现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德 蒋平 陆奋 编著

科学出版社

现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德　蒋　平　陆　奋　编著

科　学　出　版　社

内 容 简 介

群及其表示理论是处理具有一定对称性的物理体系的一种有力工具、本书在论述群及其表示理论的基础上，着重介绍群论在原子、分子和晶体等物理体系中的应用．全书共分五章，包括群和群表示的基本理论、群表示与薛定谔方程、完全转动群的不可约表示和角动量、群论在原子结构方面的应用及空间群的表示与应用．

本书可供大专院校物理系及有关专业的教师、研究生和高年级学生参考．

现代物理学丛书

群论及其在物理学中的应用

谢希德 蒋 平 陆 奋 编著

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年8月第一版 开本：850×1168 1/32

1986年8月第一次印刷 印张：15

印数：精 1—1,800 插页：精 3 平 2

平 1—2,500 字数：396,000

统一书号：13031·3234

本社书号：4610·13—3

定价：布脊精装：5.05 元
平 装：4.25 元

《现代物理学丛书》编委会

前　　言

群及其表示理论，作为数学的一个分支，是处理具有一定对称性的物理体系的一种有力工具．利用群论方法，可以直接对体系的许多性质作出定性的了解，可以简化复杂的计算，也可以预言物理过程的发展趋向． 作为一门课程，《群论及其在物理学中的应用》也应是物理系研究生的必读课程或高年级大学生的选修课程．本书正是为了适应这一需要而编写的．

本书是在历年复旦大学物理系部分研究生使用的讲义基础上经补充、修订而成的．全书共分五章．第一章从群的基本性质开始，介绍了群的表示理论，并且相当详细地介绍了三十二个晶体点群的对称操作．第二章在了解不可约表示基矢性质的基础上，主要分析薛定谔方程的对称性，并且具体讨论了群论在矩阵元计算、组成杂化轨道以及分子正则振动等方面的应用．此外，作为微扰算符影响的具体例子，介绍了完全转动群的不可约表示按点群的简约．第三章，在详细讨论完全转动群的不可约表示之后，介绍了其在角动量耦合以及不可约张量算符方面的应用，同时还介绍了双点群的性质和时间反演对称性． 第四章在微扰理论的体系中，应用群论分别讨论计入电子间的库仑相互作用，自旋-轨道耦合，具有一定对称性的晶体场，外磁场以及超精细结构等因素的影响后原子状态的变化，集中介绍群论在原子体系中的应用．最后一章则在详细讨论空间群及其不可约表示的基础上，介绍群论在晶体能带理论和晶格振动方面的应用．限于篇幅，排列群在本书中只作为群的一个具体例子提及，而并未作专门的详细讨论．在每章正文后面均附有主要的参考资料目录以及一定数量的习题，以便帮助读者比较深入地掌握有关内容．

作为一门研究生课程使用的教材，本书的内容是建立在大学

物理系毕业生的知识水平基础之上的．因此，对其他方面的读者，在阅读本书时要求具有初等量子力学和固体物理学的知识基础．

在本书编写过程中，得到了科学出版社的热情支持，陆栋同志详细地阅读了全部书稿，提出了许多宝贵的意见，给编者以很大帮助，曹佩芳同志草绘了全部插图，在此一并志谢．

编　者

一九八四年七月

目　　录

第一章　群和群表示 ………………………………………… 1
§1.1　群的定义和有限群的几个性质 ………………………… 1
§1.2　子群和商群 ………………………………………… 4
§1.3　同构群与同态群，核 ………………………………… 11
§1.4　群的矩阵表示与有关的定理 ………………………… 12
§1.5　有关不可约表示的几个定理 ………………………… 16
§1.6　不可约表示的特征标 ……………………………… 25
§1.7　规则表示 ………………………………………… 29
§1.8　直接乘积 ………………………………………… 35
§1.9　几种常见的群 ……………………………………… 38
§1.10　晶体中对称操作的数学描述 ……………………… 41
§1.11　晶体中的基本对称操作 …………………………… 46
§1.12　32个点群 ………………………………………… 50
§1.13　32个点群的特征标 ……………………………… 70
第一章习题 ………………………………………………… 84
参考文献 …………………………………………………… 85
第二章　群表示与薛定谔方程 ……………………………… 87
§2.1　函数与算符的对称变换 …………………………… 87
§2.2　哈密顿算符的变换性质 …………………………… 90
§2.3　群表示与函数空间的基矢 ………………………… 92
§2.4　不可约表示基矢的性质 …………………………… 107
§2.5　薛定谔方程的解与哈密顿量的群 ………………… 117
§2.6　矩阵元的计算 ……………………………………… 121
§2.7　简并态的微扰理论 ………………………………… 123
§2.8　轴转动群和完全转动群 …………………………… 127
§2.9　完全转动群的不可约表示按点群的简约 ………… 131
§2.10　杂化轨道的组合 ………………………………… 137

