第 3 話. 群の表現（１）

3.1 群の表現とは対称操作を具象化したもの

点群の元は回転や鏡映操作などを表す対称操作でした。これを具象的に表したものを「群の表現」といいます[16]。具体的な話はこの後すぐやるとして，いま，ある群 $\boldsymbol{G} = \{G_1, G_2, \cdots, G_n\}$ の個々の元 G_i に対して正方行列 $D(G_i)$ が存在し，元の閉集合性 $G_k = G_iG_j$ に対応して行列の積の関係式

$$G_k = G_jG_i \quad \Longrightarrow \quad D(G_k) = D(G_jG_i) = D(G_j)D(G_i) \tag{3.1}$$

が成り立っているとき，行列の集まり $\Gamma = \{D(G_1), D(G_2), \cdots, D(G_n)\}$ を群 $\boldsymbol{G}$ の「表現行列」(representation matrix）または単に「表現」といいます[17]。行列の次元は「表現の次元」と呼ばれます。表現行列の性質を以下に列挙しておきます。

1) 群の元の間に $G_k = G_jG_i$ という関係があるとき，これに対応して表現行列についても同様の関係

$$D(G_k) = D(G_j)D(G_j) \tag{3.2}$$

が成り立つ。

2) 単位元 E に対応する表現行列 $D(E)$ は単位行列である。

$$G_i = G_iE \Longrightarrow D(G_iE) = D(G_i)D(E) = D(G_i)$$
$$\therefore \quad D(E) = \boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{単位行列})$$

3) 群の逆元 G_i^{-1} には表現行列の逆行列 $D(G_i)^{-1}$ が対応する。

$$G_iG_i^{-1} = E \Longrightarrow D(G_1G_i^{-1}) = D(G_i)D(G_i^{-1}) = D(E) = \boldsymbol{I}$$

右から $D(G_i)^{-1}$ を掛けると

$$D(G_i^{-1}) = D(G_i)^{-1}$$

(※注) 個々の元に対応した表現行列の集合 $\Gamma = \{D(G_i)\}$ は群となっているわけではありません。群 $\boldsymbol{G}$ には同じ元が繰り返し含まれることはありませんが，表現行列には同じ行列が含まれることもあります。このことは後ほど触れます。

3.2 対称操作を行列で表す

●ベクトル成分の変換

[16] 例えばベクトル $\boldsymbol{r}$ の回転行列 $R(\alpha)$ はその変換を具体的に表す表現です。
[17] D はドイツ語の Darstellung（表現）からきています。

2 次元ベクトル $\boldsymbol{r}(x, y)$ を原点まわりの反時計方向に角 α 回転する操作を考えます。回転演算子[18]を $\hat{R}$ と書くことにすると，回転によりベクトル $\boldsymbol{r}$ がベクトル $\boldsymbol{r}'$ になったとき

$$\boldsymbol{r}' = \hat{R}\,\boldsymbol{r} \tag{3.3}$$

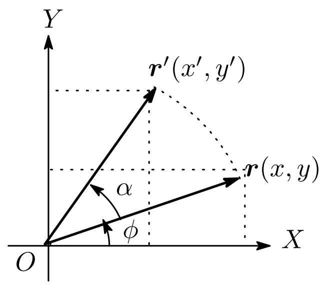


図 3.1: ベクトル $\boldsymbol{r}$ の回転操作

と表されます。変換前後のベクトル成分の関係は

$$x = r\cos\phi, \quad y = r\sin\phi$$

$$x' = r\cos(\phi+\alpha), \quad y' = r\sin(\phi+\alpha)$$

より

$$\begin{aligned} x' &= r\cos\phi\cos\alpha - r\sin\phi\sin\alpha = x\cos\alpha - y\sin\alpha \\ y' &= r\sin\phi\cos\alpha + r\cos\phi\sin\alpha = x\sin\alpha + y\cos\alpha \end{aligned} \tag{3.4}$$

となります。行列表現（列ベクトル表記）すれば

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

2 行 2 列の行列を

$$R = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

とおくと

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

と表せます。R を「回転行列」といいますが，一般に回転，反転，鏡映，回映など対称操作の場合も同様な形式で表されるので，R を「変換行列」と呼ぶことにします。それでは具体的に対称操作の変換行列を見ていきましょう。

- **回転**（C_n）

  (1) x, y, z 軸を回転軸とする反時計回りの回転操作を R_x, R_y, R_z，時計回りの回転操作を $R_x^{-1}, R_y^{-1}, R_z^{-1}$ とすると，回転角 $\theta(= 2\pi/n)$ の回転操作は

$$R_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad R_y = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad R_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.8}$$

$$R_x^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad R_y^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad R_z^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

  (2) 任意の単位ベクトル $\boldsymbol{n}(\ell, m, n)$ を回転軸とした反時計回りの場合は

$$R_n = \begin{pmatrix} \ell^2(1-\cos\theta)+\cos\theta & \ell m(1-\cos\theta)-n\sin\theta & \ell n(1-\cos\theta)+m\sin\theta \\ \ell m(1-\cos\theta)+n\sin\theta & m^2(1-\cos\theta)+\cos\theta & mn(1-\cos\theta)-\ell\sin\theta \\ \ell n(1-\cos\theta)-m\sin\theta & mn(1-\cos\theta)+\ell\sin\theta & n^2(1-\cos\theta)+\cos\theta \end{pmatrix}$$

  ℓ, m, n は $\boldsymbol{n}$ の方向余弦で $\ell^2 + m^2 + n^2 = 1$ を満たす（ロドリゲスの回転公式)。

[18]ベクトルに作用する。

- **反転**(i)

反転操作を $R_{\boldsymbol{i}}$ とすると

$$R_{\boldsymbol{i}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

- **鏡映**(σ)

(1) xy, yz, zx 平面を鏡映面とする対称操作を R_{xy}, R_{yz}, R_{zx} とすると

$$R_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad R_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad R_{zx} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

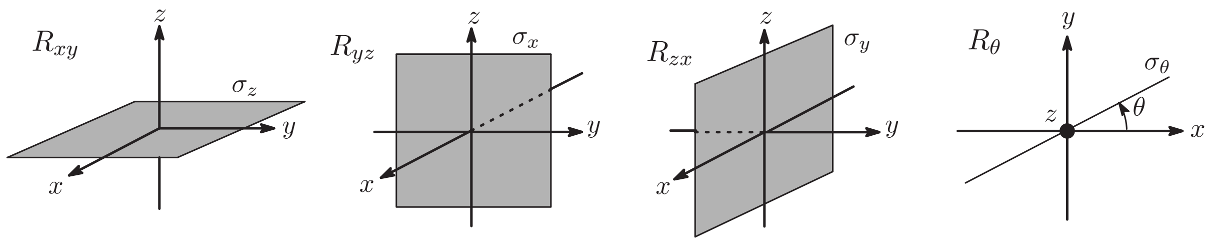
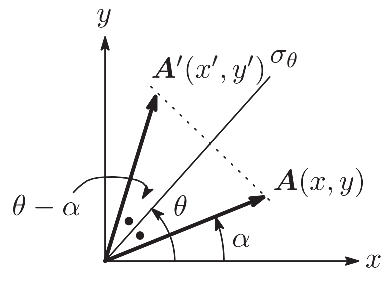


図 3.2: 鏡映対称操作と鏡映面

(2) z 軸を含む平面で x 軸と θ の角をなす鏡映面

$$R_\theta = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

鏡映面 σ_θ で位置 $\boldsymbol{A}(x,y)$ が $\boldsymbol{A}'(x',y')$ に写ったとするとすると



$$x = r\cos\alpha, \quad y = r\sin\alpha$$

$$x' = r\cos(2\theta-\alpha) = x\cos 2\theta + y\sin 2\theta$$

$$y' = r\sin(2\theta-\alpha) = x\sin 2\theta - y\cos 2\theta$$

$$\therefore \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(3) 一般に鏡面の単位法線ベクトルが $\boldsymbol{n}(\ell,m,n)$ のとき

$$R_{\ell mn} = \begin{pmatrix} 1-2\ell^2 & -2\ell m & -2\ell n \\ -2\ell m & 1-2m^2 & -2mn \\ -2\ell n & -2mn & 1-2n^2 \end{pmatrix}$$

- **回映**(S_n)
  z 軸を n 回回映軸とすると，回転 R_z の後，鏡映 R_{xy} 操作となる。この操作を R_S とすると

$$R_S = R_{xy}R_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

これらの変換行列を使えば，例えば z 軸まわりに回転して鏡映をとる $\sigma_h\,C_n$ 操作は回映操作 S_n になるということは図形を睨まなくても行列計算から分かるので便利です。

$$C_n = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_h C_n = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = S_n$$

●基底の変換行列

2 次元ベクトル空間の基底を反時計方向に角 α 回転する操作を考えます。基底 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2$ に回転演算子 $\hat{R}$ を作用させて

$$\begin{cases} \boldsymbol{e}'_1 = \hat{R}\boldsymbol{e}_1 \\ \boldsymbol{e}'_2 = \hat{R}\boldsymbol{e}_2 \end{cases} \tag{3.12}$$

