SFG テンソルと対称性

本稿では、分子及び系が持つ対称性と SFG テンソルを含む 3 次のテンソルの座標軸成分との間の関係を示す。対称性については、広く用いられている点群による分類を基本にするが、「柔らかい」分子にも適用出来るように、P. R. Bunker が提唱した置換反転群（permutation-inversion group、付録 A）についても考慮する。

また、一般的な考察を助けるものとして、原点を共有する２つの座標系のそれぞれで定義されるベクトル及びテンソルの座標成分の間の変換性について、付録 B に記す。

はじめにテンソルについて簡単に触れておこう。テンソルに付随する用語に、次元数 (order) と階数 (rank) がある。それぞれが意味するところを簡単に記憶する方法は、次元数とは、テンソルの成分を表すために必要な下付き文字の数であり、階数とは任意の座標回転をしたときに前後の座標系でのテンソル成分がお互いに混じり合う成分の数を $2n+1$ としたときの n である（階数は、いわゆる簡約を行って得られる回転群の既約表現の基底に対して定義される。即ち、成分の線形結合を取ることによって最小限の混じり合いになるようにしてからの話である。従って、回転群の既約表現の縮重度、次数に対応する）。スカラーをテンソルとみなすと、次元数、階数ともゼロであり、ベクトルは次元数 1、階数 1 である。また、原子軌道をテンソルとしてみると、主量子数から 1 を引いたものが次元数で、s, p, d 軌道はそれぞれ階数が 0, 1, 2 のテンソルである。これからもわかるように、n 次元テンソルの階数は最大 n であり、1 次元テンソルを例外として 0 階から n 階までの成分が存在する。階数ごとに割り振られたものは、回転群 (V group) の基底になっている。

この基底は、点群および置換反転群の既約表現の基底にもなっている（対称種によってはすべてが独立ではなくなることがあるが. . . ）。「対称種とテンソル成分」ファイルに、主な点群及び置換反転群でこの基底が属する既約表現を示す。また、下に記すように、このことがわかればそれぞれの群でテンソル成分がゼロにならないもの及び成分の間の関係を導くことが出来る。その結果も上記ファイルに記してある。

分子固定座標系で分極率テンソルをみると、分子の対称性によって恒等的にゼロになる成分と値を持つ成分とに分類される。これについて、テンソルを介して結びつけられる物理量の変換性に注目し、分極率テンソルを介して結びつく分極ベクトル $\boldsymbol{P}$ と電場ベクトル $\boldsymbol{E}$ について考えよう。線形分極では、分極と入射光電場との関係が $P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$ (i, j = X, Y, Z) と表される。ここで、(X,Y,Z) 系は実験室固定座標系である。分子固定座標系を (a,b,c) 系とし、この系でのテンソル成分で表したもの（今の場合は 2 次元テンソル、$\alpha(\boldsymbol{a})$ と表す）から (X,Y,Z) 系での成分で表したもの（ $\alpha(\mathrm{X})$ と表す、上の関係式で使っている ）に変換する変換を $\alpha(\boldsymbol{X}) = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{X}{:}\boldsymbol{a})\,\alpha(\boldsymbol{a})$ とすると、$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{X}) = \alpha(\boldsymbol{X}){:}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{X}) = [\boldsymbol{T}(\boldsymbol{X}{:}\boldsymbol{a})\,\alpha(\boldsymbol{a})]{:}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{X})$ となる。また、対称性により等価な原子配置 (a', b', c') 系（ (a,b,c) 系を定義した配置とは異なる ）の成分によって表したテンソル $\alpha(\boldsymbol{a}')$ は、$\alpha(\boldsymbol{a}) = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{a}{:}\boldsymbol{a}')\alpha(\boldsymbol{a}')$ によって $\alpha(\boldsymbol{a})$ に変換されるが、この関係を満足するのは、どの対称変換に対しても一定を保つようなテンソル成分（全対称成分）に限られる。但し、この議論は光の弾性散乱であるレーリー散乱に当てはまるものであって、非弾性散乱（ラマン散乱）には振動演算子も加えた考察をしなければならない。（その既約表現と振動座標の既約表現の積が全対称表現になるようなラマンテンソル成分が値を持つことになり、振動の対称性によってノンゼロ成分が異なる。）

