「応用群論」増補演習問題

第１章

[問題 1.25]　正六角形の対称性は，図に示すように，６回回転軸とそれを含む垂直鏡映面により特徴づけられる。これに対応する群は C_{6v} と呼ばれ，以下の12個の元から成る。

恒等操作 E

回転 $\{\ C_6,\ C_6^2,\ C_6^3,\ C_6^4,\ C_6^5\ \}$

鏡映 $\{\ A_1,\ A_2,\ A_3,\ B_1,\ B_2,\ B_3\ \}$

この群について，

（1） 群表を作成せよ。

（2） 得られた群表が組み換え定理を満たしていることを確認せよ。

（3） 生成元はどれか?

（4） この群が次の６個の類から成ることを示せ。

$$\mathcal{C}_1 = \{\ E\ \},\qquad \mathcal{C}_4 = \{\ C_6^3\ \},$$
$$\mathcal{C}_2 = \{\ C_6,\ C_6^5\ \},\qquad \mathcal{C}_5 = \{\ A_1,\ A_2,\ A_3\ \},$$
$$\mathcal{C}_3 = \{\ C_6^2,\ C_6^4\ \},\qquad \mathcal{C}_6 = \{\ B_1,\ B_2,\ B_3\ \}.$$

（5） 鏡映 A_1 が B_1 と異なる類に属するのはなぜか? 共役関係の幾何学的意味づけに基づいて，その理由を説明せよ。

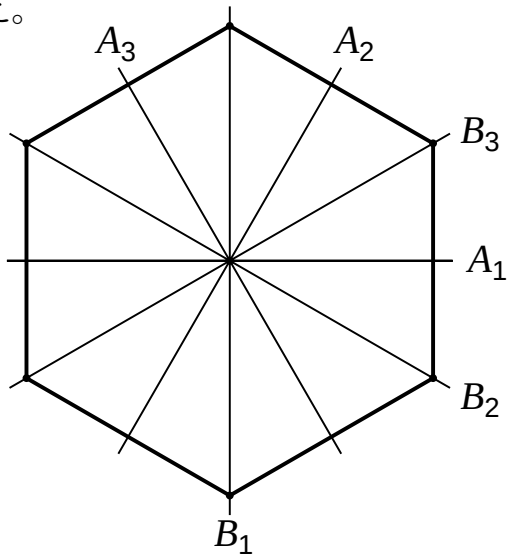
（6） これらの類について，類の積を計算し，その結果を表にして示せ。

（7） この群が，以下の５個の不変真部分群をもつことを示せ。

$$\{\ \mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3\ \},\ \{\ \mathcal{C}_1+\mathcal{C}_4\ \},\ \{\ \mathcal{C}_1+\mathcal{C}_2+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_4\ \},$$
$$\{\ \mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_5\ \},\ \{\ \mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_6\ \}$$

（8） 不変部分群 C_{3v} により，剰余類分解を行え。

（9） 正六角形の裏と表を区別しなければ，対称操作の個数は２倍に増える。それらの対称操作を全て挙げよ。こうして得られる群は D_{6h} と呼ばれる。



第 2 章

[問題 2.4]　ユニタリ行列の積がユニタリ行列であることを示せ。

[問題 2.5]　対称なユニタリ行列の例として，行列

$$A = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1+\mathrm{i} & 1-\mathrm{i} \\ 1-\mathrm{i} & 1+\mathrm{i} \end{bmatrix}$$

を考えよう。

（1） この行列 A がユニタリであることを示せ。

（2） 行列 A の固有値と固有ベクトルを求めよ。

（3） 上の行列 A と

$$B^2 = A$$

という関係により結ばれる<u>対称な</u>ユニタリ行列 B を求めるには，どうすればよいか?

[問題 2.6]　正方行列 A と B の直積は

$$C = A \times B$$

と表され，その要素は

$$C_{ik,jl} = A_{ij}\ B_{kl}$$

により定義される。ここで，行列 C の行と列は，どちらも 2 個の添字により指定される。たとえば，A と B がどちらも 2 行 2 列の行列ならば，

$$C = \begin{bmatrix} C_{11,11} & C_{11,12} & C_{11,21} & C_{11,22} \\ C_{12,11} & C_{12,12} & C_{12,21} & C_{12,22} \\ C_{21,11} & C_{21,12} & C_{21,21} & C_{21,22} \\ C_{22,11} & C_{22,12} & C_{22,21} & C_{22,22} \end{bmatrix}$$

である。

（1） 行列 A が m 行 m 列であり，行列 B が n 行 n 列のとき，直積行列 $A \times B$ の大きさはいくらか?

