§1-5 群表示及其性质

一、 群的表示

1、 群的表示的定义

定义：若矩阵群 $\Gamma\{\mathbf{E}, \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \cdots\}$ 是抽象群 $G\{\hat{E}, \hat{\mathrm{A}}, \hat{\mathrm{B}}, \hat{\mathrm{C}}\cdots\}$ 的一个同态映像，则 Γ 称为G的一个矩阵表示。

[说明]：

* 矩阵群的元素是同阶方阵；

* 矩阵群的运算规则：矩阵乘法；

* 矩阵群的单位元为：单位矩阵；

* 由数字 1 构成的矩阵群是任何群G的一个同态映像，称全对称表示。任何标量函数是全对称表示的基函数；

$$\hat{R}f(r) = f(r)$$

* 一个抽象群可以有无穷多个矩阵表示。

2、 等价表示

定义：如果群的表示 Γ 与 Γ’ 的矩阵，以同一相似变换相关联，则 Γ 与 Γ’ 为等价表示。

即：

$\Gamma:\quad E,\ A,\ B,\ C, \ldots\ldots$

$\Gamma':\quad E',\ A',\ B',\ C',\ \ldots\ldots$

两者等价，是指满足下列关系：

$$A' = P^{-1}AP,\quad B' = P^{-1}BP,\quad C' = P^{-1}CP,\quad \ldots\ldots$$

P 是一个非奇异方阵（ $|P| \neq 0$ ），但不一定是群表示的矩阵。

等价表示示例

上节中，选取基函数为：

$$\left(f_1, f_2, f_3\right)=\left(x^2-y^2, 2xy, x^2+y^2\right)$$

可以得到 C3V 点群6个对称操作的矩阵表示 （Γ1 ）：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}'_{\mathrm{V}}=\begin{pmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}''_{\mathrm{V}}=\begin{pmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

如选取基函数为：

$$\left(g_1, g_2, g_3\right) = \left(x^2, 2xy, y^2\right)$$

则可以得到C3V点群6个对称操作的矩阵表示如下 （Γ2）：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2 = \mathbf{C}_3\mathbf{C}_3 \qquad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathrm{V}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}}\mathbf{C}_3 \qquad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathrm{V}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}}\mathbf{C}_3^2$$

两组基函数有变换关系：

$$\left(x^2, 2xy, y^2\right) = \left(x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2\right)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

即：

$$\left(g_1, g_2, g_3\right) = \left(f_1, f_2, f_3\right)\mathbf{P}^{-1}$$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

容易证明两组对称操作矩阵有变换关系：

$$\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}$$

例如：

$$\mathbf{C}_3(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}_3(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}$$

$$\begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

这两个表示是等价表示。等价表示本质上是“相同”的表示，它们都表达了一个对称操作（算符）在同一个函数空间（x,y的二次齐次函数）的作用效果，只是基函数的选取是不同的。

矩阵的迹（对角元之和）： $Tr\,\mathbf{A} = \sum_i A_{ii}$

由于相似变换不改变矩阵的迹（对角元素之和），因此：

等价表示的相应矩阵的迹相同。即：

若： $\mathbf{A}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}, \quad \mathbf{B}' = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{P}, \quad \ldots\ldots$

则：

证明： 先证： $Tr(\mathbf{ABC}) = Tr(\mathbf{BCA})$

$$\sum_i (\mathbf{ABC})_{ii} = \sum_i \left(\sum_j \sum_k a_{ij} b_{jk} c_{ki} \right)$$

$$= \sum_j \left(\sum_i \sum_k b_{jk} c_{ki} a_{ij} \right)$$

$$= \sum_j (\mathbf{BCA})_{jj}$$

故有： $Tr(\mathbf{A}') = Tr(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}) = Tr(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{P}\mathbf{A}) = Tr(\mathbf{A})$

2、特征标

群表示中矩阵的迹称特征标： $\chi(\hat{R}) = Tr\,\mathbf{R}$

两个表示等价的充要条件是特征标相同。

$$\left\{\chi_{\Gamma}(\hat{R})\middle|\hat{R}=.....\right\}=\left\{\chi_{\Gamma'}(\hat{R})\middle|\hat{R}=.....\right\}$$

