

固体物性論基礎

電気通信大学 情報理工学研究科先進理工専攻

阿部 浩二

2011 年 4 月 15 日

目次

第 1 章	群論入門準備	5
1.1	対称操作 (symmetry operation)	5
1.2	32 の結晶点群 (crystal point group)	6
1.3	空間群 (Space group)	8
1.3.1	結晶に特有の対称操作	8
1.3.2	ステレオ投影	9
第 2 章	群の概念 (Group Concepts)	11
2.1	群の定義 (definition of a group)	11
2.1.1	積表 (multiplication table)	11
2.1.2	再配列の定理 (rearrangement theorem)	13
2.1.3	積の逆	13
2.2	関連する群の概念	13
2.2.1	部分群 (subgroup)	13
2.2.2	剰余類 (coset)	13
2.2.3	因子集合 (factored set)	14
2.2.4	共役な要素 (conjugate element)	14
2.2.5	類 (class)	15
2.2.6	同型 (isomorphism) と准同型 (homomorphism)	15
2.3	その他	16
2.3.1	不変部分群 (invariant subgroup)	16
2.3.2	因子群 (factor group)	16
2.3.3	アーベル群と巡回群 (Ableian and cyclic group)	17
2.4	相似変換と行列の簡約	17
2.4.1	例: 水分子の水素原子の s 軌道 (S_{H_1}, S_{H_2})	17
第 3 章	群の表現 (presentation of group)	19
3.1	座標変換 (coordinate transformation)	19
3.2	関数の変換 (coordinate transformation)	19
3.3	群の表現	20
3.4	表現行列の性質	21
3.5	同値表現	24
3.6	可約表現と規約表現	27

目 次

1.1	回映操作と回反操作： σ , σ_h 等価点	6
1.2	立方体群：（左）正 4 面体 （右）正 8 面体	7
1.3	分子の点群 (a) 水分子 C_{2v} , (b) アンモニア分子 C_{3v} , (c) PF_3Cl_2 分子 D_{3h} . . .	8
1.4	映進面：(a) σ 映進面 (b) σ_h 映進面 (c) 対角映進面 (diagonal glide plane)	8
1.5	螺旋軸 (a) 2 回螺旋軸 (b) 3 回螺旋軸	9
1.6	2 つの投影法 (a) 球面投影 (b) ステレオ投影	9
1.7	ステレオ投影の例： C_{2v} , C_{3v} , D_{3h} , D_{4h}	10
2.1	C_{2v} の積表	11
2.2		18
2.3		18
3.1		19
3.2	関数の回転	20
3.3	関数の並進	20
3.4		20

表 目 次

2.1		12
2.2	C_{2v} の共役関係	15
2.3		16
2.4		17
3.1		23
3.2	群 C_{4v} 表現の例：基底関数の組を $\psi_1 = x^2, \psi_2 = y^2$ のように選んでいる。	27

第1章 群論入門準備

ある図形に一定の操作を行なって得られる新しい図形がもとの図形に重ね合わせられるとき、この図形は対称性 (symmetry) を持つという。対称操作はその操作を何度か繰り返すと必ずもとの位置に戻る。

対称操作は物性物理の分野に関する群論にとって必要不可欠のものである。

原子の位置は入れ替わっても、分子の形や結晶の形は対称操作を施す前と区別が出来ないような操作【同位操作 (covering operation)】、このような原子の位置を等価位置 (equivalent position) と呼ぶ。

1.1 対称操作 (symmetry operation)

A. 対称操作の種類

- 点対称操作 (point symmetry operation)
：空間に固定された 1 点を中心として行なう対称操作
- 並進対称操作 (translational symmetry operation)

点対称操作における習慣

- 主軸 (principal axis)
他の軸より高い回転対称を持つ軸であり、通常 z 軸あるいは c 軸にとる。
- 格子定数で最も長い方向を x 軸とする。

B. 対称要素

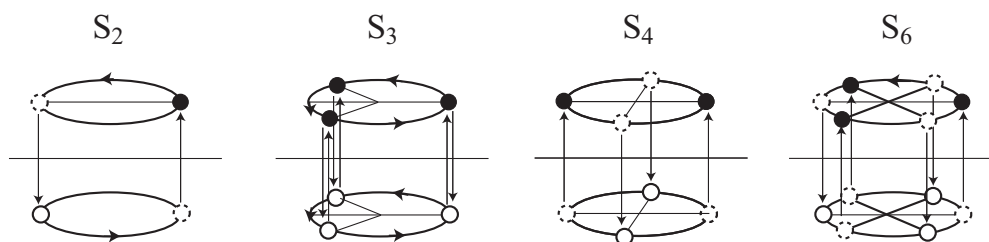
- 恒等操作 (identity) E
なにもしない
- 反転 (inversion) i
反転中心を通して反転させる。右手系から左手系へ
$$i(x, y, z) \longrightarrow (-x, -y, -z)$$
- 回転 (rotation) $2\pi/n$ C_n
軸の周りの n 回の回転 (右ねじ)、例 3 回転の軸を 3 回回転軸 (three fold axis)
主軸でないとき、 C'_n or C''_n と表記する。
分子の場合には、 n に制限のない場合もある。直線分子の場合、 C_∞
- 鏡映 (reflection, mirror) σ
平面による鏡映、 x 平面 (x 軸に垂直な面) による鏡映 $\sigma(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$

- 水平面による鏡映 $\sigma_h(\text{horizontal})$
主軸に垂直で原点を通る平面
 - 鉛直平面による鏡映 $\sigma_v(\text{vertical})$
主軸を含む平面
 - 対角平面による鏡映 $\sigma_d(\text{diagonal})$
主軸を含み、主軸に垂直な2本の2回回転軸のなす角を2等分する平面
- (v) 回映 (improper rotation) $S_n (= \sigma_h \cdot C_n)$
 $2\pi/n$ の回転の後、水平面による鏡映を行なう。
 $S_2 = i, \quad S_4(x, y, z) \rightarrow (y, -x, -z)$
- (vi) 回反 (rotatory inversion) IC_n
 $iC_2 = \sigma_h, \quad iC_4(x, y, z) \rightarrow (-y, -x, -z)$

Schoenflies の記号: E, i, C_n, σ, S_n

国際記号 (Hermann-Mauguin): $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}, m$

回映



回反

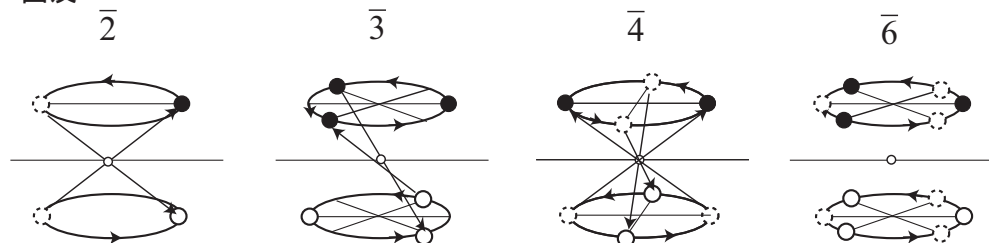


図 1.1: 回映操作と回反操作 : ○, ● 等価点

等価点 (equivalent point): 対称操作によって同じ所に重なる点

等価位置 (equivalent position): 対称操作によって作り出される位置

一般位置 (general position): 対称操作の位置以外の点

特殊位置 (special position): 対称操作の位置 (例 i の位置, σ に含まれる)

1.2 32 の結晶点群 (crystal point group)

結晶の場合、単位格子の並進により全空間を埋め尽くすという制約から、5 角形のタイルでは空間を埋め尽くすことは出来ないため、回転対称の n は 1, 2, 3, 4, 6 のみになる。尚、直線分子は回

転操作に対して, n に制約がなく $n \rightarrow \infty$ となる。

1. 回転操作のみのグループ $C_n (n = 1, 2, 3, 4, 6)$ (5 個)
 - $E = C_1$ だけのグループ C_1
 - E, C_2 だけのグループ C_2
 - E, C_3, C_3^2 だけのグループ C_3
 - $E, C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3$ だけをのグループ C_4
 - $E, C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5$ だけのグループ C_6
2. 回転操作と水平面の鏡映を持つ $C_n (n = 1, 2, 3, 4, 6) + \sigma_h \rightarrow C_{nh}$ (5 個)
3. 回転操作と主軸を含む鏡映を持つ $C_n (n = 2, 3, 4, 6) + \sigma_v \rightarrow C_{nv}$ (4 個)
4. 回映操作 $\sigma_h \otimes C_n (n = 2, 4, 6) \rightarrow S_n$ (3 個)
(注意) $S_2 = \sigma_h$
5. C_n と主軸と直交する 2 回回転操作 $C_2' D_n$ (4 個)
 $C_n (n = 2, 3, 4, 6) + [C_2' + C_2'']$
6. C_{nh} と直交する 2 回回転操作 $C_2' C_{nh} (n = 2, 3, 4, 6) + [C_2'] \rightarrow D_h$ (4 個)
7. S_n と主軸と直交する 2 回回転操作 $S_n (n = 2, 3) + [C_2'] \rightarrow D_{nd}$ (2 個)
8. 立方点群 (T, T_h, T_d, O, O_h) (5 個)
 【特徴】一義的主軸を持たない。4 本の C_3 を持つ。
 正四面体群 (Tetrahedron) $T, T_h = T \times i, T_d = T + S_4 + \sigma_d$
 正八面体群 (Octahedron) $O, O_h = T \times i, (O_h = T_d \times i)$

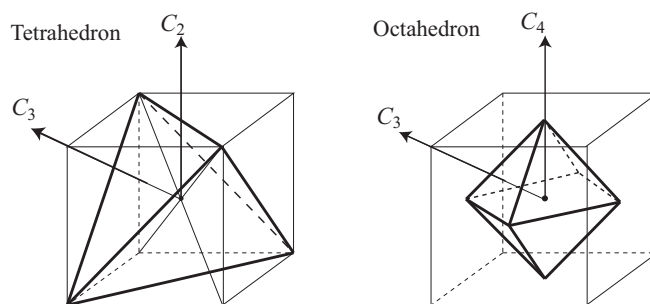


図 1.2: 立方体群: (左) 正 4 面体 (右) 正 8 面体

分子の点群

図 1.3(a) 水分子の持つ対称要素は, $\{ E, C_2, \sigma_v, \sigma_v' \}$ であり, これらの要素を持つグループを C_{2v} と呼ぶ。同様に, (b) アンモニア分子の持つ対称要素は, $\{ E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'' \}$ であり, C_{3v} と呼ぶ。(c) PF_3Cl_2 分子の要素は $\{ E, C_3, C_3^2, 3C_2', \sigma_h, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', S_3, S_3^5 \}$ であり, D_{3h} と呼ぶ。

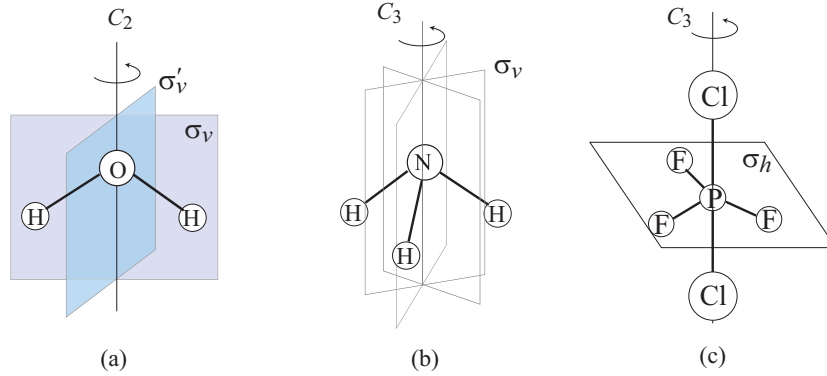


図 1.3: 分子の点群 (a) 水分子 C_{2v} , (b) アンモニア分子 C_{3v} , (c) PF_3Cl_2 分子 D_{3h}

1.3 空間群 (Space group)

空間群は点群に結晶格子の周期性による並進対称性を加えたものである。空間群の対称要素は、点対称操作 R と並進操作 τ を用いて $\{R | \tau\}$ と表わせる。それ故、空間群は $\{R | \tau\}$ の集合である。

1.3.1 結晶に特有の対称操作

映進面 (glide plane)

映進面：a 軸方向に $1/2$ 周期分 ($a/2$) だけ並進させた後に、鏡映を取る。(図 1.4(a), (b))

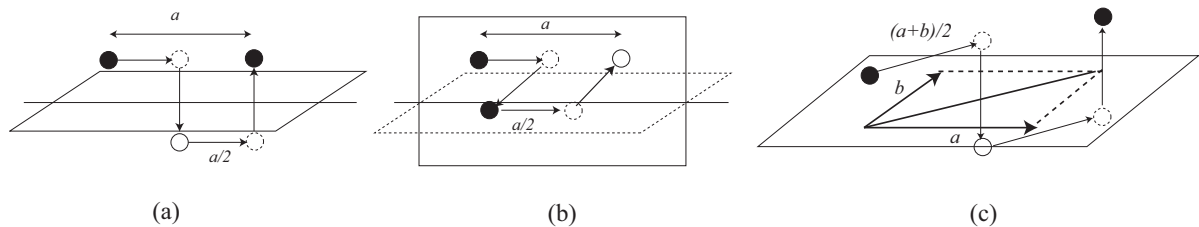


図 1.4: 映進面：(a) a 映進面 (b) a 映進面 (c) 対角映進面 (diagonal glide plane)

螺旋軸 (screw axis)

螺旋軸：回転軸の周りに n 回転操作を施した後に、回転軸方向に $1/n$ 周期分だけ並進させる。

空間群の例: TiO_2

TiO_2 は正方晶に属している。分子の形の持つ対称性は D_{2h} であるが、結晶になると 4 回回転軸 C_4 が存在する。主軸に垂直な鏡映面 σ_h が存在し、主軸を含む対角面が鏡映 σ_v となっている。対角線が主軸に垂直な 2 回の回転軸 C_2' となる。格子の角に反転対称 i が存在する。主軸の回転対称とそれに垂直な鏡映があるので、回映が存在することになる。 $\{C_4 | \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}\}$, $\{$

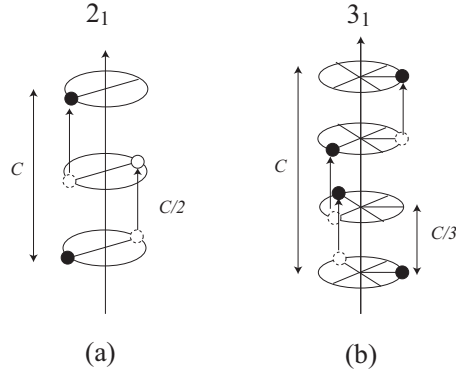


図 1.5: 螺旋軸 (a)2 回螺旋軸 (b)3 回螺旋軸

$$E, C_4, C_4^2 (= C_2), C_4^3, C_2', \sigma_h, 2\sigma_v \}$$

$$\{E, 2C_4, C_4^2, 2C_2', 2C_2'', I, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$$

TiO₂ の空間群は $P4_2/mnm, D_{4h}^{14}$

1.3.2 ステレオ投影

32 の結晶点群のそれぞれの対称要素がどのように配置されているのか、等価点がどのように移り変わるのかを知るのに便利な表記方法を紹介する。ここでは、2 つのよく知られた球面投影図 1.7(a) とステレオ投影 図 1.7(b) がある。

球面投影は、対象となる結晶を球の中心に置き、対称面の法線、対称軸の延長と球面の交点を示すものである。

ステレオ投影は、球面投影と同様に対象となる結晶を球の中心に置き、対称面の法線、対称軸の延長と球面の交点から、S 極を結ぶ直線と赤道面との交点を求め、交点に対称要素のシンボルを記入する。その赤道面をステレオ投影と呼ぶ。¹

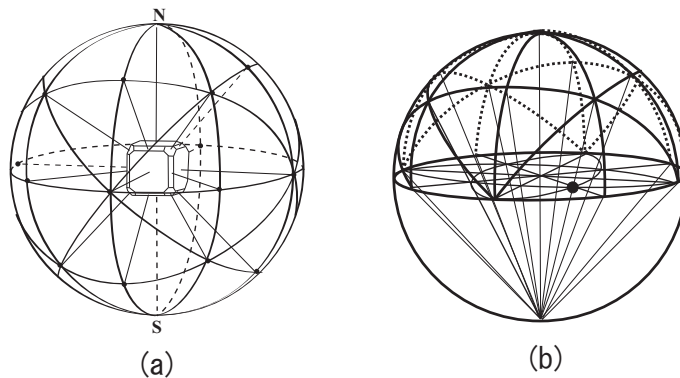


図 1.6: 2 つの投影法 (a) 球面投影 (b) ステレオ投影

¹本文中では、北極 N 極を $z = 1$ 、赤道面を $z = 0$ 、南極 S 極を $z = -1$ としたとき、赤道面への投影を $z = -1$ 面へ投影する場合もある。

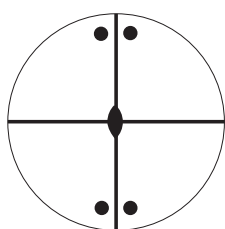
図 1.7 にステレオ投影を示した点群の要素は ,

$$C_{2v}\{E, C_{2v}, \sigma, \sigma'\} ,$$

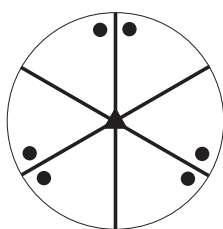
$$C_{3v} = \{E, C_{3v}^1, C_{3v}^2, \sigma_v, \sigma_v'\} ,$$

$$D_{3h}\{E, C_{3v}^1, C_{3v}^2, 3C_2', \sigma_h, 3\sigma_v, S_3, S_3^2\},$$

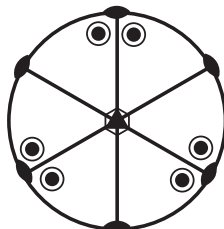
$$D_{4h}\{E, C_4^2, C_4^2(= C_2), C_4^3, 2C_2', 2C_2'', i, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_d, S_4, S_4^3\}$$



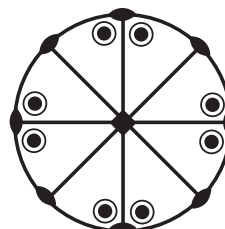
C_{2v}



C_{3v}



D_{3h}



D_{4h}

図 1.7: ステレオ投影の例 : C_{2v} , C_{3v} , D_{3h} , D_{4h}

第2章 群の概念 (Group Concepts)

2.1 群の定義 (definition of a group)

群は要素の集合である。集合 $G \ni \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$, A_n ; 要素 (元)

1. 積 (Product) と閉律 (Closure)

- $A_k = A_i * A_j$ $G \ni A_i, A_j; G \ni A_k$ 閉じている。(Closure)
一般には, $A_j * A_i \neq A_i * A_j$ 交換則は成立しない。

2. 恒等要素 (Identity E (単位元)) の存在

- $E * A_i = A_i * E = A_i$ for all A_i

3. 逆元 (逆用素) (Inverse)

- $A_i * A_j = E$
 $A_j = A_i^{-1}$ 全ての元は逆元を持ち, その逆元もまた G の要素である。

4. 結合則 (Associativity)

- $(A_i * A_j) * A_k = A_i * (A_j * A_k)$ for $A_i, A_j, A_k \in G$

集合の要素が4つのルールに従うとき, G は群を作るという。(G が積に関して群を作る。) G に含まれる元の数 h は群の位数となる。

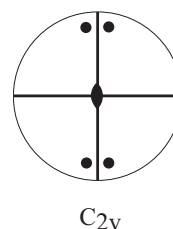
2.1.1 積表 (multiplication table)

1. $C_{2v}\{E, C_2, \sigma, \sigma'\}$ の積表

図 2.1: C_{2v} の積表

	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
E	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
C_2	C_2	E	σ_v^y	σ_v^x
σ_v^x	σ_v^x	σ_v^y	E	C_2
σ_v^y	σ_v^y	σ_v^x	C_2	E

行と列の要素を施す順番を途中で変えてはいけない。



2. { E, A, B, C, D, F } の積表

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \quad B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \quad F = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}$$

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

行列も群の要素になる！

$$\begin{aligned} A \cdot A &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1-3 & -2\sqrt{3} \\ 2\sqrt{3} & -2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -2 \end{pmatrix} = B \end{aligned}$$

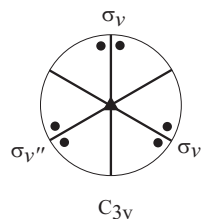
$$\begin{aligned} D \cdot D &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A \cdot B &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E \end{aligned}$$

3. { E, C₃, C₃², σ, σ', σ'' } の積表

表 2.1:

	E	C ₃	C ₃ ²	σ	σ'	σ''
E	E	C ₃	C ₃ ²	σ	σ'	σ''
C ₃	C ₃	C ₃ ²	E	σ''	σ	σ'
C ₃ ²	C ₃ ²	E	C ₃	σ'	σ''	σ
σ	σ	σ'	σ''	E	C ₃	C ₃ ²
σ'	σ'	σ''	σ	C ₃ ²	E	C ₃
σ''	σ''	σ	σ'	C ₃	C ₃ ²	E



$$3 \text{ 回回転} = C_3 = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/3 & \sin 2\pi/3 \\ -\sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} = A$$

$$\text{鏡映} = \sigma = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = C$$

従って，前の例と同じであり，同じ点群であることが分かる。

$$\{E, A, B, C, D, F\} \Rightarrow \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$$

2.1.2 再配列の定理 (rearrangement theorem)

	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
E	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
C_2	C_2	E	σ_v^y	σ_v^x
σ_v^x	σ_v^x	σ_v^y	E	C_2
σ_v^y	σ_v^y	σ_v^x	C_2	E

列, 行に関して, 各要素は1度だけしか現れない

2.1.3 積の逆

$$(ABCD)^{-1} = D^{-1}C^{-1}B^{-1}A^{-1} \quad (2.1)$$

$$ABCD = X \text{ とする} \quad (2.2)$$

$$XD^{-1} = ABCDD^{-1} = ABC \quad (2.3)$$

$$\text{同様に} \quad (2.4)$$

$$XD^{-1}C^{-1}B^{-1}A^{-1} = ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1} = E \quad (2.5)$$

$$X^{-1}XD^{-1}C^{-1}B^{-1}A^{-1} = XE^{-1} = X^{-1} \quad (2.6)$$

$$\text{故に } X^{-1} = D^{-1}C^{-1}B^{-1}A^{-1} \quad (2.7)$$

2.2 関連する群の概念

2.2.1 部分群 (subgroup)

$$\text{群 } S \quad \{S\} \quad \text{orders} \quad (2.8)$$

$$\text{群 } G \quad \{G\} \quad \text{order } h(\text{要素の数}) \quad (2.9)$$

$$\text{if } \{S\} \in \{G\} \rightarrow S \text{ は } G \text{ の部分群} \quad (2.10)$$

$$h/s = \text{integer} \quad (2.11)$$

2.2.2 剰余類 (coset)

要素 $p \in G, \notin S, \neq E$

				p	q
	C_{2v}	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
	E	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
	C_2	C_2	E	σ_v^y	σ_v^x
p	σ_v^x	σ_v^x	σ_v^y	E	C_2
q	σ_v^y	σ_v^y	σ_v^x	C_2	E

pS : 左剰余類 (left coset)

Sp : 右剰余類 (right coset)

$p = \sigma_v^x$:

$$\sigma_v^x \otimes E \rightarrow \sigma_v^x, \quad \sigma_v^x \otimes C_2 \rightarrow \sigma_v^y$$

左剰余類と右剰余類と2つが定義されているのは、部部群の要素とそれ以外の要素において、一般に可換ではない多面である。

2.2.3 因子集合 (factored set)

ここでは有限群 (finite group) の場合について , 親の群 G は部分群 S と剰余類 $(p, q, r \cdots)$ を用いて , 以下のように展開できる。

$$G = S + p \cdot S + q \cdot S + \cdots \quad \text{但し } q \notin p \cdot S \quad (2.12)$$

$$\begin{array}{l} \text{number of} \\ \text{element } h = \underbrace{s + s + s + \cdots}_n \quad h = s \times n \end{array} \quad (2.13)$$

【例 1】 C_{2v}

$$G = C_{2v} \{ E, C_{2v}, \sigma_v^x, \sigma_v^y \}, h = 4 \quad \text{部分群 } S = C_2 = \{ E, C_2 \}, s = 2$$

$$C_{2v} = C_2 + \sigma_v^x \cdot C_2 \quad (2.14)$$

$$\{ E, C_{2v}, \sigma_v^x, \sigma_v^y \} = \{ E, C_{2v} \} + \{ \sigma_v^x, \sigma_v^y \} \quad \sigma_v^y \cdot C_2 = \sigma_v^x \cdot C_2 \quad (2.15)$$

$h/s = 2$ (整数) 整数である条件を満たしている。

【例 2 a】 $C_{3v} \{ E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'' \}, h = 6$ 部分群 $S = \{ E, \sigma_v \}, s = 2$

$$C_{3v} = S_1 + S_1 \cdot \sigma_v' + S_1 \cdot \sigma_v''$$

【例 2 a】 C_{3v} 部分群 $S = C_3 = \{ E, C_3, C_3^{-1} \}, s = 3$

$$C_{3v} = C_3 + C_3 \cdot \sigma_v$$

2.2.4 共役な要素 (conjugate element)

$$G \equiv \{ A, B, C, \cdots \}$$

$A = X^{-1}BX$ を満たす相似変換であるとき , A と B は互いに共役である。

$$XAX^{-1} = X(X^{-1}BX)X^{-1} = B, \quad A, B, X; \notin G$$

を満たすとき ,

- 全ての要素が互いに共役である。
- A が B に共役であるなら , B は A に共役である。
- A が B に共役であり , A が C に共役であるとき , B は C に共役である。

$$A = X^{-1}BX, \quad A = X^{-1}CX$$

$$\begin{aligned} B &= XAX^{-1} \\ &= XY^{-1}CYX^{-1} \\ &= (YX)^{-1}C(YX) \end{aligned}$$

$$X, Y \in G \text{ であるから } YX^{-1} \in G$$

$$YX^{-1} = Z \text{ とおくと}$$

$$B = Z^{-1}CZ \text{ 故に } B \text{ は } C \text{ に共役である。}$$

[例] $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v^x, \sigma_v^y\}$ の場合, X となるのは $C_2, \sigma_v^x, \sigma_v^y$

2.2.5 類 (class)

共役な要素の組を類と呼ぶ。1つの類に属する任意の要素は,他の任意の類の要素にはならない。

$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ を例に群に含まれる要素による相似変換を施し『類』を求め, C_{3v} に含まれる類 (class) は $\{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ である。

$$\begin{aligned} (\sigma_v)^{-1} C_3 \sigma_v &= C_3^2 & (C_3)^{-1} \sigma_v C_3 &= \sigma_v'' \\ (\sigma_v')^{-1} C_3 \sigma_v' &= C_3^2 & (C_3^2)^{-1} \sigma_v C_3^2 &= \sigma_v' \\ (C_3^2)^{-1} C_3 C_3^2 &= C_3 & (\sigma_v')^{-1} \sigma_v \sigma_v' &= \sigma_v'' \\ & & (\sigma_v)^{-1} \sigma_v \sigma_v &= \sigma_v \end{aligned}$$

C_3 と C_3^2 は共役であり, それ以外の要素はない。また, σ_v と σ_v' と σ_v'' は互いに共役であり, C_3 と σ_v は混ざり合うことはない。

【演習】 C_{2v} の全ての類を求めよ。

表 2.2 を完成させると, その結果から類は $\{E\}, \{C_2\}, \{\sigma_v^x\}, \{\sigma_v^y\}$ であることが分かる。

表 2.2: C_{2v} の共役関係

	E		C_2		σ_v^x		σ_v^y	
E	$E^{-1}EE$	E	$E^{-1}C_2E$	C_2	$E^{-1}\sigma_v^xE$	σ_v^x	$E^{-1}\sigma_v^yE$	σ_v^y
C_2	$C_2^{-1}EC_2$	E	$C_2^{-1}C_2C_2$	C_2	$C_2^{-1}\sigma_v^xC_2$	σ_v^x	$C_2^{-1}\sigma_v^yC_2$	σ_v^y
σ_v^x	$(\sigma_v^x)^{-1}E\sigma_v^x$	E	$(\sigma_v^x)^{-1}C_2\sigma_v^x$	C_2	$(\sigma_v^x)^{-1}\sigma_v^x\sigma_v^x$	σ_v^x	$(\sigma_v^x)^{-1}\sigma_v^y\sigma_v^x$	σ_v^y
σ_v^y	$(\sigma_v^y)^{-1}E\sigma_v^y$	E	$(\sigma_v^y)^{-1}C_2\sigma_v^y$	C_2	$(\sigma_v^y)^{-1}\sigma_v^x\sigma_v^y$	σ_v^x	$(\sigma_v^y)^{-1}\sigma_v^y\sigma_v^y$	σ_v^y
		$\{E\}$		$\{C_2\}$		$\{\sigma_v^x\}$		$\{\sigma_v^y\}$

【演習課題】 C_{4v} の全ての類を求めよ。

2.2.6 同型 (isomorphism) と准同型 (homomorphism)

(a) 同型 :

2つの群 A と B の要素が 1 対 1 対応する。

$$\text{order of } A = \text{order of } B$$

$$\mathbf{A} \begin{Bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_h \end{Bmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{B} \begin{Bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_h \end{Bmatrix}$$

(b) 准同型：

2つの群 $A = \{A_1, A_2\}$, $B = \{B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6\}$ の関係が $A_1 = B_1 = B_2 = B_3$, $A_2 = B_4 = B_5 = B_6$ であるとき 2つの群は准同型である (表 2.3)。

群 $A = C_{3v}$

群 $B = \{X, Y\}$; $X = \{E, C_3, C_3^2\}$, $Y = \{\sigma, \sigma', \sigma''\}$

表 2.3:

	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
E	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ''	σ	σ'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ'	σ''	σ
σ	σ	σ'	σ''	E	C_3	C_3^2
σ'	σ'	σ''	σ	C_3^2	E	C_3
σ''	σ''	σ	σ'	C_3	C_3^2	E

2.3 その他

2.3.1 不変部分群 (invariant subgroup)

完全な類のみからなる部分群を不変部分群と呼ぶ。

$g \in G, s \in S$ のとき, 任意の g と s について,

$$g^{-1}sg \in S \Rightarrow g^{-1}Sg \in S$$

このとき, S は完全な類からなり, $S \cdot g = g \cdot S$ であるので, 左剰余類と右剰余類は等しい。

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v^x, \sigma_v^y\}; \text{部分群 } \{E, C_2\}$$

$g = \sigma_v^x$ or σ_v^y とすると,

$$\text{例 } \{E, C_2\}g \Rightarrow \{\sigma_v^x, \sigma_v^y\}$$

$$g \{E, C_2\} \Rightarrow \{\sigma_v^x, \sigma_v^y\}$$

故に, $S \cdot g = g \cdot S$ となっている。

2.3.2 因子群 (factor group)

S が不変部分群のとき, 因子集合 (factored set)

$$G = S + pS + qS + \cdots$$

$$p \notin S, q \notin S, pS$$

このような S を因子群の恒等要素と呼び，以下の性質を持つ。

1. $(pS) \cdot (qS) = (pS \cdot qS) = (p \cdot q)S$
2. $S(pS) = pS \cdot S = pS$
3. $(pS)^{-1}pS = S^{-1}p^{-1}pS = S^{-1}S = S$

例 $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v^x, \sigma_v^y\}$
 $S = \{E, C_2\}$ $Q = \sigma_v^x S = \{\sigma_v^x, \sigma_v^y\}$
 $C_{2v} = S + \sigma_v^x S$

表 2.4:

C_{2v}	S	Q
S	S	Q
Q	Q	S

2.3.3 アーベル群と巡回群 (Ableian and cyclic group)

全ての要素が他の要素と交換可能な群をアーベル群と呼ぶ。($AB = BA$ であれば $X^{-1}AX = X^{-1}XA = A, A, X \in G$)

要素の繰り返しによって作られる群を巡回群と呼ぶ。

位数 n の群 $\{g, g^2, g^3, \dots, g^n = E\}$

$g^i \cdot g^j = g^{i+j}, g^2 \cdot g^3 = g^3 \cdot g^2$ であり，可換であるので，巡回群はアーベル群である。

2.4 相似変換と行列の簡約

点群には表現行列の組で作られる表現がある。対称操作に対する表現行列が A, B のとき， $D = A \cdot B$ もまた群の表現の表現行列である。

$X^{-1}AX = A'$ ， $X^{-1}BX = B'$ の相似変換を満たすとき， $D' = A'B'$ もまた群の表現行列である。(注意) 類の場合には， $X \in G$ という条件があった。

適当な X を用いて， A, B, D を block-out 行列にすることが可能である。

$$A' = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ & & A_3 \end{pmatrix}, \quad B' = \begin{pmatrix} B_1 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 \\ & & B_3 \end{pmatrix}, \quad D' = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ & & D_3 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

A_1, A_2, A_3 は A' の部分行列であり， $A'B' = D' \rightarrow A_1B_1 = D_1, \quad A_2B_2 = D_2$

2.4.1 例：水分子の水素原子の s 軌道 (S_{H_1}, S_{H_2})

$$\left[\begin{array}{c} \text{R} \end{array} \right] \xrightarrow[\text{Block-out}]{\text{similarly transform}} \left[\begin{array}{c} \text{R}' \end{array} \right]$$

図 2.2:

C_{2v} の対称性を持つ水分子の水素原子の 2 つの s 軌道 (s_{H_1}, s_{H_2}) を基底 (basis) とする表現行列は,

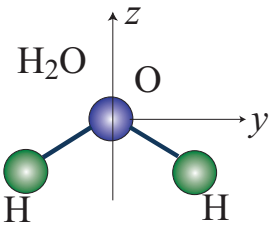


図 2.3:

E	s_{H_1}	s_{H_2}
s_{H_1}	1	0
s_{H_2}	0	1

C_2	s_{H_1}	s_{H_2}
s_{H_1}	0	1
s_{H_2}	1	0

σ_v^x	s_{H_1}	s_{H_2}
s_{H_1}	1	0
s_{H_2}	0	1

σ_v^y	s_{H_1}	s_{H_2}
s_{H_1}	0	1
s_{H_2}	1	0

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad X^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \text{を用いると (2.17)}$$

$$G = S + p \cdot S + q \cdot S + \cdots \quad \text{但し } q \notin p \cdot S \tag{2.18}$$

$$\text{number of} \tag{2.19}$$

$$\text{element } h = s + s + s + \cdots \quad h = s \times n \tag{2.20}$$

第3章 群の表現 (presentation of group)

3.1 座標変換 (coordinate transformation)

$$\mathbf{r}' = \hat{R}\mathbf{r} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

z 軸まわりの回転

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$\hat{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{回転の演算子} \quad (3.4)$$

$\hat{R}(\theta)$ は直行行列であり,

$$\begin{aligned} \hat{R}(\theta)\hat{R}(\theta)^t &= 1 \quad \Rightarrow \quad \hat{R}(\theta)^t = \hat{R}(\theta)^{-1} \\ \hat{R}(\theta_1)\hat{R}(\theta_2) &= \hat{R}(\theta_1 + \theta_2) \quad (\because e^{i\theta_1} \cdot e^{i\theta_2} = e^{i(\theta_1 + \theta_2)}) \end{aligned}$$

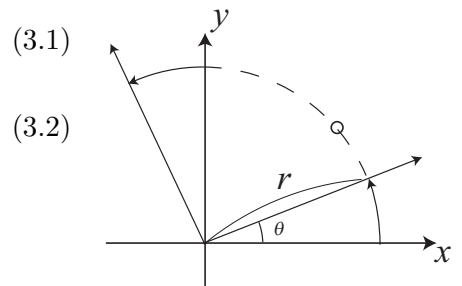


図 3.1: (3.3)

3.2 関数の変換 (coordinate transformation)

A : 回転

$$f'(\mathbf{r}) = \hat{R}f(\mathbf{r}) \quad ; \quad \mathbf{r}' = \hat{R}\mathbf{r} \quad (3.5)$$

回転しても関数の値は変わらないので (図 3.2),

$$\begin{aligned} f'(\mathbf{r}') &= f(\mathbf{r}) & \mathbf{r} &= \hat{R}^{-1}\mathbf{r}' \\ \hat{R}f(\mathbf{r}) &= f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}') \\ \hat{R}^{-1} &: \theta \longrightarrow -\theta & : & \text{座標軸を反対に回すことに等しい。} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$Rf(x, y, z) = f(x \cos \theta + y \sin \theta, -x \sin \theta + y \cos \theta, z) \quad (3.7)$$

B : 並進

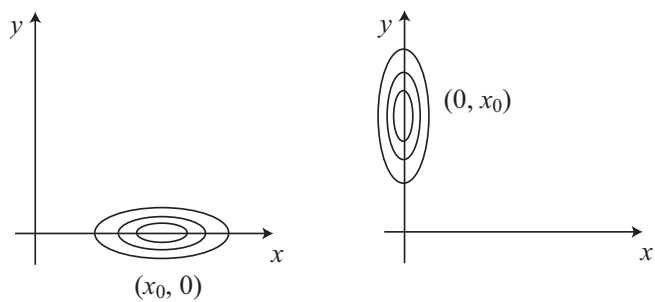


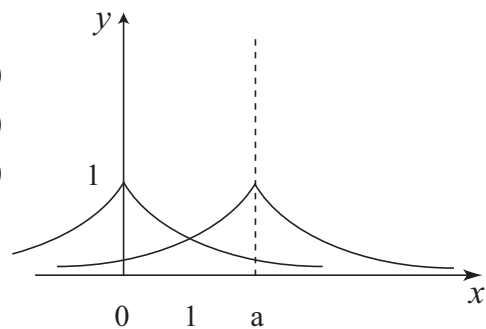
図 3.2: 関数の回転

$$\hat{T}x = x + a \quad (3.8)$$

$$\hat{T}f(x) = f(\hat{T}^{-1}x) \quad (3.9)$$

$$= f(x - a) \quad (\hat{T}^{-1}x = x - a) \quad (3.10)$$

関数を平行移動する (図 3.3)。



$$f(x) = \frac{1}{1+x^2} \quad (3.11)$$

図 3.3: 関数の並進

$$\hat{T}f(x) = \frac{1}{1+(x-a)^2} \quad (3.12)$$

$$f(x-a) \quad (3.13)$$

3.3 群の表現

$$G \subset \{R_1(=E), R_2, \dots, R_h\} \quad ; \text{位数 } h$$

関数系 $\{\phi_i\}$ (基底関数と呼ぶ) は群 G に対して閉じている。このとき, ϕ は群 G の表現の基底となる。

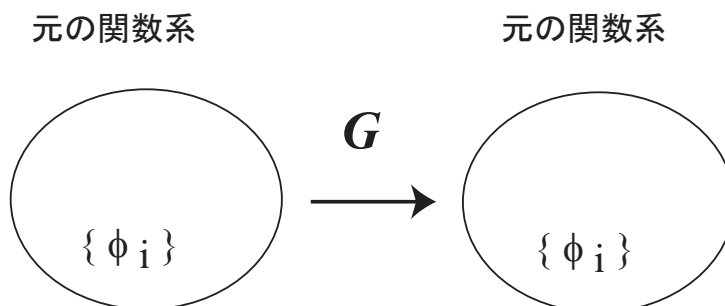


図 3.4:

i 番目の基底関数 ϕ_1 に R_j を作用すると

$$R_j \phi_i = \sum_{k=1}^d c_{ij} \phi_k$$

のように基底関数の一次結合（線形結合）で表される。 d は関数の個数である。

係数 c_{ij} を用いて $d \times d$ の行列が作れる。

$$\hat{D}(R_i) = \begin{pmatrix} c_{ij}(R_i) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

$$[R_i \phi_1, \dots, R_i \phi_d] = [\phi_1, \dots, \phi_d] \hat{D}(R_i) \quad (3.15)$$

行列の集合 $\{\hat{D}(R_1), \dots, \hat{D}(R_g)\}$ を群 G の表現と呼び、各行列 $\hat{D}(R_j)$ を表現行列と呼ぶ。

基底関数の個数 d は表現の次元であり、 $d \times d$ は表現行列の大きさである。

3.4 表現行列の性質

$$(1) \text{ 単位元に対する表現行列 } \hat{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{1}$$

$$(2) R_i R_j = R_k; \quad \hat{D}(R_i) \hat{D}(R_j) = \hat{D}(R_k)$$

$$(3) \hat{D}(R_i^{-1}) = \hat{D}(R_i)^{-1}$$

【(2) の証明 1】

$$\begin{aligned}
 R_j \phi_\nu &= \sum_{\mu=1}^d D_{\mu\nu}(R_j) \phi_\nu \\
 R_i R_j \phi_\nu &= \sum_{\mu=1}^d R_i \phi_\nu D_{\mu\nu}(R_j)
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned}
 R_i \phi_\mu &= \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\mu}(R_i) \text{ であるから} \\
 R_i R_j \phi_\nu &= \sum_{\mu=1}^d \left(\sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\mu}(R_i) \right) D_{\mu\nu}(R_j)
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

$$R_k \phi_\nu = \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda \left[\sum_{\mu=1}^d D_{\lambda\mu}(R_i) D_{\mu\nu}(R_j) \right] \tag{3.18}$$

$\hat{D}(R_i) \hat{D}(R_j)$ の $\mu\nu$ 成分

$$R_k \phi_\nu = \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\nu}(R_k) \tag{3.19}$$

(3.18), (3.19) の成分を比較すると

$$\begin{aligned}
 \left[\hat{D}(R_i) \hat{D}(R_j) \right]_{\lambda\mu} &= \left[\hat{D}(R_k) \right]_{\lambda\mu} \\
 \therefore \hat{D}(R_i) \hat{D}(R_j) &= \hat{D}(R_k)
 \end{aligned}$$

【(3) の証明 1】

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

左から $\hat{D}(R_i)^{-1}$ を掛けると

$$\begin{aligned}
 \hat{D}(R_i)^{-1} \hat{D}(R_i) \hat{D}(R_i^{-1}) &= \hat{D}(R_i)^{-1} \\
 \therefore \hat{D}(R_i^{-1}) &= \hat{D}(R_i)^{-1} ,
 \end{aligned}$$

【(3) の証明 2】

$$\begin{aligned}
 \hat{D}_{jk}(R) &= Rf(x) = f(R^{-1}x) \\
 \hat{D}_{jk}(R)^{-1} &= R^{-1}f(x) = f(Rx) \\
 \hat{D}_{jk}(R^{-1}) &= R^{-1}f(x) = f(Rx) \\
 \therefore \hat{D}(R_i^{-1}) &= \hat{D}(R_i)^{-1}
 \end{aligned}$$

【表現行列の例： C_{4v} 】

$$C_{4v} = \{E, C_4, C_2(= C_4^2), C_4^3, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_d, \sigma'_d\}$$

表 3.1:

表現	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_d	σ'_d	基底関数	恒等表現
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	$f_1 = z$	
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$f_2 = xy(x^2 - y^2)$	
B ₁	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	$f_3 = x^2 - y^2$	
B ₂	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	$f_4 = xy$	
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\{x, y\}$	2 次元

$f_5 = x$ とすると , $c_4f_5 = y, c_2f_5 = -x, c_4^3f_5 = -y$
 $f_6 = y$ とすると , $c_4f_6 = -x, c_2f_6 = -y, c_4^3f_6 = x$
故に , $\{f_5, f_6\}$ は閉じていることが分かる。

3.5 同値表現

表現の基底 $\{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_d \}$ d 次元で

表現 $\{ \hat{D}(R_1), \hat{D}(R_2), \dots, \hat{D}(R_g) \}$ 群の位数 g

$$\phi'_\nu = \phi_1 T_{1\nu} + \phi_2 T_{2\nu} + \dots + \phi_d T_{d\nu} = \sum_{\mu=1}^d \phi_\mu T_{\mu\nu} \quad (a) \quad (3.20)$$

$$\{ \phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_d \} \quad (3.21)$$

$$\sum_{\mu=1}^d \phi_\mu T_{\mu 1}, \sum_{\mu=1}^d \phi_\mu T_{\mu 2}, \dots, \sum_{\mu=1}^d \phi_\mu T_{\mu d} \quad (3.22)$$

(a) 式の両辺に R_i を作用すると

$$\begin{aligned} R_j \phi'_\nu &= \sum_{\mu=1}^d R_j \phi_\mu T_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu=1}^d \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\mu} T_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda \sum_{\mu=1}^d D_{\lambda\mu} T_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda \left[\hat{D}(R_i) \hat{T} \right]_{\lambda\nu} \end{aligned}$$

$$\phi_\lambda = \sum_{\kappa=1}^d \phi'_\kappa (\hat{T}^{-1})_{\kappa\lambda} \quad \hat{T} = [T_{\mu\nu}] \text{ は 1 次結合の係数からなる } d \times d \text{ の正方行列}$$

$$\begin{aligned} R_j \phi'_\nu &= \sum_{\lambda=1}^d \sum_{\kappa=1}^d \phi'_\kappa (\hat{T}^{-1})_{\kappa\lambda} \left[\hat{D}(R_i) \hat{T} \right]_{\lambda\nu} \\ &= \sum_{\kappa=1}^d \phi'_\kappa \sum_{\lambda=1}^d (\hat{T}^{-1})_{\kappa\lambda} \left[\hat{D}(R_i) \hat{T} \right]_{\lambda\nu} \\ &= \sum_{\kappa=1}^d \phi'_\kappa \left[\hat{T}^{-1} \hat{D}(R_i) \hat{T} \right]_{\kappa\nu} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$\therefore \hat{D}'(R_i) = \hat{T}^{-1} \hat{D}(R_i) \hat{T}$ このような変換を同値変換と言う。同値変換で結ばれる表現は互いに同値である。つまり,

$$\{ \hat{D}(R_1), \dots, \hat{D}(R_g) \} = \{ \hat{T}^{-1} \hat{D}(R_1) \hat{T}, \dots, \hat{T}^{-1} \hat{D}(R_g) \hat{T} \}$$

これから次元の異なる 2 つの表現は異値であることが分かる。

表現の例 1 【アンモニア分子 : C_{3v} 】

$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$ アンモニア分子の窒素原子 N の原子軌道 $\{s = f_1, p_x = f_2, p_y = f_3, p_z = f_4\}$ を基底関数とすると, 4×4 次元の表現行列が 6 個出来る。

$$\hat{D}(E) \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad \hat{D}(C_3) \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\hat{D}(C_3) \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad \sigma_v \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\sigma'_v \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad \sigma''_v \begin{matrix} & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ \begin{matrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

s と p_z はそれぞれ 1 つで閉じ, (p_x, p_y) は 1 対で組みとなって閉じている。基底 s と p_z の表現は 1×1 , (p_x, p_y) の表現は 2×2 の行列から成る。

$$\begin{matrix} D(E) & D(C_3) & D(C_3^2) & D(\sigma_v) & D(\sigma'_v) & D(\sigma''_v) \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{matrix} \quad (3.24)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

表現と同値変換の例 2 【水分子 : C_{2v} 水素原子の s 軌道
の H_1 と H_2 を基底とする。】

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$$

(注意) s 軌道は球対称であり、位置を交換しても符号の反転はない。

表現は、

$$\begin{array}{c} \hat{D}(E) \\ H_1 \\ H_2 \end{array} \begin{array}{cc} H_1 & H_2 \\ \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right), & \begin{array}{c} \hat{D}(C_2) \\ H_1 \\ H_2 \end{array} \begin{array}{cc} H_1 & H_2 \\ \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \hat{D}(\sigma_v) \\ H_1 \\ H_2 \end{array} \begin{array}{cc} H_1 & H_2 \\ \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right), & \begin{array}{c} \hat{D}(\sigma'_v) \\ H_1 \\ H_2 \end{array} \begin{array}{cc} H_1 & H_2 \\ \left(\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right) \end{array}$$

$$X = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}, \quad X^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$$

同値変換

$$XEX^{-1} : \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$XC_2X^{-1} : \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$X\sigma_vX^{-1} : \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$X\sigma'_vX^{-1} : \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{c} \hat{D}(C_2v) \\ \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{array} \begin{array}{cc} E \\ \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \begin{array}{cc} C_2 \\ \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \begin{array}{cc} \sigma_v \\ \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \begin{array}{cc} \sigma_v \\ \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \end{array}$$

3.6 可約表現と規約表現

表現の基底（関数系）は群 G の変換に対して閉じた関数系である。ある関数系 $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ の中から適当な基底を組み合わせた関数系を作ると $\{f_1\}, \{f_2\}, \{f_3, f_4\}, \{f_5, f_6, f_7\}, \dots$ それぞれの関数系が G の変換に閉じている関数系に分けることが出来る。このとき分解された関数系はそれぞれ表現に対応している。

群の表現が分解できる場合の表現を可約表現、分解できない表現を規約表現と呼ぶ。

行列を使って表すと可約表現 $\hat{D}$ は

$$\hat{D}(R) = \begin{pmatrix} \hat{D}^{(1)}(R) & 0 & 0 \\ 0 & \hat{D}^{(2)}(R) & 0 \\ 0 & 0 & \hat{D}^{(3)}(R) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

のような形にまとめることが出来、この操作をブロック対角化 (block out) と呼ぶ。

また、簡単に $D = D^{(1)} + D^{(2)} + D^{(3)}$ と書く。これを直和と呼ぶ。

【例：群 C_{4v} 】 $\psi_1 = x^2, \psi_2 = y^2$

表 3.2: 群 C_{4v} 表現の例：基底関数の組を $\psi_1 = x^2, \psi_2 = y^2$ のように選んでいる。

R	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	σ_y	σ_d	σ'_d
$D^{(R)}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(R)$	2	0	2	0	2	2	0	0
	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

次の同値変換（相似変換）行列を用いると、

$$\hat{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{T}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

$$\hat{D}(R_i)$$

$$E \qquad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad = \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4 \qquad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad = \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_2 \qquad \qquad \qquad a_{m2} \qquad \qquad \qquad \cdots \qquad \qquad \qquad a_{mn}$$

$$C_4^3$$

$$\sigma_x,\sigma_y$$

$$\sigma_d,\sigma_d'$$

$$\hat{T} \text{ による変換}$$

$$\text{新しい基底} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_1' = \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2+y^2) \quad A_1 \\ \Psi_2' = \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(x^2-y^2) \quad B_1 \end{array} \right.$$

$$\text{簡約（規約分解）} \quad D = A_1 + B_1$$