

四川师范大学本科毕业论文

对称性在物理学中的应用——以 D_3 群为例

| | |
|------|-----------------|
| 学生姓名 | 郑安洁 |
| 院系名称 | 物理与电子工程学院 |
| 专业名称 | 物理学 |
| 班 级 | 2020 级 4 班 |
| 学 号 | 2020020360 |
| 指导教师 | 程才 |
| 完成时间 | 2023 年 5 月 20 日 |

四川师范大学学位论文原创性声明

本人声明：所呈交学位论文对称性在物理学中的应用——以 D_3 群为例，是本人在指导老师程才指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

本人承诺：已提交的学位论文电子版与论文纸本的内容一致。如因不符而引起的学术声誉上的损失由本人自负。

学位论文作者：郑安洁 签字日期：2024 年 5 月 20 日

四川师范大学学位论文版权使用授权书

本人同意所撰写学位论文的使用授权遵照学校的管理规定：

学校作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者须授权所在大学拥有学位论文的部分使用权，即：1) 已获学位的学生必须按学校规定提交印刷版和电子版学位论文，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库供检索；2) 为教学、科研和学术交流目的，学校可以将公开的学位论文或解密后的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所或在有关网络上供阅读、浏览。

学位论文作者签名：郑安洁 指导老师签名：程才

签字日期：2024 年 5 月 20 日 签字日期：2024 年 5 月 20 日

对称性在物理学中的应用——以 D_3 群为例

物理学专业

学生姓名： 郑安洁 指导教师： 程才

摘要：对称性是自然界中普遍存在的现象，在日常生活中和物理学中都有广泛的应用。群论作为一种重要的数学工具，可用于描述和理解许多物理现象的对称性。本文以 D_3 群为例，介绍了群论的基本概念、原理和方法及其在物理学中的应用。

本文首先介绍了对称性的概念和实例，展示了其在生活和物理学中的普遍性和重要性。接着系统阐述了 D_3 群的基本原理和运算规则，其中包括群的定义、表示和分类等。最后，以 D_3 群为例介绍了晶体场理论，推导了从 $SO(3)$ 群到 O 群再到 D_3 群的能级分裂过程，展示了群论在实空间和倒空间中的作用，以及如何利用群论判断电子是否跃迁。进一步揭示了对称性与量子力学之间的内在联系。本文希望可以通过对 D_3 群的研究，加深对群论的理解，为更深入研究与对称性相关的问题打下基础。

关键词：对称性；群的基本概念； D_3 群；晶体场理论；选择定则

Application of symmetry in physics——A case study of D_3 group

Specialty: Physics

Undergraduate: Anjie Zheng **Supervisor:** Cai Cheng

ABSTRACT: Symmetry is a universal phenomenon in nature, which is widely used both in daily life and in physics. As an important mathematical tool, group theory can be used to describe and understand the symmetries of many physical phenomena. Taking D_3 group as an example, this paper introduces the basic concepts, principles, and methods of group theory and its application in physics.

This paper first introduces the concept and examples of symmetry and shows the universality of symmetry in life and its importance in physics. Then, the basic principle and operation rules of D_3 group are described systematically, including the definition, representation, and classification of the group. Finally, this paper introduces the crystal field theory with D_3 group as an example and deduces the process of energy level splitting from $SO(3)$ group to O group and then to D_3 group. After that, this paper shows the role of group theory in real and inverse spaces, and how to use group theory to determine whether an electron has made a transition. Through these examples, we further reveal the intrinsic relationship between symmetry and quantum mechanics. This paper hopes to demonstrate the importance of symmetry in research, and deepen the understanding of group theory through the study of D_3 group, and lay a foundation for further research in various fields.

Keywords: Symmetry; The basic concept of the group; D_3 group; Crystal field theory; Selection rule.

目 录

| | |
|---|-----|
| 摘要..... | I |
| ABSTRACT..... | II |
| 目录..... | III |
| 引言..... | 1 |
| 1 对称性的基本概念和分类..... | 3 |
| 1.1 对称性的定义..... | 3 |
| 1.2 对称性的分类和特点..... | 3 |
| 1.3 对称性与守恒律..... | 4 |
| 2 D_3 群..... | 8 |
| 2.1 群的定义..... | 8 |
| 2.1.1 对称操作组成的群..... | 8 |
| 2.1.2 矩阵组成的群..... | 9 |
| 2.2 群表示..... | 10 |
| 2.2.1 群的同构表示..... | 10 |
| 2.2.2 群的同态表示..... | 11 |
| 2.3 特征标..... | 12 |
| 2.4 等价表示..... | 13 |
| 2.5 不可约表示..... | 14 |
| 2.6 群表示的一些定理..... | 15 |
| 3 群论的应用..... | 18 |
| 3.1 晶体场理论..... | 18 |
| 3.2 由 $SO(3)$ 群到 D_3 群的能级劈裂..... | 20 |
| 3.2.1 $SO(3)$ 群到 O 群..... | 20 |
| 3.2.1 O 群到 D_3 群..... | 23 |
| 3.3 实空间 (R) 与倒空间 (K) 的相容关系..... | 23 |
| 3.4 电偶极跃迁选择定则..... | 26 |
| 结论..... | 28 |
| 参考文献..... | 29 |
| 致谢..... | 30 |

对称性在物理学中的应用——以 D_3 群为例

引言

自然界中充斥着各种各样的对称，如左右对称的蝴蝶，六重对称的雪花还有球对称的天体等。



(a)



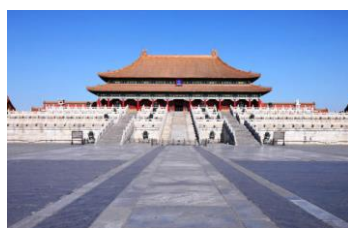
(b)

图 0.1 (a) 蝴蝶 (b) 雪花

自然界酷爱对称，而人们也常以对称为美，在艺术中追求着对称。许多建筑、绘画、诗歌、瓷器等，都讲究对称的布局和构图，以展现出和谐统一的美感。这种被大众广泛认可的美，使得这些艺术作品拥有更多的受众、更强大的生命力，在时间和空间上的跨度也更广、更持久。



(a)



(b)



(c)

图 0.2 (a) 剪纸 (b) 故宫 (c) 教堂

科学与艺术也有着异曲同工之处。科学本身是科学家的“艺术作品”，是他们总结出来的规律，它也同样追求者美、追求着普遍性。就如对称不仅在艺术中常常用到，在物理学中也同样讲究对称。不过物理中的对称性的范围更为广泛，不仅仅局限于几何上的对称，李政道先生曾特别指出：对称不止是静止的，更重要的是一个动态、变化的过程。正如 1974 年李政道先生曾与毛泽东主席谈话时举的例子：将一个本子向自己所在的一边倾斜，让本子上的笔沿着本子滑下，然后再将本子向另一边倾斜并让笔滑下，如图 0.3，

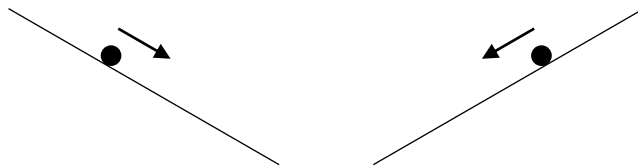


图 0.3 动的过程的对称

像这样让笔滑下的、动态的过程，同样也是对称。对称性在物理学中具有广泛的应用，不仅可以大大简化问题的求解过程，还能帮助理解物理现象，在量子力学、量子场论、高能物理等领域都扮演着至关重要的角色。

