群论 (I) 笔记

陈炎柯*

版本:1.02

更新时间:December 5, 2020

*chenyanke@stu.pku.edu.cn, 个人主页 http://yankechen.xyz

写在前面

本笔记是在北京大学 2020 年秋季学期李新征 (副教授) 老师所授的《群论 (I)》课程所记录. 课程的主要参考教材是李新征老师的自编讲义. 在这门课程组对于有限群尤其是晶体点群和空间群讲述的比我之前的笔记更为详细一些. 李新征老师在讲这门课时加入了很多物理学史的内容, 可以帮助学生在另一个视角、在当时的时代背景下去思考和理解问题, 不过在本笔记里就无法体现了. 此外, 李新征老师的讲义中采用的是非常口语化的表述, 而本笔记为了简单凝练还是尽量将口语表述转换为数学语言了. 此外, 由于群论课程我是第二次修习, 所以在该笔记几乎略去了所有定理的证明 (同时我个人也认为定理的证明在群论这门课程中并不是特别重要), 总的来说, 在前几章基本就是定义和定理的罗列. 同时, 有一些定义定理可能和其他群论教材有细微的差别, 但是总体没有很大的影响.

笔记模板来自 ElegantLaTeX Group, 模板下载地址:https://ddswhu.me/resource/

笔记可能有很多比笔误, 以及知识上的错误, 欢迎各位大佬批评指正交流讨论.

随课程进行每周更新.

2020.11.17 更新至 3.4 节

2020.12.05 更新至 4.3 节

目录

1 群的基本概念

1.1 群

定义 1.1 G 是一个定义了乘运算的集合, 如果 G 找那个元素对乘运算满足以下四个条件, 则称 G 是一个群:

(1). 封闭性: $\forall g, h \in G, \quad gh \in G$
(2). 结合律: $\forall f, g, h \in G, \quad (fg)h = f(gh)$
(3). 存在恒元, 且唯一: $\exists! e \in G, \quad \forall g \in G, \quad eg = ge = g$
(4). 存在逆元, 且唯一: $\forall g \in G, \quad \exists! g^{-1} \in G, \quad g^{-1}g = gg^{-1} = e$

定理 1.1 重排定理: 设 G 是一个群, 对于 $\forall g \in G$, 当 $g_\alpha \in G$ 取遍 G 中所有元素时,$g_\alpha g$ 给出且仅一次给出 G 中所有元素.

定义 1.2 有限群与无限群: 群内元素个数称为群的阶, 当群阶为有限时, 称为有限群, 当群阶无限时, 称为无限群.

定义 1.3 *Abel* 群: 对于群 G,$\forall g, h \in G$, 都有 $gh = hg$, 则称 G 为 *Abel* 群.

1.2 子群和陪集

定义 1.4 子群: H 是 G 的一个子集, 若对群 G 相同的乘法运算,H 也构成一个群, 则称 H 为 G 的子群.

这里需要注意, 对于子群只需要满足两个条件: 封闭性和存在逆元即可.$\{e\}$ 与群 G 本身是平庸子群.

定义 1.5 群元的阶: 对任意有限群 G, 取 $\forall g \in G$, 总可以构成 k 阶循环群:

$$Z_k = \{a, a^2, \cdots, a^{k-1}, a^k = e\}$$

其中 k 称为群元的阶.

定义 1.6 陪集: 设 H 是群 G 的子群, 取 $g \in G, g \bar{\in} H$, 可以生成子群 H 的左陪集:$gH = \{gh_\alpha | h_\alpha \in H\}$, 也可生成右陪集:$Hg = \{h_\alpha g | h_\alpha \in H\}$

定理 1.2 陪集定理: 子群的两个左 (右) 陪集要么没有公共元素, 要么完全重合.

定理 1.3 拉格朗日 (*Lagrange*) 定理: 有限群子群的阶必为群阶的因子.

1.3 类与不变子群

定义 1.7 共轭: 设有群 G, 对于 $f, h \in G$, 若 $\exists g \in G$, 使得 $gfg^{-1} = h$, 则称 f, h 共轭, 记为 $f \sim h$

显然共轭是具有传递性的, 即 $f_1 \sim f_2, f_2 \sim f_3$, 则 $f_1 \sim f_3$.

定义 1.8 类: 群 G 中所有互相共轭的元素形成的集合, 称为群 G 的一个类.

可以得到几个性质:

(1). 一个群中的单位元素自成一类.
(2). Abel 群的所有元素自成一类.
(3). 同类元素的阶必定相同.

定理 1.4 有限群的每个类中元素的个数都是群阶的因子.

定义 1.9 共轭子群: 设 H, K 是群 G 的两个子群, 若 $\exists g \in G$, 使得 $K = gHg^{-1}$, 则称 H 和 K 为共轭子群.

定义 1.10 不变子群 (正规子群): 设 H 是 G 的子群, 对 $\forall h \in H$, 都 $\exists g \in G$, 使得 $ghg^{-1} \in H$(即 H 中所有元素的共轭元素都在 H 中), 则称 H 为不变子群.

定理 1.5 设 H 为 G 的不变子群, 对 $\forall f \in G$,$\{fh_\alpha f^{-1} | h_\alpha \in H\}$=$H$.(即固定 f, 对所有 $h_\alpha fh_\alpha f^{-1}$ 给出且仅仅一次给出 H 中所有元素)

定理 1.6 不变子群的左右陪集是重合的.

不变子群还有一个重要的性质: 两个不同陪集中的元素的乘积, 必为第三个陪集中的元素.

定义 1.11 商群: 不变子群及其所有陪集, 作为复元素的集合, 按复元素的乘积, 构成群, 称为群 G 关于不变子群 H 的商群, 记为 $G/H.G/H = \{g_1H, g_2H, \cdots\}$

2 群表示理论

2.1 群表示

定义 2.1 线性空间: 线性空间又叫线性空间又叫向量空间, 它是定义在数域 K(可以是实数域 R, 也可以是复数域 C) 上的向量集合 $V = \{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}, \cdots\}$, 在 V 中可以定义加法和数乘两种运算,$\vec{x}, \vec{y}, \vec{z} \in V$,$a, b, c \in K$, 加法和数乘均具有封闭性, 且对加法满足:

(1). 交换律:$\vec{x} + \vec{y} = \vec{y} + \vec{x}$
(2). 结合律:$\vec{x} + (\vec{y} + \vec{z}) = (\vec{y} + \vec{x}) + \vec{z}$

(3). 存在唯一零元:$\exists!\vec{0} \in V, \quad \forall \vec{x} \in V, \quad \vec{x}+\vec{0}=\vec{x}$
(4). 对每个向量存在唯一逆元:$\forall \vec{x} \in V, \quad \exists!-\vec{x} \in V, \quad \vec{x}+(-\vec{x})=\vec{0}$

对数乘满足:

(1). $1\vec{x}=\vec{x}$
(2). $(ab)\vec{x}=a(b\vec{x})$
(3). $a(\vec{x}+\vec{y})=a\vec{x}+a\vec{y}$
(4). $(a+b)\vec{x}=a\vec{x}+b\vec{x}$

那么 V 就构成一个线性空间.

