10A　対称表現と反対称表現

8.5 の直積表現の特殊な場合として

$$\Gamma^{(\alpha)} \quad : \quad \{\varphi_1, \varphi_2, \cdots\cdots, \varphi_d\} \qquad G\varphi_m = \sum_{p=1}^{d} \varphi_p D_{pm}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.1}$$

$$\Gamma^{(\alpha)} \quad : \quad \{\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots, \psi_d\} \qquad G\psi_n = \sum_{q=1}^{d} \psi_q D_{qn}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.2}$$

を考えます。ここでd は第8章ではd_α とした既約表現$\Gamma^{(\alpha)}$の次元です。この２つの基底関数のセットはお互いに独立ですが，空間対称性は点群$\mathbf{G} = \{G\}$ の同じ既約表現　$\Gamma^{(\alpha)}$に属しています。原子の$\{2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1}\}$ と$\{3p_{+1}, 3p_0, 3p_{-1}\}$，$O_2$分子の$\{1\pi_{g+}, 1\pi_{g-}\}$ と$\{2\pi_{g+}, 2\pi_{g-}\}$ などがその例です。

この２つの基底セットからd^2 個の関数積のセット

$$\{\varphi_m \psi_n\} \qquad m, n = 1, 2, \cdots\cdots, d \tag{10A.3}$$

を作ると，このセットは積表現

$$\Gamma^{(\alpha\times\alpha)} \quad : \quad \mathbf{D}^{(\alpha\times\alpha)}(G) \qquad G \quad \mathbf{G}$$

を与えます。これは$\mathbf{G}$ のd^2 次元の可約表現で

$$\chi^{(\alpha\times\alpha)}(G) = \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\alpha)}(G)$$

の関係を使って簡約することが出来ます。しかし，このように積表現を作る２つの既約表現が同じ場合には，$\{\varphi_p\}, \{\psi_q\}$ が独立でもその表現行列が同じであることを利用して，(10A.3) のd^2 個の積を添数字 (m, n) についての対称関数のセットと反対称関数のセットに組み分けて，それぞれを基底とする表現を作ることが出来ます。(10A.1) と (10A.2) から

$$G(\varphi_m \psi_n) = \sum_p \sum_q \varphi_p \psi_q D_{pm}^{(\alpha)}(G) D_{qn}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.4}$$

同様に

$$G(\varphi_n \psi_m) = \sum_p \sum_q \varphi_q \psi_p D_{qn}^{(\alpha)}(G) D_{pm}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.5}$$

上の２式の和をとると

$$G(\varphi_m \psi_n + \varphi_n \psi_m) = \sum_p \sum_q (\varphi_p \psi_q + \varphi_q \psi_p) D_{pm}^{(\alpha)}(G) D_{qn}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.6}$$

いま

$$\Psi_{mn}^{+} = \varphi_m \psi_n + \varphi_n \psi_m \tag{10A.7}$$

を定義すると

$$G\Psi_{mn}^{+} = \sum_p \sum_q \Psi_{pq}^{+} D_{pm}^{(\alpha)}(G) D_{qn}^{(\alpha)}(G) \tag{10A.8}$$

と書けますが，Ψ^{+}_{mn} は(m,n) についての対称関数であって

$$\Psi^{+}_{mn} = \Psi^{+}_{nm}$$

であり，異なった関数の数は

$$\frac{1}{2}d(d+1)$$

です。それらの異なる関数を使って(10A.8) を書き直すと

$$\begin{aligned} G\Psi^{+}_{mn} &= \sum_{p>q}\Psi^{+}_{pq}\left[D^{(\alpha)}_{pm}(G)^{(\alpha)}_{qn}D(G)+D^{(\alpha)}_{qm}(G)^{(\alpha)}_{pn}D(G)\right] \\ &\quad + \sum_{p}\Psi^{(\alpha)}_{pp}D^{(\alpha)}_{pm}(G)^{(\alpha)}_{pn}D(G) \qquad m \ge n \end{aligned} \tag{10A.9}$$

または，もう少しまとめて

$$G\Psi^{+}_{mn} = \sum_{p\ge q}\Psi^{+}_{pq}\left(1-\frac{1}{2}\delta_{pq}\right)\left[D^{(\alpha)}_{pm}(G)^{(\alpha)}_{qn}D(G)+D^{(\alpha)}_{qm}(G)^{(\alpha)}_{pn}D(G)\right] \tag{10A.10}$$