上の議論をまとめると、分子が持つ対称性における全対称表現の基底になるテンソル成分の線形結合（C_{3v} 対称で A_1 表現に属するのは $\alpha^{(0)}{}_0$ と $\alpha^{(2)}{}_0$ である）は有意な値を持ち、非全対称表現の基底になる線形結合は一意的にゼロである。SFG, SHG といった 3 波混合、CARS, CSRS といった 4 波混合は弾性散乱であるから、全く同じ議論が非線形分極テンソルにも当てはまる。

電場成分 E_j は位置ベクトルと同じ極性ベクトルで、1 次元テンソルの基底 V_b (V_x)、V_a (V_y)、V_0 (V_z) でもある。一方、分極率テンソル α は 2 次元テンソルで、デカルト座標系での成分 α_{ij} はV群の基底である0階成分 ($\alpha^{(0)}{}_0$)、1 階成分 ($\alpha^{(1)}{}_b$, $\alpha^{(1)}{}_a$, $\alpha^{(1)}{}_0$) と 2 階成分 ($\alpha^{(2)}{}_{2b}$, $\alpha^{(2)}{}_{2a}$, $\alpha^{(2)}{}_{1b}$, $\alpha^{(2)}{}_{1a}$, $\alpha^{(2)}{}_0$) の線形結合として表される。事実、線形分極は下の式でも表される。

$$P_x = (\alpha^{(0)}{}_0/\sqrt{3} - \alpha^{(2)}{}_0/\sqrt{6} + \alpha^{(2)}{}_{2b}/\sqrt{2})E_x + (1/\sqrt{2})(\alpha^{(1)}{}_0 + \alpha^{(2)}{}_{2a})E_y + (1/\sqrt{2})(\alpha^{(1)}{}_{1a} + \alpha^{(2)}{}_{1b})E_z \tag{1a}$$

$$P_y = (1/\sqrt{2})(-\alpha^{(1)}{}_0 + \alpha^{(2)}{}_{2a})E_x + (\alpha^{(0)}{}_0/\sqrt{3} - \alpha^{(2)}{}_0/\sqrt{6} - \alpha^{(2)}{}_{2b}/\sqrt{2})E_y + (1/\sqrt{2})(\alpha^{(1)}{}_{1b} + \alpha^{(2)}{}_{1a})E_z \tag{1b}$$

$$P_z = (1/\sqrt{2})(\alpha^{(1)}{}_{1a} + \alpha^{(2)}{}_{1b})E_x + (1/\sqrt{2})(-\alpha^{(1)}{}_{1b} + \alpha^{(2)}{}_{1a})E_y + (\alpha^{(0)}{}_0/\sqrt{3} + 2\alpha^{(2)}{}_0/\sqrt{6})E_z \tag{1c}$$

上では、基底テンソルとテンソルのデカルト座標成分の関係は下で与えられることを使っている。

$$\begin{aligned}
\alpha^{(0)}{}_0 &= (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/\sqrt{3} \\
\alpha^{(1)}{}_{1b} &= (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(1)}{}_{1a} &= (\alpha_{zx} - \alpha_{xz})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(1)}{}_0 &= (\alpha_{xy} - \alpha_{yx})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(2)}{}_{2b} &= (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(2)}{}_{2a} &= (\alpha_{xy} + \alpha_{yx})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(2)}{}_{1b} &= (\alpha_{zx} + \alpha_{xz})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(2)}{}_{1a} &= (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})/\sqrt{2} \\
\alpha^{(2)}{}_0 &= (-\alpha_{xx} - \alpha_{yy} + 2\alpha_{zz})/\sqrt{6} .
\end{aligned} \tag{2}$$

