

2. 「成分」と「基底」の変換の相違点

– 群論と行列力学の基礎を理解するために –

「成分」と「基底」の変換の相違点
- 群論と行列力学の基礎を理解するために -

§0 はじめに

群論で主役を演じる指標¹を理解するためには、変換行列(表現行列とも呼ばれる)の理解が不可欠である。群論のテキストにおける変換行列の解説は、あるベクトルに対称操作が施されたときの、操作によるベクトルの「成分²」の変化を表す行列を作る話から始まることが多い。一方、群論を(量子)化学に応用する場合には、ベクトルよりも一組の基底関数に対称操作や演算子が施されたときの「基底³」の変換を表す行列を扱うことが多い。したがって、成分と基底の変換を正確に理解することが大切なポイントとなるが、変換行列の表記法に関して統一性を欠く解説があることや、成書ごとに異なる表記が採用されていることを原因として、誤解や混乱が生じるケースが少なくない。本書は、成分(=座標, ベクトル)と基底(=座標軸)それぞれの変換の意味と相違点を理解し、群論と行列力学を“武器”として使えるようになるための基礎を身に付けることを目的として書かれた **monograph** である。

§1 成分の変換行列と基底の変換行列の表記法

最初に、座標変換(操作)を表す変換行列を具体的に求めてみよう。図1に示したように、2次元平面内のベクトル \mathbf{a} (長さ a) を反時計方向(左回り)に θ 回転する操作を考える(この操作

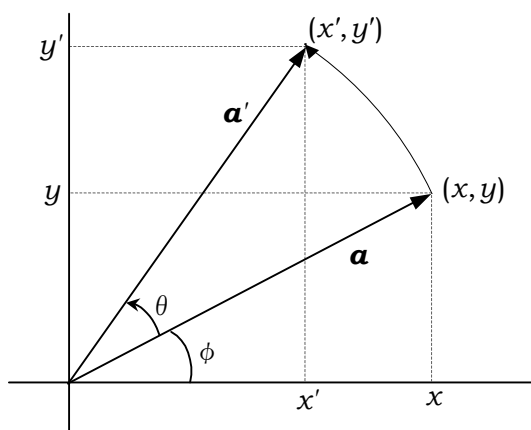


図1. ベクトル \mathbf{a} の反時計方向 θ 回転操作

¹ 行列の対角成分の和を意味する。

² 「ベクトル先端の座標値」あるいは「ベクトルの各座標軸(基底)方向の射影成分」を意味する。

³ 類似の言葉が異なる意味で使われるので注意する必要がある。本書では、「成分」を「ベクトル」や「座標」と同じ意味で用い、「基底」を「座標軸」と同じ意味で用いる。基底は座標軸を定義する単位ベクトルで与えられることが多いが、本書で用いる「ベクトル」は基底を組み合わせ(=線形結合して)作られるベクトルや関数の意味であり、座標軸を規定する単位ベクトルはあくまで基底である。

の結果、ベクトル \mathbf{a} は \mathbf{a}' に変換される)。この操作によりベクトルの成分 (x, y) は新しい成分 (x', y') に移動する¹。操作前後の成分を与える式

$$x = a \cos \phi, \quad y = a \sin \phi \quad (1)$$

$$x' = a \cos (\phi + \theta), \quad y' = a \sin (\phi + \theta) \quad (2)$$

より,

$$x' = a \cos \phi \cos \theta - a \sin \phi \sin \theta = x \cos \theta - y \sin \theta \quad (3)$$

$$y' = a \sin \phi \cos \theta + a \cos \phi \sin \theta = x \sin \theta + y \cos \theta \quad (4)$$

が得られる。この結果を行列表現すると,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (\text{成分, 反時計方向}) \quad (5)$$

となり, 逆に, 時計方向(右回り)に θ 回転させる場合には, 式(5)の θ を $-\theta$ で置き換えて

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (\text{成分, 時計方向}) \quad (6)$$

を得る。

次に, 2次元平面の基底²を反時計方向に θ 回転する操作の変換行列を求めてみよう。図2より, 以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mathbf{i}' &= \mathbf{i} \cos \theta + \mathbf{j} \sin \theta \\ \mathbf{j}' &= -\mathbf{i} \sin \theta + \mathbf{j} \cos \theta \end{aligned} \quad (7)$$

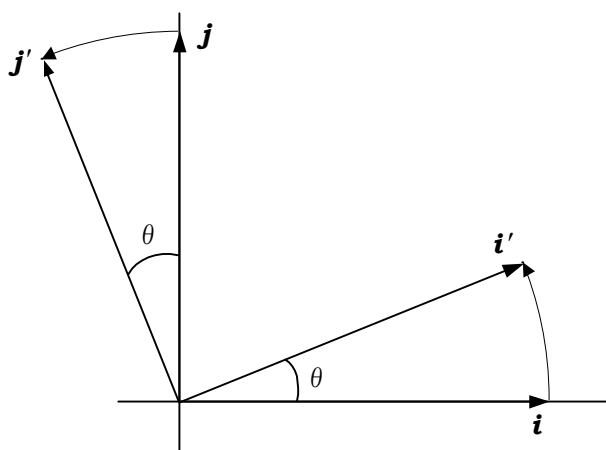


図2. 基底の反時計方向 θ 回転操作

¹ 図1からもわかるように, 座標軸は動かさない。

² ここでは, 座標軸を定義する単位ベクトルの意味であり, \mathbf{i} が横軸(x 軸), \mathbf{j} は縦軸(y 軸)上の単位ベクトルである。

これを行列表現すると、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{i}' \\ \mathbf{j}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix} \quad (\text{基底, 反時計方向}) \quad (8)$$

となる。また、時計方向に θ 回転する場合は、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{i}' \\ \mathbf{j}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \end{pmatrix} \quad (\text{基底, 時計方向}) \quad (9)$$

となる。ベクトルの反時計方向への回転に対する成分の変換行列[式(5)]と基底の時計方向への回転に対する変換行列[式(9)]が同じであること(同時に、ベクトルの時計方向への回転に対する式(6)と基底の反時計方向回転に対する式(8)の表現行列が同じであること)をまとめて、「ベクトル(成分)を反時計方向に回転させることは、座標軸(基底)を時計方向に回転させることと同じ結果を与えるから変換行列が同じになる」と表現しても問題がないように思えるが、実は、この表現が混乱を招くもとになる¹。では、この「同じ結果をもたらす操作が同じ変換行列で表される」という表現のどこに問題があるのであろうか、以下でその理由を考えることにする。

式(5)や式(6)ではベクトルを成分で表しているが、より厳密かつ一般的(数学的)に言い換えると、ベクトルを「数ベクトルとして列ベクトル型表記」つまり、

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (10)$$

と表していることになる²。これは、ベクトル \mathbf{a} を基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ を用いて(きちんと)表現した

$$\mathbf{a} = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + \dots + a_n \mathbf{e}_n \quad (11)-1$$

$$= (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (11)-2$$

の中の基底部分を省略し、成分部分だけを記すことに対応する³(厳密には、「 a_1, a_2, \dots, a_n 」を、ベクトル \mathbf{a} の基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ に関する成分と呼ぶ)。したがって、成分の表記として式(10)のような列ベクトル型表記を採用するのであれば、基底に関しては行ベクトル型表記を採用する必要がある。基底あるいは成分の一方を列ベクトル型で表記し、

¹ 具体的な混乱の例は5.2で詳説する。

² ここでは、2次元ではなく、一般的に n 次元に拡張して書いてある。

³ 数学的に表現すると、任意のベクトルをその成分(=数ベクトル)に対応させる1対1写像が、ベクトルの1次独立および1次従属の関係および内積を保存することから、ベクトルを成分だけで表記することができるのである。

他方は行ベクトル型で表記するというルールを一貫して採用すれば問題はないのであるが、両方(成分も基底も)を列ベクトル型(または行ベクトル型)で表記してしまうと矛盾が生じて混乱を招くことになる。[余談であるが、(日本の高等学校における)行列の初期教育において、式(10)の実体が式(11)-2であるという解説がなされないまま式(10)だけ示されることが、成分と基底の変換の議論における混乱の原因の1つであるように思う。]

基底と成分の表記を区別することの必要性を認識するために、2つのベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} の内積 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ を計算することを考えてみる。内積の結果が

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n \quad (12)$$

つまり、「対応する成分の積の和」になることは高校数学でも示されるが、この式の中身を行列を使って表してみることにしよう。ベクトルの成分を列ベクトル型表記するというルールにしたがうと¹,

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad \text{および} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (13)$$

に対して、

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n \quad (14)-1$$

$$= (a_1, a_2, \dots, a_n) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (14)-2$$

$$= {}^t \mathbf{a} \mathbf{b} \quad (14)-3$$

となる。ここで、行列記号 \mathbf{a} の左肩の「 t 」は行列の転置(=行と列の入れ替え; transpose)を意味する。したがって、内積を計算するには、ドット「 \cdot 」の左側に書かれたベクトルに対応する行列を転置してから積をとればよいことがわかる。ここまでは、(暗黙のうちに)成分を実数と考えると扱ってきたが、より一般的に成分を複素数まで拡張して考えると、

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_n^* b_n \quad (15)-1$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (15)-2$$

¹ 線形代数学の多くの教科書がこの表記を採用している。

$$= {}^t \mathbf{a}^* \mathbf{b} \quad (15)-3$$

と記す必要がある。ここで、行列 \mathbf{a} の右肩にある「*」は複素共役を意味する(つまり、 ${}^t \mathbf{a}^*$ は行列 \mathbf{a} の転置複素共役行列¹である)。複素共役をとるのは、次に示すように、ベクトル自身の内積がベクトルの大きさの2乗となることからの要請である。

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} = |\mathbf{a}|^2 \quad (16)-1$$

$$= |a_1|^2 + |a_2|^2 + \cdots + |a_n|^2 \quad (16)-2$$

$$= a_1^* a_1 + a_2^* a_2 + \cdots + a_n^* a_n \quad (16)-3$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (16)-4$$

$$= {}^t \mathbf{a}^* \mathbf{a} \quad (16)-5$$

以上のことから、実数成分の場合は、 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}$ であるが、複素成分の場合には、 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})^*$ となることがわかる。また、行列のエルミート共役を表す記号(\dagger)を使えば、内積は $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}$ と書くこともできる。式(15)や式(16)の表記では基底の挙動が見えないので、式(11)-2のように基底がよく見えるように表すと、

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad \text{および} \quad \mathbf{b} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (17)$$

であるから、

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = {}^t \mathbf{a}^* \mathbf{b} \quad (18)-1$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{e}_n \end{pmatrix} (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (18)-2$$

¹ 転置複素共役をエルミート(Hermite)共役と呼ぶ。通常、行列 A のエルミート共役をとった行列を A^\dagger で表す(成書によっては、エルミート共役をとることを A^* と書くものもあるので注意する)。エルミート共役の行列がもとの行列と同じものであるとき($A^\dagger = A$)、その行列をエルミート行列と呼ぶ。

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_n \\ \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_n \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{e}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (18)-3$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (18)-4$$

$$= (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (18)-5$$

$$= a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_n^* b_n \quad (18)-6$$

となる。ここで、基底に関する規格直交性 $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$ および行列の積の転置に関する性質 ${}^t(PQ) = {}^tQ {}^tP$ を利用した。基底の挙動に注意しても、その結果[式(18)-4や式(18)-5]に基底は現れず、基底を省略して記述した式(15)-1や式(15)-2と同じ結果が得られたが、ベクトルを式(17)型表記ではなく、常に、式(13)型で表記してしまうと、成分と基底の変換を正確に理解することが困難になるので注意が必要である。

以上のことから、成分を列ベクトル型表記するのであれば、基底は行ベクトル型表記すべきであることがわかる(両方を同じ型で表記すると、任意のベクトルを基底と成分の積で書くことができず、内積計算もできない)。したがって、式(8)は、基底を行ベクトル型表記して[式(8)両辺の転置をとればよい],

$$(\mathbf{i}', \mathbf{j}') = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{基底, 反時計方向}) \quad (19)$$

同時に式(9)も,

$$(\mathbf{i}', \mathbf{j}') = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{基底, 時計方向}) \quad (20)$$

と表記するのが適当であることになる¹。この結果と式(5), (6)を比較すると、同じ操作に対する変換行列は、成分に対しても基底に対しても同じであることがわかる[反時計方向：式(5)および式(19), 時計方向：式(6)および式(20)]。また、次式からわかるように、成分の反時計方向回転操作に対する変換行列[式(5)]と基底の時計方向回転操作[式(20)]に対する変換

¹ (余談) 日本の高等学校における数学教育(1970~1980年代の「数学 IIB」)によって、変換される行列を列ベクトル型表記し、その左から変換行列をかけるという形が頭にしみついた(筆者と同世代の方々には、変換行列を右からかけるスタイルに違和感をもつ方がおられるのではなかろうか。

行列は、互いに逆行列の関係にある¹。

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (21)-1$$

$$= \begin{pmatrix} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta & \cos \theta \sin \theta - \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta - \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (21)-2$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (21)-3$$

成分か基底の一方を反時計方向に回転させれば、他方は時計方向に回転することになるので、反対の(=逆の)操作を施されたのと同じであるから、この結果は考えてみれば当然のことである。したがって、成分と基底を正しく表記すれば、式(8), (9)を得たあとで述べた、「同じ結果が得られる操作の変換行列は、成分に対しても基底に対しても同じ」は誤りであり、正しくは、「成分を反時計方向に回転すると[式(5)], 基底は時計方向に回転するから[式(20)], 変換行列は互いに逆行列の関係となる」と表現すべきである。

§2 成分²の変換の一般的表現と行列要素

ベクトル \mathbf{a} を基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ と成分 a_1, a_2, \dots, a_n を用いて表すと、

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (22)$$

と書けることはすでに述べた。このベクトル \mathbf{a} に操作 R を施して得られる \mathbf{a}' (つまり, $R\mathbf{a}$) を同じ基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ を用いて表現すると、成分に変化が生じるから、

$$\mathbf{a}' = R\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} \quad (23)$$

