

第4話.

群の表現 (2)

4.1 指標とは

指標 (character) は「表現行列 D の対角成分の和」(Tr で表されます) のことです。通常 χ と書かれます。

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n1} & D_{n2} & \cdots & D_{nn} \end{pmatrix}, \quad \chi = \text{Tr } D = D_{11} + D_{22} + \cdots + D_{nn} = \sum_{i=1}^n D_{ii} \quad (4.1)$$

既約表現の指標はとくに「既約指標」とか「単純指標」と呼ばれます。

指標のもついろいろな性質についてはこれから順次説明していくとして、指標を利用するメリットとして次の3点を挙げておきます。

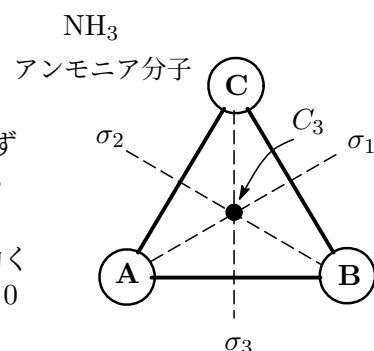
- 与えられた表現行列が可約表現か既約表現かの判定が容易にできる。
- 可約な表現がどのように簡約されるかが容易に分かる。
- 可約表現の中に既約表現が何個含まれているかが容易に分かる。

前話の最後の【※注】に書いたように、可約表現を既約表現に分けるには適当な変換行列 T を見つけなければなりませんが、これはやってみると大変な仕事でやる気が一気に失せてしまいます。しかし、指標を利用すればそんな労力は一切不要となるのです。それでは指標の性質を見ていくことにします。

●可約表現の指標は対称操作で「動かない原子の数」に等しい

1) $C_{3v} = \{E, 2C_2, 3\sigma_v\}$ の対称性を持つアンモニア分子の A, B, C 3 個の水素原子の $1s$ 軌道を基底として選んだ表現行列をつくると

$$\begin{aligned} E(A \ B \ C) &= (A \ B \ C) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} A & B & C \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ A & B & C \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ 個動かず} \\ \chi(E) = 3 \end{array} \right. \\ C_3(A \ B \ C) &= (A \ B \ C) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} A & B & C \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ B & C & A \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{すべて動く} \\ \chi(C_3) = 0 \end{array} \right. \\ &\vdots \\ \sigma_1(A \ B \ C) &= (A \ B \ C) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} A & B & C \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ A & C & B \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 個動かず} \\ \chi(\sigma_1) = 1 \end{array} \right. \\ &\vdots \end{aligned}$$



R	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	3	0	1

可約表現の指標

となります。この表現行列はブロック対角形になっていないので可約表現です。コロンの右の表示は対称操作による A, B, C 3 個の水素原子の移動の様子を示しています。表現行列の対角要素と原子の移動を見比べてください。恒等操作 E では対角要素はすべて 1 で $\chi(E) = 3$, 3 個の原子の移動はありません。

ん。 C_3 では対角要素が全て 0 で $\chi(C_3) = 0$, 3 個の原子はすべて移動。 σ_1 では最初の対角要素だけが 1 で残りは 0 なので $\chi(\sigma_1) = 1$, 原子の移動は A は変わらず B, C は移動しています。つまり, 動かない原子の数と指標は一致します。ということで, 表現行列をわざわざ求めなくても対称操作によって動かない原子の数を求めれば表現行列の指標が得られることになります。ただし, 移動して符号を変えるものは -1 の対角要素に対応しますので留意ください。

2) $C_{2v} = \{E, C_2, 3\sigma_v\}$ の対称性を持つ水分子の場合を見てみましょう。酸素原子を原点に据えて図のように座標系を設定し, 基底として酸素原子の $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道をとります。動くもの, 動かないもの²⁹で指標を求めると E では変わらずそのままなので

$$\chi(E) = 1 + 1 + 1 = 3$$

C_2 では p_x, p_y 軌道の符号が変わり, p_z 軌道はそのままなので

$$\chi(C_2) = (-1) + (-1) + 1 = -1$$

σ_v では p_y 軌道だけが符号が変わるので

$$\chi(\sigma_v) = 1 + (-1) + 1 = 1$$

最後に σ'_v では p_x 軌道だけが符号が変わるので

$$\chi(\sigma'_v) = (-1) + 1 + 1 = 1$$

ということで指標は

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\chi(R)$	3	-1	1	1

となり, 表 3.2 の表現行列の指標と一致します。

●「同値変換」で指標は変化しない。同じ「類」に属する指標は相等しい

表 3.16 や表 3.18 をご覧ください。可約表現を同値変換でブロック対角化しても指標は変化していません。また, 同じ類に属する指標は相等しいですね (例えば C_{3v} の類は $E, (C_3, C_3^2), (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ で指標はそれぞれ 3, 0, 1 です)。いいかえると, 指標が等しい 2 つの表現行列は同値ということです。

