

第4章 群の表現II(presentation II of group)

4.1 指標 (chracter)

$d \times d$ 表現行列 A の対角要素の和 $\text{Tr}\{A\} = \sum_{\nu=1}^d A_{\nu\nu}$

位数 g の群の場合

$$\begin{aligned} \text{表現 } \mathbf{D} &= \{\hat{D}(R_1), \dots, \hat{D}(R_g)\} \\ &\because \chi(R_i) = \text{Tr}\{\hat{D}(R_i)\} \end{aligned}$$

$$\text{表現 } D \text{ の指標} \quad \{\chi(R_1), \dots, \chi(R_g)\}$$

単位元 E に対する指標 $\chi(E)$ は表現の次元に等しい。

$$\text{Tr}\{AB\} = \text{Tr}\{BA\} \quad (4.1)$$

$$\sum_{\nu} AB_{\nu\nu} = \sum_{\nu} \sum_{\mu} A_{\nu\mu} B_{\mu\nu} \quad (4.2)$$

$$\sum_{\mu} BA_{\mu\mu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \quad (4.3)$$

$$(4.1) \text{ 式に、} B = CA^{-1} \quad (4.4)$$

$$\text{Tr}\{ACA^{-1}\} = \text{Tr}\{CAA^{-1}\} = \text{Tr}\{C\} \quad (4.5)$$

指標の性質

(a) 共役な元の（類に属する）指標は等しい

R_i, R_j が共役のとき、 $RR_iR^{-1} = R_j \quad R \in \mathbf{G}$

$$\hat{D}(R)\hat{D}(R_i)\hat{D}(R)^{-1} = \hat{D}(R_i)$$

$R_iR_j = R_k$ のとき

$$\hat{D}(R_i)\hat{D}(R_j) = \hat{D}(R_k), \quad \hat{D}(R_i^{-1}) = \hat{D}(R_i)^{-1}$$

共役 $R_j = RR_iR^{-1}$ のとき、 $R^{-1}R_j = R_iR^{-1}$ であるから

$$\hat{D}(R_i)^{-1}\hat{D}(R_j) = \hat{D}(R_i)\hat{D}(R)^{-1}$$

$$\begin{aligned} \hat{D}(R)\hat{D}(R_i)\hat{D}(R^{-1}) &= \hat{D}(R)\hat{D}(R_i)\hat{D}(R)^{-1} \quad \because \hat{D}(R^{-1}) = \hat{D}(R_i)^{-1} \\ &= \hat{D}(R)\hat{D}(R)^{-1}\hat{D}(R_j) \quad \because R^{-1}R_j = R_iR^{-1} \\ &= \hat{D}(R_j) \end{aligned}$$

従って、両辺のトレースは $\chi(R_i) = \chi(R_j) \quad (\because \text{Tr}\{ACA^{-1}\} = \text{Tr}\{C\})$

故に、共役な元の指標は等しい。つまり、一つの類に属する元はすべて指標の値が等しい。

(b) 同値な表現の指標は等しい

表現 D と D' が同値であれば、

$$\hat{D}'(R_i) = \hat{T}^{-1} \hat{D}(R_i) \hat{T} \quad (4.6)$$

$$\text{Tr}\{\hat{D}'(R_i)\} = \text{Tr}\{\{\hat{T}^{-1} \hat{D}(R_i) \hat{T}\} = \text{Tr}\{\hat{D}(R_i)\} \quad (4.7)$$

群のすべての元に対して、 $\chi(R) = \chi'(R)$ となり同値な表現の指標は等しい。
その逆に、互いに同値でない表現は異なる指標を持つ。

4.1.1 規約表現の直交性 (irreducible representation)

任意の規約表現 $D^{(\alpha)}$ において

$$\sum_i D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\alpha)}(R_i) = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} \quad (4.8)$$

g : 群の位数, d_α : 規約表現の次元

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

$$\sum_i D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) = 0 \quad (4.9)$$

2つの式をまとめて、

$$\sum_i D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) = \frac{g}{d_{(\alpha)}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'}, \quad \text{大直交定理} \quad (4.10)$$

4.1.2 有限群の表現の指標

規約表現の指標の性質

同一の類に属する行列の指標は等しい

指標の第一種の直交性

全ての群 $\mathbf{G}$

$$\begin{aligned} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_i) &= g \delta_{\alpha\beta} \quad g : \text{群 } \mathbf{G} \text{ の位数} \\ \sum_R \hat{D}^{(\alpha)}(R_i)_{\nu\nu'}^* \hat{D}^{(\beta)}(R_i)_{\nu'\nu''} &= \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\nu''} \delta_{\nu'\nu'} \\ \sum_\nu \sum_{\nu'} \left(\sum_R \hat{D}^{(\alpha)}(R_i)_{\nu\nu'}^* \hat{D}^{(\beta)}(R_i)_{\nu'\nu''} \right) &= \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\nu\nu''} \delta_{\nu\nu''} \delta_{\nu'\nu'} \\ \sum_R \left(\sum_\nu \hat{D}^{(\alpha)}(R_i)_{\nu\nu}^* \right) \left(\sum_{\nu'} \hat{D}^{(\beta)}(R_i)_{\nu'\nu'}^* \right) &= g \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

既約表現の指標は直交していて、群の位数 g に規格化される。

類 (class) の種類数を k とすると

$$\sum_k \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_k) h_k = g \delta_{\alpha\beta} \quad h_k \text{ は類 } R_h \text{ に属する元の数}$$

2つの表現が等価である $\Rightarrow$ 表現の指標が等しい

指標の第二種の直交性

$$\sum_{\alpha=1} \chi^{(\alpha)}(C_i)^* \chi^{(\beta)}(C_j) = \frac{g}{h_i} \delta_{ij}$$

α : 既約表現 n_r : 既約表現の数 h_i : 類に属する元の個数

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} d_{\alpha}^2 = g$$

既約表現の次元数を2乗して加えたものは群の位数に等しい。

C_{4v}					
類元	C_1 E	C_2 C_2	C_3 C_4, C_4^3	C_4 σ_x, σ_y	C_5 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	-2	0	0	0

第一種の直交性

$$\sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* \chi^{(\beta)}(R_i)$$

$$A_1 \times A_2 = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) = 0$$

$$A_1 \times E = 1 \times 2 + 1 \times (-2) + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 0 = 0$$

$$E \times E = 2 \times 2 + (-2) \times (-2) = 8$$

$$\sum_{k=1}^{n_c} h_k \chi^{(\alpha)}(C_k)^* \chi^{(\beta)}(C_k)$$

$$A_1 \times A_2 = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 2(1 \times 1) + 2(1 \times (-1)) + 2(1 \times (-1)) = 0$$

第一種の直交性

$$\sum_{\alpha=1} \chi^{(\alpha)}(C_i)^* \chi^{(\beta)}(C_j) = \frac{g}{h_i} \delta_{ij}$$

$$C_1 \times C_2 = \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{2 \times (-2)}{1} = 0$$

$$C_1 \times C_1 = \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{1 \times 1}{1} + \frac{2 \times 2}{1} = 8$$

$$C_3 \times C_4 = \frac{1 \times 1}{2} + \frac{1 \times (-1)}{2} + \frac{-1 \times 1}{2} + \frac{-1 \times (-1)}{2} + \frac{0 \times 0}{1} = 8$$

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} d_{\alpha}^2 = g$$

$$1^2(A_1) + 1^2(A_2) + 1^2(B_1) + 1^2(B_2) + 2^2(E) = 8$$

4.1.3 可約表現の簡約

$$\begin{aligned}\hat{D} &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} \hat{D}^{(\alpha)} \\ \chi(R_i) &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R_i)\end{aligned}$$

$\chi^{(\beta)}(R_i)^*$ を両辺に掛けて R_i について和を取る。

$$\begin{aligned}\sum_i \chi^{(\beta)}(R_i)^* \chi(R_i) &= \sum_i \sum_{\alpha} \chi^{(\beta)}(R_i)^* q_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R_i) \\ &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_i \chi^{(\beta)}(R_i)^* \chi^{(\alpha)}(R_i) \\ &= \sum_{\alpha} q_{\alpha} g \delta_{\alpha\beta} = g q_{\beta} \\ \therefore q_{\beta} &= \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\beta)}(R_i)^* \chi(R_i)\end{aligned}$$

図 4.1: 可約表現の簡約
ブロック行列

表現 β の個数が求まる。

$$\text{類の場合には、} q_{\beta} = \frac{1}{g} \sum_k h_k \chi^{(\beta)}(C_k)^* \chi(C_k)$$

【簡約の例: 水の分子の分子振動 (H_2O) $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v^{zx}, \sigma_{v'}^{yz}\}$ 】

$$O = \begin{pmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{pmatrix}, \quad H_1 = \begin{pmatrix} x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \end{pmatrix}, \quad H_2 = \begin{pmatrix} x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \end{pmatrix}$$

其々の原子に固定された変位座標 (x, y, z) を基底関数 (*basis*) に選ぶと、可約表現の表現行列 D の次元数は9であり、以下の表現行列が得られる。

図 4.2: 水分子の座標

$$\begin{array}{c}
E \quad \begin{array}{c} x_o \quad y_o \quad z_o \quad x_{H_1} \quad y_{H_1} \quad z_{H_1} \quad x_{H_2} \quad y_{H_2} \quad z_{H_2} \end{array} \\
\begin{array}{c} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \\ x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \end{array} \left(\begin{array}{ccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \\
\sigma_v^{zx} \quad \begin{array}{c} x_o \quad y_o \quad z_o \quad x_{H_1} \quad y_{H_1} \quad z_{H_1} \quad x_{H_2} \quad y_{H_2} \quad z_{H_2} \end{array} \\
\begin{array}{c} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \\ x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \end{array} \left(\begin{array}{ccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \\
\sigma_v^{yz} \quad \begin{array}{c} x_o \quad y_o \quad z_o \quad x_{H_1} \quad y_{H_1} \quad z_{H_1} \quad x_{H_2} \quad y_{H_2} \quad z_{H_2} \end{array} \\
\begin{array}{c} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \\ x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \end{array} \left(\begin{array}{ccccccccc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right)
\end{array}$$

指標は $\chi(E) = 9, \chi(C_2) = -1, \chi(\sigma_v^{zx}) = 3, \chi(\sigma_v^{yz}) = 1$ と求まる。

大直交定理を用いて簡約を行う。

C_{2v} の指標表

$\chi(R_i)$	E	C_2	σ_v^{zx}	σ_v^{yz}	ベクトル	並進	回転	テンソル	分子振動
A_1	1	1	1	1	z	T_z		xx, yy, zz	2
A_2	1	1	-1	-1			R_z	xy	0
B_1	1	-1	1	-1	x	T_x	R_y	zx	0
B_2	1	-1	-1	1	y	T_y	R_x	yz	1
χ	9	-1	3	1					

$$q_{A_1} = \frac{1}{4}(1 \times 9 + 1 \times (-1) + 1 \times 3 + 1 \times 1) = 3$$

$$q_{A_2} = \frac{1}{4}(1 \times 9 + 1 \times (-1) + (-1) \times 3 + (-1) \times 1) = 1$$

$$q_{B_1} = \frac{1}{4}(1 \times 9 + (-1) \times (-1) + (-1) \times 3 + (-1) \times 1) = 3$$

$$q_{B_2} = \frac{1}{4}(1 \times 9 + (-1) \times (-1) + (-1) \times 3 + 1 \times 1) = 2$$

従って、 $D = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ に簡約される。 A_1, A_2, B_1, B_2 の次元数はそれぞれ1であるので、右辺の次元数に関する和も9となり、可約表現の次数と一致する。

さて、 C_{2v} の指標表に含まれる並進のカラムは分子を剛体と見なす時の並進運動を示している。z方向の並進 T_z は A_1 既約表現に属し、 T_x は B_1 、 T_y は B_2 に属する。同様に、分子の回転は、z軸回りの回転 R_z 、y軸回りの回転 R_y 、x軸回りの回転 R_x それぞれ A_2, B_1, B_2 に属する。分子振動はこれらの3つの並進運動と3つ回転運動を除く $2A_1 + B_2$ であることが分かる。3つの原子からなる水分子の運動の自由は、 $3N$ である。振動の自由度（内部自由度）は

$$3 \times N - 3(\text{並進}) - 3(\text{回転})$$

何故、回転運動が A_2, B_1, B_2 に属するのかを説明しよう。回転はモーメントと同じでベクトル積の成分を基底と考えてその変換を調べればよい。2つのベクトルを $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$ と $\vec{B} =$

(B_x, B_y, B_z) とする。 $\vec{C} = \vec{A} \times \vec{B}$ で定義される軸性ベクトル (axial vector) について調べる。¹軸性ベクトルの z 成分は $\vec{C}_z = A_x B_y - B_x A_y$ であるので、

$$(1) \vec{C}_z = A_x B_y - B_x A_y$$

E	C_2	σ_v^{zx}	σ_v^{yz}
$A_x B_y - B_x A_y$	$(-A_x)(-B_y) - (-B_x)(-A_y)$	$(A_x)(-B_y) - (B_x)(-A_y)$	$(-A_x)(B_y) - (-B_x)(A_y)$
	$A_x B_y - B_x A_y$	$-(A_x B_y - B_x A_y)$	$-(A_x B_y - B_x A_y)$
1	1	-1	-1

$$(2) \vec{C}_y = A_z B_x - B_x A_z$$

E	C_2	σ_v^{zx}	σ_v^{yz}
$A_z B_x - B_x A_z$	$A_z(-B_x) - (-B_x)A_z$	$A_z B_x - B_x A_z$	$A_z(-B_x) - (-B_x)A_z$
	$-(A_z B_x - B_x A_z)$	$A_z B_x - B_x A_z$	$-(A_z B_x - B_x A_z)$
1	-1	1	-1

$$(3) \vec{C}_x = A_y B_z - B_y A_z$$

E	C_2	σ_v^{zx}	σ_v^{yz}
$A_y B_z - B_y A_z$	$(-A_y)B_z - (-B_y)A_z$	$(-A_y)B_z - (-B_y)A_z$	$A_y B_z - B_y A_z$
	$-(A_y B_z - B_y A_z)$	$-(A_y B_z - B_y A_z)$	$A_y B_z - B_y A_z$
1	-1	-1	1

従って、 z 軸周りの回転 R_z は A_2 , y 軸周りの回転 R_y は B_1 , x 軸周りの回転 R_x は B_2 の既約表現に属することが分かる。

$2A_1 + B_1$ の分子振動のそれぞれの原子の変位 (図 4.3) は、後で出てくる射影演算子を用いて求めることができる。ここでは振動のパターンから既約表現の対称性を確認してみよう。(a) と (b) はともに $C_2 \sigma_v^{zx} \sigma_v^{yz}$ の対称性を保っている。一方、(c) は σ_v^{zx} の対称性を保っているが、 σ_v^{yz} に対しては変位の向きが反転する。

図 4.3: H₂O の分子振動パターン : (a) 対称伸縮振動 A_1 (b) 変角振動 A_1 (c) 反対称伸縮振動 B_1

4.1.4 部分群との対応 (適合関係)

例として C_{4v} と C_{2v} を用いて説明する。

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	C_{2v}	E	C_2	σ_v^{zx}	σ_v^{yz}
A_1	1	1	1	1	1	A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1	B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1	B_2	1	-1	-1	1
E	2	0	-2	0	0	E				

¹座標系の基底を右手系から左手系に、もしくは左手系から右手系に変換したとき、ベクトルの向きも一緒に変わるものを 軸性ベクトル という。力のモーメント、角速度などは軸性ベクトルです。一般に、二つのベクトルの外積の形で定義される物理量は全て軸性ベクトルになる。軸性ベクトルの向きは、物理的にその向きに何か実体があるのではなく、擬ベクトルとも言う。それに対し、座標系の基底を右手系から左手系に変換しても向きを変えないベクトルを極性ベクトル と言う。極性ベクトルは、力、速度、位置など、物理的に実体のあるベクトルです。

部分群 C_{2v} との適合性を調べるには、 C_{4v} の 2 次元の E 既約表現を C_{2v} の既約表現で簡約すれば良い。

$$\begin{aligned} q_{A_1} &= \frac{1}{4}(1 \times 2 + 1 \times (-2) + 0 + 0) = 0 \\ q_{A_2} &= \frac{1}{4}(1 \times 2 + 1 \times (-2) + 0 + 0) = 0 \\ q_{B_1} &= \frac{1}{4}(1 \times 2 + (-1) \times (-2) + 0 + 0) = 1 \\ q_{B_2} &= \frac{1}{4}(1 \times 2 + (-1) \times (-2) + 0 + 0) = 1 \end{aligned}$$

以上から $E = B_1 + B_2$ に簡約されることが分かり、

表 4.1: C_{4v} と C_{2v} の適合関係

C_{4v}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
C_{2v}	A_1	A_2	A_1	A_2	$B_1 + B_2$

4.1.5 基底関数の直交性

既約表現 $\hat{D}^{(\alpha)}$ の基底関数 $\phi_1^{(\alpha)}, \phi_2^{(\alpha)}, \dots, \phi_d^{(\alpha)}$ であるとき、群 $\mathbf{G}$ の元 R_i を作用すると

$$\begin{aligned} R_i \phi_\nu^{(\alpha)} &= \sum_\mu \phi_\mu^{(\alpha)} D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i) \\ (\phi_\mu^{(\alpha)}, \phi_\nu^{(\beta)}) &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} \times (\mu\nu \text{ に依らない定数}) \end{aligned}$$

この式は異なる既約表現に属する基底同志は直交する。また、同じ既約表現に属していても基底の番号が異なると直交することを意味している。

$$(\phi, \psi) = \frac{1}{g} \sum_i^g (R\phi, R\psi)$$

$R\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(R^{-1}\mathbf{r})$ 、波動関数 Φ に変換 R を施すと、 $R\Phi(\mathbf{r})$ の値は R により変換される $\mathbf{r}_0 = R^{-1}\mathbf{r}$ での Φ の値に等しい。

$$\begin{aligned}
(\phi_\nu^{(\alpha)}, \psi_{\nu'}^{(\beta)}) &= \frac{1}{g} \sum_i^g (R\phi_\nu^{(\alpha)}, R\psi_{\nu'}^{(\beta)}) \\
R\phi_\nu^{(\alpha)} &= \sum_\mu \phi_\mu^{(\alpha)} D_{\mu\nu}(R_i) \text{ であるから、} \\
&= \sum_{\mu, \mu'} (\phi_\mu^{(\alpha)}, \psi_{\mu'}^{(\beta)}) \cdot \frac{1}{g} \sum_i^g D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i) D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) \\
\text{表現行列の直交性} \quad \sum_i^g D_{\mu\nu}^{(\alpha)*}(R_i) D_{\mu'\nu'}^{(\beta)*}(R_i) &= \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} \text{ より} \\
&= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\nu\nu'} \frac{1}{d_\alpha} \sum_{\mu, \mu'} (\phi_\mu^{(\alpha)}, \psi_{\mu'}^{(\beta)})
\end{aligned}$$