§2.11 分子轨道(MO)理论 …… 144
§2.12 分子振动的简正模式与简正坐标 …… 150
§2.13 振动谱的选择定则 …… 168
§2.14 振动波函数的对称性 …… 174
§2.15 原子振动-电子相互作用,杨-特勒(Jahn-Teller)效应…… 182
第二章习题 …… 185
参考文献 …… 187
第三章 完全转动群的不可约表示和角动量…… 188
§3.1 用欧勒角描述转动的完全转动群的不可约表示…… 188
§3.2 二维么正群…… 191
§3.3 由二维么正群导出的完全转动群的不可约表示…… 197
§3.4 无穷小转动算符和角动量算符…… 202
§3.5 角动量耦合与矢量耦合系数…… 210
§3.6 矢量耦合系数的性质…… 218
§3.7 Clebsch-Gordan 系列 …… 224
§3.8 张量算符…… 229
§3.9 不可约张量算符矩阵元的简约, Wigner-Eckart 定理…… 236
§3.10 三个角动量的耦合, Racah 系数…… 240
§3.11 自旋角动量 …… 250
§3.12 计入自旋转动耦合的哈密顿算符所属的群 …… 252
§3.13 双点群的性质与特征标表 …… 257
§3.14 时间反演对称算符 …… 271
§3.15 计入时间反演后电子系能级的简并度 …… 278
第三章习题 …… 288
参考文献 …… 289
第四章 群论在有关原子结构问题中的应用…… 290
§4.1 顺磁晶体中的晶体场…… 290
§4.2 晶体微扰势矩阵元的计算…… 295
§4.3 多电子体系的薛定谔方程…… 305
§4.4 Russel-Saunder 耦合能量的计算 …… 309
§4.5 在外加磁场下能级的分裂…… 334
§4.6 超精细结构…… 339
第四章习题 …… 347

参考文献 …… 348
第五章　空间群表示 …… 349
§5.1　描述转动及平移算符的性质 …… 349
§5.2　空间群 …… 351
§5.3　布喇非格子 …… 353
§5.4　纯平移群的不可约表示 …… 356
§5.5　群的分导表示，Frobenius 定理 …… 359
§5.6　群的诱导表示 …… 361
§5.7　诱导表示的特征标，Frobenius 互易原理 …… 367
§5.8　诱导表示的不可约性 …… 369
§5.9　正则子群的共轭表示 …… 371
§5.10　第二类小群 …… 380
§5.11　简单空间群的不可约表示的诱导 …… 389
§5.12　简单空间群不可约表示与晶体能带结构 …… 398
§5.13　自由电子近似计算立方晶体的能带结构 …… 402
§5.14　非简单空间群不可约表示的诱导 …… 406
§5.15　金刚石型晶体（空间群 O_h^7）波矢群的不可约表示的特征标 …… 412
§5.16　空间群不可约表示直接乘积的简约 …… 418
§5.17　晶体晶格振动的正则模式 …… 427
§5.18　晶体红外吸收与拉曼散射的选择定则 …… 441
第五章习题 …… 450
参考文献 …… 452
附录 …… 453
一、并矢 …… 453
二、矩阵 …… 454
三、矢量耦合系数 $A_{mm_1m_2}^{jj_1j_2}$ …… 458
四、Hartree-Fock-Slater 方程 …… 468