定义 2.2 线性无关: 线性空间 V 中, 任意 n 个向量 $\vec{x}_1, \cdot, \vec{x}_n$, 它们的线性组合 $\sum_i a_i\vec{x}_i = 0, a_i \in K$ 如果当且仅当所有的 $a_i=0$ 时成立, 则称这些向量线性无关.

定义 2.3 线性空间中线性无关的向量的最大个数 m 称为线性空间的维数, 记为 $\dim V = m$

定义 2.4 线性空间的基: 和线性代数一样, 没啥用不抄了

定义 2.5 线性变换: 跟线性代数一样, 没啥用不抄了

定义 2.6 线性变换群:n 维复线性空间 V 上的全部非奇异线性变换构成群, 乘法定义为线性变换的相继作用, 称为 n 维复一般线性群 $GL(V,C)$, 其任意子群 $L(V,C)$ 称为 V 上的线性变换群.

定义 2.7 群的线性表示: 设有群 G, 如果存在 G 到 n 维线性空间 V 上的线性变换群 $L(V,C)$ 的一个同态映射 A, 则称 A 是群 G 的一个线性表示, 表示空间为 V, 表示的维数是 n

如果对同态限制为同构, 那么这个线性表示称为真实 (忠实) 表示.
在求群的表示矩阵的时候, 将每个基矢进行变换, 然后按照旧的基矢展开, 展开系数是表示矩阵的列.
当表示空间的基为函数, 而抽象群元为其变量的变换时:

$$A(g\alpha)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \psi_i(g_\alpha^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{2.1}$$

2.2 等价表示、不可约表示、酉表示

定义 2.8 等价表示: 设群 $G=\{g_\alpha\}$ 在表示空间 V 上的一个表示是 $A=\{A(g\alpha\}$. 设 P 是 V 上的一个非奇异变换, 则 $\{P^{-1}A(g_\alpha)P\}$ 也是 G 的一个表示, 称 $\{P^{-1}A(g_\alpha)P\}$ 是 $\{A(g_\alpha)\}$ 的一个等价表示.

进一步说明:

(1). 两个等价表示由相似变换联系起来, 那么两个等价表示空间的维数必须相同.

(2). 判断两个表示是否等价, 其实后续引入特征标后会非常方便.

定义 2.9 可约表示: 设 A 是群 G 在表示空间 V 上的一个表示, 如果 V 存在一个 G 不变的真子空间 W(真指的是空间不能是平庸的), 则称 A 是可约表示.

定义 2.10 直和: 对于群 G 的表示空间 V,W 与 W' 是它的子空间, 如果对于 $\forall \boldsymbol{x} \in V$ 都能找到 $\boldsymbol{y} \in W, \boldsymbol{z} \in W'$ 使得 $\boldsymbol{x}$ 可唯一地分解为:$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{y} + \boldsymbol{z}$, 则称 V 是 W, W' 的直和, 记为:$V = W \oplus W'$. 唯一分解这个条件要求 $W \cap W' = \{\mathbf{0}\}$

定义 2.11 完全可约: 我们把 G 的表示空间 V 分解为 W, W' 的直和, 如果 W, W' 都是 G 不变的, 则称 V 这个表示空间完全可约.

定理 2.1 对于有限群, 表示可约则完全可约.

定义 2.12 酉表示: 由酉变换群或酉矩阵群进行的表示是酉表示.

定理 2.2 酉表示可约则完全可约.

2.3 群代数与正则表示

定义 2.13 线性代数: 设 V 是数域 K 上的线性空间, 在 V 上可定义乘法, 该乘法对 $\forall \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z} \in V$ 有:

(1). 封闭性:$\boldsymbol{x}\boldsymbol{y} \in V$

(2). 乘法分配律:$\boldsymbol{x}(\boldsymbol{y}+\boldsymbol{z}) = \boldsymbol{x}\boldsymbol{y} + \boldsymbol{x}\boldsymbol{z}, \quad (\boldsymbol{x}+\boldsymbol{y})\boldsymbol{z} = \boldsymbol{x}\boldsymbol{z} + \boldsymbol{y}\boldsymbol{z}$

(3). 数乘可结合交换: $a(\boldsymbol{x}\boldsymbol{y}) = (a\boldsymbol{x})\boldsymbol{y} = \boldsymbol{x}(a\boldsymbol{y})$

则称 V 是线性代数, 或代数.

代数即是定义的向量乘法, 并且满足以上三个条件. 这三个性质不包含向量乘法的结合律,$(\boldsymbol{x}\boldsymbol{y})\boldsymbol{z} = \boldsymbol{x}(\boldsymbol{y}\boldsymbol{z})$, 如果结合律得到满足, 则对应的代数称为结合代数.

定义 2.14 群空间: 设 C 是复数域,$G = \{g_\alpha\}$ 是一个群, 对这些元素的线性组合为向量 $\boldsymbol{x} = \sum_\alpha x_\alpha g_\alpha, x_\alpha \in C$, 定义加法与数乘, 使得:

$$\boldsymbol{x} + \boldsymbol{y} = \sum_\alpha (x_\alpha + y_\alpha) g_\alpha, \quad a\boldsymbol{x} = \sum_\alpha (a x_\alpha) g_\alpha, \quad a \in C \tag{2.2}$$

这个向量的组合形成一个线性空间, 称为群空间, 记为 V_G

定义 2.15 群代数: 在群空间的基础上, 定义向量乘法:

$$\boldsymbol{x}\boldsymbol{y} = \left(\sum_\alpha x_\alpha g_\alpha\right)\left(\sum_\beta y_\beta g_\beta\right) = \sum_{\alpha\beta} x_\alpha y_\beta (g_\alpha g_\beta) = \sum_\gamma z_\gamma g_\gamma, \quad z_\gamma = \boldsymbol{x}_\alpha \boldsymbol{y}_{\alpha^{-1}\gamma}, \quad g_\gamma = g_\alpha g_\beta \tag{2.3}$$

在这种向量乘法下形成代数, 称为群代数, 记为 R_G

定义 2.16 左正则表示: 在 V_G 和 R_G 的基础上, 对群中任意群元 g_i, 可以把它映射为群空间 V_G 上的一个线性变换, 对 $\boldsymbol{x}\sum_j x_j g_j$ 的作用即是 $g_i\boldsymbol{x} = \sum_j x_j g_i g_j$, 这个线性变换记为 $L(g_i)$, 这种同构映射关系形成群 G 的一个表示, 称为左正则表示.

类似的可以定义右正则表示, 但是应注意:

$$L(g_i)g_j = g_i g_j, \quad L(g_i)L(g_j)g_k = g_i g_j g_k = L(g_i g_j)g_k \tag{2.4a}$$

$$R(g_i)g_j = g_j g_i^{-1}, \quad R(g_i)R(g_j)g_k = g_k g_j^{-1} g_i^{-1} = R(g_i g_j)g_k \tag{2.4b}$$

2.4 有限群表示理论

定理 2.3 舒尔 (Schur) 引理一: 设群 G 在有限维向量空间 V_A 与 V_B 上有不可约表示 A 与 B 若 $\forall g_\alpha \in G$, 有将 V_A 映入 V_B 的线性变换, 若满足 $B(g_\alpha)M = MA(g_\alpha)$ 则

(1). 当 A 与 B 不等价时,$M \equiv 0$;

(2). 当 M 不为零矩阵时,A 与 B 必等价.