と書くことができる。式(23)は結果を示しただけなので、式(23)と式(22)の成分間の関係が見えない。そこで、式(22)から式(23)に至る途中経過を考えてみることにする。操作 R が式(22)の両辺に作用した“直後”の式は

¹ 実数成分の変換行列は直交行列であり、直交行列 A の逆行列は行列 A の転置行列である (${}^tAA = A{}^tA = E$)。また、複素数成分の変換行列はユニタリー(unitary)行列であり、ユニタリー行列 A の逆行列は行列 A の転置複素共役行列(=Hermite 共役行列)である (${}^tA^*A = A{}^tA^* = E$)。ここで、 E は単位行列である。

² この「成分」を「ベクトル」と言い換えてもよい。

$$R\mathbf{a} = R(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (24)-1$$

$$= (R\mathbf{e}_1, R\mathbf{e}_2, \dots, R\mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (24)-2$$

と書くことができる。したがって、「成分を変換する」と表現しているものの、一旦、操作 R が基底に作用する段階を考えなければならない。基底の1つ \mathbf{e}_j に操作 R が作用すると $R\mathbf{e}_j$ になるが、変換を受けた1つの基底は、変換を受ける前の基底群の1次結合¹で表すことができるから[この2次元版の例が式(7)である],

$$R\mathbf{e}_j = R_{1j}\mathbf{e}_1 + R_{2j}\mathbf{e}_2 + \dots + R_{nj}\mathbf{e}_n \quad (25)-1$$

$$= (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R_{1j} \\ R_{2j} \\ \vdots \\ R_{nj} \end{pmatrix} \quad (25)-2$$

が成立する。したがって、式(24)-2の中の、操作 R で変換された基底全体 $R\mathbf{e}_1, R\mathbf{e}_2, \dots, R\mathbf{e}_n$ を

$$(R\mathbf{e}_1, R\mathbf{e}_2, \dots, R\mathbf{e}_n) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \dots & R_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_{n1} & R_{n2} & \dots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (26)-1$$

$$\equiv (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \quad (26)-2$$

と表すことができる。式(26)を式(24)に代入すると

$$R\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (27)$$

となるから、式(23)と式(27)を比較して、

¹ 線形結合ともいう。量子論では「1次結合」よりも「線形結合」を用いることが多い。

$$\boxed{\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}} \quad (\text{成分, 操作 } R) \quad (28)$$

を得る。これを具体的に2次元のベクトルの回転操作について示したのが、式(5)および式(6)である。

これまでの議論の中では、空間において大きさ向きをもつ(矢印としての)ベクトルを表現するための座標軸を規定するものとして基底を扱ってきたが、数学的には、線形演算を満足する要素の集合はすべてベクトル空間を形成する¹。たとえば、量子論において、 n 重縮重固有関数群 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ は1つのベクトル空間を形成する基底関数となる。これらの中の1つの関数 ψ_l に操作 R を作用させた結果生じる関数 $\psi'_l \equiv R\psi_l$ がもとの n 個の固有関数の線形結合でどのように表されるかを示すものが変換行列である²。また、基底を、互いになす角度が 90° であるというような直観的な空間ベクトルの集まりと考える必要はなく、たとえば、原子軌道関数($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)も4次元ベクトル空間の基底となりうるのである(これら4つの軌道関数を基底として対称操作ごとに変換行列を作れば、各行列の指標から可約表現が得られ、これを簡約することにより既約表現それぞれの構成数を知ることができる)。

式(26)-1の両辺に左から

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{e}_n \end{pmatrix} \quad (29)$$

をかけると、

$$\text{(左辺)} \rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{e}_n \end{pmatrix} (R\mathbf{e}_1, R\mathbf{e}_2, \dots, R\mathbf{e}_n) = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \cdot R\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_1 \cdot R\mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_1 \cdot R\mathbf{e}_n \\ \mathbf{e}_2 \cdot R\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 \cdot R\mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_2 \cdot R\mathbf{e}_n \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mathbf{e}_n \cdot R\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_n \cdot R\mathbf{e}_2 & \cdots & \mathbf{e}_n \cdot R\mathbf{e}_n \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$\text{(右辺)} \rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{e}_n \end{pmatrix} (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (31)-1$$

¹ 数学的には、これを「ベクトル空間を張る」という。

² ここでは R を群論の対称操作のような座標変換としているが、量子力学における演算子と考えてもよい。 R を量子論的演算子と考えれば、本書の議論は行列力学の理解に役立つであろう (§6参照)。

$$= \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (31)-2$$

したがって,

$$R_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \mathbf{e}_j \quad (32)$$

と書くことができる。この行列の成分 R_{ij} を「行列要素」(matrix element)と呼ぶ。

上述したように、量子論で扱う一組の基底関数群 $\{\phi_i\}$ を考え、操作 R を演算子に置き換えて \hat{R} と書くと、式(26)-1に対応する式は次の形になる。

$$(\hat{R}\phi_1, \hat{R}\phi_2, \dots, \hat{R}\phi_n) = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (33)$$

式(33)の両辺に左から,

$$\begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \quad (34)$$

をかけて積分すると¹,

$$(\text{左辺}) \rightarrow \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} (\hat{R}\phi_1, \hat{R}\phi_2, \dots, \hat{R}\phi_n) d\tau \quad (35)-1$$

$$= \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \hat{R}\phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \hat{R}\phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_1^* \hat{R}\phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \hat{R}\phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \hat{R}\phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_2^* \hat{R}\phi_n d\tau \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \int \phi_n^* \hat{R}\phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \hat{R}\phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_n^* \hat{R}\phi_n d\tau \end{pmatrix} \quad (35)-2$$

¹ 量子力学で扱う固有関数は一般的には複素関数であるから、内積を計算する際に複素共役を考慮する必要がある。

$$(右辺) \rightarrow \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} d\tau \quad (36)-1$$

$$= \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) d\tau \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (36)-2$$

$$= \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_1^* \phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_2^* \phi_n d\tau \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \int \phi_n^* \phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \phi_2 d\tau & \cdots & \int \phi_n^* \phi_n d\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (36)-3$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (36)-4$$

$$= \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \cdots & R_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix} \quad (36)-5$$

と変形することができる。ここで、式(35)-2と(36)-5が等しいことから、

$$R_{ij} = \int \phi_i^* \hat{R} \phi_j d\tau \quad (37)$$

となる。これが量子力学において頻繁に登場する「行列要素」であり、この要素を成分にもつ行列[式(35)-2]を演算子 \hat{R} の「演算子行列」と呼ぶ¹。特に、行列要素の間に $R_{ij}^* = R_{ji}$ の関係があるとき、つまり、

$$R_{ij}^* = \left(\int \phi_i^* \hat{R} \phi_j d\tau \right)^* = \int \phi_i \hat{R}^* \phi_j^* d\tau = \int \phi_i (\hat{R} \phi_j)^* d\tau \quad (38)$$

と

¹ 演算子行列を対角化すれば、演算子 \hat{R} に対する固有値が得られる (§6参照)。

$$R_{ji} = \int \phi_j^* \hat{R} \phi_i d\tau = \left(\int \phi_j \hat{R}^* \phi_i^* d\tau \right)^* = \left(\int \phi_j (\hat{R} \phi_i)^* d\tau \right)^* \quad (39)$$

が等しいとき、演算子 \hat{R} を「エルミート(Hermite)演算子」と呼び、対応する行列 R を「エルミート行列」と呼ぶ。式(38) = 式(39)をブラ・ケット表記¹すると、

$$\langle \phi_i | \hat{R} | \phi_j \rangle^* = \langle \phi_j | \hat{R} | \phi_i \rangle \quad (40)$$

となるが、式(40)の左辺は、

$$\langle \phi_i | \hat{R} | \phi_j \rangle^* = \langle \phi_j | \hat{R}^\dagger | \phi_i \rangle \quad (41)$$

と書くことができるので、演算子 \hat{R} がエルミート演算子であることを $\hat{R} = \hat{R}^\dagger$ と表すことが多い²。

§3 基底の変換の一般的表現とユニタリー変換³

すでに何度も出てきたように、ベクトル \mathbf{a} を基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ と成分 a_1, a_2, \dots, a_n を用いて表すと、

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (42)$$

と書ける。基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ を操作 R で変換すると⁴新しい基底 $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \dots, \mathbf{e}'_n$ ができ、この新しい基底に対する成分(座標) $a''_1, a''_2, \dots, a''_n$ を用いてもとのベクトル \mathbf{a} を表すと、

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \dots, \mathbf{e}'_n) \begin{pmatrix} a''_1 \\ a''_2 \\ \vdots \\ a''_n \end{pmatrix} \quad (43)$$

と書くことができる。操作 R で変換されてできた新しい基底に対応する成分は、操作 R で変換されたベクトルの成分[式(23)の a'_1, a'_2, \dots, a'_n]と同じではないので、式(43)の成分には「''」を付けた。ところで、もとの基底の中の1つ \mathbf{e}_j に操作 R を作用させると新しい基底 \mathbf{e}'_j となるが ($\mathbf{e}'_j \equiv R\mathbf{e}_j$)、基底の変換については、すでに前節の式(26)で結果を得ている。したがって、新しい基底 $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \dots, \mathbf{e}'_n$ は、

¹ ブラ・ケット表記の詳細については、拙書「量子論におけるブラ・ケット表記」(漁火書店)

http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref24_bracket.pdf を参照。

² 観測物理量に対応する演算子はエルミート演算子である。エルミート行列は適当なユニタリー行列を用いて対角化することができ、その対角行列の要素が演算子の固有値となる(§6参照)。

³ 変換(写像ともいう)の一般論については付録2参照。

⁴ 前節において R を反時計方向(左まわり)回転と定義したとすると、本節でも操作 R は反時計方向(左まわり)回転操作である。

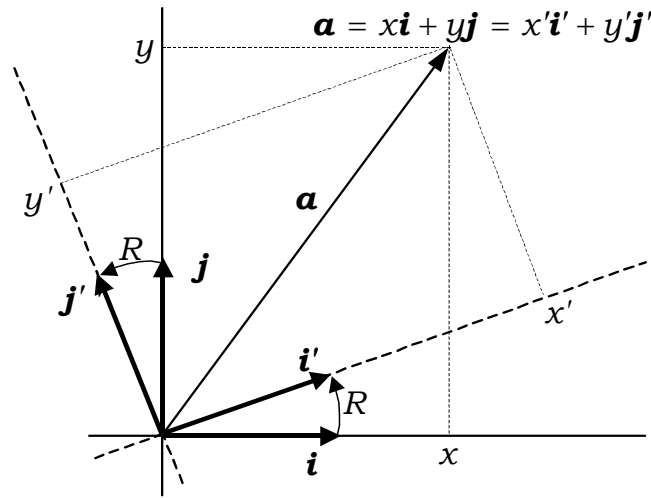


図3. 変換前後の基底系とベクトル \mathbf{a} の関係

$$(\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \dots, \mathbf{e}'_n) = R(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \quad (\text{基底, 操作 } R) \quad (44)$$

により与えられる¹。図3はこれを具体的に2次元のベクトルの回転操作について示したものであり、式(19)に対応している。§1で述べたように、同じ操作であれば、成分に対しても基底に対しても、変換行列は同じである[式(26)および式(28)]。式(44)を式(43)に代入して得られる

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a''_1 \\ a''_2 \\ \vdots \\ a''_n \end{pmatrix} \quad (45)$$

は式(42)のベクトル \mathbf{a} と同じものであるから、

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a''_1 \\ a''_2 \\ \vdots \\ a''_n \end{pmatrix} \quad (46)$$

が成立する。つまり、基底を変換したことによって成分も変化し、変換前後の成分間には

¹ この行列 R は「基底の取り替え行列」とも呼ばれる。

$$\boxed{\begin{pmatrix} a_1'' \\ a_2'' \\ \vdots \\ a_n'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & \\ & R^{-1} & & \\ & & & \\ & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}} \quad (\text{基底, 操作 } R) \quad (47)$$

の関係があることになる。式を見れば明らかであるが、基底に対する変換式(44)の中の変換行列と、基底を変換したために生じた成分の変化を表す式(47)の中の変換行列は、式(21)で示したように互いに逆行列の関係にある¹。基底を変換すると必ず成分も変換されるが、その際、それぞれの変換行列は互いに逆行列の関係にあるべきであり、操作がもたらす結果が同じであるから変換行列が同じになるという理解は正しくない²。

量子論で扱う一組の固有関数群 $\{\phi_i\}$ を基底として考え³、演算子 \hat{R} を作用させて新しい固有関数の組 $\{\phi'_i\}$ に変換する場合を考えると、式(44)と同様に次式が得られる。

$$(\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_n) = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} & & & \\ & R & & \\ & & & \\ & & & \end{pmatrix} \quad (48)$$

これに左から

$$\begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \quad (49)$$

をかけて積分すると、左辺は、

$$(\text{左辺}) \rightarrow \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} (\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_n) d\tau \quad (50)-1$$

$$= \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \phi'_1 d\tau & \int \phi_1^* \phi'_2 d\tau & \dots & \int \phi_1^* \phi'_n d\tau \\ \int \phi_2^* \phi'_1 d\tau & \int \phi_2^* \phi'_2 d\tau & \dots & \int \phi_2^* \phi'_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_n^* \phi'_1 d\tau & \int \phi_n^* \phi'_2 d\tau & \dots & \int \phi_n^* \phi'_n d\tau \end{pmatrix} \quad (50)-2$$

一方、右辺は、式(36)と同様に、

¹ このことを、基底と成分の変換の反傾性(contragredience)という。

² この点にあまり注意を払わなくても、群論における指標の解説において大きな問題が生じないのは、変換行列 R がユニタリ行列(直交行列)であるため、行列 R と行列 R^{-1} の指標(=対角成分の和)が等しく、指標で議論を行う限り問題が生じないからである。

³ ある演算子の正規直交固有関数群を考える。

$$(右辺) \rightarrow \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} d\tau \quad (51)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \quad (51)-2$$

