简并消失。在一般情况下，$\mathscr{E}_2$ 能级分裂成 $\{\Gamma_1,\ \Gamma_{12},\ \Gamma_{15}\}$ 三个能级，分裂后究竟哪一个高，哪一个低，单从对称性是无法回答的，只有具体计算 $V(\boldsymbol{r})$ 的影响，才能决定。至于 $\mathscr{E}_3$ 能级，$V(\boldsymbol{r})$ 的影响可使它分裂成 5 个能级，每个能级的对称性分属于：Γ_1，Γ_{12}，Γ_{15}，Γ_{25} 和 Γ'_{25}；$\mathscr{E}_4$ 能级分裂成 4 个能级：Γ_1，Γ'_2，Γ_{15} 和 Γ'_{25}；$\mathscr{E}_5$ 能级分裂成 3 个能级，分属于 Γ_1、Γ_{12} 和 Γ_{15}。结果 $V(\boldsymbol{r})$ 微扰的引入，可使原来 $\mathscr{E}_1\sim\mathscr{E}_5$ 的最低的 5 个能级分裂成 16 个能级，每能级在一般情况下只对应一个不可约表示，这时能级的简并都属于自然简并。能级分裂的大小和次序将完全决定于 $V(\boldsymbol{r})$ 的具体形式，即使具有相同对称性的 $V(\boldsymbol{r})$，但形式和大小的不相同，可使能级的次序发生颠倒。例如硅(Si)的 Γ 点的最低的四个能级由低到高的次序是 Γ_1，Γ'_{25}，Γ_{15}，Γ'_{12}，而 Ge 的最低的四个能级由低到高的次序却是 Γ_1，Γ'_{25}，Γ'_2 和 Γ_{15}。Si 与 Ge 的对称性虽相同(属 O_h^7)，但是能级的间距以及甚至次序都不相同。

对于 Γ 点，由于对称性很高，所以这个 33 维空间就分属于少数几个不可约表示(这里是 16 个，其中有些相同，有些不同)，结果可以分解成许多小方块的形式，从而只需计算维数比 33 低得多的小久期方程(这里最高维的小久期方程是 5×5 的 Γ_1 能级)，对称性的方法因此很有成效。但当 $\boldsymbol{k}\neq 0$，即不是 Γ 点时，往往 $\boldsymbol{k}$ 的对

称性比较低（除 R 点同 Γ 点外），特别对布里渊区的一般点 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{G}_k=\{e\}$，因此 $\boldsymbol{G}_k$ 只有一个恒等表示，结果这个 33 维空间分解成 $\boldsymbol{G}_k(=\{e\})$ 的 33 个恒等表示，这样我们仍旧需要解一个 33 维的久期方程，一点也得不到好处。所以越是布里渊区中一般的 $\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{G}_k$ 越低，群论方法带来的好处也就越少。

现在我们再来分析一下 Δ 线上的 $\boldsymbol{k}$ 的情况，在这条线上的 $\boldsymbol{k}$ 的坐标是 $(0,\ 0,\ \xi)$，$0<\xi<\frac{1}{2}$。当 $\xi\to 0$ 时，Δ 点 $\to\Gamma$ 点，当 $\xi\to\frac{1}{2}$ 时，Δ 点 $\to X$ 点。这样的点的 $\boldsymbol{G}_k$ 是 $\boldsymbol{C}_{4v}$，其 C_4 轴为 z 轴。下面我们仍旧分析那些 $|\boldsymbol{K}_n|^2$ 从 0 到 4 的最低的 33 个自由电子状态所组成的空间，这些状态函数是 $\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}]$ 的形式，我们简单地记

$$e^{i(k+K_n)\cdot r}=e^{ik\cdot r}[(n_1,\ n_2,\ n_3)], \tag{4-13}$$

这里 $(n_1,\ n_2,\ n_3)$ 是 $\boldsymbol{K}_n$ 在倒格矢空间的坐标。这样上述的这个 33 维空间可以分解成如下 12 个相对于 $\boldsymbol{C}_{4v}$ 不变的子空间，它们是：

$$A(\Delta,\ 0)=_De^{ikz}[(0,\ 0,\ 0)], \tag{4-14}$$

$$\begin{cases} A(\Delta,\ (0,\ 0,\ 1))=_De^{ikz}[(0,\ 0,\ 1)], \\ A(\Delta,\ (0,\ 0,\ -1))=_De^{ikz}[(0,\ 0,\ -1)], \\ A(\Delta,\ (1,\ 0,\ 0))=_De^{ikz}[(\pm 1,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm 1,\ 0)], \end{cases} \tag{4-15}$$

$$\begin{cases} A(\Delta,\ (0,\ 1,\ 1))=_De^{ikz}[(0,\ \pm 1,\ 1),\ (\pm 1,\ 0,\ 1)], \\ A(\Delta,\ (0,\ 1,\ -1))=_De^{ikz}[(0,\ \pm 1,\ -1),\ (\pm 1,\ 0,\ -1)], \\ A(\Delta,\ (1,\ 1,\ 0))=_De^{ikz}[(\pm 1,\ \pm 1,\ 0)], \end{cases} \tag{4-16}$$

$$\begin{cases} A(\Delta,\ (1,\ 1,\ 1))=_De^{ikz}[(\pm 1,\ \pm 1,\ 1)], \\ A(\Delta,\ (1,\ 1,\ -1))=_De^{ikz}[(\pm 1,\ \pm 1,\ -1], \end{cases} \tag{4-17}$$

$$\begin{cases} A(\Delta,\ (0,\ 0,\ 2))=_De^{ikz}[(0,\ 0,\ 2)], \\ A(\Delta,\ (0,\ 0,\ -2))=_De^{ikz}[(0,\ 0,\ -2)], \\ A(\Delta,\ (0,\ 2,\ 0))=_De^{ikz}[(\pm 2,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm 2,\ 0)], \end{cases} \tag{4-18}$$

由这些基所负载的 $\boldsymbol{C}_{4v}$ 的表示的特征标表见表 22-8。

表 22-8　由 $A(\Delta, (n_1, n_2, n_3))$ 负载的 C_{4v} 群的表示的特征标及其分解

集　合	e h_1	$2C_4$ $h_{14}h_{15}$	C_2 h_4	$2\sigma_v$ $h_{26}h_{27}$	$2\sigma_d$ $h_{37}h_{38}$	约　化	自由电子能量 $n_1^2+n_2^2+(\xi+n_3)^2$， 单位 $\hbar^2/2m$
$A(\Delta, 0)$	1	1	1	1	1	Δ_1	ξ^2
$A(\Delta, (0, 0, 1))$	1	1	1	1	1	Δ_1	$(\xi+1)^2$
$A(\Delta, (0, 0, -1))$	1	1	1	1	1	Δ_1	$(\xi-1)^2$
$A(\Delta, (1, 0, 0))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\ominus\Delta_5$	ξ^2+1
$A(\Delta, (0, 1, 1))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	$(\xi+1)^2+1$
$A(\Delta, (0, 1, -1))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\ominus\Delta_5$	$(\xi-1)^2+1$
$A(\Delta, (1, 1, 0))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	ξ^2+2
$A(\Delta, (1, 1, 1))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	$(\xi+1)^2+2$
$A(\Delta, (1, 1, -1))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	$(\xi-1)^2+2$
$A(\Delta, (0, 0, 2))$	1	1	1	1	1	Δ_1	$(\xi+2)^2$
$A(\Delta, (0, 0, -2))$	1	1	1	1	1	Δ_1	$(\xi-2)^2$
$A(\Delta, (0, 2, 0))$	4	0	0	2	0	$\Delta_1\oplus\Delta_2\oplus\Delta_5$	ξ^2+4

由上表知，这个 33 维空间可按 G_Δ 小群约化成

$$12\Delta_1\oplus 7\Delta_2\oplus 7\Delta_5 \tag{4-19}$$

结果 33×33 的久期方程，如果转换到 $\{\Delta_1, \Delta_2, \Delta_5\}$ 对称性的不可约表示基的情况下，可以约化成

$$\begin{cases} 1\text{ 个 }12\times12\text{ 的 }\Delta_1\text{ 方块}, \\ 1\text{ 个 }7\times7\text{ 的 }\Delta_2\text{ 方块}, \\ 2\text{ 个完全相同的 }7\times7\text{ 的 }\Delta_5\text{ 方块}。 \end{cases}$$

结果需要求解一个 12×12 的高阶方程，虽然比 33×33 要简单得多，但比 Γ 点情况要复杂。如何寻找这些对称化的基，可以利用 G_Δ 的不可约表示矩阵(Kovalev 表)及投影算子的方法，在各子空间中可求出 Δ_1, Δ_2 和 Δ_5 的基来。这里不再一、一列出，留给读者

作为练习。有了对称化的零级近似波函数，就可求 $\hat{H}$ 在这些对称化基之间的矩阵元。从而由久期方程计算出 Δ 线的 33 个能级，随着改变 ξ 从 $0\to\frac{1}{2}$，就可以求得 $\Gamma\to\Delta\to X$ 的 33 条能量曲线。图 22.5 给出 G_4 沿 Γ-Δ-X 和 Γ-Λ-L 线的一些能带。G_4 的对称性是属 O_h^7 的空间群。

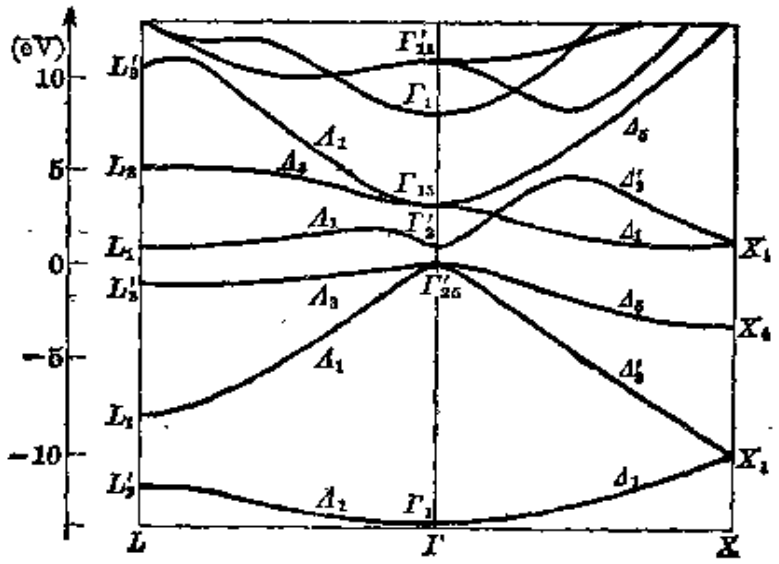


图 22.5 G_4 的一些能带

§22.5 LCAO-紧束缚近似

首先引进紧束缚近似的是 Bloch (1928)。由 (1-12) 知，在能带近似下的基本方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+\hat{V}(\boldsymbol{r})\right]\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})。\tag{5-1}$$

本征函数 $\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 一定是一个 Bloch 函数。由 $\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 的 Bloch 性质 (1-14)，我们总是可以把它按完全系 $\{e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\}$ 展开：

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_n\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n),\tag{5-2}$$

$$\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_a}\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})。\tag{5-3}$$

式中 N 是晶体的原胞数。$\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)$ 这些展开系数有时称为 Wannier 函数，由(5-3)式决定。(5-3)式中对 $\boldsymbol{k}$ 的求和限于第一布里渊区的波矢。利用 $\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 的正交性：

$$\int\overline{\psi_{n'}(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{r})}\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=\delta_{nn'}\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'},\tag{5-4}$$

可以证明 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)$ 满足如下正交性：

$$\int\overline{\varphi_{n'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{a'})}\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)d\boldsymbol{r}=\delta_{nn'}\delta_{aa'}。\tag{5-5}$$

正交性(5-5)代表不同原胞的 Wannier 函数是互相正交的，因此 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)$ 具有定域在原胞 $\boldsymbol{R}_a$ 附近的性质。我们可把 Wannier 函数 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)$ 表成第 $\boldsymbol{R}_a$ 个原胞内所有原子轨道的线性组合(LCAO)。记第 $\boldsymbol{R}_a$ 个原胞中第 $\varkappa$ 个原子的轨道波函数为 $\varphi^{(\varkappa)}_{nlm}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)$，$\boldsymbol{\tau}_\varkappa$ 为第 $\varkappa$ 个原子相对于第 $\boldsymbol{R}_a$ 原胞中心的位移，(nlm) 为原子轨道波函数的主量子数、角量子数和磁量子数，为简化符号，记 (nlm) 为 (ν)。令 Wannier 函数 $\varphi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)$ 展开成 $\varphi_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)$ 的线性组合如下：

$$\phi_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a)=\sum_{\varkappa\nu}O^{(n)}_{\varkappa\nu}\varphi^{(\varkappa)}_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)。\tag{5-6}$$

把(5-6)式代入(5-3)式得

$$\begin{aligned}\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_a\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_a}\sum_{\varkappa\nu}O^{(n)}_{\varkappa\nu}\varphi^{(\varkappa)}_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)\\&=\sum_{\varkappa\nu}O^{(n)}_{\varkappa\nu}\cdot\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_a\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_a}\varphi^{(\varkappa)}_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)。\end{aligned}\tag{5-7}$$

记

$$\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_a\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_a}\varphi^{(\varkappa)}_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)。\tag{5-8}$$

$\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 是关于原子轨道为 (ν) 的第 $\varkappa$ 个原子的 Bloch 函数，它亦具有性质：

$$\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_a)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_a}\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})。\tag{5-9}$$

现在把(5-8)式代入(5-7)式后，有展式：

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\sum_{\kappa\nu}C_{\kappa\nu}^{(n)}\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})。\tag{5-10}$$

我们把(5-10)代入薛定谔方程(5-1)，可得方程组：

$$\sum_{\kappa\nu}(\Phi_{\kappa'\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),(\hat{H}-\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}))\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))C_{\kappa\nu}^{(n)}=0。\tag{5-11}$$

式中 $\hat{H}$ 就是(5-1)左边动能算子和势能算子之和，是体系的哈密顿算子。结果本征值 $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ 由下面久期方程决定：

$$\det\{(\Phi_{\kappa'\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),(\hat{H}-\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}))\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))\}=0。\tag{5-12}$$

式中矩阵的行、列指标由$(\kappa'\nu')$和$(\kappa\nu)$标记。

对于原子的内层电子轨道，在形成晶体前后变化很小，因为它主要受该原子的核心势的束缚，邻近原子势的影响甚微。对于这些内层电子轨道在形成晶体后的晶体轨道可以用如下紧束缚近似。设此内层原子轨道为$\{\varphi_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\kappa)\}$，晶体轨道态仅是这些能量相同的原子轨道态的线性组合(LCAO)：

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\approx\sum_\nu{}'\sum_\kappa C_{\kappa\nu}^{(n)}\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})。$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_\nu{}'\sum_\kappa\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}C_{\kappa\nu}^{(n)}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\varphi_\nu^{(\kappa)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\kappa)。\tag{5-13}$$

求和 $\sum_\nu{}'$ 限于相同原子轨道能量的量子态求和。方程(5-11)化为

$$\sum_\nu{}'\sum_\kappa(\Phi_{\kappa'\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),(\hat{H}-\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}))\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))C_{\kappa\nu}^{(n)}=0,\tag{5-14}$$

对于简单晶格，一个原胞中只有一个原子，(5-14)式中可除去κ指标，当讨论内层s态原子轨道时，$\nu=s$，这时(5-13)式为

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})\approx\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha)。\tag{5-15}$$

本征能量为

$$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\doteq\mathscr{E}_s(\boldsymbol{k})=\frac{(\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),\hat{H}\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))}{(\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))}$$

$$={}_DH_{ss}/I_{ss}。\tag{5-16}$$

式中 $H_{ss}={}_D(\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}),\hat{H}\Phi_s(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}))$

$$=\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha}{}'\sum_{\boldsymbol{R}_{\alpha'}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{R}_{\alpha'})}\int\overline{\varphi_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{\alpha'})}\hat{H}\varphi_\nu(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha)d\boldsymbol{r}$$

$$\triangleq \sum_{R_\alpha} e^{-ik\cdot R_\alpha}\int \overline{\varphi_s(r-P_\alpha)}\,\hat{H}\varphi_s(r)\,dr。 \tag{5-17}$$

在得到上式时，用了 $\hat{H}$ 相对于平移群 T 是不变的性质。同样可得到

$$\begin{cases} I_{ss}=(\Phi_s(k,r),\Phi_s(k,r))=\sum\limits_{R_\alpha\in T} e^{-ik\cdot R_\alpha}I_\alpha, \\ I_\alpha=\int \overline{\varphi_s(r-R_\alpha)}\,\varphi_s(r)\,dr。 \end{cases} \tag{5-18}$$

哈密顿 $\hat{H}$ 可写成

$$\hat{H}=\frac{-\hbar^2}{2m_s}\hat{\nabla}^2+\hat{V}(r)=\frac{-\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+\sum_{R_\alpha}\sum_{\tau_\kappa}\hat{V}_\alpha(r-R_\alpha-\tau_\kappa)。 \tag{5-19}$$

式中 $V_\alpha(r-R_\alpha-\tau_\kappa)$ 是处于 $R_\alpha+\tau_\kappa$ 处原子(离子)产生的原子势。在简单晶格的情况，(5-19)式右边第二项 $\tau_\kappa=0$，对 τ_κ 求和消失，这时

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+\sum_{R_\alpha}\hat{V}_\alpha(r-P_\alpha)。 \tag{5-20}$$

原子轨道函数满足：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+\hat{V}_\alpha(r)\right]\varphi_s(r)=\mathscr{E}_s\varphi_s(r)。 \tag{5-21}$$

结果(5-17)式中

$$\begin{aligned}\int \overline{\varphi_s(r-R_\alpha)}\,\hat{H}\varphi_s(r)\,dr&=\mathscr{E}_s\int \overline{\varphi_s(r-P_\alpha)}\,\varphi_s(r)\,dr \\ &+\int \overline{\varphi_s(r-R_\alpha)}\,[\hat{V}(r)-\hat{V}_\alpha(r)]\varphi_s(r)\,dr。\end{aligned} \tag{5-22}$$

代入(5-16)式，得

$$\begin{cases} \mathscr{E}_n(k)=\mathscr{E}_s(k)=\mathscr{E}_s+\left[\sum\limits_{R_\alpha\in T} e^{-ik\cdot R_\alpha}V'_\alpha\Big/\sum\limits_{R_\alpha\in T} e^{-ik\cdot R_\alpha}I_\alpha\right], \\ V'_\alpha=\int \varphi_s(r-P_\alpha)\,[\hat{V}(r)-\hat{V}_\alpha(r)]\varphi_s(r)\,dr。 \end{cases} \tag{5-23}$$

在最近邻近似下，V'_α 只包含 $P_\alpha=0$ 及 P_α 为最近邻格点情况下的两种值。当 $R_\alpha=0$ 时，V'_α 记为 V_0。当 R_α 为最近邻格点时，V'_α 记为 V_1，在(5-23)式中忽略分母中 I_α 的 $P_\alpha\neq 0$ 的两中心重叠积分，则

$$\mathscr{E}_s(k)=\mathscr{E}_s+V_0+\sum_{R_\alpha}V_1e^{-ik\cdot R_\alpha}。 \tag{5-24}$$

上式右边限于最近邻求和。对于简立方，最近邻的 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 为：$(\pm a, 0, 0)$，$(0, \pm a, 0)$ 和 $(0, 0, \pm a)$，结果

$$\mathscr{E}_s(\boldsymbol{k}) = \mathscr{E}_s + V_0 + 2V_1[\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z]。 \quad (5\text{–}25)$$

$\mathscr{E}_s$ 为原子轨道 $\varphi_s(\boldsymbol{r})$ 的能级，晶体势的影响，使原子轨道能级变成了能带，与波矢 $\boldsymbol{k}$ 有关。

当 $\nu \neq s$ 时，相同 $\mathscr{E}_\nu$ 的量子态是简并的，另外若晶体不是简单格子，则(5–14)式中还需保持 $\varkappa$ 指标。结果(5–14)式对应的久期方程是 $[\nu] \times [\varkappa]$ 维的，$[\nu]$ 表示 $\mathscr{E}_\nu$ 的简并度，$[\varkappa]$ 表示原胞中原子数。现在我们利用晶体对称性，可以把此久期方程方块对角化。由

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{\{\alpha|t\}}\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) &= \Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k}, \alpha^{-1}\boldsymbol{r} - \alpha^{-1}\boldsymbol{t}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_\alpha \in \boldsymbol{T}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha} \varphi_\nu^{(\varkappa)}(\alpha^{-1}\boldsymbol{r} - \alpha^{-1}\boldsymbol{t} - \boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\varkappa) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_\alpha \in \boldsymbol{T}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha} \varphi_\nu^{(\varkappa)}(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r} - \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\tau}_\varkappa - \alpha\boldsymbol{R}_\alpha)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_\alpha \in \boldsymbol{T}} e^{i\alpha\boldsymbol{k}\cdot(\alpha\boldsymbol{R}_\alpha + \boldsymbol{R}')} e^{-i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'} \cdot \\
&\qquad \varphi_\nu^{(\varkappa)}(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r} - \alpha\boldsymbol{R}_\alpha - \{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\tau}_\varkappa))。 \quad (5\text{–}26)
\end{aligned}$$

式中的 $\boldsymbol{R}'$ 定义如下：

$$\{\alpha|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\tau}_\varkappa = {}_D\boldsymbol{\tau}_{\varkappa'} + \boldsymbol{R}'。 \quad (5\text{–}27)$$

由于 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$ 为对称操作，$\boldsymbol{R}'$ 一定是某格矢；$\boldsymbol{R}' \in \boldsymbol{T}$。$\varkappa$ 与 $\varkappa'$ 一定属于同一种原子，所以 $\varphi_\nu^{(\varkappa)}$ 与 $\varphi_\nu^{(\varkappa')}$ 是一样的。把(5–27)式代入(5–26)式得：

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{\{\alpha|t\}}\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) &= e^{-i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_\alpha} e^{i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha} \varphi_\nu^{(\varkappa)} \\
&\qquad (\alpha^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}'_\alpha - \boldsymbol{\tau}_{\varkappa'}))。
\end{aligned}$$

式中 $\boldsymbol{R}'_\alpha = \alpha\boldsymbol{R}_\alpha + \boldsymbol{R}' \in \boldsymbol{T}$，对于 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\} \in \boldsymbol{G}_k$ 这些操作，有

$$\alpha\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_n,$$

$\boldsymbol{K}_n$ 为倒格矢。结果，当 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\} \in \boldsymbol{G}_k$ 时，有

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{\{\alpha|t\}}\Phi_{\varkappa\nu}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) &= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{R}_\alpha \in \boldsymbol{T}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha} \cdot \\
&\qquad \varphi_\nu^{(\varkappa)}(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}'_\alpha - \boldsymbol{\tau}_{\varkappa'}))。 \quad (5\text{–}28)
\end{aligned}$$

由于原子轨道函数 $\varphi_\nu(\boldsymbol{r})$ $(=\varphi_{nlm}(\boldsymbol{r}))$ 在坐标变换下按 R_3 群的 $\hat{D}^{(l)}$ 变换：

$$\varphi_{nlm}(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r}))=\sum_{m'}D^{(l)}(\alpha)_{m'm}\varphi_{nlm'}(\boldsymbol{r})$$

$$\Rightarrow\quad \varphi_\nu^{(\kappa)}(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}'_\alpha-\boldsymbol{\tau}_{\kappa'}))=\sum_{\nu'}{}' D^{(l)}(\alpha)_{\nu'\nu}\varphi_{\nu'}^{(\kappa')}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}'_\alpha-\boldsymbol{\tau}_{\kappa'})。\tag{5-29}$$

式中 $\sum_{\nu'}{}'$ 求和限于磁量子数不同的那些 ν'，也就是(5-14)式中 $\sum_{\nu'}$ 的那些项，把(5-29)代入(5-28)，得

$$\begin{cases}\hat{P}_{(\alpha\,t)}\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})=\sum_{\nu'}{}'e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}'}D^{(l)}(\alpha)_{\nu'\nu}\Phi_{\kappa'\nu'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\\ \forall\{\alpha\,|\,\boldsymbol{t}\}\in G_k。\end{cases}\tag{5-30}$$

这表明在(5-14)式中的波函数集合 $\{\Phi_{\kappa\nu}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})\}$ 所张成的空间相对于小群 $\hat{P}_{G_k}$ 是不变的，所以可以负载群 G_k 的一个表示。这个表示可约化成一些不可约表示的直和。利用投影算子可找出这个空间中那些不可约表示的对称化的波函数，在这些对称化的基下，可以使(5-14)式的久期方程方块对角化，从而使计算简化。

我们以金刚石结构为例，这种结构的对称群属于 O_h^7，每个原胞包含两个原子。这两个原子的位置是 $\boldsymbol{\tau}_1=(0,\ 0,\ 0)$，$\boldsymbol{\tau}_2=\frac{a}{4}(1,\ 1,\ 1)$。属 Γ_6' 型，平移不变基矢为 $(0,\ a,\ a)$，$(a,\ 0,\ a)$，$(a,\ 0,\ a)$。讨论内层 s 轨道引起的能带，则

$$\begin{cases}\Phi_{1s}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})=\dfrac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\varphi_s^{(1)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_1),\\ \Phi_{2s}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})=\dfrac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\varphi_s^{(2)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_2)。\end{cases}\tag{5-31}$$

讨论 $\boldsymbol{k}=0$ 的 Γ 点，则

$$\begin{cases}\Phi_{1s}(\Gamma,\boldsymbol{r})=\dfrac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}\varphi_s^{(1)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_1),\\ \Phi_{2s}(\Gamma,\boldsymbol{r})=\dfrac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{R}_\alpha\in T}\varphi_s^{(2)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_2)。\end{cases}\tag{5-32}$$

由 $\Phi_{1s}(\Gamma,\ \boldsymbol{r})$ 和 $\Phi_{2s}(\Gamma,\ \boldsymbol{r})$ 负载的 O_h 的表示的特征标不难计算，它列在表22-9中，可发现它是 Γ 点的不可约表示 $\Gamma_1^+\oplus\Gamma_2^+$ 的基

和。用投影算子方法可求得这两个一维表示的基为：

$$\begin{cases} \Phi_s^{(\Gamma_1)}(\Gamma, \boldsymbol{r}) = \Phi_{1s}(\Gamma, \boldsymbol{r}) + \Phi_{2s}(\Gamma, \boldsymbol{r}), \\ \Phi_s^{(\Gamma_2)}(\Gamma, \boldsymbol{r}) = \Phi_{1s}(\Gamma, \boldsymbol{r}) - \Phi_{2s}(\Gamma, \boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{5-33}$$

用基(5-33)代替基(5-32)，可以使 2×2 的久期方程对角化。

对于内层 p, d 轨道在紧束缚近似下$\{\Phi_{\nu\nu}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})\}$所负载的表示、在 Γ 点的特征标以及它们的约化都列在表 22-9 中，表中最后一列给出表示的约化。对称化波函数亦可用投影算子的方法求出。对于 Γ 点的 $\nu=p$ 情况，此能带是由 p 态内层轨道形成的。有6个 Bloch 函数：

$$\begin{cases} \Phi_{1p_i}(\Gamma, \boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \sum\limits_{R_\alpha \in \Gamma} \varphi_{p_i}^{(1)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_1) \\ \Phi_{2p_i}(\Gamma, \boldsymbol{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \sum\limits_{R_\alpha \in \Gamma} \varphi_{p_i}^{(2)}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_2) \end{cases}, \quad (i=x, y, z)。 \tag{5-34}$$

式中 $\varphi_{p_i}(\boldsymbol{r})$ 是 p 态的三个原子轨道波函数。这6个函数负载了 O_h 群的 $\Gamma_{15}\oplus\Gamma'_{25}$ 表示，根据 p 态函数在坐标变换下像(x, y, z)一样变换的规律。以及关于 Γ_{15} 和 Γ'_{25} 的投影算子，可以求得对称化的波函数为：

$$\Gamma_{15}: \begin{cases} \Phi_{1p_x}(\Gamma, \boldsymbol{r}) + \Phi_{2p_x}(\Gamma, \boldsymbol{r}), \\ \Phi_{1p_y}(\Gamma, \boldsymbol{r}) + \Phi_{2p_y}(\Gamma, \boldsymbol{r}), \\ \Phi_{1p_z}(\Gamma, \boldsymbol{r}) + \Phi_{2p_z}(\Gamma, \boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{5-35}$$

$$\Gamma'_{25}: \begin{cases} \Phi_{1p_x}(\Gamma, \boldsymbol{r}) - \Phi_{2p_x}(\Gamma, \boldsymbol{r}), \\ \Phi_{1p_y}(\Gamma, \boldsymbol{r}) - \Phi_{2p_y}(\Gamma, \boldsymbol{r}), \\ \Phi_{1p_z}(\Gamma, \boldsymbol{r}) - \Phi_{2p_z}(\Gamma, \boldsymbol{r})。 \end{cases} \tag{5-36}$$

采用了这6个对称化的基，就可以把 6×6 的久期方程完全对角化。剩下的只需计算(5-17)式和(5-18)式形式的单中心和几中心的积分。在紧束缚近似的情况下，可只限于最近邻或次近邻的情况。

本节的方法对于越内层的原子轨道，越有效。对于外层轨道，由于波函数延伸很多，就需要考虑较远离近邻的相互作用和交叠

积分，并且还需考虑不同层次能带指标 (ν) 之间的相互作用。在 $\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$ 展式中需要包含 s, p, $d\cdots$ 等态的波函数，包含的项数不能过分少。结果计算的工作量极大，往往使近似计算的效果十分差。

表 22-9　金刚石结构在 Γ 点，由 s, p, d 原子轨道组合的 Bloch 函数集合负载的表示的特征标表和约化

原子轨道	e h_1	$8C_3$ $h_5\to h_{12}$	$6C_2$ $h_{13}h_{16}$ $h_{17}h_{18}$ $h_{21}h_{23}$	$6C_4$ $h_{14}h_{15}$ $h_{19}h_{20}$ $h_{22}h_{24}$	$3C_2$ h_2 h_3 h_4	i h_{25}	$6S_4$ $h_{38}h_{39}$ $h_{43}h_{44}$ $h_{46}h_{48}$	$8S_6$ $h_{29}\to h_{36}$	$3\sigma_h$ h_{26} h_{27} h_{28}	$6\sigma_d$ $h_{37}h_{40}$ $h_{41}h_{42}$ $h_{45}h_{47}$	约　化
s	2	2	0	0	2	0	2	0	0	2	$\Gamma_1\oplus\Gamma_2'$
p	6	0	0	0	−2	0	−2	0	0	2	$\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}'$
d	10	−2	0	0	2	0	−2	0	0	2	$\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{12}'\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}'$

最后我们解释一下表 22-9 中特征标如何计算的简单方法。对于金刚石结构，有 48 个点操作 $\boldsymbol{h}_1\to\boldsymbol{h}_{48}$,

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{O}_h^7=\sum_{i=1}^{48}\boldsymbol{h}_i\boldsymbol{T}=\sum_{i=1}^{48}\{\boldsymbol{\alpha}_i|\tilde{\boldsymbol{\tau}}_i\}\boldsymbol{T}。$$

式中非整数平移 $\tilde{\boldsymbol{\tau}}_1\to\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{12}$ 和 $\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{37}\to\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{48}$ 都为零，而 $\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{13}\to\tilde{\boldsymbol{\tau}}_{36}$ 都是 $\frac{a}{4}$ (1, 1, 1)。原胞中有两个原子。所有 $\boldsymbol{h}_1\to\boldsymbol{h}_{12}$ 和 $\boldsymbol{h}_{37}\to\boldsymbol{h}_{48}$ 操作都不改变原胞中两个原子，也就是保持(5-27)式中 $\varkappa$ 不变的操作，但是 $\boldsymbol{h}_{13}\to\boldsymbol{h}_{36}$ 这些操作改变原胞中(1, 2)原子的地位。(5-27)式现在为

$$\begin{cases}\{\boldsymbol{\alpha}_i|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\tau}_1=\{\boldsymbol{\alpha}_i|\boldsymbol{t}\}(0,\ 0,\ 0)=\dfrac{a}{4}(1,\ 1,\ 1)+\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{\tau}_2+\boldsymbol{R}',\\ \{\boldsymbol{\alpha}_i|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{\tau}_2=\{\boldsymbol{\alpha}_i|\boldsymbol{t}\}\dfrac{a}{4}(1,\ 1,\ 1)=\boldsymbol{\tau}_1+\boldsymbol{R}',\ i=13\to36。\end{cases}$$

因此对于 $\boldsymbol{h}_{13}\to\boldsymbol{h}_{36}$ 操作，表 22-9 中 s, p, d 的表示矩阵没有对角元素，特征标均为零。对于 $\boldsymbol{h}_1\to\boldsymbol{h}_{12}$ 和 $\boldsymbol{h}_{37}\to\boldsymbol{h}_{48}$，在 s 态情况，由于 φ_s 函数是不变的，所以特征标均为 2。结果就是表中 s 项的特征标。在 p 态情况，因为 $(p_x,\ p_y,\ p_z)$ 变换规律如同 $(x,\ y,\ z)$，它负载 $\boldsymbol{O}_h$ 的 Γ_{15} 表示，所以特征标为

$$\chi^{(p)}(\boldsymbol{h}_i)=2\chi^{(\Gamma_{15})}(\boldsymbol{h}_i),\ i=1\to12\text{和}37\to48。$$

由 O_h 的特征标表(上册附录 1)，可以立即得表 22-9 中 p 项的结果。对于 d 态函数：$(d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz},\ d_{x^2-y^2},\ d_{2z^2-x^2-y^2})$它负载的 O_h 的表示为 $\Gamma_{12}\oplus\Gamma'_{25}$，结果

$$\chi^{(d)}(\boldsymbol{h}_i)=\begin{cases}0, & \phi=13\to36,\\ 2\chi^{(\Gamma_{12}\oplus\Gamma'_{25})}(\boldsymbol{h}_i)=2[\chi^{(\Gamma_{12})}(\boldsymbol{h}_i)+\chi^{(\Gamma'_{25})}(\boldsymbol{h}_i)], & \phi=1\to12,\ 37\to48。\end{cases}$$