定理 2.4 舒尔 (Schur) 引理二: 设 A 是群 G 在有限维复空间 V 上的不可约表示, 若 V 上的非奇异线性变换 M, 若对 $\forall g_\alpha \in G$, 满足 $MA(g_\alpha) = A(g_\alpha)M$, 则 $M = \lambda E$,λ 为数域 K 上的数,E 为单位变换.

定理 2.5 有限群在内积空间的每一个表示都有等价的酉表示.

为了更方便引入正交性和完备性定理, 先介绍一下群函数和群函数空间的概念:

(1). 群函数是一个函数, 把每一个群元对应到一个数, 群函数也可以组成一个线性的函数空间, 该空间与群空间对应, 其中的向量 (也就是群函数) 也与群空间中的向量对应.

(2). 群空间中定义向量乘法形成群代数, 同样, 群函数空间中定义函数向量的乘法, 也形成群函数空间的代数. 基于群代数有正则表示. 在群函数空间, 因为前面的一对一关系, 也有正则表示. 这些规律都是一样的.

定义两个群函数的内积为:

$$(x|y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x^*(g_i)y(g_i) \tag{2.5}$$

则这个群函数空间就构成了一个内积空间. 用群元所对应的群函数作基, 它们之间的内积为:

$$(g_i|g_j) = \frac{1}{n}\delta_{ij} \tag{2.6}$$

接下来说明几点:

(1). 对群 G 的一个 S 维表示 A, 它的矩阵元 $A_{\mu\nu}(g_i)$ 是一个群函数,s^2 个矩阵元给出 s^2 个群函数.

(2). 群函数空间的群函数, 与群空间中的向量一一对应, 自由度为群的阶数 n.

(3). 有限群不等价不可约酉表示的矩阵元作为群函数在群函数空间正交且完备.

定理 2.6 正交性定理*: 设有有限群 $G=\{g_\alpha\}$ 有不等价不可约酉表示 $A^1, A^2, \cdots$ 其维数为 $S_1, S_2, \cdots$, 这些不等价不可约表示的矩阵元作为群函数满足:*

$$(A^p_{\mu\nu}|A^r_{\mu'\nu'}) = \frac{1}{S_p}\delta_{pr}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'} \tag{2.7}$$

或者写成求和的形式*:*

$$\sum_{i=1}^{n} A^{p*}_{\mu\nu}(g_i)A^r_{\mu'\nu'}(g_i) = \frac{n}{S_p}\delta_{pr}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'} \tag{2.8}$$

定理 2.7 完备性定理*: 设 $A^p(p=1,2,\cdots,q)$ 是有限群 $G=\{g_\alpha\}$ 所有的不等价不可约酉表示, 则 A^p 生成的群函数 $A^p_{\mu\nu}$ 在群函数空间是完备的.*

有很多教材会将下式作为不等价不可约表示的完备性条件:

$$\sum_{\beta=1}^{q}\sum_{k,l=1}^{s_\alpha}\frac{s_\beta}{n}A^{(\alpha)*}_{kl}(g')A^{(\alpha)}_{kl}(g) = \delta_{gg'} \tag{2.9}$$

总的来说,$\sqrt{S_p}A^p_{\mu\nu}(g_i)g_i$ 构成了群函数空间中正交归一的完备基. 有重要的推论:

定理 2.8 *Burnside* 定理*: 若群 G 的阶为 n, 其所有不等价不可约表示的维数是 $s_1, \cdots, s_q$, 则:*

$$\sum_{i=1}^{q} s_i^2 = n \tag{2.10}$$

完备性定理还可以得出这样一个性质, 对第 p 个不定价不可约表示的第 μ 行矩阵元函数形成的线性空间, 用右正则变换 $R(g_j)$ 作用上去后得到:

$$R(g_j)\left(\sum_{i=1}^{n} A^p_{\mu\nu}(g_i)\ g_i\right) = \sum_{\lambda=1}^{Sp} A^p_{\lambda v}(g_j)\left(\sum_{i=1}^{n} A^p_{\mu\lambda}(g_k)\ g_k\right) \tag{2.11}$$

这意味着 G 的第 p 个不等价不可约表示第 μ 行矩阵元群函数形成的线性空间, 承载着这个不等价不可约表示. 因为有 S_p 行, 所以就可以承载 S_p 次, 即如果把右正则变换表示成直和的形式的话, 就是:

$$R(g_i) = \sum_{p=1}^{q} \oplus S_p A^p(g_i) \tag{2.12}$$

2.5 特征标理论

定义 2.17 特征标*: 设 $A=\{A(g_\alpha)\}$ 是群 $G=\{g_\alpha\}$ 的一个表示, 这个表示的特征标定义为:*

$$\chi^A(g_\alpha) = \mathrm{tr}A(g_\alpha) = \sum_\mu A_{\mu\mu}(g_\alpha) \tag{2.13}$$

由这个定义我们很容易知道:

(1). 等价表示的特征标相同, 原因是相似变换不改变矩阵的迹.
(2). 在一个表示中, 同类元素的特征标相同.
(3). G 中单位元素自成一类, 的特征标是表示的维数.

定理 2.9 特征标第一正交定理: 有限群不可约表示的特征标满足:

$$(\chi^p|\chi^r) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\chi^{p*}(g_i)\chi^r(g_i) = \delta_{pr} \tag{2.14}$$

由于特征标是类的函数, 这个求和还可以写为:

$$(\chi^p|\chi^q) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{q'}n_i\chi^{p*}(K_i)\chi^r(K_i) = \delta_{pr} \tag{2.15}$$

其中 q' 为群 G 中类的个数, 而 n_i 是第 i 个类中元素的个数. 由这个定理可以得出以下结论:

(1). 一个不可约表示与其自身做特征标内积的话, 结果是 1.
(2). 一个可约表示宗可以化为一系列不等价不可约表示的直和:$B = \sum_{p=1}^{q}\oplus m_p A^p$ 这时候由特征标正交定理有:

$$(\chi^{A^p}|\chi^B) = \left(\chi^{A^p}\middle|\sum_{p'=1}^{q}\oplus m_{p'}\chi^{A^{p'}}\right) = m_p \tag{2.16}$$

也就是说可约表示中某个不可约表示的重复度又这个可约表示和不可约表示的特征标内积得到.

(3). 我们还可以知道对于可约表示 B 有:

$$(\chi^B|\chi^B) = \left(\sum_{p=1}^{q}\oplus m_p\chi^{A^p}\middle|\sum_{p'=1}^{q}\oplus m_{p'}\chi^{A^{p'}}\right) = m_p^2 > 1 \tag{2.17}$$

即可约表示的特征标内积一定大于 1.

定理 2.10 有限群的所有不等价不可约表示的特征标在类函数空间是完备的.

从这个定理可以推断出, 一个群的不等价不可约表示的数就是这个群中类的个数.

