

物質科学における群論入門

対称性原理から物性予測まで

岸根順一郎
放送大学

2016年12月16日

目次

1	はじめに	1
2	表現論の概観	2
2.1	可換群 C_s	2
2.2	非可換群 C_{3v}	9
3	結晶点群	11
3.1	結晶の成り立ち	11
3.2	32点群の導出	12
3.3	点群の既約表現	13
4	結晶空間群	14
4.1	部分並進と回転的要素	14
4.2	らせんと映進	15
4.3	空間群の構造	15
4.4	空間群の既約表現	15
4.5	k 群	16
4.6	k 群の既約表現	16
4.7	バンド理論との関係	17
4.8	誘導表現の例題	17
5	ランダウ理論	17
5.1	全対称表現と活性表現	17
5.2	周期的変調構造：群 G_0 が空間群の場合	18
5.3	自由エネルギー	19

1 はじめに

私たちは対称性の破れた物質世界に棲んでいます。「原子間の電磁的な力のために結晶の生成が可能になる。結晶ができる」とそれは並進対称性と回転対称性を破るから、これらに付随するゴールドストーンボゾンとしてとしてフォ

ノンが生まれる。フォノンが生まれると、それを媒介として電子がクーパー対を作り、超伝導を起こす。これは、今の見方では2回目の自発的対称性の破れです。」[1]とは南部陽一郎先生の言葉です。対称性のあり方とその破れ方を探求することは、現代物理学におけるもっとも基本的なものの見方であるといえるでしょう。

この見方を具体化するのが「群とその表現論」です。系の対称性は、ハミルトニアン（あるいはラグランジアン） \mathcal{H} を不変にする群 G で決まります。つまり

$$g\mathcal{H}g^{-1} = \mathcal{H} \text{ for all } g \in G. \tag{1}$$

このようなわけで群論は物理学の至るところに顔を出し、物理を始める（ハミルトニアンを書き下す）ためのお膳立てをしてくれます。例えば「南部・ゴールドストーンの定理」は、群論の言葉を使って「ある物理系の群 G の大局的対称性が部分群 \mathcal{H} に自発的に破れる際、ゼロ質量の南部・ゴールドストーンボゾンが商空間 G/\mathcal{H} の次元と同じ数だけ現れる^{*1}」と言い表されます。

しかし物理で使う数学の中でも、群論は学びにくいものの代名詞のように言われることがしばしばです。その理由は、目下の問題を群論のまな板に載せる作業そのものがそう簡単でないからです。解析的な方法の場合、たとえば微分方程式はすぐ書けるが解くのが大変、ということがよくあります。麓に立つのは簡単だが、上るのが大変というわけです。これとは逆に、群論は系の対称性を見渡しながら群論を使い始めるスタートラインに立つのが大変だが、そのあとの計算は簡単（実際、物質科学で使う群論にはほとんど四則演算しか出てこない）です。山頂から麓に降りていくような数学の使い方だといってもよいでしょう。

物性物理でお目にかかる群は「結晶点群」、「結晶空間群」、「回転群」、「置換群」です。しかし、これらの群そのものの性質を学ぶだけでは役に立ちません。「群」論だけではダメなのです。群の操作を受けるのがどんな物理量な

^{*1} 正確には、これは相対論的ローレンツ不変性を持つ系での話で、非相対論的な系では必ずしも等式が成り立ちません（NGボゾンの数は商空間の次元以下）。

のか、つまりどんな基底を使って対称性を議論しているのかはつきりさせないと物理が描けません。これが「表現論」の問題です。具体的に、格子変位や電気分極、磁気モーメント、電子の波動関数、電子の波数などが基底になるわけです。しかし、残念なことに人間が適当に入れる基底には（対称性の観点からみると）無駄があります。そこで無駄のない（既約な）基底を探し出す処方である「群の表現論」が必要になります。

この講義ノートでは、群の表現論のアウトラインをまとめます。より立ち入った内容については優れた教科書 [2, 3, 4, 5] がたくさんありますのでそちらを参照してください。^{*2}

2 表現論の概観

2.1 可換群 C_s

2.1.1 結合ばね系

図 1(a) のように、質量 m の 2 個の物体をばね定数 k のばねでつないで両端を固定した系を考える。このごく簡単な系の固有モードを調べる作業を通して群の表現論のエッセンスを学ぶことができる。この系を不変に保つ、つまり操作の前後で全く見分けがつかない結果をもたらす操作を、その系の**対称操作 (symmetry operation)** と呼ぶ。まず、どんな対象に対してでも「何もしない」という操作 (**恒等操作 E**) が存在する。これに加え、この系は**鏡面 m** [図 1(a) の破線] に対する**鏡映操作 σ** に対して不変である。このとき、鏡面 m を鏡映操作 σ の**対称要素 (symmetry element)** と呼ぶ (操作と要素をきちんと区別しよう)。系の対称操作は E と σ の二つで尽きている。この集合 $\{E, \sigma\}$ に C_s という名前をつけておきます。後で見ると、これは 32 結晶点群の一つである。

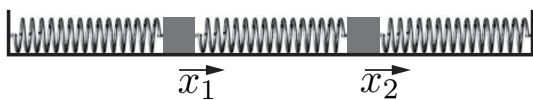


図 1 点群 C_s に属する結合ばね系

それぞれの粒子の平衡位置からの変位 x_1, x_2 を並べて、2 次元ベクトル

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

を作る。この表現を**全体表現 (total representation)** と出も呼んでおくことにする。全体表現は素直に思いつく

表現であるが、数学的には無駄がある。この無駄をなくするのが表現論の処方箋だ。いま、全体表現の基底を

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

と表すと、任意の振動状態は

$$|v\rangle = x_1 |1\rangle + x_2 |2\rangle, \quad (4)$$

と書ける。基底 $|1\rangle, |2\rangle$ は粒子 1, 2 の独立な振動状態を表すもの (2 次元**状態空間**の基底) である。

全体座標を使って運動方程式を書くと (バネ定数 k , ボールの質量 m),

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = -2kx_1 + kx_2, \\ m\ddot{x}_2 = -2kx_2 + kx_1, \end{cases} \quad (5)$$

である。新たな基底ベクトル

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad |\Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

を使って $|v\rangle$ を

$$|v\rangle = \bar{x}_1 |\Gamma_1\rangle + \bar{x}_2 |\Gamma_2\rangle, \quad (7)$$

と表現する。つられて成分も

$$\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ x_1 + x_2 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

と変換を受ける。 \bar{x}_1, \bar{x}_2 が**基準座標 (normal coordinate)** である。すぐ後で見ると、 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ は無駄のない対称性適合基底である。これを使うと (5) は

$$\begin{cases} \ddot{\bar{x}}_1 = -\omega_1^2 \bar{x}_1 \\ \ddot{\bar{x}}_2 = -\omega_2^2 \bar{x}_2 \end{cases} \quad (9)$$

と独立な単振動 (固有モード) に分解できる。各々の固有モードの振動数は $\omega_1 = \sqrt{\frac{3k}{m}}$, $\omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ である。これらのモードをそれぞれ Γ_1 モード、 Γ_2 モードと呼んでおこう。(9) の一般解は

$$\begin{cases} \bar{x}_1(t) = c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) \\ \bar{x}_2(t) = c_2 \cos(\omega_2 t + \theta_2) \end{cases} \quad (10)$$

の形になる。

ここで先走ると、ランダウの 2 次相転移理論の発想は、**無限系** の固有モードの中で、ただ一つの固有モードの振動数がゼロになって凍結することがあるのではないかと、ということである。これを**モードのソフト化**という。たとえば、仮に Γ_2 モードの振動数が $\omega_2 \rightarrow 0$ になったとする。このとき、時間平均をとると Γ_1 モードは平均化されて見えなくなる ($\langle \cos(\omega_1 t + \theta_1) \rangle = 0$)。この結果、系は

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{c_2 \cos \theta_2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

^{*2} 本テキストの内容は 2009 年から 2012 年にかけて「固体物理」誌に 6 回連載した「物質科学のための表現論」という解説記事の内容をもとに再構成したものである。

という有限の変位が生きた状態に落ち着く。この状況を、「 Γ_2 モードが凍結した」と表現する。この状態は、図 2(b) に示すように変位が**強的 (ferroic)** にそろった状態とみなせる。この状態は、原型状態に備わっていた鏡映対称性が消失しているから、対称性が破れた状態である。また、もし Γ_1 モードが凍結するならば、これは図 2(c) に示すように変位が**反強的 (antiferroic)** にそろった状態とみなせる。

この問題を、図 3 に示すように、はじめから 2 サイトにベクトル (今の場合は極性ベクトル) を配置する問題、ととらえることができる。このように描くと、電気双極子モーメント (極性ベクトル) や磁気モーメント (軸性ベクトル) といった物理的なベクトル量を原子サイト上に並べていく問題 (われわれが今後扱う問題) とのつながりがイメージしやすいだろう。

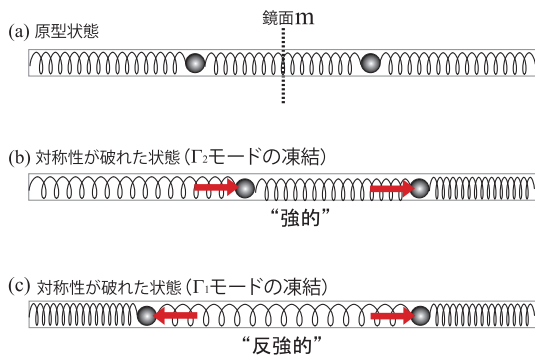


図 2 (a) 原型状態, (b) Γ_2 モードが凍結して対称性が破れた状態 (変位が強的にそろった状態とみなせる), (c) Γ_1 モードが凍結して対称性が破れた状態 (変位が反強的にそろった状態とみなせる)。

2.1.2 対称性と群

鏡映操作を引き続いて 2 回行う操作を $\sigma \circ \sigma$ のように書いて σ と σ の**積演算**を定義する。すると、 C_s のすべての元 (といっても 2 つしかないが) について

$$E \circ E = E, \quad \sigma \circ E = \sigma, \quad E \circ \sigma = \sigma, \quad \sigma \circ \sigma = E,$$

が確かめられる。この結果を

$$E(E, \sigma) = (E, \sigma), \tag{12a}$$

$$\sigma(E, \sigma) = (\sigma, E), \tag{12b}$$

とまとめると (積演算の記号 \circ は省略する), E と σ をどう組み合わせても、これ以外の操作は生じない。これを表にまとめたものが**第 1 表**に示すような**積表 (multiplication table)** である。つまり集合 C_s は、その元の積演算について閉じており、群の定義

=====

集合 $\mathcal{G} = \{G_1, G_2, \dots, G_g\}$ に対して、

$$\mathcal{G} \times \mathcal{G} \ni (G_i, G_j) \mapsto G_i G_j \in \mathcal{G} \text{ (積)}$$

が与えられていて、以下の性質を持つ演算を備えていれば \mathcal{G} を群 (group) という。

(i) 結合律: $(G_i G_j) G_k = G_i (G_j G_k)$ for $\forall G_i, G_j, G_k \in \mathcal{G}$

(ii) 単位元の存在: $E \in \mathcal{G}$ が存在して、 $E G_i = G_i E$ for $\forall G_i \in \mathcal{G}$

(iii) 逆元の存在: $\forall G_i \in \mathcal{G}$ に対して、 G_i^{-1} が存在し、 $G_i^{-1} G_i = G_i G_i^{-1} = E$

=====
を満たしていることがわかる。つまり、集合 C_{1h} は**群 (group)** をなす。群元の個数 g (今の場合 $g = 2$) は**群の位数 (order)** と呼ばれる。群 C_s は、次回説明する 32 種の結晶点群 [6, 7, 8] のひとつである。

	E	σ
E	E	σ
σ	σ	E

第 1 表 群 C_{1h} の積表。

第 1 表の積表のどの行もどの列も、それぞれ同一の元が 2 回現れることはない。これは群一般に成り立つ性質で、**組み換え定理 (rearrangement theorem)** と呼ばれる。また、群 C_{1h} の元は σ およびその積だけで表すことができる。この意味で、 σ を C_{1h} の**生成元**と呼ぶ。さらに、 $\sigma^2 = E$, であるが、一般に有限群の任意の元 g に対して、必ず $g^N = E$, となる自然数 N が存在するはずである (そうしないと群が閉じない)。このような最小の N を**元 g の位数**^{*3}という。今の場合、元 σ の位数は 2 ということになる。

2.1.3 全体表現

「群」は「操作」の集合である。操作は、具体的な基底を入れることによって初めて正方行列で表現され、解析の対象となる。まず、全体表現の基底 (3) を使って対称操作を表現しよう。^{*4}

今の場合の状態空間は 2 次元であるが、話を縛らないように基底として d 次元の正規直交基底 $\Gamma = (|1\rangle, \dots, |d\rangle)$, を考えよう。閉包関係式 $\sum_{i=1}^d |i\rangle \langle i| = 1$, を使うと、 $|i\rangle$

^{*3} 群の位数と紛らわしいので混同しないように注意されたい。

^{*4} このように、「もの群」に「 n 次正方行列の群」を対応させたものを群の行列表現という。もっと正確に言うと、群 \mathcal{G} から**一般線形変換群 $GL(n, C)$** への**準同型写像 \mathcal{D}** を \mathcal{G} の行列表現という。ここで、 $GL(n, C)$ とは複素数を成分とする正則な n 次正方行列全体の作る群である。 \mathcal{D} はつまり、ベクトル空間の 1 次変換である。1 次変換 \mathcal{D} の作用するベクトル空間を**表現空間**という。また、行列の次元を表現の次元という。

に対する対称操作 G は,

$$G|i\rangle = \sum_{j=1}^d |j\rangle \langle j|G|i\rangle, \quad (13)$$

となる. ここに現れた $d \times d$ の正方行列

$$\mathcal{D}_{\Gamma}^{ji}(G) = \langle j|G|i\rangle, \quad (14)$$

が, 基底 Γ による操作 G の表現行列 (の ji 成分) である.