（2） 直積行列の行列積について

$$C_1\ C_2 = (\ A_1\ A_2\ ) \times (\ B_1\ B_2\ )$$

を示せ。

（3） 直積行列の跡について

$$\mathrm{Tr}\{ A \times B \} = \mathrm{Tr}\{ A \} \ \mathrm{Tr}\{ B \}$$

を示せ。

[問題 2.7] スカラーは大きさだけをもつ量であり，ベクトルは大きさと向きの両方をもつ量である。これに対して，向きだけをもつ量を射線(ray)という。量子力学の状態ベクトル（あるいは波動関数）は，このうちのどれに最もよく対応するか?

第 3 章

[問題 3.16]　対称操作として，位置 x にある点を $x+b$ へ移動する平行移動操作 T を考えよう。このとき，

$$Tx = x + b$$

が成り立つ。§3.3の議論に従って，関数を平行移動する演算子 P_T が

$$P_T\ f(x) = f(x-b)$$

により定義されることを示せ。慣れない読者は，右辺の負号が気にかかるかもしれない。この符号を確認するために，

（1）何か適当な関数 $f(x)$，たとえば $1/(1+x^2)$ のグラフを描け。

（2）それに重ねて $f(x-b)$ のグラフを描け。

（3）２つのグラフがどのような幾何学的関係にあるかを述べよ。

[問題 3.17]　z 軸のまわりの回転演算子は(3.30)式により与えられる。それでは，y 軸のまわりに角度 β だけ回転する演算子はどう表せるか？ 結果を7-2表と比較せよ。

[問題 3.18]　演算子 P_R の定義は(3.30)であるが，その代りに，もしも

$$P_R\ f(\boldsymbol{r}) = f(R\boldsymbol{r})$$

とすると，(3.35)が成り立たないことを示せ。

[問題 3.19]　関数

$$f(x, y, z) = \sin xy$$

は，回転操作 C_{4x} および C_{4y}（x軸，y軸のまわりの 90°回転）により，どのように変換するか？ また，連続操作 $C_{4y}\,C_{4x}$ により，どのように変換するか？

[問題 3.20]　位数 n の巡回群 $\mathcal{G} = \{\ C,\ C^2,\ \cdots,\ C^{n-1},\ C^n = E\ \}$ は，n 個の１次元既約表現をもつ。それらの既約表現の指標を求めよ。

[問題 3.21]　巡回群の表現の指標が一般に

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

を満たすことを示せ。ここで，星印は複素共役を意味する。

[問題 3.22]　問題3.9(68ページ)の判定条件を用いて，(3.37)に与えられた３次元表現が可約であることを示せ。

[問題 3.23]　正三角形の対称性によく適合した基底は，下図(a)に示す３個の単位ベクトル $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ である。

（1）このうちのどれか２個を基底として選び，それらが群 C_{3v} の対称操作によりどのように変換するかを調べよ。たとえば，回転 C_3 は，ベクトル $\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2$ を

$$C_3\,\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{a}_2\,,$$
$$C_3\,\boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_3 = -\boldsymbol{a}_1 - \boldsymbol{a}_2$$

と変換する。したがって，C_3 の効果は，行列

$$D(C_3) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

を用いて

$$[\ C_3\,\boldsymbol{a}_1,\ C_3\,\boldsymbol{a}_2\ ] = [\ \boldsymbol{a}_1,\ \boldsymbol{a}_2\ ]\ D(C_3)$$

と表すことができる。同様にして，残りの５個の行列すべてを求めよ。

（2）上のようにして，群 C_{3v} の２次元表現が得られた。
　　この表現はユニタリ表現か?