いま, 2 つの表現行列 D と D' が同値変換で

$$D' = T^{-1}DT \quad (4.2)$$

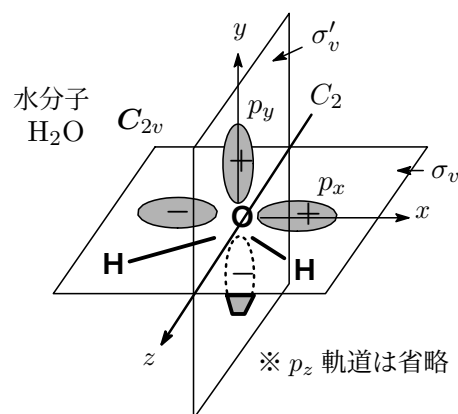


図 4.1: 酸素原子の $2p$ 軌道

²⁹軌道関数の符号が変わる, 変わらないで捉えれば分かりやすいですね。

で結ばれているとき

$$\chi(D') = \chi(D) \quad (4.3)$$

が成立します。この証明は簡単なのでやっておきます。行列 A, B の積のトレースについては (4.4) が成り立ちます。

$$\begin{aligned} \text{Tr}(BA) &= \text{Tr}(AB) \\ \therefore \text{Tr}(BA) &= \sum_i^n (BA)_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n B_{ik} A_{ki} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n A_{ki} B_{ik} \\ &= \sum_{k=1}^n (AB)_{kk} = \text{Tr}(AB) \end{aligned} \quad (4.4)$$

(4.4) より 3 つの行列の積については

$$\text{Tr}(CBA) = \text{Tr}(ACB) = \text{Tr}(BAC)$$

が成立します (トレースの巡回性)。そこで (4.2) のトレースをとると

$$\text{Tr} D' = \text{Tr}(T^{-1}DT) = \text{Tr}(TT^{-1}D) = \text{Tr} D \quad \therefore \chi(D') = \chi(D)$$

●可約表現の指標からは既約表現の「数」と「種類」が分かる

可約表現行列 D が同値変換で右のようなブロック対角行列に変換されたとします。 $D^{(1)}, D^{(2)}, D^{(3)}$ は既約表現行列です。 D の指標 χ はそれぞれの既約表現の指標の和に等しいので

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \chi^{(3)}$$

$$\begin{pmatrix} \boxed{D^{(1)}} & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{D^{(2)}} & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{D^{(3)}} \end{pmatrix}$$

一般に、可約な表現 D が既約表現行列 $D^{(\alpha)}$ の直和

$$D(R) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} D^{(\alpha)}(R) \quad (4.5)$$

で表されるとき、指標について

$$\chi(R) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R) \quad (4.6)$$

が成り立ちます。 $\chi^{(\alpha)}$ は $D^{(\alpha)}$ の指標。 c_{α} は「表現 α が含まれる数」で、群 G の位数を g とすると次式で与えられます。

$$c_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* \chi(R) \quad (4.7)$$

星印は複素共役を意味します。(4.7) は既約表現の指標が満たす直交関係³⁰

$$\text{指標の第 1 種直交性: } \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* \chi^{(\beta)}(R) = g \delta_{\alpha\beta} \begin{cases} g & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (4.8)$$

³⁰ この証明は省略します。この節末の「補足その 1」を参照ください。

を利用して得られます。 $\chi^{(\alpha)}, \chi^{(\beta)}$ は既約表現 $D^{(\alpha)}, D^{(\beta)}$ の指標, 和は g 個の元のすべてにわたります。
(4.6) の両辺に $\chi^{(\alpha)}(R)^*$ を掛けて R について加え, 右辺に (4.8) を使えば

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi(R) = \sum_{\beta} c_{\beta} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* \chi^{(\beta)}(R) = c_{\alpha} g$$

となり, これから

$$c_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* \chi(R)$$

$\chi^{(\alpha)}(R)$ は公開されている「既約表現の指標表」からピックアップします。なお, 1つの類 C_i に属する元の表現行列の指標は相等しいので, それを $\chi^{(\alpha)}(C_i)$ とすると (4.8) は

$$\sum_{i=1}^{n_c} g_i \chi^{(\alpha)}(C_i)^* \chi^{(\beta)}(C_i) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (4.9)$$

とも書けます。ここで n_c は群 G に含まれる類の総数, g_i は類 C_i に属する元の数です。それでは具体的に見ていきましょう。

(1) C_{2v} のケース C_{2v} の表現行列 D にどんな種類の既約表現が含まれているか調べてみましょう。
 D は次のようなものでした³¹。

C_{2v}	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(R)$	3	-1	1	1

C_{2v} の指標表は次の通り。

(α)	E	C_3	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

表 4.1: C_{2v} の既約表現の指標

(4.7) より

$$\begin{aligned} c_{A_1} &= \frac{1}{4} \{1 \times 3 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times 1\} = 1 \\ c_{A_2} &= \frac{1}{4} \{1 \times 3 + 1 \times -1 + (-1) \times 1 + (-1) \times 1\} = 0 \\ c_{B_1} &= \frac{1}{4} \{1 \times 3 + (-1) \times -1 + 1 \times 1 + (-1) \times 1\} = 1 \\ c_{B_2} &= \frac{1}{4} \{1 \times 3 + (-1) \times -1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1\} = 1 \end{aligned}$$