第一章 群和群表示

本章将介绍群和群表示的基本定义、性质以及有关的基本定理．先从抽象群的定义和性质出发，逐步介绍同晶体性质有关的点群，最后介绍有关群表示的重要的基本定理．在叙述中对于线性代数中已介绍过的基本定理不再证明，而只是引用其结果．

§1.1 群的定义和有限群的几个性质

1.1.1 群的定义

凡是满足下面几个条件的元素集合或操作集合均称为群，常以G表示．如果用A_1，A_2，$\cdots$等表示群G中所包含的元素或操作，即$A_i \in G$，$i=1,2,\cdots$，或集合$\{A_i\}$必须满足下述条件：

（1）群中任何一对操作或元素A_i与A_j的乘积A_k是唯一的和单值的，A_k仍是集合中的一个操作或元素，

$$A_iA_j = A_k,\ i=j \text{ 或 } i \neq j. \tag{1.1-1}$$

（2）群中的元素集合一定要包含不变元素(或操作)，常以E表示，$E\in G$，E具有下列特性：

$$EA_i = A_iE = A_i, \tag{1.1-2}$$

其中$A_i \in G$是群G中的任何一个元素．

（3）任意三个元素(或操作)的乘积满足组合定则

$$(A_iA_j)A_k = A_i(A_jA_k). \tag{1.1-3}$$

（4）如果群中包含元素A_i，也一定包含A_i的逆元素A_i^{-1}，

$$A_iA_i^{-1} = A_i^{-1}A_i = E. \tag{1.1-4}$$

在这里应该指出，条件(1)所得的乘积A_k与A_i及A_j的次序有关，$A_iA_j=A_k$意味着A_j，A_i依次作用的结果与A_k的作用相同，如果$A_iA_j=A_jA_i$，则元素A_i与A_j是对易的．在一般情况

下，群中的任何两个元素 A_i 与 A_j 不一定对易.

在本书中以 G 代表群，属于群 G 的元素（或操作）$A_i(i=1,2,\cdots)$ 用 $A_i\in G$ 来标志.

如果群 G 的元素（或操作）的个数是有限的，这个群称为有限群. 在本书中我们主要讨论有限群.

1.1.2 有限群的基本性质

（1）*群阶*　有限群中各不相同元素的数目称为群阶，用 g 表示.

（2）*乘积表*　常用乘积表来记述群中所有元素（或操作）之间的乘积，表 1.1-1 给出一个六阶群的乘积表.

表 1.1-1　六阶群的乘积表

	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
E	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
A_1	A_1	E	A_4	A_5	A_2	A_3
A_2	A_2	A_5	E	A_4	A_3	A_1
A_3	A_3	A_4	A_5	E	A_1	A_2
A_4	A_4	A_3	A_1	A_2	A_5	E
A_5	A_5	A_2	A_3	A_1	E	A_4

可以看出，表中的每一行及每一列中，各元素只出现一次. 这是一个很明显的定理，可以很容易得到证明，因为如果某个元素在表中出现两次，

$$A_iA_j=A_k$$

和

$$A_iA_l=A_k,\ A_l\neq A_j,$$

则

$$A_i^{-1}A_iA_j=EA_j=A_j=A_i^{-1}A_k,\tag{1.1-5}$$

$$A_i^{-1}A_iA_l=EA_l=A_l=A_i^{-1}A_k.\tag{1.1-6}$$

由于 A_i^{-1} 也是群 G 中的元素，以上两式表明两个元素的乘积不是单值的，显然与群的定义(1)相违背.

（3）*元素的阶*　如果 $A_i\in G$，则满足 $A_i^a=E$ 的最小正整

数 α 称为元素 A_i 的阶. 在表(1.1-1)所示的六阶群中,由于

$$A_1^2 = A_2^2 = A_3^2 = E,$$

所以 A_1, A_2, A_3 都是二阶的元素;

$$A_4^3 = A_5^3 = E,$$

A_4, A_5 都是三阶的元素.