结果得到表 22-9 中 d 项的结果。

用同样的方法，亦可计算其他对称点的情况，下面我们仅列出 X 点、L 点的约化结果，用 B. S. W 符号。

$$X\text{ 点}\quad\left(\frac{2\pi}{a}(1,\ 0,\ 0)\right)\begin{cases}s & X_1,\\ p & X_1\oplus X_3\oplus X_4,\\ d & 2X_1\oplus X_2\oplus X_3\oplus X_4。\end{cases}\tag{5-37}$$

$$L\text{ 点}\quad\left(\frac{2\pi}{a}(1,\ 1,\ 1)\right)\begin{cases}s & L_1\oplus L'_2,\\ p & L_1\oplus L'_2\oplus L_3\oplus L'_3,\\ d & L_1\oplus L'_2\oplus 2L_3\oplus 2L'_3。\end{cases}\tag{5-38}$$

§ 22.6 其他一些近似方法

前面我们介绍了平面波展开方法和紧束缚方法，这些方法都有它的局限性。从量子力学观点来看，这些近似方法实际上都是变分法，都假定晶体波函数是某组波函数的展开。由于实际计算过程只能取有限的不多的几项来近似波函数，所以求得的能量和波函数仅对最低的能量状态——基态是较可靠一些，对于激发态就更差了。而最低的能量状态实际上是内层的能带状态(我们简称为心态)，它的定域性十分强，所以平面波方法中要把这些心态展开成一些平面波的叠加，行数应该很多，越定域，项数越多，所以平面波展开方法可以预见不是很有效的，它随着展开项数增加，收敛性是较差的。虽然紧束缚方法在处理心态能带计算中比较成功，但与平面波方法一样，对外层能带的计算也是失效的。对于这些外层的价态能带必须另找其他方法。下面我们分别简单扼要地介绍

一下目前能带计算中常用到的几种近似方法。

(一)正交化平面波方法(*OPW*)

由于紧束缚近似仅对内层心态能带比较好,对于外层价态电子能带中的电子,其运动的定域性较差,比较接近于平面波的式样。但平面波展开法原则上又只能用于心态的最低能带,并且收敛性较差,因此我们设法用一组与心态能带状态正交的平面波——正交化平面波 $\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 来展开价态晶体波函数,这样由变分法求得的久期方程的能量将是与心态能带状态正交的最低的能带的状态的本征能量。因此从物理上可以预期这种方法有可能对价态能带的计算提供较好的近似。这个正交化平面波 $\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 可写成:

$$\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = W_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) - \sum_c (\psi_c, W_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}))\psi_{oc} \qquad (6\text{–}1)$$

式中 $W_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 为平面波:

$$W_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}。 \qquad (6\text{–}2)$$

这里 Ω 为晶体体积,$\frac{1}{\sqrt{N\Omega}}$ 为归一常数。(6–1)式中 ψ_c 为晶体的心态波函数,求和 $\sum_c$ 是对一切内层的心态进行的。现在我们把要求的最低的价态波函数展开成:

$$\psi_v(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = \sum_j C_j(\boldsymbol{k})\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})。 \qquad (6\text{–}3)$$

求和 $\sum_j$ 是对一切倒格矢 $\boldsymbol{K}_j$ 进行的。这样的 $\psi_v(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 显然满足与一切内层的心态波函数正交。把(6–3)式 $\psi_v(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 代入方程(5–1),由相对于 $C_i(\boldsymbol{k})$ 变分极小,可得久期方程:

$$\det\{(\chi_{j'}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}), (\hat{H} - \mathscr{E}_v(\boldsymbol{k}))\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}))\} = 0。 \qquad (6\text{–}4)$$

在(6–3)式中,取的正交化平面波越多,则求得的价态能量越正确,求得的价态波函数自动满足与心态波函数正交的要求。在计算(6–4)式矩阵元时,需事先知道正交化平面波 $\{\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})\}$,但由(6–1)知,$\chi_j(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$ 的表达式中需要知道心态波函数 ψ_c。我们假定用紧束缚近似方法求得的心态波函数以代替正确的 ψ_c,在第一级近似下,用(5–8)式定义的原子轨道组成的 Bloch 函数 $\Phi_m(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$

来近似 ψ_c。则

$$\psi_c=\Phi_{\nu\alpha}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{R_\alpha\in T}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\varphi_\nu^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)。\quad(6\text{-}5)$$

这里 $(\nu)=(nlm)$ 是心态晶体轨道所对应的原子轨道的量子数：

$$\varphi_{nlm}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})=R_{nl}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})Y_{lm}(\theta,\ \varphi)。\quad(6\text{-}6)$$

$R_{nl}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})$ 是由第 $\varkappa$ 个原子的径向薛定谔方程决定的径向波函数。由(6-2)、(6-5)和(6-6)式，现在可决定(6-1)中的正交化系数：

$$\begin{aligned}&(\psi_c,\ W_j(\boldsymbol{k};\ \boldsymbol{r}))\\&=\frac{1}{N\sqrt{\Omega}}\sum_{R_\alpha}\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha}\overline{\varphi_{nlm}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\\&=\frac{1}{N\sqrt{\Omega}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{\tau}_\varkappa}\sum_{R_\alpha}\int e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)}\overline{\varphi_{nlm}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_\varkappa)}d\boldsymbol{r}\\&=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{\tau}_\varkappa}\int e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}\overline{\varphi_{nlm}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})}d\boldsymbol{r}。\end{aligned}\quad(6\text{-}7)$$

为计算上述等式，我们可用平面波的展开式：

$$e^{i\boldsymbol{k}_j\cdot\boldsymbol{r}}=4\pi\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'=-l'}^{l'}i^{l'}j_{l'}(k_jr)Y_{l'm'}(\theta,\ \varphi)\overline{Y_{l'm'}(\theta_{k_j},\ \varphi_{k_j})}$$

这里 $(\theta,\ \varphi)$ 和 $(\theta_{k_j},\ \varphi_{k_j})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{k}_j$ 向量的球面坐标中的极角和辐角。我们令

$$\boldsymbol{k}_j=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j。$$

利用 $e^{i\boldsymbol{k}_j\cdot\boldsymbol{r}}$ 的展式，结果(6-7)式中的积分为：

$$\begin{aligned}\int e^{i\boldsymbol{k}_j\cdot\boldsymbol{r}}\overline{\varphi_{nlm}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})}d\boldsymbol{r}&=\int e^{i\boldsymbol{k}_j\cdot\boldsymbol{r}}\overline{R_{nl}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{r})\ Y_{lm}(\theta,\ \varphi)}d\boldsymbol{r}\\&=4\pi\cdot\overline{Y_{lm}(\theta_{k_j},\ \varphi_{k_j})}i^l\int_0^\infty\overline{R_{nl}^{(\varkappa)}(r)}\ j_l(k_jr)r^2dr。\end{aligned}$$

定义系数

$$A_{nl}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{k}_j)=4\pi i^l\left[\frac{4\pi(2l+1)}{\Omega}\right]^{\frac{1}{2}}\int_0^\infty\overline{R_{nl}^{(\varkappa)}(r)}\ j_l(k_jr)r^2dr,\quad(6\text{-}8)$$

结果正交化系数可写成：

$$(\psi_c,\ W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))=\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{\tau}_\varkappa}\overline{Y_{lm}(\theta_{k_j},\ \varphi_{k_j})}\ A_{nl}^{(\varkappa)}(\boldsymbol{k}_j)。\quad(6\text{-}9)$$

系数 $A_{nl}^{(\varkappa)}(k_j)$ 的计算，需要事先求得第 $\varkappa$ 个原子的径向波函数 $R_{nl}^{(\varkappa)}(r)$；然后由(6-8)式积分求得。结果

$$\chi_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}) \approx W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}) - \sum_{\varkappa}\sum_{nlm} (\Phi_{\varkappa nlm}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))\cdot\Phi_{\varkappa nlm}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})。 \tag{6-10}$$

有了 $\chi_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})$，就可计算久期方程(6-4)中的矩阵元：

$$\begin{aligned}&(\chi_{j'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ (\hat{H}-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k}))\chi_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))\\ &\quad=(W_{j'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ (\hat{H}-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k}))W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))\\ &\qquad+\sum_{c}(\mathscr{E}_c(\boldsymbol{k})-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k}))(\psi_c,\ W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))(W_{j'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ \psi_c),\end{aligned} \tag{6-11}$$

势能 $V(\boldsymbol{r})$ 可写成各原子势的叠加：

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{R}_a}\sum_{\tau_\varkappa} V_\varkappa(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\tau_\varkappa) \tag{6-12}$$

则

$$\begin{aligned}&(W_{j'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ (\hat{H}-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k}))W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))\\ &\quad=\left[\frac{\hbar^2(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)^2}{2m}-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k})\right]\delta_{j'j}\\ &\qquad+(W_{j'}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}),\ \sum_{\boldsymbol{R}_a}\sum_{\tau_\varkappa} V_\varkappa(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_a-\tau_\varkappa)W_j(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))\\ &\quad=\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)^2-\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k})\right]\delta_{j'j}\\ &\qquad+\frac{1}{\Omega}\sum_{\varkappa}\sum_{\boldsymbol{K}} e^{-i(\boldsymbol{k}_{j'}-\boldsymbol{k}_j)\cdot\tau_\varkappa} V_\varkappa(\boldsymbol{k}_{j'}-\boldsymbol{k}_j)。\end{aligned} \tag{6-13}$$

这里 $\boldsymbol{k}_{j'}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_{j'}$，$\boldsymbol{k}_j=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j$，及

$$V_\varkappa(\boldsymbol{k}_{j'}-\boldsymbol{k}_j)=\int e^{-i(\boldsymbol{k}_{j'}-\boldsymbol{k}_j)\cdot r} V_\varkappa(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \tag{6-14}$$

知道了 $V_\varkappa(\boldsymbol{r})$ 就可求得它的傅里叶分量。利用(6-9)式和(6-13)式，代入(6-11)式，由于 $\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k})$ 利用紧束缚近似已经求得，结果就可计算久期方程(6-4)中一切矩阵元，从而求得价态能带的 $\mathscr{E}_v(\boldsymbol{k})$。

如果利用晶体的对称性，再利用 §4 和 §5 求对称化波函数的方法，我们可在(6-1)式中用对称化的平面波和对称化的心态函数，即未正交化平面波 $\chi_j^{(s)}(\boldsymbol{k}_s,\ \boldsymbol{r})$ 亦成为对称化的，$\psi_c(\boldsymbol{k}_{s\eta},\ \boldsymbol{r})$ 按对

称化的正交化平面波 $\chi_i^{(0)}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$展开，这样就可以使久期方程方块对角化，从而使计算简化。一般选取适当数目的正交化平面波（例如从几个到几百个），就可以得到较好的结果，收敛性也比较满意。这种较快的收敛（取到几十到几百项足够了），主要由于正交化平面波的式样比较接近晶体中电子波函数的行为，即靠近核时比较象原子轨道波函数，远离核时，比较接近平面波的式样。因此用较少的几项正交化平面波的叠加，可较好地逼近真实的价态波函数。

虽然 OPW 方法比较成功，但也还是存在一些问题，首先我们对心态函数用了近似(6-5)，它并不是 $\hat{H}$ 的真实的本征态，所以原则上即使取得足够多正交化平面波，求得的解是否真正收敛于真实的价态函数 $\psi_v(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$仍然是有问题的，因此必须重新正确地计算心态波函数，这种方法的工作量很大。其次，此法用于讨论未满的 d 壳层形成的能带时，由于 d 态的能量与 n 相同的 s, p 态的能量相差无几，另外 d 态的定域性很好，结果需要有大量的平面波叠加才能逼近，所以可期望 OPW 方法不会是很有效的。

(二)原胞法

Wigner 和 Seitz(1933 年)首先提出了一种近似方法——原胞法。对于一个简单晶格，可象第一布里渊区的求法一样，在晶格空间用一组垂直最近邻（有时需要次近邻）格矢 $\vec{R}_n$ 的平分面包成一个多面体，这个多面体就是 Wigner-Seitz 原胞。整个晶体可以看成是许许多多的相同的Wigner-Seitz 原胞，互相叠成的。原胞法的基本思想是：求解 Wigner-Seitz 原胞中的薛定谔方程，求得波函数，再利用原胞的边界条件和周期性条件，可以得到整个晶体范围的波函数。在求解 Wigner-Seitz 原胞内的薛定谔方程时，势用球对称的势近似。取波函数展式

$$\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} C_{lm}(\boldsymbol{k}) Y_{lm}(\theta, \varphi) R_l(\mathscr{E}, r)。 \quad (6\text{-}15)$$

由于势 $V(\boldsymbol{r})$在 Wigner-Seitz 原胞内当作球对称的 $V(|\boldsymbol{r}|)$，结果可使薛定谔方程分离出角度部分和径向部分，$R_l(\mathscr{E}, r)$满足如

下径向薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_l}{dr}\right)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(\mathscr{E}-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l=0。$$

(6-16)

现在能量$\mathscr{E}$作为一个参量引入，任意$\mathscr{E}$都存在原点是正规的解$R_l(\mathscr{E}, r)$。现在需要进一步引进原胞边界上波函数必须满足的边界条件，这会使只有某些$\mathscr{E}_n$才能满足(6-16)式，这就是晶体的能带$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$。不同的$\boldsymbol{k}$有不同的$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$。在原胞两个相对面上存在一对位置$\boldsymbol{R}_1$和$\boldsymbol{R}_2$，满足

$$\boldsymbol{R}_1-\boldsymbol{R}_2=\boldsymbol{R}_{12}\in\boldsymbol{T} \tag{6-17}$$

因此对于每一对满足(6-17)式的$\boldsymbol{R}_1$和$\boldsymbol{R}_2$，用 Bloch 定理，要求

$$\begin{cases}\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{R}_1)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{12}}\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{R}_2), \\ \boldsymbol{n}\cdot\hat{\nabla}\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})\big|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}_1}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{12}}\boldsymbol{n}\cdot\hat{\nabla}\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})\big|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}_2}。\end{cases} \tag{6-18}$$

式中$\boldsymbol{n}$是垂直于$\boldsymbol{R}_1$和$\boldsymbol{R}_2$所在表面的单位向量，(6-18)式就是$\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$必须满足的边界条件。

在一个原胞中包含有几个原子的复式格子情况下，我们可以把此原胞内再分成许多子原胞，每一个子原胞包含一个原子，在每一个子原胞中，求解方程(6-16)，$\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$分区展开成(6-15)式形式。边界条件除了(6-18)式的原胞边界上条件外，还需要在子原胞之间边界上波函数及微商是连续的。这些条件可以用来决定本征值$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$。

(6-15)式中l项的取值，一般是从零开始的那些l比较小的项。如果考虑到$\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r})$的对称性($G_k$的某种不可约表示)那末仅有特殊的$l$的组合才能满足对称性。如何由球谐函数特殊组合成$G_k$的一些不可约表示的基，这与第十九章中的方法相同。例如$\boldsymbol{k}=0$的Γ点，简立方的具有Γ_1对称性的$\psi(\Gamma, \boldsymbol{r})$仅能由$l=0$，4，6等球谐函数组成，由于$l=4$，6的自由电子能量比$l=0$的能量高得多，所以有时就取$l=0$的项。结果利用对称性，可以知道展式(6-15)中正确到$l=3$，对$\psi(\Gamma, \boldsymbol{r})$只需取$l=0$的一项，结果使计算大大简化。

(三) *APW* 方法

在原胞法中，如果考虑到 Wigner-Seitz 原胞是一个多面体而不是一个球，那末在实际计算中要使边界条件(6-18)得到满足是十分困难的。为了克服这个困难，1937 年，Slater 提出了宗量平面波(*APW*)的方法。第一个用 *APW* 方法计算金属能带的是 Chodorow(1939 年)，当时的计算工具相当落后，不能作大规模的计算，因此一直到 1960 年以后，由于计算机技术的发展，*APW* 方法才开始广泛地被采用。这种方法既可计算简单金属的能带，也可计算过渡金属的能带，现在已经成为计算能谱的一个十分重要的方法。这个方法的基本思想可扼要介绍如下。在 Wigner-Seitz 原胞中，围绕每一原子取一个球，以它为中心把它包围起来，如果一个原胞中有 n 个原子，那末在 Wigner-Seitz 原胞中可取出 n 个球来，这些球取得都不相同。除了 n 个球以外，原胞中还剩下一些空隙。每个原子球的半径原则上可以任意选取，但习惯上可用原子半径或离子半径作为原子球半径。这些球可以取得互相切接，也可不完全接触。假定每个球内的势主要由原子势 $V_i(r)$ $(i=1, 2, \cdots, n)$ 来决定，它可认为围绕该原子是球对称的；在原胞的空隙处，假定势是一个常数 V_0。这种势的形式常称为 muffin-tin 势。为了使符号简单，下面我们简单假定晶体是一个简单晶格，一个原胞中只有一个原子，因此我们可以忽略指标(i)。由于原子球内的势是球对称的，因此球内薛定谔方程的解的形式是 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ $R_l(\mathscr{E}, r)$，$R_l(\mathscr{E}, r)$ 满足径向薛定谔方程：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_l(r)}{dr}\right)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(\mathscr{E}-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0。 \tag{6-19}$$

任意的非负整数 l 和实数 $\mathscr{E}$ 都有原点正规的解。现在我们坐标原点取在原子中心，解 $R_l(\mathscr{E}, r)$ 中 $\mathscr{E}$ 作为参量引入。$Y_{lm}(\theta, \varphi)R_l$ $(\mathscr{E}, r)$ 是一个特解，对于固定的 $\mathscr{E}$，它的对 l, m 的任意线性组合仍然是球内区域的薛定谔方程的解。在原胞中的球外区域，是常数势

V_0。利用能量原点的选取，可使 $V_0=0$，因此球外区域的薛定谔方程的解的形式是平面波，特解形式可取为

$$e^{i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}}=e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_j)\cdot\mathbf{r}}, \tag{6-20}$$

选取这样形式的解，主要是使它满足 Bloch 波函数的形式，结果使它自动满足原胞的边界条件。设球半径为 r_s，现在我们引进宗量平面波（APW）：

$$\psi_j(\mathbf{r})=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}a_{lm}Y_{lm}(\theta,\varphi)R_l(\mathscr{E},r)\eta(r_s-r)$$
$$+e^{i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}}\eta(r-r_s)。 \tag{6-21}$$

式中 $\eta(x)$ 是一个阶跃函数：

$$\eta(x)=\begin{cases}1 & x>0\\ 0 & x<0,\end{cases}$$

即使我们假定原胞内的 muffin-tin 势是不连续的，但不连续的跳跃是有限的，那末一般来说在原胞内的波函数仍然应该是处处连续的，并且有连续的一级微商。当不连续的跳跃是无限时，才有可能出现不连续的一级微商。现在我们选取一组在 $r=r_s$ 处连续而微商不连续的宗量平面波(6-21)，由 r_s 处连续的要求，对系数 a_{lm} 有一定的要求，这可由 $e^{i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}}$ 的展开式看出，由

$$e^{i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}i^l j_l(k_jr)\overline{Y_{lm}(\theta_j,\varphi_j)}Y_{lm}(\theta,\varphi)。 \tag{6-22}$$

(θ_j,φ_j) 是向量 $\mathbf{k}_j(=\mathbf{k}+\mathbf{K}_j)$ 的极角和辐角，$j_l(k_jr)$ 为 l 阶贝塞尔函数。取

$$a_{lm}=4\pi\,\overline{Y_{lm}(\theta_j,\varphi_j)}i^l j_l(k_jr_s)/R_l(\mathscr{E},r_s) \tag{6-23}$$

时，这时由(6-21)式定义的 $APW\psi_j(\mathbf{r})$ 在原胞内处处连续。当然这样的 APW 在 r_s 处微商并不连续。APW 方法就是以这组 APW $\{\psi_j(\mathbf{r})\}$ 作为变分波函数，令晶体波函数 $\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})$ 为：

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})=\sum_j C_j\psi_j(\mathbf{r}) \tag{6-24}$$

由量子力学的变分法，变更系数 $\{C_j\}$，可求得决定本征能量 $\mathscr{E}$ 的久期方程（原则上是决定最低能量的久期方程）是：

$$\det\{(\hat{H}-\mathscr{E})_{ij}\}=0, \tag{6-25}$$

式中矩阵元

$$(\hat{H}-\mathscr{E})_{ij}=(\psi_i(\boldsymbol{r}),\ (\hat{H}-\mathscr{E})\psi_j(\boldsymbol{r}))。\tag{6-26}$$

现在变分法与通常量子力学教科书中的变分法稍有不同，因为现在的 $\psi_j(\boldsymbol{r})$ 一级微商是不连续的。在求动能项的矩阵元时应该用

$$\int(\hat{\nabla}\,\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})})\cdot(\hat{\nabla}\psi_j(\boldsymbol{r}))d\boldsymbol{r},\tag{6-27}$$

代替寻常的

$$\int\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})}\,(-\hat{\nabla}^2)\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}。\tag{6-28}$$

在$\{\psi_i(\boldsymbol{r})\}$的一级微商连续的情况下(6-27)式和(6-28)式是等价的，可是当$\{\psi_i(\boldsymbol{r})\}$不连续时(6-28)式与(6-27)式并不等价，相差一个表面项。在普遍的变分法中，(6-27)式更本质，因此须取(6-27)式作为动能项矩阵元，结果

$$(\hat{H}-\mathscr{E})_{ij}=\frac{\hbar^2}{2m}\int(\hat{\nabla}\,\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})})\cdot\hat{\nabla}\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}+\int\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})}\,(V(\boldsymbol{r})-\mathscr{E})\cdot\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\tag{6-29}$$

在球外区$(r>r_s)$，$V(\boldsymbol{r})=0$，结果(6-29)式为

$$\begin{aligned}(\hat{H}-\mathscr{E})_{ij}&=\int_{\text{球外}}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)e^{i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\\&=\left[\int_{\text{全原胞}}-\int_{\text{球内}}\right]\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)e^{i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\\&=\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)\delta_{ij}-\int_{\text{球内}}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)e^{i(\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i)\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\\&=\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E})\left[\delta_{ij}-4\pi r_s^2\,\frac{j_1(|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|r_s)}{|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|}\right]\end{aligned}\tag{6-30}$$

式中令原胞体积为1。

在球内区，$V(\boldsymbol{r})\neq0$，因此有

$$\begin{aligned}(\hat{H}-\mathscr{E})_{ij}&=\frac{\hbar^2}{2m}\int_{\text{球内}}(\hat{\nabla}\,\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})})\cdot\hat{\nabla}\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&\quad+\int_{\text{球内}}\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})}\,(V(\boldsymbol{r})-\mathscr{E})\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&=\int_{\text{球内}}\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})}\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+V(\boldsymbol{r})-\mathscr{E}\right)\psi_j(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

$$+\int_{\text{表面}}\overline{\psi_i(\boldsymbol{r})}\left(\frac{\partial\psi_j(\boldsymbol{r})}{\partial n}\right)ds。\qquad(6\text{-}31)$$

(6-31)式中最后一项为表面积分，$\frac{\partial\psi_j(\boldsymbol{r})}{\partial n}$ 为 $\psi_j(\boldsymbol{r})$ 沿表面法线方向的梯度。由于球内 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ 是满足径向薛定谔方程(6-19)式的，所以(6-31)式等式右边第一项为零，Slater(1937 年)计算了(6-31)式右边第二项的面积分为

$$4\pi r_s^2\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta_{ij})j_l(k_ir_s)j_l(k_jr_s)R_l'(\mathscr{E},r_s)/R_l(\mathscr{E},r_s)$$

式中 θ_{ij} 为 $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_j$ 的夹角。$R_l'(\mathscr{E},r_s)$ 为 $R_l(\mathscr{E},r)$ 在 r_s 处的微商，$P_l(x)$ 为 l 级 Legendre 多项式。合并球外积分(6-30)式，可得矩阵元

$$(\hat{\boldsymbol{H}}-\mathscr{E})_{ij}=\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)\delta_{ij}+F_{ij},\qquad(6\text{-}32)$$

$$F_{ij}=4\pi r_s^2\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E}\right)\frac{j_1(|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|r_s)}{|\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|}\right.$$
$$\left.+\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta_{ij})j_l(k_ir_s)j_l(k_jr_s)\frac{R_l'(\mathscr{E},r_s)}{R_l(\mathscr{E},r_s)}\right]。\qquad(6\text{-}33)$$

给定了势 $V(\boldsymbol{r})$，解(6-19)就可得 $R_l'(\mathscr{E},r_s)/R_l(\mathscr{E},r_s)$，再计算(6-33)及(6-32)式，可求得久期方程的矩阵元$(\hat{\boldsymbol{H}}-\mathscr{E})_{ij}$，对于固定的 r_s，可以求得久期方程的本征值 $\mathscr{E}$。也就是能量 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$。在实际计算中我们对(6-33)式中 l 求和是仅限于较小 l 的一些值，而(6-24)式中取一定数量的 APW 组合，求得 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$。随着(6-24)式中 $\psi_j(\boldsymbol{r})$ 项的增加，$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$ 将趋向一个固定值。APW 方法一个很大的优点是这种收敛性非常迅速，往往只需选取 10 到 20 个 APW 就很好了。

如果选用对称化的 APW 作为(6-24)式中的基以代表原来的 $\psi_j(\boldsymbol{r})$，那末久期方程就会方块对角化，可使运算大大简化。对称化的 APW 可以用投影算子方法求得。例如，我们由

$$\hat{O}_{mn}^{(\gamma)}f_i=\frac{|G|}{|G^{(\gamma)}|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{mn}}\hat{P}_gf_i。\qquad(6\text{-}34)$$

改变 m, 固定 n, 可得一套按 $\hat{G}^{(\gamma)}$变换的配偶基。改变 n，一般可得$|\hat{G}^{(\gamma)}|$套配偶基，f 为任意函数，设 $\hat{\hat{S}}$ 为 $\hat{\hat{P}}_G$ 的对称算子，则

$$(\hat{\hat{O}}^{\gamma}_{mn}f,\ \hat{\hat{S}}\hat{\hat{O}}^{(\beta)}_{m'n'}f') = \frac{|G|^2}{|\hat{G}^{(\gamma)}|\cdot|\hat{G}^{(\beta)}|}\sum_{g\in G}\sum_{g'\in G}G^{(\gamma)}(g)_{mn}$$
$$\cdot\overline{G^{(\beta)}(g')_{m'n'}}(\hat{\hat{P}}_g f,\ \hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_{g'}f')$$
$$= \frac{|G|^2}{|\hat{G}^{(\gamma)}|\,|\hat{G}^{(\beta)}|}\sum_{g\in G}\sum_{g'\in G}G^{(\gamma)}(g)_{mn}$$
$$\cdot\overline{G^{(\beta)}(g')_{m'n'}}(f,\ \hat{\hat{P}}_g^{-1}\hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_g\hat{\hat{P}}_g^{-1}\hat{\hat{P}}_{g'}f'),$$

令 $g''=g^{-1}g'$，再利用 $\hat{\hat{P}}_g^{-1}\hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_g=\hat{\hat{S}}$，则上式可写成：

$$(\hat{\hat{O}}^{(\gamma)}_{mn}f,\ \hat{\hat{S}}\hat{\hat{O}}^{(\beta)}_{m'n'}f') = \frac{|G|^2}{|\hat{G}^{(\gamma)}|\,|\hat{G}^{(\beta)}|}\sum_{g\in G}\sum_{g''\in G}\sum_{l}G^{(\gamma)}(g)_{mn}$$
$$\cdot\overline{G^{(\beta)}(g)_{m'l}\,G^{(\beta)}(g'')_{ln'}}\,(f,\ \hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_{g''}f')$$
$$= \frac{|G|}{|\hat{G}^{(\gamma)}|}\delta_{\gamma\beta}\delta_{mm'}\sum_{g''\in G}\overline{G^{(\beta)}(g'')_{nn'}}$$
$$(f,\ \hat{\hat{S}}\hat{\hat{P}}_{g''}f')。 \qquad (6\text{-}35)$$

在(6-34)式中令对称算子 $\hat{\hat{S}}=\hat{\hat{H}}-\mathscr{E}$, $f'=\psi_j(\boldsymbol{r})$, $f=\psi_i(\boldsymbol{r})$, 则 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 表示之间的矩阵元为

$$(\hat{\hat{H}}-\mathscr{E})^{(\gamma)}_{ij} = (\hat{\hat{O}}^{\gamma}_{mn}\psi_i(\boldsymbol{r}),\ (\hat{\hat{H}}-\mathscr{E})\hat{\hat{O}}^{\gamma}_{n'n}\psi_j(\boldsymbol{r}))$$
$$= \delta_{mm'}\frac{|G|}{|\hat{G}^{(\gamma)}|}\sum_{g\in G}\overline{G^{(\gamma)}(g)_{nn'}}\cdot$$
$$(\psi_i(\boldsymbol{r}),\ (\hat{\hat{H}}-\mathscr{E})\hat{\hat{P}}_g\psi_j(\boldsymbol{r})) \qquad (6\text{-}36)$$

$$(\psi_i(\boldsymbol{r}),\ (\hat{\hat{H}}-\mathscr{E})\hat{\hat{P}}_g\psi_j(\boldsymbol{r}))$$
$$= (\hbar^2/2m\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}_j-\mathscr{E})[\delta_{ij}-4\pi r_s^2 j_1(|\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}_j-\boldsymbol{k}_i|r_s)/|\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}_j$$
$$-\boldsymbol{k}_i|] \quad 4\pi r_s^2\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\cdot P_l\left(\frac{\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{k}_j}{|\boldsymbol{k}_i|\,|\boldsymbol{k}_j|}\right)$$
$$\cdot j_l(k_i r_s)j_l(k_j r_s)\frac{R_l'(\mathscr{E},r_s)}{R_l(\mathscr{E},r_s)}。 \qquad (6\text{-}37)$$

式中 $g=\{\alpha|t\}$，有性质$|\alpha k_j|=k_j$，因为 α 是一个正交变换。由(6-34)式和(6-35)式知，不同的不可约表示的对称化完量平面波

之间的矩阵元为零，另外相同的不可表示，按不同的列变换的完量平面波之间的矩阵元亦为零。并且由(6-35)式知，当 $m=m'$，矩阵元一般不为零，并且数值与 m 无关。这样我们就得到许许多多的小方块矩阵，原来以 $\{\psi_j\}$ 为基的久期方程就约化成方块对角的形式。当我们选定布里渊区中的一点 $\boldsymbol{k}$，要求 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$。我们就挑选一组 $\{\psi_j\}$，要使 $\{\psi_j\}$ 张成的空间相对于 $\boldsymbol{G}$ 不变，只需要求选一组 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 的平面波相对于 $\boldsymbol{G}$ 是不变的就够了，因为球内部分是对任意 $\{\alpha|\boldsymbol{t}\}$（$\alpha$ 为幺正变换）的操作不变。结果只能对小群 $\boldsymbol{G}_k$ 中的元素才能使 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 不变：

$$\begin{cases} \hat{P}_g e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}} = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}-\alpha^{-1}\boldsymbol{t})} \\ \qquad = e^{-i\alpha(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\boldsymbol{t}}\cdot e^{i(\alpha\boldsymbol{k}+\alpha\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}} \\ \qquad = \text{系数}\cdot e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n+\boldsymbol{K}_l)\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \forall g\in\boldsymbol{G}_k, \\ \alpha\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n,\ \alpha\boldsymbol{K}_j=\boldsymbol{K}_l'。 \end{cases} \tag{6-33}$$

如何由 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}\}$，找一组集合 $\{\boldsymbol{K}_j\}$ 组成相对于 $\boldsymbol{G}_k$ 不变的 $\{e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_j)\cdot\boldsymbol{r}}\}$ 以及这个空间如何约化的方法已经在 §4 中给出。(6-35)和(6-36)式的计算已经有了计算的程序，人们可以通过计算机计算。

在 *OPW* 方法中，久期方程可以写成比较简单的形式：

$$\det\{A_{ij}-\mathscr{E}B_{ij}\}=0,$$

式中 A_{ij} 和 B_{ij} 都是和 $\mathscr{E}$ 无关的常数，但是在 *APW* 方法中，矩阵元是 $\mathscr{E}$ 的复杂的函数，这给计算带来了困难，不过 *APW* 方法的久期方程比 *OPW* 方法要小得多，并且 *APW* 方法不像 *OPW* 方法那样需要假定一些心态，这样使 *APW* 方法能够比较成功地处理过渡金属的电子态。因此 *APW* 方法已经成为研究固体电子态的最有力的工具之一。

(四) $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 方法

Bardeen(1938 年)和 Seitz(1940年)发展了一种 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 的方法，用这种方法，有可能从 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0$（常取 $\boldsymbol{k}_0=0$）的理论计算结果，得到

整个布里渊区中能带结构的知识。这显然是一种很有意义的方法。最近 Lee(1977 年)等很成功地利用 $k\cdot p$ 方法研究了具有 A-15 结构的复杂晶体的电子能带结构。

假设已经知道了 $k=k_0$ 处的本征函数 $\psi_n(k_0, r)$和本征能量 $\mathscr{E}_n(k_0)$。满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+V(r)\right]\psi_n(k_0, r)=\mathscr{E}_n(k_0)\psi_n(k_0, r) \quad (6\text{-}39)$$

现在有 $k=k_0+\Delta k$ 的晶体波函数 $\psi(k_0+\Delta k, r)$，我们把它写成

$$\psi(k_0+\Delta k, r)=e^{i\Delta k\cdot r}\chi(k_0, r), \quad (6\text{-}40)$$

式中由 $\psi(k_0+\Delta k, r)$的 Bloch 性质，可导至 $\chi(k_0, r)$的 Bloch 性质：

$$\chi(k_0, r+R_l)=e^{ik_0\cdot R_l}\chi(k_0, r)。 \quad (6\text{-}41)$$

因此我们可以把它展成如下形式：

$$\chi(k_0, r)=\sum_n a_n\psi_n(k_0, r)。 \quad (6\text{-}42)$$

把(6-40)式代入 $\psi(k_0+\Delta k, r)$满足的薛定谔方程，可求得 $\chi(k_0, r)$满足的方程：

$$\begin{cases}\hat{H}(\Delta k)\chi(k_0, r)=\mathscr{E}(k_0+\Delta k)\chi(k_0, r), \\ \hat{H}(\Delta k)=\exp(-i\Delta k\cdot r)\hat{H}\exp(i\Delta k\cdot r)。\end{cases} \quad (6\text{-}43)$$