話を全体表現 ($\Gamma = \text{total}$) に戻そう. まず, 恒等操作の表現はもちろん単位行列で表され,

$$\mathcal{D}_{\text{total}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

である. **表現行列**の形は基底の選び方で決まる. 添え字として“total”を明記しているのは, これが基底 (3) を使った表現 (全体表現) であることを忘れないようにするためである (ちょっとくどいが). 次に, 鏡映操作については,

$$\sigma|1\rangle = -|2\rangle, \quad \sigma|2\rangle = -|1\rangle, \quad (16)$$

より

$$\mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

である.*5

2.1.4 ユニタリ表現

群の位数 g が有限の群は**有限群**と呼ばれる. 有限群 (無限群の場合でも, コンパクト群*6については同様) の表現は, 必ずユニタリ行列 $U(UU^\dagger = U^\dagger U = 1)$ で表すことができる. これを証明するには, 表現 \mathcal{D} に対して実正則行列 S が必ず存在し,

$$(SDS^{-1})^\dagger = (SDS^{-1})^{-1},$$

とできることを示せばよい. このとき,

$$S^2 = g^{-1} \sum_{G'} \mathcal{D}^\dagger(G) \mathcal{D}(G),$$

($\sum_{G'}$ はすべての群元にわたる和) を満たす S が所望のものであることがわかる. なぜなら

$$\begin{aligned} & \mathcal{D}^\dagger(G) S^2 \mathcal{D}(G) \\ &= g^{-1} \sum_{G'} \mathcal{D}^\dagger(G) \mathcal{D}^\dagger(G') \mathcal{D}(G') \mathcal{D}(G) \\ &= g^{-1} \sum_{G'} \mathcal{D}^\dagger(G'G) \mathcal{D}(G'G) \\ &= g^{-1} \sum_{G''} \mathcal{D}^\dagger(G'') \mathcal{D}(G'') = S^2. \end{aligned}$$

*5 群元と表現行列の対応が 1 対 1 である表現は, **忠実な表現 (faithful representation)** と呼ばれる. 今の場合, $E \rightarrow \mathcal{D}_{\text{total}}(E), \sigma \rightarrow \mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma)$ と 1 対 1 に対応しているので全体表現は忠実である.

*6 群元を指定するパラメータの変域が有限な群

両辺に左から $\mathcal{D}^{-1}(G)S^{-1}$ をかけると, $\mathcal{D}^\dagger(G)S = S^2\mathcal{D}^{-1}(G)S^{-1}$, さらに右から S^{-1} をかけると証明終わり. 今後, 有限群の表現はつねにユニタリ行列と考えてよい.

2.1.5 回転と置換

鏡映の表現行列 $\mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma)$ を,

$$\mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma) = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\text{サイト置換 } W} \otimes \underbrace{(-1)}_{\text{ベクトル回転 } R}, \quad (18)$$

と因子分解してみよう. くくりだした $R = -1$ は, 鏡映によって粒子の変位を表すベクトルが反転 (180° 回転) することに対応している. また,

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

は, 鏡映によって**粒子 1 と 2 のサイト**が入れ替わることに対応している. 図 4 に示すように, これは**対称操作を「ベクトル回転 R 」と「サイト置換 W 」の直積に分解した**ことに対応する. この分解は, 結晶中の原子サイトにベクトル自由度をくくりつけて様々な対称操作を施す場合, 議論の見通しを大変よくしてくれる.

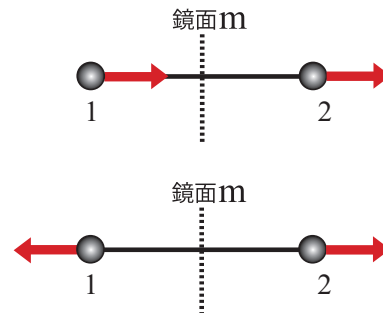


図 3 固有振動状態を決定する問題を, はじめから 2 サイトにベクトルを配置する問題ととらえることもできる. このとき, 対称性と適合する揃い方として, 強的な Γ_2 配置と反強的な Γ_1 配置のいずれかが許されることになる.

2.1.6 不変部分空間

(16) からわかるように, 全体表現の基底は, 鏡映によって, $|1\rangle$ が $|2\rangle$ へ“飛び出して”しまう. 同様に, $|2\rangle$ は $|1\rangle$ へ飛び出してしまう. 一方, 基準座標の基底 $|\Gamma_1\rangle$ に対称操作 $\{E, \sigma\}$ を施すと

$$E|\Gamma_1\rangle = +|\Gamma_1\rangle, \quad \sigma|\Gamma_1\rangle = +|\Gamma_1\rangle,$$

となる. これを並べてひとまとめにして,

$$(E, \sigma)|\Gamma_1\rangle = (+1, +1)|\Gamma_1\rangle, \quad (20)$$

と書こう。基底 $|\Gamma_1\rangle$ は**すべての対称操作（群元）の同時固有状態**になっており、対応する固有値の組は $(+1, +1)$ であることがわかる。 Γ_1 モードはすべての対称操作のもとで不変なので、**全対称 (totally symmetric) モード**と呼ばれる。

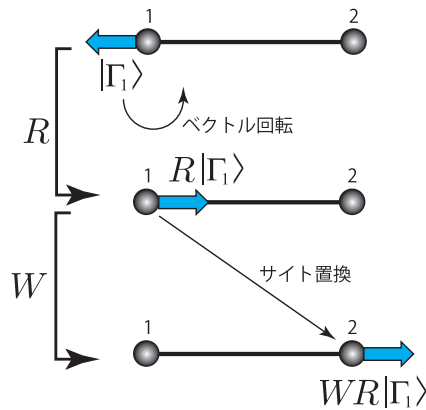


図4 対称操作を「ベクトル回転 R 」と「サイト置換 W 」の直積に分解する。

同様に、基底 $|\Gamma_2\rangle$ については

$$(E, \sigma) |\Gamma_2\rangle = (+1, -1) |\Gamma_2\rangle, \quad (21)$$

となる。(20), (21) からわかるように、 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ それぞれの方向のベクトルは、すべての対称操作に対して方向 (direction) を変えない (その方向から飛び出さない)。 $|\Gamma_2\rangle$ に σ を作用させると、方向は変わらないが向きが反転する。しかし、いずれにせよ各々自分の棲息する空間を飛び出すことはない [図??(a)]。このことを、 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ はそれぞれ独立な1次元**不変部分空間 (invariant subspace)** あるいは**既約表現空間 (space of irreducible representation)** を張る、という。また、 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ は**対称性適合基底 (symmetry-adapted basis)** であるという。この様子を図??(b) にまとめる。

表現論の基本的な動機は、「**できるだけ低次元の不変部分空間を探り当てよ**」ということである。これを、「**すべての対称操作の (できるだけ低次元の) 同時固有基底を探り当てよ**」と言い換えても同じことである。

2.1.7 既約表現

不変部分空間の基底を使った表現を**既約表現 (irreducible representation, irreps. と略記される)**と呼ぶ。(20) に左から $\langle \Gamma_1 |$ をかけると、

$$(\langle \Gamma_1 | E | \Gamma_1 \rangle, \langle \Gamma_1 | \sigma | \Gamma_1 \rangle) = (+1, +1), \quad (22)$$

となる。同様に、

$$(\langle \Gamma_2 | E | \Gamma_2 \rangle, \langle \Gamma_2 | \sigma | \Gamma_2 \rangle) = (+1, -1). \quad (23)$$

今の場合、基底が1次元なので表現行列は 1×1 であり、成分がそのまま「対角要素の和」つまり、**表現の指標**と呼ばれるものになっている。^{*7}

今の場合、 $|\Gamma_1\rangle$ も $|\Gamma_2\rangle$ も1次元であるが、2次元以上の場合に拡張しておこう。既約表現 α に対応する不変部分空間の次元を d_α とし、その正規直交基底を $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ と表記しよう。既約表現 α の i 番目の基底ということである。 $i = 1, \dots, d_\alpha$ であり、 d_α を表現 Γ_α の次元と呼ぶ。閉包関係式

$$\sum_{i=1}^{d_\alpha} |\Gamma_\alpha^i\rangle \langle \Gamma_\alpha^i| = 1, \quad (24)$$

を使うと、 $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ に対する対称操作 G は、

$$G |\Gamma_\alpha^i\rangle = \sum_{j=1}^{d_\alpha} |\Gamma_\alpha^j\rangle \langle \Gamma_\alpha^j | G | \Gamma_\alpha^i \rangle, \quad (25)$$

となる。ここに現れた、 $d_\alpha \times d_\alpha$ の正方行列

$$\mathcal{D}_\alpha^{ji}(G) = \langle \Gamma_\alpha^j | G | \Gamma_\alpha^i \rangle, \quad (26)$$

が、既約表現の基底 $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ による対称操作 G の既約表現行列である。

今の場合、既約表現は1次元だから表現行列は 1×1 つまり1つの定数であり、添え字 i, j は不要である。具体的には、

$$\mathcal{D}_1(E) = 1, \quad \mathcal{D}_1(\sigma) = 1, \quad (27)$$

$$\mathcal{D}_2(E) = 1, \quad \mathcal{D}_2(\sigma) = -1, \quad (28)$$

となる。以上で見た既約表現と全体表現の表現行列をまとめると**第2表**のようになる。繰り返しになるが、1次元既約表現行列は固有値と一致する。

	E	σ
既約表現 Γ_1	$\mathcal{D}_1(E) = +1$	$\mathcal{D}_1(\sigma) = +1$
既約表現 Γ_2	$\mathcal{D}_2(E) = +1$	$\mathcal{D}_2(\sigma) = -1$
全体表現 Γ_t	$\mathcal{D}_{\text{total}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

第2表 群 C_s の表現行列。

2.1.8 既約分解

元をたどれば、座標変換 (8) は、ユニタリ行列

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (29)$$

^{*7} 固有値がそのまま指標と一致するのは、今の場合の表現が1次元だからである。

による座標変換

$$\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (30)$$

である。これに対応して、上でやったことは非対角だった $D_{\text{total}}(\sigma)$ を、

$$UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

と対角化したことに対応する。基準座標を使えば $\mathcal{V} = \frac{3}{2}k\bar{x}_1^2 + \frac{1}{2}k\bar{x}_2^2$ と対角的にほぐせる。(30)に対応して、 V と \bar{V} は相似変換 $\bar{V} = UVU^{-1}$ で結びついている。

表現として $D_{\text{total}}(\sigma)$ の代わりにこれと相似な $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ を使うということは、基底を回転させた話だけであって、何も新しいことはしていない。 $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ は依然として全体表現のままである。しかし、 $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ は対角行列である。2×2 行列で表現された鏡映操作が 1×1 行列ふたつに分解できたのである。これを、「2次元の全体表現 Γ_{total} は可約 (reducible) で、1次元の既約 Γ_1, Γ_2 の直和 (direct sum) に既約分解 (irreducible decomposition) された」と言い表し、

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (32)$$

と書く。全体座標 x_1, x_2 で表現された 2次元の世界は、実は必要以上の情報が“ダブついた”空間で、振動モードはもっとスリムで無駄のない 1次元座標 \bar{x}_1 と \bar{x}_2 で分類しきれることが発覚した、ということである。

以上を一般化し、「 U による相似変換によって、 D はこれ以上対角化不可能なブロック行列 D_1, D_2, \dots にブロック対角化された」という。もちろん、今の場合は「1×1 行列ふたつ」というとても簡単な結果になるが、一般に D_1, D_2, \dots のすべてが 1×1 まで次元落ちするとは限らない。^{*8}この状況を、表現行列の形として

$$D \rightarrow UDU^{-1} = \left(\begin{array}{c|c|c} D_1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & D_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \ddots \end{array} \right) \quad (33)$$

と書き、可約な表現行列 D が既約な表現行列 D_1, D_2, \dots の直和

$$D = D_1 + D_2 + \dots \quad (34)$$

に分解できたという。

^{*8} 既約表現として 2次元以上のものが現れるのは、位数が 6 以上の群である。これが、ほとんどの群論の本で位数 6 の群が例に使われる理由である。

2.1.9 指標

異なる表現をどうやって区別したらよいだろう。ここで、「相似変換で結ばれた D と UDU^{-1} は区別できない同じ表現である」という事実に注目しよう。これより、表現を区別する指標としては相似変換で変わらない量が適切である。この目的に最適なのが、表現行列 $D_\alpha(G)$ の**対角和**

$$\chi_\alpha(G) = \text{Tr}[D_\alpha(G)] = \sum_{i=1}^{d_\alpha} D_\alpha^{ii}(G)$$

である。これを表現行列の**指標 (index)** と呼ぶ。指標を区別するには、どの群元 (G) のどの表現 (α) に対するものかを指定する必要がある。第 3 表に、群 C_{1h} の指標をまとめる。今の場合、既約表現がすべて 1次元なので、(繰り返しになるが) 指標はそのまま固有値と一致する。つまり、(20), (21) に現れた固有値の並びがそのまま第 3 表の第 2 行, 第 3 行に表れている。

	E	σ
既約表現 Γ_1	$\chi_1(E) = +1$	$\chi_1(\sigma) = +1$
既約表現 Γ_2	$\chi_2(E) = +1$	$\chi_2(\sigma) = -1$
全体表現 Γ_{total}	$\chi_{\text{total}}(E) = 2$	$\chi_{\text{total}}(\sigma) = 0$

第 3 表 群 C_{1h} の指標.