³¹表 3.2

となり、 D には A_1, B_1, B_2 の3つの既約表現が含まれていることが分かりました。 D は

$$D = A_1 + B_1 + B_2 \quad (4.10)$$

と簡約されます。

(2) C_{3v} のケース 同様に、表 3.16 に示した C_{3v} の表現行列 D を調べます。6 個の表現行列の指標は類ごとに

$$\chi(E) = 3, \quad \chi(C_3) = \chi(C_3^2) = 0, \quad \chi(\sigma_1) = \chi(\sigma_2) = \chi(\sigma_3) = 1$$

となります。既約表現の指標は指標表より

類	C_1	C_2	C_3
C_{3v}	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

表 4.2: C_{3v} の既約表現の指標

これで材料が揃ったので (4.9) を計算すると

$$\begin{aligned} c_{A_1} &= \frac{1}{6} \{1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times (0) + 3 \times 1 \times 1\} = 1 \\ c_{A_2} &= \frac{1}{6} \{1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times (0) + 3 \times (-1) \times 1\} = 0 \\ c_E &= \frac{1}{6} \{1 \times 2 \times 3 + 2 \times (-1) \times (0) + 3 \times (0) \times 1\} = 1 \\ \therefore D &= A_1 + E \end{aligned}$$

1 つの 1 次元表現 A_1 と 1 つの 2 次元表現 E に簡約されます。

(3) C_{4v} のケース 表 3.18 の C_{4v} の 2 次元可約表現 D を調べます。

類	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
C_{4v}	E	C_4, C_4^3	C_2	σ_x, σ_y	σ_d, σ'_d
$\chi(C_i)$	2	0	2	2	0

表 4.3: C_{4v} の可約表現の指標

C_{4v} の既約表現の指標は

類	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
C_{4v}	E	C_4, C_4^3	C_2	σ_v, σ'_v	σ_d, σ'_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

表 4.4: C_{4v} の既約表現の指標

これから (4.9) を計算すると

$$\begin{aligned}
c_{A_1} &= 1/8 \cdot (1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 0 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 0) = 1 \\
c_{A_2} &= 1/8 \cdot (1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 0 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 2 + 2 \times (-1) \times 0) = 0 \\
c_{B_1} &= 1/8 \cdot (1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 0 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 0) = 1 \\
c_{B_2} &= 1/8 \cdot (1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 0 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 2 + 2 \times 1 \times 0) = 0 \\
c_E &= 1/8 \cdot (1 \times 1 \times 2 + 2 \times 0 \times 0 + 1 \times (-2) \times 2 + 2 \times 0 \times 2 + 2 \times 0 \times 0) = 0
\end{aligned}$$

したがって

$$D(R) = A_1 + B_1 \quad (4.11)$$

と 2 つの 1 次元表現に簡約されます。

以上、見てきたように指標を使えば可約な表現を既約な表現に簡約できることが分かりました。しかし、既約表現に従う基底関数までは分かりません。基底関数は射影演算子を使って求めますが、これについては後ほど詳しく説明しますのでお楽しみに。

※**補足その 1**：単純指標の第 1 種直交性の意味していることを見ておきます。直交といえばベクトルの内積がゼロということが浮かびますね。さて、 $\chi^{(\alpha)}(R)$, $\chi^{(\beta)}(R)$ は既約表現 $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$ の指標とすると、同じ既約表現の指標の積の総和は群の位数 g に等しく、異なる既約表現間の指標の積の総和は 0 ということで

$$\text{指標の第 1 種直交性：} \quad \sum_R \chi^{(\alpha)}(R)^* \chi^{(\beta)}(R) = g \delta_{\alpha\beta}$$

この意味するところを C_{3v} を例にして見ていきます。

(α)	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	Vec
A_1	1	1	1	1	1	1	$\chi^{(A_1)}$
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	$\chi^{(A_2)}$
E	2	-1	-1	0	0	0	$\chi^{(E)}$