群的一个表示一定有无穷多个表示与之等价，且这些表示相互等价。

定理：同一共轭类的群元素，其特征标相同。

[证]　设：$\hat{A},\ \hat{B},\quad \hat{X} \in G$

且：$\hat{A} = \hat{X}^{-1}\hat{B}\hat{X}$

$\hat{A},\ \hat{B},\quad \hat{X},\ \hat{X}^{-1}$ 相应的矩阵 ：

$\mathbf{A},\ \mathbf{B},\ \mathbf{X},\ \mathbf{X}^{-1}$

则由群表示的定义：$\mathbf{A} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{X}$

且：$\mathbf{X}\mathbf{X}^{-1} = \mathbf{E}$

所以：$\chi(\hat{A}) = \chi(\hat{B})$

（相似变换不改变矩阵的迹 ）

例：考虑C3V点群各对称操作的矩阵表示。选基函数为：

$$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$$

则：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C_3} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C_3^2} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}'_\mathbf{V} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}''_\mathbf{V} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

可见：

$$\chi(E) = 3$$

$$\chi(C_3) = \chi(C_3^2) = 0$$

$$\chi(\sigma_V) = \chi(\sigma'_V) = \chi(\sigma''_V) = 1$$

二、可约与不可约表示

1、矩阵的直和

例：

$$C_3 = \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

可分解为两个子方阵：

$$C_3^a = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$C_3^b = (1)$$

矩阵的直和 ：

$$C_3 = C_3^a \oplus C_3^b$$

2、可约与不可约表示

由矩阵的乘法规则可知：对角方块化的矩阵的乘法为方块对方块的乘法。每组小方块矩阵服从同样的乘法次序。因此，一组子方块矩阵也构成群的一个表示。

例如： C3V点群的三维表示 Γ：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathrm{v}}=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathrm{v}}=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

有：

$$\mathbf{E}=\mathbf{E}^{\mathrm{a}}\oplus\mathbf{E}^{\mathrm{b}},\quad \mathbf{C}_3=\mathbf{C}_3^{\mathrm{a}}\oplus\mathbf{C}_3^{\mathrm{b}},\quad \ldots\ldots$$

子方块矩阵分别构成C3V点群的二维和一维表示：

$$\Gamma_a:\left\{\mathbf{E}^{\mathrm{a}},\ \mathbf{C}_3^{\mathrm{a}},\ \mathbf{C}_3^{2\mathrm{a}},\ \ldots\ldots\right\}\qquad \Gamma_b:\left\{\mathbf{E}^{\mathrm{b}},\ \mathbf{C}_3{}^{\mathrm{b}},\ \mathbf{C}_3^{2\mathrm{b}},\ \ldots\ldots\right\}$$

记为：

$$\boxed{\Gamma=\Gamma_a\oplus\Gamma_b}$$

定义：群的一个表示，如果它的所有矩阵可以借助于某一个相似变换变成相同形式的对角方块化矩阵，则此表示是可约的，否则是不可约的。

例如：

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3^2=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&-1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}'_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}-1/2&\sqrt{3}/2&0\\\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}''_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}-1/2&-\sqrt{3}/2&0\\-\sqrt{3}/2&1/2&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

——— 可约表示

$$\mathbf{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}1/4&\sqrt{3}/2&3/4\\-\sqrt{3}/4&-1/2&\sqrt{3}/4\\3/4&-\sqrt{3}/2&1/4\end{pmatrix}\quad \boldsymbol{\sigma}_\mathrm{V}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2=\mathbf{C}_3\mathbf{C}_3\quad \boldsymbol{\sigma}'_\mathrm{V}=\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{V}\mathbf{C}_3\quad \boldsymbol{\sigma}''_\mathrm{V}=\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{V}\mathbf{C}_3^2$$

——— 可约表示

一个群可以有无穷多个矩阵表示，但其中很多是等价表示，对于相互等价的表示，我们只需研究其中的一个。

一个群可以有很多个不等价表示，但其中很多是可约的，对于可约表示，我们可以将其约化为不可约表示的直和。

因此研究群的性质，只需研究其不等价的不可约表示的性质。对于有限阶的群，其不等价的不可约表示是有限的。

群的所有不等价的不可约表示就完全代表了群的性质。

三、不可约表示的特征标表

群的重要性质被概括在各种表格中，其中使用最频繁的是不可约表示的的特征标表。

群元素，对称操作

对称操作的表示空间（荷载空间）的基函数

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

不可约表示

特征标

p 轨道、偶极矩

d 轨道、极化率

不可约表示的慕利肯记号

一维表示：A 或 B　　二维表示: E　　三维表示: T (F)

