

群論と格子振動

辻見裕史

平成 17 年 7 月 28 日

目次

1	点群	3
1.1	回転対称性	3
1.2	群の定義	8
1.3	正八面体回転群 O	8
1.4	共役元と類	11
1.5	正八面体群 O_h	12
2	群の表現	14
2.1	正八面体回転群 O の行列表現	14
2.2	既約表現	19
3	基準振動	22
3.1	基準振動と既約表現	22
3.2	基準振動の決定 (分子振動)	23
3.3	正八面体分子 XY_6 分子の基準振動	24
3.4	赤外活性とラマン活性	32
4	空間群	34
4.1	空間群の構造	34
4.2	並進群とその既約表現	37
4.3	小群 (k -群)	39
4.4	小群の既約表現と射線表現	40
4.5	基準振動の決定 (格子振動)	41
4.6	立方晶ペロフスカイト型結晶 ABO_3 の基準振動	46
5	$SrTiO_3$	50
5.1	$SrTiO_3$ の構造相転移	50
5.2	ラマン散乱、中性子散乱	51
5.3	自由エネルギー	56
6	Appendix	61
6.1	$T(k; \beta)$ が射線表現であることの証明	61
6.2	k -群における Magic Formula	62
6.3	k -群における射影演算子	63
6.4	結晶点群	64

1 点群

1.1 回転対称性

XY_6 (六フッ化ウラン UF_6) 型分子は正八面体構造をもっている。図1のように中心に X 原子が1個、その周辺に Y 原子が6個配置しており、Y 原子が正八面体の頂点になっている。ここで、正八面体分子をそれ自身の上に重ねる回転操作を考える。回転により分子配置は変わるが、そのうち独立な分子配置の数を数える。まず、中心の X 原子はどのような回転によってもその位置を変えないので考慮する必要はない。つぎに Y 原子に注目し、図1のように1から6までの番号をつける。まず1番目の Y 原子が回転の結果どこの位置を占めるかを考えると、1番目の Y 原子の原子配置には6通りの配置の仕方がある。1番目の Y 原子の配置を決めれば、X 原子を挟んでそれと対向する原子は4番目の Y 原子でなければいけないので、4番目の Y 原子の配置は一義的に決まってしまう。次に残りの原子たとえば2番目の原子に着目すると、1, 4番目の原子により占められる配置は除くと、4通りの配置の仕方しかとれない。1, 2, 4番目の原子配置が決まれば、その他の原子配置は一義的に決まってしまう。結局、独立な分子配置の数は $6 \times 4 = 24$ 通りとなる。すなわち、正八面体分子をそれ自身の上に重ねる回転操作のうち独立なものは24個となる。このことを、“正八面体分子は、24個の回転に対して回転対称性を持つ”という言い方をする。具体的な24個の回転操作を表1の h_1 から h_{24} までに与えてある。また表の中には、 h_i では意味がはっきりしないので Schönflies の記号も付加してある。恒等変換 h_1 (なにもしない回転操作) に対しての E と、その他の回転操作に対しての C_n ($n = 2, 3, 4, 6$) と C_n^{-1} ($n = 2, 3, 4, 6$) とが Schönflies の記号である。ここで C_n ($n = 2, 3, 4, 6$) はラジアン角 $2\pi/n$ の反時計回り回転を、 C_n^{-1} ($n = 2, 3, 4, 6$) はラジアン角 $-2\pi/n$ の反時計回り回転 (つまり $2\pi/n$ の時計回り回転) を表す。表には示していないが、 C_n^m なる記号もよく使用される。これは C_n 回転操作を m 回連続して行うことを意味している。

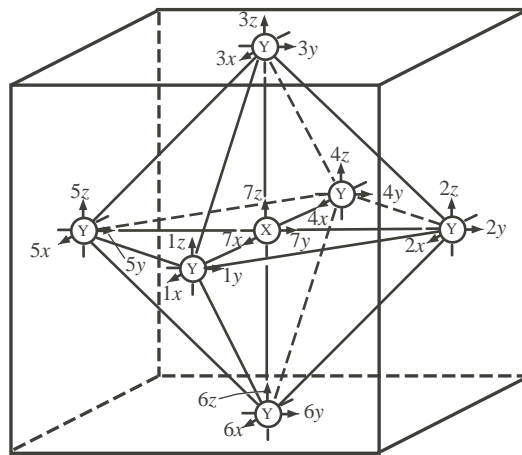


図 1: 正八面体分子 XY_6

h_1	E	$[x, y, z]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	identity transformation
h_2	C_{2x}	$[x, -y, -z]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[1\ 0\ 0]$
h_3	C_{2y}	$[-x, y, -z]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[0\ 1\ 0]$
h_4	C_{2z}	$[-x, -y, z]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[0\ 0\ 1]$
h_5	$C_3^{-1}[1\ 1\ 1]$	$[z, x, y]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	240° — rotation about $[1\ 1\ 1]$
h_6	$C_3[1\ 1\ \bar{1}]$	$[-z, x, -y]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	120° — rotation about $[1\ 1\ \bar{1}]$
h_7	$C_3[\bar{1}\ 1\ 1]$	$[-z, -x, y]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	120° — rotation about $[\bar{1}\ 1\ 1]$
h_8	$C_3[1\ \bar{1}\ 1]$	$[z, -x, -y]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	120° — rotation about $[1\ \bar{1}\ 1]$
h_9	$C_3[1\ 1\ 1]$	$[y, z, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	120° — rotation about $[1\ 1\ 1]$
h_{10}	$C_3^{-1}[1\ \bar{1}\ 1]$	$[-y, -z, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	240° — rotation about $[1\ \bar{1}\ 1]$
h_{11}	$C_3^{-1}[1\ 1\ \bar{1}]$	$[y, -z, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	240° — rotation about $[1\ 1\ \bar{1}]$
h_{12}	$C_3^{-1}[\bar{1}\ 1\ 1]$	$[-y, z, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	240° — rotation about $[\bar{1}\ 1\ 1]$

表 1: O_h 群の元 (1/4)

h_{13}	$C_{2d}[\bar{1} 1 0]$	$(-y, -x, -z)$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[\bar{1} 1 0]$
h_{14}	C_{4z}	$[y, -x, z]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	90° — rotation about $[0 0 1]$
h_{15}	C_{4z}^{-1}	$[-y, x, z]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	270° — rotation about $[0 0 1]$
h_{16}	$C_{2d}[1 1 0]$	$[y, x, -z]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[1 1 0]$
h_{17}	$C_{2d}[0 \bar{1} 1]$	$[-x, -z, -y]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[0 \bar{1} 1]$
h_{18}	$C_{2d}[0 1 1]$	$[-x, z, y]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[0 1 1]$
h_{19}	C_{4x}	$[x, z, -y]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	90° — rotation about $[1 0 0]$
h_{20}	C_{4x}^{-1}	$[x, -z, y]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	270° — rotation about $[1 0 0]$
h_{21}	$C_{2d}[\bar{1} 0 1]$	$[-z, -y, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[\bar{1} 0 1]$
h_{22}	C_{4y}^{-1}	$[z, y, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	270° — rotation about $[0 1 0]$
h_{23}	$C_{2d}[1 0 1]$	$[z, -y, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	180° — rotation about $[1 0 1]$
h_{24}	C_{4y}	$[-z, y, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	90° — rotation about $[0 1 0]$

表 1: O_h 群の元 (2/4)

h_{25}	I	$[-x, -y, -z]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	inversion
h_{26}	σ_x	$[-x, y, z]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	reflection in the plane (1 0 0)
h_{27}	σ_y	$[x, -y, z]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	reflection in the plane (0 1 0)
h_{28}	σ_z	$[x, y, -z]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	reflection in the plane (0 0 1)
h_{29}	$S_6[1\ 1\ 1]$	$[-z, -x, -y]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	60° — mirror rotation about [1 1 1]
h_{30}	$S_6^{-1}[1\ 1\ \bar{1}]$	$[z, -x, y]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	300° — mirror rotation about [1 1 $\bar{1}$]
h_{31}	$S_6^{-1}[\bar{1}\ 1\ 1]$	$[z, x, -y]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	300° — mirror rotation about [$\bar{1}$ 1 1]
h_{32}	$S_6^{-1}[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$	$[-z, x, y]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	300° — mirror rotation about [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1]
h_{33}	$S_6^{-1}[1\ 1\ 1]$	$[-y, -z, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	300° — mirror rotation about [1 1 1]
h_{34}	$S_6[1\ \bar{1}\ 1]$	$[y, z, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	60° — mirror rotation about [1 $\bar{1}$ 1]
h_{35}	$S_6[1\ 1\ \bar{1}]$	$[-y, z, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	60° — mirror rotation about [1 1 $\bar{1}$]
h_{36}	$S_6[\bar{1}\ 1\ 1]$	$[y, -z, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	60° — mirror rotation about [$\bar{1}$ 1 1]

表 1: O_h 群の元 (3/4)

h_{37}	$\sigma_d(\bar{1} 1 0)$	$[y, x, z]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(\bar{1} 1 0)$
h_{38}	S_{4z}^{-1}	$[-y, x, -z]$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	270° — mirror rotation about $[0 0 1]$
h_{39}	S_{4z}	$[y, -x, -z]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	90° — mirror rotation about $[0 0 1]$
h_{40}	$\sigma_d(1 1 0)$	$[-y, -x, z]$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(1 1 0)$
h_{41}	$\sigma_d(0 \bar{1} 1)$	$[x, z, y]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(0 \bar{1} 1)$
h_{42}	$\sigma_d(0 1 1)$	$[x, -z, -y]$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(0 1 1)$
h_{43}	S_{4x}^{-1}	$[-x, -z, y]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	270° — mirror rotation about $[1 0 0]$
h_{44}	S_{4x}	$[-x, z, -y]$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	90° — mirror rotation about $[1 0 0]$
h_{45}	$\sigma_d(\bar{1} 0 1)$	$[z, y, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(\bar{1} 0 1)$
h_{46}	S_{4y}	$[-z, -y, x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	90° — mirror rotation about $[0 1 0]$
h_{47}	$\sigma_d(1 0 1)$	$[-z, y, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	reflection in the plane $(1 0 1)$
h_{48}	S_{4y}^{-1}	$[z, -y, -x]$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	270° — mirror rotation about $[0 1 0]$

表 1: O_h 群の元 (4/4)

1.2 群の定義

$G_1 G_2 \cdots G_j$ は集合 \mathcal{G} の元であって、任意の 2 つの元 G_i, G_j のあいだに積と名づける演算 \circ が定義されており、次の 4 公理を満たすとき、集合 \mathcal{G} は群であると言う。

1. \mathcal{G} は演算に関して閉じている。
任意の 2 つの元 G_i と G_j の積 $G_j \circ G_i$ が \mathcal{G} に属する。
2. 結合律が成り立つ。
$$G_k \circ (G_j \circ G_i) = (G_k \circ G_j) \circ G_i$$
3. 単位元が存在する。
 \mathcal{G} の任意の元 G に対し $G_1 \circ G = G \circ G_1 = G$ となるような元 G_1 が \mathcal{G} のなかに存在する。以下 G_1 を単位元 E と呼ぶ。
4. 逆元が存在する。
 \mathcal{G} の任意の元 G に対し $G^{-1} \circ G = G \circ G^{-1} = E$ となるような元 G^{-1} が \mathcal{G} のなかに存在する。以下 G^{-1} を逆元と呼ぶ。

1.3 正八面体回転群 O

正八面体分子をそれ自身の上に重ねる 24 個の回転操作が群になっていることを示そう。ただし、群の定義にあらわれる演算は、回転を引き続き行うことを意味するものとする。回転操作 h_i に引き続き回転操作 h_j を行うことを、 $h_j \circ h_i$ (以下積の記号 \circ を省略して、単に $h_j h_i$ と書く) と書くことにする。まず第 3 の条件は、単位元を h_1 とすれば満たされる。 h_1 は何も回転しない操作という意味を持っていることから自明であろう。第 1、2、4 の条件を確かめるには、表 2 が役に立つ。この表には $h_j h_i$ なる演算を行った結果が示されている。一番上の行が h_i に、一番左側の列が h_j に相当し、それらの演算結果は h_i 行と h_j 列が交差したところに与えられている。たとえば、 $h_9 h_5$ と $h_5 h_9$ は h_1 であると読み取れる。このことは h_9 と h_5 とが互いに逆元であることを示している。さらに、各行、各列に 1 つだけ h_1 が存在することが見て取れる。したがって、第 4 の条件を満たしていることになる。第 1 の条件が満たされていることは、表中には h_1 から h_{24} までの元以外の元は一切含まれていないことから明らかである。最後に第 2 の条件はこの表 2 を繰り返し利用すれば確認できるが、ここでは省略する。以上のように正八面体分子をそれ自身の上に重ねる 24 個の回転操作が群をつくっていることが証明できた。この群は正八面体回転群 O と呼ばれている。24 個の回転操作を施しても XY_6 分子の X 原子の位置の 1 点は動かない。このように分子の少なくとも 1 点が動かないような対称操作だけからなる群を点群と呼ぶ。

さて表2は群表とか積表とか呼ばれるが、この作り方を簡単に説明する。例として、 h_2 と h_3 の積を考える。 h_2 は x 軸回りの 180° 回転であるから、図1における原子2は原子5、原子3は原子6、原子5は原子2、原子6は原子3の位置へ移動するが、その他の原子は動かない。これを

$$h_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 1 & 5 & 6 & 4 & 2 & 3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

と書くことにする。一方、 h_3 は y 軸回りの 180° 回転であるから、原子1は原子4、原子3は原子6、原子4は原子1、原子6は原子3の位置へ移動するが、その他の原子は動かない。したがって

$$h_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 4 & 2 & 6 & 1 & 5 & 3 \end{pmatrix} \quad (2)$$

となる。(1)(2)式より

$$h_3 h_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 4 & 2 & 6 & 1 & 5 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 1 & 5 & 6 & 4 & 2 & 3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 4 & 5 & 3 & 1 & 2 & 6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。これは原子1と原子4とが、また原子2と原子5とが入れ替わったこと、すなわち z 軸回りの 180° 回転(h_4)であることを示しており、 $h_3 h_2 = h_4$ を意味している。以上のような作業をすべての群元の積で行えば、表2で与えられる積表を作ることができる。

h_i

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2		1	4	3	6	5	8	7	10	9	12	11	14	13	16	15	18	17	20	19	22	21	24	23
3		4	1	2	7	8	5	6	11	12	9	10	15	16	13	14	19	20	17	18	23	24	21	22
4		3	2	1	8	7	6	5	12	11	10	9	16	15	14	13	20	19	18	17	24	23	22	21
5		8	6	7	9	12	10	11	1	4	2	3	17	20	18	19	21	24	22	23	13	16	14	15
6		7	5	8	10	11	9	12	2	3	1	4	18	19	17	20	22	23	21	24	14	15	13	16
7		6	8	5	11	10	12	9	3	2	4	1	19	18	20	17	23	22	24	21	15	14	16	13
8		5	7	6	12	9	11	10	4	1	3	2	20	17	19	18	24	21	23	22	16	13	15	14
9		11	12	10	1	3	4	2	5	7	8	6	21	23	24	22	13	15	16	14	17	19	20	18
10		12	11	9	2	4	3	1	6	8	7	5	22	24	23	21	14	16	15	13	18	20	19	17
11		9	10	12	3	1	2	4	7	5	6	8	23	21	22	24	15	13	14	16	19	17	18	20
12		10	9	11	4	2	1	3	8	6	5	7	24	22	21	23	16	14	13	15	20	18	17	19
13	h_j	15	14	16	21	23	22	24	17	19	18	20	1	3	2	4	9	11	10	12	5	7	6	8
14		16	13	15	22	24	21	23	18	20	17	19	2	4	1	3	10	12	9	11	6	8	5	7
15		13	16	14	23	21	24	22	19	17	20	18	3	1	4	2	11	9	12	10	7	5	8	6
16		14	15	13	24	22	23	21	20	18	19	17	4	2	3	1	12	10	11	9	8	6	7	5
17		18	20	19	13	14	16	15	21	22	24	23	5	6	8	7	1	2	4	3	9	10	12	11
18		17	19	20	14	13	15	16	22	21	23	24	6	5	7	8	2	1	3	4	10	9	11	12
19		20	18	17	15	16	14	13	23	24	22	21	7	8	6	5	3	4	2	1	11	12	10	9
20		19	17	18	16	15	13	14	24	23	21	22	8	7	5	6	4	3	1	2	12	11	9	10
21		24	23	22	17	20	19	18	13	16	15	14	9	12	11	10	5	8	7	6	1	4	3	2
22		23	24	21	18	19	20	17	14	15	16	13	10	11	12	9	6	7	8	5	2	3	4	1
23		22	21	24	19	18	17	20	15	14	13	16	11	10	9	12	7	6	5	8	3	2	1	4
24		21	22	23	20	17	18	19	16	13	14	15	12	9	10	11	8	5	6	7	4	1	2	3

 $h_j h_k = h_l$ ($j, k, l = 1, 2, 3, \dots, 24$) のとき、

$$h_{j+24} h_k = h_j h_{k+24} = h_{l+24}$$

$$h_{j+24} h_{k+24} = h_l$$

表 2: O_h 群の積表 $h_j h_i$

1.4 共役元と類

群 G の元 A を同じ群の 1 つの元 G によって変形した GAG^{-1} の形の元を A に共役な元という。また、元 A に共役な元すべての集合を A の共役類または単に類と呼ぶ。類は、その中の 1 個の元を代表として指定すれば定まる。1 つの類に属する元は、元系列

$$A, G_2AG_2^{-1}, G_3AG_3^{-1}, \dots, G_gAG_g^{-1} \quad (5)$$

を作ることで得られる(ただし、この中には同じ元が重複して現れる)。同じ類に属する元は同じ元系列を作り、異なる系列に混じって現れることは決してない。このようにして、群全体を異なる類に分けることができる。この操作を類別と言う。さっそく正八面体回転群 O を類別してみよう。 h_1 は単位元であるが、これだけで 1 つの類を作る。次に、 h_2 からできる共役元をすべて書いてみると、

G	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}
Gh_2G^{-1}	h_2	h_2	h_2	h_2	h_4	h_4	h_4	h_4	h_3	h_3	h_3	h_3
G	h_{13}	h_{14}	h_{15}	h_{16}	h_{17}	h_{18}	h_{19}	h_{20}	h_{21}	h_{22}	h_{23}	h_{24}
Gh_2G^{-1}	h_3	h_3	h_3	h_3	h_2	h_2	h_2	h_2	h_4	h_4	h_4	h_4

となるので、 $\{h_2, h_3, h_4\}$ は 1 つの類を作る。 h_2 は x 軸回りの 180° 回転であるから、この回転をオペレータ(演算子)としてみれば、群の任意の元 G により共役元を作るということは、オペレータ G によってオペレータ h_2 を相似変換することと同じ意味をもつ。したがって、 x 軸回りの 180° 回転から相似変換により得られる回転は、 y 軸回りの 180° 回転 h_3 と、 z 軸回りの 180° 回転 h_4 と捉えることができ、これらは似たもの同士、すなわち類と呼ぶことが妥当であると言える。

他の元に対して同様な操作を続けることにより、次の表 3 のように正八面体回転群 O を 5 個の類に類別することができる。

類	元											
E	h_1											
$8C_3$	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}				
$3C_2$	h_2	h_3	h_4									
$6C_4$	h_{14}	h_{15}	h_{19}	h_{20}	h_{22}	h_{24}						
$6C'_2$	h_{13}	h_{16}	h_{17}	h_{18}	h_{21}	h_{23}						