（3）その表現の指標を求め，結果を3-2表(65ページ)と比較せよ。

（4）基底としては，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ の代りに，図(b)の正規直交ベクトル $\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$ を選ぶことも可能である。これら２組の基底を

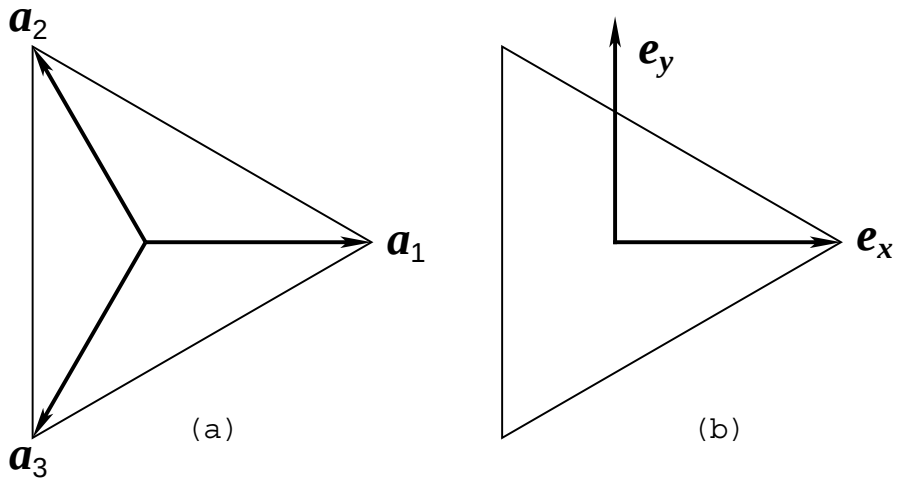
$$[\ \boldsymbol{e}_x,\ \boldsymbol{e}_y\ ] = [\ \boldsymbol{a}_1,\ \boldsymbol{a}_2\ ]\ T$$

と変換する変換行列 T を求めよ。

（5）同値変換

$$D'(R) = T^{-1}\,D(R)\ T$$

を実行し，その結果を(3.3)と比較せよ。



[問題 3.24]　３個の関数

$$\{\ x^2,\ \ y^2,\ \ xy\ \}$$

により作られる３次元表現を群 C_{3v} の下で簡約せよ。

[問題 3.25]　群 C_{4v} の下で，上と同じ簡約を実行せよ。

[問題 3.26]　関数

$$f(x, y)\ =\ xy(x^2-y^2)$$

が群 C_{4v} の既約表現 A_2 に従って変換することを示せ。

[問題 3.27]　群 C_{4v} の下で積表現 $E \times E$ を簡約せよ。さらに，

$$[\ E \times E\ ]\ =\ A_1 + B_1 + B_2$$

$$\{\ E \times E\ \}\ =\ A_2$$

を示せ。

[問題 3.28]　フロベニウス-シューアの判定条件(3.88)を利用して，群 C_{3v} の既約表現がそれぞれ実であるか否かを調べよ。

[問題 3.29]　正六角形の対称操作群 C_{6v} については，問題1.25で取り上げた。§3.11に述べた手順に従うと，この群の既約表現の指標を求めることができる。

（1） この群は何個の類をもつか？ 何個の元をもつか？

（2） 何個の既約表現をもつか？ それらの次元数はいくつか？

（3） 今の場合，１次元表現の指標は１または -1 である。なぜか？

ヒント： 垂直鏡映面の存在により，回転 C_6 がその逆元 C_6^{-1} に共役であることを思い出そう。

（4） 指標の第１種直交性を利用して，１次元表現の指標を決定せよ。

（5） ２次元表現についても，第１種直交性により指標の値を定めよ。

C_{6v} の指標表は，397ページに示されている。

[問題 3.30]　シューアの補題２は，以下のようにして証明することもできる。

（1） 行列 M がユニタリ表現のすべての行列と交換するならば

$$D(G)\ M\ =\ M\ D(G), \qquad G \in \mathcal{G}$$

が成り立つ。このとき，M がエルミート行列であると仮定しても一般性を失わない。なぜか?