表 4.5: C_{3v} の既約表現の指標

表 4.5 の既約表現 A_1 , A_2 , E の各行の指標を成分とするベクトル $\chi^{(A_1)}$, $\chi^{(A_2)}$, $\chi^{(E)}$ を考えます。

$$\begin{aligned}
\chi^{(A_1)} &= (\chi^{(A_1)}(E), \chi^{(A_1)}(C_3), \chi^{(A_1)}(C_3^2), \chi^{(A_1)}(\sigma_1), \chi^{(A_1)}(\sigma_2), \chi^{(A_1)}(\sigma_3)) \\
&= (1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1) \\
\chi^{(A_2)} &= (\chi^{(A_2)}(E), \chi^{(A_2)}(C_3), \chi^{(A_2)}(C_3^2), \chi^{(A_2)}(\sigma_1), \chi^{(A_2)}(\sigma_2), \chi^{(A_2)}(\sigma_3)) \\
&= (1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1) \\
\chi^{(E)} &= (\chi^{(E)}(E), \chi^{(E)}(C_3), \chi^{(E)}(C_3^2), \chi^{(E)}(\sigma_1), \chi^{(E)}(\sigma_2), \chi^{(E)}(\sigma_3)) \\
&= (2 \quad -1 \quad -1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)
\end{aligned}$$

次に各ベクトルの内積をとると

$$\chi^{(A_1)} \cdot \chi^{(A_1)} = \sum_G \chi^{(A_1)}(G)^* \chi^{(A_1)}(G) = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 = 6 \times 1$$

$$\chi^{(A_1)} \cdot \chi^{(A_2)} = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) = 0$$

$$\chi^{(A_1)} \cdot \chi^{(E)} = 1 \times 2 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 0 = 0$$

$$\chi^{(A_2)} \cdot \chi^{(E)} = 1 \times 2 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 = 0, etc$$

となり、単純指標の第1種直交性が成立していることが分かります。

●判定…「可約」か「既約」か？

与えられた表現行列は可約か既約か？これを簡単に判定できれば便利ですね。実は指標の第1直交性(4.8)からこの判定条件が導かれます。

『群 G の位数を g ，指標を $\chi(R)$ とすると， $\chi(R)$ の絶対値の2乗をすべての元について足し合わせた値が群の位数 g に等しければ既約表現，位数の2倍以上の整数となれば可約表現である。』

$$\sum_R |\chi(R)|^2 = mg \quad \begin{cases} m = 1: \text{既約表現} \\ m \geq 2: \text{可約表現} \end{cases} \quad (4.12)$$

(ex.4-1) C_{3v} の次の表現行列は可約か既約か。

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D(C_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(C_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(\sigma''_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(ans.) $g = 6$ 。指標は

R	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
$\chi(R)$	3	0	0	1	1	1

で， $\sum_R |\chi(R)|^2 = 3^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 12 = 2 \times 6$ となり， $m = 2$ で表現 $D(R)$ は既約ではない。//

●既約表現の数は「類の数」に等しい

可約表現の指標から既約表現の数が分かりましたが，手っ取り早く既約表現の数をする方法があります。『類の数は既約表現の数に等しい』のです。既約表現の数を n_r ，類の数を n_c とすると

$$n_r = n_c \quad (4.13)$$

が成り立ちます。例えば C_{3v} の類の数は $n_c = 3$ なので既約表現は3個， C_{4v} の類の数は $n_c = 5$ なので既約表現は5個であることが即座に分かります。この重要な結論は以下に示す指標の第2種直交性から

導かれます³²。

$$\text{指標の第2種直交性：} \sum_{\alpha=1}^{n_r} \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_i)^* \chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_j) = \delta_{ij} \frac{g}{h_i} \quad (4.14)$$

(4.14) の $\chi^{(\alpha)}(\mathcal{C}_i)$ は群の類 $\mathcal{C}_i$ の指標で、左辺は群 G の同値でない既約表現の数 n_r 個すべてについての和です。 $\mathcal{C}_{3v}$ を例にして具体的にどういうものか見ていきましょう。第1種直交性のところでは既約表現の指標が並んだ行を成分とするベクトルを考えましたが、今度は各類ごとに列に並んだ既約表現の指標を成分とするベクトルを考えます。

類	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$
$\mathcal{C}_{3v}$	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Vec	χ_1	χ_2	χ_3

$$\chi_i = (\chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_i), \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_i), \chi^{(E)}(\mathcal{C}_i)) \quad \begin{cases} \chi_1 = (\chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_1), \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_1), \chi^{(E)}(\mathcal{C}_1)) \\ \chi_2 = (\chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_2), \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_2), \chi^{(E)}(\mathcal{C}_2)) \\ \chi_3 = (\chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_3), \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_3), \chi^{(E)}(\mathcal{C}_3)) \end{cases} \quad (4.15)$$

ベクトルの内積をとると

$$\begin{aligned} \chi_1 \cdot \chi_1 &= \chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_1) + \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_1) + \chi^{(E)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(E)}(\mathcal{C}_1) \\ &= 1 \times 1 + 1 \times 1 + 2 \times 2 = 6 = \frac{6}{1} = \frac{g}{g_1} \\ \chi_1 \cdot \chi_2 &= \chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(A_1)}(\mathcal{C}_2) + \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(A_2)}(\mathcal{C}_2) + \chi^{(E)}(\mathcal{C}_1) \chi^{(E)}(\mathcal{C}_2) \\ &= 1 \times 1 + 1 \times 1 + 2 \times (-1) = 0, \text{ etc} \end{aligned}$$