表 3: 正八面体回転群 O の類別

1.5 正八面体群 O_h

正八面体分子は 24 個の回転操作に対して回転対称性を持つが、さらに反転に対しても対称性 (反転対称性) を持つ。反転とは (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に移す操作であり、図 1 に則して言えば、原子 1 と原子 4、原子 2 と原子 5、原子 3 と原子 6 とを入替える操作である。表 1 の中で反転操作は h_{25} と書いてある。正八面体回転群 O に反転操作を加えると、以下の式で定義される h_{25} から h_{48} までの操作が増え、全体で 48 個の対称操作を有する正八面体群 O_h となる。

$$h_{k+24} = h_{25}h_k = h_k h_{25} \quad (k = 1, 2, 3, \dots, 24) \quad (6)$$

これらの対称操作は回転操作と反転操作からなるので回反と呼ばれる。48 個の対称操作に対する演算は、表 2 から

$$h_j h_k = h_l \quad (j, k, l = 1, 2, 3, \dots, 24) \text{ のとき、}$$

$$h_{j+24} h_k = h_j h_{k+24} = h_{l+24} \quad (7)$$

$$h_{j+24} h_{k+24} = h_l \quad (8)$$

のように求めることができる。なお、表 1 には Schönflies の記号を付加してある。例えば、反転操作 h_{25} に対して I を、また $h_{26}, h_{27}, h_{28}, h_{40}, h_{41}, h_{42}$ に対して鏡映 σ を付加している。これは、 $h_{26}, h_{27}, h_{28}, h_{40}, h_{41}, h_{42}$ が反転 I と回転 C_2 とからなる演算であり、演算結果が回転軸に垂直な面に対する鏡映となるからである。すなわち

$$\sigma \equiv IC_2 = C_2 I \quad (9)$$

となるからである。さらに

$$S_n \equiv \sigma C_n = C_n \sigma \quad (10)$$

で定義される回転鏡映と呼ばれる $S_n (n = 2, 3, 4, 6)$ なる記号も付加している。

$$S_2 = \sigma C_2 = IC_2 C_2 = I \quad (11)$$

$$S_3 = \sigma C_3 = IC_2 C_3 = IC_6^3 C_6^2 = IC_6^5 = IC_6^{-1} \quad (12)$$

$$S_4 = \sigma C_4 = IC_2 C_4 = IC_4^2 C_4 = IC_4^3 = IC_4^{-1} \quad (13)$$

$$S_6 = \sigma C_6 = IC_2 C_6 = IC_6^3 C_6 = IC_6^4 = IC_3^2 = IC_3^{-1} \quad (14)$$

なる関係式がある。そこで、例えば $h_{29} = h_{25} h_5 = IC_3^{-1}$ であるから h_{29} に対して S_6 なる記号を付加している。なお、上記のように反転 I は S_2 、また σ は回転角が 0° の回転鏡映 $S_1 = \sigma E = \sigma$ でもあるので、回反は回転鏡映により記述できる。したがって、正八面体分子は 24 個の純粋な回転と 24 個の回反 (あるいは回転鏡映) に対して対称性を持つとすることができる。

さて、ここで正八面体群 O_h を類別することにする。前回と同様に共役元を求めると、次表のように、正八面体回転群 O の 5 つの類のほか、新しい 5 つの類が加わることが示される。

類	元								
E	h_1								
$8C_3$	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}	
$3C_2$	h_2	h_3	h_4						
$6C_4$	h_{14}	h_{15}	h_{19}	h_{20}	h_{22}	h_{24}			
$6C'_2$	h_{13}	h_{16}	h_{17}	h_{18}	h_{21}	h_{23}			
I	h_{25}								
$8S_6$	h_{29}	h_{30}	h_{31}	h_{32}	h_{33}	h_{34}	h_{35}	h_{36}	
$3\sigma_h$	h_{26}	h_{27}	h_{28}						
$6S_4$	h_{38}	h_{39}	h_{43}	h_{44}	h_{46}	h_{48}			
$6\sigma_d$	h_{37}	h_{40}	h_{41}	h_{42}	h_{45}	h_{47}			

表 4: 正八面体群 O_h の類別

2 群の表現

2.1 正八面体回転群 O の行列表現

XY_6 分子の中心の原子に着目すると、正八面体回転群の 24 個の回転操作を作用させても、その位置を変えることがない。そこで、この原子の平衡位置からの変位 $[(7x), (7y), (7z)]$ (以下これらを単に $[x, y, z]$ と書く) を考えると、これらは 24 個の回転操作により $\pm x, \pm y, \pm z$ の種々の組み合わせでできる変位に変換されることになる。例えば h_2 を考えると、変位 $[x, y, z]$ は変位 $[x, -y, -z]$ に変換されるので、回転操作 h_2 は次のように行列を用いて表すことができる。

$$[x, -y, -z] = [x, y, z] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (15)$$

同様にして求めた正八面体回転群の 24 個すべての回転操作に対応する行列は表 1 の 4 列目と表 5 の T_1 で示される列に示してある。なお表 1 の 3 列目には変換された変位 (点ではない) も与えている。ここで対称操作の演算を考え、 $h_k h_j$ なる演算の結果 h_l ($j, k, l = 1, 2, \dots, 24$) となったとする。このとき h_j, h_k, h_l に対応する行列をそれぞれ $D(h_j), D(h_k), D(h_l)$ としたときに、行列の掛け算 $D(h_k)D(h_j)$ が $D(h_l)$ になることを表 5 を用いると確かめることができる。このとき、行列 $D(h_j)$ 等を群の表現行列と言う。また表現行列を作るために選んだ関数 (いまの場合変位 $[x, y, z]$) を表現の基底という。また行列の次元を表現の次元 (いまの場合 3 次元表現) と言う。

表現の基底は変位 $[x, y, z]$ だけに限るわけではなく、互いに 1 次独立な関数の組 $[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_d]$ で、対称操作に対して閉じていれば、すなわち

$$h_j \phi_\nu = \sum_{\mu=1}^d \phi_\mu D_{\mu\nu}(h_j) \quad (16)$$

であれば、どのようなものでも良い。というのは、 $h_l = h_k h_j$ のとき、

$$\begin{aligned} h_l \phi_\nu &= h_k h_j \phi_\nu = \sum_{\mu=1}^d h_k \phi_\mu D_{\mu\nu}(h_j) = \sum_{\lambda=1}^d \sum_{\mu=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\mu}(h_k) D_{\mu\nu}(h_j) \\ &= \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda [D(h_k)D(h_j)]_{\lambda\nu} \end{aligned} \quad (17)$$

であり、一方

$$h_l \phi_\nu = \sum_{\lambda=1}^d \phi_\lambda D_{\lambda\nu}(h_l) \quad (18)$$

であるから、(17) 式と (18) 式とを比較すると、 $D(h_l) = D(h_k)D(h_j)$ なる関係式が得られるからである。そこで次に、基底として二次式を使うことを考え

る。二次の多項式は $x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy$ の一次結合で書ける。 x^2, y^2, z^2 の1組は24個の対称操作で、 x^2, y^2, z^2 の組に変換され、 yz, zx, xy の1組は24個の対称操作でやはり、 yz, zx, xy の組に変換されることが確かめられる。そこで、まず後者の組を基として選び、表現行列を求めてみよう。結果は3次元表現となり表5の T_2 で示される列に与えてある。これらの表現行列は変位 $[x, y, z]$ を基底にして得られたものと比較すると、個々の行列としては同じ物があるが、集合としては互いに異なるので、互いに異値であると言う。互いに異値であることの確認は後ほど行う。

さて、 x^2, y^2, z^2 の組であるが、まず $x^2 + y^2 + z^2$ は24個の対称操作でまったく変換を受けないことが分かる。つまり表5の A_1 で示される列に与えてあるように、表現行列は24個の1という行列(1次元行列)の集合(1次元表現)となる。このような表現を特に恒等表現と呼ぶ。 x^2, y^2, z^2 の一次結合のうち $x^2 + y^2 + z^2$ を使ったので、独立な一次結合はあと2つとなる。たとえば、 $x^2 + y^2 - 2z^2$ と $x^2 - y^2$ とを基底にとる。これから表5の E のように2次元表現が得られる。

ここで表現論から証明される1つの定理を証明なしで使うことにする。詳しくは文献 [2] をみると良い。

定理1：与えられた群の異値既約表現の数は、その群の類の数に等しい。

ここで、異値表現と既約表現についての理解が必要である。まず、異値表現とは同値表現でない表現のことなので、同値表現から説明することにする。表現の基底を ψ (一般的には多次元) とした時の、群元 G の表現行列を D (すなわち $G\psi = \psi D$) とする。いま ψ の要素の適当な一次結合をとり、新たに ψ' なる基底を作った時、 ψ' は、ある正則行列 T (逆行列をもつもの: $\det T \neq 0$) で $\psi' = \psi T$ のように書けるので、 $G\psi' = G\psi T = \psi DT = \psi' T^{-1} DT$ となる。すなわち基底を ψ' とした時の群元 G の表現行列 D' は $D' = T^{-1} DT$ と書ける。この様に同値変換で結ばれる表現 (D と D') は互いに同値であるという。ある基底から、その要素の適当な一次結合をとって来て新たな基底を作り、それを基に新たな表現を作ったとしても、表現の見かけは異なるけれども実質は古い表現と同じであるということである。(1つのベクトルを2つの異なった座標から見たら成分は違って見えるが、もともとのベクトルは1つであることに似ている。) 次に既約表現について説明する。既約表現とは、基底の1次結合をどのように

とっても、24個の回転操作に対応する24個の行列すべてを $\begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times \end{pmatrix}$ の

形または $\begin{pmatrix} \times & 0 & 0 \\ 0 & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times \end{pmatrix}$ の形にすることができない、ということである。こ

こで \times は必ずしも0でない数を意味する。既約で無い表現は可約表現と呼ば

れ、いくつかの既約表現に分ける (簡約する) ことができる。これまでに求めた A_1 、 E 、 T_1 、 T_2 表現は異値既約表現であるが、異値表現であることと既約表現であることは後ほど証明する。

さて、上に述べた定理から、正八面体回転群は5つの類をもつので5つの異値既約表現が存在することが導かれる。これまで4つは求めたので、残りはただ1つである。この残りの表現を求めるために、次の定理をやはり証明なしに用いる。

定理2：異値既約表現の次元数の2乗の和は、群の元の数に等しい。

群の元の数は24であり、1次元表現が1つ、2次元表現が1つ、3次元表現が2つであるから、求める既約表現の次元を d とすると、 $1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + d^2 = 24$ となり結局 $d = 1$ が得られる。ここでは天下りの的になるが、基底は3次式 xyz で与えられる。この基底で作られる既約表現を A_2 既約表現として表5に示す。

表現	A_1	A_2	E	T_1	T_2
基底	$x^2 + y^2 + z^2$	xyz	$[x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2]$	$[x, y, z]$	$[yz, zx, xy]$
h_1	1	1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
h_2	1	1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
h_3	1	1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
h_4	1	1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
h_5	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_6	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_7	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_8	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_9	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{10}	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{11}	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{12}	1	1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

表 5: O 群の既約表現 (1/2)

表現	A_1	A_2	E	T_1	T_2
基底	$x^2 + y^2 + z^2$	xyz	$[x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2]$	$[x, y, z]$	$[yz, zx, xy]$
h_{13}	1	-1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
h_{14}	1	-1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
h_{15}	1	-1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
h_{16}	1	-1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
h_{17}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{18}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{19}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{20}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
h_{21}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_{22}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_{23}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
h_{24}	1	-1	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

表 5: O 群の既約表現 (2/2)

2.2 既約表現

行列の対角要素の和を行列の跡と言うが、既約表現行列の跡を (単純) 指標 χ と呼んでいる。指標の持つ性質のうち3つを掲げておく。

性質1: h_1 の指標は、既約表現行列の次元に等しい。

性質2: 同じ類に属する対称操作は同じ指標を持つ。

性質3: 同値な表現の指標は等しい (異値な表現の指標は異なる)。

ここでは、性質2、3だけを証明しておこう。例えば、対称操作 A と B が共役であり、対称操作 U で $B = UAU^{-1}$ のように関係づけられているとし、また A 、 B 、 U に対応する表現行列を $D(A)$ 、 $D(B)$ 、 $D(U)$ とすると、 $\chi[D(B)] = \chi[D(U)D(A)D(U^{-1})] = \chi[D(A)D(U^{-1})D(U)] = \chi[D(A)]$ となる。したがって性質2が証明された。また、群元 G に対して2つの同値な表現 D 、 D' があったとする。このとき、 $D' = T^{-1}DT$ を満たす正則行列 T がある。したがって、 $\chi(D') = \chi(T^{-1}DT) = \chi(DTT^{-1}) = \chi(D)$ となり性質3が証明された。さて、性質2を使って、それぞれの既約表現の指標を類別に分類すると次表 (character table と呼ばれている) のようになる。

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1	T,R	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
E	2	-1	2	0	0		
T_1	3	0	-1	1	-1		
T_2	3	0	-1	-1	1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

表 6: O 群の CHARACTER TABLE

また、正八面体群 O_h の既約表現の character table を表7として与えておく。類の数が10であるから既約表現も ($A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$) の10個となる。反転操作に対して符号を変えないもの (偶表現: gerade 表現) と変えるもの (奇表現: ungerade 表現) とがそれぞれ5個ずつとなる。

さて、これまで表現行列を求めて、その行列から character table を作ってきた。ところが、求めてきた表現行列が既約か否かの判定は避けてきた。実は、表現行列をあらわに書かなくとも、指標に関する幾つかの定理から既約表現の character table を直接求めることができることが分かっている。したがって、適当な基底を基に表現行列を作ったときに、それが既約であるかどうかは、その指標を求め、それが character table に示される既約表現の指標と一致するかどうかで判断できる。つまり、例えば表6で与えられる character table はすでに求まっているわけで (Appendix 6.4 を参照)、これを既知のものとして受け入れるならば、適当な基底を考えて作った表5の表現がすべて異値の既約表現

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	T
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

表 7: O_h 群の CHARACTER TABLE

であることが、逆に示されることになる。

ここで、可約表現を既約表現に簡約するための方法を与えておく。ある基底を基に作った表現行列が、どのような既約表現を含むかをしらべる次のような式 (Magic Formula) がある。

$$q_\Gamma = \frac{1}{g} \sum_G \chi^{(\Gamma)}(G)^* \chi(G) \quad (19)$$

ここで、 q_Γ は既約表現 Γ が含まれる数を、 g は群元 G の数を、 $\chi^{(\Gamma)}(G)$ は既約表現 Γ の群元 G に対する指標を、 $*$ は複素共役を、 $\chi(G)$ は作った表現行列の群元 G に対する指標である。なお、和は群元 G でとる。この式はまた

$$q_\Gamma = \frac{1}{g} \sum_k h_k \chi^{(\Gamma)}(C_k)^* \chi(C_k) \quad (20)$$

のように書き直すことができる。ここで、 h_k は類 C_k に属する群元の数を、 $\chi^{(\Gamma)}(C_k)$ は既約表現 Γ の類 C_k に対する指標を、 $\chi(C_k)$ は作った表現行列の類 C_k に対する指標である。なお、和は類 C_k でとる。例えば、八面体回転群 O 群で $[x^2, y^2, z^2]$ の組を基底とした表現行列の指標を求めよう。表現行列は表 2 を参照することにより簡単に求まり、そこから指標が

$$\frac{E \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6C_4 \quad 6C_2'}{3 \quad 0 \quad 3 \quad 1 \quad 1}$$

のようになることが分かる。この表現は、表 6 の既約表現の指標とは異なるので、可約表現である。上記の指標から目の子でも、 $[x^2, y^2, z^2]$ の組を基底とした表現行列が A_1 表現 1 個と E 表現 1 個を含んでいることが理解できる。しかし、ここでは (20) 式を利用して機械的に求めてみよう。

$$\begin{aligned} q_{A_1} &= \frac{1}{24} \{1(1)(3) + 8(1)(0) + 3(1)(3) + 6(1)(1) + 6(1)(1)\} = 1 \\ q_{A_2} &= \frac{1}{24} \{1(1)(3) + 8(1)(0) + 3(1)(3) + 6(-1)(1) + 6(-1)(1)\} = 0 \\ q_E &= \frac{1}{24} \{1(2)(3) + 8(-1)(0) + 3(2)(3) + 6(0)(1) + 6(0)(1)\} = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{T_1} &= \frac{1}{24} \{1(3)(3) + 8(0)(0) + 3(-1)(3) + 6(1)(1) + 6(-1)(1)\} = 0 \\
q_{T_2} &= \frac{1}{24} \{1(3)(3) + 8(0)(0) + 3(-1)(3) + 6(-1)(1) + 6(1)(1)\} = 0
\end{aligned}
\tag{21}$$

となり、やはり $[x^2, y^2, z^2]$ の組を基底とした表現行列が A_1 表現 1 個と E 表現 1 個を含んでいることが分かる。

練習問題

次の指標を持つ表現を規約表現に簡約せよ。

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
χ	15	0	-1	1	1	9	0	1	-1	3

3 基準振動

3.1 基準振動と既約表現

基準振動は既約表現の基底になることを示す。原子変位の適当な一次結合をとれば、調和近似のもと、ある振動数 ω_λ で振動するモード、すなわち基準振動が得られる。いま基準振動を $Q_{\lambda s}$ としたときに、その運動方程式は

$$d^2/dt^2(Q_{\lambda s}) + \omega_\lambda^2(Q_{\lambda s}) = 0 \quad (22)$$

で与えられる。ここで、 λ は基準振動を区別するための記号で、 s は同じ振動数 ω_λ の基準振動を区別するための記号である。いま、 $Q_{\lambda s}$ に対称操作 R をほどこすと $RQ_{\lambda s}$ が得られるが、 $RQ_{\lambda s}$ で表される変位の幾何学的原子配置と、 R で表されるものとは全く同じであるから、当然同じ振動数 ω_λ を持つ。式で書くと

$$d^2/dt^2(RQ_{\lambda s}) + \omega_\lambda^2(RQ_{\lambda s}) = 0 \quad (23)$$

となり、時間 t と対称操作 R とが可換であると言える。 $RQ_{\lambda s}$ は群の要素の数だけ作ることができるが、必ずしも 1 次独立のものだけとは限らない。

1. 縮退がない場合

ω_λ で振動する基準振動 $Q_{\lambda s}$ が 1 つしかない場合、すべての $RQ_{\lambda s}$ は 1 次従属であり、 $RQ_{\lambda s}$ は $Q_{\lambda s}$ に数係数を掛けたものになる。もし 1 次従属でないものがあれば、同じ ω_λ なる振動数を持つ独立な基準振動があるということになり、縮退がないという仮定に反するからである。そして、対称操作 R は変位ベクトルの長さを変えないので、その数係数の絶対値は 1 に等しい。このように縮退のない基準振動 $Q_{\lambda s}$ は 1 次表現の基底となる。1 次表現をさらに簡約することはできないので、この表現は既約表現である。

2. 縮退がある場合

ω_λ で振動する基準振動が複数 n 個ある場合、その中の任意の 1 つの $Q_{\lambda s}$ に対称操作 R を施して得られる $RQ_{\lambda s}$ は、必ず n 個ある基準振動の 1 次結合で書くことができる。もし書くことができずれば、 $RQ_{\lambda s}$ は ω_λ で振動していないことになってしまうからである。結局、 n 個ある基準振動を表現の基底とすることができる。このとき得られる表現（次元は縮退している基準振動の数と同じで n ）は既約表現となる。ただ、次のような注意が必要である。

注：異なる既約表現に属する基準振動が、原子の質量や原子間に働く力の大きさによって、たまたま同じ振動数 ω_λ で振動してしている場合があるかもしれない。これを偶然縮退という。このときは、 n 個ある基準振動の適当な 1 次結合をつくと、対称操作 R を施しても互いに混じり合

わない、いくつかの組に分かれるので、そのときの1次結合を新たな基準振動とすれば、それらはそれぞれ既約表現の基底となる。

以上、いずれにしても基準振動は既約表現の基底となることが分かる。

3.2 基準振動の決定 (分子振動)

原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z, \dots, sx, sy, sz]$ (s は原子の数) を考え、これを基底に選ぶと対称操作 β に対する表現行列 $T(\beta)$ が得られる。ここで、変位の大きさはすべて同じものとする (簡単のために大きさは1としてもよいが、あくまで微量)。この表現行列の成分は

$$T_{lm}(\kappa, \kappa' | \beta) = \delta_{\kappa, \kappa'} \beta_{lm} \quad (24)$$

