

# 基函数的性质

**定理1** 函数  $\{\varphi_\lambda^j(\vec{r})\}$  成为群  $G$  的第  $j$  个不可约表示  $D_G^j$  的基函数的充要条件是  $l_j$  表示  $D_G^j$  的维数

$$\varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)^*_{\lambda\mu} P_R \varphi_\mu^j(\vec{r})$$

$\downarrow$  群  $G$  的阶

证明：若  $\varphi_\lambda^j(\vec{r})$  是不可约表示  $D_G^j$  的基函数，根据定义

$$P_R \varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \sum_{\mu} \varphi_\mu^j(\vec{r}) D^j(R)_{\mu\lambda}$$

$$P_R \varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \sum_{\mu} D^j(R)_{\mu\lambda} \varphi_\mu^j(\vec{r})$$

等式两边左乘  $D^i(R)_{\mu'\lambda'}^*$  并对所有群元求和

$$\begin{aligned} \sum_{R \in G} D^i(R)_{\mu'\lambda'}^* P_R \varphi_\lambda^j(\vec{r}) &= \sum_{R \in G} \sum_{\mu} D^i(R)_{\mu'\lambda'}^* D^j(R)_{\mu\lambda} \varphi_\mu^j(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu} \left[ \sum_{R \in G} D^i(R)_{\mu'\lambda'}^* D^j(R)_{\mu\lambda} \right] \varphi_\mu^j(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu} \frac{g}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu'\mu} \delta_{\lambda'\lambda} \varphi_\mu^j(\vec{r}) \end{aligned}$$

表示矩阵元的正交性定理

取  $j = i, \mu = \mu', \lambda = \lambda'$

$$\varphi_{\mu'}^i(\vec{r}) = \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D^i(R)_{\mu'\lambda'}^* P_R \varphi_{\lambda'}^i(\vec{r})$$

哑标置换,

$i \rightarrow j, \mu' \rightarrow \lambda, \lambda' \rightarrow \mu$

$$\varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)_{\lambda\mu}^* P_R \varphi_\mu^j(\vec{r})$$

必要性

# 充分性

反过来, 若已满足等式  $\varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)^*_{\lambda\mu} P_R \varphi_\mu^j(\vec{r})$  (\*)

则  $\{\varphi_\lambda^j(\vec{r})\}$  为不可约表示  $D_G^j$  的基

(\*) 式两边用  $P_S$  从左侧作用

$$P_S \varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)^*_{\lambda\mu} P_S P_R \varphi_\mu^j(\vec{r}) \quad \xrightarrow{R \rightarrow S^{-1}R}$$

重排定理

$$\begin{aligned} P_S \varphi_\lambda^j(\vec{r}) &= \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(S^{-1}R)^*_{\lambda\mu} P_S P_{S^{-1}R} \varphi_\mu^j(\vec{r}) \\ &= \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} \sum_v D^j(S^{-1})^*_{\lambda v} D^j(R)^*_{v\mu} P_R \varphi_\mu^j(\vec{r}) \\ &= \sum_v \underbrace{D^j(S^{-1})^*_{\lambda v}}_{\downarrow} \underbrace{\left[ \frac{l_j}{g} \sum_{R \in G} D^j(R)^*_{v\mu} P_R \varphi_\mu^j(\vec{r}) \right]}_{\downarrow} \end{aligned}$$

$$D^j(S)_{v\lambda} \quad \varphi_v^j(\vec{r})$$

**定理2:** 属于两个不等价不可约幺正表示的任意两个基函数，或属于同一不可约幺正表示的不同列的两个基函数相互正交。

证：属于  $D^j(G)$  的基为  $\{\varphi_\mu^j\}$   $\mu = 1, 2, \dots, m_j$

属于  $D^{j'}(G)$  的基为  $\{\varphi_{\mu'}^{j'}\}$ ， $\mu' = 1, 2, \dots, m_{j'}$

在幺正算符作用下： $(\varphi_\mu^j, \varphi_{\mu'}^{j'}) = (\hat{P}_R \varphi_\mu^j, \hat{P}_R \varphi_{\mu'}^{j'})$

$$\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R = 1, R \in G$$

幺正

$$\begin{aligned} &= \left( \sum_{\lambda=1}^{m_j} D_{\lambda\mu}^j(R) \varphi_\lambda^j, \sum_{\lambda'=1}^{m_{j'}} D_{\lambda'\mu'}^{j'}(R) \varphi_{\lambda'}^{j'} \right) \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} D_{\lambda\mu}^j(R)^* D_{\lambda'\mu'}^{j'}(R) (\varphi_\lambda^j, \varphi_{\lambda'}^{j'}) \end{aligned}$$