C_{3v} 対称を例にとってもう少し考えてみよう。C_{3v} 対称のキャラクターテーブル（指標の表）は次のように与えられる。

表 1：C_{3v} 対称のキャラクターテーブル

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	基底
A_1	1	1	1	T_z, α_{zz}, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$
A_2	1	1	- 1	J_z
E	2	- 1	0	(T_x, T_y), (J_x, J_y), (α_{xz}, α_{yz}), ($\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$, α_{xy})

ここで、T_x、T_y、T_z は x、y、z 軸方向の座標あるいは変位を表し、 J_x、J_y、J_z は x、y、z 軸まわりの回転の角運動量を表す。α_{zz}、α_{zy} 等はラマンテンソルの成分である。2 重縮重 (E) 表現では、T_x と同じ変換をするものをカンマの前に、T_y と同じ変換をするものをカンマの後に置いて示してある。下表は、V 群の基底がどの既約表現に属するかを示したものである。（３次元テンソル β 及び４次元テンソル γ についても記す。）

表 2：C_{3v} 対称の既約化された基底（x axis along one of three σ_v planes）

C_{3v}	
A_1	scalar, V_0 , $\alpha^{(0)}{}_0$, $\alpha^{(2)}{}_0$, $\beta^{(1)}{}_0$, $\beta^{(3)}{}_0$, $\beta^{(3)}{}_{3b}$, $\gamma^{(0)}{}_0$, $\gamma^{(2)}{}_0$, $\gamma^{(4)}{}_0$, $\gamma^{(3)}{}_{3a}$, $\gamma^{(4)}{}_{3b}$
A_2	$\alpha^{(1)}{}_0$, $\beta^{(0)}{}_0$, $\beta^{(2)}{}_0$, $\beta^{(3)}{}_{3a}$, $\gamma^{(1)}{}_0$, $\gamma^{(3)}{}_0$, $\gamma^{(3)}{}_{3b}$, $\gamma^{(4)}{}_{3a}$
E	(V_b, V_a), ($\alpha^{(1)}{}_{1b}$, $\alpha^{(1)}{}_{1a}$), ($\alpha^{(2)}{}_{1b}$, $\alpha^{(2)}{}_{1a}$), ($\alpha^{(2)}{}_{2b}$, $\alpha^{(2)}{}_{2a}$) ($\beta^{(1)}{}_{1b}$, $\beta^{(1)}{}_{1a}$), $\beta^{(2)}{}_{1b}$, $\beta^{(2)}{}_{1a}$), ($\beta^{(2)}{}_{2b}$, $\beta^{(2)}{}_{2a}$), ($\beta^{(3)}{}_{1b}$, $\beta^{(3)}{}_{1a}$), ($\beta^{(3)}{}_{2b}$, $\beta^{(3)}{}_{2a}$), ($\gamma^{(1)}{}_{1b}$, $\gamma^{(1)}{}_{1a}$), ($\gamma^{(2)}{}_{1b}$, $\gamma^{(2)}{}_{1a}$), ($\gamma^{(2)}{}_{2b}$, $\gamma^{(2)}{}_{2a}$), ($\gamma^{(3)}{}_{1b}$, $\gamma^{(3)}{}_{1a}$), ($\gamma^{(3)}{}_{2b}$, $\gamma^{(3)}{}_{2a}$), ($\gamma^{(4)}{}_{1b}$, $\gamma^{(4)}{}_{1a}$), ($\gamma^{(4)}{}_{2b}$, $\gamma^{(4)}{}_{2a}$), ($\gamma^{(4)}{}_{4b}$, $\gamma^{(4)}{}_{4a}$)