で与えられる。ここで $\delta_{\kappa, \kappa'}$ は κ 番目の原子が対称操作 β によって κ' 番目の原子に移る場合は1となり、その他の原子に移る場合は0となることを意味している。また β_{lm} は原子の微小変位 $[x, y, z]$ を基底とした場合の対称操作 β に対する表現行列 β の lm 成分である (表1の4列目を参照)。したがって、表現行列 $T(\beta)$ は、 κ 行 κ' 列で指定される場所に3行3列の β 行列があるという形をとっており、全体で $3s$ 行 $3s$ 列の行列になっている。例えば、 $h_2 = C_{2x}$ の場合、(24) 式を具体的に書くと

$$[1x, 1y, 1z | 2x, 2y, 2z | \dots | 7x, 7y, 7z] \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

ただし、ここで $\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (25)$

となる。

ここで、基準振動が原子の微小変位の1次結合であることを、すなわち両者は、ある正則行列で結びついていることを思い起こそう。このことは、基準振動を基底として得られる表現行列と、微小変位を基底として得られる表現行列とは互いに同値であることを意味している。つまり、前者の表現行列 (すでに簡約されている) から得られる既約表現と後者の表現行列を簡約して得られる既約表現とを比べると、表現行列は互いに異なるが、指標は同じなので、既約表現の種類と数は全く同じであることが分かる。したがって、後者の表現行列 [(24) 式で与えられる] を求めて、それを Magic Formula で簡約すれば、基準

振動を基底とした既約表現の種類と数とが求まる。例えば、 A_{1g} が 1 個、 T_{1u} が 2 個、 \dots のように簡約されれば、それらは、そのまま基準振動を基底とした既約表現の種類と数となる。

さらに、微小変位を基底とした表現を簡約したときに、ある既約表現 (Γ 表現とする) が 1 回しか現れない場合、その既約表現の基底は

$$\text{基底} = a \times \text{基準振動} \quad (\text{両辺}\Gamma\text{表現}) \quad (26)$$

のように、単なる数定数 a を除いて基準振動そのものとなることが分かる。というのは、もし、その基底が基準振動でないと仮定した場合、 Γ 表現に属する基準振動は 1 つしかないので、その基底は別の既約表現に属する基準振動で表されることになるが、それは基底が Γ 表現に属するという元々の前提に反するからである。既約表現の基底は、後に紹介する射影演算子で求まるので、基準振動を決めることができる。

一方、微小変位を基底とした表現を簡約したときに、ある既約表現 (Γ 表現とする) が複数回現れる場合を考える。いま、簡単のために 2 回現れるとする。上と同様な論理から、2 つの Γ 表現のそれぞれの基底 (基底 1 と基底 2) と、同じ Γ 表現に属する 2 つの基準振動 (基準振動 1 と基準振動 2 : 一般的に両者の振動数は異なる) とは、数定数を a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 として

$$\begin{aligned} \text{基底 1} &= a_1 \times \text{基準振動 1} + a_2 \times \text{基準振動 2} \\ \text{基底 2} &= b_1 \times \text{基準振動 1} + b_2 \times \text{基準振動 2} \end{aligned} \quad (27)$$

(すべて Γ 表現)

なる関係があることが分かる。微小変位を基底とした表現を簡約したときに、ある既約表現が複数回現れる場合、その既約表現の基底と基準振動とは 1 対 1 には対応しておらず、基底から基準振動を一義的に決定できない (対称性だけでは数定数を決めることができない)。

このように基準振動を求めるのに群論は万能ではないけれども、それでもいくつかの基準振動をきっちり決めてしまうことができる。すなわち、運動方程式を解かなくとも基準振動を決めてしまうことができる点に群論の威力がある。

3.3 正八面体分子 XY_6 分子の基準振動

XY_6 分子を実例にして具体的に基準振動を決めてみよう。 XY_6 分子を構成する原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z, \dots, 7x, 7y, 7z]$ を基底とした O_h 群の対称操作の表現を考える。この表現は一般的に可約表現であるので既約表現に簡約することにする。もし目見当で、原子の微小変位を互いに O_h 群の元によって決して移りあわないものの組に分けることができるならば、表現行列を一部分であるが簡約化することができるので、最終的に表現行列を既約表現に

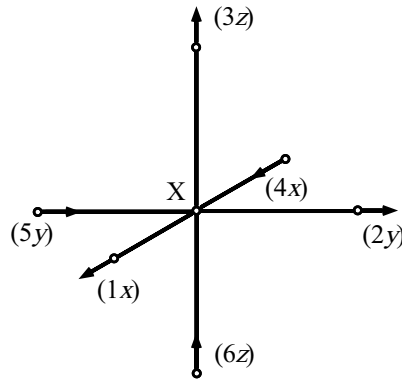


図 2: 正八面体分子 XY_6 の原子変位 $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$

簡約化するための第一歩となる。

1. 微小変位 $[7x, 7y, 7z]$

X 原子の微小変位の 3 つの成分 $[7x, 7y, 7z]$ は決して Y 原子の微小変位の成分とは混じり合わないことがわかる。 $[7x, 7y, 7z]$ は 1.2 節で示したように、 O 群での T_1 既約表現の基底になり、また反転に対して奇になるので O_h 群での T_{1u} 既約表現の基底になっている。

2. 微小変位 $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$ (軸方向の変位)

図 2 に示した原子の微小変位は O_h 群の対称操作によって互いに移り合うが、他の変位とは混じり合わないことがわかる。したがって、 $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$ だけで O_h 群の表現の基底となり得る。そこで実際に表現を作る。 h_{14} を例にとると

$$\begin{aligned}
 h_{14}[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z] &= [2y, -4x, 3z, 5y, -1x, 6z] \\
 &= [1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (28)
 \end{aligned}$$

として求まる。この表現行列の指標は 2 である。この例のように O_h 群の他の元に対する表現行列を作り、類別に指標を求めれば表 8 のようになる。この結果に Magic Formula を用いると、 $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$ を基底にとった時の表現が既約表現 A_{1g} 、 E_g 、 T_{1u} の 3 つに簡約されることが分かる。それぞれの既約表現の基底は、 $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$ の適当な 1 次結合となる。ところで、既約表現行列が分かっているときに、その既約表現の基底を求める演算子があ

類	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
指標	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

表 8: $[1x, 2y, 3z, 4x, 5y, 6z]$ を基底にとった時の表現行列の指標

る。次の式で定義される射影演算子 ($P_{l(m)}^{(\Gamma)}$:Projection Operater) がそれである。

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)} = \frac{d_\Gamma}{g} \sum_R D_{lm}^{(\Gamma)}(R)^* R \quad (29)$$

射影演算子は Γ 既約表現の l 番目の基底を得ることができ (証明は略)、上式で d_Γ は既約表現の次元、 g は群元の数、 $D_{lm}^{(\Gamma)}(R)$ は群元 R に対する既約表現行列の l, m 成分である。

まず A_{1g} 既約表現の基底を求めるために、射影演算子を微小変位 $[1x]$ にほどこしてみる。 A_{1g} 既約表現の表現行列は 1 次元でありすべて 1 なる値を持っている (表 5 を参照)。したがって、

$$P_{1(1)}^{(A_{1g})}[1x] = \frac{1}{48}(h_1 + h_2 + h_3 + \cdots + h_{48})[1x] \quad (30)$$

となる。ところで、群元による微小変位 $[1x]$ の変換を求めると表 9 のようになる。表の 2、6 列には原子 1 の座標を $(1, 0, 0)$ としたときの群元による変換結果 (変換により移った先の原子の位置を表す) を、また 3、7 列には原子 1 の変位方向の群元による変換結果を (変換により移った先の原子の変位方向を表す) 示した。変換により移った先の原子の位置と変換により移った先の原子の変位方向から、4、8 列に示した $[1x]$ の変換結果が得られる。表 9 と (30) 式から、

$$P_{1(1)}^{(A_{1g})}[1x] = \frac{1}{6}(1x + 2y + 3z - 4x - 5y - 6z) \quad (31)$$

なる A_{1g} 既約表現の基底が求まる。次に E_g 既約表現の 1 番目の基底を求める。表 5 と E_g が偶表現であることを使うと

$$\begin{aligned} P_{1(1)}^{(E_g)}[1x] &= \frac{2}{48}[h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - \frac{1}{2}(h_5 + \cdots + h_{12}) \\ &+ h_{13} + h_{14} + h_{15} + h_{16} - \frac{1}{2}(h_{17} + \cdots + h_{24}) \\ &+ h_{25} + h_{26} + h_{27} + h_{28} - \frac{1}{2}(h_{29} + \cdots + h_{36}) \\ &+ h_{37} + h_{38} + h_{39} + h_{40} - \frac{1}{2}(h_{41} + \cdots + h_{48})][1x] \end{aligned} \quad (32)$$

が得られ、この式と表 9 から

$$P_{1(1)}^{(E_g)}[1x] = \frac{2}{12}[1x + 2y - 2(3z) - 4x - 5y + 2(6z)] \quad (33)$$

元	位置	方向	$[1x]$ の変換	元	位置	方向	$[1x]$ の変換
h_1	(1,0,0)	x	$1x$	h_{25}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$
h_2	(1,0,0)	x	$1x$	h_{26}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$
h_3	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$	h_{27}	(1,0,0)	x	$1x$
h_4	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$	h_{28}	(1,0,0)	x	$1x$
h_5	(0,0,1)	z	$3z$	h_{29}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$
h_6	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$	h_{30}	(0,0,1)	z	$3z$
h_7	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$	h_{31}	(0,0,1)	z	$3z$
h_8	(0,0,1)	z	$3z$	h_{32}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$
h_9	(0,1,0)	y	$2y$	h_{33}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$
h_{10}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$	h_{34}	(0,1,0)	y	$2y$
h_{11}	(0,1,0)	y	$2y$	h_{35}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$
h_{12}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$	h_{36}	(0,1,0)	y	$2y$
h_{13}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$	h_{37}	(0,1,0)	y	$2y$
h_{14}	(0,1,0)	y	$2y$	h_{38}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$
h_{15}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$	h_{39}	(0,1,0)	y	$2y$
h_{16}	(0,1,0)	y	$2y$	h_{40}	(0,-1,0)	$-y$	$-5y$
h_{17}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$	h_{41}	(1,0,0)	x	$1x$
h_{18}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$	h_{42}	(1,0,0)	x	$1x$
h_{19}	(1,0,0)	x	$1x$	h_{43}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$
h_{20}	(1,0,0)	x	$1x$	h_{44}	(-1,0,0)	$-x$	$-4x$
h_{21}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$	h_{45}	(0,0,1)	z	$3z$
h_{22}	(0,0,1)	z	$3z$	h_{46}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$
h_{23}	(0,0,1)	z	$3z$	h_{47}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$
h_{24}	(0,0,-1)	$-z$	$-6z$	h_{48}	(0,0,1)	z	$3z$

表 9: $[1x]$ の変換

なる E_g 既約表現の 1 番目の基底が求まる。 E_g 既約表現の 2 番目の基底は

$$\begin{aligned}
P_{2(2)}^{(E_g)}[1x] &= \frac{2}{48}[h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - \frac{1}{2}(h_5 + \cdots + h_{12}) \\
&\quad - h_{13} - h_{14} - h_{15} - h_{16} + \frac{1}{2}(h_{17} + \cdots + h_{24}) \\
&\quad + h_{25} + h_{26} + h_{27} + h_{28} - \frac{1}{2}(h_{29} + \cdots + h_{36}) \\
&\quad - h_{37} - h_{38} - h_{39} - h_{40} + \frac{1}{2}(h_{41} + \cdots + h_{48})][1x] \quad (34)
\end{aligned}$$

から

$$P_{2(2)}^{(E_g)}[1x] = \frac{1}{8}[1x - 2y - 4x + 5y] \quad (35)$$

のように求まる。

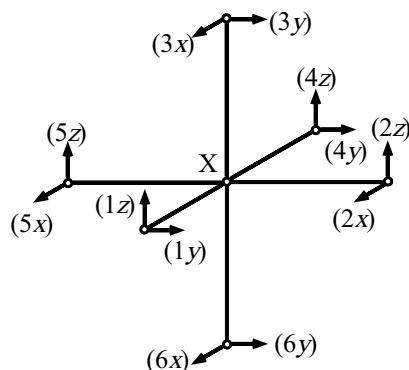


図 3: 正八対分子 XY_6 の原子変位 $[1y, 1z, 2x, 2z, 3x, 3y, 4y, 4z, 5x, 5z, 6x, 6y]$

T_{1u} 既約表現の基底も同様に求められる。ただし、上の例では変位 $[1x]$ に射影演算子を掛けて基底を求めているが、変位 $[1x]$ から出発すればいつでも基底が求まるとは限らない。すなわち、基底として求めた結果が 0 になってしまうことがある。このときは、他の変位 (例えば $[2y]$ など) に変えて試して行くことが必要となる。そのようにすると、 T_{1u} 既約表現の 3 つの基底が $1x + 4x$ 、 $2y + 5y$ 、 $3z + 6z$ のように求まる。

3. 微小変位 $[1y, 1z, 2x, 2z, 3x, 3y, 4y, 4z, 5x, 5z, 6x, 6y]$ (軸と垂直な変位)

図 3 に示した原子の微小変位は O_h 群の対称操作によって互いに移り合うが、他の変位とは混じり合わないことがわかる。したがって、 $[1y, 1z, 2x, 2z, 3x, 3y, 4y, 4z, 5x, 5z, 6x, 6y]$ だけで O_h 群の表現の基底となり得る。これまでと同様な仕方で、この表現が T_{1g} 、 T_{1u} 、 T_{2g} 、 T_{2u} 既約表現に簡約でき、またそれぞれの既約表現の基底を求めると、表 10 の下から 4 段目以下の行に示した結果となる。

これまで求めてきた既約表現とその基底の結果を表 10 にまとめておく。まず、1 回しか現れない既約表現の基底は基準振動を与える。そして基底の係数の比は変位の振幅の比を与え、符号の正負は変位の位相が逆であることを意味している。このことから、いくつかの基準振動を図示すると図 4 のようになることが分かる。 A_{1g} モードは、振動のあらゆる瞬間において、正八面体の形が保たれて相似的に大きくなったり小さくなったりしているモードである。 $E_g(2)$ 、 $T_{2g}(3)$ 、 $T_{2u}(3)$ モードは 3 番目の原子と 6 番目の原子は平衡位置に止まったままのモードである。また $T_{1g}(3)$ モードは z 軸回りに分子全体が回転しているモードである。次に T_{1u} モードを考える。(27) 式を基底、基準振動が

既約表現	基底 (比例係数は除く)
T_{1u}	$7x$ $7y$ $7z$
A_{1g}	$1x + 2y + 3z - 4x - 5y - 6z$
E_g	$1x + 2y - 2(3z) - 4x - 5y + 2(6z)$ $1x - 2y - 4x + 5y$
T_{1u}	$1x + 4x$ $2y + 5y$ $3z + 6z$
T_{1g}	$2z - 3y - 5z + 6y$ $-1z + 3x + 4z - 6x$ $1y - 2x - 4y + 5x$
T_{1u}	$2x + 3x + 5x + 6x$ $1y + 3y + 4y + 6y$ $1z + 2z + 4z + 5z$
T_{2g}	$2z + 3y - 5z - 6y$ $1z + 3x - 4z - 6x$ $1y + 2x - 4y - 5x$
T_{2u}	$2x - 3x + 5x - 6x$ $-1y + 3y - 4y + 6y$ $1z - 2z + 4z - 5z$

表 10: $[1x]$ の変換

3 つある場合に拡張して、 i 番目 ($i = 1, 2, 3$) の基準振動について解くと

$$\text{基準振動 } i = \alpha_{i1} \begin{pmatrix} 7x \\ 7y \\ 7z \end{pmatrix} + \alpha_{i2} \begin{pmatrix} 1x + 4x \\ 2y + 5y \\ 3z + 6z \end{pmatrix} + \alpha_{i3} \begin{pmatrix} 2x + 3x + 5x + 6x \\ 1y + 3y + 4y + 6y \\ 1z + 2z + 4z + 5z \end{pmatrix}$$

となる。なお、この式の右辺には表 10 に示した 3 つの 3 次元表現 T_{1u} の基底を使っている。いま、 $\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha_{13} = 1$ とすると、基準振動 1 は分子全体の並進運動であることが分かり、これが探している基準振動の 1 つであると結論できる。しかし、あと残りの 2 つの基準振動 2 と 3 に関しては、1 次結合の取り方 (α_{21} 、 α_{22} 、 α_{23} 、 α_{31} 、 α_{32} 、 α_{33} の値) が分からないので、群論だけでは決めることができない。

微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z, \dots, 7x, 7y, 7z]$ をまるごと基底とした O_h 群の対称操作の表現が、どのような既約表現に簡約できるかを知る簡単な方法がある。(24) 式により表現行列をつくり、その指標を求め、それをもとに Magic Formula でどのような既約表現が含まれているかを調べる方法である。(24) 式

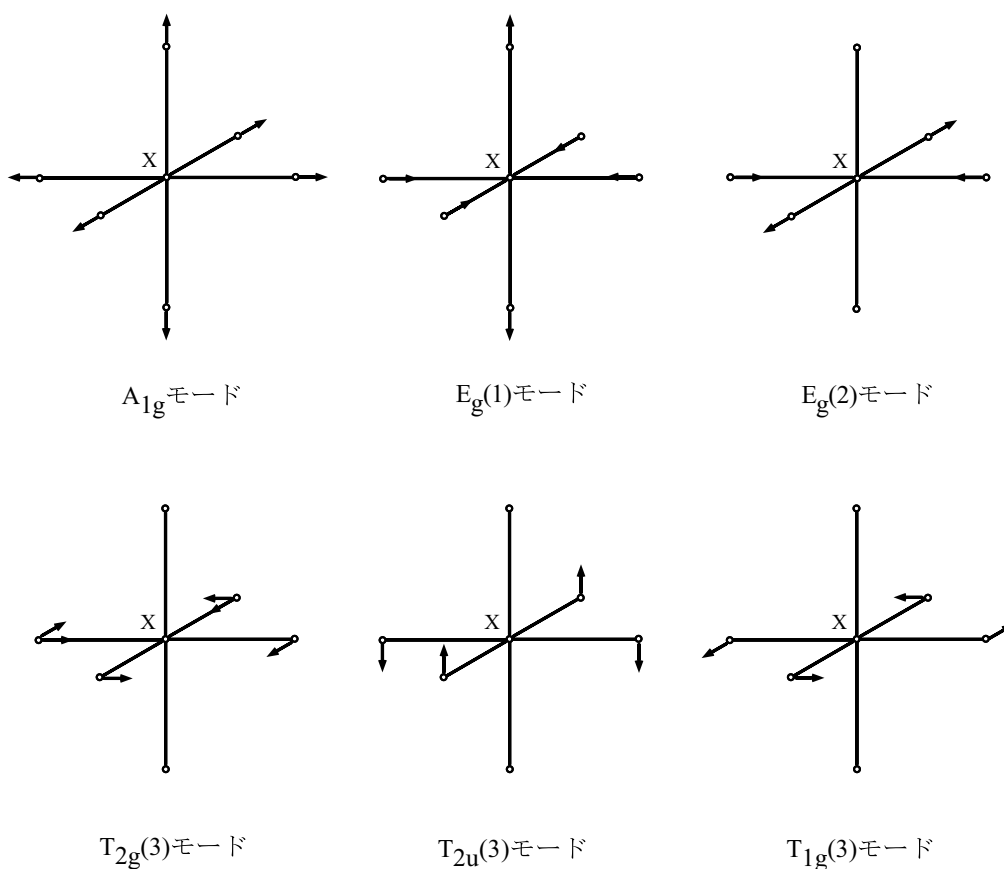


図 4: 基準振動の例。() 内の数字は基底の番号

により作られる表現行列の指標は

$$\chi(T(\beta)) = N_{\beta}\chi(\beta) \quad (36)$$

となる。ここで N_{β} は対称操作 β によって動かない原子の個数で、 $\chi(\beta)$ は微小変位 $[x, y, z]$ を基底とした場合の対称操作 β に対する表現行列 β の指標である。ここで、 $\chi(\beta)$ について考える。

