21. 球対称点群(**K_h**)の直積と対称積・反対称積

球対称点群(K_h)の直積と対称積・反対称積

§0 はじめに

群論を学習すると，既約表現の「直積」に必ず遭遇する。直積の結果，可約表現が得られている場合には簡約を行って[1]，既約表現の和の形に分解することで直積の計算が完了する。直積は，本来，既約表現の指標同士のかけ算を行う操作であるが，指標にもとづいて計算しなくても，直積の結果を表にまとめたもの(直積表)を利用すると便利である[2]。同じ既約表現同士の直積[3]の例として，たとえば，C_{3v} 点群の既約表現 E 同士の直積の結果は

$$\mathrm{E} \otimes \mathrm{E} = \mathrm{A}_1 + [\mathrm{A}_2] + \mathrm{E} \tag{1}$$

と書かれている。また，I_h 点群(20面体点群)の既約表現$\mathrm{G_g}$同士の直積の結果は

$$\mathrm{G_g} \otimes \mathrm{G_g} = \mathrm{A_g} + [\mathrm{F_{1g}}] + [\mathrm{F_{2g}}] + \mathrm{G_g} + \mathrm{H_g} \tag{2}$$

と記されている[4]。これらの表記において，[　]が付いていない既約表現は「対称積」(symmetric product)と呼ばれ，[　]内に記されている既約表現は「反対称積」(antisymmetric product)と呼ばれる[5]。同じ既約表現同士の直積の結果は，対称積と反対称積のいずれかに分類されるが，上に挙げた例のように，直積表を利用すれば対称積と反対称積の既約表現を容易に知ることができる。しかし，通常，直積表に記載されている点群の中で対称性が最も高い点群は，直線分子(2原子分子であれば等核2原子分子)に対応する $D_{\infty h}$ 点群であり，原子の点群(球対称点群)にあたる K_h 点群の直積表を記載した成書は見あたらない[6]。そこで，直積の結果をどうやって対称積，反対称積に分類するのかを理解し，自分自身で K_h 点群の直積表を作成してみようという展開になるが[7]，そのためには，対称積，反対称積がどういうものであるかを理解しておく必要がある。しかし，対称積，反対称積を解説した成書は(意外に)少ない。群論の入門書として有名な，中崎昌雄「分子の対称と群論」(東京化学同人，1973年(初版))や F. A. Cotton(中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善，1980年(初版))には，対称積，反対称積という言葉は(残念ながら)登場しない[8]。ランダウ－リフシッツ「量子力学2(改訂新版)」(東京図書，1983

[1] 掛け算の結果がそのまま既約表現になっていなければ，可約表現が得られていることになる。

[2] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966), Table 57 (pp. 570~573)に K_h 点群以外のすべての点群の直積の結果が掲載されている。直積表は掛算表とも呼ばれる。

[3] 「同じ既約表現の直積」が本書の重要キーワードである。

[4] 既約表現 F, G, H は，それぞれ I_h 点群の3次元，4次元，5次元の既約表現を表している(成書によっては異なる記号を割り当てている場合がある)。なお，本書では直積の掛け算記号に $\otimes$ を用いる。

[5] 直積表を利用する場合には，対称積，反対称積を明示してあるものを利用することを勧める。

[6] 正確にいうと，対称積，反対称積を明示した K_h 点群の直積表である。筆者が探しあてることができていないだけかもしれない(が，本書の内容を理解することによって，K_h 点群の直積表を探す必要がなくなる)。

[7] (余談) これは，筆者の学生時代の展開です。便利な表を正しく使えることも大切ですが，その表がどのようにして作られたのかを理解することの方がはるかに大切だと思います。

[8] 対称積・反対称積の記述はなくても，この2冊は群論の学習のための最高の良書であると思います。

年(初版)), pp. 455~457に，初学者にとって比較的わかりやすい解説があり，直積の結果生じる対称積，反対称積の既約表現の指標を与える式として

$$\text{対称積の指標：}\quad \frac{1}{2}\{[\chi(R)]^2+\chi(R^2)\} \tag{3}$$

$$\text{反対称積の指標：}\frac{1}{2}\{[\chi(R)]^2-\chi(R^2)\} \tag{4}$$

が示されている(R は対称操作，$\chi(R)$ は対称操作に対する指標，R^2 は対称操作 R を2回連続で行うことを意味している)[1]。これらの式により得られる指標を指標表と照合して対称積，反対称積の既約表現を判断するという流れになるが，K_h 点群の場合($C_{\infty\mathrm{v}}$ 点群や $D_{\infty\mathrm{h}}$ 点群と同様に)，指標に $\cos\varphi$ や $\cos 2\varphi$ という関数が含まれているため，$[\chi(R)]^2$ や $\chi(R^2)$ の計算が非常に面倒になる。また，対称積，反対称積の既約表現がそれぞれ1つずつとは限らないので，式(3), (4)により得た指標が既約表現に対応しない場合には簡約を行う必要が生じる。さらに，K_h 点群は対称操作を無限にもつ点群(＝連続群)であるため位数が無限大になり，簡約の式[2]が使えないので，指標表をにらみながら簡約というかなり手間がかかる作業になってしまう[3]。とはいえ，K_h 点群の指標表は入手できるから，指標を直接使う上記の方法によって直積を計算することは可能である。

具体的に，量子数 $j=1$ に相当する2つの既約表現 $\Gamma^{(1)}$ の直積をとって簡約すると[4]，

$$\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(2)}+\Gamma^{(1)}+\Gamma^{(0)} \tag{5}$$

が得られる[5]。さらに，式(3), (4)を利用して対称積，反対称積を判断すると，$\Gamma^{(1)}$ が反対称積であることがわかり，対称積，反対称積を明示して，

$$\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(2)}+[\Gamma^{(1)}]+\Gamma^{(0)} \tag{6}$$

