28. 振動準位の既約表現決定法

振動準位の既約表現決定法

§0 疑問の発生

分子の縮重振動の励起によって振動角運動量が生じ，各角運動量に対応する量子状態は振動角運動量量子数 l により区別される。たとえば，文献1, Fig. 52(a) (p.128)に，直線3原子分子の変角振動(既約表現：π)[1]のエネルギー準位図が描かれており，振動準位 $v=1$ が $l=1$ を，$v=2$ が $l=0,2$ を，$v=3$ が $l=1,3$ を，$v=4$ が $l=0,2,4$ を，…もつ様子が示されている(図には $v=6$ まで描かれている)。初学者は，まず，振動角運動量 l が偶数の振動準位では0から v までをとり，l が奇数の振動準位では1から v までをとる理由がわからず戸惑い(Q1)[2]，次に，l の値が1つおきになる理由が理解できなくてさらに戸惑う(Q2)という状況に陥る(ことがある)[3]。ただ，直線分子の場合には，π が分子軸方向の大きさ1の角運動量[4]に対応することは(なんとか)イメージでき，さらに，分子軸に沿って2つの向きがあるから，それぞれを $\rightarrow$ と $\leftarrow$ で表すと(それぞれが，+1と−1に対応)，たとえば，$v=3$ の場合，文献1, p.128にも書かれているように，3つの矢印を組み合わせる方法として，

$$l=3:\ \begin{matrix}\rightarrow\\\rightarrow\\\rightarrow\end{matrix}\ \text{と}\ \begin{matrix}\leftarrow\\\leftarrow\\\leftarrow\end{matrix}$$

$$l=1:\ \begin{matrix}\leftarrow\\\rightarrow\\\rightarrow\end{matrix}\ \text{と}\ \begin{matrix}\rightarrow\\\leftarrow\\\leftarrow\end{matrix}$$

が可能であり，v が奇数であるから l の最小値が1になること(偶数の v について同様の図を描くと l の最小値が0になる)，および l の値が1つおき($l=3$ と1)になることは(ひとまず)理解できる[5]。一方，非直線形分子について，文献1, p.128は次のように解説している。

> (直線分子と)同様に，C_{3v} 点群の e 振動(2重縮重振動)の準位 $v=2$ では3重縮重状態が生じ，それらが1つの $l=0$ と1つの $l=2$ の状態に分裂する。しかし，直線形分子と違って，l はもはや角運動量ではなく，すでに見たように，$l=2$ は $l=1$ と等価であるから(Q3)，$l=2$ の既約表現は E である。したがって，$(\mathrm{e})^2=\mathrm{A}_1+\mathrm{E}$ となる(Q5)。$v=3$ では，直線分子のように2つの(2重)縮重状態 $l=1$ と $l=3$ が生じる。しかし，$l=3$ は $l=0$ と等価であるから(Q3)，$l=0$ をもつ2つの無縮重準位に分裂し，それらは群論より A_1 と A_2 となる(Q4)。したがって，$(\mathrm{e})^3=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$ となる(Q5)。

---

1 振動モードの既約表現は小文字(upright)で記し，状態の既約表現は大文字(upright)で記す。

2 本節の(Q1), (Q2), …は初学者の疑問になりやすい箇所を示している。

3 これらの戸惑いは筆者自身の学生時代の戸惑いです。

4 原子の軌道 s, p, d, f, …が軌道角運動量0, 1, 2, …に対応し，直線分子の電子の分子軸方向の軌道 $\sigma, \pi, \delta, \phi$, …に対応する角運動量が0, 1, 2, …であることから，π振動の角運動量が1であることは(なんとか)想像できる。物理量としての大きさの単位が $\hbar$ であるから，1という値は角運動量の大きさが $\hbar$ であることを意味する。

5 しかし，このような矢印で理解するよりも，角運動量の合成という意味で，群論にもとづいて固有関数の対称性(既約表現)により理解する方がはるかに合理的である。

ここで，初学者は次のような疑問をもつのではないだろうか[1]。

(Q3) $v=2$ に関する“$l=2$ は $l=1$ と等価である”という説明，および $v=3$ に関する“$l=3$ は $l=0$ と等価である”という説明は，文献1，p.89の解説にもとづいているが，同書 p.89の解説は縮重振動の基音[2]を l というパラメータで分類する解説であり，パラメータ l は縮重振動により生じる振動回転角運動量 l に直接対応していない。パラメータ l の等価性を利用しないで，$(\mathrm{e})^2=\mathrm{A}_1+\mathrm{E}$ および $(\mathrm{e})^3=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$ を得る方法はないのだろうか。
(Q4) $v=2$ の $l=0$ に既約表現 A_1 を対応させているが，引き続く $v=3$ の $l=3$ については，$l=3$ が2つの $l=0$ に等価であることから既約表現 A_1 と A_2 に対応させている。しかし，2つの $l=0$ が A_1 と A_2 に対応する根拠はよくわからない。この難解さもパラメータ l を用いたことが原因であるから，(パラメータ $l=3$ ではなく)振動角運動量 $l=3$ の状態の既約表現をズバリ与える方法がほしい。
(Q5) $(\mathrm{e})^2=\mathrm{A}_1+\mathrm{E}$ や $(\mathrm{e})^3=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$ のように，1つの v に含まれる全既約表現ではなく，振動準位 v と振動角運動量 l の2つの量子数で指定される状態の既約表現を直接知る方法はないのだろうか。

振動準位および振動角運動量準位の既約表現(対称性)の決定は，単に分類法として意味があるわけではなく，光学遷移の選択則や準位間の相互作用(摂動)の検討のために欠かせない作業である。本書は，無縮重振動および縮重振動の任意の準位 v の既約表現[3]および縮重振動の準位 v に含まれる振動角運動量ごとの既約表現の決定法を理解するために書かれたmonograph である[4]。

§1 振動の波動関数およびエネルギー固有値

N 個の原子からなる分子の各原子はそれぞれ3個 (x, y, z) の自由度(座標)をもつから，分子全体の運動自由度は $3N$ であり，そのうち，重心運動に3個，回転運動に2個(直線形分子)または3個(非直線形分子)の自由度が割りあてられる結果，振動運動は $3N-5$ 個(直線形分子)または $3N-6$ 個(非直線形分子)の自由度をもつ。振動運動の自由度を n と書き，i 番目の基準座標を Q_i と書くと，振動の運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V は，それぞれ，

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\dot{Q}_i^2 \tag{1}$$

[1] 筆者の経験にもとづいた勝手な想像です。
[2] 基音(fundamental)とは振動準位 $v=1$ の意味である。Fundamental frequency あるいは normal frequency は準位 $v=1$ と $v=0$ の間のエネルギー差に相当する光の振動数である。
[3] Herzberg は文献1, p.125で“If a degenerate vibration is excited to higher vibrational states of quantum number v_j, the resultant species are not as easily obtained.”と述べている。
[4] 本書は，主に文献2および3の解説を参考にして書かれている。

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\lambda_i Q_i^2 \tag{2}$$

と表すことができる。これより，Schrödinger 方程式を作ると，

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial^2\psi_{\mathrm{v}}}{\partial^2 Q_i}+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\lambda_i Q_i^2\psi_{\mathrm{v}} = E_{\mathrm{v}}\psi_{\mathrm{v}} \tag{3}$$

となるが，固有関数 ψ_{v} と固有エネルギー E_{v} は基準座標ごとに分解することができて，

$$\psi_{\mathrm{v}} = \psi(Q_1)\psi(Q_2)\cdots\psi(Q_n) \tag{4}$$

$$E_{\mathrm{v}} = E(1)+E(2)+\cdots+E(n) \tag{5}$$

となり，1つの基準座標 i についての Schrödinger 方程式は次の形になる。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\partial^2\psi(Q_i)}{\partial^2 Q_i}+\frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2\psi(Q_i) = E(i)\psi(Q_i) \tag{6}$$

この方程式を解くと，基準振動 i の固有値と固有関数が

$$E_{v_i} = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_i = \left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{7}$$

$$\psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i}\mathrm{e}^{-\frac{\gamma_i}{2}Q_i^2}H_{v_i}(\gamma_i^{1/2}Q_i) \tag{8}$$

と得られる。ここで，諸量間の関係は，

$$\gamma_i = \frac{4\pi^2\nu_i}{h} = \frac{2\pi\nu_i}{\hbar} = \frac{\omega_i}{\hbar} = \frac{\lambda_i^{1/2}}{\hbar} \tag{9}$$

である[1]。なお，$v_i = 0, 1, 2, \cdots$ は振動量子数，ν_i は(古典的)振動数，ω_i は(古典的)角振動数，H_{v_i} は v_i 次の Hermite 多項式である。$z = \gamma_i^{1/2}Q_i$ とおいて $v_i = 0 \sim 10$ の Hermite 多項式を具体的に表すと，

$$H_0(z) = 1 \tag{10}$$

$$H_1(z) = 2z \tag{11}$$

$$H_2(z) = 4z^2-2 \tag{12}$$

$$H_3(z) = 8z^3-12z \tag{13}$$

$$H_4(z) = 16z^4-48z^2+12 \tag{14}$$

[1] 本書の γ_i を文字 α_i で書いている成書も多いが，本書の γ_i を文字 α_i^2 に置き換えて記述している成書もあるので，対応に注意する必要がある。

$$H_5(z)=32z^5-160z^3+120z \tag{15}$$

$$H_6(z)=64z^6-480z^4+720z^2-120 \tag{16}$$

$$H_7(z)=128z^7-1344z^5+3360z^3-1680z \tag{17}$$

$$H_8(z)=256z^8-3584z^6+13440z^4-13440z^2+1680 \tag{18}$$

$$H_9(z)=512z^9-9216z^7+48384z^5-80640z^3+30240z \tag{19}$$

$$H_{10}(z)=1024z^{10}-23040z^8+161280z^6-403200z^4+302400z^2-30240 \tag{20}$$

となる。また，N_{v_i} は規格化定数であり

$$N_{v_i}=\left[\left(\frac{\gamma_i}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{2^{v_i}(v_i!)}\right]^{1/2} \tag{21}$$

で表される。

§2 無縮重基準振動の基音の既約表現(対称性)[1]

分子のポテンシャルエネルギーは式(2)で表されている。

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\lambda_i Q_i^2=\frac{1}{2}(\lambda_1 Q_1^2+\lambda_2 Q_2^2\cdots+\lambda_n Q_n^2) \tag{22}$$

式(9)からわかるように，係数 λ_i は基準座標 Q_i に沿う振動の振動数に対応しているから，λ_i がすべて異なる場合は，すべての基準振動が無縮重振動となる。分子が属している点群の対称操作を施してもポテンシャルエネルギーに変化はないから[2]，操作前後ですべての Q_i^2 に変化はない。したがって，操作後の基準座標 Q_i' は Q_i のままか逆符号の $-Q_i$ に限られる。つまり，無縮重基準座標は対称操作 R に対して，対称か反対称のいずれかである。

$$Q_i \xrightarrow{R} Q_i'=\begin{cases}+Q_i & (\text{対称})\\ -Q_i & (\text{反対称})\end{cases} \tag{23}$$

式(23)において，対称なときの係数+1と反対称なときの係数–1を群論の言葉で表現すると「変換行列」となる。単なる数字なのに“行列”という名称をもつことに違和感を感じるかもしれないが，成分が1つしかない1行1列の行列である。1行1列の行列は成分自身が(行列の)指

[1] 既約表現の意味で対称性という言葉を使うことがあるが，対称性という言葉はやや漠然としているので，本書では多くの場合，既約表現を用いる。なお，既約表現の英語訳は irreducible representation であるが，symmetry species，あるいは単に，species と表現されることも多い。

[2] 対称操作を施したときポテンシャルエネルギーが変化すると，分子はその対称操作に対応する対称要素をもっていないことになる。言い換えると，ポテンシャルエネルギーを変化させない操作が対称操作である。

標[1]であるから，基準座標(振動) Q_i の操作 R に関する指標を $\chi_R^{(i)}$ と書けば，式(23)は

$$Q_i \xrightarrow{R} Q_i' = \chi_R^{(i)} Q_i \tag{24}$$

と表される。

次に，具体的な振動準位の波動関数が対称操作によってどのように変化するか見てみよう。まず，すべての基準振動が基底準位($v_i = 0$)の場合を考える。このとき，式(8)は

$$\psi_0(Q_i) = N_0\,\mathrm{e}^{-\frac{\gamma_i}{2}Q_i^2} \tag{25}$$

の形になるから，これを式(4)に代入すると，分子全体の振動波動関数として

$$\psi_\mathrm{v} = N\,\mathrm{e}^{-\left(\frac{\gamma_1}{2}Q_1^2 + \frac{\gamma_2}{2}Q_2^2 + \cdots + \frac{\gamma_n}{2}Q_n^2\right)} \tag{26}$$

が得られる[2]。無縮重基準座標は式(23)に従って変換し， Q_i^2 はすべて不変であるから，いかなる対称操作によっても波動関数は変化しない($\psi_\mathrm{v} \xrightarrow{R} \psi_\mathrm{v}$)。これを群論の言葉で表現すると「全対称」となり，基底振動準位の振動波動関数はどのような分子でも全対称既約表現に属している[3]。

次に，基準座標のうちの1つ(Q_k)に沿う振動だけが $v_k = 1$ に励起している場合を考えよう。このとき， Q_k に沿う振動の波動関数は次の形になり[4]，

$$\psi_1(Q_k) = N\,\mathrm{e}^{-\frac{\gamma_k}{2}Q_k^2} Q_k \tag{27}$$

その他の基準振動は式(25)の形をもつから，分子全体の振動波動関数は

$$\psi_\mathrm{v}^{(k)} = \psi_0(Q_1)\psi_0(Q_2)\cdots\psi_1(Q_k)\cdots\psi_0(Q_n) = N\,\mathrm{e}^{-\left(\frac{\gamma_1}{2}Q_1^2 + \frac{\gamma_2}{2}Q_2^2 + \cdots + \frac{\gamma_n}{2}Q_n^2\right)} Q_k \tag{28}$$