1. β が純粋回転の場合

たとえば z 軸周りの角度 ϕ だけの純粋回転の場合、

$$\beta = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となり、 $\chi(\beta) = 1 + 2 \cos \phi$ となる。また、回転軸が z 軸でない場合には、上記の行列に適当な相似変換を行う必要があるが、相似変換により指標は変わらないので、やはり $\chi(\beta) = 1 + 2 \cos \phi$ となる。

2. β が回転鏡映の場合。

たとえば z 軸周りの角度 ϕ だけの回転鏡映の場合、

β	$1 + 2 \cos \phi$ 全体、並進、回転	β	$-1 + 2 \cos \phi$ 全体、並進	$1 - 2 \cos \phi$ 回転
E	3	$\sigma = IC_2$	1	-1
C_2	-1	$I = IE$	-3	3
C_3	0	$S_3 = IC_6^{-1}$	-2	2
C_4	1	$S_4 = IC_4^{-1}$	-1	1
C_6	2	$S_6 = IC_3^{-1}$	0	0

表 11: $\chi(\beta)$

$$\beta = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

となり、 $\chi(\beta) = -1 + 2 \cos \phi$ となる。回転軸が z 軸でない場合でも、やはり $\chi(\beta) = -1 + 2 \cos \phi$ となる。

以上の結果を表 11 の“全体”という欄に各対称操作についてまとめて示す。

ところで、分子内振動だけに注目するときには、分子全体の並進と回転を分離する必要がある。並進は対称操作により変位ベクトル $[x, y, z]$ と同じ変換を受けるので、その表現の指標は

1. β が純粹回転の場合

$$\chi(\beta) = 1 + 2 \cos \phi$$

2. β が回転鏡映の場合。

$$\chi(\beta) = -1 + 2 \cos \phi$$

となる。また分子全体の回転は軸性ベクトルで記述される。軸性ベクトルは、純粹回転に対してはベクトルのように変換するが、反転に対して符号を変えない。したがって、表現の指標は

1. β が純粹回転の場合

$$\chi(\beta) = 1 + 2 \cos \phi$$

2. β が回転鏡映の場合。

$$\chi(\beta) = 1 - 2 \cos \phi$$

となる。分子全体の並進と回転に関する指標は表 11 の“並進”および“回転”という欄に各対称操作についてまとめて書いておいた。

それでは実際に、 XY_6 型分子を例にとって以上の手続きにより指標を求めてみよう。この結果は表 12 のようになる。あとは Magic Formula で含まれている既約表現を求めるだけである。結局、分子内振動に限れば、 T_{1u} 表現が 2 個、 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 、 T_{2u} 表現がそれぞれ 1 個ずつ含まれていることが分かる。

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
N_β	7	1	3	3	1	1	1	5	1	3
全体	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\chi(T(\beta))$	21	0	-3	3	-1	-3	0	5	-1	3
並進	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
回転	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
分子内振動	15	0	-1	1	1	-3	0	5	-1	3

表 12: 微小変位をまるごと基底にとった時の表現行列の指標

3.4 赤外活性とラマン活性

光電場 E と物質の相互作用を表す相互作用のハミルトニアン H_E は

$$H_E = -(\mu_i E_i + \frac{1}{2}\alpha_{ij} E_i E_j + \frac{1}{3}\beta_{ijk} E_i E_j E_k + \dots) \quad (37)$$

と書ける。ここで μ_i は電気双極子モーメント μ (分子と電子の電気双極子モーメントの和) の i 成分で、 α_{ij} は電子分極率 α の ij 成分、 β_{ijk} は非線形電子分極率 β の ijk 成分である。

赤外活性

μ を発生する基準振動 Q を考えよう。この基準振動は (37) 式の右辺の第 1 項目から分かるように、その振動数と共鳴する電場 E と相互作用することができる。通常、格子振動の振動数は 10^{12} Hz 程度であるから、相互作用できる電場としては赤外領域の光電場ということになる。したがって、 μ を発生する基準振動のことを赤外活性モードであると言う。さて、どのような基準振動が μ_i を発生するのかを (赤外活性モードであるのかを) 調べるために、次のように μ を Q で展開する。

$$\mu_i = (\mu_i)_0 + (\partial\mu_i/\partial Q)_0 Q + (\partial^2\mu_i/\partial Q^2)_0 Q^2 + \dots \quad (38)$$

いま、展開式の Q の最低次の項 (右辺第 2 項目) だけを考える。 Q が μ_i を発生するためには、 $(\partial\mu_i/\partial Q)_0$ がゼロでないこと、すなわち結晶の持つ対象操作により Q が μ_i と同じように変換することが必要である。ところで、 μ_i は軸性ベクトルであるから、群表で T と書かれた既約表現に属する基準振動が赤外活性モードということになる。XY₆ 分子の場合 T_{1u} 既約表現に属するモードが赤外活性モードで、赤外吸収スペクトルとして観測され得る。

ラマン活性

物質に、角振動数が ω で j 方向に偏光した光電場 $[E_j(\omega)]$ を入射すると、(37) 式の右辺の第 2 項目から分かるように、物質内には電気双極子モーメント $p_i = -\partial H_E/\partial E_j = \alpha_{ij} E_j(\omega)$ が発生する。この p_i は振動しているので物質外部に光

を放出する (散乱現象)。ここで、 α が基準振動により揺らぐ場合を考えよう。 α を Q で展開すると

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + (\partial\alpha_{ij}/\partial Q)_0 Q + (\partial^2\alpha_{ij}/\partial Q^2)_0 Q^2 + \dots \quad (39)$$

のように書ける。いま、展開式の Q の最低次の項 (右辺第 2 項目) だけを考えて、 α_{ij} は基準振動の角振動数 ω_q と同じ振動数で揺らぐので、電気双極子モーメント $p_i = \alpha_{ij} E_j(\omega)$ は $\omega \pm \omega_q$ の角振動数成分を持つことになる。すなわち、 p_i から角振動数 $\omega \pm \omega_q$ を持って i 方向に偏光した光が放出されることになる。この現象をラマン散乱という。ところで、基準振動 Q がラマン散乱を引き起こすための条件は、すなわち Q がラマン活性モードであるための条件は、(39) 式から分かるように、 $(\partial\alpha_{ij}/\partial Q)_0$ がゼロでないこと、すなわち結晶の対称操作により Q が α と同じように変換することである。すなわち、群表で α_{ij} (i, j は x, y, z のいずれか) と書かれてある既約表現に属する基準振動がラマン活性モードである。XY₆ 分子の場合、 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 既約表現に属する基準振動がラマン活性であり、ラマン散乱スペクトルとして観測され得る。なお、 α_{ij} に対応するラマン活性モードを観測したい場合には、 j 方向に偏光した光 (通常レーザー光) を試料に入射して、試料から散乱されてくる光のうち i 方向に偏光しているものだけを取り出せば良い。 $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ (対称テンソル) であるから、 i 方向に偏光した光を試料に入射して、試料から散乱されてくる光のうち j 方向に偏光しているものだけを取り出しても良い。

4 空間群

4.1 空間群の構造

結晶を不変に保つ対称操作の集合は群をなし、その群を空間群 \mathcal{G} と言う。ルチル構造を持つ結晶 TiO_2 を例にとり空間群の構造を説明する。 TiO_2 の Bravais 格子は Tetragonal 格子であり、図 5 に示すように単位胞には 2 個の TiO_2 を含んでおり、その空間群は D_{4h}^{14} (Schönflies の記号) もしくは $P4_2/mnm$ (国際記号) という記号で表される。対称操作は、一般的に回転 β (純粹回転と回転鏡映とをまとめて単に回転とした) と並進 b とが組み合わさったものとなっており、以下これを $\{\beta|b\}$ のように表す。いずれかの Ti 原子の位置を原点にとると TiO_2 の構造を不変に保つ対称操作には次のようなものがある。まず

$$\mathbf{t} = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \quad (40)$$

で与えられる N^3 個の並進、すなわち $\{E|\mathbf{t}\} = \{E|n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3\}$ がある。ただし、ここで $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ は Tetragonal 格子の基本並進ベクトルであり、 n_1, n_2, n_3 は 0 から $N - 1$ までの整数である。なお、ここでは N^3 個の単位胞を考えており、表面の不都合を取り除くために周期境界条件を課している。また対称操作として

$$\begin{aligned} & \{E|0\}, \{C_{2z}|0\}, \{C_{2d}[110]|0\}, \{C_{2d}[\bar{1}10]\} \\ & \{I|0\}, \{\sigma_h|0\}, \{\sigma_d(110)|0\}, \{\sigma_d(\bar{1}10)|0\} \end{aligned} \quad (41)$$

がある。さらに

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2}(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3) \quad (42)$$

という中途半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ をともなう対称操作として

$$\begin{aligned} & \{C_{4z}|\boldsymbol{\tau}\}, \{C_{4z}^{-1}|\boldsymbol{\tau}\}, \{S_{4z}|\boldsymbol{\tau}\}, \{S_{4z}^{-1}|\boldsymbol{\tau}\} \\ & \{C_{2x}|\boldsymbol{\tau}\}, \{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}, \{\sigma_x|\boldsymbol{\tau}\}, \{\sigma_y|\boldsymbol{\tau}\} \end{aligned} \quad (43)$$

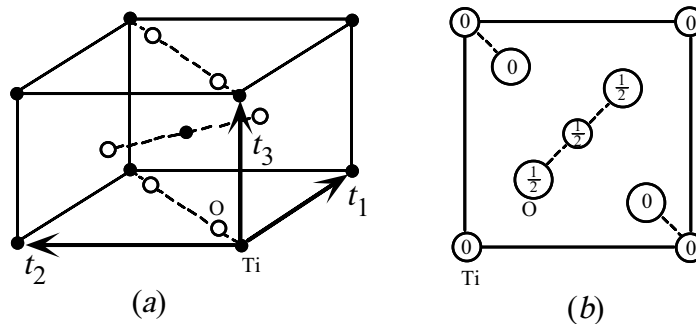


図 5: ルチル構造 TiO_2

がある。ここで、 x 、 y 、 z 軸は t_1 、 t_2 、 t_3 方向にとっている。以上、16 個の対称操作と並進操作を合わせると空間群は $16N^3$ 個の群要素から成り立っていることが分かる。

TiO₂ の例では中途半端な並進が現れる。この中途半端な並進は原点を移動させても決して消えないことが分かっている。このような空間群を非共型 (non-symmorphic) 空間群と呼ぶ。また、原点を適当に移動すれば中途半端な並進がなくなり並進ベクトルだけを含む群要素だけになる空間群を共型 (symmorphic) 空間群と呼ぶ。全部で 230 個ある空間群のうち、73 個が共型で、157 個が非共型である。ところで、TiO₂ の空間群の群要素のなかで、上にあげた 16 個の対称操作、つまり基本ベクトルで表される並進操作 t を除いた対称操作を空間群の代表元と言う。¹

ここで証明抜きで、対称操作の演算規則を与えておく。

$$\{\beta'|b'\}\{\beta|b\} = \{\beta'\beta|\beta'b + b'\} \quad (44)$$

この式を使うと $\{\beta|b\}$ の逆元が

$$\{\beta|b\}^{-1} = \{\beta^{-1}|\beta^{-1}b\} \quad (45)$$

であることが分かる。また原点を $\{E|a\}$ だけ移動させたとき、対称操作 $\{\beta|b\}$ は相似変換をうけ次のように変換されることも分かる。

$$\{E|a\}\{\beta|b\}\{E|a\}^{-1} = \{\beta|b + a - \beta a\} \quad (46)$$

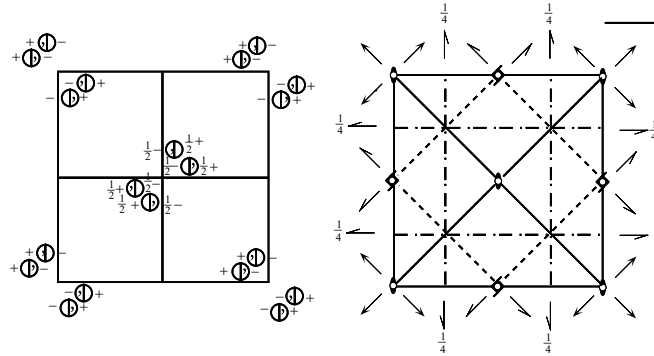
ところで、対称操作 $\{C_{4z}|\tau\}$ は 4 回の螺旋と呼ばれるが、このままではなぜそのように呼ばれるのかが理解しづらい。これは螺旋軸が先に選んだ原点を通っていないからである。螺旋軸の位置は International Tables for Crystallography を見ると良い。[3] 図 6 は International Tables の D_{4h}^{14} の部分を写したものである (2 つ左右に並んでいる図の各々で、左上が原点で、そこから下方が a 軸で右方向が b 軸である)。なお、対称操作の記号と符号の意味は図 7 に示した。図 6 を見ると 4 回の螺旋軸が、たとえば $t_1/2$ の位置にあることが分かる。したがって、(46) 式を用いて原点を $t_1/2$ に移動すると対称操作 $\{C_{4z}|\tau\}$ は

$$\begin{aligned} \{E|t_1/2\}\{C_{4z}|\tau\}\{E|t_1/2\}^{-1} &= \{C_{4z}|\tau + t_1/2 - t_2/2\} \\ &= \{C_{4z}|t_1 + t_3/2\} = \{C_{4z}|t_3/2\} \end{aligned} \quad (47)$$

となる。なお、最後の等式で基本ベクトルで表せる並進は並進操作に含まれているので除いておいた。この式から、 $\{C_{4z}|\tau\}$ が z 軸に 90° 回転したのち、その軸方向に基本並進ベクトルの半分だけ進ませるという対称操作であることが分かる。これが $\{C_{4z}|\tau\}$ を 4 回の螺旋と呼ぶ所以である。同様に原点移動を行

¹空間群 G を以下で説明する並進群 T を法として剰余類群 G/T を作ったときの代表元であると言うのが正確

$P4_2/mnm$, D_{4h}^{14} $4/mmm$ Tetragonal
 No. 136 $P4_2/m2/n2/m$ Patterson symmetry $P4/m m m$



Origin at centre (mmm) at $2/m 1 2/m$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$;

Symmetry operations

- | | | | |
|--|--|---|---|
| (1) 1 | (2) $2 \quad 0,0,z$ | (3) $4^+ \quad (0,0,\frac{1}{2}) \quad 0,\frac{1}{2},z$ | (4) $4^- \quad (0,0,\frac{1}{2}) \quad \frac{1}{2},0,z$ |
| (5) $2 \quad (0,\frac{1}{2},0) \quad \frac{1}{4},y,\frac{3}{4}$ | (6) $2 \quad (\frac{1}{2},0,0) \quad x,\frac{1}{4},\frac{3}{4}$ | (7) $2 \quad x,x,0$ | (8) $2 \quad x,\bar{x},0$ |
| (9) $\bar{1} \quad 0,0,0$ | (10) $m \quad x,y,0$ | (11) $4^+ \quad \frac{1}{2},0,z; \quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$ | (12) $4^- \quad 0,\frac{1}{2},z; \quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$ |
| (13) $n \quad (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad x,\frac{1}{4},z$ | (14) $n \quad (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \quad \frac{1}{4},y,z$ | (15) $m \quad x,\bar{x},z$ | (16) $m \quad x,x,z$ |

図 6: 空間群 D_{4h}^{14}

例えば、 $\{C_{4z}^{-1}|\tau\}$ は 4 回の螺旋、 $\{C_{2x}|\tau\}$ と $\{C_{2y}|\tau\}$ は 2 回の螺旋であることが分かる。

また対称操作 $\{\sigma_x|\tau\}$ は n グライド面 (Diagonal glide plane) と呼ばれているが、これもこのままでは意味がはっきりしない。 n グライド面は、図 6 を見ると $t_1/4$ のところにあることが分かるので、そこに原点を移動してみると

$$\begin{aligned} & \{E|t_1/4\}\{\sigma_x|\tau\}\{E|t_1/4\}^{-1} = \{\sigma_x|\tau + t_1/4 + t_1/4\} \\ & = \{\sigma_x|t_2/2 + t_3/2\} \end{aligned} \quad (48)$$

となり、 $\{\sigma_x|\tau\}$ は x 面で鏡映をとったのち、この面に平行に対角方向 (Diagonal 方向) に中途半端な並進 $t_2/2 + t_3/2$ をする対称操作であることが分かる。これが $\{\sigma_x|\tau\}$ を n グライド面と呼ぶ所以である。同じように原点移動により、 $\{\sigma_y|\tau\}$ も n グライド面であることが分かる。

さらに対称操作 $\{S_{4z}|\tau\}$ は単なる 4 回の回転鏡映であることを示そう。図 6 を見ると、回転鏡映の作用点が $t_1/2 + t_3/4$ で示される位置にある。そこに原点を移すと

$$\begin{aligned} & \{E|t_1/2 + t_3/4\}\{S_{4z}|\tau\}\{E|t_1/2 + t_3/4\}^{-1} \\ & = \{S_{4z}|\tau + t_1/2 + t_3/4 - t_2/2 + t_3/4\} = \{S_{4z}|0\} \end{aligned} \quad (49)$$

記号	回数	符号	右手系螺旋 並進	記号	回数	符号	右手系螺旋 並進
$\frac{1}{1}$	1回回転	なし	0	4	4回回転	◆	0
$\frac{1}{1}$	反転	○	0	4_1	4回螺旋	◆	$c/4$
2	2回回転	● (紙面に直交)	0	4_2	4回螺旋	◆	$2c/4$
		→ (紙面に平行)		4_3	4回螺旋	◆	$3c/4$
2_1	2回螺旋	● (紙面に直交)	$c/2$	$\frac{4}{4}$	4回回反	◆	0
		→ (紙面に平行)	$a/2$ または $b/2$	6	6回回転	●	0
		以下紙面に直交		6_1	6回螺旋	◆	$c/6$
3	3回回転	▲	0	6_2	6回螺旋	◆	$2c/6$
3_1	3回螺旋	▲	$c/3$	6_3	6回螺旋	◆	$3c/6$
3_2	3回螺旋	▲	$2c/3$	6_4	6回螺旋	◆	$4c/6$
$\frac{3}{3}$	3回回反	▲	0	6_5	6回螺旋	◆	$5c/6$
				$\frac{6}{6}$	6回回反	●	0

記号	対称面	符号		映進の性質
		投影面に直交	投影面に平行	
m	鏡映	—	└┘	
a, b	a, b, c	---	└┘└┘└┘	$a/2; b/2$
c	グライド面	なし	$c/2$; 菱面体の軸では $(a + b + c)/2$
n	n グライド面	-.-.-.-	└┘	$(a + b)/2, (b + c)/2, (c + a)/2$; 正方、立方では $(a + b + c)/2$ もある
d	ダイヤモンド グライド面	-.-.-.- -.-.-.-	└┘	$(a \pm b)/4, (b \pm c)/4, (c \pm a)/4$; 正方、立方では $(a \pm b \pm c)/4$ もある

図 7: 対称操作の記号と符号

となり、並進が消え、 $\{S_{4z}|\tau\}$ は単なる 4 回の回転鏡映であることがわかる。 $\{S_{4z}^{-1}|\tau\}$ も同様に 4 回の回転鏡映であることが証明できる。