と書くことができる。実は，K_h 点群の場合，式(5)のような直積を2つの角運動量(量子数がそ

---

[1] 当然ながら，ランダウ–リフシッツのテキスト以外にも，対称積，反対称積の解説を記した成書はあるが，ほとんどの場合，対称積，反対称積の指標を与える式は示してあるものの，それぞれの固有関数の導出過程が書かれていないことが多く，スッキリ理解した感じにならないことが多い(学生時代の筆者がそうであった)。

[2] 可約表現の中の既約表現 i の個数を与える式は次式で表される。

$$(1/h)\sum_R[\chi(R)\chi_i(R)]$$

h は点群の対称操作の総数(＝位数または次数(order))，$\chi(R)$ は操作 R に対する可約表現の指標，$\chi_i(R)$ は操作 R に対する既約表現の指標である。ただし，連続群($h=\infty$)の場合でも式的に簡約する方法は存在し，S. Q. Huang, P. G. Wang, *J. Chem. Edu.*, **67**, 34 (1990)に紹介されている。

[3] 手間がかかっても，きちんと結果が導けることは重要である。

[4] ここでの「量子数 j」は，軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ やスピン角運動量 $\boldsymbol{S}$, あるいは L–S カップリングで形成された全角運動量 $\boldsymbol{J}$ を表す量子数($L, S,$ あるいは J)など一般的な角運動量を表していると考えるとよい。なお，K_h 点群の既約表現を表す記号は特に決まっておらず，成書によっていろいろな記号が用いられている。軌道角運動量を意味する場合，通常，$L=0, 1, 2, 3,\cdots$ に対応させて S, P, D, F,⋯と書くが，本書では，必ずしも軌道角運動量と指定していないので，右肩にカッコ付きで量子数 j を記し，$\Gamma^{(j)}$ と表記することにする。なお，Herzberg のテキストでは，$\Gamma^{(j)}$ の j が整数の場合は D_j と記し，j が半整数の場合は E_j と記している。

[5] K_h 点群は対称心 i をもつので g, u 対称があるが，直積をとると，$\mathrm{g}\otimes\mathrm{g}=\mathrm{g}$，$\mathrm{g}\otimes\mathrm{u}=\mathrm{u}$，$\mathrm{u}\otimes\mathrm{u}=\mathrm{g}$ となり単純明快であるから本文中には記さないことにする。

れぞれ j_1 と j_2)[1]の合成に対応させれば，指標表を使わなくても容易に計算することができる。つまり，角運動量ベクトル合成の三角条件(triangle condition)から，2つの角運動量 j_1，j_2 に対して

$$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ \cdots,\ |j_1 - j_2| \tag{7}$$

で与えられる合成後の全角運動量量子数 J の値に対応する既約表現を書き上げればよい(式(5)と式(6)の場合，$j_1 = j_2 = 1$ より $J = 2, 1, 0$ であり，左辺は $\Gamma^{(j)}$，右辺は $\Gamma^{(J)}$ で表記してある)。なお，同じ既約表現の場合，常に，$j_1 = j_2 \equiv j$ であるから，全系の J の値は，

$$J = 2j,\ 2j-1,\ 2j-2,\ \cdots,\ 1,\ 0 \tag{8}$$

となる。量子数が半整数である場合，指標を利用して直積を計算しようとすると，通常の点群の指標表ではなく2重点群(拡張点群)の指標表を利用する必要が生じるが，半整数量子数の場合でも，2つの角運動量の合成は量子数が整数の場合と同様に行えるから，たとえば，$j = 1/2$ に対応する2つの既約表現 $\Gamma^{(1/2)}$ の直積は，

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(0)} \tag{9}$$

となる。この場合でも，2重点群の指標表と式(3), (4)を利用すれば，対称積，反対称積を判定することができ，$\Gamma^{(0)}$ が反対称積であることがわかるから，

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{10}$$

と表記できる。

式(6)は3次元[2]の既約表現の直積，式(10)は2次元の既約表現同士の直積であり，次元が低い既約表現の直積であるため，比較的少ない手間で計算できるが，既約表現の次元が高くなると，指標自体が複雑な式になる[3]と同時に，直積で生じる既約表現の数が増加するため作業量が激増する。そこで，もう少し容易かつエレガントに対称積，反対称積の既約表現を知る方法がほしいという要望が生じる(だろう)。本書は，その要望に応えるべく，K_h 点群に含まれる同じ既約表現の直積の結果を対称積と反対称積に簡単に分類する方法を示し，2電子が同じ軌道に配置されている場合(たとえば p^2 や d^2 電子配置)に生じる電子状態の term 決定や同じ量子数 j をもつ2電子[4]の jj-coupling[5]の結果としての全角運動量量子数 J を“一瞬にして[6]”決定する方法を紹介するために書かれた monograph である。

[1] この j は特定の種類の角運動量を表しておらず，角運動量であれば軌道でもスピンでも(それらの合成でも)よい。
[2] 既約表現の次元を「縮重度」「成分」「次数」と書いてある成書もある。点群の対称操作の総数を次数と呼ぶこともあるが，混乱を防ぐために，本書では既約表現については「次元」，対称操作の総数は「位数」と呼ぶことにする。位数は恒等操作に対する指標に等しい。
[3] たとえば，$j = 2$ に対応する K_h 点群の対称操作 C_∞^φ に対する指標は $1 + 2\cos\varphi + 2\cos 2\varphi$ であり，対称積，反対称積の指標を得るには，同式の2乗を計算したり三角関数の変形を行わなければならない。
[4] この j は1個の電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}$ とスピン角運動量 $\boldsymbol{s}$ の合成による $\boldsymbol{j}(=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s})$ を表す量子数である
[5] j–j coupling とも書かれる。
[6] “ほぼ一瞬にして”という方が正しいかもしれない。