这是对任意  $R \in G$  都成立

把上式对群元素求和：

$$\begin{aligned}
 \sum_{R \in G} (\varphi_{\mu}^j, \varphi_{\mu'}^{j'}) &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \underbrace{\sum_{R \in G} D_{\lambda\mu}^j(R)^* D_{\lambda'\mu'}^{j'}(R)}_{\text{inner product sum}} (\varphi_{\lambda}^j, \varphi_{\lambda'}^{j'}) \\
 &= \frac{g}{m_j} \sum_{\lambda} \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} (\varphi_{\lambda}^j, \varphi_{\lambda}^{j'}) = \frac{g}{m_j} \delta_{jj'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \\
 &= \frac{g}{m_j} \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} \boxed{\sum_{\lambda} (\varphi_{\lambda}^j, \varphi_{\lambda}^{j'})} \quad \rightarrow \quad \text{内积之和}\lambda\text{无关, 取为}f
 \end{aligned}$$

∴

$$(\varphi_{\mu}^j, \varphi_{\mu'}^{j'}) = \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} \frac{f}{m_j}$$

不同表示

不同列的基函数

参看这个3-维表示

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; D(C_2(z)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; D(C_2(x)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; D(C_2(y)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$
$$D(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; D(\sigma_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; D(iC_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; D(iC_4^{-1}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

为方块对角矩阵，为右下角元素组成的1-维不可约表示 $D^{(1)}$ 及左上角元素组成的2-维不可约表示 $D^{(2)}$ ，则3-维可约表示可写成直和的形式：

$$D(a) = D^{(1)}(a) \oplus D^{(2)}(a)$$

$D^{(1)}$ 表示中的两个基矢 $e_x, e_y$ 正交，  
它们与 $D^{(2)}$ 表示中的基矢 $e_z$ 正交。

**定理3:** 若基函数  $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_l(\vec{r})$  满足

$$(\varphi_n(\vec{r}), \varphi_m(\vec{r})) = C \delta_{n,m}$$

则由这组基函数荷载的表示  $D_G$  是一个么正表示

**定理4:** 若  $\varphi_1(\vec{r}), \varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_l(\vec{r})$  是群  $G$  的表示  $D_G$  的基函数,

另有一套线性无关的函数  $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_l(\vec{r})$

它们可用基函数的线性组合表示出, 即  $\psi_m(\vec{r}) = \sum_{n=1}^l S_{nm} \varphi_n(\vec{r})$

那么, 函数  $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_l(\vec{r})$  荷载群  $G$  的表示  $D'_G$ , 且满足

$$D'(R) = S^{-1} D(R) S, \forall R \in G$$

**定理5:** 若 $\{\varphi_k^j\}$ 是群 $G$ 的第 $j$ 个么正表示的基函数, 则其

平方和在群 $G$ 的所有元作用下是不变的, 即

$$P_R \sum_k |\varphi_k^j|^2 = \sum_k |\varphi_k^j|^2$$

逆定理也成立, 如果线性无关集 $\{\varphi_k^j\}$ 满足上式, 则以 $\{\varphi_k^j\}$ 为基的表示是么正表示。

证明:

$$\begin{aligned}
 P_R \sum_k |\varphi_k^j|^2 &= P_R \sum_k \varphi_k^{j*} \varphi_k^j \\
 &= \sum_k \sum_{mn} \varphi_m^{j*} D^j(R)^*_{mk} \varphi_n^j D^j(R)_{nk} = \sum_k \sum_{mn} \varphi_m^{j*} \varphi_n^j D^j(R)^*_{mk} D^j(R)_{nk}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_k \sum_{mn} \varphi_m^{j*} \varphi_n^j D^j(R)^{\dagger}_{km} D^j(R)_{nk} = \boxed{\sum_k} \sum_{mn} \varphi_m^{j*} \varphi_n^j \boxed{D^j(R)^{\dagger}_{km} D^j(R)_{nk}} = \sum_m \varphi_m^{j*} \varphi_m^j \\
 &= \sum_k |\varphi_k^j|^2
 \end{aligned}$$

逆定理证明把等号的顺序倒过来看，利用基函数的线性无关性。

Discussion:

In quantum (wave) mechanics, this orthogonality relation would be written in terms of the orthogonality for the wave functions

$$\int \varphi_{n,j}^*(\vec{r}) \varphi_{n',j'} d^3r = \delta_{n,n'} \delta_{j,j'} ,$$

where the wave functions  $\varphi_{n',j'}$  and  $\varphi_{n,j}$  correspond to different energy Eigenvalues  $(n, n')$  and to different components  $(j, j')$  of a particular degenerate state, and the integration is usually performed in 3D space.