4.2 並進群とその既約表現

結晶を不変に保つ (40) 式で表される並進操作は群をなす。この群は空間群の 1 部分でもあるので部分群となるが、この部分群を並進群 \mathcal{T} と呼ぶ。並進操作 $\{E|\mathbf{t}\} = \{E|n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3\}$ は 3 つの並進操作の積、すなわち

$$\{E|n_1\mathbf{t}_1\}\{E|n_2\mathbf{t}_2\}\{E|n_3\mathbf{t}_3\} \quad (50)$$

と書くことができ、しかも積の順番には依らない。また、ある単位胞を N 個の単位胞分移動させた時にまた元の単位胞に戻るという周期境界条件を課しているため、上記 3 つの積のいずれもが巡回群となっている。例えば第 1 周期の方向では

$$\{E|n_1\mathbf{t}_1\} = \{E|\mathbf{t}_1\}^{n_1} \quad (51)$$

のように並進操作がすべて $\{E|\mathbf{t}_1\}$ の累乗で書け、しかも

$$\{E|\mathbf{t}_1\}^N = \{E|N\mathbf{t}_1\} = \{E|0\} \quad (52)$$

となる。このような対称操作は群をなすことは証明されており、その群を巡回群と言う。また巡回群の既約表現はすべて 1 次元であることも分かっており、その指標は

$$\chi[\{\{E|\mathbf{t}_1\}^N\}] = [\chi\{E|\mathbf{t}_1\}]^N = \chi\{E|N\mathbf{t}_1\} = \chi\{E|0\} = 1 \quad (53)$$

を満たされなければいけない。なお、この式の 1 番目の等式には、既約表現が 1 次元である場合、群元の積の指標が群元の指標の積に等しいということを用いた。(53) 式は、 p_1 を整数として、第 1 周期方向についての並進群の既約表現の指標が

$$\chi_{p_1}\{E|\mathbf{t}_1\} = \exp\frac{2\pi ip_1}{N} \quad (54)$$

と書けることを要請する。第 2 周期方向と第 3 周期方向を含めて一般化すると、並進群の既約表現は 3 つの整数 p_1 、 p_2 、 p_3 を指定することによって定まると結論できる。つまり

$$\begin{aligned} \chi(\{E|\mathbf{t}\})_{p_1 p_2 p_3} &= \chi_{p_1 p_2 p_3}(\{E|\mathbf{t}_1\}^{n_1} \{E|\mathbf{t}_2\}^{n_2} \{E|\mathbf{t}_3\}^{n_3}) \quad (55) \\ &= \chi_{p_1}(\{E|\mathbf{t}_1\})^{n_1} \cdot \chi_{p_2}(\{E|\mathbf{t}_2\})^{n_2} \cdot \chi_{p_3}(\{E|\mathbf{t}_3\})^{n_3} \\ &= \exp\left[\frac{2\pi ip_1}{N}n_1 + \frac{2\pi ip_2}{N}n_2 + \frac{2\pi ip_3}{N}n_3\right] \end{aligned}$$

となる。この式を逆格子空間でのベクトル

$$\mathbf{k} = (p_1\mathbf{K}_1 + p_2\mathbf{K}_2 + p_3\mathbf{K}_3)/N \quad (56)$$

でまとめよう。ここで、 \mathbf{K}_1 、 \mathbf{K}_2 、 \mathbf{K}_3 は逆格子ベクトル \mathbf{K} の基本ベクトルであり、基本並進ベクトルとの間に

$$\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{t}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (57)$$

という関係がある。結局、並進群の既約表現の名前は \mathbf{k} で指定され、その指標 (1 次元表現なので既約表現そのものでもある) は

$$\chi^{\mathbf{k}}(\{E|\mathbf{t}\}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \quad (58)$$

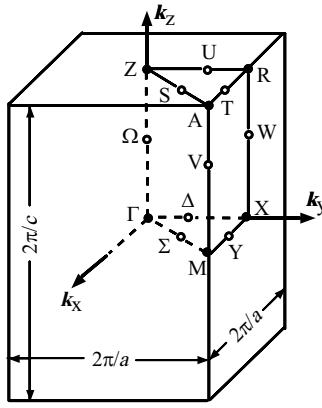


図 8: Tetragonal 格子の Brillouin 帯

で与えられる。

ところで、既約表現 k の基底 $\psi_{\mathbf{k}}$ は

$$\psi_{\mathbf{k}} = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (59)$$

となる。ここで、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子の周期を持った周期関数である。実際

$$\begin{aligned} \{E|\mathbf{t}\}\psi_{\mathbf{k}} &= \{E|\mathbf{t}\} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \psi_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (60)$$

となり、確かに (58) 式を満たしている。

4.3 小群 (k -群)

空間群 G の要素のうちで、 \mathbf{k} を不変に保つような対称操作、すなわち回転部分 β が

$$\beta \mathbf{k} \doteq \mathbf{k} \quad (61)$$

を満たす対称操作 $\{\beta|\mathbf{b}\}$ を考える。記号 \doteq は逆格子ベクトルの違いは許すことを意味する。このような対称操作だけを集めた集合はやはり群となる。この群は空間群の 1 部分でもあるので部分群となるが、この部分群を小群または k -群 $G(\mathbf{k})$ と呼ぶ。

ルチル構造を例にとり k -群を考えよう。図 8 は Tetragonal 格子の Brillouin 帯を表している。 \mathbf{k} が対称性が低い Brillouin 帯の一般の点ならば、その k -群は並進群 \mathcal{T} となる。なぜならば、 \mathbf{k} を不変に保つ回転操作が存在しないからである。逆に対象性が最も高い Γ 、 Z 、 A 、 M の各点では、 k -群は空間群そのものである。その中間の例えば、 Δ 点では、

$$\{E|0\}\{\sigma_h|0\}\{c_{2y}|\tau\}\{\sigma_x|\tau\} \quad (62)$$

に並進群 \mathcal{T} を付け加えた $4N^3$ 個の対称操作が k -群を作る。また X 点では (62) の他に

$$\{C_{2z}|0\}\{I|0\}\{c_{2x}|\tau\}\{\sigma_y|\tau\} \quad (63)$$

と並進群 \mathcal{T} を付け加えた $8N^3$ 個の対称操作が k -群を作る。

4.4 小群の既約表現と射線表現

k -群 $\mathcal{G}(k)$ の要素のうちで、回転部分 $\{\beta|0\}$ だけを集めて得られる集合は k -点群 $\mathcal{G}_0(k)$ と呼ばれる点群をなす (点群になることの証明は省略)。 k -点群の Γ 既約表現行列を $D^{(\Gamma)}(\beta)$ としたときに

$$D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})D^{(\Gamma)}(\beta) \quad (64)$$

が $\mathcal{G}(k)$ 群の既約表現となるかどうかを調べる。

$$\begin{aligned} D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta'|\mathbf{b}'\})D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{b}' + \mathbf{b})]D^{(\Gamma)}(\beta')D^{(\Gamma)}(\beta) \\ &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{b}' + \mathbf{b})]D^{(\Gamma)}(\beta'\beta) \end{aligned} \quad (65)$$

であり、また

$$\begin{aligned} D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta'|\mathbf{b}'\}\{\beta|\mathbf{b}\}) &= D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta'\beta|\beta'\mathbf{b} + \mathbf{b}'\}) \\ &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\beta'\mathbf{b} + \mathbf{b}')]D^{(\Gamma)}(\beta'\beta) \\ &= \exp(i\beta'^{-1}\mathbf{k} \cdot \mathbf{b} + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}')D^{(\Gamma)}(\beta'\beta) \\ &= \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] \\ &\times \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{b}' + \mathbf{b})]D^{(\Gamma)}(\beta'\beta) \end{aligned} \quad (66)$$

となる。したがって

1. 空間群が共型で、 k がブリルアン領域内部にある場合
 $\beta^{-1}\mathbf{k} = \mathbf{k}$ が成り立つ。
2. 空間群が共型で、 k がブリルアン境界にある場合
 K を逆格子ベクトルとして、 $(\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) = K$ が成り立ち、そして並進操作 \mathbf{b} が単なる並進ベクトルなので $(\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}$ は 2π の整数倍となる。
3. 空間群が非共型で、 k がブリルアン領域内部にある場合
 $\beta^{-1}\mathbf{k} = \mathbf{k}$ が成り立つ。
4. 空間群が非共型で、 k がブリルアン境界にある場合
 K を逆格子ベクトルとして、 $(\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) = K$ が成り立つ。一般的に \mathbf{b} は中途半端な並進ベクトルを含むので、 $(\beta^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}$ は 2π の整数倍とはならない。

の4つの場合のうち1,2,3の場合には、 $\exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] = 1$ となるので、(64)式が $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ 群の規約表現となることがわかる。また、4の場合には、 $D^{(\Gamma)}(\beta)$ の代わりに

$$\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta')\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) = \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}]\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) \quad (67)$$

を満たす規約表現 $\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)$ (既約射線表現)を作れば

$$D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) \quad (68)$$

が $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ 群の規約表現を与えることが(65)、(66)式から簡単に分かる。この規約表現は既約射線表現(irreducible ray representation)と呼ばれる。もちろんこの既約射線表現は上記1,2の場合にも適用できる。その場合 $\exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] = 1$ となるので既約射線表現 $\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)$ は \mathbf{k} -点群 $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ の規約表現 $D^{(\Gamma)}(\beta)$ と同型になる。なお、空間群に関する既約射線表現はKovalevによって表にまとめられている。[4](なおKovalevの表を使うときは、このテキストでの \mathbf{k} を $-\mathbf{k}$ と読み替える必要がある)

4.5 基準振動の決定(格子振動)

基準振動が規約表現の基底になることは以前に示した。ここでは1つの波動ベクトル \mathbf{k} で指定される基準振動だけを考えよう。すべての空間群の対称操作に対してこの基準振動が規約表現の基底となるわけではなく、空間群の部分群である \mathbf{k} -群の対称操作(つまり \mathbf{k} を不変に保つ対称操作)に対してだけ規約表現の基底となることは自明であろう。単位胞に s 個の原子があるとすると、結晶全体で自由度は $3sN^3$ となる。また異なる \mathbf{k} の数は N^3 だけあるので、ある \mathbf{k} で指定される基準振動の自由度は $3s$ となり、単位胞に属する原子の自由度 $3s$ と等しい。したがって、自由度の点から、1つの単位胞に属する原子の微小変位を基底にして \mathbf{k} -群の表現行列(一般的に可約)を作ることができそうである。 \mathbf{k} -群に属する対称操作 $\{\beta|\mathbf{b}\}$ を単位胞内のある1つの原子に施すと、その原子は他の場所に移動する。その結果、原子がその単位胞から外へ出て隣の単位胞に移動してしまふことがあり得る。したがって、単位胞に属する原子の微小変位だけで \mathbf{k} -群の表現行列の基底を作ることが一見無理のようにも見える。しかし、 \mathbf{k} は決まっているので、隣の単位胞との位相差は一意的に決まっており、位相差を考慮に入れれば隣の単位胞に移った原子の微小変位を元の単位胞の相当する原子の微小変位に引き戻すことができる。すなわち、単位胞に属する原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z \cdots sx, sy, sz]$ を基底として表現 $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ を作ることができるはずである。

以上のことを図9を参考にして確かめてみよう(詳しくは文献[5]を参照のこと)。図は単位胞に2個の原子を含んでいる簡単な結晶構造を2つの単位胞にわたって描いたものである。第1単位胞にある1番目の原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z]$

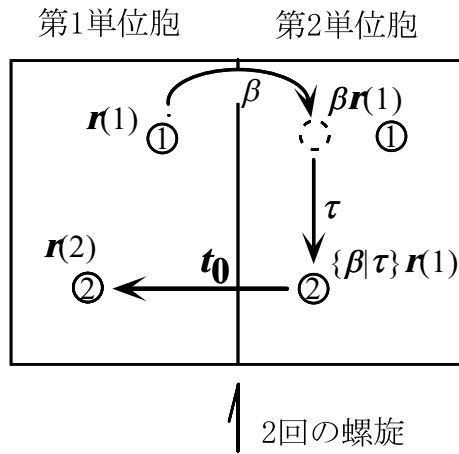


図 9: k -群に属する対称操作 $\{\beta|\tau\}$ の効果

を簡単に $[u_1]_1$ (内側の添字 1 は 1 番目の原子であることを、また外側の添字 1 は第 1 単位胞にあることを示す) と書くことにする。さて、第 1 単位胞にある 1 番目の原子 (位置ベクトルを $r(1)$ とする) を、第 2 単位胞にある 2 番目の原子に移すような対称操作 $\{\beta|\tau\}$ を考えよう。図 9 では対称操作として矢印で示すように 2 回の螺旋を考えており、 β は 180° 回転を、 τ は基本ベクトルの半分だけの中途半端な並進を意味している。第 1 単位胞にある 1 番目の原子の微小変位 $[u_1]_1$ に対して対称操作 $\{\beta|\tau\}$ をほどこすと、第 2 単位胞にある 2 番目の原子の微小変位 $[u_2]_2'$ へと変換される (変換された結果である変位に対してプライム記号を付けておく)。後者は $[u_1]_1$ に回転操作 β を行ったものとなるのは明らかである。したがって

$$[u_2]_2' = [u_1]_1 \beta \quad (69)$$

と書ける。ここで、 β は原子の微小変位 $[x, y, z]$ を基底とした場合の回転操作 β の表現行列であり、3 行 3 列の行列である (表 1 の 4 列目に示してある)。微小変位 $[u_2]_2'$ は第 1 単位胞にある 2 番目の原子 (位置ベクトルを $r(2)$ とする) の微小変位 $[u_2]_1'$ と波数ベクトル k で決まる位相差があるだけである。この位相差はそれぞれの原子の位置で決まる位相の差で与えられ、一方位相は並進群の既約表現 k の基底が $\psi_k = \exp(-ik \cdot r) u_k(r)$ であるから $\exp(-ik \cdot r)$ の部分によってだけ決まるので

$$\begin{aligned} [u_2]_2' &= [u_2]_1' \exp\{ik \cdot [r(2) - \{\beta|\tau\}r(1)]\} \\ &= [u_2]_1' \exp\{ik \cdot [r(2) - \beta r(1)]\} \exp(-ik \cdot \tau) \end{aligned} \quad (70)$$

となり、この式を用いれば第 2 単位胞に移った原子の微小変位を第 1 単位胞の相当する原子の微小変位に引き戻すことができる。実際、(69) 式と (70) 式から

$$[u_2]_1' = [u_1]_1 \beta \exp\{-ik \cdot [r(2) - \beta r(1)]\} \exp(ik \cdot \tau) \quad (71)$$

が得られる。この式には、第1単位胞内の原子の微小変位だけが現れていることに着目すべきである(引き戻しの効果)。これまで対称操作として $\{\beta|\tau\}$ を考えて来たが、 b を並進ベクトル t と中途半端な並進 τ の和として、対称操作 $\{\beta|b\}$ を考えると、(71)式は

$$[\mathbf{u}_2]_1' = [\mathbf{u}_1]_1 \beta \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(2) - \beta\mathbf{r}(1)]\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) \quad (72)$$

のように一般化できる。

次に同じ対称操作 $\{\beta|\tau\}$ により、 $\mathbf{r}(2)$ の位置にある第1単位胞にある2番目の原子は、第2単位胞の下にある単位胞(図示していない)の1番目の原子に移るので、同じような考え方で

$$[\mathbf{u}_1]_1' = [\mathbf{u}_2]_1 \beta \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(1) - \beta\mathbf{r}(2)]\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \tau) \quad (73)$$

が得られる。また $\{\beta|b\}$ を考え、上式を一般化すると

$$[\mathbf{u}_1]_1' = [\mathbf{u}_2]_1 \beta \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(1) - \beta\mathbf{r}(2)]\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) \quad (74)$$

が得られる。結局単位胞に2つの原子しかない場合には、第1単位胞に含まれる2つの原子の微小変位 $[\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2]$ を基底とした $\{\beta|b\}$ の表現は

$$\begin{aligned} \{\beta|b\}[\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2] &= [\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2]' \\ &= [\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2] \begin{pmatrix} 0 & \beta \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(2) - \beta\mathbf{r}(1)]\} \\ \beta \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(1) - \beta\mathbf{r}(2)]\} & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (75)$$

となる。ここで、単位胞を示す添字1は分かりきっているので落とした。 β は3行3列の行列なので、この表現は6行6列の行列となる。上式を単位胞に s 個の原子が含まれている場合に拡張すると、単位胞に属する原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z \cdots sx, sy, sz]$ を $[\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 \cdots \mathbf{u}_s]$ と略記して

$$\{\beta|b\}[\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 \cdots \mathbf{u}_s] = [\mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 \cdots \mathbf{u}_s] D(\mathbf{k}; \{\beta|b\}) \quad (76)$$

となる。ここで行列 $D(\mathbf{k}; \{\beta|b\})$ は \mathbf{k} -群の表現であり、その行列要素は

$$D_{lm}(\kappa\kappa'; \mathbf{k}; \{\beta|b\}) = \delta_{\kappa\kappa'} \beta_{lm} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) \quad (77)$$

である。この式で $\mathbf{r}(\kappa)$ と $\mathbf{r}(\kappa')$ はそれぞれ1つの単位胞内の κ 番目と κ' 番目の原子の位置ベクトルで、 $\delta_{\kappa\kappa'}$ は κ 番目の原子に対し対称操作 $\{\beta|b\}$ を施した場合 κ' 番目の原子に移る場合(並進 t は許す)1となり、その他の原子に移る場合は0となることを表す。また β_{lm} は既約表現行列 β の lm 成分であり、 \exp の項は位相差に起因する項である。 $D(\mathbf{k}; \{\beta|b\})$ 行列は、 κ 行 κ' 列で指定される場所に位相項(\exp の項)を掛けた3行3列の β 行列があるという形になっており、全体で $3s$ 行 $3s$ 列の行列になっている。なお、この行列が表現になっていることの

証明は以下にでてくる (80) 式の証明と類似しているのでここでは省略する。以上のように、単位胞に属する原子の微小変位 $[1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z \cdots sx, sy, sz]$ を基底として k -群の表現行列 $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ を作ることができることが分かった。この表現行列を既約表現に簡約し、そこから k -群の既約表現の基底を原子の微小変位の 1 次結合から作ることができる。もし、ある 1 つの k -群の既約表現に属する原子の微小変位の 1 次結合 (基底) がただ 1 個だけであれば、それは基準振動そのものとなる。

k -群全体を扱うのは大変なので、次のような行列を新たに定義する。

$$T(\mathbf{k}; \beta) \equiv \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) \quad (78)$$

この行列の要素は

$$\begin{aligned} T_{lm}(\kappa\kappa'|\mathbf{k}; \beta) &= \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})D_{lm}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) \\ &= \delta_{\kappa\kappa'}\beta_{lm} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \end{aligned} \quad (79)$$

となる。 $T(\mathbf{k}; \beta)$ 行列に関する群元の数は、独立な β の数となるので扱いやすくなる (TiO₂ の場合、 Γ 、 Z 、 A 、 M 点で 16 個、 X 点では 8 個、 Δ 点では 4 個だけとなる)。この行列の構造は $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 行列のものと位相 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})$ だけ異なるだけで、やはり $3s$ 行 $3s$ 列の行列になっている。また行列 $T(\mathbf{k}; \beta)$ は

$$T(\mathbf{k}; \beta') T(\mathbf{k}; \beta) = \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] T(\mathbf{k}; \beta'\beta) \quad (80)$$

のような関係を満たしており、射線表現となっていることが分かる (証明は Appendix を参照のこと)。この射線表現の言葉で、 $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 表現行列に含まれる k -群の Γ 既約表現 (表現行列を $D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ とする) の数 q_Γ を求めるための Magic Formula を書き下すと

$$q_\Gamma = \frac{1}{g} \sum_{\beta} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) \chi(\mathbf{k}; \beta) \quad (81)$$

となる (証明は Appendix を参照のこと)。ここで、 g は独立な β の数、また $\chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)$ と $\chi(\mathbf{k}; \beta)$ は、それぞれ既約射線表現行列 $\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) \equiv \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) \times D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ の指標と $T(\mathbf{k}; \beta)$ 行列の指標である。この式は、 q_Γ が $T(\mathbf{k}; \beta)$ 行列に含まれる Γ 既約射線表現の数であることをも示している。したがって、 $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 行列を k -群の既約表現に簡約するということと、 $T(\mathbf{k}; \beta)$ 行列を既約射線表現に簡約するということは等価であることが分かる。ところで、 $\chi(\mathbf{k}; \beta)$ は (79) 式から

$$\chi(\mathbf{k}; \beta) = \left(\sum_{\kappa} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa) - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \right) \chi(\beta) \quad (82)$$