§1 対称積と反対称積

群論に登場する既約表現の直積は，群論という理論のためにあるのではなく，さまざまな現象を議論する際にきわめて有効なものである。たとえば，2個の電子の配置(たとえば，p^2 や d^2 など)により生じる電子状態の term 決定に有効であり，また，縮重振動の励起準位の対称性の分類[1]にも直積が大活躍する。同じ1次元既約表現[2](指標が1か–1しかない既約表現)の直積の結果は，必ず全対称既約表現(指標がすべて1の既約表現)になるが，次元が2以上の同じ既約表現の直積の結果はすべて可約表現となり，既約表現の和に簡約される。また，直積の結果生じた複数の既約表現は，対称積または反対称積のいずれかに分類される。ここで使われている対称，反対称という言葉は，直積をとった2つの系(や粒子)それぞれに付けた名称の入れ替えに対して，直積の結果の既約表現が不変なまま(対称)か逆符号になる(反対称)かを意味している。以下では，まず，対称積，反対称積がどういうものかを理解しておくことにする。

1.1　2次元既約表現[3]の直積および対称積と反対称積

2次元既約表現 Γ に属する2つの系を考えるが，それぞれを番号1と2で区別する。1つの系の成分を a_1，b_1 と表し，もう1つの系の成分を a_2，b_2 と書くと，これらの直積は

$$\Gamma \otimes \Gamma = (a_1, b_1) \otimes (a_2, b_2) \tag{11}$$

と書くことができる。直積を行うことは，次のような積をとることを意味する[4]。

$$(a_1, b_1) \otimes (a_2, b_2) = (a_1 a_2, a_1 b_2, b_1 a_2, b_1 b_2) \tag{12}$$

直積の結果生じた4つの成分それぞれに対して，系に付けた番号 $(1, 2)$ の入れ替えを行うと(この入れ替え操作を R と名付ける)，次のようになる。

$$a_1 a_2 \xrightarrow{R} a_2 a_1 = a_1 a_2 \quad \text{：不変＝対称(s)} \tag{13}$$

$$a_1 b_2 \xrightarrow{R} a_2 b_1 = b_1 a_2 \tag{14}$$

$$b_1 a_2 \xrightarrow{R} b_2 a_1 = a_1 b_2 \tag{15}$$

$$b_1 b_2 \xrightarrow{R} b_2 b_1 = b_1 b_2 \quad \text{：不変＝対称(s)} \tag{16}$$

つまり，$a_1 a_2$ と $b_1 b_2$ は番号の入れ替えに対して対称(s)であり，操作 R に対する固有関数(固有値は1)となっているが，$a_1 b_2$ と $b_1 a_2$ は，操作を施された結果がもとの関数の定数倍になっていないので，操作 R の固有関数になっていない。ただし，$a_1 b_2$ と $b_1 a_2$ のいずれか一方に操作 R を施すと他方に変換されるからパートナーを形成している[5]。ここで，番号入れ替え操作に対する指標表を作っておくことにしよう。といっても，操作が1つであるからきわめて単純で

---

[1] 言い換えると，振動角運動量の決定。
[2] 既約表現の次元を「縮重度」あるいは「成分」と書いてある成書もある。
[3] たとえば，C_{3v} 点群の既約表現 E である。
[4] このような積を「クロネッカー積」と呼ぶ。
[5] パートナーになっているということは，両者を組み合わせて固有関数を作るための基底関数になりうることを意味する。

あり，操作の結果，対称(+1)か反対称(−1)しかないので，

$$\begin{array}{c|cc} & E & R \\ \hline \mathrm{s} & 1 & 1 \\ \mathrm{a} & 1 & -1 \end{array} \tag{17}$$

となる。表中の s は対称既約表現，a は反対称既約表現を意味しており，E は恒等操作[1]である。a_1b_2 と b_1a_2 に関する操作 E と R による変換を行列表記すると，

$$E(a_1b_2, b_1a_2) = (a_1b_2, b_1a_2) = (a_1b_2, b_1a_2)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{18}$$

$$R(a_1b_2, b_1a_2) = (a_2b_1, b_2a_1) = (b_1a_2, a_1b_2) = (a_1b_2, b_1a_2)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{19}$$

となる。式(18)と式(19)の右辺に現れた変換行列(表現行列)の指標χは $\chi(E) = 2$，$\chi(R) = 0$ であるから，これを，式(17)の指標表を用いて簡約すると[2],

$$\mathrm{s}：\frac{1}{2}(2 \times 1 + 0 \times 1) = 1 \tag{20}$$

$$\mathrm{a}：\frac{1}{2}(2 \times 1 + 0 \times (-1)) = 1 \tag{21}$$

となる。したがって，a_1b_2 と b_1a_2 を基底関数として，操作 R に対して対称(s)な関数と反対称(a)な固有関数がそれぞれ1つずつ形成されることがわかる。基底関数および固有関数の対称性が明らかになったので，射影演算子を利用して固有関数を作ればよい[3]。式(17)の指標表と式(14), (15)の操作 R の演算結果を利用して，s と a の固有関数を作ると，

$$\mathrm{s}：E \cdot a_1b_2 + R \cdot a_1b_2 = a_1b_2 + b_1a_2 \tag{22}$$

$$\mathrm{a}：E \cdot a_1b_2 - R \cdot a_1b_2 = a_1b_2 - b_1a_2 \tag{23}$$

となるから，すでに，対称性が s と判明している式(13)と式(16)の a_1b_1 と a_2b_2 を合わせて式(11)の直積により得られる固有関数をまとめると，s が対称積，a が反対称積の関数であるから，

[1] 本書では，IUPAC の推奨にしたがって，対称操作はイタリック体 E で，既約表現はローマン体 E で記した。(注意：イタリック体を意味する英語 italic は，印刷文字の「斜体」を意味し，「イタリアの」や「イタリア人」を意味する Italian とは異なる。一方，ローマン体を表す英語 roman は印刷文字の「直立体」(upright)を意味し，「ローマの」や「ローマ人」を意味する Roman とは異なる。なお，ギリシャ文字でも斜体はイタリック体，直立体はローマン体と呼ぶ。)