となって (4.14) が成立していることが確認できます。指標の第1直交性は「行ベクトルの直交性」、第2直交性は「列ベクトルの直交性」を表しているということが出来ますね。

※**補足その2**：既約表現行列について「大直交性定理」というのがあります、証明抜きで少し紹介しておきます。位数が g の群 G の任意の既約表現 $D^{(\alpha)}$ において、表現行列の次元を d_α として次式が成り立ちます。

$$\sum_{i=1}^g D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\alpha)}(R_i) = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}$$

また、既約表現 $D^{(\alpha)}$ と $D^{(\beta)}$ が異値のとき

$$\sum_{i=1}^g D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) = 0$$

³² 導出は省略。

が成り立ちます。この2つの直交性をまとめて書くと次式となります。

$$\sum_{i=1}^g D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i) * D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) = \frac{g}{(d_\alpha d_\beta)^{1/2}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} \quad (4.16)$$

●群の位数は既約表現の次元数を2乗総和に等しい

この結論も指標の第2直交性から導かれます。位数が g の群 G の同値でない既約表現が全部で n_r 個あり、表現 α の次元が d_α とすると

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} d_\alpha^2 = d_1^2 + d_2^2 + \cdots + d_{n_r}^2 = g \quad (4.17)$$

が成り立ちます。(4.17) はどんな次元数の既約表現が群にあるかを調べるのに役に立ちます。例えば C_{3v} の同値でない既約表現を調べてみましょう。この群の位数は $g = 6$ 、既約表現の数(類の数)は $n_c = 3$ ですね。有限群では全ての元に対して1を対応させる表現 A (恒等表現) は必ずあるので、 $d_1 = 1$ とすると、(4.17) は

$$1^2 + d_2^2 + d_3^2 = g = 6 \quad (4.18)$$

となり、これを満たす d_2, d_3 は $d_2 = 1, d_3 = 2$ しかありません。このことから群 C_{3v} では同値でない既約表現は1次元の既約表現が A を含めて2個、2次元の既約表現が1個で、これがすべてであることになります。

(ex.4-2) C_{2v}, C_{4v} の既約表現の次元数は？

(ans.) $C_{2v} : g = 4, n_r = 4, \quad 1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 = 4 \quad \therefore d_2 = d_3 = d_4 = 1, \quad 1 \text{次元表現が4個}$

$C_{4v} : g = 8, n_r = 5, \quad 1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 + d_5^2 = 8 \quad \therefore d_2 = d_3 = d_4 = 1, d_5 = 2 \quad 1 \text{次元表現が4個, 2次元表現が1個。//}$

※本節の要点を簡潔な標語でまとめました。「表現」のフレーズは語呂の点から省略。

- 1) 可約の指標は不動数
- 2) 可約・既約の指標は変わらず
- 3) 可約は既約の直和に分解
- 4) 直和に分解、既約の名を知る
- 5) 可約・既約の判定は、指標の2乗の総和で判断
- 6) 既約の数は類の数
- 7) 群の位数から、既約次元と個数が分る

ご笑納いただければ幸いです。

4.2 射影演算子で基底関数を求める

(3.49) に示すように、基底関数が与えられると表現行列が決まりました。逆に表現行列が与えられているとき、

$$R_i \psi_\nu = \psi_1 D_{1\nu}(R_i) + \psi_2 D_{2\nu}(R_i) + \cdots + \psi_d D_{d\nu}(R_i) = \sum_{\mu=1}^d \psi_\mu D_{\mu\nu}(R_i) \quad (4.19)$$

のように変換する基底 $\{\psi_i\}$ を見つけるのが「射影演算子」(projection operator) です³³。射影演算子は次式で定義されます。

$$P^{(\alpha)} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* R_i \quad (4.20)$$

g は群 G の位数、 d_α は既約表現行列 α の次数です。

それでは詳しく見ていきましょう。任意の関数 f は点群 G の既約表現の基底関数 $\{\psi^{(\beta)}\}$ を

$$f = \sum_\beta c^{(\beta)} \psi^{(\beta)} \quad (4.21)$$

の形で含んでいるとします。

- **1 次元既約表現：** いま、 G の既約表現はすべて 1 次元 ($d_\alpha = 1$) であると仮定します。そうすると (4.19) より

$$R_i \psi^{(\beta)} = \chi^{(\beta)}(R_i) \psi^{(\beta)} \quad (4.22)$$

となるので、射影演算子 (4.20) を f に作用させると

$$\begin{aligned} P^{(\alpha)} f &= \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \sum_\beta c^{(\beta)} R_i \psi^{(\beta)} \\ &= \frac{1}{g} \sum_\beta c^{(\beta)} \psi^{(\beta)} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_i) \\ &= \frac{1}{g} \sum_\beta c^{(\beta)} \psi^{(\beta)} \cdot g \delta_{\alpha\beta} = c^{(\alpha)} \psi^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (4.23)$$

