§2-4 对称操作的矩阵表示

一、对称操作作用于向量的变换矩阵

1、 坐标变换

三维空间的一个一般点在对称操作的作用下的变换来表示一个对称操作。

P **点：** $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$

对称操作： $P \xrightarrow{\hat{R}} P'$

$$\vec{r}' = x'\vec{i} + y'\vec{j} + z'\vec{k}$$

新的坐标与旧坐标可以通过一个3×3矩阵相联系，并且这个3×3矩阵是唯一的。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & \mathbf{R} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

R—— $\hat{R}$ 的一个三维矩阵表示

2. 对称操作的矩阵表示

(1) 恒等操作 $\hat{E}$ (identity operation)

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

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

(2) 真转动(rotation) $\hat{C}_n(z)$

$$x' = r\sin\theta\cos\left(\varphi + \frac{2\pi}{n}\right) = r\sin\theta\left[\cos\varphi\cos\frac{2\pi}{n} - \sin\varphi\sin\frac{2\pi}{n}\right]$$

$$= x\cos\frac{2\pi}{n} - y\sin\frac{2\pi}{n}$$

同理:

$$y' = x\sin\frac{2\pi}{n} + y\cos\frac{2\pi}{n}$$

$$z' = z$$

即:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\therefore$ $\hat{C}_n$的矩阵表示

$$\mathbf{C_n} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

推广：

$\hat{C}_n^k$

$$\mathbf{C_n^k} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi k}{n} & -\sin\frac{2\pi k}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi k}{n} & \cos\frac{2\pi k}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\hat{C}_n^{-1} = \hat{C}_n^{n-1}$

$$\mathbf{C}_n^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & \sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C_n})^{-1}$$

(3) 中心反演（inversion）

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{i}} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{i}$ 的矩阵表示：

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

(4)反映(reflection)

(i) $\sigma_{\mathrm{h}}(xy)$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\sigma_h} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

∴ $\hat{\sigma}_h(xy)$ 的矩阵表示:

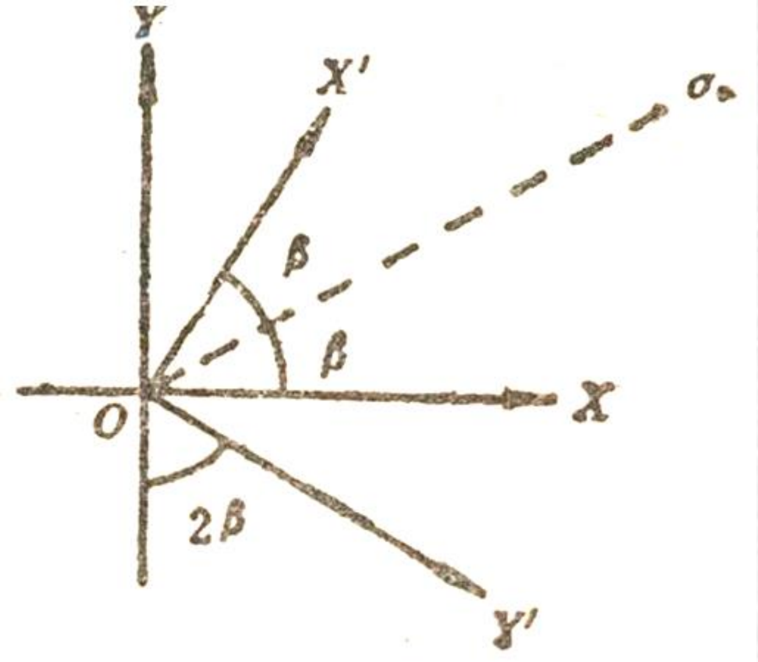
$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{h}}(\mathbf{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