となる[5]。したがって，波動関数の変換は式(23)あるいは式(24)のように， Q_k で決まること(Q_k と同じ)になる($\psi_\mathrm{v}^{(k)} \xrightarrow{R} \chi_R^{(k)}\psi_\mathrm{v}^{(k)}$)。これを群論的に表現すると， Q_k に沿う振動だけが $v_k = 1$ に励起しているとき，分子全体の振動波動関数は基準座標 Q_k と同じ既約表現に属する，となる。なお，指数関数部は対称操作によって変化しないから，今後は定数 U として表記する。

$$U \equiv \mathrm{e}^{-\left(\frac{\gamma_1}{2}Q_1^2 + \frac{\gamma_2}{2}Q_2^2 + \cdots + \frac{\gamma_n}{2}Q_n^2\right)} \tag{29}$$

次に，2つの基準振動 Q_k と Q_l がそれぞれ $v_k = 1$ と $v_l = 1$ に励起している場合を考えよう。

---

1 行列の指標は行列の対角成分の和である。
2 今後，規格化定数の大きさを考慮しなくてもよい場合は，単に N と記す。
3 電子状態を含めた振電状態の既約表現は電子状態と振動状態の既約表現の直積であるから，振動状態が全対称であれば，振電状態の既約表現は電子状態の既約表現と同じになる。
4 Hermite 多項式に含まれている係数 $2\gamma_k^{1/2}$ は規格化定数に含めた。
5 $\psi_\mathrm{v}^{(k)}$ は基準振動 k が振動励起していることを表している。

この場合，分子全体の振動波動関数は

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(k,l)} = NUQ_kQ_l \tag{30}$$

となる。Q_k および Q_l の変換

$$Q_k \xrightarrow{R} \chi_R^{(k)} Q_k \tag{31}$$

$$Q_l \xrightarrow{R} \chi_R^{(l)} Q_l \tag{32}$$

にもとづいて，Q_kQ_l の変換は

$$Q_kQ_l \xrightarrow{R} \chi_R^{(k)} \chi_R^{(l)} Q_kQ_l \tag{33}$$

と書けるから，波動関数の変換が

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(k,l)} \xrightarrow{R} \chi_R^{(k)} \chi_R^{(l)} \psi_{\mathrm{v}}^{(k,l)} \tag{34}$$

で表され，振動波動関数の操作 R による変換の係数は基準座標 Q_k と Q_l の操作 R による変換の係数の積となる。これを群論的に表現すると，基準座標 Q_k と Q_l の両方がそれぞれ $v=1$ に励起した準位の既約表現は Q_k と Q_l の既約表現の直積で与えられる，となる。

§3 無縮重基準振動の倍音[1]の既約表現

ある1つの(無縮重)基準座標 Q_k が $v_k = 2$ に励起した準位の変換を考えよう。基準座標 Q_k に沿う振動の波動関数は式(8)および式(12)により

$$\psi_2(Q_k) = N\,\mathrm{e}^{-\frac{\gamma_k}{2}Q_k^2}[4(\gamma_k^{1/2}Q_k)^2 - 2] \tag{35-1}$$

$$= N\,\mathrm{e}^{-\frac{\gamma_k}{2}Q_k^2}(4\gamma_k Q_k^2 - 2) \tag{35-2}$$

で表されるから，分子全体の振動波動関数は

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(k)} = NU(4\gamma_k Q_k^2 - 2) \tag{36}$$

となる。無縮重振動の変換の係数は式(23)に示したように+1か−1であるから，式(36)の中の Q_k^2 の変換は

$$Q_k^2 \xrightarrow{R} (\chi_R^{(k)} Q_k)^2 = (\pm Q_k)^2 = Q_k^2 \tag{37}$$

となり，どのような対称操作によっても不変である。式(36)の中の定数2は，当然，操作の影響を受けないから，波動関数 $\psi_{\mathrm{v}}^{(k)}$ は全対称となる。さらに，$v_k = 3$ に励起した場合，分子全体の振動波動関数は式(8)および式(13)により

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(k)} = NU[8(\gamma_k^{1/2}Q_k)^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k] \tag{38-1}$$

---

[1] 通常，「倍音」は振動準位 $v = 2$ (第1倍音)を意味するが，ここでは第2倍音以上 $v = 3, 4, \cdots$ も対象とする。

$$= NU(8\gamma_k^{3/2}Q_k^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k) \tag{38)-2$$

となる。Q_k^3の変換は

$$Q_k^3 \xrightarrow{R} (\chi_R^{(k)}Q_k)^3 = (\pm Q_k)^3 = \pm Q_k^3 \tag{39}$$

であり，Q_kの変換は式(23)および式(24)と同じであるから，

$$8\gamma_k^{3/2}Q_k^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k \xrightarrow{R} \pm(8\gamma_k^{3/2}Q_k^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k) = \chi_R^{(k)}(8\gamma_k^{3/2}Q_k^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k) \tag{40}$$

となり，$8\gamma_k^{3/2}Q_k^3 - 12\gamma_k^{1/2}Q_k$は$Q_k$と同様に変換されるから，$v_k = 3$の波動関数は$Q_k$すなわち$v_k = 1$と同じ既約表現に属する。式(10) ~ (18)からわかるように，Hermite 多項式$H_v(z)$はvが偶数であればzの偶関数で，vが奇数であればzの奇関数であるから，vが偶数の振動準位は全対称であり，vが奇数の準位は準位$v = 1$と同じ対称性をもつ。複数の基準座標が励起している場合は，それぞれの基準座標の既約表現の直積をとれば全振動波動関数の既約表現が得られる。

§4 縮重基準振動の基音の既約表現

ポテンシャルエネルギーの式(2)のλ_iのうち2つ以上が同じ大きさになると，同じ振動数をもつ基準座標が2つ以上存在するので縮重振動が生じる。たとえば，λ_iのうちの2つ(λ_kとλ_l)が同じ大きさ($\lambda_i \equiv \lambda_k = \lambda_l$)であるとき，$Q_{ia} \equiv Q_k$および$Q_{ib} \equiv Q_l$とすると，ポテンシャルエネルギー(式(2))の中に

$$\frac{1}{2}\lambda_i(Q_{ia}^2 + Q_{ib}^2) \tag{41}$$

という項が生じる。ポテンシャルエネルギー(式(2))は対称操作により不変であるから，式(41)が対称操作により不変となる条件(変換)を見出す必要がある(式(23)のような単純な変換にならないことは予想できるであろう)。式(41)を行列で表現すると，

$$\frac{1}{2}\lambda_i(Q_{ia}, Q_{ib})\begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \tag{42}$$

となるが，対称操作Rによって$(Q_{ia}, Q_{ib}) \xrightarrow{R} (Q'_{ia}, Q'_{ib})$と変化したとき，これを行列で表すと，

$$(Q_{ia}, Q_{ib}) \xrightarrow{R} (Q'_{ia}, Q'_{ib}) = (Q_{ia}, Q_{ib})\begin{pmatrix} R_{aa}^{(i)} & R_{ba}^{(i)} \\ R_{ab}^{(i)} & R_{bb}^{(i)} \end{pmatrix} \tag{43}$$

となる。このとき，右辺の行列

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} R_{aa}^{(i)} & R_{ba}^{(i)} \\ R_{ab}^{(i)} & R_{bb}^{(i)} \end{pmatrix} \tag{44}$$

は変換行列あるいは表現行列と呼ばれる。また，$\begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \xrightarrow{R} \begin{pmatrix} Q'_{ia} \\ Q'_{ib} \end{pmatrix}$ については，式(43)の行列を転置して，

$$\begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \xrightarrow{R} \begin{pmatrix} Q'_{ia} \\ Q'_{ib} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{aa}^{(i)} & R_{ab}^{(i)} \\ R_{ba}^{(i)} & R_{bb}^{(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \equiv {}^{t}\boldsymbol{R} \begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \tag{45}$$

と書けるから(${}^{t}\boldsymbol{R}$ は行列 $\boldsymbol{R}$ の転置行列)，式(41)，つまり式(42)の対称操作 R による変換は

$$\frac{1}{2}\lambda_i(Q_{ia}^2 + Q_{ib}^2) \xrightarrow{R} \frac{1}{2}\lambda_i(Q'^2_{ia} + Q'^2_{ib}) = \frac{1}{2}\lambda_i(Q'_{ia}, Q'_{ib}) \begin{pmatrix} Q'_{ia} \\ Q'_{ib} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\lambda_i(Q_{ia}, Q_{ib}) \boldsymbol{R}({}^{t}\boldsymbol{R}) \begin{pmatrix} Q_{ia} \\ Q_{ib} \end{pmatrix} \tag{46}$$

となる。式(46)が式(42)に等しくなるためには，

$$\boldsymbol{R}({}^{t}\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{E} \tag{47}$$

である必要があるので($\boldsymbol{E}$ は単位行列)，

$${}^{t}\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}^{-1} \tag{48}$$

が成り立つ。式(48)の性質をもつ行列は直交行列[1]であるから，直交行列による変換(直交変換)であれば，式(41)の大きさは変換前後で保たれる。直交行列は無限に存在するから，式(41)の大きさを保って Q_{ia} と Q_{ib} を変換する方法は無限にあることになる[2]。数学(線形代数学)的に表現すると，基準座標 Q_{ia} と Q_{ib} を基底としてそれらの直交変換による線形結合で作った新しい座標は，すべて(新たな)基準座標となる。

さらに言い換えれば，縮重している固有関数を直交変換により線形結合[3]して作った関数も系の Schrödinger 方程式を満たす，となる。たとえば，関数 ψ_a，ψ_b が Hamiltonian $\hat{H}$ の固有関数であり，同じ固有値 ε をもつとき，

$$\hat{H}\psi_a = \varepsilon\psi_a \tag{49}$$

$$\hat{H}\psi_b = \varepsilon\psi_b \tag{50}$$

が成り立つ。ψ_a と ψ_b を線形結合した

$$\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b \qquad (\text{ただし，}\ c_a^2 + c_b^2 = 1) \tag{51}$$

について，

$$\hat{H}\psi = \hat{H}(c_a\psi_a + c_b\psi_b) = c_a\varepsilon\psi_a + c_b\varepsilon\psi_b = \varepsilon(c_a\psi_a + c_b\psi_b) = \varepsilon\psi \tag{52}$$

となるから，任意の組み合わせの c_a，c_b について，ψ は元の関数 ψ_a，ψ_b と同じ固有値 ε をもつ $\hat{H}$ の固有関数となる。

---

[1] 成分に複素数がある場合は unitary(ユニタリー)行列と呼ばれる。
[2] 言い換えると，縮重している基準座標を基底として，それらの線形結合により新しい縮重基準座標を作る方法は無限にある。
[3] 線形結合の係数に複素数が含まれていれば，unitary(ユニタリー)変換と呼ばれる。

以上の議論は基底(縮重している基準座標)の数が3個以上になっても成り立つ。なお，式(43)から，対称操作 R による Q_{ia}，Q_{ib} それぞれの変換は

$$Q_{ia} \xrightarrow{R} Q'_{ia} = R^{(i)}_{aa} Q_{ia} + R^{(i)}_{ab} Q_{ib} \tag{53}$$

$$Q_{ib} \xrightarrow{R} Q'_{ib} = R^{(i)}_{ba} Q_{ia} + R^{(i)}_{bb} Q_{ib} \tag{54}$$

と表される。

基準座標に関する以上の結果を波動関数に反映させてみよう。2重縮重振動 i が準位 $v_i = 1$ にあるとき，可能な状態には，$(v_{ia}, v_{ib}) = (1, 0)$ と $(v_{ia}, v_{ib}) = (0, 1)$ の2つがあり，それぞれ次の波動関数に対応する。

$$(v_{ia}, v_{ib}) = (1, 0): \qquad \psi^{(ia)}_{\mathrm{v}} = NUQ_{ia} \tag{55}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}) = (0, 1): \qquad \psi^{(ib)}_{\mathrm{v}} = NUQ_{ib} \tag{56}$$

それぞれに式(53)と式(54)を適用すると，

$$\psi^{(ia)}_{\mathrm{v}} \xrightarrow{R} R^{(i)}_{aa} \psi^{(ia)}_{\mathrm{v}} + R^{(i)}_{ab} \psi^{(ib)}_{\mathrm{v}} \tag{57}$$

$$\psi^{(ib)}_{\mathrm{v}} \xrightarrow{R} R^{(i)}_{ba} \psi^{(ia)}_{\mathrm{v}} + R^{(i)}_{bb} \psi^{(ib)}_{\mathrm{v}} \tag{58}$$

となり，式(57), (58)を行列表現すると，

$$(\psi^{(ia)}_{\mathrm{v}}, \psi^{(ib)}_{\mathrm{v}}) \xrightarrow{R} (\psi^{(ia)}_{\mathrm{v}}, \psi^{(ib)}_{\mathrm{v}}) \begin{pmatrix} R^{(i)}_{aa} & R^{(i)}_{ba} \\ R^{(i)}_{ab} & R^{(i)}_{bb} \end{pmatrix} \tag{59}$$

となるから，変換行列の指標として

$$\chi^{(i)}_R = R^{(i)}_{aa} + R^{(i)}_{bb} \tag{60}$$

が得られる。

次に，縮重基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} と別の無縮重基準座標 Q_j がそれぞれ $v_i = 1$ と $v_j = 1$ に励起している場合を考えよう。可能な状態として，$(v_{ia}, v_{ib}; v_j) = (1, 0; 1)$ と $(v_{ia}, v_{ib}; v_j) = (0, 1; 1)$ の2つがあり，それぞれ，次の波動関数に対応する。

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_j) = (1, 0; 1): \qquad \psi^{(ia, j)}_{\mathrm{v}} = NUQ_{ia} Q_j \tag{61}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_j) = (0, 1; 1): \qquad \psi^{(ib, j)}_{\mathrm{v}} = NUQ_{ib} Q_j \tag{62}$$

Q_{ia}，Q_{ib} の変換は式(53), (54)，Q_j の変換は式(24)と同形であるから，

$$Q_{ia} Q_j \xrightarrow{R} R^{(i)}_{aa} \chi^{(j)}_R Q_{ia} Q_j + R^{(i)}_{ab} \chi^{(j)}_R Q_{ib} Q_j \tag{63}$$

$$Q_{ib} Q_j \xrightarrow{R} R^{(i)}_{ba} \chi^{(j)}_R Q_{ia} Q_j + R^{(i)}_{bb} \chi^{(j)}_R Q_{ib} Q_j \tag{64}$$

が得られる。したがって，

$$(Q_{ia}Q_j, Q_{ib}Q_j) \xrightarrow{R} (Q_{ia}Q_j, Q_{ib}Q_j)\begin{pmatrix} R_{aa}^{(i)}\chi_R^{(j)} & R_{ba}^{(i)}\chi_R^{(j)} \\ R_{ab}^{(i)}\chi_R^{(j)} & R_{bb}^{(i)}\chi_R^{(j)} \end{pmatrix} \tag{65}$$