而群论是一种研究对称性的重要数学工具，它提供了一个描述自然界对称性的数学框架，它有助于物理学家掌握和理解复杂的物理概念和现象。例如，在量子力学中，哈密顿算符的对称性、矩阵元定理和选择定则等问题都是通过群论来解决的，利用群论研究量子系统的对称性，可以在不求解运动方程的情况下得到系统的许多普遍而精确的性质。因此，研究群论对于理解和掌握物理学中的一些重要概念和理论具有重要的意义。本文将以 D_3 群为例，对群论的基本概念、原理和方法等进行梳理，并探讨对称性在物理学中的应用及意义。

1 对称性的基本概念和分类

1.1 对称性的定义

对称性是人们在探索自然界时所发现的一种独特现象。它揭示了自然界中一切事物和现象都存在着相互对应的另一面。这种对应关系体现在各个方面，例如现象的相似性、形态的对称性、结构的重复性、性质的一致性以及规律的不变性等。对称性给人一种完美、平衡和和谐的美感，同时也展示了某种有序和重复的特点。对称性深入解释了自然界中事物相互联系的一致性、不变性和共同性，成为揭示自然规律的基本原则之一。

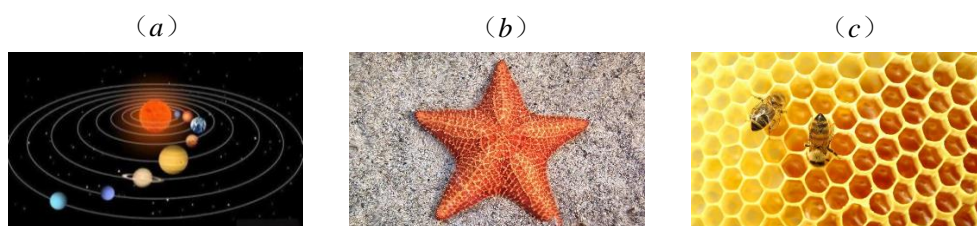


图 1.1 (a) 现象的相似:行星运动 (b) 形态的对称:海星 (c) 结构的重复:蜂窝

物理中的对称也有其特点，它不仅包括静止的，还包括动的过程。关于对称性的普遍的严格的定义是德国数学家魏尔 (*H.Weyl*)1951 年给出的：**对一个事物进行一次变动或操作，如果经过操作后，该事物完全复原，则称该事物对所经历的操作是对称的，而该操作就叫对称操作。**^[1]

1.2 对称性的分类和特点

物理学中根据对称操作方式的不同将对称性分成若干种类型，本文暂且介绍三种最常见的类型。

1. 空间平移对称性

空间平移对称性指的是一个物理系统在空间位置上的不变性，即系统的性质不随空间位置的改变而改变。例如，考虑一个理想气体分布，无论你从哪个角度看，气体的密度分布都是相同的，气体的压强、温度等物理量在空间各点是均匀的，这样的系统就表现出空间平移对称性。

2. 时间平移对称性

时间平移对称性指的是一个物理系统在时间上的不变性，即系统的性质不随时间的流逝而改变。如果物理定律在时间上是不变的，那么系统对于时间的平移是具有对称性的。例如，在经典力学中，一个理想的弹簧振子模型，不管你什么时候观察它，其运动规律都是相同的，即它的位置和速度遵循同样的周期性变化规律，如图 1.2。

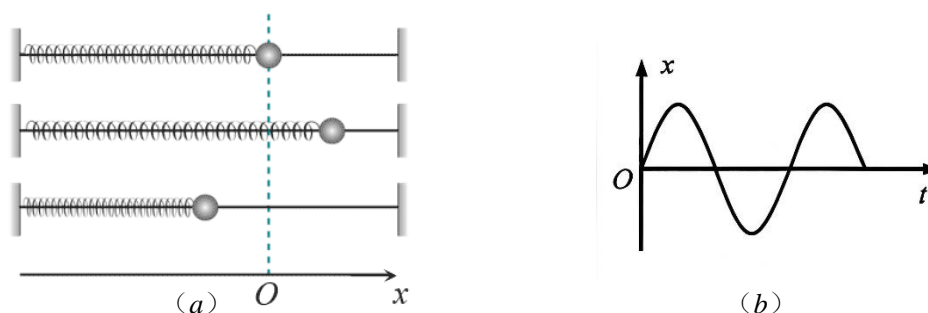


图 1.2 (a) 弹簧振子示意图 (b) 弹簧振子位置与时间关系图

3. 旋转对称性

旋转对称性是指一个物理系统对于围绕某个轴旋转时不改变其性质的能力。比如，考虑一个绕垂直轴旋转的均匀圆盘，不管你从哪个角度看，圆盘的形状和转动速度都是相同的，物理定律对于圆盘绕轴的旋转是保持不变的，因此圆盘的运动具有旋转对称性，如图 1.3。

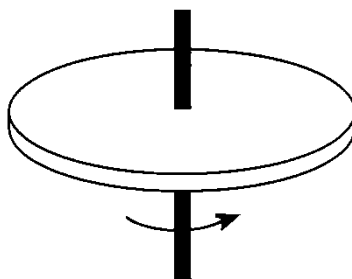


图 1.3 圆盘旋转

1.3 对称性与守恒律

对称性的本质是变化之后的不变性——经历某种变换而不改变原有性质或规律的特性。如果能将这种“不变性”拿某个能在变化前后保持不变的物理量来表述，就自然地构造出了一个守恒量，这也让守恒定律不再依赖于具体的运动定律或方程，成为普遍规律。最终，艾米·诺特（*A.E.Noether*）为我们找到了对称与守恒的关系，她提出著名的**诺特定理**：**作用量的每一种对称性都对应一个守恒定律，有一个守恒量。**^[2]为了展示这个定理的精妙所在，我们将从三大基本时空对称性进行说明。

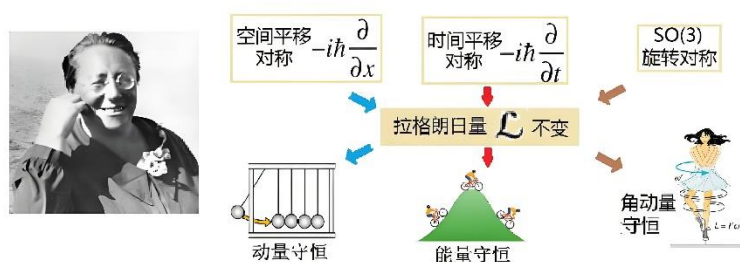


图 1.4 诺特定理

1. 空间平移对称性与动量守恒

考虑空间在某一方向均匀，则拉格朗日量 L 不显含标志这一方向的广义坐标，即

$$\frac{\partial L}{\partial q_\alpha} = 0 \quad (1.1)$$

根据拉格朗日方程

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} \quad (1.2)$$

有

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) = 0 \quad (1.3)$$

将 $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha}$ 定义为广义动量，可以发现此时它必然是一个守恒量。由此我们可以知道：空间平移对称性对应动量守恒定律。

2. 时间平移对称性与能量守恒

时间平移对称性意味着拉格朗日量不显含时间 t ，因此它只能借助 q 和 \dot{q} 与 t 关联，所以有

$$\frac{dL}{dt} = \sum_\alpha \left(\dot{q}_\alpha \frac{\partial L}{\partial q_\alpha} + \ddot{q}_\alpha \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) \quad (1.4)$$

代入拉格朗日方程，有

$$\begin{aligned}
\frac{dL}{dt} &= \sum_{\alpha} \left[\dot{q}_{\alpha} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha}} \right) + \ddot{q}_{\alpha} \frac{\partial L}{\partial \ddot{q}_{\alpha}} \right] \\
&= \sum_{\alpha} \left[\dot{q}_{\alpha} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha}} \right) + \frac{d}{dt} \dot{q}_{\alpha} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha}} \right] \\
&= \sum_{\alpha} \left(\dot{q}_{\alpha} \frac{d}{dt} p_{\alpha} + \frac{d\dot{q}_{\alpha}}{dt} p_{\alpha} \right) \\
&= \frac{d}{dt} \left(\sum_{\alpha} p_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} \right)
\end{aligned} \tag{1.5}$$