2.1.10 既約表現の直交関係

(123) で、群元を並べてベクトルのように

$$C_s = (E, \sigma), \quad (35)$$

と書いた。これにしたがって、第 2 表の既約表現行列を

$$D_1 = (D_1(E), D_1(\sigma)), \quad (36a)$$

$$D_2 = (D_2(E), D_2(\sigma)), \quad (36b)$$

と書こう。すると、**既約表現についての直交関係**

$$\boxed{D_\alpha^* \cdot D_\beta = g\delta_{\alpha\beta}} \quad (37)$$

が成り立っていることが見てわかる ($g = 2$ は群の位数)。これを

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \langle \Gamma_\beta | G | \Gamma_\beta \rangle = g\delta_{\alpha\beta} \quad (38)$$

と書いても同じことである。和 \sum_G はすべての群元にわたってとる。直交関係 (37) は、表現が既約の場合だけ成り立つ。

2.1.11 指標の直交関係

また、第 3 表の指標を $\chi_1 = (+1, +1)$, $\chi_2 = (+1, -1)$ 、と書こう。すると、**指標についての直交関係**

$$\chi_\alpha^* \cdot \chi_\beta = g\delta_{\alpha\beta}, \quad (39)$$

が成り立っていることが見てわかる。 $\alpha = \beta$ ならば

$$|\chi_\alpha|^2 = g, \quad (40)$$

となる。同じことであるが、(39) をきちんと書くと

$$\sum_G \chi_\alpha(G)^* \chi_\beta(G) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (41)$$

となる。 $\alpha = \beta$ ならば $\sum_G |\chi_\alpha(G)|^2 = g$ となる。

2.1.12 大直交定理 (GOT)

実は、(37), (39) は**大直交定理 (Great Orthogonality Theorem=GOT)** と呼ばれる表現論の最重要定理を 1 次元の場合について示したものになっている。^{*9}一般に d_α 次元の既約表現を考え、(36a), (36b) を拡張して

$$\mathbf{D}_\alpha^{ij} = (\mathcal{D}_\alpha^{ij}(G_1), \mathcal{D}_\alpha^{ij}(G_2), \dots, \mathcal{D}_\alpha^{ij}(G_g)), \quad (42)$$

と書こう。すると、(37) は

$$\mathbf{D}_\alpha^{ij*} \cdot \mathbf{D}_\beta^{kl} = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (43)$$

と一般化される。これを

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* \langle \Gamma_\beta^k | G | \Gamma_\beta^l \rangle = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (44)$$

と書いても同じことである。 $i = j, k = l$ として対角和をとれば、既約表現の指標について (41) が得られる。(44) で、生き残る成分だけ拾い出すと $|\mathbf{D}_\alpha^{ij}|^2 = \frac{g}{d_\alpha}$ 、(右辺が行列要素のインデックス i, j によらないことに注意) と簡単になる。あるいは

$$\sum_G |\langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^i \rangle|^2 = \frac{g}{d_\alpha}, \quad (45)$$

と書ける。

2.1.13 既約表現の次元

異なる既約表現の次元数の 2 乗の和が群の位数に等しい、つまり $d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_N^2 = g$ が成り立つことが導ける。**第 2 表**を見ると、群 C_{1h} の場合 1 次元表現が二つあり、 $1^2 + 1^2 = 2$ が成り立っている。

ところで、群 G の任意の元 G_i, G_j が交換する、つまり $G_i G_j = G_j G_i$ が成り立つとき、 G を**可換群** (または**アーベル (Abel) 群**) と呼ぶ。可換群の既約表現はすべて 1 次元である。可換でない群は、2 次元以上の既約表現を少なくともひとつは持つ。

^{*9} この証明には、シュアの補題を使う。補題 1: $\mathcal{D}_\alpha(G)$ が既約表現で、行列 A がすべての G について $\mathcal{D}_\alpha(G)$ と交換するならば $A = \lambda E$ (単位行列に比例); 補題 2: ふたつの既約表現 $\mathcal{D}_\alpha(G), \mathcal{D}_\beta(G)$ と $d_\alpha \times d_\beta$ 行列 A があり、すべての G について $\mathcal{D}_\alpha(G) A = A \mathcal{D}_\beta(G)$ が成り立つならば $A = 0$ であるか、さもなければこれらの表現は同値 ($\alpha = \beta$)。表現が既約であるという事実はシュアの補題を通してビルトインされる。

2.1.14 指標による既約分解

指標は表現の顔である。指標のリストを見るだけで、その表現が可約か既約か、可約ならどんな既約表現に分解できるかを、数字の $+$ $-$ \times \div だけで知ることができるマジック公式がある。(32) のように、可約な表現が

$$\Gamma = n_1 \Gamma_1 + n_2 \Gamma_2 + \dots = \sum_\alpha n_\alpha \Gamma_\alpha, \quad (46)$$

と簡約されたとする。ここで、 n_α は既約表現 Γ_α が含まれる回数である。このことは、可約な表現行列 $\mathcal{D}_\Gamma(G)$ [たとえば (14)] が既約な表現行列 $\mathcal{D}_{\Gamma_\alpha}(G)$ [たとえば (26)] の直和として

$$\mathcal{D}_\Gamma(G) = \sum_\alpha n_\alpha \mathcal{D}_{\Gamma_\alpha}(G), \quad (47)$$

と分解できることと等価である。

さて、 n_α を決定しよう。(47) の両辺の指標をとれば、

$$\chi_\Gamma(G) = \sum_\alpha n_\alpha \chi_\alpha(G), \quad (48)$$

となる。これがすべての群元 G にわたって成り立つから、ベクトル表示で

$$\chi_\Gamma = \sum_\alpha n_\alpha \chi_\alpha, \quad (49)$$

と書ける。ここで、指標の直交関係 (39) を使うと

$$\chi_\alpha^* \cdot \chi_\Gamma = \sum_\beta n_\beta \chi_\alpha^* \cdot \chi_\beta = g n_\alpha, \quad (50)$$

が得られる。つまり、

$$n_\alpha = \frac{1}{g} \chi_\alpha^* \cdot \chi_\Gamma \quad (51)$$

である。これがマジック公式である。あるいは

$$n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_G [\chi_\alpha(G)]^* \chi_\Gamma(G) \quad (52)$$

と書いても同じことである。ここで、「ある既約表現が何回か現れる」というのがどういうことか説明しておく。たとえば既約表現 Γ_2 は、指標 1 と -1 で指定される。では、これとまったく同じ指標の組を持つ (つまり同じ既約表現を作る) 別の基底はないだろうか? 今の場合、粒子は一方にしか運動できないとしているので、このような可能性はない。しかし、たとえば水分子の振動の場合、まったく同じ指標の組を持つが振動方向の異なる固有モードが存在できる。このような場合、ひとつの既約表現が複数回現れることになる。

第3表の数値を公式(52)に当てはめてみよう。すると、

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{total}} &= \frac{1}{2} \{ \chi_{\Gamma_1}(E) \chi_{\Gamma_{\text{total}}}(E) + \chi_{\Gamma_1}(\sigma) \chi_{\Gamma_{\text{total}}}(\sigma) \} \Gamma_1 \\ &+ \frac{1}{2} \{ \chi_{\Gamma_2}(E) \chi_{\Gamma_{\text{total}}}(E) + \chi_{\Gamma_2}(\sigma) \chi_{\Gamma_{\text{total}}}(\sigma) \} \Gamma_2 \\ &= \frac{1}{2} (2 \times 1 + 0 \times 1) \Gamma_1 + \frac{1}{2} (2 \times 1 + 0 \times (-1)) \Gamma_2 \\ &= \Gamma_1 + \Gamma_2,\end{aligned}$$

となって(32)が確かめられる。

2.1.15 射影演算子

考えている空間(表現空間)の既約分解は完了した。以上の議論では、既約表現の基底(6)がとづくに求まっているわけである。しかし、一般には具体的な基底をどう入れてやれば不変部分空間が張れるか分からない(これを明らかにすることこそが表現論の目的である)。そこで、適当なベクトル $|v\rangle$ を試行的(あてずっぽう)にとり、これを既約表現 Γ_α の基底 $|\Gamma_\alpha\rangle$ に射影する処方があれば大変便利である。

ふたたび、既約表現がすべて1次元の場合から始めよう。まず、 $|v\rangle$ をすべての既約表現の基底の線形結合として

$$|v\rangle = \sum_{\beta} |\Gamma_{\beta}\rangle \langle \Gamma_{\beta}|v\rangle, \quad (53)$$

と展開し、 $|v\rangle$ から $|\Gamma_\alpha\rangle$ だけ取り出すことを考える。これには、異なる既約表現の間の直交関係を活用すればよい。(44)は

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \langle \Gamma_\beta | G | \Gamma_\beta \rangle = g \delta_{\alpha\beta},$$

であった(1次元を考えているので $d_\alpha = 1$)が、これをにらんで

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* G,$$

という演算子をつくってみよう。これを $|v\rangle$ に作用させると

$$\begin{aligned}& \sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* G |v\rangle \\ &= \sum_{\beta} \sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* G |\Gamma_{\beta}\rangle \langle \Gamma_{\beta}|v\rangle \\ &= \sum_{\beta} \sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \underbrace{|\Gamma_{\beta}\rangle \langle \Gamma_{\beta}|}_{\text{挿入}} G |\Gamma_{\beta}\rangle \langle \Gamma_{\beta}|v\rangle \\ &= \sum_{\beta} \underbrace{\sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \langle \Gamma_{\beta} | G | \Gamma_{\beta} \rangle}_{=g\delta_{\alpha\beta}} \langle \Gamma_{\beta}|v\rangle |\Gamma_{\beta}\rangle \\ &= g \langle \Gamma_\alpha |v\rangle |\Gamma_\alpha\rangle,\end{aligned}$$

となる。こよれり、

$$P_\alpha = \frac{1}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* G, \quad (54)$$

が求める射影演算子であることがわかる。

この演算子を今の例題にあてはめよう。既約表現 Γ_1 の射影演算子は、(54)より

$$\begin{aligned}P_1 &= \frac{1}{2} (\chi_1(E) E + \chi_1(\sigma) \sigma) \\ &= \frac{1}{2} (E + \sigma)\end{aligned}$$

である。いま、試行基底として全体表現の基底 $|1\rangle$ をとると、

$$P_1 |1\rangle = \frac{1}{2} (|1\rangle - |2\rangle),$$

となって、確かに(6)で導入した基底 $|\Gamma_1\rangle$ と同じ方向のベクトルが得られる。

今度は、試行基底として $a|1\rangle + b|2\rangle$ の形をとってみよう。すると、

$$\begin{aligned}P_1 (a|1\rangle + b|2\rangle) &= \frac{a}{2} (E + \sigma) |1\rangle + \frac{b}{2} (E + \sigma) |2\rangle \\ &= \frac{a}{2} (|1\rangle - |2\rangle) + \frac{b}{2} (|2\rangle - |1\rangle) \\ &= \frac{a-b}{2} (|1\rangle - |2\rangle),\end{aligned}$$

となってやはり $|\Gamma_1\rangle$ と同じ方向のベクトルが得られる。このように、あてずっぽうの試行基底に射影演算子を作用させることで、取り出したい既約表現の基底が手に入る。

d_α 次元既約表現の場合の射影演算子を求めておこう。この場合、既約表現 Γ_α の基底は

$$|\Gamma_\alpha^j\rangle \quad (j = 1, \dots, d_\alpha), \quad (55)$$

と d_α 個ある。このとき、任意のベクトルは

$$|v\rangle = \sum_{\beta} \sum_{l=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^l\rangle \langle \Gamma_\beta^l|v\rangle, \quad (56)$$

と展開できる。このとき、基底 $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ を取り出す射影演算子は

$$P_\alpha^i = \frac{d_\alpha}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^i \rangle^* G \quad (57)$$