であるから、行列 R の i 行 j 列成分 R_{ij} は

$$R_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j' d\tau \quad (52)$$

となる。また、式(48)より

$$(\phi_1', \phi_2', \dots, \phi_n') \begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \quad (53)$$

が得られるが、この両辺に左から

$$\begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \quad (54)$$

をかけて変形すると、

$$\begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_1^* \phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_2^* \phi_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_n^* \phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_n^* \phi_n d\tau \end{pmatrix} \quad (55)$$

が得られる。したがって、行列 R^{-1} の i 行 j 列成分 $(R^{-1})_{ij}$ は、

$$(R^{-1})_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \quad (56)$$

で与えられる。一方、式(52)の添字 i と j を入れ替えて得られる

$$R_{ji} = \int \phi_j^* \phi_i' d\tau \quad (57)$$

の複素共役をとると、

$$R_{ji}^* = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \quad (58)$$

となるから、式(58)は式(56)に等しい。したがって、

$$(R^{-1})_{ij} = R_{ji}^* \quad (59)$$

の関係がある。つまり、行列 R の逆行列 R^{-1} は、行列 R の転置複素共役(つまり、エルミート共役)をとったものである。これを行列表記すると、

$$R^{-1} = {}^t R^* \equiv R^\dagger \quad (60)$$

と書けるから、

$$RR^\dagger = R^\dagger R = E \quad (61)$$

が成立する。式(61)を満足する行列 R を「ユニタリー(**unitary**)行列」と呼ぶ。変換行列がユニタリー行列である変換は「ユニタリー変換」と呼ばれ、1組の基底関数系を別の基底関数系に置き換える変換は必ずユニタリー変換となる。要素が実数の行列 R は「直交行列」と呼ばれ、その逆行列 R^{-1} は転置行列 ${}^t R$ となる($R^t R = {}^t R R = E$)。直交行列による変換は「直交変換」と呼ばれる。

ここで、ユニタリー行列の重要な特徴である、「異なる列同士あるいは異なる行同士が直交する(内積がゼロ)」を確認しておこう。まず、異なる列同士[第 i 列と第 j 列($i \neq j$)]について、

$$\sum_{k=1}^n R_{ki}^* R_{kj} = \sum_{k=1}^n \left(\int \phi_k^* \phi_i' d\tau \right)^* R_{kj} \quad (62)-1$$

$$= \sum_{k=1}^n \left(\int \phi_i^* \phi_k d\tau \right) R_{kj} = \int \phi_i^* \left(\sum_{k=1}^n R_{kj} \phi_k \right) d\tau \quad (62)-2$$

$$= \int \phi_i^* \phi_j' d\tau = \delta_{ij} \quad (62)-3$$

であるから、第 i 列と第 j 列は直交している。なお、式(62)-2から式(62)-3の変形には式(48)、つまり、 $\phi_j' = \sum_k R_{kj} \phi_k$ を利用した。一方、第 i 行と第 j 行($i \neq j$)については、

$$\sum_{k=1}^n R_{ik}^* R_{jk} = \sum_{k=1}^n R_{ik}^* \left(\int \phi_j^* \phi_k' d\tau \right) \quad (63)-1$$

$$= \sum_{k=1}^n (R^{-1})_{ki} \left(\int \phi_j^* \phi_k' d\tau \right) = \int \phi_j^* \left(\sum_{k=1}^n (R^{-1})_{ki} \phi_k' \right) d\tau \quad (63)-2$$

$$= \int \phi_j^* \phi_i d\tau = \delta_{ij} \quad (63)-3$$

より、やはり直交していることがわかる。なお、式(63)-2から(63)-3への変形には式(53)、

つまり、 $\phi_i = \sum_k (R^{-1})_{ki} \phi'_k$ を利用した。

§4 連続操作に対する変換行列

4.1 成分と基底への連続操作

次に、連続操作 RS を考えてみよう¹。操作 RS を次式

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (64)$$

で与えられるベクトル \mathbf{a} に作用させた結果である $RS\mathbf{a}$ を同じ基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ で表現し、

$$RS\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1'' \\ a_2'' \\ \vdots \\ a_n'' \end{pmatrix} \quad (65)$$

と書けるとする²。最初の操作 S によるベクトル \mathbf{a} の変換の結果 $S\mathbf{a}$ は、操作 R の場合[式(27)]と同様に、

$$S\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \left(S \right) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (66)$$

と書くことができるから、これにさらに操作 R を施した結果は、

$$RS\mathbf{a} = RS(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (67)-1$$

$$= R(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \left(S \right) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (67)-2$$

¹ 操作 S を先に行ったあとで操作 R を行うことを意味する。

² プライム記号「'」がたくさん付いているが、前節の議論との混同や混乱を防ぐためなので御容赦いただきたい。

$$= (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (67)-3$$

となる。式(67)-3と(65)は同じものであるから、

$$\boxed{\begin{pmatrix} a_1'' \\ a_2'' \\ \vdots \\ a_n'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}} \quad (\text{成分, 操作 } RS) \quad (68)$$

が得られる。成分 $\{a_i\}$ で表されるベクトル \mathbf{a} に対して、(基底は動かさず)連続操作 RS を施して得られる新しいベクトル \mathbf{a}' をもとの基底で表した成分 $\{a_i''\}$ を得るには、成分 $\{a_i\}$ に最初の操作の変換行列 S をかけてから、次の操作の変換行列 R をかけるという、操作順どおりの行列のかけ算を行えばよいことがわかる。

一方、基底に対して連続操作 RS を施して得られる新しい基底を用いてもとのベクトル \mathbf{a} を表すと

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1'', \mathbf{e}_2'', \dots, \mathbf{e}_n'') \begin{pmatrix} a_1'''' \\ a_2'''' \\ \vdots \\ a_n'''' \end{pmatrix} \quad (69)$$

と書ける。連続操作¹ RS により変換されてできた基底 $\mathbf{e}_1'', \mathbf{e}_2'', \dots, \mathbf{e}_n''$ は $RS(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n)$ であり、これは、すでに示した式(67)より

$$\boxed{(\mathbf{e}_1'', \mathbf{e}_2'', \dots, \mathbf{e}_n'') = RS(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix}} \quad (70)$$

(基底, 操作 RS)

と表される。式(70)を式(69)に代入すると、

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1'''' \\ a_2'''' \\ \vdots \\ a_n'''' \end{pmatrix} \quad (71)$$

が得られる。もともと、ベクトル \mathbf{a} は基底 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ を用いて

¹ ここでも、操作 S を先に行ったあとで操作 R を行うことを意味する。

$$\mathbf{a} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (72)$$

と表せたから[式(64)], 式(71)と式(72)の比較より,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1''' \\ a_2''' \\ \vdots \\ a_n''' \end{pmatrix} \quad (73)$$

つまり,

$$\boxed{\begin{pmatrix} a_1''' \\ a_2''' \\ \vdots \\ a_n''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}} \quad (\text{基底, 操作 } RS) \quad (74)$$

が得られる。したがって、連続操作の場合も単一操作の場合の式(44)と式(47)の関係と同様に、基底に対する変換行列[式(70)]と成分に対する変換行列[式(74)]は互いに逆行列の関係にあることがわかる¹。

基底に対する連続操作の結果[式(70)]における注意点は、最初に S を施し、次に R を施すという操作順であるにもかかわらず、変換される基底に対する行列計算は、先に変換行列 R をかけたあとで変換行列 S をかけるという(操作順とは逆)順になっていることである。この、操作順と逆順にかけることが奇妙に感じられるかもしれないが、 RS という連続操作を基底に施すことを、個々の操作に対応する変換行列を操作の順にかけ合わせた $[R][S]$ という行列の積で基底を変換していると解釈すればそれほど不自然には感じられないであろう[式(44)の $[R]$ を $[R][S]$ に置き換えたものが式(70)と見ることができる]。また、基底を変換した際の成分の変化を表す結果[式(74)]についても、2番目に施す操作 R 由来の行列 $[R^{-1}]$ が最初の操作 S 由来の行列 $[S^{-1}]$ よりも先にかけているが、 RS という操作順の積行列 $[R][S]$ の逆行列 $([R][S])^{-1} = [R^{-1}][S^{-1}]$ によって変換されていると考えてもよい[単一操作の式(47)の R^{-1} を $(RS)^{-1}$ に置き換えたものが式(74)と見ることができる]。

先に示した、(基底は動かさず)ベクトルに連続操作を施す際の成分の変換[式(68)]は、最初に施した操作 S による結果(成分)に、引き続き操作 R を施すと連続操作 RS による結果が得られることを意味している。つまり、

¹ 行列の積 AB の逆行列 $(AB)^{-1}$ は $B^{-1}A^{-1}$ である。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} &= S \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \\ &\downarrow \\ \begin{pmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_n \end{pmatrix} &= R \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{75}$$

という代入型の計算になっている。ところが、基底に対する連続操作を表す変換[式(70)]の場合、2番目に施す操作 R の行列が基底と最初の操作 S の間に割り込んでいるため代入型になっていない。この、連続操作による成分と基底の変換の相違を以下の具体例で確認することにする。

4.2 連続操作による変換の具体例(その1)

連続操作の操作順と計算の順番の関係を、2次元空間の基底 (\mathbf{i}, \mathbf{j}) に対する変換で考えることにする(\mathbf{i} と \mathbf{j} を、それぞれ2次元平面の x 方向, y 方向の単位ベクトルと考えるとよい)。操作 R と S による変換がそれぞれ次のように与えられているとする。

$$R(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \tag{76}$$

$$S(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \tag{77}$$

これらを展開して書き下すと、以下のようなになる。

$$R\mathbf{i} = R_{11}\mathbf{i} + R_{21}\mathbf{j} \tag{78}$$

$$R\mathbf{j} = R_{12}\mathbf{i} + R_{22}\mathbf{j} \tag{79}$$

$$S\mathbf{i} = S_{11}\mathbf{i} + S_{21}\mathbf{j} \tag{80}$$

$$S\mathbf{j} = S_{12}\mathbf{i} + S_{22}\mathbf{j} \tag{81}$$

RS という連続操作は、最初の操作 S によって変換されてできた新しい基底 $S(\mathbf{i}, \mathbf{j})$ に R を施すことである。そこで、式(80)の $S\mathbf{i}$ に対して操作 R を施すと、

$$R(S\mathbf{i}) = R(S_{11}\mathbf{i} + S_{21}\mathbf{j}) \tag{82-1}$$

$$= S_{11}R\mathbf{i} + S_{21}R\mathbf{j} \tag{82-2}$$

$$= S_{11}(R_{11}\mathbf{i} + R_{21}\mathbf{j}) + S_{21}(R_{12}\mathbf{i} + R_{22}\mathbf{j}) \tag{82-3}$$

$$= (R_{11}S_{11} + R_{12}S_{21})\mathbf{i} + (R_{21}S_{11} + R_{22}S_{21})\mathbf{j} \tag{82-4}$$

となる。また、式(81)の $S\mathbf{j}$ に対して操作 R を施すと、

$$R(S\mathbf{j}) = R(S_{12}\mathbf{i} + S_{22}\mathbf{j}) \quad (83)-1$$

$$= S_{12}R\mathbf{i} + S_{22}R\mathbf{j} \quad (83)-2$$

$$= S_{12}(R_{11}\mathbf{i} + R_{21}\mathbf{j}) + S_{22}(R_{12}\mathbf{i} + R_{22}\mathbf{j}) \quad (83)-3$$

$$= (R_{11}S_{12} + R_{12}S_{22})\mathbf{i} + (R_{21}S_{12} + R_{22}S_{22})\mathbf{j} \quad (83)-4$$

となり、式(82)と(83)をまとめて行列表現すると、

$$RS(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} R_{11}S_{11} + R_{12}S_{21} & R_{11}S_{12} + R_{12}S_{22} \\ R_{21}S_{11} + R_{22}S_{21} & R_{21}S_{12} + R_{22}S_{22} \end{pmatrix} \quad (84)-1$$

$$= (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (84)-2$$

$$= (\mathbf{i}, \mathbf{j}) \left(R \right) \left(S \right) \quad (84)-3$$

が得られる。この結果は式(70)の2次元版となっている。一方、成分の変換の式(75)、つまり、式(68)型のような代入型の計算により、式(80)の $S\mathbf{i}$ を式(78)右辺の \mathbf{i} の部分へ、式(81)の $S\mathbf{j}$ を式(78)右辺の \mathbf{j} の部分へ代入すると、

$$R(S\mathbf{i}) = R_{11}S\mathbf{i} + R_{21}S\mathbf{j} \quad (85)-1$$

$$= R_{11}(S_{11}\mathbf{i} + S_{21}\mathbf{j}) + R_{21}(S_{12}\mathbf{i} + S_{22}\mathbf{j}) \quad (85)-2$$

$$= (R_{11}S_{11} + R_{21}S_{12})\mathbf{i} + (R_{11}S_{21} + R_{21}S_{22})\mathbf{j} \quad (85)-3$$

となり、式(82)と一致しない。

以上の議論は次元にかかわらず成立するので、1つ次元を上げて3次元空間の基底 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ の変換として直観的な例を考えてみることにする。操作 R を x 軸まわり¹の90°反時計回転、操作 S を z 軸まわり²の90°反時計回転と定義する³(図4)。

それぞれの基底に対する操作 R と S の変換行列は、

$$R(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) = (\mathbf{i}, \mathbf{k}, -\mathbf{j}) = (\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (86)$$

