5.1　系の縮退と固有関数

縮退（degeneracy）のあるなしにかかわらず，固有関数はその系が属する点群の既約表現の基底となります。k 重に縮退している系では，その表現の次数は縮退度 k に等しくなります。早速，具体的に見ていきましょう。

●縮退のない系

時間に依存しない（定常状態）シュレーディンガー方程式は

$$H(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.1}$$

で表されます。H はハミルトニアンで $\boldsymbol{r}$ は電子の座標。シュレーディンガー方程式が $\boldsymbol{r}' = \hat{R}\boldsymbol{r}$ といった対称操作でどのような変換を受けるか調べます。(5.1) に対称操作を施すと

$$\hat{R}H(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = \hat{R}E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.2}$$

ここで留意すべきことは，分子に対称操作を施しても元の形に戻るだけでエネルギーは変わりません。つまりハミルトニアンは対称操作に対して不変ということで，この 2 つの演算子 H と $\hat{R}$ はどちらが先に作用してもその結果は同じ，つまり可換ということです。

$$\hat{R}H = H\hat{R} \tag{5.3}$$

そうすると (5.2) は

$$H(\boldsymbol{r})\hat{R}\psi(\boldsymbol{r}) = E\hat{R}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.4}$$

となり，$\psi(\boldsymbol{r})$ がシュレーディンガー方程式の固有関数であるとすると $\hat{R}\psi(\boldsymbol{r})$ も同じ固有関数で，かつ同じ固有値 E に属することを示しています。したがって，$\hat{R}\psi(\boldsymbol{r})$ と $\psi(\boldsymbol{r})$ の間には C を定数として

$$\hat{R}\psi(\boldsymbol{r}) = C\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.5}$$

の関係が成り立ちます。$\psi(\boldsymbol{r})$ は規格化条件 $\int \psi(\boldsymbol{r})^*\psi(\boldsymbol{r})d\tau = 1$ を満たしているので，$\hat{R}\psi(\boldsymbol{r})$ も規格化条件を満たさねばなりません。

$$\int (\hat{R}\psi^*)(\hat{R}\psi)d\tau = 1 \tag{5.6}$$

(5.6) と (5.5) から

$$\hat{R}\psi(\boldsymbol{r}) = \pm\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5.7}$$

となります。このことは縮退していない固有関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を基底とする表現行列は +1 または −1 の 1 次元の表現をもち，対称操作に対しての点群 A あるいは B で示される既約表現のいずれかと同じ変換をすることを意味します。

- 『固有関数の表現行列は 1 次元既約表現である』

●縮退のある系

次にエネルギーが k 重に縮退している場合を考えます。一つの固有値 $E^{(\alpha)}$ に対して k 個の 1 次独立な固有関数 $\{\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \cdots, \psi_k^{(\alpha)}\}$ が対応している場合のシュレーディンガー方程式は

$$H\psi_i^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\psi_i^{(\alpha)} = \begin{cases} H\psi_1^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\psi_1^{(\alpha)} \\ H\psi_2^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\psi_2^{(\alpha)} \\ \quad\vdots \\ H\psi_k^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\psi_k^{(\alpha)} \end{cases} \tag{5.8}$$

で表されます。1 次独立な k 個の固有関数の任意の 1 次結合で表される関数

$$\psi'^{(\alpha)} = c_1\psi_1^{(\alpha)} + c_2\psi_2^{(\alpha)} + \cdots + c_k\psi_k^{(\alpha)} = \sum_{j=1}^{k} c_j\psi_j^{(\alpha)} \tag{5.9}$$

も固有値 $E^{(\alpha)}$ に属する固有関数になるので

$$H\psi'^{(\alpha)} = \sum_{j=1}^{k} c_j H\psi_j^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\sum_{j=1}^{k} c_j\psi_j^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\psi'^{(\alpha)} \tag{5.10}$$

さて，点群 $\boldsymbol{G}$ の対称操作 $\hat{R}_i$ を (5.8) に施すと

$$\hat{R}_i H\psi_m^{(\alpha)} = H\hat{R}_i\psi_m^{(\alpha)} = E^{(\alpha)}\hat{R}_i\psi_m^{(\alpha)} \qquad (m = 1, 2, \cdots, k)$$