で与えられる。証明は以下の通り。

$$\begin{aligned}
 & \frac{d_\alpha}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* G |v\rangle \\
 &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* G \sum_\beta \sum_{l=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^l\rangle \langle \Gamma_\beta^l |v\rangle \\
 &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* \\
 & \times \sum_\beta \sum_{l=1}^{d_\beta} \sum_{m=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^m\rangle \langle \Gamma_\beta^m | G | \Gamma_\beta^l \rangle \langle \Gamma_\beta^l |v\rangle \\
 &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_\beta \sum_{l=1}^{d_\beta} \sum_{m=1}^{d_\beta} \\
 & \times \underbrace{\sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* \langle \Gamma_\beta^m | G | \Gamma_\beta^l \rangle \langle \Gamma_\beta^l |v\rangle |\Gamma_\beta^m\rangle}_{= \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{im} \delta_{jl}} \\
 &= \langle \Gamma_\alpha^j |v\rangle |\Gamma_\alpha^i\rangle.
 \end{aligned}$$

よって $P_\alpha^i |v\rangle = \langle \Gamma_\alpha^j |v\rangle |\Gamma_\alpha^i\rangle$ が示せた。以上で、表現論の基礎をだいたい説明したことになる。

だいたい、といったのはここまでは可換群である C_s を例にとって説明してきたことで顔を出さなかったことがあるからだ。そこで、非可換群の例として正三角形の対称性である C_{3v} を使って群論の用語を簡単に整理する。既約表現に関する一般公式や射影演算子などは、非可換群の場合も問題なく使える。

2.2 非可換群 C_{3v}

2.2.1 群 C_{3v} と表現

図5(a)のように、質量 m の3個の物体をばね定数 k のばねでつないだ結合ばね系を考えよう。

対称要素を図5(b)に示す。 C_3 は $2\pi/3$ 回転、 σ_i ($i = 1, 2, 3$) は鏡映である。これが点群 C_{3v}

$$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^{-1}, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\} \quad (58)$$

である。図6のように対称操作によって一般点の動きを追う。 $g_1 = E, g_2 = C_3, g_3 = C_3^{-1}, g_4 = \sigma_1, g_5 = \sigma_2, g_6 = \sigma_3$ 。とすると、例えば g_2 によって $1 \rightarrow 2$ と移る。これよりこうして点群 C_{3v} の積表が図7のように得られる。たとえば

$$\begin{aligned}
 \sigma_2 \circ \sigma_1 &= g_5 \circ g_4 = g_3 = C_3^{-1} \\
 \sigma_1 \circ \sigma_2 &= g_4 \circ g_5 = g_2 = C_3
 \end{aligned}$$

なのでこれは非可換群である。正三角形、正方形、正六角形といった3回以上の回転を含む群はこのように非可換になる。

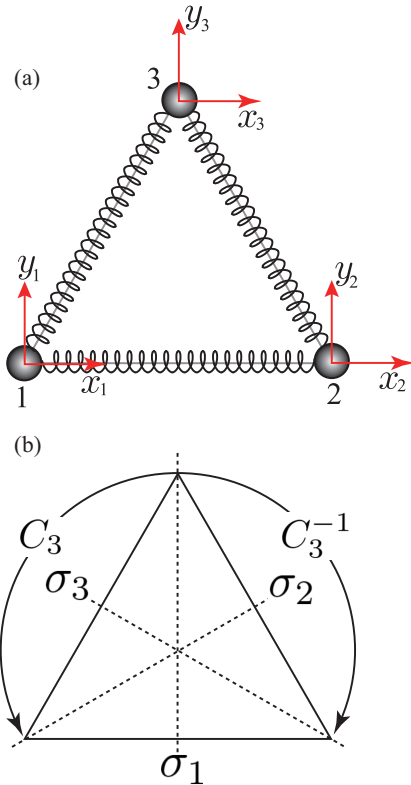


図5 (a) 点群 C_{3v} の対称性を持つ結合ばね系, (b) C_{3v} の対称操作.

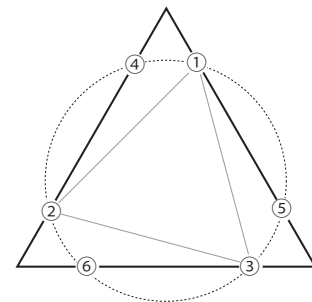


図6 C_{3v} による一般点の再生.

C_{3v}	E	C_3	C_3^{-1}	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^{-1}	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^{-1}	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^{-1}	C_3^{-1}	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	C_3^{-1}
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^{-1}	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	C_3^{-1}	E

図7 点群 C_{3v} の積表.

2.2.2 類構造

図7で、マルを付けた σ_1 に注意すると $\sigma_1 \circ C_3 = \sigma_2 = C_3^{-1} \circ \sigma_1$ が読み取れる。両辺に左から σ_1^{-1} を作用させる (積をとる) と、

$$\sigma_1 \circ C_3 \circ \sigma_1^{-1} = C_3^{-1}$$

が得られる。一般に、群 \mathcal{G} の二つの元 g_1, g_2 が3つ目の元 g によって

$$g \circ g_1 \circ g^{-1} = g_2 \quad (59)$$

で結ばれるとき、 g_1 は g_2 に共役であるという。 C_3 と C_3^{-1} は σ_1 に関して共役であるが、同様に

$$\sigma_2 \circ C_3 \circ \sigma_2^{-1} = C_3^{-1}$$

$$\sigma_3 \circ C_3 \circ \sigma_3^{-1} = C_3^{-1}$$

$$C_3 \circ C_3 \circ C_3^{-1} = C_3$$

$$C_3^{-1} \circ C_3 \circ C_3 = C_3$$

となるので、 C_3 と C_3^{-1} は C_{3v} 群のすべての群に関して共役である。同じように、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ も全て共役である。こうして、 C_{3v} 群を

$$\{E\}, \{C_3, C_3^{-1}\}, \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$$

という3つの**共役類 (conjugacy classes)** に類別することができる。元 a の共役類は

$$\text{Cl}(a) = \{b \in \mathcal{G} | g \in \mathcal{G}, b = gag^{-1}\} \quad (60)$$

2.2.3 部分群, 真部分群, 正規部分群

群論の言葉をもう少し整理しておく。

- $\mathcal{H} \subseteq \mathcal{G}$ なら \mathcal{H} は \mathcal{G} の部分群である。
- E と \mathcal{G} 自身は自明な部分群である。
- 非自明な部分群を**真部分群 (proper subgroup)** と呼ぶ。 C_{3v} は以下の真部分群を持つ：

$$\{E, \sigma_1\}, \{E, \sigma_2\}, \{E, \sigma_3\}, \{E, C_3, C_3^{-1}\}$$

- \mathcal{H} が

$$g\mathcal{H}g^{-1} = \mathcal{H} \quad \text{for all } g \in \mathcal{G} \quad (61)$$

を満たすとき、 \mathcal{H} を**不変部分群 (invariant subgroup)** または**正規部分群 (normal subgroup)** と呼び、

$$\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{G} \quad (62)$$

と表す。 C_{3v} の不変部分群は

$$\mathcal{N} = \{E, C_3, C_3^{-1}\}$$

だけである。こは C_3 と呼ばれる点群に他ならない。不変部分群は E と共役類を合わせてひとまとまりの真部分群になっている。 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は同じ類に属するのに異なる真部分群に分かれてしまっている。

2.2.4 剰余類と剰余類分解

部分群 $\mathcal{H} = \{h_1, h_2, \dots\} \subseteq \mathcal{G}$ を用意する。このとき、 \mathcal{G} のひとつの元 g について

$$g\mathcal{H} = \{gh_1, gh_2, \dots\} \quad (63)$$

を、 g を**代表元 (coset representative)** とする \mathcal{H} の**左剰余類 (left coset)** と呼ぶ。組み換え定理 (rearrangement theorem) によって、これらの元はすべて異なる。

同様に

$$g\mathcal{H} = \{h_1g, h_2g, \dots\} \quad (64)$$

\mathcal{H} の**右剰余類 (right coset)** と呼ぶ。

C_{3v} の真部分群として $\{E, \sigma_1\}$ を選ぼう。すると左剰余類の集合として

$$E\{E, \sigma_1\} = \{E, \sigma_1\}$$

$$C_3\{E, \sigma_1\} = \{C_3, \sigma_3\}$$

$$C_3^{-1}\{E, \sigma_1\} = \{C_3^{-1}, \sigma_2\}$$

(ここまでで群元がすべて現れたことに注意) および

$$\sigma_1\{E, \sigma_1\} = \{E, \sigma_1\}$$

$$\sigma_2\{E, \sigma_1\} = \{\sigma_2, C_3^{-1}\}$$

$$\sigma_3\{E, \sigma_1\} = \{\sigma_3, C_3\}$$

である。つまり

$$\{g\mathcal{H} | g \in \mathcal{G}\} = \{\{E, \sigma_1\}, \{\sigma_2, C_3^{-1}\}, \{\sigma_3, C_3\}\} \quad (65)$$

が得られる。これを

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} + C_3\mathcal{H} + C_3^{-1}\mathcal{H}$$

あるいは

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} + \sigma_2\mathcal{H} + \sigma_3\mathcal{H}$$

と分解して書くことができる。これを「 \mathcal{H} を法とする剰余類分解」と呼ぶ。**有限群は必ず有限項の剰余類分解が可能**である。

一方右剰余類は

$$\{\mathcal{H}g | g \in \mathcal{G}\} = \{\{E, \sigma_1\}, \{\sigma_2, C_3\}, \{\sigma_3, C_3^{-1}\}\} \quad (66)$$

となって両者一致しない。このとき、剰余類の集合は群をなさない。

2.2.5 商群

\mathcal{N} が \mathcal{G} の不変部分群である場合、左右剰余類は一致する。なぜなら $g\mathcal{N} = \mathcal{N}g$ が成り立つから、ふたつの剰余類 $g\mathcal{N}, h\mathcal{N}$ について

$$g\mathcal{N}h\mathcal{N} = gh\mathcal{N} = gh\mathcal{N}$$

が成り立ち、剰余類自体の間に積演算を定義できる。これより、剰余類全体は群をなす。この、この群を \mathcal{G} の \mathcal{N} による剰余類群または商群 (quotient group) または因子群 (factor group) といひ \mathcal{G}/\mathcal{N} と表す。正規部分群を法とする剰余類は左右等しいので区別する必要はない。

C_{3v} の不変部分群 $C_3 = \{E, C_3, C_3^{-1}\}$ を法とする剰余類分解は

$$C_{3v} = C_3 + C_{3\sigma_1}$$

であり、 C_3 と $C_{3\sigma_1}$ は実際に群をなす (下表)。

	C_3	$C_{3\sigma_1}$
C_3	C_3	$C_{3\sigma_1}$
$C_{3\sigma_1}$	$C_{3\sigma_1}$	C_3

第 4 表 C_{3v} の剰余類群 C_{3v}/C_3 の積表。

つまり

$$C_{3v}/C_3 = \{C_3, C_{3\sigma_1}\} \quad (67)$$

である。商群 \mathcal{G}/\mathcal{N} は \mathcal{G} を粗視化した群であるといえる。^{*10}

3 結晶点群

ここでは、後の議論に必要な範囲で点群について整理しておく。^{*11}

3.1 結晶の成り立ち

《結晶対称性》という言い方には二重の意味がある。ひとつは、単位胞内部での原子分布が持つ対称性、もうひとつは単位胞の繰り返し構造が持つ並進対称性である。対称要素上にない位置 [一般点 (general point)] に、構造体 (モチーフ) を置き、これに対称操作を施す。すると、対称操作によって一般点が次々と再生されて等価点^{*12}が生成され、モチーフは不動点の周りで“公転”してグルグル閉じた

^{*10} 数学的補足。群 \mathcal{G} から \mathcal{K} への写像 $f: \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{K}$ は、群元 $g \in \mathcal{G}$ に対する操作 $k = f(g) \in \mathcal{K}$ として定義される。いま、 $g_1, g_2 \in \mathcal{G}$ の積演算 $g_1 g_2 = g_3$ に対して $f(g_1) f(g_2) = f(g_1 g_2) = f(g_3)$ が成り立つ (積の写像が保存する) とき、 f を準同型写像 (homomorphism) といひ、さらに準同型写像 f が一対一 (one-to-one) である場合、 f を同型写像 (isomorphism) といひ、

$$\mathcal{G} \cong \mathcal{K} \quad (68)$$

と書く。このとき、「群 \mathcal{G} から \mathcal{K} への準同型写像 f に対して、(1) f の核 $\text{Ker} f$ は \mathcal{G} の不変部分群であり、(2) $\mathcal{G}/\text{Ker} f \cong \mathcal{K}$ である。」これを以下の準同型定理 (fundamental theorem on homomorphisms) と呼ぶ。ここで $\text{Ker} f = \{g \in \mathcal{G} | f(g) = \mathcal{K} \text{ の単位元}\}$ 。

^{*11} 点群の記号としてはシェーンフリス (Schönflies) 記号と国際記号がどちらもよく使われる。両者の対応については、文献 9) の付録 A を参照されたい。

^{*12} 対称操作によって互いに映される二つの点は等価であるという。対称性の観点から等価ということである。

軌跡を描く。^{*13} 点群操作の場合、一般点の軌跡は不動点の周りで閉じた軌道を描く。空間群の文脈 [11] では、この閉じた軌道をワイコフ (Wyckoff) 軌道と呼ぶ。