¹ \mathbf{i} のまわりではないことに注意。

² \mathbf{k} のまわりではないことに注意。

³ それぞれの軸の正の方向(= “矢印” 側)から見て回すとする。

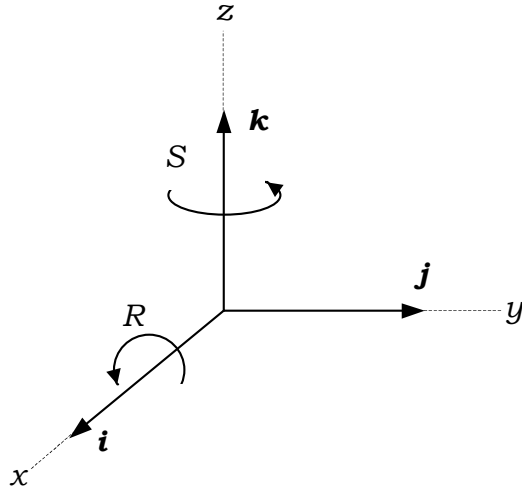


図4. 基底への回転操作 R および S

$$S(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) = (\mathbf{j}, -\mathbf{i}, \mathbf{k}) = (\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (87)$$

である。式(70)にしたがって、連続操作 RS に対する変換を考えると、

$$RS(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) = R(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (88)-1$$

$$= (\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (88)-2$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_R \quad \underbrace{\hspace{10em}}_S$

$$= (\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (88)-3$$

$$= (\mathbf{k}, -\mathbf{i}, -\mathbf{j}) \quad (88)-4$$

となる(図5)。しかし、式(75)の代入型で計算すると、

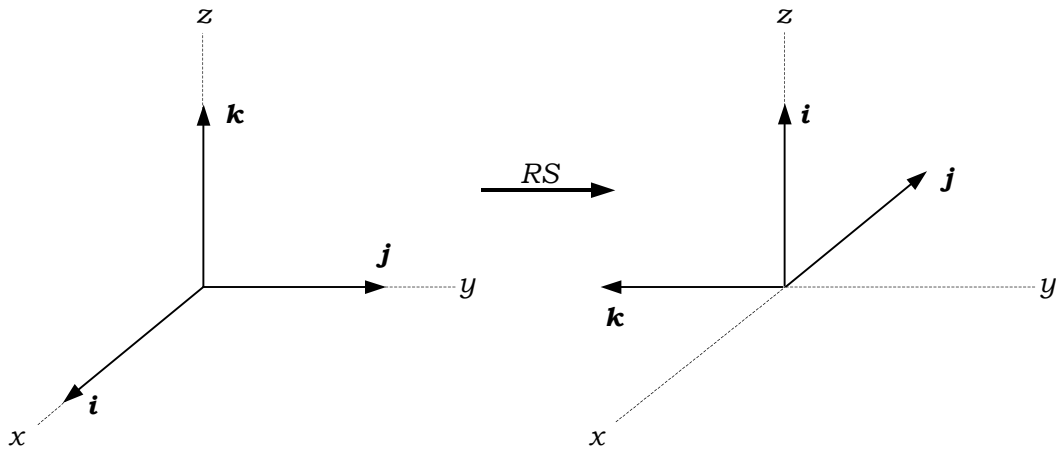


図5. 連続操作 RS による3次元基底の変換

$$RS(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) = R(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_S \quad (89)-1$$

$$= R(\mathbf{j}, -\mathbf{i}, \mathbf{k}) = (\mathbf{j}, -\mathbf{i}, \mathbf{k}) \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}}_R \quad (89)-2$$

$$= (\mathbf{j}, \mathbf{k}, \mathbf{i}) \quad (89)-3$$

となり、正しい結果(図5)が得られない。

4.3 連続操作による変換の具体例(その2)

量子化学的な議論の例として、原子軌道(基底)の線形結合で作られる関数(ベクトル)を考え、ベクトル自身あるいは基底に操作を施す際の変換の様子を見ることにする。図6に示すように、3個の同じ原子からなる正三角形の分子を考え、各原子の同種の原子軌道(s 軌道あるいは分子面に垂直な p 軌道を考えるとよい)を基底として配置する¹。操作 S は、原子2と3の中点と原子1を結ぶ線を含み分子面に垂直な面での鏡映操作、操作 R は、原子1と2の中点と原子3を結ぶ線を含み分子面に垂直な面での鏡映操作であるとする。

次に、3つの基底関数の線形結合

$$\Psi = -\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \quad (90)$$

¹ 図6では、3つの原子軌道を同位相に配置しているが、必ずしもすべての基底を同位相とする必要はない。

で表される関数 ψ を考える¹。これを図示したものが図7である[黒い軌道は符号(位相)が逆であることを意味している]。式(90)を行列表現した

$$\psi = -\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (91)$$

が式(22)に対応している。

まず、(基底を変化させないで)操作 S による関数 ψ の変換を考える。関数 ψ に操作 S を施した結果得られる関数 $S\psi$ はもとの ψ と同じものになるから²,

$$S\psi = -\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (92)$$

と表され、式(91)と同じ形であるが、対応する式は式(22)ではなく式(23)である³。式(91)の成分は変換前の $\{a_i\}$ であり、式(92)の成分は変換後の[式(23)の] $\{a'_i\}$ であるから、これら成分間の関係は式(28)の形で表されるはずである。このとき、操作 S に対応する行列 $[S]$ が必要となるが、この行列 $[S]$ は、式(26)で見たように、基底が操作 S によってどう変換されるかを調べればわかる。そこで、図6を見ながら、操作 S による各基底の動きを見ると、

$$S\phi_1 = \phi_1, \quad S\phi_2 = \phi_3, \quad S\phi_3 = \phi_2 \quad (93)$$

であるから、

$$S(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (S\phi_1, S\phi_2, S\phi_3) \quad (94)-1$$

$$= (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \quad (94)-2$$

となる。したがって、行列 $[S]$ は

$$\begin{pmatrix} S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (95)$$

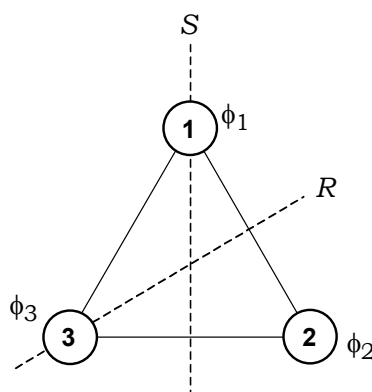


図6. 正三角形状分子の基底

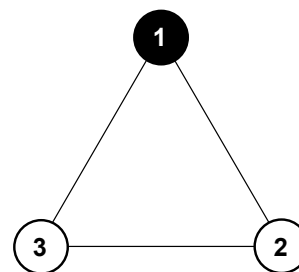


図7. 線形結合軌道 ψ

¹ 関数 ψ は、基底とベクトルの変換の様子を理解するために基底を線形結合したものであり、3つの基底 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 で表された1つのベクトルである。

² 関数形に変化がないため、ものたりなく感じられるかもしれないが、徐々におもしろくなってくる(はずな)ので御容赦いただきたい。

³ 操作の名称(R と S)は異なるが、式の構造は同じである。

である。これで、変換前の成分 $\{a_i\}$ ，変換後の成分 $\{a_i'\}$ ，操作に対応する行列 $[S]$ がすべてそろったので、式(28)の関係を確認してみると、

$$\begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_i' \end{pmatrix} \quad (96)$$

となり、確かに成立している。

次に、関数 ψ に操作 R を施すと、図8に示した関数 $R\psi$ が得られ、これを式で表すと、

$$R\psi = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (97)$$

となる。操作 R についても、変換前後の成分間に式(28)の関係が成り立つかどうか見るために、操作 R に対応する行列を得ておくことにする。

$$R\phi_1 = \phi_2, \quad R\phi_2 = \phi_1, \quad R\phi_3 = \phi_3 \quad (98)$$

であるから、

$$R(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \quad (99)$$

となり、

$$\begin{pmatrix} R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (100)$$

であるから、操作 R についても式(28)の関係

$$\begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_i' \end{pmatrix} \quad (101)$$

が成立している。

次に、連続操作を考える。関数 ψ に対して最初に操作 S を施し、次いで操作 R を施して得られる関数 $RS\psi$ は図8と同じものであるから、

$$RS\psi = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (102)$$

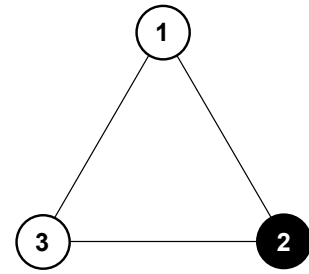


図8. 操作 R を施した結果 $R\psi$

と表すことができ、変換前[式(91)]の成分 $\{a_i\}$ と変換後[式(102)]の成分 $\{a_i''\}$ の間には式(68)が成り立つはずであるから、式(95), (100)を用いて計算を行うと、

$$\begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (103)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{a_i''\} \end{pmatrix} \quad (103)-2$$

となり、確かに式(68)が成立している。また、操作順を逆にした SR を ψ に施すと図9に示した次の関数を得られる。

$$SR\psi = \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 = (\phi_1, \phi_2, \phi_3) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (104)$$

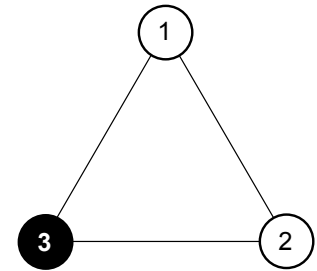


図9. 操作 SR を施した結果 $SR\psi$

操作 SR についても、変換後の成分 $\{a_i''\}$ と変換前の成分 $\{a_i\}$ の間の関係を確認しておくとして、

$$\begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (105)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{a_i''\} \end{pmatrix} \quad (105)-2$$

が成立している。以上、ベクトル(成分)に対する連続操作に対応する変換に関しては、式(68)[つまり、式(75)の代入型、さらに言い換えると、操作順どおり]の計算により変換後の成分が得られることがわかる。

次に、基底の変換を考えよう。図6に示した基底に操作 S を施すと図10の配置となる。ここで注意すべきことは、式(93)と違って、

$$S\phi_1 \equiv \phi_{S1}, \quad S\phi_2 \equiv \phi_{S2}, \quad S\phi_3 \equiv \phi_{S3} \quad (106)$$

という変換後の基底が新しい基底として定義されている点である¹。変換後の基底 $(\phi_{S1}, \phi_{S2}, \phi_{S3})$ を用いて図7の関数 ψ を表すと、

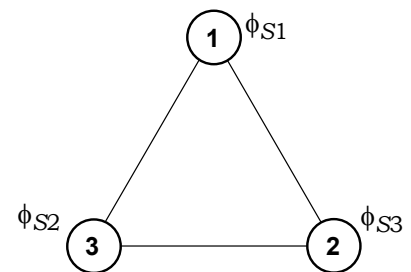


図10. 操作 S を施された基底

¹ たたとえば、 ϕ_{S2} は、もともと ϕ_2 であった基底に操作 S が作用した結果できた新しい基底という意味である。

$$\psi = -\phi_{S1} + \phi_{S2} + \phi_{S3} = (\phi_{S1}, \phi_{S2}, \phi_{S3}) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (107)$$

となる。式(107)中の成分 $\{a_i''\}$ と基底変換前の式(91)の成分 $\{a_i\}$ の間には式(46)型または式(47)型の関係が成立するはずであり、ここでは式(47)型を確認するために行列 S の逆行列 S^{-1} を準備すると、 $S^{-1} = {}^t S$ より

$$\begin{pmatrix} S^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (108)$$

であるから、

$$\begin{pmatrix} S^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{a_i''\} \end{pmatrix} \quad (109)$$

となり確かに式(47)が成立している。同様の手順で操作 R を施したあとの新しい基底を考えると図11が得られる。図11の基底を使って図7の関数 ψ を表すと、

$$\psi = \phi_{R1} - \phi_{R2} + \phi_{R3} = (\phi_{R1}, \phi_{R2}, \phi_{R3}) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (110)$$

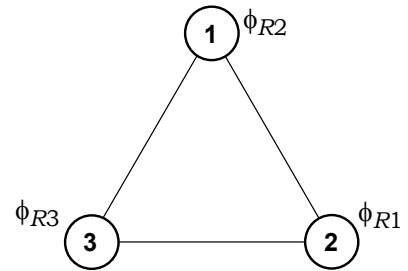


図11. 操作 R を施された基底

となる。操作 R についても式(47)型の関係を確認しておくために行列 R の逆行列 R^{-1} を準備すると、

$$\begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (111)$$

より、

$$\begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{a_i''\} \end{pmatrix} \quad (112)$$

であるから、やはり式(47)が成立している。

次に、いよいよ基底に対する連続操作を考える。連続操作 RS を基底に施すと図12が得られる。図12の基底を使って図7の関数 ψ を表すと、

$$\Psi = \phi_{RS1} + \phi_{RS2} - \phi_{RS3} = (\phi_{RS1}, \phi_{RS2}, \phi_{RS3}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (113)$$

となる。基底に対する連続操作の前後での成分の変換として、式(73)あるいは式(74)が成立するはずである。すでに得ている S^{-1} と R^{-1} を用いて、

$$\begin{pmatrix} S^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} \quad (114)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \{a_i''''\} \end{pmatrix} \quad (114)-2$$

となるから、確かに式(74)が成立している。ここで、変換行列をかけ合わせる順番を逆にしてみると、

$$\begin{pmatrix} R^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (115)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} \{a_i''''\} \end{pmatrix} \quad (115)-2$$

となり、正しい $\{a_i''''\}$ を得ることができない。あるいは、 $\{a_i\}$ から $\{a_i''''\}$ を得ようとして、ベクトルに操作を施す場合の式(68)型[つまり、式(75)の代入型]の計算を行ってしまうと、

$$\begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (116)-1$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} \{a_i''''\} \end{pmatrix} \quad (116)-2$$

となり、やはり $\{a_i''''\}$ を得ることができない。式(74)が成立すれば式(73)が成立することは当然であるが、念のため計算を行ってみると、

$$\begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{a_i''''\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (117)-1$$

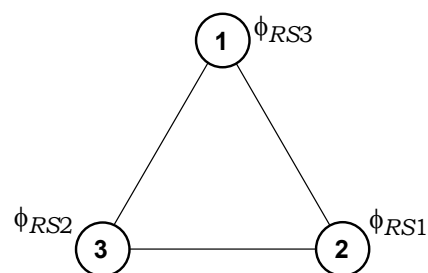


図12. 操作 RS を施された基底

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \left\{ a_i \right\} \quad (117)-2$$