であるから，波動関数(式(61), (62))についても，

$$(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,j)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,j)}) \xrightarrow{R} (\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,j)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,j)})\begin{pmatrix} R_{aa}^{(i)}\chi_R^{(j)} & R_{ba}^{(i)}\chi_R^{(j)} \\ R_{ab}^{(i)}\chi_R^{(j)} & R_{bb}^{(i)}\chi_R^{(j)} \end{pmatrix} \tag{66}$$

となり，変換行列の指標として

$$R_{aa}^{(i)}\chi_R^{(j)} + R_{bb}^{(i)}\chi_R^{(j)} = (R_{aa}^{(i)} + R_{bb}^{(i)})\chi_R^{(j)} = \chi_R^{(i)}\chi_R^{(j)} \tag{67}$$

が得られる。つまり，縮重波動関数$\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,j)}$と$\psi_{\mathrm{v}}^{(ib,j)}$の既約表現は波動関数($\psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)}$)と$\psi_{\mathrm{v}}^{(j)}$それぞれが属する既約表現の直積となる。

さらに，2つの縮重基準座標Q_iとQ_jがいずれも振動励起している($v_i = 1$と$v_j = 1$)場合を考えよう。この場合，可能な振動量子数の組$(v_{ia}, v_{ib}; v_{ja}, v_{jb})$は$(1,0;1,0)$，$(1,0;0,1)$，$(0,1;1,0)$，$(0,1;0,1)$の4つであるから，

$$(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)})(\psi_{\mathrm{v}}^{(ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(jb)}) = (\psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}\psi_{\mathrm{v}}^{(ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}\psi_{\mathrm{v}}^{(jb)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)}\psi_{\mathrm{v}}^{(ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)}\psi_{\mathrm{v}}^{(jb)}) \tag{68-1}$$

$$\equiv (\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,jb)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,jb)}) \tag{68-2}$$

となり，4つの関数はそれぞれ，次の形をしている。

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_{ja}, v_{jb}) = (1,0;1,0): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,ja)} = NUQ_{ia}Q_{ja} \tag{69}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_{ja}, v_{jb}) = (1,0;0,1): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,jb)} = NUQ_{ia}Q_{jb} \tag{70}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_{ja}, v_{jb}) = (0,1;1,0): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,ja)} = NUQ_{ib}Q_{ja} \tag{71}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}; v_{ja}, v_{jb}) = (0,1;0,1): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,jb)} = NUQ_{ib}Q_{jb} \tag{72}$$

式(53), (54)にもとづいて変換を行うと，

$$Q_{ia}Q_{ja} \xrightarrow{R} (R_{aa}^{(i)}Q_{ia} + R_{ab}^{(i)}Q_{ib})(R_{aa}^{(j)}Q_{ja} + R_{ab}^{(j)}Q_{jb}) \tag{73-1}$$

$$= \underline{R_{aa}^{(i)}R_{aa}^{(j)}}Q_{ia}Q_{ja} + R_{aa}^{(i)}R_{ab}^{(j)}Q_{ia}Q_{jb} + R_{ab}^{(i)}R_{aa}^{(j)}Q_{ib}Q_{ja} + R_{ab}^{(i)}R_{ab}^{(j)}Q_{ib}Q_{jb} \tag{73-2}$$

$$Q_{ia}Q_{jb} \xrightarrow{R} (R_{aa}^{(i)}Q_{ia} + R_{ab}^{(i)}Q_{ib})(R_{ba}^{(j)}Q_{ja} + R_{bb}^{(j)}Q_{jb}) \tag{74-1}$$

$$= R_{aa}^{(i)}R_{ba}^{(j)}Q_{ia}Q_{ja} + \underline{R_{aa}^{(i)}R_{bb}^{(j)}}Q_{ia}Q_{jb} + R_{ab}^{(i)}R_{ba}^{(j)}Q_{ib}Q_{ja} + R_{ab}^{(i)}R_{bb}^{(j)}Q_{ib}Q_{jb} \tag{74-2}$$

$$Q_{ib}Q_{ja} \xrightarrow{R} (R_{ba}^{(i)}Q_{ia} + R_{bb}^{(i)}Q_{ib})(R_{aa}^{(j)}Q_{ja} + R_{ab}^{(j)}Q_{jb}) \tag{75-1}$$

$$= R_{ba}^{(i)}R_{aa}^{(j)}Q_{ia}Q_{ja} + R_{ba}^{(i)}R_{ab}^{(j)}Q_{ia}Q_{jb} + \underline{R_{bb}^{(i)}R_{aa}^{(j)}}Q_{ib}Q_{ja} + R_{bb}^{(i)}R_{ab}^{(j)}Q_{ib}Q_{jb} \tag{75-2}$$

$$Q_{ib}Q_{jb} \xrightarrow{R} (R_{ba}^{(i)}Q_{ia} + R_{bb}^{(i)}Q_{ib})(R_{ba}^{(j)}Q_{ja} + R_{bb}^{(j)}Q_{jb}) \tag{76-1}$$

$$= R_{ba}^{(i)}R_{ba}^{(j)}Q_{ia}Q_{ja} + R_{ba}^{(i)}R_{bb}^{(j)}Q_{ia}Q_{jb} + R_{bb}^{(i)}R_{ba}^{(j)}Q_{ib}Q_{ja} + \underline{R_{bb}^{(i)}R_{bb}^{(j)}}Q_{ib}Q_{jb} \tag{76-2}$$

が得られる。これらの変換を波動関数(69) ~ (72)の変換に適用し，次の形

$$(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,jb)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,jb)}) \xrightarrow{R} (\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,jb)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,jb)}) \begin{pmatrix} & & & \\ & \boldsymbol{R} & & \\ & & & \end{pmatrix} \tag{77}$$

で表すと，4行4列の変換行列 $\boldsymbol{R}$ の対角要素に，式(73)-2, (74)-2, (75)-2, (76)-2でアンダーラインを付けた項が並ぶから[1]，変換行列の指標 $\chi_R^{(i,j)}$ は

$$\chi_R^{(i,j)} = R_{aa}^{(i)}R_{aa}^{(j)} + R_{aa}^{(i)}R_{bb}^{(j)} + R_{bb}^{(i)}R_{aa}^{(j)} + R_{bb}^{(i)}R_{bb}^{(j)} \tag{78-1}$$

$$= (R_{aa}^{(i)} + R_{bb}^{(i)})(R_{aa}^{(j)} + R_{bb}^{(j)}) \tag{78-2}$$

$$= \chi_R^{(i)}\chi_R^{(j)} \tag{78-3}$$

となる。したがって，縮重振動波動関数 $(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)})$ と $(\psi_{\mathrm{v}}^{(ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(jb)})$ から生じる4つの縮重基底関数 $(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ia,jb)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib,jb)})$ が属する既約表現は元の2つの縮重波動関数 $(\psi_{\mathrm{v}}^{(ia)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(ib)})$ と $(\psi_{\mathrm{v}}^{(ja)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(jb)})$ それぞれが属する既約表現の直積となる[2]。

§5 縮重基準振動の倍音の既約表現[3]

縮重基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} が $v_i = 2$ に励起した場合を考えよう。このとき可能な振動量子数の組 (v_{ia}, v_{ib}) は $(2,0)$，$(1,1)$，$(0,2)$ の3つであり(つまり，$v_i = 2$ の縮重度は3である)[4]，それぞれ，対応する波動関数は以下のものである[5]。

$$(v_{ia}, v_{ib}) = (2,0): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)} = N_{20}U(4\gamma_i Q_{ia}^2 - 2) \tag{79}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}) = (1,1): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)} = N_{11}U(4\gamma_i Q_{ia}Q_{ib}) \tag{80}$$

$$(v_{ia}, v_{ib}) = (0,2): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)} = N_{02}U(4\gamma_i Q_{ib}^2 - 2) \tag{81}$$

---

1 実は，アンダーライン部以外は計算する必要はなかったのである。(笑)

2 直積の結果がそのままでは既約表現でない場合は，簡約して既約表現の和で表せばよい。

3 いよいよ本 monograph のメインテーマである。

4 n 重縮重振動の準位 v の縮重度(基底関数の数)については**付録1**を参照。

5 組み合わせる振動量子数が異なるので，規格化定数の相違も明確にしておく必要がある。なお，$\psi_{\mathrm{v}}^{(v_{ia}=2, v_{ib}=0)}$ を $\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}$ と書く。

なお，規格化定数は式(21)で与えられ，

$$N_{20}=N_{02}=\left[\left(\frac{\gamma_i}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{8}\right]^{1/2}\left(\frac{\gamma_i}{\pi}\right)^{1/4}=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{\gamma_i}{\pi}\right)^{1/2} \tag{82}$$

$$N_{11}=\frac{1}{2}\left(\frac{\gamma_i}{\pi}\right)^{1/2} \tag{83}$$

であるから，規格化定数の間に

$$N_{11}=\sqrt{2}N_{20}=\sqrt{2}N_{02} \tag{84}$$

という関係がある。基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} に対称操作 R を作用させた結果である式(53), (54)にもとづいて，対称操作 R を式(79) ~ (81)の関数に作用させた結果は以下のようになる(文字が煩雑になるので，$R_{aa}^{(i)}$，$R_{ab}^{(i)}$，$R_{ba}^{(i)}$，$R_{bb}^{(i)}$ の添字 $^{(i)}$ は略す)。

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}\xrightarrow{R}N_{20}U[4\gamma_i(R_{aa}Q_{ia}+R_{ab}Q_{ib})^2-2] \qquad (85)\text{-}1$$

$$=N_{20}U[4\gamma_i(R_{aa}^2Q_{ia}^2+2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib}+R_{ab}^2Q_{ib}^2)-2] \qquad (85)\text{-}2$$

$$=N_{20}U[4\gamma_i(R_{aa}^2Q_{ia}^2+2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib}+R_{ab}^2Q_{ib}^2)-2(\underbrace{R_{aa}^2+R_{ab}^2}_{1})] \qquad (85)\text{-}3$$

$$=R_{aa}^2N_{20}U(4\gamma_iQ_{ia}^2-2)+\sqrt{2}R_{aa}R_{ab}[\sqrt{2}N_{20}U(4\gamma_iQ_{ia}Q_{ib})]+R_{ab}^2N_{20}U(4\gamma_iQ_{ib}^2-2) \qquad (85)\text{-}4$$

$$=\underline{R_{aa}^2}\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}+\sqrt{2}R_{aa}R_{ab}\psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)}+R_{ab}^2\psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)} \qquad (85)\text{-}5$$

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)}\xrightarrow{R}\sqrt{2}N_{20}U[4\gamma_i(R_{aa}Q_{ia}+R_{ab}Q_{ib})(R_{ba}Q_{ia}+R_{bb}Q_{ib})] \qquad (86)\text{-}1$$

$$=\sqrt{2}N_{20}U4\gamma_i[R_{aa}R_{ba}Q_{ia}^2+(R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba})Q_{ia}Q_{ib}+R_{ab}R_{bb}Q_{ib}^2] \qquad (86)\text{-}2$$

$$\begin{aligned}&=\sqrt{2}N_{20}U4\gamma_i[R_{aa}R_{ba}Q_{ia}^2+(R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba})Q_{ia}Q_{ib}+R_{ab}R_{bb}Q_{ib}^2\\&\qquad\qquad-2\sqrt{2}N_{20}U(\underbrace{R_{aa}R_{ba}+R_{ab}R_{bb}}_{0})]\end{aligned} \qquad (86)\text{-}3$$

$$\begin{aligned}&=\sqrt{2}R_{aa}R_{ba}N_{20}U(4\gamma_iQ_{ia}^2-2)+\sqrt{2}N_{20}U(R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba})(4\gamma_iQ_{ia}Q_{ib})\\&\qquad\qquad+\sqrt{2}R_{ab}R_{bb}N_{20}U(4\gamma_iQ_{ib}^2-2)\end{aligned} \qquad (86)\text{-}4$$

$$=\sqrt{2}R_{aa}R_{ba}\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}+(\underline{R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}})\psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)}+\sqrt{2}R_{ab}R_{bb}\psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)} \qquad (86)\text{-}5$$

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)}\xrightarrow{R}N_{20}U[4\gamma_i(R_{ba}Q_{ia}+R_{bb}Q_{ib})^2-2] \qquad (87)\text{-}1$$

$$= N_{20} U[4\gamma_i (R_{ba}^2 Q_{ia}^2 + 2R_{ba} R_{bb} Q_{ia} Q_{ib} + R_{bb}^2 Q_{ib}^2) - 2] \tag{87-2}$$

$$= N_{20} U[4\gamma_i (R_{ba}^2 Q_{ia}^2 + 2R_{ba} R_{bb} Q_{ia} Q_{ib} + R_{bb}^2 Q_{ib}^2) - 2(\underbrace{R_{ba}^2 + R_{bb}^2}_{1})] \tag{87-3}$$

$$= R_{ba}^2 N_{20} U(4\gamma_i Q_{ia}^2 - 2) + \sqrt{2} R_{ba} R_{bb} \sqrt{2} N_{20} U(4\gamma_i Q_{ia} Q_{ib}) + R_{bb}^2 N_{20} U(4\gamma_i Q_{ib}^2 - 2) \tag{87-4}$$

$$= R_{ba}^2 \psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)} + \sqrt{2} R_{ba} R_{bb} \psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)} + \underline{R_{bb}^2} \psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)} \tag{87-5}$$

が得られる(変換後の関数を変換前の3つの関数で表すように変形した)。なお，式(85)-3, (86)-3, (87)-3の $\underbrace{\qquad}$ 部は，変換行列

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} R_{aa} & R_{ba} \\ R_{ab} & R_{bb} \end{pmatrix} \tag{88}$$

が直交行列であるから，

$$R_{aa}^2 + R_{ab}^2 = 1 \qquad \text{(各列の規格性)} \tag{89}$$

$$R_{aa} R_{ba} + R_{ab} R_{bb} = 0 \qquad \text{(列同士の直交性)} \tag{90}$$

$$R_{ba}^2 + R_{bb}^2 = 1 \qquad \text{(各列の規格性)} \tag{91}$$

が成り立つことを利用した[1]。以上の結果(式(85)-5, (86)-5, (87)-5)を行列で表すと，

$$(\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)}) \xrightarrow{R} (\psi_{\mathrm{v}}^{(2,0)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(1,1)}, \psi_{\mathrm{v}}^{(0,2)}) \begin{pmatrix} R_{aa}^2 & \sqrt{2} R_{aa} R_{ba} & R_{ba}^2 \\ \sqrt{2} R_{aa} R_{ab} & R_{aa} R_{bb} + R_{ab} R_{ba} & \sqrt{2} R_{ba} R_{bb} \\ R_{ab}^2 & \sqrt{2} R_{ab} R_{bb} & R_{bb}^2 \end{pmatrix} \tag{92}$$

となり，振動波動関数の変換行列の指標 $\chi_2(R)$ として[2],

$$\chi_2(R) = R_{aa}^2 + R_{aa} R_{bb} + R_{ab} R_{ba} + R_{bb}^2 \tag{93}$$

を得る。すべての対称操作 R に関する基底関数(式(79) ~ (81))の変換行列の指標から得られる既約表現は，基底関数から作られる固有関数に含まれている既約表現[3]と同じものであるから，固有関数の具体的な形を明らかにする必要はない[4]。

式(93)は一般式という意味では意義深いが，ある縮重基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} (つまり，$v_i = 1$ の波動関数)の操作 R に対する変換行列のすべての成分を知るのは面倒であるから，式(93)は使い勝手が悪い。そこで，$\chi_2(R)$ を $v_i = 1$ に関する既知の指標に関係付けることを考えてみよ

[1] 各行の規格性と行同士の直交性も成立する。

[2] $\chi_2(R) \equiv \chi_R^{(i)}$ である。

[3] 基底関数の変換行列の指標がそのままで既約表現の指標になっていない場合は可約表現であるから，簡約して可約表現に含まれている既約表現を見出せばよい。

[4] 基底関数群の変換行列の指標は固有関数群の変換行列の指標と等しい(証明は**付録4**)。基底関数の変換から固有関数の既約表現を知ることができるのは，群論の大きな威力である。

う。式(60)より，

$$\chi(R) = R_{aa} + R_{bb} \tag{94}$$

であるから[1],

$$\chi(R)\chi(R) = R_{aa}^2 + 2R_{aa}R_{bb} + R_{bb}^2 \tag{95}$$

である。また，操作 R の2回連続操作操作 R^2 に対する表現表列は,

$$\boldsymbol{R}^2 = \begin{pmatrix} R_{aa} & R_{ba} \\ R_{ab} & R_{bb} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} R_{aa} & R_{ba} \\ R_{ab} & R_{bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{aa}^2 + R_{ba}R_{ab} & R_{aa}R_{ba} + R_{ba}R_{bb} \\ R_{ab}R_{aa} + R_{bb}R_{ab} & R_{ab}R_{ba} + R_{bb}^2 \end{pmatrix} \tag{96}$$

であるから，指標 $\chi(R^2)$ は

$$\chi(R^2) = R_{aa}^2 + R_{ba}R_{ab} + R_{ab}R_{ba} + R_{bb}^2 \tag{97-1}$$

$$= R_{aa}^2 + 2R_{ba}R_{ab} + R_{bb}^2 \tag{97-2}$$

となる。$\chi_2(R)$ (式(93))は $\chi(R)\chi(R)$ (式(95))と $\chi^2(R)$ (式(97))を用いて表すことができ，

$$\boxed{\chi_2(R) = \frac{1}{2}[\chi(R)\chi(R) + \chi(R^2)]} \tag{98}$$

が得られる。これが，縮重振動の準位 $v_i = 2$ の対称操作 R に関する変換行列の指標である[2]。

以上で，縮重振動の倍音の既約表現を決めることができるようになったが，式(85) ~ (87)の計算はあまりにも冗長である[3]。より高い振動準位について式変形しようとすると，より高次の基準座標項が現れると同時に項数も増えて，(計算手順は同じでも)あまりにも手間がかかりすぎる[4]。計算の手間を減らすには，対称操作を施す項を減らす必要があるが，次元の数(式(85) ~ (87)の場合は3)を決めている波動関数(基底関数)の数を減らすわけにはいかない。そこで，基底関数をそのままの形で扱うのではなく，基底関数の一部だけを使う方法を考えてみる[5]。たとえば，$v_i = 2$ の場合，(85)-5, (86)-5, (87)-5のアンダーライン部が変換行列の指標 $\chi_2(R)$ に寄与する成分であるから，これら3つの項さえわかればよく，それぞれの式の他の部分は必要がない。まず，(85)-5の R_{aa}^2 という係数が元の関数のどの部分の変換に由来するか見てみると，

$$Q_{ia}^2 \xrightarrow{R} (R_{aa}Q_{ia} + R_{ab}Q_{ib})^2 \tag{99-1}$$

$$= \underline{R_{aa}^2}Q_{ia}^2 + 2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib} + R_{ab}^2Q_{ib}^2 \tag{99-2}$$

[1] 通常，$\chi_1(R)$ には添字1を付けず，$\chi(R)$ と書く。
[2] ここでも，1つの既約表現の指標になっていなければ，簡約して既約表現の和として表せばよい。
[3] 文献2はp.198に“The overtones of degenerate fundamentals are more tedious to handle.”と記している。
[4] もちろん，手間をかけることが必要な場合もありますが・・。
[5] なんと横着な！

であり，(86)-5の $R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}$ という係数は

$$Q_{ia}Q_{ib} \xrightarrow{R} (R_{aa}Q_{ia}+R_{ab}Q_{ib})(R_{ba}Q_{ia}+R_{bb}Q_{ib}) \tag{100-1}$$

$$=R_{aa}R_{ba}Q_{ia}^2+(\underline{R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}})Q_{ia}Q_{ib}+R_{ab}R_{bb}Q_{ib}^2 \tag{100-2}$$

さらに，(87)-5の係数 R_{bb}^2 は

$$Q_{ib}^2 \xrightarrow{R} (R_{ba}Q_{ia}+R_{bb}Q_{ib})^2 \tag{101-1}$$

$$=R_{ba}^2Q_{ia}^2+2R_{ba}R_{bb}Q_{ia}Q_{ib}+\underline{R_{bb}^2}Q_{ib}^2 \tag{101-2}$$

という関係になっている。つまり，基底関数(79) ~ (81)の中の<u>最高次の基準座標部だけを変換</u>し，元の基準座標項に付く係数を知れば，変換行列の対角成分が得られるのである！(さらに，規格化定数の大きさに気を配る必要もない)。$v_i=2$ の例だけでは説得力に欠けるので，$v_i=3$ の場合について上記の簡略法を適用してみよう。縮重基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} が $v_i=3$ に励起した場合，可能な振動量子数の組 (v_{ia},v_{ib}) は $(3,0)$，$(2,1)$，$(1,2)$，$(0,3)$ の4つであり，それぞれ，対応する波動関数は以下のものである。

$$(v_{ia},v_{ib})=(3,0): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(3,0)}=N_{30}U(8\gamma_i^{3/2}Q_{ia}^3-12\gamma_i^{1/2}Q_{ia}) \tag{102}$$

$$(v_{ia},v_{ib})=(2,1): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(2,1)}=N_{21}U(4\gamma_iQ_{ia}^2-2)(2\gamma_i^{1/2}Q_{ib}) \tag{103}$$

$$(v_{ia},v_{ib})=(1,2): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(1,2)}=N_{12}U(2\gamma_i^{1/2}Q_{ia})(4\gamma_iQ_{ib}^2-2) \tag{104}$$

$$(v_{ia},v_{ib})=(0,3): \qquad \psi_{\mathrm{v}}^{(0,3)}=N_{03}U(8\gamma_i^{3/2}Q_{ib}^3-12\gamma_i^{1/2}Q_{ib}) \tag{105}$$

これら4つの関数の対称操作 R による変換を(延々と)計算した結果を行列表現すると，

$$(\psi_{\mathrm{v}}^{(3,0)},\psi_{\mathrm{v}}^{(2,1)},\psi_{\mathrm{v}}^{(1,2)},\psi_{\mathrm{v}}^{(0,3)}) \xrightarrow{R} (\psi_{\mathrm{v}}^{(3,0)},\psi_{\mathrm{v}}^{(2,1)},\psi_{\mathrm{v}}^{(1,2)},\psi_{\mathrm{v}}^{(0,3)})\left(\quad \boldsymbol{R} \quad\right) \tag{106}$$

$$\boldsymbol{R}=\begin{pmatrix} R_{aa}^3 & \sqrt{3}R_{aa}^2R_{ba} & \sqrt{3}R_{aa}R_{ba}^2 & R_{ba}^3 \\ \sqrt{3}R_{aa}^2R_{ab} & R_{aa}(R_{aa}R_{bb}+2R_{ab}R_{ba}) & R_{ba}(2R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}) & \sqrt{3}R_{ba}^2R_{bb} \\ \sqrt{3}R_{aa}R_{ab}^2 & R_{ab}(2R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}) & R_{bb}(R_{aa}R_{bb}+2R_{ab}R_{ba}) & \sqrt{3}R_{ba}R_{bb}^2 \\ R_{ab}^3 & \sqrt{3}R_{ab}^2R_{bb} & \sqrt{3}R_{ab}R_{bb}^2 & R_{bb}^3 \end{pmatrix} \tag{107}$$

となる(ふぅ)。この結果を式(102) ~ (105)の最高次の基準座標だけを用いて導くことができるかどうか確認してみると，

$$Q_{ia}^3 \xrightarrow{R} (R_{aa}Q_{ia}+R_{ab}Q_{ib})^3 \tag{108-1}$$

$$=\underline{R_{aa}^3}Q_{ia}^3+3R_{aa}^2R_{ab}Q_{ia}^2Q_{ib}+3R_{aa}R_{ab}^2Q_{ia}Q_{ib}^2+R_{ab}^3Q_{ib}^3 \tag{108-2}$$

$$Q_{ia}^2 Q_{ib} \xrightarrow{R} (R_{aa}Q_{ia} + R_{ab}Q_{ib})^2 (R_{ba}Q_{ia} + R_{bb}Q_{ib}) \tag{109-1}$$

$$= (R_{aa}^2 Q_{ia}^2 + 2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib} + R_{ab}^2 Q_{ib}^2)(R_{ba}Q_{ia} + R_{bb}Q_{ib}) \tag{109-2}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}^2 R_{ba} Q_{ia}^3 + R_{aa}^2 R_{bb} Q_{ia}^2 Q_{ib} + 2R_{aa}R_{ab}R_{ba}Q_{ia}^2 Q_{ib} \\ &\qquad + 2R_{aa}R_{ab}R_{bb}Q_{ia}Q_{ib}^2 + R_{ab}^2 R_{ba} Q_{ia} Q_{ib}^2 + R_{ab}^2 R_{bb} Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{109-3}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}^2 R_{ba} Q_{ia}^3 + (R_{aa}^2 R_{bb} + 2R_{aa}R_{ab}R_{ba}) Q_{ia}^2 Q_{ib} \\ &\qquad + (2R_{aa}R_{ab}R_{bb} + R_{ab}^2 R_{ba}) Q_{ia} Q_{ib}^2 + R_{ab}^2 R_{bb} Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{109-4}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}^2 R_{ba} Q_{ia}^3 + \underline{R_{aa}(R_{aa}R_{bb} + 2R_{ab}R_{ba})} Q_{ia}^2 Q_{ib} \\ &\qquad + R_{ab}(2R_{aa}R_{bb} + R_{ab}R_{ba}) Q_{ia} Q_{ib}^2 + R_{ab}^2 R_{bb} Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{109-5}$$

$$Q_{ia} Q_{ib}^2 \xrightarrow{R} (R_{aa}Q_{ia} + R_{ab}Q_{ib})(R_{ba}Q_{ia} + R_{bb}Q_{ib})^2 \tag{110-1}$$

$$= (R_{aa}Q_{ia} + R_{ab}Q_{ib})(R_{ba}^2 Q_{ia}^2 + 2R_{ba}R_{bb}Q_{ia}Q_{ib} + R_{bb}^2 Q_{ib}^2) \tag{110-2}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}R_{ba}^2 Q_{ia}^3 + 2R_{aa}R_{ba}R_{bb}Q_{ia}^2 Q_{ib} + R_{aa}R_{bb}^2 Q_{ia} Q_{ib}^2 \\ &\qquad + R_{ab}R_{ba}^2 Q_{ia}^2 Q_{ib} + 2R_{ab}R_{ba}R_{bb}Q_{ia}Q_{ib}^2 + R_{ab}R_{bb}^2 Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{110-3}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}R_{ba}^2 Q_{ia}^3 + (2R_{aa}R_{ba}R_{bb} + R_{ab}R_{ba}^2) Q_{ia}^2 Q_{ib} \\ &\qquad + (R_{aa}R_{bb}^2 + 2R_{ab}R_{ba}R_{bb}) Q_{ia} Q_{ib}^2 + R_{ab}R_{bb}^2 Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{110-4}$$

$$\begin{aligned} &= R_{aa}R_{ba}^2 Q_{ia}^3 + R_{ba}(2R_{aa}R_{bb} + R_{ab}R_{ba}) Q_{ia}^2 Q_{ib} \\ &\qquad + \underline{R_{bb}(R_{aa}R_{bb} + 2R_{ab}R_{ba})} Q_{ia} Q_{ib}^2 + R_{ab}R_{bb}^2 Q_{ib}^3 \end{aligned} \tag{110-5}$$

$$Q_{ib}^3 \xrightarrow{R} (R_{ba}Q_{ia} + R_{bb}Q_{ib})^3 \tag{111-1}$$

$$= R_{ba}^3 Q_{ia}^3 + 3R_{ba}^2 R_{bb} Q_{ia}^2 Q_{ib} + 3R_{ba}R_{bb}^2 Q_{ia} Q_{ib}^2 + \underline{R_{bb}^3} Q_{ib}^3 \tag{111-2}$$

となり，すべての項の係数が式(107)の全成分に一致しているわけではないが[1]，(ナント！)アンダーライン部の係数は完璧に式(107)の対角成分と一致している。したがって，式(85) ~ (87)のように規格化定数の大きさにも配慮しつつ波動関数自身の変換を行う必要はなく，それぞれの波動関数(基底関数)の最高次の基準座標部だけを変換し，変換元の基準座標部の係数さえわかれば，その対称操作の変換行列(表現行列)の対角成分が得られるのである[2]。式

[1] 同じものを変換していないのであるから，全成分が一致しないのは当然である。

[2] これは，計算の手間の猛烈な簡略化であり，恐るべき“省エネ”である。

(108) ~ (111)では最高次基準座標部の変換をすべて計算したが，さらに効率よく計算するには，変換元の基準座標部の係数だけを“狙い撃ち”すればよい。

“狙い撃ち”とは，たとえば，$Q_{ia}^2 Q_{ib}$ について，式(109)-2

$$(R_{aa}^2 Q_{ia}^2 + 2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib} + R_{ab}^2 Q_{ib}^2)(R_{ba}Q_{ia} + R_{bb}Q_{ib}) \tag{112}$$

を展開するとき，ほしいものは変換後の $Q_{ia}^2 Q_{ib}$ の係数だけであるから，そのために必要な積だけを計算して，

$$R_{aa}^2 Q_{ia}^2 R_{bb} Q_{ib} + 2R_{aa}R_{ab}Q_{ia}Q_{ib}R_{ba}Q_{ia} \qquad (113)\text{-}1$$

$$= (R_{aa}^2 R_{bb} + 2R_{aa}R_{ab}R_{ba})Q_{ia}^2 Q_{ib} \qquad (113)\text{-}2$$

$$= R_{aa}(R_{aa}R_{bb} + 2R_{ab}R_{ba})Q_{ia}^2 Q_{ib} \qquad (113)\text{-}3$$

とすれば，式(109)-3 ~ (109)-5のように真面目に計算しなくても，すぐに係数(つまり，式(107)の対角成分)が得られるという意味である。

最高次基準座標部全体の変換行列の指標が波動関数(基底関数)全体の変換行列の指標と同じになるという事実は，単に，計算を簡略化できるというメリットだけでなく，物理的に重要な意味をもっている。基底関数群の変換行列の指標は基底関数群から作られる固有関数群全体に含まれている既約表現とその個数の情報をもっている[1]。つまり，指標は変換された関数群に含まれている(量子)状態の既約表現の情報をすべて含んでいるのである。さらに言い換えると，最高次基準座標部全体は波動関数(基底関数)全体に含まれている量子状態の情報をもっているのである。

変換行列(107)の指標は

$$\chi_3(R) = R_{aa}^3 + R_{aa}(R_{aa}R_{bb} + 2R_{ab}R_{ba}) + R_{bb}(R_{aa}R_{bb} + 2R_{ab}R_{ba}) + R_{bb}^3 \qquad (114)\text{-}1$$

$$= R_{aa}^3 + R_{aa}^2 R_{bb} + 2R_{aa}R_{ab}R_{ba} + R_{aa}R_{bb}^2 + 2R_{ab}R_{ba}R_{bb} + R_{bb}^3 \qquad (114)\text{-}2$$

である。$\chi_2(R)$ を $\chi(R)$ と $\chi(R^2)$ で表したように(式(98))，$\chi_3(R)$ を既知の指標で表すために，まず $\chi(R^3)$ を計算してみると，

$$\boldsymbol{R}^3 = \begin{pmatrix} R_{aa} & R_{ba} \\ R_{ab} & R_{bb} \end{pmatrix}^3 \qquad (115)\text{-}1$$

$$= \begin{pmatrix} R_{aa}^3 + 2R_{aa}R_{ab}R_{ba} + R_{ab}R_{ba}R_{bb} & R_{aa}^2 R_{ba} + R_{ab}R_{ba}^2 + R_{aa}R_{ba}R_{bb} + R_{ba}R_{bb}^2 \\ R_{aa}^2 R_{ab} + R_{ab}^2 R_{ba} + R_{aa}R_{ab}R_{bb} + R_{ab}R_{bb}^2 & R_{aa}R_{ab}R_{ba} + 2R_{ab}R_{ba}R_{bb} + R_{bb}^3 \end{pmatrix} \qquad (115)\text{-}2$$

であるから，指標は

[1] 複数の既約表現の指標の和になっていることがあり，その場合，(既約表現ではなく)可約表現と呼ぶ。可約表現を簡約すれば可約表現の中にどの既約表現が何個含まれているかを知ることができる。

$$\chi(R^3)=R_{aa}^3+3R_{aa}R_{ab}R_{ba}+3R_{ab}R_{ba}R_{bb}+R_{bb}^3 \tag{116}$$

となる。また，式(93), (94)より

$$\chi_2(R)\chi(R)=(R_{aa}^2+R_{aa}R_{bb}+R_{ab}R_{ba}+R_{bb}^2)(R_{aa}+R_{bb}) \tag{117-1}$$

$$=R_{aa}^3+R_{aa}^2R_{bb}+R_{aa}R_{ab}R_{ba}+R_{aa}R_{bb}^2+R_{aa}^2R_{bb}+R_{aa}R_{bb}^2+R_{ab}R_{ba}R_{bb}+R_{bb}^3 \tag{117-2}$$

$$=R_{aa}^3+2R_{aa}^2R_{bb}+2R_{aa}R_{bb}^2+R_{aa}R_{ab}R_{ba}+R_{ab}R_{ba}R_{bb}+R_{bb}^3 \tag{117-3}$$

であるから， $\chi_3(R)$ (式(114)-2)を $\chi(R^3)$ (式(116))と $\chi_2(R)\chi(R)$ (式(117)-3)を用いて表すことができ，次の関係

$$\boxed{\chi_3(R)=\frac{1}{2}[\chi_2(R)\chi(R)+\chi(R^3)]} \tag{118}$$

が得られる。(帰納的な導出になるが)式(98)と式(118)の形から， $\chi_v(R)$ は

$$\boxed{\chi_v(R)=\frac{1}{2}[\chi_{v-1}(R)\chi(R)+\chi(R^v)]} \tag{119}$$

となる。

3重縮重振動の場合も，同様の手続きによって[1]振動準位 v の波動関数の対称操作 R に対する変換行列の指標が得られ，

$$\boxed{\chi_v(R)=\frac{1}{3}\left(2\chi_{v-1}(R)\chi(R)+\frac{1}{2}\{\chi(R^2)-[\chi(R)]^v\}\chi_{v-2}(R)+\chi(R^v)\right)} \tag{120}$$

となる。

式(119)および式(120)にもとづいて，すべての点群の2重および3重縮重振動の任意の振動準位 v に含まれている既約表現を得ることができる。(その計算を自分でやらなくても)結果をまとめたものが，文献2の Table 7.6.3 (pp.202 ~ 203)および文献3の Appendix X-7 (pp.332 ~ 333)に記されているから，それらを参考にして，注目している振動準位に含まれている既約表現を見出せばよい(本書の**付録2**に文献3の Appendix X-7の結果を掲載した)。§0で疑問の対象となった $(\mathrm{e})^3=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$ を**付録2**を用いて確かめると， $C_{3\mathrm{v}}$ 点群で $v=3$ (奇数)であるから，

$$\frac{v+1}{2}=3p+q \tag{121}$$

[1] 同様の手続きによって導けることは理解できるが，実際に計算する手間を考えると，つい躊躇してしまいがちである。(笑)

に$v=3$を代入すると，$3p+q=2$より，$p=0$，$q=2$となり，$(\mathrm{e})^3=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$が(一瞬で)得られる。(Q3への回答)

群論において，縮重既約表現の直積の結果は対称積と反対称積に分類される。たとえば，2重縮重した異なる固有関数を(ϕ_{1a},ϕ_{1b})と(ϕ_{2a},ϕ_{2b})と表して，直積をとると，

$$(\phi_{1a},\phi_{1b})\otimes(\phi_{2a},\phi_{2b})=(\phi_{1a}\phi_{2a},\phi_{1a}\phi_{2b},\phi_{1b}\phi_{2a},\phi_{1b}\phi_{2b})\equiv(\psi_1,\psi_2,\psi_3,\psi_4) \tag{122}$$

より4つの関数が得られる[1]。4つの関数の添字1と2を交換すると，

$$\psi_1=\phi_{1a}\phi_{2a}\to\phi_{2a}\phi_{1a}=\phi_{1a}\phi_{2a}=\psi_1 \tag{123}$$

$$\psi_2=\phi_{1a}\phi_{2b}\to\phi_{2a}\phi_{1b}=\phi_{1b}\phi_{2a}=\psi_3 \tag{124}$$

$$\psi_3=\phi_{1b}\phi_{2a}\to\phi_{2b}\phi_{1a}=\phi_{1a}\phi_{2b}=\psi_2 \tag{125}$$

$$\psi_4=\phi_{1b}\phi_{2b}\to\phi_{2b}\phi_{1b}=\phi_{1b}\phi_{2b}=\psi_4 \tag{126}$$

となり，$\psi_1=\phi_{1a}\phi_{2a}$と$\psi_4=\phi_{1b}\phi_{2b}$は変換後も自分自身のままであるから“対称”関数である。一方，$\psi_2=\phi_{1a}\phi_{2b}$と$\psi_3=\phi_{1b}\phi_{2a}$は変換後，自分自身でもなく逆符号関数にもなっていないから，系の固有関数とはいえない。そこで，新しく(ψ_2とψ_3が変換後に相互に入れ替わっていることをヒントにして),

$$\Psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2+\psi_3)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1a}\phi_{2b}+\phi_{1b}\phi_{2a}) \tag{127}$$

$$\Psi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2-\psi_3)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1a}\phi_{2b}-\phi_{1b}\phi_{2a}) \tag{128}$$

という関数を作り，式(127)と式(128)に含まれるϕ_1，ϕ_2の添字1と2を交換すると，

$$\Psi_2\to\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2a}\phi_{1b}+\phi_{2b}\phi_{1a})=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1b}\phi_{2a}+\phi_{1a}\phi_{2b})=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1a}\phi_{2b}+\phi_{1b}\phi_{2a})=\Psi_2 \tag{129}$$

$$\Psi_3\to\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2a}\phi_{1b}-\phi_{2b}\phi_{1a})=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1b}\phi_{2a}-\phi_{1a}\phi_{2b})=-\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1a}\phi_{2b}-\phi_{1b}\phi_{2a})=-\Psi_3 \tag{130}$$

となり，新しく作られた関数Ψ_2は対称関数であり，Ψ_3は反対称関数となっている。したがって，2つの2重縮重関数の積によって3つの対称積(対称関数：ψ_1,Ψ_2,ψ_4)と1つの反対称積(反対称関数：Ψ_4)の計4つの固有関数が生じている。上記の例での2つの2重縮重関数(ϕ_{1a},ϕ_{1b})と(ϕ_{2a},ϕ_{2b})は，§4の後半で扱った2つの2重縮重振動がそれぞれ$v=1$にある場合(式(68))に対応しており，式(123) ~ (126)は式(69) ~ (72)に対応している。具体的に，ある分子の異なるe振動(2重縮重振動)がそれぞれ$v=1$に励起している状況を考えると，

$$\mathrm{e}\otimes\mathrm{e}=\mathrm{A}_1+\mathrm{A}_2+\mathrm{E} \tag{131}$$

となり，状態の数は確かに$1+1+2=4$つである。

次に，1つの2重縮重関数(ϕ_{1a},ϕ_{1b})<u>自身の直積</u>をとる場合を考えてみよう。まず，式(122)に対応する直積でできあがる関数は

$$(\phi_{1a},\phi_{1b})\otimes(\phi_{1a},\phi_{1b})=(\phi_{1a}\phi_{1a},\phi_{1a}\phi_{1b},\phi_{1b}\phi_{1a},\phi_{1b}\phi_{1b}) \tag{132}$$

[1] このような積をクロネッカー積と呼ぶ。

であり，$\psi_1 = \phi_{1a}\phi_{1a}$，$\psi_2 = \phi_{1a}\phi_{1b} = \psi_3$，$\psi_4 = \phi_{1b}\phi_{1b}$ となるから，式(128)に対応する関数は

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) = 0 \tag{133}$$

となって“消滅”してしまう。その結果，対称積の3個の関数だけが存在することになる。具体例として，C_{3v} 点群の e 振動(2重縮重振動)が準位 $v = 2$ に励起した状況に適用すると，

$$\mathrm{e} \otimes \mathrm{e} = \mathrm{A}_1 + [\mathrm{A}_2] + \mathrm{E} \rightarrow \mathrm{A}_1 + \mathrm{E} \tag{134}$$

となり，中辺の[ ]を付けた反対称既約表現が実際には生じない関数に対応する既約表現である。§0で例を示した，C_{3v} 点群の e 振動(2重縮重振動)の準位 $v = 2$ に含まれている既約表現が $(\mathrm{e})^2 = \mathrm{A}_1 + \mathrm{E}$ という結果になったのは，1つの e 振動が $v = 2$ に励起した場合，反対称既約表現 A_2 に対応する状態が生じないことを意味していたのである。言い換えると，縮重振動の倍音準位($v \geq 2$)に含まれる既約表現を決定することは，縮重既約表現の直積の結果生じる対称積(対称関数)を見出す作業と同じである。

ここで，1つ疑問[1]が生じる(のではないだろうか)。準位 $v = 2$ については，式(134)のように既約表現の直積を考えて対称積だけ残せばよいが，準位 $v = 3$ についてはどのようにすればよいであろうか。たとえば，e 振動(2重縮重振動)の準位 $v = 3$，つまり，$(\mathrm{e})^3$ の結果を得ようとして，$v = 2$ の結果である $\mathrm{A}_1 + \mathrm{E}$ と e の直積をとって

$$(\mathrm{e})^2 \otimes \mathrm{e} = (\mathrm{A}_1 + \mathrm{E}) \otimes \mathrm{e} = \mathrm{E} + \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E} \tag{135}$$

としても正しいはずはない($(\mathrm{e})^2$ については対称積が残されているが，次の e との直積ではただかけ算されただけで反対称積が除外されていない)。また，式(135)に含まれている状態の数は $1 + 1 + 2 \times 2 = 6$ であるが，e 振動の $v = 3$ の縮重度は4であるから，式(135)には実際には生じない状態(反対称関数)が含まれたままである。この(大)問題を解決してくれるのが式(119)である。式(119)の $v = 2$ に対応する式(98)は3つの基底関数(式(79) ~ (81))から，$v = 3$ に対応する式(118)は4つの基底関数(式(102) ~ (105))から得られたものであり，基底関数自身が対称積(対称関数)に相当する数になっているから，反対称関数が生じないように基底関数が選ばれているのである。式(119)を用いると $(\mathrm{e})^3 = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E}$ が得られるから，式(135)から削除すべき反対称積は1つの E であることがわかる(が，式(135)だけを見て，どの既約表現を削除すべきか判断のしようがない)。$\mathrm{e} \otimes \mathrm{e} \otimes \mathrm{e}$ と $(\mathrm{e})^3$ の相違を明確にしておくと，

$$\mathrm{e} \otimes \mathrm{e} \otimes \mathrm{e} = (\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E}) \otimes \mathrm{e} = \mathrm{E} + \mathrm{E} + \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 3\mathrm{E} \tag{136}$$