と書ける。²ここで位相項の和は代表元 $\{\beta|\tau\}$ ³ によって、移動しない原子 (κ) についてだけとる。ただし、単位胞への引き戻しは許す。個々の原子により位相項の値は一般的に異なるので注意する必要がある。一方 $\chi(\beta)$ は微小変位 $[x, y, z]$ を基底とした場合の対称操作 β に対する表現行列 β の指標であり、表 11(27 ページ) の“全体”という欄にまとめてある。

さらに、 k -群の Γ 既約表現に属する原子の微小変位の 1 次結合 (基底) を求めるためには、射線表現の言葉で書いた射影演算子を用いることになる。この射影演算子は、それを κ 番目の原子の変位に作用させる場合は

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\beta} \tau_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)^* (\delta_{\kappa\kappa'} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\}) \beta \quad (83)$$

なる形をとる (証明は Appendix を参照のこと)。ここで、 d_{Γ} は Γ 既約射線表現の次元である。位相項の存在に注意すること。

²(36) 式では、位相差は考えなくて良く、位相項はすべて 1 であったので位相項の和は対称操作 β によって動かない原子の個数 N_{β} となっていた。

³ k -群の群要素 $\{\beta|b\}$ から基本ベクトルで表される並進操作 t を除いた対称操作、すなわち並進群 T を法として剰余類群 $\mathcal{G}(k)/T$ を作ったときの代表元を $\{\beta|\tau\}$ と書くことにする。TiO₂ の場合、 Γ 、 Z 、 A 、 M 点では (41) 式と (43) 式で与えられる 16 個、 X 点では (62) 式と (63) 式で与えられる 8 個、 Δ 点では (62) 式で与えられる 4 個に相当する。

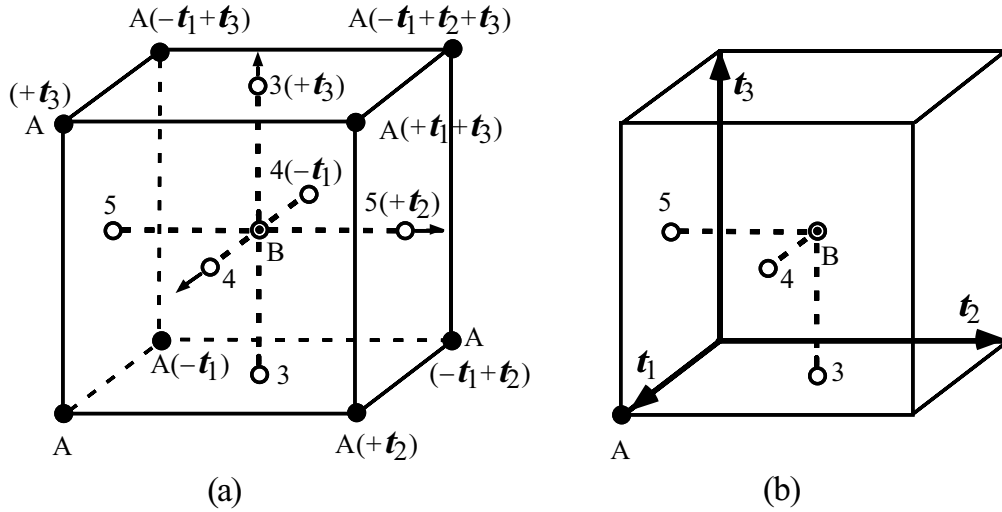


図 10: 立方晶ペロフスカイト型結晶 ABO_3

4.6 立方晶ペロフスカイト型結晶 ABO_3 の基準振動

立方晶ペロフスカイト型結晶 ABO_3 の一部を取り出すと、図 10(a) のように立方体の中央に B 原子があり、立方体の 8 つの頂点に A 原子があり、また 6 つの面心の位置に O 原子がある構造をとっている。ただし、単位胞は図 10(b) のような A 原子と B 原子と 3, 4, 5 と番号をつけた O 原子の 5 つだけで構成されている。空間群は $O_h^1(Pm\bar{3}m)$ であり、中途半端な並進を含まない共型のものである。実際、この空間群の対称操作は原点を原子 B の位置にとれば $\{h_1|0\}, \{h_2|0\} \cdots \{h_{48}|0\}$ とこれに並進操作を加えたものである。

立方晶の Brillouin 帯を図 11 に示す。ここでは Δ 点における k -群の代表元によって作られる射線表現を実際に求め、それを既約射線表現に分け、そこから基準振動を決めて行く。まず射線表現を求めよう。 Δ 点における k -群の代表元は $\{E|0\}$ の他に $\{C_{4y}|0\}, \{C_{4y}^{-1}|0\}, \{C_{2y}|0\}, \{\sigma_x|0\}, \{\sigma_z|0\}, \{\sigma_d(101)|0\}, \{\sigma_d(\bar{1}01)|0\}$ の合計 8 つの元がある。これらの代表元を類別し、得られた 5 つの類から 1 つずつ元を選び、それらによって A, B, 3, 4, 5 の各原子がどのように移行するかを表 13 にまとめた。ただし、対称操作を行うときの原点は原子 B の位置にとっている。表には、最初の単位胞に引き戻す操作が必要なところには位相項も書いておいた。たとえば、対称操作 $\{C_{4y}|0\}$ に対して A 原子は $A(-t_1)$ に移るが、最初の単位胞に引き戻すと元の A 原子に移すことができるので、(79) 式での $r(\kappa')$ の部分は $r(A)$ となる。また $r(\kappa)$ は移す前の A 原子の位置であるから $r(A)$ となる。結局

$$\begin{aligned}
 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(A) - C_{4y}\mathbf{r}(A)]\} &= \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(A) - (\mathbf{r}(A) - \mathbf{t}_1)]\} \\
 &= \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1)
 \end{aligned} \tag{84}$$

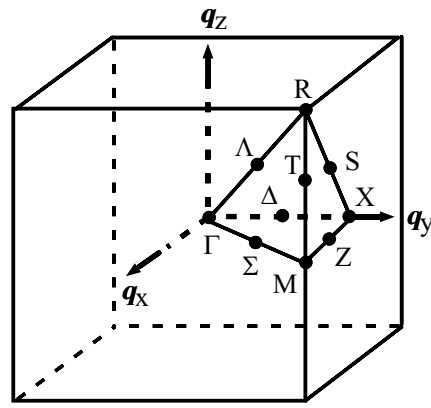


図 11: 立方晶の Brillouin 帯

なる位相項が必要となる。ただ、今の場合 k と t_1 とは互いに垂直であるため、この位相項は 1 となる。表 13 は射線表現を表しているのだが、この表を見ると、原子 A、B および 5 はそれ自身の成分で変換しあい、他の原子に移ることはない。これらは、それぞれ指標 $3, 1, -1, 1, 1$ を持つ。この射線表現を Δ 点での既約射線表現で簡約する。Kovalev の表を探せばこの既約射線表現が載っているが、 O_h 群は共型であるから、この既約射線表現はある点群と同型になっているはずである。代表元を見ればその点群が C_{4v} であることがわかる。表 14 として、この点群の character table を載せておいた。この表と Magic formula[(81) 式] から、指標 $3, 1, -1, 1, 1$ を持つ射線表現は、 $A_1 + E$ なる既約射線表現に簡約できることが分かる。また、表から原子 3、4 は互いに移り変わることがわかり、これらを基底とする射線表現の指標は $6, 0, -2, 2, 0$ となっている。したがって、この射線表現は $A_1 + B_1 + 2E$ なる既約射線表現に簡約できることが分かる。以上の結果から ABO_3 全体では、 $4A_1 + B_1 + 5E$ なる既約射線表現に簡約できることが分かる。ここで既約射線表現 B_1 は一度しか出てこないため、その基底は基準振動を与えることになる。射影演算子を用いて、変位 $3y$ から

$$P_{1(1)}^{(B_1)}[3y] = \frac{1}{8}(3y - 4y - 4y + 3y + 3y + 3y - 4y - 4y) = \frac{1}{2}(3y - 4y) \quad (85)$$

のように基準振動が求まる (位相項はすべて 1 になるので簡単に求まる)。この基準振動を図示すると図 12 のようになり、縦波であることが分かる。一方、 A_1 に属する基準振動は一意的に決まらないが、この表現が恒等表現であることに注意すれば、表 13 から、この基準振動は $A_y, B_y, 3y + 4y, 5y$ のしかるべき一次結合となるはずであり、縦波であることが分かる。また残りの E に属する基準振動は $A_x, A_z, B_x, B_z, 3x, 3z, 4x, 4z, 5x, 5z$ のしかるべき一次結合となるはずであり、横波であることが分かる。

$\{E 0\}$	$\begin{Bmatrix} C_{4y} 0 \\ C_{4y}^{-1} 0 \end{Bmatrix}$	$\{C_{2y} 0\}$	$\begin{Bmatrix} \{\sigma_x 0\} \\ \{\sigma_z 0\} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \{\sigma_d(101) 0\} \\ \{\sigma_d(\bar{1}01) 0\} \end{Bmatrix}$
	$\begin{Bmatrix} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1) \\ \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3) \end{Bmatrix}$	$\exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_3)]$	$\begin{Bmatrix} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1) \\ \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_3)] \end{Bmatrix}$
Ax	$-Az$	$-Ax$	$-Ax$	$-Az$
y	y	y	y	y
z	x	$-z$	z	$-x$
Bx	$-Bz$	$-Bx$	$-Bx$	$-Bz$
y	y	y	y	y
z	x	$-z$	z	$-x$
	$\begin{Bmatrix} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1) \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3)$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1) \end{Bmatrix}$
$3x$	$-4z$	$-3x$	$-3x$	$-4z$
y	y	y	y	y
z	x	$-z$	z	$-x$
	$\begin{Bmatrix} 1 \\ \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3) \end{Bmatrix}$	$\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1)$	$\begin{Bmatrix} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_1) \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_3) \end{Bmatrix}$
$4x$	$-3z$	$-4x$	$-4x$	$-3z$
y	y	y	y	y
z	x	$-z$	z	$-x$
$5x$	$-5z$	$-5x$	$-5x$	$-5z$
y	y	y	y	y
z	x	$-z$	z	$-x$

表 13: Δ 点における ABO_3 の射線表現の簡略表

微小変位 $[Ax, Ay, Az, Bx, By, Bz, 3x, 3y, 3z, 4x, 4y, 4z, 5x, 5y, 5z]$ をまるごと基底とした k -群の代表元によって作られる射線表現が、どのような既約射線表現に簡約できるかを知る簡単な方法がある。(79) 式により表現行列をつくり、その指標を求め、それをもとに Magic Formula でどのような既約表現が含まれているかを調べる方法である。(82) 式を復習の意味で再び書くと

$$\chi(\mathbf{k}; \beta) = \left(\sum_{\kappa} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa) - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \right) \chi(\beta) \quad (86)$$

となる。⁴ここで位相項の和は代表元 $\{\beta|\tau\}$ によって、移動しない原子 (κ) についてだけとる。ただし、単位胞への引き戻しは許す。個々の原子により位相項

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_2	1	-1	1	-1	1		α_{xy}
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

表 14: C_{4v} 点群の CHARACTER TABLE

⁴(36) 式では、位相差は考えなくて良く、位相項はすべて 1 であったので位相項の和は対称操作 β によって動かない原子の個数 N_β となっていた。

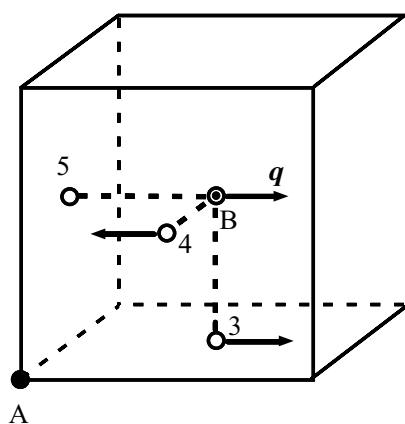


図 12: Δ 点における B_1 基準振動

の値は一般的に異なるので注意する必要がある。一方 $\chi(\beta)$ は微小変位 $[x, y, z]$ を基底とした場合の対称操作 β に対する表現行列 β の指標であり、表 11(29 ページ) の“全体”という欄にまとめてある。 Δ 点の基準振動を考える。(86) 式における位相項の和を対称操作 $\{C_4|0\}$ に対する場合に計算してみよう。原子 B と原子 5 は位置を変えないので位相項はそれぞれ 1 となる。原子 3, 4 は互いに移り変わるので、位相項の和には寄与しない。また原子 A は、隣の単位胞の $A(-t_1)$ に移るので引き戻しを考えなければいけない。しかし、引き戻しの方向が Δ 点の k と垂直になるため、位相項は 1 となる。結局、位相項の和は 3 となる。他の対称操作にも同様な考え方で、位相項の和を求め、ついで指標も求めると表 15 のようになる。この指標から Magic Formula を用いて Δ 点の射線表現行列を簡約すると、 $4A_1 + B_1 + 5E$ のようになることが分かる。

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
位相項の和	5	3	5	5	3
全体	3	1	-1	1	1
$\chi(T(\mathbf{k}; \beta))$	15	3	-5	5	3

表 15: 微小変位をまるごと基底にとった時の Δ 点の射線表現行列の指標

5 SrTiO₃

5.1 SrTiO₃ の構造相転移

SrTiO₃ は約 $T_N = 105$ K で高温相の Cubic 相から低温相の Tetragonal 相へ構造相転移することが知られている。Cubic 相の空間群は $O_h^1(Pm\bar{3}m)$ で Tetragonal 相の空間群は $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ である。Cubic 相では、前節でとりあげた ABO₃ 型の立方晶ペロフスカイト (perovskite) 型構造をとり、Tetragonal 相では図 13 のような構造をとる。すなわち、TiO₆ で作られる正八面体が z 軸回りに回転しており、上下左右で隣り合う TiO₆ 正八面体の回転方向は互いに逆向きになっている。見方を変えれば、[111] 方向に垂直な面上では回転の位相が揃っており、その等位相面の周期は Cubic 相の単位胞の 1 辺の長さを a とすると、 x, y, z 軸方向にそれぞれ $2a$ となっていることが分かる。そこで、この回転パターンを波で表現すると、その波数は $k = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ となり、結局 SrTiO₃ の構造相転移は Cubic 相での Brillouin 帯の R 点 (Brillouin 境界) における基準振動モードがソフト化することで説明できる。(図 11 を参照)

歴史的には、Unoki と Sakudo が ESR 実験を行い Tetragonal 相の空間群が $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ であると結論づけた。[6]、この実験事実をもとに、Fleury 等は R 点の Γ_{25} モードがソフト化することにより Tetragonal 相への構造相転移が起こるというモデルを提唱し、このモデルを用いて Tetragonal 相でのラマン散乱スペクトルを説明することに成功した。[7] さらに、Shirane と Yamada は中性子散乱実験により R 点の Γ_{25} モードを Cubic 相で直接観測し、このモードがソフト化していることを発見し、Fleury のモデルが正しいことを立証した。[8]

ソフトモードが関与する相転移とは次のようなイメージを持てばよい。すなわち、高温相におけるある特定の基準振動モードが温度の低下とともにその振動数を下げ、ついには振動数がゼロとなり、その基準振動モードの振幅がそのまま凍結してしまうことにより、低温相が実現されるという変位型相転移のイメージである。このような基準振動モードをソフトモードと言う。振動数が低くなるということは、弾性波の場合バネ定数が小さくなること、すなわち物質がやわらかくなることを意味するので、ソフト化という言葉遣いをするわけである。

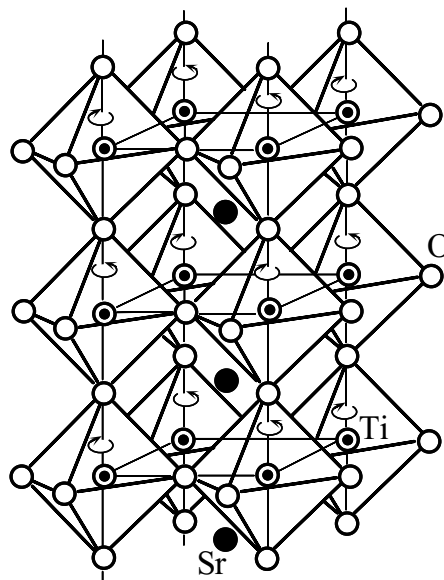


図 13: SrTiO₃ の結晶構造
Tetragonal 相

5.2 ラマン散乱、中性子散乱

ここでは Fleury 等の立てたモデルを扱う。TiO₄ 正八面体の z 軸回りの回転が基準振動であるとした時に、R 点のどの既約表現に属する基準振動モードがソフト化するのかについて考える。まず、すぐ分かるのは Cubic 相では図 13 に示した TiO₄ 正八面体の z 軸回りの回転の他に、これと全く等価な x 軸回りの回転も y 軸回りの回転も考えられる。すなわち関係する基準振動は 3 重に縮退しており、その既約表現は 3 次元表現であるということである。

さて、微小変位 $[Ax, Ay, Az, Bx, By, Bz, 3x, 3y, 3z, 4x, 4y, 4z, 5x, 5y, 5z]$ をまるごと基底とした k -群の代表元によって作られる射線表現の指標を (82) 式を利用して求めよう。R 点の k -群の代表元は 48 個あり、原点を原子 B の位置にとれば $\{h_1|0\}, \{h_2|0\} \cdots \{h_{48}|0\}$ である。これらの元を類別し、それぞれの類における射線表現の指標を求めると、表 16 が得られる (表では Kovalev の記号の代わりに Schönflies の記号を用い、また並進を表す 0 は省略した)。念のため、

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
位相項の和	5	2	1	1	-1	-3	0	1	1	3
全体	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\chi(T(\mathbf{k}; \beta))$	15	0	-1	1	1	9	0	1	-1	3

表 16: 微小変位をまるごと基底にとった時の R 点の射線表現行列の指標

位相項の和の求め方を対称操作 $\{C_4|0\}$ についてだけ説明しておく。 $\{C_4|0\}$ により原子 4、5 は互いに移り変わるので、位相項の和には寄与しない。また原子 B、3 は $\{C_4|0\}$ により全く移動しないので、それぞれ位相項は 1 となる。一方、A 原子は $A(-t_1)$ に移るので (84) 式で求めたように $\exp(-ik \cdot t_1)$ なる位相項が必要となる。今の場合 $k \cdot t_1 = (\pi/a, \pi/a, \pi/a) \cdot (a, 0, 0) = \pi$ であるから、この位相項は -1 となる。まとめると表 17 となり、位相項の和は $-1 + 1 + 1 = 1$ となる。

$\{C_4 0\}$	A	B	3	4	5
位相項	-1	1	1	0	0

表 17: 対称操作 $\{C_4|0\}$ による位相項

このようにして得られた射線表現の指標から、射線表現に含まれる既約射線表現を求める。まず O_h^1 群は共型であるから、既約射線表現はある点群と同型になる。代表元からその点群を探すと O_h 群であることがすぐに分かる。 O_h 群の character table はすでに表 7 に示した。この表と Magic formula[(81) 式]を用いることにより、射線表現には $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{1u} + 2T_{2g}$ なる既約射線表現が含まれていると結論できる。

元	位置	方向	位相項	[4y]	元	位置	方向	位相項	[4y]
h_1	(1,0,0)	y	1	$4y$	h_{25}	(-1,0,0)	$-x$	-1	$4y$
h_2	(1,0,0)	$-y$	1	$-4y$	h_{26}	(-1,0,0)	$-x$	-1	$-4y$
h_3	(-1,0,0)	y	-1	$-4y$	h_{27}	(1,0,0)	x	1	$-4y$
h_4	(-1,0,0)	$-y$	-1	$4y$	h_{28}	(1,0,0)	x	1	$4y$
h_{13}	(0,-1,0)	$-x$	1	$-5x$	h_{37}	(0,1,0)	y	-1	$-5x$
h_{14}	(0,1,0)	$-x$	-1	$5x$	h_{38}	(0,-1,0)	$-y$	1	$5x$
h_{15}	(0,-1,0)	x	1	$5x$	h_{39}	(0,1,0)	y	-1	$5x$
h_{16}	(0,1,0)	x	-1	$-5x$	h_{40}	(0,-1,0)	$-y$	1	$-5x$