C_{3v} 対称では、既約表現の積が次のようになる。即ち、$A_1 \times A_1 = A_2 \times A_2 = A_1$、$A_1 \times A_2 = A_2$、$E \times E = A_1 + A_2 + E$、$E^2 = A_1 + E$, $A_1 \times E = A_2 \times E = E$． 但し、$A_2 \times E$ の基底は J_x、J_y と同じ変換性を持ち、V_b、V_a の変換性と違う。E^2 は同じ物理量あるいは演算子同士の積を表し（例えば一つの縮重振動が v = 2 に励起された状態や一つの光の電場の２乗積）、$E \times E$ は異なるもの同士の積（異なる縮重振動がそれぞれ v = 1 に励起された状態やふたつの光電場の間の積）を表す。$E \times E$ でどの組合せがどの既約表現になるかは、散乱テンソルの下付きから類推することができる。

テンソルの基底の積が作る基底について、付録 C に一般的なルールを示す。

線形弾性散乱（及び全対称振動のラマン散乱）では、値を持つテンソル成分とその間の関係は下のようになる。（C_3 軸を z 軸に取った分子固定座標系での表記である）

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}, \quad \alpha_{zz} \tag{3}$$

なお、振動ラマン散乱では、縮重振動の基本バンド(v = 1 - 0)では $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ と $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ が値を持つが、2 倍音は $A_1 + E$ であるから、前者が $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, + \alpha_{zz}$、後者が $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy} + \alpha_{yx})$で活性になる。異なる縮重振動の結合バンドではすべてのテンソルが値を持つ（完全には詰めていない。）。

以上が廣瀬流の既約表現導出法である。(3) 式で示した関係式は、SFG テンソルがラマンテンソルと振動双極子の積であるという事実を利用して、SFG テンソルの間の関係を簡便に求めるときに使われる。

同じ手法を 3 次テンソルに当てはめるとどうなるであろうか。テンソル成分の数が 27 個になるので複雑になるが、基本は同じである。表 2 と別ファイルの基底に関する表より、値を持つ成分として下の組を得る。

$$\beta_{xxx} = -\beta_{xyy} = -\beta_{yxy} = -\beta_{yyx} \tag{4a}$$
$$\beta_{xxz} = \beta_{yyz}, , \beta_{xzx} = \beta_{yzy} , \beta_{zyy} = \beta_{zxx}, \beta_{zzz} \tag{4b}$$

（全対称 (A_1) 種が $\beta^{(3)}_{3a}$ と $\beta^{(3)}_{3b}$ のどちらになるのかについては、3 つある鏡映面の一つが y 軸を含むか x 軸を含むかで変わってくる。後者の場合には、(4a) 式で y と x が入れ換わる。）

上では、テンソル部分を球対称群の基底で表すと下に記す (5a) ~ (5c) 式が得られることを利用している。

$$\beta_{xxx} = 2Y^{(1)}_{1b,1}/\surd 8 + 2Y^{(1)}_{1b,3}/\surd 40 - 3Y^{(3)}_{1b}/\surd 60 - Y^{(3)}_{3b}/2$$
$$\beta_{xyy} = Y^{(1)}_{1b,1}/\surd 8 + Y^{(1)}_{1b,2}/2 - Y^{(1)}_{1b,3}/\surd 40 + Y^{(2)}_{1a,1}/2 - Y^{(2)}_{1a,2}/\surd 12 - Y^{(3)}_{1b}/\surd 60 + Y^{(3)}_{3b}/2$$
$$\beta_{xzz} = Y^{(1)}_{1b,1}/\surd 8 + Y^{(1)}_{1b,2}/2 - Y^{(1)}_{1b,3}/\surd 40 - Y^{(2)}_{1a,1}/2 + Y^{(2)}_{1a,2}/\surd 12 + 4Y^{(3)}_{1b}/\surd 60$$

$$\beta_{xxy} = Y^{(1)}_{1a,1}/\surd 8 - Y^{(1)}_{1a,2}/2 - Y^{(1)}_{1a,3}/\surd 40 + Y^{(2)}_{1b,1}/2 + Y^{(2)}_{1b,2}/\surd 12 - Y^{(3)}_{1a}/\surd 60 + Y^{(3)}_{3a}/2$$
$$\beta_{xyx} = 4Y^{(1)}_{1a,3}/\surd 40 - 2Y^{(2)}_{1b,2}/\surd 12 - Y^{(3)}_{1a}/\surd 60 + Y^{(3)}_{3a}/2$$