第 8 図 (a) に、点群 C_4 [対称要素として 1 本の 4 回軸だけを含む点群] によるモチーフの再生と軌道の様子を示す。モチーフを一般点に置く限り、その形は何でもよい。一方、モチーフが対称要素上に置かれた場合、モチーフ自体が対称要素の持つ対称性を満たす必要がある。このような位置は特殊位置 (special point) と呼ばれる。第 8 図 (a) のように、モチーフとしてそれ自身は対称性を持たない (つまりカイラル構造を持つ) 立体を使うとこの点がよく理解できるだろう。例えば第 8 図 (a) で、モチーフを 4 回軸上に置くと、モチーフ自身が“自転”してしまうので 4 回対称性とかみ合わない。実際のモチーフとして、例えば金属イオンにカイラル構造を持つ分子団が配位した原子集団を考えるとよい [第 8 図 (b)]。

単位胞の基本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とする。このとき、基本並進ベクトル

$$\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (69)$$

(n_1, n_2, n_3 は整数) で与えられる無限個の点の集合が空間格子 (space lattice) を形成する。これによって、第 8 図 (c) に示すように単位胞が周期分布する。これが結晶である。点群操作と並進を組み合わせて出来上がるのが結晶空間群である。空間群の場合、並進操作が加わるため一般点の軌跡は閉じない。これが結晶軌道 (crystallographic orbits) である。^{*14}

純粋回転と非純粋回転の組み合わせ (これらは有限個) と並進操作 (無限個) から、空間格子の持つ対称性として 14 種類のブラベー格子が生成される。ブラベー格子は、回転軸の次数によって 7 種類の結晶系 (hohohedral point groups) に分類できる。^{*15} これらは、それぞれを特徴づける回転軸によって三斜晶系 (triclinic, 1 回軸 1 本), 単斜晶系 (monoclinic, 2 回軸 1 本), 斜方晶系 (orthorhombic, 2 回軸 3 本), 正方晶系 (tetragonal, 4 回軸 1 本), 三方晶系 (trigonal, 3 回軸 1 本), 六方晶系 (hexagonal, 6 回軸 1 本), 立方晶系 (cubic, 3 回軸 3 本) に分類できる。

^{*13} このように、対称操作による等価点の集合を軌道 (orbit) と呼ぶ。群 \mathcal{G} による点 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の軌道 \mathcal{G}_r は、 $\mathcal{G}_r = \{g\mathbf{r} | g \in \mathcal{G}\}$ ということになる。再生される一般点の個数が、対応する群の位数に等しいことは重要な事実である。

^{*14} 数学的補足：群 \mathcal{G} が集合 X に作用するとき、 $g \in \mathcal{G}$ によって変わらない (固定される) X の元の総数を $|X^g|$ とする。このとき、軌道の数は $\frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{g \in \mathcal{G}} |X^g|$ で与えられる。これを Burnside's lemma と呼ぶ。Burnside は『有限群論』(1897 年) でこの定理を述べているが、Frobenius 1887 年 帰している (それ以前にも発見者がいる)。このため、the lemma that is not Burnside's と称されることがある。

^{*15} 逆に、7 晶系の単純格子に可能な点 (体心, 面心, 底心) を付け加えるとブラベー格子ができる。

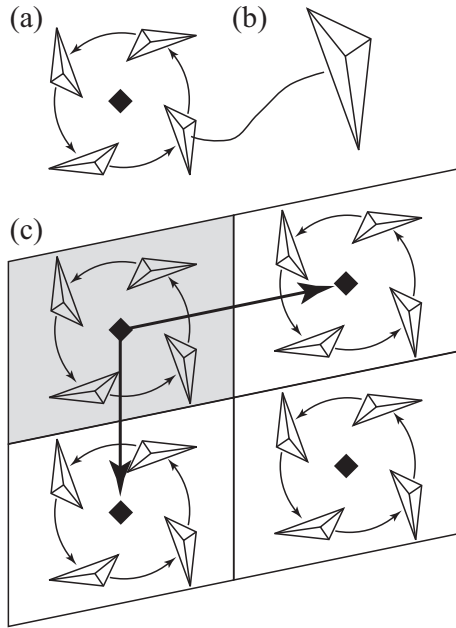


図 8 (a) 単位胞内部で、4 回回転軸によってモチーフが再生されてひとつのユニット構造が構成される様子。(b) カイラル構造を持つモチーフの例。(c) 結晶中で、並進操作によって単位胞が再生される。

ここに現れる 1, 2, 3, 4, 6 という回転軸の次数は、空間をすき間なく敷き詰めることができるユニット構造に許される回転軸の次数を表している。角度 $2\pi/n$ の回転操作を C_n で表し、対応する対称要素(回転軸)を n 回軸と呼ぶ。極軸の周りの角度 α 回転を表す行列の指標は

$$\chi_1(\alpha) = 1 + 2 \cos \alpha, \quad (70)$$

である。^{*16}基本並進 (69) は、整数を成分とするベクトル $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ であらわすことができる。このとき、これを回転した $R_\alpha \mathbf{n}$ の各成分もすべて整数でなくてはなら

^{*16} この結果は、角運動量の量子論 [?] から導くこともできる。自由回転群 (球対称群) の既約表現は角運動量 ℓ でラベルされ、 Γ_ℓ と書かれる。 Γ_ℓ の次元は $2\ell + 1$ であり、縮退基底関数は磁気量子数 m でラベルできる。 Γ_ℓ の基底関数が球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ である。極軸の周りの角度 α の回転 R_α を考えると、 $R_\alpha Y_{\ell m}(\theta, \phi) = e^{im\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ なので、角度 α の自由回転の指標は

$$\chi_\ell(\alpha) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{im\alpha} = \frac{\sin[(\ell + \frac{1}{2})\alpha]}{\sin(\frac{1}{2}\alpha)}, \quad (71)$$

である。 $\ell = 1$ の既約表現空間は 3 次元であり、空間ベクトルの棲む空間と等価である。これより、3 次元ベクトルに自由回転を施した場合の指標として

$$\chi_1(\alpha) = \frac{\sin(\frac{3}{2}\alpha)}{\sin(\frac{1}{2}\alpha)} = 1 + 2 \cos \alpha, \quad (72)$$

が得られる。

ない。これより、「並進と両立する回転の指標は整数である」ことがわかる。(72) より、 $-1 \leq \chi_1(\alpha) \leq 3$ であるから、 $\chi_1(\alpha)$ が取りえる整数値は $-1, 0, 1, 2, 3$ の 5 通りに限られる。対応する回転軸の次数はそれぞれ 2, 3, 4, 6, 1 である。

3.2 32 点群の導出

32 点群は

$$\text{点群 (32)} \begin{cases} \text{純粋回転 (11)} \begin{cases} \text{巡回 (5)} \\ \text{2 面体 (4)} \\ \text{正四面体 (1)} \\ \text{正八面体 (1)} \end{cases} \\ \text{非純粋回転 (21)} \begin{cases} \text{反転心あり (11)} \\ \text{反転心なし (10)} \end{cases} \end{cases}$$

と分類できる。括弧内の数字がそのカテゴリーに属する点群の個数である。これについて以下に述べる。

3.2.1 純粋回転点群

§6.1 で見たように、3 次元実直交行列には純粋回転 (proper rotation) と、非純粋回転 (improper rotation) がある。非純粋回転には反転と鏡映が含まれる。対称要素として純粋回転軸だけを含む点群が**純粋回転点群**である。まず 1 本の 1 回軸、^{*17}2 回軸、3 回軸、4 回軸、6 回軸のみを持つ**巡回群**^{*18}がある。これらを、国際記号 [シェーンフリス記号] でそれぞれ $C_1[1]$, $C_2[2]$, $C_3[3]$, $C_4[4]$, $C_6[6]$ と書く。次に、これらの軸 (主軸) と直交する回転軸 (副軸) を 1 本付加すると、**自動的**に新たな回転軸が生成されていく (オイラーの角定理)。2 回、3 回、4 回、6 回軸を主軸とし、直交する 2 回軸を付加して得られるのが **2 面体群**であり、 $D_2[222]$, $D_3[32]$, $D_4[422]$, $D_6[622]$ という 4 種がある。さらに、正四面体を不変に保つ**正四面体群** $T[23]$, 正八面体を不変に保つ**正八面体群** $O[432]$ がある。ここに挙げた **11 種類**が純粋回転点群である。

3.2.2 非純粋回転点群

純粋回転点群から出発して、対称要素として反転心と鏡面をつけ加えていくと 32 点群が系統的に得られる。ただし、他の要素を付加することによっては得られない独立な点群として、4 回反転軸 1 本からなる点群 $S_4[4]$ がある。このようにして、巡回群から得られる点群：

	i	σ_h	σ_v
C_1	C_i	C_s	(C_s)
C_2	C_{2h}	(C_{2h})	C_{2v}
C_3	C_{3i}	C_{3h}	C_{3v}
C_4	C_{4h}	(C_{4h})	C_{4v}
C_6	C_{6h}	(C_{6h})	C_{6v}

^{*17} 「1 回回転」は恒等変換である。つまり、1 回軸しか持たない点群 C_1 は対称要素をひとつも持たない。

^{*18} 位数 n の群で、 $r^n = 1$ となる r のベキ $1, r, \dots, r^{n-1}$ からなる群を巡回群という。 C_n からなる群 C_n は位数 n の巡回群である。巡回群は可換群あり、その既約表現はすべて 1 次元である。

が整理できる。ここで、第1列が巡回群、第1行がこれらに付け加える対称要素である。また、重複して現れた点群は括弧でくくった。 σ_h は水平鏡面 (参照球の赤道面内を含む鏡面)、 σ_v は垂直鏡面 (参照球の極軸を含む鏡面)、 i は反転心である。例えば、点群 C_2 に水平鏡面 σ_h を付加すると点群 $C_{2h}[2/m]$ が得られる。

2面体群では、水平鏡面、垂直鏡面に加えて対角鏡面 (参照球の極軸を含み、赤道面内の隣り合う回転軸のまんなかを割り込む鏡面) による対称操作 σ_d が新たに加わる。このようにして、2面体群から得られる点群：

	i	σ_h, σ_v	σ_d
D_2	D_{2h}	(D_{2h})	D_{2d}
D_3	D_{3d}	D_{3h}	(D_{3d})
D_4	D_{4h}	(D_{4h})	\times
D_6	D_{6h}	(D_{6h})	\times

(74)

が整理できる。例えば、点群 $D_2[222]$ に対角鏡面を付加すると点群 $D_{2d}[42m]$ が得られる。最後に、正四面体群 T と正八面体群 O から得られる点群：

	i	σ_h, σ_v	σ_d
T	T_h	(T_h)	T_d
O	O_h	(O_h)	$-$

(75)

が整理できる。

3.3 点群の既約表現

32点群についての詳細な情報は、[7]などを参照していただくとして、今後の議論に役立つ最小限の事柄をまとめておく。複素共役表現、点群の類構造、反転心の役割などがすべて登場する (なかでももっとも単純な) 系列として、3回転軸を含む点群を取り上げる。

3.3.1 点群 C_3 : 複素共役表現と時間反転対称性

群元は $\{E, C_3, C_3^2\}$ であり、可換群なので既約表現はすべて1次元である (§4.3.13 参照)。一般に、 n 回転 C_n は位数 n の巡回群の生成元 (§4.3.1) であり、 $(C_n)^n = E$ を満たす。これより、 C_n の指標は

$$\chi [(C_n)^n] = 1 \Rightarrow [\chi (C_n)]^n = 1,$$

を満たす。つまり、 $\chi (C_n)$ は1の n 乗根のひとつとして、

$$\chi_j (C_n) = \exp\left(i\frac{2\pi}{n}j\right), \quad (76)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, n-1,$$

と定まる。第??図に示すように、(76) で表される n 個の元は、複素平面上の単位円を1から始めて n 分割する点として分布する。

この捉え方は、周期的境界条件を持つ1次元格子上的電子波動関数 (巡回群の既約表現の基底になる) を求める問題にそのまま応用できる。たとえばベンゼン環の π 電子の

分子軌道波動関数は6次の巡回群の既約表現として振る舞う。このため、6つの準位が現れる。これら6準位は1重、2重、2重、1重に縮退した準位にわかれる1から初めて単位円を6分割すると複素共役なペアが2組現れる。2重縮退準位が2ペア現れるのはこのためである。

指標の直交関係を使うと、 C_3 の既約表現と指標：

C_3	E	C_3	C_3^2
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	ε	ε^*
Γ_2^*	1	ε^*	ε

(77)

が求められる。ここで、 $\varepsilon = e^{2\pi i/n}$ である。また、 $1 + \varepsilon + \varepsilon^* = 0$ の関係を使った。全対称表現 Γ_1 のほかに、**複素1次元表現** Γ_2 と Γ_2^* が現れた。これらは互いに複素共役なので、ひとまとめにして**複素共役表現**と呼ばれる。「ひとまとめにする」とは、 $\Gamma_2 + \Gamma_2^*$ をひとつの物理的既約表現とみなせということである。

