

物質科学のための表現論入門

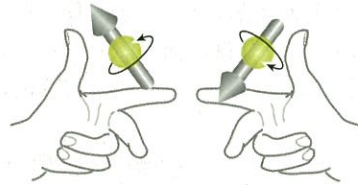
—複雑構造・秩序・機能—(その1)

九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

§1 はじめに

最近の物質科学は、複雑多様な結晶を設計・制御して普遍的な物理の脈脈を意図的につくり込めるような段階にまで達している。多様性を飲み込んで普遍性を紡ぎ出す、というようなことが現実に繰り広げられている。分子性導体における電荷整列¹⁾、マルチフェロイック(多重強秩序)物質²⁾、カイラル磁性の問題³⁾などが典型的な例である。そこでは共通して、スピン秩序や電荷秩序の空間周期構造と多体相関の関係が主題となっている。非整合密度波やストリング、ソリトン^{*1}といった空間局在した構造は、背景の結晶格子とは別の周期構造を作り、独自の位相構造を獲得し得る。非自明な位相構造に潜む「新物性」は、いつの時代も物性物理のホットトピックスとしてわれわれを惹き付けてきた^{*2}。そして最近の物質創製と実験技術の目を見張るような進展によって、この主題への新たな扉が次々と開かれつつある。本連載では、《結晶構造からスタート》して、特に複雑磁気構造が絡む問題を中心に、磁性表現論、非整合空間変調構造、磁性の絡む物性テンソル、マクロ機能の検出方法、といった話題を紹介していく予定である。磁性に重点を置くのは、話題の豊富さゆえである。

電子の量子力学的性質を、「電子は波として伝わり粒として現象する」とまとめることができる。これをスピンについて言うと、「スピンは波として伝わり軸性ベクトルとして現象する」となるだろう。軸性ベクトルとは、電流が作る磁場と同じ変換性を持つベクトルである。第1図に、掌に載せた軸性ベクトルを鏡で映し合った様子を示す。スピンを並べるということは、軸性ベ



第1図 掌に載せた軸性ベクトルを鏡で映し合った様子。

クトルを並べる問題である。この点が、磁気構造の扱いを少しだけ複雑にしている。

「複雑な結晶からどうやって面白い物理を引き出したらよいのだろうか」と悩んでいる大学院生あたりを思い浮かべ、適宜脱線しながら「入り口」までの道案内をしようというのが本連載の目的である^{*3}。

§2 文献案内

本題に入る前に、本連載の内容と関係する基本文献をまとめて紹介する。対称性全般 について

*1 欠陥という観点で続けると、ボルテックス、スカーミオンも。

*2 P. W. Anderson は、Basic Notions⁴⁾で以下のように述べている：

「Unfortunately, many types of systems that might exhibit this mutual sliding behavior cannot easily be studied because the internal lattice does not transport any easily measured quantity. This is true, for instance, of such examples as Cr and the rare-earth spin spiral states. As one of the deepest as yet unsolved problems of many-body physics, this kind of phenomenon deserves much more experimental and theoretical attention. (引用終わり)」

“internal lattice”とは、背景の結晶格子とは別の電荷やスピンの位相構造のことであり、多体問題としての重要性が指摘されている。

*3 本連載の内容は、青山学院大学理工学研究科で行った集中講義(2008年9月)の内容をもとにしている。

は、Weyl⁵⁾を勧めたい。この中でヴェイルは、「生命はあまりにも几帳面な整いすぎた物に身震いをし、それを恐ろしい物、死の神秘と感じるのである」と述べている。物質科学の対象を、大きく生物と無生物に分けるとするならば、ここで対象とするのは“几帳面に整いすぎた”結晶の世界である。結晶は、回転対称が並進対称と折り合いをつけて組み上がったマクロな自己組織系であり、230種類の空間群と呼ばれる“タペストリー”パターンのいずれかに落ちる。この「枠」を「死の神秘」とみるか、「豊穡の揺り籠」とみるかは捉え方の問題だろう。もちろん、ここでは後者の立場をとる。

Chirality(カイラリティ)を軸に自然界を俯瞰しようという興味深い本として、Wagniere⁶⁾がある。Chiralityはラテン語の「掌」を語源とする言葉であり、「ものの形」を特徴づける最も基本的な概念と言え。結晶の基本ブロックを「点」でなく広がりのある「剛体的」なもの捉える場合、ごく自然にchiralityというキーワードが浮き出してくる。本連載でも後半にchiralityの話をする予定である。

結晶学の知識については、固体物理の教科書に出てくる程度、たとえばAshcroft-Mermin⁷⁾の第7章程度で足りる。もっと詳しくは、Buerger⁸⁾をお勧めする。この本では、230種の結晶空間群がすべて丁寧に導き出されている。

群論の物理学への応用としては、孤立分子や錯体の電子状態を調べるのに点群とその表現を使う方法と、格子振動の分散やバンド構造を調べるのに空間群とその表現を使う方法があり、どちらかに重点が置かれた本が多い。両方がカバーされた決定版として、犬井-田辺-小野寺⁹⁾がある。錯体の電子状態理論である配位子場理論の教科書としては、上村-菅野-田辺¹⁰⁾がある。錯体理論は今後、生物物質科学¹¹⁾と電子物性を架橋する分野としてますます重要さを増すだろう。今野¹²⁾は、結晶学の基本から初めて点群、空間群の表現とその応用、錯体の電子状態、物性テンソルといった広範な話題をカバーしている。群論を追体験しながら読めるように教育的配慮が行き届いているので、この分野を避けてきた(?)方にとっては救い

の1冊となろう。

Wigner¹³⁾は色褪せない古典的名著である。Mathews-Walker¹⁴⁾は物理数学の教科書として大変良い本であるが、第16章は群論への明快な入門となっている。数学者による解説としてはSerre¹⁵⁾の第I部が明快である(序文に、理論化学者の実用のために書かれたとある)。

本連載の主題である空間周期構造の表現方法は、基本的にバンド理論で用いる k 群の考え方と同じである。特にバンド理論に重点をおいた教科書としては、柳瀬¹⁶⁾、Dresselhaus-Dresselhaus-Jorio¹⁷⁾などがある。

ランダウの2次相転移の理論は、まさに“結晶構造主義”を具体化したものであるといえる。ランダウ理論の思想に親しむには、やはりランダウ原論文¹⁸⁾に当たるのがよいだろう。また、ランダウ・リフシッツの理論物理学教程には、それこそ至るところに対称性と群論に基づく議論が見られる。特に、教程3¹⁹⁾、教程5²⁰⁾、教程7²¹⁾、教程8²²⁾には関連する項目が多い。

磁性表現論についてまとまった成書はまだないようである。解説論文としては、GrenobleのBertautによる²³⁾が磁性表現論の古典である。その流れに沿ったRossat-Mignot²⁴⁾は、非整合磁気構造を含めた優れたレビューである。エカテリンブルクのIzuyimovのグループは、「表現して使う」ことに的を絞って磁性表現論を発展させ、中性子散乱による磁気構造解析の体系を作った²⁵⁾。Bradley-Cracknell²⁶⁾は、磁性群の分類に独自の貢献をした研究者たちによるものであり、関連する詳細なテーブルを含む。

入手しにくいかもしれないが、Lyubarskii²⁷⁾は空間群の表現論のランダウ理論への応用を系統的に解説した貴重な文献である。さらにKovalev²⁸⁾はShubnikovに遡る磁性群研究の集大成である。また、Toledano-Toledano²⁹⁾はタイトルの通りランダウ理論についての本格的な専門書であるが、残念ながら非常に読みにくい。

さらに、過去の本誌講座には石橋³⁰⁾をはじめとして、結晶対称性と群論の応用についての優れた解説が多数ある。物質の機能を対称性の観点から系統的に扱った教科書としては、すでに挙げた

今野¹²⁾に加えて、Newnham³¹⁾を挙げたい。材料物性の視点で書かれているが、マルチフェロイック物質に関する背景知識を得るにも適しているだろう。物性物理学で、対称性とランダウ理論が早くから本格的に扱われたのは強誘電体の分野であろう。このテーマについての教科書としては、中村³²⁾を挙げておく。

最後に、リアルな例題としてはやはり進行中の話題が一番である。マルチフェロイック物質を対称性の観点から詳細に議論したHarris³³⁾は、予備知識をほとんど仮定せずに書かれた教育的な論文である。

§3 何をするか

この節では、全体の雰囲気をつかんでいただくために大雑把な話をする。

3.1 群論について

3.1.1 分類と表現

「分類学」という言い方に好印象を抱く読者が多いとは思えない。分類は退屈な作業であり、分類の道具である群論も退屈である、ということになる。これが群論が嫌われがちなる原因と思われる。しかし、群論には大きく分けて

分類 と **表現**

という二つの目的がある。

3.1.2 対象操作

まず、「ある物体を回転したり鏡に映したり」という「操作」の集合を考えよう。操作の前と後とで、物体の配位について全く見分けがつかないとき、その操作はその物体の対称操作であるという。本連載に登場する対称操作は、回転、鏡映、反転、並進およびこれらを組み合わせた操作である。

3.1.3 空間群

「作用としての対称操作」を分類し、組分けするのが分類学としての群論である。結晶が属する空間群は、その結晶を不変に保つ対称操作の組(群)によって分類できる。これは文字通りの分類である。結晶学の教科書³⁾を開くと、230種の空

間群をすべて導く作業が詳しく書かれている。

3.1.4 表現論

私たちはすべての自然現象を時間と空間という入れ物の中で認識する(とりあえず「時間」の方は置いておく)。空間としては、ベクトル代数の算法が成立する線型空間(ベクトル空間: 数直線 \mathbf{R} , 座標平面 \mathbf{R}^2 , 座標空間 \mathbf{R}^3 , ガウス平面 \mathbf{C} など)という舞台を準備し、物体を入れる。線型空間に具体的な基底を入れることによって、物体に対する対称操作が正方行列で表現され、命を吹き込まれることになる。対称操作を表わす行列は表現行列と呼ばれる。群の表現を系統的に研究するのが表現論である。われわれが本当に必要とするのは、「物理量をどう表現するか」ということなので、群論を使うに当たっては「分類」した上で「表現」することが必須となる。幸いなことに、空間群を筆頭とする「分類」については先人の偉業をそのまま利用することができる。その結果、特に物質科学では表現のほうに力を集中すればよい。

3.1.5 磁性群

磁気構造の分類は、Shubnikov や Kovalev らの学派が完成させた(いわゆる Shubnikov 群 とか 白黒群 とか呼ばれるもの)²⁸⁾。これはまさに分類学である。一方、磁気構造の表現論(磁性表現論)については、Bertaut²³⁾ や Izuymov²⁵⁾ がパイオニアである。本連載では前者にはほとんど触れない。「磁気構造に群論を使う」というと(あの1651種類もある)Shubnikov 群を連想する方が多いかもしれないが、本連載に Shubnikov 群はほとんど出てこない。

3.1.6 ランダウ理論

スピン秩序や電荷秩序を具体的に表現するのが秩序パラメータである。秩序パラメータが電場や磁場などの外場とどう結合して応答するかがわかれば、マクロな機能が予測できる。これらの情報は、ギンツブルク・ランダウ(GL)自由エネルギーに込められる。どうやってGLエネルギーを構築するか、というのがランダウ理論という統

一的な枠組みの内容である。

原子から始めて原子間の電子の跳び移りや相互作用を素過程として取り込む。こうして素朴に書き下されたハミルトニアンを“初期値”として、関心のあるエネルギースケールの窓で効いてくる過程を取り出していく。これが繰り込み(繰り込み群)の発想であり、マイクロからマクロへ向かうボトムアップ的なアプローチである。この場合、GL自由エネルギーは、繰り込みの結果得られた有効模型とみなせる。ひとたび有効模型ができれば、もう後戻りする必要はなく、結晶のマクロ機能は有効模型にビルトインされると考える。

しかし、繰り込みを実行することは一般に容易でない。そこで、結晶対称性という枠に適合する有効模型を限定していこうというトップダウン的なアプローチが重要になる。ランダウの本来の発想は、むしろこちらにある。

3.1.7 基底と成分

たとえば、秩序パラメータとして磁気モーメント \mathbf{M} が許されるとする。 \mathbf{M} という量を表現するには、

基底 と **成分**

のセットが必要である。なんとなく、座標空間 R^3 の直交基底 $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$ を使って

$$\mathbf{M} = M_1 \hat{e}_1 + M_2 \hat{e}_2 + M_3 \hat{e}_3 = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

と書いてみるができるだろう。 M_1, M_2, M_3 が成分であり、秩序パラメータとみなせるものである。しかし、特定の結晶が与えられたとき、巨視的な磁気モーメントが(3.1)と書ける根拠がどこにあるのか。これだけでは、ただ書いてみただけである。そもそも

$$\hat{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

はそれぞれ結晶に対してどちらを向いているのか？ 実は \hat{e}_2, \hat{e}_3 は基底として許されず、結局 \hat{e}_1 方向の磁気モーメントだけが生き残る、などということもあるのではないか。その通りである。

3.1.8 対称性適合基底

結晶の対称性は、秩序パラメータの基底を強く制限する。後で詳しく説明するように、われわれに必要なのは対称性適合基底(symmetry-adapted basis)と呼ばれるものである。対称性適合基底は、対称性と適合するように結晶内部に“くくり込まれた”ものであり、許されるマクロ自由度をきれいに洗い出してくれる。どんなに複雑な結晶であっても、対称性適合基底はたいてい数パターンしかなく、そのあとの物理の議論を容易にしてくれるのである。本連載で扱うのは、分類学としての群論でなく、対称性適合基底を求める手段としての群の表現論である。

3.2 空間周期構造の記述

3.2.1 らせん構造(例として)

空間構造を表現するためには、基底と伝播ベクトルが必要である。例として、(何が巻いているかはひとまず気にせず)らせん構造を考えよう。らせん階段を思い浮かべればよい。第2図に示すように、らせん軸(z軸)上の格子点 $\mathbf{r}_j = (0, 0, z_j)$ ($j=1, 2, 3, \dots$) に並べた xy 面内のベクトルを $\mathbf{M}(\mathbf{r}_j)$ とする(大きさは1としておく)。ピッチを $l=2\pi/k$ とすれば、

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_j) = \hat{e}_1 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) + \hat{e}_2 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (3.3)$$

と書ける。ここで、

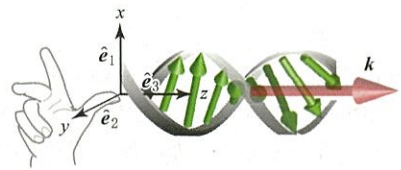
$$\mathbf{k} = (0, 0, k), \quad (3.4)$$

がらせん構造を表わす伝播ベクトルである。次に、 \hat{e}_1 と \hat{e}_2 から、複素数の成分を持つ基底

$$\hat{e}_\chi = \frac{1}{2}(\hat{e}_1 - i\hat{e}_2), \quad \hat{e}_\chi^* = \frac{1}{2}(\hat{e}_1 + i\hat{e}_2), \quad (3.5)$$

を作ってみる。この基底はカイラル基底と呼ばれる。すると、(3.3)は

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_j) = \hat{e}_\chi e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} + \hat{e}_\chi^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} = 2 \operatorname{Re}(\hat{e}_\chi e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}) \quad (3.6)$$



第2図 らせん構造は、基底 \hat{e}_1 と \hat{e}_2 と伝播ベクトル \mathbf{k} のセットで定まる。

と書き直せる. カイラル基底 \hat{e}_χ に伝播ベクトル k で平面波的な変調 $e^{ik \cdot r}$ をかければ, k の方向に進む右ねじの巻き方と一致するらせん構造が得られる. 一方, カイラル基底 \hat{e}_χ^* に伝播ベクトル k で平面波的な変調 $e^{ik \cdot r}$ をかければ, k の方向に進む左ねじの巻き方と一致するらせん構造が得られる.

3.2.2 構造因子

周期構造を実験的に検出しようというとき, 重要なのが(3.6)をフーリエ変換した構造因子

$$F(q) = \sum_j M(r_j) e^{iq \cdot r_j}, \quad (3.7)$$

である. 構造因子に現れる波数 q は, 内的ならせん構造を探るための外的なプローブ(X線や中性子など)の波数と考えればよい. 具体的に計算してみると,

$$\begin{aligned} F(q) &= \sum_j (\hat{e}_\chi e^{ik \cdot r_j} + \hat{e}_\chi^* e^{-ik \cdot r_j}) e^{iq \cdot r_j} \\ &= \hat{e}_\chi \Delta_k(q) + \hat{e}_\chi^* \Delta_k(-q), \end{aligned} \quad (3.8)$$

となる. ここで,

$$\Delta(k+q) = \sum_G \delta(k+q-G), \quad (3.9)$$

は格子デルタ関数であり, 逆格子ベクトル G でを吸ったり吐いたりする不定性がある.

さらに(3.8)からカイラル構造因子なるものを

$$C(q) = F(q) \times F^*(q), \quad (3.10)$$

で定義してみよう. $\hat{e}_\chi \times \hat{e}_\chi^* = (i/2)\hat{e}_3$ を使うと

$$C(q) = \frac{i}{2} \hat{e}_3 [|\Delta(k+q)|^2 - |\Delta(k-q)|^2] \quad (3.11)$$

が得られる. カイラル構造因子が生き残れば, カイラル構造が存在することがわかる(これについては補足が必要であるが, ずっと後の方で詳しく述べる). 外的な波数ベクトル q が内的な構造の伝播ベクトル k と平行か反平行かによってカイラル構造因子の符号が反転することがわかる. これによって, 構造のカイラリティ(右巻か左巻か)が判定できる.

3.2.3 基底と伝播ベクトル

最近大きな注目を集めているマルチフェロイック(多重強秩序)物質では, 磁気モーメントの向きが一直線上に並ばず(非共線的=ノンコリニア), 原子配列の周期と磁気構造の周期が整合しない

(非整合=インコメンシュレイト)磁気構造, つまりノンコリニア非整合磁気構造の出現が重要になる. さまざまなノンコリニア非整合構造の表し方は, 上で説明した右巻き, 左巻きのらせんを記述するやりかたと基本的に同じである. 一般に, ひとつの空間周期構造を決定するということは,

$$\boxed{\text{対称適合性基底}} + \boxed{\text{伝播ベクトル } k}$$

のセットを決定することと等価である*4. 磁気構造の場合, 伝播ベクトル k は中性子回折によって実験的に決まるものである.

ところで, 伝播ベクトル k が定まる様子は, あたかも結晶中に“太い針”が打ち込まれた様子を想像すればわかりやすい. マクロなスケールで空間周期構造ができあがる, ということはその空間変調を特徴づける伝播ベクトルが, 太い針のようにぐっさりと結晶に打ち込まれたのと同じである.

3.2.4 k 群

一般に, 電荷やスピンの間の相互作用(多体効果)が, このマクロな針を“打ち込んだ”ものである*5. しかし, 回折実験によって伝播ベクトル k の存在が確認されたら, その機構はともかく, この“針”は結晶を貫く背骨のようなものだから動かすわけにはいかない. 結晶自体を不変に保つ対称操作の中で, この針を動かしてしまうような要素は除外されなくてはならない. こうして, k を不変に保つ群(空間群の部分群)である k 群(小群, little group)ができあがる. 変調構造を決める作業は, k を実験的に決定し, これと k 群の既約表現空間の基底(これがわれわれにとっての対称性適合基底)をセットにすることで完了する.

3.2.5 対称性と energetics

もちろん, 対称性から許される状態が必ず実現

*4 もちろん, 基底が定まってもその方向のオーダーパラメータの成分がゼロなら意味がないと言われるかもしれない. しかし, まずはどんな基底がゆるされるか, がオーダーパラメータの空間を決めるのである. 基底あつての成分, ということである.

*5 ここに, 「単純な要素でも, 膨大な数集まって相互作用することにより全体としては予想もつかない挙動を示す」という, P. W. Anderson の “More is Different” の考え方が顕れる.

するとは限らない。可能な秩序構造が絞り込めたら、それが自由エネルギー的に安定かどうかの検討(energetics)を行わなくてはならない*6。

以上が、だいたい何をするのかをお伝えするための導入である。次節からは、ごく基本からリスタートする。すでに上で述べたことの繰り返しになる部分もあるが、これはのんびり進めるためである。



第3図 磁気モーメント(赤)と電気双極子モーメント(黒)の分布。

問題1 (磁気構造が誘起する誘電分極)

基底と伝播ベクトルのセットが磁気構造を決めること、さらにそこから得られる物理的な機能を理解するための例題を考えよう。対称性適合基底として直交基底 $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$ が許され、かつ実験的に伝播ベクトル

$$\mathbf{k} = k_1 \hat{e}_1 + k_3 \hat{e}_3$$

が決定している磁気構造：

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = M_1 \hat{e}_1 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + M_2 \hat{e}_2 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + M_3 \hat{e}_3, \quad (3.12)$$

があるとする。

(1) 以下の場合に、(3.12)は実空間でどのような磁気構造パターンを与えるだろうか。

- $M_2 = 0; k_3 = 0$
- $M_1 = M_2; k_3 = 0$
- $M_1 \neq M_2; k_3 = 0$
- $M_1 = M_2; k_1 = 0$
- $M_1 \neq M_2; k_1 = 0$

(2) 磁気モーメント(軸性ベクトル) \mathbf{M} を2つと電気双極子モーメント(極性ベクトル)*7 \mathbf{P} ひとつを組み合わせてスカラー量を構成しようとする、空間微分を含む

$$\Phi_{\alpha_1, \alpha_2}^{\text{ME}} = \alpha_1 \mathbf{P} \cdot [\mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})] + \alpha_2 \mathbf{P} \cdot [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M}],$$

 (α_1, α_2) は任意の係数)が得られる。実は、 $\Phi_{\alpha_1, \alpha_2}^{\text{ME}}$ は可能な電気磁気結合(ME結合)の形を示している³⁴⁾。ME結合を含めた自由エネルギー密度は

$$F = \frac{1}{2\chi} P^2 + \Phi_{\alpha_1, \alpha_2}^{\text{ME}},$$

と書ける。ここで χ は電気分極率である。こ

のとき、 F を最小化することにより(3.12)の磁気構造から導かれる自発分極を計算し、結果が

$$\mathbf{P} = P_1 \hat{e}_1 + P_2 \hat{e}_2 + P_3 \hat{e}_3,$$

$$P_1 = \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) \chi M_1^2 k_1 \sin(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \chi \alpha_2 M_1 M_3 k_3 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.13a)$$

$$P_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \chi M_1 M_2 k_1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \chi M_1 M_2 k_1 \cos(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - \alpha_2 \chi M_2 M_3 k_3 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.13b)$$

$$P_3 = \alpha_1 \chi M_1 M_3 k_1 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.13c)$$

となることを示せ。

(3) 一様な誘電分極が生じる条件として、

$$\alpha_1 \neq \alpha_2, k_1 \neq 0, M_1 \neq 0, M_2 \neq 0,$$

が必要であることを示せ。また、一様な \mathbf{P} の向きが必ず \hat{e}_2 方向であることを示せ。

(4) $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = -1, k_1 \neq 0, k_3 = 0, M_1 = M_2 \neq 0, M_3 = 0$ のとき、磁気モーメントと電気双極子モーメントの分布が第3図のようになることを確認せよ。

§4 表現論の基礎

この節では、群論に全く不慣れた読者を念頭に、ごく簡単なおもちゃを使ってランダウ理論と表現論の基本概念をさらう。

4.1 ランダウの発想

アクリルパイプにパネ3本とスチールボール2個を封入して両端をゴム栓で固定すると、第4図に示すような「ランダウ理論説明器」なるものができあがる。この系は2粒子系であってマクロな

*6 トポロジ的な構造についても同様である。

*7 座標系の反転(3つの座標の符号を同時に逆転)に対して成分が符号を変えるベクトルが極性(polar)ベクトル、符号を変えないベクトルが軸性(axial)ベクトルである。軸性ベクトルと極性ベクトルの内積は擬スカラー(pseudo scalar)となる。

系ではない。このため、エントロピーと温度の出る幕がなく、実際のマクロ系の秩序形成とは縁がなさそうである。しかし、このおもちゃは、ランダウ理論のアイデア(の原型)、群の表現論の基本的アイデアを体得するのに好都合である(さらに、製作も容易である)。

さて、何らかの原因でこの系の振動数がゼロになるとする。つまり、振動が限りなくゆっくりになって事実上凍結したような状態を考える。しかし、「振動が止まる」とはどういうことだろう。そもそも、この系には固有モードが二つある(対応する固有振動数を ω_1, ω_2 としておく)。だから、振動数がゼロになるとしても、 ω_1, ω_2 の片方だけがゼロになるか、両方ともゼロになるかという問題が起きる。ここで、「両方ともゼロになるのは不自然だ」と考えるのは、漠然とはしているがもっともらしい“感じ方”だ*8。

もちろん、今の場合のような有限系でこんなことが自発的に起こることなどあり得ない。平衡位置からずれば必ずエネルギー的に損をするからである。しかし、無限系の場合、エネルギーとエントロピーが競り合った結果、自由エネルギーを最小とするために、特定の固有モードの振動数が選択的にゼロになることがあり得るのである。つまり、ここで述べた“感じ方”が現実的なアイデアとなる。これこそがランダウの2次相転移理論の基本的なアイデアである。特定の固有モードが凍結した結果、系が本来持っていた対称性は破れる。これが、自発的対称性の破れの現象である。

4.2 全体座標と基準座標

では、一般に固有モードをどうやって抽出したらよいだろう。系の自由度は2である。それぞれの粒子の平衡位置からの変位 x_1, x_2 を並べて、2次元ベクトル

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

を作る。この2次元の表現を選ぶ必然性はどこにもない。思いつきやすかったから、粒子1, 2の変位を安直にそのまま並べただけである。この表現は、全体表現(total representation)と呼ばれることがあるので、 x_1, x_2 を全体座標と呼んでお



第4図 ランダウ理論説明器。

く。全体表現の次元は系の自由度そのままである。だから、自由度が大きいと、全体表現の次元も大きくなる(たとえば水の分子振動の場合、全体表現は9次元になる)。

全体表現の基底を

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

と表わそう。基底 $|1\rangle, |2\rangle$ は粒子1, 2の独立な振動状態を表わすもの(2次元状態空間の基底)であり、実空間のベクトルではないので、第4図に無理やり描き込めるものではない。この点を強調するために、量子力学に倣ってブラケット表記を用いた。(3.1)で磁気モーメントを表現した際には、基底を表わすのに普通のベクトル表記 $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$ を使う方が自然なのでそうした。しかし、表現論を説明するためには、(少なくとも量子力学に慣れた読者には) ブラケット表記の方が見通しが良い。今後は、場合によって表記を使い分けることにする。

$$\langle 1| = (1, 0), \quad \langle 2| = (0, 1), \quad (4.3)$$

とすれば、内積についての規格直交性

$$\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1, \quad \langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0, \quad (4.4)$$

および閉包関係式(closure relation)

$$|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.5)$$

が確認できる。(4.1)の両辺と $\langle 1|, \langle 2|$ との内積をとれば、

$$x_1 = \langle 1|v\rangle, \quad x_2 = \langle 2|v\rangle,$$

であることがわかる。

全体座標を使って運動方程式を書くと(バネ定数 k , ボールの質量 m),

*8 パイプ全体を水平にまっすぐ揺れば以下に示す Γ_2 モードが励起できる。また、パイプの midpoint を支えて回転させ、急に止めれば Γ_1 モードが励起できる。これらを別々に励起するのは容易だが、パイプの中に手を入れずにこれらのモードを混ぜて励起するのは容易ではない。パイプの中に手を入れない、というのはマクロな環境の中に系を置く、ということと似ており、実際の相転移理論とのアナロジーもつけやすいだろう。

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = -2kx_1 + kx_2, \\ m\ddot{x}_2 = -2kx_2 + kx_1, \end{cases} \quad (4.6)$$

である。この問題の場合、(4.6)を片々足したり引いたりすれば運動方程式が分離できることが見ただけでわかる。つまり、新たな基底ベクトル

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, |\Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

を使って $|v\rangle$ を

$$|v\rangle = \bar{x}_1 |\Gamma_1\rangle + \bar{x}_2 |\Gamma_2\rangle, \quad (4.8)$$

と表現する。もちろん、(4.3)と(4.8)は全く同じ状態ベクトルであり、基底によらずベクトル空間に存在している。これを表現する基底を変えたので、つられて成分も

$$\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ x_1 + x_2 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

と変換を受けるということである。 \bar{x}_1, \bar{x}_2 は基準座標(normal coordinate)と呼ばれる。すぐ後で見ると、「これ以上簡約できない」という意味である。 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ が対称性適合基底である。これを使うと、(4.6)は

$$\begin{cases} \ddot{\bar{x}}_1 = -\omega_1^2 \bar{x}_1, \\ \ddot{\bar{x}}_2 = -\omega_2^2 \bar{x}_2, \end{cases} \quad (4.10)$$

と独立な単振動(固有モード)に分解できる。各々の固有モードの振動数が

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{3k}{m}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.11)$$

である。これらのモードをそれぞれ Γ_1 モード、 Γ_2 モードと呼んでおこう。(4.10)の一般解は

$$\begin{aligned} \bar{x}_1(t) &= c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1), \\ \bar{x}_2(t) &= c_2 \cos(\omega_2 t + \theta_2), \end{aligned} \quad (4.12)$$

の形になる。これを、全体座標に戻すと

$$\begin{aligned} |v\rangle &= \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{\bar{x}_1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{\bar{x}_2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) + c_2 \cos(\omega_2 t + \theta_2) \\ -c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) + c_2 \cos(\omega_2 t + \theta_2) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

となる。

さて、先に述べたように、ランダウの2次相転移理論の発想は、ある系の固有モードの中で、ただ一つの固有モードの振動数がゼロになって凍結することがあるのではないか、ということである。これをモードのソフト化という。たとえば、

仮に Γ_2 モードの振動数が $\omega_2 \rightarrow 0$ になったとする。このとき、(4.13)より、

$$\begin{aligned} \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) + c_2 \cos \theta_2 \\ -c_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) + c_2 \cos \theta_2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

となる。時間平均をとると Γ_1 モードは平均化されて見えなくなる ($\langle \cos(\omega_1 t + \theta_1) \rangle = 0$)。この結果、系は

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{c_2 \cos \theta_2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

という有限の変位が生きた状態に落ち着く。この状況を、「 Γ_2 モードが凍結した」と表現する。この状態は、第5図(b)に示すように変位が強的(ferroic)に揃った状態とみなせる。この状態は、原型状態に備わっていた鏡映対称性が消失しているから、対称性が破れた状態である。また、もし Γ_1 モードが凍結するならば、これは第5図(c)に示すように変位が反強的(antiferroic)に揃った状態とみなせる。

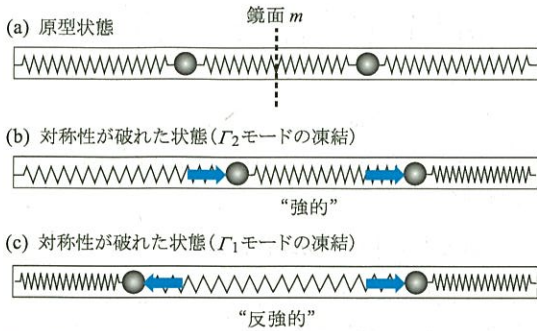
この問題を、第6図に示すように、はじめから2サイトにベクトル(今の場合は極性ベクトル)を配置する問題、と捉えることができる。このように描くと、電気双極子モーメント(極性ベクトル)や磁気モーメント(軸性ベクトル)といった物理的なベクトル量を原子サイト上に並べていく問題(われわれが今後扱う問題)とのつながりがイメージしやすいだろう。

4.3 群と表現

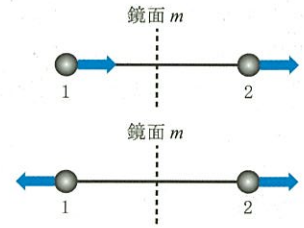
4.3.1 原型状態の対称性と群

2粒子が平衡位置に静止した状態の対称性を考えよう。粒子は平衡位置の周りに振動するわけだが、時間平均をとれば平衡状態の対称性が保持されていると考えてよい。この状態を、**原型状態**と呼ぶことにしよう(マクロ系の相転移の議論では**原型相**あるいは**無秩序相**と言い換えればよい)。

一般に、ある系を不変に保つ、つまりある操作をする前後で全く区別がつかないような操作を、その系の**対称操作**(symmetry operation)と呼ぶ。まずどんな対象に対してでも、「何もしない」と



第5図 (a) 原型状態.
 (b) Γ_2 モードが凍結して対称性が破れた状態 (変位が強的に揃った状態とみなせる).
 (c) Γ_1 モードが凍結して対称性が破れた状態 (変位が反強的に揃った状態とみなせる).



第6図
 第5図(b), (c)の固有振動状態を決定する問題を、はじめから2サイトにベクトルを配置する問題と捉えることもできる. このとき, 対称性と適合する揃い方として, 強的な Γ_2 配置と反強的な Γ_1 配置のいずれかが許されることになる.

いう操作(恒等操作 E)が存在する. これに加え, 今の場合の原型状態は第4図に示した鏡面 m に対する鏡映操作 σ に対して不変である. このとき, 鏡面 m を鏡映操作 σ の対称要素 (symmetry element) と呼ぶ(操作と要素をきちんと区別しよう).

原型状態の対称操作は E と σ の二つで尽きている^{*9}. この集合 $\{E, \sigma\}$ に C_{1h} という名前をつけ, 元を並べて

$$C_{1h} = (E, \sigma). \quad (4.16)$$

とベクトル形式で書いておこう. いま, 鏡映操作を引き続いて2回行う操作を $\sigma \circ \sigma$ のように書いて σ と σ の積演算を定義する. すると, C_{1h} のすべての元(といっても2つしかないが)について

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

が確かめられる. この結果を

$$E \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix}, \quad (4.17a)$$

$$\sigma \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma \\ E \end{pmatrix}. \quad (4.17b)$$

とまとめると(積演算の記号 \circ は省略する). E と σ をどう組み合わせても, これ以外の操作は生じない. これを表にまとめたものが第1表に示すような積表(multiplication table)である. つまり集合 C_{1h} は, その元の積演算について閉じており, 群の定義^{*10}を満たしていることがわかる. つまり, 集合 C_{1h} は群(group)をなす. 群元の個数 g (今の場合 $g=2$) は群の位数(order)と呼ばれ

第1表
 群 C_{1h} の積表.

	E	σ
E	E	σ
σ	σ	E

る. 群 C_{1h} は, 次回説明する32種の結晶点群の一つである.

第1表の積表のどの行もどの列も, それぞれ同一の元が2回現れることはない. これは群一般に成り立つ性質で, 組み換え定理(rearrangement theorem)と呼ばれる. また, 群 C_{1h} の元は σ およびその積だけで表わすことができる. この意味で, σ を C_{1h} の生成元と呼ぶ. さらに,

$$\sigma^2 = E,$$

であるが, 一般に有限群の任意の元 g に対して, 必ず

$$g^N = E, \quad (4.18)$$

*9 ただし, 粒子の運動は1次元的であるとした. もし紙面垂直方向への運動も許すならば, 系の垂直二等分線の周りの π ラジアン回転を対称操作に含めなくてはならない. この操作は2回回転 C_2 と呼ばれ, その対称要素は2回軸(単に2と表わす)と呼ばれる. 2という数字は, 回転角を $2\pi/n$ としたとき $n=2$ に対応するからである. しかし, 粒子の運動を1次元運動に限定する限り, 鏡映と2回回転は全く区別がつかない.

*10 集合 $\mathcal{G} = \{G_1, G_2, \dots, G_d\}$ に対して, $\mathcal{G} \times \mathcal{G} \ni (G_i, G_j) \mapsto G_i G_j \in \mathcal{G}$ (積) が与えられていて, 以下の性質を持つ演算を備えていれば \mathcal{G} を群(group)という.
 (i) 結合律:
 $(G_i, G_j) G_k = G_i (G_j, G_k)$ for $\forall G_i, G_j, G_k \in \mathcal{G}$
 (ii) 単位元の存在:
 $E \in \mathcal{G}$ が存在して, $E G_i = G_i E$ for $\forall G_i \in \mathcal{G}$
 (iii) 逆元の存在:
 $\forall G_i \in \mathcal{G}$ に対して G_i^{-1} が存在し,
 $G_i^{-1} G_i = G_i G_i^{-1} = E$

となる自然数 N が存在するはずである(そうしないと群が閉じない). このような最小の N を **元 g の位数***¹¹ という. 今の場合, 元 σ の位数は 2 ということになる.

4.3.2 全体表現

「群」は「操作」の集合である. 操作は, 具体的な基底を入れることによって初めて正方行列で表現され, 解析の対象となる. まず, 全体表現の基底(4.2)を使って対称操作を表現しよう^{*12}.

今の場合の状態空間は 2 次元であるが, 話を縛らないように基底として d 次元の正規直交基底

$$\Gamma = (|1\rangle, \dots, |d\rangle), \quad (4.19)$$

を考えよう. 閉包関係式

$$\sum_{i=1}^d |i\rangle\langle i| = 1, \quad (4.20)$$

を使うと, $|i\rangle$ に対する対称操作 G は,

$$G|i\rangle = \sum_{j=1}^d |j\rangle\langle j|G|i\rangle, \quad (4.21)$$

となる. ここに現れた $d \times d$ の正方行列

$$D_{\Gamma}^{ji}(G) = \langle j|G|i\rangle, \quad (4.22)$$

が, 基底 Γ による操作 G の表現行列(の ji 成分)である.

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

$$D_{\text{total}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.23)$$

である. 表現行列の形は基底の選び方で決まる.

添え字として “total” を明記しているのは, これが基底(4.2)を使った表現(全体表現)であることを忘れないようにするためである(ちょっとくどいが). 次に, 鏡映操作については,

$$\sigma|1\rangle = -|2\rangle, \quad \sigma|2\rangle = -|1\rangle, \quad (4.24)$$

より

$$D_{\text{total}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

である^{*13}.

補足的なことであるが, (4.17a), (4.17b)の結果は, 正方行列を使って

$$E \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\parallel} \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix}, \quad (4.26a)$$

$$\parallel$$

$$D_{\text{reg}}(E)$$

$$\sigma \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\parallel} \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix}, \quad (4.26b)$$

$$\parallel$$

$$D_{\text{reg}}(\sigma)$$

と表わすことができる. たとえば(4.26b)については,

$$\text{群元} \begin{pmatrix} E \\ \sigma \end{pmatrix} \text{への鏡映操作 } \sigma$$

という作用を, (4.26b)という「群元の組みかえ」と見てこれを正方行列

$$D_{\text{reg}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

で表現できたことになる. ここで得られた一つの表現には, **正則表現**(regular representation)という名前が付いている^{*14}. いまの場合, 全体表現と正則表現は **同値** である^{*15}. 実際,

$$X = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

というユニタリー行列による **相似変換**(similarity transformation)によって

$$XD_{\text{reg}}(\sigma)X^{-1} = D_{\text{total}}(\sigma),$$

とできることがすぐわかる.

4.3.3 ユニタリー表現

群の位数 g が有限の群は有限群と呼ばれる. 有限群(無限群の場合でも, コンパクト群^{*16}については同様の)の表現は, 必ずユニタリー行列 $U(UU^\dagger$

*11 群の位数と紛らわしいので混同しないように注意されたい.

*12 このように, 「もの」の群に「 n 次正方行列の群」を対応させたものを群の行列表現という. もっと正確に言うと, 群 G から一般線形変換群 $GL(n, C)$ への準同型写像 D を G の行列表現という. ここで, $GL(n, C)$ とは複素数を成分とする正則な n 次正方行列全体の作る群である. D はつまり, ベクトル空間の 1 次変換である. 1 次変換 D の作用するベクトル空間を表現空間という. また, 行列の次元を表現の次元という.

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

*14 群元の積演算を, 「群元間の入れ替え」と捉えることで得られる表現を一般に正則表現という. 群の代数的構造を素直に表わした表現であるが, 逆に「基底を入れる」という発想はないため物理の役には立たない.

*15 正則行列 X による同値変換 $XD_{\text{reg}}X^{-1} = D'$ で結ばれる二つの表現行列 D, D' は同値であるといわれる. 同値でない表現を異値という.

*16 群元を指定するパラメータの変域が有限な群.

$= U^\dagger U = 1$)で表わすことができる*17. 今後、有限群の表現は常にユニタリー行列と考えてよい.

4.3.4 回転と置換

鏡映の表現行列 $D_{\text{total}}(\sigma)$ を,

$$D_{\text{total}}(\sigma) = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\text{サイト置換 } W} \otimes \underbrace{(-1)}_{\text{ベクトル回転 } R}, \quad (4.27)$$

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

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.28)$$

は, 鏡映によって粒子1と2のサイトが入れ替わることに対応している. 第7図に示すように, これは対称操作を「ベクトル回転 R 」と「サイト置換 W 」の直積に分解したことに相当する. この分解は, 結晶中の原子サイトにベクトル自由度をくくりつけて様々な対称操作を施す場合, 議論の見通しを大変よくしてくれる.