定理 2.11 特征标第二正交定理:

$$\frac{1}{n}\sum_{p=1}^{q}n_i\chi^{p*}(K_i)\chi^p(K_j) = \delta_{ij} \tag{2.18}$$

可以引入特征标表, 特征标表的行和列都是正交的.

	$n_1\{K_1\}$	$n_2\{K_2\}$	$\cdots$	$n_q\{K_q\}$
A^1	$\chi^1(K_1)$	$\chi^1(K_2)$	$\cdots$	$\chi^1(K_q)$
A^2	$\chi^2(K_1)$	$\chi^2(K_2)$	$\cdots$	$\chi^2(K_q)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
A^q	$\chi^q(K_1)$	$\chi^q(K_2)$	$\cdots$	$\chi^q(K_q)$

2.6 新表示的构成

定义 2.18 *群的直积表示: 群 G 有两个线性表示 A 与 B, 作表示矩阵的直积 $C(g_\alpha) = A(g_\alpha) \otimes B(g_\alpha)$, 这个直积矩阵保持群的乘法规则不变, 这个表示称为 A 与 B 的直积表示.*

直积表示的特征表等于其直积因子:

$$\chi^C(g_\alpha) = \chi^A(g_\alpha)\chi^B(g_\alpha) \tag{2.19}$$

定义 2.19 *直积群的表示: 群 G 是另外两个群 G_1 和 G_2 的直积,G_1 和 G_2 分别有线性表示 A 和 B, 则 $C(g_{a\alpha}g_{2\beta}) = A(g_{1\alpha}) \otimes B(g_{2\beta})$ 构成 C 的表示, 这个表示称为 G_1 和 G_2 直积群的表示.*

对 C 的特征表作内积:

$$\begin{aligned}\left(\chi^C|\chi^C\right) &= \frac{1}{nm}\sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{\beta=1}^{m}\chi^{A*}(g_{1\alpha})\chi^{B*}(g_{2\beta})\chi^A(g_{1\alpha})\chi^B(g_{2\beta}) \\ &= \left(\frac{1}{n}\sum_{\alpha=1}^{n}\chi^{A*}(g_{1\alpha})\chi^A(g_{1\alpha})\right)\left(\frac{1}{m}\sum_{\beta=1}^{m}\chi^{B*}(g_{2\beta})\chi^B(g_{2\beta})\right)\end{aligned} \tag{2.20}$$

即当 A 和 B 不可约,C 也不可约.
诱导表示: 概念较为复杂不用文字写了, 用李新征老师的一张图简单说明: 诱导表示的矩

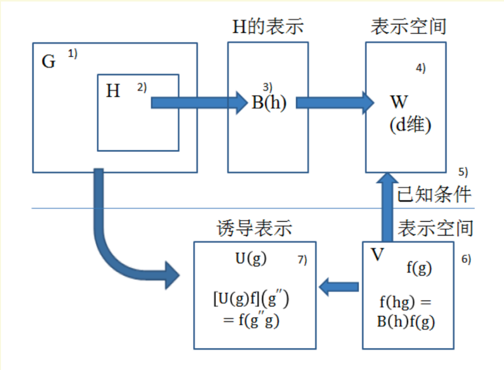

图 2.1: 诱导表示

阵可以写为:

$$U(g)=\begin{pmatrix}\dot{B}\left(g_1gg_1^{-1}\right) & \dot{B}\left(g_1gg_2^{-1}\right) & \dots & \dot{B}\left(g_1gg_l^{-1}\right)\\ \dot{B}\left(g_2gg_1^{-1}\right) & \dot{B}\left(g_2gg_2^{-1}\right) & \dots & \dot{B}\left(g_2gg_l^{-1}\right)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \dot{B}\left(g_lgg_1^{-1}\right) & \dot{B}\left(g_lgg_2^{-1}\right) & \dots & \dot{B}\left(g_lgg_l^{-1}\right)\end{pmatrix} \tag{2.21}$$

其中:

$$\dot{B}(g_mgg_j^{-1})=\begin{cases}B(g_mgg_j^{-1}), & g_mgg_j^{-1}\in H\\ 0, & \text{otherwise}\end{cases} \tag{2.22}$$

即将 $d\times d$ 的矩阵 B 为单元, 写成了 $l\times l$ 块儿. 诱导表示的特征标为:

$$\chi^U(g)=\sum_{j=1}^{l}\mathrm{tr}\dot{B}(g_jgg_j^{-1})=\frac{1}{m}\sum_{t\in G}\mathrm{tr}\dot{B}(tgt^{-1}) \tag{2.23}$$

群表示在子群上的缩小 (分导表示): 群 G 的表示 A 把其和子群 H 中的部分拿出来, 则 $A(h)$ 构成 H 的表示, 称为分导表示, 记为 $A|_H$. 即使 A 是可约的,$A|_H$ 也不一定可约.

Frobenius 定理:

$$\left(\chi^A|\chi^U\right)=\left(\chi^B|\chi^{A|_H}\right) \tag{2.24}$$

如图所示:

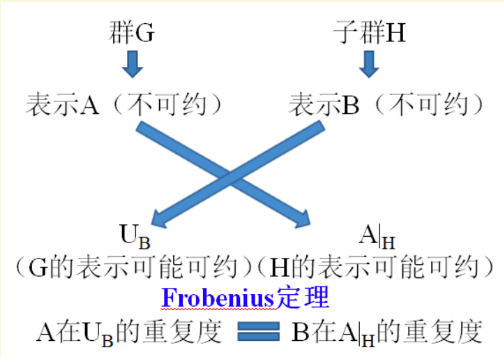

图 **2.2:** Frobenius 定理示意图

3 晶体点群与空间群

3.1 点群基础

是一种群, 它对应的是一个实际系统在三维实空间中具有的对称性的集合, 这些操作有个特征, 就是进行操作的时候, 三维空间中有一个点不动. 这个实际系统可以有限大, 比如分子、团簇, 也可以无限大, 比如晶体.

定义 3.1 *A symmetry operation is a movement of a body such that, after the movement has been carried out, every point of the body is coincident with an equivalent point of the body in its original orientation. In other words, if we note the position and orientation of a body before and after a movement is carried out, that movement is a symmetry operation if these points and orientations are indistinguishable.*

定义 3.2 *A symmetry element is a geometrical entity such as a line, a plane, or a point, with respect to which one or more symmetry operations may be carried out.*

定义 3.3 *由三维欧式空间中所有的正交变换构成的群, 称为三维实正交群, 记为* $O(3)$

定义 3.4 $O(3)$ *群的所有行列式为 1 的正交变换形成的不变子群称为* $SO(3)$, *记为:*

$$SO(3) = \{O \in O(3) | \det(O) = 1\} \tag{3.1}$$

我们可以把 $O(3)$ 群写为:

$$O(3) = SO(3) \otimes \{E, I\} \tag{3.2}$$

简单的说,$O(3)$ 群是三维实空间中的保内积变换群, 而 $SO(3)$ 群, 是三维实空间的保内积、保手性变换群.