A —— $\chi(C_n)=1$

B —— $\chi(C_n)=-1$

下标1 —— $\chi(\sigma_V)=1$　　$\chi(C_2')=1$

下标2 —— $\chi(\sigma_V)=-1$　　$\chi(C_2')=-1$

上标′ —— $\chi(\sigma_h)=1$

上标″ —— $\chi(\sigma_h)=-1$

下标g —— $\chi(i)=1$

下标u —— $\chi(i)=-1$

§1-6 不可约表示的性质

一、广义正交定理（矩阵元正交定理）

群的表示的矩阵元的记号：$\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$

第i个不可约表示、对称操作 $\hat{R}$（群的元素）的 m 行 n列

定理1 （广义正交定理）：若 Γ_i ，Γ_j 为群的不可约表示，则：

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

式中 h 为群的阶（对称操作的数目），l_j 为 Γ_i 的维数（该表示中每个矩阵的阶）

可将定理改写为：

$$(\Gamma_i(\hat{R}_1)_{mn},\Gamma_i(\hat{R}_2)_{mn},\cdots,\Gamma_i(\hat{R}_h)_{mn})^*\begin{pmatrix}\Gamma_j(\hat{R}_1)_{m'n'}\\ \vdots \\ \Gamma_j(\hat{R}_h)_{m'n'}\end{pmatrix}=\sqrt{\frac{h}{l_i}}\cdot\sqrt{\frac{h}{l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

这表明：不可约表示的每一套矩阵元（当变化时形成的一套）构成维空间的一个向量，而广义正交定理告诉我们：这些向量是彼此正交的。

h ——维向量（向量的维数由群的阶数给出）；

$\sqrt{\frac{l_i}{h}}$ ——向量的长度；

$\sum_{\hat{R}}\Gamma_i(\hat{R})^*_{mn}\Gamma_j(\hat{R})_{m'n'}$ ——两向量的标积

这表明由点群的不等价不可约表示可以构成6维向量空间的一组独立（线性无关）的向量，这样一组独立的向量的数目为：

l_i^2 —— 不变的向量数（由不可约表示矩阵元素数定）

$h = 6$ —— 向量空间的维数（向量有几个分量）

n维向量空间的正交的向量数目不多于h个，即：不可约表示维数的平方和必须小于或等于群的阶

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 \le h \qquad l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

推论1：群的不等价不可约表示的维数平方和等于群的阶。即：

$$\sum_i l_i^2 = h$$

求和包括所有不等价的不可约表示。

二、 不可约表示特征标的正交性

1. 特征标正交定理

定理2：若 $\chi_j(\hat{R})$ ，$\chi_i(\hat{R})$ 是群 G 的不可约表示的特征标，则：

$$\sum_{\hat{R}}^{h} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij}$$

证明：

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

令： $m = n$ $m' = n'$

对对角元素成立并对所有行指标求和：

左= $$\sum_{\hat{R}} \left(\sum_{m} \Gamma_i(\hat{R})^*_{mm} \sum_{m'} \Gamma_j(\hat{R})_{m'm'} \right) = \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R})$$

右= $$\sum_{m}^{l_i} \sum_{m'}^{l_j} \sum_{\hat{R}} \left(\Gamma_i(\hat{R})^*_{mm} \Gamma_j(\hat{R})_{mm'} \right) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \sum_{m}^{l_i} \sum_{m'}^{l_j} \delta_{mm'}\delta_{mm'}$$

$$= \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} l_i = h\delta_{ij}$$

推论2：不可约表示特征标的平方和等于群的阶。即：

$$\sum_{\hat{R}} \left|\chi_i(\hat{R})\right|^2 = h$$

其逆命题成立。即：

若群表示特征标平方和等于群的阶，则该表示一定是不可约的。

（不可约性判据）

式中若 $i \neq j$ ，则：

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i^*(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0$$

$$\left(\chi_i(\hat{R})\chi_i(\hat{R}_2)\cdots\chi_i(\hat{R}_h)\right)^* \begin{pmatrix} \chi_j(\hat{R}) \\ \vdots \\ \chi_j(\hat{R}_h) \end{pmatrix} = 0$$