表 18: [4y] の変換

さて、3次元表現 T_{1g} に属する基準振動モードを求めよう。(83)式で定義される射影演算子を用いる。 T_{1g} の表現行列は表 7 を見ると、軸性ベクトル R の変換行列で表すことができる。一方、表 1 の 4 列目には単なるベクトルの変換行列を与えてある。反転操作に対して両者の変換行列の符号は互いに異なる。そこで、表 1 の 4 列目で h_1 から h_{24} までのものは T_{1g} の表現行列としてそのまま使えるが、 h_{25} から h_{48} までのものは全体の符号を変えて使わねばならない。表現 T_{1g} の 3 番目の基底を [4y] から作る。表現行列の 3 行 3 列目に注目すると、そこが 0 の対称操作は射影演算子に寄与しないので [(83)式で $\tau_{33}^{(T_{1g})}(\mathbf{k}; \beta) = 0$ であるから]、残る対称操作としては表 18 に示したものだけである。この表には対称操作により [4y] がどのように変換されるかを、位相項 [(83)式で $\delta_{\kappa\kappa'} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\}$ の項] の効果も取り入れて示してある。この表から射影演算子 $P_{3(3)}^{(T_{1g})}(\mathbf{k})$ を [4y] に作用させた結果が

$$\begin{aligned}
P_{3(3)}^{(T_{1g})}(\mathbf{k})[4y] &= \frac{3}{48}[(1)(4y) + (-1)(-4y) + (-1)(-4y) + (1)(4y) \\
&+ (-1)(-5x) + (1)(5x) + (1)(5x) + (-1)(-5x) \\
&+ (1)(4y) + (-1)(-4y) + (-1)(-4y) + (1)(4y) \\
&+ (-1)(-5x) + (1)(5x) + (1)(5x) + (-1)(-5x)] \\
&= \frac{1}{2}(4y + 5x) \tag{87}
\end{aligned}$$

のように求まる。このようにして求めた T_{1g} 基準振動モード $4y + 5x$ がまさに図 13 に示した回転モードと同じであることがわかる。つまり、R 点の T_{1g} 既約表現に属する 3 重縮退している基準振動モードの 1 つ (いまの場合 3 番目の基底となるモード) がソフト化すると結論できる。[9]

次に、 T_{1g} 基準振動モードの 1 つがソフト化すると、低温相の空間群がどのようになるかを考える。低温相では、このモードが凍結して低温相の構造を決めることになるので、このモードは低温相の空間群に含まれる対称操作によって不変でなければいけない。つまり Cubic 相の対称操作のうち T_{1g} 基準振動モードの 1 つを不変に保つ対称操作だけが低温相の対称操作となるとい

$\{E 0\}$	$\{C_{4z} 0\}$ $\{C_{4z}^{-1} 0\}$	$\{C_{2z} 0\}$	$\{C_{2x} \tau\}$ $\{C_{2y} \tau\}$	$\{C_{2d}[\bar{1}10] \tau\}$ $\{C_{2d}[110] \tau\}$
3	1	-1	1	1
$\{I 0\}$	$\{S_{4z} 0\}$ $\{S_{4z}^{-1} 0\}$	$\{\sigma_z 0\}$	$\{\sigma_x \tau\}$ $\{\sigma_y \tau\}$	$\{\sigma_d[\bar{1}10] \tau\}$ $\{\sigma_d[110] \tau\}$
3	1	-1	1	1

表 19: 低温相での対称操作と T_{1g} 基準振動モードを基底とした表現の指標

うことである。 T_{1g} の表現行列の 3 行 3 列の値に着目して、以上のことを確かめてみよう。この値が 1 となるところ (あるいは並進を考えたときに 1 となり得るところ) だけが低温相の対称操作となる。具体的に話を進めよう。たと

えば、 $\{E|0\}$ に対する表現行列は $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ である。この行列の 3 行 3 列

の値は 1 なので、 $\{E|0\}$ は低温相の空間群の対称要素となる。また、 $\{C_{2x}|0\}$

に対する表現行列は $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ である。この行列の 3 行 3 列の値は 1 で

ないので、 $\{C_{2x}|0\}$ は低温相の空間群の対称要素とはならない。射線表現だけを考えた場合には議論はこれまでであるが、相転移を議論するときには k -群そのものの表現を扱わなければいけない。すなわち、基本並進ベクトルによる位相項 [(77) 式の $\exp(ik \cdot b)$] を念頭におかなければいけない。並進ベクトル τ として基本並進ベクトル t_1, t_2, t_3 や $t_1 + t_2 + t_3$ を考えれば、位相項として $\exp(-ik \cdot \tau) = -1$ がかかる。したがって、 $\{C_{2x}|\tau\}$ は、その k -群の表現行列の 3 行 3 列の値が 1 になるので、低温相の空間群の対称要素になるという結論が得られる。以上のように、Cubic 相の対称操作のうち T_{1g} 基準振動モードの 1 つを不変に保つ対称操作 (k -群の代表元) だけを取り出し、類に分けると表 19 のようになる。なお、表 19 には T_{1g} 基準振動モードを基底とした表現の指標を書きおいた (位相項 $\exp(-ik \cdot \tau) = -1$ を忘れないように)。

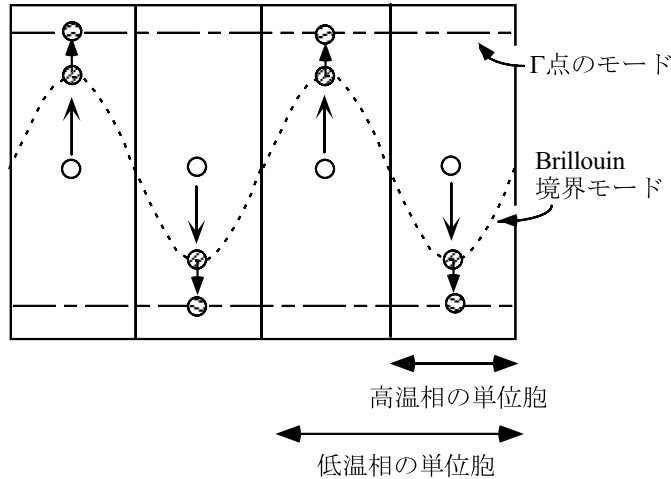
次に並進対称性に着目する。 $t'_1 = t_1 + t_2, t'_2 = t_2 + t_3, t'_3 = t_3 + t_1$ なる並進操作に対して、 $\exp(-ik \cdot t'_1) = \exp(-ik \cdot t'_2) = \exp(-ik \cdot t'_3) = 1$ となるので、低温相は t'_1, t'_2, t'_3 なる並進対称性を持っていると言える。これら t'_1, t'_2, t'_3 が低温相の新しい単位胞を決めることになる。この並進ベクトルから結晶格子は体心格子 (Innen zentrierung) であることが分かる。⁵ところで、表 19 において中途半端な並進 τ を伴う対称操作として t_1, t_2, t_3 や $t_1 + t_2 + t_3$ を考えたが、これらはすべて、 t_3 に低温相での (中途半端でな

⁵体心格子の場合は primitive でない Bravais 格子をとることが多い。その時、基本並進ベクトルとして新たに $t'_1 = t_1 + t_2, t'_2 = t_2 - t_1, t'_3 = 2t_3$ を採用する。すると、Cubic 相の単位胞の 1 辺の長さを a として、低温相の Bravais 格子の各辺の長さは相転移点直下で $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ となる。

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	(R_x, R_y)	α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	T_z	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	(T_x, T_y)	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

表 20: D_{4h} 群の CHARACTER TABLE

い) 並進ベクトルを足し引きしたものになっていることが分かる。たとえば、 $t_1 = t_1 + t_3 - t_3 = t'_1 - t_3$ となり、並進 t'_1 は並進群に含めなければならないので、 t_1 は t_3 で代表されることになる。結局、表 19 で τ と書いた所は、すべて t_3 とすべきである。このようにして得られた対称操作に対し、さらに原点を t_3 だけ移動すれば、 $\{E|0\}$ 、 $\{C_{4z}|0\}$ 、 $\{C_{4z}^{-1}|0\}$ 、 $\{C_{2z}|0\}$ 、 $\{C_{2x}|0\}$ 、 $\{C_{2y}|0\}$ 、 $\{C_{2d}[\bar{1}10]|0\}$ 、 $\{C_{2d}[110]|0\}$ 、 $\{I|t_3\}$ 、 $\{S_{4z}|t_3\}$ 、 $\{S_{4z}^{-1}|t_3\}$ 、 $\{\sigma_x|t_3\}$ 、 $\{\sigma_y|t_3\}$ 、 $\{\sigma_d[\bar{1}10]|t_3\}$ 、 $\{\sigma_d[110]|t_3\}$ となる。これらは Kovalev の D_{4h}^{18} の表にのっている代表元と同じものであることが分かり、低温相の空間群が $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ であると結論づけられる。



- 高温相の原子平衡位置
- ⊗ Brillouin境界モードの凍結の結果決まる低温相の原子平衡位置
- ⊙ 低温相の平衡位置からの振動 (Γ 点のモードとなる)

図 14: Brillouin 境界のモードと Γ 点のモードの関係

さて、 T_{1g} 基準振動モードが低温相でどのような既約表現に属する基準振動になるかを考える。 T_{1g} 基準振動モードは高温相では Brillouin 境界のモードで

あったが、低温相では Brillouin 中心すなわち Γ 点のモードとなる。図 14 を見れば理解できるであろう。したがって、 T_{1g} 基準振動モードを基底として作られる表現を簡約するとき、使うべき character table は D_{4h}^{18} の Γ 点の k -群の既約表現のものである。 D_{4h}^{18} の Γ 点の k -群の既約表現は点群 D_{4h} と同型であるから表 20 で示した点群 D_{4h} の character table を使えばよい。この表と表 19 と Magic Formula から

$$T_{1g} \rightarrow A_{1g} + E_g$$

なる関係 (適合関係) が得られる。つまり、高温相で 3 重縮退している T_{1g} モードが低温相では縮退の無い A_{1g} モードと 2 重縮退している E_g モードに分離することが分かる。ここで、Fleury のラマン散乱実験について説明する。単位胞の 1 辺の長さをたとえば 0.1nm とすれば、Brillouin 帯の大きさは、その逆数 $\pi/0.1 \text{ nm}^{-1}$ となる。一方、光散乱に用いる光の波長は 500nm 程度であるからその波数は、その逆数 $\pi/500 \text{ nm}^{-1}$ で与えられる。この波数は、Brillouin 帯の大きさから見れば、ほとんど Brillouin 中心 (波数が 0) のものと考えても良いことが分かる。したがって、光散乱で観測されるモードは、ほぼ Γ 点のモードだけと考えてよい。このことからすぐに分かることは、 SrTiO_3 の Cubic 相における Brillouin 境界 (R 点) の T_{1g} 基準振動モードはラマン散乱実験では測定できないということである。ところが、Tetragonal 相ではこの T_{1g} モードが Γ 点のモードである A_g モードと E_g モードとに分離する。両モードとも表 20 によれば両方ともラマン活性モードであるからラマン散乱実験で測定できる。 A_{1g} モードと E_g モードは相転移温度では、Tetragonal 相での T_{1g} モードとつながるので、それらの振動数はやはりゼロとなる。しかし、 T_{1g} モードが凍結した位置は低温相での A_{1g} モードと E_g モードの平衡位置となり、温度をさげるにつれ、この平衡位置でまた両モードは振動を始め、その振動数は徐々にゼロから回復する。つまり、両モードにハード化が見られるはずである。図 15 は Fleury のラマン散乱実験の結果で、まさにこのハード化が観測されている。[7] さて、中性子散乱実験では Brillouin 帯のすべてのモードを観測できるので、当然 Cubic 相における R 点での T_{1g} 基準振動モードを直接見てみようという気になる。図 16 は Shirane と Yamada による実験結果で、確かに $T_{1g}(\Gamma_{15}'$ モード) が温度の低下とともにソフト化していることが分かる。これにより、Fleury のモデルが正しいことが立証された。[8] 繰り返すが、Fleury 以来、このモードは $T_{1u}(\Gamma_{25}$ モード) と呼ばれているので十分注意すること。[9]

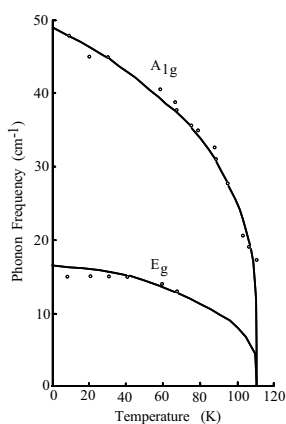


図 15: Tetragonal 相における A_{1g} モードと E_g モード

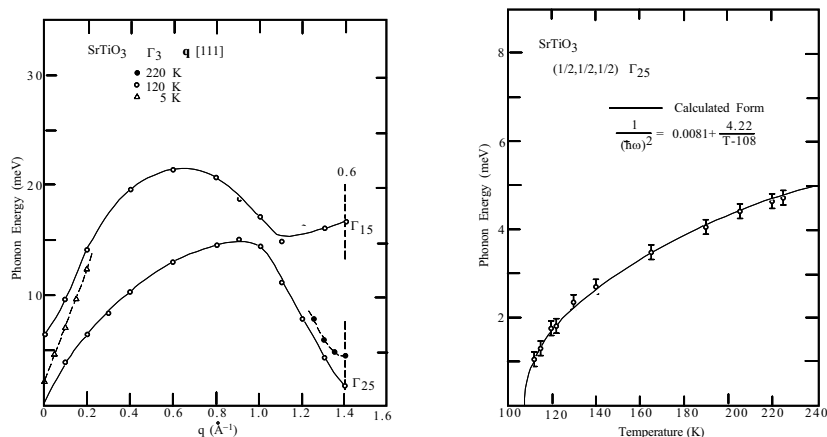


図 16: Cubic 相、R 点における T_{1u} モード

5.3 自由エネルギー

第 2 種の相転移を現象論的に扱う際に用いる理論として Landau の現象論がある。この理論では、まず order parameter Q を考える。order parameter とは物質の相転移を特徴づける物理量で、相転移温度 T_0 より高温の相ではゼロで、 T_0 より低温の相ではゼロでない値を持つものである。ソフトモードが相転移を引き起こす場合、このモードの振幅の平均値が Q となる。order parameter が決まったら、次に系の高温相で自由エネルギー F を考え、それを

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AQ^2 + \frac{1}{4}BQ^4 \quad (88)$$

のように Q で展開する。ここで、 F_0 は Q に依らない項である。そして、系の安定性のため Q の 4 次の項 B を正とし、また Q の 2 次の項の係数に対して α

を正の定数として

$$A = \alpha(T - T_0) \quad (89)$$

なる温度 T 依存性を持たせる。この自由エネルギーが最小になるように安定相が実現するというのが Landau の現象論である。実際、 $T > T_0$ の場合 $Q = 0$ で、 $T < T_0$ の場合 $Q^2 = -A/B (\neq 0)$ となる相が安定になる。

ところで、(88) 式には Q のついて 1 次と 3 次の項が含まれていない。この理由を説明する。order parameter Q が結晶の持つすべての対称操作に対して不変、つまり Q が恒等表現の基底であると仮定しよう。⁶すると、 Q が凍結しても結晶構造を変えないので相転移は起こらないことになってしまい、 Q が order parameter であるということに反してしまう。つまり、order parameter は決して、恒等表現の基底ではないということである。一方、自由エネルギーは結晶の持つ対称操作に対して不変 (恒等表現の基底) であるという要請から、 Q の 1 次の項は自由エネルギーに決して含まれないと言える。次に、自由エネルギーの中に Q の 3 次の項があると仮定しよう。すると、高温から相転移温度 T_0 に近づいたとき、 $A \simeq 0$ となり、高温相であるにもかかわらず $Q = 0$ の相が安定ではなくなってしまう。したがって、 Q の 3 次の項は自由エネルギーに決して含まれてはいけない。これを Landau 条件という。⁷

SrTiO_3 の Cubic 相での自由エネルギーを作ろう。 SrTiO_3 の場合、ソフトモードは 3 重に縮退した T_{1u} 既約表現に属するモードである。したがって、その基底である基準振動モードを Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 としたとき、これらのうちのどれをも特別扱いすることはできないので、これらすべてを order parameter として取り扱わなければいけない。

先にも述べたが、自由エネルギーは結晶の持つ対称操作に対して不変でなければいけない。まず並進対称性から来る制約を考えよう。 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 のそれぞれに、並進操作 $\{E|t\}$ を作用させると、(60) 式から分かるように、位相因子 $\exp(ik \cdot t)$ が掛かることになる。ただし、ここで k は R 点の波数ベクトルである。すると、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる奇数次数の積の式 (例えば Φ_1 、 Φ_1^3 、 $\Phi_1\Phi_2^2$ 、 $\Phi_1\Phi_2\Phi_3$ など) を作って、それに並進操作 $\{E|t\}$ を作用させると、位相因子 $\exp(ik \cdot t)$ の奇数乗が掛かることになる。ところで、 k は R 点の波数ベクトルであり、 $[\exp(ik \cdot t)]^2 = \exp(i2\pi) = 1$ となるので、位相因子は必ず $\exp(ik \cdot t)$ という形で残ってしまう。つまり、もし自由エネルギーにこのような奇数次式があれば、並進操作に対して不変ではなくなってしまう。したがって、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる奇数次式は自由エネルギーに含まれない (自動的に Landau 条件が満たされていることになる)。一方、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から偶数次数の積の式 (例えば Φ_1^2 、 Φ_1^4 、 $\Phi_1^2\Phi_2^2$ など) を作って、それに並進操作 $\{E|t\}$ を作用させても、位相因子は残らない (1 になる) ので、不変である。したがって、

⁶ 恒等表現とは 1 次元表現で、しかも結晶の持つすべての対称操作に対して指標が 1 である表現のことである。 O_h 群の場合 A_1 既約表現のことである。

⁷ Lifshits 条件も考慮すべきなのだが、ここでは省略している。詳しくは文献 [2] を参照のこと。

並進対称性から来る制約は、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる偶数次式しか自由エネルギーに含まれないということになる。

結晶の持つ対称操作は並進操作ばかりではない、つまり k -群の代表元である対称操作もある。後者に対しても自由エネルギーは不変でなければいけない。つまり、 k -群の代表元に対して、(88) 式の Q の 2 次の項に相当する項は、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 で作られる 2 次の不変式、 Q の 4 次の項に相当する項は、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 で作られる 4 次の不変式でなければいけない。

まず、2 次の不変式を求めよう。 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる 2 次式は Φ_1^2 、 Φ_2^2 、 Φ_3^2 、 $\Phi_1\Phi_2$ 、 $\Phi_2\Phi_3$ 、 $\Phi_3\Phi_1$ の 6 つである。これらを基底とした 6 次元表現 (一般に可約) をつくる。そしてこの表現にどのような既約表現が含まれるかを求める。上で示したように、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる偶数次の式は並進対称性によって不変であることから、偶数次式から作られる表現は、 k -点群 (k -群の群元のうち回転部分だけを集めた、すなわち並進をすべてゼロとした群) の既約表現で簡約できる。R 点の場合、 k -点群は O_h 点群である。さて、上で作った 6 次元表現は 2 次の対称表現と呼ばれ、その指標 $[\chi]^2(g)$ は

$$[\chi]^2(g) = \frac{1}{2}[\chi(g^2) + \chi(g)^2] \quad (90)$$

で求まる。[10] ここで群要素を g としたときに、 $\chi(g^2)$ は gg の指標であり、また $\chi(g)$ は g の指標である。既約表現 T_{1u} について $[\chi]^2(g)$ を求めると、表 21 のようになる。表 21 と表 7 と Magic Formula を用いると、対称表現が $A_{1g} + E_g + T_{2g}$ のように簡約できる。また射影演算子を用いると、 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} の基底をそれぞれ a_1 、 (e_1, e_2) 、 (t_1, t_2, t_3) とすると

$$\begin{aligned} a_1 &= \Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_3^2 \\ (e_1, e_2) &= (\Phi_1^2 + \Phi_2^2 - 2\Phi_3^2, \Phi_1^2 - \Phi_2^2) \\ (t_1, t_2, t_3) &= (\Phi_1\Phi_2, \Phi_2\Phi_3, \Phi_3\Phi_1) \end{aligned} \quad (91)$$