定理 3.1 *对* $\forall g \in SO(3)$, *可以在* R^3 *中找到一个向量* $\vec{k}$, *使得* $g\vec{k} = \vec{k}$, *即* $SO(3)$ *是转动群,*$\vec{k}$ *就是转动的轴.*

证明. 只需要证明 $\det(g - E) = 0$ 即可. 有:

$$\mathrm{tr}[(g-E)] = \mathrm{tr}[(g-E)^T] = \mathrm{tr}[(g^{-1}-E)] = \mathrm{tr}[-g^{-1}(g-E)] = -\mathrm{tr}[(g-E)] \tag{3.3}$$

所以一定有 $\mathrm{tr}[(g-E)] = 0$ □

通过这个定理, 我们可以把某个绕 $\vec{k}$ 的转动轴的转动表示为:

$$C_{\vec{k}}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

且有:

$$C_{\vec{k}_1}(\varphi_1)C_{\vec{k}_2}(\varphi_2)=C_{\vec{k}_3}(\varphi_3) \tag{3.5}$$

经过简单的线性代数运算, 可以得到, 在选定一组基的情况下, 绕空间任意转轴转动 φ 的操作, 可以写成以下形式:

$$Q\begin{pmatrix}\cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}Q^{-1} \tag{3.6}$$

同时我们可以得到: **转动的迹只与转角有关, 与转轴无关, 都是** $(2\cos\varphi+1)$. 此外还有:

(1). $SO(3)$ **群中所有转角想听的转动操作都同类.**

(2). **对于点群, 在点群中有两个转角相同的转动, 若点群中有元素可以将两个转动的转轴联系起来, 则这两个转动同类.**

定义 3.5 *点群:*

(1). 点群是 $O(3)$ 群的有限子群;

(2). 如果只包含转动元素, 则是 $SO(3)$ 群的有限子群, 称为第一类点群;

(3). 如果还包含转动反演元素, 则称为第二类点群

定义 3.6 *设群 G 是绕固定轴 $\vec{k}$ 转动生成的 n 阶群, 则 G 由元素 $C_{\vec{k}}(2\pi/n)$ 生成.*

也就是说点群是 $\{C_{\vec{k}}(2\pi/n), IC_{\vec{k}'}(2\pi/n')\}$ 的形式, 其中 $\vec{k},\vec{k}',n,n'$ 有多种选择.

定理 3.2 *设 G 是点群,$K=G\cap SO(3)$, 即 K 是 G 的纯转动子群,G 与 K 的关系有三种可能:*

(1). $G=K$, 即 G 是第一类点群.

(2). G 包含纯转动和纯反演操作,$G=K\cup IK$.

(3). 当 G 不只包含纯转动操作, 也不包含纯反演操作时,G 必与一个纯转动群 G^+ 同构, 这里 $G^+=K\cup K^+$, 其中:$K^+=\{Ig|g\in G, g\notin K\}$

也就是说当我们了解了所有的第一类点群后, 都可通过第一类点群构造出所有第二类点群.

3.2 第一类点群

设一个纯转动群 G, 有转动轴 $C_{n_1},\cdots C_{n_i}$,n_i 代表转动轴是几次轴,$n_i\geq 2$, 对每个轴来说, 可以贡献 (n_i-1) 个非恒等操作 $\{c^1_{n_i},\cdots,c^{n_i-1}_{n_i}\}$.

设有一个以原点为中心, 半径为 r 的球面, 记为 S_r. 每个转动轴 C_{n_i} 与球面有两个交点 $\vec{r}_i,-\vec{r}_i$, 对于这两个极点转动 $c^j_{n_i}$ 是不变的.

也就是说,G 的子群 $\{E, c_{n_i}^1, \cdots, c_{n_i}^{n_i-1}\}$ 是 G 对 $\vec{r}_i, -\vec{r}_i$ 的迷向子群.
取 $\forall g \in G$ 作用到 $\vec{r}_i$ 上, 当 g 取遍所有元素时, 可以得到 G 对 $\vec{r}_i$ 的 G 轨道.$\vec{r}_i$ 的 G 轨道的个数应该为群的阶除迷向子群的阶, 即 $\frac{n}{n_i}$. 轨道上的每个点都能贡献 $(n_i - 1)$ 个非恒等操作, 那么一个轨道可以贡献的 G 中非恒等操作为:

$$\frac{n}{n_i}(n_i - 1) \tag{3.7}$$

不能通过对称变换联系起来的极点贡献不同的 G 轨道, 同一个 G 轨道上的极点所对应的轴的阶数是必须相等的, 假设一共有 l 条 G 轨道. 所以 G 中非恒等操作的个数是:

$$\sum_{i=1}^{l} \frac{n}{2n_i}(n_i - 1) \tag{3.8}$$

因子 $1/2$ 出现的原因是 $\vec{r}_i, -\vec{r}_i$ 给出的非恒等操作是重复的.G 的阶为 n, 于是有:

$$\sum_{i=1}^{l} \frac{n}{2n_i}(n_i - 1) = n - 1 \tag{3.9}$$

或者等价的写为:

$$\sum_{i=1}^{l} \left(1 - \frac{1}{n_i}\right) = 2\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{3.10}$$

这个方程称为第一类点群的基本方程. 注意这个方程有要求:

$$\frac{1}{2} \geq \frac{1}{n_i} \geq \frac{1}{n} \tag{3.11}$$

同时 l 是整数, 根据上式的要求 $l \neq 1$ 且 $l < 4$, 所以 $l = 2, 3$. 下面穷举:

(1). $l = 2$, 有:

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} = \frac{2}{n} \tag{3.12}$$

由于 $n_1 \leq n_2 \leq n$, 所以一定有 $n_1 = n_2 = n$.

(2). $l = 3$, 有:

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} = 1 + \frac{1}{n} \tag{3.13}$$

由于限制条件 n_1 只能为 2

$l = 3, n_1 = 2, n_2 = 2, n = 2n_3$, 这里 $n = 4, 6, 8, \cdots$, 这是第二种解.

(3). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 3, n = 12$, 是第三个解.

(4). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 4, n = 24$, 是第四个解.

(5). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 5, n = 60$, 是第五个解.

(6). $n_3 \geq 6$ 一定不成立.

所以该方程一共只有 5 种解. 下面说下这几种解都是什么情况:

(1). $n_1 = n_2 = n$, 即只有一个转轴, 两个极点没办法通过其他对称操作联系起来, 这种群称为 C_n 群, 是一个 Abel 群.

(2). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 2, n_3 = m, n = 2m$, 这样的群是二面体群 D_m. 对于 n 为奇数的 D_n 群, 类的个数为 $(n+3)/2$, 对于 n 为偶数的二面体群, 类的个数为 $\frac{n}{2}+3$

(3). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 3, n = 12$, 即正四面体群 T, 一句题外话, 随着顶点数的增加, 几何限制会使得点群和置换群的差别越来越大.T 的类可以分为 $\{E\}$ 自成一类,$\{c_2, c_2', c_2''\}$ 一类,$\{c_3, c_3', c_3'', c_3'''\}$ 一类,$\{c_3^2, c_3'^2, c_3''^2, c_3'''^2\}$ 一类.