（i i）　σ_V　（// z 轴，与 xy 坐标面夹角为 β ）

$$x \longrightarrow x' = r\sin\theta\cos(2\beta-\varphi) = x\cos 2\beta + y\sin 2\beta$$

$$y \longrightarrow y' = x\sin 2\beta - y\cos 2\beta$$

$$z \longrightarrow z' = z$$



∴　$\hat{\sigma}_V$ 的矩阵表示：

$$\boldsymbol{\sigma}_V = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

例： C3V点群中的反映操作

$\beta = 0°$

$$\boldsymbol{\sigma}_V = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\beta = 120°$

$$\boldsymbol{\sigma}'_V = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(5) 像转动（reflection-rotation）

$$\hat{S}_n(z)=\hat{\sigma}_h\hat{C}_n=\hat{C}_n\hat{\sigma}_h$$

$$\mathbf{S_n(z)=C_n\sigma_h}=\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0\\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$\therefore\quad \hat{S}_n(z)$ 的矩阵表示:

$$\mathbf{S_n(z)}=\begin{pmatrix}\cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0\\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

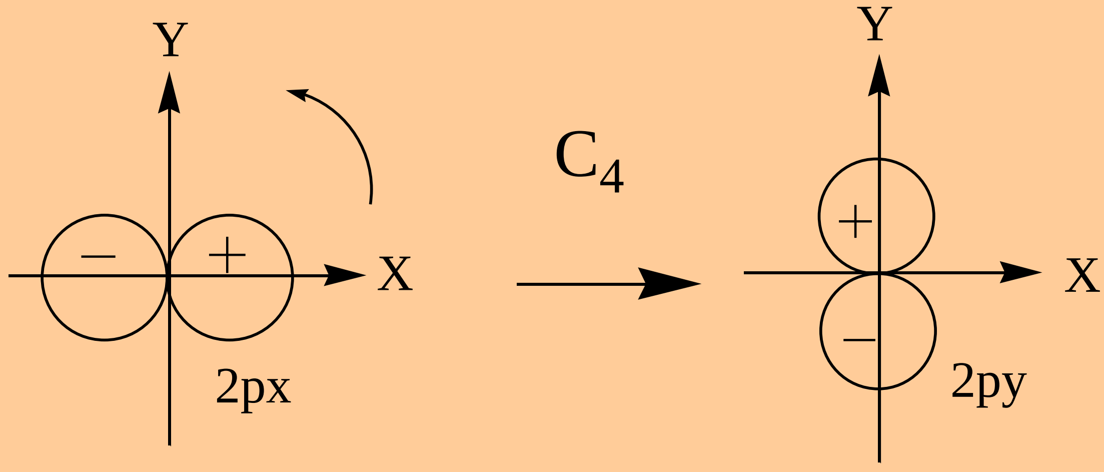
$$\hat{R}_2\hat{R}_1 \sim \mathbf{R_2R_1}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \left(\mathbf{R_1}\right)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\xrightarrow{\hat{R}_2} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \left(\mathbf{R_2}\right)\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \left(\mathbf{R_2}\right)\left(\mathbf{R_1}\right)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

二、 对称操作作用于函数

直观定义：对称操作下一个函数的变换，相当于对函数的图形施加一个对称操作。



$$2p_x = Nxe^{-(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/2}$$

$$2p_y = Nye^{-(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/2}$$

数学定义：对称操作算符

$$\boxed{\hat{O}_R f(\vec{r}) = f\left(R^{-1}\vec{r}\right)}$$

即：对函数 $f(\vec{r}) = f(x, y, z)$ 进行变换，具体的运算规则就是把函数的变量 $\vec{r}$ 用 $\hat{R}^{-1}\vec{r}$ 代替，函数的形式不变。

说明 ：

$$f(\vec{r}) \xrightarrow{\hat{R}} g(\vec{r}\,') = f(\vec{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\vec{r}\,'\right)$$

施行操作后，空间一个点的坐标变了，函数的形式变了，新的函数在新的点的值与原函数在变换前的点的值相同。（几何意义：函数对应的图形不变）。

故对称操作算符作用后的结果：

$$g(\vec{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\vec{r}\right)$$

约定记号：

$$\hat{O}_R f \equiv \hat{R} f$$

例： $$2p_{\mathrm{x}} = Nr\sin\theta\cos\varphi e^{-r/2} = Nxe^{-(x^2+y^2+z^2)^{1/2}/2}$$