[2] 簡約の式は p. 2の脚注に示した。

[3] 群論にもとづいて(＝指標表を利用して)，既約表現ごとに対称性適応線形結合(Symmetry adapted linear combination; SALC)により分子軌道を組み上げるプロセスとまったく同じである。射影演算子と呼ぶと難しそうに聞こえるが，注目する既約表現の指標が必要になるだけである。

$$\text{対称積(s)：}\quad \begin{cases} a_1a_2 \\ a_1b_2+b_1a_2 \\ b_1b_2 \end{cases} \tag{24}$$

$$\text{反対称積(a)：}\quad a_1b_2-b_1a_2 \tag{25}$$

と分類できることがわかる。

1.2　3次元既約表現の直積および対称積と反対称積

次元を1つ上げて，3次元既約表現に属する2つの系を考えてみよう。次元が1つ増すから $\Gamma=(a_1,b_1,c_1)$ と書いて直積をとると

$$\Gamma\otimes\Gamma=(a_1,b_1,c_1)\otimes(a_2,b_2,c_2) \tag{26-1}$$

$$=(a_1a_2,a_1b_2,a_1c_2,b_1a_2,b_1b_2,b_1c_2,c_1a_2,c_1b_2,c_1c_2) \tag{26-2}$$

となる。番号1と2の入れ替え操作 R に対して，式(26)-2の9個の関数がどのように変換されるかを，式(13)~(16)と同様に調べると，

$$a_1a_2\xrightarrow{R}a_2a_1=a_1a_2\quad\text{：対称(s)} \tag{27}$$

$$a_1b_2\xrightarrow{R}a_2b_1=b_1a_2 \tag{28}$$

$$a_1c_2\xrightarrow{R}a_2c_1=c_1a_2 \tag{29}$$

$$b_1a_2\xrightarrow{R}b_2a_1=a_1b_2 \tag{30}$$

$$b_1b_2\xrightarrow{R}b_2b_1=b_1b_2\quad\text{：対称(s)} \tag{31}$$

$$b_1c_2\xrightarrow{R}b_2c_1=c_1b_2 \tag{32}$$

$$c_1a_2\xrightarrow{R}c_2a_1=a_1c_2 \tag{33}$$

$$c_1b_2\xrightarrow{R}c_2b_1=b_1c_2 \tag{34}$$

$$c_1c_2\xrightarrow{R}c_2c_1=c_1c_2\quad\text{：対称(s)} \tag{35}$$

となり，対称既約表現(a)として a_1a_2，b_1b_2，c_1c_2 の3つが見つかる。それ以外については，「a_1b_2 と b_1a_2」「a_1c_2 と c_1a_2」「b_1c_2 と c_1b_2」の3ペアが，操作 R により相互に入れ替わるパートナーの関係にあるので，各ペアごとに操作 E と R に対する変換行列を作ると，すべて式(18), (19)と同形になり，各ペアから対称既約表現(s)と反対称既約表現(a)が1つずつ生じることになり，3ペア全体から3個の s と3個の a が生じる。したがって，3次元既約表現 Γ の直積 $\Gamma\otimes\Gamma$ の結果として，以下に示す6個の対称積(s)と3個の反対称積(a)が生じることがわかる。

$$
\text{対称積(s)：}\quad \begin{cases} a_1a_2 \\ b_1b_2 \\ c_1c_2 \\ a_1b_2+b_1a_2 \\ a_1c_2+c_1a_2 \\ b_1c_2+c_1b_2 \end{cases} \tag{36}
$$

$$
\text{反対称積(a)：}\quad \begin{cases} a_1b_2-b_1a_2 \\ a_1c_2-c_1a_2 \\ b_1c_2-c_1b_2 \end{cases} \tag{37}
$$

1.3　対称積と反対称積の既約表現の数

1.1および1.2の議論から，一定の規則性が見えてきたのではないだろうか。まず，直積をとった段階(式(12)あるいは式(26)-2)ですでに対称(s)な関数が存在し，その数は次元の数に等しい。次に，直積の結果全体の中から，次元の数に等しい対称な関数を除いた関数が2つずつペアになって対称積と反対称積が同数ずつ生じる。これを式的に表現してみよう。

直積を計算する既約表現の次元を n とすると，直積によって n^2 個の成分(＝基底関数)が生じる。そのうち，すでに対称積となっているものが次元と同じ数 (n) あるから，これを差し引くと $n^2-n = n(n-1)$ となる。この数の半分 $n(n-1)/2$ が反対称積の個数である。一方，対称積の個数は，全体(n^2 個)から反対称積の個数を引いた値であるから， $n^2-[n(n-1)/2] = n(n+1)/2$ となる[1]。したがって，n 次元既約表現同士の直積により生じる対称積と反対称積の個数は,

$$
\boxed{\begin{array}{l} \text{対称積：}\quad \dfrac{n(n+1)}{2} \\[2ex] \text{反対称積：}\dfrac{n(n-1)}{2} \end{array}} \tag{38}
$$

となる。

§2 K_h 点群の直積および対称積，反対称積

2.1　K_h 点群の2次元既約表現の直積

§1では，2次元および3次元の既約表現同士の直積の結果を対称積と反対称積に分類し，それぞれの固有関数の形を明らかにした。本節では，前節の結果を K_h 点群に応用する。2次元

[1] あるいは，反対称積の個数に n を加えた数 $n(n-1)/2+n=(2n+n^2-n)/2=(n^2+n)/2=n(n+1)/2$ としてもよい。

既約表現として $j=1/2$ の状態(たとえば，1つの電子スピン角運動量)を考える。$j=1/2$ には成分として2つの成分 $m_j=1/2,-1/2$ があるから2次元の既約表現である。この2次元既約表現を $\Gamma^{(1/2)}$ と書くと，$\Gamma^{(1/2)}$ 同士の直積は,

$$\Gamma^{(1/2)}\otimes\Gamma^{(1/2)}=\Gamma^{(1)}+\Gamma^{(0)} \tag{39}$$

となる。これは，前述したように，$j_1=j_2=1/2$ を式(7)に代入すると $J=1,0$ が得られることに対応している(式(8)で $j=1/2$ としても同じである)。1つの J に含まれる成分の数(多重度)は $2J+1$ であるから，$J=1$ は3個，$J=0$ は1個の成分を有する。