(4). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 4, n = 24$, 即正八面体群 O. 球可以内接一个正八面体, 也可以外接一个正六面体. 共有 5 个类:

$$\begin{gathered}\{E\}, \{c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, c_2^{(3)}, c_2^{(4)}, c_2^{(5)}, c_2^{(6)}\} \\ \{c_3, c_3', c_3'', c_3''', c_3^2, c_3'^2, c_3''^2, c_3'''^2\}, \{c_4, c_4', c_4'', c_4^3, c_4'^3, c_4''^3\}, \{c_4^2, c_4'^2, c_4''^2\}\end{gathered} \tag{3.14}$$

(5). $l = 3, n_1 = 2, n_2 = 3, n_3 = 5, n = 60$ 即正 20 面体群 Y. 其共有 5 个类:

$$\begin{aligned}&\{E\} \\ &\{c_2^{(1)}, \cdots, c_2^{(15)}\} \quad (15\text{ 个}) \\ &\{c_3^{(1)}, \cdots, c_3^{(10)}, c_3^{(1)2}, \cdots, c_3^{(10)2}\} \quad (20\text{ 个}) \\ &\{c_5^{(1)}, \cdots, c_5^{(6)}, c_5^{(1)4}, \cdots, c_5^{(6)4}\} \quad (12\text{ 个}) \\ &\{c_5^{(1)2}, \cdots, c_5^{(6)2}, c_5^{(1)3}, \cdots, c_5^{(6)3}\} \quad (12\text{ 个})\end{aligned} \tag{3.15}$$

3.3 第二类点群

我们先关注包含纯反演操作的的第二类点群. 设纯转动子群为 K,K 为第一类点群, 则 G 与 K 的关系必然是 $G = K \cup IK$, 还是有五种情况:

(1). $C_n \cup IC_n$

(2). $D_n \cup ID_n$

(3). $T \cup IT = T_h$

(4). $O \cup IO = O_h$

(5). $Y \cup IY = Y_h$

阶数和类数均为以前的两倍.

下面讨论不包含纯反演操作的第二类点群 $G = K \cup IK^+$, 可以知道这种点群必有同构的第一类点群 $K \cup K^+$. 而对 $G^+ = K \cup K^+$ 这样一个第一类点群, 如果我们把 K 当作一部分,K^+ 当作一部分, 它与二阶循环群是同态的. 这样的话 K 必须是 G^+ 的不变子群, 且阶数为 G^+ 的一半. 所以只有以下几种情况:

(1). $G^+ = C_{2n}, \quad G = \{c_{2n}^2, c_{2n}^4, \cdots, c_{2n}^2 n = E\} \cup I\{c_{2n}^1, c_{2n}^3, \cdots c_{2n}^{2n-1}\}$

(2). $G^+ = D_n, \quad G = \{c_n, c_n^2, \cdots, c_n^n = E\} \cup I\{c_2^{(1)}, \cdots, c_2^{(n)}\}$, 即以 C_n 作为不变子群.

(3). $G^+ = D_m = D_2n, \quad G = \{c_{2n}^2, \cdots c_{2n}^{2n}, c_2^{(2)}, \cdots, c_2^{(2n)}\} \cup I\{c_{2n}, \cdots c_{2n}^{2n-1}, c_2^{(1)}, \cdots, c_2^{(2n-1)}\}$, 即以 D_n 作为不变子群.

(4). $G^+ = O$, 选择不变子群为 T.

熊夫利符号.

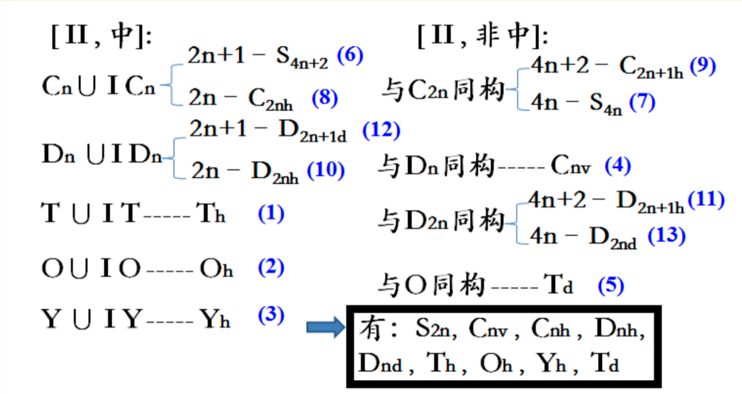

图 3.1: 熊夫利符号

3.4 晶体点群与空间群

晶体点群, 相对于普通点群 (比如说分子中的点群), 最重要的一个性质就是晶体制约定理:

定理 3.3 *晶体制约定理: 设 G 是晶体点群, 则 G 中转动元素只能是 $c_1 = E, c_2, c_3, c_4, c_6$ 所有转动反演元素, 只能是 $I, Ic_2, Ic_3, Ic_4, Ic_6$.*

有了晶体制约定理, 我们可以知道:

(1). 第一类点群可以在晶体中出现的是:$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, D_2, D_3, D_4, D_6, O, T$ 共 11 个.

(2). 第二类点群可以在晶体中出现的包括以下 21 个:

S_{2n} 中的 S_2, S_4, S_6. 3 个.

C_{nv}(与 D_n 同构) 中的:$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$. 4 个

C_{nh} 中的 $C_{1h}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$. 5 个

D_{nh} 中的 $D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$. 4 个

D_{nd} 中的 D_{2d}, D_{3d}. 2 个

T_h, T_d, O_h. 3 个

我们可以对这 32 种点群进行进一步的分类:

(1). 三斜晶系 (Triclinic Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是只

存在一重转动轴或一重转动反演轴.

包含:S_2, C_1.

(2). 单斜晶系 (Monoclinic Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是只在一个轴方向存在二重转动轴或二重转动反演轴.

包含:C_2, C_{2h}, C_{1h}

对其晶胞要求:$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma \neq 90°$

(3). 正交晶系 (Orthorhombic Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是有三个相互垂直的二重转动轴或二重转动反演轴.

包括 D_2, D_{2h}, C_{2v}

对晶胞要求 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$

(4). 四方晶系 (Tetragonal Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是在唯一高次轴方向有四重转动轴或四重转动反演轴.

包括 $C_4, D_4, C_{4h}, S_4, D_{4h}, C_{4v}, D_{2d}$

晶胞要求:$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$

(5). 三方晶系 (也叫三角晶系,Trigonal Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是在唯一高次轴方向有三重转动轴或三重转动反演轴.

包括:$C_3, D_3, S_6, D_{3d}, C_{3v}$

晶胞有两种取法:

$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

$a = b = c$,$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

(6). 六角晶系 (Hexagonal Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是在唯一高次轴方向有六重转动轴或六重转动反演轴

包括:$C_6, D_6, C_{6h}, C_{3h}, D_{6h}, C_{6v}, D_3h$

晶胞要求: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

(7). 立方晶系 (Cubic Crystal System): 这种晶系中, 不同点群的对称元素的共性是四个三次轴.

包括:T, O, T_h, O_h, T_d

晶胞要求:$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$

描述晶体只有点群 (晶系 Crystal System) 是不足够的, 还需要引入晶格 (布拉菲格子 Bravais Lattice), 一共 14 种. 要引入晶格系统 (Lattice System) 的概念.