この事情の背景には**時間反転対称性**がある。量子力学において、磁場が存在しない孤立系は時間反転対称性を持つ。このとき、時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar\partial\psi/\partial t = \mathcal{H}\psi$ の両辺のエルミート共役をとると、ハミルトニアン \mathcal{H} がエルミートなので $i\hbar\partial\psi^*/\partial(-t) = \mathcal{H}\psi^*$ が得られる。これより、時間変数の符号を $t \rightarrow -t$ と反転させた方程式は ψ^* を解として持つ。つまり、 ψ と ψ^* は時間反転によるペアをみなせ、定常状態でのエネルギー固有値は縮退する。これが時間反転対称性である。

ところで、**Wignerの定理**によれば、群 G_0 がハミルトニアン \mathcal{H} を不変に保つ群 (つまり \mathcal{H} の群) であるとき、 \mathcal{H} の固有状態は群 G_0 の既約表現で分類できる。これより、ある既約表現とそれに複素共役な既約表現が同値でないならば、これらは一緒にして次元を倍にした物理的既約表現とみなす必要がある。

複素共役表現が互いに同値か異値かを判定する方法がある。これが**フロベニウス-シューア (Frobenius-Schur) の判定条件**：

$$\frac{1}{g} \sum_G \chi_\Gamma(G^2) = \begin{cases} +1 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は同値な実表現} \\ -1 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は同値な複素表現} \\ 0 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は異値} \end{cases} \quad (78)$$

である。これによれば、(77) の Γ_2 表現について

$$\frac{1}{3} \left[\{\chi(E)\}^2 + \{\chi(C_3)\}^2 + \{\chi(C_3^2)\}^2 \right] = \frac{1}{3} (1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^{*2}) = 0,$$

が得られる。よって Γ_2 と Γ_2^* は異値あることが納得できる。

3.3.2 点群 D_3 [32]: 類構造

2面体群であり, ステレオ投影図は与えられる. この群は, 主軸の3回軸と直交する2回軸 C_{2a} を1本付け加えるだけで構成できる. 図(??)から明らかのように, 3回軸 C_3 による回転操作によって, 2回軸 C_{2a} から C_{2b} , C_{2c} の2本が自動生成されることがわかる. 対称要素と対称操作を同じ記号であらわすことにすると, この自動生成は

$$C_{2a}\text{軸を } 120^\circ\text{回転} : C_3 C_{2a} C_3^{-1} = C_{2c},$$

などと表わせる. つまり C_{2a}, C_{2b}, C_{2c} は互い**共役**である. そこで $\mathcal{C} = \{C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}\}$ をひとかたまりの組にまとめると, \mathcal{C} は D_3 の任意の対称操作について自分自身と共役である, つまり

$$G\mathcal{C}G^{-1} = \mathcal{C},$$

であることがわかる. このような集合 \mathcal{C} は**共役類 (class)** と呼ばれる. 点群 D_3 の場合, 異なる共役類は3種類あって, $\{E\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}\}$ である.

定義により, 異なる共役類に属する元が対称操作によって移り合うことはあり得ない. たとえば, C_3 と C_{2a} を結び付ける対称要素はない. こう考えると, 共役類というのは対称操作で移りあう者同士を組にしたものである. 以上を踏まえて点群 D_3 の指標:

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	(79)
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1	
$\Gamma_3(E)$	2	-1	0	

が得られる.*19ここで, 指標 χ とは表現行列の対角和であったことを思い出すと,

$$\chi(G\mathcal{C}G^{-1}) = \chi(G^{-1}GC) = \chi(\mathcal{C}),$$

であることが分かる. つまり, (a) 「共役類内部の元はすべて共通の指標を持つ」. さらに, 重要な性質として (b) 「既約表現の個数は共役類の個数に等しい」がある.*20(a), (b) より, 共役類ごとにまとめた指標のテーブルは必ず正方 [表 (79) の場合 3×3] になることがわかる.

*19 第1行で, $2C_3$ は類 $\{C_3, C_3^2\}$ を, $3C_2$ は類 $\{C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}\}$ を表す. また, 既約表現の記号としてベータ記号 (マリケン記号) のように記した. ベータ記号 ($\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$) は整然として便利である. 一方, マリケン記号 (A, B, E, ...) は直接的な意味を持つので分かりやすい. マリケン記号のルールは以下のとおりである. A: 主軸周りの回転で対称的な1次元表現. B: 主軸周りの回転で反転する1次元表現. E: 2次元表現. T: 3次元表現. X_g : 空間反転偶. X_g : 空間反転奇.

*20 証明には, 指標の直交性を使う.^{9), 12)}

3.3.3 点群 $D_{3d}[\bar{3}m]$: 反転心の付加

この点群は, D_3 と C_i との直積 $D_3 \otimes C_i$ として得られ,

$$D_{3d} = D_3 + iD_3,$$

と分解 (剰余類分解) できる. これより, D_{3d} の位数は D_3 の位数の2倍の12になる. i の固有値は $+1$ か -1 いずれかなので, iD_3 の指標は

$$\chi_\Gamma(iD_3) = \pm\chi_\Gamma(D_3),$$

である. 符号 \pm は, 空間反転 i に対して**偶 (gerade)** か**奇 (ungerade)** かに対応している. これより, 表 (79) を

Γ	D_3	χ	(80)

と表わすと, D_{3d} の指標:

D_{3d}	D_3	iD_3	(81)
Γ_g	χ	χ	
Γ_u	χ	$-\chi$	

が得られる.

4 結晶空間群

4.1 部分並進と回転的要素

第8図(c)に示したように, 《一般点に回転と並進を繰り返して, 結晶軌道を作り上げる対称操作の群》が空間群 \mathcal{G} である. 並進操作には, **基本並進 (primitive translation) T_n** と部分並進 (non-primitive translation) τ_R がある. 部分並進は, 単位胞内部での ミクロな並進である.

点群操作の要素 $R_i \in \mathcal{R}$ と部分並進 τ_R を組み合わせた (回転 R_i に引き続く並進 τ_{R_i} を行う) 操作:

$$(R_i|\tau_{R_i}), \quad (82)$$

$[i = 1, \dots, N-1$ (N は点群 \mathcal{R} の位数)] を空間群 \mathcal{G} の**回転要素 (rotational elements)** と呼ぶ. ただし, $(R_0|\tau_{R_0}) = E$ としている. ここで用いた $(R_i|\tau_{R_i})$ は**Koster-Seitz 記法** と呼ばれる. τ_{R_i} は原子間隔程度の長さの並進であり, 位置ベクトル \mathbf{r} を

$$(R_i|\tau_{R_i})\mathbf{r} = R_i\mathbf{r} + \tau_{R_i}, \quad (83)$$

へずらす. このようなミクロ並進を含む, という意味で空間群は《微視的対称性》を表わすといえる.*21

*21 回転対称性はミクロでもマクロでも適用可能であるが, τ_R は真にミクロな並進である.

4.2 らせんと映進

点群操作 R_i として回転操作 C_n をとり、回転軸に沿った格子周期を \mathbf{T} とする。このとき、部分並進

$$\tau_{C_n} = \frac{m}{n} \mathbf{T},$$

($m < n$) をとったものがらせん (screw) 操作である。^{*22}

また、点群操作 R_i として鏡映 σ をとり、鏡面に沿った格子周期を \mathbf{T}_{\parallel} とする。このとき、部分並進

$$\tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \mathbf{T}_{\parallel},$$

をとったものが映進 (glide) 操作である。 \mathbf{T}_{\parallel} の種類によって軸グライド a , b , c , 対角グライド n , ダイヤモンドグライド d がある。

230 個の空間群のうち、らせんと映進を含まない 73 個を共型 (symmorphic), 含む 157 個を非共型 (non-symmorphic) と呼ぶ。

4.3 空間群の構造

Koster-Seitz 記法を使うと、基本並進操作は $(E|\mathbf{T}_n)$ と書かれ、基本並進群

$$\mathcal{T} = \{(E|\mathbf{T}_n) | n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \quad (84)$$

を構成する。回転的要素:

$$E, (R_1|\tau_{R_1}), (R_2|\tau_{R_2}), \dots, (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}}), \quad (85)$$

と組み合わせれば、空間群 \mathcal{G} は

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \{(R_i|\tau_{R_i} + \mathbf{T}_n) | R_i \in \mathcal{R}, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \\ &= \{(R_i|\tau_{R_i})\mathcal{T} | R_i \in \mathcal{R}\}, \end{aligned} \quad (86)$$

と構成できる。もちろん、空間群 \mathcal{G} の位数は無限大である (基本並進が無限にあるから) が、回転的要素の個数は点群 \mathcal{R} の位数 (もちろん有限) に等しい。これより、 $(R_i|\tau_{R_i})\mathcal{T}$ を集めて

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} + (R_1|\tau_{R_1})\mathcal{T} + \dots + (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}})\mathcal{T}, \quad (87)$$

の形に書くと、項は N 個しかない。これは「空間群 \mathcal{G} を、部分群 \mathcal{T} を法として剰余類 (coset) \mathcal{G}/\mathcal{T} に分解した」ことに他ならない。この場合の因子群は

$$\mathcal{G}/\mathcal{T} = \{\mathcal{T}, (R_1|\tau_{R_1})\mathcal{T}, \dots, (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}})\mathcal{T}\}, \quad (88)$$

である。

^{*22} 回転軸と並進軸が垂直な場合、原点を移動すれば単純回転に引き戻せる。これはらせん操作ではない。

4.4 空間群の既約表現

空間群の代数構造がわかったので、その表現を考えよう。まず、

基本並進群 \mathcal{T} は可換な巡回群である

という点を踏まえるだけで \mathcal{T} の既約表現がすべて求められる。繰り返しになるが、可換群の既約表現はすべて 1 次元である。^{*23}次に、巡回性についてであるが、結晶が無限の広がりを持たば、位数が無限大となる。しかし、周期境界条件を課すことで無限の位数を回避できる。基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 方向の格子点数をそれぞれ N_1 , N_2 , N_3 として周期境界条件を課すと、

$$(E|\mathbf{a}_1)^{N_1} = (E|\mathbf{a}_2)^{N_2} = (E|\mathbf{a}_3)^{N_3} = (E|\mathbf{0}),$$

が要請できる。これより、 $(E|\mathbf{a}_1)$, $(E|\mathbf{a}_2)$, $(E|\mathbf{a}_3)$ の既約表現はそれぞれ、0 から $N-1$ までの N 個の整数 j_1 , j_2 , j_3 を用いて、 Γ_{j_1} , Γ_{j_2} , Γ_{j_3} とラベルされる。例えば Γ_{j_1} の指標は $\chi_{\Gamma_{j_1}} = \exp\left(i\frac{2\pi}{N_1}j_1\right)$ となる。§7.4.1 で見たように、巡回群の指標が、複素平面上の単位円を等分割する点として分布することを思い出すと分かりやすい。3次元基本並進群は \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 各方向の基本並進群の直積であるから、既約表現は (j_1, j_2, j_3) でラベルされ、 Γ_j と書かれる。その指標は

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_j} &= \chi_{\Gamma_{j_1}} \chi_{\Gamma_{j_2}} \chi_{\Gamma_{j_3}} \\ &= \exp\left[2\pi i \left(\frac{j_1}{N_1} + \frac{j_2}{N_2} + \frac{j_3}{N_3}\right)\right], \end{aligned} \quad (89)$$

という N^3 個が存在することがわかる。これが、1 回の基本並進についての既約表現である。

原点 \mathbf{R}_0 から出発して格子点 $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ に到達するには、 $(E|\mathbf{a}_1)$ を n_1 回、 $(E|\mathbf{a}_2)$ を n_2 回、 $(E|\mathbf{a}_3)$ を n_3 回実行すればよい。これに対応する指標は

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_j}(\mathbf{R}_n) &= (\chi_{\Gamma_{j_1}})^{n_1} (\chi_{\Gamma_{j_2}})^{n_2} (\chi_{\Gamma_{j_3}})^{n_3} \\ &= \exp\left[2\pi i \left(\frac{j_1}{N_1}n_1 + \frac{j_2}{N_2}n_2 + \frac{j_3}{N_3}n_3\right)\right], \end{aligned} \quad (90)$$

と簡単に求められる。

さて、指標 (90) を、あるベクトル \mathbf{k} を使って平面波の形:

$$\chi_{\Gamma_j}(\mathbf{R}_n) \longrightarrow \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (91)$$

^{*23} あらためて証明しておく。可換群のすべて (N 個) の元は単独で共役類を作る。既約表現の個数は共役類の個数に等しい。よって可換群では元の数と既約表現の数が等しい。既約表現の次元についての関係式 (4.60) を使うと、 $d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_N^2 = N$ である。これを満たす自然数 d_i はすべて 1 である (証明終わり)。

に表わすことを考える。言い換えれば、既約表現 Γ_j のラベルを j から k に換え、 Γ_k と表したい。その答えは、**逆格子ベクトル**

$$\mathbf{b}_\mu = 2\pi \frac{\mathbf{a}_\nu \times \mathbf{a}_\lambda}{V}, \quad (92)$$

($\mu, \nu, \lambda = 1, 2, 3$ は循環的) を導入することで与えられる。ここで、 $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ は単位胞の体積である。これらを使ったベクトル

$$\mathbf{k} = \frac{j_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{j_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{j_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (93)$$

が所望のベクトルであり、これを**波数ベクトル**と呼ぶ。指標を (91) の形で書きなおすことによって、「基本並進群の既約表現が波数 \mathbf{k} でラベルされ、実空間での並進 \mathbf{R}_n は位相 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n$ をもたらず」という事実が明確になる。