**Q:** what is the correspondence of  $(n, j)$  in the general irreducible representation?

Exercise:  $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$  理解基函数  
 $\hat{r} |\vec{r}\rangle = \vec{r} |\vec{r}\rangle, \langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \delta(\vec{r}' - \vec{r})$

Symmetry operations  $\hat{P}_R$  of the group of the equilateral triangle on basis functions taking  $(x, y, z)$  into  $(x', y', z')$

$\hat{P}_R$	$x'$	$y'$	$z'$	$x'^2$	$y'^2$	$z'^2$
$E = E$	$x$	$y$	$z$	$x^2$	$y^2$	$z^2$
$C_3 = F$	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y - \sqrt{3}x)$	$z$	$\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 - 2\sqrt{3}xy)$	$\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 + 2\sqrt{3}xy)$	$z^2$
$C_3^{-1} = D$	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y + \sqrt{3}x)$	$z$	$\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 + 2\sqrt{3}xy)$	$\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 - 2\sqrt{3}xy)$	$z^2$
$C_{2(1)} = A$	$-x$	$y$	$-z$	$x^2$	$y^2$	$z^2$
$C_{2(2)} = B$	$\frac{1}{2}(x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y - \sqrt{3}x)$	$-z$	$\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 - 2\sqrt{3}xy)$	$\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 + 2\sqrt{3}xy)$	$z^2$
$C_{2(3)} = C$	$\frac{1}{2}(x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y + \sqrt{3}x)$	$-z$	$\frac{1}{4}(x^2 + 3y^2 + 2\sqrt{3}xy)$	$\frac{1}{4}(y^2 + 3x^2 - 2\sqrt{3}xy)$	$z^2$

$$\hat{P}_R f(x, y, z) = f'(x, y, z)$$

$$\hat{P}_R \varphi_\lambda^j(\vec{r}) = \sum_{\mu} \varphi_\mu^j(\vec{r}) D^j(R)_{\mu\lambda} \quad \langle \varphi_\mu^j | \hat{P}_R | \varphi_\lambda^j \rangle = D^j(R)_{\mu\lambda}$$

读懂表格：

$D_3$ : Schoenflies  
 (32): Hermann-Mauguin symbol

**Table 4.2.** Character Table for Group  $D_3$  (rhombohedral)

$D_3(32)$			$E$	$2C_3$	$3C'_2$
$x^2 + y^2, z^2$		$A_1$	1	1	1
	$R_z, z$	$A_2$	1	1	-1
$(xz, yz)$	$(x, y)$	$E$	2	-1	0
$(x^2 - y^2, xy)$	$(R_x, R_y)$				

$R_z = xp_y - yp_x$  : 以  $Z$  轴为转轴的角动量分量轴矢量，  
 或称赝矢量, check 与之相关的  $A_2$  表示。

不同于极矢量（比如坐标，动量。。。）  
 与坐标轴同步变换

The previous discussion of basis vectors assumed that we already knew how to write down the basis vectors. In many cases, representative basis functions are tabulated in the character tables. However, suppose that we have to find basis functions for the following cases:

- (a) An irreducible representation for which no basis functions are listed in the character table; or
- (b) An arbitrary function.

In such cases the basis functions can often be found using *projection operators*  $\hat{P}_{\lambda\mu}$ , not to be confused with the symmetry operators  $\hat{P}_R$

# 投影算符：建立与对称操作的关系

何为投影： $\hat{P}_{\lambda\mu}^i \varphi_\mu^i \equiv \varphi_\lambda^i$

$$\hat{P}_R \varphi_\mu^j = \sum_\lambda D_{\lambda\mu}^j(R) \varphi_\lambda^j$$

Q: 已知矩阵表示，求基矢

假设  $\hat{P}_{\lambda\mu}^i = \sum_R A_{\lambda\mu}(R) \hat{P}_R$ ，求展开系数  $A_{\lambda\mu}(R)$

$$\hat{P}_{\lambda\mu}^i \varphi_\mu^i \equiv \varphi_\lambda^i = \sum_R A_{\lambda\mu}(R) \hat{P}_R \varphi_\mu^i$$