変換を受けた基底ベクトル $\hat{R}\boldsymbol{e}_i$ は，もとの基底ベクトル $\boldsymbol{e}_i$ ではなく 2 次元ベクトル空間のあるベクトルになるので基底 $\{\boldsymbol{e}_i\}\,(i=1,2)$ の 1 次結合で表すことができ

$$\begin{cases} \hat{R}\boldsymbol{e}_1 = R_{11}\boldsymbol{e}_1 + R_{21}\boldsymbol{e}_2 \\ \hat{R}\boldsymbol{e}_2 = R_{12}\boldsymbol{e}_1 + R_{22}\boldsymbol{e}_2 \end{cases} \tag{3.13}$$

と書けます。まとめて行列表現（行ベクトル表記）すれば

$$(\,\hat{R}\boldsymbol{e}_1\ \hat{R}\boldsymbol{e}_2\,) = (\,\boldsymbol{e}_1\ \boldsymbol{e}_2\,)\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

となります（←なぜ行ベクトル表記したかはこの節末の※注参照)。

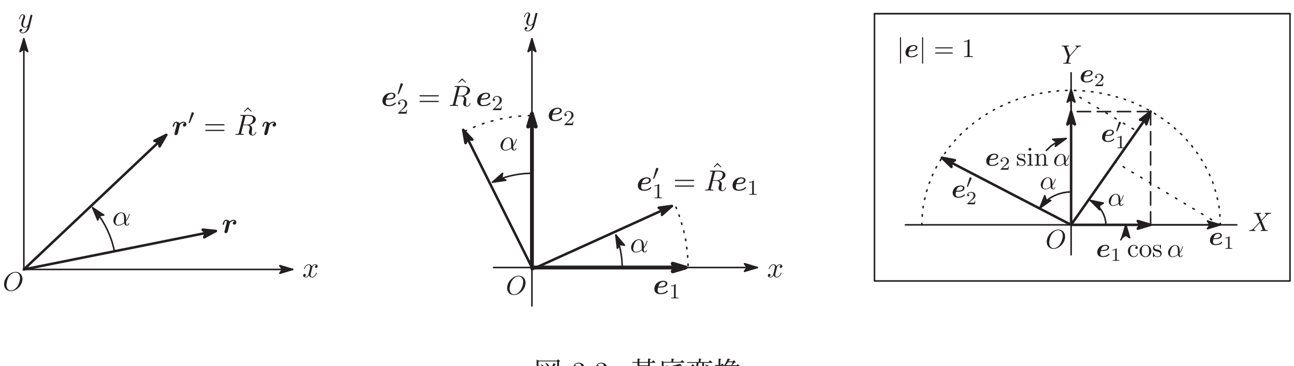


図 3.3: 基底変換

変換前後の基底の関係は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{e}'_1 &= \boldsymbol{e}_1\cos\alpha + \boldsymbol{e}_2\sin\alpha \\ \boldsymbol{e}'_2 &= -\boldsymbol{e}_1\sin\alpha + \boldsymbol{e}_2\cos\alpha \end{aligned} \tag{3.15}$$

であり

$$(\boldsymbol{e}'_1 \ \ \boldsymbol{e}'_2) = (\boldsymbol{e}_1 \ \ \boldsymbol{e}_2) \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} = (\boldsymbol{e}_1 \ \ \boldsymbol{e}_2) R \tag{3.16}$$

これから (3.14) は

$$(\hat{R}\boldsymbol{e}_1 \ \hat{R}\boldsymbol{e}_2) = \hat{R}(\boldsymbol{e}_1 \ \ \boldsymbol{e}_2) = (\boldsymbol{e}_1 \ \ \boldsymbol{e}_2) R, \quad R = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{3.17}$$

と表せます。R は既にでてきた変換行列で，同じ操作であればベクトル成分に対しても基底に対しても変換行列は同じです。ただ変換の仕方は異なっていて，ベクトル成分の場合は変換行列 R と成分の列ベクトルとの積となります，基底の場合は，基底の行ベクトルと変換行列 R の積となるいうところが異なるという点に注意してください。

量子力学では固有関数（波動関数）をベクトル空間（ヒルベルト空間）の基底として扱いますので，群論を量子化学に応用する場合，基底の変換を表す行列が重要になります。そこで，上の議論を一般化して n 次元ベクトル空間の場合へ拡張しておきます。 n 次元ベクトル空間の基底を $\boldsymbol{e}_i \, (i = 1, \cdots, n)$ とするとベクトル $\boldsymbol{a}$ は

$$\boldsymbol{a} = a_1\boldsymbol{e}_1 + a_2\boldsymbol{e}_2 + \cdots + a_n\boldsymbol{e}_n = (\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \cdots \boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \tag{3.18}$$

と表せます。ベクトル $\boldsymbol{a}$ に $\hat{R}$ を作用させてベクトル $\boldsymbol{a}'$ に変換されたとすると，ベクトル $\boldsymbol{a}$ の成分は $\boldsymbol{a}'$ の成分 $(a'_1, a'_2, \cdots, a'_n)$ に変わるので

$$\boldsymbol{a}' = \hat{R}\,\boldsymbol{a} = (\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \cdots \boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} \tag{3.19}$$

変換前後の成分 a_i と a'_i の関係を調べます。

$$\hat{R}\,\boldsymbol{a} = \hat{R}(\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \cdots \boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = (\hat{R}\,\boldsymbol{e}_1 \ \hat{R}\,\boldsymbol{e}_2 \cdots \hat{R}\,\boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \tag{3.20}$$

と表せますね。$\hat{R}\,\boldsymbol{e}_j$ は n 次元ベクトル空間の基底 $\{\boldsymbol{e}_i\} \, (i = 1, 2, \cdots, n)$ の 1 次結合

$$\hat{R}\,\boldsymbol{e}_j = R_{1j}\boldsymbol{e}_1 + R_{2j}\boldsymbol{e}_2 + \cdots + R_{nj}\boldsymbol{e}_n = (\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \ \cdots \boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} R_{1j} \\ R_{2j} \\ \vdots \\ R_{1n} \end{pmatrix} \qquad (j = 1, 2, \cdots, n) \tag{3.21}$$

で表わせます。ここで R_{ij} を展開係数です。したがって，$\hat{R}$ で変換された基底全体は

$$\begin{aligned} (\hat{R}\,\boldsymbol{e}_1 \ \hat{R}\,\boldsymbol{e}_2 \cdots \hat{R}\,\boldsymbol{e}_n) &= (\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \cdots \boldsymbol{e}_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \\ &= (\boldsymbol{e}_1 \ \boldsymbol{e}_2 \cdots \boldsymbol{e}_n) D(R) \end{aligned} \tag{3.22}$$

と表せます。これを (3.20) に入れると

$$\hat{R}\boldsymbol{a} = (\,\boldsymbol{e}_1\ \boldsymbol{e}_2\ \cdots\ \boldsymbol{e}_n\,)D(R)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \tag{3.23}$$

(3.19) との比較から，$\{a_i\}$ と $\{a'_i\}$ の関係式として

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} = D(R)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

を得ます。具体的に 2 次元ベクトルの回転操作について示したのが (3.7) です。

※注：（1）ベクトル成分の変換前後の関係式 (3.5) は「列ベクトル表記」をしましたが，基底の変換式 (3.16) では「行ベクトル表記」をしています。実はこれにはちゃんとした理由があって，成分を「行ベクトル表記」するなら基底は「列ベクトル表記」，逆に成分を「列ベクトル表記」するなら基底は「行ベクトル表記」をしなければなりません。というのはベクトル $\boldsymbol{a}$ は基底を用いて表すと

$$\boldsymbol{a} = a_1\boldsymbol{e}_1 + a_2\boldsymbol{e}_2 = (\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,)\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = (\,a_1\ \ a_2\,)\begin{pmatrix} \boldsymbol{e}_1 \\ \boldsymbol{e}_2 \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

で，ベクトル $\boldsymbol{a}$ の成分表記として列ベクトル $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ をとるのであれば，基底に関しては行ベクトル $(\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,)$ を採用しなければならないし，逆の場合も同様です。このルールを守らないとベクトル $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ の内積 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ は定義できません。

（2）n 次元ベクトル空間の一次独立なベクトルの組 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \cdots, \boldsymbol{e}_n$ があり，任意のベクトルはこれらの一次結合

$$\boldsymbol{a} = a_1\boldsymbol{e}_1 + a_2\boldsymbol{e}_2 + \cdots + a_n\boldsymbol{e}_n$$

で表すことができるとき，ベクトルの組 $\{\boldsymbol{e}_i\}$ はこの空間の「基底」と呼ばれます。そして $\boldsymbol{e}_i$ と $\boldsymbol{e}_j$ が互いに垂直でかつ単位ベクトル（$\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{e}_j = \delta_{ij}$, $|\boldsymbol{e}_i| = 1$) である場合，これを「正規直交基底」といいます。なお，留意していただきたいことは，基底は“ 一次独立なベクトルの組 ”であればよいので，互いに垂直であること及び単位ベクトルであることは基底となるための必要条件ではありません。　//