次に、既約表現 Γ_k の基底関数 $\psi_k(\mathbf{r})$ を考えよう。ここで、1次元既約表現では**表現行列**、**指標**、**固有値** がすべて同じ^{*24}であることに注意しよう。これより、

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_k(\mathbf{r}) \quad (94)$$

が得られる。^{*25} $u_k(\mathbf{r})$ は格子周期をもつ関数 (基本並進群の全対称表現の基底、つまり基本並進操作のもとでスカラーとして振る舞う関数) である。これが**ブロッホの定理**である。

基本事項を補足しておく、逆格子ベクトル

$$\mathbf{G} = j_1 \mathbf{b}_1 + j_2 \mathbf{b}_2 + j_3 \mathbf{b}_3, \quad (95)$$

に対して、 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ という置き換えは (94) の位相に寄与しない。なぜなら、 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n$ は 2π の整数倍だからである。このため、並進群の既約表現をラベルする \mathbf{k} としては、 \mathbf{G} のずれが許される。このことから、 \mathbf{k} を逆格子空間の単位胞、つまり第1ブリルアンゾーンの境界及び内部に限定してよいことになる。

4.5 \mathbf{k} 群

周期構造は平面波を基底として表わせる。そこで、空間群の回転要素 ($R|\tau_R$) のうち平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を不変に保つ要素を選び出す必要が出てくる。平面波に ($R|\tau_R$) を作用させると、一般に

$$(R|\tau_R) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[iR\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \tau_R)],$$

^{*24} 表現行列が 1×1 なので自明の理である。

^{*25} $\psi_k(\mathbf{r})$ への基本並進は、固有値方程式: $(E|\mathbf{R}_n) \psi_k(\mathbf{r}) = \chi_k(\mathbf{R}_n) \psi_k(\mathbf{r})$ として表わせる。一方、 $(E|\mathbf{R}_n) \psi_k(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ である。これより、 $\psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \psi_k(\mathbf{r})$ が言える。両辺に $\exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)]$ をかけると $\exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r})$ が得られる。これより、 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r})$ が格子周期を持つことが判明する。つまり、格子周期をもつ関数 $u_k(\mathbf{r})$ によって、 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})$ と書けなくてはならない。

となって形が変わる。つまり、波数 \mathbf{k} は

$$\mathbf{k} \longrightarrow R\mathbf{k}, \quad (96)$$

のように方向を変えてしまう。もちろん、マイクロ並進 τ_R は単なる平行移動であり、波数 \mathbf{k} の変換には顔を出さない。

まず、回転要素 ($R_i|\tau_{R_i}$) に含まれる点群 \mathcal{R} の操作 R_i のうち、第1ブリルアンゾーン内の \mathbf{k} を不変に保つ、つまり

$$\mathbf{k} \doteq R_i \mathbf{k}, \quad (97)$$

となる^{*26}操作だけを選び出して作った点群、

$$g_k = \{R_i | \mathbf{k} \doteq R_i \mathbf{k}\} \quad (98)$$

を \mathbf{k} の**点群 (point group of \mathbf{k})**^{*27}と呼ぶ。そして、空間群 \mathcal{G} の要素のうち、回転要素として g_k の元だけを使った部分群

$$\mathcal{G}_k = \{(R_i|\tau_{R_i}) \mathcal{T} \mid R_i \in g_k\} \quad (99)$$

を \mathbf{k} 群 (little group of \mathbf{k} , あるいは**小群**)^{*28}と呼ぶ。

\mathbf{k} を不変に保つのが点群 g_k であったので、逆に g_k の元でない回転を施すと \mathbf{k} は回転する。一般に、空間群 \mathcal{G} の回転要素のすべてを \mathbf{k} に作用させるとブリルアンゾーン内で \mathbf{k} が再生されて**星**と呼ばれる矢印の集合を作る。星を描いたとき、ひとつひとつの \mathbf{k} ベクトルは**アーム**と呼ばれる。

以上の事柄をもっと物理的に言い表しておく、次のようになる。回折実験によって電荷整列や磁気構造の伝搬ベクトル \mathbf{k} の存在が確認されたら、結晶自体を不変に保つ対称操作の中で、 \mathbf{k} を動かしてしまうような要素は除外されなくてはならない。つまり、空間群 \mathcal{G} でなく \mathbf{k} 群 \mathcal{G}_k を考えなくてはならない (\mathbf{k} 群は平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を不変に保つ)。この結果、電荷整列や磁気構造は \mathbf{k} 群の既約表現の基底で表わされなければならない。この理解の仕方が、ランダウ理論の基礎となる。

4.6 \mathbf{k} 群の既約表現

\mathbf{k} の点群 g_k は 32 点群のひとつなので既約表現 $\mathcal{D}_{\Gamma_\alpha}(R_i)$ は既知である。一方、並進群の既約表現は平面波で書けている。これより、 \mathbf{k} 群 \mathcal{G}_k の既約表現が、

$$\mathcal{D}_{\Gamma_\alpha}^k(R_i|\mathbf{t}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \mathcal{D}_{\Gamma_\alpha}(R_i) \quad (100)$$

で与えられることがわかる。ここで、 $\mathbf{t} = \tau_{R_i} + \mathbf{R}_n$ は部分並進と基本並進を含んだ並進である。簡単に言うと、「点群を並進させればおしまい」である。ただし

^{*26} 逆格子ベクトル \mathbf{G} のずれを許したうえでの等号として記号 \doteq を用いる。

^{*27} 'little cogroup of \mathbf{k} ' とも呼ぶ。

^{*28} 'group of \mathbf{k} ' と呼ぶ。

これには注意が必要である。空間群が共型であるか、非共型であっても \mathbf{k} がブリルアンゾーン内部にある(境界にない)場合は (100) で話が尽きる。この場合、 $g_{\mathbf{k}}$ の元について

$$\mathbf{k} = R_i \mathbf{k}, \quad (101)$$

である(等号は \equiv でない!)。よって、 $e^{iR_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}}$ が言えるので並進による余分の位相を考える必要はない。しかし、非共型空間群で、しかも \mathbf{k} がブリルアンゾーンの境界にある場合は $R_i \mathbf{k} - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ が許される。この場合、 $e^{iR_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}}$ となって余分の位相が現れる。この場合は、射線表現の理論か Herring の方法を使って仕切りなおさねばならない。^{*29}

空間秩序形成の問題を議論するのに必要な知識はこまめでおしまいである。なぜなら我々は \mathbf{k} が定まった構造だけを相手にするからである。

4.7 バンド理論との関係

少し話がそれるが、電子のバンド理論ではブリルアンゾーンのすべての \mathbf{k} 点での既約表現が必要になる。これには、 \mathbf{k} を不変に保たない回転要素を含めて表現空間を拡大しなくてはならない。この操作を、「 $\mathcal{G}_{\mathbf{k}}$ の既約表現 $D_{\Gamma_{\alpha}}^{\mathbf{k}}$ による \mathcal{G} の誘導」と呼び、

$$D_{\Gamma_{\alpha}}^{\mathbf{k}} \uparrow \mathcal{G}, \quad (102)$$

と表す。こうして、空間群 \mathcal{G} の既約表現が余すところなく求められることになる。バンド理論に表現論を適用する場合、この作業が必要となるので話が大きく広がることになる。また、非共型空間群で \mathbf{k} がブリルアンゾーン境界にある場合は話が面倒になる。これらは本連載の趣旨とは別の内容なのでこれ以上触れない。

4.8 誘導表現の例題

誘導表現という言葉が出たついでに、例を挙げておく。群 \mathcal{G} が $\mathcal{G} = \mathcal{H} + g\mathcal{H}$ と剰余類分解されているとする。ただし \mathcal{H} は指数 2 (指数=剰余類の個数) とする。この場合、 \mathcal{H} は自動的に不変部分群になる。このとき、大きな群 \mathcal{G} の既約表現が、部分群 \mathcal{H} の既約表現から以下のように構成できる。[12]

(1) \mathcal{H} の既約表現 $d_{\Gamma}(h)$ が $d_{\Gamma}(g^{-1}hg)$ と同値でない場合:

$$D_{\Gamma}(h) = \begin{pmatrix} d_{\Gamma}(h) & 0 \\ 0 & d_{\Gamma}(g^{-1}hg) \end{pmatrix} \quad (103)$$

$$D_{\Gamma}(gh) = \begin{pmatrix} 0 & d_{\Gamma}(ghg) \\ d_{\Gamma}(h) & 0 \end{pmatrix} \quad (104)$$

(2) $d_{\Gamma}(h)$ が $d_{\Gamma}(g^{-1}hg)$ に同値、つまり

$$d_{\Gamma}(g^{-1}hg) = U^{-1}d_{\Gamma}(h)U \quad (105)$$

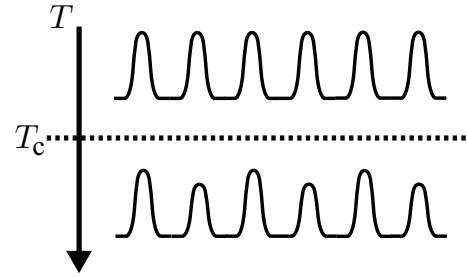


図9 「対称要素というのは、有るか無いかのどちらかでその中間はない」の内容を示す図。

: となるユニタリ行列 U が存在する場合、 $d_{\Gamma}(h)$ から誘導される表現は $d_{\Gamma}(h)$ および $\pm U d_{\Gamma}(h)$ 。

具体的に、点群 D_4 を剰余類分解

$$D_4 = C_4 + C_{2x}C_4$$

に基づいて調べよう。

まず、 C_4 の $\Gamma_1(A)$ 表現の指標は $\chi^{\Gamma_1}(h_i) = 1$ (for all $h_i \in C_4$)。よって

$$\chi^{\Gamma_1}(C_{2x}^{-1}h_iC_{2x}) = \chi^{\Gamma_1}(h_i) = 1$$

これは (2) の場合に該当し、 $U = 1$ 。これより C_4 の Γ_1 表現から誘導される D_4 の既約表現の指標は $\chi^{\Gamma_1}(h_i) = 1$ と $\pm U \chi^{\Gamma_1}(gh_i) = \pm 1$ となる。

5 ランダウ理論

本節では、2次相転移のランダウ理論 [9, 10] を表現論の立場から概観する。

5.1 全対称表現と活性表現

ランダウの2次相転移理論のエッセンスは、1937年の記念碑的論文¹⁸⁾に記された「対称要素というのは、有るか無いかのどちらかでその中間はない」という一文に凝縮されている。第9図は、ランダウ論文¹⁸⁾に Fig.1 として与えられたものと同じ内容であり、この一文を可視化したものである。

出発点の高対称相(転移温度を T_c として、 $T > T_c$ での相)として、周期 a の分布 $\rho_0(\mathbf{r})$ があつたとする(簡単に1次元分布を考えておく)。温度が下がると、 $T = T_c$ で分布のひとつおきの山の高さが連続的に変化し、 $T < T_c$ で周期 $2a$ の分布に変わった(doubling が起きた)とする。つまり、高対称相での $\rho_0(\mathbf{r})$ にずれが生じ、低対称相で

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (106)$$

のようになる。この状況を、表現論の言葉で言いなおそう。

まず、高対称相が持つ対称性の群を \mathcal{G}_0 とし、群 \mathcal{G}_0 の指

*29 『応用群論』⁹⁾ 第10章参照。

標が表：

\mathcal{G}_0	E	\cdots	G_g	基底
Γ_1	1	\cdots	1	φ_{Γ_1}
\vdots	*	\cdots	*	*
Γ_α	d_α	\cdots	*	φ_{Γ_α}
\vdots	*	\cdots	*	*

(107)

のように与えられたとする。§4 で強調したように対称性と適合しない (つまり \mathcal{G}_0 の既約表現の基底関数で張れない) マクロ物理量は除外される。このため、この系に許されるマクロな分布関数 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \underbrace{c_{\Gamma_1} \varphi_{\Gamma_1}(\mathbf{r})}_{\text{全対称表現}} + c_{\Gamma_2} \varphi_{\Gamma_2}(\mathbf{r}) + \cdots + \underbrace{c_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})}_{\text{活性称表現}} + \cdots, \quad (108)$$

のように各既約表現の基底関数の線形結合で書けなくてはならない。^{*30}ここで、 Γ_1 は全対称表現^{*31}であって、 \mathcal{G}_0 の任意の元 g について

$$\varphi_{\Gamma_1}(g^{-1}\mathbf{r}) = \varphi_{\Gamma_1}(\mathbf{r}), \quad (109)$$