となり，確かに式(73)が成立している。以上の議論より，連続操作を基底に施した際の変換行列の演算順序に注意が必要であることが理解できたであろう。

§5 変換行列表記の実情

5.1 成書における表記

式(28)で示されている操作 R による成分の変換

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (118)$$

を数式表現すると，

$$a'_l = Ra_l = \sum_{j=1}^n R_{lj} a_j \quad (119)$$

となる。一方，式(44)で示されている操作 R による基底の変換

$$(\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2, \dots, \mathbf{e}'_n) = R(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n) \begin{pmatrix} R \end{pmatrix} \quad (120)$$

を数式表現すると，

$$\mathbf{e}'_l = R\mathbf{e}_l = \sum_{j=1}^n R_{jl} \mathbf{e}_j \quad (121)$$

となる。ここで注意すべきことは，式(119)と式(121)の行列 R の要素の添字順が逆である点である。成分を列ベクトル型表記するとき，基底は行ベクトル型表記する必要があるが，成書によっては，「式(119)と式(121)の添字の順番が異なることに注意」と(サラリと)述べるだけで，なぜ，成分の場合と基底の場合とで変換行列の添字部分の順番を入れ替えなければならないかを解説していないものが多い。さらに，成分の変換も基底の変換も式(119)型で表記したために混乱しているものがあるので注意する必要がある。

以下では，いくつかの成書において変換行列がどのように解説されているか記す¹。

¹ 筆者に，各書の記述や展開を批判・非難する意図は毛頭ありません。各書の表記の紹介は，読者の方々が成書に目を通されるときの参考資料と考えていただければ幸いです。特に，中崎昌雄 先生には，群論を勉強するための良書「分子の対称と群論」を著していただいたことに深く感謝いたしております。同書は，群論を初めて学習する(化学系の)人にとって絶好かつ必携の本であると思います。なお，各文献に関する記述の中で「同書」は文献を指し，「本書」は本 monograph を指します。

文献1. 中崎昌雄「分子の対称性と群論」(培風館, 1978, 第1版第5刷) (初版: 1973年, 第1刷)

縮重固有関数への対称操作の解説(pp. 82~83)において, 連続操作の変換行列を導出する際に本書の式(119)型の添字順を採用しているが, その後, 添字に混乱が見られる[同書, 式(5.3)付近]。また, 同書 p. 131の射影演算子¹の解説において, 「すでに出てきたつぎの関係((5.4)式)」として式(119)型の式が示されているにもかかわらず, 実際に書かれた式は式(121)型表記になっている。

文献2. F. A. Cotton (中原勝儼 訳)「群論の化学への応用 (第2版)」(丸善, 1980, 初版)

基底に対する変換式として本書の式(121)型を一貫して採用しており, pp. 103~104では, 固有関数に対する連続操作の変換行列を矛盾なく導いている。また, p. 114の射影演算子の解説にある最初の式(6.2-1)も本書の式(121)型である。ただし, なぜ, 座標の変換の場合に式(119)型表記を用い, 基底の場合に式(121)型を用いるのかについて解説が記されていない。

文献3. G. Burns, *Introduction to Group Theory with Applications* (Academic Press, New York, 1977, 初版)

同書 p. 41に「Note that the set of square matrices obtained by considering how the coordinates transform are the matrix inverse of those obtained for the basis vectors transformation. (座標がどのように変換されるかを考えることによって得られた正方行列の集合は, 基底ベクトルの変換に対して得られる行列の逆行列になることに注意しよう)」と述べている。また, 第3章の付録(pp. 46~47)において, 座標の変換に関する式(3-A1)を本書の式(119)型表記で, 単位ベクトル(=基底)に対する変換の式(3-A2)を本書の式(121)型表記で記し, 添字順への注意を喚起している²。これを受けて, p. 60からの基底関数の変換の議論で式(121)型表記を用いており, さらに, 式(119)型を使ってしまうと, 連続操作の定義との不一致という問題が生じることを示している[Appendix 5の最後の部分(同書 p. 401)にも関連した解説が与えられている]。Appendix 5の前半部分(同書 p. 398)では, 基底の変換と成分の変換の反傾性についてもふれている。pp. 127~131では関数に対する対称操作(変換)の一般論(付録3参照)を解説している。

本文献の部分訳本³である中村輝太郎, 澤田昭勝「物性物理学のための 群論入門」(培風館, 1983, 初版)の p. 36に基底の変換表現の添字順に関するすぐれた訳注があり, 本書, 式(26)-1と同じ意味の式を示したのち, 「基底ベクトルを横行列にかいて得た表現が正しい表現となる」と記している。

文献4. 小野寺嘉孝「物性物理/物性化学のための 群論入門」(裳華房, 1996, 初版)

¹ 文献1は, 射影演算子を「Van Vleck の “generating-machine” 」と呼んでいる。

² 見落としがちな添字順について明確に述べるなど, 配慮が行き届いた良書である。

³ 日本語訳されている章は1~6, 11, 12である。

第4章4.1節(座標変換)においてベクトルの変換を示し、4.2節(関数の変換)の中で反傾性を説明している。第5章5.1節(群の表現と基底)において、本書の式(121)と同形の式(5.2)を示し、さらに、式(5.5)として本書の式(44)と同じ形の式を書いた直後に「群の表現論では、このように行ベクトルに右から行列をかけるという形式が普通に使われる」と述べている。また、[問題5.1](b)で連続操作による変換を扱っており、その解答(同書 p.166)において「基底を横ベクトルとする必要がある」と強調している。

文献5. L. M. Falicov, *Group Theory and Its Physical Applications* (The University of Chicago Press, Chicago, 1966, 初版)

同書 p. 49において、関数に対する対称変換(=対称操作による変換)についてふれたあと(本書付録3参照)、関数に対する連続操作における座標の変換が、本書の式(74)と同形になることを述べている。基底関数を行ベクトルで書く方式を採用しており、同書 p. 52に本書の式(121)型表記の式を記している。その他、p. 65にも行ベクトルの基底関数の右側から変換行列をかける形の式が書かれている。

文献6. M. Hamermesh, *Group Theory and Its Application to Physical Problems* (Dover, New York, 1989) (初版出版: Addison-Wesley, Reading, 1962)

同書 p. 80の3-7節(表現の構築)において、関数の変換の基本式(3-48a)を説明している(本書付録3参照)。基底の変換を表す式として p. 85に示している式(3-66)は本書の式(121)型と同形である。さらに、p. 86以降で連続操作について議論している。

文献7. P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979, 初版)¹

同書 p. 64の基底の変換を示す式(5-49)に本書の式(119)の表記を採用し、行列表現[同書、式(5-51)]でも基底を列ベクトルで書いている。また、p. 83の BIBLIOGRAPHICAL NOTES において、同書の式(5-49)が本書の式(121)や E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic Press, New York, 1959)²の式と添字順が異なり、変換行列が逆行列の関係になっていることを指摘している。Bunker 氏は別の著書、P. R. Bunker, P. Jensen, *Fundamentals of Molecular Symmetry* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 2005)においても、基底関数の変換の式[同書 p. 146, 式(7.75)および p. 152, 式(7.97)]を本書の式(119)型で記している。さらに、同書 p. 219において、ベンゼンの炭素上に置いた p 軌道を基底関数として、対称操作による変換の行列表現を与える箇所でも、基底を列ベクトルで表している。

文献8. 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人「配位子場理論とその応用」(裳華房, 1982, 第7版) (初

¹ 置換反転群(permutation-inversion group)に関する名著である。第2版は、P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed. (NRC Research Press, Ottawa, 1998).

² 原本は E. P. Wigner, *Gruppentheorie* (Frederick Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1931)。日本語版は森田正人, 森田玲子 訳「群論と量子力学」(吉岡書店, 1971, 初版), POD 版は2000年出版。

版：1969年)

pp. 43~44で(波動)関数に対する対称操作(変換)をわかりやすく解説し(本書付録3参照), その議論をふまえて, pp. 44~49で基底関数の変換にもとづく表現行列および群の表現の解説を行っている。直積の解説(p. 59)において, 基底の変換を述べる部分で, きわめて自然に本書の式(121)型表記を示している。

文献9. 菅野 暁, 三須 明, 品田正樹, 山口 豪「新しい配位子場の科学：物理学・化学・生物学の多電子論」(講談社, 1998, 初版)

菅野氏による同書付録 A(対称性と配位子場の理論, p. 213~)に, 反傾性に関する説明が記されている。同書 p. 219に書かれた基底の変換の式(A.20)は本書の式(121)型表記である。

文献10. S. Califano, *Vibrational States* (John Wiley & Sons, New York, 1976, 初版)

同書 p. 114において基底の変換と成分の変換の違い(反傾性)を簡潔に示したのち, p. 115以降では, 徹底して本書の式(11)-2型の表記を用いて記述している。また, 連続操作の表現行列[p.117, 式(5.5.19)]は, 本書の式(70)とまったく同じである。

文献11. R. L. White (菅野卓雄, 多田邦雄, 神谷武志 共訳)「基礎量子力学」(丸善, 1973, 初版)

基底関数の変換について, 同書 p. 108の式(6.59)に, 本書の式(121)型の表記を示し, 後続の文中で「1つのベクトルの変換の性質と, 基底ベクトル自身の変換の性質を識別する必要は, 量子力学に特有なことではないことを読者は認識したであろう」と述べている。本書は, 残念ながら絶版であるが, 行列力学の基礎を学ぶための絶好の書である。

文献12. 小出昭一郎「量子力学(I)」(裳華房, 1969, 初版)

同書第6章(行列と状態ベクトル)において, 基底にも本書の式(119)型表記を採用しているが, p. 121で「演算子を表すものと, 座標変換を表すものとは, その意味がまったく異なることを確認し, 混同しないように気を付けなければいけない。**A** あるいは **A'** は, 1つのベクトルを他のベクトルに変える操作を, 同じ座標系で表したその2つのベクトルの成分の関係として結びつける行列である。これに反し, **T** は“同じ”ベクトルを異なる2つの座標系で表したときの成分間の関係を表すものである」と述べており, 成分の変換と基底の変換の相違を強調している。

文献13. M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1978, 初版)

第2章2.1節(Coordinate Rotations and Scalar Functions, pp. 48~51)で, 関数の変換の一般論を解説し(本書付録3参照), 関数の変換と座標の変換の関係を丁寧にわかりやすく示している。pp. 75~90の基底関数および射影演算子の解説において, 本書の式(120),

(121)型表記の式を記している。

文献14. P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1997, 初版)¹

同書 pp. 128付近で、行ベクトルで書いた基底に変換行列を右からかける式を記している。同書 p. 129の式(4)は本書の式(121)型表記である。また、p. 132では連続操作の変換行列が本書の式(70)と同じになることを示している。

文献15. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1944, 初版)

同書 p. 174において成分に対する連続操作の変換行列を示す際には式(119)型を用い、p. 185で縮重固有関数への操作に対する変換行列を示すところでは式(121)型の添字順が用いられている。しかし、両者の使い分けに対する理由は説明されていない。

文献16. M. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Springer, New York, 1994, 初版)

同書 p. 416からの既約テンソル演算子の記述の中で、成分の変換が本書の式(119)型表記となり、基底の変換は本書の式(121)型表記となることを、ブラ・ケットを使用した簡潔な記述で説明している。

文献17. P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 2005)

同書3.3節(Symmetry Operators and Basis Vectors)の解説において C_3 対称操作の表現行列を例として示し、成分と基底に関する表現行列(変換行列)が一致するように、基底を行ベクトルで記す本書の式(11)-2型で表記すべきであると述べている。また、本書の式(70)で示したように、式(11)-2型の表記をすることで、連続操作に対応する表現行列は操作順のままの行列のかけ算で表すことができると述べている。

5.2 成書における混乱

文献1は、同書第3章(3.1節, p. 41~)において対称操作を表す行列を作る議論を行っている。まず、直交座標軸の基底としてのベクトル $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ を z 軸まわりに 180° 回転する変換の記述の中で、 $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ を列ベクトル表記している。その後、同書 p. 46下部において、1つのベクトルを成分と基底(単位ベクトル)の行列を用いて表す際には、本書の式(11)-2型の表記(成分: 列ベクトル, 基底: 行ベクトル)を用いている。ところが、同書 p. 50において、基底である4つの原子軌道 (s, p_x, p_y, p_z) に対して対称操作を施して得られる表現行列を示す

¹ 第4版は2005年、第5版は2011年に発行され、群論の記述については第3版と同様の記述がある。

² 本書では、「基底」と「ベクトル」を言葉として使い分けているので、「基底としてのベクトル」という表現はまぎらわしいが、文献1では、軸を規定する単位ベクトルを基底としていると解釈してよい。

際には、基底の列ベクトル表記が復活している。つづいて、同書 p. 52でベクトルを左まわり(反時計)回転する際の変換が成分の列ベクトル表記で与えられ、p. 55において4つの原子軌道($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)を右まわりに回転する表現行列の中の、 p_x, p_y 軌道の変換を与える中央部の 2×2 ブロックは p. 52に示したベクトルを左まわり回転する変換行列に $\theta = 120^\circ$ を代入したものと同一形になっている¹。つまり、回転方向が逆向きであるにもかかわらず表現行列が同じであることになる。読者(特に初学者)は、この結果を強引に理解しようとして、「p. 52はベクトルの成分の変換であり、p. 55は基底の変換である。基底を右まわり回転する操作は、成分の左まわり回転操作と同じ結果を与えるから、p.55の基底の右まわり回転を表す行列と、p. 52の成分の左まわり回転を表す行列が同じものになってよい」と解釈してしまうことになる²。このような誤解が生じた原因は、成分と基底の両方を列ベクトルで表記したことにより、文献1の p. 52と p. 55に同じ変換行列が現れていることは、「成分も基底も列ベクトルで表記したために、逆向きの回転操作であるにもかかわらず、結果的に同じ行列が現れた」と解釈すべきである。