以两个不等同不可约表示的特征标作为分量的两个h维向量相互正交。

另一形式：因为同一类的元素特征标相同，可以把对对称操作的求和变成对类的求和：

$$\sum_{p}^{k} g_p \chi_i^*(p)\chi_j(p) = h\delta_{ij}$$

式中 p 为群的类， g_p 为 p 类中群元素的数目。

$$\sum_{p}^{k} \sqrt{\frac{g_p}{h}}\chi_i(p)^* \cdot \sqrt{\frac{g_p}{h}}\chi_j(p) = \delta_{ij}$$

或改写为：

$$\left(\sqrt{\frac{g_1}{h}}\chi_i(1), \quad \cdots, \quad \sqrt{\frac{g_k}{h}}\chi_i(k)\right)^* \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{g_1}{h}}\chi_j(1) \\ \vdots \\ \sqrt{\frac{g_k}{h}}\chi_j(k) \end{pmatrix} = \delta_{ij}$$

这表明如果群有k个共轭类，则不同类的加权重特征标标成k维向量的分量，如果这些k维向量属于不同不可约表示，则它们相互正交。即：

由不可约表示的加权重特征标构成k维向量空间相互正交的单位向量分量。

例：群，3类（k=3）

$\Gamma_1(A_1)$ $\begin{pmatrix} \sqrt{1/\sqrt{6}} \\ \sqrt{2/6} \\ \sqrt{3/6} \end{pmatrix}$ ，构成一个三维向量

$\Gamma_2(A_2)$ $\begin{pmatrix} \sqrt{1/6} \\ \sqrt{2/6} \\ -\sqrt{3/6} \end{pmatrix}$ ，构成一个三维向量

$\Gamma_3(E)$ $\begin{pmatrix} 2/\sqrt{6} \\ -\sqrt{2/6} \\ 0 \end{pmatrix}$ ，构成一个三维向量

一般地，有多少个不可约表示，就有多少个k维向量，但k维空间相互正交的向量数目不多于k个，所以不可约表示的数目不多于类的数目（k个）。

推论3：群的不等价的不可约表示的数目等于群的类的数目。

不可约表示的特征标表

群的重要性质被概括在各种表格中，其中使用最频繁的是不可约表示的的特征标表。

群元素，对称操作

对称操作的表示空间（荷载空间）的基函数

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$

不可约表示

特征标

p 轨道、偶极矩

d 轨道、极化率

3、应用示例：C3v点群的不可约表示特征标表的导出

推论3：C3V点群有3个共轭类 —— 3个不等价的不可约表示

推论1：$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$

$l_1 = l_2 = 1$ $l_3 = 2$

∴ 只能有2个一维表示，1个二维表示

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	a	b
Γ_3	2	c	d

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	a	b
Γ_3	2	c	d

1）Γ1与Γ2正交：

$$1\cdot1+2\cdot1\cdot a+3\cdot1\cdot b=0$$

2）特征标的平方和等于群的阶：

$$1\cdot1+2\cdot a\cdot a+3\cdot b\cdot b=6$$

得：

$$\begin{cases} a=1 \\ b=-1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} a=-\dfrac{7}{5} \\ b=\dfrac{3}{5} \end{cases}$$

（不合，舍去）

同理：

$$\begin{cases} c=-1 \\ d=0 \end{cases}$$

三、可约表示的分解（约化）

任一可约表示 ：

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\mathbf{P}^{-1}\mathbf{AP}} \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & & & & \\ & \mathbf{A}_2 & & & \\ & & \mathbf{A}_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus \cdots = \sum_j a_j\Gamma_j$$