ここでは，2次元($n=2$)の既約表現の直積を考えているから，式(38)に $n=2$ を適用すると，対称積が $2(2+1)/2=3$個，反対称積が $2(2-1)/2=1$個あることがわかるが，これらの個数は直前に計算した $J=1$ と $J=0$ それぞれの多重度とぴったり一致している。数の対応から，$J=1$ に対応する $\Gamma^{(1)}$ が対称積，$J=0$ に対応する $\Gamma^{(0)}$ が反対称積であるとわかり,

$$\Gamma^{(1/2)}\otimes\Gamma^{(1/2)}=\Gamma^{(1)}+[\Gamma^{(0)}] \tag{40}$$

が得られる。

2.2 K_h 点群の3次元既約表現の直積

次に，3次元既約表現同士の直積を考える。3次元既約表現としては，成分 m_j として $m_j=1,0,-1$ の3つをもつ $j=1$ を考えればよい。3次元既約表現を $\Gamma^{(1)}$ と書くと，$\Gamma^{(1)}$ 同士の直積は,

$$\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(2)}+\Gamma^{(1)}+\Gamma^{(0)} \tag{41}$$

となる。これは，式(7)に $j_1=j_2=1$ を代入すると $J=2,1,0$ が得られることに対応している。各 J に含まれる成分(多重度 $2J+1$)は，$J=2$ が5個，$J=1$ が3個，$J=0$ が1個である。$\Gamma^{(1)}$ は3次元($n=3$)の既約表現であるから，式(38)に $n=3$ を適用すると，対称積が $3(3+1)/2=6$個，反対称積が $3(3-1)/2=3$個 あることがわかる。2次元の場合と違って，直積の結果が3つの既約表現になるので，これら3つの既約表現がどのように組み合わさって5個の対称積と3個の反対称積に対応するか考える必要があるが，5個 + 3個 + 1個 を6個と3個に分ける問題であるから，$(5+1)$個 と3個に分ければよい。つまり，$J=2$ と $J=0$ に対応する $\Gamma^{(2)}$ と $\Gamma^{(0)}$ が対称積，$J=1$ に対応する $\Gamma^{(1)}$ が反対称積と判明し，最終的に

$$\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(2)}+[\Gamma^{(1)}]+\Gamma^{(0)} \tag{42}$$

を得る。

2.3 K_h 点群の4次元既約表現の直積

さらに，4次元既約表現同士の直積を考える[1]。4次元既約表現としては，成分 m_j として $m_j=3/2,1/2,-1/2,-3/2$ の4つをもつ $j=3/2$ の場合を考えればよい。4次元既約表現を $\Gamma^{(3/2)}$ と書くと，$\Gamma^{(3/2)}$ 同士の直積は,

[1] 同じパターンで少しクドく感じられるかもしれませんが，しだいに規則性が見えてきますので辛抱ください。

$$\Gamma^{(3/2)} \otimes \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(0)} \tag{43}$$

となる。これは，式(7)に $j_1 = j_2 = 3/2$ を代入すると $J = 3, 2, 1, 0$ が得られることに対応している。各 J に含まれる成分(多重度 $2J+1$)は，$J=3$ が7個，$J=2$ が5個，$J=1$ が3個，$J=0$ が1個である。$\Gamma^{(3/2)}$ は4次元($n=4$)の既約表現であるから，式(38)に $n=4$ を適用すると，対称積は $4(4+1)/2=10$個，反対称積は $4(4-1)/2=6$個 あることがわかる。式(43)右辺の4つの既約表現を組み合わせて成分10個と成分6個の組に分ける必要があるが，7個 + 5個 + 3個 + 1個 を10個と6個に分ける方法は $(7+3)$個 と $(5+1)$個 のみである。したがって，$J=3$ と $J=1$ に対応する $\Gamma^{(3)}$ と $\Gamma^{(1)}$ が対称積，$J=2$ と $J=0$ に対応する $\Gamma^{(2)}$ と $\Gamma^{(0)}$ が反対称積と判明し，最終的に

$$\Gamma^{(3/2)} \otimes \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(3)} + [\Gamma^{(2)}] + \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{44}$$

を得る。

2.4　K_h 点群の直積の一般式

2.1~2.3で得られた式

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{45}$$

$$\Gamma^{(1)} \otimes \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(2)} + [\Gamma^{(1)}] + \Gamma^{(0)} \tag{46}$$

$$\Gamma^{(3/2)} \otimes \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(3)} + [\Gamma^{(2)}] + \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{47}$$

をながめると規則性が見えてくる(であろう)。つまり，同じ j をもつ2つの既約表現の直積をとると，系全体の J として $J = 2j$，$2j-2$，$2j-4$，…が対称積となり，$J = 2j-1$，$2j-3$，$2j-5$，…が反対称積となるという規則性である。一般式として表現すると，

$$\boxed{\Gamma^{(j)} \otimes \Gamma^{(j)} = \Gamma^{(2j)} + [\Gamma^{(2j-1)}] + \Gamma^{(2j-2)} + [\Gamma^{(2j-3)}] + \Gamma^{(2j-4)} + \cdots} \tag{48}$$

となる[1]。これが，本書の大きな目標の1つ「K_h 点群に含まれる同じ既約表現の直積の結果を対称積と反対称積に簡単に分類する方法(式)」である[2]。

§3 K_h 点群の対称積，反対称積の具体系への応用

3.1　p^2電子配置の term 決定

前節で得られた式(48)を具体的な原子・分子系に応用してみよう。ここでは，1つの p 軌道に2個の電子が入っている p^2 電子配置を考える。1個の電子の軌道角運動量量子数 l は $l=1$ であり，スピン量子数 s は $s=1/2$ であるから，軌道関数は3次元既約表現，スピン関数は2次元既約表現として考えることができる。3次元既約表現同士の直積は式(42)，2次元既約表現同士の直積は式(40)ですでに得ているが，いずれの場合も式(48)を利用すればよい。