$$1 = (\varphi_\lambda^i, \varphi_\lambda^i) = (\varphi_\lambda^i, \sum_R A_{\lambda\mu}(R) \hat{P}_R \varphi_\mu^i) = \sum_R A_{\lambda\mu}(R) D_{\lambda\mu}^i(R)$$

$$\text{已知 } 1 = \frac{l_i}{g} \sum_R D_{\lambda\mu}^i(R)^* D_{\lambda\mu}^i(R)$$

$$A_{\lambda\mu}(R) = \frac{l_i}{g} D_{\lambda\mu}^i(R)^*$$

所以，投影算符：

$$\hat{P}_{\lambda\mu}^i = \frac{l_i}{g} \sum_R D_{\lambda\mu}^i(R)^* \hat{P}_R$$

# 反过来凑

$$\hat{P}_R \varphi_\mu^j = \sum_\lambda D_{\lambda\mu}^j(R) \varphi_\lambda^j$$

两边左乘  $\sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^*$ ，则：

$$\begin{aligned} \sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^* \hat{P}_R \varphi_\mu^j &= \sum_\lambda \sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^* D_{\lambda\mu}^j(R) \varphi_\lambda^j \\ &= \sum_\lambda \frac{g}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \varphi_\lambda^j = \frac{g}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\mu'} \varphi_{\lambda'}^j \end{aligned}$$

即：

$$\frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^* \hat{P}_R \varphi_\mu^j = \delta_{ij} \delta_{\mu\mu'} \varphi_{\lambda'}^j$$

定义投影算符：

$$P_{\lambda'\mu'}^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^* \hat{P}_R \quad \text{—— (*)}$$

投影算符: 
$$P_{\lambda'\mu'}^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D_{\lambda'\mu'}^i(R)^* \hat{P}_R \quad \text{--- } (*)$$

∴ 原式为: 
$$P_{\lambda'\mu'}^i \varphi_\mu^j = \delta_{ij} \delta_{\mu\mu'} \varphi_{\lambda'}^j$$

它说明: 一个表示里的基函数不能投影到别的表示中去, 而只能在自己表示中的基之间相互投影, 即当  $i = j, \mu' = \mu$  时,  $\lambda' \rightarrow \lambda$ ,

$$P_{\lambda\mu}^i \varphi_\mu^i = \varphi_\lambda^i$$

↓  $\lambda = \mu$

$$P_{\mu\mu}^i \varphi_\mu^i = \varphi_\mu^i$$

对  $\mu$  求和

$$P_{\mu\mu}^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D_{\mu\mu}^i(R)^* \hat{P}_R$$

$$P^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} \chi^i(R)^* P_R$$

投影到自身: 只包含  
对角元, 指标  $\mu$  不求和

特征标投影算符

用意何在？

假定已知: (1)群 $G$ 某个不可约表示矩阵 $D^i(R)$   
(2) 形成表示的某个基函数

通过  $P_{\lambda\mu}^i \varphi_{\mu}^i = \varphi_{\lambda}^i$  求出其它基函数

任一函数  $\psi(\vec{r})$ ，可写为完备集基函数的线性组合，即

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j \sum_\alpha f_\alpha^j \varphi_\alpha^j(\vec{r}) \quad \text{以 } P_{kk}^i \text{ 作用其上}$$

$$\text{已知 } P_{kk}^i \equiv \frac{l_i}{g} \sum_{R \in G} D_{kk}^i(R)^* \hat{P}_R$$

$$P_{kk}^i \psi(\vec{r}) = \frac{l_i}{g} \sum_R \sum_j \sum_\alpha f_\alpha^j D_{kk}^i(R)^* \hat{P}_R \varphi_\alpha^j(\vec{r})$$

Due to the Wonderful Orthogonality Theorem

$$P_{kk}^i \psi(\vec{r}) = f_k^i \varphi_k^i(\vec{r})$$

可从包含有第  $i$  个不可约表示的基的任意函数中，将这个不可约表示的第  $k$  个基函数挑选出来。 $f_k^i$  是系数，没有归一化。求基函数：

1. 变化  $k$ ，求得每一个  $\varphi_k^i(\vec{r})$

2. 在  $\varphi_k^i(\vec{r})$  基础之上用  $P_{ik}^i \varphi_k^i(\vec{r})$  投影出  $\varphi_i^i(\vec{r})$ （已知表示矩阵）