　さて，また 2 次元ベクトル空間の戻ります。角 α の回転操作で $\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{r}'$ に変換されました。それに引き続いて角 β の回転操作で $\boldsymbol{r}'$ が $\boldsymbol{r}''$ に変換することを考えます。2 つの回転を区別するためにそれぞれの演算子を $\hat{R}(\alpha)$, $\hat{R}(\beta)$ とすると

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r}'' &= \hat{R}(\beta)\boldsymbol{r}' = \hat{R}(\beta)\hat{R}(\alpha)\boldsymbol{r} = \hat{R}(\alpha+\beta)\boldsymbol{r} \\ \therefore\ \hat{R}(\beta)\hat{R}(\alpha) &= \hat{R}(\beta+\alpha) \end{aligned} \tag{3.26}$$

が得られます。この連続回転操作を基底ベクトルの変換で表すと

$$\begin{aligned} \boldsymbol{e}''_1 &= \hat{R}(\beta)\boldsymbol{e}'_1 = \hat{R}(\beta)\hat{R}(\alpha)\boldsymbol{e}_1 \\ \boldsymbol{e}''_2 &= \hat{R}(\beta)\boldsymbol{e}'_2 = \hat{R}(\beta)\hat{R}(\alpha)\boldsymbol{e}_2 \end{aligned} \tag{3.27}$$

となります。(3.17) の両辺に $\hat{R}(\beta)$ を作用させると

$$\hat{R}(\beta)\hat{R}(\alpha)(\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,) = \hat{R}(\beta)(\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,)R(\alpha) = (\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,)R(\beta)R(\alpha) \tag{3.28}$$

また，

$$\hat{R}(\beta+\alpha)(\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,) = (\,\boldsymbol{e}_1\ \ \boldsymbol{e}_2\,)R(\beta+\alpha) \tag{3.29}$$

となるので，両式の比較から行列 $R(\beta)$, $R(\alpha)$, $R(\beta+\alpha)$ の間には演算子の関係式 (3.26) に対応して

$$R(\beta)R(\alpha) = R(\alpha+\beta) \tag{3.30}$$

が成り立ちます。これを行列 $R(\alpha)$ は空間操作 $\hat{R}(\alpha)$ の表現になっているといい，$R(\alpha)$ を $\hat{R}(\alpha)$ の「表現行列」と呼びます。なお，基底に対する連続操作で最初に $\hat{R}(\alpha)$ を作用させ，次に $\hat{R}(\beta)$ を作用させるという順番ですが，変換される基底に対する行列計算は先に $R(\alpha)$ を掛けた後で変換行列 $R(\beta)$ を掛けるという順になっていることに注意してください。

3.3 点群を表現行列で表す

点群 $\boldsymbol{C}_{3v} = \{E,\, C_3,\, {C_3}^2,\, \sigma_v,\, {\sigma_v}',\, {\sigma_v}''\}$ に属するアンモニア NH_3 を取りあげます。基底の選び方によっていろいろな表現行列ができることも見てください。

1）直交基底ベクトルを基底とした表現行列

z 軸を紙面に垂直にとり，座標系 x, y, z と基底ベクトル $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$ を図のように設定します。C_3 は z 軸まわりの $2\pi/3$ 回転操作でこれを各基底に作用させると

$$C_3\boldsymbol{e}_1 = \boldsymbol{e}_1' = \boldsymbol{e}_1 R_{11} + \boldsymbol{e}_2 R_{21}$$

$$C_3\boldsymbol{e}_2 = \boldsymbol{e}_2' = \boldsymbol{e}_1 R_{12} + \boldsymbol{e}_2 R_{22}$$

$$C_3\boldsymbol{e}_3 = \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{3}}' = \boldsymbol{e}_3$$

$$\therefore\ C_3(\boldsymbol{e}_1\ \boldsymbol{e}_2,\, \boldsymbol{e}_3) = (\boldsymbol{e}_1\ \boldsymbol{e}_2\ \boldsymbol{e}_3)\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & 0 \\ R_{21} & R_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\boldsymbol{e}_1\ \boldsymbol{e}_2\ \boldsymbol{e}_3)D(R)$$

表現行列 $D(C_3)$ は (3.8) で $\theta = 2\pi/3$ とおいた R_z なので

$$D(C_3) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.31}$$

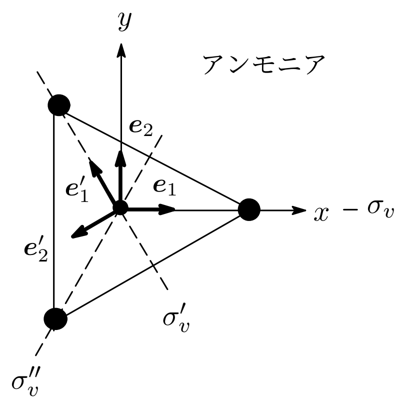


図 3.4: 2 次元直交基底ベクトルを基底にとる

となります。以下，同様にして他の対称操作の表現行列を求める表 3.1 となります[19]。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D({C_3}^2)$	$D(\sigma_v)$	$D({\sigma_v}')$	$D({\sigma_v}'')$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(R)$	3	0	0	1	1	1

表 3.1: 直交基底ベクトルを使った $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列 $D(R)$

[19] 表下段の $\chi(R)$ は指標と呼ばれ，行列の対角項の和です。これについては § 3.1 で詳しく説明します。

(ex.3-1) H_2O 分子の点群 $\boldsymbol{C}_{2v} = \{E,\, C_2, \sigma_v,\, \sigma_v{}'\}$ で直交基底ベクトルを基底とした表現行列を求めよ。
(ans.)

	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(R)$	3	-1	1	1

表 3.2: 直交基底ベクトルを使った $\boldsymbol{C}_{2v}$ の表現行列 $D(R)$

$\boldsymbol{C}_{2v}$	E	C_2	σ_v	$\sigma_v{}'$
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_v{}'$
C_2	C_2	E	$\sigma_v{}'$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_v{}'$	E	C_2
$\sigma_v{}'$	$\sigma_v{}'$	σ_v	C_2	E

表 3.3: $\boldsymbol{C}_{2v}$ の積表

2）非直交基底ベクトルを基底とした表現行列

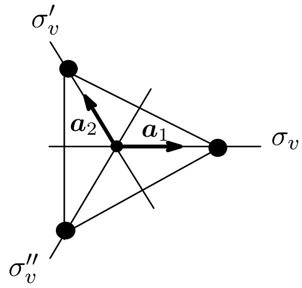


図 3.5: 非直交基底ベクトル

右図のように $2\pi/3$ の角度で斜交するベクトル $\{\boldsymbol{a}_1,\, \boldsymbol{a}_2\}$ を使った場合を考えます。$|\boldsymbol{a}_1| = |\boldsymbol{a}_2|$ とします。各ベクトルを $2\pi/3$ 回転すると

$$C_3\boldsymbol{a_1} = \boldsymbol{a}_2, \quad C_3\boldsymbol{a_2} = -(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2)$$

となるので

$$C_3(\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2)\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.32}$$

と表され，2 次元の表現行列が得られます。同様にして

$$C_3{}^2\boldsymbol{a}_1 = -(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2), \quad C_3{}^2\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_1 \quad \therefore\ C_3{}^2(\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2)\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{a}_1, \quad \sigma_v\boldsymbol{a}_2 = -(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2) \quad \therefore\ \sigma_v(\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2)\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v{}'\boldsymbol{a}_1 = -(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2), \quad \sigma_v{}'\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_2 \quad \therefore\ \sigma_v{}'(\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2)\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v{}''\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{a}_2, \quad \sigma_v{}''\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_1 \quad \therefore\ \sigma_v{}''(\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2) = (\boldsymbol{a}_1 \;\; \boldsymbol{a}_2)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

以上の結果を表 3.4 にまとめました。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D({C_3}^2)$	$D(\sigma_v)$	$D({\sigma_v}')$	$D({\sigma_v}'')$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(R)$	2	-1	-1	0	0	0

表 3.4: 非直交ベクトルを使った $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列 $D(R)$

3）位置（ポジション）を基底とした表現行列

アンモニアの 3 回回転対称軸 $\boldsymbol{n}$ が [1 1 1] 方向に向くように 3 個の水素原子 $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$, $\mathbf{3}$ をそれぞれ x, y, z 軸上に配置しします（三角形１２３は正三角形)。回転軸 $\boldsymbol{n}$ と x 軸を含む鏡映面を σ_1，y 軸を含む鏡映面を σ_2，z 軸を含む鏡映面を σ_3 とします。3 個の水素原子 $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$, $\mathbf{3}$ の位置座標は $\boldsymbol{C}_{3v}$ の各元の変換に対して

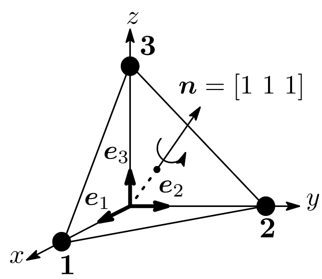


図 3.6: ポジションを基底にとる

$$E \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \end{pmatrix}, C_3 \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{2} & \mathbf{3} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, {C_3}^2 \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{3} & \mathbf{1} & \mathbf{2} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{1} & \mathbf{3} & \mathbf{2} \end{pmatrix}, \sigma_2 \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{3} & \mathbf{2} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \sigma_3 \to \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} \\ \mathbf{2} & \mathbf{1} & \mathbf{3} \end{pmatrix}$$