ここで、 d_α は D^α の次数

【例】点群 C_{4v} において、 B_1 と B_2 の基底関数をそれぞれ $x^2 - y^2, xy$ とする。

積 $B_1 \cdot B_2 = (x^2 - y^2) \cdot xy$ は σ_x に対して、 $((-x)^2 - y^2) \cdot (-x \cdot y) = -(x^2 - y^2) \cdot xy$ 符号が変わるので奇関数であるから、内積 $(x^2 - y^2, xy)$ はゼロである。

4.2 射影演算子 (projection operator)

基底関数を与えられると表現行列が決まる。

表現行列 $\hat{D}^{(\alpha)}$ が与えられると基底関数 $\phi_\nu^{(\alpha)}$ が決まる。

射影演算子

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

d_α : 既約表現の次元、 $\sum$ は群 G のすべての元 R_i についての和。

任意の関数はいろいろな既約表現の成分を持っている。

$$\begin{aligned}
f &= \sum_\beta \sum_\mu C_\mu^\beta \phi_\mu^\beta \\
P^{(\alpha)} f &= \sum_\mu C_\mu^\alpha \phi_\mu^\alpha \quad (a)
\end{aligned}$$

α の成分だけが抜き出される。

既約表現 α が 1 次元のとき、(a) 式から基底関数が得られる。

C_{2v} の例

$$\begin{aligned}
P^{A_1} &= \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v^y + \sigma_v^x) \\
P^{A_2} &= \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v^y - \sigma_v^x) \\
P^{B_1} &= \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v^y - \sigma_v^x) \\
P^{B_2} &= \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v^y + \sigma_v^x)
\end{aligned}$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v^y	σ_v^x
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

種関数を $f = c_1x + c_2y + c_3z$ とすると、

$$\begin{aligned} P^{A_1} f &= \frac{1}{4}(c_1x + c_2y + c_3z - c_1x - c_2y + c_3z + c_1x - c_2y + c_3z - c_1x + c_2y + c_3z) \\ &= c_3z \\ P^{B_1} f &= \frac{1}{4}(c_1x + c_2y + c_3z + c_1x + c_2y - c_3z + c_1x - c_2y + c_3 + c_1x - c_2y - c_3z) \\ &= c_1x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P^{A_1} &= \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v^y + \sigma_v^x) = \frac{1}{4}(E + C_2)(E + \sigma_v^x) \\ P^{A_2} &= \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v^y - \sigma_v^x) = \frac{1}{4}(E + C_2)(E - \sigma_v^x) \\ P^{B_1} &= \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v^y - \sigma_v^x) = \frac{1}{4}(E - C_2)(E - \sigma_v^x) \\ P^{B_2} &= \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v^y + \sigma_v^x) = \frac{1}{4}(E - C_2)(E + \sigma_v^x) \end{aligned}$$

既約表現 α が D_α 次元のとき、表現行列の対角要素から射影演算子を求める。

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

2次元のとき、

$$\begin{aligned} P_1^{(\alpha)} &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_i D_{11}^{(\alpha)}(R)^* R_i \\ P_2^{(\alpha)} &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_i D_{22}^{(\alpha)}(R)^* R_i \end{aligned}$$

C_{3v} の例

表 4.2: C_{3v} の指標表

C_{3v}	E	C_3 C_{3v}	C_{3v}^2	σ_v'	σ_v'' σ_v	σ_v'''
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

射影演算子は

$$\begin{aligned} P_1^E &= \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 + \frac{1}{2}C_3^2 - \sigma_v' + \frac{1}{2}\sigma_v'' + \frac{1}{2}\sigma_v''') \\ P_2^E &= \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 + \frac{1}{2}C_3^2 + \sigma_v' - \frac{1}{2}\sigma_v'' - \frac{1}{2}\sigma_v''') \\ P^E &= \frac{1}{6}(2E - C_3 - C_3^2) \end{aligned}$$

2次元表現なのに1成分しか得られないので不適

$$\begin{aligned}
f &= c_1x + c_2y + c_3z \quad (\text{種関数}) \\
P_1^E f &= \frac{1}{3}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2)(E - \sigma_v)f \\
&= \frac{1}{3}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2)(c_1x + c_2y + c_3z - (-c_1x + c_2y + c_3z)) = c_1x \\
P_2^E f &= \frac{1}{3}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2)(E + \sigma_v)f \\
&= \frac{1}{3}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2)(c_1x + c_2y + c_3z + (-c_1x + c_2y + c_3z)) = c_2y
\end{aligned}$$

射影演算子から得れる変位は (c_1x, c_2y) となる。

水分子の分子振動への適用

分子振動の解析手法

1. 分子の点群を調べる。
2. 原子の変位を *basis* として、表現行列を求める。
3. 表現行列（可約表現）を既約表現に簡約する。
4. 既約表現に対する射影演算子を用いて変位を求める。

ここでは3以下を説明する。

1. 対称操作によって位置を変えない原子を調べる。表現行列の中で原子の位置の移動に伴い非対角位置に移ったものは、行列のトレースである指標に加算されない。
2. 対称操作に対する指標を求める。
3. 直交定理を用いて簡約する。

表 4.3: C_{2v} の指標

C_{2v}	E	C_2	σ_y	σ_x	vector
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 4.4: C_{2v} の簡約

C_{2v}	E	C_2	σ_y^y	σ_x^x	
N_R	3	1	3	1	
$\chi'(R)$	3	-1	1	1	既約表現の指標
$\chi(R)$	9	-1	3	1	加約表現の指標

直交定理を用いると、

$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ に簡約でき、並進と回転を除いて分子振動は $2A_1 + B_1$ と求まる。必要な射影演算子と種関数を水素 1 の変位 $f_1 = c_1x_1 + c_2y_1 + c_3z_1$ と酸素の変位 $f_2 = c_1x_o + c_2y_o + c_3z_o$

を用いて

$$\begin{aligned}
P_{A_1} f_1 &= \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v^y + \sigma_v^x) f_1 = \frac{1}{4}(E + C_2)(E + \sigma_v^x) f_1 \\
&= \frac{1}{4}(E + C_2)(c_1 x_1 + c_2 y_1 + c_3 z_1 + (-c_1 x_2 + c_2 y_2 + c_3 z_2)) \\
&= \frac{1}{2}(c_1(x_1 - x_2) + c_2(z_1 + z_2)) \\
P_{A_1} f_2 &= \frac{1}{4}(E + C_2)(E + \sigma_v^x) f_2 \\
&= \frac{1}{4}(E + C_2)(c_1 x_o + c_2 y_o + c_3 z_o + (-c_1 x_o + c_2 y_o + c_3 z_o)) \\
&= \frac{1}{2}(c_2 y_o + c_3 z_o - c_2 y_o + c_3 z_o) \\
&= c_3 z_o \\
P_{B_1} f_1 &= (E - C_2 + \sigma_v^y - \sigma_v^x) f_1 = (E - C_2)(E - \sigma_v^x) f_1 \\
&= \frac{1}{2}(c_1(x_1 + x_2) + C_3(z_1 - z_2)) \\
P_{B_1} f_2 &= \frac{1}{4}(E - C_2)(E - \sigma_v^x) f_2 = \frac{1}{4}(E - C_2)(c_1 x_o + c_2 y_o + c_3 z_o - (-c_1 x_o + c_2 y_o + c_3 z_o)) \\
&= \frac{1}{2}(E - C_2) c_1 x_o = \frac{1}{2}(c_1 x_o - (-c_1 x_o)) = c_1 x_o
\end{aligned}$$

図 4.4: (1) 変角振動 (2) 対称伸縮振動 (3) 回転 (4) 反対称伸縮振動

射影演算子で得られた変位の係数 c_1, c_3 は任意に選ぶことができるので、同符号と異符号の組み合わせを考え、重心の移動が無いことを考慮すると、 A_1 モードは図 4.4 中の (1) 変角振動と (2) 対称伸縮振動が得られ、同様に B_1 モードは (3) 回転（分子振動ではない）と (4) 反対称伸縮振動が得られる。

4.3 積表現

A 表現 $\hat{D}^{(\alpha)}, \hat{D}^{(\beta)} \in \mathbf{G}$

$$\begin{aligned}
&\hat{D}^{(\alpha)} \times \hat{D}^{(\beta)} \quad \text{積表現} \\
&\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{d_\alpha}\} \quad , \quad \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{d_\beta}\} \\
&R\phi_j = \sum_i \phi_i D_{ij}^{(\alpha)}(R) \quad , \quad R\psi_l = \sum_i \phi_i D_{il}^{(\beta)}(R)
\end{aligned}$$

積表現を作ることにより、 $d_\alpha d_\beta$ 個の $\phi_j \psi_l$ の関数が出来る。勿論この関数は群 $\mathbf{G}$ に対して閉じている。

$$\begin{aligned}
R\phi_j\psi_l \equiv R\phi_j R\psi_l &= \sum_i \phi_i D_{ij}^{(\alpha)}(R) \sum_k \psi_k D_{kl}^{(\beta)}(R) \\
&= \sum_{i,k} \phi_i \psi_k D_{ij}^{(\alpha)}(R) D_{kl}^{(\beta)}(R) \\
&= \sum_{i,k} \phi_i \psi_k \left[D^{(\alpha \times \beta)}(R) \right]_{ik,jl}
\end{aligned}$$

【例】2次元×2次元： (ϕ_1, ϕ_2) (ψ_1, ψ_2)

$$\begin{aligned}
R\phi_j R\psi_l &= (c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2)(d_{11}\psi_1 + d_{21}\psi_2) \\
j=1, l=1 : R\phi_1 R\psi_1 &= c_{11}d_{11}\phi_1\psi_1 + c_{21}d_{11}\phi_2\psi_1 + c_{11}d_{21}\phi_1\psi_2 + c_{21}d_{21}\phi_2\psi_2 \\
j=1, l=2 : R\phi_1 R\psi_2 &= c_{11}d_{12}\phi_1\psi_1 + c_{21}d_{12}\phi_2\psi_1 + c_{11}d_{22}\phi_1\psi_2 + c_{21}d_{22}\phi_2\psi_2 \\
j=2, l=1 : R\phi_2 R\psi_1 &= c_{12}d_{11}\phi_1\psi_1 + c_{22}d_{11}\phi_2\psi_1 + c_{12}d_{21}\phi_1\psi_2 + c_{22}d_{21}\phi_2\psi_2 \\
j=2, l=2 : R\phi_2 R\psi_2 &= c_{12}d_{12}\phi_1\psi_1 + c_{22}d_{12}\phi_2\psi_1 + c_{12}d_{22}\phi_1\psi_2 + c_{22}d_{22}\phi_2\psi_2
\end{aligned}$$

$$(\phi_1\psi_1, \phi_1\psi_2, \phi_2\psi_1, \phi_2\psi_2) \begin{pmatrix} c_{11}d_{11} \Rightarrow D_{1111}, & \dots, & \dots, & \dots \\ c_{11}d_{21} \Rightarrow D_{1211}, & \dots, & \dots, & \dots \\ c_{21}d_{11} \Rightarrow D_{2111}, & \dots, & \dots, & \dots \\ c_{21}d_{21} \Rightarrow D_{2211}, & \dots, & \dots, & \dots \end{pmatrix}$$

B 積表現の簡約

積表現の指標 $\chi^{(\alpha \times \beta)}$

$$\begin{aligned}
\chi^{(\alpha \times \beta)}(R) &= Tr\{\hat{D}^{(\alpha \times \beta)}(R)\} \\
&= \sum_i \sum_k [\hat{D}^{(\alpha \times \beta)}(R)]_{ik,ik} \\
&= \sum_i D_{ii}^{(\alpha)}(R) \sum_k D_{ii}^{(\beta)}(R) \\
&= \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R)
\end{aligned}$$

従って、積表現の指標は指標の積に等しい。

$$\begin{aligned}
\hat{D}^{(\alpha)} \times \hat{D}^{(\beta)} &= \sum_{\gamma} q_{\gamma} D^{(\gamma)} \\
q_{\gamma} &= \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\gamma)}(R_i) \chi^{(\alpha \times \beta)}(R_i)
\end{aligned}$$

C_{4v} の2次元表現 $E \times E$ の例

C_{4v} の指標表を準備し、 $E \times E$ の指標を計算する。

$$\chi^{(E \times E)}(R) = \chi^{(E)}(R)^2$$

$$q_{A_1} = \frac{1}{8}(1 \times 4 + 1 \times 4) = 1$$

$$q_{A_2} = \frac{1}{8}(1 \times 4 + 1 \times 4) = 1$$

$$q_{B_1} = 1, \quad q_{B_2} = 1$$

$$q_E = \frac{1}{8}(2 \times 4 - 2 \times 4) = 1$$

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

C_{4v}	E	C_2	C_4, C_4^3	σ_v^x	σ_v^y
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	-2	0	0	0
$E \times E$	4	4	0	0	0

第5章 分子振動

5.1 解析力学による分子振動の解析

二酸化炭素の分子振動の解析を例に挙げる。酸素の質量を M 炭素の質量 m 、炭素と酸素の結合の強さであるばね定数を k とする。酸素 1 の変位、炭素の変位、酸素 2 の変位をそれぞれ u_1, u_2, u_3 とすると、

$$\text{全運動エネルギーは } T = \frac{M}{2}\dot{u}_1^2 + \frac{m}{2}\dot{u}_2^2 + \frac{M}{2}\dot{u}_3^2 \quad (5.1)$$

$$\text{ポテンシャルエネルギー } U = \frac{1}{2}k(u_1 - u_2)^2 + \frac{1}{2}k(u_2 - u_3)^2 \quad (5.2)$$

$$\text{ラグランジェアン } L = T - U \quad (5.3)$$

$$\text{オイラー・ラグランジェの式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (5.4)$$

$$M\ddot{u}_1 + k(u_1 - u_2) = 0 \quad (5.5)$$

$$m\ddot{u}_2 + k(u_2 - u_1) + k(u_2 - u_3) = 0 \quad (5.6)$$

$$M\ddot{u}_3 + k(u_3 - u_2) = 0 \quad (5.7)$$

$u_q = u_k \cos(\omega t + \phi)$ とおいて解くと、

基準振動数 (固有値)

$$\omega_1 = 0, \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{M}}, \omega_3 = \sqrt{\frac{k}{M} + \frac{2k}{m}}$$

$$\text{固有ベクトルは } \vec{u}_{\omega_1} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \vec{u}_{\omega_2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \vec{u}_{\omega_3} = \begin{bmatrix} m \\ -2M \\ m \end{bmatrix}$$

固有ベクトル $\vec{u}_{\omega_2}$ から, $Q_{\omega_2} = u_1 - u_3$

$$M\dot{Q}_{\omega_2} + kQ_{\omega_2} = 0$$

Q_s を基準座標と呼ぶ。

5.1.1 分子振動での規約表現の役割

N 個の原子からなる分子の運動の自由度は $3N$ であり、並進運動が 3、回転運動が 3 であるので、分子振動の自由度は $3N - 3 - 3 = 3N - 6$ である。

k 番目の原子の変位を $u_{ki}, i = x, y, z$ とすると、基準座標は $Q_s = \sum_k \sum_i m_k c_{ki} u_{ki}$ 基準座標はそれ自身で閉じているので他の座標は混ざらない。 Q_s が振動数 ω_s で振動するとき、 RQ_s も同じ ω_s で振動する。 ω_s に縮退がない場合には、 RQ_s は Q_s の定数倍であり、 G の 1 次元に規約表現である。縮退のある場合、 $RQ_s = \sum_{s'} Q_{s'} D_{s's}(R)$ 同じ振動数 ω_s を持つ Q_s の 1 次結合となる。

5.1.2 正方分子の分子振動

分子の点群は、 D_{4h} 、運動の自由度は $12(=3 \times 4)$ である。分子振動を表す基底として、分子を構成している各原子の変位の (u_x, u_y, u_z) を基底とする。点群 D_{4h} には 16 個の対象要素があるので、表現は 16 次元の表現行列 12 個できている構成される。可約表現を簡約するためには、表現行列の指標を求める必要がある。変位は原子の移動に伴って移り変わるので、表現行列の対角成分である指標を求めるには対称要素による変換で、移動しない原子を見つけると便利である。対称操作による原子の移動と行列成分の例

$$\begin{pmatrix} E & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & \circ & & & \\ 2 & & \circ & & \\ 3 & & & \circ & \\ 4 & & & & \circ \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_4 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & & \circ & & \\ 2 & & & \circ & \\ 3 & & & & \circ \\ 4 & \circ & & & \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C_2 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & & & \circ & \\ 2 & & & & \circ \\ 3 & \circ & & & \\ 4 & & \circ & & \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
R によって位置を変えない原子の数	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
原子に付属した x, y, z に関する指標 χ'	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
表現行列の指標 $\chi(R) = N_R \chi(R)$	12	0	0	-2	0	0	0	4	2	0

第6章 波動関数とエネルギー固有値

6.1 分子振動の波動関数と固有状態

分子振動のハミルトニアンは運動量 p と座標 q を用いて、 $\mathcal{H} = T(\text{運動エネルギー}) + V(\text{位置エネルギー}) = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2$ と書くことにする。エネルギー固有値 E が D 重に縮退しているとき、固有関数を $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_d$ とする。

$$\mathcal{H}\phi_\nu = E\phi_\nu \quad (\nu = 1, \dots, d)$$

この系が群 $G = \{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ の対称性を持つ。系を不変に保つ操作 R_i に対して、 $R_i\mathcal{H}R_i^{-1} = \mathcal{H}$ 、つまり、 $R_i\mathcal{H} = \mathcal{H}R_i$ であり、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は R_i と可換である。

この時、6.1 式の両辺に左から、 R_i を書けると、

$$R_i\mathcal{H}\phi_\nu = ER_i\phi_\nu$$

$$\mathcal{H}R_i\phi_\nu = ER_i\phi_\nu$$

$R_i\phi_\nu$ は E の固有関数である。 d 重に縮退しているので、エネルギー E に d 個の状態がある。従って

$$R_i\phi_\nu = \sum_{\mu=1}^d \phi_\mu D_{\mu\nu}(R_i)$$

関数系 ϕ_ν は R_i に対して閉じていて関数系は基底となっていることが分かる。この基底に対する表現が存在することになる。

では、この表現は可約か既約か？

6.1 式の持つ意味から、固有関数は群 G に閉じているので、他の固有値を持つ他の固有関数へ移ることはない。

既約性の要請

「一般に縮退した一つのエネルギー準位に属する固有関数はハミルトニアンの対称操作群 G の既約表現の基底をなす。」

2次元井戸型ポテンシャル

$-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}, -\frac{a}{2} < y < \frac{a}{2}$ の井戸型のポテンシャル中に質量 M の粒子が閉じ込められている時のエネルギー固有値 $E = -\frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}(n_x^2 + n_y^2)$; $(n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots)$
 粒子の固有状態は、 (n_x, n_y) で指定できる。

規格化された固有関数は $u_{n_x, n_y}(x, y) = u_{n_x}(x)u_{n_y}(y)$

$$u_n(x), u_n(y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \frac{n\pi x}{a}, & \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \frac{n\pi y}{a} & \text{for odd} \\ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin \frac{n\pi y}{a} & \text{for even} \end{cases}$$

正方井戸型ポテンシャルの対称性を考慮して、この系を表す群を C_{4v} とする。エネルギー準位それぞれに C_{4v} の既約表現が対応している。

$$\begin{aligned} n_x = 1, n_y = 1 \quad u_{11}(x, y) &= \frac{2}{a} \cos \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi y}{a} \\ n_x = 2, n_y = 1 \quad u_{21}(x, y) &= \frac{2}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{\pi y}{a} \\ n_x = 1, n_y = 2 \quad u_{12}(x, y) &= \frac{2}{a} \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi y}{a} \end{aligned}$$

u_{12} と u_{21} は縮退している。これらの固有関数の対称要素に対する変換は、下記の指標表を参照すると、それぞれ、 A_1, E に従っていることが分かる。

C_{4v} の既約表現

元	E	C_4^1	C_4^3	C_4^2	σ_v^x	σ_v^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_g	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

6.2 選択則

6.2.1 行列要素

完全直交系 $u_i(q), u_2(q), \dots, u_n(q), \dots$ では、

$$\int u_m(q)^* u_{n'}(q) dq = \delta_{nn'}$$

q の任意の関数は $f(q) = \sum_n c_n u_n(q)$, 係数 $c_n = \int u_n(q)^* f(q) dq$ と表すことができる。 $f(q)$ に作用する 1 次の演算子 F は

$$\begin{aligned} Ff(q) &= F \sum_n c_n u_n(q) = \sum_n c_n F u_n(q) \\ Ff(q) &= \sum_m d_m u_m(q) \\ d_m &= \int u_m^*(q) Ff(q) dq \\ &= \int u_m^*(q) \sum_n c_n F u_n(q) dq \\ &= \sum_n \underbrace{\int u_m^*(q) F u_n(q) dq}_{\text{}} \cdot c_n \end{aligned}$$

$$\therefore d_m = \sum_n F_{mn} c_n$$

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & \cdots & F_{1n} \\ F_{21} & \cdots & F_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & \cdots & F_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$\int u_m^*(q) F u_n(q) dq$ が行列要素であることが分かる。

6.2.2 選択則

状態間の遷移に関する選択則は、行列要素 $\int \Psi \mathcal{H} \Psi^* d\tau = 0$ であるか否かであることに等しい。群論では、具体的な計算をすることなく対称性からこれを判断することができる。

つまり、 $(\Psi_m^{(\alpha)}, \mathcal{H} \Psi_l^{(\beta)})$ $\mathcal{H}$ は G の下で不変のとき、 $\mathcal{H} \Psi_l^{(\beta)}$ と $\Psi_l^{(\beta)}$ は同一の変換性を持つ。(同値変換) 基底関数の直交性 $(\Psi_l^{(\beta)}, \Psi_l^{(\beta)}) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ml}$ から $\alpha = \beta, m = l$ のとき *non-zero* つまり、同一の既約表現の同一の番号の基底関数の間に限って *non-zero* となる。

演算子 $O_j^{(\alpha)}$ (既約表現 α)、 j 番目の基底関数であるとき、 R に対して $RO_j^{(\alpha)} R^{-1} = \sum_i O_i^{(\alpha)} D_{ij}^{(\alpha)}(R)$ 演算子 $O_j^{(\alpha)}$ の行列要素の選択則

$$(\Psi_m^{(\gamma)}, O_j^{(\alpha)} \Psi_l^{(\beta)})$$

$O_j^{(\alpha)} \Psi_l^{(\beta)}$ が $\Psi_m^{(\gamma)}$ と同じ成分を持っていれば良い。

$$RO_j^{(\alpha)} \Psi_l^{(\beta)} = (RO_j^{(\alpha)} R^{-1} R) \Psi_l^{(\beta)}$$

$D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$ の席表現の中に $D^{(\gamma)}$ の既約表現があれば良い。

$$q_\gamma = \frac{1}{g} \sum_i \chi^{(\gamma)}(R_i)^* \chi^{(\alpha \times \beta)}(R_i)$$

$q_\gamma = 0$ のとき、行列要素は **0**

$q_\gamma \neq 0$ のとき、行列要素は $\neq 0$

例 C_{4v} の演算子 $O^{(E)}(P_x, P_y)$ を考える。

積表現 $E \times E$ の簡約から、 $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

$D^{(\gamma)}$ がいずれかの既約表現であれば $(\Psi_m^{(\alpha)}, \mathcal{H} \Psi_l^{(\beta)}) \neq 0$

$D^{(\gamma)}$ が E であれば、 $(\Psi_m^{(\alpha)}, \mathcal{H} \Psi_l^{(\beta)}) = 0$

光遷移の選択則

電子が光を吸収して始状態 Ψ_i から終状態 Ψ_f へ遷移する過程

電子が光を吸収して始状態 Ψ_i から終状態 Ψ_f へ遷移する過程

図 6.1: 遷移の選択則

電子が光を吸収して始状態 Ψ_i から終状態 Ψ_f へ遷移する過程

6.3 赤外吸収とラマン散乱の選択則

赤外吸収とラマン散乱は物質と光の相互作用である。

$$\langle \Psi_i^m | O_a^b | \Psi_j^n \rangle = \int (\Psi_i^m)^* O_a^b \Psi_j^n d\tau$$

Ψ_i^m は m 番目の既約表現の i 番目の行のように変換される波動関数

O_a^b は b 番目の既約表現の i 番目の行のように変換される演算子で、電気双極子や磁気双極子などである。

$\langle \Psi_i^m | O_a^b | \Psi_j^n \rangle \neq 0$ のとき、2つの状態間に遷移が起こる。

6.3.1 赤外吸収

2つのエネルギー準位（状態）の間の遷移は、外からのエネルギーを吸収することで生ずる。エネルギー差が赤外領域の波長（エネルギー）である時に、赤外吸収と呼ばれ、分子振動や格子振動のエネルギーに相当する。このような現象を『光と物質の相互作用』と呼ばれている。赤外吸収の測定を行うことで、分子振動の振動数（波長）を知ることができる。光との相互作用が生ずるためには、振動によって分子が変形した時に電気双極子モーメント μ が発生する必要がある。

【分子振動及び格子振動による赤外吸収の選択則】

$$\langle \Psi_{vib}^{excited} | \mu | \Psi_{vib}^{ground} \rangle \quad (6.2)$$

電気分極は極性ベクトルであるから、赤外活性モード（振動により分極が変化するモード）はベクトル成分の変換性を持つ既約表現に属する。 μ と相互作用する光（電磁波）の電場 E （偏向：電場ベクトルの変位の方向）が同じ成分を持つとき、 $-\mu E \neq 0$ であり、赤外線が吸収される。6.2 式より、基底状態 $|g\rangle$ と励起状態 $|e\rangle$ の分子振動の波動関数の既約表現の直積を簡約したものが、 μ の一つと一致すれば赤外吸収が生ずる。

図 6.2 の場合、分子振動により y 成分を持つ μ が生じ、 $-\mu \cdot E \neq 0$ となる y 偏向の赤外線が吸収される。

このことは次のようにも理解できる。

図 6.2: 赤外吸収 :

$$\mu = (0, \mu_y, 0), E_x = (E_x, 0, 0), E_y = (0, E_y, 0)$$

分子振動により生ずる電気双極子モーメント μ は、振動の座標 Q で展開すると

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \cdots \quad (6.3)$$

添字の 0 は、平衡点での係数であることを示している。

$\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} = 0$ の場合、基準振動により電気双極子は誘起されないで、基準振動による吸収は起こらない。 $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \neq 0$ となるためには、 μ と Q_i が同じように変換される、つまり同じ既約表現に属差なければならない。

水分子 (C_{2v}) の例

図 6.3: A_1 対称伸縮振動 (ν_1), A_1 変角振動 (ν_2), B_2 反対称伸縮振動 (ν_3)

基底状態は分子振動が A_1 と同じ既約表現に属し、励起状態も A_1 である。 ν_1 と ν_2 は $\langle \Psi_{vib}^e | \mu | \Psi_{vib}^g \rangle = \langle A_1 | \mu | A_1 \rangle$ を考慮すると、2 つの既約表現の直積は A_1 であり、誘起双極子モーメントも A_1 でなければならない。従って、 z 成分の電場を持つ (偏光した) 赤外線が吸収される。図 6.3 中のイオンの変位から、誘起分極が z 成分を持つことが分かる。

ν_3 の場合は、 $\langle \Psi_{vib}^e | \mu | \Psi_{vib}^g \rangle = \langle B_2 | \mu | A_1 \rangle$ 直積は B_2 となるので、 y 成分を持つ赤外線が吸収される。同様にイオンの変位から誘起分極が y 成分を持っていることが分かる。

これまでは 1 フォノンの励起について議論してきた。 $n = 2$ の状態への励起、つまり 2 つのフォノンが同時に関与する場合について考えよう。例として、赤外吸収の選択則を満たさない 2 つの B_1 の場合、

$\langle \Psi_{vib}^e | \mu | \Psi_{vib}^g \rangle = \langle B_1 \times B_1 | \mu | A_1 \rangle = \langle A_1 | \mu | A_1 \rangle$ となるので、選択則を満たし、 z 成分の電場を持つ赤外線を吸収することができる。このような吸収を倍音吸収と呼ぶ。また、異なる 2 つのモードによる結合バンドと呼ばれる $B_1 \times B_2 = A_2$ の場合、 A_2 には赤外吸収に関わる分極成分が無いので赤外吸収は起こらない。

6.3.2 ラマン散乱

赤外吸収は直接的な遷移であったが、Raman 散乱は仮想的準位を仮定した、吸収と放出の 2 つのプロセスからなる。基底状態から励起し、励起状態へ戻る。2 つの遷移はエネルギーが異なり、その差は分子振動の振動数と一致している。stokes 過程では 1 個のフォノンを励起する。一方、anti-stokes 過程ではフォノンが 1 個消滅して、散乱光のエネルギーが高くなる。

赤外吸収のときに習い、 $P = \alpha E$ の関係のある分極率 α を規準座標 Q で展開する。

図 6.4: Raman 散乱の過程 :
(a) 赤外吸収、(b) stokes ラマン散乱、(c) anti-stokes ラマン散乱

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k^2} \right)_0 Q_k Q_l + \cdots \quad (6.4)$$

ここで、 α_{ij} は

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

$\langle \Psi_e | \alpha_{ij} | \rangle = \langle \Psi_e | \mu_i | \Psi_g \rangle \langle \Psi_e | \mu_j | \Psi_g \rangle$ を満たせば良い。つまり、 $\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \neq 0$ であれば良い。そのためには、基準振動モードが分極率の6つの成分 ($x_i x_j$) の中のどれか1つと同じように変換される。つまり同じ既約表現に属していれば、**Raman** 活性であるという。

$$\begin{aligned} P &= \alpha E \\ &= \left(\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k(\omega t) \right) E_0(\omega_l t) \\ &= (\alpha_0 + A \cos(\omega t) E_0 \cos(\omega_l t)) \\ &= \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega_l t)}_{\text{Rayleigh 散乱}} + \frac{A E_0}{2} \left(\underbrace{\cos(\omega_l + \omega)}_{\text{anti-Stokes Raman}} + \underbrace{\cos(\omega_l - \omega)}_{\text{Stokes Raman}} \right) \end{aligned}$$

1 水分子と二酸化炭素の例