# 群論

T.Koyama

## １．はじめに

## ２．群の定義

集合 $G$ の元 $R_1(=E)$，$R_2$，$R_3,\cdots,R_g$ のどの２個の元 $R_i$，$R_j$ についても、積 $R_iR_j$ が定義されており、次の４公理が満足されている時、集合 $G$ を群と呼ぶ。

（１）任意の２個の元 $R_i$，$R_j$ の積 $R_iR_j$ が集合 $G$ に属する。
（２）結合律 $(R_iR_j)R_k=R_i(R_jR_k)$ が成立する。
（３）単位元が存在する。$ER_i=R_iE=R_i$
（４）逆元が集合 $G$ に存在する。$R_i^{-1}R_i=R_iR_i^{-1}=E$

## ３．言葉の定義

・位数：集合 $G$ の元の個数 $g$

・可換群（アーベル群）：$R_iR_j=R_jR_i$ が成立する群

・共役：群 $G$ の中に少なくとも１つの元 $R$ が存在し、$RR_iR^{-1}=R_j$ が成立する時、$R_i$ と $R_j$ は共役であると言う。

・類：共役な元の集合

・次元：基底関数の数

・既約性の要請：一般に縮退した１つのエネルギー準位に属する固有関数は、ハミルトニアンの対象操作群 $G$ の既約表現の基底をなす。（偶然縮退を除いて、各エネルギー準位に１個の既約表現が対応する。エネルギー準位の縮退度は既約表現ぼ次元に等しい。）
これは非常に重要なので、少し解説しておく。

今、エネルギー準位が $d$ 重に縮退し、個々の固有関数（波動関数）を $\{\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3,\cdots\varphi_d\}$ としよう。個々の波動関数は当然ながら、シュレーディンガーの波動方程式を満たすので、

$$H\varphi_\nu=E\varphi_\nu$$

である。系を不変に保つ対称操作群を $G=\{R_1,R_2,R_3,\cdots,R_g\}$ とすると、ハミルトニアンは変換に対して普遍であるので、

$$R_iHR_i^{-1}=H$$
$$R_iH=HR_i$$

が成立する。これより、

$$HR_i\varphi_\nu=R_iH\varphi_\nu=R_iE\varphi_\nu=ER_i\varphi_\nu$$
$$\therefore\ H(R_i\varphi_\nu)=E(R_i\varphi_\nu)$$

と変形できるので、$R_i\varphi_\nu$ も固有関数であることがわかる。ところで、いま固有関数は

$\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots \varphi_d\}$ としたので、 $R_i\varphi_\nu$ は $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots \varphi_d\}$ の線形結合で表現できるはずである。つまり、

$$R_i\varphi_\nu = \sum_{\mu=1}^{d} \varphi_\mu D_{\mu\nu}(R_i)$$

である。したがって、固有関数 $\varphi_\nu$ は群元 $R_i$ の変換に対して閉じている。つまり、係数 $D_{\mu\nu}(R_i)$ が群 $G$ の表現行列であり、 $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots \varphi_d\}$ が基底関数となっているのである。

## ４．必要な部品

関数の変換 $P_R$ によって、関数 $f$ は関数 $f'$ へ、

$$f' = P_R f$$

と変換され、また座標変換 $R$ によって、座標 $\mathbf{r}$ が $\mathbf{r'}$ へ

$$\mathbf{r'} = R\mathbf{r}$$

変換されるとしよう。関数と座標を両方とも同時に変換すれば、しごく当然ではあるが、

$$f'(\mathbf{r'}) = f(\mathbf{r})$$

となる。（ちょうど、グラフ用紙に関数を描いて、紙ごと回転させたような場合）

ところで以上の関係式から、

$$P_R f(\mathbf{r'}) = f'(\mathbf{r'}) = f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r'})$$

であるので、 $\mathbf{r'}$ をあらためて $\mathbf{r}$ と書いて、

$$P_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r})$$

となる。以上は関数の変換と座標変換を明示的に分けて記したが、慣用的には、

$$R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r})$$

と表現される場合が多い。しかし、この右辺と左辺の $R$ は基本的に意味が異なることを、理解しておく必要がある。

さて、関数の変換を用いて「群 $G$ の表現」を説明しよう。群 $G$ は単に変換の"約束事"であるので数式としては扱いにくい。そこで群 $G$ を基底関数系 $\varphi_i$ の変換を通じて、数式的にわかりやすい形に表現する。これを「群 $G$ の表現」と言う。定義は以下のようになる。

$$R_i\varphi_\nu = \sum_{\mu=1}^{d} \varphi_\mu D_{\mu\nu}(R_i)$$

$$(R_i\varphi_1,\, R_i\varphi_2,\, R_i\varphi_1,\, \cdots R_i\varphi_d) = (\varphi_1,\, \varphi_2,\, \varphi_1,\, \cdots \varphi_d)\hat{D}(R_i)$$

ここで、

$$\hat{D}(R_i) \equiv \left[ D_{\mu\nu}(R_i) \right]$$

と定義される。この $\hat{D}(R_i)$ の集合、

$$\left\{ \hat{D}(R_1), \hat{D}(R_2), \hat{D}(R_3), \cdots, \hat{D}(R_g) \right\}$$

が「群 $G$ の表現」である。基底関数の個数 $d$ は次元と呼ばれる。表現行列を基底関数に右からかけている点に特徴がある。

　ここでいったい何をやったかというと、つまり、群 $G$ による関数の変換操作を、「基底関数の線形結合における展開係数」にて表現したわけである。なお、複数の表現の直和に分解できる表現は可約表現と呼ばれ、複数の表現の直和に分解できない表現は既約表現と呼ばれる。可約表現を既約表現の直和に分割する手続きを、簡約あるいは既約分解と言う。

　既約分解は指標を用いて行われる。指標は表現行列のトレース $\chi(R_i)$ の集合として定義される。すなわち、

$$\chi(R_i) = \mathrm{Tr}\{\hat{D}(R_i)\}$$

より、$\left\{ \chi(R_1), \chi(R_2), \chi(R_3), \cdots \chi(R_g) \right\}$ を表現行列の指標という。

　可約表現 $D$ は、既約表現 $D^{(\alpha)}$ の直和により、

$$D = \sum_{\alpha} q_{\alpha} D^{(\alpha)}$$

と表すことが出来るので、指標も同様に

$$\chi(R_i) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R_i)$$

となる。$q_\alpha$ は正整数もしくはゼロである。結局、既約分解は、ある可な表現が与えられた場合、それを分解して $q_\alpha$ を決定する操作である。$q_\alpha$ は次のように導くことが出来る。

$$q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_{i} \chi^{(\alpha)}(R_i)^{*} \chi(R_i)$$

もしくは、

$$q_\alpha = \frac{1}{g} \sum_{k} h_k \chi^{(\alpha)}(\varepsilon_k)^{*} \chi(\varepsilon_k)$$

である。$h_k$ は $k$ 番目の類 $\varepsilon_k$ の個数である。なおこれらの公式は、指標の直交性より導くことができる。

　次に表現行列 $\hat{D}^{(\alpha)}(R_i)$ が与えられた時に、それに対応する基底 $\varphi_{\nu}^{(\alpha)}$ を導く手法について

説明する。このためには射影演算子 $P^{(\alpha)}$ を用いる。$P^{(\alpha)}$ は、

$$P^{(\alpha)} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_i \chi^{(\alpha)}(R_i)^* R_i$$

にて定義される。任意の関数 $f$ は、通常、複数の既約表現成分を含むので、

$$f = \sum_\beta \sum_\mu c_\mu^{(\beta)} \varphi_\mu^{(\beta)}$$

と置くことが出来る。これに $P^{(\alpha)}$ を作用させると、

$$P^{(\alpha)} f = \sum_\mu c_\mu^{(\alpha)} \varphi_\mu^{(\alpha)}$$

となり、既約表現 $\alpha$ の成分のみを抽出することができる。既約表現 $\alpha$ が１次元（つまり基底関数が１つだけ）であるならば、これによって、基底関数自体が決定できたことになる。既約表現 $\alpha$ が２次元以上の場合、表現行列の対角要素から定義される射影演算子

$$P_\nu^{(\alpha)} = \frac{d_\alpha}{g} \sum_i D_{\nu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* R_i$$

を用いて、

$$P_\nu^{(\alpha)} f = c_\mu^{(\alpha)} \varphi_\mu^{(\alpha)}$$

のように、個々の基底関数を求めることが出来る。

## ５．分子軌道法への応用

　まず通常の量子力学における分子軌道法に従い、シクロブタジエン分子の分子軌道を導出してみよう。まず分子全体の波動関数を個々の原子の波動関数の線形結合にて、

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4$$

と表現する。

$$(\varphi_k, \varphi_{k'}) = \delta_{kk'}$$
$$(\varphi_k, H\varphi_k) = \alpha$$
$$(\varphi_{k\pm1}, H\varphi_k) = \beta$$

と仮定し、シュレーディンガーの波動方程式

$$H\psi = E\psi$$

を解くと、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(E-\alpha)^2(E-\alpha-2\beta)(E-\alpha+2\beta)=0$$

$$\therefore\ E=\alpha+2\beta,\ \alpha,\ \alpha,\ \alpha-2\beta$$

が得られる。これより、

$$E=\alpha-2\beta \quad : \quad c_1=-c_2=c_3=-c_4$$
$$E=\alpha,\ \alpha \quad : \quad c_1=-c_3,\quad c_2=-c_4$$
$$E=\alpha+2\beta \quad : \quad c_1=c_2=c_3=c_4$$

となり、最終的に規格化された分子の波動関数は、

$$\psi^{(A_{2u})}=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$$
$$\psi^{(B_{2u})}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4)$$
$$\psi_1^{(E_g)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_3)$$
$$\psi_2^{(E_g)}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_4)$$

と導かれる。以上が通常の波動関数の導き方であるが、これを群論を用いて導いてみよう。固有値問題と群論との関係において、特に単振動の方程式が成立する場合、固有状態は既約表現にて分類することができる。

いま考慮している系は、点群$D_{4h}$の対称性を持つ。４個の基底関数を使用しているので、この４個の基底よりなる４次元の表現を、$D_{4h}$の既約表現にて既約分解すれば、どのような既約表現が分子軌道に許されるかを導くことが出来る。既約分解を実行するためには、４次元表現の指標$\chi(R)$が必要である。指標は対角要素の和であるので、変換$R$によって位置を変える$\pi$軌道は指標に寄与しない。つまり、$R$によって動かない原子にだけ着目すれば良い。この場合、$R$によって動かない原子原子数を$N_R$とすると、

| $D_{4h}$ | $E$ | $2C_4$ | $C_4^2$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | $I$ | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_R$ | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| $\chi(R)$ | 4 | 0 | 0 | −2 | 0 | 0 | 0 | −4 | 2 | 0 |

となるので、点群$D_{4h}$の指標表を用いて、既約分解を実行すると、

$A_{2u}+B_{2u}+E_g$

が得られる。３種類の既約表現が得られたと言うことは、３種類の固有状態（縮退のない$A_{2u}$と$B_{2u}$、および２重縮退の$E_g$）が存在することを意味している。重要な点は、以上の議論において、具体的なハミルトニアンの情報を全く必要としていないという点である。つ

まり、ハミルトニアンが不明であっても、分子の対称性のみから固有状態に関する定性的な性質を導くことが出来たわけである。

さらにこの場合、既約分解に２度現れる既約表現が存在しないので、固有関数まで決定することができる。これには射影演算子を使用する。この場合、射影演算子は、

$$P^{(A_{2u})} = \frac{1}{16}(E + C_4 + C_4^{-1} + C_4^2)(E - C_{2x})(E - I)$$
$$P^{(B_{2u})} = \frac{1}{16}(E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2)(E - C_{2x})(E - I)$$
$$P_1^{(E_g)} = \frac{1}{8}(E - C_4^2)(E - C_{2x})(E + I)$$
$$P_2^{(E_g)} = \frac{1}{8}(E - C_4^2)(E + C_{2x})(E + I)$$

にて与えられる。これらの射影演算子を４つの$\pi$軌道関数のいずれかに作用させれば、既約表現の基底関数として、

$$\psi^{(A_{2u})} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$
$$\psi^{(B_{2u})} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$
$$\psi_1^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$$
$$\psi_2^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4)$$

が導かれる。

つまり、「線形結合の制約」、「固有状態の制約」、および「対称性の制約」から、ハミルトニアンの情報なし、自動的に波動関数が決定されたわけである。これが分子軌道法において群論を用いる利点である。

## ６．分子振動への応用

## ７．弾性論への応用

## ８．Landau 理論への応用

$$\sum_i D_{\mu\nu}^{(\alpha)}(R_i)^* D_{\mu'\nu'}^{(\beta)}(R_i) = \frac{g}{d_\alpha}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} \chi^{(\alpha)}(\varepsilon_i)^* \chi^{(\beta)}(\varepsilon_i) = \frac{g}{h_i}\delta_{ij}$$