と交換していきます。例えば C_3 では $C_3\mathbf{1} = \mathbf{2}$, $C_3\mathbf{2} = \mathbf{3}$, $C_3\mathbf{3} = \mathbf{1}$ なので行列形式で書くと

$$C_3(\mathbf{1}\ \mathbf{2}\ \mathbf{3}) = (\mathbf{1}\ \mathbf{2}\ \mathbf{3}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

となり，同様にして他の対称操作の表現行列を求めると表 3.5 となります。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D(C_3^2)$	$D(\sigma_1)$	$D(\sigma_2)$	$D(\sigma_3)$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(R)$	3	0	0	1	1	1

表 3.5: 位置座標を基底とした表現行列 $D(R)$

4）原子軌道関数を基底とした表現行列

基底の選び方でいろいろな表現行列ができることを見てきましたが，最後にアンモニアの窒素原子の原子軌道関数 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ を基底として選んだ場合の表現行列を見ておきます。

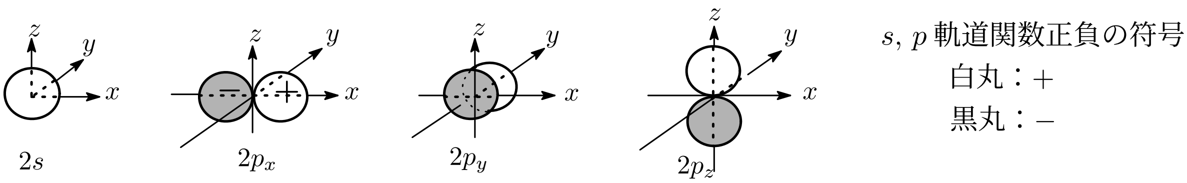


図 3.7: $2s$, $2p$ 原子軌道

原子軌道関数の名前の数字は略して s, p_x, p_y, p_z とします。これらが対称操作でどのように移り変わるかを調べます。C_3 では

$$\left.\begin{aligned} C_3(s) &= s \\ C_3(p_z) &= p_z \\ C_3(p_x) &= -\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y \\ C_3(p_y) &= -\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \end{aligned}\right\} \quad C_3(s\ p_z\ p_x\ p_y) = (s\ p_z\ p_x\ p_y)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \tag{3.33}$$

基底が 4 つなので 4 次元の表現行列が得られます。以下，同様にして他の対称操作の表現行列を求めていくと表 3.6 となります。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D({C_3}^2)$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$D(\sigma_v)$	$D({\sigma_v}')$	$D({\sigma_v}'')$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

表 3.6: 原子軌道関数を基底とした $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列 $D(R)$

ところで，一体どれだけ表現行列ができるのか少し心配になったりしますが，実はこれらの表現行列はお互いが無関係ではないのです。いってみればある縛りがあります。このことはまた後で説明しますので，いまはスルーしておきます。

3.4　群の表現と基底

●同型表現，準同型表現 〜元と表現行列は１：１に対応しているのか？〜

表現行列は「群の元の間の関係 $G_jG_i=G_k$ に対応して行列の積 $D(G_jG_i)=D(G_k)$ が成り立つこと」定義しました。ところで，群の各元とその表現行列の関係は1：1になっているのでしょうか。例えば表 3.1 の $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列は元と１：１の対応関係にあり，このような表現は「忠実な表現」（faithful representation）で「同型な関係」(isomorphic) といわれます。しかし，一般には n：1 の関係（「準同型」homomorphic な関係）になっていて，このあたりの事情を点群 $\boldsymbol{C}_{2v}$ のケースで見てみましょう。$\boldsymbol{C}_{2v}$ の 4 つの元 $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$ のどれにも 1 行 1 列の単位行列 (1) を対応させ，この行列の集まりを Γ_1 とします。

$$D(E) = D(C_2) = D(\sigma_v) = D({\sigma_v}') = 1, \qquad \Gamma_1 = \{1,\,1,\,1,\,1\} \tag{3.34}$$

すぐ分かるように Γ_1 は表現行列の定義 $D(G_j)D(G_i) = D(G_jG_i)$ を満たしていますね。したがって，Γ_1 は $\boldsymbol{C}_{2v}$ の一つの表現行列で，元との対応関係は 4：1 となります。このように群のすべての元に１を対応させる行列表現はすべての点群について必ず作れる表現で，これを「恒等表現」と呼んでいます。これ以外に次の 1 次元行列の集まり

$$\begin{aligned}
\Gamma_2 &= \{1,\,1,\,-1,\,-1\} &&: \quad D(E)=1,\,D(C_2)=1,\,D(\sigma_v)=-1,\,D({\sigma_v}')=-1\\
\Gamma_3 &= \{1,\,-1,\,1,\,-1\} &&: \quad D(E)=1,\,D(C_2)=-1,\,D(\sigma_v)=1,\,D({\sigma_v}')=-1\\
\Gamma_4 &= \{1,\,-1,\,-1,\,1\} &&: \quad D(E)=1,\,D(C_2)=-1,\,D(\sigma_v)=-1,\,D({\sigma_v}')=1
\end{aligned}$$

を考えると，定義によりいずれも $\boldsymbol{C}_{2v}$ の表現行列となりますね。なお，これ以外の 1 次元表現はないのか気になりますが，$\boldsymbol{C}_{2v}$ の表現のうちで独立なものは上の 4 つで尽きています（詳しいことは第 4 話で)。これらの 1 次元表現行列には A_1, A_2, B_1, B_2 という名前が付けられています。

$\boldsymbol{C}_{2v}$	E	C_2	σ_v	${\sigma_v}'$		元との対応
A_1	1	1	1	1	$\rightarrow$	4 : 1
A_2	1	1	-1	-1	$\rightarrow$	2 : 1
B_1	1	-1	1	-1	$\rightarrow$	2 : 1
B_2	1	-1	-1	1	$\rightarrow$	2 : 1

表 3.7: $\boldsymbol{C}_{2v}$ の表現行列

ところで，いきなり 1 次元の表現行列がでてきて面食らったかもしれませんが，これらの行列は正確にいうと 1 次元の既約表現（行列）と呼ばれるもので，これから説明していく表現行列の簡約の中で登場してきますのでお楽しみに。

●直和：表現を低次行列の和で表す

表 3.1に示した $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列 $D(R)$ はいずれも

$$D(R) = \begin{pmatrix} * & * & 0 \\ * & * & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (R = E, C_3, {C_3}^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'') \tag{3.35}$$

という形をしています。このような形の行列を「ブロック対角行列」といいます。いま，ある群 $\boldsymbol{G}$ の 3 行 3 列のブロック対角行列を

$$\Gamma = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \tag{3.36}$$

とすると，Γ は次の 2 つの小行列

$$\Gamma_1 = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \qquad \Gamma_2 = (\, a_{33} \,) \tag{3.37}$$

の和

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \tag{3.38}$$

で表すことができ，これを行列 Γ は行列 Γ_1 と Γ_2 の「直和」（direct sum）で与えられるといいます。このように低次の行列の直和[20]で表すことを「簡約する」（reduce）とか「既約分解する」（irreducible decomposition）といいます。既約分解された低次の行列 Γ_1, Γ_2 も群 $\boldsymbol{G}$ の表現行列です。

具体的に点群 $\boldsymbol{C}_{3v}$ で見ていきましょう。$\boldsymbol{C}_{3v}$ を簡約すると次のようになります。Γ_2 は先ほど登場し

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D({C_3}^2)$	$D(\sigma_v)$	$D({\sigma_v}')$	$D({\sigma_v}'')$
Γ_1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
Γ_2	$(\,1\,)$	$(\,1\,)$	$(\,1\,)$	$(\,1\,)$	$(\,1\,)$	$(\,1\,)$

表 3.8: $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列の簡約化

た 1 次元の恒等表現 A_1 です。$\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列の一つですね。次に Γ_1 は 2 次元の行列で通常 E という記号で表されます。これが $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現であることは，表 1.2 の積表を満たすことを確認すればいいわけです。積表から $\sigma_v {C_3}^2 = \sigma_v''$，これに対応して $D(\sigma_v)D({C_3}^2) = D(\sigma_v'')$ が成立するか計算すると

$$D(\sigma_v)D({C_3}^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = D(\sigma_v'')$$

となってクリアーします。他も同様で Γ_1 も $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列の一つであることが分かります。したがって，$\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列は直和に分解されて

$$\Gamma = A_1 + E \tag{3.39}$$

[20] Γ の次元は Γ_1 の次元と Γ_2 の次元の和となります。

と簡約されます。

ついでに $\boldsymbol{C}_{2v}$ のケースを見てみましょう。表現行列は表 3.2 に示していますが，再掲すると次の通りです。

$\boldsymbol{C}_{2v}$	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$
Γ	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

表 3.9: $\boldsymbol{C}_{2v}$ の表現行列

これを簡約すると

$\boldsymbol{C}_{2v}$	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v{}')$
Γ_1	(1)	(-1)	(1)	(-1)
Γ_2	(1)	(-1)	(-1)	(1)
Γ_3	(1)	(1)	(1)	(1)