关于 $\hat{H}$ 的幺正变换 $\exp(i\Delta k\cdot r)$与 r 是对易的，与动量算子 $\hat{p}=\frac{\hbar}{i}\hat{\nabla}$有：

$$\exp(-i\Delta k\cdot r)\hat{p}\exp(i\Delta k\cdot r)=\hat{p}+\hbar\Delta k。 \quad (6\text{-}44)$$

因此有

$$\hat{H}(\Delta k)=\exp(-i\Delta k\cdot r)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2+V(r)\right]\exp(i\Delta k\cdot r)$$

$$=\hat{H}+\hbar\Delta k\cdot\frac{\hat{p}}{m}+\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta k)^2。 \quad (6\text{-}45)$$

用(6-42)式代入(6-43)式，得方程

$$\sum_n H(\Delta\boldsymbol{k})_{mn}a_n = \mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k})a_m,$$

$$H(\Delta\boldsymbol{k})_{mn} = \left[\mathscr{E}_m(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2(\Delta\boldsymbol{k})^2}{2m}\right]\delta_{mn} + \frac{\hbar(\Delta\boldsymbol{k})^2}{m}p_{mn}(\boldsymbol{k}_0), \tag{6-46}$$

$$p_{mn}(\boldsymbol{k}_0) = \int \overline{\psi_m(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})}\hat{\boldsymbol{p}}\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}。$$

结果决定能量 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k})$ 的久期方程是

$$\det\left\{\left[\mathscr{E}_m(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\boldsymbol{k})^2-\mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k})\right]\delta_{mn} + \frac{\hbar}{m}\Delta\boldsymbol{k}\cdot p_{mn}(\boldsymbol{k}_0)\right\}=0。 \tag{6-47}$$

由 $\frac{i\hbar}{m}\hat{\boldsymbol{p}}=[\boldsymbol{r},\ \hat{\boldsymbol{H}}]$，可得

$$p_{mn}(\boldsymbol{k}_0) = \frac{m}{i\hbar}[\mathscr{E}_m(\boldsymbol{k}_0)-\hat{\boldsymbol{H}}_n(\boldsymbol{k}_0)]\int\overline{\psi_m(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})}\boldsymbol{r}\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}。 \tag{6-48}$$

由于 $\{\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})\}$ 和 $\{\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k}_0)\}$ 事先假定已由其他方法求得，因此通过积分(6-47)的计算以及久期方程(6-46)的求解，就可求得任意 $\Delta\boldsymbol{k}$ 情况下的 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k})$，从而可以求得整个布里渊区的能带。整个能带可以用一些参量 $\int\overline{\psi_m(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})}\boldsymbol{r}\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ 来表征。若设 $\psi_m(\boldsymbol{k}_0,\boldsymbol{r})$ 和 $\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\boldsymbol{r})$ 分别属于 G_{k_0} 群的不可约表示 $\hat{G}^{(\mu)}_{k_0}$ 和 $\hat{G}^{(\nu)}_{k_0}$，$\boldsymbol{r}$ 属于 G_{k_0} 群的向量表示 $\hat{G}^{(\gamma)}_{k_0}$。那末当取遍属于 $\hat{G}^{(\mu)}_{k_0}$ 和 $\hat{G}^{(\nu)}_{k_0}$ 表示的一切 $(m,\ n)$，原来应该有 $3\cdot|\hat{G}^{(\mu)}_{k_0}|\cdot|\hat{G}^{(\nu)}_{k_0}|$ 个矩阵元 $\int\overline{\psi_m(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})}\boldsymbol{r}\psi_n(\boldsymbol{k}_0,\ \boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$，现在可知它只有如下 C 个独立分量数：

$$C=\frac{1}{|G_{k_0}|}\sum_{g\in G_{k_0}}\overline{[T_r\hat{G}^{(\mu)}_{k_0}(g)\cdot T_r\hat{G}^{(\nu)}_{k_0}(g)]}T_r\hat{G}^{(\gamma)}_{k_0}(g)。 \tag{6-49}$$

因此大大地减少了 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k}_0+\Delta\boldsymbol{k})$ 中独立参量的数目。

在通常的计算中，取 $\boldsymbol{k}_0=0$，并且(6-42)式中只取一部分 n，然后用少数几个独立的参量来表示矩阵元 p_{mn}。结果可求得久期方程的解 $\mathscr{E}(\boldsymbol{k}+\Delta\boldsymbol{k})$，改变 $\Delta\boldsymbol{k}$，就可以求得整个布里渊区中的能带。

当我们设 k_0 是能带的一个极值点，并且要求 $k\sim k_0$ 这一小区域中的能带，那末(6-46)式中非对角矩阵元 $\frac{\hbar}{m}(k-k_0)\cdot p_{mn}(k_0)$ 是一个小量，因此我们可把它作为微扰处理，这时正确到 $(\Delta k)^2$ 级，得到的能量是：

$$\hat{H}_n(k_0+\Delta k)=\hat{H}_n(k_0)+\frac{\hbar^2}{2m}(k-k_0)^2+\frac{\hbar}{m}(k-k_0)\cdot p_{nn}(k_0)$$
$$+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{m(\neq n)}\frac{|(k-k_0)\cdot p_{nm}(k_0)|^2}{\hat{H}_n(k_0)-\hat{H}_m(k_0)}。\qquad(6\text{-}50)$$

因为 k_0 是 $\hat{H}(k)$ 的极值点，所以不存在 Δk 的奇次项，因此一定有 $p_{nn}(k_0)=0$，结果

$$\hat{H}_n(k_0+\Delta k)\approx\hat{H}_n(k_0)+\frac{\hbar^2}{2m}(k-k_0)^2$$
$$+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{m(\neq n)}\frac{|(k-k_0)\cdot p_{nm}(k_0)|^2}{\hat{H}_n(k_0)-\hat{H}_m(k_0)}。\qquad(6\text{-}51)$$

由于 $\hat{H}_n(k)$ 是 k 的连续可微的函数，因此我们有

$$\hat{\nabla}\hat{H}_n(k)|_{k=k_0}=\hbar p_{nn}=0(k_0\text{ 是极值点}),$$
$$\frac{\partial^2\hat{H}_n(k)}{\partial k\partial k}\Big|_{k=k_0}=\frac{2\hbar^2}{m^2}\sum_{m(\neq n)}\frac{p_{mn}p_{nm}}{\hat{H}_n(k_0)-\hat{H}_m(k_0)}+\frac{\hbar^2}{m}\hat{I}。\qquad(6\text{-}52)$$

由(6-51)式的第二式，可得有效质量公式：

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{m(\neq n)}\frac{p_{mn}p_{nm}}{\hat{H}_n(k_0)-\hat{H}_m(k_0)}。\qquad(6\text{-}53)$$

本节扼要地介绍了四种能带的计算方法，此外还有一些有用的近似方法，我们没有一一介绍，象赝位法、格林函数方法(KKR)等。所有这里介绍的方法中，我们都用了能带近似，即假定有一个 $V(r)$，其实 $V(r)$ 也是要求的 $\{\psi_n(k,r)\}$ 本征函数的一个泛函，因此整个能带的计算过程是需要一个自洽的过程。现在在许多种近似方法中都已发展了一套自洽计算的程序，可以对能带进行有效的计算，这里不作介绍。

第 二十三 章

晶 格 振 动

§23.1 力常数、动力学矩阵的对称性和正则振动

本节开始，将介绍晶体的微振动理论。它与第二十章分子振动不同之处在于晶体在空间结构上可以认为是"无限大"的，它是由空间上周期性排列的原子或离子组成，我们称这些原子或离子为格点。为了突出晶体的这种周期性的排列有时也把晶体叫成晶格。便于下面叙述，我们不去区分格点是原子还是离子，统称为原子。晶体中的原子也象分子中的原子一样，并不是固定不动的，由于热运动，它们可以围绕平衡位置作热振动。当温度很低时，这种振动的幅度是十分微小的，与格点的间距比较起来是微小到几乎完全可以忽略的程度。在反映晶体结构的 X 光实验中，所有格点都可认为是固定地分布在平衡位置上。但是有些实验现象(像电导等)，必须考虑这种微小的晶格振动。由于热振动是杂乱的，因此就晶格中格点的瞬时位置来说，没有什么周期性排列可言，我们所讲的晶格周期性或晶格所属的空间对称群，都实际上指的是晶格中格点的平衡位置而言。分子是有限大小的物体，空间上不会存在平移对称性，它们所属的空间对称群是点群范畴，而晶体是"无限大"的物体，空间上存在某种分裂的平移的对称性，晶体可以看成是一个个完全相同的有限大小的原子集团，在空间上按照某种平移的周期性排列起来的，这种最小的重复单元称为原胞。晶体的空间对称群是属于空间群的范畴。

要描写一个晶体在空间的瞬时位置，需要用每个原子的瞬时位置才能表征。以后我们记第 n 个原胞中第 i 个原子所处的平衡

位置和瞬时位置分别为 $\boldsymbol{R}^{(ni)}$ 和 $\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}$，这里 $\boldsymbol{R}^{(ni)}$ 可以写成原胞原点位置 $\boldsymbol{R}_n$ 和相对于该原胞原点的第 i 个原子的位置向量 $\boldsymbol{X}^{(i)}$ 之和：

$$\boldsymbol{R}^{(ni)}=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{X}^{(i)}。\tag{1-1}$$

若原胞中有 s 个原子，则 $i=1, 2, \cdots, s$。原胞的总数为 N（N 是一个很大的数，10^{23}！），则 n 指标从 1 取到 N。记

$$\boldsymbol{r}^{(ni)}=\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}-\boldsymbol{R}^{(ni)},\tag{1-2}$$

则 $\boldsymbol{r}^{(ni)}$ 代表第 n 个原胞中第 i 个原子的离开平衡位置 $\boldsymbol{R}^{(ni)}$ 的瞬时位移，是一个小量。$\boldsymbol{r}^{(ni)}$ 是时间 t 的函数，一般应写成 $\boldsymbol{r}^{(ni)}(t)$，只是为了节省才写成 $\boldsymbol{r}^{(ni)}$。它的三个分量为 $\{r_x^{(ni)}, r_y^{(ni)}, r_z^{(ni)}\}$。晶体的动能为：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{ni} m_i\left(\frac{d\boldsymbol{r}^{(ni)}}{dt}\right)^2=\frac{1}{2}\sum_{ni}\sum_{\mu} m_i\left(\frac{dr_\mu^{(ni)}}{dt}\right)^2。\tag{1-3}$$

晶体的势能 U 是原子瞬时位置 $\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}$ 的函数，现在我们把它在平衡位置 $\{\boldsymbol{R}^{(ni)}\}$ 附近展开，保留到二级有

$$U(\{\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}\})=U(\{\boldsymbol{R}^{(ni)}\})+\frac{1}{2}\sum_{ni}\sum_{mj}\sum_{\mu\nu}\frac{\partial^2 U(\{\boldsymbol{R}^{(ni)}\})}{\partial R_\mu^{(ni)}\partial R_\nu^{(mj)}}\cdot r_\mu^{(ni)} r_\nu^{(mj)}+\cdots=U_0+\frac{1}{2}\sum_{ni}\sum_{mj}\sum_{\mu\nu} V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)} r_\mu^{(ni)} r_\nu^{(mj)}+\cdots,\tag{1-4}$$

式中

$$V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}=\frac{\partial^2 U(\{\boldsymbol{R}^{(ni)}\})}{\partial R_\mu^{(ni)}\partial R_\nu^{(mj)}}。\tag{1-5}$$

由于势能函数在平衡位置 $\{\boldsymbol{R}^{(ni)}\}$ 时取极小值，所以(1-4)式中一次项不出现。显然 $V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}$ 具有如下对称性：

$$\begin{cases} V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}=V_{\nu\ \mu}^{(mj)(ni)}, & \text{交换对称性。} \\ \overline{V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}}=V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}, & \text{实性。} \end{cases}\tag{1-6}$$

如果把 $V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}$ 看作是矩阵 $\hat{V}$ 的矩阵元，其行指标是由三个指标 $\{(ni), \mu\}$ 来编号，列指标由 $\{(mj), \nu\}$ 来编号，则性质(1-6)合起来导至 $\hat{V}$ 矩阵是厄密矩阵：

$$\hat{V}^+=\hat{V}。\tag{1-7}$$

如果进一步考虑到晶体还具有一定的空间对称性，那末这种

对称性还会导至对 $\hat{V}$ 矩阵的一系列限制，使 $\hat{V}$ 矩阵的独立矩阵元的数目进一步减少。设晶体所属的空间群为 G，原子平衡位置 $\boldsymbol{R}^{(ni)}$ 在对称操作 g 下变成 $\boldsymbol{R}^{(\overline{ni})}$。记为

$$g\boldsymbol{R}^{(ni)}=\boldsymbol{R}^{(\overline{ni})}, \tag{1-8}$$

式中 $\boldsymbol{R}^{(\overline{ni})}$ 是指第 $\bar{n}$ 个原胞第 $\bar{i}$ 个原子的平衡位置。由于 g 是晶体的对称操作，所以第 $\bar{i}$ 个原子和第 i 个原子一定是相同的，质量也就一定满足

$$m_{\bar{i}}=m_i。 \tag{1-9}$$

符号 $(\overline{ni})$ 也可写成

$$(\overline{ni})=(g(n),\ g(i)), \tag{1-10}$$

这样的标记更突出位置 $(\overline{ni})$ 是由 (ni) 通过变换 g 变换而来的。设 $g=\{\alpha|\tilde{t}\}\in G$，$\alpha$ 是三维空间的正交变换（点群操作），则

$$\begin{aligned} g\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}&=\{\alpha|\tilde{t}\}\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}=\alpha\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}+\tilde{t}\\ &=\alpha(\boldsymbol{R}^{(ni)}+\boldsymbol{r}^{(ni)})+\tilde{t}\\ &=\{\alpha|\tilde{t}\}\boldsymbol{R}^{(ni)}+\alpha\boldsymbol{r}^{(ni)}。 \end{aligned} \tag{1-11}$$

另外记

$$g\widetilde{\boldsymbol{R}}^{(ni)}=g(\boldsymbol{R}^{(ni)}+\boldsymbol{r}^{(ni)})=\boldsymbol{R}^{(ni)'}+\boldsymbol{r}^{(ni)'}, \tag{1-12}$$

因此有

$$\begin{cases} \boldsymbol{R}^{(ni)'}=g\boldsymbol{R}^{(ni)}=\{\alpha|\tilde{t}\}\boldsymbol{R}^{(ni)}=\boldsymbol{R}^{(\overline{ni})},\\ \boldsymbol{r}^{(ni)'}=g\boldsymbol{r}^{(ni)}=\alpha\boldsymbol{r}^{(ni)}。 \end{cases} \tag{1-13}$$

位移 $\boldsymbol{r}^{(ni)}$ 在坐标变换下是一个向量场，写成分量形式：

$$r_\mu^{(ni)'}=\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}r_\nu^{(ni)}=r_\mu^{(\overline{ni})}。 \tag{1-14}$$

在 g 的对称变换下，势能函数变为

$$\begin{aligned} U'&=U_0'+\frac{1}{2}\sum_{ni}\sum_{mj}\sum_{\mu\nu}(V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)})'r_\mu^{(ni)'}r_\nu^{(mj)'}\\ &=U_0'+\frac{1}{2}\sum_{ni}\sum_{mj}\sum_{\mu\nu}\sum_{\mu'\nu'}(V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)})'\alpha_{\mu\mu'}\alpha_{\nu\nu'}r_{\mu'}^{(ni)}r_{\nu'}^{(mj)}。 \end{aligned} \tag{1-15}$$

由于对称变换不改变晶体中原子分布，所以不会改变势函数的形式，所以 $(V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)})'$ 应与 $V_{\mu\nu}^{(\overline{ni})(\overline{mj})}$ 相同，只是把 $(ni)\xrightarrow{g}(\overline{ni})$，$(mj)\xrightarrow{g}(\overline{mj})$。所以有

$$U' = U'_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mu'}\Big[\sum_{ni}\sum_{mj}\sum_{\nu\nu'}\left(V_{\mu}^{(ni)(mj)}\alpha_{\mu\mu'}\alpha_{\nu\nu'}\right)\Big]q_{\mu'}^{(ni)}q_{\nu'}^{(mj)}$$

$$= U'_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mu'\nu'}\sum_{ni}\sum_{mj}(V')_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)}q_{\mu'}^{(ni)}q_{\nu'}^{(mj)}, \tag{1-16}$$

式中我们记$(V')_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)}$为晶体经坐标变换后在$((ni),(mj))$位置的为常数，记

$$\boldsymbol{g}V_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)} = \hat{D}(V')_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)} = \sum_{\mu\nu}\alpha_{\mu'\mu}^{T}V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)}\alpha_{\nu\nu'}, \tag{1-17}$$

由于对称变换不改变原子分布，因此不会改变$((ni),(mj))$位置的为常数，所以我们有

$$\boldsymbol{g}\,V_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)} = V_{\mu'\nu'}^{(ni)(mj)} = \sum_{\mu\nu}\alpha_{\mu'\mu}^{T}V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)}\alpha_{\nu\nu'}, \tag{1-18}$$

写成矩阵形式为

$$\boldsymbol{g}\,\hat{V}^{(ni)(mj)} = \hat{V}^{(ni)(mj)} = \hat{\alpha}^{T}\hat{V}^{(ni)(mj)}\hat{\alpha}。 \tag{1-19}$$

当$\boldsymbol{g}=\{\boldsymbol{e}|\boldsymbol{R}_l\}\in\boldsymbol{G}$，则$\boldsymbol{\alpha}=\boldsymbol{e}$，有$\boldsymbol{R}^{(ni)}=\boldsymbol{R}^{(ni)}+\boldsymbol{R}_l$，$\boldsymbol{R}^{(mj)}=\boldsymbol{R}^{(mj)}+\boldsymbol{R}_l$，若取$\boldsymbol{R}_l=-\boldsymbol{R}_n$，则(1-19)式化为

$$\hat{V}^{(ni)(mj)} = \hat{V}^{(0i)(m-nj)}, \tag{1-20}$$

若取$\boldsymbol{R}_l=-\boldsymbol{R}_m$，则有

$$\hat{V}^{(ni)(mj)} = \hat{V}^{(n-mi)(0j)}。 \tag{1-21}$$

从(1-20)和(1-21)式知，$\hat{V}^{(ni)(mj)}$是$\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m$的函数，这是晶体平移对称性的结果。记$\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m$为$\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m}$，现在我们可以把函数$\hat{V}^{(ni)(mj)}$展成

$$\begin{cases} V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)} = \dfrac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{q}}V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})}, \\ V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{n}}V_{\mu\nu}^{(ni)(mj)}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})}。 \end{cases} \tag{1-22}$$

由性质(1-6)可以得

$$\begin{cases} V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q}) = V_{\nu\mu}^{(j)(i)}(-\boldsymbol{q}), \\ \overline{V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})} = V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(-\boldsymbol{q})。 \end{cases} \tag{1-23}$$

若以对指标$\{(i)\mu\}$作为一个矩阵的行指标，$\{(j)\nu\}$作为矩阵的列指标，则$\{V_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})\}$可以看作是矩阵$\hat{V}(\boldsymbol{q})$，等式(23)可以导至

$$\hat{V}^{+}(\boldsymbol{q}) = \hat{V}(\boldsymbol{q})。 \tag{1-24}$$

因此$\hat{V}$矩阵的富里叶分量$\hat{V}(\boldsymbol{q})$与$\hat{V}$矩阵一样也是一个厄密矩

阵。现在由(1-18)式两边乘 $e^{-iq\cdot(n-m)}$，对 n 求和，则得

$$\begin{aligned}
g\hat{V}^{(i)(j)}_{\mu\nu}(q) &= {}_D\hat{V}^{(i)(j)}_{\mu\nu}(q) = \sum_n \sum_{\mu'\nu'} \alpha_{h'\mu}\alpha_{\nu'\nu} V^{(\overline{n})(\overline{m})}_{\mu'\nu'} e^{-iq\cdot(n-m)} \\
&= \sum_q \sum_n \sum_{\mu'\nu'} \alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu} V^{(\overline{n})(\overline{m})}_{\mu'\nu'} e^{-i\alpha q\cdot\alpha(n-m)} \\
&= \sum_n \sum_{\mu'\nu'} \alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu} V^{(\overline{n})(\overline{m})}_{\mu'\nu'} e^{-i\alpha q\cdot[\alpha(n-m)]} \\
&= \sum_q \sum_n \sum_{\mu'\nu'} \alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu} V^{(\overline{n})(\overline{m})}_{\mu'\nu'} e^{-i\alpha q\cdot(\overline{n}-\overline{m})} \\
&= (\hat{\alpha}^T \hat{V}^{(i)(j)}(\alpha q)\hat{\alpha})_{\mu\nu}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow g\hat{V}^{(i)(j)}(q) = \hat{V}^{(i)(j)}(q) = \hat{\alpha}^T \hat{V}^{(i)(j)}(\alpha q)\hat{\alpha}, \forall \{\alpha|\tilde{t}\} \in G_q \quad (1\text{-}25)$$

由 $\hat{\alpha}$ 是正交矩阵，上式亦可写成

$$\hat{V}^{(i)(j)}(\alpha q) = \hat{\alpha}\hat{V}^{(i)(j)}(q)\hat{\alpha}^T, \ \forall \{\alpha|\tilde{t}\} \in G_q \quad (1\text{-}26)$$

(1-24)式和(1-25)(或(1-26))式可以使 $\hat{V}(q)$ 矩阵的独立矩阵元数目大大减少。

当 $\{\alpha|t\} \in G_q$ 时，G_q 为波矢 q 的小群，这时

$$\alpha q = q + K_\alpha, \ \forall \{\alpha|\tilde{t}\} \in G_q \subset G_q$$

K_α 为倒格矢。那末(1-25)式就成为

$$\hat{V}^{(i)(j)}(q) = \hat{\alpha}^T \hat{V}^{(i)(j)}(q + K_\alpha)\hat{\alpha}, \ \forall \{\alpha|\tilde{t}\} \in G_q. \quad (1\text{-}27)$$

由 $\hat{V}^{(i)(j)}(q)$ 的定义(1-22)，显然有如下周期性：

$$\hat{V}^{(i)(j)}(q + K_m) = \hat{V}^{(i)(j)}(q) \quad (1\text{-}28)$$

K_m 为任意倒格矢。所以有

$$\hat{V}^{(i)(j)}(q) = \hat{\alpha}^T \hat{V}^{(i)(j)}(q)\hat{\alpha}, \ \forall \{\alpha|\tilde{t}\} \in G_q. \quad (1\text{-}29)$$

若波矢星 $\{q^*\}$ 中存在$(-q)$，则一定存在 $\{s|\tau_s\} \in G$，使

$$sq = -q + K_s$$

由(1-25)式可得

$$\hat{V}^{(i)(j)}(q) = \hat{S}^T \hat{V}^{(i)(j)}(-q)\hat{S}, \ sq = -q + K_s.$$

$$\Rightarrow \hat{V}^{(i)(j)}(-q) = \overline{\hat{V}^{(i)(j)}(q)} = \hat{S}^T \hat{V}^{(i)(j)}(q)\hat{S}, \quad (1\text{-}30)$$

$$sq = -q + K_s,$$

如果存在反演操作 i，那末 $iq = -q$，所以 $s = i$，结果上式就成为 $\overline{\hat{V}^{(i)(j)}(q)} = \hat{V}^{(i)(j)}(q)$。若定义

$$(\hat{C})^{ii'}_{\mu\mu'} = \delta_{\mu\mu'}\delta(i, \{s|\tilde{t}\}(i')) \quad (1\text{-}31)$$

则(1-30)式可写成矩阵形式

$$\overline{\hat{V}(\boldsymbol{q})}=\hat{C}^{-1}\hat{V}(\boldsymbol{q})\hat{C}。\tag{1-32}$$

$\hat{C}$ 是实正交的。由§4.6定理一，当 $\hat{C}^T=\hat{C}$ 时，$\hat{V}(\boldsymbol{q})$可以变成实的，由此知 $\hat{V}(\boldsymbol{q})$可变成实的条件是 $\hat{C}^2=\hat{I}$，这要求 $s^2=e$。由§4.6知，取 $\hat{U}=\hat{C}^{\frac{1}{2}}$，则 $\hat{U}\hat{U}^+=\hat{C}$，可使 $\hat{V}(\boldsymbol{q})'=\hat{U}^{-1}\hat{V}(\boldsymbol{q})\hat{U}$ 是实的。

现在我们来建立简谐近似下晶格振动的力学运动方程，由牛顿力学知

$$m_i\ddot{r}_\mu^{(ni)}=-\sum_{mj}\sum_\nu V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}r_\nu^{(mj)},\tag{1-33}$$

上述方程组的特解可写成形式：

$$r_\mu^{(ni)}=\frac{u_\mu^{(ni)}}{\sqrt{m_i}}e^{-i\omega t},\tag{1-34}$$

ω 为振动圆频率，简称振动频率，把(1-34)式代入(1-33)式，可得到振幅 $u_\mu^{(ni)}$ 满足的方程组：

$$\begin{cases}\omega^2u_\mu^{(ni)}=\sum\limits_{(mj)}\sum\limits_\nu D_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}u_\nu^{(mj)},\\ D_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}=_D\dfrac{1}{\sqrt{m_im_j}}V_{\mu\ \nu}^{(ni)(mj)}。\end{cases}\tag{1-35}$$

写成矩阵形式为：

$$\begin{cases}\hat{D}\hat{u}-\omega^2\hat{u}=0,\\ \hat{D}=_D\hat{m}^{-\frac{1}{2}}\hat{V}\hat{m}^{-\frac{1}{2}},\\ (\hat{m}^{-\frac{1}{2}})_{(ni\mu),(mj\nu)}=_Dm_i^{-\frac{1}{2}}\delta_{ij}\delta_{\mu\nu}\delta_{nm}。\end{cases}\tag{1-36}$$

在空间对称操作下，由于 $\hat{m}^{-\frac{1}{2}}$是不变的，所以 $\hat{D}$ 与 $\hat{V}$ 具有完全相同的对称性质(1-18)式。由于 $\hat{m}^{-\frac{1}{2}}$是厄密的，所以由 $\hat{V}$ 的厄密性，立即导至 $\hat{D}$ 矩阵亦是厄密的。结果象 $\hat{V}$ 一样，对 $\hat{D}$矩阵，亦存在如下关系：

$$\begin{cases}\hat{D}^+=\hat{D}\\ \hat{D}^{(ni)(mj)}=\hat{\alpha}^T\hat{D}^{(\overline{ni})(\overline{mj})}\hat{\alpha}。\end{cases}\tag{1-37}$$

要使方程(1-36)有非平庸解，ω^2 必须满足

$$\det(\hat{D}-\omega^2\hat{I})=0。 \tag{1-38}$$

这是一个 $3sN\times 3sN$ 的久期方程，所以一般可得 $3sN$ 个本征值和 $3SN$ 个线性无关的本征矢，这些本征值对应的 ω_j 与分子振动一样，亦称为简振频率；有时也称正则频率。这种振动称为正则振动，有时也称为简振振动。一般这 $3SN$ 个本征值，有些是相同的，也就是说对应一个 ω_j^2，有几个线性无关的解：$\hat{u}_{j\lambda}$，$\lambda=1,2,\cdots,\lambda_j$。$\lambda_j$ 称为 ω_j^2 的简并度。由于 $\hat{D}$ 是厄密的，$\hat{m}^{-\frac{1}{2}}$ 和 $\hat{V}$ 都是正定矩阵，所以 $\hat{D}$ 也是正定的，因此 $\hat{D}$ 的所有本征值 $\{\omega_j^2\}$ 都是非负的实数。对应一个 ω_j^2，我们取正的根 ω_j，这样规定了正则振动的频率都是正的。

进一步，我们利用体系的平移不变性（平移对称群是 T），我们可以把 $3sN\times 3sN$ 的如此巨大的久期方程 (1-36) 约化成很小的许许多多的小久期方程。令

$$u_\mu^{(n)}=u_\mu^{(n)}(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{n}} \tag{1-39}$$

为本征方程(1-35)的特解，展开

$$\begin{cases}\hat{D}_{\mu\nu}^{(n)(mj)}=\dfrac{1}{N}\sum\limits_{\boldsymbol{q}}D_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})},\\ D_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})=\sum\limits_{\boldsymbol{n}}D_{\mu\nu}^{(n)(mj)}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{m})}。\end{cases} \tag{1-40}$$

则 $u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q})$ 满足

$$\omega^2u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q})=\sum_\nu\sum_j D_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})u_\nu^{(j)}(\boldsymbol{q})。 \tag{1-41a}$$

以 $\{(i)\alpha\}$ 为行指标，$\{(j)\nu\}$ 为列指标，则 $\{u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q})\}$ 写成一列矩阵 $\hat{u}(\boldsymbol{q})$，$\{D_{\mu\nu}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})\}$ 写成 $3s\times 3s$ 的矩阵 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$，我们称 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 为动力学矩阵。方程(1-39)可写成矩阵的形式：

$$\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{u}(\boldsymbol{q})=\omega^2(\boldsymbol{q})\hat{u}(\boldsymbol{q}), \tag{1-41b}$$

久期方程为

$$\det(\hat{D}(\boldsymbol{q})-\omega^2(\boldsymbol{q})\hat{I})=0。 \tag{1-42}$$

这是一个 $3s\times 3s$ 的久期方程。由 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的定义(1-40)可知

$$\hat{D}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_n)=\hat{D}(\boldsymbol{q}),\quad \boldsymbol{K}_n\text{ 为任意的倒格矢。} \tag{1-43}$$

像 $\hat{V}(\boldsymbol{q})$ 矩阵一样，动力学矩阵 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 亦有如下对称性：

$$\begin{cases} \hat{D}(\boldsymbol{q})^{+}=\hat{D}(\boldsymbol{q}), \\ \hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\boldsymbol{q})=\hat{\alpha}^{T}\hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\alpha\boldsymbol{q})\hat{\alpha}, \ \forall\{\alpha|\tilde{\boldsymbol{t}}\}\in\boldsymbol{G}_{\circ} \end{cases} \tag{1-44}$$

类同(1-29)式和(1-32)式,我们有

$$\begin{cases} \hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\boldsymbol{q})=\hat{\alpha}^{T}\hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\boldsymbol{q})\hat{\alpha}, \ \forall\{\alpha|\tilde{\boldsymbol{t}}\}\in\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}, \\ \overline{\hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\boldsymbol{q})}=\hat{S}^{T}\hat{D}^{(\alpha)(\beta)}(\boldsymbol{q})\hat{S}, \ \forall s\boldsymbol{q}=-\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{s}\circ \end{cases} \tag{1-45}$$

由(1-43)式,我们立即可得到如下方程:

$$\begin{cases} (\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda)=\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda)\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda), \\ \lambda=1,\ 2,\ \cdots,\ \lambda_{sj}\circ \end{cases}$$

式中 $\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda)$是代表波矢为 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}$ 的本征值为 ω_{j}^{2} 的第 λ 个本征矢,简并度为 λ_{sj}。结果集合$\{\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n})\}$和集合$\{\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q})\}$是重合的。有

$$\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n})=\omega_{j'}^{2}(\boldsymbol{q})\circ$$

不失普遍性,我们可以定义 $\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n})$和 $\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q})$对应,结果有

$$\begin{cases} \omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n})=\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q}), \\ \hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda)=\sum\limits_{\lambda'}C_{\lambda'}\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j\lambda')\circ \end{cases} \tag{1-46}$$

当 $\omega_{j}^{2}(\boldsymbol{q})$是非简并时,

$$\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j)=e^{i\delta}\hat{u}(\boldsymbol{q}|j),$$

选取位相使 $\delta=0$,则有

$$\hat{u}(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{n}|j)=\hat{u}(\boldsymbol{q}|j)\circ \tag{1-47}$$

在 $\boldsymbol{k}$ 空间,由于存在这样的周期性,使得真正独立的正则振动可以只限于第一布里渊区中的那些 $\boldsymbol{q}$。第一布里渊区中的 $\boldsymbol{q}$ 的点数正好为 N,因此原来的 $3sN\times3sN$ 的久期方程 (1-36) 分解成 N 个 (每一个对应不同的 $\boldsymbol{q}$ 值)$3s\times3s$ 的小久期方程 (1-42)。对于第一布里渊区中每一 $\boldsymbol{q}$,可以求得方程 (1-41) 的 $3s$ 个线性无关解 $\hat{u}(\boldsymbol{q})$,每一个对应一种正则振动,结果独立的正则振动数目仍旧是 $3sN$ 个。晶体的任意振动都可以由这 $3sN$ 个独立的正则振动的线性叠加组成,这是反映了微分方程(1-33)的通解是 $3SN$个特解的线性组合,组合系数由初始条件决定。

根据 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的厄密性,$3s$ 个本征矢满足正交性和封闭性关系:

$$\begin{cases}\sum_{i\mu}\overline{u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}\,|\,j\lambda)}u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}\,|\,j'\lambda')=\delta_{jj'}\,\delta_{\lambda\lambda'},\\ \sum_{j\lambda}\overline{u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}\,|\,j\lambda)}u_{\mu'}^{(i')}(\boldsymbol{q}\,|\,j\lambda)=\delta_{ii'}\delta_{\mu\mu'}。\end{cases}\tag{1-48}$$

这里选取了归一化常数为 1，相当于取某种质量（可以是原胞的质量）为 1。当求得了解 $\{u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}\,|\,j\lambda)\}$，就可由(1-34)和(1-39)式求得位移：

$$r_\mu^{(nl)}=\frac{1}{\sqrt{m_i}}u_\mu^{(nl)}e^{-i\omega t}=\frac{1}{\sqrt{m_i}}u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}\,|\,j\lambda)e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{n}-\omega t)}。\tag{1-49}$$