ヒント：一般に，M がエルミートでないとしても，$M+M^{\dagger}$ と $\mathrm{i}(M-M^{\dagger})$ は，エルミート行列である。したがって，$M^{\dagger}$ が全ての表現行列と可換であることを示せばよい。

（2） 線形代数でよく知られているように，エルミート行列 M は，ユニタリ変換

$$T^{-1}\ M\ T\ =\ N$$

により対角化することができる。この変換行列 T により同値変換

$$D'(G)\ =\ T^{-1}\ D(G)\ T, \qquad G \in \mathcal{G}$$

を行うと

$$D'(G)\ N\ =\ N\ D'(G), \qquad G \in \mathcal{G}$$

が成り立つことを示せ。

（3） この行列方程式の両辺の ij 要素を等しいとおくことにより，表現 D' が既約ならば，対角要素 N_i が N_j に等しいことを示せ。

こうして，シューアの補題２が証明された。

第 4 章

[問題 4.3]　誘導表現 $D^{(\lambda)}\uparrow\mathcal{G}$ の指標(4.7)は,

$$h_i\ \bar{X}^{(\lambda)}(\mathcal{C}_i) \ = \ k \sum_{S\in\mathcal{H}\cap\mathcal{C}_i} X^{(\lambda)}(S)$$

により計算することもできる。この式を導け。ここに h_i は，群 $\mathcal{G}$ の類 $\mathcal{C}_i$ に属する元の個数を意味する。右辺の和は，$\mathcal{G}$ の類 $\mathcal{C}_i$ に属する $\mathcal{H}$ の元 S について行う。

ヒント：(4.7)式の両辺を群 $\mathcal{G}$ の類 $\mathcal{C}_i$ に属する元 P について加えよ。(1.26)の関係が使える。

[問題 4.4]　フロベニウスの相互律(4.10)を証明せよ。

ヒント：誘導表現 $\bar{D}^{(\lambda)}$ の中に既約表現 $D^{(i)}$ が含まれる回数 $w_{\lambda i}$ は,(4.7,8)式を使った計算により,

$$w_{\lambda i} \ = \ \frac{1}{g} \ \sum_{P} \sum_{j=1}^{k} \delta_{jj}(P) \ \ X^{(\lambda)}(R_j^{-1}\,P\,R_j) \ \ \chi^{(i)}(P)^{*}$$

で与えられる。ここで P についての和は，$P = R_j\,S\,R_j^{-1}$（$S\in\mathcal{H}$）を満たす元について行われる。そこで，P についての和を S についての和で置き換えればよい。$\chi^{(i)}(P)=\chi^{(i)}(S)$ に注意すれば

$$w_{\lambda i} \ = \ \frac{1}{h} \ \sum_{S} \ X^{(\lambda)}(S) \ \ \chi^{(i)}(S)^{*}$$

が得られる。

[問題 4.5]　誘導表現について理解を深めるために，点群 D_4 とその部分群 D_2 について考えよう。

（1）群 D_2 は，群 D_4 の不変部分群であるか？

（2）群 D_2 により D_4 を剰余類に分解せよ。

（3）群 D_2 の４個の既約表現 Δ_λ（＝A，B_1，B_2，B_3）について，誘導表現 $\Delta_\lambda\uparrow\mathrm{D}_4$ の指標を計算せよ。

（4）問題4.1の上の注意は，誘導により得られた表現が既約表現であるかどうかを判定するための便利な判定条件である。これを利用して，$\Delta_\lambda\uparrow\mathrm{D}_4$ が既約か可約かを判別せよ。

（5） 設問(3)に得られた誘導表現について，フロベニウスの相互律(4.10)が成り立っていることを確かめよ。たとえば，D_4 の既約表現 E を部分群 D_2 に制限して得られる表現 $E\downarrow D_2$ が

$$E\downarrow D_2 = \sum_{\lambda=1}^{4} w_{E\lambda}\,\Delta_\lambda$$

と簡約されることに対応して，$\Delta_\lambda\uparrow D_4$ の中に表現 E が（ゼロ回も含めて）何回現れるかを調べよ。

[問題 4.6] 以下の設問では，射線表現の乗数系 $\{\alpha_{ij}^{\ k}\}$ がどんな性質をもつかを調べる。ここでは，乗数 $\alpha_{ij}^{\ k}$ が絶対値 1 の複素数であることを仮定する。本文に述べられているように，こう仮定しても一般性を失わない。

（1） 元 i の逆元を i' と表すとき，

$$D(i)\ D(i') = \alpha_{ii'}^{\ 1}\,\mathbf{1},$$
$$D(i')\ D(i) = \alpha_{i'i}^{\ 1}\,\mathbf{1}$$

から

$$\alpha_{i'i}^{\ 1} = \alpha_{ii'}^{\ 1}$$

が成り立つことを示せ。

（2） 射線表現の行列が満たす関係(4.26)を用いて

$$D(k)^{-1}\ D(i) = \alpha_{ij}^{\ k}\ D(j)^{-1}$$

を導け。

（3） 乗数について，次の関係が成り立つことを示せ。

$$\alpha_{k'i}^{\ j'} = \alpha_{ij}^{\ k}\ \frac{\alpha_{kk'}^{\ 1}}{\alpha_{jj'}^{\ 1}}$$

（4） 本文に述べられているように，m行m列の行列 $\{\alpha(i)\}$ と $\{\beta(i)\}$ は，ともに正則表現を与える。それらの指標は

$$\mathrm{Tr}\{\alpha(i)\} = \mathrm{Tr}\{\beta(i)\} = \begin{cases} 0 & (\ i \neq 1 \text{ のとき}\ ) \\ m & (\ i = 1 \text{ のとき}\ ) \end{cases}$$

であって等しいから，この２つの正則表現は，同値変換

$$\beta(i) = U\ \alpha(i)\ U^{-1}$$

により結ばれているはずである。

行列 U が対称なユニタリ行列であり，その行列要素が

$$U_{pq} = \alpha_{pq}^{\ 1}$$

で与えられることを示せ。この行列要素は，$p = q'$ のときに限ってゼロでない。

（5）（4.45）の第１式を証明せよ。

（6）（4.45）の第２式を証明せよ。証明には，（4.34）の関係を３回利用する。

（7）以上の結果に基づき，p_{ij} が（4.46）または（4.47）のいずれかを満たすべきことを示せ。

（8）（4.48）を示せ。

[問題 4.7]　射線表現に関する諸定理は，それに対応する通常の定理と同様にして証明することができる。

（1）表現のユニタリ化：乗数 α_{ij}^{k} が絶対値１の複素数であることに留意して，（3.A1）式を射線表現の場合について証明せよ。

（2）大直交定理：（3.47）式を

$$M = \sum_j D^{(\sigma)}(j)\ B\ D^{(\sigma')}(j)^{-1}$$

と置き換えることにより

$$D^{(\sigma)}(i)\ M = M\, D^{(\sigma')}(i)$$

を示し，これを用いて射線表現の大直交定理（4.43）を証明せよ。

（3）射線表現に対して 99 ページのように行列 $\hat{C}_i$ を定義するとき

$$\hat{C}_i = \sum_j p_{ij}\, D(j)$$

および

$$\hat{C}_i\ D(j) = D(j)\ \hat{C}_i$$

が成り立つことを示せ。

[問題 4.8]　射線表現の応用例として，§4.4では，点群 D_6 の２価表現を取り上げた。本文に述べられているように，この群は３個の射線類をもつ。

（1）$p(C_3, C_3^2) = p(C_6, C_6^5) = -1$ を示せ。

（2）３個の行列

$$\hat{C}_1 = D(E),$$
$$\hat{C}_2 = D(C_3) + p(C_3, C_3^2)\, D(C_3^2) = D(C_3) - D(C_3^2),$$
$$\hat{C}_3 = D(C_6) + p(C_6, C_6^5)\, D(C_6^5) = D(C_6) - D(C_6^5)$$

について，行列積の表を作成せよ。

（3）上に得られた類定数 c_{ij}^{k} を（4.53）式へ代入することにより，３個の既約表現の指標を求めよ。

[問題 4.9]　ダイヤモンド構造のX点の小表現は，11-1表(285ページ)に与えられている。この結果は，射線表現の理論を用いて導くことができる。

（1） 点群 D_{4h} の群表を作成し，$\boldsymbol{k}=(0,0,2\pi/a)$ に対する乗数(4.29)を定めよ。面倒な作業であるが，これを作らなければ話が始まらない。16個の操作に適当な番号をつけて，表を作るとよい。ダイヤモンド構造の対称操作については，§11.2を見よ。