4.3.5 不変部分空間

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

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

となる. これを並べてひとまとめにして,

$$(E, \sigma)|\Gamma_1\rangle = (+1, +1)|\Gamma_1\rangle, \quad (4.29)$$

*17 これを証明するには, 表現 D に対して実正規行列 S が必ず存在し

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

とできることを示せばよい. このとき,

$$S^2 = g^{-1} \sum_G D^\dagger(G) D(G)$$

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

$$D^\dagger(G) S^2 D(G)$$

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

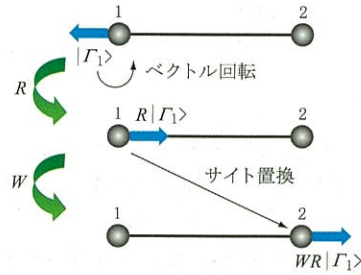
$$= g^{-1} \sum_{G'} D^\dagger(G'G) D(G'G)$$

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

両辺に右から $D^{-1}(G) S^{-1}$ をかけると

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

さらに左から S^{-1} をかけると証明終わり.



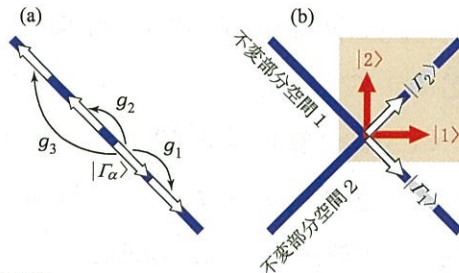
第7図 対称操作を「ベクトル回転 R 」と「サイト置換 W 」の直積に分解する.

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

同様に, 基底 $|\Gamma_2\rangle$ については

$$(E, \sigma)|\Gamma_2\rangle = (+1, -1)|\Gamma_2\rangle, \quad (4.30)$$

となる. (4.29), (4.30)からわかるように, $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ それぞれの方向のベクトルは, すべての対称操作に対して方向(direction)を変えない(その方向から飛び出さない). $|\Gamma_2\rangle$ に σ を作用させると, 方向は変わらないが向きが反転する. しかし, いずれにせよ各々自分の棲息する空間を飛び出すことはない. このことを, $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ はそれぞれ独立な1次元不変部分空間(invariant subspace)あるいは既約表現空間(space of irreducible representation)を張る, という. また, $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_2\rangle$ は対称性適合基底(symmetry-adapted basis)であるという. この様子を第8図にまとめる.



第8図

(a) 対称性適合基底は, すべての対称操作によって方向を変えず, 不変部分空間内に収まる.

(b) 今の問題では, 全体表現の基底をユニタリー変換することで, 2次元空間が独立な2つの1次元不変部分空間に分解できる.

第2表
点群 C_{1h} の表現行列.

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

表現論の基本的な動機は、「できるだけ低次元の不変部分空間を探り当てよ」ということである。

これを、「すべての対称操作の(できるだけ低次元の)同時固有基底を探り当てよ」と言い換えても同じことである。

4.3.6 既約表現

不変部分空間の基底を使った表現を既約表現(irreducible representation, irreps. と略記される)と呼ぶ。(4.29)に左から $\langle \Gamma_1 |$ をかけると、

$$\langle \Gamma_1 | E | \Gamma_1 \rangle, \langle \Gamma_1 | \sigma | \Gamma_1 \rangle = (+1, +1), \quad (4.31)$$

となる。同様に、

$$\langle \Gamma_2 | E | \Gamma_2 \rangle, \langle \Gamma_2 | \sigma | \Gamma_2 \rangle = (+1, -1), \quad (4.32)$$

今の場合、基底が1次元なので表現行列は 1×1 であり、成分がそのまま「対角要素の和」つまり、表現の指標と呼ばれるものになっている*18。

今の場合、 $|\Gamma_1\rangle$ も $|\Gamma_2\rangle$ も1次元であるが、2次元以上の場合に拡張しておこう。既約表現 α に対応する不変部分空間の次元を d_α とし、その正規直交基底を

$$|\Gamma_\alpha^i\rangle, \quad (4.33)$$

と表記しよう。既約表現 α の i 番目の基底ということである。

$$i=1, \dots, d_\alpha \quad (4.34)$$

であり、 d_α を表現 Γ_α の次元と呼ぶ。閉包関係

$$\sum_{i=1}^{d_\alpha} |\Gamma_\alpha^i\rangle \langle \Gamma_\alpha^i| = 1, \quad (4.35)$$

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

$$G|\Gamma_\alpha^i\rangle = \sum_{j=1}^{d_\alpha} |\Gamma_\alpha^j\rangle \langle \Gamma_\alpha^j| G |\Gamma_\alpha^i\rangle, \quad (4.36)$$

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

$$\mathcal{D}_\alpha^j(G) = \langle \Gamma_\alpha^j | G | \Gamma_\alpha^i \rangle, \quad (4.37)$$

が、既約表現の基底による対称操作 G の既約表

現行列である。

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

$$\mathcal{D}_1(E) = 1, \quad \mathcal{D}_1(\sigma) = 1, \quad (4.38a)$$

$$\mathcal{D}_2(E) = 1, \quad \mathcal{D}_2(\sigma) = -1, \quad (4.38b)$$

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

4.3.7 既約分解

元をたどれば、座標変換(4.9)は、ユニタリー行列

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.39)$$

による座標変換

$$\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (4.40)$$

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

$$U \mathcal{D}_{\text{total}}(\sigma) U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.41)$$

と対角化したことに対応する。

同じことであるが、全体座標を使うと系のポテンシャルエネルギーは

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{1}{2} kx_1^2 + \frac{1}{2} kx_2^2 + \frac{1}{2} k(x_2 - x_1)^2 \\ &= k(x_1, x_2) \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ -1/2 & 1 \end{pmatrix}}_{=V} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

と x_1 と x_2 が結合して非対角的になるが、基準座標を使えば

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{3}{2} k\bar{x}_1^2 + \frac{1}{2} k\bar{x}_2^2 \\ &= k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) \underbrace{\begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}}_{=\bar{V}} \begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

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

と対角化することができる. (4.40)に対応して, V と \bar{V} は相似変換

$$\bar{V} = UVU^{-1} \quad (4.42)$$

で結びついている.

表現として $D_{\text{total}}(\sigma)$ の代わりにこれと相似な $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ を使うということは, 基底を回転させただけの話であって, 何も新しいことはしていない. $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ は依然として全体表現のままである. しかし, $UD_{\text{total}}(\sigma)U^{-1}$ は対角行列である. 2×2 行列で表現された鏡映操作が 1×1 行列2つに分解できたのである.

これを, 「2次元の全体表現 Γ_{total} は可約(reducible)で, 1次元の既約表現 Γ_1, Γ_2 の直和(direct sum)に既約分解(irreducible decomposition)された」と言い表わし,

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (4.43)$$

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

以上を一般化し, 「 U による相似変換によって, D はこれ以上対角化不可能なブロック行列 D_1, D_2, \dots にブロック対角化された」という. もちろん, 今の場合は「 1×1 行列2つ」というとても簡単な結果になるが, 一般に D_1, D_2, \dots のすべてが 1×1 まで次元落ちするとは限らない*19. この状況を, 表現行列の形として

$$D \longrightarrow UDU^{-1} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.44)$$

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

$$D = D_1 + D_2 + \dots \quad (4.45)$$

に分解できたという.

4.3.8 指標

異なる表現をどうやって区別したらよいだろ

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

第3表 点群 C_{1h} の指標.

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

う. ここで, 「相似変換で結ばれた D と UDU^{-1} は区別できない同じ表現である」という事実注目しよう. これより, 表現を区別するラベルとしては相似変換で変わらない量が適切である. この目的にぴったり適うのが, 表現行列 $D_\alpha(G)$ の対角和

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

である. これを表現行列の指標(index)と呼ぶ. 指標を区別するには, どの群元(G)のどの表現(α)に対するものかをラベルする必要がある. 第3表に, 点群 C_{1h} の指標をまとめる. 今の場合, 既約表現がすべて1次元なので, (繰り返しのなすが)指標はそのまま固有値と一致する. つまり, (4.29), (4.30)に現れた固有値の並びがそのまま第3表に現れている.

4.3.9 1次元既約表現の直交関係

(4.16)で, 群元を並べてベクトルのように

$$C_{1h} = (E, \sigma), \quad (4.46)$$

と書いた. これに従って, 第2表の既約表現行列を

$$D_1 = (D_1(E), D_1(\sigma)), \quad (4.47a)$$

$$D_2 = (D_2(E), D_2(\sigma)), \quad (4.47b)$$

と書こう. すると, 既約表現についての直交関係

$$D_\alpha^* \cdot D_\beta = g\delta_{\alpha\beta} \quad (4.48)$$

が成り立っていることが見てわかる($g=2$ は群の位数). これを

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \langle \Gamma_\beta | G | \Gamma_\beta \rangle = g\delta_{\alpha\beta} \quad (4.49)$$

と書いても同じことである. 和 \sum_G はすべての群元にわたってとる. 直交関係(4.48)は, 表現が既約の場合だけ成り立つ.

4.3.10 指標の直交関係

また、第3表の指標を

$$\chi_1 = (+1, +1), \quad \chi_2 = (+1, -1), \quad (4.50)$$

と書こう。すると、指標についての直交関係

$$\chi_\alpha^* \cdot \chi_\beta = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.51)$$

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

$$|\chi_\alpha|^2 = g, \quad (4.52)$$

となる。同じことであるが、(4.51)をきちんと書くと

$$\sum_G \chi_\alpha(G)^* \chi_\beta(G) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (4.53)$$

となる。\$\alpha = \beta\$ ならば

$$\sum_G |\chi_\alpha(G)|^2 = g \quad (4.54)$$

となる。

4.3.11 大直交定理(GOT)

実は、(4.48), (4.51)は大直交定理(Great Orthogonality Theorem = GOT)と呼ばれる表現論の最重要定理を1次元の場合について示したのになっている*20。一般に\$d_\alpha\$次元の既約表現を考え、(4.47a), (4.47b)を拡張して

$$D_\alpha^{ij} = (D_\alpha^{ij}(G_1), D_\alpha^{ij}(G_2), \dots, D_\alpha^{ij}(G_g)), \quad (4.55)$$

と書こう。すると、(4.48)は

$$D_\alpha^{ij*} \cdot D_\beta^{kl} = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (4.56)$$

と一般化される。これを

$$\sum_G \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* \langle \Gamma_\beta^k | G | \Gamma_\beta^l \rangle = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (4.57)$$

と書いても同じことである。\$i=j, k=l\$として対角和をとれば、既約表現の指標について(4.53)が得られる。(4.57)で、生き残る成分だけ拾い出すと(4.56)は

$$|D_\alpha^{ij}|^2 = \frac{g}{d_\alpha}, \quad (4.58)$$

(右辺が行列要素のインデックス \$i, j\$ によらない

ことに注意)と簡単になる。(4.57)は

$$\sum_G |\langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle|^2 = \frac{g}{d_\alpha}, \quad (4.59)$$

と書ける。

4.3.12 既約表現の次元

異なる既約表現の次元の2乗の和が群の位数に等しい、つまり

$$d_1^2 + d_2^2 + \dots = g \quad (4.60)$$

が成り立つことが導ける。第2表を見ると、群 \$C_{1h}\$ の場合、1次元表現が二つあり、\$1^2 + 1^2 = 2\$ が成り立っている。

ところで、群 \$G\$ の任意の元 \$G_i, G_j\$ が交換する。つまり

$$G_i G_j = G_j G_i,$$

が成り立つとき、\$G\$ を可換群(またはアーベル(abel)群)と呼ぶ。可換群の既約表現はすべて1次元である。可換でない群は、2次元以上の既約表現を少なくとも一つは持つ¹⁵⁾。

4.3.13 指標による既約分解

指標は表現の顔である。指標のリストを見るだけで、その表現が可約か既約か、可約ならどんな既約表現に分解できるかを、数字の+・-・×÷だけで知ることができるマジック公式がある。(4.43)のように、可約な表現が

$$\Gamma = n_1 \Gamma_1 + n_2 \Gamma_2 + \dots = \sum_\alpha n_\alpha \Gamma_\alpha, \quad (4.61)$$

と簡約されたとする。ここで、\$n_\alpha\$ は既約表現 \$\Gamma_\alpha\$ が含まれる回数である。このことは、可約な表現行列 \$D_\Gamma(G)\$ [たとえば(4.22)] が既約な表現行列 \$D_{\Gamma_\alpha}(G)\$ [たとえば(4.37)] の直和として

$$D_\Gamma(G) = \sum_\alpha n_\alpha D_{\Gamma_\alpha}(G), \quad (4.62)$$

と分解できることと等価である。

さて、\$n_\alpha\$ を決定しよう。(4.62)の両辺の指標を

*20 この証明には、シューアの補題を使う。

補題1: \$D_\alpha(G)\$ が既約表現で、行列 \$A\$ がすべての \$G\$ について \$D_\alpha(G)\$ と交換するならば \$A = \lambda E\$ (単位行列に比例)。

補題2: 2つの既約表現 \$D_\alpha(G), D_\beta(G)\$ と \$d_\alpha \times d_\beta\$ 行列 \$A\$ があり、すべての \$G\$ について \$D_\alpha(G)A = AD_\beta(G)\$ が成り立つならば \$A = 0\$ である。さもなくば、これらの表現は同値 (\$\alpha = \beta\$)。表現が既約であるという事実はシューアの補題を通してビルトインされる。

とれば,

$$\chi_r(G) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \chi_{\alpha}(G), \quad (4.63)$$

となる. これがすべての群元 G にわたって成り立つから, ベクトル表示で

$$\chi_r = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \chi_{\alpha}, \quad (4.64)$$

と書ける. ここで指標の直交関係(4.51)を使うと

$$\chi_{\alpha}^* \cdot \chi_r = \sum_{\beta} n_{\beta} \chi_{\alpha}^* \cdot \chi_{\beta} = g n_{\alpha}, \quad (4.65)$$

が得られる. つまり,

$$n_{\alpha} = \frac{1}{g} \chi_{\alpha}^* \cdot \chi_r \quad (4.66)$$

である. これがマジック公式である. あるいは

$$n_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_G [\chi_{\alpha}(G)]^* \chi_r(G) \quad (4.67)$$

と書いても同じことである.

さて, この公式の使い方に入る前に「ある既約表現が何回か現れる」というのがどういうことか説明しておく. たとえば既約表現 Γ_2 は, 指標 1 と -1 で指定される. では, これと全く同じ指標の組を持つ(つまり同じ既約表現を作る)別の基底はないだろうか? 今の場合, 粒子は一方向にしか運動できないとしているので, このような可能性はない. しかし, たとえば水分子の振動の場合, 全く同じ指標の組を持つが振動方向の異なる固有モードが存在できる. このような場合, 一つの既約表現が複数回現れることになる.

第3表の数値を公式(4.67)に当てはめてみよう. すると,

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

となって(4.43)が確かめられる.

4.3.14 射影演算子

考えている空間(表現空間)の既約分解は完了し

た. 以上の議論では, 既約表現の基底(4.7)がとって求まっているわけである. しかし, 一般には具体的な基底をどこに入れてやれば不変部分空間が張れるかわからない(これを明らかにすることこそが表現論の目的である). そこで, 適当なベクトル $|v\rangle$ を試行的(あてずっぽう)にとり, これを既約表現 Γ_{α} の基底 $|\Gamma_{\alpha}\rangle$ に射影する処方があれば大変便利である.

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

$$|v\rangle = \sum_{\beta} |\Gamma_{\beta}\rangle \langle \Gamma_{\beta} | v \rangle, \quad (4.68)$$

と展開し, $|v\rangle$ から $|\Gamma_{\alpha}\rangle$ だけ取り出すことを考える. これには, 異なる既約表現の間の直交関係を活用すればよい. (4.57)は

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

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

$$\sum_G \langle \Gamma_{\alpha} | G | \Gamma_{\alpha} \rangle^* G$$

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

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

となる. これより,

$$P_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_G \langle \Gamma_{\alpha} | G | \Gamma_{\alpha} \rangle^* G, \quad (4.69)$$

が求める射影演算子であることがわかる.

この演算子を今の例題にあてはめよう. 既約表現 Γ_1 の射影演算子は, (4.69)より

$$P_1 = \frac{1}{2} (\chi_1(E)E + \chi_1(\sigma)\sigma) = \frac{1}{2} (E + \sigma)$$

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

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

となって、確かに(4.7)で導入した基底 $|\Gamma_1\rangle$ と同じ方向のベクトルが得られる。

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

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

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

問題2 (射影演算子の一般形)

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

$$|\Gamma_\alpha^j\rangle \quad (j=1, \dots, d_\alpha), \quad (4.70)$$

と d_α 個ある。このとき、任意のベクトルは

$$|v\rangle = \sum_{\beta=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^i\rangle \langle \Gamma_\beta^i | v \rangle, \quad (4.71)$$

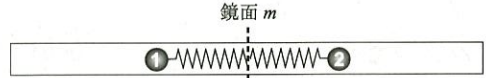
と展開できる。このとき、基底 $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ を取り出す射影演算子は

$$P_\alpha^i = \frac{d_\alpha}{g} \sum_C \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* G, \quad (4.72)$$

で与えられることを示せ。

証明：

$$\begin{aligned} & \frac{d_\alpha}{g} \sum_C \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* G | v \rangle \\ &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_C \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* G \sum_{\beta=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^i\rangle \langle \Gamma_\beta^i | v \rangle \\ &= \frac{d_\alpha}{g} \sum_C \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^j \rangle^* \\ & \quad \times \sum_{\beta=1}^{d_\beta} \sum_{m=1}^{d_\beta} |\Gamma_\beta^m\rangle \langle \Gamma_\beta^m | G | \Gamma_\beta^i \rangle \langle \Gamma_\beta^i | v \rangle \end{aligned}$$



第9図 2原子分子の模型。

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

よって

$$P_\alpha^i |v\rangle = \langle \Gamma_\alpha^j | v \rangle |\Gamma_\alpha^i\rangle,$$

が示せた。

問題3 (両サイドのバネを取り去ったら)

第4図の結合バネ系は両端が固定されていた。では、両サイドのバネを取り去って第9図のような2原子分子の模型を作ってパイプ内部を1次元運動させたらどうなるだろう。この場合も系の持つ対称性は第4図の場合と変わらないため、まったく同じように Γ_1 モードと Γ_2 モードが現れるだろう。しかし、 Γ_2 モードはバネの長さを変えないので振動とはいえない。この結果をどう解釈すればよいか？

以上で、ランダウ理論の基本的な発想と表現論の一般的基礎を説明した。次回は、結晶点群と軸性ベクトルの変換性を中心に解説する。

なお、本連載の内容は多くの方々との共同研究や討論を通して学んだことを強く反映している。特に、秋光純(青山学院大学)、有馬孝尚(東北大学)、井上克也(広島大学)、菊池耕一(首都大学東京)、Javier Campo (Univ. Zaragoza, Spain), Yu. A. Izyumov (Institute of Metal Physics, Russia), Fernando Palacio (Univ. Zaragoza, Spain), A. S. Ovchinnikov (Ural State Univ., Russia), Andrew S. Wills (Univ. College London)の方々には深く感

謝申し上げます。また、本文を読みやすくするために多くの助言を頂いた大学院生の古賀伸洋氏に感謝します。

〔参考文献〕

- 1) 澤 博, 鹿野田一司: 固体物理 **42** (2007) 911.
- 2) 永長直人, 十倉好紀: 日本物理学会誌 **64**, No. 6 (2009) 413.
- 3) 井上克也: 固体物理 **37** (2002) 861.
- 4) P. W. Anderson: *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, Section 4E, Ben-jamin/Cummings (Advanced Book Program, California, 1984).
- 5) Herman Weyl: *Symmetry* (Princeton University Press, 1952); 邦訳: H. ヴァイル: シンメトリー, 遠山啓 訳, 第1刷(紀伊国屋書店, 1970).
- 6) G. Wagniere: *On Chirality and the Universal Asymmetry—Reflections on Image and Mirror Image* (Wiley-VCH, 2007).
- 7) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- 8) M. J. Bueger: *Elementary Crystallography* (revised printing, MIT Press, 1963).
- 9) 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論(裳華房, 1980).
- 10) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人: 配位子場理論とその応用(裳華房, 1969).
- 11) 固体物理特集号〈生物物質科学〉**43**, No. 11 (2008).
- 12) 今野豊彦: 物質の対称性と群論(共立出版, 2001).
- 13) E. P. Wigner: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra* (Academic Press, Inc., New York, 1959); 邦訳: 群論と量子力学, 森田正人・森田玲子 訳(吉岡書店).
- 14) J. Mathews and R. L. Walker: *Mathematical Methods of Physics* (Benjamin, 1970).
- 15) J. P. セール(岩堀長慶・横沼健雄 訳): 有限群の線型表現(岩波書店, 1974).
- 16) 柳瀬 章: 空間群のプログラム(裳華房, 1995).
- 17) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio: *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter* (Springer, 2008).
- 18) L. D. Landau: Phys. Z. Soviet **11** (1937) 26; *The Collected Papers of L. D. Landau*, edited by D. ter Haar (Gordon and Breach-Pergamon, New York, 1965) p. 193.
- 19) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Quantum Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1981).
- 20) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Statistical Physics, Pt. 1* (Butterworth-Heinemann, 1984).
- 21) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Theory of Elasticity* (Butterworth-Heinemann, 1986).
- 22) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, 1984).
- 23) E. F. Bertaut: "Representation analysis of magnetic structures", Acta Cryst. A **24** (1968) 217.
- 24) J. Rossat-Mignot: *Magnetic Structures, Methods of Experimental Physics* **23**, Ch.19 (Academic Press, Orlando, 1987) p. 69.
- 25) Yu. A. Izyumov, V. E. Naish, and R. P. Ozerov: *Neutron Diffraction of Magnetic Materials* (Consulting Bureau, New York, 1991).
- 26) C. J. Bradley and A. P. Cracknell: *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Representation Theory for Point Groups and Space Groups* (Clarendon Press, 1972); 邦訳: 大森啓一 訳: 点群と空間群の表現(内田老鶴圃新社, 1975).
- 27) G. Y. Lyubarskii: *Application of Group Theory in Physics*, (Pergamon Press, New York, 1960).
- 28) O. V. Kovalev: *Representations of the Crystallographic Space Groups, Edition 2* (Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1993).
- 29) J.-C. Toledano and P. Toledano: *Landau Theory of Phase Transitions* (World Scientific Pub., 1987).
- 30) 石橋善弘: "群論の相転移への応用" (1)-(6), 固体物理 **17**(1982), **18** (1983).
- 31) Robert E. Newnham: *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure* (Oxford University Press, 2005).
- 32) 中村輝太郎: 強誘電体と構造相転移(裳華房, 1988).
- 33) A. B. Harris: "Landau analysis of the symmetry of the magnetic structure and magnetoelectric interaction in multiferroics", Phys. Rev. B **76** (2007) 054447.
- 34) M. Mostovoy: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 067601.



物質科学のための表現論入門

(その2) 軸性ベクトルのノンコリニア構造

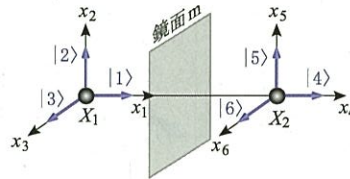
九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

今回は、群の表現論のミニマムをまとめ、ランダウ理論の基本的な考え方を示した。特に§4で、サイト上に局在した自由度の対称操作をベクトル変換とサイト置換の直積と捉える見方が便利であることを強調した。今回はこの見方をより詳しく検討し、『2 サイト上に局在した古典ベクトルのノンコリニア配置』を調べる。またまた簡単過ぎる例だと思われるかもしれないが、複雑磁気構造の表現論解析の基本はこれで尽きる*1。

§5 2 サイト上の極性ベクトル

5.1 目の子算

§4の例では、1次元バネの問題を考えた。この問題は、2サイトに1次元ベクトルを配置する問題と捉えることができた(第6図)。今回はバネから離れ、サイト上にベクトルを配置する問題を考えよう。まずは、直観が効きやすい極性ベクトルの場合から始めよう(便宜的に、電気分極ベクトルを想い浮かべておこう)。§4の例と同様に、垂直鏡面をはさんで左右対称に置かれたサイト X_1, X_2 を考える。各サイトに直交座標系 $x_1x_2x_3, x_4x_5x_6$ をくりつけ、それぞれの原点を始点とする分極ベクトル p_1, p_2 を配置する。問題は、「これらのベクトルの基底が、点群 C_{1h} の対称性適合基底となるようにせよ」ということである。繰り返しながら、2サイト系の議論はマクロ系の秩序形成とは無縁である。しかし、「対称性の使い方」という観点で、この議論はそのままマクロ系に敷衍でき、ランダウ理論に直結していく。本文中では、混乱を招かない範囲で、マクロ系の相転移を



第10図 点群 C_{1h} の対称性を持つ2サイト系。

想わせる表現を持ちこんでいるが、この点の含みがあることを了解いただければ幸いである。

さて、(4.2)式にならない、基底として第10図に示すように直交座標軸に沿った6個の6次元ベクトル

$$|1\rangle = \begin{cases} X_1 \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{cases}, |2\rangle = \begin{cases} X_1 \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{cases}, \dots, |6\rangle = \begin{cases} X_2 \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (5.1)$$

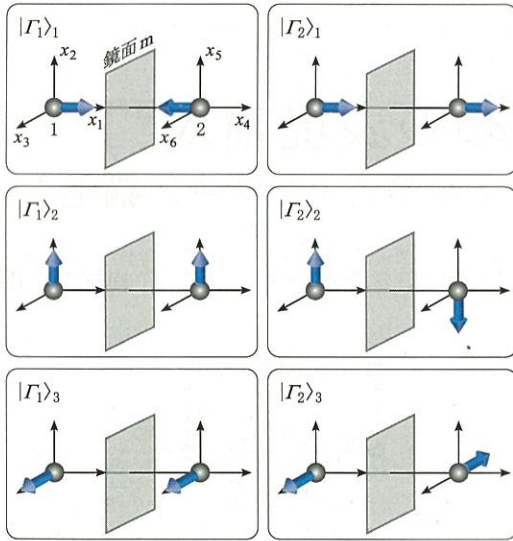
をとる。サイト X_1, X_2 の情報が、上下3行ずつに格納されている。この基底は、前回は全体表現と呼んだものであり、系の対称性などおかないし勝手に選ぶものである。ここでは極性ベクトルを扱うので、物理的なイメージを重視してこれを分極表現と呼んでおく(あとで軸性ベクトルを扱う際には磁性表現と呼び直し、対比を明確にする)。

§4の議論を踏まえ、中央の鏡に全体を映したとき、2つのベクトルがペアとして*2反転するかどうか考える。各方向ごとに反転の有無を考えると

*1 ここでやること(特に極性ベクトルの場合は、化学系の方にとってはお馴染みの「分子の基準振動を求める問題」と本質的に同じ内容である。

*2 ペアとして考えることが重要である。

(その1)Vol. 44 No. 9 (2009) pp. 553-569.



第11図 点群 C_{1h} の対称性を持つ2サイト系の各サイトに極性ベクトル p_1, p_2 を配置する。

6通りのペアが考えられるが、これらは第11図に示すように分類できる(第6図に対応)。対応する基底を具体的に書くと

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_1\rangle_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |\Gamma_1\rangle_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, |\Gamma_1\rangle_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 |\Gamma_2\rangle_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |\Gamma_2\rangle_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, |\Gamma_2\rangle_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{1} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

である。ここで、 $\bar{1} = -1$ である。たとえば、

$$\sigma |\Gamma_2\rangle_2 = -|\Gamma_2\rangle_2,$$

となるので $|\Gamma_2\rangle_2$ は鏡映によって符号を変えることが確かめられる。これら6通りのペアが、求める対称性適合基底である。

第11図の内容は、分極表現 Γ_{pol}^{*3} が Γ_1 と Γ_2 それぞれ3つずつ計6つの1次元表現に簡約できることを意味している。ここで、 $|\Gamma_1\rangle_1, |\Gamma_1\rangle_2, |\Gamma_1\rangle_3$ はいずれも点群 C_{1h} の既約表現 Γ_1 に属し、対称性の観点で区別できるものではないことに注意し

よう。そこで、単に

$$\Gamma_{\text{pol}} = 3\Gamma_1 + 3\Gamma_2, \tag{5.3}$$

と書く。ここで、物理的には $|\Gamma_1\rangle_2, |\Gamma_1\rangle_3, |\Gamma_2\rangle_1$ が強的配置、 $|\Gamma_1\rangle_1, |\Gamma_2\rangle_2, |\Gamma_2\rangle_3$ が反強的配置となっていることに注意しよう。このように、既約表現 (Γ_1 か Γ_2 か) が決まれば物理的な配置がユニークに決まるというものではないことに注意が必要である。次に、3つの基底 $|\Gamma_1\rangle_1, |\Gamma_1\rangle_2, |\Gamma_1\rangle_3$ の任意の線型結合^{*4}

$$|\Gamma_1\rangle = c_1 |\Gamma_1\rangle_1 + c_2 |\Gamma_1\rangle_2 + c_3 |\Gamma_1\rangle_3, \tag{5.4}$$

はすべて、既約表現 Γ_1 に対応する対称性適合基底であることに注意しよう。ここに現れた c_1, c_2, c_3 が、対応する基底に対する成分であり、ランダウ理論での秩序パラメータとして捉えるべき量である。このとき、サイト X_1, X_2 上のベクトルはそれぞれ、

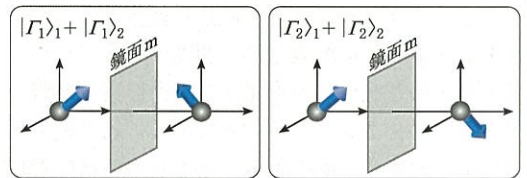
$$p_{\Gamma_1}^{X_1} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, p_{\Gamma_1}^{X_2} = \begin{pmatrix} -c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

となる。同様に、既約表現 Γ_2 については

$$p_{\Gamma_2}^{X_1} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, p_{\Gamma_2}^{X_2} = \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_2 \\ -c_3 \end{pmatrix} \tag{5.6}$$

となる。

たとえば $c_1 = c_2 = 1, c_3 = 0$ とすると、第12図に示すような配置が得られる。これらは、それぞれ傾角を持つ(canted)強的配置となる。 Γ_1 は鏡面に平行な強的成分を持つ配置を与え、 Γ_2 は鏡面に垂直な強的成分を持つ配置を与えることがわかる。



第12図 式(5.4)で $c_1 = c_2 = 1, c_3 = 0$ とした場合の配置。これらは、それぞれ傾角を持つ(canted)強的配置となる。

^{*3} 極性ベクトルの群であることを強調するために Γ_{pol} という表記を用いる。

^{*4} ここでは、 c_1, c_2, c_3 はすべて実数とする。

5.2 表現論

以上のようにして、対称性に適合したベクトルの配置が得られた。簡単な対称性の場合、このように視覚的に対称性適合基底を洗い出すのは容易である。しかし、群の構造が複雑になると視覚的な作業が行き詰まることは明らかである。議論を一般化していこう。分極表現の基底 $|1\rangle, \dots, |6\rangle$ を横一列に並べた

$$(|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle), \quad (5.7)$$

に対して鏡映 σ を施すと

$$\begin{aligned} \sigma|1\rangle &\rightarrow -|4\rangle, \sigma|2\rangle \rightarrow |5\rangle, \sigma|3\rangle \rightarrow |6\rangle, \\ \sigma|4\rangle &\rightarrow -|1\rangle, \sigma|5\rangle \rightarrow |2\rangle, \sigma|6\rangle \rightarrow |3\rangle, \end{aligned} \quad (5.8)$$

より、

$$\begin{aligned} \sigma(|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle) \\ = (-|4\rangle, |5\rangle, |6\rangle, -|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle), \end{aligned}$$

となる。この操作は(4.21)式に対応して

$$G|i\rangle = \sum_{j=1}^6 |j\rangle D_{\text{pol}}^j(G) \quad (5.9)$$

と書くことができる。ここに現れた行列 D_{pol}^j は

$$\begin{aligned} D_{\text{pol}}(\sigma) &= \begin{pmatrix} X_1 \rightarrow X_1 & X_1 \rightarrow X_2 \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ X_2 \rightarrow X_1 & X_2 \rightarrow X_2 \end{pmatrix} \\ &= \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\text{サイト置換}} \otimes \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{ベクトル変換}} \quad (5.10) \end{aligned}$$

という形をしている*5。

ベクトル p_1, p_2 の任意の配位は、6次元の状態ベクトル $|\varphi\rangle$ を使って表わすことができる。閉包関係式 $\sum_{i=1}^6 |i\rangle\langle i| = 1$ を使い、基底(5.1)の一つ $|i\rangle$ に沿った成分を x_i とすれば

$$|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^6 |i\rangle \langle i|\varphi\rangle = \sum_{i=1}^6 x_i |i\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

となる。ここで、

$$x_i = \langle i|\varphi\rangle,$$

が状態ベクトル $|\varphi\rangle$ の各成分である。(5.11)式では、状態ベクトル $|\varphi\rangle$ と成分を並べた縦ベクトルを同一視している。では、成分の変換則 $x_i \rightarrow x_i'$ はどうなるだろう。ベクトル(5.11)に対する対称操作は

$$\begin{aligned} G|\varphi\rangle &= \sum_{i=1}^6 x_i G|i\rangle = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 x_i |j\rangle \langle j|G|i\rangle \\ &\equiv \sum_{j=1}^6 x_j' |j\rangle, \end{aligned} \quad (5.12)$$

となる。これによって成分の変換則、

$$x_j' = \sum_{i=1}^6 D_{\text{pol}}^j(G) x_i \quad (5.13)$$

が得られる。

基底の変換(5.9)と成分の変換(5.13)には同じ変換行列 $D_{\text{pol}}^j(G)$ が現れる。このため、表現行列を考える際、基底の変換を考えているのか成分の変換を考えているのかに無頓着でも支障のないことが多い。しかし、ごく基本的なことであるが「基底を入れてから成分を論じる」わけである。この点には注意が必要である。この点をランダウ理論と関連づけて再び強調しておく、「対称性適合基底を探り当てるのが表現論の目的であり、ランダウ理論に現れる秩序パラメータは対称性適合基底に対する成分である」ということである。

5.3 サイト置換とベクトル変換の分離

分極表現は6次元であり、サイト情報とベクトルの向きの情報を込みで表わしたものである。(5.10)式に示したように、この表現はサイト置換とベクトル変換の直積に分解できる。ここで、ベクトル変換の意味をはっきりさせておく。空間に少なくとも1つの不動点を持つ対称操作(回転、鏡映、反転、回反)を元とする群が点群である。ここでは、ベクトルの始点を不動点とする点群操作の総称としてベクトル変換という言葉を使うことにする。

*5 正方行列 A と B の直積 $C = A \otimes B$ の要素は $C_{ik,jl} = A_{ij} B_{kl}$ である。行列 C の行と列は、2個の添字 ij と kl でラベルされる。たとえば、 A と B がどちらも 2×2 行列ならば、11, 12, 21, 22 が行と列のラベルとなる。つまり C は 4×4 行列である。

5.3.1 置換表現 Γ_{perm}

サイト置換とベクトル変換を分離してみよう。まず、各サイトの位置をそれぞれシンボリックに X_1, X_2 と書き、サイトの位置情報を表わす状態ベクトル

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}, \quad (5.14)$$

を作る。これに群元 E と σ を作用させると、 E の作用ではもちろん何も変わらず、 σ の作用では X_1 と X_2 が入れ替わる。これより、サイト置換の表現行列が

$$D_{\text{perm}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad D_{\text{perm}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.15)$$

となることがわかる。これらが置換表現 Γ_{perm} の表現行列である。対応する指標は

$$\chi_{\text{perm}}(E) = 2, \quad \chi_{\text{perm}}(\sigma) = 0, \quad (5.16)$$

である。ここで、

$$\chi_{\text{perm}}(G) = G \text{ による不動サイトの数} \quad (5.17)$$

である。

5.3.2 ベクトル表現 Γ_{vec}

次に、サイト 1 上に極性ベクトル p を置き、 E と σ による変換を考える。このとき、サイトの位置情報は (5.14)、(5.15) を通して考察ずみなので、ベクトル成分の変換を考えればよい。対応する表現行列は

$$D_{\text{vec}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.18)$$

$$D_{\text{vec}}(\sigma) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

であり、これらがベクトル表現 Γ_{vec} の表現行列である。対応する指標は

$$\chi_{\text{vec}}(E) = 3, \quad \chi_{\text{vec}}(\sigma) = 1 \quad (5.20)$$

である。ここで $D_{\text{vec}}(\sigma)$ などと書いたのは、ベクトルに対する点群操作の表現であることを明示するためである。すると、分極表現での表現行列 (5.10) は、(5.15)、(5.19) を使って

第 4 表
(5.25) 式の簡約
に用いる指標。

	E	σ
Γ_1	1	1
Γ_2	1	$\bar{1}$
Γ_{pol}	6	0

$$D_{\text{pol}}(\sigma) = D_{\text{perm}}(\sigma) \otimes D_{\text{vec}}(\sigma) \quad (5.21)$$

のように直積分解できることがわかる。これは、表現の間の関係

$$\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma_{\text{perm}} \otimes \Gamma_{\text{vec}} \quad (5.22)$$

を表現行列の関係として書いたものである。

(5.21) より、分極表現 $D_{\text{pol}}(\sigma)$ の指標が

$$\chi_{\text{pol}}(E) = \chi_{\text{perm}}(E) \chi_{\text{vec}}(E) = 6, \quad (5.23)$$

$$\chi_{\text{pol}}(\sigma) = \chi_{\text{perm}}(\sigma) \chi_{\text{vec}}(\sigma) = 0, \quad (5.24)$$

と得られる。第 3 表に代わる第 4 表を参考にすると、 Γ_{pol} の簡約は

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pol}} &= \frac{1}{2} \{ \chi_{\Gamma_1}(E) \chi_{\Gamma_{\text{pol}}}(E) + \chi_{\Gamma_1}(\sigma) \chi_{\Gamma_{\text{pol}}}(\sigma) \} \Gamma_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ \chi_{\Gamma_2}(E) \chi_{\Gamma_{\text{pol}}}(E) + \chi_{\Gamma_2}(\sigma) \chi_{\Gamma_{\text{pol}}}(\sigma) \} \Gamma_2 \\ &= 3\Gamma_1 + 3\Gamma_2, \end{aligned} \quad (5.25)$$

となり、先ほど視覚的に求めた (5.3) が再現される。ここで改めて、基底から解放された指標だけを使って既約分解が完了したことに注意されたい。これが表現論の旨味である。

5.4 $\Gamma_{\text{perm}} \otimes \Gamma_{\text{vec}}$ の簡約

ここで (5.21) に戻ろう。先ほどは (5.22) から直接指標 (5.23)、(5.24) を求め、第 4 表に従って (5.25) の簡約を行った。しかし、 Γ_{perm} と Γ_{vec} を別々に簡約してから Γ_{pol} を簡約する方が早い場合もある。特に、考えるサイト数 (結晶を念頭に置けばユニットセル内のサイト数) が増えてくると D_{pol} はサイズの大きな行列になってくる。このような場合、置換とベクトル変換を別々に簡約しておく方が便利である。(5.16) を用いると、置換表現は

$$\Gamma_{\text{perm}} = \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (5.26)$$

と簡約できる。また、ベクトル表現は

$$\Gamma_{\text{vec}} = 2\Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (5.27)$$

と簡約できる。これらを (5.22) に代入すると、

$$\Gamma_{\text{pol}} = 2\Gamma_1 \otimes \Gamma_1 + 3\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 + \Gamma_2 \otimes \Gamma_2, \quad (5.28)$$

となる。ここで、二つの表現の直積の指標は、そ

それぞれの表現の指標の積であること、つまり

$$\chi_{\Gamma_\alpha} \otimes \chi_{\Gamma_\beta} = \chi_{\Gamma_\alpha} \chi_{\Gamma_\beta} \quad (5.29)$$

を使うと、(5.28)の各項が簡約できて

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_1, \quad \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_2, \quad \Gamma_2 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_1, \quad (5.30)$$

が得られる。(5.30)を(5.28)に代入すると、再び(5.25)が得られる。

5.5 射影演算子

簡約が済んだので、対称性適合配置(5.5)、(5.6)を機械的に得るための射影演算子を求めよう。(4.69)式によれば、点群 C_{1h} の既約表現 Γ_1, Γ_2 に対する射影演算子はそれぞれ

$$\hat{P}_{\Gamma_1} = \frac{1}{2}(\chi_1(E)E + \chi_1(\sigma)\sigma) = \frac{1}{2}(E + \sigma), \quad (5.31)$$

$$\hat{P}_{\Gamma_2} = (\chi_2(E)E + \chi_2(\sigma)\sigma) = \frac{1}{2}(E - \sigma), \quad (5.32)$$

であった。いま、インプット用の試行ベクトルとして

$$\varphi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.33)$$

を試そう。(5.31)、(5.32)より、アウトプットとして

$$\hat{P}_{\Gamma_1}\varphi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ -c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_{\Gamma_2}\varphi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_1 \\ -c_2 \\ -c_3 \end{pmatrix}, \quad (5.34)$$

が取り出せる。これらがそれぞれ(5.5)、(5.6)に対応している。

5.6 Site-selective な射影演算子

先ほどは試行ベクトル(5.42)として分極表現と同じ6次元ベクトルを選んだ。この結果、サイト置換とベクトル変換が一挙に実行され、対称性適合基底が求められた。しかし、たとえば N 個のサイトに3次元ベクトルを並べる問題では、射影演算子が $3N \times 3N$ 行列となる。サイト数が増えると扱う行列のサイズが大きくなってめんどうであ

る。そこで、《ねらいのサイト》ごとに対称性適合基底を作れないかということになる。これには、(5.34)の「上半分」がサイト1、下半分がサイト2の情報を担っていることに注意して、それぞれを自動的に取り出す演算子を作ればよい。インプットとして、サイト1上に試行ベクトル(3次元ベクトル) ϕ を置いてみる。これに前回の射影演算子(4.69)を作用させるとアウトプットとして対称性適合基底が

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\Gamma_\alpha}\phi &= \frac{1}{g} \sum_G \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* G \phi \\ &= \frac{1}{g} \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \mathcal{D}_{\text{vec}}(G) \phi, \end{aligned} \quad (5.35)$$

と得られる。ここで、2行目に現れる表現行列が 6×6 の $\mathcal{D}_{\text{pol}}(G)$ でなく 3×3 の $\mathcal{D}_{\text{vec}}(G)$ であることに注意しよう。(5.35)を書いた段階では、和はすべての群元 G にわたって取られている。しかし、サイト1上の対称性適合基底だけを取り出したいならば、サイト1を他サイトへ置換する群要素は除外しなくてはならない。この結果得られる射影演算子(既約表現 Γ_α に属し、サイト1上の対称性適合基底を取り出す演算子)を

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{\text{X}_1} \quad (5.36)$$

と記そう。サイト1を動かさないのは恒等変換 E だけであるので、既約表現 Γ_1, Γ_2 のそれぞれについて

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\Gamma_1}^{\text{X}_1} &= \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\text{vec}}(E) + \frac{1}{2} \underbrace{\mathcal{D}_{\text{vec}}(\sigma)}_{\text{除外}} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\Gamma_2}^{\text{X}_1} &= \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\text{vec}}(E) - \frac{1}{2} \underbrace{\mathcal{D}_{\text{vec}}(\sigma)}_{\text{除外}} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.38)$$

となる。同様に、(5.35)からサイト2上の対称性適合基底を取り出す射影演算子を

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{\text{X}_2} \quad (5.39)$$

と記そう。 $\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{\text{X}_2}$ は、(5.35)の和 \sum_G においてサ

第5表
既約表現 Γ_1 の対称性
適合基底を求める。

	サイト 1	サイト 2
$\phi_1^{(1)}$	$ \Gamma_1^{X_1}\rangle_1 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_1} \phi^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_1^{X_2}\rangle_1 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_2} \phi^{(1)} = \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$\phi_1^{(2)}$	$ \Gamma_1^{X_1}\rangle_2 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_1} \phi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_1^{X_2}\rangle_2 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_2} \phi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
$\phi_1^{(3)}$	$ \Gamma_1^{X_1}\rangle_3 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_1} \phi^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_1^{X_2}\rangle_3 = \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_2} \phi^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
分極ベクトル	$p_{\Gamma_1}^{X_1} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$	$p_{\Gamma_1}^{X_2} = \begin{pmatrix} -c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$

イト 1 を サイト 2 に 置換するものを取り出せば得られる。いまの場合、該当するのは鏡映 σ であるから、既約表現 Γ_1, Γ_2 のそれぞれについて (5.39) を書く

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\Gamma_1}^{X_1} &= \frac{1}{2} \underbrace{\mathcal{D}_{\text{vec}}(E)}_{\text{除外}} + \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\text{vec}}(\sigma) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_2} &= \frac{1}{2} \underbrace{\mathcal{D}_{\text{vec}}(E)}_{\text{除外}} - \frac{1}{2} \mathcal{D}_{\text{vec}}(\sigma) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.41)$$

となる。既約表現ごと、サイトごとに射影演算子を作って試行ベクトルに作用させていけば対称性適合基底が得られる。既約表現 Γ_1 についての作業を第5表に、 Γ_2 についての作業を第6表にまとめる。いずれの場合も、代表サイト(サイト 1)上に置く試行ベクトルとして

$$\phi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad (5.42)$$

を試す。以下では、射影演算子 $\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{X_\alpha}$ を ϕ に作用させて得られる基底を

$$\boxed{\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{X_\alpha} \equiv |\Gamma_\alpha^{X_\alpha}\rangle} \quad (5.43)$$

と書く。

既約表現 Γ_1 , サイト X_1

(5.37) を (5.42) に作用させると、

$$|\Gamma_1^{X_1}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{分極ベクトル } p_{\Gamma_1}^{X_1} \quad (5.44)$$

が得られる*6。

既約表現 Γ_1 , サイト X_2

射影演算子 (5.38) を (5.42) に作用させると、

$$|\Gamma_1^{X_2}\rangle = \begin{pmatrix} -c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{分極ベクトル } p_{\Gamma_1}^{X_2} \quad (5.45)$$

が得られる。

既約表現 Γ_2 , サイト X_1

射影演算子 (5.40) を (5.42) に作用させると、

$$|\Gamma_2^{X_1}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{分極ベクトル } p_{\Gamma_2}^{X_1} \quad (5.46)$$

が得られる。

既約表現 Γ_2 , サイト X_2

射影演算子 (5.41) を (5.42) に作用させると、

*6 (5.37) の因子 1/2 は意味がないので除いてある。分極ベクトルの大きさは、物理的な理由で別途決めるべきものである。

第6表

既約表現 Γ_2 の対称性
適合基底を求める。

	サイト 1	サイト 2
$\phi_2^{(1)}$	$ \Gamma_2^{X_1}\rangle_1 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_1} \phi^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_2^{X_2}\rangle_1 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_2} \phi^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$\phi_2^{(2)}$	$ \Gamma_2^{X_1}\rangle_2 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_1} \phi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_2^{X_2}\rangle_2 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_2} \phi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
$\phi_2^{(3)}$	$ \Gamma_2^{X_1}\rangle_3 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_1} \phi^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$ \Gamma_2^{X_2}\rangle_3 = \hat{P}_{\Gamma_2}^{X_2} \phi^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
分極ベクトル	$p_{\Gamma_2}^{X_1} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$	$p_{\Gamma_2}^{X_2} = \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_2 \\ -c_3 \end{pmatrix}$

$$|\Gamma_2^{X_1}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_2 \\ -c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{分極ベクトル } p_{\Gamma_2}^{X_1}, \quad (5.47)$$

が得られる。

ここで一点注意しておく。たとえば $|\Gamma_2^{X_1}\rangle$ などは対称性適合基底である。正確にはこの基底を規格化して成分 $p_{\Gamma_2}^{X_1}$ を掛けたものを考えて、

$$\frac{p_{\Gamma_2}^{X_1}}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{分極ベクトル } p_{\Gamma_2}^{X_1} \quad (5.48)$$

とすべきである。しかしこれは、全体因子をスケールし直せば(5.44)と全く区別がつかない。(5.44)のように、基底とベクトルを同一視した(数学的にいい加減な)書き方をしているのはこの理由による。

以上、冗長であったかもしれないが、点群 C_{1h} の対称性を持つ2サイト系に極性ベクトルを配置する問題が解けた。この例題で見た手法を一般化しておこう。まず、代表サイト(いまの場合サイト1) X_1 に試行ベクトル ϕ を置く。そして、「それぞれの試行ベクトルに作用し」、「ねらいのサイト X_m で」、「点群 \mathcal{G} の既約表現 Γ_α に属し」、「対称性に適合する基底」を取り出す射影演算子 [(4.69)式に対応]

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{X_m} = \frac{1}{g} \sum_{G \in \mathcal{G}} \delta_{X_m, GX_1} \langle \Gamma_\alpha | G | \Gamma_\alpha \rangle^* \mathcal{D}_{\text{vec}}(G) \quad (5.49)$$

をそれらに作用させればよい。ここで、

$$\delta_{X_m, GX_1} \equiv \begin{cases} 1 & (X_m = GX_1) \\ 0 & (X_m \neq GX_1) \end{cases}, \quad (5.50)$$

は点群 \mathcal{G} の要素 G のうち、代表サイト X_1 をサイト X_m に置換するものだけを取り出す因子である。さらに、(5.49)を d_α 次元既約表現の場合に拡張しておく前回の問題2の結果を使うと基底 $|\Gamma_\alpha^i\rangle$ を取り出す射影演算子 [(4.72)式に対応] は

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{X_m} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_{G \in \mathcal{G}} \delta_{X_m, GX_1} \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^i \rangle^* \mathcal{D}_{\text{vec}}(G) \quad (5.51)$$

であることがわかる。

§6 2 サイト上の軸性ベクトル

ノンコリニアな磁気構造の話に進もう。結晶中の磁気構造は、原子サイト上の磁気モーメントが結晶対称性に適合するように並んだ結果発現する。磁気モーメントベクトルは軸性ベクトルである。そこで、前節での極性ベクトルを軸性ベクトルに置き換えるとどうなるか考えよう。

6.1 空間反転と鏡映

空間反転(パリティ変換) I とは、物理系のすべての粒子の座標を原点に対して $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ と反転させる変換であり、ベクトルの反転は行列

$$D_{\text{vec}}(I) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

で表わされる。反転によって右手系は左手系に変わる。次に、 xy 面内の鏡映 σ_h は $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$ であり、行列

$$D_{\text{vec}}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (6.2)$$

で表わされる。また、 z 軸の周りの π 回転 C_2 は $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z)$ であり、行列

$$D_{\text{vec}}(C_2) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

で表わされる。これより、反転と鏡映は、鏡面に垂直な π 回転によって $D_{\text{vec}}(I) = D_{\text{vec}}(C_2)D_{\text{vec}}(\sigma_h)$ 、つまり

$$I = C_2\sigma, \quad (6.4)$$

で結ばれることがわかる。ここで、 $\det D_{\text{vec}}(C_2) = 1$ であるのに対し、

$$\det D_{\text{vec}}(C_2) = \det D_{\text{vec}}(\sigma_h) = -1, \quad (6.5)$$

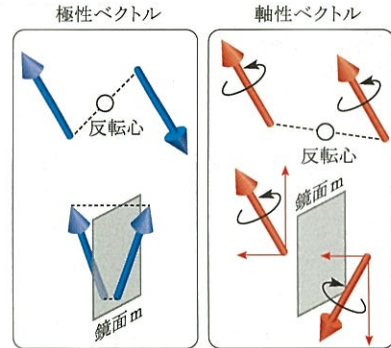
である。つまり、反転と鏡映は行列式が -1 になる実 3 次元直交行列で表わされる、という点で本質的に同じものである。

空間反転によって符号が反転するか否かによって、物理量のパリティが偶か奇か定まる。パリティが奇であるベクトルを極性(polar)ベクトルというのに対し、パリティが偶のベクトルを軸性(axial)ベクトルと呼ぶのであった。ベクトルに極性、軸性という分類を持ち込んだのは Voigt であり、1896年のことである。軸性ベクトルの場合、反転と鏡映に対して余分な符号がつく。この結果は、(6.5)を考慮すると

$$D_{\text{axial}}(I) = (\det [D_{\text{vec}}(I)]) D_{\text{vec}}(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.6)$$

$$D_{\text{axial}}(\sigma_h) = (\det [D_{\text{vec}}(\sigma_h)]) D_{\text{vec}}(\sigma_h) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.7)$$

と書くことで取り込むことができる。第13図に、



第13図 極性ベクトルと軸性ベクトル。

極性ベクトルと軸性ベクトルの違いが現れる反転と鏡映を示す。反転と鏡映を含まない対称操作(純粹回転)については、極性ベクトルと軸性ベクトルの違いは現れない。

6.2 軌道電流とスピン電流

磁性の起源は電子の磁気モーメント m であり、軌道角運動量 l とスピン角運動量 s によって

$$m = -\frac{\mu_B}{\hbar}(l + 2s),$$

と書ける ($\mu_B = e\hbar/2m_e$ はボーア磁子)。磁気モーメントの統計平均は、直接マックスウェル方程式に現れる物理量である。原点に磁気モーメントが局在していると、これによるベクトルポテンシャルは

$$A = \frac{\mu_0}{4\pi} \nabla \times \frac{m}{r} \quad (6.8)$$

(μ_0 は真空の透磁率)であり、磁束密度 $B = \nabla \times A$ が作られる。その回転をとると

$$\nabla \times B = -\mu_0 m \times \nabla \delta(r) \quad (6.9)$$

である*7。これをアンペールの法則と比べると、原点に電流密度

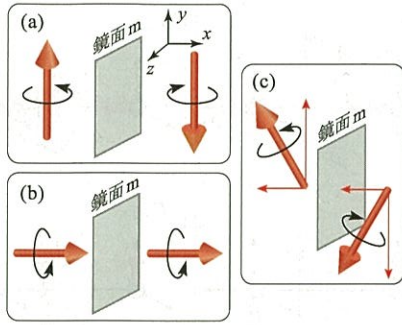
$$j = -m \times \nabla \delta(r), \quad (6.10)$$

が局在していると解釈できる。 m として軌道磁気モーメントを考えれば軌道電流

$$j_l = -ev\delta(r), \quad (6.11)$$

が得られ、スピン磁気モーメントを考えれば“スピン電流”

*7 $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(r)$ を使う。



第14図 軸性ベクトルの鏡映変換.

$$j_s = \frac{2\mu_B}{\hbar} s \times \nabla \delta(r), \quad (6.12)$$

なるものを考えることができる。つまり、磁気モーメントの起源を常に電流に求めることができる。

このようにして、磁気モーメントに対する対称操作は、これを作り出している電流ループに対する対称操作に戻って考えればよいことがわかる。鏡映の場合は、軸性ベクトルの鏡面に平行な成分は反転し[第14図(a)], 鏡面に垂直な成分は不変である[第14図(b)]. この様子は、磁気モーメントを鏡面に平行, 垂直な成分に分解するとわかりやすい[第14図(c)].

6.3 磁性表現

再び点群 C_{1h} の対称性を持つ2サイト系を考え、サイト1, 2に軸性ベクトルを配置する。まず、サイト置換についてももちろん何の変更もない。次に、サイト1上に軸性ベクトル m を置き、 E と σ による変換を考える。軸性ベクトルの始点を不動点としてベクトル成分の変換を考えればよい。対応する表現行列は

$$D_{\text{axial}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.13)$$

$$D_{\text{axial}}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

となり、指標は $\chi_{\text{axial}}(E) = 3, \chi_{\text{axial}}(\sigma) = -1$ である。ここで $D_{\text{axial}}(\sigma)$ などと書いたのは、軸性ベクトルに対する点群操作の表現であることを明示

するためである。すると、(6.15)に対応する表現として、

$$D_{\text{mag}}(\sigma) = D_{\text{perm}}(\sigma) \otimes D_{\text{axial}}(\sigma) \quad (6.15)$$

が得られる。この、サイト置換と軸性ベクトル変換の直積表現を磁性表現 (magnetic representation) と呼ぶことにする。今の例では、磁性表現の指標は

$$\chi_{\text{mag}}(E) = \chi_{\text{perm}}(E) \chi_{\text{axial}}(E) = 6, \quad (6.16)$$

$$\chi_{\text{mag}}(\sigma) = \chi_{\text{perm}}(\sigma) \chi_{\text{axial}}(\sigma) = 0, \quad (6.17)$$

となる。これより、 Γ_{mag} の簡約は

$$\Gamma_{\text{mag}} = 3\Gamma_1 + 3\Gamma_2, \quad (6.18)$$

となり、極性ベクトルの場合と同じ簡約結果が得られる。しかし、それぞれの既約表現に属する対称性適合基底は、極性ベクトルの場合とは異なってくる。

6.4 磁性表現についての site-selective 射影演算子

(6.6), (6.7) を考慮すると、軸性ベクトルの場合の(5.49)を

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{\chi_\alpha} = \frac{1}{g} \sum_{G \in G} (\det [D_{\text{vec}}(G)]) \times \delta_{\chi_\alpha, G\chi_i} \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha \rangle^* D_{\text{vec}}(G) \quad (6.19)$$

と変更すればよいことがわかる。反転と鏡映の行列に対して、全体の符号を反転するために $\det [D_{\text{vec}}(G)]$ を挿入した[(6.6), (6.7)より]。同様に、(5.51)は、

$$\hat{P}_{\Gamma_\alpha}^{\chi_\alpha} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_{G \in \mathcal{D}} (\det [D_{\text{vec}}(G)]) \times \delta_{\chi_\alpha, G\chi_i} \langle \Gamma_\alpha^i | G | \Gamma_\alpha^i \rangle^* D_{\text{vec}}(G) \quad (6.20)$$

と変更すればよい。

射影演算子の具体形を求めると、サイト1については極性ベクトルの場合と変わりなく、

$$\hat{P}_{\Gamma_1}^{\chi_1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.21)$$

$$\hat{P}_{\Gamma_2}^{\chi_2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.22)$$

となる。一方、サイト2での射影演算子には鏡映 σ が寄与するので、符号反転を考慮して

$$\hat{P}_{T_1}^{X_2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (6.23)$$

$$\hat{P}_{T_1}^{X_1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (6.24)$$

となる。射影演算子が得られたので、代表サイト (サイト1) 上に置く試行ベクトルとして

$$\phi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad (6.25)$$

を試す。極性ベクトルの場合との違いを確認しながら順々に求めている。

既約表現 Γ_1 , サイト X_1

射影演算子(6.21)を(6.25)に作用させると、

$$|\Gamma_1^{X_1}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{磁気モーメント } m_{T_1}^{X_1}, \quad (6.26)$$

が得られる。

既約表現 Γ_1 , サイト X_2

射影演算子(6.22)を(6.25)に作用させると、

$$|\Gamma_1^{X_2}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_2 \\ -c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{磁気モーメント } m_{T_1}^{X_2}, \quad (6.27)$$

が得られる。

既約表現 Γ_2 , サイト X_1

射影演算子(6.23)を(6.25)に作用させると、

$$|\Gamma_2^{X_1}\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{磁気モーメント } m_{T_2}^{X_1}, \quad (6.28)$$

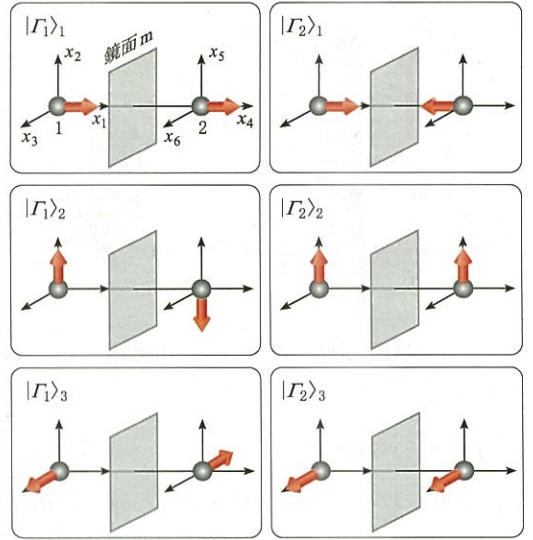
が得られる。

既約表現 Γ_2 , サイト X_2

射影演算子(6.24)を(6.25)に作用させると、

$$|\Gamma_2^{X_2}\rangle = \begin{pmatrix} -c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \equiv \text{磁気モーメント } m_{T_2}^{X_2}, \quad (6.29)$$

が得られる。以上の結果を図示すると第15図のようになる。



第15図 点群 C_{1h} の対称性を持つ2サイト系の各サイトに軸性ベクトル m_1, m_2 を配置する。

既約表現 Γ_1 に対応する磁気構造については、

$$m_1^{\Gamma_1} + m_2^{\Gamma_1} = 2 \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.30)$$

であり、 x_1 方向に弱強磁性成分を持つ磁気構造をとることがわかる。また、既約表現 Γ_2 に対応する磁気構造については、

$$m_1^{\Gamma_2} + m_2^{\Gamma_2} = 2 \begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

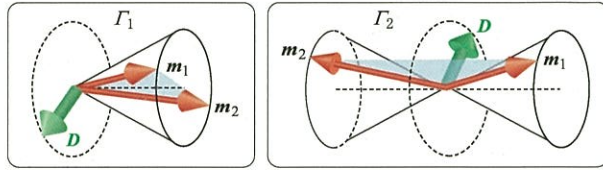
であり、鏡面に沿う弱強磁性成分を持つ磁気構造をとることがわかる。これらの配置を図示すると第16図のようになる。各サイトの磁気モーメントの始点を揃えて示した。磁気モーメントは一定の円錐面上にあり、 m_1, m_2 が張る面は常に円錐軸を含んでいる。これは、円錐軸が鏡面を垂直に貫いていることに起因している。この軸に沿う磁気モーメントの成分が、鏡映によって符号を変えない場合 (Γ_1) と変える場合 (Γ_2) に分かれるのである。

6.5 ジャロシンスキー・守谷相互作用

対称性に適合する磁気モーメントの配置が求められたが、「なぜその配置が安定か」という問題の答えにはなっていない。今の例では、第16図の

第16図

Γ_1, Γ_2 に属する磁気モーメントの配置.
 このような配置を安定化するDMベクトル D の向きを示してある.
 DMベクトル円錐軸に垂直な面内をグルグル回ることが可能である.



ような二つの磁気構造パターンが得られた. この
 ような配置を安定化する磁気相互作用として広く
 知られているのがジャロシンスキー・守谷(DM)
 相互作用

$$-D \cdot m_1 \times m_2, \quad (6.32)$$

である. D は定ベクトルであり, DMベクトル
 と呼ばれる. これはジャロシンスキー¹⁾が弱強磁
 性を説明するために群論的な考察に基づいて導入
 し, のちに守谷²⁾がDMベクトルの起源としてス
 ピン・軌道相互作用が考えられることを指摘した.
 DM相互作用は, その形から明らかなように,
 m_1 と m_2 を D に垂直な面内で直交($m_1 \perp m_2$)させ
 ようとする. このため, DM相互作用と強磁性
 相互作用が共存すれば弱強磁性配置が安定化され
 る. 第16図中に水色で示したのが m_1 と m_2 の張
 る平面なので, DMベクトルの向きとしては円
 錐軸に垂直な面内をグルグル回る向きが可能とな
 る. この結果は, 二つの磁性イオンを結ぶ線分と
 対称要素の関係によるDMベクトルの判定ルー
 ル²⁾の一例である.

この結果を, 「相互作用(6.32)が鏡映 σ に対し
 て不変である」という要請から導こう(この要請
 については次回きちんと説明する). 軸性ベクト
 ルは, 鏡面に平行なら反転するが垂直なら不変で
 ある. そこで, ベクトルを

$$m_i = m_{i//} + m_{i\perp},$$

($i=1, 2$)のように鏡面に平行($//$), 垂直(\perp)な射
 影に分解しておく. 鏡映 σ はサイト1と2を交換

したうえで軸性ベクトル m_1 と m_2 に作用する
 [(6.15)参照]. 以上を踏まえると, 相互作用
 (6.30)に対する鏡映 σ の作用は

$$\begin{aligned} & -D \cdot (m_{1//} + m_{1\perp}) \times (m_{2//} + m_{2\perp}) \\ \xrightarrow{D_{\text{perm}}(\sigma) \text{の作用}} & +D \cdot (m_{1//} + m_{1\perp}) \times (m_{2//} + m_{2\perp}) \\ \xrightarrow{D_{\text{axial}}(\sigma) \text{の作用}} & +D \cdot (-m_{1//} + m_{1\perp}) \\ & \quad \times (-m_{2//} + m_{2\perp}), \end{aligned}$$

となる. $m_{1//} \times m_{2//}$ は鏡面に垂直, $m_{1//} \times m_{2\perp}$ と
 $m_{1\perp} \times m_{2//}$ は鏡面に平行なので, 1行目と3行目
 が等しくなる条件は「 D の鏡面垂直成分がゼロと
 なる」ことである. この結果は, 第16図の結果と
 一致する. この結論自体は基本的なことである.
 ここでは, 対称性と適合する磁気構造を絞り込ん
 だ上でこれを安定化する微視的機構を探る, とい
 うトップダウン的アプローチを強調したいので
 ある.

今回は, おもに2サイト上の古典スピンという
 極めて単純な例を通して磁性表現論の基礎を解説
 した. 物質がほとんど登場せず, 空疎な印象をも
 たれたかもしれない. これは次回, 結晶空間群と
 磁気構造を議論するための準備体操ということで
 お赦し願いたい.

〔参考文献〕

- 1) I. E. Dzyaloshinskii: J. Phys. Chem. Solids 4 (1958) 241.
- 2) T. Moriya: Phys. Rev. 120 (1960) 91.

物質科学のための表現論入門

(その3) 結晶, ランダウ理論, 磁性表現

九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

ここまで、対称要素として鏡面だけを持つ極めて簡単な群を題材として表現論の基礎を眺めてきた。この過程で、「対称操作と群」、「基底と表現」、「極性ベクトルと軸性ベクトル」、「サイト置換とベクトル回転」といった基本的な考え方を網羅したつもりである。今回は §7, §8 で結晶対称性, §9 でランダウ理論, §10 で磁性表現論解析について述べる。そのあと, §11 で磁気構造解析の実例を紹介する。

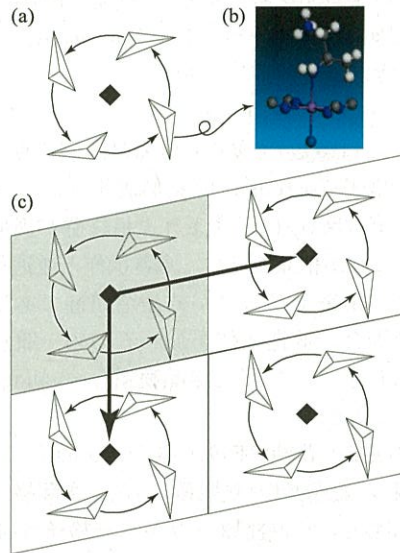
§7 結晶点群

ここでは、後の議論に必要な範囲で点群について整理しておく。詳しくは、文献9), 12)などを参照していただきたい*1。

7.1 結晶の成り立ち

《結晶対称性》という言い方には二重の意味がある。一つは、単位胞内部での原子分布が持つ対称性、もう一つは単位胞の繰り返し構造が持つ並進対称性である。対称要素上にない位置[一般位置(general position)]に、構造体(モチーフ)を置き、これに対称操作を施す。すると、対称操作によって一般点が次々と再生されて等価点*2が生成され、モチーフは不動点の周りで“公転”してグルグル閉じた軌跡を描く*3。点群操作の場合、一般点の軌跡は不動点の周りで閉じた軌道を描く。空間群の文脈では、この閉じた軌道をワイコフ(Wyckoff)軌道と呼ぶ。

第17図(a)に、点群 C_4 [対称要素として1本の



第17図 (a) 単位胞内部で、4回回転軸によってモチーフが再生されて一つのユニット構造が構成される様子。
 (b) カイラル構造を持つモチーフの例。
 (c) 結晶中で、並進操作によって単位胞が再生される。

4回軸だけを含む点群]によるモチーフの再生と軌道の様子を示す。モチーフを一般点に置く限り、その形は何でもよい。一方、モチーフが対称要素上に置かれた場合、モチーフ自体が対称要素

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

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

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

(その1).....Vol. 44 No. 9 (2009) pp. 553-569.
 (その2).....Vol. 45 No. 1 (2010) pp. 1-11.

の持つ対称性を満たす必要がある。このような位置は特殊位置 (special position) と呼ばれる。第17図(a)のように、モチーフとしてそれ自身は対称性を持たない(つまりカイラル構造を持つ)立体を使うとこの点がよく理解できるだろう。たとえば第17図(a)で、モチーフを4回軸上に置くと、モチーフ自身が“自転”してしまうので4回対称性とかみ合わない。実際のモチーフとして、たとえば金属イオンにカイラル構造を持つ分子団が配位した原子集団を考えるとよい[第17図(b)]。

単位胞の基本格子ベクトルを a_1, a_2, a_3 とする。このとき、基本並進ベクトル

$$T_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad (7.1)$$

(n_1, n_2, n_3 は整数) で与えられる無限個の点の集合が空間格子 (space lattice) を形成する。これによって、第17図(c)に示すように単位胞が周期分布する。これが結晶である。点群操作と並進を組み合わせて出来上がるのが結晶空間群である。空間群の場合、並進操作が加わるため一般点の軌跡は閉じない。これが結晶軌道 (crystallographic orbits) である。

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

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

$$\chi_1(\alpha) = 1 + 2 \cos \alpha, \quad (7.2)$$

である*5。基本並進(7.1)は、整数を成分とするベクトル $n = (n_1, n_2, n_3)$ で表わすことができる。

このとき、これを回転した $R_{\alpha} n$ の各成分もすべて整数でなくてはならない。これより、「並進と両立する回転の指標は整数である」ことがわかる。(7.4)より、 $-1 \leq \chi_1(\alpha) \leq 3$ であるから、 $\chi_1(\alpha)$ が取り得る整数値は $-1, 0, 1, 2, 3$ の5通りに限られる。対応する回転軸の次数はそれぞれ2, 3, 4, 6, 1である。

7.2 32点群の導出

32点群は

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

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

7.2.1 純粋回転点群

§6.1 で見たように、3次元実直交行列には純粋回転 (proper rotation) と、非純粋回転 (improper rotation) がある。非純粋回転には反転と鏡映が含まれる。対称要素として純粋回転軸だけを含む点群が純粋回転点群である。まず1本の1回軸*6, 2回軸, 3回軸, 4回軸, 6回軸のみを持つ巡回群*7がある。これらを、シェーンフリス記号 [国

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

*5 この結果は、角運動量の量子論¹⁷⁾から導くこともできる。自由回転群(球対称群)の既約表現は角運動量 ℓ でラベルされ、 Γ_{ℓ} と書かれる。 Γ_{ℓ} の次元は $2\ell + 1$ であり、縮退基底関数は磁気量子数 m でラベルできる。 Γ_{ℓ} の基底関数が球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ である。極軸の周りの角度 α の回転 R_{α} を考えると、 $R_{\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = e^{i m \alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ なので、角度 α の自由回転の指標は

$$\chi_{\ell}(\alpha) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{i m \alpha} = \sin \left[\left(\ell + \frac{1}{2} \right) \alpha \right] / \sin \left(\frac{1}{2} \alpha \right) \quad (7.3)$$

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

$$\chi_1(\alpha) = \sin \left(\frac{3}{2} \alpha \right) / \sin \left(\frac{1}{2} \alpha \right) = 1 + 2 \cos \alpha, \quad (7.4)$$

が得られる。

際記号]でそれぞれ $C_1[1], C_2[2], C_3[3], C_4[4], C_6[6]$ と書く。次に、これらの軸(主軸)と直交する回転軸(副軸)を1本付加すると、自動的に新たな回転軸が生成されていく(オイラーの角定理)。2回, 3回, 4回, 6回軸を主軸とし、直交する2回軸を付加して得られるのが2面体群であり、 $D_2[222], D_3[322], D_4[422], D_6[622]$ という4種がある。さらに、正四面体を不変に保つ正四面体群 $T[23]$, 正八面体を不変に保つ正八面体群 $O[432]$ がある。ここに挙げた11種類が純粋回転点群である。

7.2.2 非純粋回転点群

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

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

(7.5)

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

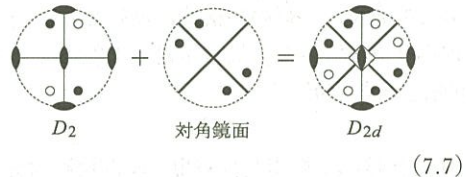
2面体群では、水平鏡面、垂直鏡面に加えて対角鏡面(参照球の極軸を含み、赤道面内の隣り合う回転軸の真ん中に割り込む鏡面)による対称操作 σ_d が新たに加わる。このようにして、2面体

群から得られる点群：

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

(7.6)

が整理できる。たとえば、点群 $D_2[222]$ に対角鏡面を付加すると点群 $D_{2d}[42m]$ が得られる。この様子をステレオ投影図*8で表わすと



となる。対角鏡面を付加することにより、2回軸が4回反転軸に“昇格”することがわかる。逆に、点群 D_{2d} から対角鏡面を消去すると D_2 に“先祖がえり”する。言い換えれば、点群 D_2 は点群 D_{2d} の部分群である。このように、対称性の高い点群から鏡面や反転心を消去することで、その部分群として対称性の低い点群が現れる。このシスマティックスが、2次相転移における対称性の破れ方を理解する基本である。

最後に、正四面体群 T と正八面体群 O から得られる点群：

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

(7.8)

が整理できる。

問題 表(7.6)で、点群 D_4 に対角鏡面 σ_d を付加した群には自動的に8回反転軸が現れる。また、点群 D_6 に対角鏡面 σ_d を付加した群には自動的に12回反転軸が現れる。これらは、結晶点群としては許されない。ステレオ投影図を使っ

*6 「1回反転」は恒等変換である。つまり、1回軸しか持たない点群 C_1 は対称要素を一つも持たない。

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

*8 ステレオ投影図は、主軸を極軸とする球(参照球)面上に張り付けた一般点が、点群対称操作によって再生される様子を北極上空から眺めて赤道面に射影したものである。北半球の点は●、南半球の点は○で表わすことが多い。

てこれを確かめよ. さらに表(7.8)で, 点群 O に対角鏡面を付加することは不可能であることを確かめよ.

7.3 点群の既約表現

32点群についての詳細な情報は, 文献9, 12, 17, 19)や38)などを参照していただくとして, 今後の議論に役立つ最小限の事柄をまとめておく. 複素共役表現, 点群の類構造, 反転心などがすべて登場する(なかでも最も単純な)系列として, 3回軸を含む点群を取り上げる.

7.3.1 点群 C_3 : 複素共役表現と時間反転対称性

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

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

を満たす. つまり, $\chi(C_n)$ は1の n 乗根の一つとして,

$$\chi_j(C_n) = \exp\left(i \frac{2\pi}{n} j\right), \quad (7.9)$$

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

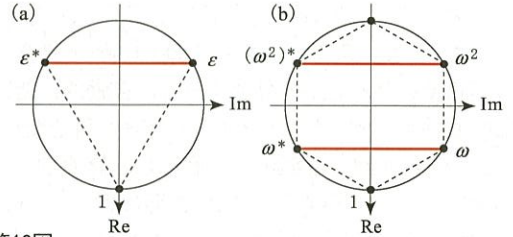
と定まる. 第18図に示すように, (7.9) で表わされる n 個の元は, 複素平面上的単位円を1から始めて n 分割する点として分布する. C_3 の場合は $n=3$ なので, これを複素平面上に図示すると第18図(a)のようになる*9.

指標の直交関係(4.53)を使うと, C_3 の既約表現と指標:

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

(7.10)

が求められる. ここで, $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$ である. また, $1 + \varepsilon + \varepsilon^* = 0$ の関係を使った. 全対称表現 Γ_1 のほかに, 複素1次元表現 Γ_2 と Γ_2^* が現れた. これらは互いに複素共役なので, ひとまとめにして複素共役表現と呼ばれる. 「ひとまとめにして」



第18図

n 次の巡回群の指標は, 複素平面上的単位円を1から始めて n 分割する点として分布する. 例として (a) $n=3$, (b) $n=6$ の場合を示す. 実軸と虚軸をこのように -90 度回転すると, 互いに複素共役なペアは水平線で結ばれる. これらは時間反転対称性に由来するペアであり, 縮退した状態である.

とは, $\Gamma_2 + \Gamma_2^*$ を一つの物理的既約表現とみなせということである.

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

ところで, Wigner の定理によれば, 群 \mathcal{G}_0 がハミルトニアン \mathcal{H} を不変に保つ群(つまり \mathcal{H} の群)であるとき, \mathcal{H} の固有状態は群 \mathcal{G}_0 の既約表現で分類できる. これより, ある既約表現とそれに複素共役な既約表現が同値でないならば, これらは一緒にして次元を倍にした物理的既約表現とみなす必要がある.

複素共役表現が互いに同値か異値かを判定する方法がある. これがフロベニウス-シューア

*9 この捉え方は, 周期的境界条件を持つ1次元格子上の電子波動関数(巡回群の既約表現の基底になる)を求める問題にそのまま応用できる. たとえばベンゼン環の π 電子の分子軌道波動関数は6次の巡回群の既約表現として振る舞う. このため, 6つの準位が現れる. これら6準位は1重, 2重, 2重, 1重に縮退した準位に分かれる. 第18図(b)に示すように, 1から初めて単位円を6分割すると複素共役なペアが2組現れる. 2重縮退準位が2ペア現れるのはこのためである.

(Frobenius-Schur)の判定条件:

$$\frac{1}{g} \sum_C \chi_C(G^2) = \begin{cases} +1 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は同値な実表現} \\ -1 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は同値な複素表現} \\ 0 \Rightarrow \Gamma \text{ と } \Gamma^* \text{ は異値} \end{cases} \quad (7.11)$$

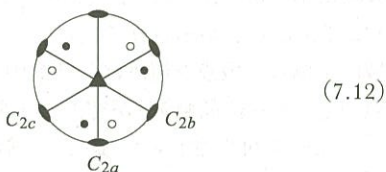
である。これによれば, (7.10)の Γ_2 表現について

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

が得られる。よって Γ_2 と Γ_2^* は異値であることが納得できる。

7.3.2 点群 $D_3[32]$: 類構造

これは2面体群であり, ステレオ投影図は



で与えられる。この群は, 主軸の3回軸と直交する2回軸 C_{2a} を1本付け加えるだけで構成できる。図(7.2)から明らかのように, 3回軸 C_3 による回転操作によって, 2回軸 C_{2a} から C_{2b}, C_{2c} の2本が自動生成されることがわかる。対称要素と対称操作を同じ記号で表わすことにすると, この自動生成は

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

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

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

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

定義により, 異なる共役類に属する元が対称操作によって移り合うことはあり得ない。たとえば, C_3 と C_{2a} を結び付ける対称要素はない。こう考えると, 共役類というのは対称操作で移り合う

者同士を組にしたものである。以上を踏まえて点群 D_3 の指標:

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

(7.13)

が得られる*10。ここで, 指標 χ とは表現行列の対角和であったことを思い出すと,

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

であることがわかる。つまり, (a)「共役類内部の元はすべて共通の指標を持つ」。さらに, 重要な性質として (b)「既約表現の個数は共役類の個数に等しい」がある*11。(a), (b)より, 共役類ごとにまとめた指標のテーブルは必ず正方[表(7.13)の場合 3×3]になることがわかる。

7.3.3 点群 $D_{3d}[3m]$: 反転心の付加

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

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

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

$$\chi_C(iD_3) = \pm \chi_C(D_3),$$

である。符号 \pm は, 空間反転 i に対して偶(gerade)か奇(ungerade)かに対応している。これより, 表(7.13)を

	D_3
Γ	χ

(7.14)

と表わすと, D_{3d} の指標:

D_{3d}	D_3	iD_3
Γ_g	χ	χ
Γ_u	χ	$-\chi$

(7.15)

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

*11 証明には, 指標の直交性を使う [文献 9,12]。

が得られる*12.

§8 結晶空間群

8.1 部分並進と回転の要素

第17図(c)に示したように、《一般点に回転と並進を繰り返して、結晶軌道を作り上げる対称操作の群》が空間群 \mathcal{G} である。並進操作には、基本並進(primitive translation) T_n と部分並進(non-primitive translation) τ_R がある。部分並進は、単位胞内部でのミクロな並進である。

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

$$(R_i | \tau_R), \quad (8.1)$$

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

$$(R_i | \tau_R)_r = R_i r + \tau_R, \quad (8.2)$$

へずらす。このようなミクロ並進を含む、という意味で空間群は《微視的対称性》を表わすといえる*13.

8.2 らせんと映進

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

$$\tau_c = \frac{m}{n} T,$$

($m < n$) をとったものがらせん(screw)操作である*14.

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

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} T_{//},$$

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

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

8.3 International Tables

空間群の情報は International Tables for Crystallography³⁹⁾ から得られる*15. ここでは、磁気構造解析に必須の情報について、§12 で扱う共型空間群 $Immm$ を例として説明する。第19図に、International Tables の一部を抜き出したものを示す。

まず、第19図(1)のヘッドラインに空間群名が国際表記 $Immm$ およびシェーンフリス記号 D_{2h}^{22} で明記されている。次に(2)の欄には一般点が対称操作で再生される様子が示されている。これは点群 mmm のステレオ投影図を体心直方格子の基本並進ベクトル、 $a = a(-1/2, 1/2, 1/2)$, $b = b(1/2, -1/2, 1/2)$, $c = c(1/2, 1/2, -1/2)$ によって並進させれば構成できる*16. (3)の欄には、1 個の一般点が占める空間領域である非対称ユニット(asymmetric unit)が $0 \leq x \leq 1/4$; $0 \leq y \leq 1/2$; $0 \leq z \leq 1/2$ であることが示されている。つまり、この領域に 1 個の一般点を置けば、結晶中のすべての一般点(つまり結晶軌道)が空間群の対称操作によってすべて再生される。また、一般点 (x, y, z) を $(0, 0, 0)$ の周りで再生する対称操作が示されている。今の場合、点群 $D_{2h}(mmm)$ の 8 個の対称要素

$$E \quad C_{2z} \quad C_{2y} \quad C_{2x} \quad i \quad \sigma_{xy} \quad \sigma_{zx} \quad \sigma_{yz}$$

が国際表記で並べられている。体心格子なのでセンタリングによる新たな点が $(1/2, 1/2, 1/2)$ で表わされている。つまり、 $(0, 0, 0)$ の周りで再生された一般点を $(1/2, 1/2, 1/2)$ だけずらせばセンタリング操作が取り込める。(4)の欄には、多重度(multiplicity), ワイコフ記号(Wyckoff letter), 席対称(site symmetry)についての情報がある。非対称ユニット中には、それ自身何の対称性も持たない一般点サイトから、全く動かない不動点サ

*12 第1行の要素について、 $iC_3 = S_6$ (6 回反軸), $iC_2 = \sigma_d$ (対角鏡面)となる。

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

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

*15 International Tables の利用法については、今野豊彦「物質の対称性と群論」^[2]にわかりやすい記述がある。

*16 基本並進ベクトルからは直方体構造がわかりにくいので、単純直方格子の中に 2 つの点 $(0, 0, 0)$ と $(1/2, 1/2, 1/2)$ を置いたものとして格子が描かれる。

イトまでさまざまな点がある。これらは、ワイコフ位置として分類され、それぞれに記号が付与される。たとえば $(1/2, 0, z)$ という点は $4j$ のワイコフサイトに属する。この点を $(0, 0, 0)$ の周りで再生すると $(1/2, 0, -z)$ が生じる。これら2点にセンタリングによる並進 $(1/2, 1/2, 1/2)$ を施すとさらに2点が再生される。こうして、 $4j$ サイトの多重度は4となる。席対称とは、《サイトを不動に保つ対称要素からなる点群》のことであり、 $4j$ サイトの場合は $mm2$ である。

以上からわかるように、空間群が決まり、さらに着目する原子のワイコフ位置が決まれば、対称操作によって結晶全体での当該原子の位置がすべて自動生成されることになる。

8.4 空間群の構造

Koster-Seitz 記法を使うと、基本並進操作は $(E|T_n)$ と書かれ、これが基本並進群

$$\mathcal{T} = \{(E|T_n) | n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \quad (8.3)$$

を構成する。回転の要素：

$$E, (R_1|\tau_{R_1}), (R_2|\tau_{R_2}), \dots, (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}}), \quad (8.4)$$

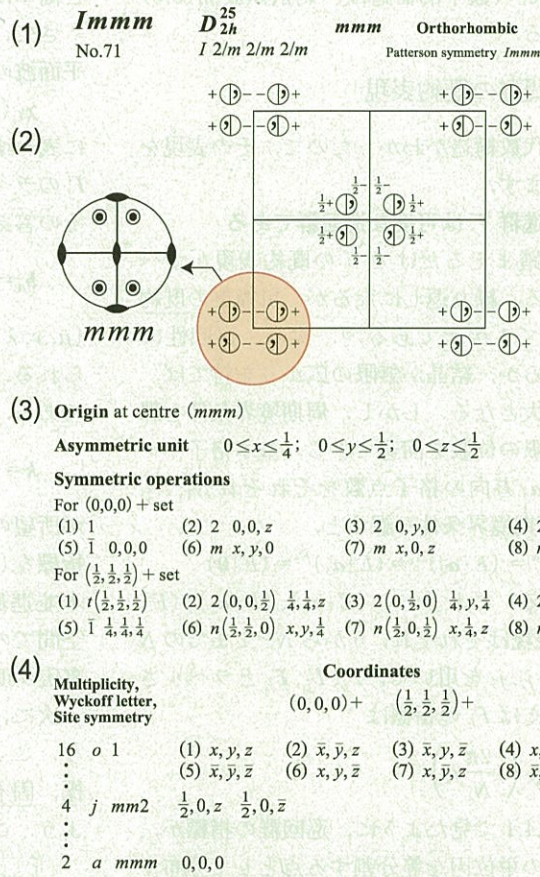
と組み合わせれば、空間群 \mathcal{G} は

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \{(R_i|\tau_{R_i} + T_n) | R_i \in \mathcal{R}, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \\ &= \{(R_i|\tau_{R_i})\mathcal{T} | R_i \in \mathcal{R}\}, \end{aligned} \quad (8.5)$$

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

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} + (R_1|\tau_{R_1})\mathcal{T} + \dots + (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}})\mathcal{T}, \quad (8.6)$$

の形に書くと、項は N 個しかない。群論の言葉では、この表わし方を「空間群 \mathcal{G} を、部分群 \mathcal{T} を法として剰余類(coset) \mathcal{G}/\mathcal{T} に分解した」と表



第19図 空間群 $Immm$ の表。
[International Tables for Crystallography Vol. Aに基づく]

わす*17. 剰余類の集合

$$\mathcal{G}/\mathcal{T} = \{\mathcal{T}, (R_1|\tau_{R_1})\mathcal{T}, \dots, (R_{N-1}|\tau_{R_{N-1}})\mathcal{T}\}, \quad (8.7)$$

もまた群をなし、因子群(factor group)*18と呼ばれる*19. 《 \mathcal{T} をユニット(単位元)として構成される群》という意味で因子群と呼ばれるのである。

*17 より正確には、右剰余類 $(R|\tau_R)\mathcal{T}$ と左剰余類 $\mathcal{T}(R|\tau_R)$ がある。 \mathcal{T} は \mathcal{G} の不変部分群、つまり $(R|\tau_R)\mathcal{T}(R|\tau_R)^{-1} = \mathcal{T}$ を満たすので $(R|\tau_R)\mathcal{T} = \mathcal{T}(R|\tau_R)$ となり、右剰余類と左剰余類を区別する必要はない。

*18 \mathcal{G} modulo \mathcal{T} .

*19 \mathcal{G} をその不変部分群 \mathcal{H} によって $\mathcal{G} = \sum_i g_i \mathcal{H}$ と剰余類分解するとき、剰余類間の積 $(g_1 \mathcal{H})(g_2 \mathcal{H}) = g_1 g_2 \mathcal{H} = g_1 g_2 \mathcal{H} = g_1 g_2 \mathcal{H}$ を作ることができる。

る*20. 空間群の数学的構造は、剰余類展開(8.6)で尽きている。

8.5 空間群の既約表現

空間群の代数構造がわかったので、その表現を考えよう。まず、

基本並進群 \mathcal{T} は可換な巡回群である

という点を踏まえるだけで \mathcal{T} の既約表現がすべて求められる。繰り返しになるが、可換群の既約表現はすべて1次元である*21。次に、巡回性についてであるが、結晶が無限の広がりを持てば、位数が無限大となる。しかし、周期境界条件を課すことで無限の位数を回避できる。基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 方向の格子点数をそれぞれ N_1, N_2, N_3 として周期境界条件を課すと、

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

が要請できる。これより、 $(E|\mathbf{a}_1), (E|\mathbf{a}_2), (E|\mathbf{a}_3)$ の既約表現はそれぞれ、0 から $N-1$ までの N 個の整数 j_1, j_2, j_3 を用いて、 $\Gamma_{j_1}, \Gamma_{j_2}, \Gamma_{j_3}$ とラベルされる。たとえば Γ_{j_1} の指標は

$$\chi_{\Gamma_{j_1}} = \exp\left(i\frac{2\pi}{N_1}j_1\right),$$

となる。§7.4.1 で見たように、巡回群の指標が、複素平面上の単位円を等分割する点として分布することを思い出すとわかりやすい。3次元基本並進群は $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 各方向の基本並進群の直積であるから、既約表現は (j_1, j_2, j_3) でラベルされ、 Γ_j と書かれる。その指標は

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_j} &= \chi_{\Gamma_{j_1}} \chi_{\Gamma_{j_2}} \chi_{\Gamma_{j_3}} \\ &= \exp\left[2\pi i \left(\frac{j_1}{N_1} + \frac{j_2}{N_2} + \frac{j_3}{N_3}\right)\right], \end{aligned} \quad (8.8)$$

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

原点 \mathbf{R}_0 から出発して格子点

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

に到達するには、 $(E|\mathbf{a}_1)$ を n_1 回、 $(E|\mathbf{a}_2)$ を n_2 回、 $(E|\mathbf{a}_3)$ を n_3 回実行すればよい。これに対応する指標は

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_j}(\mathbf{R}_n) &= (\chi_{\Gamma_{j_1}})^{n_1} (\chi_{\Gamma_{j_2}})^{n_2} (\chi_{\Gamma_{j_3}})^{n_3} \\ &= \exp\left[2\pi i \left(\frac{j_1}{N_1} n_1 + \frac{j_2}{N_2} n_2 + \frac{j_3}{N_3} n_3\right)\right], \end{aligned} \quad (8.9)$$

と簡単に求められる。

さて、指標(8.9)を、あるベクトル \mathbf{k} を使って平面波の形：

$$\chi_{\Gamma_j}(\mathbf{R}_n) \rightarrow \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (8.10)$$

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

$$\mathbf{b}_\mu = 2\pi \frac{\mathbf{a}_\nu \times \mathbf{a}_\lambda}{V}, \quad (8.11)$$

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

$$\mathbf{k} = \frac{j_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{j_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{j_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (8.12)$$

が所望のベクトルであり、波数ベクトルと呼ぶ。指標を(8.10)の形で書き直すことによって、「基本並進群の既約表現が波数 \mathbf{k} でラベルされ、実空間での並進 \mathbf{R}_n は位相 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n$ をもたらす」という事実が明確になる。

次に、既約表現 $\Gamma_{\mathbf{k}}$ の基底関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を考えよう。ここで、1次元既約表現では表現行列、指標、固有値がすべて同じ*22であることに注意しよう。これより、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8.13)$$

が得られる*23。 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子周期をもつ関数(基本並進群の全対称表現の基底、つまり基本並進操作

*20 因子群 \mathcal{G}/\mathcal{T} の各元は点群 $\mathcal{R} = \{E, R_1, R_2, \dots, R_N\}$ と1対1対応する。つまり同形(isomorphic) $\mathcal{G}/\mathcal{T} \cong \mathcal{R}$ である。

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

*22 表現行列が 1×1 なので自明の理である。

*23 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ への基本並進は、固有値方程式： $(E|\mathbf{R}_n)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ として表わせる。一方、 $(E|\mathbf{R}_n)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ である。これより、 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が言える。両辺に $\exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)]$ をかけると $\exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が得られる。これより、 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が格子周期を持つことが判明する。つまり、格子周期をもつ関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ によって、 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と書けなくてはならない。

のもとで不変な関数)である。これがブロッホの定理である。

基本事項を補足しておく、逆格子ベクトル

$$\mathbf{G} = j_1 \mathbf{b}_1 + j_2 \mathbf{b}_2 + j_3 \mathbf{b}_3, \quad (8.14)$$

に対して、 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ という置き換えは(2.13)の位相に寄与しない。なぜなら、 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n$ は 2π の整数倍だからである。このため、並進群の既約表現をラベルする k としては、 \mathbf{G} のずれが許される。このことから、 k を逆格子空間の単位胞、つまり第1ブリルアン・ゾーンの境界および内部に限定してよいことになる。

8.6 k 群

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

$$\begin{aligned} (R | \tau_R) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (R | \tau_R)^{-1} \mathbf{r}] \\ &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (R^{-1} \mathbf{r} - R^{-1} \tau_R)] \\ &= \exp[iR\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \tau_R)], \end{aligned}$$

となって形が変わる。つまり、波数 k は

$$\mathbf{k} \rightarrow R\mathbf{k}, \quad (8.15)$$

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

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

$$\mathbf{k} \doteq R_i \mathbf{k}, \quad (8.16)$$

となる*24 操作だけを選び出して作った点群、

$$g_k = \{R_i | \mathbf{k} \doteq R_i \mathbf{k}\} \quad (8.17)$$

を k の点群 (point group of k)*25 と呼ぶ。そして、空間群 \mathcal{G} の要素のうち、回転要素として g_k の元だけを使った部分群

$$\mathcal{G}_k = \{(R_i | \tau_{R_i}) \mathcal{T} | R_i \in g_k\} \quad (8.18)$$

を k 群 (little group of k , あるいは小群)*26 と呼ぶ。

k を不変に保つのが点群 g_k であったので、逆に g_k の元でない回転を施すと k は回転する。一般に、空間群 \mathcal{G} の回転要素のすべてを k に作用

させるとブリルアン・ゾーン内で k が再生されて星と呼ばれる矢印の集合を作る。星を描いたとき、一つ一つの k ベクトルはアームと呼ばれる。

以上の事柄をもっと物理的に言い表わしておく、次のようになる。すでに§3.2.4で述べたように、回折実験によって電荷整列や磁気構造の伝搬ベクトル k の存在が確認されたら、結晶自体を不変に保つ対称操作の中で、 k を動かしてしまうような要素は除外されなくてはならない。つまり、空間群 \mathcal{G} でなく k 群 \mathcal{G}_k を考えなくてはならない (k 群は平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を不変に保つ)。この結果、電荷整列や磁気構造は k 群の既約表現の基底で表わされなければならない。この理解の仕方が、ランダウ理論の基礎となる。

8.7 k 群の既約表現

k の点群 g_k は32点群の一つなので既約表現 $\mathcal{D}_{g_k}(R_i)$ は既知である。一方、並進群の既約表現は平面波で書けている。これより、 k 群 \mathcal{G}_k の既約表現が、

$$\mathcal{D}_{g_k}^k(R_i | t) = \exp(i\mathbf{k} \cdot t) \mathcal{D}_{g_k}(R_i) \quad (8.19)$$

で与えられることがわかる。ここで、 $t = \tau_{R_i} + \mathbf{R}_n$ は部分並進と基本並進を含んだ並進である。簡単に言うと、「点群を並進させればおしまい」である。ただしこれには注意が必要である。空間群が共型であるか、非共型であっても k がブリルアン・ゾーン内部にある(境界にない)場合は(8.19)で話が尽きる。この場合、 g_k の元について

$$\mathbf{k} = R_i \mathbf{k}, \quad (8.20)$$

である(等号は \doteq でない!)。よって、 $e^{iR_i \mathbf{k} \cdot t} = e^{i\mathbf{k} \cdot t}$ が言えるので並進による余分の位相を考える必要はない。しかし、非共型空間群で、しかも k がブリルアン・ゾーンの境界にある場合は $R_i \mathbf{k} - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ が許される。この場合、 $e^{iR_i \mathbf{k} \cdot t} = e^{i\mathbf{G} \cdot t} e^{i\mathbf{k} \cdot t}$ となって余分の位相が現れる。この場合は、射線表現の理論か Herring の方法を使って仕切りなおさねばならない*27。この問題は、本連載の内容と直接関

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

*25 'little cogroup of k ' と呼ぶ。

*26 'group of k ' と呼ぶ。

*27 文献9)『応用群論』第10章参照。

係しないのでこれ以上触れない。

8.8 バンド理論との関係

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

$$D_{\Gamma_k}^k \uparrow \mathcal{G}, \quad (8.21)$$

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

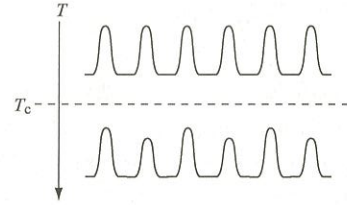
§9 ランダウ理論

本節では、2次相転移のランダウ理論を表現論の立場から概観する。「表現論を磁気構造解析にどう役立てるか」に興味の中心がある方は§10へ飛んでいただいで構わないと思う。

9.1 全対称表現と活性表現

ランダウの2次相転移理論のエッセンスは、1937年の記念碑的論文¹⁰⁾に記された「対称要素というのは、有るか無いかのどちらかでその中間はない」という一文に凝縮されている。ランダウはまたマクロ対称性を考察する上で、ミクロ自由度の統計平均として、着目する物理量の密度分布関数 $\rho(r)$ を導入することが本質的に重要であることを指摘した。これは、次節で述べた「量子的自由度の古典化」に対応する手続きである。

第20図は、ランダウ論文¹⁰⁾の Fig. 1 と同じものである。出発点の高対称相(転移温度を T_c とし、 $T > T_c$ での相)として、周期 a の分布 $\rho_0(r)$ があったとする(簡単に1次元分布を考えておく)。温度が下がると、 $T = T_c$ で分布の一つおきの山の高さが連続的に変化し、 $T < T_c$ で周期 $2a$ の分布に変わった(doubling が起きた)とする。つまり、



第20図 ランダウ論文の Fig. 1 と同内容の図。2次相転移によって格子の doubling が起きる様子。

高対称相での $\rho_0(r)$ にずれが生じ、低対称相で

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r), \quad (9.1)$$

のようになる。この状況を、表現論の言葉で言いなおそう。

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

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

(9.2)

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

$$\rho(r) = \underbrace{c_{\Gamma_1} \varphi_{\Gamma_1}(r)}_{\text{全対称表現}} + c_{\Gamma_2} \varphi_{\Gamma_2}(r) + \cdots + \underbrace{c_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(r)}_{\text{活性表現}} + \cdots, \quad (9.3)$$

のように各既約表現の基底関数の線形結合で書けなくてはならない(活性表現については後述)。ここで、 Γ_1 は全対称表現^{*28} であって、 \mathcal{G}_0 の任意の元 g について

$$\varphi_{\Gamma_1}(g^{-1}r) = \varphi_{\Gamma_1}(r), \quad (9.4)$$

である。もっと平たく言うと、 $\varphi_{\Gamma_1}(r)$ は \mathcal{G}_0 のすべての対称操作に耐えて不変に保たれる。これが、「高対称相の対称性が \mathcal{G}_0 である」という意味である。次に、「2次相転移が起きて系の対称性が自発的に低下する」とは、対称性(この場合並進対称性)が不連続に変化し、対応する群は \mathcal{G}_0 の

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

部分群 \mathcal{G} に変化するということである。今の場合、周期が a から $2a$ に変わり、周期 a の並進対称性が消失する。この際、 \mathcal{G}_0 の既約表現のうち特定の既約表現 Γ_α [これを2次相転移の活性表現 (active representation) と呼ぶ]*²⁹ が選ばれ、それ以外の既約表現は姿を消す。結局、(9.3)において全対称表現と活性表現を除く他の既約表現は相転移とは無関係なので落としてよい。ここで、 \mathcal{G} は \mathcal{G}_0 の部分群なので、 $\varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})$ は \mathcal{G}_0 の全対称表現でもあることに注意しよう*³⁰。また、 $\varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})$ は部分群 \mathcal{G} の対称操作の下では不変なので、部分群 \mathcal{G} の全対称表現である。図式的に表わすと、

$$\begin{array}{ccc} \text{低対称相の群 } \mathcal{G} & \subset & \text{高対称相の群 } \mathcal{G}_0 \\ \text{全対称表現は } \Gamma_\alpha & \xleftarrow{\text{活性表現}} & \text{全対称表現は } \Gamma_i \end{array} \quad (9.5)$$

となる。 Γ_α は、「 \mathcal{G}_0 から見れば活性表現」であり、「 \mathcal{G} から見れば全対称表現」である。

以上まとめると、(9.1)のそれぞれの項は

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \underbrace{c_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})}_{\text{全対称表現}}, \quad (9.6)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \delta\rho_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \underbrace{c_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r})}_{\text{活性表現}}, \quad (9.7)$$

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

$$\{\varphi_{\Gamma_\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}), \dots, \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(d_\alpha)}(\mathbf{r})\} \quad (9.8)$$

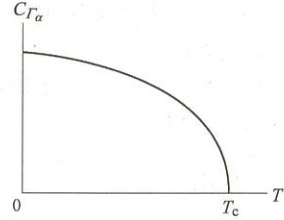
のようになる。この場合、(9.7)の代わりに、これらの線形結合

$$\delta\rho_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_\alpha}^{(i)} \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (9.9)$$

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

$$M_{\Gamma_\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_\alpha}^{(i)} \varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (9.10)$$

となる ($M_0(\mathbf{r}) = 0$ とした)。これらの展開式に現れる《展開係数》(基底関数に対する座標値といってもよい) $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ が秩序パラメータであり、温度や圧力によって変化する量である。たとえば、係数 c_{Γ_α} が相転移温度 T_c 以下で第21図のように連続



第21図
秩序パラメータの
温度変化の例。

的に立ち上がると、 $c_{\Gamma_\alpha} > 0$ である限り系の対称性は変化しないまま $\delta\rho(x)$ が連続変化して第20図のような変形が生じる。

以上で強調した、

秩序パラメータ $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ は単なる展開係数であるという見方は、小野寺・田辺⁴⁰⁾によって指摘されるまであいまいに扱われていた。そこでも強調されているように、「秩序パラメータ $c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}$ に対して対称操作を施す」という見方は混乱の元なので避けた方がよい。この点をあいまいにすると、基底関数 $\varphi_{\Gamma_\alpha}^{(i)}(\mathbf{r})$ を秩序パラメータと混同することになる。

9.2 周期的変調構造： 群 \mathcal{G}_0 が空間群の場合

X線回折や中性子回折によって電荷整列あるいは磁気構造の変調波数 k が決定したとする。この場合、考える部分群として k 群 \mathcal{G}_k を考えることになり、既約表現は、 Γ_k のように波数 k でラベルされる。つまり、(9.9)の各量にラベル k を加えて

$$\delta\rho_{\Gamma_k}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_k}^{(i)} \varphi_{\Gamma_k}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (9.11)$$

となる。磁気構造の場合は

$$M_{\Gamma_k}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{d_\alpha} c_{\Gamma_k}^{(i)} \varphi_{\Gamma_k}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (9.12)$$

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

*30 逆にこの点を保障するために、「 \mathcal{G} は \mathcal{G}_0 の部分群」でなくてはならない。つまり、低対称相が高対称相の部分群であるという要請と、基本式(9.7)は互いに整合性を保証し合い、ランダウ理論の基礎をなす。

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

9.3 自由エネルギー

着目する物理量の振る舞いが式(9.9)で与えられたとして、系の自由エネルギー Φ はどうなるだろう。自由エネルギーは系のマクロ状態を記述する熱力学関数であって、物量量の分布 $\rho(r)$ に応じて値が決まるものである。つまり、 Φ は $\rho(r)$ の汎関数であり、 $\Phi[\rho]$ と書かれる。また、自由エネルギーはマクロなスカラー量なので、群 \mathcal{G}_0 のすべての対称操作に耐えて不変に保たなくてはならない。結晶に対称操作を施すと、その前後で全く見分けがつかない。このとき、自由エネルギーも見分けがつかないのは自明である。

以下、文献(40)に従って議論を進める。いま、結晶中の一点 r を中心とする微小体積領域での自由エネルギー密度を $f[\rho(r)]$ と書こう。 $\rho(r)$ はミクロな自由度の統計平均であり、格子定数に比べると非常に緩やかに空間変化すると考えなくてはならない。すると系全体の自由エネルギーは $f[\rho(r)]$ を結晶全体(表面を無視すれば無限系)にわたって積分することで

$$\Phi[\rho] = \int f[\rho(r)] dr, \quad (9.13)$$

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

式(9.1)より、高対称相での自由エネルギーは

$$\Phi_0[\rho_0] = \int f[\rho_0(r)] dr, \quad (9.14)$$

である。式(9.1)のように、分布 $\rho_0(r)$ がわずかにずれた場合、自由エネルギー(9.13)は

$$\Phi[\rho] = \int f[\rho_0(r) + \delta\rho(r)] dr, \quad (9.15)$$

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

$$\begin{aligned} \Phi[\rho] &= \Phi_0 + \Phi_2 \\ &= \int f[\rho_0(r)] dr \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \delta\rho(r) h(r, r') \delta\rho(r'), \quad (9.16)$$

が得られる(1次の項は全対称ではあり得ないの
で除外してよい)。ここで導入した相互作用

$$h(r, r') = \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \Phi}{\delta\rho(r) \delta\rho(r')} \Big|_{\rho(r)=\rho_0(r)} \quad (9.17)$$

はスカラー量であり、 \mathcal{G}_0 の元すべての元に対して

$$h(G^{-1}r, G^{-1}r') = h(r, r'), \quad (9.18)$$

を満たす。さらに、 $h(r, r')$ は実数でありかつ対称 [$h(r, r') = h(r', r)$] である。つまり、エルミートである。以上のことから、フレドホルム型の固有値方程式

$$\int dr' h(r, r') \varphi(r') = a\varphi(r), \quad (9.19)$$

は、不変なハミルトニアンに対するシュレーディンガー方程式と同じ構造を持っており、その固有状態は \mathcal{G}_0 の既約表現で分類できることになる。

前節の議論と合わせると、 φ としては固有値方程式(4)の固有関数のうち活性表現に対応する、つまり

$$\int dr' h(r, r') \varphi_{\Gamma_\alpha}(r') = a_{\Gamma_\alpha} \varphi_{\Gamma_\alpha}(r), \quad (9.20)$$

を満たす $\varphi_{\Gamma_\alpha}(r)$ を用いればよいことがわかる。これを展開式(9.16)に代入すると、2次の項として

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{2} |c_{\Gamma_\alpha}|^2 \int dr \int dr' \varphi_{\Gamma_\alpha}(r) h(r, r') \varphi_{\Gamma_\alpha}(r') \\ &= a_{\Gamma_\alpha} |c_{\Gamma_\alpha}|^2 \underbrace{\int dr |\varphi_{\Gamma_\alpha}(r)|^2}_{=1} \\ &= a_{\Gamma_\alpha} |c_{\Gamma_\alpha}|^2, \end{aligned} \quad (9.21)$$

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

$$\Phi_2 = a_{\Gamma_\alpha} \sum_{i=1}^{d_\alpha} |c_{\Gamma_\alpha}^{(i)}|^2 \quad (9.22)$$

となる。

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

$$\Phi = \Phi_0 + a_{r_n} |c_{r_n}|^2 + \frac{1}{2} b |c_{r_n}|^4 \quad (9.23)$$

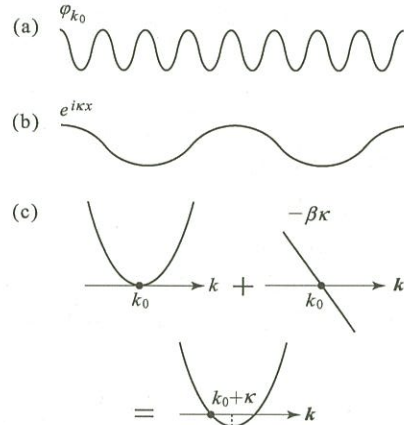
が得られる(熱力学的安定性を保証するために $b > 0$ でなくてはならない). これがギンツブルク・ランダウ(GL)自由エネルギーである. Φ を最小化する秩序パラメータとして, $a_{r_n} > 0$ であれば $c_{r_n} = 0$, $a_{r_n} < 0$ なら $c_{r_n} = \sqrt{-a_{r_n}/b}$ となる. つまり, $a_{r_n} = 0$ が 2 次相転移の転移点を定める. これはよく知られた基本事項である.

以上の議論のエッセンスは, 「GL エネルギー(9.23)に現れる秩序パラメータ c_{r_n} が, 着目する物理量を(9.7)のように活性表現の基底で表わした際の係数として現れる」, 「転移のカギを握る係数 a_{r_n} がフレドホルム方程式(9.19)の固有値として得られる」の 2 点である. このような対称性に基づくトップダウン的な考察では, 係数 a_{r_n} や b の微視的起源は全く明らかでない. これを明らかにするには, 微視的模型に戻らなくてはならない. 微視的な素過程を取り込んで素朴に書き下されたハミルトニアンを「初期値」として, 繰り込み(繰り込み群)解析を行い, GL 自由エネルギーの具体形を見定める必要がある^{*31}.

9.4 秩序パラメータの空間変調とリフシッツ不変項

先に強調したように, 秩序パラメータは展開係数である. では, 「秩序パラメータの空間変調」ということをどう理解したらよいのだろうか. そもそも, 自由エネルギー(9.13)はエネルギーの次元を伴った「数値」である. (9.21)の「計算」を見ていただければわかるように, 基底関数 $\varphi_{r_n}(r)$ は空間積分されて表には出てこない. マクロ変数(温度や圧力の関数)として表に出てくるのは係数 c_{r_n} と固有値 a_{r_n} だけである. つまり, 「空間的に一様でない」量は自由エネルギー密度 $f[\rho(r)]$ には現れ得ても, マクロ変数として GL エネルギー Φ に直接顔を出すことはあり得ない.

この問題は, 空間変調を伴う秩序構造を理解する上で大変重要なので, 小野寺・田辺論文に沿って説明を加えておく[文献9)の§13.3にも記述がある]. ここでは, 状況を簡単にするため特定の



第22図

背景となる波数 k_0 の構造(a)が, 小さな波数 κ で緩やかな変調(b)を受ける. このような変調が安定化されるためには, 自由エネルギーに(c)で示すような κ の線形項(リフシッツ不変項)が現れればよい.

波数

$$k = k_0, \quad (9.24)$$

で記述される整合構造(空間周期 $2\pi/k_0$ が格子間隔の有理数倍)を考えよう[第22図(a)]. もちろん, $k_0 = 0$ の一様構造でもよい. このとき, 物理量の分布は,

$$\delta\rho_{k_0}(x) = c_{k_0}\varphi_{k_0}(x), \quad (9.25)$$

となる(簡単のため, 既約表現のラベル Γ_{k_0} を単に k_0 とした). $\varphi_{k_0}(x)$ は k_0 群 \mathcal{G}_{k_0} の一つの既約表現の基底関数である.

このとき, 「 k_0 の変調構造が安定である条件」を考えよう. まず, (9.21)に対応して GL エネルギーの 2 次の項として

$$\Phi_2 = a_k |c_k|^2, \quad (9.26)$$

が得られる. a_k を波数 k の関数と見ると, 「 k_0 の変調構造が安定である」ことと, 「 a_k が $k = k_0$ で

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

最小となる」ことは等価である。次に、 k を k_0 からわずかにずらして

$$k = k_0 + \kappa, \quad (9.27)$$

としよう。ここで、「わずかに」という意味は

$$2\pi/|\kappa| \gg \text{格子間隔} \quad (9.28)$$

ということである*32。このとき、(8.16)は単純に

$$\delta\rho_{k_0+\kappa}(x) = c_{k_0+\kappa}\varphi_{k_0+\kappa}(x) \quad (9.29)$$

となる。第22図(b)に示すように、この分布は波数 k_0 のプロッホ関数³²が、波数 κ で緩やかに変調を受けたものである。つまり、

$$\delta\rho_{k_0+\kappa}(x) = c_{k_0+\kappa}e^{i\kappa x}\varphi_{k_0}(x) \equiv \eta(x)\varphi_{k_0}(x), \quad (9.30)$$

という形を持つ。ここで、(8.16)と(9.30)を良く見比べていただきたい。(9.30)では、基底関数

$$\varphi_{k_0}(x)$$

に対する座標成分として、 x の関数

$$\eta(x) = c_{k_0+\kappa}e^{i\kappa x} \quad (9.31)$$

が現れた。この $\eta(x)$ は、緩やかな空間変調を“抱き込んだ”秩序パラメータである。つまり、「秩序パラメータが空間的に一様でない場合」といった場合、

$$c_{k_0+\kappa}$$

ではなく $\eta(x)$ を秩序パラメータとみなしているわけである。

さて、 $k = k_0 + \kappa$ とずらしたことで自由エネルギーにどのような付加項が付け加わるか考えよう。結果的に、自由エネルギーに $\kappa = k - k_0$ に比例する項が(対称性から)許されてしまうと、もはや $k = k_0$ の構造は安定でない*33。この点をチェックするため、(9.29)を(9.21)に代入しよう。この際、バンド理論における $k \cdot p$ 摂動法の発想に基づいて

$$\begin{aligned} \delta\rho_{k_0+\kappa}(x) &= \varphi_{k_0}(x)e^{i\kappa x} \\ &\simeq \varphi_{k_0}(x)(1 + i\kappa x), \end{aligned} \quad (9.32)$$

と近似する。関心がある κ の線形項を取り出すと

$$\begin{aligned} \Phi_\kappa &= -i\kappa |c_{k_0+\kappa}|^2 \\ &\times \iint dx dx' \varphi_{k_0}(x)^*(x-x')h(x, x')\varphi_{k_0}(x'), \end{aligned}$$

である。 $h(x, x') = h(x', x)$ を用いると、

$$\Phi_\kappa = -i\kappa |c_{k_0+\kappa}|^2 \alpha_{k_0} \quad (9.33)$$

が得られる。ここで、

$$\begin{aligned} \alpha_{k_0} &= \iint dx dx' xh(x, x') \\ &\times \underbrace{\{\varphi_{k_0}(x)^*\varphi_{k_0}(x') - \varphi_{k_0}(x')^*\varphi_{k_0}(x)\}}_{\text{反対称表現の基底}}, \end{aligned} \quad (9.34)$$

と置いた。ここに現れた

$$\Psi_{k_0} \equiv \varphi_{k_0}(x)^*\varphi_{k_0}(x') - \varphi_{k_0}(x')^*\varphi_{k_0}(x), \quad (9.35)$$

は、基底 $\varphi_{k_0}(x)$ の反対称積と呼ばれ、反対称表現(antisymmetric representation)*34の基底をなす。

さて、(9.31)より直ちに得られる関係式、

$$\eta(x)^*\partial_x\eta(x) - \eta(x)\partial_x\eta(x)^* = 2i\kappa |c_{k_0+\kappa}|^2, \quad (9.36)$$

を用いると、 κ の線形項(9.33)は

$$\Phi_\kappa = \frac{1}{2} \alpha_{k_0} \{\eta(x)^*\partial_x\eta(x) - \eta(x)\partial_x\eta(x)^*\}, \quad (9.37)$$

の形をとることがわかる。これをリフシツ項と呼ぶ。特に、この項が生き残る場合、リフシツ項不変項(Lifshitz invariant)と呼ぶ。ここであらためて、リフシツ項の係数 α_{k_0} に基底関数 $\varphi_{k_0}(x)$ の反対称積が含まれることに注意されたい。もちろん、基底関数は積分されてしまっ表に出てこない。大切なことは、対称性はリフシツ項の係数 α_{k_0} に込められるということである。秩序パラメータ $\eta(x)$ に対して対称操作を施す、という発想を持ちだすと途端に混乱するので注意が必要である。リフシツ不変項については、カイラルらせん磁性の項であらためて触れる。

§10 磁性表現論

10.1 スピンと磁性表現論

本来スピンは非可換な演算子(オブザーバブル)であるのに対し、マックスウェル方程式に現れる巨視的磁気モーメントは古典的軸性ベクトルである。磁性表現論は、スピンを古典軸性ベクトルとして扱う枠組みである。この点を理解するため、スピンの基本的性質に立ち戻っておこう。

*32 $k_0 = 0$ であってもよいので、 $|\kappa| \ll |k_0|$ という条件はナンセンスである。

*33 これは単に、「2次関数に1次関数を加えると放物線の頂点座標が横にずれる」という初等的なことを言うに過ぎない。

*34 $\{T_{ab}\}$ と表わされることが多い。

外村による「電子線二重スリットの実験」が明かに示すように、《電子は波として伝わり、粒として現象する》。スピンの場合、《波》に対応するのはスピノール波動関数であり、スピン1/2の状態は、

$$\chi = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{+i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}, \quad (10.1)$$

と表示できる³⁷⁾。スピンはスピノールのレヴェルでのみ量子干渉する³⁵⁾。この状態に対してスピン演算子 $\hat{S} = S\hat{\sigma}$ ($S = \hbar/2$, $\hat{\sigma}$ はパウリ行列)の平均値をとったものがスピン偏極ベクトル (spin polarization vector)

$$\mathbf{S} = \chi^\dagger \hat{S} \chi = S\hat{n}, \quad (10.2)$$

$$\hat{n} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta), \quad (10.3)$$

(軸性ベクトル)であり、これが《粒》に対応する。一般に、スピンの向きと言った場合、この偏極ベクトル \mathbf{S} のことを指す。《スピンはスピノールとして伝わり、偏極ベクトルとして現象する》のである。このように、平均値をとることでスピンはスピノール空間から実空間に「移り棲み」、これが磁気モーメント $\mathbf{M} = -2\mu_B \mathbf{S}$ に現れるのである。

スピノール波動関数(10.1)は「 \mathbf{S} が実空間で(10.2)となるような状態」として決まるものである。このとき、 φ と θ は位置 \mathbf{r} に張り付けた極座標 $\varphi(\mathbf{r})$ と $\theta(\mathbf{r})$ と理解でき、(10.2)は古典軸性ベクトルとして

$$\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S}(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = S(\sin\theta(\mathbf{r}) \cos\varphi(\mathbf{r}), \sin\theta(\mathbf{r}) \sin\varphi(\mathbf{r}), \cos\theta(\mathbf{r})), \quad (10.4)$$

と書いてよいことになる。これによって、スピンベクトルに《位置による番号づけ》が可能となる。この時点で、量子力学的な置換対称性が消失している。さらにスピンのマクロな集団となって熱浴中に置かれれば、統計力学的なアンサンブル平均を取ることになる。これらの過程を経て、スピンは古典軸性ベクトルとしての磁気モーメント

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = -2\mu_B \langle \mathbf{S}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (10.5)$$

となるのである。ランダウの2次相転移理論で対象とするのは、量子スピン \hat{S} そのものではなく磁気モーメント $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ である。このように、ランダウ理論の前提には《量子的自由度の古典化》と

いうプロセスがある³⁶⁾。

日常的に《結晶の磁気構造》といった場合、実空間での磁気モーメント $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ の分布を指すのが一般的であろう。磁気表現論の対象は、こうして古典化した磁気モーメントであり、量子性は消失している。この点を強調するために、Izuymov²⁵⁾は、磁気表現を力学的表現 (mechanical representation) と呼んでいる。もちろん、量子性(非可換性と置換対称性)がマクロレベルで発現する可能性は常に興味ある問題である。しかし、この問題は磁気表現論の守備範囲から大きく逸脱するのでこれ以上触れないことにする。

10.1 磁気構造の表わし方

磁気構造、つまり軸性ベクトルの配置の問題については、§3.2で既に説明した。そこでの話を思い出すため、ここでは同じことを光の偏光を使って説明しておく。第23図に示すように、直交する単位ベクトル $|1\rangle, |2\rangle$ を使うと、一般の偏光状態に対応する電場ベクトルは

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \underbrace{(E_1|1\rangle + E_2|2\rangle)}_{\text{基底}} \underbrace{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}}_{\text{変調}}, \quad (10.6)$$

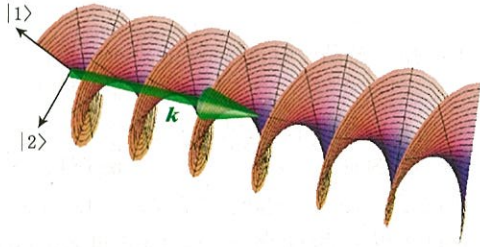
と書ける(伝搬ベクトル \mathbf{k} は $|1\rangle \times |2\rangle = |3\rangle$ の向き)。ここで、

$$E_1|1\rangle + E_2|2\rangle, \quad (10.7)$$

が電場ベクトル \mathbf{E} の振幅ベクトルに対応する。このとき、係数 E_1 と E_2 は一般に複素数であり、 E_1 と E_2 が同位相なら直線偏光、異なる位相を持つと一般に楕円偏光が得られる。また、 E_1 と E_2

*35 対称性の観点からみると、われわれの棲む3次元空間もスピンの棲むスピノール空間も、自由回転群の表現空間である。ただし、3次元空間ベクトルの回転操作が作る群が回転群 $SO(3)$ であり、スピノールの回転操作が作る群は $SO(3)$ の《2価表現》(スピノール波動関数(10.1)は、実空間で2重に回転しないと戻らない)として得られる $SU(2)$ である。この事実は、「自然は回転群の2価表現としての半整数スピンを許す」と言い換えて飲み込むしかないものである。 $SU(2)$ は $SO(3)$ を2重に覆う群(普遍被覆群)であるが、「1重目」と「2重目」は $+1$ と -1 からなる2次の巡回群 Z_2 の元で区別できる。つまり、 $SU(2)$ は Z_2 を法とする因子群に分解でき、 $SO(3) = SU(2)/Z_2$ の関係で結ばれる。

*36 たとえば超伝導は、電子のマクロ波動関数の位相が剛性を獲得する現象である。これは位相自由度の古典化に他ならない。《マクロ秩序形成》と《自由度の古典化》は一体である。逆に、古典化する自由度は何か? を探ることが秩序形成の徹視的機構を探る鍵となる。



第23図 円偏光の表わし方.

の大きさが等しく位相が $\pm\pi/2$ ずれている, つまり

$$E(r, t) = |E|(|1\rangle \pm i|2\rangle)e^{ik \cdot r - i\omega t}, \quad (10.8)$$

ならば, +符号に対しては左円偏光(正のヘリシティ), -符号に対しては右円偏光(負のヘリシティ)が得られる. このように, 基底ベクトルに変調 $e^{ik \cdot r}$ をかけることで, 様々な偏光状態が記述できる.

結晶中の磁気構造の記述法も, このやり方とまったく同様である. ただ一つの違いは, 「基底ベクトルが k 群 G_k の対称性適合基底として結晶内部に括りつけられたものでなくてはならない」点である. また, 単位胞内に複数の磁性サイトがあれば, その各々について基底ベクトルを与える必要がある. このため, 基底ベクトルには波数 k, G_k の既約表現のラベル Γ_k , 単位胞内の原子サイト X のラベルが付き,

$$|\Gamma_k^X\rangle, \quad (10.9)$$

のように記されることになる.

ある磁性結晶が得られたとして, X線構造解析によって結晶空間群が決定され, 磁性イオンが結晶内でどのワイコフ位置を占めるかが判明しているとす. さらに, 中性子磁気構造解析によって磁気構造の伝搬ベクトルが k に定まったとする. これらの3要素, 空間群, ワイコフ位置, 伝搬ベクトルが揃うと磁性表現論解析が可能となる. この結果, 磁性イオン X の結晶全体にわたる磁気構造が絞り込まれる*37.

サイト X 上の磁気モーメントは, 必要なラベルを添えて

$$m_{\Gamma_k^X}^X(r) \quad (10.10)$$

と書ける. k は第1ブリルアン・ゾーン内の波数. 単一の波数だけで書ける構造の場合,

$$m_{\Gamma_k^X}^X(r) = c |\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i k \cdot r} \quad (10.11)$$

となる. 対称性適合基底が基底 $|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i k \cdot r}$ であり, これに対する成分, つまり秩序パラメータが c である. ここで, 基底は一般に複素数であり得る. しかし, 物理量としての磁気モーメントは実数でなくてはならない. そこで, 基底 $|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i k \cdot r}$ とその複素共役基底 $|\Gamma_k^X\rangle^* e^{2\pi i k \cdot r}$ を組にして実数化した

$$m_{\Gamma_k^X}^X(r) = c(|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i k \cdot r} + |\Gamma_{-k}^X\rangle e^{2\pi i k \cdot r}) = 2c \operatorname{Re}(|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i k \cdot r}) \quad (10.12)$$

を採用しなくてはならない. ここで,

$$|\Gamma_k^X\rangle^* = |\Gamma_{-k}^X\rangle, \quad (10.13)$$

であることを使った. 式(10.12)の背後には, 空間群の既約表現の基底関数について,

k と $-k$ は時間反転ペアである

という事実が隠れている. すでに点群のところでも述べたように, 複素1次元表現は, その複素共役表現とペアを組んで物理的な2次元既約表現を構成する. 複素共役なペアは互いに時間反転で結ばれており, 物理的既約表現が2次元になったということは時間反転による縮退があることを意味する*38. このように, k と $-k$ のペアを作って物理量を実数化する, という作業の背景に時間反転対称性が潜んでいる.

10.2 磁気構造の例

10.2.1 単位胞に磁性イオン1個の場合

例として, 第24図に

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{基底: } |\Gamma_k^X\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \text{波数: } k = (0, 0, 1/2), \end{array} \right. \quad (10.14)$$

から得られる反強磁性構造を示す. また, 第25図に

*37 もちろんこれだけで磁気構造が一次的に決定されるわけでないが, 少数の候補に絞られる.

*38 スピン自由度をあらわに取り入れると, 時間反転ペアは単なる複素共役ペアでなくなる. ここでは, 量子力学的なスピン自由度は考えていない. 磁気モーメントは古典的な軸性ベクトルとして扱っている. この点でも, 「量子的自由度の古典化」が重要な役割を果たしている.

$$\begin{cases} \text{基底: } |\Gamma_k^X\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \text{波数: } k = (0, 0, k), \end{cases} \quad (10.15)$$

から得られるらせん磁気構造を示す. 第25図は, $k=0.08$ として描いてある. ここで複素数の基底が現れたが, これは(10.8)と同様に,

$$|\Gamma_k^X\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

という複素基底を構成したことに対応する. さらに, 第26図に

$$\begin{cases} \text{基底: } |\Gamma_k^X\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}, \\ \text{波数: } k = (0, 0, k), \end{cases} \quad (10.16)$$

から得られるサイクロイド磁気構造を示す. 第26図も, $k=0.08$ として描いてある.

10.2.2 単位胞に複数の磁性イオンが含まれる場合

以上の点を踏まえれば, どんな複雑な磁気構造であっても同様のやり方で記述できることが簡単にわかるだろう. 複雑さは, 単位胞内の対称操作によって複数の等価磁性イオンが現れたり, 異種の磁性イオンが含まれたりといった, いわば2次の事情によって生じるだけである.

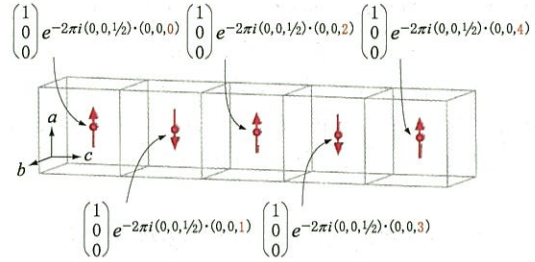
たとえば, 複雑に見える例として第27図に示す仮想的な磁気構造を見てみよう. 単位胞内には非等価な磁性イオン X と Y があり, X は空間群の対称操作によって二つの等価サイト X_1 と X_2 に分かれているとする. これら3個の磁性イオン X_1, X_2, Y を含む単位胞が並進操作によって繰り返されることで, 結晶が出来上がる. 第27図を描くにあたっては, 各磁性イオンの基底として

$$|\Gamma_k^X\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, |\Gamma_k^Y\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, |\Gamma_k^Z\rangle = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}, \quad (10.17)$$

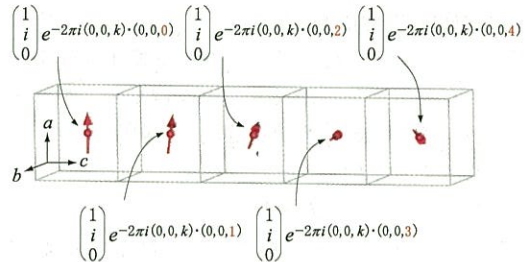
をとり, 波数として

$$k = (0.5, 0, 0.5),$$

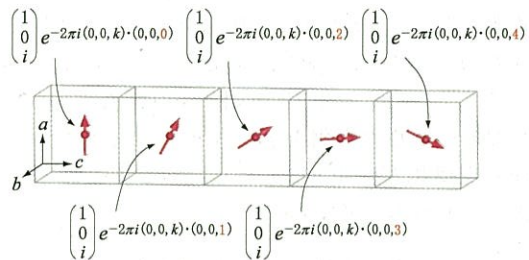
を選んだ. ここで重要な注意をしておく. $|\Gamma_k^X\rangle$ と $|\Gamma_k^Y\rangle$ の組は対称操作で結ばれる等価サイトの基底であり, 同じ既約表現に属す



第24図 反強磁性構造.



第25図 らせん磁気構造.

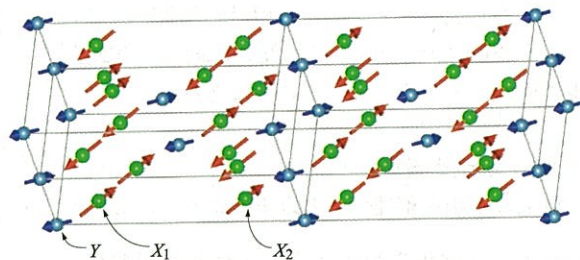


第26図 サイクロイド磁気構造.

る. つまり, 6次元ベクトル

$$\begin{pmatrix} |\Gamma_k^X\rangle \\ |\Gamma_k^Y\rangle \end{pmatrix}, \quad (10.18)$$

が磁性イオン X の磁性表現の基底となっている. 言い方を変えれば, 対称操作で結ばれる X_1 と X_2 の磁気モーメントは, これらをセット ($X_1,$



第27図 非等価な磁性イオン X と Y がある場合.

X_2)にして対称性と適合させなければならないということである。これに対し、磁性サイト Y は (X_1, X_2) のセットとは全く独立である。よって、磁性サイト Y の基底 $|\Gamma_k^Y\rangle$ は(10.18)とは異なる既約表現であって一向に差し支えない。

10.2.3 非等価磁性イオンの既約表現の関係

第27図の場合、 X_1, X_2 と Y の磁気モーメントの向きの相対関係はどうやって決まるのか気になる。対称性の議論はこれに答えてくれない。その答えは、これらの磁性イオン間の交換相互作用のエネルギースケールによってのみ定まる。たとえば、各サイトの磁性表現を簡約した結果、

$$X \text{ サイト} : \Gamma^X = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4,$$

$$Y \text{ サイト} : \Gamma^Y = \Gamma_1 + \Gamma_2,$$

が得られたとしよう。ここで、点群 g_k の既約表現を仮に $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ とした。すると、 X サイトの磁気モーメントとしては $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ いずれかの基底が許され、 Y サイトの磁気モーメントとしては Γ_1, Γ_2 いずれかの基底が許されことになる。

さて、 X イオン間の交換相互作用を J_{XX} 、 Y イオン間の交換相互作用を J_{YY} 、 X イオンと Y イオン間の交換相互作用を J_{XY} としておこう。このとき、以下のことが言える。

- $J_{XX} \approx J_{YY} \gg J_{XY}$ の場合： J_{XY} が効かないので各サイトの既約表現は独立である。
- $J_{XX} \approx J_{YY} \ll J_{XY}$ の場合： J_{XY} が支配的なので各サイトの既約表現は共通の Γ_1 になる。
- $J_{XX} > J_{YY} \approx J_{XY}$ の場合：まずサイト X が $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ のいずれかに秩序化し、低温で J_{XY} が効いてサイト Y が X サイトと同じ既約表現に秩序化する。

要するに、 J_{XY} が支配的であれば X サイトと Y サイトの磁気モーメントとの相対的な角度は“エネルギー的にロックされ”，互いに同一の既約表現に揃おうとする，ということである。

10.2.4 磁気構造決定の手順

以上の手順を整理すると以下のようになる²⁴⁾：

Step 1. X線構造解析により、結晶空間群 \mathcal{G} 、

磁性原子のワイコフ位置を決定する。

Step 2. 中性子磁気構造解析により、磁気構造の波数 k を決定する。

Step 3. k を不変にする点群 g_k を見つける。この作業は、だいたい目視によってできる。Bradley-Cracknell²⁶⁾ および Kovalev²⁸⁾ には k 群のテーブルがある。

Step 4. 単位胞中での磁性原子の巡回群 $\mathcal{G}_{\text{perm}}$ を定める(これはワイコフ位置によって自動的に決まる)。

Step 5. 軸性ベクトル群 $\mathcal{G}_{\text{axial}}$ を定める。

Step 6. 磁性表現 $\Gamma_{\text{mag}} = \Gamma_{\text{perm}} \otimes \Gamma_{\text{axial}}$ を g_k の既約表現に簡約する。

Step 7. 射影演算子を構成し、各既約表現ごとに基底ベクトル $|\Gamma_k^X\rangle$ を作る。

Step 8. 基底 $|\Gamma_k^X\rangle$ と k をセットにして磁気構造の候補 $m_k^X(r)$ をすべて書き出す。候補は g_k の既約表現の数(せいぜい数個)に絞り込まれる。

以上のステップのうち、まず1.の情報がなければ話が始まらない。しかし、結晶が得られてすぐに2.の情報まで手に入ることは期待できないだろう。その場合は、いろいろな波数 k を想定して以後のステップに進むことになる。こうなると可能性は無数に出てきそうである。しかし、整合か非整合か、空間変調パターンが1次元的还是3次元のかといった大まかな“当たり”をつけることはできるだろう。こうして、試してみたい波数 k を仮定して話を進めればよい。

10.2.5 平均場理論との関係

理論研究の立場から見ると、磁性表現論によって可能な磁気構造を絞り込むという作業は、現実の磁性結晶中で可能な平均場状態を探し出す作業に相当する。その平均場状態が量子揺らぎに対して頑丈でなく、結果的に破壊されることがあったとしても議論の出発点として平均場状態が必要となることがほとんどである。磁性表現論は、平均場状態を探す作業から恣意性を排除してくれるので大変便利である。このように、平均場理論と表現論は本来一体である(べきである)。平均場理論とランダウ理論の関係を考えれば、この点は明ら

かであろう。

§11 Nd₂BaNiO₅ の磁気構造

例題として Nd₂BaNiO₅ を取り上げよう。この結晶は、スピン $S=1$ を持つ Ni²⁺ を含む NiO₆ 八面体が a 軸方向に 1 次元鎖を形成しており、無機結晶として初めてハルデン物質であることが示された物質群の一つである。クラマース・イオンである Nd³⁺ が $T_N=48$ K で反強磁性秩序化するにもかかわらず、 T_N より高温側で純粋なハルデン状態が観測される。 T_N より低温側では Nd³⁺ イオンの磁気モーメントがハルデン鎖に対して約 50 T の実効的な交替磁場を与える⁴²⁾。ここでは、これら興味深い物理の舞台を議論する出発点として、単に 2 種類の磁性イオンを含む結晶として解析を行う。なお、以下の記述は、García-Matres らによる中性子磁気構造解析の論文⁴³⁾に基づくものである。

第28図に Nd₂BaNiO₅ の結晶構造を、結果的に得られる磁気構造とともに示す。以下、前節でまとめた Step 1.~Step 9. に沿って話を進める。

Step 1, 2.

- 結晶空間群は $G=Immm$ (第19図参照)。
- Nd イオンのワイクフ位置は $4j$, Ni イオンのワイクフ位置は $2a$ 。
- 磁気構造の波数は $k=(1/2, 0, 1/2)^{42,43)}$ 。

Step 3. \mathcal{G} の回転要素は,

$$\{E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, i, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{xy}\} \quad (11.1)$$

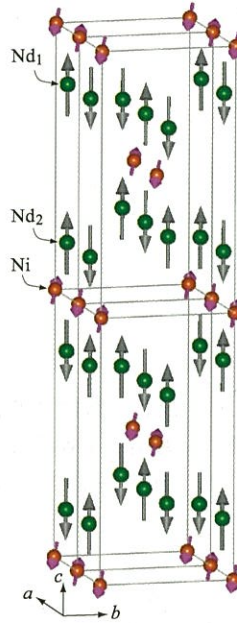
である(共型空間群なので部分並進はない)。これは点群 $D_{2h}(mmm)$ である。このうち、 $k=(1/2, 0, 1/2)$ を不変に保つ要素が

$$g_k = \{E, C_{2y}, \sigma_{xz}, i\} \quad (11.2)$$

であることは容易にわかる。 g_k は点群 $D_{2h}(2/m)$ に対応し、その指標³⁸⁾は以下の通り：

	E	C_{2y}	i	σ_{xz}
$\Gamma_1^+(A_g)$	1	1	1	1
$\Gamma_2^+(B_g)$	1	-1	1	-1
$\Gamma_1^-(A_g)$	1	1	-1	-1
$\Gamma_2^-(B_g)$	1	-1	-1	1

(11.3)



第28図
Nd₂BaNiO₅ で、 B_g 既約表現に属する磁気構造。

Step 4. 単位胞中の磁性サイトとしては、Nd サイト ($4j$ サイト) Nd₁, Nd₂, および Ni サイト ($2a$ サイト) がある。これらが、(11.2) の各要素でどの位置に移るかを表にする：

サイト	E	C_{2y}	i	σ_{xz}
Nd ₁	Nd ₁	Nd ₂	Nd ₂	Nd ₁
Nd ₂	Nd ₂	Nd ₁	Nd ₁	Nd ₂
Ni	Ni	Ni	Ni	Ni

(11.4)

たとえば,

$$C_{2y} \begin{pmatrix} \text{Nd}_1 \\ \text{Nd}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Nd}_1 \\ \text{Nd}_2 \end{pmatrix}.$$

より、Nd サイトに対する C_{2y} の指標は 0 である。同様にして、置換表現の指標：

C_{2h}	E	C_{2y}	i	σ_{xz}
$\Gamma_{\text{perm}}^{\text{Nd}}$	2	0	0	2
$\Gamma_{\text{perm}}^{\text{Ni}}$	1	1	1	1

(11.5)

が得られる。

Step 5. 軸性ベクトルに対して(11.2)の回転要素を作用させると、

$$E \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix},$$

$$C_{2y} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -m_x \\ m_y \\ -m_z \end{pmatrix},$$

$$i \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_{xz} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -m_x \\ m_y \\ -m_z \end{pmatrix},$$

となる。§6で述べたように、反転と鏡映は非純粋回転なので、極性ベクトルの場合の変換結果と符号が反転することに注意しよう。これより、軸性ベクトル表現の指標：

C_{2h}	E	C_{2y}	i	σ_{xz}	(11.6)
Γ_{axial}	3	-1	3	-1	

が得られる。

Step 6. 表(11.5), (11.6)より、磁性表現

$$\Gamma_{\text{mag}} = \Gamma_{\text{perm}} \otimes \Gamma_{\text{axial}},$$

の指標：

C_{2h}	E	C_{2y}	i	σ_{xz}	(11.7)
$\Gamma_{\text{mag}}^{\text{Nd}}$	6	0	0	-2	
$\Gamma_{\text{mag}}^{\text{Ni}}$	3	-1	3	-1	

が得られる。表(11.3)を使ってこれを C_{2h} の既約表現に簡約する。 $\Gamma_{\text{mag}}^{\text{Nd}}$ について、 C_{2h} の既約表現が現れる回数は

$$A_g: \frac{1}{4} \{6 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + (-2) \times 1\} = 1,$$

$$B_g: \frac{1}{4} \{6 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times 1 + (-2) \times (-1)\} = 2,$$

$$A_u: \frac{1}{4} \{6 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times (-1) + (-2) \times (-1)\} = 2,$$

$$B_u: \frac{1}{4} \{6 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times (-1) + (-2) \times 1\} = 1,$$

となる。これより、Ndサイトの簡約が完了して

$$\Gamma_{\text{mag}}^{\text{Nd}} = A_g + 2B_g + 2A_u + B_u, \quad (11.8)$$

が得られる。同様に、Niサイトの簡約を行うと

$$\Gamma_{\text{mag}}^{\text{Ni}} = A_g + 2B_g, \quad (11.9)$$

が得られる。

Step 7. 射影演算子の構成法は§6に詳述した。

ここでは、例として B_g 表現の場合を示す。Ndサイトについては、Nd₁を代表サイトとして(全体因子は気にせず)、

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_g}^{\text{Nd}_1} &= \mathcal{D}_{\text{axial}}(E) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(C_{2y}) \\ &\quad \text{除外} \\ &\quad + \mathcal{D}_{\text{axial}}(i) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{xz}) \\ &\quad \text{除外} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

Nd₂サイトについては

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_g}^{\text{Nd}_2} &= \mathcal{D}_{\text{axial}}(E) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(C_{2y}) \\ &\quad \text{除外} \\ &\quad + \mathcal{D}_{\text{axial}}(i) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{xz}) \\ &\quad \text{除外} \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

が得られる[式(5.40), (5.41)参照]。代表サイト(Nd₁サイト)上に置く試行ベクトルとして

$$\phi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}, \quad (11.9)$$

を試すと、対称性適合基底として

$$|\Gamma_{B_g}^{\text{Nd}_1}\rangle = \hat{P}_{B_g}^{\text{Nd}_1} \phi = 2 \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix},$$

$$|\Gamma_{B_g}^{\text{Nd}_2}\rangle = \hat{P}_{B_g}^{\text{Nd}_2} \phi = 2 \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix},$$

が得られる。つまり、Nd₁サイトとNd₂サイトはxz面内にある同じ基底を持つことがわかる。

次に、Niサイトについては、

$$\begin{aligned} \hat{P}_{B_g}^{\text{Ni}} &= \mathcal{D}_{\text{axial}}(E) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(C_{2y}) \\ &\quad + \mathcal{D}_{\text{axial}}(i) - \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{xz}) \end{aligned}$$

$$= \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix},$$

が得られる。試行ベクトルとして

$$\phi = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix}, \quad (11.11)$$

を試すと、

$$|\Gamma_{B_g}^{\text{Ni}}\rangle = \hat{P}_{B_g}^{\text{Ni}}\phi = 4 \begin{pmatrix} d_1 \\ 0 \\ d_3 \end{pmatrix},$$

が得られる。

Step 8. 基底と k をセットにして、 B_g の既約表現に適合した磁気構造

$$m_{B_g}^{\text{Nd}_1} = m_{B_g}^{\text{Nd}_2} = \begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix} e^{-2\pi i k \cdot r}, \quad (11.12a)$$

$$m_{B_g}^{\text{Ni}} = \begin{pmatrix} d_1 \\ 0 \\ d_3 \end{pmatrix} e^{-2\pi i k \cdot r}, \quad (11.12b)$$

が得られる。

もう少しだけ辛抱して同様の作業を続けると、 C_{2h} のすべての既約表現に適合する磁気構造として表：

C_{2h}	Nd ₁	Nd ₂	Ni
A_g	$\begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ d_2 \\ 0 \end{pmatrix}$
B_g	$\begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d_1 \\ 0 \\ d_3 \end{pmatrix}$
A_u	$\begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -c_1 \\ 0 \\ -c_3 \end{pmatrix}$	—
B_u	$\begin{pmatrix} 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -c_2 \\ 0 \end{pmatrix}$	—

(11.13)

が得られる。

さて、García-Matres らによる中性子磁気構造解析⁴³⁾によれば、中性子回折パターンと最もよく適合する既約表現が B_g と判明している。また、磁気モーメントの各成分が

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ 0 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.05\mu_B \\ 0 \\ 2.65\mu_B \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ 0 \\ d_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.9\mu_B \\ 0 \\ -1.30\mu_B \end{pmatrix},$$

と定まっている。この数値を用いて磁気モーメントの分布(11.12a), (11.12b)を図示したものが第28図である。実際に、Ni スピン鎖が Nd による反強磁性的環境に置かれている様子がよく理解できる。

問題 空間群 $Ama2$ (No. 40) に属する磁性結晶を考える。磁性イオンは1種で、その一つが 4a サイト (0, 0, 0) にあるとする。また、磁気構造の波数は $k = (0, 0, 0)$ と判明しているとする。

- 磁性表現は点群 $mm2$ の既約表現に簡約でき、 $\Gamma_{\text{mag}} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ となることを示せ。
- Γ_{mag} の次元は $1+1+2+2=6$ 次元となっている。これはどういうことか？
[答：ワイコフ軌道に2個の磁性イオンがあるので、3次元×2=6次元]*40
- B_1, B_2 はともに傾角強磁性に対応することを示し、それぞれの場合に強磁性成分の方向を定めよ。
[答： B_1 の場合は b 軸方向、 B_2 の場合は a 軸方向]

補足1：一般点 (x, y, z) のワイコフ軌道は $(x, y, z), (-x, -y, z), (x+1/2, y, z), (-x+1/2, y, z)$ 。
補足2：点群 $mm2$ の指標は、文献9)などにある。

今回は、表現論に基づく磁気構造解析の背景と処方を紹介した。複雑磁気構造と関連物性は、構

*40 次元チェックは、簡約結果が正しいかどうかのチェックに役立つ。

造物性研究の主要ターゲットの一つである。中性子回折や磁気X線回折実験技術の高度化に伴い、より詳細な情報が得られるようになった。これに伴い、《複雑さ》を整理する表現論の重要性も増してくるものと考えている。今回は、少し大局的な視点から磁性表現論の位置づけを明確にし、スピンの量子性の問題、中性子回折の基礎、マルチフェロイック物質の磁気構造解析の問題などを扱う予定である。

第24図～第28図はすべて、磁気構造描画ソフト FullProf Studio⁴⁴⁾を用いて作成した。Javier Campo 氏 (Univ. Zaragoza) は、同ソフトの使い方を筆者に指南して下さった。深く感謝申し上げます。

〔参考文献〕

- ※ 前回(その2) [Vol. 45 No. 1(2010)] p. 11 の文献番号 1), 2) は、通し番号 35), 36) と読み替えてください。
- 37) たとえば J. J. Sakurai: 「現代の量子力学」(吉岡書店)。
- 38) G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Statz: *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (MIT Press, Cambridge, Mass., 1963)。
- 39) *International Tables for Crystallography*, Volume A: Space Group Symmetry, Ed. T. Hahn, 5th rev. ed. (Springer, 2002)。
- 40) Y. Onodera and Y. Tanabe: *Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 1111。
- 41) I. E. Dzyaloshinskii: *Sov. Phys. JETP* **19** (1964) 960; *ibid.* **20** (1965) 665。
- 42) T. Yokoo, Z. Zheludev, M. Nakamura, and J. Akimitsu: *Phys. Rev.* **B 55** (1997) 11516。
- 43) E. García-Matres, J. L. Martínez, and Rodoriguez-Carvajal: *Eur. Phys. J.* **B 24** (2001) 59。
- 44) FullProf Studio は、中性子磁気構造解析ソフト FullProf に含まれており、インターネットサイト '<http://www.ill.eu/sites/fullprof/>' 上で無償配布されている。

物質科学のための表現論入門

(その4) 交差相関と対称性(1)

九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

本講座では、複雑磁気構造を主な対象として、群論の使い方を紹介している。前回までに磁性表現論の基本事項を解説した。今回は、物質科学における群論の役割を改めて俯瞰し、次に交差相関の基本となる線形 ME 効果について述べる。

§12 物質科学と群論

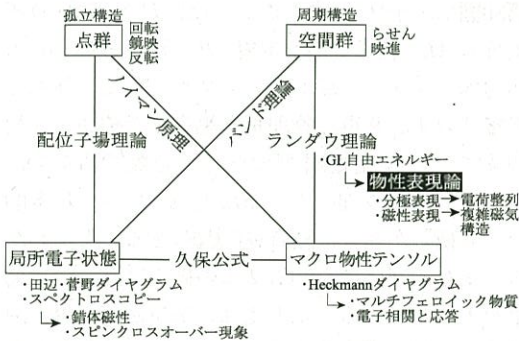
ここで改めて、物質科学と対称性の関係を整理しておく。第29図は、金属イオン結晶の物性研究を念頭に、対称性の使われ方を示したものである*1。本節では、この図に基づいて視点を整理する。

金属イオンを含む固体結晶の物性研究は、物理と化学を横断する広大な分野を形成している。少し乱暴な見方をお許しただくとして、物理的・化学的という対比を、無機結晶・分子性結晶の対

比と捉えてよいだろう。無機結晶では、金属イオンが比較的少数の陰イオンに囲まれた構造を基本ブロックとし、これを周期的に並べて無限結晶が構成される。孤立状態での球対称な環境は、陰イオンに囲まれることで点群対称な環境へ落ち、局在原子軌道の縮退が部分的に解けて結晶場分裂が起きる。この局所的な電子状態を、多電子相関まで考慮して整理する体系が配位子場理論であり、ゴールとして得られるのが田辺・菅野ダイヤグラムである¹⁰⁾。これによってスペクトル構造と選択則が明らかになる。局所電子状態をスペクトロスコーピーで明らかにし、マクロ物性へと橋渡しすることは、現在進展の著しい高輝度放射光を用いた実験研究の主対象である⁴⁵⁾。

さて、局在原子軌道は隣接サイトの軌道と重なることで、量子力学的トンネル効果(飛び移り積分)を起こし、電子は結晶全体に遍歴してバンドを作る。このように、比較的単純な原子団ブロックから、いきなり 10^{23} の世界へと移行するのが物理的な発想といえる。この一見単純な橋渡しを多様化させるのが電子相関であり、「単純な要素でも膨大な数集まって相互作用することにより、全体としては予想もつかない挙動を示す」という P.W.Anderson の“More is Different”の考え方が重要となる。つまり、細かな構造は積極的に捨象し、物理現象の普遍性(universality)の中にこそ多様性が潜むという立場がとられる。

一方、分子性結晶では、金属イオンが多数のイオンや原子団と配位して錯体モジュールを構成



第29図 物質科学における点群と空間群の役割。

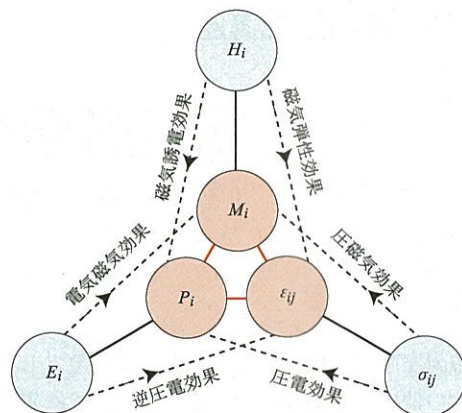
(その1)Vol. 44 No. 9 (2009) pp. 553-569
 (その2)Vol. 45 No. 1 (2010) pp. 1-11
 (その3)Vol. 45 No. 4 (2010) pp. 171-192

*1 この図に含まれていないものとして、置換対称性と置換群がある。これは量子効果(粒子の同一性)と結びつくものであり、節を改めて取り上げる。

する。電子の波動関数は、錯体モジュールを構成する数十個程度以上の原子を巡る拡がった分子軌道を形成する。この場合、局在電子軌道としてHOMO軌道、LUMO軌道をベースにバンドを理解するのがよい出発点となる。そのうえで、錯体モジュールを周期的に並べて結晶が構成されると考える。重要なのは、このモジュールの設計性が高い点である。錯体モジュールの設計段階で、多様性を作り込めるわけである。

このように、化学的な立場では、錯体モジュールという比較的規模の大きな構造体を基本ブロックとして、結晶の物性に迫るのが一般的である。この場合、基本ブロック自体が複雑なので、局所的な電子状態を知る段階で極めて複雑な事態に直面することになる。しかし、錯体モジュールとして所詮は有限系であってその電子状態は点群レベルで分類できる。たとえば、モジュール内でのスピン配列の問題は点群対称性と置換対称性を組み合わせることで理解できる(この問題は次回取り上げる)。また、スピנקロスオーバー錯体は多様な配位環境が電子状態をコントロールする好例であって、点群による解析が威力を発揮する。以上の見方をまとめると、物理と化学、無機結晶研究と分子性結晶研究の対比は、結晶周期性を考慮する前段階の基本ブロックのサイズの相違によってだいたい理解できる。「結晶の機能を探る」というゴールを共有しつつ、「多様性」の捉え方が異なるといえるだろう。

さて、こうして固体結晶の電子状態が理解できたとして、最終的に物質のマクロ機能を記述するのは電気感受率、磁化率、弾性率といったマクロ物性テンソルである。物性テンソルは、電場・磁場・応力といった外場と共役な物理量との間の応答を与える。電子状態から出発して、外場とスピン・電荷の結合を取り入れ、マクロな応答関数を計算する体系は、久保公式によって与えられる。一方、物性テンソルの各成分がゼロか有限かが点群レベルで決まるとするのがノイマンの原理である。電場や磁場の方向を変えることは一点を固定した点群操作に対応し、結晶内部の並進とは無関係であるという考え方である。ただし、ノイマンの原理は静的な応答についてのみ適用で



第30図 Heckmann ダイアグラムの例。 H_i : 磁場(の各成分), M_i : 磁化, E_i : 電場, P_i : 電気分極, σ_{ij} : 応力場テンソル, ϵ_{ij} : 歪テンソル. 黒実線: 外場と直接結合する共役な物理量のペア. 破線: 共役関係にない交差相関型のペア. 赤実線: M_i, P_i, ϵ_{ij} の結合.

きる原理である。たとえば、自然光学活性や超音波活性などカイラル構造を持つ結晶に特有の動的応答が存在する。これらを理解するには、空間群に特有のらせん操作を考慮する必要がある(後に詳述の予定)。

一般に、電気的、磁氣的、力学的な外場と共役な物理量同士は結合する。電気磁気(ME)結合や圧電効果(ピエゾ効果)がその例である。これらを整理するのに便利なのが、外場と物理量の線形応答関係を表わす Heckmann ダイアグラムである。第30図に一例を示す。ここでは、 H_i : 磁場(の各成分), M_i : 磁化, E_i : 電場, P_i : 電気分極, σ_{ij} : 応力場テンソル, ϵ_{ij} : 歪テンソルとして、外場と直接結合する共役な物理量を黒実線で結び、共役関係にない交差相関型のペアを破線で結んである。交差相関を通して、 M_i, P_i, ϵ_{ij} という基本的な“分極”が互いに結合(赤実線)することがわかる。また、互いに交わる2本の破線は互いの逆効果を表わしている。たとえば、電気磁気効果の逆効果が磁気誘電効果である*2。逆効果の応答係数は互いに関係しており、たとえば電気磁気効果と

*2 これらをまとめてME効果と呼ぶことが多い。ここでも、必要がない限りこの呼び方に従う。

磁気誘電効果は

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial E_j}\right)_H = \left(\frac{\partial P_i}{\partial H_j}\right)_E, \quad (12.1)$$

圧磁気効果と磁気弾性効果は

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_H = \left(\frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial H_i}\right)_\sigma, \quad (12.2)$$

圧電効果と逆圧電効果は

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_E = \left(\frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial E_i}\right)_\sigma, \quad (12.3)$$

で結ばれる。これらの関係式は、熱力学におけるマクスウェルの関係式に他ならない*3。次節では、基本的な交差相関の例として線形 ME 効果を取り上げる。

§13 線形 ME 効果

ME 効果は、Pierre Curie による予言(1894年)から Astrov による Cr₂O₃ での検証(1960年)⁴⁶⁾まで半世紀以上を要した問題である。Astrov の実験は、Dzyaloshinskii の理論⁴⁷⁾が出た直後になされた*4。現在活発な研究の進んでいるマルチフェロイック物質の研究もこの流れの上にある。この意味で、Cr₂O₃ の線形 ME 効果を対称性の観点から振り返っておくことは意味があるだろう。

13.1 対称性と ME テンソル

線形 ME 効果は $M_i = \alpha_{ij} E_j$ と表わせる。添字が煩雑なので、これを単に

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}, \quad (13.1)$$

と書いておく。ここで、ノイマンの原理に従って結晶の点群対称性を考えよう。点群操作のベクトル表現 Γ_{vec} の行列 $D_{\text{vec}}(g)$ [§5 参照] を簡単に g と表わしておく。また、 $|g| = \det g$ と書く。すると、磁化 \mathbf{M} は軸性ベクトルなので、

$$\mathbf{M}' = |g| g \mathbf{M}, \quad (13.2)$$

と変換される (§6.1 参照)。一方、電場 \mathbf{E} は極性ベクトルなので、単純に

$$\mathbf{E}' = g \mathbf{E}, \quad (13.3)$$

でよい。ここで直交行列の性質 $gg^t = 1$ (t は転置、 1 は 3×3 単位行列を表わす) を使うと $\mathbf{E} = g^t \mathbf{E}'$ である。結局(13.4)は

$$\mathbf{M}' = |g| g \boldsymbol{\alpha} g^t \mathbf{E}', \quad (13.4)$$

となる。これより、点群操作による ME テンソルの変換則として

$$\boldsymbol{\alpha}' = |g| g \boldsymbol{\alpha} g^t \quad (13.5)$$

が得られる。

さて、今考えている結晶が反転心を持つとしよう。このとき、ノイマンの原理に従って ME テンソルは空間反転 $g = i$ のもとで不変でなくてはならない。 $|g| = -1$, $i = \text{diag}(-1, -1, -1)$ *5なので、この変換は、

$$\boldsymbol{\alpha} \xrightarrow{\text{空間反転}} \boldsymbol{\alpha}' = -\boldsymbol{\alpha} \quad (13.6)$$

となる。これが $\boldsymbol{\alpha}$ と一致しなくてはならないので、ME テンソルはすべて消えることになる。さて、Cr₂O₃ の原型相空間群は三方晶 $R\bar{3}c$ であり、反転心を持つ。よって、Cr₂O₃ に EM 効果が期待できないことになってしまう。この矛盾が、磁性相の時間反転対称性の破れを考慮することでどう解決されるかを次に述べる。

13.2 時間反転の意義：

2 次相転移と交差相関

13.2.1 2 次相転移

磁性の問題で時間反転が重要になるのは、常磁性相 ($T > T_c$) が時間反転対称性 \mathcal{T} を持つからである*6。そして、磁性相 ($T < T_c$) では自発磁化が生じるため \mathcal{T} が破れる。この意味で、磁気秩序は時間反転操作 Θ を対称要素とする常磁性相から、そうでない磁性相への転移の問題であり、対称操作として Θ が有るか無いかが本質的である。それにもかかわらず、これまで述べてきた磁性表現論で Θ が顕わな役割を果たすことはなかった。これはなぜだろうか？ ランダウ理論では、 $T = T_c$ で秩序パラメータ(磁化)がゼロから有限に立ち上がることで、結果的に時間反転を破ってく

*3 ギブスの自由エネルギー $dF = -SdT - \varepsilon_{jk} d\sigma_{jk} - P_i dE_i - M_i dH_i$, (繰り返される添え字についてアインシュタイン規約を使った)に戻ると、 $M_i = -\partial F / \partial H_i$, $P_i = -\partial F / \partial E_i$, $\varepsilon_{jk} = -\partial F / \partial \sigma_{jk}$ が言える。これらを交差する外場で微分すればよい。

*4 磁性群を含めた ME 効果の解説が当時の本誌にある⁴⁹⁾。

*5 e_1, e_2, \dots を対角成分とする対角行列を $\text{diag}(e_1, e_2, \dots)$ と表わした。

*6 時間反転については、文献 9 第 12 章参照。

れる．つまり，磁化の有無に Θ の有無がビルトインされる．

もう少し具体的に述べる．磁気転移を記述する GL 自由エネルギーを Φ_M とする． $T > T_c$ で， Φ_M は結晶空間群 \mathcal{G}_0 のすべての対称要素のもとで不変であるだけでなく，時間反転操作 Θ を掛け合わせた $\Theta\mathcal{G}_0$ のタイプの対称要素のもとでも不変である [Θ は \mathcal{G}_0 のすべての要素と可換である]．つまり，

$$M_0 = \mathcal{G}_0 + \Theta\mathcal{G}_0, \quad (13.7)$$

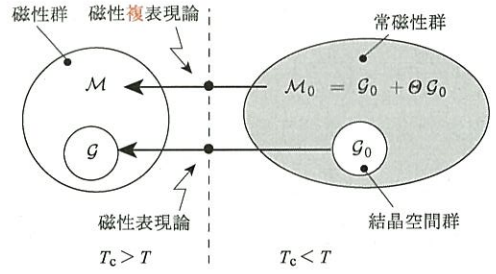
という群(常磁性群または灰色群と呼ばれる)が常磁性相の対称群となる．磁性表現論に基づく 2 次相転移の仕組みは，(M_0 でなく) \mathcal{G}_0 の既約表現を絞り込み，さらにひとつに絞り込まれた活性表現が秩序相の群 \mathcal{G} を構成するというものであった．ここで， \mathcal{G}_0 は M_0 の部分群なので， \mathcal{G}_0 の範囲で既約表現の絞り込みを行うということは，自動的に M_0 の既約表現を含めたより大きな表現空間から出発して絞り込みを行っても行きつく先 (\mathcal{G}) は同じである．これが，「磁性表現論にもとづく 2 次相転移理論で，時間反転操作を顕わに考慮する必要がないことが多い」理由である．

ところで，群 M_0 の既約表現を求めようとすると問題が発生する．量子力学では，時間反転 Θ は反ユニタリ演算子として表わされ，これまでに展開したユニタリ表現が使えないからである．これを補うのが，Wigner¹³⁾ によって展開された非ユニタリ群の複表現(corepresentation)の理論である．数学的には， M_0 の既約表現は， \mathcal{G}_0 の既約表現(もちろんユニタリ表現)からの誘導表現として求めることができる*7．第31図に，磁性表現論と磁性複表現論の関係を示す．常磁性相において \mathcal{G}_0 は M_0 の部分群であり，秩序相において \mathcal{G} は M の部分群である．そして，相転移によって無秩序相の群 \mathcal{G}_0 がその部分群 \mathcal{G} へ対称性を落とす．時間反転まで含めれば，群 M_0 がその部分群 M へ対称性を落とすことになる．

13.2.2 交差相関

交差相関の問題では事情が変わる．いま，線形 ME 効果を記述する自由エネルギーを

$$\Phi = \Phi_M + \Phi_{ME}, \quad (13.8)$$



第31図 磁性表現と磁性複表現の関係．

と書く．ここで，

$$\Phi_{ME} = -\alpha_{ij} E_i H_j, \quad (13.9)$$

である．時間反転操作 Θ は磁化 M を反転するが電気分極 P を不変に保つ．このため，時間反転によって ME テンソルは

$$\alpha \xrightarrow{\text{時間反転}} \alpha'' = -\alpha, \quad (13.10)$$

なる変換を受ける．つまり時間反転対称な (Θ 単独で対称要素となる) 環境下では ME 効果が許されない．これは，常磁性相では Φ_{ME} が許されないということである．言い換えれば， Φ_{ME} は常磁性相の対称性を破っている．このように，「常磁性相で許されなかった Φ_{ME} が，磁性相に入って初めて許される」ということは，純粋な磁気転移を記述する 2 次相転移理論では出会わなかった．この場合， \mathcal{G}_0 に含まれる対称操作を組み合わせても Φ_{ME} の存在は説明できない．つまり， M_0 から出発し， $\Theta\mathcal{G}_0$ まで含めて対称要素の破れを議論しなくてはならない．その結果，秩序相の対称性は M_0 の部分群 M で表わされることになる．ME 効果の有無は， M の範囲で議論しなくてはならないのである．

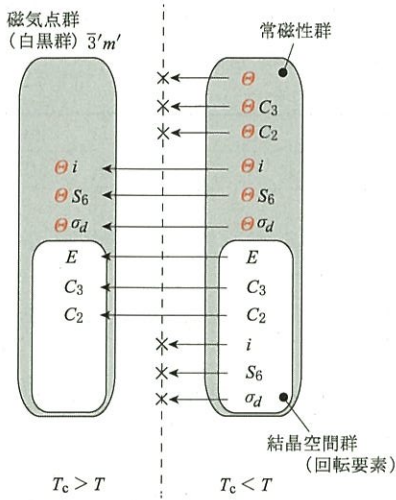
具体的に考えるため，原型相の群 \mathcal{G}_0 の要素 g に時間反転操作 Θ を組み合わせさせた変換

$$u = g\Theta \quad (13.11)$$

を考えよう．時間反転操作 Θ は，磁化 M を反転するが電気分極 P を不変に保つため， u は

$$\begin{aligned} \alpha &\xrightarrow{\text{点群操作} \times \text{時間反転}} \alpha'' \\ &= |u| u \alpha u^\dagger = \underbrace{|g| g \alpha g^\dagger}_{\Theta \text{ の効果}}, \end{aligned} \quad (13.12)$$

*7 文献 9 の §12.2 参照．



第32図

Cr₂O₃ の ME 効果を伴う相転移によって破れる対称要素と生き残る対称要素の分布.

なる変換を引き起こす. 時間反転の効果が全体の負符号に現れている. ここで改めて g として $g = i$ を選び,

$$u = i\theta, \quad (13.13)$$

とすれば, (13.6) に代わって

$$\alpha \xrightarrow{\text{空間反転} \times \text{時間反転}} \alpha'' = \alpha \quad (13.14)$$

が得られ, 今度は ME テンソルのすべての成分が生き残り得る. 空間反転と時間反転を組み合わせた対称性は線形 ME 効果を許すのである. これが Dzyaloshinskii⁽⁴⁷⁾ のアイデアである. ここで考えた $u = i\theta$ は, 明らかに結晶空間群の部分群である \mathcal{G} には含まれず, \mathcal{M} まで群を広げてはじめて含まれる要素である. 第32図に, Cr₂O₃ の ME 効果を伴う相転移によって破れる対称要素と生き残る対称要素の分布を示す. 無秩序相と秩序相における対称性の破れが磁性表現論は, 相転移によって対称性が \mathcal{G}_0 が \mathcal{G} に落ちる仕組みを記述する. その結果得られる磁気構造は, 自動的に白黒群 \mathcal{M} の全対称表現になっている.

13.3 Cr₂O₃ の磁気構造

以上の議論を粗読みすると, 「結局, 線形 ME 効果を論じるには複表現の理論が必要なのか?」と問われるかもしれない. 答えは, 「時間反転は

重要だが複表現の理論は必要ない. これまでに展開してきた磁性表現論で間に合う」ということである. 時間反転を考慮しない磁性表現論で絞り込まれた磁気構造は, 自動的に時間反転を破る. まずは時間反転を気にせず磁気構造を求め, (もし必要なら) その構造が持つ対称性を \mathcal{G} でなく \mathcal{M} の範囲まで広げて同定すればよいただけの話である. この点を踏まえ, 磁性表現論を使って Cr₂O₃ の磁気構造決定を行おう. §10.2.4 でまとめた処方に沿って解析をすすめる.

Step 1, 2. 基本情報

- Cr₂O₃ の原型相空間群は三方晶 $R\bar{3}c (D_{3d}^6, \text{No. } 167)$ である.
- 磁性イオン Cr³⁺ のワイコフ位置は $4c$ でユニットセル内の 4 サイト

$$X_1 : (u, u, u)$$

$$X_2 : (1/2 - u, 1/2 - u, 1/2 - u)$$

$$X_3 : (1/2 + u, 1/2 + u, 1/2 + u)$$

$$X_4 : (1 - u, 1 - u, 1 - u)$$

を占める. ここで, $u = 0.153$ である.

- 磁気構造の伝搬ベクトルは $k = (0, 0, 0)$ である.

Step 3. $R\bar{3}c$ の回転要素は

$$(E|0), \quad 2(C_3|0), \quad 3(C_2|\tau),$$

$$(i|0), \quad 2(S_6|0), \quad 3(\sigma_d|\tau)$$

であり, 部分並進 $\tau = (1/2, 1/2, 1/2)$ を含む. 部分並進をゼロと置いたものは点群 $\bar{3}m (D_{3d})$

$$D_{3d} = \{E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d\} \quad (13.15)$$

である ($S_6 = iC_3$, $\sigma_d = iC_2$ である)^{*8}. このうち純粋回転からなる $\{E, 2C_3, 3C_2\}$ は点群 $32 (D_3)$ を構成し, これに反転心⁸ が加わって

$$D_{3d} = D_3 \otimes C_i,$$

である [§7.2.2 表(7.5) 参照]. D_{3d} の要素すべてが $k = (0, 0, 0)$ を不変に保つので,

$$g_k = D_{3d} \quad (13.16)$$

である. 点群 $\bar{3}m (D_{3d})$ の指標は

*8 $2C_3$ は z 軸周りの C_{3z} と C_{3z}^{-1} をまとめたものである. $3C_2$ は x 軸周りの C_{2x} と, これを 120° 回転させた C_{2y} , C_{2z} をまとめたものである.

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	-2	1	0

(13.17)

である。

Step 4. Cr^{3+} のサイト $X_1 \sim X_4$ がそれぞれの対称操作によってどう移り変わるか(サイト置換)表にする [International Table³⁹ で空間群 $R\bar{3}c$ の Symmetry operations を見ればよい]^{*9} :

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
X_1	X_1	X_1	X_2	X_4	X_4	X_3
X_2	X_2	X_2	X_1	X_3	X_3	X_4
X_3	X_3	X_3	X_4	X_2	X_2	X_1
X_4	X_4	X_4	X_3	X_1	X_1	X_2

(13.18)

すると, $R\bar{3}c$ の要素で, $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも一つのサイト位置を不変に保つ要素は ($E|0$) と $2(C_3|0)$ だけである。これより, 置換表現の指標として,

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
Γ_{perm}	4	4	0	0	0	0

(13.19)

が得られる。

Step 5. 次に, D_{3d} の軸性ベクトル表現の指標が必要であるが, 置換表現の指標がゼロでないのは E と $2C_3$ だけなので, 他の要素は不要である。これより

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
Γ_{axial}	3	0	不要	不要	不要	不要

(13.20)

が得られる。

*9 三方晶の結晶軸のとり方には, 六方晶軸と菱面体軸の2通りある。ここでは, 菱面体軸をとっている。International Table では, これらが引き続いて掲載されているので注意が必要である。詳しくは, 結晶学の文献を見られたい。

Step 6. 表(13.19), (13.20)より, 磁性表現

$$\Gamma_{mag} = \Gamma_{perm} \otimes \Gamma_{axial},$$

の指標:

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
Γ_{mag}	12	0	0	0	0	0

(13.21)

が得られる。これより, 磁性表現を $g_k = \bar{3}m$ の既約表現に簡約すると

$$\Gamma_{mag}^{Cr} = A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u, \quad (13.22)$$

となる。 Cr_2O_3 の磁性相には, D_{3d} の既約表現すべてが現れ得ることがわかる。

Step 7. 射影演算子をつくる。具体例として, Cr_2O_3 で実現している A_{1u} 表現を考える。 X_1 を代表サイトとして(全体因子は気にせず),

$$\hat{P}_{X_{1u}}^{X_1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_{X_{1u}}^{X_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{P}_{X_{1u}}^{X_3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_{X_{1u}}^{X_4} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

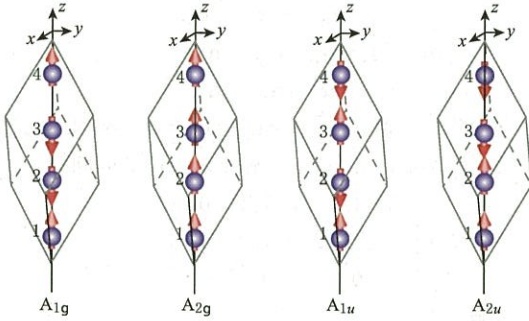
が得られる(確かめよ)。

Step 8. 以上より, A_{1u} の既約表現に適合した磁気構造が

$$m_{A_{1u}}^{X_1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}, \quad m_{A_{1u}}^{X_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -c \end{pmatrix},$$

$$m_{A_{1u}}^{X_3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}, \quad m_{A_{1u}}^{X_4} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -c \end{pmatrix},$$

と得られる。これが, 実験的に見出されている Cr_2O_3 の磁気構造である。第33図に, コリニア磁気構造を与える(つまり1次元表現) A_{1g} , A_{2g} , A_{1u} , A_{2u} に対応する磁気構造を図示する。ここで, A_{1u} の磁気構造が, 確かに対称操作 $i\theta$ に対して不変であることを確認されたい。空間反転によって, サイト1とサイト4, サイト2とサイト3が入れ替わるが, これらはスピンの逆向きなので時間反転を施せばもとに戻る。同様に, A_{2u} の磁気構造も $i\theta$ に対して不変である。一方, A_{1g} ,



第33図 $R\bar{3}c(D_{3d}^6, \text{No. 167})$ ワイコフ位置 $4c$ を占める 4 つの磁性サイトに許されるコリニア磁気構造. Cr_2O_3 の磁気構造は既約表現 A_{1u} に対応する.

A_{2g} 構造の場合、空間反転 i が単独で対称操作となってしまう。よって、これらの磁気構造に線形 ME 効果は許されない。このように、以下に述べる磁性群の知識も複表現の理論も全く使わずに線形 ME 効果の有無を言い当てることができる。これが磁性表現論の強みである。

問題 (1) A_{1g}, A_{2g}, A_{2u} 表現に対する射影演算子を構成し、第33図の磁気構造を導き出せ。

(2) 第33図に示す磁気構造のなかで、 A_{1g}, A_{2g} では線形 ME 効果が起こり得ないことを確認せよ。

13.4 Niggli-Indenbom の定理と狭義の磁性群

時間反転の問題が現れたついでに、群 \mathcal{M} と \mathcal{M}_0 についてももう少し詳しく述べておく。これは、(13.7) の u のように点群対称操作と時間反転を組み合わせると、結晶点群・空間群がどのように拡張されるか、という問題である。時間反転は磁気モーメントを反転するので、上向き(白)・下向き(黒)という“2色”の自由度が加わる。つまり、ステレオ投影図の一般点に白黒2色の自由度を付与することになる。このように拡張された群を**広義の磁性群**あるいは**Shubnikov 群**と呼ぶ^{22,26,28)}。

「磁気群」の語義には文献によってばらつきがみられる。ここでは Bradley-Cracknell²⁶⁾ に従って、広義の磁気群を3つのカテゴリーに分ける。まず、通常の結晶点群・空間群がある(これを I

型とする)。次に、すでに(13.7)に示した

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{G}_0 + \Theta \mathcal{G}_0, \quad (13.23)$$

の形に書ける**常磁性群(灰色群)**がある(これを II 型とする)。常磁性群は、その構成から明らかなように Θ そのものを対称要素として含む。つまり、時間反転対称である。これが常磁性群と呼ばれる由来である。そして最後に、時間反転の破れた(つまり Θ を対称要素として含まない)磁性相に対応する**狭義の磁性群(黒白群)**がある(これを III 型とする)。点群レベルでは、I 型32種、II 型32種、III 型58種の合計122種の広義磁気点群がある。空間群レベルでは、I 型230種、II 型230種、III 型1191種の合計1651種の広義磁気空間群がある^{*10)}。

ここで、狭義の磁性群(白黒群)を拾い出す処方を紹介する。準備として、時間反転操作は一軸的な変換、つまり1次元軸に沿って磁気モーメントを反転させる操作に過ぎないことに注意する。すると、I 型(結晶群)から III 型(白黒群)を構成する方法がわかる。結論として、「結晶群の1次元既約表現(指標は+1か-1か)のうち、指標が-1である対称要素に時間反転 Θ を付随させていくと白黒群ができる」ことになる。これを **Niggli-Indenbom の定理**^{30,31)} 呼ぶ。 Θ を付随させた対称要素 g には、 g' のようにダッシュをつける。この処方に従って32点群から白黒群を作ると58種できるというわけである。代数構造としては、白黒群 \mathcal{M} は \mathcal{G}_0 の(指数2の)不変部分群 \mathcal{H}_0 に対して

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{H}_0 + \Theta(\mathcal{G}_0 - \mathcal{H}_0), \quad (13.24)$$

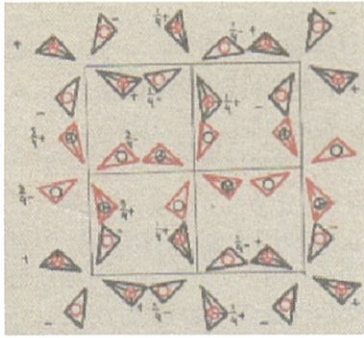
という形をとる。白黒群を系統的に導き出す処方が Niggli-Indenbom の定理なのである。

参考までに、第34図に白黒空間群において一般点が再生される様子を描いた例を示す。この図は Koptzik のテーブル⁵³⁾ から転載したものである^{*11)}。

ここで Cr_2O_3 の磁気構造を例に Niggli-Inden-

*10 II 型と III 型を合わせて磁気群と称する場合もある。この場合、点群レベルで90種、空間群レベルで1421種という数字が出てくる。

*11 第34図からわかるように、「白黒群」はかつて「赤黒群」であったらしい。しかし、印刷の手間がかかるのでモノクロつまり「白黒群」に変わったそうである。この図は、「赤黒」の時代のものである。また、一般点を「点」でなく「カイラル構造を持つ四面体」で表わしている点も注目に値する。



第34図 磁性空間群において一般点が再生される様子[Koptzik のテーブル³³⁾].

bom の定理を使ってみよう. 指標 (13.17) で, 既約表現 A_{1u} に属する行を取り出すと

$\bar{3}m$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1

(13.25)

である. Niggli-Indenbom の定理によれば, ここから得られる白黒群の要素は

$$\{E, 2C_3, 3C_2, i\theta, 2S_6\theta, 3\sigma_d\theta\} \quad (13.26)$$

である. この群は, 白黒群 $\bar{3}'m'$ と表記される. このほかに, (13.17) における A_{2g} の列から $\bar{3}'m'$, A_{2u} の列から $\bar{3}'m'$ という白黒群が得られることがわかる. すでに述べたように, A_{2g} の磁気構造は線形 ME 効果を起こさない. よって, 磁気点群 $\bar{3}'m'$ 線形 ME 効果を起こさない. たとえば Birss³²⁾ のテーブルをみると, 結晶点群 $\bar{3}m$ から誘導される磁気点群のうち, 線形 ME 効果を示すのは $\bar{3}'m'$ と $\bar{3}'m$ だけであることがわかる. これは, 前節に示した磁性表現論によってすでに判っている.

最後に, $\bar{3}'m'$ のもとで有限に残る α の成分を探そう. 第32図に示す xyz 座標に対して

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix},$$

と書き, これを $\bar{3}'m'$ の各要素で変換する. まず, x 軸に垂直な 2 回回転

$$C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

を施すと

$$C_2 \alpha C_2^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & -\alpha_{xy} & -\alpha_{xz} \\ -\alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ -\alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix},$$

となる. これより $\alpha_{xy} = \alpha_{xz} = \alpha_{yx} = \alpha_{zx} = 0$ であることがわかる. さらに, z 軸まわりの 3 回回転

$$C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

を施すと

$$C_3 \alpha C_3^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \alpha_{xx} + \frac{3}{4} \alpha_{yy} & \frac{\sqrt{3}}{4} (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) & -\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_{yz} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) & \frac{3}{4} \alpha_{xx} + \frac{1}{4} \alpha_{yy} & \frac{1}{2} \alpha_{yz} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_{yz} & \frac{1}{2} \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix},$$

となる. これより, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \equiv \alpha_{\perp}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy} = 0$ であることがわかる. かくして, 白黒群 $\bar{3}'m'$ のもとで不変な ME テンソルが

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}, \quad (13.27)$$

の形に絞り込まれ, ME 効果を引き起こす自由エネルギー項が

$$F_{EM} = -\alpha_{\perp} (E_x H_x + E_y H_y) - \alpha_{33} E_z H_z,$$

で与えられることがわかる. Astrov⁴⁶⁾ は, 実際に Cr_2O_3 のネール点以下で, α_{\perp} と α_{33} が 10^{-6} のオーダーという弱さながら有限に立ち上がることを見出し, ME 効果の初検出に成功した.

問題 A_{2u} 配置 (磁気点群 $\bar{3}'m'$) の場合, ME 効果を引き起こす自由エネルギー項が

$$F_{EM} = \alpha (E_x H_y - E_y H_x),$$

となることを示せ.

13.5 ノンコリニア磁気構造

Niggli-Indenbom の定理から明らかのように, Shubnikov 群 (磁気点群および磁気空間群) は 1 軸的な対称性の群である. このため, Shubnikov 群は結晶点群・空間群の既約表現のうち, 実 1 次元既約表現に属する磁気構造 (つまりコリニア磁気構造) の分類に対してのみ有効である. 複素 1 次

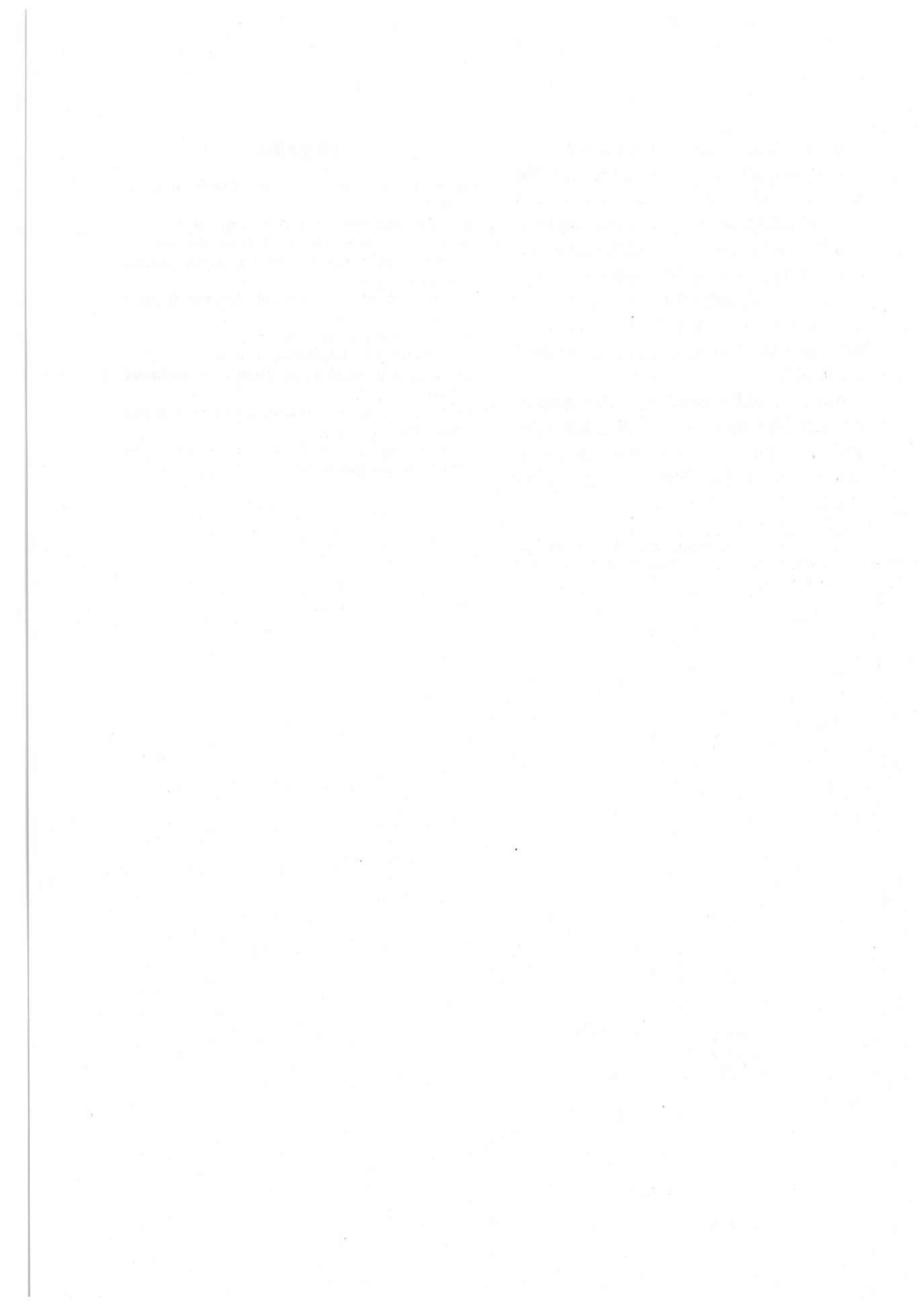
元表現および実2次元・3次元表現に属するノンコリニア磁気構造とは全く無関係なので注意が必要である*12。時間反転対称性まで含めてノンコリニア磁気構造を分類しようとすれば、白黒では足りず“多色”が必要となる。実際、ShubnikovとBelov⁵⁴⁾は3色、4色、6色の平面群の分類を試みている。しかし、物理の問題として見ればこれはあまりに込み入った分類学であるうえに、すでに基底が絞り込んでいる磁気構造を敢えて分類する必要もない。

今回は、交差相関の問題としては最も基本的な線形ME効果を題材として、磁性表現論の強みを述べた。次回は、ノンコリニア磁気構造が関係するマルチフェロイック現象について述べる予定である。

〔参考文献〕

- 45) 固体物理特集号「量子ビームが拓く固体物理」44 No. 11 (2009).
- 46) D. N. Astrov: Sov. Phys. JETP **11** (1960) 708.
- 47) I. E. Dzyaloshinskii: Sov. Phys. JETP **10** (1959) 628.
- 48) A. P. Cracknell: *Magnetism in Crystalline Materials*, Pergamon Press (1975) p. 117.
- 49) 近桂一郎, 菅原冬彦, 岩橋克聰: 固体物理 **11** (1965) 209.
- 50) A. Niggli: Z. Krist. **111** (1959) 288.
- 51) V. L. Indenbom: Kristallografiya **4** (1959) 619.
- 52) R. R. Birss: *Symmetry and Magnetism*, North-Holland, (1964).
- 53) V. A. Koptzik: *Shubnikov Groups*, Moscow University Press, Moscow, (1966) pp. 723.
- 54) A. V. Shubnikov and N. V. Belov: *Colored symmetry*, Pergamon press, Oxford (1964).

*12 ノンコリニアな磁気構造に対して無理矢理 Shubnikov 群を当てはめようとしている論文を見かけるが、これはナンセンスである。



物質科学のための表現論入門

(その5) 交差相関と対称性(2)

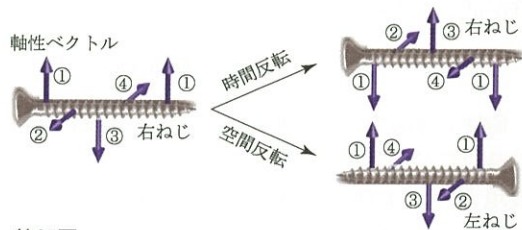
九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

§14 らせん磁気構造と ME 効果

前回は Cr_2O_3 の線形 ME 効果について述べた。線形 ME 効果は自由エネルギー項 $\Phi_{\text{EM}}(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = -\alpha_{ij} E_i H_j$ によって記述される。ノイマンの原理より、マクロ自由エネルギーは結晶点群のすべての対称要素と時間反転のもとで不変でなくてはならない。この要請によって、 Cr_2O_3 の常磁性相の場合、時間反転 θ と空間反転 i がそれぞれ独立な対称要素となる。このため α_{ij} のすべての成分は消滅し、線形 ME 効果は許されない。しかし、磁気転移によって反強磁性秩序が形成されると θ と i が独立な対称要素ではなくなり、それらの組み合わせ $i\theta$ が対称要素となる [第32図]。この結果、線形 ME 結合が許されることになる。「磁気秩序によって θ と i の独立性が破れ、線形 ME 効果が復活する」というこの発想は、ジャロンスキー⁴⁷⁾によるものである。以上が、 Cr_2O_3 の線形 ME 効果の基本的内容である。

ジャロンスキーのアイデアと密接に関連する問題として、 ZnCr_2Se_4 におけるらせん磁気構造と線形 ME 効果⁵⁵⁾について簡単に触れておく。この物質の原型相空間群は立方晶 $Fd\bar{3}m$ で反点心が存在する。この結晶を直交する電場・磁場中で冷却すると、約 20 K 以下でスピカイラリティがそろった円錐型(コニカル)磁気ドメインが形成される。電場によって立方晶の対称性を斜方晶に低

下させることによって1軸的なジャロンスキー・守谷(DM)ベクトル \mathbf{D} が形成され、これによってXY的なカイラルらせん(スパイラル)磁気構造が安定化すると考えられる。らせん配列のカイラリティが左右いずれかに決まると、まずは空間反転 i が破れる。ここで注意が必要なのは、右巻きのカイラリティを持つスパイラル磁気構造に時間反転操作を施してもカイラリティは右巻きのままで反転しないことである [第35図 参照]。つまり、スパイラル磁気ドメインができて θ と i をともに破ることができない。そこで、さらに外から磁場をかけて θ も破ろうということになる。このときスパイラル磁気構造は円錐状(コニカル)構造となり、強磁性成分が現れる。このようにして線形 ME 結合が許されることになる。まとめると、電場で空間反転を、磁場で時間反転を破ることで ME 効果が許される対称性を持つ環境が実現されたのである。このメカニズムから理解できるように、電場の向きを反転すると DM ベクトル \mathbf{D} が反転し、スパイラル配列のカイラリティを反転することができる。



第35図
軸性ベクトルのらせん配列に時間反転を施してもカイラリティは反転しない。ベクトル①がベクトル③の位置に半周期分だけ並進するだけである。一方、空間反転を施すとカイラリティは反転する。

(その1)Vol. 44 No. 9 (2009) pp. 553-569
 (その2)Vol. 45 No. 1 (2010) pp. 1-11
 (その3)Vol. 45 No. 4 (2010) pp. 171-192
 (その4)Vol. 45 No. 12 (2010) pp. 771-779

以上の事例から、反点を持つ結晶において Θ と i が自発的に破れる環境を整えば《自発的 ME 効果》が起きると期待できる。「 Θ と i の自発的破れ」を実現するには、原型相が反点をもつ磁性結晶にノンコリニア非整合磁気構造を作りこめばよい。現在活発な研究の進んでいるマルチフェロイック物質群は、ミクロな機構として交換相互作用のフラストレーションに着目し、このような舞台を実現したものと言える。

§15 マルチフェロイック物質の解析

15.1 自発的 ME 効果

1970 年代初頭に、Kovalev は自発的 ME 効果を示し得る強磁性⁵⁶⁾、反強磁性構造⁵⁷⁾を挙示している。その中で Kovalev は、自発的な ME 結合を表わす自由エネルギー項は、強誘電秩序パラメータと磁気秩序パラメータの 2 次の項が結合する形を持たねばならないことを指摘した。このことから、自発的 ME 効果が起きる場合、強誘電秩序は必ずセカンダリ秩序、つまりプライマリ秩序としての磁気秩序に誘導される形で発現しなくてはならないことがわかる*1。

2003 年の木村らによる $R\text{MnO}_3$ の磁性誘起強誘電現象の発見⁵⁸⁾は、以上の発想を実現したものであり、これを契機として、磁気秩序と強誘電秩序が共存するマルチフェロイック物質群の研究が大きく展開している⁵⁹⁾。そこではランダウ理論の予言通り、(i)原型相が反転心を持ち、(ii)ノンコリニア非整合型磁気秩序がプライマリ秩序となり、(iii)強誘電秩序がセカンダリ秩序として現れる物質群が活発な研究対象となっている^{2,59)}。

15.2 ノンコリニア非整合磁気構造

磁性表現論では、伝搬ベクトル \mathbf{k} を不変に保つ結晶点群の部分群 (k 群) を考える。そして、磁性表現 Γ^{mag} を k 群の既約表現に簡約することで磁気構造の候補を絞る。ユニットセル内に複数の等価なワイコフサイトがある場合、磁気構造はそれ

ぞれのサイトごとに定まる。(10.15), (10.16) で与えたように、一般のノンリニア非整合構造は、

$$\begin{aligned} M_{l_k}^X(\mathbf{r}) &= c(|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + |\Gamma_k^X\rangle e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \\ &= 2c \text{Re}(|\Gamma_k^X\rangle e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (15.1)$$

の形に書ける。 $|\Gamma_k^X\rangle$ は実 2 次元あるいは複素 1 次元基底である。一般性を失わない範囲で、伝搬ベクトルを

$$\mathbf{k} = k_1 \hat{e}_1 + k_3 \hat{e}_3, \quad (15.2)$$

($\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$ は結晶座標系の直交基底) とすれば、この種の磁気構造は、

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = M_1 \hat{e}_1 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + M_2 \hat{e}_2 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (15.3)$$

の形に書ける。問題 1 および §10.2 で見たように、式 (15.3) で表わされる非整合磁気構造はコリニアスピン密度波、スパイラル構造、サイクロイド構造などを含んでいる。

15.3 現象論

まずは、このような転移を可能にする自由エネルギーを構成してみる。秩序パラメータの来歴(電子論)に立ち入らない発見法的アプローチから始める。Kovalev のアイデア^{56,57)}に従って、磁化 \mathbf{M} の 2 次、電気分極 \mathbf{P} の 1 次の項を含む、空間反転と時間反転のもとで不変な結合項を作る。しかしながら、この方針に従って現れる最低次の項 $P_i M_j M_k$ ($i, j, k, l = 1, 2, 3$ は直交座標成分) は空間反転に対して奇である。これを偶にするには、磁化の空間微分の項を考慮すればよい。これは、磁化に空間変調を入れる、つまり非整合構造を導入することに他ならない。このようにして、求める結合項の素材が

$$P_i, M_j, \partial_k \equiv \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (15.4)$$

であることが判る。空間反転、時間反転に対するこれらの量の偶奇性：

	P_i	M_j	∂_k
空間反転	-	+	-
時間反転	+	-	+

に注意すると、まず

$$\Phi_{ijkl}(\mathbf{M}, \mathbf{P}) = -\gamma P_i M_j \partial_k M_l \quad (15.5)$$

という 4 階テンソルをつくり、ここからスカラー

*1 歴史的な経緯は、文献 29) の §7.4 に詳しい。

量を作り上げればよいことがわかる (γ は結合定数). このためには, 添え字 i, j, k, l からふたつずつ 2 組を取り出して縮約すればよい (たとえば $i=j, k=l$ としてそれぞれについて和をとる). これを実行すると,

$$\Phi_{ijj} = -\gamma P_i M_j \partial_j M_j = -\gamma \mathbf{P} \cdot [\mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})], \quad (15.6)$$

$$\Phi_{ijj} = -\gamma P_i M_j \partial_i M_j = -\frac{1}{2} \gamma [(\mathbf{P} \cdot \nabla) \mathbf{M}^2], \quad (15.7)$$

$$\Phi_{ijj} = -\gamma P_i M_j \partial_j M_i = -\gamma \mathbf{P} \cdot [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M}], \quad (15.8)$$

という 3 通りのスカラーが得られる. ここで, 添え字の和についてのアインシュタイン規約を用いている. $\mathbf{M}^2 = \text{一定}$ であれば Φ_{ijj} は消えるが, ひとまず残しておくことにする. (15.6)~(15.8) はそれぞれ単独でスカラー量としての資格を持つので, 一般にこれらの線形結合

$$\Phi_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}(\mathbf{M}, \mathbf{P}) = \alpha_1 \Phi_{ijj} + \alpha_2 \Phi_{ijj} + \alpha_3 \Phi_{ijj},$$

($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ は任意係数) をとったものもスカラーである.

分極エネルギーの項を加えると, ME 結合を表わす自由エネルギーとして

$$\Phi_{\text{ME}}(\mathbf{M}, \mathbf{P}) = \frac{1}{2\chi} \mathbf{P}^2 + \Phi_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}(\mathbf{M}, \mathbf{P}), \quad (15.9)$$

が得られる. ここで χ は磁気秩序が存在しない場合の感受率である. すると, Φ_{ME} を最小にする電気分極ベクトルは

$$\mathbf{P}_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3} = \alpha_1 \mathbf{P}^{(1)} + \alpha_2 \mathbf{P}^{(2)} + \alpha_3 \mathbf{P}^{(3)} \quad (15.10)$$

となる. ここで,

$$\mathbf{P}^{(1)} = -\chi \gamma \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M}) \quad (15.11)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = -\frac{1}{2} \chi \gamma \nabla(\mathbf{M}^2) \quad (15.12)$$

$$\mathbf{P}^{(3)} = -\chi \gamma (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} \quad (15.13)$$

である.

式(15.3)を式(15.10)に代入すると,

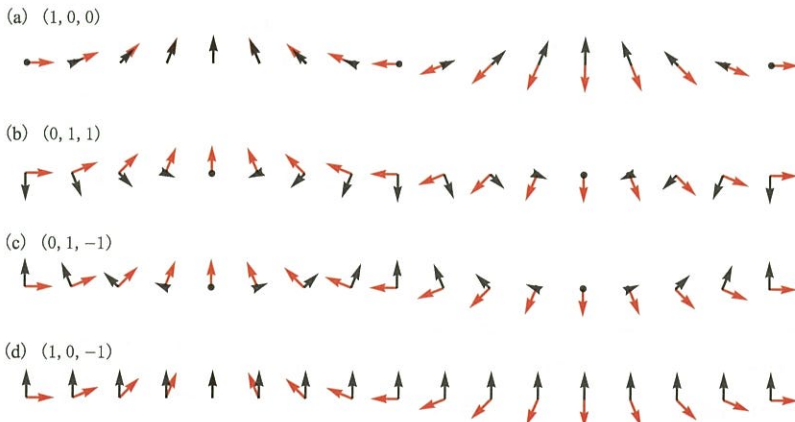
$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3} = & \frac{\gamma \chi}{2} [\{ (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) M_1^2 \\ & - \alpha_2 M_2^2 \} k_1 \sin(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \hat{e}_1 \\ & + \frac{\gamma \chi}{2} M_1 M_2 k_1 [(\alpha_1 - \alpha_3) \\ & - (\alpha_1 + \alpha_3) \cos(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \hat{e}_2 \\ & + \frac{\gamma \chi}{2} \alpha_2 k_3 [(M_1^2 - M_2^2) \sin(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \hat{e}_3, \end{aligned} \quad (15.14)$$

が得られる. 第36図に, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ としていくつかの組み合わせを示す.

ところで, 式(15.14)には波数 $2k$ で変調する誘電分極成分が現れる. しかし, 物理的に意味を持つのは非整合構造の波長 $\lambda = 2\pi/|k|$ より大きな空間領域(体積 V)での平均値である. これによって振動部分が消え, 一様な電気分極

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \int \mathbf{P}_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3} d\mathbf{r} = \chi \gamma \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{2} k_1 M_1 M_2 \hat{e}_2, \quad (15.15)$$

が得られる. これより, 磁気秩序に伴って一様な誘電分極が現れる条件が



第36図 $\mathbf{P}_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3}$ の例. 赤色矢印が磁気モーメント, 黒色矢印が電気分極ベクトルを表わす.

$$\alpha_3 \neq \alpha_1, q_1 \neq 0, M_1 \neq 0, M_2 \neq 0, \quad (15.16)$$

であることが判る. この磁気構造は, 伝搬ベクトル $\mathbf{k} = q_1 \hat{\mathbf{e}}_1$ を持ち, 磁気モーメントは $\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2$ 面内のサイクロイド構造をとる. 電気分極 \mathbf{P} は $\hat{\mathbf{e}}_2$ の方向に現れる. この条件と適合する電気分極として, Mostovoy³⁴⁾は,

$$\mathbf{P}_{1,0,-1} = -\chi\gamma[\mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M}) - (\mathbf{M} \cdot \nabla)\mathbf{M}], \quad (15.17)$$

から出発して議論を進めた. これは, $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ として $(1, 0, -1)$ を選んだことに対応する. また, Hu⁶⁰⁾は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{0,1,-1} &= -\chi\gamma \left[\frac{1}{2} \nabla(M^2) - (\mathbf{M} \cdot \nabla)\mathbf{M} \right] \\ &= -\chi\gamma \mathbf{M} \times (\nabla \times \mathbf{M}), \end{aligned} \quad (15.18)$$

から出発した. いずれの場合も, 電気分極 \mathbf{P} は $\hat{\mathbf{e}}_2$ の方向に現われる.

さらに, Mostovoy による形 $\mathbf{P}_{1,0,-1}$ は

$$\mathbf{P}_{1,0,-1} = \chi\gamma \hat{\mathbf{e}}_1 \times \mathbf{C}, \quad (15.19)$$

と書き換えることができる. ここに現れた量

$$\mathbf{C} \equiv \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_1} = k_1 M_1 M_2 \hat{\mathbf{e}}_3, \quad (15.20)$$

は, 伝搬ベクトルの向きに沿って磁気モーメントが時計回り・反時計回りいずれのサイクロイドであるかを指定するベクトルカイラリティに対応している. 離散的格子に戻って考えると, \mathbf{C} は隣接する磁気モーメントの外積 $a^{-1} \mathbf{M}(x_i) \times \mathbf{M}(x_{i+1})$ (a は格子定数) である. \mathbf{C} はしばしば ‘スピнкаレント’ と呼ばれ, その出現が直接誘電分極を誘導するという解釈⁶¹⁾が提案されている.

15.4 磁性表現論にもとづく解析

以上の考察で, サイクロイド型の磁気秩序に一樣な電気分極が従属することがわかった. しかし, 対称性の観点からは重要な問題が残っている. つまり, 磁気構造の基底を対称性適合基底として定める作業である. 言いかえれば, 式(15.3)に現れる M_1, M_2 が, 「どの既約表現に対応する秩序パラメータなのか」を明確にする必要がある. この作業を精細に実行したのが Harris³³⁾である. 以下では Harris 論文³³⁾のエッセンスを紹介し, 「表現論に基づくマルチフェロイックス物質

第7表

サイクロイド磁気構造に従属して強誘電相が現れる物質群像の例.

HTI=高温側コリニア非整合相, LTI=低温側ノンコリニア非整合相. [文献33)による]. 強誘電相が現れる場合は, 電気分極の方向が示してある.

物質	原型相	磁性相	既約表現	強誘電
Ni ₃ V ₂ O ₈	Cmca (#64)	HTI	Γ_4	No
		LTI	$\Gamma_4 + \Gamma_1$	//b
TbMnO ₃	Pbnm (#62)	HTI	Γ_3	No
		LTI	$\Gamma_3 + \Gamma_2$	//c
MnWO ₄	P2/c (#14)	HTI	Γ_2	No
		LTI	$\Gamma_2 + \Gamma_1$	//b

の解析」の処方を例示する.

第7表にサイクロイド磁気構造に従属して強誘電相が現れる物質群の数例を示す. これらに共通する性質として, まず高温側でコリニアな非整合磁気相に転移し, 低温側でノンコリニアな非整合磁気相が現れる. そして, 強誘電相は低温側のノンコリニア相でのみ現れる. このことから, Harris は式(15.3)に現れる M_1, M_2 が, 相異なる1次元既約表現に由来すると考えた. 2段階転移になっているので複数の既約表現が絡んでいると見たわけである. さらに, 原型相の自由エネルギーが反点心を持つことをうまく活用した(これについてはこの後で述べる).

以下では, Ni₃V₂O₈^{62,63)}を例に, 再び §10.2.4でまとめた処方に沿って解析をすすめる. §13.3の作業を繰り返すので冗長に思われるかもしれないが, 物質ごとに対称要素を確認しながら作業することは意味があるだろう*2.

Step 1, 2. 基本情報^{62,64)}

- Ni₃V₂O₈ の原型相空間群は斜方晶 Cmca (D_{2h}^{18} , No. 64) である.
- 低心立方なので基本並進ベクトルは

*2 なお Harris 論文³³⁾では, 読者の群論に対する抵抗を考慮してか, 表現論を顕わに使うことを避けている. この結果, 既約表現を1次元の場合に限定し, さらに簡約操作をすべて対称操作の同時固有状態を求める作業で代行している. この結果, 論文が長くなっている. 本稿では, 表現論を使うことで作業を簡素化する.

$$\mathbf{v}_1 = \frac{a}{2} \hat{a} + \frac{b}{2} \hat{b}, \mathbf{v}_2 = \frac{a}{2} \hat{a} - \frac{b}{2} \hat{b}, \mathbf{v}_3 = c \hat{c} \quad (15.21)$$

である。

- 磁性を担う Ni イオン ($S=1$) のワイコフ位置は 2 タイプある。ひとつは

8e サイト

$$X_1^{8e} : \left(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4} \right)$$

$$X_2^{8e} : \left(\frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \right)$$

$$X_3^{8e} : \left(\frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4} \right)$$

$$X_4^{8e} : \left(\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \right)$$

($\bar{y} = -y$), もうひとつは

4a サイト

$$X_1^{4a} : (0, 0, 0)$$

$$X_2^{4a} : \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

である*3.

- 磁気構造の伝搬ベクトルは、高温側コリニア相、低温側ノンコリニア相ともに $\mathbf{k} = (k_0, 0, 0)$ である ($k_0 = 0.28 \times (2\pi/a)$).

Step 3. $Cmca$ の回転要素は

$$(E|0), (C_{2a}|0), (C_{2b}|\boldsymbol{\tau}), (C_{2c}|\boldsymbol{\tau}),$$

$$(i|0), (\sigma_{ab}|\boldsymbol{\tau}), (\sigma_{ac}|\boldsymbol{\tau}), (\sigma_{bc}|\boldsymbol{\tau})$$

であり、部分並進 $\boldsymbol{\tau} = (0, 1/2, 1/2)$ を含む。部分並進をゼロと置いたものは点群 $mmm(D_{2h})$

$$D_{2h} = \{E, 3C_2, i, 3\sigma\} \quad (15.22)$$

である。このうち純粋回転からなる $\{E, 3C_2\}$ は点群 $222(D_{2d})$ を構成し、これに反転心³が加わって

$$D_{2h} = D_{2d} \otimes C_i,$$

である。 D_{2h} の要素のうち、 \mathbf{k} を不変に保つものは、 $\{E, C_{2a}, \sigma_{ab}, \sigma_{ac}\}$ であり、これらは点群 $2mm(C_{2v})$ を構成する。つまり \mathbf{k} を不変に保つ \mathbf{k} 群は

$$g_{\mathbf{k}} = C_{2v} \quad (15.23)$$

である。この点群の指標は

C_{2v}	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3(B_2)$	1	-1	-1	1
$\Gamma_4(B_1)$	1	-1	1	-1

(15.24)

である。ここで、 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ は文献33)で用いられているものである。対称性に適合する磁気構造は、これらいずれかの既約表現に属することになる。ここで、「 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ はすべて実1次元表現なのでコリニアな磁気構造しか実現しないのではないかと心配されるかもしれない。これは実際によくある誤解である。この心配が無用であることは、以下の Step 6. で明らかになる。

Step 4. C_{2v} による一般点の移動ルール

$$\mathbf{r} = (x, y, z)$$

$$\begin{aligned} & E\mathbf{r} = (x, y, z) \\ & C_{2a}\mathbf{r} = (x, \bar{y}, \bar{z}) \\ & \rightarrow \begin{cases} \sigma_{ab}\mathbf{r} = \left(x, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2} \right) \\ \sigma_{ac}\mathbf{r} = \left(x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \right) \end{cases} \end{aligned}$$

および基本並進ベクトル(15.21)を足し引きする自由度を考慮すると、Niの各サイトがそれぞれの対称操作によってどう移り変わるか(サイト置換)表にできる:

C_{2v}	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
X_1^{8e}	X_1^{8e}	X_2^{8e}	X_4^{8e}	X_3^{8e}
X_2^{8e}	X_2^{8e}	X_1^{8e}	X_3^{8e}	X_4^{8e}
X_3^{8e}	X_3^{8e}	X_4^{8e}	X_2^{8e}	X_1^{8e}
X_4^{8e}	X_4^{8e}	X_3^{8e}	X_1^{8e}	X_2^{8e}
X_1^{4a}	X_1^{4a}	X_1^{4a}	X_2^{4a}	X_2^{4a}
X_2^{4a}	X_2^{4a}	X_2^{4a}	X_1^{4a}	X_1^{4a}

(15.25)

これより、置換表現の指標として、

C_{2v}	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
$\Gamma_{\text{perm}}^{8e}$	4	0	0	0
$\Gamma_{\text{perm}}^{4a}$	2	2	0	0

(15.26)

が得られる。

*3 8e サイト, 4a サイトをそれぞれ spine site, cross-tie site と呼ぶこともある。

Step 5. C_{2v} の軸性ベクトル表現の指標は

C_{3d}	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
Γ_{axial}	3	-1	不要	不要

(15.27)

である.

Step 6. 表(15.26), (15.27)より, $8e$ サイトと $4a$ サイトの磁性表現

$$\Gamma_{\text{mag}}^{8e} = \Gamma_{\text{perm}}^{8e} \otimes \Gamma_{\text{axial}}, \quad (15.28a)$$

$$\Gamma_{\text{mag}}^{4a} = \Gamma_{\text{perm}}^{4a} \otimes \Gamma_{\text{axial}}, \quad (15.28b)$$

の指標:

C_{2v}	E	C_{2a}	σ_{ab}	σ_{ac}
Γ_{mag}^{8e}	12	0	0	0
Γ_{mag}^{4a}	6	-2	0	0

(15.29)

が得られる. これより, 磁性表現を $g_k = C_{2v}$ の既約表現に簡約すると, $8e$ サイトに対して

$$\Gamma_{\text{mag}}^{8e} = 3\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4, \quad (15.30)$$

$4a$ サイトに対して

$$\Gamma_{\text{mag}}^{4a} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4, \quad (15.31)$$

が得られる. ここで, たとえば $8e$ サイトの場合, 各々は1次元である $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ が3回ずつ現れている(合計12次元*)ことに注意されたい. これは, 1次元の基底を3本独立に入れることができることを意味している. つまり, 物理的には3次元の基底が得られるのである. この結果, Γ_1 だけからでもスパイラルやサイクロイドといったノンコリニアな磁気構造を構成することができる. しかしながら, 逆にこのようにしてノンコリニア構造が実現するとすれば, 1段転移で磁性誘起強誘電相が現れ得るということになる. Harrisらによれば実際にはそうなっておらず, 1段目の転移の活性表現は Γ_4 であり, 2段目はさらに Γ_1 が活性となる. 以下では, $8e$ サイトについての解析のみを紹介する.

Step 7. 射影演算子をつくる. ここでは Γ_1 と Γ_4 の場合を例示する. §11での同様の作業を繰り返すと, X_1^{8e} を代表サイトとして

$$\mathcal{P}_{\Gamma_1}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_1}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(C_{2a}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_1}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{ac}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_1}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{ab}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

および

$$\mathcal{P}_{\Gamma_4}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_4}^{X_1^{8e}} = -\mathcal{D}_{\text{axial}}(C_{2a}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_4}^{X_1^{8e}} = -\mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{ac}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{P}_{\Gamma_4}^{X_1^{8e}} = \mathcal{D}_{\text{axial}}(\sigma_{ab}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

が得られる.

Step 8. 以上の手順をすべての既約表現および $4a$ サイトについても繰り返すと, 対称性に適合した磁気構造が第8表のように定まる. この段階では, a, b, c, α, β は未定の複素パラメータである.

15.5 原型相の反転対称性を活用する

次に, 原型相が反転中心を持つことを活用しよう. 磁気自由エネルギーのうち, 伝搬ベクトル k に対応する項だけ抜き出した

$$F_M(k) = \frac{1}{2} \sum_{\tau, \tau'} a_{\mu\nu}(k; \tau, \tau') \underbrace{S_\mu(k, \tau)}_{\text{全体表現の基底}} S_\nu(k, \tau')^* \quad (15.32)$$

$$= \sum_{N, N', \Gamma} g_{\mu\nu} \underbrace{n_\mu^N(\Gamma)}_{\text{既約表現の基底}} n_\nu^{N'}(\Gamma)^* \quad (15.33)$$

*4 3次元軸性ベクトルが4個の等価サイトに分布するので $3 \times 4 = 12$ 次元.

第8表 Ni₃V₂O₈における対称性に適合した磁気構造.

サイト	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
X_1^{8e}	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$
X_2^{8e}	$\begin{pmatrix} a \\ -b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a \\ b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a \\ b \\ c \end{pmatrix}$
X_3^{8e}	$\begin{pmatrix} -a \\ b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a \\ b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -b \\ c \end{pmatrix}$
X_4^{8e}	$\begin{pmatrix} -a \\ -b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a \\ -b \\ c \end{pmatrix}$
X_1^{4a}	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$
X_2^{4a}	$\begin{pmatrix} -\alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -\beta \\ \gamma \end{pmatrix}$

を考えよう. N, N' は $8e$ か $4a$ を区別する指標である. 各サイトのスピンを組み合わせて既約表現の基底をつくり, これによって自由エネルギーがあらわされていることに注意しよう. (15.32)が反転操作に対して不変であるためには

$$F_M(\mathbf{k}) = \sum_{N, N', \Gamma} g_{\mu\nu} n_{\mu}^N(\Gamma) n_{\nu}^{N'}(\Gamma)^* \quad (15.34)$$

$$= \sum_{N, N', \Gamma} g_{\mu\nu} [\mathcal{I}n_{\mu}^N(\Gamma)] [\mathcal{I}n_{\nu}^{N'}(\Gamma)]^* \quad (15.35)$$

が成り立つことが必要である. ここで反転操作によって各サイトのスピン成分がどう変換されるか考えると, Γ_1 表現については

$$8e : \begin{cases} \mathcal{I}n_x^i(\Gamma) = -[n_x^i(\Gamma)]^*, \\ \mathcal{I}n_y^i(\Gamma) = [n_y^i(\Gamma)]^*, \\ \mathcal{I}n_z^i(\Gamma) = -[n_z^i(\Gamma)]^*, \end{cases} \quad (15.36)$$

$$4a : \begin{cases} \mathcal{I}n_x^i(\Gamma) = [n_x^i(\Gamma)]^*, \\ \mathcal{I}n_y^i(\Gamma) = [n_y^i(\Gamma)]^*, \\ \mathcal{I}n_z^i(\Gamma) = [n_z^i(\Gamma)]^*, \end{cases} \quad (15.37)$$

であることがわかる. $4a$ サイトは反転中心にあるので簡単だが, $8e$ サイトは反転によって X_1 と X_3, X_2 と X_4 が入れ替わる. Γ_1 表現については, x 成分と z 成分は互いに符号を変える. これより,

第9表 反転対称性を考慮した磁気構造.

サイト	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
X_1^{8e}	$\begin{pmatrix} i a \\ b \\ ic \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ i b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i a \\ b \\ i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ i b \\ c \end{pmatrix}$
X_2^{8e}	$\begin{pmatrix} i a \\ - b \\ -i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -i b \\ - c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -i a \\ b \\ i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - a \\ i b \\ c \end{pmatrix}$
X_3^{8e}	$\begin{pmatrix} -i a \\ b \\ -i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -i b \\ c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -i a \\ b \\ -i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -i b \\ c \end{pmatrix}$
X_4^{8e}	$\begin{pmatrix} -i a \\ - b \\ i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ i b \\ - c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i a \\ b \\ -i c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a \\ -i b \\ c \end{pmatrix}$
X_1^{4a}	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$
X_2^{4a}	$\begin{pmatrix} -\alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -\beta \\ \gamma \end{pmatrix}$

既約表現によってマイナスのつきかたが変わってくる. (15.36)の符号変化を吸収するためには, 反転操作で符号が変わる成分には虚数単位 i をかけておいてやればよい. かくして, 反転対称性を考慮すると第8表の磁気構造が第9表のように書き換えられる. ここに現れたパラメータはすべて実数である.

これでようやく磁気構造が書き下せる. 文献54)によれば, LTI相では, Γ_4 表現と Γ_1 表現が共存していることがわかっており, $8e$ だけ書き出すと,

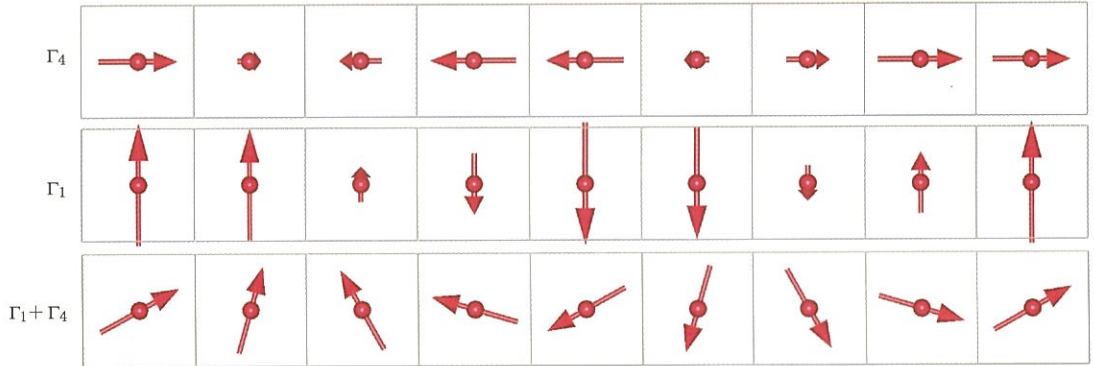
$$m^{s1} \sim (\sigma_4 \cos(qx), \sigma_1 \sin(qx))$$

$$m^{s2} \sim (-\sigma_4 \cos(qx), -\sigma_1 \sin(qx))$$

$$m^{s3} \sim (\sigma_4 \cos(qx), \sigma_1 \sin(qx))$$

$$m^{s4} \sim (-\sigma_4 \cos(qx), -\sigma_1 \sin(qx))$$

となってサイクロイド構造が得られる. ここで, σ_4, σ_1 は既約表現 Γ_4 と Γ_1 に対応する振幅である. かくして, LTIでのサイクロイド構造が得られたことになる. 結局, (15.3)に現れる M_1, M_2 は, それぞれ既約表現 Γ_4 と Γ_1 に対応する秩序パラメータであることがわかった. この2段階移動の概念図を第37図に示す.



第37図

まず高温側で Γ_4 表現が活性となってコリニア非整合磁気構造(HTI)ができる．低温側でさらに Γ_1 表現が活性表現として加わる．これによって $\Gamma_1 + \Gamma_4$ 表現が低温側での活性表現となり，サイクロイド磁気構造が実現する．この図は，2段階転移を示すために簡単化した概念図である．

以上で磁気構造が確定した*5．次回は，ここから得られる磁性誘起強誘電秩序について触れる．そのあと，話題を変えて量子スピン系の話題に移る予定である．

〔参考文献〕

- 55) K. Siratori, J. Akimitsu, E. Kita and M. Nishi: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1111.
- 56) O. V. Kovalev: Sov. Phys. Solid State **14** (1972) 826.
- 57) O. V. Kovalev, Sov. Phys. Crystallogr. **18** (1973) 137.
- 58) T. Kimura, *et al.*: Nature **426** (2003) 55.
- 59) Y. Tokura and S. Seki: Adv. Mater. **22** (2010) 1554.
- 60) J. Hu: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 077202.
- 61) H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 027203.
- 62) M. Kenzelmann, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 087206.
- 63) Lawes, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 087205.
- 64) M. Kenzelmann, *et al.*: Phys. Rev. B **74** (2006) 014429.
- 65) M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Fuji, S. Watanabe, and J. Akimitsu: Phys. Status Solidi B **236** (2003) 9.

*5 正確には「対称性と適合し，かつ中性子回折パターンと適合する磁気構造が確定した」という意味である．対称性と適合する磁気構造を仮定して回折パターンをシミュレートし，どの構造が実験データと整合するか絞る作業が必要である．その詳細は，表現論の応用という本稿の目的から逸れるのでここでは述べない．

物質科学のための表現論入門

(その6：最終回)古典スピンのと量子スピン

九州工業大学工学研究院基礎科学研究系 岸根順一郎

本講座では、磁気構造に対する表現論の応用を解説してきた。今回はまず、前回のつづきとしてマルチフェロイック物質の解析を簡単にまとめる。次に、本連載の主題であった「磁性表現論」の意義を批判的に把握するため、古典スピンと量子スピンの本質の相違をやや詳しく述べる。

§16 マルチフェロイック物質の解析 (つづき)

今回は、原型相が反転中心をもつ結晶である $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (NVO) を例に、Harris ら³³⁾ のアプローチを表現論の立場から紹介した。特に、原型相の反転対称性を活用して磁気構造をより具体的に書き下す処方を解説した。これによって、各既約表現に属する磁気構造を、位相情報を含めて絞り込むことができた。ここでは、絞り込まれた磁気構造によって期待される磁性誘起強誘電転移を考えよう*1。自由エネルギーは

$$F = F_M + F_E + F_{ME}$$

の形に書ける。1970年代初頭に、Kovalev^{36,37)} は、「自発的な ME 結合を表わす自由エネルギー項は、強誘電秩序パラメータと磁気秩序パラメータの 2 次の項が結合する形を持たねばならないこと」、「自発的 ME 効果が起きる場合、強誘電秩序は必ずセカンダリ秩序、つまりプライマリ秩序としての磁気秩序に誘導される形で発現しなければならないこと」を指摘した。このような転移を可能にする自由エネルギーは、磁化 \mathbf{M} の 2 次、

電気分極 \mathbf{P} の 1 次の項を含む、空間反転と時間反転のもとで不変な結合項でなくてはならない。§15.3 で述べたように、この方針に従って現れる最低次の項 $P_\alpha M_\beta M_\gamma$ ($\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ は直交座標成分) は空間反転に対して奇である。これを補うには、磁化の空間微分の項を考慮すればよい。これは、磁化に空間変調を入れる、つまり非整合構造を導入することに他ならない。このためには、 $P_\alpha M_\beta \partial_\lambda M_\gamma$ という 4 階テンソルをつくり、ここからテンソルの縮約によってスカラー量を作り上げればよい。その処方については §15.3 で述べた。

目的として、磁気転移に伴って「一様な」電気分極が生じる場合に興味があるので、 \mathbf{P} の空間的変調は考えないことにする。磁化 \mathbf{M} は空間的に変調しなくてはならないので [さもなくば $P_\alpha M_\beta \partial_\lambda M_\gamma$ は自動的に消える]、フーリエ空間で見れば波数依存性が生じる。この波数依存性こそが「磁性誘起強誘電転移を引き起こす磁気構造が一般に非整合でなくてはならない」理由である。以上の点に注意すると磁化の伝搬ベクトルを \mathbf{q} として、電気磁気結合項は一般に

$$F_{ME} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} c_{\alpha\beta\gamma} M_\alpha(\mathbf{q}) M_\beta(\mathbf{q})^* P_\gamma \quad (16.1)$$

と書ける。磁化の成分 $M_\alpha(\mathbf{q})$ は、特定の既約表現 Γ に属する秩序パラメータ $\sigma_\Gamma(\mathbf{q})$ に比例しなくてはならないので、上式は

$$F_{ME} = \sum_{\Gamma, \Gamma'} A_{\Gamma\Gamma'} \sigma_\Gamma(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* P_\gamma \quad (16.2)$$

と書き直せる。ここでは、暗黙のうちに既約表現

(その 1)Vol. 44 No. 9 (2009) pp. 553-569
 (その 2)Vol. 45 No. 1 (2010) pp. 1-11
 (その 3)Vol. 45 No. 4 (2010) pp. 171-192
 (その 4)Vol. 45 No. 12 (2010) pp. 771-779
 (その 5)Vol. 46 No. 4 (2011) pp. 175-182

*1 本節の目的は、「磁性表現論の例題」としてマルチフェロイック物質における磁性誘起強誘電転移の問題をとりあげることである。対称性に基づくアプローチは(普遍的な枠組みを提供するとはいえ)、電子論が一切入らない議論である点を改めて断っておく。

として1次元表現のみを考えていることに注意しておく．実際に，NVOの活性表現はともに1次元の既約表現 Γ_4 と Γ_1 である．

さて，式(16.2)は自由エネルギーなので，当然のことながら実数である．これに注意すると結合係数 $A_{\Gamma\Gamma'}$ が満たすべき条件が得られる．(16.2)の複素共役をとると

$$\begin{aligned} F_{\text{ME}} &= \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} A_{\Gamma\Gamma'}^* \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) P_{\gamma} \\ &= \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} A_{\Gamma\Gamma'} \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* P_{\gamma} \end{aligned} \quad (16.3)$$

なのでまずは

$$A_{\Gamma\Gamma'} = A_{\Gamma'\Gamma}^* \quad (16.4)$$

が言える．さらに原型相が反転対称性をもつことを活用する．反転操作によって極性ベクトルである P_{γ} は符号を反転する．また，波数ベクトル \mathbf{q} も極性ベクトルなので反転する．この際，

$$\sigma_{\Gamma}(-\mathbf{q}) = \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q})^* \quad (16.5)$$

であることに注意する．以上より，(16.2)に空間反転操作を施すと，

$$F_{\text{ME}} \xrightarrow{\text{空間反転}} - \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} A_{\Gamma\Gamma'} \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q})^* \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q}) P_{\gamma} \quad (16.6)$$

が得られる．これと元の(16.2)が一致する必要があるので，

$$A_{\Gamma\Gamma'} = -A_{\Gamma'\Gamma} \quad (16.7)$$

が得られる．(16.4)，(16.7)より

$$A_{\Gamma\Gamma'} = A_{\Gamma'\Gamma}^* = -A_{\Gamma'\Gamma} \quad (16.8)$$

なので「 $A_{\Gamma\Gamma'}$ が純虚数である」ことがわかる．

そこで，

$$A_{\Gamma\Gamma'} = ia_{\Gamma\Gamma'} \quad (16.9)$$

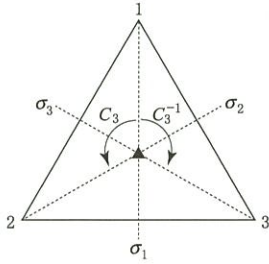
($a_{\Gamma\Gamma'}$ は実数)と書く．すると， $A_{\Gamma\Gamma'} = (A_{\Gamma\Gamma'} - A_{\Gamma\Gamma'}^*)/2$ であるから

$$\begin{aligned} F_{\text{ME}} &= \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} \frac{A_{\Gamma\Gamma'} - A_{\Gamma\Gamma'}^*}{2} \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* P_{\gamma} \\ &\stackrel{(16.4)}{=} \frac{1}{2} \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} (A_{\Gamma\Gamma'} - A_{\Gamma'\Gamma}) \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* P_{\gamma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} A_{\Gamma\Gamma'} [\sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* \\ &\quad - \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q})^*] P_{\gamma} \\ &= \frac{i}{2} \sum_{\Gamma, \Gamma', \gamma} a_{\Gamma\Gamma'} [\sigma_{\Gamma}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q})^* \\ &\quad - \sigma_{\Gamma'}(\mathbf{q}) \sigma_{\Gamma}(\mathbf{q})^*] P_{\gamma} \end{aligned} \quad (16.10)$$

と変形できる．これより， $\Gamma = \Gamma'$ であれば F_{int} は消えてしまう．言葉で表わせば「原型相が反転対称性を持つ結晶で，1次元既約表現に属する磁気構造が一樣強誘電転移を引き起こす場合，磁性相が2つの異なる既約表現で記述されていなくてはならない」ということになる．この結論が，Harris 論文³³⁾の主要メッセージである．既約表現が異なる2つの相は一般に異なる相転移温度をもつ．このため，上記の言明を「原型相が反転対称性を持つ結晶で，1次元既約表現に属する磁気構造が一樣強誘電転移を引き起こす場合，2段階の磁気転移を経て初めて一樣強誘電相が現れる」と言い直すことができる．誘電分極の式(15.14)を現象論的に導いた段階では， M_1 と M_2 がどのような既約表現と関連しているのか不明であった．この結論によって， M_1 と M_2 が異なる1次元既約表現に属する秩序パラメータでなくてはならないことが判ったことになる．マルチフェロイック物質における磁性誘起強誘電転移を対称性と群論の立場から探究する場合，このように「活性表現の次元性」と「2段階転移」の関連が中心的な課題となろう．たとえば，2次元実表現あるいは1次元複素表現が活性となった場合に1段階転移で強誘電相が現れるか，という問題は自明でない課題を含むものと思われる．

§17 古典スピンと量子スピン

本連載では，一貫して「磁性表現論」を扱ってきた．§10で強調したように，磁性表現論は，スピンを古典軸性ベクトルとして扱う枠組みである．磁性表現論は本質的に古典論であり，ここではスピンの量子性は消失している．では，対称性の観点から見てスピンの量子性とは何で，磁性表現論は何を捨象したのか．たとえば，幾何学的フラストレーションは，表現論の観点ではどのように現れるのか．この問題は，磁性表現論の意義を明確化する上で重要であろう．本節では，第38図に示すような「正三角形(点群 C_{3v})の頂点にスピンが配置された系」を題材としてこの問題を考える．



第38図 正三角形と点群 C_{3v} の対称操作.

17.1 磁性表現論と古典縮退

まずはこれまで使ってきた磁性表現論を用いて磁気構造を分類してみよう. 第38図に示したように, C_{3v} の対称操作は(1)恒等操作 e , (2)回転 C_3 , (3)回転 C_3^{-1} , (4)鏡映 σ_1 , (5)鏡映 σ_2 , (6)鏡映 σ_3 である. また, C_{3v} の既約表現と指標は

C_{3v}	e	C_3, C_3^{-1}	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	基底
A_1	1	1	1	P_z
A_2	1	1	$\bar{1}$	M_z
E	2	$\bar{1}$	0	(P_x, P_y) (M_x, M_y)

(17.1)

である ($\bar{1} \equiv -1$). A_1, A_2 は実 1 次元表現, E は実 2 次元表現である. ここでは, 各既約表現の基底も示した. $(P_x, P_y, P_z), (M_x, M_y, M_z)$ はそれぞれ極性ベクトル, 軸性ベクトルを表わす. 磁性表現論では, 3 個の古典軸性ベクトルを 3 個の頂点に配置するので, 表現空間の次元は $3 \times 3 = 9$ 次元である. 以下, §6 で述べた処方を用いる. 置換表現 Γ_{perm} , 軸性ベクトル表現 Γ_{axial} , 磁性表現 $\Gamma_{\text{mag}} = \Gamma_{\text{perm}} \otimes \Gamma_{\text{axial}}$ の指標を求めると

	e	C_3, C_3^{-1}	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
Γ_{perm}	3	0	1
Γ_{axial}	3	0	$\bar{1}$
Γ_{mag}	9	0	$\bar{1}$

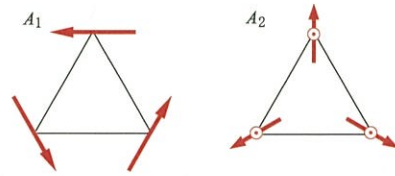
(17.2)

となる. これより, Γ_{mag} を C_{3v} の既約表現に簡約すると

$$\Gamma_{\text{mag}} = A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E \quad (17.3)$$

が得られる.

ここから射影演算子を構成して磁気構造を定める作業は, §10 の繰り返しとなるので省略する. 結果として得られる磁気構造を 第39図 に示す.



第39図

磁性表現論が与える, 対称性に適合した磁気構造. \odot は紙面に垂直な成分を表わす.

A_1, A_2 は 1 次元表現なので, スピンの向きは結晶軸に対して一意に決まる. これらはいずれも xy 面(正三角形を含む面)内の「 120° 構造」に対応し, スピンベクトルの和 $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$ の面内成分はゼロである. これは, A_1, A_2 の基底がそれぞれ $(0, 0, P_z), (0, 0, M_z)$ であることと整合している.

ここで, 簡約(17.3)において, A_2 表現が 2 度現れていることに注意しよう. この結果, 第39図に示すように, A_2 表現に対応する各スピンは z 成分(面直成分)を持ち得る. A_2 表現が与える磁気構造は「面内で 120° 構造を持つコニカル(円錐)状態」ということになる. 別の言い方をすると, 「面内での 120° 構造と面直方向の強磁性構造が重ね合わさった構造」といってもよい. 記号的に書けば

$|A_2\rangle = c_1 | \text{面内} 120^\circ \text{構造} \rangle + c_2 | \text{面直強磁性構造} \rangle$ となる. 線形結合係数 (c_1, c_2) は(スピンの長さが規格化される範囲で)独立に選べる. この自由度の「2」が A_2 表現が「2」度現れていることに対応している.

最後に, E 表現が 3 回現れている. E 表現自体が 2 次元なので, 6 個の独立な線形結合係数を選べることを意味している. このようにして, 磁性表現論の枠内で古典的な磁気構造が決定される. 対称性に適合した磁気構造のうち, A_1, A_2 構造は面内自由度がロックされた 1 次元表現であり, E 構造は面内での回転自由度を残している. つまり, E 構造は連続縮退している. この古典的連続縮退こそが正三角形ならではのフラストレーション効果を反映している. 実際, 古典スピンベクトルを使ってこの系のエネルギーを書くと

$$E = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - 2J(\mathbf{S}^2 - S_1^2 - S_2^2 - S_3^2) \quad (17.4)$$

(J は交換相互作用の強さ) となり, エネルギーが

スピンベクトルの和 $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$ だけで決まる
ことがわかる。この結果、古典的な連続縮退が起
きるのである。

このように、磁性表現論ではスピンベクトルを
3次元直交空間 $O(3)$ の軸性ベクトルとして扱っ
たわけである。結局のところ、磁性表現論とは
「3次元回転対称性なスピンベクトルを結晶とい
う低対称環境においたらどのような構造に分類で
きるか」という問題である。この問題を量子論的
に扱う場合、スピン状態は3次元空間のベクトル
ではなく、 $SU(2)$ 空間のスピンルである。これに
伴って、スピンの和 \mathbf{S} が持つ対称性は $SU(2)$ 群
の既約表現に従って分類されなくてはならない。
そこでまず、回転群の既約表現について簡単にま
とめる。

17.2 量子スピンの表現 (回転群の既約表現)

磁性表現論では、スピンを「各サイトに貼りつ
いた古典3次元ベクトル」として扱った。点群操
作を施してサイトが移動すれば、それに連られて
スピンベクトルも根元から動く。このようにし
て、スピンベクトルの配向を点群の既約表現によ
って分類できたのである。今度は、正三角形の各
頂点に量子スピン $1/2$ を配置する問題を考えよ
う。古典スピンベクトルは、われわれの3次元空
間の回転対称性 [3次元回転群 $SO(3)$] を反映し
たものである。しかし、半奇数量子スピンをもつ
粒子は $SO(3)$ でなく $SU(2)$ 空間のベクトル(スピ
ノル)である。このため、量子スピン系の問題
は、 $SU(2)$ 対称な環境で生まれた量(スピン)が、
対称性の低い点群対称な環境におかれた場合のス
ペクトル分裂の問題になる。まず、この後の議論
の準備として基本的な事柄をまとめておく [詳細
は標準的な教科書^{9,13,19,27,37)} を参照]。

$SO(3)$ は、3次元空間における純粋回転(反転を
含まない)操作の全体がつくる連続群(リー群^{*2)}
である。その元は、回転軸の向き \hat{n} と回転角 θ
によってラベルでき、 $\hat{D}(\theta, \hat{n})$ のように表わせ
る。物理において重要なのは、空間の回転対称性
(等方性)が角運動量保存則と結びつくことであ
る。実際、 $SO(3)$ の元(行列式が1の実直交行列)

は角運動量演算子 $\hat{J} = (\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3)$ によって生成さ
れ、

$$\hat{D}(\theta, \hat{n}) = \exp(-i\theta \cdot \hat{J}) \quad (17.5)$$

と表わすことができる^{*3}。生成子 \hat{J}_i は、交換関係

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\epsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (17.6)$$

によって定められる演算規則を持つ^{*4}。 \hat{J} がこの
交換関係を満たすことは、無限小回転を表わす3
次元直交行列 [$SO(3)$ の基本表現と呼ばれる] の
交換関係を計算することで簡単に確認できる。

次に、リー代数 \hat{J} の既約表現を求める。まず、
 \hat{J}^2 がすべての \hat{J}_i と交換することに注意しよ
う^{*5}。すると、シュアの補題 (§4.3.11) より \hat{J}^2
が単位行列に比例することが言える。これより、
 \hat{J} の既約表現の基底は \hat{J}^2 の固有ベクトルである
はずである。さらに、 $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ のそれぞれと \hat{J}^2
は交換するが、 $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ 同士は交換しない点に注
意する。これより、代表として \hat{J}_3 を取り出せ
ば、 \hat{J}^2 と \hat{J}_3 は同時固有状態 $|j, m\rangle$ を持つ。 \hat{J}^2 と
 \hat{J}_3 の固有値をそれぞれ λ, m とすれば

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = \lambda |j, m\rangle, \quad \hat{J}_3 |j, m\rangle = m |j, m\rangle$$

である^{*6}。 λ が m に対してどう決まるか調べる。
演算子 $\hat{J}_\pm \equiv \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2$ を導入すると、 $\hat{J}_3 \hat{J}_\pm = \hat{J}_\pm (\hat{J}_3 \pm 1)$
より $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ が $|j, m \pm 1\rangle$ に比例することが
わかる。つまり $\hat{J}_\pm |j, m\rangle = N_\pm |j, m \pm 1\rangle$ である。
関係式

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 \pm \hat{J}_3, \quad (17.7)$$

の両辺を $|j, m\rangle$ ではさむと

$$\langle j, m | \hat{J}_\pm \hat{J}_\mp |j, m\rangle = |\hat{J}_\mp |j, m\rangle|^2 \\ = \lambda - m^2 \pm m \quad (17.8)$$

であるが、 $|\hat{J}_\mp |j, m\rangle|^2 \geq 0$ なので

*2 n 次元複素ベクトル空間(n, \mathbb{C})における1次変換全体が
作る群が複素一般線形変換群 $GL(n, \mathbb{C})$ である。さらに、
 $GL(n, \mathbb{C})$ の部分群のうち、 $GL(n, \mathbb{C})$ の中で閉じているも
のが n 次元線形リー群である。リー群の連続群なので元が
無限個あり、それぞれは連続パラメータでラベルされる。
そのパラメータの変域が有限であるものがコンパクト
群である。本節で扱う $SU(2)$ 、 $SO(3)$ はともにコンパクト
である。

*3 $GL(n, \mathbb{C})$ またはその部分群 \mathcal{G} の群元 g が $\exp[tX]$ と表
わせるとき、「 X の全体」をリー代数と呼ぶ。 \hat{J} は $SO(3)$
のリー代数 [$so(3)$ などと表わす] である。

*4 ϵ_{ijk} はリー代数の構造定数と呼ばれる。

*5 このように、リー代数のすべての元と交換する演算子
をカシミヤ(Casimir)演算子と呼ぶ。

*6 リー群の文脈では、 m をウェイトと呼ぶ。特に随伴表
現 [$SO(3)$ の場合 3×3 行列表現] のウェイトはルートと
呼ばれる。

$$\lambda - m^2 \pm m \geq 0 \quad (17.9)$$

が得られる. この不等式を m について解くと

$$|m| \leq \frac{-1 + \sqrt{1+4\lambda}}{2} \equiv j \quad (17.10)$$

となり, $|m|$ に上限 j (最高ウェイト) が存在することがわかる. この定義式より直接

$$\lambda = j(j+1) \quad (17.11)$$

であることがわかる. 最後に, j の取り得る値を絞り込む必要がある. \hat{J}_\pm の作用によって m はひとつずつ上げ下げされ, 全体で幅 $2j$ の範囲の値を取る. この上げ下げが有限ステップで終了するためには, $2j$ がゼロ以上の整数でなくてはならない. 以上より,

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

$$m = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad (17.12)$$

と結論できる. 言い換えると, 「 \hat{J} の既約表現は j で指定され, その次元 $2j+1$ 次元である」ことがわかった. 以上が角運動量理論の基本である. \hat{J} の既約表現は j によって指定されるので $D^{(j)}$ と書かれる.

こうしてわれわれは, $SO(3)$ のリー代数 (17.6) に基づいて回転群の既約表現を分類したわけである. ここで解いたのは, リー代数 (17.6) が与えられたときにリー群 $SO(3)$ の表現がどう定まるか, という問題である. しかし, 一般にリー代数とリー群は 1 対 1 対応しない. リー代数 (17.6) の構造が共通であっても, 異なるリー群を作り上げることができる*7. 実際に, 2×2 エルミート行列であるパウリ行列 $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$,

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (17.13)$$

から作った, 角運動量演算子

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \sigma \quad (17.14)$$

は (17.6) と同じ交換関係

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\epsilon_{ijk} \hat{S}_k \quad (17.15)$$

を満たす. これは半奇数の $j = 1/2$ (スピン $S =$

$1/2$) に対応する.

リー代数とリー群の関係についての曖昧さを解決してくれるのがリーとカルタンによって得られた「 d 次元リー代数と同型なリー代数を持つリー群として, d 次元の単連結*8なパラメータ空間を持つもの (普遍被覆群) は唯一つに限られる」という定理である. 実は, われわれが棲む $SO(3)$ 空間はリー代数 (17.6) が与える普遍被覆群ではない. つまり, $SO(3)$ 群のパラメータ空間 (ベクトル θ が動き回る空間) は単連結ではない. リー代数 (17.15) の普遍被覆群は, スピン \hat{S} が生成する $SU(2)$ であり, 基本表現は

$$\hat{U}(\theta, \hat{n}) = \exp\left(-i\theta \cdot \frac{\sigma}{2}\right) \quad (17.16)$$

と表わすことができる. さらに $(\hat{n} \cdot \sigma)^2 = \mathbf{1}$ (単位行列) であることを使うと

$$\begin{aligned} \hat{U}(\theta, \hat{n}) &= I \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^{2n} \\ &\quad - i(\hat{n} \cdot \sigma) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^{2n+1} \\ &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{1} - i(\hat{n} \cdot \sigma) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned} \quad (17.17)$$

と書ける.

これより $\hat{U}(0, \hat{n}) = \mathbf{1}$ であるが $\hat{U}(2\pi, \hat{n}) = -\mathbf{1}$ であり, これらふたつの元がともに $SO(3)$ の単位元 I に対応している. 言い換えれば, ここで, $SO(3)$ のパラメータ空間が半径 π の球であったのに対し, $SU(2)$ のパラメータ空間は半径 2π の球である. このように, $SU(2)$ は $SO(3)$ を 2 重に覆う群 (普遍被覆群) であるが, 「1 重目」と 「2 重目」は $+1$ と -1 からなる 2 次の巡回群 Z_2 の元で区別できる. つまり, $SU(2)$ は Z_2 を法とする因子群に分解でき, $SO(3) = SU(2)/Z_2$ の関係で結ばれる.

$SU(2)$ 空間の (基本表現の) 基底は 2 成分スピノル

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (17.18)$$

である. いま,

*7 実際には, $SU(2)$ はその例である.