对应每一种正则振动，就有一种正则位移，它由上式确定。

从上面的讨论，我们可看到，晶体的 $3sN$ 个正则振动可以分成 $3s$ 支，“支”的指标是用 $(j\lambda)$ 来表征，不同的 $(j\lambda)$ 就对应不同的支。对于确定 $(j\lambda)$ 的支，有 N 个不同的 $\boldsymbol{q}$（第一布里渊区中的值）对应 N 个正则振动，形成这一支晶格振动的一个振动谱。振动频率为 $\omega_j(\boldsymbol{q})$，它是 $\boldsymbol{q}_j$ 的函数。因此若以 $\boldsymbol{q}$ 为横坐标，$\omega_j(\boldsymbol{q})$ 为纵坐标，取遍第一布里渊区的所有 $\boldsymbol{q}$，就可得到一支晶格振动频率的谱线，简称频谱。在这 $3s$ 支振动中，其中有 3 支是属于声学模振动的，简称声学模，有 $3s-3$ 支是属于光学模振动的，简称光学模。例如金刚石结构，每个原胞有 2 个原子，$s=2$，所以总共只有 6 支，3 支属声学模，3 支属光学模。又如 A-15 化合物，每个原胞含有 8 个原子，因此有 3 支声学模和 21 支光学模。光学模实际上描述原胞中原子相对运动的振动，声学模是描述原胞作为一个整体的原胞间相对运动的振动。因此一个晶体的原胞越复杂，那末光学模振动也越多。

§23.2 对称化基及久期方程的约化

求解方程(1-36)的本征值和本征矢的问题，实际上是使 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 矩阵对角化的问题，它是一个 $3s\times3s$ 的矩阵，利用下面将要引进的群论方法，可以使问题大大简化。利用对称化基，就可以使动力学矩阵方块对角化。

由(1-14)式知，位移 $r^{(nl)}$ 经对称变换 $g=\{a|\bar{t}\}$ 之后，按如下规则变换：

$$r_\mu^{(\overline{nl})}=r_\mu^{(nl)'}=\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}r_\nu^{(nl)}=\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}\frac{1}{\sqrt{m_l}}u_\nu^{(nl)}。 \tag{2-1}$$

现在设 $\hat{u}(q|j\lambda)$ 是 $\hat{D}(q)$ 的本征值为 $\omega_j^2(q)$ 的一个本征矢，对应这样的正则振动的位移的变换关系是：

$$r_\mu^{(nl)}=\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}\frac{1}{\sqrt{m_l}}u_\nu^{(j)}(q|j\lambda)e^{iq\cdot n}e^{-i\omega_j t}。 \tag{2-2}$$

由(1-13)式知，若我们记 $g=\{\alpha|w+R\}\in G$，w 为非整数平移，则

$$R^{(\overline{nl})}=\{\alpha|w+R\}R^{(nl)}$$

$$\Rightarrow R^{(nl)}=\{\alpha|w+R\}^{-1}R^{(\overline{nl})}$$

$$=\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}(w+R)\}R^{(\overline{nl})}。$$

由定义(1-1)式，得

$$R_n=\alpha^{-1}R_{\bar{n}}+\{\alpha|w+R\}^{-1}X^{(\bar{l})}-X^{(l)}。 \tag{2-3}$$

代入(2-2)式中的 $q\cdot n=q\cdot R_n$ 项，得

$$r_\mu^{(\overline{nl})}=\left[\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}\frac{1}{\sqrt{m_l}}u_\nu^{(j)}(q|j\lambda)\right]e^{i(q\cdot\alpha^{-1}R_{\bar{n}}-\omega_j t)}e^{iq\cdot(\alpha^{-1}X^{(\bar{l})}-X^{(l)})}$$

$$=\left[\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}\frac{1}{\sqrt{m_l}}u_\nu^{(j)}(q|j\lambda)e^{iq\cdot(\alpha^{-1}X^{(\bar{l})}-X^{(l)})}\right]e^{i(\alpha q\cdot\bar{n}-\omega_j t)}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{m_{\bar{l}}}}u_\mu^{(\bar{l})}(\alpha q|j\lambda)e^{i(\alpha q\cdot\bar{n}-\omega_j t)}, \tag{2-4}$$

这里定义了

$$u_\mu^{(\bar{l})}(\alpha q|j\lambda)=\sum_\nu \alpha_{\mu\nu}\cdot u_\nu^{(l)}(q|j\lambda)e^{iq\cdot(\alpha^{-1}X^{(\bar{l})}-X^{(l)})}。 \tag{2-5}$$

上式我们可以写成

$$u_\mu^{(\bar{l})}(\alpha q|j\lambda)=\sum_{l'}\sum_\nu \Gamma_{\mu\nu}^{\bar{l}l'}(q|g)u_\nu^{(l')}(q|j\lambda), \tag{2-6}$$

$$\Gamma_{\mu\nu}^{\bar{l}l'}(q|g)=\alpha_{\mu\nu}\delta(\bar{l}',\ g^{-1}(\bar{l}))e^{iq\cdot(\alpha^{-1}X^{(\bar{l})}-X^{(l')})}。 \tag{2-7}$$

(2-7)式中，因为 $\bar{l}=g(l)$，所以 $l=g^{-1}(\bar{l})$，$\delta(\bar{l}',\ g^{-1}(\bar{l}))$ 代表当 $\bar{l}'=l$ 时为1，其余为零。$\Gamma_{\mu\nu}^{\bar{l}l'}(q|g)$ 为 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 矩阵的第 $(\bar{l}\mu)$ 行第 $(l'\nu)$ 列的矩阵元。由定义(2-7)及矩阵乘积的定义得：

$$
\begin{aligned}
(\hat{\Gamma}(\alpha' q|g)\hat{\Gamma}(q|g'))^{q}_{\mu\nu} &= \sum_{q''\mu'} \Gamma^{q''}_{\mu\mu'}(\alpha' q|g)\Gamma^{q''}_{\mu'\nu}(q|g') \\
&= \sum_{\mu'} \alpha_{\mu\mu'}\alpha'_{\mu'\nu} \sum_{i'} \delta(i', g^{-1}(i))\delta(j, g'^{-1}(i')) \\
&\quad \cdot e^{i\alpha' q\cdot[g^{-1}X^{(i)}-X^{(i')}]} \cdot e^{iq\cdot[g'^{-1}X^{(j')}-X^{(j)}]} \\
&= (\hat{\alpha}\cdot\hat{\alpha}')_{\mu\nu} \sum_{i'} \delta(i', g^{-1}(i))\delta(j, g'^{-1}(i')) \\
&\quad \cdot \exp\{i\alpha' q\cdot[g^{-1}X^{(i)} - X^{(i')}] + i\alpha' q\cdot[X^{(i')} - g'X^{(j)}]\} \\
&= (\hat{\alpha}\cdot\hat{\alpha}')_{\mu\nu}\delta(j, g'^{-1}g^{-1}(i)) \exp\{i\alpha' q\cdot[g^{-1}X^{(i)} - g'X^{(j)}]\} \\
&= (\hat{\alpha}\cdot\hat{\alpha}')_{\mu\nu}\delta(j, (gg')^{-1}(i)) \exp\{iq\cdot[g'^{-1}g^{-1}X^{(i)} - X^{(j)}]\} \\
&= (\hat{\alpha}\cdot\hat{\alpha}')_{\mu\nu}\delta(j, (gg')^{-1}(i)) \exp\{iq\cdot[(gg')^{-1}X^{(i)} - X^{(j)}]\} \\
&= \Gamma^{q}_{\mu\nu}(q|gg')。
\end{aligned}
$$

结果我们得到矩阵等式：

$$
\hat{\Gamma}(q|gg') = \hat{\Gamma}(\alpha' q|g)\hat{\Gamma}(q|g')。 \tag{2-8}
$$

式中 $g' = \{\alpha'|\tilde{t}'\} \in G$。由 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 的定义(2-7)式，由于因子 $\delta(i', g^{-1}(i))$，使得 $g^{-1}(R_n + X^{(i)}) = R_{n'} + X^{(i')}$。结果

$$
\begin{aligned}
g^{-1}X^{(i)} - X^{(i')} &= g^{-1}(R_n + X^{(i)}) - \alpha^{-1}R_{n'} - X^{(i')} \\
&= R_{n'} + X^{(i')} - \alpha^{-1}R_n - X^{(i')} = R_{n'} - \alpha^{-1}R_n \in T
\end{aligned} \tag{2-9}
$$

因此 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 是满足如下等式：

$$
\hat{\Gamma}(q + K_n|g) = \hat{\Gamma}(q|g),\ \forall g \in G。 \tag{2-10}
$$

式中 K_n 为任意倒格矢。因此当

$$
\forall g, g' \in G_q(\text{波矢 } q \text{ 的小群}), \tag{2-11}
$$

我们有

$$
\begin{cases} \alpha' q = q + K', \\ \alpha q = q + K。 \end{cases} \tag{2-12}
$$

K, K' 为零或某一倒格矢。由(2-9)式，这时有

$$
\begin{cases} \hat{\Gamma}(q|gg') = \hat{\Gamma}(q|g)\hat{\Gamma}(q|g'), \\ \hat{\Gamma}(q|g'g) = \hat{\Gamma}(q|g')\hat{\Gamma}(q|g)。 \end{cases} \quad \forall g, g' \in G_q。 \tag{2-13}
$$

结果矩阵 $\{\hat{\Gamma}(q|g)\}$ 构成了小群 G_q 的一个同态，所以可作为小群 G_q 的一个表示。另外由定义(2-7)，我们立即有

$$
\hat{\Gamma}^{+}(q|g) = \hat{\Gamma}(q|g^{-1}) = \hat{\Gamma}(q|g)^{-1}。 \tag{2-14}
$$

因此这个表示是幺正的。

现证明，对于 $\forall g\in G_q$，$\hat{\Gamma}(q|g)$ 与动力学矩阵是对易的。由 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 的定义(2-7)和(1-39)式，可导得：

$$
\begin{aligned}
&(\hat{\Gamma}(q|g)\hat{D}(q)\hat{\Gamma}^{+}(q|g))^{g}_{\mu\nu}\\
&=(\hat{\Gamma}(q|g))^{g}_{\mu\mu'}D^{(g')(j')}_{\mu'\nu'}(q)(\hat{\Gamma}^{+}(q|g))^{j'g}_{\nu'\nu}\\
&=\sum_{i'\mu}\sum_{j'\nu}\alpha_{\mu\mu'}\delta(i',\ g^{-1}(i))D^{(g')(j')}_{\mu'\nu'}(q)\alpha_{\nu'\nu}\delta(j',\ g^{-1}(j))\\
&\quad\cdot\exp[iq\cdot(g^{-1}X^{(i)}-X^{(i')})]\exp[-iq\cdot(g^{-1}X^{(j)}-X^{(j')})]\\
&=\sum_{i'j'}D^{(g')(j')}_{\mu\nu}(aq)\delta(g(i'),\ i)\delta(g(j'),\ j)\\
&\quad\cdot\exp[iq\cdot(g^{-1}X^{(i)}-X^{(i')})]\exp[-iq\cdot(g^{-1}X^{(j)}-X^{(j')})]\\
&=\sum_{i'j'}D^{(g')(j')}_{\mu\nu}(aq)\delta(g(i'),\ i)\delta(g(j'),\ j)\\
&\quad\cdot\exp\{iq\cdot[a^{-1}X^{(i)}-X^{(i')}-a^{-1}(\tau+R)]\}\\
&\quad\cdot\exp\{-iq\cdot[a^{-1}X^{(j)}-X^{(j')}-a^{-1}(\tau+R)]\}\\
&=D^{(i)(j)}_{\mu\nu}(aq)\exp\{iq\cdot[a^{-1}X^{(i)}-a^{-1}X^{(i)}]\}\\
&\quad\cdot\exp\{-iq\cdot[a^{-1}X^{(j)}-a^{-1}X^{(j)}]\}\\
&=D^{(i)(j)}_{\mu\nu}(aq)=D^{(i)(j)}_{\mu\nu}(q+K)=D^{(i)(j)}_{\mu\nu}(q)。
\end{aligned}
$$

结果我们导得矩阵等式：

$$\hat{\Gamma}(q|g)\hat{D}(q)\hat{\Gamma}^{+}(q|g)=\hat{D}(q),\ \forall g\in G_q。\qquad(2\text{-}15)$$

由幺正性(2-14)式，得

$$\hat{\Gamma}(q|g)\hat{D}(q)=\hat{D}(q)\hat{\Gamma}(q|g),\ \forall g\in G_q。\qquad(2\text{-}16)$$

所以 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 与 $\hat{D}(q)$ 对易。如果我们把 $\hat{\Gamma}(q|g)$ 看作是作用在由原胞中原子位移所组成的 $3s$ 维线性向量空间中的一个变换操作，它相当于一个线性算子在这个空间中的表示，$\hat{D}(q)$ 也可以看作是一个线性算子的表示。那末所有 $\{\hat{\Gamma}(q|g),\ g\in G_q\}$ 矩阵的全体构成了一个群，这个群同构于小群 G_q。$\hat{D}(q)$ 相对于矩阵群 $\hat{\Gamma}(q|G_q)$ 来说，相当于是一个"对称算子"，所以按照对称算子的一般性（$\hat{D}(q)$ 还是厄密的），它的本征值为 ω_j^2 的简并的本征矢可构成群 G_q 的一个表示。设

$$\hat{D}(q)\hat{u}(q|j\lambda)=\omega_j^2\hat{u}(q|j\lambda)$$

则由性质(2-12)，知

$$\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda)=\omega_j^2\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda),\ \forall\boldsymbol{g}\in G_{\boldsymbol{q}}。\tag{2-17}$$

因此 $\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda)$ 亦是 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征值为 ω_j^2 的本征矢，所以它可以写成 $\{\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda):\lambda=1,2,\cdots,j_\lambda\}$ 的线性组合：

$$\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda)=\sum_{\lambda'}G_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g})_{\lambda'\lambda}\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda')。\tag{2-18}$$

由性质(2-13)，不难证明

$$\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g}_1)\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g}_2)=\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g}_1\boldsymbol{g}_2),\quad\forall\boldsymbol{g}_1,\boldsymbol{g}_2\in G_{\boldsymbol{q}}。\tag{2-19}$$

因此 $G_{\boldsymbol{q}}^{(j)}$ 是小群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的一个表示。在不存在偶然简并的情况下，这个表示是不可约的。在一般情况下，这个表示 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}$ 是可约的，我们可通过相同 j 的不同 λ 的 $\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda)$ 的重新线性组合，使在组合后的一组本征函数下，$\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}$ 可以变成方块对角的，即变成 $G_{\boldsymbol{q}}$ 某些的不可约表示的直和。

从上面讨论可知，$\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征函数在 $\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|G_{\boldsymbol{q}})$ 的作用下，可按小群 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的不可约表示的基的变换性质来分类，每个正则振动的 $\hat{u}(\boldsymbol{q})$ 一定属于按 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的某个不可约表示 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(j)}$ 的某列变换的。现在我们来求 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征矢全体 ($3s$ 个)究竟属于 $G_{\boldsymbol{q}}$ 的那些不可约表示。由 $\{\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda')\}$ 的正交性关系(1-48)，不难从(2-18)式可得

$$\hat{u}^+(\boldsymbol{q}|j'\lambda')\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q}|j\lambda)=\delta_{jj'}G_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g})_{\lambda'\lambda},$$

写成分量的形式为

$$\overline{u_\mu^{(j')}(\boldsymbol{q}|j'\lambda')}\Gamma_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})u_\nu^{(j)}(\boldsymbol{q}|j\lambda)=\delta_{jj'}G_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g})_{\lambda'\lambda},\ \forall\boldsymbol{g}\in G_{\boldsymbol{q}}。\tag{2-20}$$

如果我们记矩阵 $\hat{u}(\boldsymbol{q})$ 和 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{g})$ 的元素为

$$\begin{cases}(\hat{u}(\boldsymbol{q}))_{\nu\lambda}^{\alpha}=u_\nu^{(j)}(\boldsymbol{q}|j\lambda),\\(\hat{G}_{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{g}))_{\lambda'\lambda}^{jj'}=\delta_{jj'}G_{\boldsymbol{q}}^{(j)}(\boldsymbol{g})_{\lambda'\lambda}。\end{cases}\tag{2-21}$$

那末(2-20)式可以写成矩阵形式：

$$\hat{u}(\boldsymbol{q})^+\hat{\Gamma}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})\hat{u}(\boldsymbol{q})=\hat{G}_{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{g}),\quad\forall\boldsymbol{g}\in G_{\boldsymbol{q}}。\tag{2-22}$$

不难看出 $\hat{u}(\boldsymbol{q})$ 是幺正的，结果由(2-22)式两边求迹得

$$\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}(q|g)=\mathrm{Tr}\hat{G}_q(g)=\sum_j \mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)$$
$$=\sum_j\sum_\gamma a_j^{(\gamma)}(q)\mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g),\ \forall g\in G_q。 \tag{2-23}$$

$a_j^{(\gamma)}$ 为 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 表示约化中包含不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的重数，结果按特征标的正交性公式，有

$$b^{(\gamma)}(q)=\sum_j a_j^{(\gamma)}(q)=\frac{1}{|G_q|}\sum_{g\in G_q}\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)}\cdot\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}(q|g)。 \tag{2-24}$$

$b^{(\gamma)}(q)$就是波矢为 q 的正则振动中属于不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的重数，由公式(2-24)，我们知道了 $\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}(q|g)$，就可求得重数。结果求正则振动中包含那些不可约表示几重的分解式就归结为对 G_q 的表示矩阵 $\{\hat{\Gamma}(q|g)\}$ 的约化，记 $\hat{\Gamma}(q)=\{\hat{\Gamma}(q|g):g\in G_q\}$，则

$$\hat{\Gamma}(q)=\sum_\gamma{}^{\oplus} b^{(\gamma)}(q)\hat{G}_q^{(\gamma)}。 \tag{2-25}$$

由 $\hat{\Gamma}(q|g)$的定义(2-7)，当 $g=\{e|R\}$，$R\in T$ 时，有

$$\Gamma_{\mu\mu'}^{ss'}(q|g)=\delta_{\mu\nu}\delta(i',\ g^{-1}(i))e^{iq\cdot(g^{-1}X^{(0)}-X^{(\omega)})}$$
$$=\delta_{\mu\nu}\delta(i',\ i)e^{-iq\cdot R}$$
$$\Rightarrow\hat{\Gamma}(q|\{e|R\})=e^{-iq\cdot R}\hat{I},\quad\forall\{e|R\}\in T。 \tag{2-26}$$

这表明$\{\hat{\Gamma}(q|g)\}$是小群 G_q 的一个允许的小表示，因此它的分解式(2-25)中的 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 亦一定是小群 G_q 的不可约的允许小表示。所有这些允许的不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 都可以从 Kovalev 表的 G_q/T 商群的不可约投影表示求得。如何由不可约的投影表示求 G_q 的允许的不可约表示已经在第八章讲过。在下节中我们将通过一个例子来说明具体问题中如何对正则振动进行对称分类的。

现在来进一步化简(2-24)式。(2-24)式可写成

$$b^{(\gamma)}(q)=\frac{1}{|G_q|}\sum_{R\in T}\sum_{\alpha\in P(q)}\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha+R\})}$$
$$\cdot\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}(q|\{\alpha|w_\alpha+R\})$$
$$=\frac{1}{|G_q|}\sum_{R\in T}\sum_{\alpha\in P(q)}\overline{\mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha\})}\mathrm{Tr}\hat{\Gamma}(q|\{\alpha|w_\alpha\})$$
$$=\frac{|T|}{|G_q|}\sum_{\alpha\in P(q)}\overline{\mathrm{Tr}[e^{iq\cdot w_\alpha}\hat{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha\}]}$$
$$\mathrm{Tr}[e^{iq\cdot w_\alpha}\hat{\Gamma}(q|\{\alpha|w_\alpha\})]。 \tag{2-27}$$

上式中 $\hat{P}(q)$是小群 G_q 的点操作部分，定义见(8.3-9)式。利用 G_q/T 的投影表示 $\breve{G}_q$ 的定义 (8.4-13)，(2-27) 式中 $e^{iq\cdot w_\alpha}\hat{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha\})=\breve{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha\}T)$，由于 G_q/T 与 $P(q)$同构，因此 $\breve{G}_q^{(\gamma)}(\{\alpha|w_\alpha\}T)$可简单地记成 $\breve{G}_q^{(\gamma)}(\alpha)$。进一步定义

$$\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha+R\})=_D e^{iq\cdot(w_\alpha+R)}\hat{T}(q|\{\alpha|w_\alpha+R\}), \quad (2\text{-}28)$$

则立即可得

$$\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha+R\})=e^{iq\cdot w_\alpha}\hat{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\}),\ \forall\{e|R\}\in T, \quad (2\text{-}29)$$

因此 $\breve{T}(q|g)$是旁集 $\{\alpha|w_\alpha\}T$ 的函数，一个旁集对应一个矩阵 $\breve{T}$。因此我们可简单地把 $\breve{T}$ 写成旁集代表的函数：

$$\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\})=_D e^{iq\cdot w_\alpha}\hat{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\}) \quad (2\text{-}30)$$

结果(2-27)式可以写成

$$b^{(\gamma)}(q)=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha\in P(q)}\overline{\mathrm{Tr}\breve{G}_q^{(\gamma)}(\alpha)}\cdot\mathrm{Tr}\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\}) \quad (2\text{-}31)$$

按照 $\hat{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\})$的定义(2-7)，我们有

$$\begin{aligned}&(\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\}))_{\mu\nu}^{w'}\\&=e^{iq\cdot w_\alpha}\alpha_{\mu\nu}\delta(i',\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))e^{iq\cdot[(\alpha w_\alpha)^{-1}X^{(i)}-X^{(i')}]}\\&=\alpha_{\mu\nu}\delta(i',\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))\\&\cdot\exp[iaq\cdot a(a^{-1}X^{(i)}-X^{(i')}-a^{-1}w_\alpha)]\\&\cdot\exp(iq\cdot w_\alpha)=\alpha_{\mu\nu}\delta(i',\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))\\&\cdot\exp[iq\cdot a(a^{-1}X^{(i)}-X^{(i')}-a^{-1}w_\alpha)]\\&\cdot\exp(iq\cdot w_\alpha)=\alpha_{\mu\nu}\delta(i',\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))\\&\cdot\exp[iq\cdot(X^{(i)}-aX^{(i')})]。\end{aligned} \quad (2\text{-}32)$$

(2-32)式最后两等式用到性质(2-9)和 $aq=q+K_n$。因此

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\breve{T}(q|\{\alpha|w_\alpha\})=[\mathrm{Tr}\hat{\alpha}]\cdot\sum_{i=1}^{s}\delta(i,\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))\cdot\\\cdot\exp[i(q-a^{-1}q)\cdot X^{(i)}]。\end{aligned} \quad (2\text{-}33)$$

知道了原胞结构，在一定的 q 下，对于每一对称操作$\{\alpha|w_\alpha\}$，可以求得(2-33)式。从 (2-33)看出，仅当第 i 个原子通过 $\{\alpha|w_\alpha\}$ 作用变到等价的第 i 个原子时，对特征标 $\mathrm{Tr}\breve{T}$ 才有贡献。这相像于

分子振动问题中，在计算力学表示特征标时，只需考虑在对称操作下不动的那些原子的贡献。不过现在并不仅限于原胞中在$\{\alpha|w_\alpha\}$操作下不动的那些原子的贡献，对于那些虽然在$\{\alpha|w_\alpha\}$操作下改变位置，但仅仅是平移了一个基矢的原子也对特征标有贡献。

记旁集$\{\alpha_i|w_i\}T$的代表为$h_i=\{\alpha_i|w_i\}$。由(2-18)式和定义(2-30)，立即得

$$\begin{cases}\breve{T}(q|h_i)\hat{u}(q|j\lambda)=\sum_{\lambda'=1}^{\lambda_j}(\breve{G}_q^{(j)}(h_i))_{\lambda'\lambda}\hat{u}(q|j\lambda'),\\ \breve{G}_q^{(j)}(h_i)=e^{iq\cdot w_i}\hat{G}_q^{(j)}(h_i)。\end{cases}\tag{2-34}$$

因此$\{\hat{u}(q|j\lambda):\lambda=1,2,\cdots,\lambda_j\}$负载了群$G_q/T$的一个投影表示，对于那些$G_q/T$元素来说，$\hat{u}$是按$\breve{T}$变换矩阵变换。由此可见，$\{\hat{u}(q|j\lambda)\}$若按$\hat{T}$变换来看，它负载了$G_q$的一个允许小表示$\hat{G}_q^{(j)}$，而按$\breve{T}$变换来看，它变成了负载$G_q/T$的一个投影表示$\breve{G}_q^{(j)}$，这个投影表示的因子组，按照(8.4-21)的结论是

$$[h_i,h_j]=\exp[-i(\alpha_i^{-1}q-q)\cdot w_j]。\tag{2-35}$$

让我们现在引进投影矩阵，设$\hat{G}_q^{(\gamma)}$为G_q的允许的不可约表示，作

$$\hat{O}_{\lambda\lambda'}^{(\gamma)}=D\frac{1}{|G_q|}\sum_{g\in G_q}\overline{G_q^{(\gamma)}(g)_{\lambda\lambda'}}\hat{T}(q|g)\tag{2-36}$$

$$=\frac{1}{|G_q|}\sum_{R\in T}\sum_{\alpha_i\in P(q)}\overline{G_q^{(\gamma)}(h_i)_{\lambda\lambda'}}\hat{T}(q|h_i)$$

$$=\frac{|T|}{|G_q|}\sum_{\alpha_i\in P(q)}\overline{e^{iq\cdot w_i}G_q^{(\gamma)}(h_i)_{\lambda\lambda'}}\breve{T}(q|h_i)$$

$$=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_i\in P(q)}\overline{(\breve{G}_q^{(\gamma)}(h_i))_{\lambda\lambda'}}\breve{T}(q|h_i)。\tag{2-37}$$

令$\hat{O}_{\lambda\lambda'}^{(\gamma)}$作用在$3s$维向量空间的任意向量$\hat{u}$上，并设

$$\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}=\hat{O}_{\lambda\lambda}^{(\gamma)}\hat{u}\neq 0,\tag{2-38}$$

则

$$\hat{T}(g|g)\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}=\frac{1}{|G_q|}\sum_{g'\in G_q}\overline{G_q^{(\gamma)}(g')_{\lambda\lambda'}}\hat{T}(q|g)\hat{T}(q|g')\hat{u}$$

$$=\frac{1}{|G_q|}\sum_{g'\in G_q}\overline{G_q^{(\gamma)}(g')_{\lambda\lambda'}}\hat{T}(q|gg')\hat{u}$$

$$
\begin{aligned}
&=\frac{1}{|G_q|}\sum_{g''\in G_q}\overline{G_q^{(\gamma)}(g^{-1}g'')_{\lambda'\lambda''}}\hat{T}(q|g'')\hat{u}\\
&=\frac{1}{|G_q|}\sum_{g''\in G_q}\sum_{\lambda''}\overline{G_q^{(\gamma)}(g^{-1})_{\lambda\lambda''}}\ \overline{G^{(\gamma)}(g'')_{\lambda''\lambda'}}\hat{T}(q|g'')\hat{u}\\
&=\sum_{\lambda''}G_q^{(\gamma)}(g)_{\lambda''\lambda}\cdot\frac{1}{|G_q|}\sum_{g''\in G_q}\overline{G^{(\gamma)}(g'')_{\lambda'\lambda}}\hat{T}(q|g'')\hat{u}\\
&=\sum_{\lambda''}G_q^{(\gamma)}(g)_{\lambda''\lambda}\hat{\Phi}_{\lambda''}^{(\gamma)}。\quad\forall g\in G_q。
\end{aligned}
\tag{2-39}
$$

这表明 λ' 固定，对于所有 λ，集合 $\{\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}:\lambda=1,2,\cdots,\lambda_\gamma\}$ 相对于变换 $\hat{T}(q|G_q)$ 来说，负载了小群 G_q 的一个不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$。因此我们可以把投影矩阵 $\hat{O}_{\lambda\lambda'}^{(\gamma)}$ 当作为 $3s$ 维向量空间的投影算子。若 $\hat{O}_{\lambda\lambda'}^{(\gamma)}\cdot\hat{u}\neq0$，则它正好按 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的第 λ 列变换。同样可证(2-38)式的 $\check{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}$ 在 $\check{T}(q|h_i)$ 作用下是按 G_q/T 的不可约投影表示 $\check{G}_q^{(\gamma)}$ 的第 λ 列变换，因为由(2-37)式可得

$$
\begin{aligned}
&\check{T}(q|h_i)\check{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}\\
&=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_j\in P(q)}\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_j))_{\lambda\lambda'}}\check{T}(q|h_i)\ \check{T}(q|h_j)\hat{u}\\
&=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_j\in P(q)}[h_i,\ h_j]\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_j))_{\lambda\lambda'}}\ \check{T}(q|h_ih_j)\hat{u}\\
&=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_j\in P(q)}[h_i,\ h_j]\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_i^{-1}h_ih_j))_{\lambda\lambda'}}\ \check{T}(q|h_ih_j)\hat{u}\\
&=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_j\in P(q)}\sum_{\lambda''}[h_i,\ h_j][h_i^{-1},\ h_ih_j]^{-1}\\
&\quad\cdot\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_i^{-1}))_{\lambda\lambda''}}\ \overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_ih_j))_{\lambda''\lambda'}}\ \check{T}(q|h_ih_j)\hat{u}\\
&=\frac{1}{|P(q)|}\sum_{\alpha_j\in P(q)}\sum_{\lambda''}[h_i,\ h_j][h_i^{-1},\ h_ih_j]^{-1}\ [h_i^{-1},\ h_i]\\
&\quad\cdot\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_i)^{-1})_{\lambda\lambda''}}\ \overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_ih_j))_{\lambda''\lambda'}}\ \check{T}(q|h_ih_j)\hat{u}。
\end{aligned}
\tag{2-40}
$$

由于 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 是幺正的，所以

$$
\overline{(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_i)^{-1})_{\lambda\lambda''}}=(\check{G}_q^{(\gamma)}(h_i))_{\lambda''\lambda}。
\tag{2-41}
$$

再按照因子组的定义(2-35)式，有

$$
\begin{aligned}
&[h_i^{-1},\ h_i]\cdot\overline{[h_i^{-1},\ h_i\cdot h_j]^{-1}}\cdot[h_i,\ h_j]\\
&=\exp[i(a_iq-q)\cdot w_i]\cdot\exp[-i(a_iq-q)\cdot(a_iw_j+w_i)]
\end{aligned}
$$

$$\cdot\exp[-i(\boldsymbol{a}_i^{-1}\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{w}_j]=\exp[-i(\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q})$$
$$\cdot\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{w}_j]\cdot\exp[-i(\boldsymbol{a}_i^{-1}\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{w}_j]=1 \tag{2-42}$$

把(2-41)和(2-42)式代入(2-40)式,得

$$\breve{T}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{h}_i)\,\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}=\sum_{\lambda''}(\breve{G}_q^{(\gamma)}(\boldsymbol{h}_i)_{\lambda''\lambda}\cdot\Big(\frac{1}{|P(\boldsymbol{q})|}\sum_{\boldsymbol{w}_j\in P(\boldsymbol{q})}\cdot$$
$$\cdot\overline{(\breve{G}_q^{(\gamma)}(\boldsymbol{h}_j'))_{\lambda''\lambda'}}\breve{T}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{h}_j')\hat{u}\Big)=\sum_{\lambda''}(\breve{G}^{(\gamma)}(h_i))_{\lambda''\lambda}\hat{\Phi}_{\lambda''}^{(\gamma)}。 \tag{2-43}$$

由此可见,$\hat{O}_{\lambda\lambda}^{(\gamma)}\hat{u}$ 相对于变换 $\breve{T}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{g})(\forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}_q/\boldsymbol{T})$ 来说,它是按 $\boldsymbol{G}_q/\boldsymbol{T}$ 商群的不可约投影表示 $\breve{G}_q^{(\gamma)}$ 的第 λ 列变换。因此我们由投影矩阵 $\hat{O}_{\lambda\lambda}^{(\gamma)}$ (定义(2-36)或(2-37))作用在 $3s$ 线性向量空间的 $3s$ 个线性无关的向量 $\hat{u}$ 上,就可得到对称化的 $3s$ 个互相正交且配偶的基来。这 $3s$ 个对称化的基记为 $\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)\delta}$,它是第 δ 个不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$ 的第 λ 个基。由不可约表示基的正交性关系,有

$$(\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta})^+\cdot\hat{G}_{\lambda'}^{(\gamma'),\delta'}=\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\delta\delta'}\delta_{\lambda\lambda'} \tag{2-44}$$

式中 δ 是 $\hat{T}$(或 $\breve{T}$)的约化中,包含不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$(或 $\breve{G}_q^{(\gamma)}$)的重数指标,$\delta=1,2,\cdots,b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})$。

由于 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 和 $\hat{T}(\boldsymbol{q}|\boldsymbol{G}_q)$ 是对易的,因此 $\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}$ 与 $\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}$ 具有完全相同的变换性质,因此按(3.7-10)式,有

$$(\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta'})^+\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}=\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\lambda\lambda'}A^{(\gamma)}(\delta',\delta), \tag{2-45}$$

$A^{(\gamma)}(\delta',\delta)$ 是只与 (γ), (δ',δ) 有关的量,与 λ 下标无关。由于 $3s$ 个对称化的基 $\{\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}\}$ 是线性无关的,所以此 $3s$ 维线性向量空间中的任意向量都可以展成它们的线性组合。现在我们把 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征函数 $\hat{u}$ 按这些对称化的基展开:

$$\hat{u}=\sum_{\gamma\delta\lambda}O_\lambda^{(\gamma)\delta}\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}, \tag{2-46}$$

代入 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的本征方程,可以求得

$$\sum_{\gamma,\delta,\lambda}O_\lambda^{(\gamma)\delta}\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}=\omega^2\sum_{\gamma,\delta,\lambda}O_\lambda^{(\gamma)\delta}\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}。 \tag{2-47}$$

利用 $\{\Phi_\lambda^{(\gamma),\delta}\}$ 的正交性关系(2-44)式,由(2-47)可得

$$\sum_{\delta'}[(\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta})^+\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta'}]O_\lambda^{(\gamma),\delta'}=\omega^2O_\lambda^{(\gamma),\delta}, \tag{2-48}$$