---

[1] この式から，同じ既約表現が1つしか現れないことがわかる。また，右辺の終端は $\Gamma^{(0)}$ であるが，$\Gamma^{(0)}$ は j が整数のとき対称積であり，j が半整数のとき反対称積となる。

[2] ナント，恐ろしく単純である。

表1. p^2 電子配置により生じる term

軌道関数	スピン関数	Term
$\Gamma^{(2)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^{1}D
$[\Gamma^{(1)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^{3}P
$\Gamma^{(0)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^{1}S

$$\text{軌道関数：}\quad \Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(2)}+[\Gamma^{(1)}]+\Gamma^{(0)} \tag{49}$$

$$\text{スピン関数：}\ \Gamma^{(1/2)}\otimes\Gamma^{(1/2)}=\Gamma^{(1)}+[\Gamma^{(0)}] \tag{50}$$

となる。軌道関数とスピン関数の積で電子状態の波動関数が形成されるが，電子は Fermi 粒子であるから，電子交換によって電子状態の波動関数が符号を変える(＝反対称関数)必要がある。したがって，軌道関数が対称積であればスピン関数は反対称積でなければならず，逆に，軌道関数が反対称積であればスピン関数が対称積でなければならない。この条件を満たす組み合わせを書き上げると表1となる。なお，式(49)右辺は$\Gamma^{(L)}$で書かれており，通常，$L=2,1,0$ に D, P, S の記号を対応させる。また，term 記号では，スピンについては量子数 S ではなく，スピン多重度 $2S+1$ を(左肩に)記す。なお，p^2 電子配置ではなく pp 電子配置の場合には，軌道関数とスピン関数の対称，反対称を考慮しなくてもよいから，式(49)と式(50)の[　]を意識せずすべての組み合わせを考えればよいので，生じる term は ^{3}D，^{1}D，^{3}P，^{1}P，^{3}S，^{1}S となる。p^2 電子配置で ^{1}D，^{3}P，^{1}S が残り，^{3}D，^{1}P，^{3}S が消失しているのは Pauli 原理[1]の反映である。

同じ軌道に2個の電子を配置して生じる電子状態の term を決定する際，Pauli 原理を満足するように，各軌道に電子スピンを表す上・下の矢印を書き込みながら作業を進める方法もあるが[2]，本書で示した方法の方が，“矢印法”よりもはるかに容易である。また，p^n 電子配置と p^{6-n} 電子配置は同じ term を形成するので[3]，表1は p^4 電子配置で生じる term にも適用できる。

式(50)の直積は式(11)と同じ意味であるから，対称積，反対称積の関数形として式(24), (25)をそのまま利用することができる。慣習に従って，$m_s=1/2$ をα，$m_s=-1/2$ をβと書けば，スピン関数$\Gamma^{(S=1)}$および$\Gamma^{(S=0)}$は，

$$\Gamma^{(S=1)}=\begin{cases}\alpha_1\alpha_2 & :\ M_S=1\\ \alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2 & :\ M_S=0\\ \beta_1\beta_2 & :\ M_S=-1\end{cases} \tag{51}$$

[1] Fermi 粒子1対の交換に対して全波動関数は逆符号(反対称)になり，Bose 粒子の交換では不変(対称)という，量子力学の基本原理。
[2] その他にも，表やグラフを用いる方法もあるが，手間は矢印法とほとんど同じである。
[3] これを「正孔則」と呼ぶ。

$$\Gamma^{(S=0)} = \alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2 \quad : \ M_S = 0 \tag{52}$$

となる。ここで，

$$M_S = \sum_{i=1}^{2} m_{s_i} \tag{53}$$

である[1](添字 i は電子に付けた番号)。$S = 1$ は3重項(triplet; $2S+1=3$)，$S = 0$ は1重項(singlet; $2S+1=1$)であるから，確かに，3重項が対称積(電子交換に対して対称)，1重項が反対称積(電子交換に対して反対称)となっている。

3.2 p^2電子配置の *L–S* coupling と *jj*-coupling

3.1において，p^2 電子配置から3つの term，^1D，^3P，^1S が生じることを明らかにした。スピン–軌道相互作用が小さい場合は，各電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}_i$ 同士が合成されて[2]全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ が形成され，スピン角運動量についても，各電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{s}_i$ 同士が合成されて全スピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ が形成される。小さい(がゼロではない)スピン–軌道相互作用により，$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ の間に相互作用が生じ，$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ から全角運動量 $\boldsymbol{J}(=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})$ が形成される。これを，*L–S* coupling(または Russell–Saunders coupling)と呼ぶ。全角運動量量子数 J は