$$\beta_{xyz} = Y^{(0)}_{0}/\surd 6 + Y^{(2)}_{0,1}/\surd 12 - Y^{(2)}_{0,2}/2 + Y^{(2)}_{02b,1}/2 + Y^{(2)}_{2b,2}/\surd 12 + Y^{(3)}_{2a}/\surd 6$$
$$\beta_{xzy} = -Y^{(0)}_{0}/\surd 6 + 2Y^{(2)}_{0,1}/\surd 12 - 2Y^{(2)}_{2b,2}/\surd 12 + Y^{(3)}_{2a}/\surd 6$$

$$\beta_{xzx} = 4Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} + 2Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} - Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{xxz} = Y^{(1)}_{0,1}/\sqrt{8} - Y^{(1)}_{0,2}/2 - Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} - Y^{(2)}_{2a,1}/2 - Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} - Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} - Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6} \tag{5a}$$

$$\beta_{yxx} = Y^{(1)}_{1a,1}/\sqrt{8} + Y^{(1)}_{1a,2}/2 - Y^{(1)}_{1a,3}/\sqrt{40} - Y^{(2)}_{1b,1}/2 + Y^{(2)}_{1b,2}/\sqrt{12} - Y^{(3)}_{1a}/\sqrt{60} + Y^{(3)}_{3a}/2$$
$$\beta_{yyy} = 2Y^{(1)}_{1a,1}/\sqrt{8} + 2Y^{(1)}_{1a,3}/\sqrt{40} - 3Y^{(3)}_{1a}/\sqrt{60} - Y^{(3)}_{3a}/2$$
$$\beta_{yzz} = Y^{(1)}_{1a,1}/\sqrt{8} + Y^{(1)}_{1a,2}/2 - Y^{(1)}_{1a,3}/\sqrt{40} + Y^{(2)}_{1b,1}/2 - Y^{(2)}_{1b,2}/\sqrt{12} + 4Y^{(3)}_{1a}/\sqrt{60}$$

$$\beta_{yxy} = 4Y^{(1)}_{1b,3}/\sqrt{40} + 2Y^{(2)}_{1a,2}/\sqrt{12} - Y^{(3)}_{1b}/\sqrt{60} + Y^{(3)}_{3b}/2$$
$$\beta_{yyx} = Y^{(1)}_{1b,1}/\sqrt{8} - Y^{(1)}_{1b,2}/2 - Y^{(1)}_{1b,3}/\sqrt{40} - Y^{(2)}_{1a,1}/2 - Y^{(2)}_{1a,2}/\sqrt{12} - Y^{(3)}_{1b}/\sqrt{60} + Y^{(3)}_{3b}/2$$

$$\beta_{yyz} = Y^{(1)}_{0,1}/\sqrt{8} - Y^{(1)}_{0,2}/2 - Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} + Y^{(2)}_{2a,1}/2 + Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} + Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{yzy} = 4Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} - 2Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} + Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6}$$

$$\beta_{yzx} = Y^{(0)}_{0}/\sqrt{6} - 2Y^{(2)}_{0,1}/\sqrt{12} - 2Y^{(2)}_{2b,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{2a}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{yxz} = -Y^{(0)}_{0}/\sqrt{6} - Y^{(2)}_{0,1}/\sqrt{12} + Y^{(2)}_{0,2}/2 + Y^{(2)}_{02b,1}/2 + Y^{(2)}_{2b,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{2a}/\sqrt{6} \tag{5b}$$