所以有

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{\alpha} p_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} - L \right) = 0 \tag{1.6}$$

定义 $E = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \dot{q}_{\alpha} - L$ 为体系能量，则

$$\frac{dE}{dt} = 0 \tag{1.7}$$

因此体系的总能量守恒，可以得到结论：时间平移对称性对应能量守恒定律。

3. 空间旋转对称性与角动量守恒

假设体系绕着 z 轴做一个角度为 $\delta\varphi$ 的无穷小转动，体系各点的位矢和速度也一起发生了变化

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i + \hat{z} \delta\varphi \times \vec{r}_i \tag{1.8}$$

$$\vec{v}'_i = \vec{v}_i + \hat{z} \delta\varphi \times \vec{v}_i \tag{1.9}$$

由此产生的拉格朗日量的变化为

$$\begin{aligned}
\delta L &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i} \cdot \delta \vec{r}_i + \frac{\partial L}{\partial \vec{v}_i} \cdot \delta \vec{v}_i \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i} \cdot (\hat{z} \delta\varphi \times \vec{r}_i) + \frac{\partial L}{\partial \vec{v}_i} \cdot (\hat{z} \delta\varphi \times \vec{v}_i) \right] \\
&= \hat{z} \delta\varphi \cdot \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i \times \frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i} + \vec{v}_i \times \frac{\partial L}{\partial \vec{v}_i} \right) \\
&= \hat{z} \delta\varphi \cdot \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i \times \frac{d}{dt} \vec{p}_i + \vec{v}_i \times \vec{p}_i \right) \\
&= \hat{z} \delta\varphi \cdot \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \vec{p}_i \right)
\end{aligned} \tag{1.10}$$

定义 $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \vec{p}_i$ 为系统总角动量。由于我们希望这样转动之后拉格朗日量不发生变化，即 $\delta L = 0$ ，所以应当有

$$\frac{d\vec{L}}{dt}=0 \quad (1.11)$$

也就是系统的角动量守恒，其余方向旋转的分量关系同理。由此我们可以知道：空间旋转对称性对应角动量守恒定律。

2 D_3 群

2.1 群的定义

设 G 是一些元素（操作）的集合，记为 $G = \{..., g, ...\}$ ，在 G 中定义了乘法运算，如果 G 中元素对这种运算满足以下四个条件：^[3]

(1) 封闭性：集合的封闭性是指任意两元素（操作）的乘积都在该集合内；

(2) 结合律：对集合中任意三个元素（操作） f, g, h ，有

$$(fg)h = f(gh) \quad (2.1)$$

(3) 单位元：存在唯一单位元素 e ，能使集合中的任意元素 f 满足

$$ef = fe = e \quad (2.2)$$

(4) 逆元：集合中的每个元素 f 都存在且唯一存在 f^{-1} 属于 G ，且满足

$$f^{-1}f = ff^{-1} = e \quad (2.3)$$

则我们称 G 是一个群，其元素是群元， e 为单位元素， f^{-1} 为 f 的逆。

2.1.1 对称操作组成的群

我们先观察二维的对称操作，对于例如图 2.1 中的正方形，

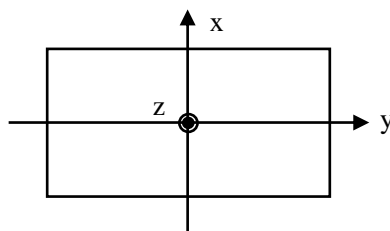


图 2.1 正方形对称轴示意图

它可进行的对称操作包括：

- (1) 绕 x 轴转 π ；
- (2) 绕 y 轴转 π ；
- (3) 绕 z 轴转 π ；
- (4) 不动。

同样，考虑三维欧氏空间中的一个正三角形，如图 2.2，

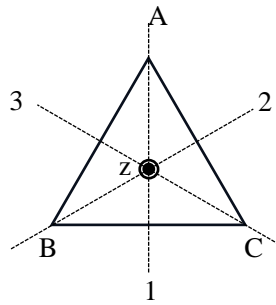


图 2.2 D_3 群示意图

有六个纯转动可以使其与自身重合，则可以得到的对称操作包括：

- (1) a : 绕 1 轴转 π ;
- (2) b : 绕 2 轴转 π ;
- (3) c : 绕 3 轴转 π ;
- (4) d : 绕 z 轴转 $2\pi/3$;
- (5) f : 绕 z 轴转 $4\pi/3$;
- (6) e : 不动。

可求得对称操作的矩阵为

$$\begin{aligned}
 a &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, c = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 d &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, f = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, e = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

以上六个操作就构成 D_3 群，其乘法表如表 2.1 所示，

表2.1 六个对称操作的乘法表

| | e | d | f | a | b | c |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| e | e | d | f | a | b | c |
| d | d | f | e | c | a | b |
| f | f | e | d | b | c | a |
| a | a | b | c | e | d | f |
| b | b | c | a | f | e | d |
| c | c | a | b | d | f | e |

2.1.2 矩阵组成的群

考虑一下六个 3×3 矩阵：

$$\begin{aligned}
A &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
D &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, F = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

其乘法表如表 2.2 所示，

表2.2 六个矩阵的乘法表

| | E | D | F | A | B | C |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| E | E | D | F | A | B | C |
| D | D | F | E | C | A | B |
| F | F | E | D | B | C | A |
| A | A | B | C | E | D | F |
| B | B | C | A | F | E | D |
| C | C | A | B | D | F | E |

2.2 群表示

群表示的定义：与群 G 同构或同态的矩阵群称为群 G 的一个表示，若矩阵群与 G 是同构的，则表示称为确实表示；如果二者是同态的（群 G 的阶比矩阵群的阶高），则称为不确定表示。矩阵（方阵）的行数或列数称为该表示的维数。

2.2.1 群的同构表示

群同构：若从群 G 到群 F 上，存在一一对应的满映射 ϕ ，且这个映射本身保持群的乘法运算规律不变，也就是说 G 中两个元素乘积对应的 F 中的元素，等于这两个元素对应的 F 中的元素的乘积，即

$$\phi(g_i g_j) = \phi(g_i) \phi(g_j), \forall g_i, g_j \in G \tag{2.6}$$

如图 2.3 把单位元素映射到单位元素，把互逆元素映射到互逆元素，则称群 G 与群 F 同构，记作 $G \cong F$ ，映射 ϕ 称为同构映射。从数学角度，两个同构的群有完全相同的结构，没有本质的区别。例如六个对称操作的乘法表（表 2.1）和六个矩阵的乘法表（表 2.2）可以发现二个群的乘法关系相同，且群元可以一一对应，因此二者同构，六个矩阵组成的矩阵群为 D_3 群的同构表示。

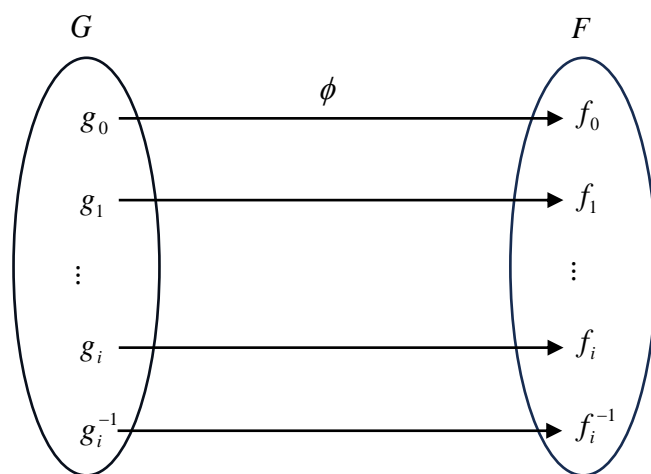


图 2.3 同构关系

2.2.2 群的同态表示

群同态：设存在从群 G 到群 F 的满映射 ϕ ，且映射本身保持群的乘法运算规律不变，即满足式 2.5，则称群 G 与群 F 同态，记作 $G \sim F$ ，映射 ϕ 称为同态映射。同态关系如图 2.4，由于其没有一一对应的要求了，所以同态映射一般不可逆。