表 3.10: $\boldsymbol{C}_{2v}$ 表現行列の簡約化

となり，先ほどの 1 次元表現行列がズラッとでてきましたね。Γ は $\Gamma_i\ (i=1,2,3)$ の直和で表され

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = A_1 + B_1 + B_2 \tag{3.40}$$

Γ_1 は B_1，Γ_2 は B_2，Γ_3 は A_1 表現ですね。

上で見てきたように，直和で表すことができる表現を「可約表現」（reducible representation ）といいます。一方，A_1 や E のように基底をどう取ってもこれ以上分解できない表現を「既約表現」（irreducible representation）といいます。

【※補足】直和について（読み飛ばし OK)
$\boldsymbol{A}$ は 2 行 2 列，$\boldsymbol{B}$ は 3 行 3 列の行列とします。

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix}$$

そうすると $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ の直和[21]は,

$$\boldsymbol{A} \oplus \boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \oplus \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{cc|ccc} \multicolumn{2}{c|}{\boldsymbol{A}} & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & & \boldsymbol{B} & \\ 0 & 0 & & & \end{array}\right) = \left(\begin{array}{ccccc} A_{11} & A_{12} & 0 & 0 & 0 \\ A_{21} & A_{22} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ 0 & 0 & B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ 0 & 0 & B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{array}\right)$$

[21] 普通の行列の和と区別するために $\oplus$ 記号を使います。誤解の恐れがなければ $+$ を使う場合もあります。

で定義されます。つまり，行列 A, B を対角的に並べ，空いた部分は0で埋めるということです。これを「ブロック対角型の行列」と呼んでいます。群 $\boldsymbol{G}$ の2つの表現行列 $D^{(1)}$ と $D^{(2)}$ を使ってより大きな行列

$$D(R_i) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R_i) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(R_i) \end{pmatrix}$$

をつくると，$D(R_i)$ の集まりは群 $\boldsymbol{G}$ の表現になっています。このとき，表現 D が $D^{(1)}$ と $D^{(2)}$ の直和であるいい，

$$D = D^{(1)} + D^{(2)} \tag{3.41}$$

と表します。D の次元は $D^{(1)}$ の次元と $D^{(2)}$ の次元の和となります。//

●対称操作による関数の変換

次節で関数を基底とした変換を考えていくので，ここではその前段階として関数 $f(\boldsymbol{r}) \equiv f(x,y)$ が回転によってどのように変換されるかを調べておきます。位置 $\boldsymbol{r}$ での関数の値を $f(\boldsymbol{r})$ とし，関数の値[22]をそのまま $\boldsymbol{r}'$ の位置まで動かしたとします。$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ は

$$\boldsymbol{r}' = \hat{R}\,\boldsymbol{r} \tag{3.42}$$

の関係にあります。

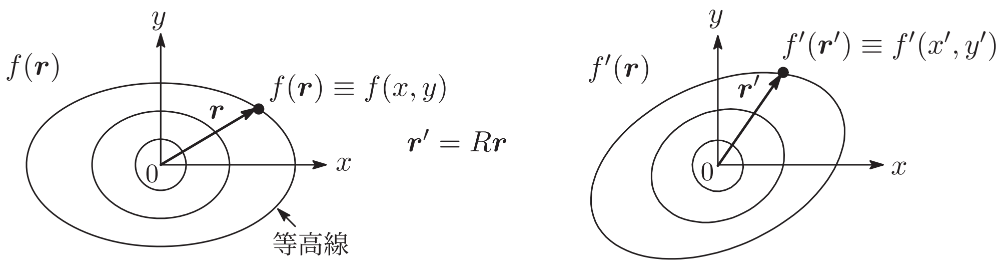


図 3.8: 関数の回転

このような移動をすべての $\boldsymbol{r}$ について行うと関数 $f(\boldsymbol{r})$ 全体が回転して新しい関数 $f'(\boldsymbol{r}')$ になります[23]。回転前後の“ 関数の値 ”そのものは変わらないので

$$f'(\boldsymbol{r}') = f(\boldsymbol{r}) \tag{3.43}$$

次に，回転前後の関数の関係を調べます。$\boldsymbol{r} = \hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}'$ を (3.43) に入れると

$$f'(\boldsymbol{r}') = f(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}')$$

が得られます。ここで $\boldsymbol{r}'$ を改めて $\boldsymbol{r}$ と書くと

$$f'(\boldsymbol{r}) = f(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}) \tag{3.44}$$

[22]等高線の高さ。
[23]1つの丘がグッと回った感じ。

この式は新しい関数 f' の $\boldsymbol{r}$ での値が元の位置 $\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r}$ で関数 f が持つ値に等しいということを意味します。関数 $f'(\boldsymbol{r})$ は元の関数 $f(\boldsymbol{r})$ とは一般に異なるので，$f \to f'$ と変換する演算子を R_{op} とすると (3.44) は

$$f'(\boldsymbol{r}) = R_{op} f(\boldsymbol{r}) \quad (= f(\hat{R}^{-1}\boldsymbol{r})) \tag{3.45}$$

と表せます。

(ex.3-2) 関数 $f(x,y,z) = \sin xy$ が x 軸, y 軸まわりの $\pi/2$ 回転によりどのように変化するか。また連続操作によりどのように変換するか。

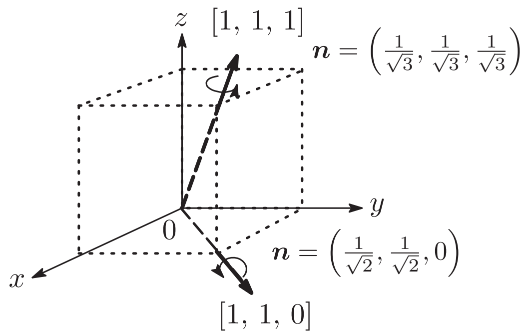
(ans) $f'(\boldsymbol{r}) = R_{op} f(\boldsymbol{r})$

$$R_x^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} x \\ z \\ -y \end{pmatrix} \qquad \therefore\ f'(\boldsymbol{r}) = R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(x,z,-y) = \sin xz$$

$$R_y^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} -z \\ y \\ x \end{pmatrix} \qquad \therefore\ f'(\boldsymbol{r}) = R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(-z,y,x) = -\sin yz$$

$$(R_y\,R_x)^{-1}\boldsymbol{r} = R_x^{-1}\,R_y^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} -z \\ x \\ y \end{pmatrix} \quad \therefore\ f'(\boldsymbol{r}) = R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(-z,x,y) = -\sin xz$$

(ex.3-3) 回転軸を $[1\,1\,0]$ と $[1\,\bar{1}\,0]$ にとり回転角を π とした場合の関数 $Rf(\boldsymbol{r})$ はどうなるか。また，回転軸が $[1\,1\,1]$ で回転角を $2\pi/3$ とした場合を調べよ。



(ans.) 回転軸が $[1\,1\,0]$ の場合，(3.2) で $\boldsymbol{n} = (1/\sqrt{2},\ 1/\sqrt{2},\ 0)$ とすれば

$$R_n^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} y \\ x \\ -z \end{pmatrix} \quad \therefore\ R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(y,x,-z)$$

同様に回転軸が $[1\,\bar{1}\,0]$ の場合，$\boldsymbol{n} = (1/\sqrt{2},\ -1/\sqrt{2},\ 0)$ とすれば

$$R_n^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} -y \\ -x \\ -z \end{pmatrix} \quad \therefore\ R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(-y,-x,-z)$$

また，回転軸が $[1\,1\,1]$ で場合，$\boldsymbol{n} = (1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3})$ とすれば

$$R_n^{-1}\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} y \\ z \\ x \end{pmatrix} \quad \therefore\ R_{op} f(\boldsymbol{r}) = f(y,z,x)$$

●関数を基底とした群の表現

対称操作による関数の変換が分かったところで群論の量子力学への応用を頭に浮かべ群の表現論の一般化を考えていきます。ここでのお話は既に説明しました「基底の変換行列」の話が土台となりますので見直しておくのもいいと思います。

さて，群 $\boldsymbol{G}$ を g 個の元 $R_1 = E, R_2, \cdots, R_g$ からなる群とします。

$$\boldsymbol{G} = \{R_1,\, R_2,\, \cdots, R_g\} \tag{3.46}$$

いま，d 次元の関数空間を考え，1 次独立[24]な d 個の関数の集まり

$$\{\psi_1,\, \psi_2, \cdots, \psi_d\} \tag{3.47}$$

をこの空間の基底関数とします。そうすると，この空間内の任意の関数 φ はこれらの基底関数の 1 次結合で表せるので

$$\varphi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_d\psi_d = \sum_{\mu=1}^{d} \psi_\mu c_\mu \tag{3.48}$$

なお，係数 c_i は複素数を含むものとします[25]。

さて，群 $\boldsymbol{G}$ の一つの元 R_i を ν 番目の基底関数 ψ_ν に作用して得られる関数を $R_i\psi_\nu$ とすると，これは基底関数 $\{\psi_i\}$ の 1 次結合で表すことができるので

$$R_i\psi_\nu = \psi_1 D_{1\nu}(R_i) + \psi_2 D_{2\nu}(R_i) + \cdots + \psi_d D_{d\nu}(R_i) = \sum_{\mu=1}^{d} \psi_\mu D_{\mu\nu}(R_i) \tag{3.49}$$