(1). 7 种晶系 (Crystal System) 分别是:Triclinic(三斜)、Monoclinic(单斜)、Orthorhombic(正交)、Tetrogonal (四角)、Trigonal(三方)、Hexagonal(六角)、Cubic(立方)

(2). 7 种晶格系统 (Lattice System) 分别是:Triclinic(三斜)、Monoclinic(单斜)、Orthorhombic (正交)、Tetrogonal(四角)、Rhombohedral(菱方)、Hexagonal(六角)、Cubic (立方).

其中, 这两者之间的 Triclinic(三斜)、Monoclinic(单斜)、Orthorhombic (正交)、Tetrogonal(四角)、Cubic(立方) 这五种是完全一样的. 差别出现在晶系 (CrystalSystem) 中的 Trigonal(三

方)、Hexagonal(六角) 和晶格系统 (Lattice System) 中的 Rhombohedral(菱方)、Hexagonal(六角) 上面, 它们之间有交叉.
布拉菲格子如图 3.2所示.

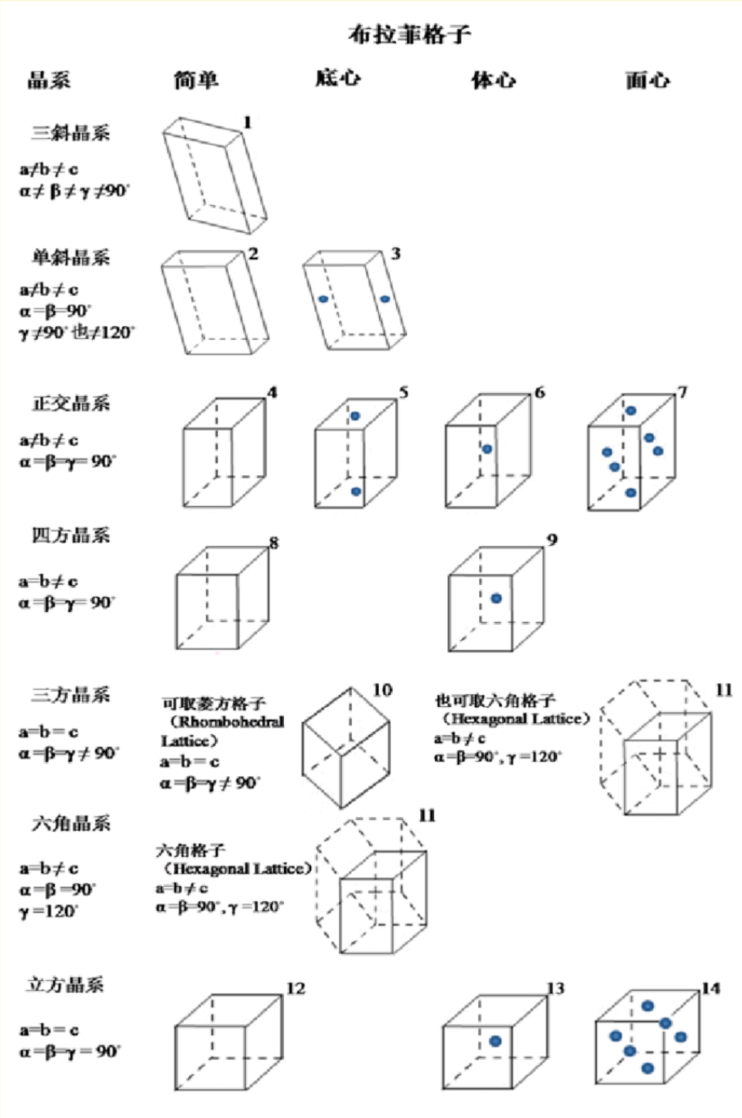

图 3.2: 布拉菲格子示意图

晶系、晶格系统、点群、布拉菲格子、空间群关系如图 3.3所示.

接下来讨论的是 Hermann-Mauguin 符号 (也就是国际符号). 这个国际符号的基本特征是用不等价的轴或平面来标记晶体的对称性. 熊夫利符号和国际符号的对应见讲义 178 页, 这里不列了. 最后赤面极射投影图, 也太麻烦了也不粘贴了, 看讲义.

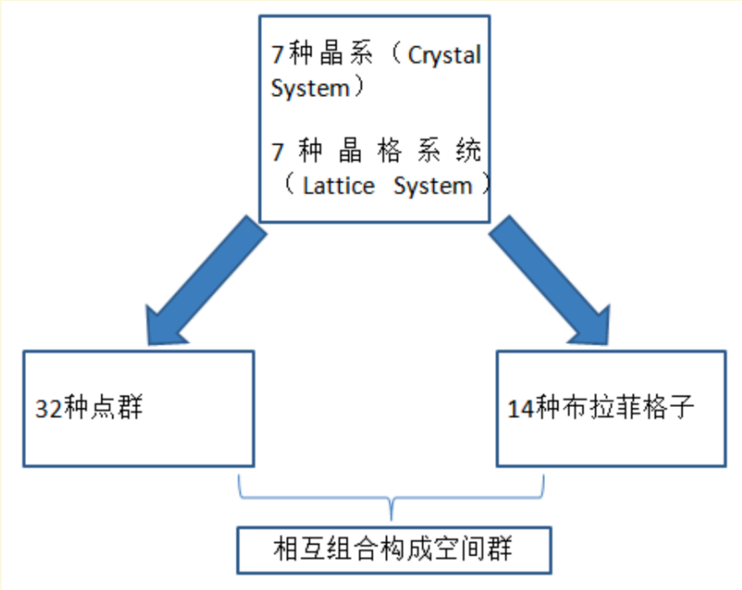

图 3.3: 晶系、晶格系统、点群、布拉菲格子、空间群关系示意图

3.5 晶体点群的不可约表示

只要对 11 种纯转动点群求不可约表示即可得到所有 32 种点群的不可约表示. 具体的不可约表示各个地方都有, 比如维基啥的, 太麻烦了这里就不列表了,

4 群论与量子力学

4.1 哈密顿算符群与相关定理

定义 4.1 *所有保持哈密顿量 $\hat{H}(\boldsymbol{x})$ 不变的变换 g 的集合形成的群, 称为哈密顿算符的群, 或 Schrodinger 方程的群, 或系统对称群, 记为:*

$$G_H = \{g|\hat{H}(g\boldsymbol{x}) = \hat{H}(\boldsymbol{x})\}$$

定义 4.2 *由哈密顿算符的群中对应群元对应的函数变换算符形成的群, 称为哈密顿算符群, 或 Schrodinger 方程群, 记为:*

$$P_{G_H}\{\hat{P}_g|g \in G_H\} \tag{4.1}$$

定理 4.1 *哈密顿量算符 $\hat{H}(\boldsymbol{x})$ 的具有相同本征能量的本征函数, 构成哈密顿算符群表示的基函数.*

定理 4.2 *承载哈密顿算符群不可约表示的本证函数必属于同一能级*

这两个定理结合在一起告诉我们: 一个系统的哈密顿量的对称性会告诉我们这个系统的系统对称群. 这个系统对称群有一系列不等价不可约表示. 对 Schrodinger 方程的一个本

征能级, 它上面的波函数是可以通过相互组合构成这个系统对称群所对应的哈密顿算符群的表示空间.