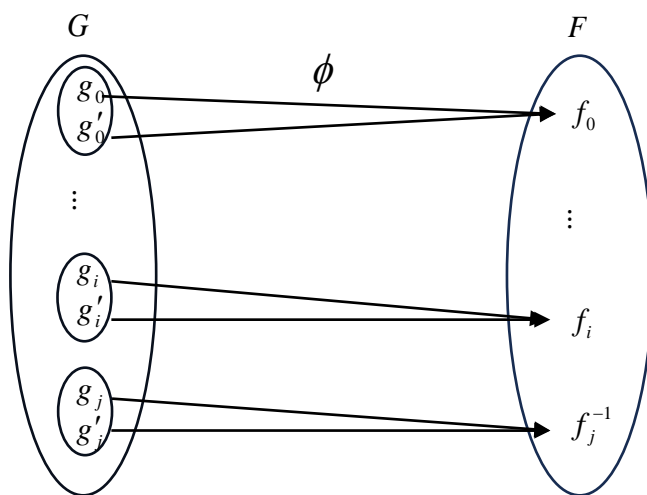


图 2.4 同构关系

假如有六个 3×3 的单位矩阵

$$\begin{aligned}
A &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
D &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, F = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

可以列出它的乘法表如下，

表2.3 六个单位矩阵的乘法表

| | E | D | F | A | B | C |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| E | E | D | F | A | B | C |
| D | D | F | E | C | A | B |
| F | F | E | D | B | C | A |
| A | A | B | C | E | D | F |
| B | B | C | A | F | E | D |
| C | C | A | B | D | F | E |

对比表 2.1 和表 2.3 可以发现两个群的乘法关系相同，但是群元却无法一一对应，因此称这六个单位矩阵组成的矩阵群为 D_3 群的一个同态表示。

2.3 特征标

群的某个表示矩阵的对角元之和称为该群元 R 的特征标，记为 $\chi(R)$ ，即

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R) \tag{2.8}$$

由 D_3 群的矩阵表示可知

$$\chi(e) = 3 \tag{2.9}$$

$$\chi(d) = \chi(f) = 0 \tag{2.10}$$

$$\chi(a) = \chi(b) = \chi(c) = 1 \tag{2.11}$$

其中，不同特征标对应着不同的类。所谓类也就是对称操作的类型，例如对称操作 d 和 f 都是绕 z 轴旋转，它们就属于同一个类 C_3 ，而 a, b, c 都是绕着过顶点的轴旋转 π ，因此它们属于另一个类 C'_2 。群有多个不可约表示，其数量等于群的类的个数。将群每个类在每个不可约表示的特征标列成一张表，称为群的特征标表，如表 2.4^[4]。其中，红框中包含的为 D_3 群的基函数；横轴 $E, 2C_3, 3C'_2$ 为群的类；纵轴 E, A_1, A_2 为不可约表示的类。

表 2.4 D_3 群的特征标表

| $D_3(32)$ | | | E | $2C_3$ | $3C_2'$ |
|-------------------|--------------|-------|-----|--------|---------|
| $x^2 + y^2, z^2$ | R_z, z | A_1 | 1 | 1 | 1 |
| (xz, yz) | (x, y) | A_2 | 1 | 1 | -1 |
| $(x^2 - y^2, xy)$ | (R_z, R_y) | E | 2 | -1 | 0 |

2.4 等价表示

定义：设群 $G = \{g_\alpha\}$ 在表示空间 V 上的一个表示 A 是 $\{A(g_\alpha)\}$ ，也就是说对每个 g_α 有非奇异变换 $A(g_\alpha)$ 与之对应，设 P 是 V 上的一个奇异变换， $\det(P)$ 不为零，则 $\{P^{-1}A(g_\alpha)P\}$ 也给出群 G 的一个表示，因为每个 g_α 也唯一对应一个 $P^{-1}A(g_\alpha)P$ ，且 $P^{-1}A(g_\alpha g_\beta)P = P^{-1}A(g_\alpha)A(g_\beta)P = P^{-1}A(g_\alpha)PP^{-1}A(g_\beta)P$ ，保持乘法规律不变，表示 $\{P^{-1}A(g_\alpha)P\}$ 称为 $\{A(g_\alpha)\}$ 的等价表示^[3]。

对此，我们可以由线性代数来证明。设矩阵中存在如下关系

$$D(A)D(B) = D(C) \quad (2.12)$$

有一个幺正矩阵 S ，对上式各个矩阵作相似变换

$$D'(X) = S^{-1}D(X)S, \quad X = A, B, C \quad (2.13)$$

有

$$\begin{aligned} D'(A)D'(B) &= S^{-1}D(A)SS^{-1}D(B)S \\ &= S^{-1}D(A)D(B)S \\ &= S^{-1}D(C)S \\ &= D'(C) \end{aligned} \quad (2.14)$$

因此，可以发现相似变换不改变两个矩阵之间的乘积关系。

对于式 2.5 中的 6 个矩阵，若取

$$s = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-2}{\sqrt{6}} & 0 \end{pmatrix}, s^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-2}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

代入式 2.13 中运算可得到新的矩阵

$$\begin{aligned}
D'(e) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, D'(d) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, D'(f) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
D'(a) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, D'(b) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, D'(c) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

此为 D_3 群的一种等价表示。

2.5 不可约表示

对群 G 的表示 $D(R)$ 的全部矩阵，若能找到一个幺正矩阵 U ，可以通过相似变换得到方块对角化，则表示 $D(R)$ 是可约表示；反之，若找不到这样一个幺正矩阵 U ， $D(R)$ 则就是不可约表示。

而在讨论 D_3 群的等价表示时，我们实际上已经找到了一个幺正矩阵并把前面那些 3×3 的表示矩阵同时方块化，如上式 2.16，可以发现每个矩阵分成了二个方块，一个是一维的，另一个是二维的。

一维表示：

$$\begin{aligned}
D^{(1)}(e) &= (1), D^{(1)}(d) = (1), D^{(1)}(f) = (1) \\
D^{(1)}(a) &= (1), D^{(1)}(b) = (1), D^{(1)}(c) = (1)
\end{aligned} \tag{2.17}$$

二维表示：

$$\begin{aligned}
D^{(2)}(e) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, D^{(2)}(d) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, D^{(2)}(f) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
D^{(2)}(a) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, D^{(2)}(b) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, D^{(2)}(c) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.18}$$

也就是说 D_3 群的 3×3 表示是可约的，它可以约化成一个一维表示和一个二维表示的直和。

$$D(R) = A_1 \oplus E \quad (2.19)$$

不可约表示产生的方法有很多种，在基函数法中，常常将基函数与波函数等挂钩，比如说 x^2 做一些操作之后他会得到新的函数，而对函数的一个操作相当于就是对坐标的一个逆操作，如表 2.5，