上記の事情に加えて文献1がさらなる混乱を招くのは、同書第6刷³までは右まわり回転としていた p. 55の操作が、第7刷⁴では左まわり回転に変更されている点である。同書は、p. 55の記述からわかるように、成分にも基底にも列ベクトル表記を採用しているので、ベクトル(成分)の 120° 左まわり回転を表す変換行列と、基底を 120° 右まわり回転を表す変換行列が同じものになるのは(誤解を招きやすいという事情はあるとしても)誤りではない。しかし、基底の回転方向だけを変更して行列表記に変更を加えなかったために、変更前には(基底にも列ベクトル表記を用いている意味で)**consistent**であった記述に矛盾が生じている。たとえば、第7刷において、p. 55に示された4つの軌道の変換の数式および行列の式が上部の図と対応しなくなっている。また、p. 60の最上段の変換を表す式は、3つの水素原子(A, B, C)が $A \rightarrow C, B \rightarrow A, C \rightarrow B$ と移動することを意味しているが、p. 59最下段の図(左まわり回転)では、 $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ と移動するので図と式が一致していない。

基底を行ベクトル型表記することは数学(線形代数学)での慣例であり絶対的な規則というわけではない。成書によっては、成分と基底の記述に一貫性があればよいという言い方をしているものもある[たとえば、文献7は、添字の逆転や変換行列の逆行列関係は **immaterial**(=取るに足らない、重要でない)と述べている]。しかし、成書によって表記が異なるために読者が混乱する可能性が高くなることは否定できない。

§6 行列力学の表現

ある状態関数 Ψ_j が基底関数系 $\{\phi_i\}$ の線形結合で表されるとする⁵。

¹ 同書 p. 55(第1~2行)に“ C_3 回転操作などはすでに見たベクトルの回転のときに出てきた行列で $\theta = 120^\circ$ として計算すればよい”と書かれている。

² これは、筆者が学生時代に陥った誤解である(このように誤解したのは筆者だけかもしれない)。

³ たとえば、筆者所有の第1版第5刷(1978年7月11日発行)。

⁴ 各刷の出版年は、第1刷：1973年、第3刷：1976年、第5刷：1978年、第6刷：1980年、第7刷：1981年、第8刷：1983年である(版はすべて第1版)。

⁵ たとえば、摂動系の固有関数 Ψ_i を無摂動系の固有関数群 $\{\phi_i\}$ の線形結合で表すことに対応する。

$$\Psi_j = \sum_{k=1}^n c_{kj} \phi_k \quad (122)$$

これを行列表現すると、

$$\Psi_j = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{pmatrix} \quad (123)$$

となる。このように、基底関数(固有関数系)の線形結合で作られる状態関数は、固有状態の重ね合わせ状態であり混合状態とも呼ばれる。ある演算子 \hat{A} に対する状態関数 Ψ_j の期待値(平均値)

$$\int \Psi_j^* \hat{A} \Psi_j d\tau \quad (124)$$

は次のように表すことができる。

$$\int \Psi_j^* \hat{A} \Psi_j d\tau = \int \left[(c_{1j}^*, c_{2j}^*, \dots, c_{nj}^*) \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \hat{A} (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{pmatrix} \right] d\tau \quad (125)-1$$

$$= (c_{1j}^*, c_{2j}^*, \dots, c_{nj}^*) \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_1^* \hat{A} \phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_2^* \hat{A} \phi_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_n^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_n^* \hat{A} \phi_n d\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{pmatrix} \quad (125)-2$$

$$\equiv (c_{1j}^*, c_{2j}^*, \dots, c_{nj}^*) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{pmatrix} \quad (125)-3$$

ここで、 A_{ij} は基底関数 ϕ_i と ϕ_j の間の演算子 \hat{A} の行列要素と呼ばれ、

$$A_{ij} \equiv \int \phi_i^* \hat{A} \phi_j d\tau \quad (126)$$

で定義される。式(125)-2にある A_{ij} を成分とする行列を演算子 \hat{A} の行列(または演算子行列)という。同じ演算子でも基底関数の取り方に依存して行列要素は異なるものになるから、演算子に対応する行列が一義的に決まるわけではない。当然ながら、基底関数系として演算子 \hat{A} 自身の固有関数系をとると、演算子行列は対角行列となり、対角成分に演算子 \hat{A} の固有値

が並ぶことになる¹。混合状態は、必ずしも演算子 \hat{A} の固有状態とはならない(=固有値をもつとは限らない)が、演算子 \hat{A} に対応する物理量の期待値は式(125)で与えられる²。

行列要素の間に $A_{ij}^* = A_{ji}$ の関係があるとき、演算子 \hat{A} をエルミート演算子、行列 A をエルミート行列と呼ぶ。系が取りうる演算子 \hat{A} の固有値とそれぞれの固有値に対応する固有関数を得るには、演算子行列の対角化を行う必要がある。まず、式(123)の表記をもとに状態関数全体 $(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n)$ を表すと、

$$(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n) = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (127)$$

と書くことができる。状態関数の集合全体 $(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n)$ で演算子 \hat{A} を“はさんで”積分すると、

$$\int \begin{pmatrix} \Psi_1^* \\ \Psi_2^* \\ \vdots \\ \Psi_n^* \end{pmatrix} \hat{A}(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n) d\tau = \begin{pmatrix} \int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_1 d\tau & \int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau & \dots & \int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_n d\tau \\ \int \Psi_2^* \hat{A} \Psi_1 d\tau & \int \Psi_2^* \hat{A} \Psi_2 d\tau & \dots & \int \Psi_2^* \hat{A} \Psi_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_1 d\tau & \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_2 d\tau & \dots & \int \Psi_n^* \hat{A} \Psi_n d\tau \end{pmatrix} \quad (128)$$

となるが、これは、式(127)の右辺で演算子 \hat{A} を“はさんで”積分した

$$\int \begin{pmatrix} c_{11}^* & c_{21}^* & \dots & c_{n1}^* \\ c_{12}^* & c_{22}^* & \dots & c_{n2}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{1n}^* & c_{2n}^* & \dots & c_{nn}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \hat{A}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} d\tau \quad (129)-1$$

$$= \begin{pmatrix} c_{11}^* & c_{21}^* & \dots & c_{n1}^* \\ c_{12}^* & c_{22}^* & \dots & c_{n2}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{1n}^* & c_{2n}^* & \dots & c_{nn}^* \end{pmatrix} \int \begin{pmatrix} \phi_1^* \\ \phi_2^* \\ \vdots \\ \phi_n^* \end{pmatrix} \hat{A}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) d\tau \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (129)-2$$

$$= \begin{pmatrix} c_{11}^* & c_{21}^* & \dots & c_{n1}^* \\ c_{12}^* & c_{22}^* & \dots & c_{n2}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{1n}^* & c_{2n}^* & \dots & c_{nn}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \int \phi_1^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_1^* \hat{A} \phi_n d\tau \\ \int \phi_2^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_2^* \hat{A} \phi_n d\tau \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \int \phi_n^* \hat{A} \phi_1 d\tau & \int \phi_n^* \hat{A} \phi_2 d\tau & \dots & \int \phi_n^* \hat{A} \phi_n d\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (129)-3$$

¹ 通常は、固有値、固有関数を得ることが目的なので、はじめから系の固有関数で行列要素を計算することはない。

² 固有関数でなければ、「期待値(平均値) = 固有値」ではない。また、固有関数でなければ固有値をもたないが、期待値はもちうる(期待値が時間に依存する場合もある)。

$$= \begin{pmatrix} c_{11}^* & c_{21}^* & \cdots & c_{n1}^* \\ c_{12}^* & c_{22}^* & \cdots & c_{n2}^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{1n}^* & c_{2n}^* & \cdots & c_{nn}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (129)-4$$

に等しい。ここで、

$$C \equiv \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad (130)$$

と書けば、式(129)-2は

$$C^\dagger AC \quad (131)$$

と表すことができ、演算子 \hat{A} がエルミート演算子の場合には、式(131)を対角行列にするようなユニタリー行列 C が必ず存在する¹。このとき、式(128)の非対角要素がすべて0となり、 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ が演算子 \hat{A} の固有関数となる。対角化された結果としての行列を D と書くと、

$$D = C^\dagger AC = C^{-1}AC \quad (132)$$

となり、行列 D の対角要素にずらりと演算子 \hat{A} の固有値が並ぶことになる²。ここで、行列 C がユニタリー行列($C^\dagger = C^{-1}$)であることを利用している。このとき、各固有値に対応する固有関数は、式(127)からわかるように、行列 C の各列を構成する要素によって式(122)の形に線形結合された関数として与えられる[式(122)の添字順に注意]。このように、行列力学では、特定の固有関数系に対する行列要素を準備しておけば、任意のエルミート演算子に対する固有値方程式(Schrödinger 方程式)を解くことなく、固有値と固有関数を得ることができるのである。

式(132)の転置複素共役(つまり、エルミート共役)を取ると、

$$(C^\dagger AC)^\dagger = {}^t(C^\dagger AC)^* = {}^t(tC^*AC)^* = {}^t(C^tAC^*)^* = {}^tC^*{}^tA^*C = C^\dagger A^\dagger C = C^\dagger AC \quad (133)$$

となるから、演算子行列 A がエルミート行列であるときは($A^\dagger = A$)、 $C^\dagger AC$ もエルミートとなる。したがって、対角行列 D の要素はすべて実数になる。これより、観測量に対応する演算子 \hat{A} がエルミート演算子であるときには、観測量の固有値がすべて実数になることがわかる。

ところで、式(132)の両辺に左から行列 C をかけて変形すると、

$$AC - CD = 0 \quad (134)$$

が得られる。この式をあらわに書くと、

¹ エルミート行列(対称行列)がユニタリー行列(直交行列)で対角化できることは、線形代数学の定理である。実際問題としては、演算子行列を対角化するように行列 C を決めればよい。

² $C^{-1}AC$ を、行列 C による行列 A の「相似変換」と呼ぶ。

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ & \cdots & \\ A_{n1} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ & \cdots & \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ & \cdots & \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & d_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 0 \end{pmatrix} \quad (135)$$

となり(ここで, $d_{ij} = d_i \delta_{ij}$ とした), 両辺の i 行 j 列成分を抜き出すと,

$$\left(\sum_{m=1}^n A_{im} c_{mj} \right) - c_{ij} d_j = 0 \quad (136)$$

と書ける。ここで, $c_{ij} d_j$ は

$$c_{ij} d_j = \sum_{m=1}^n \delta_{im} c_{mj} d_j \quad (137)$$

と表せるから, 式(136)は

$$\sum_{m=1}^n (A_{im} - \delta_{im} d_j) c_{mj} = 0 \quad (138)$$

と書くことができ, 1つの j に対して

$$\begin{aligned} i=1: & (A_{11} - d_j) c_{1j} + A_{12} c_{2j} + \cdots + A_{1n} c_{nj} = 0 \\ i=2: & A_{21} c_{1j} + (A_{22} - d_j) c_{2j} + \cdots + A_{2n} c_{nj} = 0 \\ & \cdots \cdots \cdots \\ i=n: & A_{n1} c_{1j} + A_{n2} c_{2j} + \cdots + (A_{nn} - d_j) c_{nj} = 0 \end{aligned} \quad (139)$$

が成立する。この連立1次方程式が $c_{1j}, c_{2j}, \dots, c_{nj}$ について自明でない解¹をもつためには係数行列式 = 0である必要から,

$$\begin{vmatrix} A_{11} - d & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} - d & \cdots & A_{2n} \\ & \cdots & \cdots & \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} - d \end{vmatrix} = 0 \quad (140)$$

が得られ, この d についての n 次方程式の n 個の解²が演算子 \hat{A} の固有値となる。式(140)は, 永年方程式(secular equation)と呼ばれるものであり, 量子化学の分子軌道法の解説において軌道エネルギーを得るための式として必ず目にする式である。通常展開では, 変分法を利用し, エネルギー期待値を線形結合係数で偏微分することにより連立方程式[式(139)]を得るという流れで示される。そして, 固有値 d_j に対応する固有関数を得るには, 固有値 d_j を式(139)に代入して, $c_{1j}, c_{2j}, \dots, c_{nj}$ の比を決定するという道筋をとる³。しかし, 式

¹ 「自明な解」は, $c_{1j} = c_{2j} = \cdots = c_{nj} = 0$ である。

² 重根は縮重状態に対応する。

³ $c_{1j}, c_{2j}, \dots, c_{nj}$ の相対値と規格化条件 $c_{1j}^2 + c_{2j}^2 + \cdots + c_{nj}^2 = 1$ を使って, 係数の絶対値を決定する。

(140)を解いて演算子 \hat{A} の固有値を得るよりも、演算子行列の対角化による方法[式(132)]の方が固有値と固有関数を同時に得ることができるので効率がよく、また理論体系を理解しやすい。D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen, *Internal Rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules* (Academic Press, London, 1978, 初版)も同書 p. 24において、「行列 C を通じて波動関数も与えられる利点があるので、本書の式(140)を利用するよりも式(132)によってエネルギーレベルを見出す方がよい」と述べている。

付録1. 1次独立と1次従属¹

ベクトルの集合が1次独立であるか1次従属であるかを定める条件は、ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n$ に対して1次関係式

$$c_1\mathbf{a}_1 + c_2\mathbf{a}_2 + \dots + c_n\mathbf{a}_n = \mathbf{0}$$

を考えると、「自明な1次関係式²だけしか存在しないか、それ以外にも存在するか」によって1次独立か1次従属かが決まるということであり、ベクトル同士が互いに直交しているか、あるいは各ベクトルが規格化されているかどうかとは別の問題である。しかし、1次独立や1次従属を学習する際についやってしまう勘違いは、ベクトルが互いに独立であるということを、ベクトル同士が直交しているという意味に誤って解釈してしまうことである。2つのベクトルが同一直線上にないとき1次独立であり、同一直線上にあるときは1次従属である。また、3つのベクトルの場合は、同一平面にないとき1次独立であり、同一平面にあるとき1次従属である。これらの例でわかるように、1次独立であることは互いに直交しているかどうかとは関係がない。