となるので，$\psi_m^{(\alpha)}$ を $\hat{R}_i$ で変換して得られる関数 $\hat{R}_i\psi_m^{(\alpha)}$ も固有値 $E^{(\alpha)}$ に属します。いま，$E^{(\alpha)}$ が k 重に縮退しているので関数 $\hat{R}_i\psi_m^{(\alpha)}$ は k 個の関数の 1 次結合で表すことができ

$$\begin{cases} \hat{R}_i\psi_1^{(\alpha)} = a_{11}\psi_1^{(\alpha)} + a_{21}\psi_2^{(\alpha)} + \cdots + a_{k1}\psi_k^{(\alpha)} \\ \hat{R}_i\psi_2^{(\alpha)} = a_{12}\psi_1^{(\alpha)} + a_{22}\psi_2^{(\alpha)} + \cdots + a_{k2}\psi_k^{(\alpha)} \\ \qquad\qquad\vdots \\ \hat{R}_i\psi_k^{(\alpha)} = a_{1k}\psi_1^{(\alpha)} + a_{2k}\psi_2^{(\alpha)} + \cdots + a_{kk}\psi_k^{(\alpha)} \end{cases} \tag{5.11}$$

これを

$$\hat{R}_i\psi_m^{(\alpha)} = \psi_1^{(\alpha)}D_{1m}^{(\alpha)} + \psi_2^{(\alpha)}D_{2m}^{(\alpha)} + \cdots + \psi_k^{(\alpha)}D_{km}^{(\alpha)} = \sum_{\mu=1}^{k}\psi_\mu^{(\alpha)}D_{\mu m}^{(\alpha)}(R_i) \tag{5.12}$$

の形に書くと，これは第 3 話で説明した (3.49) と内容的にはまったく同じで，展開係数 $D_{\mu m}^{(\alpha)}$ は 1 次独立な固有関数 $\{\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \cdots, \psi_k^{(\alpha)}\}$ を基底とする群 $\boldsymbol{G}$ の k 次元の表現となることが分かります[39]。

さて，固有関数を基底とした表現は可約表現か既約表現か？「既約表現」がその答えです。というのは，仮に可約表現とすると表現行列は 2 個以上のブロック対角行列に簡約され，各ブロックの表現に属する基底関数のセットも互いに混ざり合わないグループに分かれ，各グループの固有値は異値とな

[39]表現行列の次数は縮退度 k に等しい。

ることもあり得ます。しかし，これはすべての基底関数が同じ固有値をもつということに反するので，上で答えたように既約表現がその答えです[40]。例えば次の系を考えます。

$$\begin{cases} \hat{R}\psi_1^{(\alpha)} = \psi_1^{(\alpha)} D_{11}^{(\alpha)} + \psi_2^{(\alpha)} D_{21}^{(\alpha)} \\ \hat{R}\psi_2^{(\alpha)} = \psi_1^{(\alpha)} D_{12}^{(\alpha)} + \psi_2^{(\alpha)} D_{22}^{(\alpha)} \end{cases}, \qquad D(R) = \begin{pmatrix} D_{11}^{(\alpha)} & D_{12}^{(\alpha)} \\ D_{21}^{(\alpha)} & D_{22}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \tag{5.13}$$

表現行列 $D(R)$ が可約として対角行列

$$\begin{pmatrix} a_1 & 0 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix} \tag{5.14}$$

に簡約されたとすると

$$\begin{cases} \hat{R}\psi_1^{(\alpha)} = a_1\psi_1^{(\alpha)} \\ \hat{R}\psi_2^{(\alpha)} = a_1\psi_2^{(\alpha)} \end{cases} \tag{5.15}$$

となり，$\psi_1^{(\alpha)}$ と $\psi_2^{(\alpha)}$ は分離されて変換されます。可約な表現とは基底を分離できる表現のことで，既約表現とはどんなにしても基底を分離できない表現であるということができます。

- 『k 個の固有関数を基底とする表現行列は k 次の既約表現行列となる』

5.2 基底関数の直交性

d_α, d_β 次元の 2 つの既約表現 $D^{(\alpha)}$, $D^{(\beta)}$ の基底関数をそれぞれ $\{\psi_\mu^{(\alpha)}\}$, $\{\psi_\nu^{(\beta)}\}$ とし，基底関数の内積

$$I = \left(\psi_\mu^{(\alpha)}, \psi_\nu^{(\beta)}\right) = \int \psi_\mu^{(\alpha)*}\psi_\nu^{(\beta)} d\tau \tag{5.16}$$

を考えます。内積ですから I はただの数値です。群 $\boldsymbol{G}$ の対称操作 $\hat{R}_i$ を $\psi_\mu^{(\alpha)}$, $\psi_\nu^{(\beta)}$ に作用させると

$$\begin{cases} \hat{R}_i\psi_\mu^{(\alpha)} = \displaystyle\sum_{k=1}^{d_\alpha} \psi_k^{(\alpha)} D_{k\mu}^{(\alpha)}(R_i) \\ \hat{R}_i\psi_\nu^{(\beta)} = \displaystyle\sum_{\ell=1}^{d_\beta} \psi_\ell^{(\beta)} D_{\ell\nu}^{(\beta)}(R_i) \end{cases} \tag{5.17}$$

(5.16) に $\hat{R}_i$ を作用させて（I はただの数なので対称操作で値は変わらず）

$$\begin{aligned} I = \hat{R}_i\left(\psi_\mu^{(\alpha)}, \psi_\nu^{(\beta)}\right) &= \int \hat{R}_i\psi_\mu^{(\alpha)*} \cdot \hat{R}_i\psi_\nu^{(\beta)} d\tau \\ &= \int \sum_{k=1}^{d_\alpha} \psi_k^{(\alpha)*} D_{k\mu}^{(\alpha)*}(R_i) \cdot \sum_{\ell=1}^{d_\beta} \psi_\ell^{(\beta)} D_{\ell\nu}^{(\beta)}(R_i) d\tau \end{aligned} \tag{5.18}$$

を得ます。(5.18) を $i = 1 \sim g$（$\boldsymbol{G}$ の位数）までについて足し合わせると

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{g} I = \sum_{i=1}^{g} \int \sum_{k=1}^{d_\alpha} \psi_k^{(\alpha)*} D_{k\mu}^{(\alpha)}(R_i)^* \sum_{\ell=1}^{d_\beta} \psi_\ell^{(\beta)} D_{\ell\mu}^{(\beta)}(R_i) d\tau \\ = \sum_{k=1}^{d_\alpha}\sum_{\ell=1}^{d_\beta} \left(\sum_{i=1}^{g} D_{k\mu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\ell\mu}^{(\beta)}(R_i)\right) \int \psi_k^{(\alpha)*}\psi_\ell^{(\beta)} d\tau \end{aligned} \tag{5.19}$$

[40] 異なった状態の固有関数が偶然同じ固有値をもつ場合がある偶然縮退は除外します。これはめったに起こりません。

となります。左辺の ( ) 内は大直交性定理 (4.16) より

$$\sum_{i=1}^{g} D_{k\mu}^{(\alpha)}(R_i) D_{\ell\nu}^{(\beta)}(R_i) = \frac{g}{(d_\alpha d_\beta)^{1/2}} \delta_{\alpha\beta}\delta_{k\ell}\delta_{\mu\nu}$$

となるので，両辺を g で割って整理し ℓ についての和をとると $k=\ell$ の項だけが残るので

$$I = \frac{1}{(d_\alpha d_\beta)^{1/2}} \sum_{k=1}^{d_\alpha}\sum_{\ell=1}^{d_\beta} \delta_{\alpha\beta}\delta_{k\ell}\delta_{\mu\nu} \int \psi_k^{(\alpha)} \psi_\ell^{(\beta)} d\tau = \delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu} \left\{ \frac{1}{(d_\alpha d_\beta)^{1/2}} \sum_{k=1}^{d_\alpha} \int \psi_k^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)} d\tau \right\}$$

となります。したがって基底関数 $\psi_\mu^{(\alpha)}, \psi_\nu^{(\beta)}$ は次の直交性を満たすことが分かります。

$$(\,\psi_\mu^{(\alpha)}, \psi_\nu^{(\beta)}\,) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu} \times (\mu, \nu \text{によらない定数}) \tag{5.20}$$

(5.20) より次の結論が導かれます。

- 『異なる既約表現 α, β に属する基底関数は直交する』
- 『同じ既約表現の中でも異なる行または列に対応する基底関数 $\psi_1^{(\alpha)}, \cdots, \psi_{d_\alpha}^{(\alpha)}$ は直交する』

5.3 直積表現の指標

前節に戻って 2 つの既約表現 $D^{(\alpha)}, D^{(\beta)}$ の基底関数を

$$\{\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_{d_\alpha}\} \tag{5.21}$$

$$\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_{d_\beta}\} \tag{5.22}$$

とします。これらの基底関数は群 $\boldsymbol{G}$ の対称操作 $\hat{R}$ によりぞれぞれ

$$\hat{R}\varphi_j = \sum_i \varphi_i D_{ij}^{(\alpha)}(R) \tag{5.23}$$

$$\hat{R}\psi_\ell = \sum_k \psi_k D_{k\ell}^{(\beta)}(R) \tag{5.24}$$

と変換します。いま，$\varphi_1\psi_1, \varphi_1\psi_2, \cdots, \varphi_1\psi_{d_\beta}, \varphi_2\psi_1, \cdots, \varphi_2\psi_{d_\beta}, \cdots, \varphi_{d_\alpha}\psi_{d_\beta}$ の $d_\alpha d_\beta$ 個の関数 $\{\varphi_j\psi_\ell\}$ を考えます。これは $\varphi_1, \cdots, \varphi_{d_\alpha}$ と $\psi_1, \cdots, \psi_{d_\beta}$ の直積[41]といわれます。この関数に $\hat{R}$ を作用させた結果は

$$\hat{R}\varphi_j\psi_\ell = \hat{R}\varphi_j\hat{R}\psi_\ell = \sum_{i=1}^{d_\alpha}\sum_{k=1}^{d_\beta} \varphi_i\psi_k \left[\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}(R)\right]_{ik,j\ell} \tag{5.25}$$

$$\text{ただし，}\quad \left[\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}(R)\right]_{ik,j\ell} \equiv D_{ij}^{(\alpha)}(R) D_{k\ell}^{(\beta)}(R) \tag{5.26}$$

[41] § 1.4 も参照。二つの集合 $\{A\}, \{B\}$ についてそれぞれの要素 $a \cdot b$ を組にして表したもの $(a \cdot b)$ がつくる集合。$A \times B$ で表す（大辞林 第三版）。

となります。(5.25) から $\varphi_i\psi_k$ は $d_\alpha d_\beta$ 次元の表現行列 $\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}(R)$ の基底となることが分かります。ただし，この表現行列は行と列が 2 重の添え字 ik と $j\ell$ により指定される点が普通の行列と異なっています。具体的に $d_\alpha = 2$, $d_\beta = 2$ の場合を見ていきましょう。(5.26) の左辺の行列は

$$\left[\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}(R)\right]_{ik,j\ell} \Longrightarrow \begin{pmatrix} D_{11,11} & D_{11,12} & D_{11,21} & D_{11,22} \\ D_{12,11} & D_{12,12} & D_{12,21} & D_{12,22} \\ D_{21,11} & D_{21,12} & D_{21,21} & D_{21,22} \\ D_{22,11} & D_{22,12} & D_{22,21} & D_{22,22} \end{pmatrix} \tag{5.27}$$

という 4 行 4 列の行列になります。右辺の行列は

$$D^{(\alpha)}_{ij}(R)D^{(\beta)}_{k\ell}(R) \Longrightarrow \begin{pmatrix} D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{12} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{12} \\ D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{22} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{22} \\ D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{12} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{12} \\ D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{22} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{22} \end{pmatrix} \tag{5.28}$$

という 4 行 4 列の行列です。これを 2 つの表現 $D^{(\alpha)}$ と $D^{(\beta)}$ から作った直積表現[42]といい，次のように表されます。

$$\hat{D}^{(\alpha\times\beta)}(R) = D^{(\alpha)}(R) \otimes D^{(\beta)}(R) \tag{5.29}$$

表現 $D^{(\alpha)}$ と $D^{(\beta)}$ の指標は

$$\chi^{(\alpha)}(R) = D^{(\alpha)}_{11} + D^{(\alpha)}_{22}, \quad \chi^{(\beta)}(R) = D^{(\beta)}_{11} + D^{(\beta)}_{22}$$

で，この積を計算すると

$$(D^{(\alpha)}_{11} + D^{(\alpha)}_{22}) \times (D^{(\beta)}_{11} + D^{(\beta)}_{22}) = D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{11} + D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{22} + D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{11} + D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{22}$$

となりますが，これは直積表現 (5.28) の指標と等しいことが分かります。これから次の重要な結論が得られます。

- 『直積表現の指標はそれぞれの既約表現の指標の積に等しい 』

$$\chi^{(\alpha\times\beta)}(R) = \chi^{(\alpha)}(R) \times \chi^{(\beta)}(R) \tag{5.30}$$

※補足：2 つの表現行列

$$D^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} D^{(\alpha)}_{11} & D^{(\alpha)}_{12} \\ D^{(\alpha)}_{21} & D^{(\alpha)}_{22} \end{pmatrix}, \quad D^{(\beta)} = \begin{pmatrix} D^{(\beta)}_{11} & D^{(\beta)}_{12} \\ D^{(\beta)}_{21} & D^{(\beta)}_{22} \end{pmatrix}$$

があり，

$$D^{(\alpha)} \otimes D^{(\beta)} = \begin{pmatrix} D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)} \\ D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{12} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{12} \\ D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{11}D^{(\beta)}_{22} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{12}D^{(\beta)}_{22} \\ D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{12} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{11} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{12} \\ D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{21}D^{(\beta)}_{22} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{21} & D^{(\alpha)}_{22}D^{(\beta)}_{22} \end{pmatrix}$$

で定義される行列を 2 つの表現 $D^{(\alpha)}$ と $D^{(\beta)}$ から作った直積表現という。//

[42]普通の掛け算と区別する意味で $\otimes$ という記号を使いました。

5.4　2つの基底関数の積の積分

量子化学では2つの関数の積の積分

$$\int \psi_A \psi_B d\tau \tag{5.31}$$

にしばしば直面します。いちいち計算するのも大変なのですが，群論を使えばこの積分はゼロになるのかどうかが即座に分かります。被積分関数がその分子の点群のすべての対称操作（元）のもとで不変，いいかえると「全対称性」であれば積分値はノン・ゼロ，全対称でなければ群の対称操作で符号を変えることになり，全空間で積分すると + と − が打ち消し合ってゼロになります。

$$\begin{cases} \text{被積分関数：全対称} & \displaystyle\int \psi_A \psi_B d\tau \neq 0 \\ \text{被積分関数：全対称でない} & \displaystyle\int \psi_A \psi_B d\tau = 0 \end{cases} \tag{5.32}$$

この事情は2つ以上の関数の積にの場合にも当てはまり，例えば関数 f_A, f_B, f_c の三重積分

$$\int f_A f_B f_C d\tau \tag{5.33}$$

がゼロでないためには，f_A, f_B, f_C の表現の直積が全対称表現であるか，あるいは全対称表現を含む場合のみということになります。

このことを拡張して，演算子を P とするとき，量子力学でよく登場する次の積分

$$(\psi, P\varphi) = \int \psi^* P\varphi d\tau \tag{5.34}$$

がゼロでないためには被積分関数 $\psi^* P\varphi$ が全対称でなければなりません。逆にいえば，全対称でなければ積分はゼロということです。いま，点群 $\boldsymbol{G}$ の2つの既約表現の基底関数を

$$\begin{aligned} D^{(\alpha)} &\quad:\quad \{\psi_1^{(\alpha)}, \psi_2^{(\alpha)}, \cdots, \psi_{d_\alpha}^{(\alpha)}\} \\ D^{(\beta)} &\quad:\quad \{\psi_1^{(\beta)}, \psi_2^{(\beta)}, \cdots, \psi_{d_\beta}^{(\beta)}\} \end{aligned}$$

として

$$(\psi_m^{(\alpha)}, P\psi_n^{(\beta)}) = \int \psi_m^{(\alpha)*} P\psi_n^{(\beta)} d\tau \tag{5.35}$$

を考えます。基底 $\psi_m^{(\alpha)}$ が群 $\boldsymbol{G}$ の既約表現にしたがって

$$R\psi_m^{(\alpha)} = \sum_n \psi_n^{(\alpha)} D_{nm}^{(\alpha)}(R)$$

のように変換するのと同様に，演算子もまた既約表現に従って変換します。そこで演算子 P にも既約表現 λ と基底の番号 j を添え字として付け加えて

$$\{P_1^{(\lambda)}, P_2^{(\lambda)}, \cdots, P_j^{(\lambda)}, \cdots\}$$

と書くと演算子は対称操作 R により

$$RP_j^{(\lambda)}R^{-1} = \left(R\,P_j^{(\lambda)}\right) = \sum_i P_i^{(\lambda)} D_{ij}^{(\lambda)}(R) \tag{5.36}$$

と変換します。カッコは R の作用が $P_j^{(\lambda)}$ だけに及ぶことをはっきりさせるために使っています[43]。$D^{(\lambda)}(R)$ は演算子 P の表現行列です。これらのことを踏まえて (5.35) を

$$(\psi_m^{(\alpha)}, P_j^{(\lambda)}\psi_n^{(\beta)}) = \int \psi_m^{(\alpha)*} P_j^{(\lambda)} \psi_n^{(\beta)} d\tau \tag{5.37}$$

と書き直しておきます。この積分が非ゼロになるためには直積

$$\hat{D}^{(\alpha\times\lambda\times\beta)} = D^{(\alpha)} \otimes D^{(\lambda)} \otimes D^{(\beta)} \tag{5.38}$$

が全対称となることが条件となります。したがって，$\hat{D}^{(\lambda\times\beta)}$ を

$$\hat{D}^{(\lambda\times\beta)} = c_\alpha D^{(\alpha)} + c_\beta D^{(\beta)} + \cdots \tag{5.39}$$

簡約したとき，$c_\alpha \neq 0$ で既約表現 $D^{(\alpha)}$ がその中に含まれていれば積分は非ゼロとなり，含まれていなければゼロになります。

演算子 P がハミルトニアン H の場合，H は群 $\boldsymbol{G}$ のもとで不変な全対称演算子なので，$H\psi_n^{(\beta)}$ は $\psi_n^{(\beta)}$ と同じ変換性を持ちます。したがって，基底関数の直交性 (5.20) より

$$(\psi_m^{(\alpha)}, H\psi_n^{(\beta)}) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{mn} \tag{5.40}$$

なお，$\psi_m^{(\alpha)}$, $\psi_n^{(\beta)}$ は $\boldsymbol{G}$ の既約表現の基底であればよく，H の固有関数である必要はありません。

- 『ハミルトニアンの行列要素は同じ既約表現の同じ番号の基底関数の間に限ってゼロでない値をとる』
- 『ハミルトニアンの行列要素は同じ既約表現の基底関数の間に限ってゼロでない値をとる』

●選択則　ハミルトニアン以外の演算子を考えます。分光学では e_i を i 番目粒子の電荷，x_i, y_i, z_i を i 番目の粒子の空間座標とする電気双極子演算子

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i$$

があり，これを ψ_i, ψ_j で挟んで i 番目の状態から j 番目の状態への遷移を表す

$$\int \psi_i x \psi_j d\tau, \int \psi_i y \psi_j d\tau, \int \psi_i z \psi_j d\tau \tag{5.41}$$

積分が登場します[44]。この 3 つの積分がいずれもゼロのときは禁制遷移（forbidden transition ）と呼ばれ，遷移は禁止されます。また，ゼロでないものがあるときは許容遷移（allowed transition）といわれ，遷移は許容されます。例えば $\int \psi_i x \psi_j d\tau$ のみがゼロでない場合，その遷移は許容されます（x−

[43]量子力学の演算子は R により RPR^{-1} という変換を受けます。

$$R P_j^{(\lambda)} R^{-1}\psi = \left(R P_j^{(\lambda)}\right) RR^{-1}\psi = (R P_j^{(\lambda)})\psi$$

[44]電気双極子遷移と呼ばれます。

分極と呼ばれる)。これを選択則(selection rule)と呼んでいます。演算子 x, y, z が群の操作でどのように変換するかを $\boldsymbol{C}_{2v}$ の場合で調べてみます。2 回軸を z 軸に,σ_v を xz 面での鏡像にとると

$$\begin{array}{llll} Ez = z & C_2 z = z & \sigma_v z = z & \sigma'_v z = z \\ Ex = x & C_2 x = -x & \sigma_v x = x & \sigma'_v x = -x \\ Ey = y & C_2 z = z & \sigma_v y = -y & \sigma'_v y = y \end{array} \qquad \begin{array}{c|rrrr|c} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v & \\ \hline z & 1 & 1 & 1 & 1 & A_1 \\ x & 1 & -1 & 1 & -1 & B_1 \\ y & 1 & -1 & -1 & 1 & B_2 \end{array} \tag{5.42}$$

したがって,右表に示すように演算子 z は既約表現 A_1 に,x, y はそれぞれ B_1, B_2 に属することが分かります。したがって,$D^{(\alpha\times\beta)}$ を簡約した中に A_1, B_1, B_2 が含まれていなければ積分はゼロになり,それは禁制遷移ということになります。