Γ_j 是不可约表示； a_j 是 Γ_j 出现的次数。

问题： $a_j = ?$

定理3 （可约表示的分解定理）：可约表示可通过相似变换转化为不可约表示的直和，第i个不可约表示出现的次数为：

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_\Gamma(\hat{R})$$

证明：　　　由：

$$\Gamma = \sum_j a_j \Gamma_j$$

易见：

$$\chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R})$$

两边同时　：

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \times$$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_\Gamma(\hat{R}) = \sum_{\hat{\mathrm{R}}} \chi_{\mathrm{i}}(\hat{R})^* \sum_j a_j \chi_j(\hat{R})$$

$$= \sum_j a_j \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = \sum_j a_j (h\delta_{ij}) = ha_i$$

定理３可改写为对类的求和：

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_p^k g_p \chi_i(p)^* \chi_\Gamma(p)$$

例：

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}\left[\chi^*_{A_1}(\hat{E})\chi_\Gamma(\hat{E}) + \chi^*_{A_1}(\hat{C}_3)\chi_\Gamma(\hat{C}_3) + \cdots + \chi^*_{A_1}(\hat{\sigma}''_V)\chi_\Gamma(\hat{\sigma}''_V)\right]$$

$$= \frac{1}{6}\left[1\cdot 3 + 1\cdot 0 + 1\cdot 0 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1 + 1\cdot 1\right] = 1$$

同理可得： $a_{A_2} = 0$ $a_E = 1$

$\therefore$ $\Gamma = A_1 \oplus E$

四、直积表示

1 、矩阵的直接乘积

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} \\ a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} \end{pmatrix}_{6\times 6}$$

其中，

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \quad a_{11}\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

特征标：

$$\chi(\mathbf{A}\otimes\mathbf{B}) = a_{11}\chi(\mathbf{B}) + a_{22}\chi(\mathbf{B}) = \chi(\mathbf{A})\chi(\mathbf{B})$$

推广：直积矩阵的特征标等于两个直因子矩阵的特征标的普通乘积。

2、直积表示

$$(f_1, f_2) \to \hat{R}(f_1, f_2) = (f_1, f_2)(IR_f)_{2\times 2}$$

$$(g_1, g_2, g_3) \to \hat{R}(g_1, g_2, g_3) = (g_1, g_2, g_3)(\mathbf{R_g})_{3\times 3}$$

以全部乘积函数为基：

$$\left(f_1 g_1, f_1 g_2, f_1 g_3, f_2 g_1, f_2 g_2, f_2 g_3\right)$$

可以支撑起一个 $2\times 3 = 6$ 维的函数空间，它是对称操作的不变空间。

$$\hat{R}(f_1 g_1, \cdots, f_2 g_3) = (f_1 g_1, \cdots, f_2 g_3)(\mathbf{R_{fg}})_{6\times 6}$$

且可以证明：

$$\mathbf{R_{fg}} = \mathbf{R_f} \otimes \mathbf{R_g}$$

定理4 直积表示的特征标等于直因子表示的特征标的普通乘积。即：

$$\chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R}) = \chi_{\Gamma_i}(\hat{R})\chi_{\Gamma_j}(\hat{R})$$

例：

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	A_2
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	A_1
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

一维表示的自身直积是全对称表示。

定理5：只有当不可约表示 Γ_i 与 Γ_j^* 等价时，直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 才含有全对称表示。

证：由可约表示分解定理，第k个不可约表示出现的次数：

$$a_k = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_k^*(\hat{R})\chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R})$$

全对称表示出现的次数：

$$\begin{aligned}
a_1 &= \frac{1}{h}\sum_{R} \chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R}) = \frac{1}{h}\sum_{R} \chi_{\Gamma_i}(R)\chi_{\Gamma_j}(R) \\
&= \frac{1}{h}\sum_{R} \chi_{\Gamma_i}(R)\left[\chi_{\Gamma_j^*}(R)\right]^* = \frac{1}{h}\sum_{R} \chi_{\Gamma_i}(R)\left[\chi_{\Gamma_j^*}(R)\right]^* \\
&= \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j^*}
\end{aligned}$$

推论4：只有不可约表示的直积 $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 包含不可约表示 Γ_i 时，$\Gamma_i^* \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 才包含全对称表示。

很多时候，只涉及实表示，此时，定理和推论可表述为：

只有当不可约表示 $\Gamma_i = \Gamma_j$ 时，直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 才含有全对称表示。

只有不可约表示的直积 $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 包含不可约表示 Γ_i 时，$\Gamma_i \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 才包含全对称表示。