$$\beta_{zxx} = Y^{(1)}_{0,1}/\sqrt{8} + Y^{(1)}_{0,2}/2 - Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} + Y^{(2)}_{2a,1}/2 - Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} - Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{zyy} = Y^{(1)}_{0,1}/\sqrt{8} + Y^{(1)}_{0,2}/2 - Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} - Y^{(2)}_{2a,1}/2 + Y^{(2)}_{2a,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10} + Y^{(3)}_{2b}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{zzz} = 2Y^{(1)}_{0,1}/\sqrt{8} + 2Y^{(1)}_{0,3}/\sqrt{40} - 2Y^{(3)}_{0}/\sqrt{10}$$

$$\beta_{zxy} = Y^{(0)}_{0}/\sqrt{6} + Y^{(2)}_{0,1}/\sqrt{12} + Y^{(2)}_{0,2}/2 - Y^{(2)}_{02b,1}/2 + Y^{(2)}_{2b,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{2a}/\sqrt{6}$$
$$\beta_{zyx} = -Y^{(0)}_{0}/\sqrt{6} - Y^{(2)}_{0,1}/\sqrt{12} - Y^{(2)}_{0,2}/2 - Y^{(2)}_{02b,1}/2 + Y^{(2)}_{2b,2}/\sqrt{12} + Y^{(3)}_{2a}/\sqrt{6}$$

$$\beta_{zyz} = 4Y^{(1)}_{1a,3}/\sqrt{40} + 2Y^{(2)}_{1b,2}/\sqrt{12} + 4Y^{(3)}_{1a}/\sqrt{60}$$
$$\beta_{zzy} = Y^{(1)}_{1a,1}/\sqrt{8} - Y^{(1)}_{1a,2}/2 - Y^{(1)}_{1a,3}/\sqrt{40} - Y^{(2)}_{1b,1}/2 - Y^{(2)}_{1b,2}/\sqrt{12} + 4Y^{(3)}_{1a}/\sqrt{60}$$

$$\beta_{zzx} = Y^{(1)}_{1b,1}/\sqrt{8} - Y^{(1)}_{1b,2}/2 - Y^{(1)}_{1b,3}/\sqrt{40} + Y^{(2)}_{1a,1}/2 + Y^{(2)}_{1a,2}/\sqrt{12} + 4Y^{(3)}_{1b}/\sqrt{60}$$
$$\beta_{zxz} = 4Y^{(1)}_{1b,3}/\sqrt{40} - 2Y^{(2)}_{1a,2}/\sqrt{12} + 4Y^{(3)}_{1b}/\sqrt{60} \tag{5c}$$

付録 A：置換・反転群について

P. R. Bunker, "*Molecular Symmetry and Spectroscopy*", Academic Press, New York, 1979
の要点・概略

分子を構成する原子の中に等価なものが含まれているとき、あるいは、バルクや表面を構成する原子・分子に等価なものがある場合には、これを対称性という概念で整理する。そうして、等価なもの同士が入れ替わっても系のエネルギーは不変であるということ、即ち、ある対称操作に対してハミルトン演算子が不変であるときには、その対称操作で関係づけられる二つの配置を観測で識別することができないということがことの出発点である。

付録 B：座標変換とテンソル成分

付録 A で記したように、我々が対称性を問題にするケースのほとんどは、分子あるいはバルクに等価な原子核配置あるいは分子配置が存在するときに、座標（または運動量、角運動量）を変数とする関数や座標軸成分として定義されるテンソル成分が、それぞれの配置での座標系の間で関連づけをする作業である。下には、点の座標で代表されるベクトルの座標成分とテンソルの座標成分について成り立つ変換行列を、直交座標系（デカルト座標系）について一般的な表式を示す。回転群に対する取扱いは古い教科書に記されている場合があるが、ここで示すのは、より一般的なものであり、筆者の知る限りでは Bunker によって最初に提示されたものである。

ベクトルと座標変換

１つのベクトル（例えば点 P の位置ベクトル）について、原点は同じだが座標軸の方向が異なる 2 つの座標系で取った座標成分を (X, Y, Z) 及び (x,y,z)とする。この２組の値を縦ベクトル $\boldsymbol{X}$ および $\boldsymbol{x}$ で表すとき、3 行 3 列の行列 $\boldsymbol{D}$ を用いて次の式で関連付けることが出来る。