(4) *共轭元素* 如果 A_i, A_j, X 都是群 G 的元素, 则 $A_i \in G, A_j \in G, X \in G$, 如果

$$XA_iX^{-1} = A_j, \tag{1.1-7}$$

则元素 A_i 称为 A_j 的共轭元素. 显然,群的任一元素 A_i 是自身的共轭元素.

$$EA_iE^{-1} = A_i. \tag{1.1-8}$$

又如

$$A_i = X^{-1}A_jX. \tag{1.1-9}$$

设 $X^{-1} = Y, \ Y \in G, \ X = Y^{-1},$

则式(1.1-9)可写成

$$YA_jY^{-1} = A_i, \tag{1.1-10}$$

元素 A_j 也是 A_i 的共轭元素,因此共轭关系是相互的.

如果 A_i 与 A_j 互为共轭, A_j 与 A_k 互为共轭, 则 A_i 也与 A_k 互为共轭. 这个性质可以证明如下: 因为

$$XA_iX^{-1} = A_j, \qquad X \in G, \tag{1.1-11}$$

$$YA_jY^{-1} = A_k, \qquad Y \in G, \tag{1.1-12}$$

$$YA_jY^{-1} = YXA_iX^{-1}Y^{-1} = YXA_i(YX)^{-1}. \tag{1.1-13}$$

令

$$YX = Z, \ ZA_iZ^{-1} = A_k, \tag{1.1-14}$$

由 $Y \in G, X \in G$ 知 $Z \in G$,因此 A_i 也与 A_k 互为共轭,这个性质又称为共轭的传递性.

(5) *类* 群中彼此共轭的元素组成类, 仍以表 1.1-1 所示的六阶群为例,根据乘积表,可得到下面的结果:

$$EA_1E^{-1}=A_1,\quad EA_4E^{-1}=A_4,$$
$$A_1A_1A_1^{-1}=A_1,\quad A_1A_4A_1^{-1}=A_5,$$
$$A_2A_1A_2^{-1}=A_3,\quad A_2A_4A_2^{-1}=A_5,$$
$$A_3A_1A_3^{-1}=A_2,\quad A_3A_4A_3^{-1}=A_5,$$
$$A_4A_1A_4^{-1}=A_2,\quad A_4A_4A_4^{-1}=A_4,$$
$$A_5A_1A_5^{-1}=A_3,\quad A_5A_4A_5^{-1}=A_4.$$

因此，在这个六阶群中，$A_1A_2A_3$ 组成一类，A_4A_5 组成另一类，不变元素 E 则自成一类，可表示成

$$C_1=E,\ C_2=\{A_1,A_2,A_3\},C_3=\{A_4,A_5\}. \tag{1.1-15}$$

同类的元素有相同的阶．因为

$$(XA_iX^{-1})^n=XA_iX^{-1}(XA_iX^{-1})\cdots(XA_iX^{-1})$$
$$=XA_i^nX^{-1}=XEX^{-1}=E,$$

即如 $A_i^n=E$，则$(XA_iX^{-1})^n$ 也等于 E，从而证明了 A_i 与其共轭元素 XA_iX^{-1} 有相同的阶．

§1.2 子群和商群

1.2.1 子群的定义

如果在群G的元素集合中能找到某一部分元素，则称为子集合 H，用符号 $H\subset G$ 来表示，而且子集合H的元素组成群，则H称为G的子群．如果子集合H是G的子群，H的元素只要满足下面的两个条件：

(I) H中的任何两个元素的乘积仍在H之中；

(II) H中的每一个元素的逆元素仍在H之中．

由于 $H\in G$，G中的元素的乘积满足组合定律，因此H的元素必然满足§1.1 所给的条件(3)，在这里不必重复．同时，由于上述条件(I)、(II)以及逆元素的定义，子集合也必包含不变元素 E．如G是有限群，对G中任何一个阶为 n 的元素 A_i，下列关系就成立：

$$A_i^n=A_iA_i^{n-1}=E=A_i^{n-1}A_i,$$

即 A_i 的逆元素是 A_i^{n-1}，因此子集合H的元素只要满足本节所述

的条件(I)，也必然满足条件(II).

以表 1.1-1 的六阶群为例，子集合 $\{E, A_1\}$、$\{E, A_2\}$、$\{E, A_3\}$ 及 $\{E, A_4, A_5\}$ 都是 G 的子群. 可以按照类的定义将子群的元素分类，容易证明子群 $\{E, A_4, A_5\}$ 中的三个元素各成一类，而在群 G 中 A_4, A_5 是同类的，由此可知在群 G 中同属一类的元素，在子群 H 中不一定再属同一类.

1.2.2 陪集的定义和有关的定理

(1) 定义　设子群 $H \subset G$，H 的元素集合是 $\{E, B_1, B_2, \cdots\}$ 如有 $N \in G$，但不在 H 中，则集合 $\{NE, NB_1, NB_2 \cdots\}$ 称为元素 N 所产生的子群 H 的左陪集，而集合 $\{EN, B_1N, B_2N \cdots\}$ 称为元素 N 所产生的子群 H 的右陪集.

(2) 有关陪集的几个定理

定理一　陪集中的元素互不相同，也不同于子群的元素.

证　(i) 如果 $NB_i = NB_j$，则 $B_i = B_j$ 与子群的定义不符合，因此 $NB_i \neq NB_j$.

(ii) 如果 $NB_i = B_k$，$B_k \in H$，则 $N = B_k B_i^{-1}$，即 $N \in H$，与陪集的定义不符，因此 NB_i 不可能是 H 中的元素.

定理二　同一个子群的两个右陪集(或左陪集)的元素完全相同，或完全不相同.

证　设 $H \subset G$，H 的元素是 $\{E, B_1, B_2, \cdots\}$. 如 $X \in G$，$Y \in G$，由 X 产生的右陪集是 $\{EX, B_1X, B_2X \cdots\}$，由 Y 产生的右陪集是 $\{EY, B_1Y, B_2Y \cdots\}$. 如果

$$B_kX = B_lY,$$

则 $B_l^{-1}B_k = YX^{-1}$，由于 $B_l^{-1}B_k \in H$，则 $YX^{-1} \in H$.

根据乘积表的性质 $\{EYX^{-1}, B_1YX^{-1}, B_2YX^{-1} \cdots\}$ 就是子群 H，也就是说它的右陪集 $\{EYX^{-1}X, B_1YX^{-1}X, B_2YX^{-1}X \cdots\}$ 与子集合 $\{EX, B_1X, B_2X \cdots\}$ 完全相同，只是元素的排列次序可能不相同. 这也就证明了如

$$B_kX = B_lY,$$

则两个右陪集的所有元素完全相同. 反之,可以证明,在两个陪集中如有一个元素不同,则所有元素都是不同的.

定理三 子群H的阶h是群G阶g的因子,$l=\frac{g}{h}$,整数l称为子群的指数.

在G中选元素X, X不在H中. 用X组成子群H的右陪集$\{EX, B_1X, B_2X\cdots\}$,我们用HX代表这个陪集. 在G中如再选一个元素Y,Y不在H也不在右陪集HX中,则根据上述定理HY的元素集合与H和HX都完全不同,因此可将群的元素集合写成

$$\{G\}=\{H\}+\{HX\}+\{HY\}+\{HZ\}+\cdots,$$

即群的元素集合将在子群$\{H\}$及其右陪集$\{HX\}\{HY\}$(或左陪集)…等出现,因此G的阶g是子群H的阶h的整数倍,$g=lh$.

例 对于表 1.1-1 所示的六阶群,已经指出$\{E, A_4, A_5\}$是一个子群,取其右陪集$\{EA_1, A_4A_1, A_5A_1\}=\{A_1, A_3, A_2\}$和左陪集$\{A_1E, A_1A_4, A_1A_5\}=\{A_1, A_2, A_3\}$. 这里,这两个陪集的元素集合是完全相同的.

1.2.3 内积与共轭子群

(1) *内积* 如果群G中有两组元素集合

$$\{X, Y, \cdots\}, \{X', Y', \cdots\}.$$

$$\{X, Y, \cdots\}\cdot\{X', Y', \cdots\}=\{XX', XY', \cdots YX', YY', \cdots\} \qquad (1.2\text{-}1)$$

称为两个集合的内积(又名正常乘积). 在式(1.2-1)右方的集合中只取不同的元素.

例 表 1.1-1 的六阶群中$\{A_1, A_2\}$和$\{A_3, A_5\}$的内积为$\{A_1, A_2\}\cdot\{A_3, A_5\}=\{A_5, A_3, A_4, A_1\}$.

(2) *共轭子群* 设子群$H_1\subset G$, $H_1=\{E, B_1, B_2\}$. 如$X\in G$,取$H_2=XH_1X^{-1}$,即元素集合$\{XEX^{-1}, XB_1X^{-1}, XB_2X^{-1}\}$,那末$H_2$也是$G$的子群,并称之为$G$中$H_1$的共轭子群.

例 令表 1.1-1 中的子群$\{E, A_1\}=H_1$,取$X=A_4$,

$$A_4A_1A_4^{-1} = A_2,\ A_4EA_4^{-1} = E,$$

即 $\{E_1, A_2\} = H_2$ 是 H_1 的共轭子群，那么也可把 H_2 看成是 X 与 H_1X^{-1} 的内乘积，

$$H_2 = X \cdot H_1X^{-1}$$

1.2.4 不变子群（自轭子群或正则子群）

如果对于所有在 G 中的元素 X，元素集合 $X \cdot HX^{-1}$ 与 H 相同，则 H 称为不变子群，又名自轭子群或正则子群。显然，不变子群必包含 G 的一个或几个完全的类，可以证明表 1.1-1 所示的六阶群的子群 $\{E, A_4, A_5\}$ 即不变子群，下面证明几个与不变子群有关的重要定理。

定理一 不变子群的左陪集与右陪集相等。

证 这个定理也可看做是不变子群的定义。如果 $H \cdot X = X \cdot H$，则 $H = X \cdot HX^{-1}$，这就是不变子群的定义。反之，由于 $H = X \cdot HX^{-1}$，如

$$H = \{E,\ B_1, B_2, \cdots B_l\},$$

$$XH = \{XE, XB_1, XB_2, \cdots XB_l\},$$

$$XHX^{-1} = \{XEX^{-1}, XB_1X^{-1} \cdots XB_lX^{-1}\}$$

$$= \{E, B_1, B_2, \cdots B_l\},$$

因此可将右陪集的元素集合写成

$$HX = \{EX, B_1X, B_2X \cdots B_lX\}$$

$$= \{XEX^{-1}X, XB_1X^{-1}X, \cdots XB_lX^{-1}X\}$$

$$= \{XE, XB_1 \cdots XB_l\} = XH,$$

即证明了不变子群左陪集与右陪集有相同的元素集合。表 1.1-1

表 1.2-1 商群乘积表

	H_N	C_N
H_N	H_N	C_N
C_N	C_N	H_N

表 1.2-2

	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
E	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1	1	6	3	4	5	2	7	E	9	10	11	8	13	14	15	12	17	18	19	16	21	22	23	20
2	2	8	12	16	9	1	20	13	5	19	21	6	E	23	17	3	15	22	10	4	11	18	14	7
3	3	9	13	17	10	6	21	14	2	16	22	7	1	20	18	4	12	23	11	5	8	19	15	E
4	4	10	14	18	11	7	22	15	3	17	23	E	6	21	19	5	13	20	8	2	9	16	12	1
5	5	11	15	19	8	E	23	12	4	18	20	1	7	22	16	2	14	21	9	3	10	17	13	6
6	6	7	4	5	2	3	E	1	10	11	8	9	14	15	12	13	18	19	16	17	22	23	20	21
7	7	E	5	2	3	4	1	6	11	8	9	10	15	12	13	14	19	16	17	18	23	20	21	22
8	8	20	16	9	1	12	13	2	19	21	6	5	23	17	3	E	22	10	4	15	18	14	7	11
9	9	21	17	10	6	13	14	3	16	22	7	2	20	18	4	1	23	11	5	12	19	15	E	8
10	10	22	18	11	7	14	15	4	17	23	E	3	21	19	5	6	20	8	2	13	16	12	1	9
11	11	23	19	8	E	15	12	5	18	20	1	4	22	16	2	7	21	9	3	14	17	13	6	10