と書けます。変換された関数 $R_i\psi_\nu$ は基底関数 $\{\psi_i\}\,(i = 1, 2, \cdots, g)$ の 1 次結合で表され，それ以外の関数を一切含んでいませんので，これを群 $\boldsymbol{G}$ の作用に対して関数系 (3.47) は「閉じている」といいます。1 次結合の展開係数は R_i に依存するので $D_{\mu\nu}(R_i)$ と書きました。これは (3.48) における係数 c_μ に当たり，(3.49) は群 $\boldsymbol{G}$ の元による変換操作を 1 次結合の展開係数で表現しています。(3.49) を行ベクトル表記すれば

$$R_i(\psi_1 \cdots \psi_d) = (\psi_1 \cdots \psi_d)\begin{pmatrix} D_{11}(R_i) & \cdots & D_{1d}(R_i) \\ D_{21}(R_i) & \cdots & D_{2d}(R_i) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{d1}(R_i) & \cdots & D_{dd}(R_i) \end{pmatrix} = (\psi_1 \cdots \psi_d)D(R_i),\ (i = 1, \cdots, g) \tag{3.50}$$

となりますね。$D(R_i)$ は群の元 R_i に対応した「表現行列」で，基底関数の個数 d は表現行列の次元を与えます。$D(R)$ が § 3.1 で述べた表現行列の性質を満たしていることを確認しておきます（興味がなければ読み飛ばし OK)。

$$R_i\psi_\nu = \sum_{\mu=1}^{d} \psi_\mu D_{\mu\nu}(R_i) \tag{3.51}$$

---

[24] 1 次独立とは $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_d\}$ の中の任意の関数 ψ_i は { } 内の他の関数の線形結合で表わすことができないというもの。
[25] 明言はしませんでしたが表現行列はユニタリー行列としています。

に続けて R_j を作用させると

$$R_j(R_i\psi_\nu) = \sum_{j=1}^{d}(R_j\psi_\mu)D_{\mu\nu}(R_i) \tag{3.52}$$

$R_i\psi_\mu = \sum_{k=1}^{d}\psi_k D_{k\mu}(R_j)$ を (3.51) の右辺に代入すると

$$\begin{aligned} R_j(R_i\psi_\nu) &= \sum_{\mu=1}^{d}\left(\sum_{k=1}^{d}\psi_k D_{k\mu}(R_j)\right)D_{\mu\nu}(R_i) = \sum_{k=1}^{d}\psi_k\left(\sum_{\mu=1}^{d}D_{k\mu}(R_j)D_{\mu\nu}(R_i)\right) \\ &= \sum_{k=1}^{d}\psi_k C_{k\nu}\,, \quad C_{k\nu} = \sum_{\mu=1}^{d}D_{k\mu}(R_j)D_{\mu\nu}(R_i) \end{aligned} \tag{3.53}$$

となります。係数 $C_{k\nu}$ $(k,\nu = 1,\cdots,d)$ からなる行列を C とすると，C は行列 $D(R_j)$ と $D(R_i)$ の積であることが分かります。

$$C = D(R_j)D(R_i) \longrightarrow C_{k\nu} = \sum_{\mu=1}^{d}D_{k\mu}(R_j)D_{\mu\nu}(R_i)$$

一方，R_iR_i による作用は

$$(R_jR_i)\psi_\nu = \sum_{k=1}^{d}\psi_k D_{k\nu}(R_jR_i) \tag{3.54}$$

で表され，(R_jR_i) による作用は R_i と R_j の連続作用に等しく

$$(R_jR_i)_{op} = (R_j)_{op}(R_i)_{op}$$

なので (3.53) と (3.54) より

$$D(R_jR_i) = D(R_j)D(R_i)$$

となります。また，(3.4) で $R_j = R_i^{-1}$ とおけば

$$D(R_i^{-1}) = D(R_i)^{-1}$$

で，逆元 R_i^{-1} に対応する表現行列はその逆行列 $D(R_i)^{-1}$ となります。

●直積表現 $\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}$ が全対称既約表現 A_1 を含むのは $D^{(\alpha)}$ と $D^{(\beta)}$ が等しいときのみ　ところで，2つの既約表現の直積表現 $\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}$ は常に既約とは限らず一般に可約表現となります。直積表現が既約表現 $D^{(r)}$ の直和

$$\hat{D}^{(\alpha\times\beta)} = \sum_r c_r D^{(r)} \tag{3.55}$$

に簡約されるとすると，直積表現の指標は (5.30) で得られているので，(4.7) より c_r は

$$c_r = \frac{1}{g}\sum_G \chi^{(r)}(R_i)^*\chi^{(\alpha\times\beta)}(R_i) \tag{3.56}$$

$\boldsymbol{C}_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

により求めることができます。

具体的に $\boldsymbol{C}_{3v}$ の点群について見てみよう。既約表現は次表のとおり

(5.30) より直積表現の指標は

$$
\begin{cases}
\chi^{(A_1\times A_1)}(R)=\chi^{(A_1)}(R)\times\chi^{(A_1)}(R) \\
\chi^{(A_1\times A_2)}(R)=\chi^{(A_1)}(R)\times\chi^{(A_2)}(R) \\
\qquad\vdots \\
\chi^{(E\times E)}(R)=\chi^{(E)}(R)\times\chi^{(E)}(R)
\end{cases}
\tag{3.57}
$$

$R\rightarrow$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1\times A_1$	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	◯
$A_1\times A_2$	1	1	-1	$\rightarrow$	A_2	
$A_1\times E$	2	-1	0	$\rightarrow$	E	
$A_2\times A_2$	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	◯
$A_2\times E$	2	-1	0	$\rightarrow$	E	
$E\times E$	4	1	0	$\rightarrow$	?	※

と得られます。問題は上表下段の？の箇所ですが，どんな既約表現に簡約されるか (3.56) を使えば

$$
\begin{aligned}
c_{A_1}&=\frac{1}{6}\left\{\chi^{(A_1)*}(E)\chi^{(E\times E)}(E)+2\times\chi^{(A_1)*}(C_3)\chi^{(E\times E)}(C_3)+3\times\chi^{(A_1)*}(\sigma_v)\chi^{(E\times E)}(\sigma_v)\right\}\\
&=\frac{1}{6}(1\times 4+2\times 1\times 1+3\times 1\times 0)=1\\
c_{A_2}&=1,\quad c_E=1
\end{aligned}
$$

となって，直積表現 $E\times E$ は

$$
E\times E=A_1+A_2+E \tag{3.58}
$$

と簡約されることが分かります。また，上の表をよく見れば,「ある直積表現に中に全対称表現（どんな対称操作によっても変わらなもの。この場合の A_1）を含むものは，同じ表現間の直積の場合だけ」という点に注目してください（◯に注目）。これは大変重要なポイントなので改めて記しておきます。

『直積表現 $\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}$ は、既約表現 $D^{(\alpha)}$ が既約表現 $D^{(\beta)}$ に等しいときのみ、全対称表現を含む』

ついでに，$\boldsymbol{C}_{4v}$ についても見ておくと

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

(5.30) より

$R\rightarrow$	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
$A_1\times A_1$	1	1	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	○
$A_1\times A_2$	1	1	1	-1	-1	$\rightarrow$	A_2	
$A_1\times B_1$	1	-1	1	1	-1	$\rightarrow$	B_1	
$A_1\times B_2$	1	-1	1	-1	1	$\rightarrow$	B_2	
$A_1\times E$	2	0	-2	0	0	$\rightarrow$	E	
$A_2\times A_2$	1	1	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	○
$A_2\times B_1$	1	-1	1	-1	1	$\rightarrow$	B_2	
$A_2\times B_2$	1	-1	1	1	-1	$\rightarrow$	B_1	
$A_2\times E$	2	0	-2	0	0	$\rightarrow$	E	
$B_1\times B_1$	1	1	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	○
$B_1\times B_2$	1	1	1	-1	-1	$\rightarrow$	A_2	
$B_1\times E$	2	0	-2	0	0	$\rightarrow$	E	
$B_2\times B_2$	1	1	1	1	1	$\rightarrow$	A_1	○
$B_2\times E$	2	0	-2	0	0	$\rightarrow$	E	
$E\times E$	4	0	4	0	0	$\rightarrow$	?	※

(3.59)

？マークのついている直積表現 $E\times E$ を簡約すると，(3.56) より

$$\begin{aligned}
c_{A_1} &= \frac{1}{8}\Big\{\chi^{(A_1)*}(E)\chi^{(E\times E)}(E)+2\times\chi^{(A_1)*}(C_4)\chi^{(E\times E)}(C_3)\\
&\qquad +\chi^{(A_1)*}(C_2)\chi^{(E\times E)}(C_2)+2\times\chi^{(A_1)*}(\sigma_v)\chi^{(E\times E)}(\sigma_v)+2\times\chi^{(A_1)*}(\sigma_d)\chi^{(E\times E)}(\sigma_d)\Big\}\\
&= \frac{1}{8}\Big\{\chi^{(A_1)*}(E)\chi^{(E\times E)}(E)+\chi^{(A_1)*}(C_2)\chi^{(E\times E)}(C_2)\Big\}=1\\
c_{A_2} &= 1,\quad c_{B_1}=1,\quad c_{B_2}=1
\end{aligned}$$