となります。ここで指標の第 1 種直交性 (4.8) を使いました。(4.23) を見れば射影演算子 $P^{(\alpha)}$ は任意の関数 f から既約表現 α の基底関数 $\psi^{(\alpha)}$ だけを取り出していることが分かります。もし、最初に採用した f に既約表現の基底関数 $\psi^{(\alpha)}$ が含まれていなければ (4.23) の結果は 0 となり、求める基底関数は得られません。そのときには f を別の関数にとります。

- **2 次元既約表現：** 次に 2 次元以上の既約表現がある場合ですが、この場合は (4.20) を適用しても基底関数の 1 次結合が得られるだけで個々の基底関数は得られません。この場合は、表現行列の対

³³ 第 6 話の分子軌道法のところで再登場しますが、任意の関数からその分子の対称性に従う関数を作りたいという場合に射影演算子が使われます。

角要素を使って定義される射影演算子

$$P_\nu^{(\alpha)} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_i D_{\nu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* R_i$$

$$2 \text{次元の場合} \begin{cases} P_1^{(\alpha)} = \frac{2}{g} \left(D_{11}^{(\alpha)}(R_1)^* R_1 + D_{11}^{(\alpha)}(R_2)^* R_2 + \cdots + D_{11}^{(\alpha)}(R_g)^* R_g \right) \\ P_2^{(\alpha)} = \frac{2}{g} \left(D_{22}^{(\alpha)}(R_1)^* R_1 + D_{22}^{(\alpha)}(R_2)^* R_2 + \cdots + D_{22}^{(\alpha)}(R_g)^* R_g \right) \end{cases} \quad (4.24)$$

を使います。これを任意の関数 f に作用させると

$$P_\nu^{(\alpha)} f = c_\nu^{(\alpha)} \psi_\nu^{(\alpha)} \quad (4.25)$$

となって、必要な基底関数 $\psi_\nu^{(\alpha)}$ を取り出せます。

それでは具体的に見ていきましょう。

● C_{2v} のケース 最初は H_2O で登場した C_{2v} のケースです（指標表の右端の関数は今は気にしない）。

(α)	E	C_2	σ_v	σ'_v	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

表 4.6: C_{2v} の指標表

射影演算子は (4.20) より

$$\begin{cases} P^{(A_1)} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v + \sigma'_v) \\ P^{(A_2)} = \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v - \sigma'_v) \\ P^{(B_1)} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v - \sigma'_v) \\ P^{(B_2)} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v + \sigma'_v) \end{cases} \quad (4.26)$$

関数を $f = c_1x + c_2y + c_3z$ とすると、この関数の射影演算子を作用させた結果は³⁴

$$\begin{aligned} P^{(A_1)} f &= \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v + \sigma'_v) f = c_3z \\ P^{(A_2)} f &= \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v - \sigma'_v) f = 0 \\ P^{(B_1)} f &= \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v - \sigma'_v) f = c_1x \\ P^{(B_2)} f &= \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v + \sigma'_v) f = c_2y \end{aligned}$$

³⁴ $C_2 : (x, y) \rightarrow (-x, -y), \sigma_v : (x, y) \rightarrow (x, -y), \sigma'_v : (x, y) \rightarrow (-x, y)$

これから既約表現 A_1 (全対称表現) の基底関数は $\psi_3 = z$ (p_z 軌道) が、既約表現 B_1, B_2 の基底関数はそれぞれ $\psi_1 = x$ (p_x 軌道), $\psi_2 = y$ (p_y 軌道) が属することが分かります (図 4.1 参照) A_2 の基底関数は f には含まれませんが、実は右図に示す d_{xy} 軌道の関数 xy が基底関数となります (←射影演算子を使って確認してみてください)。

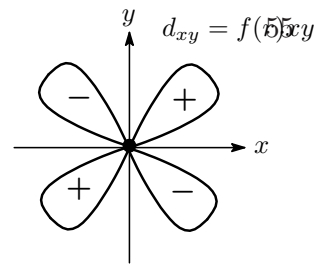


図 4.2: d_{xy} 軌道関数

● C_{3v} のケース 次に NH_3 でお馴染みの C_{3v} のケースを見ていきます。

(α)	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

表 4.7: C_{3v} の指標表

1 次元表現と 2 次元表現があるので射影演算子は (4.20), (4.24) を使います。

$$\begin{aligned}
 P^{(A_1)} &= \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\
 P^{(A_2)} &= \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\
 P_1^{(E)} &= \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 + \sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2 - \frac{1}{2}\sigma_3) \\
 P_2^{(E)} &= \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 - \sigma_1 + \frac{1}{2}\sigma_2 + \frac{1}{2}\sigma_3)
 \end{aligned}$$