对某一不可约表示, 承载它的本征波函数的本征能量必定相同, 这种简并称为**必然简并**, 这种简并是由对称性引起的. 如果某个能级上的表示可约, 那么这种简并称为**偶然简并.**

总结来说, 量子力学中的简并度与对称性息息相关, 经常遇到的是因为对称性的升高或降低所引起的能带的合并与劈裂. 偶然简并有时可以出现, 但它出现的时候我们往往要非常小心, 因为它经常意味着我们对系统哈密顿量的对称性没有找全.

4.2 微扰引起的能级劈裂

考虑系统具有哈密顿量:

$$\hat{H}(\boldsymbol{x}) = \hat{H}_0(\boldsymbol{x}) + \hat{H}'(\boldsymbol{x}) \tag{4.2}$$

其中 $\hat{H}'$ 是一个微扰,$\hat{H}_0$ 的系统对称群是 G_{H_0}, 总哈密顿量 $\hat{H}$ 的对称群为 G_H.

要讨论的是, 加入微扰 $\hat{H}'$ 后, 看微扰 $\hat{H}'$ 对能级简并情况的影响. 具体有两种情况:

(1). G_{H_0} 的对称性比较高, 加入微扰后系统的对称性降低了, 在这种情况下 G_H 是 G_{H_0} 的子群, 原本在简并能级上构成的不可约表示在加入微扰后, 对应的 G_H 的表示就不一定不可约了, 可能会引起由对称性破却诱发的能级劈裂.

(2). $\hat{H}'$ 的对称性大于 H 的对称性, 此时 G_H 相对于 G_{H_0} 不发生变化, 原来的必然简并还是必然简并, 但偶然简并的破缺是可以发生变化的, 因为偶然简并本来就不是由对称性引起的.

要点: 求 P_{G_H} 在 H_0 的本征函数基上的特征标表, 看能否约化.

4.3 投影算符与久期行列式的对角化

一般来说, 对于一个群表示, 我们可以通过特征标判断其是否可约, 但是相应的相似变换矩阵是比较难找的. 一个常用的方法是在建立群的表示矩阵的时候直接将表示空间约化为几个不变真自空间的集合, 也就是将基函数对称化. 可以用投影算符来进行.

定义 4.3 投影算符: *线性空间 V 上的线性算符 $\hat{P}$ 若满足 $\hat{P}^2 = \hat{P}$ 则称 $\hat{P}$ 是 V 上的一个投影算符.$\hat{P}$ 的值域是:*

$$R_P = \hat{P}V = \{\boldsymbol{z} \in V | \boldsymbol{z} = \hat{P}\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x} \in V\}$$

$\hat{P}$ 核是:

$$N_P = \{z \in V | \hat{P}z = 0\}$$

定理 4.3 *若线性空间 $V = W_1 \oplus W_2 \oplus \cdots \oplus W_k$, 则 V 上存在投影算符 $\hat{P}_1, \hat{P}_2, \cdots, \hat{P}_k$ 满足:*

(1). $\hat{P}_i^2\hat{P}_i$;
(2). $\hat{P}_i\hat{P}_j = 0 \quad for \quad i \neq j$;
(3). $\hat{P}_1 + \hat{P}_2 + \cdots + \hat{P}_k = \hat{E}$;
(4). $\hat{P}_i = W_i, i = 1, 2, \cdots, k$.

反之如果线性空间 V 上有算符满足以上四个条件, 那么 $V = W_1 \oplus W_2 \oplus \cdots \oplus W_k$.

定理 4.4 设群 G 的不可约酉表示为 $A^{(\alpha)}, \alpha = 1, 2, \cdots, q)$ 维数为 s_α,P_G 为 G 对应的算符群,$\hat{P}_G = \{\hat{P}_g | g \in G\}$. 定义算符:

$$\hat{P}_{kj}^{(\alpha)} = \frac{s_\alpha}{n}\sum_{g\in G} A_{kj}^{(\alpha)*}(g)\hat{P}_g \tag{4.3}$$

则这些算符满足:

$$\hat{P}_{kj}^{(\alpha)}\hat{P}_{il}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\hat{P}_{kl}^{(\alpha)} \tag{4.4}$$

且 $\hat{P}^(\alpha)_{jj}$ 为投影算符.

这类投影算符满足下面的性质:

定理 4.5

$$\sum_{\alpha=1}^{q}\sum_{i=1}^{s_\alpha} = \hat{P}_{ii}^{(\alpha)} = \hat{P}_e \tag{4.5}$$

其中 $\hat{P}_e$ 为恒等算符.

其证明会用到不等价不可约表示的正交性的第二种表述 (或者说是完备性定理).
关于群表示投影算符有两个重要的定理.

定理 4.6 ***(有限群不可约酉表示基函数定理 I)**:* 在定义算符 $\hat{P}_{ij}^{(\alpha)}$ 后, 这时, 一组基函数 $\varphi_i^{(\alpha)}, i = 1, \cdots, s_\alpha$ 构成群第 α 个不可约酉表示的基函数的充要条件是:

$$\hat{P}_{ij}^{(\alpha)}\varphi_j^{(\alpha)} = \varphi_i^{(\alpha)} \tag{4.6}$$

这里 $\varphi_i^{(\alpha)}$ 称为对称化基函数.

定理 4.7 ***(有限群不可约酉表示基函数定理 I)**:* 有限群不等价不可约酉表示的基函数 $\{\varphi_i^{(\alpha)}\}$ 满足如下正交关系:

$$(\varphi_i^{(\alpha)}|\varphi_j^{(\beta)}) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}f^{(\alpha)}, \quad f^{(\alpha)} = \frac{1}{s_\alpha}\sum_{k=1}^{s_\alpha}(\varphi_k^{(\alpha)}|\varphi_k^{(\beta)}) \tag{4.7}$$

此时我们还没有讨论系统的哈密顿量, 对哈密顿量还有:

定理 4.8 若 $\phi_k^{(\alpha)}(\boldsymbol{r})$ 是系统对称群的第 α 个不等价不可约表示的第 k 个基, 那么 $\hat{H}(\boldsymbol{r})\varphi_k^(\alpha)(\boldsymbol{r})$ 也按照这个群的第 α 个不等价不可约表示的第 k 个基变化.

在找系统对称化基函数的操作步骤为:

(1). 构造特征标投影算符:

$$\hat{P}^{(\alpha)} = \frac{s_\alpha}{n} \sum_{g \in G} \chi^{(\alpha)*}(g) \hat{P}_g \tag{4.8}$$

它和投影算符的关系是:

$$\hat{P}^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{s_\alpha} \hat{P}_{ii}^{(\alpha)} \tag{4.9}$$

(2). 把特征标投影算符作用到线性空间 V 的任意一个向量上.

(3). 找出其他维度上的独立向量.

一个关于 D_3 群的很直观的例子在书的 169 页.