これから

$$E\times E = A_1+A_2+B_1+B_2 \tag{3.60}$$

同じ表現間の直積の場合だけ全対称表現となっている点にも注目してください。

・具体的な例　図 3.6 に示した NH_3 を取りあげます。次の 3 つの関数

$$\psi_1(x,y,z)=x,\quad \psi_2(x,y,z)=y,\quad \psi_3(x,y,z)=z \tag{3.61}$$

を基底関数にとった点群 $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列は

$$C_3\psi_1=\psi_2,\ C_3\psi_2=\psi_3,\ C_3\psi_3=\psi_1$$

$$\therefore\quad C_3(\psi_1\ \psi_2\ \psi_3)=(\psi_1\ \psi_2\ \psi_3)\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$$

等となり，表現行列として表 3.11 が得られます。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	$D(E)$	$D(C_3)$	$D(C_3^2)$	$D(\sigma_1)$	$D(\sigma_2)$	$D(\sigma_3)$
	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
$\chi(R)$	3	0	0	1	1	1

表 3.11: 3 個の関数 x, y, z を基底とした表現行列 $D(R)$

次に，点群 $\boldsymbol{C}_{4v} = \{E,\ C_4,\ {C_4}^2,\ C_2,\ \sigma_x,\ \sigma_y,\ \sigma_d,\ {\sigma_d}'\}$ についてどんな表現がありうるか調べます。

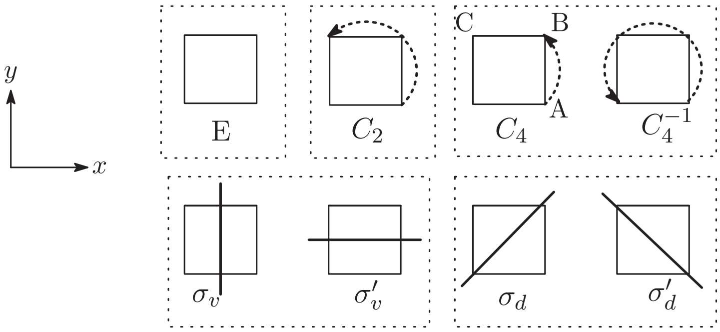


図 3.9: 点群 $\boldsymbol{C}_{4v}$ の 8 個の対称操作

まず，はじめに基底関数として

$$\psi_1(x, y, z) = z \tag{3.62}$$

を考えます。この関数に上記の 8 個のいずれの対称操作を施しても

$$R_i\psi_1 = \psi_1 \qquad (i = 1, 2, \cdots, 8)$$

が成立し，関数 ψ_1 はそれだけで閉じています。したがって，これに対応する表現は 1 次元（$d = 1$）で，8 個のすべての元に対して 1 行 1 列の表現行列 $(\,1\,)$ が割り当てられます。この表現は恒等表現で A_1 という記号で表されました。

$$A_1 = (\,1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\,)$$

次に基底関数として

$$\psi_2(x, y, z) = xy(x^2 - y^2) \tag{3.63}$$

を考えます。(3.45) より

$$R_i\psi_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2({R_i}^{-1}\boldsymbol{r})$$

なので，変換結果と表現行列 $D(R)$ は表 3.12 のようになります。上段は $R^{-1}\boldsymbol{r}$ の結果を示しています。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

この場合も ψ_2 だけで閉じているので 1 次元の表現行列となり，A_2 という記号で表されます。

$$A_2 = (\,1\quad 1\quad 1\quad 1\ -1\ -1\ -1\ -1\,)$$

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$x \to$	x	y	$-x$	$-y$	$-x$	x	y	$-y$
$y \to$	y	$-x$	$-y$	x	y	$-y$	x	$-x$
$R_i\psi_2$	ψ_2	ψ_2	ψ_2	ψ_2	$-\psi_2$	$-\psi_2$	$-\psi_2$	$-\psi_2$
$D(R_i)$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1

表 3.12: $\psi_2 = xy(x^2 - y^2)$ の変換

同様にして

$$\psi_3(x, y, z) = x^2 - y^2 \tag{3.64}$$

という基底関数を考えると表 3.13 となり，1 次元の表現行列が得られます。これは B_1 という記号で表

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$x \to$	x	y	$-x$	$-y$	$-x$	x	y	$-y$
$y \to$	y	$-x$	$-y$	x	y	$-y$	x	$-x$
$R_i\psi_2$	ψ_2	$-\psi_2$	ψ_2	$-\psi_2$	ψ_2	ψ_2	$-\psi_2$	$-\psi_2$
$D(R_i)$	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1

表 3.13: $\psi_3 = x^2 - y^2$ の変換

されます。

$$B_1 = (\,1\ \ -1\ \ \ 1\ \ -1\ \ \ 1\ \ \ 1\ \ -1\ \ -1\,)$$

同様にして

$$\psi_4(x, y, z) = xy \tag{3.65}$$

という基底関数を考えると表 3.14 となって 1 次元表現行列が得られ，B_2 という記号で表されます。

$$B_2 = (\,1\ \ -1\ \ \ 1\ \ -1\ \ -1\ \ -1\ \ \ 1\ \ \ 1\,) \tag{3.66}$$

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$x \to$	x	y	$-x$	$-y$	$-x$	x	y	$-y$
$y \to$	y	$-x$	$-y$	x	y	$-y$	x	$-x$
$R_i\psi_2$	ψ_2	$-\psi_2$	ψ_2	$-\psi_2$	$-\psi_2$	$-\psi_2$	ψ_2	ψ_2
$D(R_i)$	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1

表 3.14: $\psi_4 = xy$ の変換

次に関数として

$$\psi_5(x, y, z) = x \tag{3.67}$$

を考えると，例えば $C_4\psi_5$ は

$$C_4\psi_5(x,y,z) = y \equiv \psi_5 \cdot 0 + y \cdot 1 \tag{3.68}$$

となり，この関数 1 個だけでは閉じません。そこで $\psi_6 = y$ という関数を含め，便宜上

$$\varphi_1 \equiv \psi_5 = x, \quad \varphi_2 \equiv \psi_6 = y$$

とすると

$$\begin{aligned}
C_4\varphi_1 &= \varphi_1 D_{11}(C_4) + \varphi_2 D_{21}(C_4) = y = \varphi_1 \cdot 0 + \varphi_2 \cdot 1 \\
C_4\varphi_2 &= \varphi_1 D_{12}(C_4) + \varphi_2 D_{22}(C_4) = -x = \varphi_1 \cdot (-1) + \varphi_2 \cdot 0 \\
\therefore \quad C_4(\varphi_1 \ \varphi_2) &= (\varphi_1 \ \varphi_2) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

となって 2 個の関数の集まり $\{\varphi_1, \varphi_2\} = \{x, y\}$ が群 $\boldsymbol{G}$ の変換に対して閉じます。2 個の基底関数からは 2 次元の表現行列が得られ E という記号で表されます (恒等元の E と混同しないように)。

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$x \to$	x	y	$-x$	$-y$	$-x$	x	y	$-y$
$y \to$	y	$-x$	$-y$	x	y	$-y$	x	$-x$
$D(R_i)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

表 3.15: $\{\psi_5, \psi_6\} \equiv \{x, y\}$ の変換

$$E = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \tag{3.69}$$

以上のようにして群 $\boldsymbol{C}_{4v}$ の表現が 5 個得られました。まだあるのではと思われるかもしれませんが $\boldsymbol{C}_{4v}$ の基本的な表現はこれで尽きています[26]。

■同値変換で表現行列を対角化

d 次元関数空間の基底は一組だけではありません。d 個の基底 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_d\}$ の 1 次結合により別の d 個の基底 $\{{\psi_1}', {\psi_2}', \cdots, {\psi_d}'\}$ を作ることがきます。例えば次のようです。

$$\psi_i' = \psi_1 T_{1i} + \psi_2 T_{2i} + \cdots + \psi_d T_{di} = \sum_{j=1}^{d} \psi_j T_{ji}$$

$$(\,\psi_1' \ \ \psi_2' \ \cdots \ \psi_d'\,) = (\psi_1 \ \psi_2 \ \cdots \ \psi_d\,) \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots & T_{1d} \\ T_{21} & T_{22} & \cdots & T_{2d} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ T_{d1} & T_{d2} & \cdots & T_{dd} \end{pmatrix} = (\,\psi_1' \ \ \psi_2' \ \cdots \ \psi_d'\,)T \tag{3.70}$$

[26] $\boldsymbol{C}_{4v}$ の既約表現の数は「類」の数に等しく，5 個となります。詳細は第 4 話で説明します。

展開係数 T_{ij} は複素数を含むものとし，T は $d\times d$ の正則行列です。このとき，もとの基底 $\{\psi_i\}$ の表現行列 $D(R)$ はどのような変換を受けるか調べます。(3.70) を群 $\boldsymbol{G}$ の一つの元 R で変換すると

$$R\psi_i' = \sum_{j=1}^{d} T_{ji}R\psi_j = \sum_{j,k}\psi_k D(R)_{kj}T_{ji} \tag{3.71}$$