と書けます。これを関数セット$\left\{\Psi^{+}_{mn}\right\}$, $(m \ge n)$，による表現とみて

$$G\Psi^{+}_{mn} = \sum_{p\ge q}\Psi^{+}_{pq}\left[\mathbf{D}^{(\alpha\times\alpha)}_{S}(G)\right]_{pq,mn}$$

$$\left[\mathbf{D}^{(\alpha\times\alpha)}_{S}(G)\right]_{pq,mn} = \left(1-\frac{1}{2}\delta_{pq}\right)\left[D^{(\alpha)}_{pm}(G)^{(\alpha)}_{qn}D(G)+D^{(\alpha)}_{qm}(G)^{(\alpha)}_{pn}D(G)\right]$$

と書くと，この表現の指標は

$$\begin{aligned} &\sum_{pq(p\ge q)}\left[\mathbf{D}^{(\alpha\times\alpha)}_{S}(G)\right]_{pq,pq} \\ &\quad = \sum_{pq(p\ge q)}\left(1-\frac{1}{2}\delta_{pq}\right)\left[D^{(\alpha)}_{pp}(G)^{(\alpha)}_{qq}D(G)+D^{(\alpha)}_{qp}(G)^{(\alpha)}_{pq}D(G)\right] \end{aligned}$$

で与えられ，したがって，

$$\begin{aligned} \chi^{(\alpha\times\alpha)}_{S}(G) &= \sum_{p>q}\left[D^{(\alpha)}_{pp}(G)^{(\alpha)}_{qq}D(G)+D^{(\alpha)}_{qp}(G)^{(\alpha)}_{pq}D(G)\right] \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{p}\left[D^{(\alpha)}_{pp}(G)^{(\alpha)}_{pp}D(G)+D^{(\alpha)}_{pp}(G)^{(\alpha)}_{pp}D(G)\right] \end{aligned}$$

ここで，p とq の両方とも $1,2,\cdots\cdots,d$ と和をとる形に書き直すと

$$\begin{aligned} \chi^{(\alpha\times\alpha)}_{S}(G) &= \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{d}\sum_{q=1}^{d}\left[D^{(\alpha)}_{pp}(G)^{(\alpha)}_{qq}D(G)+D^{(\alpha)}_{pq}(G)^{(\alpha)}_{qp}D(G)\right] \\ &= \frac{1}{2}\left\{\left[\chi^{(\alpha)}(G)\right]^{2}+\chi^{(\alpha)}\left(G^{2}\right)\right\} \end{aligned} \tag{10A.10}$$

がえられます。これは (10.10.14) の公式の 1 つです。

次に，(10A.4) と(10A.5) の差をとります：

$$G\left(\varphi_{m}\psi_{n}-\varphi_{n}\psi_{m}\right) = \sum_{p}\sum_{q}\left(\varphi_{p}\psi_{q}-\varphi_{q}\psi_{p}\right)D^{(\alpha)}_{pm}(G)D^{(\alpha)}_{qn}(G) \tag{10A.11}$$

ここで

$$\Psi_{mn}^{-} = \varphi_m\psi_n - \varphi_n\psi_m \qquad (10A.12)$$

を定義すると，これは(m,n) についての反対称関数であり

$$m \neq n \quad : \quad \Psi_{mn}^{-} = -\Psi_{nm}^{-}$$

$$m = n \quad : \quad \Psi_{mn}^{-} = 0$$

で，その総数は$\frac{1}{2}d(d-1)$ です。(10A.11) を

$$G\Psi_{mn}^{-} = \sum_p\sum_q \Psi_{pq}^{-}D_{pm}^{(\alpha)}(G)D_{qn}^{(\alpha)}(G) \qquad (10A.13)$$

と書くと(p,q) についての和は形式的にはd^2 個の項を含んでいますが，Ψ_{pq}^{+} とは異なり，$\Psi_{pp}^{-} = 0$ なので，上式は実際には$\frac{1}{2}d(d-1)$ 個の項の和として

$$G\Psi_{mn}^{-} = \sum_{p>q}\Psi_{pq}^{-}\left[D_{pm}^{(\alpha)}(G)D_{qn}^{(\alpha)}(G) - D_{qm}^{(\alpha)}(G)D_{pn}^{(\alpha)}(G)\right]$$

の形に書き直せます。右辺の表現行列部分を

$$\left[\mathbf{D}_{AS}^{(\alpha\times\alpha)}\right]_{pq,mn} = D_{pm}^{(\alpha)}(G)D_{qn}^{(\alpha)}(G) - D_{qm}^{(\alpha)}(G)D_{pn}^{(\alpha)}(G)$$

とすると$\mathbf{D}_{AS}^{(\alpha\times\alpha)}$の指標は

$$\begin{aligned}\chi_{AS}^{(\alpha\times\alpha)} &= \sum_{p>q}\left[\mathbf{D}_{AS}^{(\alpha\times\alpha)}\right]_{pq,pq} = \sum_{p>q}\left[D_{pp}^{(\alpha)}(G)D_{qq}^{(\alpha)}(G) - D_{qp}^{(\alpha)}(G)D_{pq}^{(\alpha)}(G)\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_p\sum_q\left[D_{pp}^{(\alpha)}(G)D_{qq}^{(\alpha)}(G) - D_{pq}^{(\alpha)}(G)D_{qp}^{(\alpha)}(G)\right] \qquad (10A.14) \\ &= \frac{1}{2}\left\{\left[\chi^{(\alpha)}(G)\right]^2 - \chi^{(\alpha)}\left(G^2\right)\right\}\end{aligned}$$