用意何在？

假定已知: 群 $G$ 某个不可约表示矩阵 $D^i(R)$

不知道基函数

任意函数

1, 通过  $P_{\mu\mu}^i F \rightarrow \varphi_\mu^i$  求出第 $\mu$ 个基函数

2, 通过  $P_{\lambda\mu}^i \varphi_\mu^i = \varphi_\lambda^i$  求出其它基函数

P 78: 例1 (喀兴林书第一版)

请自行验证

$$P^i \varphi_\alpha^j(\vec{r}) = \delta_{ij} \varphi_\alpha^j(\vec{r})$$

作用于第  $j$  个不可约表示的第  $\alpha$  个基函数上，仍然是这个基函数

$$P^i \psi(\vec{r}) = b_i \varphi^i(\vec{r})$$

作用在含有不可约表示的基的任一函数上，可将不可约表示的基  $\varphi^i(\vec{r})$  求出。

这里  $\varphi^i(\vec{r}) = \sum_\alpha a_\alpha^i \varphi_\alpha^i(\vec{r})$ : 第  $i$  个表示的基函数的线性组合。

## 用意何在？

假定：只知道特征标表 $\chi^i(R)$ ，而表示矩阵 $D^i(R)$ 未知

不知道基函数

1, 选择合适的任意函数： $P^i F \rightarrow \varphi^i$

求出按照第 $i$ 个表示的基函数变换的函数：不能投影出具体的分量（component/partner），投影出分量的线性组合。

2, 以此为基础求矩阵表示

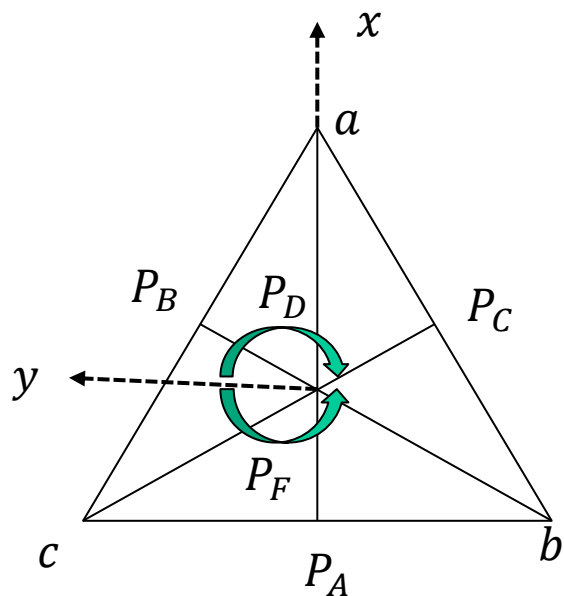
P 80: 例2 (喀兴林书第一版)

Dresselhaus' book

In dealing with physical problems it is useful to use physical insight in guessing at an appropriate “arbitrary function” to initiate this process for finding the basis functions and matrix representations for specific problems.

This is the strategy to pursue when you do not know either the matrix representations or the basis functions *a priori*

举例：等边三角形三个顶点上有三个等价原子的原子轨道线性组合



设三个等价原子位于等边三角形三个顶点，每个原子都处在相同的球对称基态上，由波函数 $\varphi_0(\vec{r}_i)$ 描述，下标  $i$  标记格点。

这里， $\varphi_0(\vec{r}_a), \varphi_0(\vec{r}_b), \varphi_0(\vec{r}_c)$  简记为  $a, b, c$

Table 3.6. Character table for P(3)

	$C_1$	$3C_2$	$2C_3$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_{1'}$	1	-1	1
$\Gamma_2$	2	0	-1

把这些原子轨道按照群的不可约表示变换组合成一个分子轨道：只有 $\Gamma_1, \Gamma_2$ 不可约表示包含在原子轨道 $a, b, c$ 的线性组合中。

The splitting from  $\hat{P}_R$

将  $\hat{P}_{kk}^i$  作用在一个原子轨道  $a$  上，从而得到表示  $\Gamma_n$  的一个基函数

$$P_{kk}^{(\Gamma_n)} a = \frac{l_n}{g} \sum_{R \in G} D_{kk}^i(R) * \hat{P}_R a = f_k^{(\Gamma_n)} |\Gamma_n k\rangle$$

$\Gamma_n$  是一维表示，从特征标表中读出  $D^{(\Gamma_n)}(R)$

$$P^{(\Gamma_n)} a = \frac{l_n}{g} \sum_{R \in G} \chi^{(\Gamma_n)}(R) * \hat{P}_R a = f^{(\Gamma_n)} |\Gamma_n\rangle$$