関数 $f = c_1x + c_2y + c_3z$ とすると³⁵,

$$\begin{aligned}
 P^{(A_1)}f &= \frac{1}{3}(c_1 + c_2 + c_3)(x + y + z) \\
 P^{(A_2)}f &= 0 \\
 P_1^{(E)}f &= \frac{1}{6}(2c_1 - c_2 - c_3)(2x - y - z) \\
 P_2^{(E)}f &= \frac{1}{2}(c_2 - c_3)(y - z)
 \end{aligned}$$

関数 f には既約表現 A_2 の基底関数は含まれていません。規格化条件を課して

$$\begin{aligned}
 A_1 : \quad \psi^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(x + y + z) \\
 E : \quad \begin{cases} \psi_1^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2x - y - z) \\ \psi_2^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y - z) \end{cases}
 \end{aligned}$$

と得られます。これは (3.80) の基底関数と一致します。

³⁵例えば C_3f は (3.33) に注意すれば $C_3f = c_1y + c_2z + c_3x$

● C_{4v} のケース 最後に C_{4v} の既約表現 A_1, B_1 に従う基底関数を求めましょう。

(α)	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_d	σ_d'
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

表 4.8: C_{4v} の指標表

射影演算子はすらすらと書けますね。

$$P^{(A_1)} = \frac{1}{8}(E + C_4 + C_2 + C_4^3 + \sigma_x + \sigma_y + \sigma_d + \sigma_d')$$

$$P^{(B_1)} = \frac{1}{8}(E - C_4 + C_2 - C_4^3 + \sigma_x + \sigma_y - \sigma_d - \sigma_d')$$

関数 f として

$$f = ax^2 + by^2 \quad (4.27)$$

を考えます。そうすると A_1, B_1 の基底関数 $\psi^{(A_1)}, \psi^{(B_1)}$ として次の2つが得られます。

$$P^{(A_1)} f = \frac{1}{8} \{ (ax^2 + by^2) + (ay^2 + bx^2) + (ax^2 + by^2) + (ay^2 + bx^2) \\ + (ax^2 + by^2) + (ax^2 + by^2) + (ay^2 + bx^2) + (ay^2 + bx^2) \} \\ = \frac{a+b}{2}(x^2 + y^2)$$

$$P^{(B_1)} f = \frac{a-b}{2}(x^2 - y^2)$$

規格化された基底関数は

$$\psi^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2 + y^2)$$

$$\psi^{(B_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2 - y^2) \quad (4.28)$$

これは (3.84) の他なりません。

(ex.4-3) 既約表現 B_2 の基底関数 $\psi^{(B_2)}$ を求めよ。

(ans.) $f = a\psi_1 + b\psi_2$ では $Pf = 0$ となるので, $f = axy$ とすると

$$P^{(B_2)} f = axy, \quad \therefore \psi^{(B_2)} = xy \quad //$$

※補足 (1) 1 次関数 $f = ax + by + cz$ をとると

$$P^{(A_1)} f = cz, \quad \begin{cases} P_1^{(E)} f = \frac{a}{2}x \\ P_2^{(E)} f = \frac{b}{2}y \end{cases}$$

(2) 射影演算子の表記で, 例えば $P^{(A_1)}$ は

$$\begin{aligned} P^{(A_1)} &= \frac{1}{8}(E + C_4 + C_2 + C_4^3 + \sigma_x + \sigma_y + \sigma_d + \sigma'_d) \\ &= \frac{1}{8}(E + C_2)(E + C_4)(E + \sigma_x) \end{aligned}$$

と因数分解したような形で書けます。このように書いた方が演算が楽なのですが, ここではあえて“生”で計算しました。上の形は積表を利用すればすぐ書けます。

C_{4v}	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_d	σ'_d
E	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_d	σ'_d
C_4	C_4	C_2	C_4^3	E	σ'_d	σ_d	σ_x	σ_y
C_2	C_2	C_4^3	E	C_4	σ_y	σ_x	σ'_d	σ_d
C_4^3	C_4^3	E	C_4	C_2	σ_d	σ'_d	σ_y	σ_x
σ_x	σ_x	σ_d	σ_y	σ'_d	E	C_2	C_4	C_4^3
σ_y	σ_y	σ'_d	σ_x	σ_d	C_2	E	C_4^3	C_4
σ_d	σ_d	σ_y	σ'_d	σ_x	C_4^3	C_4	E	C_2
σ'_d	σ'_d	σ_x	σ_d	σ_y	C_4	C_4^3	C_2	E

表 4.9: C_{4v} の積表

上の積表より

$$C_4 + C_4^3 = C_4(E + C_2), \quad \sigma_x + \sigma_y = \sigma_x(E + C_2), \quad \sigma_d + \sigma'_d = \sigma_d(E + C_2)$$