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{DX} \qquad \text{(B1)}$$

即ち

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} D_{xX} & D_{xY} & D_{xZ} \\ D_{yX} & D_{yY} & D_{yZ} \\ D_{zX} & D_{zY} & D_{zZ} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad \text{(B2)}$$

例えば、(xyz) 系が (XYZ) 系を Z 軸まわり（+Z 方向を向いて時計回り）に角度 χ だけ回転したものなら、

$$\boldsymbol{D} = \begin{bmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \boldsymbol{R}_Z(\chi)$$

となる。同様に、Y 軸まわりに θ だけ回転した場合には、下式のようになる。

$$\boldsymbol{D} = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \equiv \boldsymbol{R}_Y(\theta)\ .$$

以後では、座標軸まわりの回転およびその時のベクトルの変換行列をともに $\boldsymbol{R}_K(\alpha)$ の形で表し、下付き文字で回転軸を、括弧内に回転角を示すことにする。

２つの座標系がともに右手系のときに、両系は 3 個のオイラー角を使って結びつけられている。即ち、(XYZ) 系から (xyz) 系を得るときに次のような 3 回の座標回転によるものとし、その際の回転角のセット (χ,θ,ϕ) をオイラー角という。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \boldsymbol{R}_z(\chi)\boldsymbol{R}_{y'}(\theta)\boldsymbol{R}_Z(\phi)\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\chi\cos\theta\sin\phi - \sin\chi\cos\phi & -\cos\chi\cos\theta\sin\phi - \sin\chi\cos\phi & \cos\chi\sin\theta \\ \sin\chi\cos\theta\cos\phi + \cos\chi\sin\phi & -\sin\chi\cos\theta\sin\phi + \cos\chi\cos\phi & \sin\chi\sin\theta \\ -\sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{bmatrix}\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

２回目の座標回転を y 軸まわりではなく x 軸まわりに行うオイラー角の定義もあるが、このときには変換行列の行列要素の表式が違う。教科書や論文から孫引きをするときには注意しなければならない。

また、2 つの長さが等しいベクトル（例えば等価な原子の位置ベクトル）の座標成分（同じ座標系で見たもの）の間でも、(B1) 式が成り立つ。但し、鏡映操作および回映操作に対してはオイラー角が定義できないので、回転に対する変換行列だけで表すことは出来ない。（置換反転群では回転と反転の積として座標変換が定義される。詳しくは Bunker の教科書を参照されたい。）例えば、XY 面での鏡映について等価な２つの原子の座標は下の行列で関連づけられる。

$$\boldsymbol{D} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \equiv \boldsymbol{IR}_z(\pi)\text{、}\quad \text{但し、}\boldsymbol{I} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ここで、テンソルの回転・反転群における既約表現（基底）を示しておこう。ここで言う回転・反転群とは、任意のオイラー角による回転操作および回転操作と反転操作の積の両方を認める対称群である。（回転群と反転群の積）

一つの対称操作がベクトルに及ぼす変換の変換行列（対称操作の表現）$\boldsymbol{D}$ の行列式を ε とする。（ $\varepsilon = |\boldsymbol{D}|$. 通常の回転操作に対して $\varepsilon = 1$、反転操作に対して $\varepsilon = -1$ である。座標ベクトルや電場ベクトルのような極性ベクトルと角運動量ベクトルや磁場ベクトルのような軸性ベクトルとで変換行列に違いが生じるような対称操作が存在するが、ε を導入することで以下に示す定式を統一的に適用することができる。軸性ベクトルは、座標に関しては 2 次元のテンソルの中の 1 階成分である。ハロゲン化メチルで、σ_v に対して座標は不変だが z まわりの角運動量は反転する。）そして、以下では変換行列が ε 倍される基底には左肩に ＊ をつけて区別する。