である。もっと平たく言うと、 $\varphi_{\Gamma_1}(\mathbf{r})$ は \mathcal{G}_0 のすべての対称操作に耐えて不変に保たれる。これが、「高対称相の対称性が \mathcal{G}_0 である」という意味である。次に、「2次相転移が起きて系の対称性が自発的に低下する」とは、対称性 (この場合並進対称性) が不連続に変化し、対応する群は \mathcal{G}_0 の部分群 \mathcal{G} に変化するということである。今の場合、周期が a から $2a$ に変わり、周期 a の並進対称性が消失する。この際、 \mathcal{G}_0 の既約表現のうち 特定の既約表現 Γ_α [これを2次相転移の**活性表現 (active representation)**と呼ぶ]^{*32}が選ばれ、それ以外の既約表現は姿を消す。結局、(108)において全対称表現と活性表現を除く他の既約表現は相転移とは無関係なので落としてよい。ここで、 \mathcal{G} は \mathcal{G}_0 の部分群なので、 $\varphi_{\Gamma_1}(\mathbf{r})$ は \mathcal{G}_0 の全対称表現でもあることに注意しよう。^{*33}また、 $\varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})$ は部分群 \mathcal{G} の対称操作の下では不変なので、部分群 \mathcal{G} の全対称表現である。 Γ_α は、「 \mathcal{G}_0 から見れば活性表現」であり、「 \mathcal{G} から見れば全対称表現」である。

^{*30} この例では、 Γ_3 は2次元既約表現である。

^{*31} 全対称表現あるいは全対称モードについては §4.3.5 参照。全対称表現は、**恒等表現**と呼ばれることもある。

^{*32} 狭義には、いわゆる《ランダウ条件》と《リフシッツ条件》(これについては次回以降に述べる)を満たす表現を活性表現という。ここでは、結果的に相転移に関与する表現を活性表現と呼ぶことにする。

^{*33} 逆にこの点を保障するために、「 \mathcal{G} は \mathcal{G}_0 の部分群」でなくてはならない。つまり、低対称相が高対称相の部分群であるという要請と、基本式 (111) は互いに整合性を保証しあい、ランダウ理論の基礎をなす。

以上まとめると、(106) のそれぞれの項は

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \underbrace{c_{\Gamma_1} \varphi_{\Gamma_1}(\mathbf{r})}_{\text{全対称表現}}, \quad (110)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \delta\rho_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \underbrace{c_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})}_{\text{活性称表現}}, \quad (111)$$

と書けることがわかる。活性表現の次元が $d_\alpha > 1$ の場合、その基底も d_α 個 (高々3個であるが) の基底関数で張られ、

$$\{\varphi_{\Gamma_\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}), \dots, \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(d_\alpha)}(\mathbf{r})\} \quad (112)$$

のようになる。この場合、(111) の代わりに、これらの線形結合

$$\delta\rho_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_\alpha}^{(i)} \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (113)$$

をとればよいことになる。ここまではスカラー量の分布を考えたが、磁気モーメントの場合は、基底がベクトル $\varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r})$ に置き換わり、

$$\mathbf{M}_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_\alpha}^{(i)} \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (114)$$

となる ($\delta\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 0$ とした)。これらの展開式に現れる《展開係数》(基底関数に対する座標値といってもよい) $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ が**秩序パラメータ**であり、温度や圧力によって変化する量である。たとえば、係数 c_{Γ_α} が相転移温度 T_c 以下で**第??図**のように連続的に立ち上がると、 $c_{\Gamma_\alpha} > 0$ である限り系の対称性は変化しないまま $\delta\rho(x)$ が連続変化して**第??図**のような変形が生じる。

ここで

秩序パラメータ $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ は単なる展開係数である

という見方を強調しておく。[13] そこでも強調されているように、「秩序パラメータ $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ に対して対称操作を施す」という見方は混乱の元なので避けたほうがよい。この点をあいまいにすると、基底関数 $\varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r})$ を秩序パラメータと混同することになる。基底は空間を張るための骨組であり、この骨組みに沿って物理量が現れるか否かは座標値 $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ が決めることである。

5.2 周期的変調構造：群 \mathcal{G}_0 が空間群の場合

X線回折や中性子回折によって電荷整列あるいは磁気構造の変調波数 \mathbf{k} が決定したとする。この場合、考える部分群として \mathbf{k} 群 $\mathcal{G}_\mathbf{k}$ を考えることになり、既約表現は、 $\Gamma_\mathbf{k}$ のように波数 \mathbf{k} でラベルされる。つまり、(113) の各量にラベル \mathbf{k} を加えて

$$\delta\rho_{\Gamma_\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_\mathbf{k}}^{(i)} \varphi_{\Gamma_\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (115)$$

と書いておけばよい。磁気構造の場合は

$$\mathbf{M}_{\Gamma_{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_{\alpha}} c_{\Gamma_{\mathbf{k}}}^{(i)} \varphi_{\Gamma_{\mathbf{k}}}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (116)$$

となる。まずは変調構造の \mathbf{k} が定まり、その既約表現 $\Gamma_{\mathbf{k}}$ が決まり、さらにその基底のラベルとして i が現れる、とラベルの階層を心得ておけば分かりやすいと思う。

5.3 自由エネルギー

着目する物理量の振る舞いが式 (113) で与えられたとして、系の自由エネルギー Φ はどうなるだろう。自由エネルギーは系のマクロ状態を記述する熱力学関数であって、物量量の分布 $\rho(\mathbf{r})$ に応じて値が定まるものである。つまり、 Φ は $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数であり、 $\Phi[\rho]$ と書かれる。また、自由エネルギーはマクロなスカラー量なので、群 \mathcal{G}_0 のすべての対称操作に耐えて不変に保たれなくてはならない。結晶に対称操作を施すと、その前後で全く見分けがつかない。このとき、自由エネルギーも見分けがつかないのは自明である。

以下、文献 [13] に従って議論を進める。いま、結晶中の一点 \mathbf{r} を中心とする微小体積領域での自由エネルギー密度を $f[\rho(\mathbf{r})]$ と書こう。 $\rho(\mathbf{r})$ はミクロな自由度の統計平均であり、格子定数に比べると非常に緩やかに空間変化すると考えなくてはならない。すると系全体の自由エネルギーは $f[\rho(\mathbf{r})]$ を結晶全体（表面を無視すれば無限系）にわたって積分することで

$$\Phi[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (117)$$

と書ける。ここで、 $f[\rho(\mathbf{r})]$ もまたスカラーであり、群 \mathcal{G}_0 のすべての対称操作のもとで不変でなくてはならない。

式 (106) より、高対称相での自由エネルギーは

$$\Phi_0[\rho_0] = \int f[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (118)$$

である。式 (106) のように、分布 $\rho_0(\mathbf{r})$ がわずかにずれた場合、自由エネルギー (117) は

$$\Phi[\rho] = \int f[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (119)$$

となる。これを微小なずれ $\delta\rho(\mathbf{r})$ について展開しよう。2次の項まで書くと

$$\begin{aligned} \Phi[\rho] &= \Phi_0 + \Phi_2 \\ &= \int f[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \delta\rho(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (120)$$

が得られる。ここで、

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 \Phi}{\delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})} \quad (121)$$

である。ここで、 $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は実数でありかつ対称 [$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h(\mathbf{r}', \mathbf{r})$] である。つまり、エルミートである。ところで、(120) の展開の1次の項はどうなっているだろう。しかし、定義 [式 (111)] により、 $\delta\rho(\mathbf{r})$ は全対称表現ではない。よって、 $\delta\rho(\mathbf{r})$ をひとつだけ含む1次の展開項は全対称ではあり得ないので除外してよい。

$$h(G^{-1}\mathbf{r}, G^{-1}\mathbf{r}') = h(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (122)$$

である必要がある。フレドホルム型の固有値方程式として

$$\int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') = a\varphi(\mathbf{r}), \quad (123)$$

を満たす固有関数が完全形を張る。これは、

$$\hat{h}\varphi = a\varphi, \quad (124)$$

の形をした固有値方程式であり、 \hat{h} がエルミートでかつ \mathcal{G}_0 のすべての対称操作の下で不変なのである。これは Wigner の定理の議論と本質的に同じ状況であり、固有状態は \mathcal{G}_0 の既約表現で分類できる。

前節の議論と擦り合わせると、 φ は活性表現の基底関数 $\varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r})$ であり、固有値方程式 (123) のすべての固有関数のうち活性表現に対応する

$$\int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r}') = a_{\Gamma_{\alpha}} \varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r}), \quad (125)$$

だけを引っ張りだせばよいことになる。これを展開式 (120) に代入すると、2次の項として

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{2} |c_{\Gamma_{\alpha}}|^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r}') \\ &= a_{\Gamma_{\alpha}} |c_{\Gamma_{\alpha}}|^2 \underbrace{\int d\mathbf{r} |\varphi_{\Gamma_{\alpha}}(\mathbf{r})|^2}_{=1} = a_{\Gamma_{\alpha}} |c_{\Gamma_{\alpha}}|^2, \end{aligned} \quad (126)$$

がえら得れる。これがランダウ自由エネルギーの2次項の一般形である。活性表現が2次元以上である場合は、

$$\Phi_2 = a_{\Gamma_{\alpha}} \sum_{i=1}^{d_{\alpha}} |c_{\Gamma_{\alpha}}^{(i)}|^2 \quad (127)$$

となる。

(120) の展開を進め、秩序パラメータの4次の項 $b|c_{\Gamma_{\alpha}}|^4$ まで考慮すると（簡単のため、再び $d_{\alpha} = 1$ として）、単純なケースでは

$$\Phi = \Phi_0 + a_{\Gamma_{\alpha}} |c_{\Gamma_{\alpha}}|^2 + \frac{1}{2} b |c_{\Gamma_{\alpha}}|^4 \quad (128)$$

が得られる（熱力学的安定性を保証するために $b > 0$ でなくてはならない）。これがギンツブルク・ランダウ (GL) 自由エネルギーである。 Φ を最小化する秩序パラメー

タとして, $a_{r_\alpha} > 0$ であれば $c_{r_\alpha} = 0$, $a_{r_\alpha} < 0$ なら $c_{r_\alpha} = \sqrt{-a_{r_\alpha}/b}$ となる. つまり, $a_{r_\alpha} = 0$ が 2 次相転移の転移点を定める. これはよく知られた基本事項である.

以上の議論のエッセンスは, 「GL エネルギー (128) に現れる秩序パラメータ c_{r_α} が, 着目する物理量を (111) のように活性表現の基底で表した際の係数として現れる」, 「転移のカギを握る係数 a_{r_α} がフレドホルム方程式固有値方程式 (123) の固有値として得られる」の 2 点である. このような対称性に基づくトップダウン的な考察では, 係数 a_{r_α} や b の微視的起源は全く明らかでない. これを明らかにするには, 微視的模型に戻らなくてはならない. 微視的な素過程を取りこんで素朴に書き下されたハミルトニアンを「初期値」として, 繰り込み (繰り込み群) 解析を行い, GL 自由エネルギーの具体形を見定める必要がある.*34

さてさて, まだまだこれから話が始まるわけで, あまりにも尻切れトンボですが紙幅が尽きたのでここで止めます. 講義で触れた, あるいいは時間切れで触れられなかった話題のリストだけ挙げておきます.

- 結晶場理論と 2 重群
- ヤン・テラー効果
- 多電子多重項の決定法
- 空間群の既約表現とバンド理論
- ゼロ質量ディラック電子とワイル電子
- 多極子とテンソル秩序
- 磁性表現論と複雑磁気構造
- 異方的超伝導
- 結晶点群とスピン SU(2) の結合
- などなど

私事? ですが現在これらの内容をカバーする群論の本を執筆中なので, これが出た暁にはそちらを参照していただければと思います (これが絵に描いた餅にならぬよう鋭意努力中です).

参考文献

- [1] 南部陽一郎「超伝導から Higgs ボソンまで」(素粒子論研究 1990 年 12 月号) より, 一部表現を変更してあります.

- [2] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論, (裳華房, 1980).
- [3] 今野豊彦: 物質の対称性と群論, (共立出版, 2001).
- [4] 柳瀬章, 空間群のプログラム, (裳華房, 1995).
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio: *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*, (Springer 2008).
- [6] M. J. Burger, *Elementary Crystallography*, (revised printing, MIT Press, 1963).
- [7] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (MIT Press, Cambridge, Mass., 1963).
- [8] O. V. Kovalev, *Representations of the Crystallographic Space Groups*, Edition 2 (Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1993).
- [9] J.-C. Toledano and P. Toledano: *Landau Theory of Phase Transitions*, (World Scientific Pub, 1987).
- [10] 石橋善弘: 群論の相転移への応用, 固体物理, 1982.
- [11] International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry, Ed. T. Hahn, Springer; 5th rev. ed. 2002.
- [12] 尾崎正明「物性理論における群論的分岐理論入門」(物性研究 78-5, 2002 年 8 月号) p.511-.
- [13] Y. Onodera and Y. Tanabe: Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) pp. 1111-1118.

*34 ランダウは, BCS 理論に先立つこと 10 年も前にギンツブルク・ランダウ (GL) 理論を提唱している. しかし, BCS 理論が現れるまで, 超伝導秩序パラメータ Δ の意味は明らかでなかった. BCS 理論および引き続くゴロコフ理論が出て初めて, クーパー対を平均場とし, これと結合する 1 電子自由度を積分することで GL エネルギーが得られることが分かった. 量子力学的な状態の構成法が分かって初めて, マクロな自由エネルギーが構築できた例である. ではなぜランダウは BCS より 10 年前に GL 理論を作れたのか? これはもちろん, 表現論に基づく 2 次相転移理論に対する確固たる信念と, 「表現されているのが何ものか」はそのうち解明されるだろう, という楽観的な態度の賜物であろう.