また、ベクトルの集合の中に s 個の1次独立なベクトルが存在し、他の任意のベクトルがすべてこれら s 個の1次結合で表されるとき、 s 個のベクトルを基底(あるいは基底関数)³と呼ぶが、基底を構成するベクトル同士が直交している必要はなく、また、各ベクトルが規格化されている必要もない。1次独立なベクトル群から正規直交系⁴を作るには、「Schmidtの直交化法⁵」を用いればよい。量子力学(化学)において基底関数が正規直交系にとられるのは、正規直交系を構成する固有関数が1次独立である⁶ことより、任意の状態関数を基底関数の1次結合で表すことができるからである。

また、正方行列 A の行ベクトル同士、あるいは列ベクトル同士が1次従属である必要十分条件は $|A| = 0$ である。逆に行列式が0でない行列の行ベクトル同士および列ベクトル同士はすべて1次独立である。

¹ 1次独立を線形独立、1次従属を線形従属という場合もある。

² 自明な1次関係式とは、すべての係数 c_i が0である1次関係式のことである。

³ 数学的には単に「基」と呼ばれることが多い。

⁴ 規格直交系と同じ意味である。

⁵ 「Schmidtの直交化法」は線形代数学の教科書において必ず解説されている。同法は「Gram-Schmidtの直交化法」とも呼ばれる。

⁶ 正規直交系であれば1次独立であるが、1次独立であれば正規直交系とはいえない。

付録2. 1次写像(線形写像)のまとめ

空間 V (n 次元)から空間 V' (m 次元)への1次写像¹ f を考える(図13)。

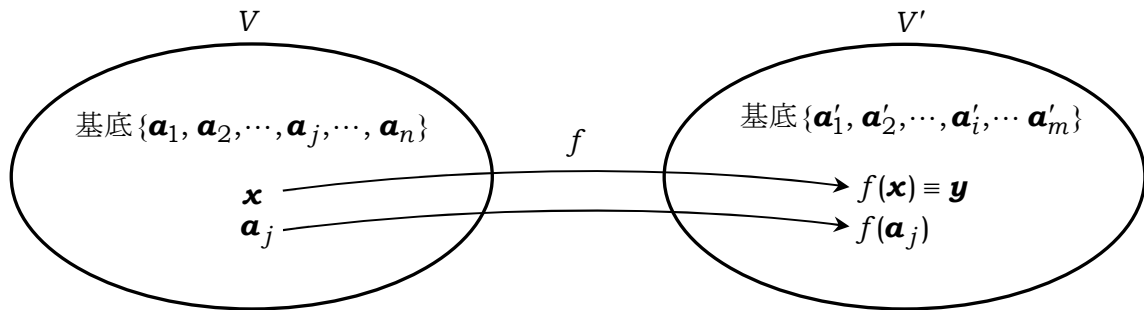


図13. 空間 V から空間 V' への1次写像

空間 V の基底は $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_n\}$ であり, 空間 V' の基底は $\{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m\}$ である。空間 V 中の1つの要素 \mathbf{x} は空間 V の基底 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_n\}$ の線形結合

$$\mathbf{x} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + \dots + x_j\mathbf{a}_j + \dots + x_n\mathbf{a}_n = \sum_j x_j\mathbf{a}_j \quad (141)$$

で表すことができる。また, 式(141)を行列表現すると,

$$\mathbf{x} = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_n) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (142)$$

となる。 \mathbf{x} に変換² f を作用させると $f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y}$ になるが, $f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y}$ は空間 V' の要素であるから, 空間 V' の基底 $\{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m\}$ の線形結合で表すことができ,

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = y_1\mathbf{a}'_1 + y_2\mathbf{a}'_2 + \dots + y_i\mathbf{a}'_i + \dots + y_m\mathbf{a}'_m = \sum_i y_i\mathbf{a}'_i \quad (143)$$

つまり,

¹ 線形写像とも呼ばれる。なお, $V = V'$ のときは1次変換あるいは線形変換と呼ばれる。(ただし, 成書によっては線形(1次)写像を線形(1次)変換と同じ意味に用いているものもある。)

² 変換を演算子と呼んでもよい。

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} \quad (144)$$

となる。 f による \mathbf{x} の変換[f を式(141)に作用させる]の中身をあらわに記すと、 f は線形写像であるから、

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = f(x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + \dots + x_j\mathbf{a}_j + \dots + x_n\mathbf{a}_n) \quad (145)-1$$

$$= f(x_1\mathbf{a}_1) + f(x_2\mathbf{a}_2) + \dots + f(x_j\mathbf{a}_j) + \dots + f(x_n\mathbf{a}_n) \quad (145)-2$$

$$= x_1f(\mathbf{a}_1) + x_2f(\mathbf{a}_2) + \dots + x_jf(\mathbf{a}_j) + \dots + x_nf(\mathbf{a}_n) \quad (145)-3$$

$$= \sum_j x_jf(\mathbf{a}_j) \quad (145)-4$$

となる。式(145)-3(または、式(145)-4)を行列表現すると、

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = (f(\mathbf{a}_1), f(\mathbf{a}_2), \dots, f(\mathbf{a}_j), \dots, f(\mathbf{a}_n)) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (146)$$

となる。式(146)に含まれている、空間 V の基底 \mathbf{a}_j が f で変換された $f(\mathbf{a}_j)$ ($j=1, 2, \dots, n$)は、変換先の空間 V' の要素であるから、空間 V' の基底 $\{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m\}$ の線形結合で表すことができ、

$$f(\mathbf{a}_j) = a_{1j}\mathbf{a}'_1 + a_{2j}\mathbf{a}'_2 + \dots + a_{ij}\mathbf{a}'_i + \dots + a_{mj}\mathbf{a}'_m \quad (147)-1$$

$$= \sum_i a_{ij}\mathbf{a}'_i \quad (147)-2$$

と書ける。式(147)を行列表現すると、

$$f(\mathbf{a}_j) = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} a_{1j} \\ a_{2j} \\ \vdots \\ a_{ij} \\ \vdots \\ a_{mj} \end{pmatrix} \quad (148)$$

となる。式(147)-2を式(145)-4に代入すると

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = \sum_j \sum_i a_{ij} x_j \mathbf{a}'_i \quad (149)$$

となるが、式(149)は行列表現の式(148)を式(146)に代入したものにあたるから、

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2j} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mj} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (150)$$

と表すことができる[好みにもよるが、式(150)の方が式(149)よりも構造がわかりやすい]。式(150)右辺の成分 a_{ij} からなる $m \times n$ 行列が変換 f の変換行列¹である。 $f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y}$ は式(144)で表されており、式(144)と式(150)は同じものであるから、

$$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} \quad (151)-1$$

$$= (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2j} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mj} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (151)-2$$

より、

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_i, \dots, \mathbf{a}'_m) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2j} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mj} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \equiv A \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (152)$$

を得る。空間 V と空間 V' は基底自身も基底の数も異なるので ($n \neq m$)、変換後の要素

¹ 表現行列とも呼ばれる。

$f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{y}$ を変換後の空間の基底 $\{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_m\}$ と変換前の成分 (x_1, x_2, \dots, x_n) だけで表すことはできないが、表現行列が変換後の成分 (y_1, y_2, \dots, y_m) と変換前の成分 (x_1, x_2, \dots, x_n) 成分の食い違いを解消し、両者を接続する役割を担っていると解釈することができる。なお、 $V = V'$ の場合、 $m = n$ となるから変換行列は正方行列になる。

式(152)は空間 V の1つの要素 \mathbf{x} の成分の変換を表した式であるが、同じ基底に対応する変換行列は同じであるから、複数の \mathbf{x} 、つまり、 $\mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2, \dots \rightarrow \mathbf{y}^1, \mathbf{y}^2, \dots$ の変換を次式のように表すことができる¹。

$$\begin{pmatrix} y_1^1 & y_1^2 & \dots \\ y_2^1 & y_2^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ y_i^1 & y_i^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ y_m^1 & y_m^2 & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2j} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mj} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^1 & x_1^2 & \dots \\ x_2^1 & x_2^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ x_j^1 & x_j^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ x_n^1 & x_n^2 & \dots \end{pmatrix} \equiv A \begin{pmatrix} x_1^1 & x_1^2 & \dots \\ x_2^1 & x_2^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ x_j^1 & x_j^2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ x_n^1 & x_n^2 & \dots \end{pmatrix} \quad (153)$$

式(153)は、以下の例に示すように、変換行列を求める際に非常に有効である²。

例1： V から V' への変換として、

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad \text{と} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (154)$$

が与えられているとき、式(153)を用いて表すと、

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = A \quad (155)$$

となるから、変換行列 A は

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (156)$$

となる。

¹ 添字を下付にして \mathbf{x}_1 と記すと、成分が x_{11} という表記になり、行列の成分 a_{11} に似てまぎらわしいので、 \mathbf{x} と \mathbf{y} の異なる要素は上付数字で区別した。

² 意外に、線形代数学のテキストに書かれていない式である。

例2: V から V' への変換として,

$$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad \text{と} \quad \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (157)$$

が与えられているとき, 式(153)を用いて表すと,

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (158)$$

となるから, 変換行列 A は

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & -2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 1 & -2 \\ 3 & -3 \end{pmatrix} \quad (159)$$

となる。

例3: V から V' への変換として,

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (160)$$

が与えられているとき, 式(153)を用いて表すと,

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (161)$$

となるから, 変換行列 A は

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 3 & 1 & -1 \\ 2 & 4 & 0 \end{pmatrix} \quad (162)$$

となる。

$V = V'$ の場合に, 基底を $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_n\} \rightarrow \{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n\}$ と変換し, 1 つの要素 \mathbf{x} を基底 $\{\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n\}$ で表すと, 当然, 成分の値も変わるから,

$$\mathbf{x} = x'_1 \mathbf{a}_1 + x'_2 \mathbf{a}'_2 + \cdots + x'_j \mathbf{a}'_j + \cdots + x'_n \mathbf{a}'_n = \sum_j x'_j \mathbf{a}'_j \quad (163)$$

となる。これを行列表現すると、

$$\mathbf{x} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n) \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_j \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} \quad (164)$$

となる。基底の変換については、式(147)つまり式(148)が成り立ち、式(151)-2の表記は ($m = n$ となるだけで)そのまま維持される。したがって、式(142), 式(164), および $m = n$ を適用した式(151)-2の3つの式すべてが同じ \mathbf{x} を表すから、

$$\mathbf{x} = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_n) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n) \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_j \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} \quad (165)-1$$

$$= (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jj} & \cdots & a_{jn} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_j, \dots, \mathbf{a}'_n) A \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (165)-2$$

が成り立つ。式(165)-1中辺と式(165)-2の関係から、成分について、

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_n \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (166)$$

が得られる。また、式(165)-1右辺と式(165)-2の関係から、基底について、

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n) = (\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_n) A \quad (167)$$

つまり、

$$(\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \dots, \mathbf{a}'_n) = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n) A^{-1} \quad (168)$$

が得られることから、(当然ながら)基底が f で変換される時、同時に(起こる¹)成分の変換を表す変換行列は基底の変換行列と逆行列の関係にある²。本節の議論は§3の議論に対応しており、本節の式(166)は§3の式(47)に、また、本節の式(168)は§3の式(44)に対応している。変換行列とその逆行列の表記が入れ替わっているように見えるが、本節の表現行列 A と§3の表現行列 R の間に $A = R^{-1}$ の関係があると考えればよい。

¹ 基底だけを変換しているつもりでも、同時進行で成分に変化が起こっているという意味である。

² イメージ通り、成分と基底は“逆向き”(=逆行列)に動く。

付録3. 関数と座標に対する対称操作について

関数を $f(\mathbf{r})$ と表記するとき、 \mathbf{r} は空間の位置(たとえば、原子核の位置)を意味する座標であり、 $f(\mathbf{r})$ は空間の位置 \mathbf{r} に関数 f があることを意味している¹。 $f(\mathbf{r})$ が分子の電子波動関数であるとき、座標 \mathbf{r} に対称操作 R を施すことは、電子波動関数 f は動かさないまま、原子核の位置だけを対称操作に従って動かすことに相当するから($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' \equiv R\mathbf{r}$),

$$f(R\mathbf{r}) \equiv f(\mathbf{r}') \quad (169)$$

と表すことができる。一方、関数 f に対称操作 R を施すことは、原子核を固定したまま電子波動関数だけを対称操作によって動かすから($f \rightarrow Rf \equiv f'$),

$$Rf(\mathbf{r}) \equiv f'(\mathbf{r}) \quad (170)$$

と表現することができる(言い換えると、もともと関数 f があつた位置 \mathbf{r} に関数 f' が動いて来る)。原子核と電子を両方一緒に動かした場合は何も変化がなく²,

$$f(\mathbf{r}) = f'(\mathbf{r}') \equiv Rf(R\mathbf{r}) = Rf(\mathbf{r}') \quad (171)$$

であるから、

$$Rf(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \quad (172)$$

が成り立つ。 $R\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ より、

$$\mathbf{r} = R^{-1}\mathbf{r}' \quad (173)$$

であるから、式(172)に式(173)を代入して

$$Rf(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}') \quad (174)$$

が得られる。左辺と右辺の \mathbf{r}' は同じものであるから、 \mathbf{r}' を \mathbf{r} に書き換えれば、

$$Rf(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}) \quad (175)$$

となる。したがって、関数 $f(\mathbf{r})$ に対称操作 R を施すこと [$Rf(\mathbf{r})$] は、関数中に現れる座標 \mathbf{r} を $R^{-1}\mathbf{r}$ で置き換える(=代入すること)と同等である³。関数 $f(\mathbf{r})$ に対称操作 R を施した結果を表現する式としては式(175)でよいが、具体的に(数式としての)関数に対称操作を施す計算を行う場合は式(174)の方が使いやすい[より具体的にいうと、式(174)で計算をしたあと、式(175)の形に書き換える]。つまり、関数 $f(\mathbf{r})$ に R を施した結果を得るには、式(174)に従って、 $f(\mathbf{r})$ の \mathbf{r} を $R^{-1}\mathbf{r}'$ に置き換え[式(173)]、得られた関数 $f(R^{-1}\mathbf{r}')$ の \mathbf{r}' を \mathbf{r} に書き換えればよい。