本征值 ω^2 由下面久期方程决定:

$$\begin{cases} \det[\hat{D}(\boldsymbol{q}|\gamma)-\omega^2\hat{I}]=0, \\ (\hat{D}(\boldsymbol{q}|\gamma))_{\delta\delta'}=(\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta})^+\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta'}。 \end{cases} \tag{2-49}$$

$\hat{D}(\boldsymbol{q}|\gamma)$是一个 $b_\gamma(\boldsymbol{q})\times b_\gamma(\boldsymbol{q})$的矩阵，结果求解 $3s\times 3s$ 的久期方程问题在用了对称化基后约化成许多不可约表示的小久期方程，从而可以使计算简化。由(2-49)的 $b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})$个根 $[\omega_j^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})]^2$，可求得 $b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})$组 $\{C_{\lambda j}^{(\gamma)\delta}\}$ $(j=1, 2, \cdots, b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q}))$解，从而求得 $b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})$ 个与不可约表示 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(\gamma)}$ 相对应的正则振动：

$$\begin{cases} \hat{u}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda j)=\sum_{\delta'=1}^{b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})} C_{\lambda j}^{(\gamma)\delta'}\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta'}, \ \lambda=1, 2, \cdots, |\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(\gamma)}|, \\ j=1, 2, \cdots, b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q}). \end{cases} \tag{2-50}$$

每一个 $[\omega_j^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})]^2$ 仍旧是 $|\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(\gamma)}|$重简并的，这是自然简并，完全由对称性决定。不同的$(\gamma)$，就有一组不同的小久期方程(2-49)和本征矢(2-50)。当 $3s$ 个正则振动中属于不可约表示 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(\gamma)}$ 的重数只有一重，即 $b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})=1$，那末(2-48)式可退化为

$$\begin{cases} [\omega^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})]^2=(\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)})^+\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}, \\ \hat{u}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda)=\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}。 \end{cases} \tag{2-51}$$

这时对称化基 $\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma)}$ 就是正则振动 $\hat{u}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda)$这里我们选 $\hat{u}$ 的归一化质量(总质量)为 1。正则振动的位移为

$$\boldsymbol{\Gamma}_\mu^{(nl)}=\frac{1}{\sqrt{m_i}}u_\mu^{(i)}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda)e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{n}_l}e^{-i\omega^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})t}。 \tag{2-52}$$

如果正则振动中属于不可约表示 $\hat{G}_{\boldsymbol{q}}^{(\gamma)}$ 的重数 $b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})>1$，那末求得的对称化基 $\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}$ 还不是真正的正则振动 $\hat{u}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda j)$，还必须求解小久期方程(2-49)，才能求得各 $\hat{\Phi}_\lambda^{(\gamma),\delta}(\delta=1, 2, \cdots, b^{(\gamma)}(\boldsymbol{q}))$ 的混合系数，从而求得各种正则振动频率 $\{\omega_j^{(\gamma)}(\boldsymbol{q})\}$下的正则振动方式 $\hat{u}(\boldsymbol{q}|\gamma\lambda j)$。在晶格振动的课题中，通过群论的方法，寻得对称化的基，可以使正则振动的计算简化。

§23.3 时间反演对称性

当$\{\boldsymbol{q}^*\}$中存在$(-\boldsymbol{q})$时，则一定存在一对称操作$\{s|w_s\}\in G$，

使 $sq=-q$，(2-15)式可以改写成：

$$\hat{\Gamma}(q,\{s|w_s\})\hat{D}(q)\hat{\Gamma}^{+}(q|\{s|w_s\})=\hat{D}(sq)=\hat{D}(-q)。 \tag{3-1}$$

设 $\hat{\mathcal{O}}$ 为复共轭操作，它作用在 $3s$ 维空间任意向量 $\hat{u}$ 上有：

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{u}=\bar{\hat{u}}, \tag{3-2}$$

它相当于第四章中的时间反演操作。显然有 $\hat{\mathcal{O}}^2\hat{u}=\hat{u}$，所以 $\hat{\mathcal{O}}^2=1$，结果 $\hat{\mathcal{O}}^{-1}=\hat{\mathcal{O}}$。对 $\hat{D}(q)$ 进行 $\hat{\mathcal{O}}$ 的相似变换有

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{D}(q)\hat{\mathcal{O}}^{-1}=\hat{\mathcal{O}}\hat{D}(q)\hat{\mathcal{O}}=\overline{\hat{D}(q)}。 \tag{3-3}$$

结果由(3-1)式得

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})\hat{D}(q)\hat{\Gamma}^{+}(q|\{s|w_s\})\hat{\mathcal{O}}=\overline{\hat{D}(-q)}=\hat{D}(q)。 \tag{3-4}$$

利用 $\hat{\Gamma}^{+}=\hat{\Gamma}^{-1}$，结果(3-4)式可写成

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})\hat{D}(q)=\hat{D}(q)\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})。 \tag{3-5}$$

这表明 $\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})$ 和 $\hat{D}(q)$ 对易。$\hat{\mathcal{O}}$ 是反幺正算子，满足

$$(\hat{\mathcal{O}}\Psi,\hat{\mathcal{O}}\Phi)=(\Phi,\Psi)$$

$\hat{\mathcal{O}}$ 也还是反线性的：

$$\hat{\mathcal{O}}(\alpha\Phi+\beta\Psi)=\bar{\alpha}\hat{\mathcal{O}}\Phi+\bar{\beta}\hat{\mathcal{O}}\Psi。$$

$\hat{\Gamma}$ 矩阵已知是幺正的，它相当于作用在 $3s$ 维向量空间上的一个幺正算子。由 $\hat{\Gamma}(q|G_q)$ 与 $\hat{D}(q)$ 对易及(3-5)式，可知

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})\hat{\Gamma}(q|g)\hat{D}(q)$$
$$=\hat{D}(q)\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\})\hat{\Gamma}(q|g),\ \forall g\in G_q,$$

利用等式(2-8)，上式可写成

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}G_q)\hat{D}(q)=\hat{D}(q)\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}G_q)。 \tag{3-6}$$

由(2-8)等式，可得到下面一些乘积公式，这里 $q=\{\alpha|W+R\}$，$q'=\{\alpha'|w'+R'\}$。

$$\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)\hat{\Gamma}(q|g')$$
$$=\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}gg'),\ \forall g,g'\in G_q。 \tag{3-7}$$
$$\hat{\Gamma}(q|g')\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)$$
$$=\hat{\mathcal{O}}\overline{\hat{\Gamma}(q|g')}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)$$
$$=\hat{\mathcal{O}}\hat{\Gamma}(-q|g')\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)$$

$$
\begin{aligned}
&=\hat{\theta}\hat{\Gamma}(sq|g')\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)\\
&=\hat{\theta}\hat{\Gamma}(sq|g')\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}\{\alpha|w+R\})\\
&=\hat{\theta}\hat{\Gamma}(s\alpha q|g')\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}\{\alpha|w+R\})\\
&=\hat{\theta}\Gamma(q|g'\{s|w_s\}g),\ \forall g,\ g'\in G_q。
\end{aligned}
\tag{3-8}
$$

$$
\begin{aligned}
&\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g')\\
&=\overline{\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g)}\,\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g')\\
&=\hat{\Gamma}(-q\ \{s|w_s\}g)\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g')\\
&=\hat{\Gamma}(sq|\{s|w_s\}\{\alpha|w+R\})\\
&\quad\cdot\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}\{\alpha'|w'+R'\})\\
&=\hat{\Gamma}(s\alpha' q|\{s|w_s\}\{\alpha|w+R\})\\
&\quad\cdot\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}\{\alpha'|w'+R'\})\\
&=\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}g\{s|w_s\}g'),\\
&\quad\forall g=\{\alpha|w+R\}\in G_q,\\
&\quad g'=\{\alpha'|w'+R'\}\in G_q。
\end{aligned}
\tag{3-9}
$$

由(3-7)和(3-8)式知，一个反幺正矩阵 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}$ 与幺正矩阵 $\hat{\Gamma}$ 的乘积是反幺正矩阵 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}$；由(3-9)式知，两个反幺正矩阵的乘积是对应于 G_q 元素的幺正矩阵，这是因为 $sas\alpha' q=q+K_n$。由此可见，矩阵集合 $\hat{\Gamma}(q|G_q)$ 和 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w_s\}G_q)$ 正好形成一个群，这个群与群 $G_q\theta\oplus\{s|w\}G_q$ 的元素一一对应，并且具有相同的乘法规则，这里 θ 是一个反幺正元素，且 $\theta^2=1$，并与一切空间群元素对易。对于 G_q 中的元素 g，对应的矩阵为 $\hat{\Gamma}(q|g)$；对于 $\theta\{s|w\}G_q$ 中的元素 $\theta\{s|w\}g$，对应的矩阵为 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w\}g)$。群

$$
G_{q,-q}={}_DG_q\oplus\theta\{s|w\}G_q=G_q\oplus\theta G_q' \tag{3-10}
$$

相当于第三类 Shubnikov 磁空间群。因此 $\hat{\Gamma}(q|G_q)$ 和 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w\}G_q)$ 组成了一个第三类 Shubnikov 磁空间群。

由于 $\hat{D}(q)$ 现在与 $\hat{\Gamma}(q|G_q)$ 和 $\hat{\theta}\hat{\Gamma}(q|\{s|w\}G_q)$ 对易，所以 $\hat{D}(q)$ 的本征函数全体将负载 $G_{q,-q}$ 的一个表示，由于现在 $G_{q,-q}$ 中具有反幺正元素，所以这个表示一定是共表示。按照第十章共表示的一般理论可知，这个共表示完全可以由 G_q 的表示 $\hat{G}_q^{(l)}$ 来导

得，记作 $D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$。

由第九章的一般讨论知道，G_q 是 $G_{q,-q}$ 的指数为 2 的不变子群，记

$$A=\theta\{s|w\}, \tag{3-11}$$

它是一反幺正元素，θ 相当于一个时间反演算子。这时

$$G_{q,-q}=G_q+AG_q。 \tag{3-12}$$

设 $\hat{D}(q)$ 的本征方程为

$$\hat{D}(q)\hat{u}(q|j\lambda)=\omega_j^2\hat{u}(q|j\lambda),$$

那末由于 $\hat{I}(q|G_q)$ 与 $\hat{D}(q)$ 对易，因此即使在现在情况，$\hat{u}(q|j\lambda)$ 也负载了群 G_q 的一个表示，有

$$\hat{I}(q|g)\hat{u}(q|j\lambda)=\sum_{\lambda'}(D\hat{G}_q^{(j)}(g))_{\lambda'\lambda}\hat{u}(q|j\lambda'),\ \forall g\in G_q。 \tag{3-13}$$

当然由于 $\hat{D}(q)$ 还和 $\{\hat{\hat{\theta}}\hat{I}(q|\{s|w\}g):g\in G_q\}$ 对易，所以 $\{\hat{u}(q|j\lambda):\lambda=1,2,\cdots,\lambda_j\}$ 也可负载群 $G_q\oplus AG_q$ 的一个表示，有

$$\hat{\hat{\theta}}\hat{I}(q|\{s|w\}g)\hat{u}(q|j\lambda)=\sum_{\lambda'}(D\hat{G}_q^{(j)}(Ag))_{\lambda'\lambda}\hat{u}(q|j\lambda'),\ \forall g\in G_q。 \tag{3-14}$$

按照 $\hat{I}(q|g)$ 和 $\hat{\hat{\theta}}\hat{I}(q|\{s|w\}g)(g\in G_q)$ 之间的乘法规则 (3-7)～(3-9)式，立即可以证明 $D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$ 满足如下乘法规则：

$$\begin{cases} D\hat{G}_q^{(j)}(g_1)D\hat{G}_q^{(j)}(g_2)=D\hat{G}_q^{(j)}(g_1g_2), \\ D\hat{G}_q^{(j)}(g_1)D\hat{G}_q^{(j)}(Ag_2)=D\hat{G}_q^{(j)}(g_1Ag_2), \\ D\hat{G}_q^{(j)}(Ag_1)\ \overline{D\hat{G}_q^{(j)}(g_2)}=D\hat{G}_q^{(j)}(Ag_1g_2), \\ D\hat{G}_q^{(j)}(Ag_1)\ \overline{D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}(Ag_2)}=D\hat{G}_q^{(j)}(Ag_1Ag_2) \\ \quad =D\hat{G}_q^{(j)}(\{s|w\}g_1\{s|w\}g_2)\ \ \forall g_1,g_2\in G_q。 \end{cases} \tag{3-15}$$

这种乘法规则正好是表明 $D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$ 是 $G_q\oplus AG_q$ 的一个共表示。在 ω_j^2 没有偶然简并的情况下，$D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$ 是 $G_q\oplus AG_q$ 的一个不可约共表示，当存在偶然简并情况下，$D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$ 可以分解成 G_q+AG_q 的一些不可约共表示的直和：

$$D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}=\sum_{\gamma}^{\oplus}a_j^{(\gamma)}(q)D\hat{\hat{G}}_q^{(\gamma)}。 \tag{3-16}$$

$a_j^{(\gamma)}(q)$ 为 $D\hat{\hat{G}}_q^{(j)}$ 中包含 $D\hat{\hat{G}}_q^{(\gamma)}$ 的重数。利用厄密矩阵本征矢的正

交性，像导得(2-23)的式子一样，我们可得

$$\mathrm{Tr}\hat{f}(q|g)=\sum_j \mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g),\quad \forall g\in G_q。 \tag{3-17}$$

用(3-16)式代入(3-17)式，得

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(\hat{f}(q|g)&=\sum_j\sum_\gamma a_j^{(\gamma)}(q)\mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)\\&=\sum_\gamma b^{(\gamma)}(q)\mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(q),\ \forall g\in G_q。\end{aligned}\tag{3-18}$$

我们感兴趣的是 $3s$ 个正则振动中包含不可约共表示 $D\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的重数 $b^{(\gamma)}(q)$。利用公式(10.2-44)，可以得重数

$$b^{(\gamma)}(q)=\frac{\frac{1}{|G_q|}\sum_{g\in G_q}\mathrm{Tr}\hat{f}(q|g)\cdot\overline{\mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)}}{\frac{1}{|G_q|}\sum_{g\in G_q}\mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)\cdot\overline{\mathrm{Tr}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)}}。 \tag{3-19}$$

因此只需由 $\mathrm{Tr}\hat{f}(q|g)$ $(\forall g\in G_q)$的计算，以及利用事先已知的不可约共表示的特征标，就可以通过 (3-19) 式计算重数 $b^{(\gamma)}(q)$。而 $G_{q,-q}$ 群的所有不可约共表示表可以由 G_q 的所有不可约表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 导得。按照 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的性质，可以分三种情况。由(10.4-37)，这三种情况分别记为(a)，(b)和(c)，判据如下：

$$\sum_{g'\in AG_q}\mathrm{Tr}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g'^2)=\begin{cases}|G_q|, & \text{情况(a)},\\ -|G_q|, & \text{情况(b)},\\ 0, & \text{情况(c)}。\end{cases} \tag{3-20}$$

在此三种情况下，不可约共表示由(10.4-30)(10.4-31)和(10.4-32)得：

$$\text{情况(a)：}\begin{cases}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)=\hat{G}_q^{(\gamma)}(g),\ \forall g\in G_q,\\ D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g')=\pm\hat{G}_q^{(\gamma)}(g'A^{-1})\hat{C},\ \forall g'\in AG_q。\end{cases} \tag{3-21}$$

(3-21)式中±号代表两个等价的不可约共表示的选择。式中 $\hat{C}$ 是满足：

$$\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)=\hat{C}\overline{\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^{-1}gA)}\hat{C}^{-1}$$

及 $\hat{C}\bar{\hat{C}}=\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^2)$。

情况(b)：$\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)=\hat{C}\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^{-1}gA)\hat{C}^{-1}$ 及 $\hat{C}\bar{\hat{C}}=-\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^2)$，

$$\begin{cases} D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)=\begin{pmatrix}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g) & 0\\ 0 & \hat{G}_q^{(\gamma)}(g)\end{pmatrix}, \quad \forall g\in G_q. \\ D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g')=\begin{pmatrix}0 & -\hat{G}_q^{(\gamma)}(g'A^{-1})\hat{C}\\ \hat{G}_q^{(\gamma)}(g'A^{-1})\hat{C} & 0\end{pmatrix}, \quad \forall g'\in AG_q. \end{cases} \tag{3-22}$$

情况(c)：$\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)$与$\overline{\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^{-1}gA)}$不等价。

$$\begin{cases} D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)=\begin{pmatrix}\hat{G}_q^{(\gamma)}(g) & 0\\ 0 & \overline{\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^{-1}gA)}\end{pmatrix}, \quad \forall g\in G_q \\ D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g')=\begin{pmatrix}0 & \hat{G}_q^{(\gamma)}(g'A)\\ \overline{\hat{G}_q^{(\gamma)}(A^{-1}g')} & 0\end{pmatrix}, \quad \forall g'\in AG_q. \end{cases} \tag{3-23}$$

因此我们可利用空间群的已知$\hat{G}_q^{(\gamma)}$求出所有$D\hat{G}_q^{(\gamma)}$来。由(10.5-4)可以把(3-19)式写成

$$b^{(\gamma)}(q)=\frac{1}{|G_q|}\sum_{k\in G_q}\mathrm{Tr}\,\hat{f}(q|g)\cdot\overline{\mathrm{Tr}\,D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)} \times\begin{cases}1 & \text{(a)}\\ \frac{1}{4} & \text{(b)}\\ \frac{1}{2} & \text{(c)}。\end{cases} \tag{3-24}$$

对于情况(a)，$D\hat{G}_q^{(\gamma)}$的维数与$\hat{G}_q^{(\gamma)}$是相同的，所以对于这样的能级ω_q^{γ}，时间反演不存在简并性。时间反演的简并性仅发生在情况(b)和(c)。

像§2情况相同，若令

$$\hat{f}_q(g)=\begin{cases}\hat{f}(q|g), & g\in G_q,\\ \theta\hat{f}(q|\theta g), & g\in AG_q,\ \theta g\in G_q-\{s|w\}G_q。\end{cases} \tag{3-25}$$

则可引进3s维线性向量空间的投影算子：

$$\hat{O}_{ww'}^{(\gamma)}=\frac{1}{|G_{q,-q}|}\sum_{g\in G_{q,-q}}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g))_{w'}}\,\hat{f}_q(g)\,, \tag{3-26}$$

若

$\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}=\hat{\Phi}_{l'}^{(\gamma)}\hat{u}\neq 0$, l' 固定, $i=1, 2, \cdots, |D\hat{G}_q^{(\gamma)}|$。

则可以证明$\{\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}\}$是相对于变换$\hat{\hat{T}}_q(G_{q,-q})$来说，负载了群$G_{q,-q}$的一个不可约共表示$D\hat{G}_q^{(\gamma)}$。因为

$$
\begin{aligned}
\text{当 } g\in G_q,\ \hat{T}_q(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}&=\hat{T}(q|g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}=\frac{1}{|G_{q,-q}|}\\
&\times\Big[\sum_{g'\in G_q}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g'))_{ll'}}\hat{T}(q|g)\hat{T}(q|g')\hat{u}\\
&+\sum_{g''\in G_{\bar{q}}}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta g'')_{ll'}}\hat{\theta}\hat{T}(q|g)\hat{T}(q|g'')\hat{u}\Big]\\
&-\frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{g'\in G_q}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1}gg'))_{ll'}}\hat{T}(q|gg')\hat{u}\\
&+\sum_{g''\in G_{\bar{q}}}\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1}g\theta g'')_{ll'}}\hat{\theta}\hat{T}(q|gg'')\hat{u}\Big]\\
&-\frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{l''}\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1})_{l''}}\Big(\sum_{g''\in G_q}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta g'')_{l''l}}\\
&\times\hat{T}(q|g'')\hat{u}+\sum_{g'''\in G_{\bar{q}}}\overline{(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta g'''))_{l''l}}\\
&\times\hat{\theta}\hat{T}(q|gg'')\hat{u}\Big)\Big]=\sum_{l''}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g))_{l''l}\hat{\Phi}_{l''}^{(\gamma)}\hat{u}\\
&-\sum_{l''}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g))_{l''l}\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}。
\end{aligned}
\tag{3-27}
$$

$$
\begin{aligned}
\text{当 } g\in\theta G'_q,\ \hat{T}_q(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}&=\hat{\theta}\hat{T}(q|g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma)}\\
&=\frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{g'\in G_q}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g'))_{ll'}\hat{\theta}\hat{T}(q|\theta g)\hat{T}(q|g')\hat{u}\\
&+\sum_{g''\in G_{\bar{q}}}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta g''))_{ll'}\hat{\theta}\hat{T}(q|\theta g)\hat{\theta}\hat{T}(q|g'')\hat{u}\Big]\\
&=\frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{g'\in G_q}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1}gg'))_{ll'}\hat{\theta}\hat{T}(q|\theta gg')\hat{u}\\
&+\sum_{g''\in G_{\bar{q}}}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1}g\theta g''))_{ll'}\hat{T}(q|\theta gg'')\hat{u}\Big]\\
&=\frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{g'\in G_q}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1})\cdot\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(gg')})_{ll'}\\
&\times\hat{\theta}\hat{T}(q|\theta gg')\hat{u}+\sum_{g''\in G_{\bar{q}}}(D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1})\\
&\times\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g\theta g'')}_{ll'}\hat{T}(q|\theta gg'')\hat{u}\Big]
\end{aligned}
$$

$$= \frac{1}{|G_{q,-q}|}\Big[\sum_{g\in G_q}\big(\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)^{-1}}\cdot\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta\tilde{g}')}\big)_{w'}$$
$$\times\hat{O}\hat{I}(q\ \tilde{g}')\hat{u}+\sum_{\tilde{g}''\in G_q}\big(\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)^{-1}}$$
$$\times\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(\theta\tilde{g}'')}\big)_{w'}\hat{I}(q|\tilde{g}'')\hat{u}\Big]$$
$$=\sum_{i''}D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)_{i'i}\hat{\Phi}_{i''}^{(\gamma)}。 \tag{3-28}$$

在上式中，用到 $g\in G_q'=\{s|w\}G_q$ 时，$g^{-1}\in G_q'$；当 $g\in\theta G_q'=AG_q$ 时，$D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g^{-1})=\overline{D\hat{G}_q^{(\gamma)}(g)^{-1}}$ 以及 $D\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 是幺正表示的性质。

由此可见，我们可以利用投影矩阵(3-26)和(3-25)式，作用在 $8s$ 维线性向量空间的任意向量上，可把所有对称化的基找出来。我们得到一组对称化基 $\{\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}\}$ 以后，就可以把正则振动按这组对称化的基展开

$$\hat{u}=\sum_{\gamma\delta i}C_i^{(\gamma)\delta}\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}。 \tag{3-29}$$

则

$$\sum_{\gamma\delta i}C_i^{(\gamma)\delta}\hat{D}(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}=\omega^2\sum_{\gamma\delta i}C_i^{(\gamma)\delta}\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}。$$

$\hat{D}(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}$ 和 $\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta}$ 有完全相同的变换性质，$\hat{D}(g)$ 是厄密矩阵，因此利用第十章共表示理论中的(10.6-14)式，我们有

$$\sum_{\delta'}[(\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta})^+\hat{D}(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta'}]C_i^{(\gamma)\delta'}=\omega^2C_i^{(\gamma)\delta}。 \tag{3-30}$$

记

$$(\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta})^+\hat{D}(g)\hat{\Phi}_i^{(\gamma),\delta'}=(\hat{D}^{(\gamma)}(g|\gamma))_{\delta\delta'};\ i=1,2,\cdots,2|G_q|。 \tag{3-31}$$

像(2-49)一样，我们有小久期方程

$$\det[\hat{D}(g|\gamma)-\omega^2\hat{I}]=0。 \tag{3-32}$$

由(3-24)式可以求得 $b^{(\gamma)}(g)$，这是小久期方程的维数。由此可求出属于 $D\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 不可约共表示的 $b^{(\gamma)}(g)$ 个振动频率和正则振动来。

由此可见，对具有时间反演对称(A 对称)的情况，公式和讨论可完全平行于§2，它们具有十分相像的形式。

对 $q=0$ 情况，$\hat{O}\hat{D}(g)\hat{O}^{-1}=\hat{D}(g)|_{q=0}$，所以

$$\overline{\hat{D}(0)}=\hat{D}(0)。 \tag{3-33}$$

这表明动力学矩阵元是实的，$\hat{\theta}$ 是一个对称操作，现在的

$$G_{0,0}=G_0\oplus\theta G_0。 \tag{3-34}$$

判据(3-20)式成为

$$\sum_{g\in G_0}\mathrm{Tr}\hat{G}_0^{(\gamma)}(g^2)=\begin{cases}|G_0|, & \text{情况(a)。}\\ -|G_0|, & \text{情况(b)。}\\ 0, & \text{情况(c)。}\end{cases} \tag{3-35}$$

现在情况(a)相当于 $\hat{G}_0^{(\gamma)}$ 为实表示，情况(b)相当于非实表示，但实和复等价，情况(c)相当于实与复不等价。判据(3-35)就是 $\hat{G}_0^{(\gamma)}$ 的实表示的判据。在绝大多数情况下，Γ 点的不可约表示都是实表示，所以属情况(a)。结果时间反演没有附加简并。因此 $D\hat{G}_0^{(\gamma)}$ 的基与 $\hat{G}_0^{(\gamma)}$ 的基完全一样，所以我们可以完全不必考虑时间反演操作，这时正则振动的约化和对称化基的寻找完全退化到§2中的公式和方法。

当 $q=\frac{1}{2}b_i$，b_i 为倒格子空间的某一基矢。这时 q 一定落在布里渊区的边界上。

$$\hat{D}\left(\frac{1}{2}b_i\right)=\hat{D}\left(-\frac{1}{2}b_i\right)=\hat{D}\left(\frac{1}{2}b_i-b_i\right)=\hat{D}\left(\frac{1}{2}b_i\right),$$

所以

$$\hat{\theta}\hat{D}\left(\frac{1}{2}b_i\right)=\hat{D}\left(\frac{1}{2}b_i\right)\hat{\theta}$$

在此种情况下，

$$G_{q,-q}=G_q\oplus\theta G_q。$$

它相当于一个灰色群，同(3-34)形式。因此判据(3-20)亦退化为判据(3-35)。当 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 是实表示时，仍旧没有时间反演附加简并，结果仍然可以用§2的方法处理。

如果 $G_{q,-q}$ 中的反幺正元素

$$A=\theta\{i|w_i\}=\theta h_{25},$$

也就是说存在对称心操作 h_{25}，那末判据(3-20)亦变成(3-35)形式的实表示的判据，结果如果这时的 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 亦是(a)类的，那末仍不必考虑这一节的具有时间反演对称的情况，依然可用第2节的

方法处理。

对于那些(b)类和(c)类的 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$，由于时间反演引起了新的附加简并，因此需要应用本节共表示的方法处理。下面我们以金刚石结构晶体的 Γ 点和 Σ 线为例，进行 §2、§3 的计算，在此两实例中正好都只需用 §2 的方法处理就够了。

§23.4 金刚石正则振动对称分解和对称化基

Ge、Si 等重要半导体材料均属金刚石结构，这种结构是由两个晶格常数为 a 的面心立方晶格沿了 (1, 1, 1) 对角线方向相对滑移一个 $\frac{a}{4}$ 的距离而成的。这种结构的晶体是一种复式晶格，一个原胞中包含两个完全相同的原子，这两个原子的位置坐标为 $(0, 0, 0)$ 和 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$，所以我们取(1-1)式中的

$$\boldsymbol{X}^{(1)}=0, \quad \boldsymbol{X}^{(2)}=\frac{a}{4}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})。 \tag{4-1}$$

$(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$ 为 (x, y, z) 三个直角坐标轴方向的单位矢量。这种晶格结构是面心型的，即 Γ_0' 型，属 O_h^7 空间群，基矢为：

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})。 \tag{4-2}$$

它们的位置坐标可以简单地记为 $\boldsymbol{a}_1=\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，$\boldsymbol{a}_2=\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$，$\boldsymbol{a}_3=\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$。由基矢(4-2)，可以求得倒格子空间的基矢为：

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})。 \tag{4-3}$$

O_h^7 空间群的对称操作

$$G=\sum_{i=1}^{48}\oplus h_i T, \tag{4-4}$$

$h_i=\{a_i|w_i\}$。非整数平移 w_i 为

$$w_i=\begin{cases}0,\ i=1\text{至}12,\ 37\text{至}48,\\ \left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right),\ i=13\text{至}36。\end{cases}\tag{4-5}$$

平移群 T 是由(4-2)式的$(a_1,\ a_2,\ a_3)$作为基组成。这个 O_h^7 空间群的点操作部分$\{h_i: i=1\text{至}48\}$，可写成

$$(e\oplus\{i|w\})T_s,\quad w=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)\tag{4-6}$$

下面我们讨论 Γ 点$(q=0)$和 Σ 线$\left(q=\frac{4\pi}{a}(\mu,\ \mu,\ 0),\ \mu\in\left(0,\ \frac{3}{8}\right)\right)$上的任意点的正则振动对称类型的分解以及对称化基的寻找。对于Γ点，由第二十一章第5节的计算知，10个不可约的小表示都是实表示，所以按上节的最后部分讨论知，对 O_h^7 的 Γ 点我们可以不必考虑时间反演的对称性，只需要用§2的技术就够了。对于 Σ 点，按Kovalev表T 146知，共有4个不可约投影表示，摘录在表23-4中。由投影表示很容易得到允许的小表示 $\hat{G}_q^{(\gamma)}(\gamma=1,\ 2,\ 3,\ 4)$。现在星 $\{\Sigma^*\}$ 中存在 $-q=\frac{-4\pi}{a}(\mu\mu0)$的波矢，所以不难求得

$$G_{q,-q}=G_q\oplus\theta h_{25}G_q,\ q=\frac{4\pi}{a}(\mu,\ \mu,\ 0)。\tag{4-7}$$

因此§8中的 $A=\theta h_{25}=\theta\{i|w\}$。按§3的最后部分讨论知，判据(3-20)就退化为对 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$ 的实性的判据(3-35)。对 $\hat{G}_q^{(\gamma)}$的四个不可约表示的计算或者从 C. J. Bradley and A.P. Cracknell (1972年)的书中表5.7的 O_h^7 群 Σ 点表示可知，它们都是实表示，属于情况(a)。因此仍然只需利用§2的技术，不必考虑时间反演对称性。在现在的 Γ 点和 Σ 线上点的两个例子中，时间反演并不引进附加的简并，我们可以仅限于讨论 G_q 群。下面在利用第2节的技术时，我们采用投影表示的公式，这样就比较直接，不必由Kovalev表翻成允许的不可约表示表。当然对于 Γ 点，投影表示本来就与矢量表示是一致的。

按 T 矩阵的定义(2-32)，有

$$(\breve{T}(\boldsymbol{q}|\{\alpha|w_\alpha\}))^{ii'}_{\mu\nu}=\alpha_{\mu\nu}\delta(i',\{\alpha|W_\alpha\}^{-1}(i))$$
$$\cdot\exp[i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{X}^{(i)}-\alpha\boldsymbol{X}^{(i')})]。\qquad(4\text{-}8)$$

它的迹 $\mathrm{Tr}\breve{T}$ 为

$$\mathrm{Tr}\breve{T}(\boldsymbol{q}|\{\alpha|w_\alpha\})=\mathrm{Tr}\hat{\alpha}\cdot\sum_{i=1}^{2}\delta(i,\{\alpha|w_\alpha\}^{-1}(i))\cdot$$
$$\cdot\exp[i(\boldsymbol{q}-\alpha^{-1}\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{X}^{(i)}]。\qquad(4\text{-}9)$$

表 23-1 给出 $h_j(i)$ 的情况，对于 T_d 操作：$\{h_j,\ j=1\to12,\ 37\to48\}$，$h_j$ 把 i 原子变到等价的 i 原子，也就是对这些 h_j，把 1 原子变到 1，2 原子变到 2。至于 $h_j\notin T_d$ 操作。由于存在非整数平移，所以把 1 和 2 原子对换。

表 23-1 $h_j(i')$

h_j	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}	h_{13}	h_{14}	h_{15}	h_{16}
$h_j(1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2
$h_j(2)$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1

h_j	h_{17}	h_{18}	h_{19}	h_{20}	h_{21}	h_{22}	h_{23}	h_{24}	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}	h_{29}	h_{30}	h_{31}	h_{32}
$h_j(1)$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$h_j(2)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

h_j	h_{33}	h_{34}	h_{35}	h_{36}	h_{37}	h_{38}	h_{39}	h_{40}	h_{41}	h_{42}	h_{43}	h_{44}	h_{45}	h_{46}	h_{47}	h_{48}
$h_j(1)$	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$h_j(2)$	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

表 23-2 给出 48 个点操作 $\hat{a}_j$ 矩阵。表 23-3 给出 $\mathrm{Tr}\hat{a}_j$ 和 $\mathrm{Tr}\breve{T}(\Gamma|\{a_j|w_j\})$，$\Gamma$ 代表 $\boldsymbol{q}=0$。由表 23-3，由于 Γ 点的投影表示与矢量表示相同，按 O_h 点群的特征标表，$\breve{T}(\Gamma)$ 的分解可以计算得

$$\breve{T}(\Gamma)=T_{2g}\oplus T_{1u}。\qquad(4\text{-}10)$$

由此可见，Γ 点的正则振动有三支属 T_{2g} 对称性（因为 T_{2g} 是三维表示），它们的振动频率是简并的，另外的三支属 T_{1u} 表示，频率也是简并的，总共正则振动的数目是 6 个。现在每个不可约表示 T_{2g} 和 T_{1u} 出现的重数都是 1，所以对称化基就是相应的正则振动 $\hat{u}(\Gamma|\gamma\lambda)$。为求得这些对称化基，可用 §2 中的投影算子 $\hat{O}(\Gamma$（见

表 23-2　48 个点操作 $\hat{a}_j$

a_1	$\hat{a}_2$	$\hat{a}_3$	$\hat{a}_4$	$\hat{a}_5$	$\hat{a}_6$	$\hat{a}_7$	$\hat{a}_8$	$\hat{a}_9$	$\hat{a}_{10}$	$\hat{a}_{11}$	$\hat{a}_{12}$
$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&1\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\1&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$
$\hat{a}_{13}$	$\hat{a}_{14}$	$\hat{a}_{15}$	$\hat{a}_{16}$	$\hat{a}_{17}$	$\hat{a}_{18}$	$\hat{a}_{19}$	$\hat{a}_{20}$	$\hat{a}_{21}$	$\hat{a}_{22}$	$\hat{a}_{23}$	$\hat{a}_{24}$
$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&1\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&\bar{1}&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$
α_{25}	α_{26}	$\hat{a}_{27}$	$\hat{a}_{28}$	$\hat{a}_{29}$	$\hat{a}_{30}$	$\hat{a}_{31}$	$\hat{a}_{32}$	$\hat{a}_{33}$	$\hat{a}_{34}$	$\hat{a}_{35}$	$\hat{a}_{36}$
$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&1\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&\bar{1}\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\\bar{1}&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\\bar{1}&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$
$\hat{a}_{37}$	$\hat{a}_{38}$	$\hat{a}_{39}$	$\hat{a}_{40}$	$\hat{a}_{41}$	$\hat{a}_{42}$	$\hat{a}_{43}$	$\hat{a}_{44}$	$\hat{a}_{45}$	$\hat{a}_{46}$	$\hat{a}_{47}$	$\hat{a}_{48}$
$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&1\\0&\bar{1}&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&\bar{1}&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&1&0\\\bar{1}&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&\bar{1}\\0&\bar{1}&0\\1&0&0\end{pmatrix}$

表 23-3　$\mathrm{Tr}\hat{a}_j$ 和 $\mathrm{Tr}\breve{T}(\Gamma|h_j)$

a_j	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_{16}
$\mathrm{Tr}\hat{a}_j$	3	−1	−1	−1	0	0	0	0	0	0	0	0	−1	1	1	−1
$\mathrm{Tr}\breve{T}$	6	−2	−2	−2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

a_j	a_{17}	a_{18}	a_{19}	a_{20}	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{24}	a_{25}	a_{26}	a_{27}	a_{28}	a_{29}	a_{30}	a_{31}	a_{32}
$\mathrm{Tr}\hat{a}_j$	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	−3	1	1	1	0	0	0	0
$\mathrm{Tr}\breve{T}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

a_j	a_{33}	a_{34}	a_{35}	a_{36}	a_{37}	a_{38}	a_{39}	a_{40}	a_{41}	a_{42}	a_{43}	a_{44}	a_{45}	a_{46}	a_{47}	a_{48}
$\mathrm{Tr}\hat{a}_j$	0	0	0	0	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1
$\mathrm{Tr}\breve{T}$	0	0	0	0	2	−2	−2	2	2	2	−2	−2	2	−2	2	−2

(2-37)或定义)。为求得投影矩阵 $\hat{O}_{\lambda\gamma}^{(\Gamma)}$，就必需先知道 O_h^7 群 Γ 点的不可约表示矩阵表，由于 O_h^7 群的 Γ 点不可约表示都相同，并相同于 O_h 点群的情况，表 8-1 就给出了 O_h^7 群 Γ 点的 10 个不可约表示矩阵，这里 $T_{2g}=\Gamma_{6+}$，$T_{1u}=\Gamma_{4-}$，前者相对于空间反演操作是偶的，后者为奇的。$\breve{T}$ 矩阵现在可写成如下形式：

$$\begin{cases}\breve{T}(\Gamma|h_j)=\begin{pmatrix}\hat{a}_j\Delta_j(1,1) & \hat{a}_j\Delta_j(1,2)\\ \hat{a}_j\Delta_j(2,1) & \hat{a}_j\Delta_j(2,2)\end{pmatrix},\\ \Delta_j(i,i')=\delta(i',h_j^{-1}(i))。\end{cases}\quad(4\text{-}11)$$

由表 23-1 可以知道，

$$\begin{cases}\Delta_j(2,2)=\Delta_j(1,1)=\begin{cases}1, & \text{当 } j=1\to12 \text{ 和 } 37\to48,\\ 0, & \text{当 } j=13\to36。\end{cases}\\ \Delta_j(1,2)=\Delta_j(2,1)=\begin{cases}1, & \text{当 } j=13\to36,\\ 0, & \text{当 } j=1\to12,\ 37\to48。\end{cases}\end{cases}\quad(4\text{-}12)$$

利用 O_h^7 群 Γ 点的不可约表示矩阵表 8-1，可以求得

$$\hat{O}_{11}^{(T_{2g})}=\frac{1}{48}\sum_{j=1}^{48}\overline{\hat{a}_{11}^{(T_{2g})}(h_j)}\breve{T}(\Gamma|h_j)$$

$$=\frac{1}{48}\left[\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1 & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_1\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_2 & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_2\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_3 & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_3\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_4 & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_4\end{pmatrix}+\right.$$

$$+\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{17}\\ \hat{\alpha}_{17} & 0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{18}\\ \hat{\alpha}_{18} & 0\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{19}\\ \hat{\alpha}_{19} & 0\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{20}\\ \hat{\alpha}_{20} & 0\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{25}\\ \hat{\alpha}_{25} & 0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{26}\\ \hat{\alpha}_{26} & 0\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{27} & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_{27}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}0 & \hat{\alpha}_{28}\\ \hat{\alpha}_{28} & 0\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{41} & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_{41}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{42} & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_{42}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{43} & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_{43}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{44} & 0\\ 0 & \alpha_{44}\end{pmatrix}。$$

形式上不妨写成：

$$\hat{O}_{11}^{(T_{1g})}\to\frac{1}{48}\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_2-\hat{\alpha}_3-\hat{\alpha}_4+\hat{\alpha}_{41}+\hat{\alpha}_{42}-\hat{\alpha}_{43}-\hat{\alpha}_{44}\\ \hat{\alpha}_{17}+\hat{\alpha}_{18}-\hat{\alpha}_{19}-\hat{\alpha}_{20}+\hat{\alpha}_{25}+\hat{\alpha}_{26}-\hat{\alpha}_{27}-\hat{\alpha}_{28}\\ \hat{\alpha}_{17}+\hat{\alpha}_{18}-\hat{\alpha}_{19}-\hat{\alpha}_{20}+\hat{\alpha}_{25}+\hat{\alpha}_{26}-\hat{\alpha}_{27}-\hat{\alpha}_{28}\\ \hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_2-\hat{\alpha}_3-\hat{\alpha}_4+\hat{\alpha}_{41}+\hat{\alpha}_{42}-\hat{\alpha}_{43}-\hat{\alpha}_{44}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\hat{O}_{11}^{(T_{1g})}=\frac{1}{6}\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}\end{pmatrix}。\tag{4-13}$$

同理可求得：

$$\hat{O}_{21}^{(T_{1g})}\to\frac{1}{48}\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_9-\hat{\alpha}_{10}+\hat{\alpha}_{11}-\hat{\alpha}_{12}+\hat{\alpha}_{37}-\hat{\alpha}_{38}+\hat{\alpha}_{39}-\hat{\alpha}_{40}\\ \hat{\alpha}_{13}-\hat{\alpha}_{14}+\hat{\alpha}_{15}-\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{33}-\hat{\alpha}_{34}+\hat{\alpha}_{35}-\hat{\alpha}_{36}\\ \hat{\alpha}_{13}-\hat{\alpha}_{14}+\hat{\alpha}_{15}-\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{33}-\hat{\alpha}_{34}+\hat{\alpha}_{35}-\hat{\alpha}_{36}\\ \hat{\alpha}_9-\hat{\alpha}_{10}+\hat{\alpha}_{11}-\hat{\alpha}_{12}+\hat{\alpha}_{37}-\hat{\alpha}_{38}+\hat{\alpha}_{39}-\hat{\alpha}_{40}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\hat{O}_{21}^{(T_{1g})}=\frac{1}{6}\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}0&0&0\\1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&0&0\\-1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}0&0&0\\-1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&0&0\\1&0&0\\0&0&0\end{pmatrix}\end{pmatrix}。\tag{4-14}$$

$$\hat{O}_{31}^{(T_{2g})} \to \frac{1}{48}\begin{pmatrix} \hat{\alpha}_5-\hat{\alpha}_6-\hat{\alpha}_7+\hat{\alpha}_8+\hat{\alpha}_{45}-\hat{\alpha}_{46}-\hat{\alpha}_{47}+\hat{\alpha}_{48} \\ \hat{\alpha}_{21}-\hat{\alpha}_{22}-\hat{\alpha}_{23}+\hat{\alpha}_{24}+\hat{\alpha}_{29}-\hat{\alpha}_{30}-\hat{\alpha}_{31}+\hat{\alpha}_{32} \\ \hat{\alpha}_{21}-\hat{\alpha}_{22}-\hat{\alpha}_{23}+\hat{\alpha}_{24}+\hat{\alpha}_{29}-\hat{\alpha}_{30}-\hat{\alpha}_{31}+\hat{\alpha}_{32} \\ \hat{\alpha}_5-\hat{\alpha}_6-\hat{\alpha}_7+\hat{\alpha}_8+\hat{\alpha}_{45}-\hat{\alpha}_{46}-\hat{\alpha}_{47}+\hat{\alpha}_{48} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \hat{O}_{31}^{(T_{2g})} = \frac{1}{6}\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0&0&0\\0&0&0\\1&0&0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0&0&0\\0&0&0\\-1&0&0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0&0&0\\0&0&0\\-1&0&0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0&0&0\\0&0&0\\1&0&0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \tag{4-15}$$

把这三个投影算子，作用在6维向量空间的任意向量 $\hat{u}$ 上，归一化后，立即可得如下三个对称化基：

$$\hat{u}(\Gamma|T_{2g}1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\-1\\0\\0\end{pmatrix}, \quad \hat{u}(\Gamma|T_{2g}2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\\-1\\0\end{pmatrix},$$

$$\hat{u}(\Gamma|T_{2g}3) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\\0\\-1\end{pmatrix}. \tag{4-16}$$

相应的位移，对应 $\hat{u}(\Gamma|T_{2g}1)$ 为

$$\begin{cases} r_y^{(n1)} = \exp[-i\omega_{T_{2g}}(\Gamma)t] = x(1), \\ r_y^{(n2)} = -\exp[-i\omega_{T_{2g}}(\Gamma)t] = -x(2)。 \end{cases} \tag{4-17}$$

其余 y 和 z 分量为零。这里用到 $m_1 = m_2$，原胞总质量 $M = 2m_1 - 1$。结果 T_{2g} 的一个正则振动的位移为 $(x(1)-x(2))$。$x(1)$ 代

表原胞中第 1 个原子向 x 方向移动距离 x；$-x(2)$ 代表第 2 个原子向 $-x$ 方向移动距离 x。这两个原子移动的幅度相等，位相正好相反。这正是描写了一种代表原胞质量中心，不动的两原子的相对振动，这正是一支长波长极限的($q\to 0$)光学振动。同样由(4-16)式可以求得 $\hat{u}(\Gamma|T_{2g}2)$和 $\hat{u}(\Gamma|T_{2g}3)$对应的位移是：

$$\begin{cases}\hat{u}(\Gamma|T_{2g}2):(y(1)-y(2)),\\ \hat{u}(\Gamma|T_{2g}3):(z(1)-z(2))。\end{cases}\tag{4-18}$$

这表明 T_{2g} 振动是对应三支光学模的振动。同样可以推出另外的三支正则振动 T_{1u} 是对应声学模振动了。对于 T_{1u}，我们用相同的方法，利用 T_{1u} 的不可约表示矩阵，可以求得如下三个对称化基：

$$\hat{u}(\Gamma|T_{1u}1)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\quad \hat{u}(\Gamma|T_{1u}2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\\1\\0\end{pmatrix},$$

$$\hat{u}(\Gamma|T_{1u}3)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\\0\\1\end{pmatrix}。\tag{4-19}$$

相应的正则振动位移是：

$$\begin{cases}\hat{u}(\Gamma|T_{1u}1):(x(1)+x(2)),\\ \hat{u}(\Gamma|T_{1u}2):(y(1)+y(2)),\\ \hat{u}(\Gamma|T_{1u}3):(z(1)+z(2)),\end{cases}\tag{4-20}$$

这正好代表原胞中原子没有相对的振动，它是对应一种原胞作为整体运动的长波长极限的声学模振动。

现在我们讨论 Σ 线上的点 $q=\frac{4\pi}{a}(\mu,\ \mu,\ 0)$。若把 q 写成 b_1, b_2 和 b_3 的和，则

$$q=\mu(b_1+b_2+2b_3)。\ \mu\in\left(0,\ \frac{3}{8}\right)。$$

G_q/T 有 4 个不可约投影表示，它表示在表 23-4 中。这里用的 Kovalev 编号。定义一般的 $\Delta_j(\dot{\phi},\ \dot{\phi}')$ 为

$$\Delta_j(\dot{\phi},\ \dot{\phi}')={}_D\delta(\dot{\phi}',\ h_j^{-1}(\dot{\phi}))\exp[i\dot{\phi}q\cdot(X^{(i)}-a_jX^{(i')})] \quad (4\text{-}21)$$

表 23-4　$O_h^7\Sigma$ 点的不可约投影表示

	h_1	h_{16}	h_{28}	h_{37}
$\dot{\phi}^{(1)}$	1	1	1	1
$\dot{\phi}^{(2)}$	1	1	−1	−1
$\dot{\phi}^{(3)}$	1	−1	1	−1
$\dot{\phi}^{(4)}$	1	−1	−1	1

由 $q=\frac{4\pi}{a}(\mu,\ \mu,\ 0)$, $X^{(1)}=(0,\ 0,\ 0)$ 和 $X^{(2)}=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$，再利用表 23-1，可以求得

$$\begin{cases}\Delta_1(1,\ 1)=\Delta_1(2,\ 2)=1,\ \Delta_1(1,\ 2)=\Delta_1(2,\ 1)=0,\\ \Delta_{16}(1,\ 1)=\Delta_{16}(2,\ 2)=0,\ \Delta_{16}(1,\ 2)\\ \qquad=\overline{\Delta_{16}(2,\ 1)}=e^{-2\pi i\mu}=\rho,\\ \Delta_{28}(1,\ 1)=\Delta_{28}(2,\ 2)=0,\ \Delta_{28}(1,\ 2)\\ \qquad=\overline{\Delta_{28}(2,\ 1)}=e^{-2\pi i\mu}=\rho,\\ \Delta_{37}(1,\ 1)=\Delta_{37}(2,\ 2)=1,\ \Delta_{37}(1,\ 2)=\Delta_{37}(2,\ 1)=0。\end{cases} \quad (4\text{-}22)$$

结果得 $\breve{T}$ 矩阵：

$$\begin{cases}\breve{T}(\Sigma|h_1)=\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1 & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_1\end{pmatrix},\ \breve{T}(\Sigma|h_{16})=\begin{pmatrix}0 & \rho\hat{\alpha}_{16}\\ \rho\hat{\alpha}_{16} & 0\end{pmatrix},\\ \breve{T}(\Sigma|h_{28})=\begin{pmatrix}0 & \rho\hat{\alpha}_{28}\\ \rho\hat{\alpha}_{28} & 0\end{pmatrix},\ \breve{T}(\Sigma|h_{37})=\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_{37} & 0\\ 0 & \hat{\alpha}_{37}\end{pmatrix},\end{cases} \quad (4\text{-}23)$$

$\mathrm{Tr}\breve{T}$ 的特征标，不难由表 23-3 可求得：

$$\mathrm{Tr}\breve{T}(\Sigma|h_1)=6,\ \mathrm{Tr}\breve{T}(\Sigma|h_{16})=\mathrm{Tr}\breve{T}(\Sigma|h_{28})=0,$$

$$\mathrm{Tr}\breve{T}(\Sigma|\boldsymbol{h}_{37})=0_{\circ}$$

由表 23-4, 立即可以约化 $\breve{T}(\Sigma|\boldsymbol{h}_j)$ 如下:

$$\breve{T}(\Sigma|\boldsymbol{h}_j)=2\hat{\tau}^{(1)}(\boldsymbol{h}_j)\oplus\hat{\tau}^{(2)}(\boldsymbol{h}_j)\oplus\hat{\tau}^{(3)}(\boldsymbol{h}_j)\oplus 2\hat{\tau}^{(4)}(\boldsymbol{h}_j)_{\circ}\quad(4\text{-}24)$$

可以求得如下投影算子:

$$\hat{O}_{11}^{(\hat{\tau}^{(1)})}=\frac{1}{4}\sum_{h_j}\overline{\mathrm{Tr}\hat{\tau}^{(1)}(\boldsymbol{h}_j)}\,\breve{T}(\Sigma|\boldsymbol{h}_j)$$

$$\to\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_{37} & \rho(\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{28})\\ \bar{\rho}(\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{28}) & \hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_{37}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow\hat{O}_{11}^{(\hat{\tau}^{(1)})}=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}1&1&0\\1&1&0\\0&0&2\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&1&0\\1&1&0\\0&0&-2\end{pmatrix}\\ \bar{\rho}\begin{pmatrix}1&1&0\\1&1&0\\0&0&-2\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&1&0\\1&1&0\\0&0&2\end{pmatrix}\end{pmatrix}_{\circ}\quad(4\text{-}25)$$

$$\begin{cases}\hat{O}_{11}^{(\hat{\tau}^{(2)})}\to\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1-\hat{\alpha}_{37} & \rho(\hat{\alpha}_{16}-\hat{\alpha}_{28})\\ \bar{\rho}(\hat{\alpha}_{16}-\hat{\alpha}_{28}) & \hat{\alpha}_1-\hat{\alpha}_{37}\end{pmatrix}\\ \quad\Rightarrow\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}1&-1&0\\-1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \rho\begin{pmatrix}-1&1&0\\1&-1&0\\0&0&0\end{pmatrix}\\ \bar{\rho}\begin{pmatrix}-1&1&0\\1&-1&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&-1&0\\-1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix}\end{pmatrix},\\ \hat{O}_{11}^{(\hat{\tau}^{(3)})}\to\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\hat{\alpha}_1-\hat{\alpha}_{37} & \rho(\hat{\alpha}_{28}-\hat{\alpha}_{16})\\ \bar{\rho}(\hat{\alpha}_{28}-\hat{\alpha}_{16}) & \hat{\alpha}_1-\hat{\alpha}_{37}\end{pmatrix}\\ \quad\Rightarrow\frac{1}{4}\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}1&-1&0\\-1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \rho\begin{pmatrix}1&-1&0\\-1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix}\\ \bar{\rho}\begin{pmatrix}1&-1&0\\-1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&-1&0\\1&1&0\\0&0&0\end{pmatrix}\end{pmatrix},\end{cases}\quad(4\text{-}26)$$

$$\begin{cases} \hat{O}_{11}^{(\hat{\tau}^{(1)})} \to \frac{1}{4}\begin{pmatrix} \hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_{37} & -\rho(\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{28}) \\ -\bar{\rho}(\hat{\alpha}_{16}+\hat{\alpha}_{28}) & \hat{\alpha}_1+\hat{\alpha}_{37} \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \frac{1}{4}\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 1&1&0\\1&1&0\\0&0&2 \end{pmatrix} & \rho\begin{pmatrix} -1&-1&0\\-1&-1&0\\0&0&2 \end{pmatrix} \\ \bar{\rho}\begin{pmatrix} -1&-1&0\\-1&-1&0\\0&0&2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1&1&0\\1&1&0\\0&0&2 \end{pmatrix} \end{pmatrix}。 \end{cases}$$

由(4-25)和(4-26)式,作用在6维线性向量空间的任意向量上,有:

$$\begin{cases} \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}) = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_1 \\ b_1 \\ \bar{\rho}a_1 \\ \bar{\rho}a_1 \\ -\bar{\rho}b_1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}) = \begin{pmatrix} a_2 \\ -a_2 \\ 0 \\ -\bar{\rho}a_2 \\ \bar{\rho}a_2 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}) = \begin{pmatrix} a_3 \\ -a_3 \\ 0 \\ \bar{\rho}a_3 \\ -\bar{\rho}a_3 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}) = \begin{pmatrix} a_4 \\ a_4 \\ b_4 \\ -\bar{\rho}a_4 \\ -\bar{\rho}a_4 \\ \bar{\rho}b_4 \end{pmatrix}。 \end{cases} \tag{4-27}$$

式中 a_i 和 $b_i(i=1, 2, 3, 4)$ 是任意常数，因此我们得到6个独立的归一化的对称化基

$$\begin{cases} \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ \bar{\rho} \\ \bar{\rho} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ -\bar{\rho} \end{pmatrix}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ -\bar{\rho} \\ \bar{\rho} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ \bar{\rho} \\ -\bar{\rho} \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ -\bar{\rho} \\ -\bar{\rho} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{\rho} \end{pmatrix}。 \end{cases} \tag{4-28}$$

式中 $\bar{\rho}=e^{i2\pi/3}$。这 6 个对称化基构成了 6 维线性向量空间的正交归一基。由于 $\hat{\tau}^{(2)}$ 和 $\hat{\tau}^{(3)}$ 在正则振动中出现的次数是 1，所以 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})$ 和 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)})$ 也是 $\hat{D}(\Sigma)$ 的本征矢，它们本身就代表一种正则振动，

$$\begin{cases} \hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}) = \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}), \\ \hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}) = \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)})。 \end{cases}$$

但是 $\hat{\tau}^{(1)}$ 和 $\hat{\tau}^{(4)}$ 在正则振动中出现了 2 次，所以 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)$、$\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)$、$\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1)$ 和 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2)$本身还不是正则振动，真正的正则振动 $\hat{u}$ 将是如下形式：

$$\begin{cases} \hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1) = C_{11}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1) + C_{12}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2), \\ \hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2) = C_{21}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1) + C_{22}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)。 \end{cases} \tag{4-29}$$

$$\begin{cases} \hat{u}(\Sigma|\tau^{(4)}1) = d_{11}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1) + d_{12}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2), \\ \hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2) = d_{21}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1) + d_{22}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2)。 \end{cases} \tag{4-30}$$

混合系数 $\{C_{ij}\}$ 和 $\{d_{ij}\}$ 将由关于 $\hat{\tau}^{(1)}$ 和 $\hat{\tau}^{(4)}$ 的 2×2 小久期方程求解决定。对 $\hat{\tau}^{(1)}$ 和 $\hat{\tau}^{(4)}$，分别求解小久期方程，都可求得两个不同的振动频率，各自对应两支不同的正则振动方式。$\{C_{ij}\}$ 和 $\{d_{ij}\}$ 的决定将完全依赖于动力学矩阵 $\hat{D}(\Sigma)$ 的大小情况，即使对于相同对称性的体系，由于不同的体系(像 Ge 和 Si)，$\hat{D}(q)$ 大小

不同，因此 $\{C_{ij}\}$，$\{d_{ij}\}$ 的数值也不同，结果(4-29)和(4-30)中两个对称化基的混合比例也就不同。

当 $q\to 0$ 时，$\Sigma\to\Gamma$ 点，$\bar{\rho}\to 1$，结果 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)$ 的振动是两个原子同位相振动，振动的方向与 q 平行，都是沿了(1, 1, 0)方向，因此这种振动属于纵声学模振动，记作 LA。对于 $\Phi(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)$，振动沿了(0, 0, 1)方向，正好与 q 垂直，所以是横的，并且原胞中两原子的振动是反位相的，因此属于横光学模振动，记作TO。$\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})$ 亦属 TO，而 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)})$ 却属横声学模振动，记作 TA。$\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1)$ 属纵光学模振动，记作 LO。$\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2)$ 属 TA。结果总结如下：

$$\begin{cases} TA:\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}),\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2)。\\ LA:\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)。\\ TO:\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2),\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})。\\ LO:\ \hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1)。\end{cases} \tag{4-31}$$

由此可见，$\hat{\tau}^{(2)}$ 和 $\hat{\tau}^{(3)}$ 正则振动属于纯的 TO 和 LA。对 $\hat{\tau}^{(1)}$ 二支正则振动，将是 LA 和 TO 的某种混合，所以记作 $LA+TO$。对 $\hat{\tau}^{(4)}$ 二支正则振动，则属于 $TA+LO$ 的混合。

当 $q\to 0$，$\bar{\rho}\to 1$，$\Sigma\to\Gamma$ 点，比较 (4-16)、(4-19) 式和 (4-28) 式，有

$$\begin{cases} \hat{u}(\Gamma|T_{2g}1)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1)+\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}))|_{q\to 0},\\ \hat{u}(\Gamma|T_{2g}2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}1)-\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)}))|_{q\to 0},\\ \hat{u}(\Gamma|T_{2g}3)=\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)|_{q\to 0},\\ \hat{u}(\Gamma|T_{1u}1)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)+\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}))|_{q\to 0},\\ \hat{u}(\Gamma|T_{1u}2)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)-\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)}))|_{q\to 0},\\ \hat{u}(\Gamma|T_{1u}3)=\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(4)}2)|_{q\to 0}。\end{cases} \tag{4-32}$$

按照特征标表，我们亦不难求得，当 $q\to 0$ 时，有

$$\begin{cases} T_{2g}\downarrow G_{\Sigma/T}=\hat{\tau}^{(1)}\oplus\hat{\tau}^{(2)}\oplus\hat{\tau}^{(4)},\\ T_{1u}\downarrow G_{\Sigma/T}=\hat{\tau}^{(1)}\oplus\hat{\tau}^{(3)}\oplus\hat{\tau}^{(4)}。\end{cases} \tag{4-33}$$

这表明当 $q\to 0$ 时，Σ 点的三个一维的振动（$\hat{\varphi}^{(1)}$，$\hat{\varphi}^{(2)}$ 和 $\hat{\varphi}^{(4)}$）简并成 Γ 点的 T_{2g} 光学振动。另外三个一维的声学振动（$\hat{\varphi}^{(1)}$，$\hat{\varphi}^{(3)}$ 和 $\hat{\varphi}^{(4)}$）简并成 Γ 点的 T_{1u} 振动。这一点与 (4-31) 式的结果是一致的。

§23.5 金刚石结构力常数矩阵的计算

正则振动频率和正则振动方式的计算，利用对称化基以后只是使计算简单，但最终的结果必须要知道动力学矩阵 $\hat{D}(q)$，$\hat{D}(q)$ 是由力常数矩阵 $\hat{V}$ 或 $\hat{V}(q)$ 决定。由于晶体的对称性，会使力常数矩阵元或动力学矩阵元之间存在一定的关系，使真正独立的力常数或独立的动力学矩阵元只有少数几个，本节就是通过一些具体例子来求得这些独立的力常数和动力学矩阵元。

正如 §20.4 中讨论分子振动的情况一样。对于力常数矩阵元 $V_{\mu\nu}^{(n\dot{n})(m\dot{j})}$ 在 $g=\{\alpha|w+R\}$ 对称操作下变换关系由(1-18)

$$\begin{cases} gV_{\mu\nu}^{(n\dot{n})(m\dot{j})}=\sum\limits_{\mu'\nu'}\alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu}V_{\mu'\nu'}^{(\overline{n}\overline{i})(\overline{m}\overline{j})} \\ \qquad\qquad =\sum\limits_{n'\dot{n}'\mu'}\sum\limits_{m'\dot{j}'\nu'}G(g)_{n'\dot{n}'\mu'm'\dot{j}'\nu',n\dot{n}\mu m\dot{j}\nu}V_{\mu'\nu'}^{(n'\dot{n}')(m'\dot{j}')}, \qquad (5\text{-}1) \\ G(g)_{n'\dot{n}'\mu'm'\dot{j}'\nu',n\dot{n}\mu m\dot{j}\nu} \\ \qquad =_D\delta(n',\overline{n})\delta(\dot{n}',\overline{\dot{n}})\delta(m'\overline{m})\delta(\dot{j}',\overline{\dot{j}})\alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu}。 \qquad (5\text{-}2) \end{cases}$$

(5-2)式定义的系数可以看成是矩阵 $\hat{G}(g)$ 的矩阵元，它的行与列指标都由 6 个数 $(n\dot{n}\mu m\dot{j}\nu)$ 来标志。$\hat{G}(g)$ 可以看成是对称群 G（晶体的空间群）的一个表示。等式(5-1)和(5-2)是与分子振动的 (20.5-19) 和 (20.5-20) 相对应。与分子振动情况完全相同，$V_{\mu\nu}^{(n\dot{n})(m\dot{j})}$ 在坐标变换下也相当于一个二阶张量，不过现在的向量分量指标由三个数$(n\dot{n}\mu)$或$(m\dot{j}\nu)$来标记，所有$\{V_{\mu\nu}^{(n\dot{n})(m\dot{j})}\}$的全体可以负载群 G 的一个表示$\{\hat{G}(g)\}$，因为它相对于 G 是不变的。这个张量也是对称的，因为有性质(1-6)的交换对称性。完全像 §20.4 中对分子振动的讨论，$\{V_{\mu\nu}^{(n\dot{n})(m\dot{j})}\}$ 中包含的独立常数数目，由 (20.4-25)式，有

$$N=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}T_r\hat{G}(g)$$
$$=\frac{1}{|G|}\sum_{g\in G}\left[\frac{1}{2}\left(N(g)\chi(g)\right)^2+\frac{1}{2}N(g^2)\chi(g^2)\right],$$
$$\chi(g)=\mathrm{Tr}\hat{\alpha}。 \tag{5-3}$$

式中 $N(g)$和 $N(g^2)$为:

$$\begin{cases}N(g)=\sum_{ni}\delta(i,\ g(i))\delta(n,\ g(n)),\ \bar{i}=g(i),\ \bar{n}=g(n),\\ N(g^2)=\sum_{n}\sum_{i}\delta(n,\ g^2(n))\delta(i,\ g^2(i))。\end{cases} \tag{5-4}$$

这些式子所以与分子振动的情况一样,是因为就整体来说,可以把晶体看成是一个无限大的分子。

对于 $\hat{P}^{(ni)(mj)}$ 矩阵中独立的矩阵元的数目，也可以像分子振动那样的处理,如 §20.4, 引进(ni)和(mj)的键群$G_{(ni)(mj)}$。由于$\hat{P}^{(ni)(mj)}=\hat{P}^{(0i)(m-n)}$, 所以它是平移不变的，因此平移群并不引进新的限止，所以现在的键群 $G_{(ni)(mj)}$ 中不必考虑平移操作，只需考虑 $\{\alpha|w\}$ 的点操作部分。$\hat{P}^{(ni)(mj)}$ 中包含的独立矩阵元数目，如(20.4–42)那样可写成

$$N_{(ni)(mj)}=\frac{1}{|G_{(ni)(mj)}|}\sum_{g\in G_{(ni)(mj)}}$$
$$\cdot\left[\chi(g)^2I_{(ni)(mj)}(g)+\chi(g^2)I'_{(ni)(mj)}(g)\right]。 \tag{5-5}$$

式中 $\chi(g)=\mathrm{Tr}\hat{\alpha}(g)$ 以及

$$\begin{cases}I_{(ni)(mj)}(g)=\delta(n,\ g(n))\delta(m,\ g(m))\delta(i,\\ \qquad\qquad g(i))\delta(j,\ g(j)),\\ I'_{(ni)(mj)}(g)=\delta(n,\ g(m))\delta(m,\ g(n))\delta(i,\\ \qquad\qquad g(j))\delta(j,\ g(i))。\end{cases} \tag{5-6}$$

我们以金刚石结构的 O_h^7 为例，求 $\hat{P}^{(0i)(mj)}(i=1,\ j=1,\ 2)$ 中独立常数的数目。取 $(ni)=(01)$ 在坐标原点，那末最近邻的格点为(02)，它的位置在$\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$处，$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$是它的一个次近邻格点，$\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right)$是它的一个第三近邻格点等等。

先求最近邻(0, 0, 0)与$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$之间的力常数矩阵，它的键轴沿(1, 1, 1)方向，所以沿(1, 1, 1)方向的c_{3v}操作保持这两原子不动，这些操作是$\{h_1, h_5, h_9, h_{37}, h_{41}, h_{45}\}$，这些$h_i$正好$w_i=0$，不交换两个原子。交换两个原子的操作有$\{h_{13}, h_{17}, h_{21}, h_{25}, h_{29}, h_{33}\}$，这些操作的$w_i=\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$，它们正好互换(0, 0, 0)和$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$。所有其他点操作都不属于这个键群的元素。由(5-5)和(5-6)得

$$
\begin{aligned}
N_{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)} &= \frac{1}{12}[\chi(h_1)^2+\chi(h_5)^2+\chi(h_9)^2+\chi(h_{37})^2 \\
&\quad +\chi(h_{41})^2+\chi(h_{45})^2+\chi(h_{13}^2)+\chi(h_{17}^2) \\
&\quad +\chi(h_{21}^2)+\chi(h_{25}^2)+\chi(h_{29}^2)+\chi(h_{33}^2)] \\
&= \frac{1}{12}[(\mathrm{Tr}\hat{a}_1)^2+(\mathrm{Tr}(\hat{a}_5))^2+(\mathrm{Tr}(\hat{a}_9))^2 \\
&\quad +(\mathrm{Tr}\hat{a}_{37})^2+(\mathrm{Tr}\hat{a}_{41})^2+(\mathrm{Tr}\hat{a}_{45})^2+\mathrm{Tr}\hat{a}_1 \\
&\quad +\mathrm{Tr}\hat{a}_1+\mathrm{Tr}\hat{a}_1+\mathrm{Tr}\hat{a}_1+\mathrm{Tr}\hat{a}_9+\mathrm{Tr}\hat{a}_5] \\
&= \frac{1}{12}[3^2+0+0+1+1+1+3+3+3 \\
&\quad +3+0+0]=2
\end{aligned}
$$

如果不考虑反演元素，只考虑严格保持(0, 0, 0)和$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$两原子不动的键群部分，那末数目为$\frac{1}{6}[3^2+0+0+1+1+1]=2$，结果附加了反演对称后，对此力常数矩阵并不减少它的独立分量数。由此可见，最近邻力常数矩阵的独立矩阵元数目只有2个。利用等式(1-18)，先考虑三个独立的非反演对称元素h_5, h_9和h_{37}，$V_{\mu\nu}^{(01)(02)}$的变换像二阶张量一样，这里a_5: $(x, y, z)\to(y, z, x)$，a_9: $(x, y, z)\to(z, x, y)$，a_{37}: $(x, y, z)\to(y, x, z)$，在这三个元素作用下，有

$$
\begin{cases}
V_{11}^{(01)(02)}=V_{22}^{(01)(02)}=V_{33}^{(01)(02)}=\alpha, \\
V_{12}^{(01)(02)}=V_{23}^{(01)(02)}=V_{31}^{(01)(02)}=V_{32}^{(01)(02)}=V_{13}^{(01)(02)}=V_{21}^{(01)(02)}=\beta,
\end{cases}
$$