表2.5 等边三角形群对取 (x, y, z) 到 (x', y', z') 的基函数的对称运算 \hat{P}_R

| \hat{P}_R | x' | y' | z' | x'^2 | y'^2 | z'^2 |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|---|---|--------|
| $E = E$ | x | y | z | x^2 | y^2 | z^2 |
| $C_3 = F$ | $\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$ | $\frac{1}{2}(-y - \sqrt{3}x)$ | z | $\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 - 2\sqrt{3}xy)$ | $\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 + 2\sqrt{3}xy)$ | z^2 |
| $C_3^{-1} = D$ | $\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$ | $\frac{1}{2}(-y + \sqrt{3}x)$ | z | $\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 + 2\sqrt{3}xy)$ | $\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 - 2\sqrt{3}xy)$ | z^2 |
| $C_{2(1)} = A$ | $-x$ | y | $-z$ | x^2 | y^2 | z^2 |
| $C_{2(1)} = B$ | $\frac{1}{2}(x - \sqrt{3}y)$ | $\frac{1}{2}(-y - \sqrt{3}x)$ | $-z$ | $\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 - 2\sqrt{3}xy)$ | $\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 + 2\sqrt{3}xy)$ | z^2 |
| $C_{2(1)} = C$ | $\frac{1}{2}(x + \sqrt{3}y)$ | $\frac{1}{2}(-y + \sqrt{3}x)$ | $-z$ | $\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 + 2\sqrt{3}xy)$ | $\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 - 2\sqrt{3}xy)$ | z^2 |

不难发现：

1. 取 1 为基函数可以得到一维表示 $\{1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1\}$
2. 取 z 为基函数可以得到一维表示 $\{1 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1 \ -1\}$
3. 对于二维不可约表示，可以取 x, y 作为基函数：

$$D|x\rangle = [x, y] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad D|y\rangle = [x, y] \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

可得

$$D^{(2)}(C_3^{-1} = D) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

由此法可以得到二维表示（式 2.19）

2.6 群表示的一些定理

1. 特征标定理：一个群的不可约表示的个数等于群中类的个数^[4]。

也就是类函数的空间维度，应该等于不等价不可约表示的个数加一个群群元可以分多少个类，它的类函数空间就是多少维。以 D_3 群为例，它有三个类，分别为不动，绕 z 轴转，绕过顶点的轴转，即有三个不可约表示。

2. 不可约表示矩阵正交性定理：一个群的两个不等价不可约么正表示必须满足

$$\sum_R D_{\alpha\gamma}^{(i)*}(R) D_{\beta\lambda}^{(j)}(R) = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\lambda} \frac{h}{n_i} \quad (2.22)$$

其中 i, j 是不可约表示的指标， $\alpha\beta, \gamma\lambda$ 分布是矩阵元行与列指标， h 是群阶（即群元的个数）， n_i 是第 i 个不可约表示的维数。

以 D_3 群为例：

$$\begin{aligned} \sum_R D_{11}^{(1)*}(R) D_{11}^{(1)}(R) &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\lambda} \frac{h}{n_i} = 6 \\ \sum_R D_{11}^{(2)*}(R) D_{11}^{(2)}(R) &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\lambda} \frac{h}{n_i} = 3 \\ \sum_R D_{12}^{(2)*}(R) D_{12}^{(2)}(R) &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\lambda} \frac{h}{n_i} = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

3. 特征标正交性定理：一个群的三个不等价不可约表示的特征标满足

$$\sum_R \chi^{(i)*}(R) \chi^{(j)}(R) = h \delta_{ij} \quad (2.24)$$

这是由于特征标表的行与行、列与列是正交的。以 D_3 群为例，对于特征标表（表 2.4）的 A_2 行和 E 行，有

$$1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times (-1) + 3 \times (-1) \times 0 = 0 \quad (2.25)$$

而对于 $2C_3$ 与 $3C_2'$ 两列，有

$$1 \times 1 + 1 \times (-1) + (-1) \times 0 = 0 \quad (2.26)$$

可见行与行正交，列与列正交。

而对于式 2.24，以 D_3 群为例，可知

$$\begin{aligned} \chi^{(1)}(R) &= 1, R = e, d, f, a, b, c \\ \chi^{(2)}(e) &= 2 \\ \chi^{(2)}(d) &= \chi^{(2)}(f) = -1 \\ \chi^{(2)}(a) &= \chi^{(2)}(b) = \chi^{(2)}(c) = 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

因此可得 D_3 群的特征标满足

$$\begin{aligned}
\sum_R \chi^{(1)*}(R) \chi^{(1)}(R) &= h \delta_{ij} = 6 \\
\sum_R \chi^{(2)*}(R) \chi^{(2)}(R) &= h \delta_{ij} = 6 \\
\sum_R \chi^{(1)*}(R) \chi^{(2)}(R) &= h \delta_{ij} = 0
\end{aligned} \tag{2.28}$$

4. 完备性定理：一个群的全部不可约表示维数的平方之和等于群元总数。

以 D_3 群为例，由于它的维度为 6，有

$$6 = 2^2 + 1^2 + 1^2 \tag{2.29}$$

因此可知 D_3 群还有一个一维表示。另一个一维表示根据特征标正交，同类元素特征标相同可推出：

$$\begin{aligned}
D^{(1)}(e) &= (1), D^{(1)}(d) = (1), D^{(1)}(f) = (1) \\
D^{(1)}(a) &= (-1), D^{(1)}(b) = (-1), D^{(1)}(c) = (-1)
\end{aligned} \tag{2.30}$$

3 群论的应用

3.1 晶体场理论

群论在固体物理中最早的应用是 1929 年 *Bethe* 讨论的晶体中原子能级的分裂，随后 *Penney*, *Van Vleck* 等人发展了这一领域的研究，已形成了独立的晶体场理论。它是固体物理学中的一个重要理论，尤其在理解和预测材料的电子性质方面起到了关键作用。

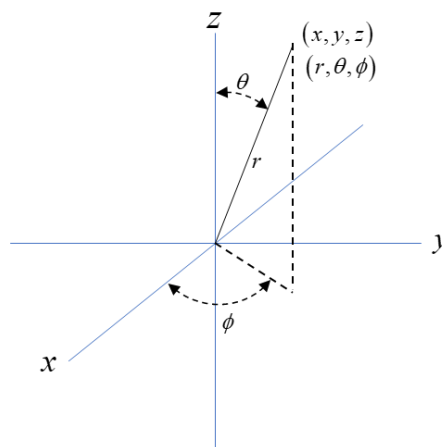


图 3.1 自由原子

对于自由原子，其电子的有效势场为球对称，对应完全旋转群（ O_3 群），由量子力学可知，转动算符与角动量算符关联。用球谐函数作为基函数

$$\hat{P}_\alpha Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.1)$$

可得沿 z 轴转动 α 操作的群表示为

$$D^{(l)}(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-il\alpha} & & & 0 \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{il\alpha} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

它的特征标为

$$\begin{aligned}
\chi^{(l)}(\alpha) &= e^{-il\alpha} + e^{-i(l-1)\alpha} + \cdots + e^{il\alpha} \\
&= e^{-il\alpha} (1 + e^{i\alpha} + e^{2i\alpha} + \cdots + e^{2il\alpha}) \\
&= e^{-il\alpha} \cdot \frac{1 - e^{i(2l+1)\alpha}}{1 - e^{i\alpha}} \\
&= \frac{e^{-i\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}}{e^{-\frac{1}{2}i\alpha}} \frac{1 - e^{i(2l+1)\alpha}}{1 - e^{i\alpha}} \\
&= \frac{e^{-i\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha} - e^{i\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}}{e^{-\frac{1}{2}i\alpha} - e^{\frac{1}{2}i\alpha}}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

又由于

$$\sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \tag{3.4}$$

可以得到特征标公式

$$\chi^l(\alpha) = \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin \left[\frac{\alpha}{2} \right]} \tag{3.5}$$

以 D_3 群为 p 轨道 ($l=1$) 为例, 有

$$\begin{aligned}
\chi^1(0) &= e^0 + e^0 + e^0 = 3 \\
\chi^1\left(\frac{2\pi}{3}\right) &= \frac{\sin \left[\left(1 + \frac{1}{2} \right) \times \frac{2\pi}{3} \right]}{\sin \left(\frac{1}{2} \times \frac{2\pi}{3} \right)} = \frac{\sin \pi}{\sin \frac{1}{3} \pi} = 0 \\
\chi^1(\pi) &= \frac{\sin \left[\left(1 + \frac{1}{2} \right) \times \pi \right]}{\sin \frac{\pi}{2}} = \frac{\sin \frac{3\pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{2}} = -1
\end{aligned} \tag{3.6}$$