¹ ここでイメージすべき関数は、たとえば、量子論の波動関数(固有関数)である。さらに具体的には、p 軌道や d 軌道の固有関数や、Hückel 近似のベンゼン環の p 軌道などを想定すればよい。

² 原子核と電子と一緒に操作 \hat{R} で動かすだけであるから、操作後に同じ番号の核が同じ位置に来るように重ねればピッタリ重なり、操作前後の関数は、当然、まったく同じものである。

³ これが、文献3の pp. 127~128 および文献8の p. 43 に書かれていることである。

以上の記述は、表現が抽象的すぎて直観的にとらえにくい(かもしれない)ので、式関係を図で表すと図14のようになる。図14での対称操作 R は、紙面に垂直な図のまわりに20°時計回りに回転する操作であり、座標 \mathbf{r} に操作 \hat{R} を施すと $\mathbf{r}' \equiv R\mathbf{r}$ となり、関数 $f(\)$ に操作 R を施すと $f'(\) \equiv Rf(\)$ となる。左の図の大きな楕円は関数 $f(\)$ を表し、右の楕円は $f'(\)$, つまり、 $Rf(\)$ を表している。

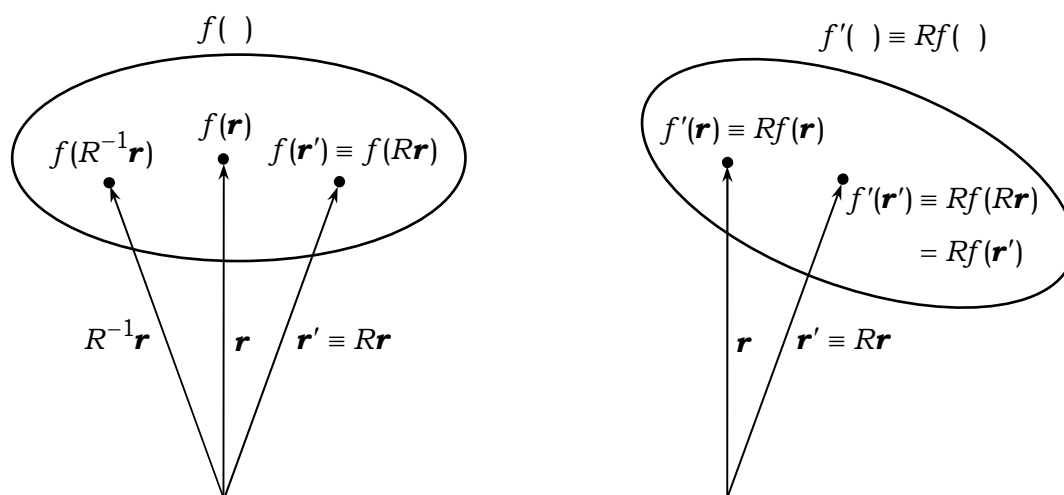


図14. 対称操作 R による関数 $f(\)$ と座標 \mathbf{r} の変換

式(174)はシンプルな例で考えるとわかりやすい。たとえば、高等学校の数学で関数 x - y 平面に描いた $y = f(x)$ を x 軸に沿って右方向(x の正の方向)に+1だけ移動させたいとき、 x を1増やすから x を $x+1$ に置き換えて $y = f(x+1)$ としてしまうのは誤りで、 $y = f(x-1)$ としなければならないと習うのと同じである¹。 x 座標の値を1増加させて x' に変換する操作 R は $x' = Rx = x+1$ であり、 $f(x)$ に操作 R を作用させた結果を得るために式(174)を適用すると、

$$Rf(x') = f(x) = f(R^{-1}x') \quad (176)$$

となる。操作 R の逆操作 R^{-1} は $x = R^{-1}x' = x' - 1$ であるから、これをそのまま式(176)に代入すれば、式(174)に相当する

$$Rf(x') = f(x' - 1) \quad (177)$$

が得られる。式(177)中の文字 x' を x に書き換えれば、関数 $f(x)$ を x 軸の正方向に+1移動させた関数が

$$Rf(x) = f(x - 1) \quad (178)$$

により表されることがわかる。

さらに具体的に、関数への対称操作の例を見るために、以下の3d 軌道の固有関数(5個の

¹ 筆者は高等学校時代、この x の正方向に+1だけ移動したいとき、 x を $x-1$ に置き換えればよいことをなかなか納得できなかった。(恥)

関数のうち3個)に対称操作を施すことを考えてみよう¹。

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi_1(x, y, z) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) \quad (179)$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi_2(x, y, z) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} R_{32}(r) \quad (180)$$

$$\varphi_3(\mathbf{r}) = \varphi_3(x, y, z) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r) \quad (181)$$

ここで、 $R_{nl}(r)$ は水素様原子の動径波動関数、 n は主量子数、 l は角運動量子数(方位量子数)であり、 r は原子の中心からの距離[$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$]である。それぞれの形は、多くのテキストに記されているが、どれも“四つ葉のクローバ”型であり、たとえば、 φ_1 は yz 平面内に、クローバの中心を原点に置き、ローブ(“葉”)が軸に重ならないように配置された形である。また、ローブの符号は y と z の積で決まり、 y と z が同符号であれば正(+), 異符号であれば負(-)となる。

上記の関数に、対称操作として z 軸まわりの C_4 回転(90°回転)「 $C_4(z)$ 」を施してみよう。回転方向の定義として、ここでは、 z 軸の正方向に右ねじが進む回転を回転の正方向にとる²。関数の形がイメージできているので、それぞれの関数が操作 $C_4(z)$ によってどう変化するかを、(数学的に扱わなくても)次のように予想することができる。

$$\varphi_1 \rightarrow -\varphi_2 \quad (182)$$

$$\varphi_2 \rightarrow \varphi_1 \quad (183)$$

$$\varphi_3 \rightarrow -\varphi_3 \quad (184)$$

次に、数学的な扱いで上記の予想を確認してみよう。空間の任意の点 $\mathbf{r}(x, y, z)$ が $C_4(z)$ によってどういう点 $\mathbf{r}'(x', y', z') \equiv R\mathbf{r}(x, y, z)$ に移動するか考えると、

$$C_4(z) = \begin{cases} x \rightarrow -y = x' \\ y \rightarrow x = y' \\ z \rightarrow z = z' \end{cases} \quad (185)$$

となる³。この変換を行列表現すると、

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = C_4(z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (186)$$

となる。式(174)の $f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}')$ の計算を行うには、 $\mathbf{r}(x, y, z)$ を $\mathbf{r}'(x', y', z')$ で表す必要が

¹ d軌道には5つの軌道(関数)があるが、ここでの議論では、5個すべてを考えなくてもよい。

² z 軸の正(矢印)の方から見ると反時計回りの回転になる。

³ ちょっと作図してみればすぐにわかる。

あるから、操作 $C_4(\mathbf{z})$ の逆操作 $C_4^{-1}(\mathbf{z})$ による行列表現が必要となる。式(186)右辺の変換行列はユニタリ行列(直交行列¹⁾であるから、その転置複素共役行列²(直交行列の場合は転置のみ)が逆行列になる。したがって、 x, y, z を x', y', z' で表す関係式は

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = C_4^{-1}(\mathbf{z}) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y' \\ -x' \\ z' \end{pmatrix} \quad (187)$$

となる。これで準備が整ったので、式(187)の関係式、つまり、 $x = y', y = -x', z = z'$ を式(174)を適用した(179)~(181)に代入すればよい。その結果

$$R\varphi_1(x', y', z') = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x'z'}{r^2} R_{32}(r) \quad (188)$$

$$R\varphi_2(x', y', z') = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} R_{32}(r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{y'z'}{r^2} R_{32}(r) \quad (189)$$

$$R\varphi_3(x', y', z') = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x'y'}{r^2} R_{32}(r) \quad (190)$$

が得られる。式(188)~(190)の左辺と右辺の x', y', z' を x, y, z に書き換えれば式(175)に相当する式が得られ、変換前の関数との関係も合わせて書くと

$$R\varphi_1(x, y, z) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} R_{32}(r) = -\varphi_2(x, y, z) \quad (191)$$

$$R\varphi_2(x, y, z) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) = \varphi_1(x, y, z) \quad (192)$$

$$R\varphi_3(x, y, z) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r) = -\varphi_3(x, y, z) \quad (193)$$

となる。当然であるが、イメージにもとづく予想[式(182)~(184)]に一致した結果が得られている³。もし、逆操作 $C_4^{-1}(\mathbf{z})$ に対応する式(187)ではなく、施す操作 $C_4(\mathbf{z})$ 自身に対応する変換行列[式(186)]を使用して計算してしまうと、

$$\varphi_1 \rightarrow \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} R_{32}(r) = \varphi_2 \quad (194)$$

¹ ユニタリ行列の成分は複素数まで含み、直交行列の成分は実数である(ユニタリ行列の実数版が直交行列)。

² 転置と複素共役の両方を行うという意味である。転置複素共役は随伴ともいい、転置複素共役行列は随伴行列とも呼ばれる。

³ ここでは、操作後の関数が操作前の3つの関数のどれか1つに対応しているが、必ずしも1対1で対応するとは限らない。

$$\varphi_2 \rightarrow -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{32}(r) = -\varphi_1 \quad (195)$$

$$\varphi_3 \rightarrow -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{32}(r) = -\varphi_3 \quad (196)$$

となり、正しい結果は得られない[式(194)~(196)は、関数 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ を z 軸まわりに -90° 回転(やりたかった回転操作とは逆向きの回転を)させた結果になっている]。

原子軌道(AO¹)から分子軌道(MO²)を作るための道具である射影演算子の原理は、多くの群論や物理化学のテキストに記されているが、(任意)関数への対称操作を行う際に、点(座標)に対する対称操作 R の逆操作 R^{-1} (言い換えると、対称操作に対応する表現行列 A の逆行列 A^{-1}) を用いるべきことを明記しているテキストは少ない。中には、点(座標)に対する対称操作 R の表現行列をそのまま用いて関数の変換を示しているものもある。にもかかわらず、最終的に得られる結果(MO)に問題が生じないのは、AO から MO を作る際に用いる射影演算子の中身として表現行列自身が用いられることはなく、表現行列の指標³が使われるからである。表現行列 A はユニタリ行列であるが、多くの場合、実数成分からなる直交行列であるから、その逆行列 A^{-1} は A の転置行列である。したがって、行列 A と A^{-1} の対角成分はすべて同じであるから、 A と A^{-1} の指標も同じになる。つまり、関数への操作の表現行列として、(もし、誤って) A を用いても、結局、最終結果は正しいものになることが、関数への対称操作を行う際に逆操作をほとんど意識しない原因であろう。

¹ atomic orbital の略称。

² molecular orbital の略称。

³ 指標は行列の対角要素の和である。

あとがき

現在の量子力学のテキストでは、固有値問題を **Schrödinger** 方程式で扱う、いわゆる波動力学表示(解析学的表示)による解説が圧倒的多数を占めており、行列力学表示(代数学的表示)による解説は、線形代数学の知識が前提となるためか、ほとんど見かけません¹。しかし、固有状態の任意の混合状態や、特定の演算子に対する混合状態の期待値(や時間依存性)などの問題は、行列力学を用いる方が理解しやすいと思います²。摂動論を解析学表示で扱うと、**Schrödinger** 方程式からスタートして、波動関数の展開多項式を代入し、(よくある)「両辺に左から ψ_i^* をかけて積分すると…」というような手順になりますが、行列力学であれば、無摂動時の固有関数群で作った演算子行列を対角化するだけで解にたどり着けます³。また、電子スピンの解説において、行列力学を解説しないままスピン行列を示しているテキストを見かけますが、「このように行列で表示すると便利である」といわれても、突然現れるスピン行列を波動力学表示になじんだ初学者が理解するのは至難の業であると思います。近年、フェムト秒($\text{fs} = 10^{-15} \text{ s}$)レーザによる複数固有状態のコヒーレント励起というような実験が行われるようになってきている意味でも、固有状態の混合状態(必ずしも固有値をもたない状態)を理解するために行列力学を道具として使えるようになることは有効であると思います。**Heisenberg** が構築しつつあった量子力学が行列の数学に関係していることに気づいたのは **Max Born** ですが、**Born** は1926年に「もし、 $H = i\hbar(\partial/\partial t)$ だけでなく、 $p = -i\hbar(\partial/\partial q)$ に気づいていたら、私たち⁴は **Schrödinger** より数ヶ月早く、波動力学のすべてを得ていただろう」と述べています。なじみやすいという理由だけで、波動力学表示が広く採用され、行列力学表示がほとんどのテキストで扱われていないのは残念なことです。

なお、原稿を慎重にお読みいただき、貴重な御助言をいただいた村上友一 氏、天道尚吾 氏、および文献1の異なる刷での記述を調査していただいた小口達夫 氏に深く感謝いたします。

¹ 行列力学の基礎を丁寧に解説している成書として、5.1に示した文献11および12があります。

² 時間に依存しない **Schrödinger** 方程式だけで量子的混合状態を理解することは不可能であると思います。

³ 文献11は、同書第6章の冒頭で、「多くの場合この表示の方がシュレーディンガー表示よりも、もっと優雅であり、一般的であり、有力なものである」と述べています。

⁴ この“私たち”には **Heisenberg** も含まれています。このあたりの歴史的経緯については、

「物理・光学の小部屋」(オヤオヤ文庫) <http://homepage3.nifty.com/oya2/physics/> の中の

「量子力学の歴史」 <http://homepage3.nifty.com/oya2/physics/qed/qed.htm> に詳しい解説があります。

「成分」と「基底」の変換の相違点

－ 群論と行列力学の基礎を理解するために －

1999年 7月 5日	初版第1刷
2004年 2月 6日	第2版第2刷
2004年 7月 4日	第3版第1刷
2006年 4月 8日	第4版第7刷
2017年 12月 27日	第5版第10刷
2019年 2月 3日	第6版第9刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
