構造化学配布資料　第 6 回　2025 年 5 月 23 日（金）

12．既約表現と指標表

$\mathbf{D}(C_2)$ や $\mathbf{D}(\sigma_V)$ など，群の操作を表現する全ての行列の組を（この表現基底に対する）群の行列表現 Γ と呼ぶ.

それぞれの対称操作を表す行列のトレース（対角成分の和）を「指標」と呼ぶ．前節で採用した表現では，SO_2 分子の 3 個の p_x 軌道に対する対称操作の指標は

$\mathbf{D}(E)$	$\mathbf{D}(C_2)$	$\mathbf{D}(\sigma_V)$	$\mathbf{D}(\sigma_V{}')$
3	-1	1	-3

となる.

SO_2 分子の（p_S, p_A, p_B）に関する対称操作を表現する行列は，全てブロック対角形をしている.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & X & X \\ 0 & X & X \end{pmatrix}$$

全ての対称操作において p_S は p_A および p_B とは混ざらない．ゆえに，基底を p_S と{ p_A および p_B }の 2 種類に分けることができる.

まず p_S 軌道を表現基底として対称操作を 1 x 1 の行列（つまりスカラー）で表現すると

$$\mathbf{D}(E)=1 \qquad \mathbf{D}(C_2)=-1 \qquad \mathbf{D}(\sigma_V)=1 \qquad \mathbf{D}(\sigma_V{}')=-1 \qquad \text{12-1}$$

となる．{ p_A および p_B }の基底を使う場合は

$$\mathbf{D}(E)=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2)=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma_V)=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma_V{}')=\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{12-2}$$

である.

もともとは 3 x 3 の行列で表現されていた対称操作は，1 x 1 と 2 x 2 の行列を併用して表現されることになった．これを，3 次元表現が 1 次元表現と 2 次元表現の「直和」(direct sum) に「簡約」(reduce)されたという．記号では

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} \qquad \text{12-3}$$

と書く.

2 次元の基底{ p_A および p_B }について，さらに考える．基底の組み換えを行って，新たな基底の組を

$$p_1 = p_A + p_B$$
$$p_2 = p_A - p_B \qquad \text{12-4}$$

とすると，対称操作の表現行列は

$$\mathbf{D}(E)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\quad \mathbf{D}(C_2)=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\quad \mathbf{D}(\sigma_V)=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\quad \mathbf{D}(\sigma_V')=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \qquad 12\text{-}5$$

となる．各表現行列のトレースが 12-2 と同じになっている．
　12-5 の全ての行列が対角化されているので，$\Gamma^{(2)}$をさらに簡約できる．

$$\Gamma^{(2)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(1)'}. \qquad 12\text{-}6$$

新しい基底 p_1 を基底としたときの対称操作の表現は

$$\mathbf{D}(E)=1 \quad \mathbf{D}(C_2)=-1 \quad \mathbf{D}(\sigma_V)=1 \quad \mathbf{D}(\sigma_V')=-1 \qquad 12\text{-}7$$

となり，p_2 を基底としたときの対称操作の表現は

$$\mathbf{D}(E)=1 \quad \mathbf{D}(C_2)=1 \quad \mathbf{D}(\sigma_V)=-1 \quad \mathbf{D}(\sigma_V')=-1 \qquad 12\text{-}8$$

となる．
　12-7 の各式で示した p_1 に対する対称操作の表現は，12-1 と同一である（$\Gamma^{(1)}$で表す）．12-8 で示した p_2 に対する対称操作の表現は，12-1 とは異なる．これを，$\Gamma^{(1)'}$で表す．
　$\Gamma^{(1)}$と $\Gamma^{(1)'}$は，両方とも 1 次元表現であって，これ以上簡約できない．それ以上簡約できない表現を「既約表現」irreduciable representation という．$\Gamma^{(1)}$と $\Gamma^{(1)'}$は，C_{2v} 群における 2 種類の異なる既約表現である．C_{2v} 群には全部で 4 種類の既約表現がある．
　通常 C_{2v} 群では，$\Gamma^{(1)}$と $\Gamma^{(1)'}$のことをそれぞれ B_1 と A_2 と呼ぶ．A および B は，1 次元表現であることを示す（2 次元は E，3 次元は T）．主軸についての回転操作に対して指標が +1 のとき A，-1 のとき B を使う．添え字の 1 および 2 は，複数の A や B があるときにさらに細かく分類するために使う．
　すべての既約表現に対するすべての対称操作の指標（トレース）を整理して示した表を「指標表」という．C_{2v} 群の指標表は次のようになる．

	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yz

指標表には 4 行 x 4 列の数字が並んでいる．ここにある 4 個の行ベクトルは，すべて互いに直交している．4 個の列ベクトルも，すべて互いに直交している．

第 1 回通常レポート

　学籍番号の最後の桁に 4 を足した数の原子をもつ分子を 1 つ選び，その分子がどの点群に属するかを説明せよ．
・Moodle から pdf ファイルで提出．
・締め切り 2025 年 6 月 13 日（金）23 時 59 分．