と

$$(\mathrm{e})^3 = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} \tag{137}$$

であるから，$\mathrm{e} \otimes \mathrm{e} \otimes \mathrm{e}$ の中には反対称積として2つの E が含まれていることになる。

§6 振動角運動量の導入

前節までは縮重基準座標である Q_{ia} と Q_{ib} 相互の動きをまったく考慮しなかった。縮重基準座標 Q_{ia} と Q_{ib} は空間的に直交しているから，両者が位相差 $\pi/2$ で振動すれば，Q_{ia} と Q_{ib} でできる平面に垂直な軸まわりの角運動量が生じる。これが振動角運動量である。振動角運動量を波動関数に反映させるには，これまでの直交座標的な Q_{ia} と Q_{ib} はではなく，(角度をあらわに扱える)極座標を用いる方が便利である。そこで，基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} が作る平面上に

[1] この疑問は，筆者が学生時代に抱いた疑問です。

動径座標ρと方位(角度)座標φを導入し,

$$Q_{ia} = \rho\cos\varphi \tag{138}$$

$$Q_{ib} = \rho\sin\varphi \tag{139}$$

とする[1]。(式(138), (139)は座標(Q_{ia}, Q_{ib})が半径ρの円上にあることを意味しており, $Q_{ia}^2 + Q_{ib}^2 = \rho^2$ (ρは定数)と表すことができるから,式(41)が操作によらず不変という条件を満たしている。) §4で述べたように,直交変換により新たに作られた座標も新たな基準座標となるから,次のような変換を行う[2]。

$$Q_{ia} \to \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{ia} + \mathrm{i}Q_{ib}) \equiv \eta_{ia} \tag{140}$$

$$Q_{ib} \to \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{ia} - \mathrm{i}Q_{ib}) \equiv \eta_{ib} \tag{141}$$

ここで,iは虚数である。式(140), (141)を行列で表すと,

$$(Q_{ia}, Q_{ib})\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \mathrm{i} & -\mathrm{i} \end{pmatrix} = (\eta_{ia}, \eta_{ib}) \tag{142}$$

となり,変換行列$\boldsymbol{A}$について,

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{\dagger} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \mathrm{i} & -\mathrm{i} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -\mathrm{i} \\ 1 & \mathrm{i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \boldsymbol{E} \tag{143}$$

が成り立つから[3],変換行列は確かにunitary行列である。式(140), (141)に式(138)と式(139)を代入すると,

$$Q_{ia} \to \eta_{ia} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{ia} + \mathrm{i}Q_{ib}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho\cos\varphi + \mathrm{i}\rho\sin\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\rho\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \tag{144}$$

$$Q_{ib} \to \eta_{ib} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{ia} - \mathrm{i}Q_{ib}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho\cos\varphi - \mathrm{i}\rho\sin\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\rho\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \tag{145}$$

となる。これまで見てきたように,2重縮重振動が準位υに励起しているとき,2つの量子数の組は$(\upsilon_{ia}, \upsilon_{ib}) = (\upsilon - \upsilon_{ib}, \upsilon_{ib}) \equiv (\upsilon - \upsilon_b, \upsilon_b)$となり[4], $\upsilon + 1$個の基底関数($\upsilon_b = 0, 1, \cdots, \upsilon$)はすべて

$$\psi_{\mathrm{v}}^{(\upsilon_{ia}, \upsilon_{ib})} = \psi_{\mathrm{v}}^{(\upsilon - \upsilon_{\mathrm{b}})}\psi_{\mathrm{v}}^{(\upsilon_{\mathrm{b}})} \qquad \text{(146)-1}$$

1 Q_{ia}とQ_{ib}をそれぞれ, x-y平面のx軸とy軸に対応させれば, ρは原点からの距離, φはz軸まわりの回転角である。

2 この変換は対称操作ではなく,単に,数学的な変換である。

3 $\boldsymbol{A}^{\dagger}$は行列$\boldsymbol{A}$のHermite(エルミート)共役を表す。ある行列$\boldsymbol{A}$のHermite共役とは,その行列の転置複素共役行列(${}^t\boldsymbol{A}^*$)を作ることである。Hermite共役を作ることを随伴をとるといい, $\boldsymbol{A}^{\dagger}$を$\boldsymbol{A}$の随伴行列(adjoint matrix)と呼ぶこともある。

4 $\upsilon = \upsilon_{ia} + \upsilon_{ib}$である。

$$= (c_{a1}Q_{ia}^{v-v_b} + c_{a2}Q_{ia}^{v-v_b-2} + c_{a3}Q_{ia}^{v-v_b-4} + \cdots)(c_{b1}Q_{ib}^{v_b} + c_{b2}Q_{ib}^{v_b-2} + c_{b3}Q_{ib}^{v_b-4} + \cdots) \tag{146-2}$$

$$\begin{aligned} &= c_{a1}c_{b1}Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b} + c_{a1}c_{b2}Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b-2} + c_{a2}c_{b1}Q_{ia}^{v-v_b-2}Q_{ib}^{v_b} \\ &\quad + c_{a1}c_{b3}Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b-4} + c_{a3}c_{b1}Q_{ia}^{v-v_b-4}Q_{ib}^{v_b} + c_{a2}c_{b2}Q_{ia}^{v-v_b-2}Q_{ib}^{v_b-2} + \cdots \end{aligned} \tag{146-3}$$

という形になっている(式(146)-2の Q_{ia} および Q_{ib} の指数が最高次から2ずつ減じられているのは，Hermite 多項式(式(10) ~ (20))の形を反映している。c_{a1}，c_{b1} などは多項式の係数)。式(146)-3の第1項の次数は v，第2項と第3項の次数は $v-2$，第4 ~ 6項の次数は $v-4$ である。前節で明らかにしたように，基底関数の最高次の基準座標部全体は基底関数全体に含まれている量子状態の情報をもっている。したがって，式(146)-3の最高次の項である $Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b}$ がとりうる状態を調べれば，基底関数全体に含まれている(＝基底関数の線形結合で作られる固有関数全体に含まれている)すべての量子状態が見つかるはずである。そこで，$Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b}$ に含まれている量子状態を調べてみる。

$Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b}$ に式(144), (145)の変換を施すと，

$$Q_{ia}^{v-v_b}Q_{ib}^{v_b} \to \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\rho e^{i\phi}\right)^{v-v_b}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\rho e^{-i\phi}\right)^{v_b} = \left(\frac{1}{2}\right)^{v/2}\rho^v e^{i(v-2v_b)\phi} \equiv f_v(\rho,\phi) \tag{147}$$

という関数が得られる。Q_{ia} と Q_{ib} のいずれにも垂直な方向の角運動量を与える演算子は

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{148}$$

であるから，式(148)を式(147)に作用させると，

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}f_v(\rho,\varphi) = (-i\hbar)[i(v-2v_b)]f_v(\rho,\varphi) = (v-2v_b)\hbar f_v(\rho,\varphi) \tag{149}$$

となることより，式(147)の関数は角運動量固有値として $(v-2v_b)\hbar$ をもつ。ここで，$v-2v_b$ の部分に振動角運動量量子数として l の文字を与えて，

$$l = v - 2v_b \tag{150}$$

と記すと，$v_b = 0, 1, 2, \cdots, v$ であるから，

$$l = \begin{cases} v, v-2, v-4, \cdots, 2, 0, -2, \cdots, -v+2, -v & (v:\text{偶数}) \\ v, v-2, v-4, \cdots, 3, 1, -1, \cdots, -v+2, -v & (v:\text{奇数}) \end{cases} \tag{151}$$

となる。以上より，振動角運動量 l が0または1から v まで1つおきの整数になることがわかる。(Q2への回答)

式(147)からわかるように，振動角運動量 l をもつ波動関数は変数 φ の関数部分として $e^{il\varphi}$ をもつから，規格化定数や ρ の関数部分を除くと，式(151)の l に対応して $e^{il\varphi}$，つまり，

$$e^{il\varphi}=\begin{cases} e^{iv\varphi}, e^{i(v-2)\varphi}, e^{i(v-4)\varphi}, \cdots, e^{2i\varphi}, 1, e^{-2i\varphi}, \cdots, e^{-i(v-2)\varphi}, e^{-iv\varphi} & (v:\text{偶数}) \\ e^{iv\varphi}, e^{i(v-2)\varphi}, e^{i(v-4)\varphi}, \cdots, e^{3i\varphi}, e^{i\varphi}, e^{-i\varphi}, \cdots, e^{-i(v-2)\varphi}, e^{-iv\varphi} & (v:\text{奇数}) \end{cases} \tag{152}$$

の形をもつ。$e^{i|l|\varphi}$ と $e^{-i|l|\varphi}$ に演算子(148)を作用させると,

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}(e^{i|l|\varphi})=|l|\hbar e^{i|l|\varphi} \tag{153}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}(e^{-i|l|\varphi})=-|l|\hbar e^{-i|l|\varphi} \tag{154}$$

となり，角運動量が逆符号となるから，$e^{i|l|\varphi}$ と $e^{-i|l|\varphi}$ は回転方向が逆の運動に対応している。したがって，φ の関数部分として $e^{i|l|\varphi}$ をもつ波動関数と $e^{-i|l|\varphi}$ をもつ波動関数($l \neq 0$)は同じ回転エネルギーをもつ(2重縮重)から，分光学の分野では，$|l|$ を l で表して,

$$\boxed{l=\begin{cases} v, v-2, v-4, \cdots, 2, 0 & (v:\text{偶数}) \\ v, v-2, v-4, \cdots, 3, 1 & (v:\text{奇数}) \end{cases}} \tag{155}$$

と記す。(Q1, Q2への回答)

§7 振動角運動量ごとの既約表現

§1 ~ §5では1つの振動準位 v に含まれる状態の全既約表現を決定する方法を示した。本来,振動角運動量で規定される各量子状態が1つの既約表現に対応しているはずであるが，その対応は§1 ~ §5の方法では知ることができない。そこで，前節で導入した極座標表示の波動関数の対称操作による変換を利用して，振動角運動量状態ごとの既約表現を決定する方法を考える。

最初に，最も代表的な対称操作の1つである回転主軸(z 軸，C_n 軸)まわりの回転操作 R を考える。振動角運動量 $l>0$ をもつ状態の波動関数は φ の関数部分として $e^{il\varphi}$ をもつものと $e^{-il\varphi}$ をもつもの2つからなる。φ は主軸まわりの角度であるから，回転角が α であるとき，操作 R は φ を $\varphi+\alpha$ に変化させる操作($\varphi \xrightarrow{R} \varphi+\alpha$)であり，$e^{il\varphi}$ と $e^{-il\varphi}$ はそれぞれ,

$$e^{il\varphi} \xrightarrow{R} e^{il(\varphi+\alpha)}=e^{il\alpha}e^{il\varphi} \tag{156}$$

$$e^{-il\varphi} \xrightarrow{R} e^{-il(\varphi+\alpha)}=e^{-il\alpha}e^{-il\varphi} \tag{157}$$

と変換される。これを行列表現すると,

$$(e^{il\varphi}, e^{-il\varphi}) \xrightarrow{R} (e^{il\varphi}, e^{-il\varphi})\begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-il\alpha} \end{pmatrix} \tag{158}$$

となるから，変換行列は(確かに)unitary 行列であり，変換行列の指標は $e^{il\alpha}+e^{-il\alpha}$ = $2\cos l\alpha$ より,

$$\boxed{\chi_{v,l}(R) = 2\cos(l\alpha)} \tag{159}$$

である。その他の対称操作として主軸を含む面での鏡映操作や二面体軸(主軸に直交する2回軸)での回転などがあるが，これらは，たとえば，$(Q_{ia}, Q_{ib}) \xrightarrow{R'} (Q_{ia}, -Q_{ib})$ という変化をもたらすから，$\varphi \to -\varphi$ という操作にあたる。この操作をより一般的に表現して，$\varphi \xrightarrow{R'} -(\varphi + \alpha)$ と表すと，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi}$ と $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi}$ はそれぞれ，

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi} \xrightarrow{R'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l(\varphi+\alpha)} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi} \tag{160}$$

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi} \xrightarrow{R'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}l(\varphi+\alpha)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha}\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi} \tag{161}$$

と変換される。これを行列表現すると，

$$(\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi}, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi}) \xrightarrow{R'} (\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi}, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\varphi})\begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha} \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha} & 0 \end{pmatrix} \tag{162}$$

となるから，この変換行列も unitary 行列であり，変換行列の指標は

$$\boxed{\chi_{v,l}(R') = 0} \tag{163}$$

である。

unitary(直交)行列 $\boldsymbol{A}$ について

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{\dagger} = \boldsymbol{E} \tag{164}$$

より，

$$|\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{\dagger}| = |\boldsymbol{A}||\boldsymbol{A}^{\dagger}| = |\boldsymbol{A}||{}^{t}\boldsymbol{A}^{*}| = 1 \tag{165}$$

となる。(unitary 行列に限らず)一般に，行列とその転置行列の行列式が等しいことより，

$$|\boldsymbol{A}||\boldsymbol{A}^{*}| = |\boldsymbol{A}||\boldsymbol{A}|^{*} = |\boldsymbol{A}|^{2} = 1 \tag{166}$$

が成り立つから，

$$|\boldsymbol{A}| = \pm 1 \tag{167}$$

である。したがって，unitary 行列の行列式は+1か−1のいずれかになる。

上記の R 型の操作の変換行列の行列式は

$$\begin{vmatrix} \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha} \end{vmatrix} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha} = 1 \tag{168}$$

であり，R' 型の操作の変換行列の行列式は，

$$\begin{vmatrix} 0 & e^{il\alpha} \\ e^{-il\alpha} & 0 \end{vmatrix} = -e^{il\alpha}e^{-il\alpha} = -1 \tag{169}$$

である。線形代数学では，変換行列の行列式の値が+1の場合は「正の直交変換」，−1の場合は「負の直交変換」と呼ぶ。正の直交変換は1つの座標軸のまわりに回転するような，座標軸相互の向き自体が変わらない操作(回転 C_n)であり，負の直交変換は1つの座標軸の向きが逆向き(右手系→左手系)になるような操作(鏡映 σ_v，回映 S_n，反転 i)に対応している[1]。

なお，$l=0$ については，常に $e^{\pm il\varphi}=1$ であるから，いかなる対称操作に対しても不変，つまり，変換行列の指標は1となり，

$$\boxed{\chi_{v,0}(R \text{ or } R')=1} \tag{170}$$

つまり，全対称既約表現に属する。

式(159), (163), (170)を利用して，振動準位 v, 振動角運動量 l の波動関数に対称操作を施した変換行列の指標が得られれば，即，波動関数の既約表現が得られることになるが，重要な作業は，注目した対称操作が式(159)の R 型なのか，式(163)の R' 型なのかの判定である。指標が0でなければ R 型であることは確実であり，その基準振動の基音($v=1$)の既約表現，つまり変換行列の指標($\chi_{1,1}(R)$)は既知であるから，式(159)で $v=1$，$l=1$ とおいて，

$$\chi_{1,1}(R)=2\cos\alpha \tag{171}$$

から α を決めることができる。こうして得た α を式(159)に代入すれば，注目する振動角運動量 $l>1$ の状態の指標 $\chi_{v,l}(R)$ を計算することができる。

注目した対称操作の指標が0の場合，その操作が R' 型であると即断できない。なぜならば，R 型の場合でも，$l=1$ のとき $\alpha=\pi/2$ であれば，$\chi_{1,1}(R)=0$ となり，R' 型と区別がつかないからである。そこで，指標が0の対称操作について R 型か R' 型かを判定するには次の方法を用いる。R 型の場合，連続操作 R^2 に対する $l=1$ の波動関数の変換行列は

$$\boldsymbol{R}^2 = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix} \tag{172}$$

であるから，その指標は $e^{2i\alpha}+e^{-2i\alpha}=\cos 2\alpha = 2\cos\pi = -2$，つまり，

$$\boxed{\chi_{1,1}(R^2)=-2} \tag{173}$$

となる[2]。一方，R' 型の操作の連続操作 R'^2 に対する $l=1$ の波動関数の変換行列は

[1] 点群の対称操作については，正の直交変換の対称操作を本義回転(proper rotation)，負の直交変換の対称操作を転義回転(improper rotation)と呼ぶ。

[2] R 型の操作の連続操作の指標 $\chi_{1,1}(R^2)$ が常に1になるという意味ではなく，$\chi_{1,1}(R)=0$ である操作 R の連続操作 R^2 の指標 $\chi_{1,1}(R^2)$ が−2になるという意味である。

$$\boldsymbol{R}'^2 = \begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha} \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\alpha} \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\alpha} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{174}$$

であるから，その指標は

$$\boxed{\chi_{1,1}(R'^2) = 2} \tag{175}$$

となり，指標が0の場合には連続操作に対する指標から R 型か R' 型かを決定することができる。

以上の議論により確立した，2重縮重振動の準位 v で振動角運動量が l の状態の既約表現を決定する手順をまとめると次のようになる。

1. 注目する基準振動の基音($v=1$)の既約表現を指標表で見つける[1]
2. 対称操作の指標が0でない $\to$ 対称操作は R 型 $\to$ $\chi_{1,1}(R) = 2\cos\alpha$ で α を決定
3. 対称操作の指標が0 $\to$ 連続操作の指標 $\begin{cases} \chi_{1,1} = -2 \to R\text{型} \\ \chi_{1,1} = 2 \quad \to R'\text{型} \end{cases}$
4. $l=0$ の状態は $\chi_{v,0} = 1$ $\to$ 全対称既約表現
5. $l \neq 0$の状態は$\begin{cases} R\text{型} \to \chi_{v,l}(R) = 2\cos(l\alpha) \\ R'\text{型} \to \chi_{v,l}(R') = 0 \end{cases}$
6. 上記の手順で得られた指標がそのままで既約表現になっていないときは，簡約して既約表現の和に分解する。

§0で疑問の対象となった $C_{3\mathrm{v}}$ 点群の2重縮重振動 e の $v=3$ ($(\mathrm{e})^3 = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E}$)について上記の方法を適用し，振動角運動量ごとの既約表現を決定してみよう。まず，既約表現 e の指標 $\chi(R)$ のうち，操作 E と C_3 の指標は0でないからそれぞれ R 型である。操作 σ_v の指標は0であるから，すぐには R 型か R' 型か決められないが，$(\sigma_\mathrm{v})^2 = E$ であるから，$(\sigma_\mathrm{v})^2$ の指標が2となり，σ_v が R' 型とわかる(式(175))。次に，α を決める。操作 E については，$2\cos\alpha = 2$ より $\alpha = 0$，C_3 については，$2\cos\alpha = -1$ より，$\alpha = 2\pi/3$ である。σ_v は R' 型と判明しているから，α を決める必要はない。いよいよ指標について，まず，$\chi_{3,1}(R)$ は $\chi(R)$ と同じ(既約表現 E)である。次に，$\chi_{3,3}(R)$ は，操作 E が $2\cos(3\alpha) = 2\cos 0 = 2$，$C_3$ が $2\cos(3\alpha) = 2\cos(2\pi) = 2$，$\sigma_\mathrm{v}$ が(R' であるから)0であり，そのままでは既約表現ではないが，簡約して $\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2$ を得る[2]($C_{3\mathrm{v}}$ 点群の指標表(表1)を参照)。以上で，表2に示すように，$(\mathrm{e})^3$ 全体に含まれる既約表現

---

[1] 点群は分子が属する点群。

[2] 恒等操作 E については，計算しなくても2である。

だけでなく，振動角運動量 l ごとの既約表現を決定することができた。(Q4, Q5への回答)

表1. C_{3v} 点群の指標表

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	–1
E	2	–1	0

表2. C_{3v} 点群分子の2重縮重振動(e)の $v = 3$ の既約表現

操作R	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\chi(R)$	2	–1	0	
型	R	R	R'	
α	0	2π/3		
$\chi_{3,1}(R)$	2	–1	0	E
$\chi_{3,3}(R)$	2	2	0	$A_1 + A_2$

付録1. n 重縮重振動の準位 v の縮重度

n 重縮重振動の準位 v がとりうる状態の数(縮重度)について考えよう。振動の縮重度 n を入れ物の数とみなし，準位 v を振動量子(基音分のエネルギー)の数とみなすと，たとえば，3重縮重振動が $v = 4$ にある様子を次のように描くことができる。

$$|\bigcirc\bigcirc|\bigcirc|\bigcirc| \tag{176}$$

「|」が仕切りを，「○」が振動量子を表しており，上図は $(v_{ia}, v_{ib}, v_{ic}) = (2,1,1)$ に対応している。しかし，(176)の図をもっと簡略化して

$$\bigcirc\bigcirc|\bigcirc|\bigcirc \tag{177}$$

と描いても同じ状態を表すことができる(仕切り2本で入れ物3つを表現できる)。その他の (v_{ia}, v_{ib}, v_{ic}) を描くためには，まず，(177)の図の「|」と「○」にある合計6つの要素を並べ替える順列は $6!$ 個あるが，そのうち，「○」だけを入れ替えた $4!$ 個は区別できず，「|」を入れ替えた $2!$ 個も区別できないので，全体に区別できる図の数は

$$\frac{6!}{4!\,2!} = 15 \tag{178}$$

となる。

以上のカウント方法を一般化すると，n 重縮重振動の場合，仕切り「|」は $n-1$ 個であり，準位 v であれば，振動量子「○」が v 個あるから，縮重度は

$$\boxed{\frac{(v+n-1)!}{v!\,(n-1)!} = \frac{(v+1)(v+2)\cdots(v+n-1)}{(n-1)!}} \tag{179}$$

となる。これより，2重縮重振動($n = 2$)の準位 v の縮重度は

$$v + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, \cdots \tag{180}$$

であり，3重縮重振動($n = 3$)の準位 v の縮重度は

$$\frac{1}{2}(v+1)(v+2) = 1, 3, 6, 10, 15, \cdots \tag{181}$$

である。

付録2. 縮重振動の倍音の既約表現[1]

2重縮重振動の倍音の既約表現

(i) $C_3, C_{3\mathrm{v}}, C_{3\mathrm{h}}, D_3, D_{3\mathrm{h}}, T, T_\mathrm{d}, T_\mathrm{h}, O, O_\mathrm{h}$

v: 偶数

$$\frac{v-2}{2} = 3p+q \quad \begin{pmatrix} p = 0, 1, 2, 3, \cdots \\ q = 0, 1, 2 \end{pmatrix}$$

$$(\mathrm{e})^{v} = \mathrm{A}_1 + \mathrm{E} + p(\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E})$$

$$+\mathrm{E} \quad (q=1)$$

$$+\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} \quad (q=2)$$

v: 奇数

$$\frac{v+1}{2} = 3p+q \quad \begin{pmatrix} p = 0, 1, 2, 3, \cdots \\ q = 0, 1, 2 \end{pmatrix}$$

$$(\mathrm{e})^{v} = p(\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E})$$

$$+\mathrm{E} \quad (q=1)$$

$$+\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} \quad (q=2)$$

(ii) $C_6, C_{6\mathrm{v}}, C_{6\mathrm{h}}, D_6, D_{3\mathrm{d}}, D_{6\mathrm{h}}, S_6$

上記(i)の結果に次の処理をする

v: 偶数

$(\mathrm{e}_1)^{v}$: Eを E_2 とする

$(\mathrm{e}_2)^{v}$: Eを E_2 とする

v: 奇数

$(\mathrm{e}_1)^{v}$: AをBに変えて，Eを E_1 とする

$(\mathrm{e}_2)^{v}$: Eを E_2 とする

(iii) $C_4, C_{4\mathrm{v}}, C_{4\mathrm{h}}, D_4, D_{2\mathrm{d}}, D_{4\mathrm{h}}, S_4$

v: 偶数

$$\frac{v}{2} = 2p+q \quad \begin{pmatrix} p = 0, 1, 2, 3, \cdots \\ q = 0, 1 \end{pmatrix}$$

$$(\mathrm{e})^{v} = \mathrm{A}_1 + p(\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + \mathrm{B}_1 + \mathrm{B}_2) + q(\mathrm{B}_1 + \mathrm{B}_2)$$

v: 奇数

$$(\mathrm{e})^{v} = \frac{v+1}{2}\mathrm{E}$$

(iv) 直線形分子 $(C_{\infty\mathrm{v}}, D_{\infty\mathrm{h}})$

v: 偶数

$$(\pi)^{v} = \mathrm{A}_1 + \mathrm{E}_2 + \mathrm{E}_4 + \mathrm{E}_6 \cdots + \mathrm{E}_v$$

v: 奇数

$$(\pi)^{v} = \mathrm{E}_1 + \mathrm{E}_3 + \mathrm{E}_5 \cdots + \mathrm{E}_v$$

$\mathrm{A}_1 = \Sigma^+, \mathrm{E}_1 = \Pi, \mathrm{E}_2 = \Delta, \mathrm{E}_3 = \Phi, \mathrm{E}_4 = \Gamma, \mathrm{E}_5 = \mathrm{H}, \mathrm{E}_6 = \mathrm{I}, \mathrm{E}_7 = \mathrm{K}, \mathrm{E}_8 = \Lambda, \mathrm{E}_9 = \mathrm{M}, \cdots$

(一般規則)

$$(\mathrm{g})^{v} = \mathrm{g}\,,\quad (\mathrm{u})^{v} = \begin{cases} \mathrm{g}\ (v:\text{偶数}) \\ \mathrm{u}\ (v:\text{奇数}) \end{cases}$$

$$(\,')^{v} = (\,')\,,\quad (\,'')^{v} = \begin{cases} (\,')\ (v:\text{偶数}) \\ (\,'')\ (v:\text{奇数}) \end{cases}$$

[1] 倍音($v=1, 2, \cdots$)だけでなく基音($v=1$)についても正しい結果を与える。なお，点群 $C_5, C_{5\mathrm{v}}, C_{5\mathrm{h}}, D_5, D_{5\mathrm{h}}$ については文献3, Table 7.6.3 (p.203)を参照のこと。

3重縮重振動の倍音の既約表現

(i) $T_{\mathrm{d}}, O, O_{\mathrm{h}}$

v: 偶数	v: 奇数
$\dfrac{v}{2} = 6p + q \quad \begin{pmatrix} p = 0, 1, 2, 3, \cdots \\ q = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \end{pmatrix}$	$\dfrac{v+1}{2} = 6p + q \quad \begin{pmatrix} p = 0, 1, 2, 3, \cdots \\ q = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \end{pmatrix}$
$(\mathrm{f}_1)^v = p\Gamma + p(3p+q-3)\Gamma' + \Gamma_q \quad (q \neq 0)$	$(\mathrm{f}_1)^v = p\Gamma + p(3p+q-3)\Gamma' + \Gamma_q \quad (q \neq 0)$
$\Gamma = 7\mathrm{A}_1 + 3\mathrm{A}_2 + 9\mathrm{E} + 9\mathrm{F}_1 + 12\mathrm{F}_2$	$\Gamma = \mathrm{A}_1 + 4\mathrm{A}_2 + 5\mathrm{E} + 12\mathrm{F}_1 + 9\mathrm{F}_2$
$\Gamma' = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E} + 3\mathrm{F}_1 + 3\mathrm{F}_2$	$\Gamma' = \mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E} + 3\mathrm{F}_1 + 3\mathrm{F}_2$
$\Gamma_1 = \mathrm{A}_1 + \mathrm{E} + \mathrm{F}_2$	$\Gamma_1 = \mathrm{F}_1$
$\Gamma_2 = 2\mathrm{A}_1 + 2\mathrm{E} + \mathrm{F}_1 + 2\mathrm{F}_2$	$\Gamma_2 = \mathrm{A}_2 + 2\mathrm{F}_1 + \mathrm{F}_2$
$\Gamma_3 = 3\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 3\mathrm{E} + 2\mathrm{F}_1 + 4\mathrm{F}_2$	$\Gamma_3 = \mathrm{A}_2 + \mathrm{E} + 4\mathrm{F}_1 + 2\mathrm{F}_2$
$\Gamma_4 = 4\mathrm{A}_1 + \mathrm{A}_2 + 5\mathrm{E} + 4\mathrm{F}_1 + 6\mathrm{F}_2$	$\Gamma_4 = 2\mathrm{A}_2 + 2\mathrm{E} + 6\mathrm{F}_1 + 4\mathrm{F}_2$
$\Gamma_5 = 5\mathrm{A}_1 + 2\mathrm{A}_2 + 7\mathrm{E} + 6\mathrm{F}_1 + 9\mathrm{F}_2$	$\Gamma_5 = \mathrm{A}_1 + 3\mathrm{A}_2 + 3\mathrm{E} + 9\mathrm{F}_1 + 6\mathrm{F}_2$
$(\mathrm{f}_2)^v = (\mathrm{f}_1)^v$	$(\mathrm{f}_2)^v$: $(\mathrm{f}_1)^v$の結果の下付添字1と2を入れ替える

(ii) T, T_{h}

上記(i)の結果から下付添字1と2を除去する

(一般規則)

$$(\mathrm{g})^v = \mathrm{g}\,, \quad (\mathrm{u})^v = \begin{cases} \mathrm{g}\ (v: \text{偶数}) \\ \mathrm{u}\ (v: \text{奇数}) \end{cases}$$

(注) 既約表現 $\mathrm{F}_1, \mathrm{F}_2$ を $\mathrm{T}_1, \mathrm{T}_2$ と記す場合もある。

付録3. 振動角運動量の導入(極座標表示した Schrödinger 方程式の解)

振動自由度の数が n の Schrödinger 方程式は式(3)で与えられるから，2重縮重振動($n=2$)の場合の Schrödinger 方程式は次の形になる。

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial^2 Q_{ia}}+\frac{\partial^2}{\partial^2 Q_{ib}}\right)+\frac{\lambda_i}{2}(Q_{ia}^2+Q_{ib}^2)\right]\psi_{\mathrm{v}}(Q_{ia},Q_{ib})=E_{\mathrm{v}}\psi_{\mathrm{v}}(Q_{ia},Q_{ib}) \tag{182}$$

基準座標 Q_{ia}，Q_{ib} を式(138), (139)により極座標変換すると，式(182)は次の形に書き換えられる。

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right)+\frac{\lambda_i}{2}\rho^2-\frac{h^2}{8\pi^2\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi_{\mathrm{v}}(\rho,\varphi)=E_{\mathrm{v}}\psi_{\mathrm{v}}(\rho,\varphi) \tag{183}$$

この方程式は変数分離型であり，次の解をもつ。

$$\psi_{\mathrm{v}}(r,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2}}N_{v|l|}\mathrm{e}^{-r^2/2}r^{|l|}L_{(v-|l|)/2}^{|l|}(r^2)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\varphi} \tag{184}$$

ただし， $r=\rho\big/\gamma_i^{1/2}$ であり， $N_{v|l|}$ は規格化定数， $L_{(v-|l|)/2}^{|l|}(r^2)$ は Laguerre 陪多項式である。ここで，数学的要請から[1]， v は0または正の整数で，l は

$$l=\begin{cases} v,\, v-2,\, v-4,\, \cdots,\, 2,\, 0,\, -2,\, \cdots,\, -v+2,\, -v & (v:\text{偶数}) \\ v,\, v-2,\, v-4,\, \cdots,\, 3\,,1,\, -1,\, \cdots,\, -v+2,\, -v & (v:\text{奇数}) \end{cases} \tag{185}$$

となり，式(151)が得られる。

[1] 数学的要請といわれると，それに従うしかなく，物理的なイメージをもつことができないことに一抹の寂しさを感じる(ことがある)。

付録4. 基底関数と固有関数の変換行列(表現行列)の指標が等しいことの証明

はじめに，行列 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ の積 $\boldsymbol{AB}$ と $\boldsymbol{BA}$ の指標(対角和)の関係について考えよう。積 $\boldsymbol{AB}$ の i 行 j 列成分 $(\boldsymbol{AB})_{ij}$ は次式で表される[1]。

$$(\boldsymbol{AB})_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj} \tag{186}$$

行列 $\boldsymbol{AB}$ の指標 $\chi(\boldsymbol{AB})$ は，

$$\chi(\boldsymbol{AB}) = \sum_i (\boldsymbol{AB})_{ii} = \sum_i \sum_k A_{ik} B_{ki} \tag{187}$$

である。同様に，行列 $\boldsymbol{BA}$ の i 行 j 列成分 $(\boldsymbol{BA})_{ij}$ は

$$(\boldsymbol{BA})_{ij} = \sum_k B_{ik} A_{kj} \tag{188}$$

であるから，指標 $\chi(\boldsymbol{BA})$ は

$$\chi(\boldsymbol{BA}) = \sum_i (\boldsymbol{BA})_{ii} = \sum_i \sum_k B_{ik} A_{ki} \tag{189}$$

となるが，i と k の変化幅はまったく同じであるから，式(189)の i と k を入れ替えて書いても結果は同じになる[2]。したがって，

$$\chi(\boldsymbol{BA}) = \sum_k (\boldsymbol{BA})_{kk} = \sum_k \sum_i B_{ki} A_{ik} = \sum_i \sum_k A_{ik} B_{ki} \tag{190}$$

と書ける。式(190)右辺は式(187)右辺と同じであるから，

$$\boxed{\chi(\boldsymbol{AB}) = \chi(\boldsymbol{BA})} \tag{191}$$

が成り立ち，積 $\boldsymbol{AB}$ と $\boldsymbol{BA}$ の指標は等しい。

基底関数群 $\boldsymbol{f} \equiv (f_1, f_2, \cdots, f_n)$ と固有関数群 $\boldsymbol{g} \equiv (g_1, g_2, \cdots, g_n)$ が unitary 行列 $\boldsymbol{U}$ により，次式で結ばれているとする[3]。

$$\boldsymbol{g} = \boldsymbol{fU} \tag{192}$$

式(192)をあらわに行列表示すると，

$$(g_1, g_2, \cdots, g_n) = (f_1, f_2, \cdots, f_n) \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1n} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \cdots & Unn \end{pmatrix} \tag{193}$$

---

[1] A_{ik} と B_{kj} は，それぞれ行列 $\boldsymbol{A}$ の i 行 k 列成分と行列 $\boldsymbol{B}$ の k 行 j 列成分。

[2] i と k による和の順番も変えてよい。

[3] 行列 $\boldsymbol{f}$ と $\boldsymbol{g}$ は$(1 \times n)$行列(＝行ベクトル)であり，行列 $\boldsymbol{U}$ は$(n \times n)$の unitary 行列である。

となる。また，$\boldsymbol{f}$ に対称操作 $\hat{R}$ が作用するときの変換行列(表現行列)を $\boldsymbol{A}$ で表すと[1]，

$$\hat{R}\boldsymbol{f} = \boldsymbol{fA} \tag{194}$$

であり，$\boldsymbol{g}$ に対称操作 $\hat{R}$ が作用するときの変換行列を $\boldsymbol{B}$ で表すと，

$$\hat{R}\boldsymbol{g} = \boldsymbol{gB} \tag{195}$$

と書ける。式(192)に対称操作 $\hat{R}$ が作用すると，

$$\hat{R}\boldsymbol{g} = \hat{R}\boldsymbol{fU} = \boldsymbol{fAU} \tag{196}$$

となる(式(194)を適用)。また，式(195)の右辺の $\boldsymbol{g}$ に式(192)を代入して

$$\hat{R}\boldsymbol{g} = \boldsymbol{fUB} \tag{197}$$

を得る。式(196)と式(197)が等しいから，

$$\boldsymbol{AU} = \boldsymbol{UB} \tag{198}$$

が成り立ち，式(198)より，

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{AU} \tag{199}$$

が得られる。したがって，基底関数の変換行列 $\boldsymbol{A}$ と固有関数の変換行列 $\boldsymbol{B}$ は互いに相似変換の関係にある。固有関数の変換行列の指標 $\chi(\boldsymbol{B})$ は，

$$\chi(\boldsymbol{B}) = \chi(\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{AU}) = \chi[(\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{A})\boldsymbol{U}] \underset{\uparrow}{=} \chi[\boldsymbol{U}(\boldsymbol{U}^{-1}\boldsymbol{A})] = \chi[\boldsymbol{UU}^{-1}\boldsymbol{A}] = \chi(\boldsymbol{A}) \tag{200}$$

より，基底関数の変換行列の指標 $\chi(\boldsymbol{A})$ に等しい[2](式(200)の矢印(↑)の変形において，行列の積の順番を入れ替えても指標が等しいことを適用した(式(191))。以上より，基底関数の対称操作 R による変換行列の指標から得られる既約表現は固有関数の既約表現に等しい[3]。

(追記[4])

固有関数群 $\boldsymbol{g}$ による演算子 $\hat{X}$ の演算子行列[5]は

$$\int \begin{pmatrix} g_1^* \\ g_2^* \\ \vdots \\ g_n^* \end{pmatrix} \hat{X}(g_1, g_2, \cdots, g_n)\mathrm{d}\tau = \begin{pmatrix} \int g_1^*\hat{X}g_1\mathrm{d}\tau & \int g_1^*\hat{X}g_2\mathrm{d}\tau & \cdots & \int g_1^*\hat{X}g_n\mathrm{d}\tau \\ \int g_2^*\hat{X}g_1\mathrm{d}\tau & \int g_2^*\hat{X}g_2\mathrm{d}\tau & \cdots & \int g_2^*\hat{X}g_n\mathrm{d}\tau \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int g_n^*\hat{X}g_1\mathrm{d}\tau & \int g_n^*\hat{X}g_2\mathrm{d}\tau & \cdots & \int g_n^*\hat{X}g_n\mathrm{d}\tau \end{pmatrix} \tag{201}$$

---

1 対称操作と行列を明確に区別するために，操作の記号に「^」を付ける。

2 行列を相似変換しても指標は変わらない，ともいえる。

3 基底関数から固有関数を作らなくても，基底関数の変換行列の指標から固有関数の既約表現を知ることができる。また，基底関数から固有関数が属する既約表現がわかれば，固有関数を得るためにどの既約表現の射影演算子が必要か容易にわかる。

4 本付録の題目の内容から少し離れますが，指標の性質として重要な点を追記します。

5 演算子行列については拙書「「成分」と「基底」の変換の相違点」(文献4)および「量子論におけるブラ・ケット表記」(文献5)を参照。

であるから，演算子行列の指標は

$$\sum_i \int g_i^* \hat{X} g_i \, \mathrm{d}\tau \tag{202}$$

である。固有関数群 $\boldsymbol{g}$ と基底関数群 $\boldsymbol{f}$ の関係(式(192)および式(193))より

$$g_i = \sum_k f_k U_{ki} \tag{203}$$

であるから，式(203)を式(202)に代入して

$$\sum_k \sum_l \sum_i \int f_k^* U_{ki}^* \hat{X} f_l U_{li} \, \mathrm{d}\tau \tag{204-1}$$

$$= \sum_k \sum_l \sum_i U_{ki}^* U_{li} \int f_k^* \hat{X} f_l \, \mathrm{d}\tau \tag{204-2}$$

を得る(U_{ki}^* と U_{li} は数値(展開係数)であるから積分の外に出せる)。unitary 行列の異なる行同士(たとえば，第 k 行と第 l 行)は直交するので[1]，

$$\sum_i U_{ki}^* U_{li} = \delta_{kl} \tag{205}$$

が成り立ち，式(204)-2に式(205)を適用すると

$$\sum_k \sum_l \delta_{kl} \int f_k^* \hat{X} f_l \mathrm{d}\tau \tag{206-1}$$

$$= \sum_k \int f_k^* \hat{X} f_k \mathrm{d}\tau \tag{206-2}$$

が得られる。式(206)-2は基底関数群 $\boldsymbol{f}$ による演算子 $\hat{X}$ の演算子行列の指標を表しており，式(202)を変形して得られたものであるから，固有関数群 $\boldsymbol{g}$ による演算子 $\hat{X}$ の演算子行列の指標に等しい。以上より，基底関数による演算子行列の指標と(基底関数の線形結合である)固有関数による演算子行列の指標は等しいことがわかる。より一般的な表現に言い換えると，「unitary 変換で結ばれている2つの正規直交関数系による演算子行列の指標は等しい」となる。なお，$\boldsymbol{g}$ を“固有”関数群と呼んだが，式(202)から式(206)に至る間に，関数群 $\boldsymbol{f}$ あるいは $\boldsymbol{g}$ が演算子 $\hat{X}$ の固有関数であるという条件は課していない。したがって，「unitary 変換で結ばれている2つの正規直交関数系」であれば，演算子行列の指標は一致する[2]，と結論できる。

[1] 異なる列同士も直交する。

[2] この指標の性質は，固有関数や固有値が容易に得られない状況でも，演算子行列の指標が興味ある物理量につながる場合には大きな威力となる。

文献

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945. (本書に関連がある箇所は pp.82–131)
2. S. Califano, *Vibrational States*, John Wiley and Sons, London, 1976. (本書に関連がある箇所は pp.32–43, pp.191–205)
3. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York, 1955. (本書に関連がある箇所は pp.34–38, pp.146–156, pp.332–333, pp.352–358)
4. 山﨑勝義「「成分」と「基底」の変換の相違点」漁火書店. URL は下記 https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref04_g_val.pdf
5. 山﨑勝義「量子論におけるブラ・ケット表記」漁火書店. URL は下記 https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_bracket.pdf

あとがき

多くの量子力学のテキストは，振動角運動量の導入に際し，**付録3**に記したように式(138), (139)の極座標を導入して Schrödinger 方程式を書き換え，その解としての(固有)関数に許容される条件として振動角運動量のとりうる値が式(151)となることを示しており，その展開はきわめて厳密です。しかし，あまりにも数学的に式(151)が導かれてしまうと，式(151)が数学的な要件にしか見えず，群論や線形代数学の威力や l の物理的な意味を味わうことなく，導出の複雑さ[1]だけが後味として残ってしまうように思います[2]。本書では，そういう“数学すぎる”感覚を極力小さくする解説を心掛けました。

[1] 極座標での2重縮重振動の Schrödinger 方程式の導出過程は，たとえば，文献2, pp.38–41を参照。
[2] これは，筆者が学生時代に抱いた印象です。

振動準位の既約表現決定法

1984年 2月27日 初版第1刷
1988年 5月17日 第2版第1刷
2023年11月19日 第3版第19刷
2023年11月26日 第4版第2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