また，(3.70) の両辺に左から T^{-1} を掛けると

$$(\,\psi_1'\ \ \psi_2'\ \ \cdots\ \psi_d'\,)T^{-1} = (\,\psi_1\ \ \psi_2\ \ \cdots\ \psi_d\,)$$

となり，これから

$$\psi_k = \sum_{\ell=1}^{d}\psi_\ell'(T^{-1})_{\ell k} \qquad (k=1,2,\cdots,d) \tag{3.72}$$

が得られます。これを (3.71) の右辺に入れると

$$\begin{aligned} R\psi_i{}' &= \sum_{\ell}\psi_\ell'\left\{\sum_{j,\,k}(T^{-1})_{\ell\, k}D(R)_{k\, j}T_{j\, i}\right\} \\ &= \sum_{\ell}\psi_\ell'\left(T^{-1}D(R)T\right)_{\ell\, i} \equiv \sum_{\ell}\psi_\ell' D'(R)_{\ell i} \end{aligned} \tag{3.73}$$

となり，$\{\psi\}$ を基底とする表現行列 $D(R)$ は $\{\psi'\}$ を基底とする表現行列 $D'(R)$ と次の変換で結ばれることが分かります。

$$D'(R) = T^{-1}D(R)\,T \tag{3.74}$$

この変換を「同値変換」(equivalence transformation) （「相似変換」[27]ともいう）といい，D と D' は「同値」であるといいます。

一般に 1 つの群 $\boldsymbol{G}=\{R_1,\,R_2,\,\cdots,R_g\}$ の 1 つの表現

$$\Gamma = \{D(R_1),\,D(R_2),\,\cdots,D(R_g)\} \tag{3.75}$$

があるとき，任意の正則行列 T をつかって

$$D'(R_i) = T^{-1}D(R_i)T \qquad (i=1,2,\cdots,g) \tag{3.76}$$

をつくり，その集まりを

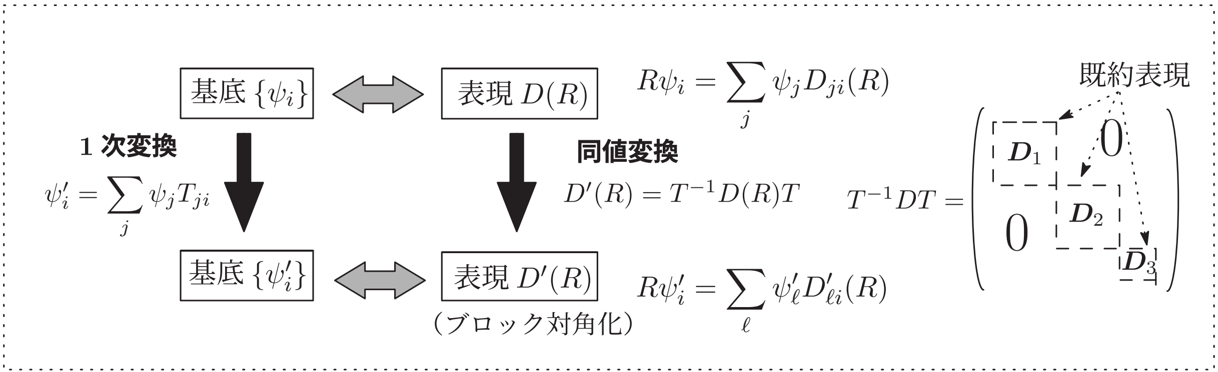
$$\Gamma' = \{D'(R_1),\,D'(R_2),\,\cdots,D'(R_g)\} \tag{3.77}$$

とすると，Γ' もまた群 $\boldsymbol{G}$ の表現になります。このことは

$$D'(G_j)D'(G_i) = T^{-1}D(G_j)TT^{-1}D(G_i)T = T^{-1}D(G_j)D(G_i)T = T^{-1}D(G_jG_i)T = D'(G_jG_i)$$

から言えます。表現 Γ と Γ' が (3.74) の関係で結ばれるとき，表現 Γ と Γ' は「同値」であるといい，同値変換が存在しないときは，その 2 つの表現は「同値でない」（異値である）といいます。

[27]ある正則行列 T を使って行列 A と B の間に $B=T^{-1}AT$ の関係があるとき，A と B は相似であるといい，この変換を相似変換といいます。相似な行列 A, B は $\mathrm{Tr}A{=}\mathrm{Tr}B, \det A{=}\det B$，階数や固有値も等しく相似た性質をもちます。



同値変換によりある正方行列を対角化することができます[28]。このように対角行列の形にすることを「表現を簡約」するといい，簡約することで「既約表現」が得られるのでした。逆にいえば，どのような同値変換をしても（ブロック）対角形にできない表現は「既約表現」です。

具体的に見ていきましょう。表 3.16 に示した $\boldsymbol{C}_{3v}$ の表現行列を次の変換行列 T を使って同値変換すると表 3.16 に示すブロック対角化された表現行列が得られます。

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},\ T^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},\quad D'(R) = T^{-1}D(R)T \tag{3.78}$$

$\boldsymbol{C}_{3v}$	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$D(R)$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
$D'(R)$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$

表 3.16: 同値変換前後の表現行列

$D'(R)$ を直和に分解すると 1 行 1 列の行列と 2 行 2 列の行列の和となり

$$D'(R) = A_1 + E \tag{3.79}$$

で表されます。変換された基底 $\{\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3\}$ は

$$(\psi'_1,\, \psi'_2, \psi'_3) = (\psi_1,\, \psi_2, \psi_3) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

[28] そのような基底を選んでいる。

より

$$\begin{cases} \psi'_1 = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1+\psi_2+\psi_3) = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(x+y+z) \\ \psi'_2 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_1-\psi_2-\psi_3) = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(2x-y-z) \\ \psi'_3 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2-\psi_3) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(y-z) \end{cases} \tag{3.80}$$

と得られます。

次に点群 $\boldsymbol{C}_{4v}$ について見ていきます。関数の組として

$$\begin{cases} \psi_1(x,y,z) = x^2 \\ \psi_2(x,y,z) = y^2 \end{cases} \tag{3.81}$$

を考えます。2 個の関数の組を考えるのは 1 個だけでは閉じないからで，この 2 個を使って表現行列を求めると

$$\begin{aligned} C_4\psi_1 &= \psi_1 D_{11}(C_4) + \psi_2 D_{21}(C_4) = y^2 = \psi_1\cdot 0 + \psi_2 \cdot 1 \\ C_4\psi_2 &= \psi_1 D_{12}(C_4) + \psi_2 D_{22}(C_4) = x^2 = \psi_1\cdot 1 + \psi_2 \cdot 0 \\ \therefore\quad C_4(\psi_1\ \psi_2) &= (\psi_1\ \psi_2)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

同様にして他の元に対する表現行列を求めていくと表 3.17 に示す 2 次元の表現行列が得られます。

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$x \to$	x	y	$-x$	$-y$	$-x$	x	y	$-y$
$y \to$	y	$-x$	$-y$	x	y	$-y$	x	$-x$
$D(R_i)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(R_i)$	2	0	2	0	2	2	0	0

表 3.17: $\{\psi_1,\,\psi_2\} \equiv \{x^2,\,y^2\}$ の変換

さて，得られた 2 次元表現行列は既約でしょうか？　天下り的ですが行列 T を

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.82}$$

として同値変換すると

$$D'(E) = T^{-1}D(E)T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D'(C_4) = T^{-1}D(C_4)T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \cdots \tag{3.83}$$

となり，同値変換後の表現行列 $D'(R)$ は，表 3.18 に示すようにすべての R について対角行列になります。

$\boldsymbol{C}_{4v}$	E	C_4	C_2	${C_4}^3$	σ_x	σ_y	σ_d	${\sigma_d}'$
$D(R_i)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$D'(R_i)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

表 3.18: 基底 $\{\psi_1,\,\psi_2\} \equiv \{x^2,\,y^2\}$　同値変換による表現行列

つまり，表 3.17 で得られた 2 次元表現は実は可約な表現であって，2 個の 1 次元既約表現 A_1, B_1 の直和に分解されることが分かります。

$$
\begin{aligned}
A_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \\
B_1 &= \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \\
D'(R) &= A_1 + B_1
\end{aligned}
$$

基底関数 (ψ_1, ψ_2) は同値変換により

$$
\begin{cases}
\psi'_1 = \psi_1 T_{11} + \psi_2 T_{21} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(x^2 + y^2) \\
\psi'_2 = \psi_1 T_{12} + \psi_2 T_{22} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(x^2 - y^2)
\end{cases}
\tag{3.84}
$$

と変換されます。

【※注】ある表現行列を簡約化して既約表現を得るには適当な変換行列 T を見つけて同値変換をすればよいことは分かった。しかし表現行列を一斉に対角化する変換行列 T を見つけるのは大変厄介な仕事で，投げ出したくなるかも知れません。しかし，そこはうまいことできたもので，第 4 話で登場する「指標」を利用することで，与えられた可約表現の中にどのような既約表現が何個含まれているかということまでが簡単に分かるのです！ 諦めずに一歩前へ進みましょう。

「指標とは、物事を判断したり評価したりするための目じるしとなるもの」(Wikipedia)。