$$J = L+S,\ L+S-1,\ \cdots,\ |L-S| \tag{54}$$

で与えられるから，3つの term それぞれにスピン–軌道相互作用を考慮すると，

$$^1D \longrightarrow {}^1D_2 : \qquad J = 2 \tag{55}$$

$$^3P \longrightarrow {}^3P_{2,1,0} : \quad J = 2, 1, 0 \tag{56}$$

$$^1S \longrightarrow {}^1S_0 : \qquad J = 0 \tag{57}$$

が得られる。

一方，スピン–軌道相互作用が大きい場合は，まず，各電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{l}_i$ とスピン角運動量 $\boldsymbol{s}_i$ が合成されて $\boldsymbol{j}_i(=\boldsymbol{l}_i+\boldsymbol{s}_i)$ を形成し，さらに，個々の電子の $\boldsymbol{j}_i$ 同士が合成されて全角運動量 $\boldsymbol{J}(=\Sigma\,\boldsymbol{j}_i)$ が形成される。これを *jj*-coupling と呼ぶ。1個の p 電子の l と s は $l=1$，$s=1/2$ であるから，とりうる j は $j=3/2, 1/2$ となる。p^2 電子配置を *jj*-coupling で扱うことは，$j=3/2, 1/2$ をもつ電子が2個ある場合として考えることになるから，(j_1, j_2) = $(1/2, 1/2)$，$(1/2, 3/2)$，$(3/2, 3/2)$ の3通りの組み合わせが可能である。これらの組み合わせのうち，(j_1, j_2) = $(1/2, 1/2)$，$(3/2, 3/2)$ は，1つの p 軌道にある電子が同じ量子数 j をもっているから，$j=1/2$ および3/2に対応する<u>同じ既約表現の直積</u>として考える必要がある(から，式(48)を利用する)。これに対して，(j_1, j_2) = $(1/2, 3/2)$ の場合は，異なる既約表現(をもつ状態)の直積であるから

[1] 要するに，個々の電子の射影軸方向の成分の代数和。

[2] 軌道角運動量同士およびスピン角運動量同士のカップリングは電子間反発(クーロン反発)による相互作用が原因であり，軌道角運動量とスピン角運動量の間の相互作用(スピン–軌道相互作用)はそれぞれの角運動量にもとづく磁気的相互作用(磁気モーメント間の相互作用)が原因である。

対称積, 反対称積を考慮する必要はなく, 直積の結果生じるすべての既約表現に対応する term が生じる。 j_1 と j_2 の合成は式(7)に従えばよいから，$(j_1, j_2) = (1/2, 1/2)$，$(1/2, 3/2)$，$(3/2, 3/2)$ に対応する直積は，それぞれ

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{58}$$

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(1)} \tag{59}$$

$$\Gamma^{(3/2)} \otimes \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(3)} + [\Gamma^{(2)}] + \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{60}$$

となる。式(58)および式(60)の右辺のうち，電子交換に対して反対称な既約表現(反対称積)だけが許され，式(59)については右辺すべての既約表現が許されるから，全角運動量 J として以下に示すものが生じる(式(58)の $J = 1$ および式(60)の $J = 3, 1$ は Pauli 原理により禁止される[1])。

$$(j_1, j_2) = (1/2, 1/2) \quad \longrightarrow \quad J = 0 \tag{61}$$

$$(j_1, j_2) = (1/2, 3/2) \quad \longrightarrow \quad J = 2, 1 \tag{62}$$

$$(j_1, j_2) = (3/2, 3/2) \quad \longrightarrow \quad J = 2, 0 \tag{63}$$

したがって, L–S coupling と jj-coupling から矛盾なく同じ J の値(2, 2, 1, 0, 0)が生じていることがわかる。両者の相関を考えるにはエネルギー関係が必要となるが，L–S coupling 系に Hund の規則[2]を適用すると，エネルギーが低い方から ^{3}P，^{1}D，^{1}S となる。また，^{3}P から生じる3

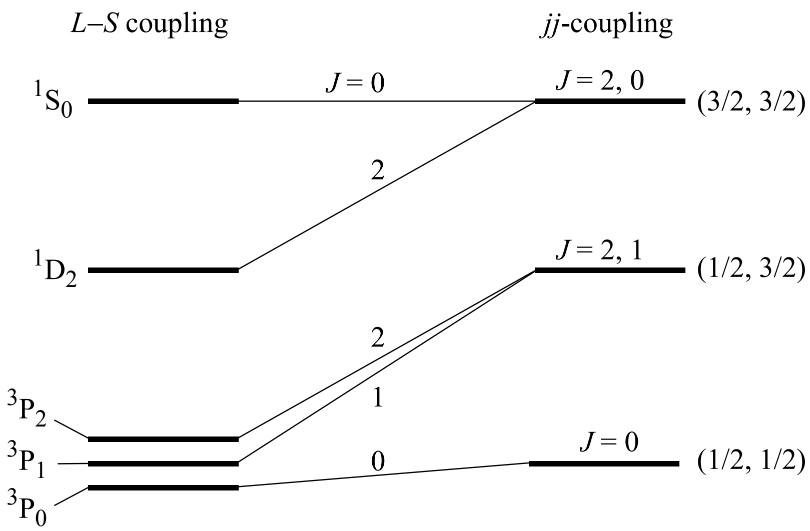

図1. p^2 電子配置のL–S couplingとjj-couplingの相関図
(縦軸(エネルギー)は正確ではない)

---

[1] j は軌道やスピンの意味を失っているので，Pauli 原理を考慮するのは，一見，難解に感じられるが，本書の方法によれば，いかなる j についても簡単に Pauli 原理を考慮した結果を得ることができる。

[2] 1つの電子配置から生じる電子状態(term)のエネルギー関係は，(1)スピン多重度が大きい状態ほどエネルギーが低く，(2)同じスピン多重度の状態の中では，軌道角運動量が大きい状態ほどエネルギーが低い，という規則。

つの $J=2,1,0$ のエネルギーは，(p^2 配置の場合)p 軌道に入りうる電子(6個)の半分未満しか電子が入っていないから，低い方から $J=0,1,2$ となる。よって，*L*–*S* coupling で生じる状態のエネルギーは，低い方から順に $^3P_0$，$^3P_1$，$^3P_2$，$^1D_2$，$^1S_0$ となる，一方の *jj*-coupling でも，p 軌道の半分未満しか電子が入っていないから，$j=1/2$ の方が $j=3/2$ よりも低エネルギーであると判断できるから，エネルギーが低い順に $(1/2,1/2)$，$(1/2,3/2)$，$(3/2,3/2)$ となり，両系の相関を描くと図1のようになる[1]。