六个对称性算符：

$$E, A, B, C, D, F$$

对于恒等表示  $\Gamma_1$ ，特征标和矩阵元都是1

$$\begin{aligned} P^{(\Gamma_1)} a &= \frac{1}{6} (\hat{P}_E + \hat{P}_A + \hat{P}_B + \hat{P}_C + \hat{P}_D + \hat{P}_F) a \\ &= \frac{1}{6} (a + a + c + b + b + c) \\ &= \frac{1}{3} (a + b + c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P^{(\Gamma_1)} b &= P^{(\Gamma_1)} c = \\ &= \frac{1}{3} (a + b + c) \end{aligned}$$

这样，我们得到了随  $\Gamma_1$  变换的原子轨道线性组合。

类似地,

$$\begin{aligned} P^{(\Gamma_1')} a &= \frac{1}{6} (\hat{P}_E - \hat{P}_A - \hat{P}_B - \hat{P}_C + \hat{P}_D + \hat{P}_F) a \\ &= \frac{1}{6} (a - a - c - b + b + c) = 0 \end{aligned}$$

说明没有随着 $\Gamma_1'$  (基函数 $|z\rangle$ ) 变换的分子轨道 (来自于 $a, b, c$ 的线性组合)  
同理 $P^{(\Gamma_1')} b = P^{(\Gamma_1')} c = 0$

接下来求二维表示 $\Gamma_2$

$$P^{(\Gamma_2)} a = \frac{2}{6} (2\hat{P}_E - \hat{P}_D - \hat{P}_F) a = \frac{1}{3} (2a - b - c)$$

具体来说,

$$P_{11}^{(\Gamma_2)} a = \frac{1}{3} (2a - b - c)$$

$$P_{22}^{(\Gamma_2)} a = 0$$

思考: 分子轨道没有随着 $\Gamma_2$ 的第二个基函数 $|y\rangle$ 变换的性质。

$$|\Gamma_2, 1\rangle = |x\rangle, |\Gamma_2, 2\rangle = |y\rangle$$

对称化处理:  $|\Gamma_2\alpha\rangle = a + \omega b + \omega^2 c$

因为有

$$\hat{P}_D(a + \omega b + \omega^2 c) = b + \omega c + \omega^2 a = \omega^2 (a + \omega b + \omega^2 c)$$

$$\omega = e^{i2\pi/3}$$

对于复线性空间而言,  $\hat{P}_D$ 操作并未改变矢量, 只有“尺缩”效应。

验证

$$\begin{aligned}\hat{P}_F|\Gamma_2\alpha\rangle &= \omega|\Gamma_2\alpha\rangle \\ \hat{P}_D|\Gamma_2\alpha\rangle^* &= \omega|\Gamma_2\alpha\rangle^*\end{aligned}$$

$|\Gamma_2\alpha\rangle^* = |\Gamma_2\beta\rangle$ 也是基函数, 且有 $\langle\Gamma_2\beta|\Gamma_2\alpha\rangle = 0$  (check it!)

以  $|\Gamma_2\alpha\rangle = a + \omega b + \omega^2 c$ ,  $|\Gamma_2\beta\rangle = a + \omega^2 b + \omega c$  为基, 计算表示矩阵

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & \omega \\ \omega^2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} 0 & \omega^2 \\ \omega & 0 \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^2 \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} \omega^2 & 0 \\ 0 & \omega \end{pmatrix}$$

根据  $P^{(\Gamma_n)} a = \frac{1}{g} \sum_{R \in G} \chi^{(\Gamma_n)}(R)^* \hat{P}_R a = f^{(\Gamma_n)} |\Gamma_n\rangle$

$$P^{(\Gamma_n)} a = \frac{1}{3} (2a - b - c) = |\Gamma_2\alpha\rangle + |\Gamma_2\beta\rangle$$

特征标投影算符投影出基函数的线性组合, 不能分离出具体分量。

**Table 4.2.** Character Table for Group  $D_3$  (rhombohedral)

$D_3(32)$			$E$	$2C_3$	$3C'_2$
$x^2 + y^2, z^2$		$A_1$	1	1	1
	$R_z, z$	$A_2$	1	1	-1
$(xz, yz)$	$(x, y)$	$E$	2	-1	0
$(x^2 - y^2, xy)$	$(R_x, R_y)$				

$$|V_m\rangle \equiv \frac{1}{3}(2a - b - c)$$

Q: 这个矢量与 $|x\rangle$ 随 $\hat{P}_R$ 一致变化，但不随 $|y\rangle$ 变换，为什么？