なお基底の記号では、上述した左肩の ＊ 記号の他に、右肩に括弧でくくって示す数字は階数を表し、右下付きは同じ変換性を示すものを整理するための便宜的なものである。アルファベット記号は全く個人的なもので一般的に用いられるものではないことを付言しておく。また、簡単のために右辺にはテンソルの座標軸成分について下付き文字だけを示す。

2 次元テンソルの基底

（0 階）

$D^{(0)}_0 = (xx + yy + zz)/\sqrt{3}$　　（スカラー量）

（1 階）

$*D^{(1)}_{1b} = (yz - zy)/\sqrt{2}$　　$(J_x, 2p_x, 4p_x)$

$*D^{(1)}_{1a} = (zx - xz)/\sqrt{2}$　　$(J_y, 2p_y, 4p_y)$

$*D^{(1)}_0 = (xy - yx)/\sqrt{2}$　　$(J_z, 2p_y, 4p_z)$

（2 階）

$D^{(2)}_{2b} = (xx - yy)/\sqrt{2}$　　（ nd_{x2-y2}）

$D^{(2)}_{2a} = (xy + yx)/\sqrt{2}$　　（ nd_{xy}）

$D^{(2)}_{1b} = (zx + xz)/\sqrt{2}$　　（ nd_{zx}）

$D^{(2)}_{1a} = (yz + zy)/\sqrt{2}$　　（ nd_{yz}）

$D^{(2)}_{0} = (2zz - xx - yy)/\sqrt{6}$　　（ nd_{z2}）

高次のテンソルも含めて、基底テンソルと座標軸成分の関係を別ファイル「基底テンソル」に示す。

付録 C：z 軸まわりの回転に関する変換則

z 軸のまわりに任意の角 χ だけ回転するときに、基底の積がどのように変換するかを示しておこう。

1. $\boldsymbol{T}' = \boldsymbol{R}_z(\chi)\boldsymbol{T}$

$$T'_{mb} = T_{nb}\cos(m\chi) + T_{na}\sin(m\chi)$$
$$T'_{ma} = -T_{nb}\sin(m\chi) + T_{na}\cos(m\chi)$$
$$T'_0 = T_0 \tag{C1}$$

z 軸まわりに n 回対称があるときには、χ は $2\pi/n$ の整数倍である。しかし $m = n$ のときには混じり合いがなくなって T'_{mb} と T'_{ma} は 1 次元表現 (A species) の基底になることに注意したい。n が偶数の場合には $m = n/2$ のときにも同じことが起こり、B 対称種の基底になる。また、$m > 1$ のときには、ベクトルの回転角 χ と $m\chi$ が等しくないので変換が一致しないことにも注意したい。

2. $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{T}$

$$S_{mb}T_{m'b} + S_{ma}T_{m'a} = U_{|m - m'|a} \quad \text{when } m \neq m', \text{ and } U_0 \text{ when } m = m'$$
$$S_{mb}T_{m'a} + S_{ma}T_{m'b} = U_{|m - m'|b} \quad \text{when } m \neq m', \text{ and } U_0 \text{ when } m = m' \tag{C2a}$$

$$S_{mb}T_{m'b} - S_{ma}T_{m'a} = U_{|m+m'|b}$$
$$S_{mb}T_{m'a} - S_{ma}T_{m'b} = U_{|m+m'|a} \tag{C2b}$$

$$S_{mb}T_0\ ,\ S_0T_{mb} = U_{|mb}$$
$$S_{ma}T_0\ ,\ S_0T_{ma} = U_{|ma}$$
$$S_0T_0\ ,\quad S_0T_0 = U_0 \tag{C2c}$$

鏡映・回映に対する変換性は別途に考えなければならない。yz 面での鏡映については、x に関して偶数次のものと奇数次のものとで符号が違う。T_{nb} が偶数次なら T_{na} は奇数次になるという関係があり、この時には軸性ベクトルの挙動をする。逆のケースでは極性ベクトルと同じ挙動になる。