*8 単連結空間とは, その空間内部の任意の閉曲線を連続変形して点に縮められるような空間.

$$\hat{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) \quad (17.19)$$

の向きに沿ってスピン \hat{S} を観測する場合、スピンの測定値は演算子 $\hat{S} \cdot \hat{n}$ の固有値として与えられる。その固有値は \hat{n} によらず $\pm 1/2$ (つまりスピン $S=1/2$ をどの軸に沿って測定しても必ず上向きか下向き) となる。対応する固有状態 $|\hat{n}; \pm\rangle$ は、 $|\pm\rangle$ を y 軸の周りに θ 回転し、ついで z 軸のまわりに φ 回転すればよい。(17.16)を使うと

$$|\hat{n}; \pm\rangle = \exp\left(-i\varphi \frac{\sigma_3}{2}\right) \exp\left(-i\theta \frac{\sigma_2}{2}\right) |\pm\rangle \quad (17.20)$$

であり、具体的に計算すると

$$\begin{aligned} |\hat{n}; +\rangle &= \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}, \\ |\hat{n}; -\rangle &= \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (17.21)$$

となる。改めて、 $|\hat{n}; +\rangle$ についてのスピン \hat{S} の期待値を計算すると

$$\begin{aligned} S &= \langle \hat{n}; + | \hat{S} | \hat{n}; + \rangle \\ &= S(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \end{aligned} \quad (17.22)$$

となる。これは古典軸性ベクトルであり、マクスウェル方程式に現れる磁気モーメント $M = -2\mu_B S$ を生み出す。繰り返しになるが、磁性表現論の対象は、こうして現れた古典軸性ベクトルである。

§18 量子スピンと結晶対称性

18.1 スピンの合成

量子スピン $1/2$ を正三角形の頂点に配置する問題に戻ろう。具体的なハミルトニアンとして、スピン自由度のみを含む

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_1) \quad (18.1)$$

を考えておく (J は交換相互作用の強さ)。 \hat{S}_i は頂点 X_i 上の局在スピンを表わす演算子である。このように、電子のスピン自由度だけを含む有効模型は Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) 模型と呼ばれる*9。ハミルトニアン(18.1)は、合成スピン $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$ を用いて

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -2J \left(\hat{S}^2 - \sum_{i=1}^3 \hat{S}_i^2 \right) \\ &= -2J[S(S+1) - 9/4] \end{aligned} \quad (18.2)$$

と書ける。このハミルトニアンは

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0, [\hat{H}, \hat{S}^z] = 0, \quad (18.3)$$

という交換関係を満たすので、系の全角運動量(合成スピン)を良い量子数としてもつ。この対称性を活用し、合成スピンの固有状態を基底関数に選び、角運動量の値によって状態を分類することができる。このような分類は《合成スピンスキーム》と呼ぶことができる*10。

ここで、スピンの合成について触れておく。準備として、2個のスピンの合成から始めよう。2個のスピン $S=1/2$ からはシングレットとトリプレットができるが、これは

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(0)} \oplus D^{(1)} \quad (18.4)$$

という簡約の結果である。 $D^{(0)}$ は 1次元表現であり、 $D^{(1)}$ は 3次元表現である。この点を明確にするために、

$$2 \otimes 2 = 1 \oplus 3 \quad (18.5)$$

という書き方をすることもある。

このような簡約操作を系統的に把握する便利な処方箋としてヤング図 (Young tableaux) がある³⁷⁾。まず、1個のスピンの上向きを 1, 下向きを 2 とし、これを箱に入れて $\boxed{1}$, $\boxed{2}$ と表わす。すると、2個のスピンのからなる状態は $|1, 1\rangle$, $|1, 2\rangle$, $|2, 1\rangle$, $|2, 2\rangle$ の 4つであるが、 $|1, 1\rangle$ と $|2, 2\rangle$ はサイトの入れ替えに対して対称である。これらをそれぞれ $\boxed{11}$, $\boxed{22}$ で表わす。つぎに $|1, 2\rangle$ と $|2, 1\rangle$ からは対称な組み合わせ $|1, 2\rangle + |2, 1\rangle$ と反対称な組み合わせ $|1, 2\rangle - |2, 1\rangle$ ができる。前者を $\boxed{12}$ で表わし、後者を $\boxed{\frac{1}{2}}$ で表わす。ここで、

重複を避けるため、「行に沿って左から右へ進むときは数字が等しいか増加」し、「列に沿って上から下へ進むときは数字が増加する」と決めておく(このようなヤング図を「標準ヤング盤」と呼ぶ)。縦の列は反対称な組み合わせに対応するので、 $\boxed{\frac{1}{1}}$ や $\boxed{\frac{2}{2}}$ はありえない。これより直ちに、3個

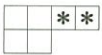
*9 この呼び方は物性理論分野では聞き慣れないが、有限サイズの磁性クラスターを扱う分子磁性の分野では一般的に使われる。ここでは、電子の軌道波動関数を顕わに考慮する Heitler-London スキームとの対比を明確にするため、HDVV 模型という呼称を用いることにする。

*10 原子核理論では J スキームと呼ばれる。

以上のスピンの場合、 $\begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix}$ のように3行以上からなるヤング図が許されないことがわかる。こうして、スピンの合成を表わすヤング図は横にはいくらでも伸び、縦には2行までしか許されない形をとることがわかる(下の行の長さは上の行の長さと同じか短くなるように描く)。ヤング図を用いると、簡約(18.4)を

$$\begin{matrix} D^{(1/2)} & D^{(1/2)} & D^{(0)} & & D^{(1)} \\ \square & \otimes & \square & = & \begin{matrix} \square \\ \square \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \square & \square \end{matrix} \\ \text{2次元} & & \text{2次元} & & \text{1次元} & & \text{3次元} \end{matrix} \quad (18.6)$$

と表わすことができる。合成されたヤング図が与える既約表現の次元を求めることは容易である。縦に並んだ2つの箱はシングレットなので合成スピンの寄与しない。よって、



で「*」印をつけた2箱のように、2行目を持たない箱の数 $n=2$ が合成スピン $S=n/2$ を与える。その次元は $2S+1=n+1=3$ となる。

正三角形の頂点上の3スピンの問題に戻ろう。この場合、スピンの合成は

$$\begin{aligned} D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} \\ &= (D^{(0)} \oplus D^{(1)}) \otimes D^{(1/2)} \\ &= D^{(0)} \otimes D^{(1/2)} \oplus D^{(1)} \otimes D^{(1/2)} \\ &= D^{(1/2)} \oplus D^{(1/2)} \oplus D^{(3/2)} \end{aligned} \quad (18.7)$$

となる。 $S=1/2$ のダブルレットふたつと $S=3/2$ のカルテットが得られることがわかる。(18.5)のように書くと

$$2 \otimes 2 \otimes 2 = 2 \oplus 2 \oplus 4 \quad (18.8)$$

ということである。 $D^{(0)} \otimes D^{(1/2)}$ からは $D^{(1/2)}$ のみが得られるが、 $D^{(1)} \otimes D^{(1/2)}$ からは $D^{(1/2)}$ と $D^{(3/2)}$ が得られる。この操作を3つの箱からなるヤング図を使って表わすこともできる。

$$\begin{matrix} \square & \otimes & \square & \otimes & \square \\ & & \left(\begin{matrix} \square \\ \square \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \square & \square \end{matrix} \right) & \otimes & \square \end{matrix} \quad (18.9)$$

$$= \begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \square & \square & \square \end{matrix} \quad (18.10)$$

と表わすことができる。ここで、(18.9)から(18.10)への変形について補足しておく。シング

レット $\begin{matrix} \square \\ \square \end{matrix}$ にもう一つの箱 \square を付け加える方法と

しては $\begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix}$ しかない。それに対し、トリプレット

$\begin{matrix} \square & \square & \square \end{matrix}$ にもう1つの箱 \square を付け加える方法とし

ては $\begin{matrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{matrix}$ から $\begin{matrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{matrix}$ を得る方法と、 $\begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix}$ か

ら $\begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix}$ を得る方法の2通りが可能である。これ

より、 $\begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix}$ で表わされるダブルレットには、シン

グレット、トリプレットを起源とする2種類が隠れていたことがわかる。これはスピン状態の「縮退」に他ならない。ここで現れたダブルレットの2重縮退は、系のエネルギーが全スピン $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$ だけで決まり、《中間状態のスピン》に依存しないことに由来する。では、この縮退は系の幾何学的対称性とどのように関連しているのだろうか？ スピン合成スキームから得られた既約表現 $D^{(1/2)}$ と $D^{(3/2)}$ は、正三角形の持つ点群 C_{3v} の既約表現とどう対応しているのだろうか？ この疑問に答えるには、系の置換対称性に着目する必要がある。

18.2 粒子交換に対する置換対称性

われわれの扱う多粒子(多スピン)系のハミルトニアンが持つ対称性は $SU(2)$ 対称性だけではない。量子論では、不確定性原理のために粒子の「古典軌道」という概念が意味を失うため、粒子に番号をつけて追跡することができない。このことから、「同種粒子が区別できない」ことになる(Indistinguishability Postulate)。粒子の入れ替え(置換)操作の集合は《置換群》を構成する⁶⁶⁾。ここで、粒子「入れ替え」というのは粒子の位置座標(軌道) $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ とスピン座標(スピンの量子化軸への投影) σ_i を組にした $q_i \equiv (r_i, \sigma_i)$ を‘丸ごと’入れ替えることを意味する。 N 粒子の波動関数を $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ に対する置換操作は

$$\begin{aligned} P_{\psi}(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ 1' & 2' & \dots & N' \end{pmatrix} \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ &= \psi(q_{1'}, q_{2'}, \dots, q_{N'}) \end{aligned} \quad (18.11)$$

[置換操作の表記法などについては教科書⁹⁾を参照のこと] のように書かれる. 置換群の対称操作のもとでハミルトニアンが不変である, ということは系の状態が置換群の既約表現⁹⁾によって分類できることを意味する.

さて, 任意の置換操作は2粒子 i, j の交換(互換) P_{ij} の積として表わすことができる. 電子はフェルミ粒子であるから, P_{ij} の固有値は必ず -1 でなくてはならない(パウリ原理). この結果, 多電子系の状態は完全反対称になる. 完全反対称性は状態の分類に役立つのは以下の理由による. ハミルトニアンはたいいてい, 粒子座標の「一部」の入れ替えに対しても不変である. たとえば, 粒子の位置座標だけを

$$r_i \leftrightarrow r_j \quad (18.12)$$

と交換する変換に対しても不変である. たとえば, 2電子を考えると個の変換は単なる反転操作(パリティ変換)であり, 点群 C_{1h} の対称性に対応する (§4 参照). C_{1h} の既約表現は対称(偶パリティ)表現と反対称(奇パリティ)表現に分かれ, 系のエネルギー準位はこれらの既約表現に対応する量子数で決まる. このパリティ変換は空間座標に対してのみ作用するのであり, スピンには作用しない. しかし, 系の全波動関数はあくまで (18.11) のもとで反対称でなくてはならない. このため, 対称表現にはスピンスングレットが, 反対称表現にはスピントリプレットが付随し, 結果的にエネルギー準位がスピン状態に依存することになる. これが交換相互作用の起源である.

第38図のように正三角形の頂点上の3電子(3スピンではなく, 軌道とスピンの自由度を備えた電子であるある点に注意)を考え, それらの位置座標を (r_1, r_2, r_3) としよう. 第40図には, 位置座標のみに回転操作 C_3 が及ぶ様子を示してある. 一般に, N 個のラベルを入れ替える置換の全体は置換群 S_N を構成する. S_N の元の個数は $N!$ である. 3 個の場合は S_3 であり, $3! = 6$ 個の元として

$$p_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}, \quad p_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix},$$

$$p_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad p_5 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix},$$

$$p_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \quad p_6 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \quad (18.13)$$

がある. これらの要素が点群 C_{3v} の元と1対1に対応していることが見て取れるだろう. つまり, S_3 と C_{3v} は同型である. 正三角形上の3電子の問題では, 置換対称性と幾何学的対称性が結びついていることがわかる.

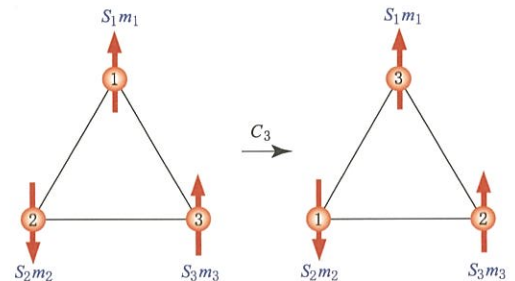
ここで, 置換群の既約表現について見ておこう⁶⁶⁾. 置換群 S_n の既約表現は,

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = n,$$

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0 \quad (18.14)$$

を満たす自然数の組 $[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n]$ (n の分割と呼ばれる)によって分類される. この分類を図式的に行う処方が, 前節でスピンの合成に用いたヤング図表である. これは, 1行目に λ_1 個, 2行目に λ_2 個, …の箱を並べたものである. 特に, 1から n までを行に沿って右に, 列に沿って下に数字が増すように書き込んだヤング図を標準盤と呼ぶ. 同一形状のヤング図から得られる異なる標準盤の個数が, 対応する既約表現の次元を与える. たとえば, S_3 の分割 $[3, 0, 0]$ は $\square\square\square$ と表わされるが, ここからえられる標準盤は $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$ のみであり, 1次元既約表現であることが判る. 同様に, $\begin{bmatrix} \square \\ \square \end{bmatrix}$ も1次元である. 一方, $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ は $\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ の2種類あるので2次元既約表現である. 実は, ここに現れた3つの既約表現がそれぞれ, C_{3v} の既約表現 A_1, A_2, E に対応している. つまり,

$$A_1: \square\square\square$$



第40図

正三角形の頂点上の3電子が局在した系. この系に回転操作 C_3 を施すと, 空間座標だけが位置を変える.

$$\begin{array}{l}
 A_2: \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 E: \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}
 \end{array} \quad (18.15)$$

と対応している。

ヤング図は、位置座標の関数 $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ の対称化と結びつけることができる。まず、対称化演算子

$$S = \frac{1}{N!} \sum_P P \quad (18.16)$$

と反対称化演算子

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P \delta_P P \quad (18.17)$$

を導入する。ここで、 P は置換群 S_N のすべての元を表わす。また、 δ_P は「置換のパリティ」であり、 P が偶置換なら+1、奇置換なら-1をとる。3粒子の場合、(18.13)の各元について

$$S = \frac{1}{3!} (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \quad (18.18)$$

$$A = \frac{1}{3!} (p_1 + p_2 + p_3 - p_4 - p_5 - p_6) \quad (18.19)$$

となる。すると $S\psi(r_1, r_2, r_3)$ は完全対称であり、 $A\psi(r_1, r_2, r_3)$ は完全反対称である。そこで、完全対称な置換操作を $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$ 、完全反対称な置換操作を $\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$ に対応させる。また、 $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$ についてはそ

れぞれの行に含まれる変数を対称化し、その後で異なる行に含まれる変数について反対称化する操作を対応させる。このようにして、ヤング図に位置座標の置換に関する対称、反対称操作を付随させることができる。

以上より、空間座標の置換対称性、スピンの $SU(2)$ 対称性のそれぞれに対して、対応する既約表現の分類にヤング図が有効であることが判った。ここからが重要である。そもそも空間座標とスピンはそれぞれ独立な変数でありながら、パウリ原理により、同時入れ替えに対して完全反対称でなくてはならない。ということは、特定の置換対称性を表わすヤング図には、それに呼応するスピンのヤング図が存在するはずである。これらの

組を与えるのが、互いに行と列を入れ替えた《共役なヤング図》である。3電子の場合、

$$\begin{array}{l}
 A_2 \quad D^{(3/2)} \\
 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \\
 \text{空間} \quad \text{スピン} \\
 \\
 E \quad D^{(1/2)} \\
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes 2 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 \text{空間} \quad \text{スピン}
 \end{array}$$

の2通りの組み合わせが可能となる。ここで、空間座標の対称性についての(18.15)の対応関係を明記した。これより、 $D^{(3/2)}$ のスピンの状態には既約表現 A_2 が、 $D^{(1/2)}$ のスピンの状態には既約表現 E が対応することになる。つまり

$$\begin{array}{l}
 D^{(3/2)} \leftrightarrow A_2 \\
 2D^{(1/2)} \leftrightarrow E
 \end{array} \quad (18.20)$$

と対応しているのである。これによって、スピンの既約表現 $D^{(1/2)}$ の縮退が、 C_{3v} の2次元既約表現 E に由来する《軌道縮退》と結びついていることがわかった。そして、この軌道縮退こそが正三角形特有の《幾何学的フラストレーション》の効果に他ならない。ここでは立ち入らないが、2次元既約表現 E はヤン・テラー活性である。ヤン・テラー変形がおきると C_{3v} の対称性が低下し、結果的に $D^{(1/2)}$ の縮退が解かれることになる。

18.3 スレーター行列式に対する点群操作

前節では、軌道対称性とスピン対称性を別々に議論した。同様の結果は、空間位置ベクトル \mathbf{R} のサイトに局在した波動関数 $\varphi_m^s(\mathbf{R})$ をもとに反対称化された多電子波動関数、つまりスレーター行列式

$$\begin{aligned}
 & |\varphi_{m_1}^{s_1}(1) \varphi_{m_2}^{s_2}(2) \varphi_{m_3}^{s_3}(3)| \\
 & \equiv \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{m_1}^{s_1}(1) & \varphi_{m_2}^{s_2}(1) & \varphi_{m_3}^{s_3}(1) \\ \varphi_{m_1}^{s_1}(2) & \varphi_{m_2}^{s_2}(2) & \varphi_{m_3}^{s_3}(2) \\ \varphi_{m_1}^{s_1}(3) & \varphi_{m_2}^{s_2}(3) & \varphi_{m_3}^{s_3}(3) \end{vmatrix} \quad (18.21)
 \end{aligned}$$

($\mathbf{R}_i \equiv 1$ などと略記した)から導くこともできる⁶⁹⁾。ここで、スレーター行列式はスピン角運動量の固有状態でない点に注意しよう。しかし、スレーター行列式を基底関数としてハミルトニアン of 行列をつくり、それを対角化して固有関数を求めると、その固有関数は角運動量を良い量子数と

してもつ。スレーター行列式の線形結合をとることで、結果的に角運動量の固有状態が出来上がるのである*11。

いま、 $|\varphi_{m_1}^{S_1}(1)\varphi_{m_2}^{S_2}(2)\varphi_{m_3}^{S_3}(3)|$ に C_{3v} の対称操作を施す。すると、第40図で見たように点群の対称操作が「サイトの置換」のみを引き起こし、スピンの作用しないことに注意しよう。このように、量子スピン系ではサイトの点群(\mathcal{G}_0)対称性とスピンの $SU(2)$ 対称性が独立であり、系の対称性を表わす群は

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \otimes SU(2) \quad (18.22)$$

となる。たとえば C_3 は、各頂点サイトの偶置換 $(1, 2, 3) \rightarrow (3, 2, 1)$ を引き起こす。また、 σ_1 は奇置換 $(1, 2, 3) \rightarrow (1, 3, 2)$ を引き起こす。次に、 $\psi_{123}(m_1, m_2, m_3)$ を基底関数とする C_{3v} の指標を調べよう。これは、 $M = m_1 + m_2 + m_3$ の値によって分類される。すると、 $M = 3/2$ に対応する波動関数は $|\varphi_{1/2}^{1/2}(1)\varphi_{1/2}^{1/2}(2)\varphi_{1/2}^{1/2}(3)|$ のみであり、 $M = 1/2$ に対応する波動関数は

$$\begin{aligned} &|\varphi_{1/2}^{1/2}(1)\varphi_{1/2}^{1/2}(2)\varphi_{1/2}^{1/2}(3)| \\ &|\varphi_{1/2}^{1/2}(1)\varphi_{1/2}^{1/2}(2)\varphi_{1/2}^{1/2}(3)| \\ &|\varphi_{1/2}^{1/2}(1)\varphi_{1/2}^{1/2}(2)\varphi_{1/2}^{1/2}(3)| \end{aligned}$$

を3成分とするベクトルの形で書ける。これらに対する C_{3v} の作用を考えると、以下の指標が得られる

C_{3v}	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
$\Gamma^{(M=3/2)}$	1	1	-1
$\Gamma^{(M=1/2)}$	3	0	-1

これらを C_{3v} の既約表現に簡約すると

$$\Gamma^{(M=3/2)} = A_2 \quad (18.24)$$

$$\Gamma^{(M=1/2)} = A_2 + E \quad (18.25)$$

が得られる。 $M = 3/2$ に対応する状態は、明らかに全スピンの $S = 3/2$ の状態から来る。つまり

$$\Gamma^{(S=3/2)} = A_2 \quad (18.26)$$

である。一方、 $M = 1/2$ は $S = 3/2, 1/2$ から生じる。よって、 $S = 3/2$ に対応する表現 A_2 を $\Gamma^{(M=1/2)}$ から取り除けば、 $S = 1/2$ に対応する表現が

$$\Gamma^{(S=1/2)} = E \quad (18.27)$$

と得られる。これより、再び(18.20)の対応関係が得られる。

18.4 $SU(2)$ と点群対称性

18.4.1 問題の所在

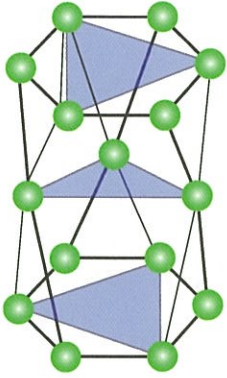
上で述べたスレーター行列式に基づく m -スキームは、置換対称性を反映しているものの $SU(2)$ 対称性を反映していない。このような不備が生じる理由は、スレーター行列式というものが個々の電子の波動関数を用いて作られるためである。これに対し、 $SU(2)$ 回転対称性は全スピン $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$ に対する対称性であり、その既約表現は全スピンの値 S とその投影 M で分類されなくてはならない。スピン全体の対称性を、個々の電子のスピンの投影 m に基づいて分類することはできないのである。たとえば、 $M = m_1 + m_2 + m_3 = 1/2$ とだけ指定しても、これが $S = 3/2$ から来るのか $S = 1/2$ から来るのか不明である。この不備の結果、「 $S = 3/2$ に対応する表現 A_2 を $\Gamma^{(M=1/2)}$ から取り除く」などという面倒が発生したわけである。

ここでわれわれが直面している問題は、「置換対称性と $SU(2)$ 対称性によって特徴づけられた多スピン系の固有状態が、点群によって特徴づけられる低対称環境におかれたときどうなるか」という問題である。これは、1個の電子に対する結晶場分裂の問題の拡張版とみなすこともできる。

18.4.2 研究小史

では、《置換対称性》、《 $SU(2)$ 対称性》、《点群対称性》のすべての対称性を反映するにはどうすればよいだろう。この方向の研究の歴史は案外新しく、有限多体系としての多核子クラスターの問題として、主に量子化学の分野で1990年ごろから発達した。結晶の磁性の問題とは独立の流れであるため、物性物理の分野では案外知られていないようである。先駆的な仕事はフィレンツェのD. Gatteschiらのグループによるもの⁶⁷⁾である。彼らは、第41図に示すようなV15クラスター $[\text{V}_{15}^{\text{IV}}\text{As}_6^{\text{III}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ と呼ばれる系において、 V^{4+} が供出する15個のスピン $S = 1/2$ からなるクラスターを扱った。 $S = 1/2$ が15個あるというこ

*11 スレーター行列式は、全スピンでなく、各粒子のスピンの投影 m_i の和 $m_1 + m_2 + \dots + m_N$ で分類される。このため、この方法は m -スキームと呼ばれる。



第41図 V15クラスター.

とは、状態数は $2^{15} = 32768$ であり、ハミルトニアン行列は 32768×32768 と巨大になる。そこで彼らは $SU(2)$ 対称性と点群対称性をうまく組み合わせることによって、スピン状態を点群の既約表現によって分類し、はるかに小さいサイズの行列の対角化で済む処方を用いた。これによって V15 クラスターのスペクトルの計算を行った。同様の発想で Waldman⁶⁸⁾, Schnack, Schnalle のグループ⁷¹⁾らが発展させた。さらに、エカテリンブルクの Sinitsyn, Bostrem, Ovchinnikov のグループ⁷²⁾によって 2次元ハイゼンベルグ模型の問題へも適用されている。これらの研究は、配位子場理論やバイボニック準位(格子振動と結合した電子準位)の問題¹⁰⁾, 多核子クラスターのスピン共鳴の理論といった有限多体電子系についての伝統的な研究の蓄積を踏まえたものである。特にスピンの問題については Tskerbrat のレビュー⁷⁰⁾および教科書⁶⁹⁾が有用である。これらの一連の問題は §12 で強調した物理と化学の境界領域に位置しており、金属錯体の電子状態を含むより広範な問題への繋がりが期待できるだろう。

18.5 スピン合成スキームと点群操作

話を元に戻し、正三角形の頂点上の 3 電子の問題に戻ろう。 $SU(2)$ 対称性をフル活用するに当たって、スピンの結合スキームという概念が主役となる。3 スピンを合成する際、

$$\text{スキーム 1: } (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + \hat{S}_3 \quad (18.28)$$

$$\text{スキーム 2: } \hat{S}_1 + (\hat{S}_2 + \hat{S}_3) \quad (18.29)$$

$$\text{スキーム 3: } (\hat{S}_1 + \hat{S}_3) + \hat{S}_2 \quad (18.30)$$

の 3 つの手順(スキーム)がある。ここで、 $(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + \hat{S}_3$ は、まずは \hat{S}_1 と \hat{S}_2 を合成して中間スピン \hat{S}_{12} を作り、ついで \hat{S}_3 を付け足して全体のスピン \hat{S} を作る、という意味である。

まずは、スキーム 1 を例に記号の準備をしておく。まず、2 つのスピン \hat{S}_1, \hat{S}_2 の固有状態の直積 $|S_1 m_1\rangle \otimes |S_2 m_2\rangle \equiv |S_1 m_1 S_2 m_2\rangle$ を合成スピンの基底 $|S_{12} M_{12}\rangle$ で組み直すと

$$|S_{12} M_{12}\rangle = \sum_{m_1, m_2} |S_1 m_1 S_2 m_2\rangle \times \langle S_1 m_1 S_2 m_2 | S_{12} M_{12}\rangle \quad (18.31)$$

となる。これはもちろん、 $\mathbf{D}^{(1/2)} \otimes \mathbf{D}^{(1/2)} = \mathbf{D}^{(0)} \oplus \mathbf{D}^{(1)}$ という簡約操作に対応している。ここに現れた結合係数 $\langle S_1 m_1 S_2 m_2 | S_{12} M_{12}\rangle$ が Clebsch-Gordan (CG) 係数であり、ウィグナーの $3j$ 記号^{9,19,37)} を用いて

$$\langle S_1 m_1 S_2 m_2 | S_{12} M_{12}\rangle = \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \quad (18.32)$$

と書いておくと見通しがよくなる^{*12}。ついで \hat{S}_3 との合成をつくると

$$|S_{12} S_3; SM\rangle = \sum_{M_{12}, m_3} \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ M_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} |S_{12} M_{12}\rangle |S_3 m_3\rangle \quad (18.33)$$

であるが、 $|S_{12} M_{12}\rangle$ に (18.31) を代入すると

$$|S_{12} S_3; SM\rangle = \sum_{M_{12}, m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ M_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} |S_1 m_1 S_2 m_2 S_3 m_3\rangle \quad (18.34)$$

が得られる。ここに現れた $|S_1 m_1 S_2 m_2 S_3 m_3\rangle$ が m -スキームでの基底、つまりスレーター行列式 $|\varphi_{m_1}^{S_1}(1) \varphi_{m_2}^{S_2}(2) \varphi_{m_3}^{S_3}(3)|$ に対応している。これより、スキーム 1 での波動関数は

*12 通常、 $(-1)^{S_1 - S_2 + M_{12}} \sqrt{2S_{12} + 1}$ という因子がかかるが、ここでは見た目を簡潔にするためこれを省略する。あとで実際の計算を行うときにこの因子を取り戻せばよい。

$$\begin{aligned} \Phi_M^S(S_{12}) &= \sum_{M_{12}m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \\ &\quad \times |\varphi_{m_1}^{S_1}(1)\varphi_{m_2}^{S_2}(2)\varphi_{m_3}^{S_3}(3)| \quad (18.35) \end{aligned}$$

となる。\$\Phi_M^S(S_{12})\$は合成スピンの大きさが\$S\$、投影が\$M\$の波動関数であり、\$SU(2)\$の既約表現となっている。また、結合スキームを明示するために\$S_{12}\$を書き添えている。

\$SU(2)\$対称性を反映した多電子波動関数が得られたので、これに\$C_3\$の対称操作を施してみよう。すると、

$$\begin{aligned} C_3\Phi_M^S(S_{12}) &= \sum_{M_{12}m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \\ &\quad \times |\varphi_{m_1}^{S_1}(3)\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)| \quad (18.36) \end{aligned}$$

が得られる。ここで、行列式の性質より

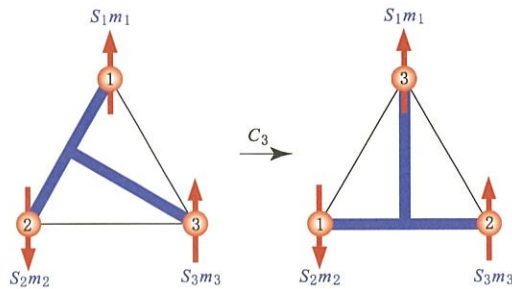
$$|\varphi_{m_1}^{S_1}(3)\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)| = |\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)\varphi_{m_1}^{S_1}(3)|$$

と並べ替えができる。この波動関数におけるスピン量子数の並びを見ると、結合スキーム2での波動関数\$\Phi_M^S(S_{23})\$に対応していることがわかる。つまり、

点群対称操作はスピンの結合スキームを変える

ことがわかる。この様子を第42図に示す。この結果、\$SU(2)\$対称な多電子波動関数に対する点群対称操作の表現は、スピンの結合スキームを基底とする表現として得られることが予想される。この事情を具体的に見ていこう。

このためには、\$C_3\Phi_M^S(S_{12})\$と\$\Phi_M^S(S_{23})\$の関係を明らかにする必要がある。まず、スキーム2での



第42図

\$SU(2)\$対称な多電子波動関数に対する点群対称操作は、スピンの結合スキームを変える。左図はスキーム1、右図はスキーム2に対応している。

波動関数をあらわに書くと

$$\begin{aligned} \Phi_M^S(S_{23}) &= \sum_{M_{23}m_2, m_3, m_1} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ m_2 & m_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{23} & S_1 & S \\ M_{23} & m_1 & -M \end{pmatrix} \\ &\quad \times |\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)\varphi_{m_1}^{S_1}(3)| \quad (18.37) \end{aligned}$$

である。ここで、CG係数の直交関係

$$\begin{aligned} \sum_{S_{23}, M_{23}} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ m_2 & m_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ \bar{m}_2 & \bar{m}_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \\ = \delta_{m_2, \bar{m}_2} \delta_{m_3, \bar{m}_3} \quad (18.38) \end{aligned}$$

を使って(18.37)を\$|\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)\varphi_{m_1}^{S_1}(3)|\$について解くと

$$\begin{aligned} |\varphi_{m_2}^{S_2}(1)\varphi_{m_3}^{S_3}(2)\varphi_{m_1}^{S_1}(3)| \\ = \sum_{S, M_{S_{23}}, M_{23}} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ m_2 & m_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} S_{23} & S_1 & S \\ M_{23} & m_1 & -M \end{pmatrix} \Phi_M^S(S_{23}) \end{aligned}$$

となる。これを(18.36)に戻すと

$$\begin{aligned} C_3\Phi_M^S(S_{12}) &= \sum_{M_{12}m_1, m_2, m_3} \sum_{S, M_{S_{23}}, M_{23}} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ m_2 & m_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} S_{23} & S_1 & \bar{S} \\ M_{23} & m_1 & -\bar{M} \end{pmatrix} \Phi_{\bar{M}}^{\bar{S}}(S_{23}) \quad (18.39) \end{aligned}$$

となる(\$\Phi_{\bar{M}}^{\bar{S}}(S_{23})\$の\$\bar{S}, \bar{M}\$について和がとられることに注意)。これでようやく\$C_3\Phi_M^S(S_{12})\$が\$\Phi_M^S(S_{23})\$と結びついたことになる。ここに現れた4つの\$3j\$記号の積は、\$6j\$記号を使って縮約することができる*13。結果は

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2, m_3} \sum_{M_{12}, M_{23}} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ m_1 & m_2 & -M_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{12} & S_3 & S \\ m_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} S_2 & S_3 & S_{23} \\ m_2 & m_3 & -M_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{23} & S_1 & \bar{S} \\ M_{23} & m_1 & -\bar{M} \end{pmatrix} \\ = (-1)^{2S_1+S_2+S_3+S-\bar{S}} \\ \times \sqrt{(2S_{12}+1)(2S_{23}+1)} \\ \times \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ S_3 & S & S_{23} \end{matrix} \right\} \delta_{S, \bar{S}} \delta_{M, \bar{M}} \quad (18.40) \end{aligned}$$

となる。これを(18.39)に代入すると

$$\begin{aligned} C_3\Phi_M^S(S_{12}) &= \sum_{S_{23}} \underbrace{(-1)^{2S_1+S_2+S_3+S_{23}} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ S_3 & S & S_{23} \end{matrix} \right\}}_{\text{表現行列 } \mathcal{D}_{S_{23}, S_3}^S(C_3)} \times \Phi_M^S(S_{23}) \quad (18.41) \end{aligned}$$

以上より、点群操作 C_3 が S_{12} スキームから S_{23} スキームへの変換を引き起こす際の表現が得られた。具体的に、 $S_1=S_2=S_3=1/2$ なので

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{S_{12}, S_{23}}^S(C_3) &= (-1)^{S_{23}} \sqrt{(2S_{12}+1)(2S_{23}+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_{12} \\ \frac{1}{2} & S & S_{23} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (18.42)$$

である。まったく同様に、反転操作 σ に対する表現を求めると(こちらははるかに単純である)

$$\mathcal{D}_{S_{12}, S_{23}}^S(\sigma) = (-1)^{S_{23}} \delta_{S_{12}, S_{23}} \quad (18.43)$$

が得られる。いよいよ最終段階である。合成スピン S の大きさとしては、 $S=3/2, 1/2$ が可能である。

$S=3/2$ の場合

中間スピンとしては $S_{12}=S_{23}=1$ だけが可能である。これより、(18.42)は

$$\mathcal{D}^{3/2}(C_3) = -3 \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & 3 & 1 \end{Bmatrix} = 1 \quad (18.44)$$

を与え*14, (18.43)は

$$\mathcal{D}^{3/2}(\sigma) = -1$$

を与える。これより、 $S=3/2$ に対する指標は点群 C_{3v} の A_2 表現と完全に一致する。

$S=1/2$ の場合

中間スピンとしては S_{12}, S_{23} ともに 0 と 1 が可能である。指標を求めるには、対角要素だけがわかればよい。そこで、 $S_{12}=S_{23}=0, 1$ の場合の $6j$ 記号を求めると

$$\begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{Bmatrix} = -\frac{1}{2}, \quad \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{6}$$

である。これより、

$$\mathcal{D}^{1/2}(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & * \\ * & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

つまり指標が -1 と決まる(非対角要素は不要なので*と記した)。また、

$$\mathcal{D}^{1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & * \\ * & -1 \end{pmatrix}$$

より対応する指標は 0 である。これより、 $S=1/2$ に対する指標は点群 C_{3v} の E 表現と完全に一致する。以上のようにして、3スピンの場合について $SU(2)$ の既約表現を点群 C_{3v} の既約表現に簡約する作業が曖昧さなく実行できたことになる。

以上、本節の内容をまとめると以下のようになる。まず目的は「局在多電子スピンの作る大きな $SU(2)$ 表現空間を結晶点群(あるいは空間群)の既約表現空間に簡約すること」である。最も単純なアプローチとして、§18.2のように電子の空間座標の置換対称性に基づいてスピン波動関数が属する点群対称性を「推量」する方法がある。このレベルでは、空間座標とスピン座標が別々に扱われている。次に、§18.3のようにスレーター行列式の張る表現空間を簡約する方法がある。この方法は空間座標とスピン座標を同時に扱えるが、個々のスレーター行列式は $SU(2)$ 対称性を破っている。この欠点のため、 $SU(2)$ 既約表現と点群既約表現の対応をつけるために考察を補う必要が生じた。この欠点を補うためには、§18.4のようにスレーター行列式の線形結合をとって $SU(2)$ 対称な波動関数を構築する必要がある。この場合、点群操作がスピンの結合スキームの変換を引き起こす。この結合スキームが張る空間を簡約することで、 $SU(2)$ 空間を点群の既約空間に簡約する操作が曖昧さなく実行できる。このようにして、結晶の幾何学的対称性を取り入れた多電子スピン系の問題への正しいアプローチが得られた。

§19 結語(まとめに代えて)

本連載では、磁性表現論を使って複雑磁気構造を分類する処方を紹介してきた。連載当初は、第29図に示した概念図に従って物質科学における表現論の全体を述べようとしたが、結局磁性表現論を中心とした内容に終始してしまった(「物質科

*13 $6j$ 記号については、たとえばランダウ・リフシッツ「量子力学」¹⁹⁾の§108に詳しい記述がある。

*14 $6j$ 記号の演算は数式処理ソフト Mathematica 等に組み込まれており、各成分を入力するだけでただちに値が得られる。

学のための」という題は風呂敷を広げすぎた). その結果, 最後の節を除いて電子論がほとんど出てこない話になった. しかしながら, ランダウ理論に沿ってマクロ磁気構造を分類する枠組みとしては, 実質的には磁性表現論しか手がないのも事実である. 磁性表現論では, 個々のスピンについて個別に古典極限を取り, 結果として得られる古典軸性ベクトルを各磁性サイトに貼り付けて結晶対称操作の影響下に置いた. この結果, $SU(2)$ 対称性と置換対称性が捨て去られた. その代り, 結晶ユニットセル内部で結晶対称性と適合する基底を定め, 伝搬ベクトルによる変調を加えれば結晶全体にわたるマクロ磁気構造が決まるという明快な処方を手に入れることができたのである. 磁性表現論の手順は若干煩雑であるが, §10.2.4 でまとめたように限られたステップで確実に結果を出すことができる.

一般に, 多スピン系の問題を量子論的に解こうとすれば, 膨大な数のスピンの合成されてできあがる巨大な $SU(2)$ 空間の既約表現を, 結晶空間群の既約表現に簡約するという困難な作業が伴う. たとえばユニットセルに10個のスピンがある系の場合, 古典ベクトルが棲む $O(3)$ 空間の次元は $3 \times 10 = 30$ 次元であるのに対し, 量子スピンの棲む $SU(2)$ 空間の次元は $2^{10} = 1024$ 次元である. 量子論において扱うべき空間が巨大になるのは, 状態の重ね合わせの結果にほかならず, これこそ

量子論の本質である. 前節でみたように, 幾何学的フラストレーションと量子スピン単位の縮退の問題は, 3つのスピン $1/2$ から合成スピン $1/2$ を作る際の重ね合わせの方法(結合スキーム)が複数あることに起因していた. 実際, 前節で用いた $3j$ 記号や $6j$ 記号は純粋に量子力学的な量であり, スピンが合成されていく過程に対応する確率振幅としての意味を持っている^{*15}. この問題を磁性表現論で済ませれば, 単に「点群の2次元表現が連続縮退をもたらす」というに過ぎず, 磁性スピンと空間対称性の繋がりを根本的に暴いたとは言えない. なにより, 磁性表現論は「量子スピン状態の重ね合わせ(結合)」という概念が一切入っていないため, ダイマージングレットや valence bond 状態が扱えない. もちろんスピン液体とも無縁である.

このようにたいへんもどかしくはあるが, 本連載を通じて複雑結晶におけるスピン系の有効模型を構築する上で, 磁性表現論が有用に働く例も多いことを伝えたかった次第である. 磁性表現論を「スピンという薄気味悪い種族」^{*16}とのひとつの付き合い方として, 必要に応じて役立てていただければ幸いである^{*17}.

なお, 今回述べた量子スピンと点群対称性の問題は, 共同研究者である I. G. Bostrem, A. S. Ovchinnikov (ウラル連邦大学) 両氏との議論を通して学んだものである. 最後に, 本講座の執筆を勧めてください, 要所的確なプレッシャーをかけていただいた秋光純先生(青山学院大学)に改めて感謝申し上げます.

【参考文献】

- *15 $3j$ 記号, $6j$ 記号の物理的意味とその古典極限の幾何学的解釈については, Wigner^[3]の最終章に述べられている.
- *16 エーレンフェストは, スピンについて「等方的な3次元空間やミンコフスキーの4次元世界の中に神秘的なスピノル族という種族が棲んでいるという, そういふ薄気味悪い報告」という言い方をしたそうである[朝永振一郎「スピンは巡る」(中央公論社, 1974)第7話より].
- *17 ジョージアイによる以下の警句は群論の限界を見事に表現しており印象的なので九後汰一郎氏による訳文をそのまま引用する. 「ここにより一般的な教訓が存在する. 対称性の原理はそれ自身が最終のものであるべきではない. ある場合には問題の物理が大変複雑で, 対称性の議論がその系の情報を引き出す唯一の現実的手段であるということもあるだろう. そのような時は対称性の議論を大いに使えばよい. しかし, より詳細な計算を可能にする具体的な力学的機構を探すのを止めてはいけない. 対称性は基礎にある力学を決定するために使う道具であり, その力学が最終的には対称性の議論の成功(または失敗)を説明せねばならない. 群論は役に立つ技術である, がそれは物理の代替にはなり得ないのである.」[H. ジョージアイ『物理学におけるリー代数』(九後汰一郎訳, 吉岡書店1990) p. 121より]

- 66) 回転群, 対称群とその応用については, たとえば山内恭彦, 堀江久「回転群および対称群の応用(岩波講座現代応用数学 B.1-a)」(岩波書店, 1958年)に詳しい.
- 67) D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller and J. Döring: *Nature* **354** (1991) 463.
- 68) O. Waldmann: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6138.
- 69) B. Tsukerblat: *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy* (Dover, 2006).
- 70) B. Tsukerblat: *Inorganica Chimia Acta* **361** (2008) 3746.
- 71) R. Schnalle and J. Schnack: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 104419.
- 72) V. E. Sinityn, I. G. Bostrem and A. S. Ovchinnikov: *J. Phys. A: Math. Theor.* **40** (2007) 645.