のようになることが分かる。ここで A_{1g} 既約表現だけが全対称既約表現であり、その基底は不変式になる。したがって、2 次の不変式は

$$\frac{1}{2}(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_3^2) \quad (92)$$

だけとなる。係数 (1/2) は、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 のいずれかで微分した時に、係数が 1 になるように書いているだけで本質的なものではない。以後、自由エネルギーにでてくる数係数も同じような意味で入れている。

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$[\chi]^2(g)$	6	0	2	0	2	6	0	2	0	2

表 21: 既約表現 T_{1u} から作られる対称表現の指標

対称表現	恒等表現の基底	不変式
$[A_{1g}]^2$	$(a_1)^2$	$(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_3^2)^2$
$[E_g]^2$	$(e_1)^2 + 3(e_2)^2$	$4(\Phi_1^4 + \Phi_2^4 + \Phi_3^4 - \Phi_1^2\Phi_2^2 - \Phi_2^2\Phi_3^2 - \Phi_3^2\Phi_1^2)$
$[T_{2g}]^2$	$(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$	$\Phi_1^2\Phi_2^2 + \Phi_2^2\Phi_3^2 + \Phi_3^2\Phi_1^2$

表 22: Φ_i の 4 次式から作られる恒等表現の基底

次に 4 次の不変式を求めよう。4 次の項は、2 次の項と 2 次の項を掛けたものから作られる。したがって、4 次の不変式は、上で求めた A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 既約表現の各々において、その基底から作られる対称表現に含まれる恒等表現の基底として得られる。具体的に求めてみよう。 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 既約表現の各々の既約表現の基底から作られる対称表現 (一般に可約) の基底は、 A_{1g} の場合は $(a_1)^2$ 、 E_g の場合は $(e_1)^2$ 、 $(e_1)(e_2)$ 、 $(e_2)^2$ 、 T_{2g} の場合は $(t_1)^2$ 、 $(t_2)^2$ 、 $(t_3)^2$ 、 $(t_1)(t_2)$ 、 $(t_1)(t_2)$ 、 $(t_1)(t_2)$ である。そして、それぞれの基底から射影演算子を用いて恒等表現 A_{1g} の基底を作ると表 22 のようになる。この表における $(a_1)^2$ 、 $(e_1)^2 + 3(e_2)^2$ 、 $(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$ の適当な 1 次結合が 4 次の不変式になるが、 B_1 、 B_2 を定数として、

$$\frac{1}{4}B_1(\Phi_1^4 + \Phi_2^4 + \Phi_3^4) + \frac{1}{2}B_2(\Phi_1^2\Phi_2^2 + \Phi_2^2\Phi_3^2 + \Phi_3^2\Phi_1^2) \quad (93)$$

のようにまとめることができる。結局自由エネルギーは

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_3^2) + \frac{1}{4}B_1(\Phi_1^4 + \Phi_2^4 + \Phi_3^4) + \frac{1}{2}B_2(\Phi_1^2\Phi_2^2 + \Phi_2^2\Phi_3^2 + \Phi_3^2\Phi_1^2) \quad (94)$$

となる。この自由エネルギーで B_2 が正の時、 $T < T_0$ では Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 のいずれか 1 つだけが 0 でなくなり、自発変位 Φ_s

$$\Phi_s^2 = -A/B (\neq 0) \quad (95)$$

が発生する。つまり、 SrTiO_3 の相転移を良く説明できていることが分かる。

さて、order parameter と他の物理量との結合を考える必要性に迫られることがある。たとえば、Brillouin 散乱では音響フォノンを観測するのだが、相転移に伴って音響フォノンに異常が見られることがある。第一に考えるのは、order parameter と音響フォノンを特徴づける歪 u_{ij} が結合しているために異常が現れているのではないだろうかということである。それを確かめるためには、order parameter と歪 u_{ij} の結合を考慮して自由エネルギーをつくらねばならない。ところで、歪 u_{ij} は 2 回のテンソルであるから、対称操作により分極率 α_{ij} と同じ変換を受ける。そして、表 7 から分極率が A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 既約表現の基底となっていることが分かる。それぞれの既約表現の基底をそれぞれ a_1 、 (e_1, e_2) 、 (t_1, t_2, t_3) とし、 α_{ij} を u_{ij} と読みかえると

$$a_1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$$

対称表現	恒等表現の基底	不変式
$[A_{1g}]^2$	$(a_1)^2$	$(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_3^2)(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})$
$[E_g]^2$	$(e_1)^2 + 3(e_2)^2$	$4(\Phi_1^2 u_{xx} + \Phi_2^2 u_{yy} + \Phi_3^2 u_{zz})$ $-\Phi_1 \Phi_2 u_{xy} - \Phi_2 \Phi_3 u_{yz} - \Phi_3 \Phi_1 u_{zx}$
$[T_{2g}]^2$	$(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$	$\Phi_1 \Phi_2 u_{xy} + \Phi_2 \Phi_3 u_{yz} + \Phi_3 \Phi_1 u_{zx}$

表 23: Φ_i の 2 次式と u_{jk} の 1 次式から作られる恒等表現の基底

$$\begin{aligned} (e_1, e_2) &= (u_{xx} + u_{yy} - 2u_{zz}, u_{xx} - u_{yy}) \\ (t_1, t_2, t_3) &= (u_{xy}, u_{yz}, u_{zx}) \end{aligned} \quad (96)$$

が得られる。ところで、 A_{1g} 、 E_g 、 T_{2g} 既約表現というのは、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 から作られる 2 次対称表現に含まれている既約表現と全く同じことに気が付く。このことから、order parameter の 4 次不変式を作ったのと全く同じ要領で、(91) 式と (96) 式を用いて、 Φ_i の 2 次式と u_{jk} の 1 次式から作られる恒等表現の基底を求めることができる。結果を表 23 に示す。この表における $(a_1)^2$ 、 $(e_1)^2 + 3(e_2)^2$ 、 $(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$ の適当な 1 次結合が 4 次不変式になるが、 G_1 、 G_2 、 G_3 を定数として、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}G_1(\Phi_1^2 u_{xx} + \Phi_2^2 u_{yy} + \Phi_3^2 u_{zz}) \\ &+ \frac{1}{2}G_2(\Phi_1^2(u_{yy} + u_{zz}) + \Phi_2^2(u_{zz} + u_{xx}) + \Phi_3^2(u_{xx} + u_{yy})) \\ &+ G_3(\Phi_1 \Phi_2 u_{xy} + \Phi_2 \Phi_3 u_{yz} + \Phi_3 \Phi_1 u_{zx}) \end{aligned} \quad (97)$$

のようにまとめることができる。同様に u_{ij} の 2 次式を基底として対称表現に含まれる A_{1g} 既約表現の基底を、(96) 式を用いて求めると表 24 のようになる。この表における $(a_1)^2$ 、 $(e_1)^2 + 3(e_2)^2$ 、 $(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$ の適当な 1 次結合が 2 次不変式になるが、 C_1 、 C_2 、 C_3 を定数として

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}C_1(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + C_2(u_{xx}u_{yy} + u_{yy}u_{zz} + u_{zz}u_{xx}) \\ &+ \frac{1}{2}C_3(u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2) \end{aligned} \quad (98)$$

のようにまとめることができる。結局、歪まで考慮した自由エネルギーは (94) 式に、(97) 式と (98) 式を加えたものとなる。[11]

対称表現	恒等表現の基底	不変式
$[A_{1g}]^2$	$(a_1)^2$	$(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})^2$
$[E_g]^2$	$(e_1)^2 + 3(e_2)^2$	$4(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2 - u_{xx}u_{yy} - u_{yy}u_{zz} - u_{zz}u_{xx})$
$[T_{2g}]^2$	$(t_1)^2 + (t_2)^2 + (t_3)^2$	$u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2$

表 24: u_{jk} の 1 次式から作られる恒等表現の基底

6 Appendix

6.1 $T(\mathbf{k}; \beta)$ が射線表現であることの証明

行列 $T(\mathbf{k}; \beta)$ が

$$T(\mathbf{k}; \beta') T(\mathbf{k}; \beta) = \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] T(\mathbf{k}; \beta) \quad (99)$$

のような関係を満たしており、射線表現となっていることを証明する。このためには、

$$\begin{aligned} & \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\mathbf{r}(\kappa')]\} \\ & = \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \end{aligned} \quad (100)$$

を証明すれば良い。これは

$$\begin{aligned} & \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\mathbf{r}(\kappa')]\} \\ & = \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa')] \exp[i\mathbf{k} \cdot \beta'\mathbf{r}(\kappa')] \exp[i\mathbf{k} \cdot \beta\mathbf{r}(\kappa)] \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa'')] \\ & = \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa')] \exp[i\beta'^{-1}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa')] \exp[i\beta'\mathbf{k} \cdot \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)] \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa'')] \\ & = \exp\{i[\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}] \cdot \mathbf{r}(\kappa')\} \exp\{i[\mathbf{k} - \beta'\mathbf{K}] \cdot \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)\} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa'')] \\ & = \exp[i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}(\kappa')] \exp[-i\beta'\mathbf{K} \cdot \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)] \exp[i\mathbf{k} \cdot \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)] \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(\kappa'')] \\ & = \exp\{i\mathbf{K} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \\ & = \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{t} + \boldsymbol{\tau})] \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \\ & = \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \\ & = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \\ & = \exp[i(\beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{b}] \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa'') - \beta'\beta\mathbf{r}(\kappa)]\} \end{aligned} \quad (101)$$

のようにして証明される。ただし、ここで逆格子ベクトル \mathbf{K} として $\mathbf{K} = \beta'^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}$ を満たすものを、また基本並進ベクトル \mathbf{t}_0 として $\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa) = \mathbf{t}_0 + \boldsymbol{\tau}$ を満たすものを取る (図9参照)。また \mathbf{b} は並進ベクトル \mathbf{t} と中途半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ に分けて考えている。

6.2 k -群における Magic Formula

(19)式に基づき、 $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 行列を k -群の Γ 既約表現に分けるためには Magic Formula

$$q_{\Gamma} = \frac{1}{gN^3} \sum_{\{\beta|\mathbf{b}\}} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) \quad (102)$$

を用いればよい。ここで、 q_{Γ} は $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 行列に含まれる Γ 既約表現の数、 g は並進群 \mathcal{T} を法として剰余類群 $\mathcal{G}(\mathbf{k})/\mathcal{T}$ を作ったときの代表元 $\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}$ の数 (41 ページの脚注を見よ : gN^3 は群元の数となる) であり、また $\chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ と $\chi(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ は、それぞれ Γ 既約表現行列 $D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ の指標と $D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ 行列の指標である。ところで、対称操作 $\{\beta|\mathbf{b}\}$ は、適当な並進ベクトル \mathbf{t} (独立なものは N^3 個ある) を用いると、 $\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}\{E|\mathbf{t}\}$ と書けるので、

$$\begin{aligned} & \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) \\ &= \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \\ &= \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \end{aligned} \quad (103)$$

となる。したがって

$$\sum_{\{E|\mathbf{t}\}} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) = N^3 \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \quad (104)$$

となり、

$$q_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \quad (105)$$

が得られる。これを

$$q_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \exp(+i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) \chi(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \quad (106)$$

と書き直し、斜線表現行列の定義式

$$T(\mathbf{k}; \beta) \equiv \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) D(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) D(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\}) \quad (107)$$

を用いれば、結局

$$q_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{\beta} \chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)^* \chi(\mathbf{k}; \beta) \quad (108)$$

を得る。ここで、 $\chi^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)$ と $\chi(\mathbf{k}; \beta)$ は、それぞれ既約射線表現行列 $\tau^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta) \equiv \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) D^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})$ の指標と $T(\mathbf{k}; \beta)$ 行列の指標である。なお、代表元 $\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}$ の数と独立な回転操作 β の数は同じなので、 g を独立な回転操作 β の数と読み替えることができる。

6.3 k -群における射影演算子

(29)式に基づき、 k -群の Γ 既約表現に属する原子の微小変位の1次結合(既約表現の基底)を求めるための射影演算子を考えると

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{gN^3} \sum_{\{\beta|\mathbf{b}\}} D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \{\beta|\mathbf{b}\} \quad (109)$$

となる。ここで、 d_{Γ} は Γ 既約表現の次元である。前ページでの議論と同じで、対称操作 $\{\beta|\mathbf{b}\}$ は、適当な並進ベクトル \mathbf{t} (独立なものは N^3 個ある)を用いると、 $\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}\{E|\mathbf{t}\}$ と書けるので、

$$\begin{aligned} D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \{\beta|\mathbf{b}\} \\ &= D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \exp(+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \\ &= D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \end{aligned} \quad (110)$$

となる。したがって、

$$\sum_{\{E|\mathbf{t}\}} D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\mathbf{b}\})^* \{\beta|\mathbf{b}\} = N^3 D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \quad (111)$$

となり、

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}} D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \quad (112)$$

が得られる。これを、前ページと同じような議論のもと

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\{\beta|\boldsymbol{\tau}\}} D_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \{\beta|\boldsymbol{\tau}\})^* \exp(+i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \quad (113)$$

と書き直し、斜線表現行列の定義式を用いれば、結局

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\beta} \tau_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}) \{\beta|\boldsymbol{\tau}\} \quad (114)$$

を得る。ところで、射影演算子を κ 番目の原子の変位に作用させる場合は、(79)式を用いて変形した

$$P_{l(m)}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}) = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\beta} \tau_{lm}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}; \beta)^* (\delta_{\kappa\kappa'} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(\kappa') - \beta\mathbf{r}(\kappa)]\}) \beta \quad (115)$$

を用いることになる。

6.4 結晶点群

C_1	E			
A	1	$T_x, T_y, T_z, R_x, R_y, R_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$	

$S_2 \equiv C_i$	E	I		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	

C_2	E	C_2		
A	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y	α_{yz}, α_{zx}

$C_{1h} \equiv C_s$	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	α_{yz}, α_{zx}

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	T_z
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1	1	1	-1	-1	T_z, R_z
B_2	1	-1	1	-1	T_y, R_y
B_3	1	-1	-1	1	T_x, R_x

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3	
A	1	1	1	1	T_z, R_z
B	1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
E	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	
A	1	1	1	1	R_z
B	1	-1	1	-1	T_z
E	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	I	S_4^3	σ_h	S_4	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
E_g	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	(R_x, R_y)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T_z
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
E_u	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} i \\ -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{c} -i \\ i \end{array} \right.$	(T_x, T_y)

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$							
A_1	1	1	1	1	1						$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	1	-1	-1		T_z, R_z				$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	
B_1	1	-1	1	1	-1						α_{xy}	
B_2	1	-1	1	-1	1						$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E	2	0	-2	0	0		$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$					
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$							
A_1	1	1	1	1	1		T_z				$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	1	-1	-1		R_z				$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	
B_1	1	-1	1	1	-1						α_{xy}	
B_2	1	-1	1	-1	1						$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E	2	0	-2	0	0		$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$					
D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$							
A_1	1	1	1	1	1						$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	1	-1	-1		R_z				$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	
B_1	1	-1	1	1	-1						α_{xy}	
B_2	1	-1	1	-1	1		T_z				$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E	2	0	-2	0	0		$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$					
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		(R_x, R_y)
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		T_z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		(T_x, T_y)
C_3	E	C_3	C_3^2								$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1				T_z, R_z				$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
E	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$				$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$				$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
S_6	E	C_3	C_3^2	I	S_6^5	S_6					$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1					$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
E_g	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$					(R_x, R_y)	
A_u	1	1	1	-1	-1	-1					T_z	
E_u	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$					(T_x, T_y)	
D_3	E	$2C_3$	$3C'_2$									
A_1	1	1	1								$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	-1				T_z, R_z				$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E	2	-1	0				$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$					
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$									
A_1	1	1	1				T_z				$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	-1				R_z				$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E	2	-1	0				$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$					
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C'_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$						
A_{1g}	1	1	1	1	1	1					$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1					$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}, (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E_g	2	-1	0	2	-1	0						
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1					T_z	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1					(T_x, T_y)	
E_u	2	-1	0	-2	1	0						
C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5					$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$	
A	1	1	1	1	1	1					T_z, R_z	
B	1	-1	1	-1	1	-1					$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$					$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$					$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
E'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(T_x, T_y)	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
A''		1	1	1	-1	-1		
E''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
		1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	I	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(R_x, R_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*		
E_{2g}		$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
A_u	1		1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(T_x, T_y)	
E_{2u}		$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*		
	1		-1	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*	

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0	(T_x, T_y)	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	T_z	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E''	2	-1	0	-2	1	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	I	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(R_x, R_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	(T_x, T_y)	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
E	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	ε	ε^*	1		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T \equiv F$		3	0	0	-1	

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	I	$4S_6$	$4S_6^5$	3σ		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε^*	ε	1	R	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_g \equiv F_g$		1	ε^*	ε	1	1	ε	ε^*		
A_u	3	0	0	-1	3	0	0	-1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E_u	1	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	T	
$T_u \equiv F_u$		1	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
	3	0	0	-1	-3	0	0	1		

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0	T,R	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_1 \equiv F_1$	3	0	-1	1	-1		
$T_2 \equiv F_2$	3	0	-1	-1	1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0	R	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_1 \equiv F_1$	3	0	-1	1	-1	T	
$T_2 \equiv F_2$	3	0	-1	-1	1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	R	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_{1g} \equiv F_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1		
$T_{2g} \equiv F_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	T	
$T_{1u} \equiv F_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1		
$T_{2u} \equiv F_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

参考文献

- [1] 渡辺宏; 格子振動と群論 (6 回シリーズ) 固体物理 7, 21 (1972).
- [2] 犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝; 応用群論 裳華房
- [3] Edited by Theo Hahn; *International Tables for Crystallography Vol. A Space-Group Symmetry* (D. Reidel Publishing Company, 1983).
- [4] O. V. Kovalev; *Irreducible Representations of the Space Groups* (Gordon and Breach, Science Publishers, 1965). Kovalev の表を使うときには、このテキストでの k を $-k$ と読み替えること。また、この文献では ray representation のことを loaded representation と呼んでいる。
- [5] A. A. Maradudin and S. H. Vosko; *Rev. Mod. Phys.* **40**, 1 (1968).
- [6] H. Uniki and T. Sakudo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 546 (1967).
- [7] P. A. Fleury, K. F. Scott and J. M. Worlock; *Phys. Rev. Letters* **21**, 16 (1968).
- [8] G. Shirane and Y. Yamada; *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).
- [9] Brillouin 境界の基準振動を考える場合、対称操作を作用させるときにどこを原点に選んだかをきちんと断っておかねばならない。この解説では原子 B のところに原点を選んでいるが、Fleury の論文などでは原子 A のところに原点を選んでいる。原点移動に関することは文献 [2] の 290 ページを見ると良い。原子 A のところに原点を移すと、各表現の添字の 1 と 2 が入れ替わり、gerade 表現と ungerade 表現が入れ替わることが分かる。したがって、Fleury の論文では T_{1g} でなく $T_{2u}(\Gamma_{25}$ モードとか F_{2u} モードとも呼ばれている) と書かれている。
- [10] G. Ya. Lyubarskii; *The Application of Group Theory in Physics* (Pergamon Printing & Art Services, 1960).
- [11] B. Pietrass; *Phys. Stat. Sol. (b)* **47**, 495 (1971).