求 $\hat{C}_4(2p_x) = ?$

解：

$$\hat{C}_4^{-1}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \hat{C}_4^3\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 270^0 & -\sin 270^0 & 0 \\ \sin 270^0 & \cos 270^0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$$

$\therefore$ $$\hat{C}_4(z)f(x,y,z) = f(y,-x,z)$$

$\therefore$ $$\hat{C}_4(z)(2p_x) = Nye^{-\left[y^2+\left(-x^2\right)+z^2\right]^{\frac{1}{2}}/2} = 2p_y$$

或用球坐标系：

$$(r,\theta,\varphi)\xrightarrow{\hat{C}_4^{-1}}\left(r,\theta,\varphi-\frac{\pi}{2}\right)$$

$\therefore$

$$\hat{C}_4(2)\left[2p_x\right]=Nr\sin\theta\cos\left(\varphi-\frac{\pi}{2}\right)e^{-\frac{r}{2}}$$

$$=Nr\sin\theta\sin\varphi e^{-\frac{r}{2}}$$

$$=2p_y$$

三、函数空间作为对称操作的表示空间

考虑一组线性独立的函数： $f_1, f_2 \cdots f_n$

其所有的线性组合构成一个线性空间： $H\{f_1, \cdots f_n\}$

如果在对称操作下满足封闭性，即：

若： $g = \sum_i C_i f_i \quad \in \quad H$

则： $\hat{R}g = g' \quad \in H$

则称该函数空间构成对称操作 $\hat{R}$ 的一个表示空间（不变空间或荷载空间）。称 $\{f_i\}$ 为 H 的基函数。

由一组基函数在下的变换性质，可以得到对称操作的一个表示：

$$\hat{R}(f_1, f_2, \cdots f_n) = (g_1, \cdots g_n) = (f_1, f_2, \cdots f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots \\ R_{21} & R_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}_{n\times n}$$

例：

$$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2) \xrightarrow{\hat{C}_3} ?$$

$$\hat{R}f(\vec{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\vec{r}\right)$$

$$\hat{C}_3^{-1}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix}$$

例：

$$\left(f_1, f_2, f_3\right) = \left(x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2\right) \xrightarrow{\hat{C}_3} ?$$

$$\hat{R}f(\vec{r}) = f\left(\hat{R}^{-1}\vec{r}\right)$$

$$\hat{C}_3^{-1}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix}$$

所以：

$$\hat{C}_3\left(x^2 - y^2\right) = x'^2 - y'^2 = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 - \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)^2$$

$$= -\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 - \sqrt{3}xy$$

$$= -\frac{1}{2}\left(x^2 - y^2\right) - \frac{\sqrt{3}}{2}(2xy) \quad = \left(f_1, f_2, f_3\right)\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

所以：

$$\hat{C}_3\left(x^2-y^2\right)=x'^2-y'^2=\left(-\frac{1}{2}x+\frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2-\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x-\frac{1}{2}y\right)^2$$

$$=-\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{2}y^2-\sqrt{3}xy$$

$$=-\frac{1}{2}\left(x^2-y^2\right)-\frac{\sqrt{3}}{2}(2xy)=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0\end{pmatrix}$$

同理，

$$\hat{C}_3(2\mathrm{xy})=\frac{\sqrt{3}}{2}\left(x^2-y^2\right)-\frac{1}{2}(2xy)=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3\left(x^2+y^2\right)=x^2+y^2=\left(f_1,f_2,f_3\right)\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

$\therefore$ $$\hat{C}_3(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

----- $\hat{C}_3$ 的一个三维表示。

推广：　C3V点群的其它对称操作

$$\hat{\sigma}_V^{-1}(xz)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_V(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

由对称操作的乘法关系，可以得到其它各对称操作的矩阵表示。

总之，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 ）：

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

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

同理，如选取基函数为：

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

可以得到C3V点群6个对称操作的矩阵表示　（Γ2）　：

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

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

基函数有变换关系：

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

即：

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

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

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

则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：

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

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

称它们为等价表示，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。