となります。これで(10.10.14)のもう１つの公式が得られました。

以上をまとめると，(10A.3) が張るd^2 次元の$\boldsymbol{G}$ の可約表現は $\left\{\Psi_{mn}^{+}\right\}$ の張る$(1/2)d(d+1)$次元の対称表現と，$\left\{\Psi_{mn}^{-}\right\}$ の張る$(1/2)d(d-1)$ 次元の反対称表現に分けることが出来ます。一般にこの２つの表現はまだ可約です。

これまでは$\left\{\varphi_p\right\},\left\{\psi_q\right\}$ を同じ表現$\Gamma^{(\alpha)}$に属する２つの独立した基底関数のセットと考えてきましたが，これからはもっと具体的に，これらの関数は原子または分子の軌道関数であり，２つの電子の空間座標$\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ のどちらかの関数であると考えます。まず(10A.7) のΨ_{mn}^{+} について

$$\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \varphi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) + \varphi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \qquad (10A.15)$$

とすると，$\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ の交換についての対称関数と反対称関数

$$\begin{aligned}\Phi_{mn}^{++}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}\left[\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) + \Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\right] \\ \Phi_{mn}^{+-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}\left[\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - \Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\right]\end{aligned} \qquad (10A.16)$$

が得られます。また(10A.12) についても

$$\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\varphi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)-\varphi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \qquad (10A.17)$$

とすると，$\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ の交換についての対称関数と反対称関数

$$\begin{aligned}\Phi_{mn}^{-+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)&=\frac{1}{2}\left[\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\right]\\ \Phi_{mn}^{--}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)&=\frac{1}{2}\left[\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)-\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\right]\end{aligned} \qquad (10A.18)$$

が得られます。つまり，(10A.15) の $\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ から

$\frac{1}{2}d(d+1)$ 個の　Φ_{mn}^{++}

$\frac{1}{2}d(d+1)$ 個の　Φ_{mn}^{+-}

(10A.17) の $\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ から

$\frac{1}{2}d(d-1)$ 個の　Φ_{mn}^{-+}

$\frac{1}{2}d(d-1)$ 個の　Φ_{mn}^{--}

が得られるわけです。$\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ の交換に対して Φ_{mn}^{++} と Φ_{mn}^{-+} は対称，Φ_{mn}^{+-} と Φ_{mn}^{--} は反対称ですから，スピン関数との組合せは(10.10.8) の記法を使えば

Φ_{mn}^{++}	と	Θ_1	:	singlet	(1 重状態)
Φ_{mn}^{+-}	と	Θ_2 , Θ_3 , Θ_4	:	triplet	(3 重状態)
Φ_{mn}^{-+}	と	Θ_1	:	singlet	(1 重状態)
Φ_{mn}^{--}	と	Θ_2 , Θ_3 , Θ_4	:	triplet	(3 重状態)

という数の電子状態がえられます。その総数は

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}d(d+1)+3\times\frac{1}{2}d(d+1)+\frac{1}{2}d(d-1)+3\times\frac{1}{2}d(d-1)\\ &=2d(d+1)+2d(d-1)=4d^2\end{aligned}$$

で話のつじつまがあいます。

しかし，２つの電子が１つの縮重した軌道関数のセットに収容される場合は話が違ってきます。原子では $(2p)^1(3p)^1$ ではなく $(2p)^2$，分子では $(1\pi_g)^1(2\pi_g)^1$ ではなく $(1\pi_g)^2$ といった場合です。この場合には $\varphi\equiv\psi$ となりますから

$$\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)+\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2)$$

であり，したがって，$\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$ なので

$$\Phi_{mn}^{++}=\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad \Phi_{mn}^{+-}=0$$

また,

$$\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)-\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2)$$

ですから，$\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=-\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$ ，したがって

$$\Phi_{mn}^{-+} = 0 \qquad \Phi_{mn}^{--} = \Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

となります。したがってPauli の禁制原理に反しない電子状態としては

$\Psi_{mn}^{+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と Θ_1 : singlet （1 重状態）

$\Psi_{mn}^{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と $\Theta_2, \Theta_3, \Theta_4$: triplet （3 重状態）

が許されます。その総数は

$$\frac{1}{2}d(d+1) + 3 \times \frac{1}{2}d(d-1) = 2d^2 - 1$$

です。