加上 $\hat{V}^{(n4)(m4)}$ 是实的，结果 α, β 为实的，$\hat{V}^{(01)(02)}$ 矩阵可写成

$$\hat{V}^{(01)(02)}=\begin{pmatrix}\alpha & \beta & \beta\\ \beta & \alpha & \beta\\ \beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}。 \tag{5-7}$$

只有两个独立常数 α 和 β，所以不必再对其他对称元素进行计算了。

(0, 0, 0)的最近邻原子有四个，上面所说的$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$是一个，还有三个分别为：

$$\begin{cases}\boldsymbol{h}_6\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)=\left(\frac{1}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)\\ \qquad\qquad =\left(0, \frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}\right)+\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right),\\ \boldsymbol{h}_7\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)\\ \qquad\qquad =\left(\frac{\bar{1}}{2}, 0, \frac{\bar{1}}{2}\right)+\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right),\\ \boldsymbol{h}_8\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}\right)\\ \qquad\qquad =\left(\frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, 0\right)+\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)。\end{cases} \tag{5-8}$$

由公式(1-18)，我们有

$$\hat{V}^{(n)(m)}=\hat{\alpha}\hat{V}^{(n4)(m4)}\hat{\alpha}^{T}, \tag{5-9}$$

用(5-7)和 $\hat{\alpha}_6$, $\hat{\alpha}_7$, $\hat{\alpha}_8$ 代入可得

$$\begin{cases}\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{\bar{1}}{4},\frac{\bar{1}}{4}\right)}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & \bar{1}\\ \bar{1} & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha & \beta & \beta\\ \beta & \alpha & \beta\\ \beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 0 & \bar{1}\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & \bar{1} & 0\end{pmatrix}\\ \qquad\qquad =\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & -\beta\\ -\beta & \alpha & \beta\\ -\beta & \beta & \alpha\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{R}_m=\left(0\ \ \frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}\right),\\ \hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}=\begin{pmatrix}0 & \bar{1} & 0\\ 0 & 0 & 1\\ \bar{1} & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha & \beta & \beta\\ \beta & \alpha & \beta\\ \beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 0 & \bar{1}\\ \bar{1} & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}\end{cases} \tag{5-10}$$

$$
\begin{cases}
 & =\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & \alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{R}_m=\left(\frac{\bar{1}}{2},\ 0,\ \frac{\bar{1}}{2}\right), \\
\hat{P}^{(0,0,0)\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{\bar{1}}{4},\frac{1}{4}\right)}= & \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \\
 & =\begin{pmatrix} \alpha & \beta & -\beta \\ \beta & \alpha & -\beta \\ -\beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{R}_m=\left(\frac{\bar{1}}{2},\ \frac{\bar{1}}{2},\ 0\right)。
\end{cases}
$$

现在求(0, 0, 0)原子与次近邻原子之间的力常数矩阵，它总共有12个原子，分别处在12个面心的位置：$\left(\pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{1}{2},\ 0\right)$，$\left(\pm\frac{1}{2},\ 0,\ \pm\frac{1}{2}\right)$，$\left(0,\ \pm\frac{1}{2},\ \pm\frac{1}{2}\right)$。我们先求(0, 0, 0)与$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$原子之间的力常数。这个力常数的键群(包括交换(0, 0, 0)和$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$原子的元素)是由$\{\boldsymbol{h}_1,\ \boldsymbol{h}_4,\ \boldsymbol{h}_{37},\ \boldsymbol{h}_{40}\}$四个元素组成。$\boldsymbol{h}_1$和$\boldsymbol{h}_{37}$是严格保持两原子不动的对称操作，$\boldsymbol{h}_4$和$\boldsymbol{h}_{40}$分别把$(x,\ y,\ z)$变为$(\bar{x},\ \bar{y},\ z)$和$(\bar{y},\ \bar{x},\ z)$的操作，它们都没有非整数平移，结果

$$
\begin{cases}
\boldsymbol{h}_4\colon\ (0,\ 0,\ 0)\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\rightarrow(0,\ 0,\ 0)\left(\frac{\bar{1}}{2},\ \frac{\bar{1}}{2},\ 0\right), \\
\boldsymbol{h}_{40}\colon\ (0,\ 0,\ 0)\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\rightarrow(0,\ 0,\ 0)\left(\frac{\bar{1}}{2},\ \frac{\bar{1}}{2},\ 0\right)。
\end{cases}
$$

由于O_h^7属Γ_6'型，平移基矢$\left\{\boldsymbol{a}_1=\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right),\ \boldsymbol{a}_2=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right),\ \boldsymbol{a}_3=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}$，及$\hat{P}^{(sl)(mj)}$是平移不变的，因此平移$\boldsymbol{a}_3$，有

$$
\hat{P}^{(0,0,0)\left(\frac{\bar{1}}{2},\frac{\bar{1}}{2},0\right)}=\hat{P}^{\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)(0,0,0)}。
$$

所以$\boldsymbol{h}_4$和$\boldsymbol{h}_{40}$是键的反演元素。结果$\hat{P}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}$中独立分量数

$$N_{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\frac{1}{4}[\chi(\boldsymbol{h}_1)^2+\chi(\boldsymbol{h}_{37})^2+\chi(\boldsymbol{h}_4^2)+\chi(\boldsymbol{h}_{40}^2)]$$
$$=\frac{1}{4}[(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_1)^2+(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_{37})^2+\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_1+\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_1]$$
$$=\frac{1}{4}[3^2+1+3+3]=4。 \tag{5-11}$$

如果不考虑键的反演元素 $\boldsymbol{h}_4$ 和 $\boldsymbol{h}_{40}$，则独立分量数 $\frac{1}{2}[3^2+1]=5$，结果考虑到键的反演对称性后，力常数的独立分量数减少了一个。在 $\boldsymbol{h}_{37}$ 作用下，由 $\boldsymbol{\alpha}_{37}=(y, x, z)$知，交换 x 和 y，所以：

$$\begin{cases} V_{11}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=V_{22}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\mu, \\ V_{12}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=V_{21}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\nu, \\ V_{13}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=V_{23}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\tau, \\ V_{31}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=V_{32}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\theta, \end{cases} \tag{5-12}$$

现在除了这 4 个独立常数(μ, ν, τ, θ)之外，还有一个独立常数

$$V_{33}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\lambda, \tag{5-13}$$

考虑到 $\boldsymbol{h}_4$ 对称性，由 $\boldsymbol{\alpha}_4=(\bar{x}, \bar{y}, z)$知

$$V_{13}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=-V_{13}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=-V_{13}^{\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)(0,0,0)}$$
$$=-V_{31}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}$$
$$\Rightarrow\theta=-\tau。 \tag{5-14}$$

结果力常数矩阵为

$$\Phi^{(0,0,0)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\begin{pmatrix} \mu & \nu & \tau \\ \nu & \mu & \tau \\ -\tau & -\tau & \lambda \end{pmatrix}, \tag{5-15}$$

它是实的，有四个独立的实常数$(\mu, \nu, \tau, \lambda)$。由公式(5-11)，可知(5-15)式已是最终的形式。

由(5-9)式，利用表 23-2 中 $\hat{\alpha}_i$ 矩阵，代 $\hat{\alpha}_2\to\hat{\alpha}_{12}$ 至(5-9)式，可以得到其余 11 个次近邻的力常数矩阵：

$$
\begin{cases}
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) = \hat{\alpha}_2 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_2^T = \begin{pmatrix} \mu & -\nu & -\tau \\ -\nu & \mu & \tau \\ \tau & -\tau & \lambda \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) = \hat{\alpha}_3 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_3^T = \begin{pmatrix} \mu & -\nu & \tau \\ -\nu & \mu & -\tau \\ -\tau & \tau & \lambda \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) = \left(\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)\right)^T = \begin{pmatrix} \mu & \nu & -\tau \\ \nu & \mu & -\tau \\ \tau & \tau & \lambda \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right) = \hat{\alpha}_5 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_5^T = \begin{pmatrix} \mu & \tau & \nu \\ -\tau & \lambda & -\tau \\ \nu & \tau & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right) = \hat{\alpha}_6 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_6^T = \begin{pmatrix} \mu & -\tau & -\nu \\ \tau & \lambda & -\tau \\ -\nu & \tau & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right) = \left(\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)\right)^T = \begin{pmatrix} \mu & -\tau & \nu \\ \tau & \lambda & \tau \\ \nu & -\tau & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right) = \hat{\alpha}_8 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_8^T = \begin{pmatrix} \mu & \tau & -\nu \\ -\tau & \lambda & \tau \\ -\nu & -\tau & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) = \hat{\alpha}_9 \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_9^T = \begin{pmatrix} \lambda & -\tau & -\tau \\ \tau & \mu & \nu \\ \tau & \nu & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) = \left(\Phi^{(0,0,0)}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)^T = \begin{pmatrix} \lambda & \tau & \tau \\ -\tau & \mu & \nu \\ -\tau & \nu & \mu \end{pmatrix}, \\
\Phi^{(0,0,0)}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) = \hat{\alpha}_{11} \Phi^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \hat{\alpha}_{11}^T = \begin{pmatrix} \lambda & \tau & -\tau \\ -\tau & \mu & -\nu \\ \tau & -\nu & \mu \end{pmatrix},
\end{cases}
$$

$$\left\{ \hat{P}^{(0,0,0)}\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=\hat{\alpha}_{12}\hat{P}^{(0,0,0)}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right) \right. \quad \hat{\alpha}_{12}^{T}=\begin{pmatrix} \lambda & -\tau & \tau \\ \tau & \mu & -\nu \\ -\tau & -\nu & \mu \end{pmatrix}。$$

(5–16)

这 12 个次近邻的原子的编号属 $j=1$ 的，它们都是与(0, 0, 0)等价，平移了某格矢，所以(mj)编号中 $\boldsymbol{R}_m$ 的坐标就是这 12 个原子的位置坐标(因为 $\boldsymbol{X}^{(1)}=0$)。

现在再求(0, 0, 0)与第三近邻原子之间的力常数矩阵，其中一个原子位置，在$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)$。它与原点相距为 $\frac{\sqrt{11}}{4}a$，所有第三近邻的格点都可由 $\boldsymbol{h}_i\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)(i=1\to12,\ 37\to48)$得到，那些 $i=13\to36$ 的 $\boldsymbol{h}_i$ 作用在$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)$上，由于存在非整数平移 $\boldsymbol{w}_i$，所以一定减少或增加与(0, 0, 0)的距离。结果我们得 12 个格点位置为：

$$\left\{\begin{aligned}
&\alpha_1\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)_1,\\
&\alpha_2\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{1}{4},\frac{\bar{1}}{4},\frac{3}{4}\right)_2,\\
&\alpha_3\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)_3,\\
&\alpha_4\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{\bar{1}}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)_4,\\
&\alpha_5\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4},\frac{1}{4}\right)_5,\\
&\alpha_6\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{\bar{1}}{4}\right)_6,\\
&\alpha_7\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{\bar{3}}{4},\frac{\bar{1}}{4}\right)_7,\\
&\alpha_8\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{\bar{1}}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)_8,\\
&\alpha_9\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)=\left(\frac{3}{4},\frac{\bar{1}}{4},\frac{1}{4}\right)_9,
\end{aligned}\right. \qquad (5\text{–}17)$$

$$\begin{cases} \alpha_{10}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)=\left(\frac{3}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_{10}, \\ \alpha_{11}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)=\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_{11}, \\ \alpha_{12}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)=\left(\frac{3}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}\right)_{12}。 \end{cases}$$

所有 $\alpha_{37}\to\alpha_{48}$ 作用在$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$得到 12 个与上面相同的格点。这 12 个格点与$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$格点等价，属 $j=2$ 类原子，它们相应的 $\boldsymbol{R}_m$ 可以由这些格点的位置坐标减去$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$后得到：

$$\begin{cases} \boldsymbol{R}_1=(0, 0, \bar{1}), \ \boldsymbol{R}_2=\left(0, \frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \boldsymbol{R}_3=\left(\frac{\bar{1}}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \ \boldsymbol{R}_4=\left(\frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, \bar{1}\right), \\ \boldsymbol{R}_5=(0, \bar{1}, 0), \ \boldsymbol{R}_6=\left(0, \frac{1}{2}, \frac{\bar{1}}{2}\right), \\ \boldsymbol{R}_7=\left(\frac{\bar{1}}{2}, \bar{1}, \frac{1}{2}\right), \ \boldsymbol{R}_8=\left(\frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \\ \boldsymbol{R}_9=(\bar{1}, 0, 0), \ \boldsymbol{R}_{10}=\left(\bar{1}, \frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \boldsymbol{R}_{11}=\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\bar{1}}{2}\right), \ \boldsymbol{R}_{12}=\left(\frac{1}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, 0\right)。 \end{cases} \tag{5-18}$$

现在我们先求(0, 0, 0)与$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$之间的力常数矩阵，其他的 11 个力常数矩阵都可由这个力常数矩阵通过像 (5-16) 式的变换得到。$\mathcal{P}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)}$的键群元素(包括键的反演元素)有$\{\boldsymbol{h}_1, \boldsymbol{h}_{37}, \boldsymbol{h}_{25}, \boldsymbol{h}_{13}\}$，其中 $\boldsymbol{h}_{25}$ 与 $\boldsymbol{h}_{13}$ 是键的反演元素。由 $\alpha_{37}=(y, x, z)$，$\alpha_{25}=(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$和 $\alpha_{13}=(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$知：

$$\begin{cases} \boldsymbol{h}_{37}: \ (0, 0, 0)\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)\to(0, 0, 0)\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \\ \boldsymbol{h}_{25}: \ (0, 0, 0)\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)\to\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)(0, 0, 1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \xrightarrow{\text{平移}(0,\,0,\,\bar{1})} \left(\frac{1}{4},\,\frac{1}{4},\,\frac{\bar{3}}{4}\right)(0,\,0,\,0), \\ \boldsymbol{h}_{13}:\ (0,\,0,\,0)\left(\frac{1}{4},\,\frac{1}{4},\,\frac{\bar{3}}{4}\right) \to \left(\frac{1}{4},\,\frac{1}{4},\,\frac{1}{4}\right)(0,\,0,\,1) \\ \xrightarrow{\text{平移}(0,\,0,\,\bar{1})} \left(\frac{1}{4},\,\frac{1}{4},\,\frac{\bar{3}}{4}\right)(0,\,0,\,0)。 \end{cases}$$

这个力常数矩阵具有独立的矩阵元数目为

$$N_{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = \frac{1}{4}[\chi(\boldsymbol{h}_1)^2+\chi(\boldsymbol{h}_{37})^2+\chi(\boldsymbol{h}_{25}^2) +\chi(\boldsymbol{h}_{13}^2)] = 4。$$

不考虑键的反演对称性时为5，键的反演对称减少独立矩阵元数1个。我们利用 $\boldsymbol{h}_{37}$ 的对称性，它是交换$(x,\ y)$的对称操作，因此使 $\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)}$ 中(1, 2)分量是对称的，所以有

$$\begin{cases} V_{11}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = V_{22}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = {}_D\mu' \\ V_{12}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = V_{21}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = {}_D\nu' \\ V_{13}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = V_{23}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = {}_D\delta' \\ V_{31}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = V_{32}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = {}_D\gamma' \\ V_{33}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = {}_D\lambda' \end{cases} \tag{5-19}$$

$\boldsymbol{h}_{25}$ 的对称性，使 $\delta'=\gamma'$，结果

$$\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{\bar{3}}{4}\right)} = \begin{pmatrix} \mu' & \nu' & \delta' \\ \nu' & \mu' & \delta' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{pmatrix}。 \tag{5-20}$$

其他11个第三近邻之间的力常数矩阵可以通过 $\hat{a}_2 \to \hat{a}_{12}$ 的和(5-16)式相似的变换得到。表23-5给出结果。

现在我们再来求 $\hat{V}^{(0,0,0)(0,0,0)}$ 和 $\hat{V}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}$。对于 $\hat{V}^{(0,0,0)(0,0,0)}$ 的原子群(使原点不动的操作全体)显然是那些 $w_i=0$ 的 $\boldsymbol{h}_i$，这些是 $\boldsymbol{T}_d = \left\{\sum_{i=1}^{12}{}^{\oplus}\boldsymbol{h}_i \oplus \sum_{i=37}^{48}{}^{\oplus}\boldsymbol{h}_i\right\}$。所有这些元素都可以作为保持原点不动的元素，没有反演原子位置的操作要讨论，所以

表 23-5 $\hat{\Phi}^{(0,0,0)(m2)}$ 第三近邻的力常数矩阵

(mj)	$\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}, \frac{\bar{3}}{4}\right)_2$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{3}{4}\right)_3$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)_4$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{3}}{4}\right)_5$
$\boldsymbol{R}_m$	$(0, 0, \bar{1})$	$\left(0, \frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, \bar{1}\right)$
$\hat{\Phi}$	$\begin{pmatrix} \mu' & \nu' & \delta' \\ \nu' & \mu' & \delta' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & -\nu' & -\delta' \\ -\nu' & \mu' & \delta' \\ -\delta' & \delta' & \lambda' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & -\nu' & \delta' \\ -\nu' & \mu' & -\delta' \\ \delta' & -\delta' & \lambda' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & \nu' & -\delta' \\ \nu' & \mu' & -\delta' \\ -\delta' & -\delta' & \lambda' \end{pmatrix}$
(mj)	$\left(\frac{1}{4}, \frac{\bar{3}}{4}, \frac{1}{4}\right)_6$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_7$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{3}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_8$	$\left(\frac{\bar{1}}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)_9$
$\boldsymbol{R}_m$	$(0, \bar{1}, 0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{\bar{1}}{2}\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{2}, \bar{1}, \frac{\bar{1}}{2}\right)$	$\left(\frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
$\hat{\Phi}$	$\begin{pmatrix} \mu' & \delta' & \nu' \\ \delta' & \lambda' & \delta' \\ \nu' & \delta' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & -\delta' & -\nu' \\ -\delta' & \lambda' & \delta' \\ -\nu' & \delta' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & -\delta' & \nu' \\ -\delta' & \lambda' & -\delta' \\ \nu' & -\delta' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu' & \delta' & -\nu' \\ \delta' & \lambda' & -\delta' \\ -\nu' & -\delta' & \mu' \end{pmatrix}$
(mj)	$\left(\frac{\bar{3}}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)_{10}$	$\left(\frac{\bar{3}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_{11}$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{\bar{1}}{4}\right)_{12}$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{4}\right)_{13}$
$\boldsymbol{R}_m$	$(\bar{1}, 0, 0)$	$\left(1, \frac{\bar{1}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\bar{1}}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, 0\right)$
$\hat{\Phi}$	$\begin{pmatrix} \lambda' & \delta' & \delta' \\ \delta' & \mu' & \nu' \\ \delta' & \nu' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda' & -\delta' & -\delta' \\ -\delta' & \mu' & \nu' \\ -\delta' & \nu' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda' & -\delta & \delta' \\ \cdot\ \delta' & \mu' & -\nu' \\ \delta' & -\nu' & \mu' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda' & \delta' & -\delta' \\ \delta' & \mu' & -\nu' \\ -\delta' & -\nu' & \mu' \end{pmatrix}$

$$N_{(0,0,0)} = \frac{1}{24}\left[\sum_{i=1}^{12}(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_i)^2 + \sum_{i=37}^{48}(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_i)^2\right]$$

$$= \frac{1}{24}[3^2+1+1+1+12\times 1] = 1, \qquad (5\text{-}21)$$

只有一个独立的矩阵元，不难求得

$$\hat{\Phi}^{(0,0,0)(0,0,0)} = \begin{pmatrix} \nu_0 & 0 & 0 \\ 0 & \nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & \nu_0 \end{pmatrix}。 \qquad (5\text{-}22)$$

利用公式

$$\hat{\Phi}^{(ni)(mj)} = \hat{\alpha}\hat{\Phi}^{(ni)(mj)}\hat{\alpha}^T,$$

我们立即可得

$$\hat{\Phi}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)} = \hat{\alpha}_{25}\hat{\Phi}^{(0,0,0)(0,0,0)}\hat{\alpha}_{25} = \hat{\Phi}^{(0,0,0)(0,0,0)}。 \qquad (5\text{-}23)$$

$$\hat{V}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)(0,0,0)}=\left(\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}\right)^{T}$$

$$=\begin{pmatrix}\alpha & \beta & \beta\\ \beta & \alpha & \beta\\ \beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}。 \tag{5-24}$$

由 h_{16}: $(000)\to\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\to\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$。所以

$$\hat{V}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)}=\hat{\alpha}_{16}\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}\hat{\alpha}_{16}^{T}$$

$$=\begin{pmatrix}\alpha & \beta & -\beta\\ \beta & \alpha & -\beta\\ -\beta & -\beta & \alpha\end{pmatrix}。 \tag{5-25}$$

同样有

$$\begin{cases}\hat{V}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)}=\hat{\alpha}_{23}\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}\hat{\alpha}_{23}^{T}\\ \qquad=\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & \beta\\ -\beta & \alpha & -\beta\\ \beta & -\beta & \alpha\end{pmatrix},\\ \hat{V}^{\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)}=\hat{\alpha}_{13}\hat{V}^{(0,0,0)\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)}\hat{\alpha}_{13}^{T}\\ \qquad=\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & -\beta\\ -\beta & \alpha & \beta\\ -\beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}。\end{cases} \tag{5-26}$$

原则上我们可以以$(0,0,0)$或$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$为中心，按近邻的程度，一个壳层、一个壳层地求得各个力常数矩阵 $\hat{V}^{(0,1)(mf)}$ 和 $\hat{V}^{(0,2)(mf)}$。实际问题中常常只取比较近邻的一些力常数矩阵，因为它们是主要的，对于远邻的力常数常常忽略掉。究竟取到第几近邻，这要看求解问题的正确程度来决定。

§23.6 金刚石结构的动力学矩阵—Γ 点和 Σ 线

如果我们把金刚石结构原胞中两个原子$(0,0,0)$和$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\right.$

$\frac{1}{4}$)分别记为 1 和 2，那末正则振动频率和正则振动方式的计算中，需要知道如下动力学矩阵：

$$\hat{D}(\boldsymbol{q})=\begin{pmatrix}\hat{D}^{(1)(1)}(\boldsymbol{q}) & \hat{D}^{(1)(2)}(\boldsymbol{q})\\ \hat{D}^{(2)(1)}(\boldsymbol{q}) & \hat{D}^{(2)(2)}(\boldsymbol{q})\end{pmatrix}。\tag{6-1}$$

由 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$ 的厄密性，知

$$\hat{D}^{(2)(1)}(\boldsymbol{q})=\hat{D}^{(1)(2)}(\boldsymbol{q})^{+}。\tag{6-2}$$

$\hat{D}^{(1)(1)}(\boldsymbol{q})$ 和 $\hat{D}^{(2)(2)}(\boldsymbol{q})$也是厄密的。$\hat{D}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})$满足(1-45) 的对称性。$\hat{D}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})$是由$\hat{V}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})$简单导得，故我们仅需研究$\hat{V}^{(i)(j)}(\boldsymbol{q})$。

由(1-25)式，我们可以改写

$$\begin{cases}\boldsymbol{g}V^{(i)(j)}_{\mu\nu}(\boldsymbol{q})=\sum\limits_{i'\mu'}\sum\limits_{j'\nu'}G(\boldsymbol{g})_{i'\mu'j'\nu',i\mu j\nu}V^{(i')(j')}_{\mu'\nu'}(a\boldsymbol{q}),\\ G(\boldsymbol{g})_{i'\mu'j'\nu',i\mu j\nu}={}_{D}\delta(i',\ g(i))\delta(j',\ g(j))\alpha_{\mu'\mu}\alpha_{\nu'\nu}。\end{cases}\tag{6-3}$$

对于 $\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}$，则 $a\boldsymbol{q}=\boldsymbol{q}+\boldsymbol{k}_{a}$，所以

$$\boldsymbol{g}V^{(i)(j)}_{\mu\nu}(\boldsymbol{q})=\sum_{i'\mu'}\sum_{j'\nu'}G(\boldsymbol{g})_{i'\mu'j'\nu',i\mu j\nu}V^{(i')(j')}_{\mu'\nu'}(\boldsymbol{q}),\ \forall\boldsymbol{g}\in\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}。\tag{6-4}$$

若存在一个元素 $\boldsymbol{g}_{0}=\{s|\boldsymbol{w}\}$。满足

$$s\boldsymbol{q}=-\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_{s}\tag{6-5}$$

$\boldsymbol{K}_{s}$为倒格矢，那末由(1-25)式得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{g}_{0}V^{(i)(j)}_{\mu\nu}(\boldsymbol{q})&=\sum_{\mu'\nu'}S_{\mu'\mu}S_{\nu'\nu}V^{(i)(j)}_{\mu'\nu'}(-\boldsymbol{q})\\&=\sum_{\mu'\nu'}S_{\mu'\mu}S_{\nu'\nu}V^{(j)(i)}_{\nu'\mu'}(\boldsymbol{q})\\&=\sum_{\mu'\nu'}S_{\nu'\mu}S_{\mu'\nu}V^{(j)(i)}_{\mu'\nu'}(\boldsymbol{q})\\&=\sum_{i'\mu'}\sum_{j'\nu'}G(\boldsymbol{g}_{0})_{i'\mu'j'\nu',i\mu j\nu}V^{(i')(j')}_{\mu'\nu'}(\boldsymbol{q}),\end{aligned}\tag{6-6}$$

式中

$$G(\boldsymbol{g}_{0})_{i'\mu'j'\nu',i\mu j\nu}={}_{D}S_{\nu'\mu}S_{\mu'\nu}\delta(i',\ \boldsymbol{g}_{0}(j))\delta(j',\ \boldsymbol{g}_{0}(i))。\tag{6-7}$$

对于 $\forall\boldsymbol{g}=\{a|\tilde{\boldsymbol{t}}\}\in\boldsymbol{g}_{0}\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}$，均满足

$$a\boldsymbol{q}=-\boldsymbol{q}+\boldsymbol{k}_{a},$$

所以由(6-3) 和 (6-7) 定义的 $\{\hat{G}(\boldsymbol{g})\}$，是群 $\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}\oplus\boldsymbol{g}_{0}\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}$ 的一个表示，因此 $\{V^{(i)(j)}_{\mu\nu}(\boldsymbol{q})\}$ 全体负载了 $\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}\oplus\boldsymbol{g}_{0}\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{q}}$ 群的一个表示，表示矩阵由(6-3)、(6-7)定义。所以 $\{V^{(i)(j)}_{\mu\nu}(\boldsymbol{q})\}$中独立矩阵元的数目

就是表示 $\tilde{G}$ 中包含群 $G_q \oplus g_0 G_q$ 的恒等表示的数目：

$$\begin{cases} N = \dfrac{1}{2|G_q|}\left[\sum\limits_{g\in G_q}\sum\limits_{ij}\chi(g)^2\delta(i, g(i))\delta(j, g(j))\right. \\ \qquad \left. + \sum\limits_{g\in g_0 G_q}\sum\limits_{ij}\chi(g^2)\delta(i, g(j))\delta(j, g(i))\right] \\ \chi(g) = \mathrm{Tr}\hat{\alpha}(g),\ \chi(g^2) = \mathrm{Tr}(\hat{\alpha}^2),\ g = \{\alpha|\tilde{t}\}。 \end{cases} \tag{6-8}$$

如同分子情况一样，我们记

$$N_{ij} = \frac{1}{2|G_q|}\sum_{g\in G_q}\chi(g)^2\delta(i, g(i))\delta(j, g(j)) + \frac{1}{2|G_q|}\sum_{g\in g_0 G_q}\chi(g^2)\delta(i, g(j))\delta(j, g(i))。 \tag{6-9}$$

则

$$N = \sum_{ij} N_{ij}。 \tag{6-10}$$

N_{ij} 可以看成是 $\hat{V}^{(i)(j)}$ 矩阵中独立矩阵元的数目。我们可以引进 (i) 到 (j) 的键群，它是 $G_q \oplus g_0 G_q$ 的一个子群，并且保持 $(i)\to(j)$ 的键不变（即 $i = g(i)$，$j = g(j)$）或 (i) 与 (j) 交换（即 $(i) = g(j)$，$j = g(i)$）的那些元素，前者属 G_q，后者属 $g_0 G_q$，记此键群为 G_{ij}，不同的 q，$\hat{V}^{(i)(j)}(q)$ 的键群是不同的。

以金刚石结构为例，求 $\hat{V}^{(1)(1)}(q)$。当 $q = 0$ 时，Γ 点的小群 $G_\Gamma = O_h^7$。它的子群 T_d^1：

$$T_d^1 = \sum_{i=1}^{12}{}^{\oplus} h_i T \oplus \sum_{i=37}^{48} h_i T。 \tag{6-11}$$

是 $\hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma)$ 的键群。因此 $\hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma)$ 的独立分量数为

$$N_{11} = \frac{1}{24}\left[\sum_{i=1}^{12}(\mathrm{Tr}\,\hat{\alpha}_i)^2 + \sum_{i=37}^{48}(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_i)^2\right] = \frac{1}{24}[9+1+1+1+12\times 1] = 1,$$

只有 1 个独立分量数。由对称性

$$\hat{V}^{(j)(1)}(\Gamma) = \hat{\alpha}_i \hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma)\hat{\alpha}_i^T,\ i = 1\to 48,$$

可得

$$\hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma) = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_1 & 0 \\ 0 & 0 & a_1 \end{pmatrix}。 \tag{6-12}$$

对于 Σ 点，$\boldsymbol{q}=\frac{4\pi}{a}(\mu,\ \mu,\ 0)$。

$$\boldsymbol{G}_q=(\boldsymbol{h}_1\oplus\boldsymbol{h}_{16}\oplus\boldsymbol{h}_{28}\oplus\boldsymbol{h}_{37})\boldsymbol{T}。$$

其中$(\boldsymbol{h}_1\oplus\boldsymbol{h}_{37})\boldsymbol{T}$不改变 (1) → (1) 键，另外 $\boldsymbol{h}_{25}$ 对称操作变 $\boldsymbol{q}\to-\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{g}_0=\boldsymbol{h}_{25}$，所以

$$\begin{aligned}\boldsymbol{g}_0\boldsymbol{G}_{25}&=\boldsymbol{h}_{25}\boldsymbol{G}_q=\boldsymbol{h}_{25}(\boldsymbol{h}_1\oplus\boldsymbol{h}_{16}\oplus\boldsymbol{h}_{28}\oplus\boldsymbol{h}_{37})\boldsymbol{T}\\&=(\boldsymbol{h}_{25}\oplus\boldsymbol{h}_{40}\oplus\boldsymbol{h}_4\oplus\boldsymbol{h}_{13})\boldsymbol{T}\end{aligned}$$

其中 $(\boldsymbol{h}_4\oplus\boldsymbol{h}_{40})\boldsymbol{T}$ 交换(1)→(1)键，也是不改变(1)→(1)键，所以

$$\begin{aligned}&G_{11}(\Sigma)=(\boldsymbol{h}_1\oplus\boldsymbol{h}_{37})\boldsymbol{T}\oplus(\boldsymbol{h}_4\oplus\boldsymbol{h}_{40})\boldsymbol{T},\\&N_{11}(\Sigma)=\frac{1}{4}[(\mathrm{Tr}\hat{a}_1)^2+(\mathrm{Tr}\hat{a}_{37})^2+\mathrm{Tr}(\hat{a}_4^2)\\&\qquad+\mathrm{Tr}(\hat{a}_{40}^2)]=4,\end{aligned}\tag{6-13}$$

这个群与上节的 $\hat{\nabla}^{(0,0,0)(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)}$ 的键群相同，由(5-15)式可得

$$\hat{\nabla}^{(1)(1)}(\Sigma)=\begin{pmatrix}b_1&c_1&d_1\\c_1&b_1&d_1\\-d_1&-d_1&f_1\end{pmatrix}。\tag{6-14}$$

利用关系式(1-26)，

$$\hat{\nabla}^{(2)(2)}(\Gamma)=\hat{a}_{25}\hat{\nabla}^{(1)(1)}(\Gamma)\hat{a}_{25}^T=\hat{\nabla}^{(1)(1)}(\Gamma),\tag{6-15}$$

$$\hat{\nabla}^{(2)(2)}(\Sigma)=\hat{a}_{16}\hat{\nabla}^{(1)(1)}(\Sigma)\hat{a}_{16}^T=\begin{pmatrix}b_1&c_1&-d_1\\c_1&b_1&-d_1\\d_1&d_1&f_1\end{pmatrix}。\tag{6-16}$$

对于 $\hat{\nabla}^{(1)(2)}(\Gamma)$，其

$$\boldsymbol{G}_{12}(\Gamma)=\boldsymbol{T}_d^1\oplus\boldsymbol{h}_{25}\boldsymbol{T}_d^1=\boldsymbol{O}_h^7。$$

因此立即可得

$$\hat{\nabla}^{(1)(2)}(\Gamma)=\begin{pmatrix}a_{12}&0&0\\0&a_{12}&0\\0&0&a_{12}\end{pmatrix}。\tag{6-17}$$

对于 $\hat{\nabla}^{(1)(2)}(\Sigma)$，其

$$\boldsymbol{G}_{12}(\Sigma)=(\boldsymbol{h}_1+\boldsymbol{h}_{37})\boldsymbol{T}\oplus(\boldsymbol{h}_{13}\oplus\boldsymbol{h}_{25})\boldsymbol{T},$$

$$N_{12}(\Sigma)=\frac{1}{4}[(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_1)^2+(\mathrm{Tr}\hat{\alpha}_{37})^2+\mathrm{Tr}(\hat{\alpha}_{25}^2)$$

$$+\mathrm{Tr}(\hat{\alpha}_{13}^2)]=4,$$

$$\hat{V}^{(1)(2)}(\Sigma)=\begin{pmatrix} b_{12} & c_{12} & d_{12} \\ c_{12} & b_{12} & d_{12} \\ d_{12} & d_{12} & f_{12} \end{pmatrix}, \tag{6-18}$$

$$\hat{V}^{(2)(1)}(q)=\hat{V}^{(1)(2)}(q)^{+}。 \tag{6-19}$$

由 $\hat{V}^{(i)(j)}(q)$ 可求得

$$\hat{D}^{(i)(j)}(q)=\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}}\hat{V}^{(i)(j)}(q)。 \tag{6-20}$$