3.3　d^2電子配置の term 決定

d 電子は軌道角運動量量子数 $l=2$ であるから，軌道関数は5次元既約表現となる($m_l=2,1,0,-1,-2$)。2電子系であるから，スピン関数は p^2 の場合と同じである。式(48)を適用すれば，軌道関数とスピン関数それぞれの直積の結果が次のように得られる。

$$\text{軌道関数：}\quad \Gamma^{(2)}\otimes\Gamma^{(2)}=\Gamma^{(4)}+[\Gamma^{(3)}]+\Gamma^{(2)}+[\Gamma^{(1)}]+\Gamma^{(0)} \tag{64}$$

$$\text{スピン関数：}\quad \Gamma^{(1/2)}\otimes\Gamma^{(1/2)}=\Gamma^{(1)}+[\Gamma^{(0)}] \tag{65}$$

軌道関数とスピン関数の積が反対称関数になるように組み合わせると，表2のようになる。d^2 電子配置の term を矢印法で決定しようとするとウンザリするほど冗長な作業になるが，本書の方法によれば“ほぼ一瞬”に term を得ることができる。正孔則により d^2 電子配置から生じる term は d^8 電子配置と同じである。d^2 電子配置の *L*–*S* coupling と *jj*-coupling の相関を図2に示す。p^2 電子配置の場合にも述べたように，*L*–*S* coupling と *jj*-coupling はスピン–軌道相互作用の大きさの両極端な場合に対応しており，現実の系では両者の中間状態のものが多い。

表2. d^2 電子配置により生じる term

軌道関数	スピン関数	Term
$\Gamma^{(4)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1G
$[\Gamma^{(3)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^3F
$\Gamma^{(2)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1D
$[\Gamma^{(1)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^3P
$\Gamma^{(0)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1S

[1] ただし，現実には，完全に *L*–*S* coupling 系あるいは完全に *jj*-coupling 系というわけではなく，両者の中間の状態である場合が多いので，*L*–*S* coupling と *jj*-coupling は系を記述するための原形の違いということになる。

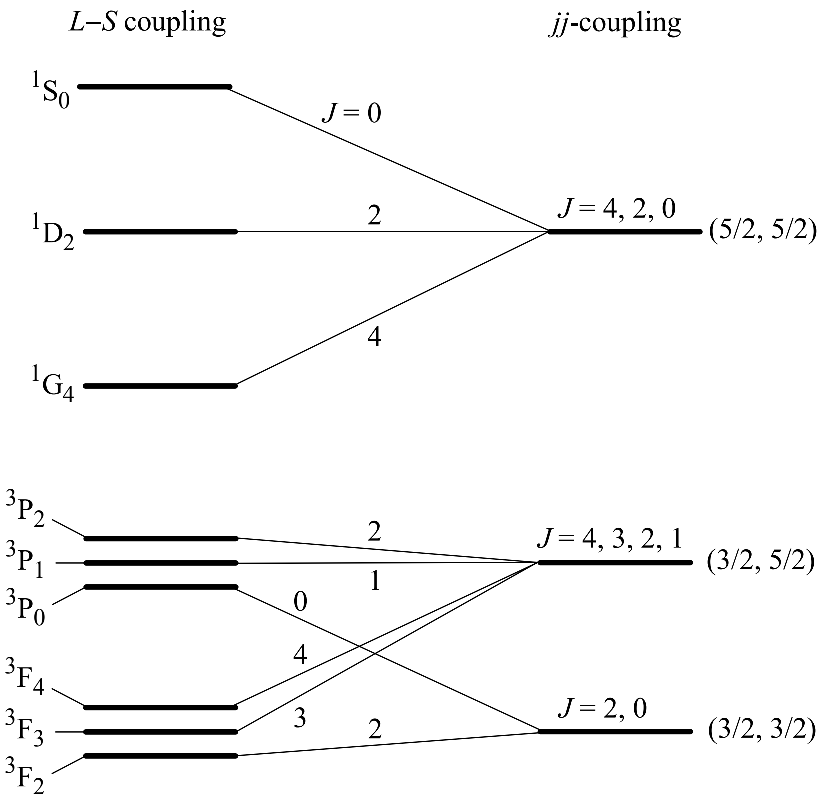

図2. d^2 電子配置の*L*–*S* couplingと*jj*-couplingの相関図
(縦軸(エネルギー)は正確ではない)

3.4 f^2電子配置の term 決定

実際上は，前節のd^2電子配置までで十分かもしれないが，2電子配置の term が一瞬に得られることを“楽しむ”ために，f^2 電子配置を扱ってみよう。f 電子の軌道関数は量子数$l = 3$であり，成分が$m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$であるから7次元既約表現となる。軌道関数とスピン関数それぞれの直積の結果は，式(48)により

$$\text{軌道関数：}\quad \Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(3)} = \Gamma^{(6)} + [\Gamma^{(5)}] + \Gamma^{(4)} + [\Gamma^{(3)}] + \Gamma^{(2)} + [\Gamma^{(1)}] + \Gamma^{(0)} \tag{66}$$

$$\text{スピン関数：}\quad \Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \tag{67}$$

となる。全波動関数の電子交換に対する反対称性を満足する term を表3にまとめる。この系を矢印法で扱うと91個の図を書かなければならないが，本法であれば式(66)と式(67)の2本だけですべての term を“一瞬に”得ることができる。

表3. f^2 電子配置により生じる term

軌道関数	スピン関数	Term
$\Gamma^{(6)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1I
$[\Gamma^{(5)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^3H
$\Gamma^{(4)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1G
$[\Gamma^{(3)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^3F
$\Gamma^{(2)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1D
$[\Gamma^{(1)}]$	$\Gamma^{(1)}$	^3P
$\Gamma^{(0)}$	$[\Gamma^{(0)}]$	^1S

球対称点群(K_h)の直積と対称積・反対称積

1984年　2月27日　初版第1刷
1988年　5月17日　第2版第1刷
2004年　2月24日　第3版第1刷
2021年　9月23日　第4版第11刷

著者　山﨑　勝義
発行　漁火書店　　検印　山﨑

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス