第四章、量子力学体系的对称性

在物理学的研究中，若体系具有某种空间，时间或内部自由度的对称性时，则我们对它们的分析往往可以简化。更为重要的是，这些对称性会导致某些守恒的力学量。例如，当体系不处在外场中时，具有平移不变对称性。此时可以证明，体系的总动量是守恒的。而当外场是各向同性，即 $V(\vec{r}) = V(r)$ 时，体系的总角动量是一个守恒量。

$ 4.1 量子力学的守恒量

对于一个量子体系而言，参照系的改变 $\mathbf{r}' = \hat{\rho}(\mathbf{r})$ 会相应地引起体系波函数的改变，可由 Hilbert 空间中一个线性变换

$$\hat{Q}\psi = \psi' \tag{1}$$

给出。我们要求这一算符为一一对应的，且不显含时间。这样，$\hat{Q}$ 有逆存在，记作 $\hat{Q}^{-1}$ 。

在引入算符 $\hat{Q}$ 之后，我们可以将一个量子力学体系在操作 $\hat{\rho}$ 下不变的条件表述为

$$\psi'(\mathbf{r}') = \left(\hat{Q}\psi\right)(\hat{\rho}(\mathbf{r})) = \psi(\mathbf{r}). \tag{2}$$

接下来，我们研究一下这一要求导致的后果。设体系的哈密顿量为 $\hat{H}$ 。它是整个 Hilbert 空间中的一个线性厄密算符。而空间中的一个向量 $|\psi(t)\rangle$ 是该量子体系的一个容许态当且仅当它满足 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{3}$$

现在，将 $|\psi(t)\rangle = \hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle$ 代入此方程后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle\right) = \hat{H}\left(\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle\right). \tag{4}$$

将公式 (4) 两边左乘 $\hat{Q}$ 后，我们有

$$i\hbar\hat{Q}\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle = \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle. \tag{5}$$

由于 $\hat{Q}$ 与时间无关，故等式

$$\hat{Q}\frac{\partial}{\partial t}\hat{Q}^{-1}=\frac{\partial}{\partial t} \tag{6}$$

成立。因此，上式可以被重新写作

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'(t)\rangle=\hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1}|\psi'(t)\rangle=\widetilde{H}|\psi'(t)\rangle. \tag{7}$$

一般而言， $\widetilde{H}\neq\hat{H}$ 。但若我们要求 $\hat{\rho}$ 是体系的一个对称变换，即 $|\psi'(t)\rangle$ 也是该体系的一个容许状态时，则公式 (3) 和 (7) 告诉我们，关系式

$$\widetilde{H}\equiv\hat{Q}\hat{H}\hat{Q}^{-1}=\hat{H} \tag{8}$$

必须成立。这一条件等价于

$$[\hat{H},\,\hat{Q}]=0. \tag{9}$$

它是我们判断一个给定的操作 $\hat{\rho}$ 是否是体系的一个对称操作的基本方程。

可以证明，一个给定哈密顿量 $\hat{H}$ 的全体对称操作 $\{\hat{\rho}\}$ 构成一个群，称为体系的对称群。

以上给出的关于一个操作是否是体系的对称操作的判据在理论推导上很有用，但在实际工作中并非很实用。当 $\hat{H}$ 仅与坐标有关时，可以给出一个更为实用的判据。为此，我们考虑 Schrödinger 方程在坐标表象中的表示。

将方程 (3) 的两边与 $\langle\mathbf{r}|$ 做内积后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\,t)=\langle\mathbf{r}|\hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{10}$$

引入单位分解

$$\hat{I}=\int d\mathbf{r}_1\,|\mathbf{r}_1\rangle\langle\mathbf{r}_1| \tag{11}$$

后，上式的右边可以进一步被写作

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\,t) &= \int d\mathbf{r}_1\,\langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}_1\rangle\langle\mathbf{r}_1|\psi(t)\rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1\,\langle\mathbf{r}|\hat{H}|\mathbf{r}\rangle\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1,\,t)=\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},\,t). \end{aligned} \tag{12}$$

这里，我们用到了哈密顿量是一个定域算符这一事实。同理，将方程 (7) 的两边与 $\langle \mathbf{r}'|$ 做内积后，我们得到

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\mathbf{r}',\, t)=\widetilde{H}(\mathbf{r}')\psi'(\mathbf{r}',\, t). \tag{13}$$

将公式 (2) 中的等式和关系式 $\widetilde{H}=\hat{H}$ 代入上式后，我们有

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},\, t)=\hat{H}(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r},\, t). \tag{14}$$

将这一结果与公式 (12) 做比较后，我们立刻得到

$$\hat{H}(\mathbf{r}')=\hat{H}(\hat{\rho}(\mathbf{r}))=\hat{H}(\mathbf{r}). \tag{15}$$

它被解释作，做完变换后，$\hat{H}(\mathbf{r}')$ 对于 $\mathbf{r}'$ 的依赖形式与变换前的哈密顿量 $\hat{H}(\mathbf{r})$ 对于 $\mathbf{r}$ 的依赖形式是完全一样的。这是此一量子力学体系对于操作 $\hat{\rho}$ 是不变的这一事实在坐标表象中的表现形式。

例题 4.1.1: 考虑哈密顿量

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}xy. \tag{16}$$

这一哈密顿量在坐标变换 $\mathbf{r}'=\hat{P}(\mathbf{r})=-\mathbf{r}$ 下是不变的。即我们有

$$\begin{aligned}\hat{H}\left(\mathbf{r}'\right)&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx'^2}+\frac{1}{2}x'y'\\ &=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d(-x)^2}+\frac{1}{2}(-x)(-y)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}xy\\ &=\hat{H}(\mathbf{r}).\end{aligned} \tag{17}$$

因此，空间反射是这个哈密顿量的对称变换。又由于 $\hat{P}^2=\hat{I}$，我们有 $\hat{P}=\hat{P}^{-1}$ 。因此， $\hat{H}$ 的对称群 (对称子群) 为一个二阶循环群 $(\hat{P},\hat{I})$ 。

例题 4.1.2: 考虑在中心势场中运动的单粒子量子体系的哈密顿量

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r). \tag{18}$$

它在坐标转动下是不变的，即对任一转动 $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r})=\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13}\\ r_{21} & r_{22} & r_{23}\\ r_{31} & r_{32} & r_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\mathbf{r}', \tag{19}$$

我们有

$$\begin{aligned}\hat{H}(\mathbf{r}') &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right)+V(r') \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r)=\hat{H}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{20}$$

因此，当粒子是在中心势场中运动时，$\hat{H}$ 的对称群为三维空间转动群 $SO(3)$ 。

量子力学波函数的统计解释对变换 $\hat{Q}$ 的可能形式加上了一个很重要的约束。我们要求

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\psi\rangle=\langle\psi|\psi\rangle=1\tag{21}$$

对于任意 Schrödinger 方程的解都成立。这等价于说，对于任何两个解 ψ 和 ϕ，关系式

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\phi\rangle=\langle\psi|\phi\rangle,\tag{22}$$

或是

$$\langle\hat{Q}\psi|\hat{Q}\phi\rangle=\overline{\langle\psi|\phi\rangle}\tag{23}$$

成立。若前一条件满足，则 $\hat{Q}$ 称为一个酉正变换。此时我们有

$$\hat{Q}(a\phi_1+b\phi_2)=a\hat{Q}\phi_1+b\hat{Q}\phi_2.\tag{24}$$

即 $\hat{Q}$ 为一线性变换。而当第二个条件满足时， $\hat{Q}$ 被称为反酉正变换，即

$$\hat{Q}(a\phi_1+b\phi_2)=\overline{a}\hat{Q}\phi_1+\overline{b}\hat{Q}\phi_2.\tag{25}$$

对于 $\hat{H}$ 的酉正变换，我们有下面的 Wigner 定理。

定理 4.1 (Wigner): 若 $\hat{H}$ 有一个酉正对称变换 $\hat{Q}$ ，则必存在一个相对应的守恒量 $\hat{F}$ 。也就是说， $\hat{F}$ 在体系的任何一个允许态 (不一定是定态) 下的平均值和测量值的几率分布都不随时间变化.

证: 当 $\hat{H}$ 的对称变换为分立的时，这个守恒的力学量往往就是变换本身。例如，对于空间反射变换 $\hat{P}$ ，我们有

$$\langle\hat{P}\psi|\hat{P}\phi\rangle=\langle\psi|\hat{P}^\dagger\hat{P}|\phi\rangle=\langle\psi|\phi\rangle.\tag{26}$$

因此，$\hat{P}^\dagger\hat{P}=\hat{I}$，或是 $\hat{P}^\dagger=\hat{P}^{-1}$，即 $\hat{P}$ 是酉正的。另一方面，我们又有 $\hat{P}^{-1}=\hat{P}$。因此，$\hat{P}^\dagger=\hat{P}$，即 $\hat{P}$ 是厄密的。

任取 Schrödinger 方程的一解 $\phi(\mathbf{r},t)$。由于 $\hat{P}$ 是 $\hat{H}$ 的对称变换，$\hat{P}\phi(\mathbf{r},t)=\phi(-\mathbf{r},t)$ 也是 Schrödinger 方程的一个解。若定义

$$\phi_+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi(\mathbf{r},t)+\phi(-\mathbf{r},\,t)\right],\quad \phi_-=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi(\mathbf{r},t)-\phi(-\mathbf{r},t)\right], \tag{27}$$

则我们有

$$\hat{P}\phi_+=\phi_+,\quad \hat{P}\phi_-=-\phi_-, \tag{28}$$

即 ϕ_+ 和 ϕ_- 分别为 $\hat{P}$ 的本征值为 1 和 -1 的本征态。它们显然不随时间变化。

当 $\hat{H}$ 的一组对称酉正变换构成一个连续变换群时，情况要稍微复杂一点。根据 Stone 定理，此时 $\hat{Q}(\theta_1,\theta_2,\cdots\theta_N)$ 可被写作

$$\hat{Q}(\theta_1,\theta_2,\cdots\theta_N)=\exp\left[i\hat{A}_1\theta_1+i\hat{A}_2\theta_2+\cdots+i\hat{A}_N\theta_N\right]. \tag{29}$$

这里 $\hat{A}_i$ 为一些不显含时间的厄密算符。

现在我们取一组特殊的参量 $(\theta_1=0,\cdots,\theta_i=\delta,\cdots,\theta_N=0)$，并令 δ 为一无穷小。此时，方程

$$\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q}=\hat{H} \tag{30}$$

可改写为

$$(1-i\hat{A}_i\delta)\hat{H}(1+i\hat{A}_i\delta)\cong\hat{H}. \tag{31}$$

化简后有

$$\hat{H}-i\delta\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]+O(\delta^2)\cong\hat{H}. \tag{32}$$

令 $\delta\to 0$ 后，我们得到

$$\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]=0. \tag{33}$$

我们先来证明 $\hat{A}_i$ 是一个守恒量。按定义我们有

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle &= \langle\dot{\psi}|\hat{A}_i|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{A}_i|\dot{\psi}\rangle\\ &= \left\langle\psi\left|\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\right)^\dagger\hat{A}_i\right|\psi\right\rangle+\left\langle\psi\left|\hat{A}_i\left(\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\right)\right|\psi\right\rangle\\ &= -\frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi\left|\left[\hat{A}_i,\,\hat{H}\right]\right|\psi\right\rangle=0.\end{aligned} \tag{34}$$

因此 $\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle$ 为一不随时间改变的常量。

再考虑 $\hat{A}_i$ 的观测值的几率分布。由于 $\left[\hat{A}_i,\, \hat{H}\right]=0$，我们可以取 $\hat{A}_i$ 和 $\hat{H}$ 的一组共同本征态 $\{\psi\left(E_n,\, \lambda_m\right)=\psi_{nm}\}$。现在， Schrödinger 方程的一个一般解可被写作

$$\psi(\mathbf{r},\, t)=\sum_n\sum_m a_{nm}\exp\left[-\frac{iE_nt}{\hbar}\right]\psi_{nm}(\mathbf{r}). \tag{35}$$

这里，系数 $\{a_{nm}\}$ 并不依赖于时间。因此， $\hat{A}_i$ 的平均值可被写为

$$\begin{aligned}
&\langle\psi|\hat{A}_i|\psi\rangle \\
=\;& \sum_{n_1}\sum_{m_1}\sum_{n_2}\sum_{m_2} a^*_{n_1m_1}a_{n_2m_2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{n_1}-E_{n_2})t)\right]\langle\psi_{n_1m_1}|\hat{A}_i|\psi_{n_2m_2}\rangle \\
=\;& \sum_{n_1}\sum_{m_1}\sum_{n_2}\sum_{m_2} a^*_{n_1m_1}a_{n_2m_2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_{n1}-E_{n2})t)\right]\lambda_{m_2}\delta_{n_1n_2}\delta_{m_1m_2} \\
=\;& \sum_m\sum_n\lambda_m\mid a_{nm}\mid^2=\sum_m\lambda_m\rho(\lambda_m).
\end{aligned} \tag{36}$$

这里 $\rho(\lambda_m)=\sum_n\mid a_{nm}\mid^2$ 定义为算符 $\hat{A}_i$ 取值为 λ_m 的几率分布。这是由于它显然是一个非负的量。其次，若对于指标 m 求和，则我们得到

$$\sum_m\rho(\lambda_m)=\sum_m\sum_n|a_{nm}|^2=\langle\psi(\mathbf{r},\, t)|\psi(\mathbf{r},\, t)\rangle=1. \tag{37}$$

因此，它是一个几率分布函数，并且不随时间变化。

需要在这里指出的是，尽管每个 $\hat{A}_i$ 都与 $\hat{H}$ 对易，但它们之间可能并不对易，即 $[\hat{A}_i,\hat{A}_j]\neq 0$。此时 $\hat{H}$ 不可能与它们之中的每一个都被同时对角化。然而一般来说， $\hat{H}$ 与 $\hat{A}_1^2+\hat{A}_2^2+\cdots+\hat{A}_N^2$ 是对易的。

对于反酉正算符， Stone 定理不再适用。因此， Wigner 定理不再成立。即对于反酉正变换 $\hat{Q}$，一般不存在什么守恒的力学量。

例 4.1.3: 空间平移不变性

当体系不处在外场中时，具有平移不变性。此时，相应的平移算符定义为

$$\hat{D}(\delta\mathbf{r})=\exp[-i\delta\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar]. \tag{38}$$

它与哈密顿量是对易的。因此，其无穷小生成元

$$\hat{\mathbf{p}}=\frac{\hbar}{i}\hat{\nabla} \tag{39}$$

是与 $\hat{H}$ 对易的，即 $\hat{\mathbf{p}}$ 为一守恒量。

$ 4.2 **量子态的分类与对称性**

设 $G=\{\hat{\rho}\}$ 为 $\hat{H}$ 的对称群。则与 $\hat{H}$ 的某一本征值 E_i 对应的全部本征函数构成 G 的一个表示空间。事实上，若取一个本征态 $\psi_\nu^i(\nu=1,2,\cdots,f_i)$ ，并将 $\hat{H}$ 作用在它上面，我们有

$$\hat{H}\psi_\nu^i=E_i\psi_\nu^i. \tag{40}$$

现在，我们考虑态

$$\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{Q}\psi_\nu^i. \tag{41}$$

将 $\hat{H}$ 作用其上后有

$$\hat{H}\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{H}(\hat{Q}\psi_\nu^i)=\hat{Q}(\hat{Q}^{-1}\hat{H}\hat{Q})\psi_\nu^i=\hat{Q}(\hat{H}\psi_\nu^i)=E_i\hat{Q}\psi_\nu^i=E_i\widetilde{\psi}_\nu^i. \tag{42}$$

即 $\widetilde{\psi}_\nu^i$ 也是 $\hat{H}$ 的一个本征态，且本征值为 E_i 。因此，根据量子力学的叠加原理， $\widetilde{\psi}_\nu^i$ 应当为 $\{\psi_1^i,\cdots,\psi_{f_i}^i\}$ 的一个线性叠加，即

$$\widetilde{\psi}_\nu^i=\hat{Q}\psi_\nu^i=\sum_\mu D_{\mu\nu}^i(\hat{Q})\psi_\mu^i. \tag{43}$$

这里 $\{D_{\mu\nu}^i(\hat{Q})\}$ 为展开系数。我们要证明

定理 4.2: $D^i(\hat{Q})$ 构成群 G 的一个 f_i 维线性表示。

证: 取 $\hat{Q}_1,\hat{Q}_2\in G$ 。我们有

$$(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)\psi_\nu^i=\sum_\mu D_{\mu\nu}(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)\psi_\mu^i. \tag{44}$$

另一方面，我们又有

$$\begin{aligned}\hat{Q}_1\hat{Q}_2\psi_\nu^i &= \hat{Q}_1\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\psi_{\mu_1}^i\\ &= \sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}(\hat{Q}_1\psi_{\mu_1}^i)\\ &= \sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\left(\sum_{\mu_2}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu_2\mu_1}\psi_{\mu_2}^i\right)\\ &= \sum_{\mu_2}\left(\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu_2\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}\right)\psi_{\mu_2}^i.\end{aligned} \tag{45}$$

因此，

$$D^i_{\mu\nu}(\hat{Q}_1\hat{Q}_2)=\sum_{\mu_1}D^i(\hat{Q}_1)_{\mu\mu_1}D^i(\hat{Q}_2)_{\mu_1\nu}=\left[D^i(\hat{Q}_1)D^i(\hat{Q}_2)\right]_{\mu\nu} \tag{46}$$

成立。而 $D^i(\hat{Q})$ 的酉正性则由下式决定

$$\begin{aligned}(\psi^i_\nu,\,\psi^i_\mu) &= \delta_{\nu,\mu}=(\hat{Q}\psi^i_\nu\,,\hat{Q}\psi^i_\mu)=\sum_\alpha\sum_\beta\overline{D}^i(\hat{Q})_{\beta\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}(\psi^i_\beta,\psi^i_\alpha)\\ &= \sum_\alpha\sum_\beta\overline{D}^i(\hat{Q})_{\beta\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}\delta_{\alpha,\beta}=\sum_\alpha\overline{D}^i(\hat{Q})_{\alpha\nu}D^i(\hat{Q})_{\alpha\mu}.\end{aligned} \tag{47}$$

因此， $D(\hat{Q})$ 是一个酉正矩阵。

综上所述， $D(\hat{Q})$ 是群 G 的一个酉正表示。证毕。

一般来说，这一变换是不可约的。因此，我们可以将 $\hat{H}$ 的全部本征函数组按照其对称群的不可约表示进行分类。

例 4.2.1: 在有简并的情况下，人们通常取一组守恒量完全集来标定诸简并态。从群论的观点看，这等价于取一串 G 的子群

$$G\supset H\supset K\cdots, \tag{48}$$

然后再研究 G 的不可约酉正表示 $D(\hat{Q})$ 在 H 和 K 上的顺序分解。例如，当哈密顿量具有 $SO(3)$ 转动对称性时，每一条能级 E_l 具有 $2l+1$ 重简并，即有 $2l+1$ 个函数 $\psi^l_1,\cdots,\psi^l_{2l+1}$ 按照 $SO(3)$ 的 l 阶表示

$$D^l_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)=e^{-im'\alpha}d_{m'm}(\beta)e^{-im\gamma} \tag{49}$$

变换。现在，我们取 $SO(3)$ 群的一个 $SO(2)$ 子群，即绕 Z 轴的转动群。这个群是一个 Abel 群。因此，其表示都是一维的，可以记作

$$A_m(\phi)=e^{im\phi},\ \ m=0,\,\pm1,\,\pm2,\cdots. \tag{50}$$

当将 $D^l_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ 限制在 $SO(2)$ 上时，我们有

$$D^l_{m'm}\Big|_{SO(2)} = D^l_{m'm}(\alpha=\phi,\beta=0,\gamma=0)=\begin{pmatrix}e^{il\phi} & 0 & \cdots & \cdots\\ 0 & e^{i(l-1)\phi} & 0 & \cdots\\ \cdots & 0 & \ddots & 0\\ \cdots & \cdots & 0 & e^{-il\phi}\end{pmatrix}$$

$$= \bigoplus_{m=-l}^{l} A_m(\phi). \tag{51}$$

也就是说 $D^l_{m'm}\Big|_{SO(2)}$ 在按 $SO(2)$ 的不可约表示分解后，当 $-l \leq m \leq l$ 时， A_m 仅出现一次，而其余的不可约表示则不出现。因此，我们很自然的用磁量子数来标志这 $2l+1$ 个简并态。

例 4.2.2: 现在，再让我们回过头来看一下非对称陀螺的转动谱。

我们已知，体系的哈密顿量可写为

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \alpha_1 \hat{I}_\xi^2 + \alpha_2 \hat{I}_\eta^2 + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2 \\
&= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_\xi^2 - \hat{I}_\eta^2)\right] \\
&= \left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(\hat{I}^2 - \hat{I}_\zeta^2) + \alpha_3 \hat{I}_\zeta^2 + \frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)\right].
\end{aligned} \tag{52}$$

因此，对于任何一个固定的 I，由于非对角元的性质，我们可以将哈密顿量 $\hat{H}$ 的矩阵分成两个子矩阵。例如，当 $I=3$ 时，我们有

$$\hat{H} = \begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccc} k=3 & k=1 & k=-1 & k=-3 & k=2 & k=0 & k=-2 \end{array} \\
\begin{pmatrix}
h_{33} & h_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
h_{13} & h_{11} & h_{1(-1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & h_{(-1)1} & h_{(-1)(-1)} & h_{(-1)(-3)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & h_{(-3)(-1)} & h_{(-3)(-3)} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & h_{22} & h_{20} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & h_{02} & h_{00} & h_{0(-2)} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{(-2)0} & h_{(-2)(-2)}
\end{pmatrix}
\end{array}. \tag{53}$$

其结果是， $\hat{H}$ 的本征态具有形式

$$\psi_I = a_1 D^3_{k=3} + a_2 D^3_{k=1} + a_3 D^3_{k=-1} + a_4 D^3_{k=-3}, \tag{54}$$

或

$$\psi_{II} = b_1 D^3_{k=2} + b_2 D^3_{k=0} + b_3 D^3_{k=-2}. \tag{55}$$

下面，我们再利用 $\hat{H}$ 的对称性进一步对 ψ_I 和 ψ_{II} 进行分类。显然， $\hat{H}$ 在转动

$$\{e,\, \hat{R}_1 = e^{-i\pi\hat{I}_\xi},\, \hat{R}_2 = e^{-i\pi\hat{I}_\eta},\, \hat{R}_3 = e^{-i\pi\hat{I}_\zeta}\} \tag{56}$$

下是不变的。实际上，这些操作也构成了 $\hat{H}$ 的对称变换群。

这是一个 Abel 群。因此，它有四个类。每一个类对应于一个不等价不可约表示。这些表示可以具体写成

	e	R_1	R_2	R_3
A	1	1	1	1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	1	-1	-1

根据我们讲过的一般性原理，每一个 $\hat{H}$ 的本征态都应按照其中的一个表示变换。下面，让我们看一看当 $I=3$ 和 $I=2$ 时，有哪些 $\hat{H}$ 的本征态按恒等表示 A 进行变换。

由于

$$\hat{e}D^I_k = D^I_k,\ \hat{R}_1 D^I_k = (-1)^I D^I_{(-k)},\ \hat{R}_2 D^I_k = (-1)^{I-k} D^I_{(-k)},\ \hat{R}_3 D^I_k = e^{-i\pi k} D^I_k, \tag{57}$$

我们有

$$\begin{aligned}
\hat{R}_3\psi_I &= a_1 e^{-3i\pi} D^3_{k=3} + a_2 e^{-i\pi} D^3_{k=1} + a_3 e^{i\pi} D^3_{k=-1} + a_4 e^{3i\pi} D^3_{k=-3} \\
&= 1\cdot\psi_I \\
&= a_1 D^3_{k=3} + a_2 D^3_{k=1} + a_3 D^3_{k=-1} + a_4 D^3_{k=-3}.
\end{aligned} \tag{58}$$

因此， $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$ 必须成立，即不存在按照表示 A 进行变换的 ψ_I 型波函数。

用同样的办法处理 ψ_{II} ，我们有

$$\begin{aligned}
\hat{R}_1\psi_{II} &= b_1(-1)^3 D^3_{k=-2} + b_2(-1)^3 D^3_{k=0} + b_3(-1)^3 D^3_{k=2} \\
&= 1\cdot\psi_{II} \\
&= b_1 D^3_{k=2} + b_2 D^3_{k=0} + b_3 D^3_{k=2}.
\end{aligned} \tag{59}$$

比较系数后，我们得到 $b_2=0, b_3=-b_1$ 。因此，唯一按照表示 A 变换的波函数具有形式

$$\psi_{II}=b_1\left(D^3_{k=2}-D^3_{k=-2}\right)\equiv\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|3,2\rangle-|3,-2\rangle\right). \tag{60}$$

现在，我们再来看 $I=2$ 时的情况。同理，我们有

$$\widetilde{\psi}_I=a_1D^2_{k=2}+a_2D^2_{k=0}+a_3D^2_{k=-2},\ \widetilde{\psi}_{II}=b_1D^2_{k=1}+b_2D^2_{k=-1}. \tag{61}$$

假设 $\widetilde{\psi}_I$ 按表示 A 变换。则我们有

$$\begin{aligned}\hat{R}_1\widetilde{\psi}_I &= a_1\hat{R}_1D^2_{k=2}+a_2\hat{R}_1D^2_{k=0}+a_3\hat{R}_1D^2_{k=-2}\\ &= (-1)^2\left[a_1D^2_{k=-2}+a_2D^2_{k=0}+a_3D^2_{k=2}\right]\\ &= 1\cdot\widetilde{\psi}_I\\ &= \left[a_1D^2_{k=2}+a_2D^2_{k=0}+a_3D^2_{k=-2}\right].\end{aligned} \tag{62}$$

比较两边系数后，我们有 $a_1=a_3$ 。因此， $\widetilde{\psi}_I$ 应具有形式

$$\widetilde{\psi}_I=D^2_{k=2}+gD^2_{k=0}+D^2_{k=-2}. \tag{63}$$

再来看按照表示 A 变换的 $\widetilde{\psi}_{II}$ 类型的波函数。此时我们有

$$\begin{aligned}\hat{R}_3\widetilde{\psi}_{II} &= b_1\hat{R}_3D^2_{k=1}+b_2\hat{R}_3D^2_{k=-1}\\ &= (-1)b_1D^2_{k=1}+(-1)b_2D^2_{k=-1}\\ &= 1\times\widetilde{\psi}_{II}=b_1D^2_{k=1}+b_2D^2_{k=-1}.\end{aligned} \tag{64}$$

比较系数后有

$$b_1=-b_1,\ b_2=-b_2, \tag{65}$$

即 $b_1=0$ 和 $b_2=0$ 。也就是说 $\widetilde{\psi}_{II}$ 类型的波函数是不可能按照表示 A 变换的。这样，我们就求得了所有具有 $I=2$ 量子数的按照表示 A 变换的波函数。

下面，让我们来计算这些态的能量。当 $I=3$ 时，只有 $\hat{H}$ 的一个本征态按照表示 A 变换。因此，我们直接可得

$E_A(I=3)$

$$
\begin{aligned}
&= \langle\phi_A|\hat{H}|\phi_A\rangle = \frac{1}{2}\langle(3,2)-(3,-2)|\hat{H}|(3,2)-(3,-2)\rangle \\
&= \frac{1}{2}\left[\langle 3,2|\hat{H}_D|3,2\rangle + \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm D}|3,-2\rangle - \langle 3,2|\hat{H}_{\rm Off}|3,-2\rangle - \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm Off}|3,2\rangle\right] \quad (66)
\end{aligned}
$$

由于 $\hat{H}_{\rm Off}$ 只能联系 k 值相差 2 的两个态，故后面两个矩阵元为零。前面两个矩阵元给出相同的值

$$
\begin{aligned}
&\langle 3,2|\hat{H}_{\rm D}|3,2\rangle = \langle 3,-2|\hat{H}_{\rm D}|3,-2\rangle \\
=\ &\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(3\times 4-2^2)+\alpha_3 2^2 = 4(\alpha_1+\alpha_2)+4\alpha_3 = 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3). \quad (67)
\end{aligned}
$$

代入公式 (66) 后，我们有

$$
E_A(I=3) = 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3). \quad (68)
$$

再来看一下 $I=2$ 时，按表示 A 变换的波函数的能量。取 $\psi_1 = |\,2,2\rangle, \psi_2 = |\,2,0\rangle$ 和 $\psi_3 = |\,2,-2\rangle$，并将 $\hat{H}$ 写为如下的矩阵

$$
H = \begin{pmatrix} \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 3(\alpha_1+\alpha_2) & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3 \end{pmatrix}. \quad (69)
$$

解此哈密顿量的本征值等价于解方程

$$
\begin{aligned}
0 &= \begin{vmatrix} \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 3(\alpha_1+\alpha_2)-\lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda \end{vmatrix} \\
&= \left[\lambda^2 - 4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\lambda + 12(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)\right] \\
&\times\ (\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda). \quad (70)
\end{aligned}
$$

它有一个解

$$
\lambda_1 = \alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3. \quad (71)
$$

将之代入 $\hat{H}$ 后，我们得到线性方程组

$$
\begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 2\alpha_1+2\alpha_2-4\alpha_3 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = 0, \quad (72)
$$

或是

$$\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)a_2=0,\quad \frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(a_1+a_3)+(2\alpha_1+2\alpha_2-4\alpha_3)a_2=0. \tag{73}$$

解第一个方程后我们得到

$$a_2=0. \tag{74}$$

带入第二个方程后有 $a_1+a_3=0$ ，即 $a_1=-a_3$ 。但这不是我们要的解（我们要找 $a_1=a_3$ 的解）。因此，我们需解方程

$$\lambda^2-4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\lambda+12(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)=0. \tag{75}$$

它有两个解

$$\lambda_{2,3}=2\left[(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\pm\sqrt{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2-3(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)}\right]. \tag{76}$$

将其中任一解代入方程，我们得到

$$\begin{aligned}(\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda_{2,3})a_1+\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)a_2=0,\\ (\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3-\lambda_{2,3})a_3+\frac{\sqrt{6}}{2}(\alpha_1-\alpha_2)a_2=0.\end{aligned} \tag{77}$$

我们看到，对任意非零 a_2 ，皆有 $a_1=a_3$（当 $a_2=0$ 时， $a_1=a_3=0$ 。但这是不物理的解）。而这些解是我们要找的。这样，我们最后得到两个本征值

$$E_A^{\pm}(I=2)=2\left[(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)\pm\sqrt{(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)^2-3(\alpha_1\alpha_2+\alpha_1\alpha_3+\alpha_2\alpha_3)}\right]. \tag{78}$$

因此，等式 $E_A(I=3)=E_A^{+}(I=2)+E_A^{-}(I=2)=4(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)$ 成立。

$ 4.3 量子体系的对称性与选择定则

下面，让我们来看对称性的另外一个用途，即如何用它来排除一些绝对为零的矩阵元。所有这方面的应用都是基于下面的基本定理。

定理 4.3.1: 设波函数 $\psi_\alpha^i,\phi_\beta^j$（不一定是 $\hat{H}$ 的本征函数）分别按照群 G 的不等价不可约酉正表示 D^i 和 D^j 变换。则它们的内积满足方程

$$(\psi_\alpha^i,\phi_\beta^j)=\delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}C_i. \tag{79}$$

这里 C_i 为一不依赖 α 和 β 的常数。

证：由于

$$(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = (\hat{Q}\psi^i_\alpha, \hat{Q}\phi^j_\beta) = \sum_\gamma \sum_\delta \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q})(\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta). \tag{80}$$

我们将公式两边对所有的酉正变换 $\hat{Q}$ 求和后有

$$\begin{aligned}\sum_{\hat{Q}}(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = N_G(\psi^i_\alpha,\, \phi^j_\beta) &= \sum_{\hat{Q}} \sum_\gamma \sum_\delta \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q})(\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta) \\ &= \sum_\gamma \sum_\delta \left[\sum_{\hat{Q}} \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q})\right](\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta). \end{aligned} \tag{81}$$

利用酉正表示的正交关系

$$\sum_{\hat{Q}} \overline{D}^i_{\gamma\alpha}(\hat{Q}) D^j_{\delta\beta}(\hat{Q}) = N_G \frac{1}{f_i} \delta_{i,j}\delta_{\gamma,\delta}\delta_{\alpha,\beta}, \tag{82}$$

我们有

$$N_G(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = \sum_\gamma \sum_\delta \frac{N_G}{f_i}\delta_{i,j}\delta_{\gamma,\delta}\delta_{\alpha,\beta}(\psi^i_\gamma, \phi^j_\delta) = \sum_\gamma \frac{N_G}{f_i}\delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}(\psi^i_\gamma, \phi^i_\gamma). \tag{83}$$

除掉 N_G 后，我们得到

$$(\psi^i_\alpha, \phi^j_\beta) = \delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}\left[\frac{1}{f_i}\sum_\gamma (\psi^i_\gamma, \phi^i_\gamma)\right] = \delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}C_i. \tag{84}$$

这就是我们要证明的定理。

例 4.3.1: 当 ψ^i_α 和 ϕ^i_β 属于 $\hat{H}$ 的不同本征值 E_1 和 E_2 时。即使它们按同一表示 D^i 变换，我们仍有

$$(\psi^i_\beta,\, \phi^i_\alpha) = 0. \tag{85}$$

此时，上式是一个显然的恒等式。另一方面，若

$$\psi^i_\alpha = \phi^i_\alpha, \tag{86}$$

则我们有

$$C_i = \frac{1}{f_i}\sum_\alpha (\psi^i_\alpha,\, \phi^i_\alpha) = \frac{1}{f_i}\sum_\alpha (\phi^i_\alpha,\, \phi^i_\alpha) = \frac{1}{f_i}\cdot f_i = 1. \tag{87}$$

因此

$$(\psi_\alpha^i,\, \phi_\beta^i) = (\phi_\alpha^i,\, \phi_\beta^i) = \delta_{\alpha\beta}\cdot 1. \tag{88}$$

亦为一恒等式。

上面定理的一个重要应用是确定哪些矩阵元恒等于零，从而减轻我们的工作量。让我们考虑以下几种特殊情况。

(1) 标量算符

若一算符 $\hat{F}$ 在哈密顿量 $\hat{H}$ 的对称操作下，满足关系

$$\hat{Q}\hat{F}\hat{Q}^{-1} = \hat{F}, \tag{89}$$

则我们称它为对称操作 G 的标量算符。对于这种算符，我们有

定理 4.3.2: 在 G 的不可约基矢之间，标量算符 $\hat{F}$ 的矩阵元为

$$(\phi_\nu^i,\, \hat{F}\psi_\mu^j) = \delta_{i,j}\delta_{\mu,\nu}F_i. \tag{90}$$

这里， F_i 为一个仅仅依赖于表示的数值。

证: 由于

$$\hat{Q}(\hat{F}\psi_\mu^j) = \hat{F}(\hat{Q}\psi_\mu^j) = \hat{F}\sum_\beta D_{\beta\mu}^j(\hat{Q})\psi_\beta^j = \sum_\beta D_{\beta\mu}^j(\hat{Q})(\hat{F}\psi_\beta^j), \tag{91}$$

故态 $\widetilde{\psi}_\mu^j \equiv \hat{F}\psi_\mu^j$ 是按照不可约表示 D^j 进行变换的。根据定理 7.3.1，我们直接可得

$$(\phi_\nu^i, \hat{F}\psi_\mu^j) = (\phi_\nu^i, \widetilde{\psi}_\mu^j) = \delta_{i,j}\delta_{\mu,\nu}F_i. \tag{92}$$

(2) 不可约张量算符

设有一组算符 $\hat{T}_q^k(q = 1, 2, \cdots, f_k)$ 在对称操作 $\hat{Q}$ 下，按照下式变换

$$\hat{Q}\hat{T}_q^k\hat{Q}^{-1} = \sum_{q'} D_{q'q}^k(\hat{Q})\hat{T}_{q'}^k, \tag{93}$$

这里 $D_{q'q}^k(\hat{Q})$ 是对称群 G 的一个不可约表示，则我们称 $\{\hat{T}_q^k\}$ 为变换群 G 的一组不可约张量算符。对于这样的算符，我们有如下的定理

定理 4.3.3: 计算张量表示 $D^k\otimes D^j$ 。若它不含表示 D^i ，则矩阵元

$$(\phi^i_\nu,\, \hat{T}^k_q\psi^j_\mu)\equiv 0. \tag{94}$$

证: 为了证明定理 4.3.3 ，我们回顾一下不可约表示的直积及其约化的问题。按照定义，两个矩阵 $A=(a_{mn})$ 和 $B=(b_{kb})$ 的直积可被定义为

$$(A\otimes B)_{mk,\,nh}=a_{mn}b_{kh}. \tag{95}$$

这里， $A\otimes B$ 的行指标为 (mk) ，列指标为 (nh) ，其次序由字典排列法给出。

现在，让我们看一下态 $\hat{T}^k_q\psi^j_\mu$ 如何在 $\hat{Q}$ 下变换。

$$\begin{aligned}
\hat{Q}\left(\hat{T}^k_q\psi^j_\mu\right) &= \left(\hat{Q}\hat{T}^k_q\hat{Q}^{-1}\right)\left(\hat{Q}\psi^j_\mu\right)\\
&= \left(\sum_{q'} D^k_{q'q}(\hat{Q})\hat{T}^k_{q'}\right)\left(\sum_{\mu'} D^j_{\mu'\mu}(\hat{Q})\psi^j_{\mu'}\right)\\
&= \sum_{q',\,\mu'}\left[D^k_{q'q}(\hat{Q})D^j_{\mu'\mu}(\hat{Q})\right]\hat{T}^k_{q'}\psi^j_{\mu'}\\
&= \sum_{q',\,\mu'}\left[D^k(\hat{Q})\otimes D^j(\hat{Q})\right]_{q'\mu',q\mu}\left(\hat{T}^k_{q'}\psi^j_{\mu'}\right).
\end{aligned} \tag{96}$$

因此， $D^k(\hat{Q})\otimes D^j(\hat{Q})$ 仍是变换群 G 的一个表示。但一般来说它是可约的，即它相似于若干个不可约表示的直和

$$D^k(\hat{Q})\otimes D^j(\hat{Q})\cong\sum_l a_l D^l(\hat{Q}). \tag{97}$$

这里 $a_l\geq 0$ 是一些整数，给出不可约表示 D^l 在 $D^k\otimes D^j$ 分解中出现的次数。也就是说，我们可以找到一组新的基底 $\{\Theta^{l(v)}_r, v=1,2,\cdots,a_l\}$ ，它将 $D^k(\hat{Q})\otimes D^j(\hat{Q})$ 块对角化。同时，我们可以将原来的基底 $\{\hat{T}^k_q\psi^j_\mu\}$ 按其做展开，即我们有

$$\hat{T}^k_q\psi^j_\mu=\sum_l\sum_{v=1}^{a_l}\sum_r\langle kq,j\mu|l(v)r\rangle\Theta^{l(v)}_r. \tag{98}$$

做了这些准备之后，我们现在可完成对定理 4.3.3 的证明。我们先将内积写作

$$\left(\phi^i_\nu,\hat{T}^k_q\psi^j_\mu\right)=\sum_l\sum_v\sum_r\langle kq,j\mu|l(v)r\rangle\left(\phi^i_\nu,\Theta^{l(v)}_r\right). \tag{99}$$

根据定理 4.3.1，若 i 与任何一个指标 $l(v)$ 都不重合的话，右边的每一项都为零。在此情况下，我们有

$$\left(\phi_\nu^i, \hat{T}_q^k \psi_\mu^j\right) \equiv 0. \tag{100}$$

定理 4.3.3 得证。

在实际的物理问题中，一个算符本身可能并不是一个不可约张量算符，但往往可以表示成一些不可约张量算符之和，即

$$\hat{O} = \sum_{kq} C_{kq} \hat{O}_q^k. \tag{101}$$

其中，$\hat{O}_q^k$ 是按对称群 G 的不可约表示 $D^k(\hat{Q})$ 变换的不可约张量算符。此时，我们可以考虑其中每一项的跳迁选择定则。

例 4.3.2: 考虑一个晶格中具有不为零电偶极矩的分子。设由晶格场引起的势具有八面体群对称性。探讨由此偶极矩引起的态之间的跳迁选择定则。

解: 这里，我们已经假定了哈密顿量 $\hat{H}$ 具有八面体群 O 的对称性。因此，它的所有本征态皆可按照 O 的不可约表示进行分类。另一方面，我们知道一个八面体同一个正方形具有相同的对称性 (八面体可内接于一个正方体) 。因此，它的对称操作群共有 24 个元素，分作下面 5 个类

$$\begin{aligned}
&\{E\},\ \ \{C_4^{(1)}, C_4^{(2)}, C_4^{(3)}, C_4^{(1)3}, C_4^{(2)3}, C_4^{(3)3}\},\\
&\{C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{(1)2}, C_3^{(2)2}, C_3^{(3)2}, C_3^{(4)2}\},\\
&\{C_4^{(1)2}, C_4^{(2)2}, C_4^{(3)2}\}, \{C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, C_2^{(6)}\}.
\end{aligned} \tag{102}$$

这样， O 群有 5 个不等价不可约表示，而其维数由下式决定

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 = 24. \tag{103}$$

此方程的解为 $n_1 = n_2 = 1, n_3 = 2, n_4 = n_5 = 3$ 。即 O 群有两个一维表示 A_1 和 A_2 ，一个二维表示 B 和两个三维表示 F_1 和 F_2 ，其特征标表由下表给出。

	E	$6C_4$	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
B	2	0	-1	2	0
F_1	3	1	0	-1	-1
F_2	3	-1	0	-1	1

现在，我们考虑电偶极矩算符 $\mathbf{d} = (-e)\mathbf{r}$ 。显然，这是一个三维矢量。若我们定义

$$d_1^1 = \frac{-1}{\sqrt{2}}(d_x + id_y), \quad d_0^1 = d_z, \quad d_{-1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_x - id_y), \tag{104}$$

则它们在点群操作下，按照 O 群的一个不可约（三维）表示进行变换。为了决定是哪一个不可约表示，我们注意到一个三维向量在转动下变换矩阵的迹可被写作

$$\chi(\hat{R}(\theta)) = 1 + 2\cos\theta. \tag{105}$$

特别是当转动角为 $\frac{\pi}{2}$ 时，$\chi\left(\hat{R}(\frac{\pi}{2})\right) = 1$ 。因此，$\vec{d}$ 应当按照表示 F_1 进行变换。

有了这些准备之后，现在让我们看一看有哪些矩阵元 $\langle\psi_H|\vec{d}|\psi_{F_2}\rangle$ 恒为零。如上所述，新的态

$$\widetilde{\psi} \equiv \vec{d}|\psi_{F_2}\rangle \tag{106}$$

是按照表示 $F_1 \otimes F_2$ 进行变换的。而这个直乘表示的特征标为

$$\begin{aligned}
\chi_{F_1\otimes F_2}(E) &= \chi_{F_1}(E)\chi_{F_2}(E) = 3\times 3 = 9, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_4) &= \chi_{F_1}(C_4)\chi_{F_2}(C_4) = 1\times(-1) = -1, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_3) &= \chi_{F_1}(C_3)\chi_{F_2}(C_3) = 0\times 0 = 0, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_4^2) &= \chi_{F_1}(C_4^2)\chi_{F_2}(C_4^2) = (-1)\times(-1) = 1, \\
\chi_{F_1\otimes F_2}(C_2) &= \chi_{F_1}(C_2)\chi_{F_2}(C_2) = (-1)\times 1 = -1.
\end{aligned} \tag{107}$$

现在我们可计算 $F_1 \otimes F_2$ 按照 O 群的不可约表示的分解。

$$A_1 \;:\; \frac{1}{24}[1\times 9\times 1 + 6\times(-1)\times 1 + 8\times 0\times 1 + 3\times 1\times 1 + 6\times(-1)\times 1]$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{24}[9-6+0+3-6]=0, \\
A_2 \quad : \quad & \frac{1}{24}[1\times 9\times 1+6\times(-1)\times(-1)+8\times 0\times 1+3\times 1\times 1+6\times(-1)\times(-1)] \\
&= \frac{1}{24}[9+6+3+6]=1, \\
B \quad : \quad & \frac{1}{24}[1\times 9\times 2+6\times(-1)\times 0+8\times 0\times(-1)+3\times 1\times 2+6\times(-1)\times 0] \\
&= \frac{1}{24}[18+0+0+6+0]=1, \\
F_1 \quad : \quad & \frac{1}{24}[1\times 9\times 3+6\times(-1)\times 1+8\times 0\times 0+3\times 1\times(-1)+6\times(-1)\times(-1)] \\
&= \frac{1}{24}[27-6-3+6]=1, \\
F_2 \quad : \quad & \frac{1}{24}[1\times 9\times 3+6\times(-1)\times(-1)+8\times 0\times 0+3\times 1\times(-1)+6\times(-1)\times 1] \\
&= \frac{1}{24}[27+6+0-3-6]=1. \qquad (108)
\end{aligned}
$$

因此，只有当 $\phi_H=\phi_{A_1}$ 时，矩阵元 $\langle\phi_{A_1}|\vec{d}|\phi_{F_2}\rangle\equiv 0$ 。

$ 4.4 **对称性在简并微扰论中的应用**

微扰论的基本精神是，我们将哈密顿量分为两部分

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1. \qquad (109)$$

其中， $\hat{H}_0$ 的本征值和本征态可以精确求解出来，而 $\hat{H}_1$ 相对于 $\hat{H}_0$ 本征态之间的劈裂为一小量。

一般而言，若 $\hat{H}_0$ 的对称操作群为 G_0 ，则 $\hat{H}_1$ 的对称群 G 总是等于或小于 G_0 ，即 $G\subset G_0$ 是 G_0 的子群。这样，对应于 G_0 的一个不可约表示 F 的一组简并的本征函数组 $\{\phi_F^{(m)},m=1,2,\cdots,d_F\}$ ，在 $\hat{H}_1$ 的作用下就可能分裂成几组，而每一组都相对于 $\hat{H}$ 的一个共同的本征态。这就是加上微扰 $\hat{H}_1$ 后出现后的能级分裂现象。自然，此时全部的本征态数目加起来后，仍应等于 d_F 。

我们的问题是，若仅知 $\hat{H}_1$ 的对称群及其不可约表示，能否预知原来 $\hat{H}_0$ 的一条简并能级可能劈裂成几条能级，而每一条能级的剩余简并度又为多少？为了回答这一问题，我们做如下的考虑。

首先，总的哈密顿量的对称群现在由 $\hat{H}_1$ 来决定。因此，劈裂后的能级所

对应的本征函数应按照 G 的不可约表示变换。由于未加微扰之前的本征函数组 $\{\phi_F^{(m)}\}$ 是按照 G_0 的不可约表示 F 变换的，因此，若我们将 $F|_G$ 按照 G 的不可约表示进行分解，即可直接读出有关的信息。具体一点讲，若令 $\{L_k\}$ 为子群 G 的全部不等价和不可约的酉正表示集合，并且有

$$F|_G = \sum_k \oplus a_k L_k, \tag{110}$$

则该能级劈裂成为 $N = \sum_k a_k$ 条能级。而当 $a_{k'} \neq 0$ 时，相应的能级的剩余简并度由表示 $L_{k'}$ 的维数来给出。

例 4.4.1: 正常 Zeeman 效应

设在没有外磁场时，体系的哈密顿量为

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r). \tag{111}$$

它具有 $O(3)$ 对称性,每一条能级是 $2l{+}1$ 重简并的。相应的本征函数组 $\{\psi_{lm}, -l \leq m \leq l\}$ 按照 $O(3)$ 的 l 阶不可约表示进行变换。

加上外磁场后，新的哈密顿量可被写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2\mu c}\hat{L}_z \tag{112}$$

显然， $\hat{H}_1$ 的对称操作群为 $SO(2)$ ，是一 Abel 群。它导致 $\hat{H}$ 的对称操作群亦为 $SO(2)$ 群。这个群只有一维不可约表示。因此，相应于角动量 l 的 $2l+1$ 重简并能级发生劈裂后，每一条能级将只有一重简并。事实上， $\hat{H}$ 的能级可被写作

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2\mu c} m\hbar, \tag{113}$$

其中 $-l \leq m \leq l$ 。

例 4.4.2: Stark 效应

现在，我们假设对原子加上一个外电场，而不是一个外磁场。此时，哈密顿量可被写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - (-eEz) = \hat{H}_0 + eEz. \tag{114}$$

与 $\hat{L}_z$ 不同的是，eEz 的对称群为 $C_{\infty v}$ 。它是由 $SO(2)$ 群及所有包含 Z 轴在内的平面镜像反射 $\{\hat{\sigma}_v\}$ 构成的。这是一个无穷维的非阿尔贝群。为了得到 $C_{\infty v}$ 群的全部不可约表示，我们采取 Landau 的一个比较直观的解释 (见 Landau 和 Lifshitz 著 "Quantum Mechanics" 一书的 390 页上的说明) 。

考虑一个具有不同原子的双原子分子。它的对称群亦为 $C_{\infty v}$ 。对于这样的一个分子，电子的总角动量 $\hat{L}^2$ 不再是一个好量子数，但 $\hat{L}_z$ 仍是一个守恒量。我们用 Λ 表示 $\hat{L}_z$ 的本征值，而用 Σ, Π, Δ 来分别标示 $\Lambda = 0,\, 1,\, 2$ 的态。因此，在质心系下，这个分子的波函数可以写成如下的形式

$$\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(i\Lambda\phi), \quad \Lambda = 0,\, \pm1,\, \pm2, \cdots\cdots. \tag{115}$$

我们现在要来研究它们在绕 z 轴转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 和对于通过轴的平面的镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 下的变换规律。

首先考虑 $\Lambda \neq 0$ 的情况。此时，对于 $\hat{C}_z(\alpha)$ ，我们有

$$\begin{aligned} &\hat{C}_z(\alpha)\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = \hat{C}_z(\alpha)\left(f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(i\Lambda\phi)\right) \\ = \;& f_{n\Lambda}(r,\, z)e^{i\Lambda(\phi+\alpha)} = e^{i\Lambda\alpha}f_{n\Lambda}(r,\, z)(e^{i\Lambda\phi}), \end{aligned} \tag{116}$$

或是

$$\hat{C}_z(\alpha)\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi) = e^{i\Lambda\alpha}\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi). \tag{117}$$

也就是说，波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi)$ 在转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 作用下，只是得到了一个相因子 $e^{i\Lambda\alpha}$ 。

下面，我们再来看波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi)$ 在镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 作用下的变换。此时，点 $\mathbf{r}$ 被映射到点 $\mathbf{r}'$ 。若 $\mathbf{r}$ 到原点的连线在 $x-y$ 平面上的投影与 x 轴之间的夹角为 ϕ ，则镜像点 $\mathbf{r}'$ 到原点的连线在 $x-y$ 平面上的投影与 x 轴之间的角度为

$$\phi' = (\alpha - \phi) + \alpha = 2\alpha - \phi. \tag{118}$$

同时 r 与 z 保持不变。因此，波函数 $\Psi_{n\Lambda}(r,\, z,\, \phi)$ 被映射到

$$\widetilde{\Psi}(r, z, \phi) = \exp(2i\alpha\Lambda)f_{n\Lambda}(r,\, z)\exp(-i\Lambda\phi) = \exp(2i\alpha\Lambda)\Psi_{n(-\Lambda)}(r,\, z,\, \phi). \tag{119}$$

这里，我们用到了关系式

$$f_{n(-\Lambda)}(r,\ z) = f_{n\Lambda}(r,\ z), \tag{120}$$

而 $\exp(2i\alpha\Lambda)$ 为变换下得到的附加相因子。同理，本征值为 $-\Lambda$ 的波函数 $\Psi_{n(-\Lambda)}(r,z,\phi)$ 在镜射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 的作用下变成为 $\Psi_{n\Lambda}(r,\ z,\ \phi)$ ，同时获得一个附加相因子 $\exp(-2i\alpha\Lambda)$ 。

现在再来看 $\Lambda = 0$ 时的情况。此时，在转动操作 $\hat{C}_z(\alpha)$ 作用下，波函数 $\Psi_{n0}(r,\ z,\ \phi)$ 并不改变。但在经过一个镜像反射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 后， $\Psi_{n0}(r,\ z,\ \phi)$ 可能被乘以一个相因子 ϵ 。为了决定这个相因子，我们再做一次镜像反射操作 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。由于两次镜像反射操作的乘积等于恒等变换，我们应有

$$\epsilon^2 = 1, \tag{121}$$

即 $\epsilon = \pm 1$ 。因此，可能存在两个 $\Lambda = 0$ 的态。在镜射下，它们分别按照规律

$$\hat{\sigma}_v(\alpha)\Psi^+_{n0}(r,\ z,\ \phi) = \Psi^+_{n0}(r,\ z,\ \phi),\ \ \hat{\sigma}_v(\alpha)\Psi^-_{n0}(r,\ z,\ \phi) = -\Psi^-_{n0}(r,\ z,\ \phi) \tag{122}$$

变换。

现在，我们考虑如下一组基底

$$\begin{aligned}&\Psi_1 = \Psi^+_{n0}(r,\ z,\ \phi),\ \Psi_2 = \Psi^-_{n0}(r,\ z,\ \phi),\ \Psi_3 = \Psi_{n1}(r,\ z,\ \phi),\ \Psi_4 = \Psi_{n(-1)}(r,\ z,\ \phi),\\ &\Psi_5 = \Psi_{n2}(r,\ z,\ \phi),\ \Psi_6 = \Psi_{n(-2)}(r,\ z,\ \phi),\cdots\cdots\end{aligned} \tag{123}$$

任取 $C_{\infty v}$ 中的一个对称操作 $\hat{Q}(\alpha) = \hat{C}_z(\alpha)$ 或是 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。将其作用在 Ψ_i 上，我们得到下面的展开式

$$\hat{Q}(\alpha)\Psi_i = \sum_j a_{ji}(\alpha)\Psi_j. \tag{124}$$

将这些展开系数的矩阵写出来，我们得到 $C_{\infty v}$ 的一个表示

$$\mathcal{Q}(\alpha) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \tag{125}$$

不难看出，这个表示是可约的。实际上，在我们所取的基底下，$\mathcal{Q}(\alpha)$ 是完全分块的。首先，沿对角线，它有两个 1×1 矩阵 A_1 和 A_2，对应于波函数 Ψ_1 和 Ψ_2。其次，对于任何一个非零正整数 $\Lambda = m$，在 $\mathcal{Q}(\alpha)$ 的对角线上，都有一个 2×2 矩阵 $E_m(\alpha)$。它是酉正的和不可约的。换句话说，$\mathcal{Q}(\alpha)$ 可以写作

$$\mathcal{Q}(\alpha) = A_1 \oplus A_2 \oplus \sum_{m=1}^{\infty} E_m(\alpha). \tag{126}$$

这些不可约表示的具体形式由下式给出

	$A1$	$A2$	$E_m(\alpha)$
$C_z(\alpha)$	1	1	$\begin{pmatrix} e^{im\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-im\alpha} \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_v(\alpha)$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & e^{-2im\alpha} \\ e^{2im\alpha} & 0 \end{pmatrix}$

Landau 的一个基本假设是，上述的不可约表示即包含了 $C_{\infty v}$ 的全部不等价不可约表示。

现在我们可以研究 Stark 效应所带来的电子能级的劈裂了。在没有加上 $\hat{H}_1$ 时，$\hat{H}_0$ 具有 $O(3)$ 对称性，其不可约表示为 D^l。为了决定它的特征标，我们注意到，任一个 $O(3)$ 群中的转动元 $\hat{R}(\mathbf{n},\theta)$ 都等价于绕 z 轴旋转相同角度 θ 的转动元 $\hat{C}_z(\theta)$。因此，它们的表示矩阵应该有相同的迹。又由于后者的矩阵可以写作

$$D^l(\alpha=0,\,\beta=0,\,\gamma=\theta) = \begin{pmatrix} e^{-il\theta} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\theta} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & e^{il\theta} \end{pmatrix}, \tag{127}$$

故 $D^l(\hat{R}(\mathbf{n},\theta))$ 的特性标为

$$\chi_l(\theta) = \mathrm{Tr}\, D^l(\hat{R}(\mathbf{n},\,\theta)) = \sum_{k=-l}^{l} e^{-ik\theta} = \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\theta)\right) + 1. \tag{128}$$

下面，我们再任取一个 $O(3)$ 群的镜像反射操作元 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 。由于这个操作可以分解为反射操作 $\hat{\rho}(\mathbf{r})=-\mathbf{r}$ 和一个绕垂直于镜射平面的轴旋转 π 角操作的乘积，我们有

$$D^l(\hat{\sigma}_v(\alpha))=D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\,\pi)\hat{P}\right)=D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\,\pi)\right)D^l\left(\hat{P}\right). \tag{129}$$

现在，我们需要证明

$$D^l\left(\hat{P}\right)=(-1)^l\hat{I}. \tag{130}$$

这是由于，按照定义， D^l 是 $O(3)$ 群的一个不可约表示，而相应的表示空间中的一组基底为 $\{|lm\rangle\}$ 。在坐标表象中，这组正交归一基底可以写作

$$\langle\theta,\,\varphi|lm\rangle=Y_{lm}(\theta,\,\varphi)\sim P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}. \tag{131}$$

在反射变换 $\rho(\mathbf{r})=-\mathbf{r}$ 下，我们有

$$r'=r,\quad \theta'=\pi-\theta,\quad \varphi'=\pi+\varphi. \tag{132}$$

又由于

$$\begin{aligned}
& P_l^m(\cos(\pi-\theta))e^{im(\pi+\varphi)}=P_l^m(-\cos\theta)(-1)^m e^{im\varphi}\\
= \;& (-)^{l+m}P_l^m(\cos\theta)(-1)^m e^{im\varphi}=(-1)^l P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi},
\end{aligned} \tag{133}$$

故我们令

$$\hat{P}|lm\rangle=(-1)^l|lm\rangle. \tag{134}$$

这样，我们有

$$\begin{aligned}
& \left(\hat{P}\Psi_{lm}\right)(\rho(\mathbf{r}))=(-1)^l\Psi_{lm}(\rho(\mathbf{r}))\\
= \;& (-1)^l\Psi_{lm}(\pi-\theta,\,\pi+\varphi)=(-1)^l Y_{lm}(\pi-\theta,\,\pi+\varphi)\\
= \;& (-1)^l(-1)^l Y_{lm}(\theta,\,\varphi)=\Psi_{lm}(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{135}$$

由此，我们可以看到定义 (134) 是合理的。同时，我们也得到

$$D^l_{m'm}(\hat{P})=(-1)^l\delta_{m'm}, \tag{136}$$

或是

$$D^l(\hat{P}) = (-1)^l \hat{I}. \tag{137}$$

因此，对于镜射我们有

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\, D^l(\hat{\sigma}_v(\alpha)) &= \mathrm{Tr}\, \left[D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) D^l(\hat{P})\right] \\
&= \mathrm{Tr}\, \left[D^l\left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) (-1)^l \hat{I}\right] = (-1)^l \mathrm{Tr}\, \left(\hat{R}(\mathbf{n}_\perp,\, \pi)\right) \\
&= (-1)^l \left(2\cos\pi + 2\cos(2\pi) + \ldots + 2\cos(l\pi) + 1\right) \\
&= (-1)^l \left(2(-1) + 2(-1)^2 + \ldots + 2(-1)^l + 1\right). \qquad (138)
\end{aligned}$$

显然，若 l 为偶数，则 $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = 1 \times 1 = 1$; 若 l 为奇数，则 $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = (-1)(2 \times (-1) + 1) = (-1)(-1) = 1$ 。因此， $\mathrm{Tr}\, D^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) = 1$ 对于任何镜射变换 $\hat{\sigma}_v(\alpha)$ 都成立。

现在，我们考虑 $D^l|_{C_{\infty v}}$ 对 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示的分解。

$$\begin{aligned}
A_1 \quad &: \quad \frac{1}{2(2\pi)} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha) \times 1 + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) \times 1\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) + 1\right) + 1\right] d\alpha \\
&= \frac{2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha = 1, \qquad (139) \\
A_2 \quad &: \quad \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha) \times 1 + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l\left(\hat{\sigma}_v(\alpha)\right) \times (-1)\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) + 1 + 1 \times (-1)\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} (1-1) d\alpha = 0, \qquad (140) \\
E_m(\alpha) \quad &: \quad \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\alpha)(e^{-im\alpha} + e^{im\alpha}) + \mathrm{Tr}\, \overline{D}^l(\hat{\sigma}_v) \times 0\right) d\alpha \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=1}^{l} 2\cos(k\alpha) \times 2\cos(m\alpha) + 2\cos(m\alpha)\right) d\alpha \\
&= \frac{4}{4\pi} \sum_{k=1}^{l} \int_0^{2\pi} \cos(k\alpha)\cos(m\alpha) d\alpha \\
&= \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{l} \int_0^{2\pi} \frac{1 + \cos(2m\alpha)}{2} d\alpha \;\; \delta_{k,m}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{k=1}^{l} \delta_{k,m}. \tag{141}$$

因此，若 $1 \le m \le l$ ，则上式等于 1 ，否则为零。因此我们得到

$$D^l|_{C_{\infty v}} = A_1 \oplus \sum_{m=1}^{l} \oplus E_m. \tag{142}$$

这一结果告诉我们，能级 E_{nl} 将劈裂成 l 条二重简并能级和一条非简并能级。

例 4.4.3: NH_3 分子能级的简并

NH_3 分子的空间构形为一四面体。其中三个氢原子分别位于一个正三角形的三个顶点，氮原子则位于过三角形中心而又垂直于它的直线上。若视氮原子处于由三个氢原子提供的相互作用势 $\hat{H}_1$ 内，则 $\hat{H}_1$ 具有 C_{3v} 对称性。这个群共有 6 个元素，分为三类： $\{E\}$ ， $\{\hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$ ， $\{\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3\}$ 。这里 $\hat{\sigma}_i$ 分别为对含有 z 轴的三个平面的镜射。根据群的表示理论，我们知道这个群具有 3 个不可约表示，而各自的维数由下式给出

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6. \tag{143}$$

其中的两个一维表示，我们记作 A_1 和 A_2 。它的二维表示可写作

$$E(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{144}$$

$$E(C_3) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \end{pmatrix}, \quad E(C_3^2) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) & -\sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) \\ \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) \end{pmatrix}, \tag{145}$$

$$E(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{146}$$

因此，我们得到如下的特征标表

	e	$(\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2)$	$(\hat{\sigma}_1,\ \hat{\sigma}_2,\ \hat{\sigma}_3)$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	$2\cos\frac{2\pi}{3} = -1$	0

在没有外场的情况下，氮原子内最外层的电子原来处于 $l=1$ 的轨道上。它是三重简并的。此时的势具有 $O(3)$ 对称性。加上 $\hat{H}_1$ 后，新的哈密顿量对称性群为 $C_{3v}\subset O(3)$ 。为求出加上 $\hat{H}_1$ 后能级的劈裂，我们注意到转动群的表示 $D^{l=1}$ 在 C_{3v} 上的限制具有特征标

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}(e)=3,\quad \mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}\left(\theta=\frac{2\pi}{3}\right)=2\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)+1=0,\\
&\mathrm{Tr}\, D^{l=1}|_{\hat{C}_{3v}}(\hat{\sigma}_i)=1.
\end{aligned}\tag{147}$$

因此，根据特征标理论， $D^{l=1}|_{C_{3v}}$ 按 C_{3v} 的不可约表示展开式

$$D^{l=1}|_{C_{3v}}=a_1A_1\oplus a_2A_2\oplus b_1E \tag{148}$$

的系数由下式决定

$$\begin{aligned}
a_1&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times1+2\times0\times1+3\times1\times1\right)=\frac{1}{6}\times6=1,\\
a_2&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times1+2\times0\times(-1)+3\times(-1)\times1\right)=\frac{1}{6}\times0=0,\\
b_1&=\frac{1}{6}\left(1\times3\times2+2\times0\times(-1)+3\times1\times0\right)=\frac{1}{6}\times6=1.
\end{aligned}\tag{149}$$

即

$$D^{l=1}|_{C_{3v}}(g)=A_1(g)\oplus E(g),\quad g\in C_{3v}. \tag{150}$$

因此，氮原子原来的 p 能级劈裂为二。其中一条能级按照 C_{3v} 群的表示 A_1 变换。另外一条能级则按照表示 E 变换，具有二重简并度。

练习：习题集： 15.2, 15.3, 15.7, 15.8 。

教科书： 253 页上练习 1 和练习 2(将旋称为正的态理解成按照非对称陀螺哈密顿量对称群的 A 表示进行变换的态) 。