となるので

$$P^{(A_1)} = \frac{1}{8}(E + C_2)(E + C_4 + \sigma_x + \sigma_d)$$

次に

$$\sigma_x + \sigma_d = \sigma_x(E + C_4)$$

まとめると

$$P^{(A_1)} = \frac{1}{8}(E + C_2)\{(E + C_4 + \sigma_x(E + C_4))\} = \frac{1}{8}(E + C_2)(E + C_4)(E + \sigma_x)$$

4.3 マリケン (Mulliken) 記号について

今まで既約表現を表す記号としてマリケン³⁶記号を使ってきました。ここでその説明をしておきます。

- 1) A, B, E などの記号はその表現行列の次数を表し, 1次元表現は A または B , 2次元表現は E , 3次元表現は T で表す。

³⁶Robert Sanderson Mulliken, 1896-1986: アメリカの化学者。分子軌道法による化学結合および分子の電子構造に関する研究により 1966 年ノーベル化学賞を受賞。

- 2) 1次元表現を表す A, B の区別は、主軸の C_n 軸の回転に対して対称的なものを A 、反対称的なものを B とする（指標の符号で判定）。

$$\chi(C_n) = \begin{cases} +1 & : A \\ -1 & : B \end{cases}$$

- 3) 下付添え字の 1, 2 は主軸に垂直な C_2 軸に対して対称的なものは 1、反対称的なものは 2 とする。
 C_2 軸のないものは主軸に平行な σ 面に対して対称的か反対称的かで区分する。

$$\chi(C_2 \text{ or } \sigma_v) = \begin{cases} +1 & : 1 \\ -1 & : 2 \end{cases}$$

- 4) プライム ($'$), ダブルプライム ($''$) は、主軸に垂直な鏡映操作 σ_h に対して対称的なものはプライム、反対称的なものはダブルプライムを付ける。

$$\chi(\sigma_h) = \begin{cases} +1 & : ' \\ -1 & : '' \end{cases}$$

- 5) 反転操作 (i) がある場合、対称心 i の反転操作に対称なものに g (gerade), 反対称なものに u (ungerade) を付ける。

$$\chi(i) = \begin{cases} +1 & : g \\ -1 & : u \end{cases} //$$

以下の指標表を見てみましょう。マリケン記号の約束のしただって付けられています。この表の中で $x \rightarrow, y \rightarrow$ のところは各対称操作で x, y がどのように変わるかを示しています。表の右方には関数 x, y, z と回転 R_x, R_y, R_z を、そして端には z^2 や xy などの 2 次関数が載っていますが、これは代表的な関数がどの既約表現に属するかを示しています³⁷。例えば C_{2v} の x^2 は A_1 として変換する³⁸ということを表しています。 R_z は回転を表す基底関数で少し説明が必要ですね。次式で定義される角運動量 $\mathbf{l}$ の z 方向の成分 l_z に注目します。

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad \begin{cases} l_x = yp_z - zp_y \\ l_y = zp_x - xp_z \\ l_z = xp_y - yp_x \end{cases} \quad (4.29)$$

l_z は

$$l_z = xp_y - yp_x \quad (4.30)$$

で与えられますが、これに対称操作 C_2 を施すと $x \rightarrow -x, p_x \rightarrow -p_x; y \rightarrow -y, p_y \rightarrow -p_y$ と変換されるので、(4.30) の符号は変わりません。したがって、この時点で l_z は A_1 あるいは A_2 のように変換さ

³⁷ 群の元に対応する対称変換に対して同じ変換パターンをとる関数の組は 1 つだけとは限らない。

³⁸ 射影演算子を使って x^2 が既約表現 A_1 の基底となることを確認してください。

れることが分かります。次に l_z に σ_v, σ'_v の鏡映操作を施すと符号が変わりますので、結局 z 方向の回転を表す基底関数 R_z は既約表現 A_2 に従うことが分かります。

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
$x \rightarrow$	x	$-x$	x	$-x$		
$y \rightarrow$	y	$-y$	$-y$	y		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	2	-1	-1	1	y, R_x	yz

表 4.10: C_{2v} の指標表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3		
$x \rightarrow$	x	$-\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}$	$-\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}$	$\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}y}{2}$	$\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}y}{2}$	$-x$		
$y \rightarrow$	y	$-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}$	$\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}$	$\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}x}{2} - \frac{y}{2}$	y		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	R_z	
E	2	-1	-1	0	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

表 4.11: C_{3v} の指標表

C_{4v}	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_x	σ_y	σ_d	σ'_d		
$x \rightarrow$	x	y	$-y$	$-x$	$-x$	x	y	$-y$		
$y \rightarrow$	y	$-x$	x	$-y$	y	$-y$	x	$-x$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1		xy
E	2	0	0	-2	0	0	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

表 4.12: C_{4v} の指標表