现在 $m_1=m_2$，令 $m_1=m_2=1$，则 $\hat{D}^{(i)(j)}(q)$ 与 $\hat{V}^{(i)(j)}(q)$ 完全相同。

现在我们设法由 $\hat{V}^{(ni)(mj)}$ 矩阵元来表达 $\hat{V}^{(i)(j)}(q)$ 的矩阵元。由定义(1-22)，有

$$\hat{V}^{(i)(j)}(q)=\sum_m \hat{V}^{(0i)(mj)}e^{iq\cdot m}。 \tag{6-21}$$

取到第三近邻近似，有

$$\hat{V}^{(1)(1)}(q)\doteq\hat{V}^{(0,0,0)(0,0,0)}+\sum_m \hat{V}^{(0,0,0)(m1)}e^{iq\cdot m}。 \tag{6-22}$$

(6-22)式中 m 求和是限于(0, 0, 0)的次近邻，也就是12个面心位置。这些位置的 R_m 是已知的(见(5-17)式)。我们求 Σ 点，令为使符号不致混淆，记 $q=\frac{4\pi}{a}(p,p,0)$，由(6-21)、(5-15)、(5-16)、(5-17)和(5-22)式得：

$$b_1=V_{11}^{(1)(1)}(\Sigma)\doteq\hat{V}_{11}^{(0,0,0)(0,0,0)}+\sum_{m(\text{次近邻})}\hat{V}^{(0,0,0)(m,1)}e^{iq\cdot m}$$

$$=v_0+2\mu+2\mu\cos 4\pi p+4(\mu+\lambda)\cos 2\pi p。 \tag{6-23}$$

(6-23)式取到次近邻，第三近邻并不属于 $\hat{V}^{(1)(1)}(q)$ 的。

$$\begin{cases} c_1=V_{12}^{(1)(1)}(\Sigma)=2\nu(\cos 4\pi p-1), \\ d_1=V_{13}^{(1)(1)}(\Sigma)=2i\nu(\sin 4\pi p-2\sin 2\pi p), \\ f_1=V_{33}^{(1)(1)}(\Sigma)=v_0+2\lambda+2\lambda\cos 4\pi p+8\mu\cos 2\pi p。 \end{cases} \tag{6-24}$$

这样我们求得了(6-14)式中所有常数，它们与 q 值有关。当 $p\to 0$ 时，立即有 c_1 与 $d_1\to 0$, b_1 与

$$f_1\to v_0+4\lambda+8\mu_0.$$

这时退化到

$$\hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma)=\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0\\ 0 & a_1 & 0\\ 0 & 0 & a_1\end{pmatrix},\quad a_1=v_0+4\lambda+8\mu_0 \qquad (6\text{-}25)$$

这就是(6-12)式。同样可求

$$V_{\mu\nu}^{(1)(2)}(\Sigma)\doteq\sum_m{}^{V} V^{(0,0,0)(m2)}e^{iq\cdot m}+\sum_m{}^{V'} V^{(0,0,0)(m2)}e^{iq\cdot m}.$$

式中 $\sum_m^V$ 限于对(0, 0, 0)的周围 4 个最近邻求和，$\sum_m^{V'}$ 限于第三近邻的 12 个原子求和，由(5-7)和(5-10)式以及表 23-5，可得

$$\begin{cases} b_{12}=\alpha(1+e^{-i2\pi p})^2+\mu'(2+e^{i2\pi p}+2e^{-i2\pi p}\\ \qquad +2e^{-i4\pi p}+e^{-i6\pi p})+\lambda'(1+e^{-i2\pi p}\\ \qquad +e^{-i4\pi p}+e^{-i6\pi p}),\\ c_{12}=\beta(1-e^{-i2\pi p})^2+\nu'(1-e^{-i2\pi p})^2\\ \qquad +\delta'(2+2e^{-i4\pi p}-e^{i2\pi p}-e^{-i2\pi p}-2e^{-i6\pi p}),\\ d_{12}=\beta(1-e^{-i4\pi p})+\delta'(e^{i2\pi p}-e^{-i6\pi p})\\ \qquad -\nu'(1-e^{-i4\pi p}),\\ f_{12}=\alpha(1+e^{-i2\pi p})^2+2\mu'(1+e^{i2\pi p}+e^{-i4\pi p}\\ \qquad +e^{-i6\pi p})+\lambda'(1+e^{-i2\pi p})^2. \end{cases} \qquad (6\text{-}26)$$

当 $p\to 0$, $\Sigma\to\Gamma$，即得

$$\begin{cases} b_{12}\to 4\alpha+8\mu'+4\lambda'=a_{12},\\ c_{12}\to 0,\ d_{12}\to 0,\\ f_{12}\to 4\alpha+8\mu'+4\lambda'=a_{12}. \end{cases} \qquad (6\text{-}27)$$

结果 $\hat{V}^{(1)(2)}(\Sigma)\to\hat{V}^{(1)(2)}(\Gamma)$。

现在我们求得了 $\hat{V}(\Sigma)$ 动力学矩阵，当选取质量单位 $m=1$ 时，$\hat{V}(\Sigma)=\hat{D}(\Sigma)$。从而我们可以求得 Σ 线上的晶格振动频率和正则振动方式。由(4-28)及(2-51)式，得 $\hat{v}^{(2)}$ 的

$$(\omega_2(\Sigma))^2=\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})+\hat{D}(\Sigma)\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})$$

$$=\frac{1}{2}(1,\ -1,\ 0,\ -\rho,\ \rho,\ 0)$$

$$\cdot\begin{pmatrix}\begin{pmatrix}b_1 & c_1 & d_1\\ c_1 & b_1 & d_1\\ -d_1 & -d_1 & f_1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}b_{12} & c_{12} & d_{12}\\ c_{12} & b_{12} & d_{12}\\ d_{12} & d_{12} & f_{12}\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}\bar{b}_{12} & \bar{c}_{12} & \bar{d}_{12}\\ \bar{c}_{12} & \bar{b}_{12} & \bar{d}_{12}\\ \bar{d}_{12} & \bar{d}_{12} & \bar{f}_{12}\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}b_1 & c_1 & -d_1\\ c_1 & b_1 & -d_1\\ d_1 & d_1 & f_1\end{pmatrix}\end{pmatrix}$$

$$\cdot\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -1\\ 0\\ -\bar{\rho}\\ \bar{\rho}\\ 0\end{pmatrix}=\frac{1}{4}\ (1,\ -1,\ 0,\ -\rho,\ \rho,\ 0)$$

$$\cdot\begin{pmatrix}(b_1-c_1)+\bar{\rho}(c_{12}-b_{12})\\ (c_1-b_1)+\bar{\rho}(b_{12}-c_{12})\\ 0\\ (\bar{b}_{12}-\bar{c}_{12})+(c_1-b_1)\bar{\rho}\\ (\bar{c}_{12}-\bar{b}_{12})+(b_1-c_1)\bar{\rho}\\ 0\end{pmatrix},\quad \rho=e^{-i2\pi y}$$

$$=(b_1-c_1)+\mathrm{Re}[(c_{12}-b_{12})e^{i2\pi y}]。\qquad (6\text{–}28)$$

式中 Re 表示取实部，由(6–23)和(6–24)式知 b_1 和 c_1 是实的。同理可得 $\hat{\tau}^{(3)}$ 不可约表示对应的频率 $\omega_3(\Sigma)$：

$$(\omega_3(\Sigma))^2=(b_1-c_1)-\mathrm{Re}[(c_{12}-b_{12})e^{i2\pi y}]。\qquad (6\text{–}29)$$

由于 $\hat{\tau}^{(2)}$ 和 $\hat{\tau}^{(3)}$ 出现的重数为 1，所以正则振动方式就是(4–28)式的对称化基。对于 $\hat{\tau}^{(1)}$ 和 $\hat{\tau}^{(4)}$ 不可约表示，要解 2×2 的小久期方程。按(2–48)、(2–49)和(4–28)式，我们求得

$$\begin{cases}\hat{D}(q|\hat{\tau}^{(1)})_{11}=(c_1+b_1)+\mathrm{Re}[(c_{12}+b_{12})e^{i2\pi p}]={}_DD_{11}^{(1)},\\ \hat{D}(q|\hat{\tau}^{(1)})_{22}=f_1-\mathrm{Re}[f_{12}e^{i2\pi p}]={}_DD_{22}^{(1)},\\ \hat{D}(q|\hat{\tau}^{(1)})_{12}=\dfrac{2}{\sqrt{2}}\{d_1-i\mathrm{Im}[d_{12}e^{i2\pi p}]\}={}_DD_{12}^{(1)},\\ \hat{D}(q|\hat{\tau}^{(1)})_{21}=\dfrac{2}{\sqrt{2}}\{d_1+i\mathrm{Im}[d_{12}e^{i2\pi p}]\}={}_D\bar{D}_{12}^{(1)},\end{cases}\tag{6-30}$$

则久期方程为

$$\det\begin{pmatrix}D_{11}^{(1)}-\omega_1^2 & D_{12}^{(1)}\\ \bar{D}_{12}^{(1)} & D_{22}^{(1)}-\omega_1^2\end{pmatrix}=0$$

$$\Rightarrow\omega_{1\pm}^2=\frac{1}{2}\left[D_{11}^{(1)}+D_{22}^{(1)}\pm\sqrt{(D_{11}^{(1)}-D_{22}^{(1)})^2+4|D_{12}^{(1)}|^2}\right],\tag{6-31}$$

得到属于 $\hat{\tau}^{(1)}$ 不可约表示的两个正则振动的频率 $\omega_{1\pm}(q)$：

$$\omega_{1\pm}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[D_{11}^{(1)}+D_{22}^{(1)}\pm\sqrt{(D_{11}^{(1)}-D_{22}^{(1)})^2+4|D_{12}^{(1)}|^2}\right]^{\frac{1}{2}},\tag{6-32}$$

对应的正则振动方式

$$\begin{cases}\hat{u}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}\pm)=C[\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)+B_{1\pm}\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)],\\ B_{1\pm}=D_{21}^{(1)}/(\omega_{1\pm}^2-D_{22}^{(1)})。\end{cases}\tag{6-33}$$

式中 C 为归一化常数。只要一个不可约表示的重数为 2，(6-32)和(6-33)式的形式是相同的，不同的只是对称化基，从而 $D_{\mu\nu}^{(q)}$ 不同，结果 $\omega_\pm$ 和混合系数 $B_\pm$ 亦不同。因此对 $\hat{\tau}^{(4)}$ 亦可同样计算，这将作为一个练习留给读者去做。

当 $q\to0$ 时，也就是 $\Sigma\to\Gamma$ 时，这时

$$\begin{cases}b_1=f_1=v_0+4\lambda+8\mu=a_1,\\ \quad f_{12}=b_{12}=4\alpha+8\mu'+4\lambda'=a_{12},\\ d_1=c_1=d_{12}=c_{12}=0。\end{cases}\tag{6-34}$$

按照分子振动中讨论无限小平移的不变性同样的要求(20.4-8)，我们同样可得

$$\sum_{mj}\hat{D}^{(ni)(mj)}=0\ \text{或}\ \sum_{ni}\hat{D}^{(ni)(mj)}=0,\tag{6-35}$$

这正表明

$$\sum_j \hat{V}^{(ij)}(\Gamma)=0 \text{ 或 } \sum_i \hat{V}^{(ij)}(\Gamma)=0。 \tag{6-36}$$

由方程(1-41)得

$$\omega^2 r_\mu^{(i)}(\Gamma)=\sum_\nu \sum_j V_{\mu\nu}^{(ij)}(\Gamma) r_\nu^{(j)}(\Gamma), \tag{6-37}$$

当所有(i)原子均向同一方向平移同一量：$r_\mu^{(i)}=d_\mu$ ($i=1, 2, \cdots, s$)，则(6-37)变为(注意等式(6-36))：

$$\omega^2 d_\mu=\sum_\nu \left(\sum_j V_{\mu\nu}^{(ij)}(\Gamma)\right) d_\nu=0。$$

这表明对这支长波长极限的声学模，$\omega^2\to 0$。因此由于无限小平移的不变性，必然导至任何 $q\to 0$ 的声学频率

$$\omega_{\beta}(q)\xrightarrow[q\to 0]{} 0 \tag{6-38}$$

条件(6-36)提供了力常数之间的一些关系式。在金刚石情况，导至

$$\hat{V}^{(1)(1)}(\Gamma)+\hat{V}^{(1)(2)}(\Gamma)=0$$

$$\Rightarrow a_1+a_{12}=v_0+8\mu+4\lambda+4\alpha+8\mu'+4\lambda'=0。 \tag{6-39}$$

这时由(6-28)、(6-29)式可得

$$\begin{cases} \omega_2(\Gamma)=(b_1-b_{12})^{\frac{1}{2}}=(a_1-a_{12})^{\frac{1}{2}}=(2a_1)^{\frac{1}{2}} \\ \qquad\quad =[2(v_0+8\mu+4\lambda)]^{\frac{1}{2}}, \\ \omega_3(\Gamma)=(b_1+b_{12})^{\frac{1}{2}}=(a_1+a_{12})^{\frac{1}{2}}=0。 \end{cases} \tag{6-40}$$

把(6-34)代入(6-30)，可得

$$\begin{cases} D_{11}^{(1)}=b_1+b_{12}=a_1+a_{12}=0,\ D_{12}^{(1)}=D_{21}^{(1)}=0, \\ D_{22}^{(1)}=f_1-f_{12}=a_1-a_{12}=2a_1=2(v_0+8\mu+4\lambda)。 \end{cases} \tag{6-41}$$

代入(6-32)式得

$$\begin{cases} \omega_{1+}=D_{11}^{(1)}=0,\ \hat{u}(\Gamma|\hat{\tau}^{(1)+})=\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)|_{q=0}, \\ \omega_{1-}=(D_{22}^{(1)})^{\frac{1}{2}}=[2(v_0+8\mu+4\lambda)]^{\frac{1}{2}}, \\ \hat{u}(\Gamma|\hat{\tau}^{(1)-})=\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)|_{q=0}。 \end{cases} \tag{6-42}$$

显然 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(3)})$ 和 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}1)$ 当 $q\to 0$ 时成为简并，对应长声学模的振动，$\omega=0$。同样 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(2)})$ 和 $\hat{\Phi}(\Sigma|\hat{\tau}^{(1)}2)$ 在 $q\to 0$ 时，亦成为简并，对应长光学模振动，频率为 $[2(v_0+8\mu+4\lambda)]^{\frac{1}{2}}$。至此我们

完成了金刚石结构 Γ、Σ 点晶格振动的全部计算。

§23.7 超声速度

在这一节我们要讨论超声谱的理论。超声是属于长声学波，也就是三支波矢 q 很小时的声学波，所以频率

$$\omega(\boldsymbol{q}) \underset{\boldsymbol{q}\sim 0}{\approx} vq+O(q^2)$$

v 称为超声速度。因此我们这一节要讨论的是 $\boldsymbol{q}\neq 0$，但离开 Γ 点比较靠近的情况下的声学模。

晶格振动的动力学方程，

$$\hat{D}(\boldsymbol{q})\hat{u}=\omega^2(\boldsymbol{q})\hat{u} \tag{7-1}$$

当 $\boldsymbol{q}$ 很小时，我们可以把 $\hat{D}(\boldsymbol{q})$，$\omega^2(\boldsymbol{q})$ 和 $\hat{u}$（它也是与 q 有关）按小 $\boldsymbol{q}$ 展开：

$$\begin{cases} \hat{D}(\boldsymbol{q})=\hat{D}(\Gamma)+\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q} \\ \qquad\qquad +\dfrac{1}{2}(\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq})+\cdots \\ \omega^2(\boldsymbol{q})=\omega^2(\Gamma)+v^2\boldsymbol{q}^2+O(q^3) \\ \hat{u}=\hat{u}_0+\hat{u}_1+\hat{u}_2 \end{cases} \tag{7-2}$$

因为 $\omega^2(\boldsymbol{q})=\omega^2(-\boldsymbol{q})$，所以 $\omega^2(\boldsymbol{q})$ 展式中，没有 $\boldsymbol{q}$ 的奇次项，并且对声学模，要求 $\omega^2(\Gamma)$ 为零。上式中 $\hat{u}_0$，$\hat{u}_1$，$\hat{u}_2$ 分别是与 $\boldsymbol{q}$ 的零次、一次、二次有关的项。把(7-2)代入本征方程(7-1)，我们按 q 的幂次，可以得到如下一组方程：

$$\begin{cases} \hat{D}(\Gamma)\hat{u}_0=\omega^2(\Gamma)\hat{u}_0=0 \\ \hat{D}(\Gamma)\hat{u}_1+(\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q})\hat{u}_0=0 \\ \hat{D}(\Gamma)\hat{u}_2+(\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q})\hat{u}_1 \\ \quad +\dfrac{1}{2}(\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq})\hat{u}_0=v^2q^2\hat{u}_0 \end{cases} \tag{7-3}$$

$\hat{u}_0$ 是 $\boldsymbol{q}$ 为零时的声学模振动，它实际上就是与晶体沿某一方向的整体平移相联系，如果写成矩阵的形式，它是

$$\hat{u}_0^+=\frac{1}{\sqrt{\sum_i m_i}}(\sqrt{m_1}(b_1,\ b_2,\ b_3),\ \sqrt{m_2}(b_1,\ b_2,\ b_3),\ \cdots,$$

$$\sqrt{m_i}(b_1,\ b_2,\ b_3),\ \cdots)。 \tag{7-4}$$

我们可以把 $\hat{u}_0^+$ 写成 $\hat{u}_0^{(1)}$, $\hat{u}_0^{(2)}$, $\hat{u}_0^{(3)}$ 的线性组合：

$$\begin{cases}\hat{u}_0^+=\sum_{\alpha=1}^{3} b_\alpha \hat{u}_0^{(\alpha)+}\\ \hat{u}_0^{(1)+}=\frac{1}{\sqrt{\sum_i m_i}}(\sqrt{m_1},\ 0,\ 0,\ \sqrt{m_2},\ 0,\ 0,\ \cdots,\\ \qquad \sqrt{m_i},\ 0,\ 0,\ \cdots)\\ \hat{u}_0^{(2)+}=\frac{1}{\sqrt{\sum_i m_i}}(0,\ \sqrt{m_1},\ 0,\ 0,\ \sqrt{m_2},\ 0,\ \cdots,\\ \qquad 0,\ \sqrt{m_i},\ 0,\ \cdots)\\ \hat{u}_0^{(3)+}=\frac{1}{\sqrt{\sum_i m_i}}(0,\ 0,\ \sqrt{m_1},\ 0,\ 0,\ \sqrt{m_2},\ \cdots,\\ \qquad 0,\ 0,\ \sqrt{m_i},\ \cdots)\end{cases} \tag{7-5}$$

$\hat{u}_0^{(\alpha)}$ 是与 α 方向的平移向量相对应，b_α 是实数。

由(7-3)的方程 2，我们可以先把这个 $3s$ 维的向量空间的向量按 Γ 点的所有不可约表示的基展开：

$$\hat{u}_1=\sum_\gamma C_\gamma \hat{u}^{(\gamma)}。 \tag{7-6}$$

$\hat{u}^{(\gamma)}$ 是 $3s$ 维向量，负载了 Γ 点对称群的不可约表示 $\hat{G}^{(\gamma)}$。结果我们有

$$\sum_{\gamma'} C_{\gamma'}(\hat{u}^{(\gamma)+}\hat{D}(\Gamma)\hat{u}^{(\gamma')})=-\hat{u}^{(\gamma)+}\nabla\hat{D}(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}\sum_\alpha b_\alpha \hat{u}_0^{(\alpha)}$$

$$=-i\sum_{\alpha=1}^{3} Q_{\gamma\alpha}b_\alpha,\ \text{一切}\ \gamma \tag{7-7}$$

这里定义

$$Q_{\gamma\alpha}=_D\hat{u}^{(\gamma)+}\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}\hat{u}_0^{(\alpha)}/(iq),\ \tilde{Q}_{\gamma\alpha}=iqQ_{\gamma\alpha} \tag{7-8}$$

进一步定义

$$D_{\gamma\gamma'}=_D\hat{u}^{(\gamma)+}\hat{D}(\Gamma)\hat{u}^{(\gamma')} \tag{7-9}$$

则(7-7)式可化成

$$\sum_{\gamma'} D_{\gamma\gamma'}\tilde{C}_{\gamma'}=\tilde{Q}_{\gamma} \tag{7-10}$$

这里

$$\begin{cases}\tilde{C}_{\gamma'}=\dfrac{-C_{\gamma'}}{ivq}\\ \tilde{Q}_{\gamma}=\sum\limits_{\alpha=1}^{3}Q_{\gamma\alpha}b_{\alpha}\end{cases} \tag{7-11}$$

因为 $\{D_{\gamma\gamma'}\}$ 这个矩阵就是在 Γ 点处的动力学矩阵以 Γ 点的不可约表示的基作表象中的表示，因此可以最大限度地约化成方块对角矩阵。由(7-10)，可以解出

$$\tilde{C}_{\gamma}=\sum_{\gamma'} D^{-1}_{\gamma\gamma'}\tilde{Q}_{\gamma'}=\sum_{\alpha=1}^{3}\left(\sum_{\gamma'} D^{-1}_{\gamma\gamma'}Q_{\gamma'\alpha}\right)b_{\alpha}$$

$$=\sum_{\alpha=1}^{3}W_{\gamma\alpha}b_{\alpha}, \tag{7-12}$$

$$W_{\gamma\alpha}=\sum_{\gamma'} D^{-1}_{\gamma\gamma'}Q_{\gamma'\alpha}。 \tag{7-13}$$

现在由(7-3)的第三式左右两边左乘矩阵 $\hat{u}_0^{(\alpha)+}$，得

$$\hat{u}_0^{(\alpha)+}\hat{D}(\Gamma)\hat{u}_2+\hat{u}_0^{(\alpha)+}(\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q})\hat{u}_1+\frac{1}{2}\hat{u}_0^{(\alpha)+}(\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq})\hat{u}_0$$

$$=v^2q^2\hat{u}_0^{(\alpha)+}\hat{u}_0。 \tag{7-14}$$

因为 $\hat{D}(\Gamma)$ 是厄密矩阵，所以

$$\hat{u}_0^{(\alpha)+}\hat{D}(\Gamma)\hat{u}_2=(\hat{D}(\Gamma)\hat{u}_0^{(\alpha)})^{+}\hat{u}_2,$$

又因为 $\hat{u}_0^{(\alpha)}$ 是一支平移模式，所以

$$\hat{D}(\Gamma)\hat{u}_0^{(\alpha)}=0,\ \alpha=1,\ 2,\ 3。$$

结果

$$\hat{u}_0^{(\alpha)+}\hat{D}(\Gamma)\hat{u}_2=0,\ \alpha=1,\ 2,\ 3。$$

把它代入(7-14)，有

$$\hat{u}_0^{(\alpha)}\ (\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q})\hat{u}_1+\frac{1}{2}\hat{v}_0^{(\alpha)+}(\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq})\hat{u}_0$$

$$-v^2q^2\sum_{\alpha'} t_{\alpha}\hat{u}_0^{(\alpha)+}\hat{u}^{(\alpha')}=v^2q^2b_{\alpha} \tag{7-15}$$

令

$$\hat{u}_0^{(\alpha)+}\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}\hat{u}^{(\gamma)}=iqQ'_{\alpha\gamma}, \tag{7-16}$$

$$\begin{aligned}Q'_{\alpha\gamma}&=\hat{u}_0^{(\alpha)+}(\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}/iq)\hat{u}^{(\gamma)}\\&=\left(\left(\frac{\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}}{iq}\right)^{+}\hat{u}_0^{(\alpha)}\right)^{+}\hat{u}^{(\gamma)}\\&=-\left(\frac{\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}}{iq}\hat{u}_0^{(\alpha)}\right)^{+}\hat{u}^{(\gamma)}\\&=-\left(\hat{u}^{(\gamma)+}\frac{\nabla D(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}}{iq}\hat{u}_0^{(\alpha)}\right)^{+}=-\tilde{Q}_{\gamma\alpha}\end{aligned} \tag{7-17}$$

定义

$$\begin{cases}\dfrac{1}{2}\hat{u}_0^{(\alpha)+}(\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq})\hat{u}_0=\sum\limits_{\alpha'=1}^{3}E_{\alpha\alpha'}b_{\alpha'}q^2\\ E_{\alpha\alpha'}=_D\dfrac{1}{2}(\hat{u}_0^{(\alpha)+}\nabla\nabla D(\Gamma):\boldsymbol{qq}\hat{u}_0^{(\alpha')})/q^2\end{cases} \tag{7-18}$$

把(7-16)和(7-18)代入(7-15)，得

$$\sum_{\gamma}\tilde{C}_{\gamma}Q'_{\alpha\gamma}+\sum_{\alpha'}E_{\alpha\alpha'}b_{\alpha'}=v^2b_{\alpha}. \tag{7-19}$$

把(7-12)代入上式的$\tilde{C}_{\gamma}$，得

$$\begin{cases}\sum\limits_{\alpha'=1}^{3}\tilde{W}_{\alpha\alpha'}b_{\alpha'}=v^2b_{\alpha},\ \alpha=1,\ 2,\ 3,\\ \tilde{W}_{\alpha\alpha'}=_D\sum\limits_{\gamma}Q'_{\alpha\gamma}W_{\gamma\alpha'}+E_{\alpha\alpha'}.\end{cases} \tag{7-20}$$

结果我们导得了一个决定超声速度的3×3方程。由于$\hat{u}_0^{(\alpha)}$是已知的，从(7-5)式可以得到，$\hat{u}^{(\gamma)}$也是事先通过投影算子像做Γ点的方法那样求得，因此给定波的传播方向$\boldsymbol{q}$，就可求得$\hat{D}(\boldsymbol{q})$，展开后可以求得$\hat{D}(\Gamma)$、$\nabla\hat{D}(\Gamma)\cdot\boldsymbol{q}$和$\frac{1}{2}\nabla\nabla\hat{D}(\Gamma):\boldsymbol{qq}$，从而可计算得到(7-20)式中的$\{\tilde{W}_{\alpha\alpha'}\}$，解方程(7-20)，就可得到在一定波矢$\boldsymbol{q}$下的三支超声传播速度$v$，其中一支是对应纵超声，两支是对应横超声，由解(7-20)得到的本征矢$\{b_{\alpha}\}$，就可以决定超声的极化情况来。作为一个能力的考验，建议读者利用本章学到的全部知识，独立地做一个金刚石晶体各种传播方向超声频谱和传播极化的计算，这是一个很有意思的练习，用来结束本章的学习。

习 题 二十三

23.1 $SrTiO_3$ 晶体是属空间群 O_h^1，O 原子在一个简立方原胞的面心上，Ti 原子在体心位置而 Sr 原子处于简立方原胞的顶角位置。求此晶体 Γ 点的正则振动模式分解，并用投影矩阵方法求出各支正则振动模式的对称化坐标。

23.2 在第 23.1 题中 Sr、Ti 和 O 原子的原子群，并求力常数矩阵 Φ^{AA} (A=Sr、Ti、O)。

23.3 求第 23.1 题中 O-Ti 键的键群以及各个等价的 Φ^{TiO} 的力常数矩阵，

23.4 求第 23.1 题中 O-Sr 键群及 Φ^{OSr} 的独立力常数数，并求力常数矩阵。

23.5 在最近邻近似下，考虑了平移对称性和转动对称性后 $SrTiO_3$ 晶体总共有多少独立的力常数。

各章主要参考文献

第十七章 1. Bhagavantam, S. (1966) 2. Birss, R. R. (1963)

第十八章 1. Cotton, F. A. (1971) 2. Lax, M. (1974) 3. Pople, J. A. 和 Beveridge, D. L. (1970)

第十九章 1. Schäfer, H. L. 和 Gliemann, G. (1969) 2. Cotton, F. A. (1971) 3. Cracknell, A. P. (1975) 4. Griffith, J. S. (1974) 5. Koster, G. F. (1963)

第二十章 1. Lax, M. (1974) 2. Cotton, F. A. (1971) 3. Wilson, E. B. Jr., Decius, J. C. 和 Cross, P. C. (1955) 4. Jahn, H. A. 和 Teller, E. (1937) 5. Jahn, H. A. (1938) 6. Knox, R. S. 和 Gold,A. (1964)

第二十一章 1. Lyubarski, G. Ya. (1958, 有中译本) 2. Birman, J. L. (1978) 3. 陶瑞宝(1983) 4. Landau, L. D. 和 Lifshitz, E. M. (1958, 有中译本, 1964)

第二十二章 1. Jones, H. (1960) 2. Joshi, A. W. (1977) 3. Bassani, F. 和 Paravicini, G. Pastori(1975)

第二十三章 1. Lax, M. (1974) 2. Maradudin, A. A. 和 Vosko, S. H. (1968) 3. Warren, J. L. (1968) 4. Born, M. 和 Huang, K.(1954)

参考文献索引

1. Bassani, F. 和 Paravicini, G. Pastori, "Electronic States and Optical Transitions in Solids", Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, (1975).
2. Bethe, V. H., "Termaufspaltung in Kristallen", Annln. Phys. 5Folge Band **3**, 133(1929).
3. Bhagavantam, S., "Crystal Symmetry and Physical Properties" Lond., Academic Press, (1966).
4. Birman, J. L., "Group Theory of the Landau-Thermodynamic Theory of Continuous Phase Transitions in Crystals", Proceeding VIth International Colloquium on Group Theory Methods in Physics", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, p. 203, (1978).
5. Birss, R. R., "Macroscopic Symmetry in Space-Time", Reports of Progress in Physics, **26**, 307(1963).
6. Bloch, F., "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern",

Z. Physik, **52**, 555(1928).

7. Born, M. and Huang, K., "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press, Oxford, (1954).
8. Bouckaert, L. P., Smoluchowski, R. and Wigner, E., "Theory of Brillouin Zones and Symmetry Properties of Wave Functions in Crystals", Phys. Rev., **50**, 58(1936).
9. Bradly, J. C. and Cracknell, A. P.,"The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups" Oxford, Clarendon Press(1972).
10. Chodorow, M. I., "The Band Structure of Metallic Cooper", Phys. Rev., **55**, 675(1939).
11. Cotton, F. A., "Chemical Applications of Group Theory", Wiley, (1971). 中译本"群论在化学中应用",刘春万等译,科学出版社,(1975).
12. Cracknell, A. P., "Group Theory in Solid-State Physics", London, Taylor and Francis(1975).
13. Griffith, J. S., "The Theory of Transition-metal Ions", Lond., Cambridge (1961).
14. Herring, C., "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals", Phys. Rev., **57** 1169(1940).
15. Herring, C. and Hill, A. G., "The Theoretical Constitution of Metallic Beryllium", Phys. Rev., **58**, 132(1940).
16. Jahn, H. A., "Stability of Polyatomic Molecules in degenerate Electronic States, II-Spin Degeneracy", Proc. Roy. Soc., **A164**, 117(1938).
17. Jahn, H. A. and Teller, E., "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States, I-Orbital Degeneracy", Proc. Roy. Soc., **A161**, 220(1937).
18. Jaric, M. V. and Birman, J. L., "New Algorithms for the Molien Function", Journal of Mathematical Physics **18**, 1456(1977$_4$).
19. Jaric, M. V. and Birman, J. L., "Calculation of the Molien Generating Function for Invariants of Space Groups", Journal of Mathematical Physics **18** 1459(1977$_5$).
20. Jones, H., "The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals", Amsterdam, North-Holland, (1960).
21. Joshi, A. W., "Elements of Group Theory for Physicists,"2d ed. New York, Wiley, (1977).
22. Knox, R. S. and Gold, A., "Symmetry in the Solid State", Benjamin, (1964).
23. Koster, G. F., Dimmock, J. O., Wheeler, R. G. and Statz, H., "Properties of the Thirty-Two Point Groups", M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, (1963).
24. Kovalev, O. V., "Irreducible Representations of the Space Groups"

Translated from the Russian by A. Murray Gross, Gordon and Breach, Science Publishers, (1961).

25. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., "Statistical Physics", London, Pergamon Press, (1958).中译本:"统计物理学",杨训悟等译,高等教育出版社,(1964).
26. Lax, M., "Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics", John Wiley and Sons, (1974).
27. Lyubarski, G. Ya., "群论及其在物理学中的应用",数学研究所等译, 科学出版社,(1958).
28. Maradudin, A. A. and Vosko, S. H., "Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal", Rev. Mod. Phys., **40**, 1(1968).
29. Pople, J. A. and Beveridge, D. L.,"Approximate Molecular Orbital Theory", London, McGraw-Hill, (1970), 中译本:"分子轨道近似方法理论"江元生译, 科学出版社(1976).
30. Rottman, C., "Symmetry Classification of Continuous Phase Transitions in Two Dimensions", Phys. Rev., **B24**, 1482, (1981).
31. Saffren, M. M. and Slater, J. C., "An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem, II", Phys. Rev., **92**, 1126(1953).
32. Schläfer, H. L. and Gliemann, G., "Basic Principles of Ligand Field Theory", Lond., Wiley-Interscience, (1969).
33. Slater, J. C., "Atomic Shielding Constants", Phys. Rev., **36**, 57(1930).
34. Slater, J. C., "Wave Functions in a Periodic Potential", Phys. Rev., **51**, 846(1937).
35. Slater, J. C., "An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem", Phys. Rev., **92**, 603(1953).
36. Wannier, G. H., "Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals", Phys. Rev., **52**, 191(1937).
37. Warren,J. L., "Further Considerations on the Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal.", Rev. Mod. Phys., **40**, 38(1968).
38. Wigner, E. and Seitz, F., "On the Constitution of Metallic Sodium"I, II, Phys. Rev., **43** 804(1933), **46**, 509(1934).
39. Wilson, E. B. Jr., Decius, J. C. and Cross P. C., "Molecular Vibrations", New York, Mc Graw-Hill,(1955).
40. 陶瑞宝,"第二类相变的对称理论", 物理学进展, **3**, 189(1983).