同理, 对 s, d, f 轨道进行计算可以得到 D_3 群元素在球谐函数空间的特征标表如下,

表 3.1 D_3 群元素在球谐函数空间的特征标

| | | $E(0)$ | $2C_3(2\pi/3)$ | $3C_2'(\pi)$ |
|-----|-------|--------|----------------|--------------|
| s | $l=0$ | 1 | 1 | 1 |
| p | $l=1$ | 3 | 0 | -1 |
| d | $l=2$ | 5 | -1 | -1 |
| f | $l=3$ | 7 | 1 | 1 |

将一个自由原子放入晶体场中，会使其具有晶体场的对称性，因此自由原子的对称性可能会降低，它的某些简并度可能解除。

假定晶体场 $V(r)$ 比原子的多重态分裂小，但比电子的自旋-轨道耦合大，因此 $L \cdot S$ 相互作用可忽略。

设自由原子的哈密顿量为 \hat{H}_0 ，则晶体场中原子的哈密顿量为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(r)$ ，晶体中的过渡金属和稀土原子属于这种情况，此时 $V(r)$ 可作为微扰处理。

假定原子的哈密顿量 \hat{H}_0 属于群 G ，微扰 $V(r)$ 属于 G 的子群 S ， $S \subset G$ 。在这种情况下，哈密顿量 \hat{H} 也只能属于 S ， \hat{H} 的对称性比 \hat{H}_0 的低。 \hat{H}_0 的本征函数 $\{\varphi_n\}$ 作为基，可构造 G 的某个不可约表示。但对于子群 S （对称性降低，函数空间维度降低）来说，这组基函数可能是可约的也可能是不可约的。

在可约的情况下， \hat{H}_0 的本征函数 $\{\varphi_n\}$ 被分成几个子空间，原来的能量本征值也就分裂为几个值，简并解除，称为微扰解除简并。但如果 $\{\varphi_n\}$ 对子群 S 来说，也可作为不可约表示的基，则 \hat{H}_0 的本征值（属于群 G ）不再分裂。

所以判别微扰能否使晶体场中的原子能级分裂，主要决定于群 G 的不可约表示与 S 的不可约表示的相互比较，若二者相同，则属于这个表示的能级不分裂；若 G 的一个表示与 S 的几个表示之和相同，则 G 的一个能级就分裂为几个。比较 G 和 S 的表示，只要比较它们的特征标即可。

其中，不可约表示的分解为

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^{(\Gamma_j)}(c_k)^* \chi^{reducible}(c_k) \quad (3.7)$$

h 表示阶数 k 表示类， N_k 表示多少个类， $\chi^{(\Gamma_j)}(c_k)^*$ 为可约表示， $\chi^{reducible}(c_k)$ 为不可约表示^[6]。

3.2 由 $SO(3)$ 群到 D_3 群的能级劈裂

3.2.1 $SO(3)$ 群到 O 群

由式 3.5 计算 O 群群元在 $SO(3)$ 群中的特征标

$$\begin{aligned}
\chi^l(E) &= \chi^l(0) = 2l+1 \\
\chi^l(C_3) &= \chi^l\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\times\frac{2\pi}{3}\right]}{\sin\left(\frac{1}{2}\times\frac{2\pi}{3}\right)} = \begin{cases} 1 & l=0,3,\dots \\ 0 & l=1,4,\dots \\ -1 & l=2,5,\dots \end{cases} \\
\chi^l(C_2) &= \chi^l(C'_2) = \chi^l(\pi) = \frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\pi\right]}{\sin\frac{\pi}{2}} = (-1)^l \\
\chi^l(C_4) &= \chi^l\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}{\sin\left(\frac{1}{2}\times\frac{\pi}{2}\right)} = \begin{cases} 1 & l=0,1,4,5,\dots \\ -1 & l=2,3,6,7,\dots \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

将结果整理，得到的以 $SO(3)$ 群的不可约表示作为 O 群表示的特征标表如下，

表 3.2 O 群群元在 $SO(3)$ 群中的特征标表

| | $E(0)$ | $8C_3(2\pi/3)$ | $3C_2(\pi)$ | $6C'_2(\pi)$ | $6C_4(\pi/2)$ |
|-----|--------|----------------|-------------|--------------|---------------|
| s | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| p | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| d | 5 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| f | 7 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| g | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |

而 O 群的特征标表为

表 3.3 O 群特征标表

| | $E(0)$ | $8C_3(2\pi/3)$ | $3C_2(\pi)$ | $6C'_2(\pi)$ | $6C_4(\pi/2)$ |
|-------|--------|----------------|-------------|--------------|---------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |

以 d 态为例计算约化系数，将表 3.2 与表 3.3 中数据代入式 3.7 有

$$h = 1 + 8 + 3 + 6 + 6 = 24 \tag{3.9}$$

$$a_1 = \frac{1}{24} [1 \times 5 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times (-1) \times 1] = 0 \tag{3.10}$$

$$a_2 = \frac{1}{24} [1 \times 5 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times (-1) + 6 \times (-1) \times (-1)] = 0 \quad (3.11)$$

$$a_3 = \frac{1}{24} [1 \times 5 \times 2 + 8 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times (-1) \times 0] = 1 \quad (3.12)$$

$$a_4 = \frac{1}{24} [1 \times 5 \times 3 + 8 \times (-1) \times 0 + 3 \times 1 \times (-1) + 6 \times 1 \times (-1) + 6 \times (-1) \times 1] = 0 \quad (3.13)$$

$$a_5 = \frac{1}{24} [1 \times 5 \times 3 + 8 \times (-1) \times 0 + 3 \times 1 \times (-1) + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times (-1) \times (-1)] = 1 \quad (3.14)$$

因此

$$\begin{aligned} d &= a_3 E \oplus a_5 T_2 \\ &= E \oplus T_2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

所以五重简并的 d 态能级最终分裂成二重简并 E 和三重简并 T_2 劈裂。同理，计算各态约化系数可以得到

$$\begin{aligned} s &= A_1 \\ p &= T_1 \\ f &= A_2 \oplus T_1 \oplus T_2 \\ g &= A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

由此可以得到 $SO(3)$ 群到 O 群的能级分裂示意图如下，

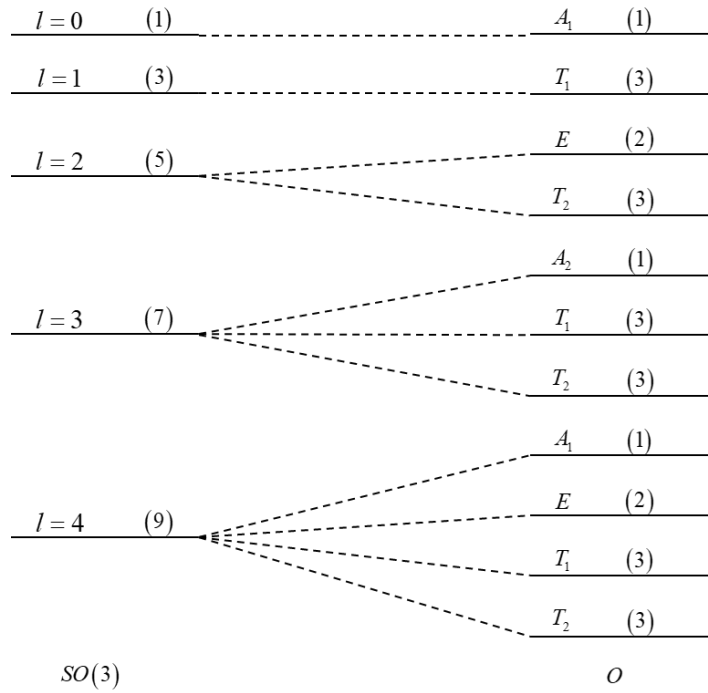


图 3.2 $SO(3)$ 群到 O 群能级分裂

3.2.1 O 群到 D_3 群

表 3.4 D_3 群群元在 O 群中的特征标表

| | $E(0)$ | $2C_3(2\pi/3)$ | $3C_2'(\pi)$ |
|-------|--------|----------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 0 |
| T_1 | 3 | 0 | -1 |
| T_2 | 3 | 0 | 1 |

由表 2.4 以及表 3.4 计算各态约化系数可得

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_1 \\
 A_2 &= A_2 \\
 E &= E \\
 T_1 &= A_2 \oplus E \\
 T_2 &= A_1 \oplus E
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

由此可以得到 O 群到 D_3 群的能级分裂示意图如下，

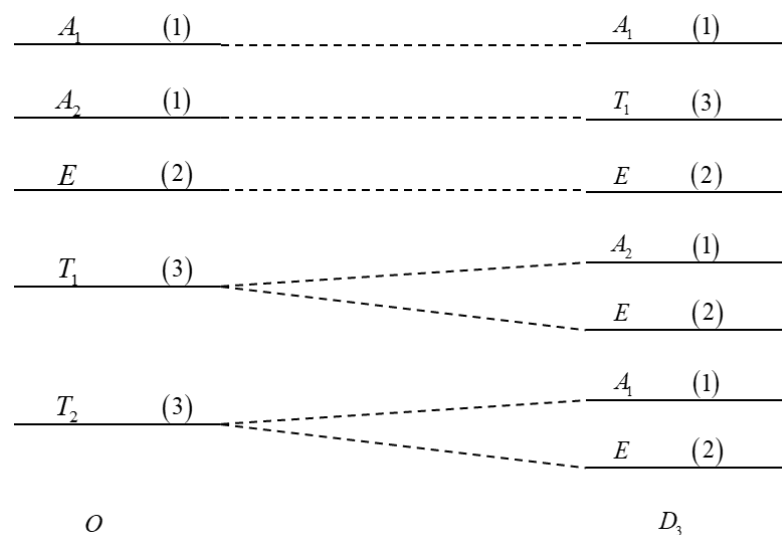


图 3.3 O 群到 D_3 群能级分裂

3.3 实空间 (R) 与倒空间 (K) 的相容关系

考虑晶体的对称性操作

$$\{R|\vec{t}\}\vec{r} = R\vec{r} + \vec{t} \tag{3.18}$$

其中， R 表示转动， \vec{t} 表示平移。倒空间不同的 \vec{k} 点对应着不同的小群。假设空间群中所有的群元可以用 $\{R|\vec{t}\}$ 来表示， \vec{G} 是倒空间中任意一个倒格矢，则所有满足下式的操作 $\{R|\vec{t}\}$ 构成该 \vec{k} 点的小群：

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{G} \quad (3.19)$$

而小群对应的点群即为该 \vec{k} 点的波矢群。布里渊区中任意 \vec{k} 点的波矢群必然是空间群对应点群的一个子群。例如图 3.4，

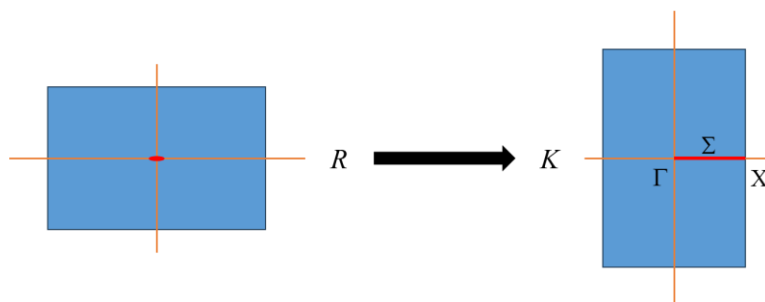


图 3.4 实空间与倒空间

实空间 R 中对于一个长方形有 4 个对称操作，分别是沿着 x, y, z 轴转动 π 以及不动。倒空间 K 中各点如 Γ, X 同样分别对应一些对称操作，这些操作构成它们的对应的点群，是 R 的一个子群。像 Γ, X 对应 4 个对称操作，也就是 D_2 群。但是有些 \vec{k} 点，例如 Γ 点和 X 点之间的 Σ 轴上的点沿 y 轴转 π 不再对称，其对称性下降了，对应的群为 C_2 群。可见各点对应的群不一定相同，而这就与能带的交叉有关系。

我们知道 Γ 点和 X 点都满足四个对称操作，这四个对称操作属于不同的类，且都是一维表示，它们的不可约表示如表 3.5， Σ 的不可约表示如表 3.6。

表 3.5 无自旋电子 D_2 的不可约表示表

| | E | C_{2x} | C_{2y} | C_{2z} |
|-------|-----|----------|----------|----------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B_1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_3 | 1 | 1 | -1 | -1 |

表 3.6 无自旋电子 C_2 的不可约表示表

| | E | C_2 |
|-----|-----|-------|
| A | 1 | 1 |
| B | 1 | -1 |

对比两表，可得基函数对应关系为

$$\begin{aligned}
A &\mapsto A \\
B_1 &\mapsto B \\
B_2 &\mapsto B \\
B_3 &\mapsto A
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

那么如果 Γ 点对应的能级为 A 和 B_3 ， X 点对应的能级为 B_3 和 B_3 ，那么能带可以没有交点，如图 3.5^[6]中的 (a)，因为可以能量高的对应高的，能量低的对应低的。但是假如 Γ 点对应的能级为 A 和 B_3 ，而 X 点对应的能级为 B_3 和 B_1 ，由于 A 在这里面只能对应 B_3 无法对应 B_1 ，而低能量的 B_1 与 A 以及 B_3 都无法对应，它只能往更高的场里面去，因此能带一定会有交点，如图 3.5 中的 (b) 所示。

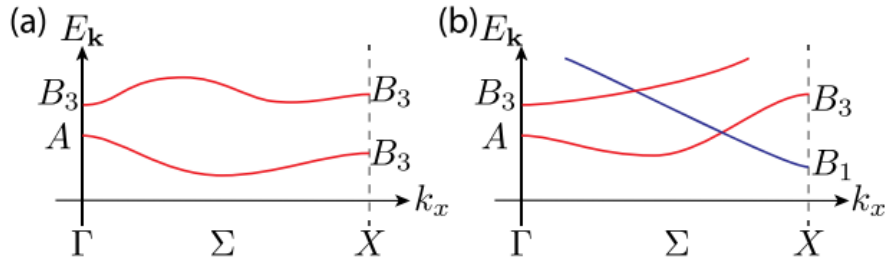


图 3.4 能带图

此外，非简单空间群也对能带的相交有很重要的作用。如图 3.5，

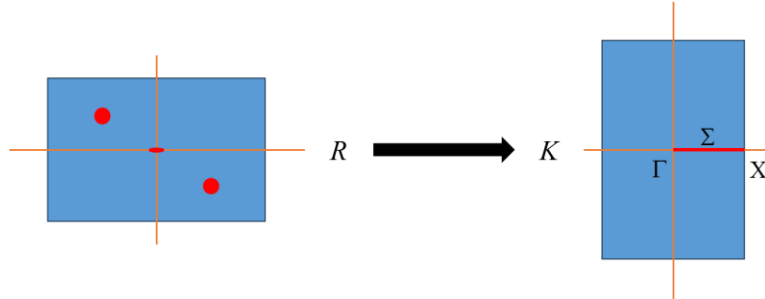


图 3.5 非简单群的实空间与倒空间

长方形本来只有四个顶点有原子，现在假如中间多了 2 个原子，则沿 x 轴旋转 π 无法回到原来的状态，但是如果在 x 轴旋转 π 的基础上再沿 x 轴平移 $1/2$ 个晶格时间，则又回到了原来的状态，在这样的情况下有

$$k_0 \mapsto k_0 + 2\pi \tag{3.21}$$

$$e^{-i(k_0+2\pi)/2} = -e^{-ik_0/2} \tag{3.22}$$

因此 X 与 $-X$ 的能量本征值一样，但是相位却相差 π ，由 3.22 式可以知道二者相差一个负号，所以能量高的对应能量低的，能量低的对应能量高的，能带一定有交点，如图 3.6 所示，

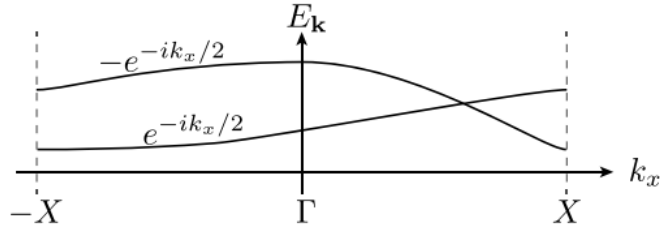


图 3.6 非简单群能带图

3.4 电偶极跃迁选择定则

现取一个系统，其哈密顿量为

$$H = H^{(0)} + H' \quad (3.23)$$

H' 为加 $H^{(0)}$ 上的微扰。 $H^{(0)}$ 易求解，假设它的解为 ψ_a, ψ_b ，根据波函数正交归一性，它们满足

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0 \quad (3.24)$$

这个式子同时也说明在稳定的薛定谔方程中，电子不会从一个态跃迁到另一个态。需要加入一个额外的刺激 H' ，满足

$$\langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle \neq 0 \quad (3.25)$$

才有几率使电子发生跃迁。先看 $|H'\psi_b\rangle$ ，它的对称性为 $H' \otimes \psi_b$ ，由于 ψ_a, ψ_b 都只有 $H^{(0)}$ 的对称性，因此 $\langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle$ 的对称性为 $\langle H^{(0)} | H' \otimes H^{(0)} \rangle$ ，要使这个对称性不为零，也就是要满足 $H' \otimes H^{(0)}$ 的特征标含有 $H^{(0)}$ 的特征标。

现在我们尝试利用 D_3 群推导电子的电偶极跃迁的选择定则。

对电偶极子，微扰为

$$H' = \vec{P} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (3.26)$$

其中 \vec{P} 为电偶极矩， $\vec{\varepsilon}$ 为弱电场。零级近似状态下的哈密顿算符 $H^{(0)}$ 的对称群为 D_3 。根据 D_3 群的特征标表 2.4 可知， A_2 有一个基函数为 z ， E 有基函数 (x, y) ，因此可以选取坐标基矢量为 $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ ，则电偶极矩为

$$\vec{P} = e\vec{r} = e(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) \quad (3.27)$$

它的对称性为^[8]

$$\Gamma^{(P)} = E \oplus A_2 \quad (3.28)$$

由上式以及 D_3 群的特征标表 2.4 可得

$$\Gamma^{(P)} \otimes A_1 = (E \oplus A_2) \otimes A_1 = E \oplus A_2 \quad (3.29)$$

$$\Gamma^{(P)} \otimes A_2 = (E \oplus A_2) \otimes A_2 = E \oplus A_1 \quad (3.30)$$

$$\Gamma^{(P)} \otimes E = (E \oplus A_2) \otimes E = 2E \oplus A_1 \oplus A_2 \quad (3.31)$$

由此可知，

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (3.32)$$

$$E \leftrightarrow A_1, A_2, E \quad (3.33)$$

$$A_k \nleftrightarrow A_k \quad (k=1,2) \quad (3.34)$$

其， \leftrightarrow 表示可以跃迁， \nleftrightarrow 表示不可跃迁。

由此我们可以发现，利用群论来分析能级跃迁的选择定则可以大大简化问题，帮助我们快速判断能否跃迁。

结论

对称性和群论在物理学中的应用相当广泛。在固体物理中，群论可以被用来分类和描述晶体中原子的周期性排列，这种对称性不仅决定了材料的物理性质，如电导率、磁性和光学性质等，还与材料的相变和电子性质密切相关。在本文中我们已经证明了不同的群对应不同的能级分裂方式。例如，在八面体场中， d 轨道会分裂成两组。这种能级分裂是导致许多过渡金属离子具有特征颜色的重要原因，它直接影响到离子的电子结构和光学性质。其次，在实空间和倒空间的相容关系中，群论同样发挥了重要作用，这种对称表示是电子能带理论的重要组成部分，它使得人们可以根据相容关系解决与带隙一致的对称表示的排列，这对于拓扑能带理论的发展具有重要意义。此外，群论还是分析能级跃迁选择定则的重要工具，为从微观到宏观的多种物理现象提供了解释和预测的途径。

群论的发展前景同样非常光明的。在新材料的不断开发和量子计算的不断发展背景下，群论将为理解系统的对称破缺、拓扑性质以及相变提供重要的分析和预测工具。而随着大型强子对撞等实验对粒子物理学边界的探索，新的对称性和群结构可能被发现。这将要求物理学家利用群论来构建包含这些新现象的理论模型。此外，群论在量子纠缠、量子纠错码和量子通信协议中也起着关键作用，对量子系统对称性的深入研究可能会为量子技术带来新的突破。

总之，对称性和群论在物理学中具有巨大的发展潜力，在解决一些深刻的物理学问题中发挥重要作用。随着科学技术的不断进步和物理学研究的深入，我们有理由相信对称性和群论将在未来帮助我们更好地理解自然规律和发现新的物理现象上发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 孙海滨.物理学中的对称性与守恒律[J].物理与工程,2006,(04):49-52.
- [2] 漆安慎,杜婵英.力学[M].高等教育出版社,1997.
- [3] 李新征.群论及其在凝聚态物理中的应用[M].北京:北京大学出版社,2019.
- [4] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A. Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.、
- [5] 徐婉棠,喀兴林.群论及其在固体物理中的应用[M].高等教育出版社,1999.
- [6] Po H C .Symmetry indicators of band topology [J].Journal of Physics Condensed Matter, 2020.
- [7] 冯茂仁.群论推断量子跃迁[J].桂林冶金地质学院学报, 1994.
- [8] 龚善初,杨江河.利用 D3 群导出电子的电偶极跃迁的选择定则[J].湖南文理学院学报(自然科学版),1999,(02):23-25.

致谢

在此，我首先要感谢我的导师程才老师。他给予我这次宝贵的学术研究机会，为我提供了研究方向和思路，对我学术成长给予了无微不至的关心和指导。在跟随老师学习进步的过程中，他严谨的治学态度、勤奋的工作精神和对学生的责任感给我留下了深刻的印象。当我在撰写论文遇到不懂的知识，不清楚的概念，他都会一一为我耐心地解答疑惑，给予了我许多宝贵的建议。

其次，我要感谢我的家人。他们是最坚实的后盾，在我遇到困难时，是他们给予我无私的支持和鼓励。他们一直相信我、支持我、鼓励我，为我提供了一个温暖的港湾，让我能够全身心地投入到学术研究中。

我还要感谢我的同学和朋友们。他们在论文写作过程中给予了我许多帮助，毫不吝啬地与我分享了许多他们的经验和见解。我们在整个论文写作过程中一起探讨问题、交流想法，度过了许多愉快的时光，是他们的陪伴让我的学术研究之路变得更加丰富多彩。

最后，我要感谢所有给予我帮助和支持的人，是你们的关心和支持让我得以顺利完成这篇论文。在此，我对你们表示衷心的感谢。