（2） 上に得られた表を用いて，16個の元すべてについて，(4.44)式により p_{ii} を計算せよ。群 D_{4h} の10個の類のうちで，射線類は何個か？ゼロ類は何個か？射線類の互いに共役な元については，p_{ij} も計算せよ。

（3） 既約な射線表現は何個あるか？それらの次元を定めよ。

（4） 射線類に対して定義される行列

$$\hat{C}_i = \sum_j p_{ij} D^{(\sigma)}(j)$$

について行列の積を計算し，その結果が次のようになることを示せ。

	$\hat{C}_1$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_4$
$\hat{C}_1$	$\hat{C}_1$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_4$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_1$	$-\hat{C}_3$	$\hat{C}_4$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$-\hat{C}_3$	$2\hat{C}_1-2\hat{C}_2$	0
$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_4$	0	$2\hat{C}_1+2\hat{C}_2$

（5） 設問(4)の結果から類定数が知られているので，これを利用すると，既約表現の指標を求めることができる。記号を簡単にするために

$$h_i\ \chi^{(\sigma)}(i) = x_i$$

とおけば，(4.53)式は

$$x_i\ x_j = 2 \sum_k c_{ij}^{\ k}\ x_k$$

となる（今は，どの表現についても $d_\sigma=2$ である）。たとえば，$\hat{C}_2$ と $\hat{C}_2$ の積が

$$\hat{C}_2^2 = \hat{C}_1$$

であることに対応して，

$$x_2^2 = 2x_1 = 4$$

が得られ，これから

$$x_2 = \pm 2$$

であることが分かる。他の積演算の結果も利用することにより，４個の既約

表現の指標を決定せよ。

（6） 既約表現の表現行列は，101ページ以降に述べられている手法を使って求められる。群 D_{4h} をその不変部分群 D_{2d} により

$$D_{4h} = D_{2d} + I\ D_{2d}$$

と剰余類分解し，点群 D_{2d} の５個の既約表現から誘導表現を作れ。

乗数系の表から分かるように，部分群 D_{2d} の元については，乗数がすべて１になっている。したがって，D_{2d} のベクトル表現（普通の表現）を種にして D_{4h} の射線表現を構成することができる。

（7） ２価表現の場合には，乗数として 2π 回転による付加因子を考慮しなければならない。単なる幾何学的考察だけからこの判断をするのはむずかしいので，スピン関数 α, β に対する回転行列(7.9)を用いて，その行列積を調べるのがよい。

第 5 章

[問題 5.10]　C_{4v} の対称性の下で２重に縮退したエネルギー準位にいる電子に対して，一様な電場を x 方向にかけた。

（1） 摂動を受けたハミルトニアンの対称性は，どんな群により記述されるか？

（2） この電場により，縮退は解けるか？

[問題 5.11]　C_{6v} の対称性の下での光吸収の選択則を求めよ。

[問題 5.12]　C_{4v} の対称性の下で２重縮退したエネルギー準位を考えよう。(5.25)に示した９個の演算子の中で，行列要素がゼロでないのはどの演算子か？

[問題 5.13]　ハミルトニアン H の固有値と固有関数をそれぞれ E_n，ψ_n としよう。このとき，

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad (n = 1, 2, \cdots)$$

が成り立つ。このような関数 d 個の組 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots \psi_d\}$ は，ハミルトニアンの対称操作群 $\mathcal{G}$ の d 次元表現をなす。群元 R とハミルトニアン H の可換性

$$RH = HR$$

に対応して，表現行列は

$$D(R)\ \hat{E} = \hat{E}\ D(R)$$

を満たす。ここに，エネルギーの行列 $\hat{E}$ は

$$\hat{E} = \begin{bmatrix} E_1 & & & 0 \\ & E_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & E_d \end{bmatrix}$$

により定義される対角行列である。もしも表現 D が既約ならば，すべての対角要素 E_n が等しくなければならないことを示せ。

[問題 5.14]　２個の関数 f, g に射影演算子を作用させることにより，２組の基底関数

$$F_l^{(\alpha)} \equiv P_{l(m)}^{(\alpha)} f$$
$$G_l^{(\alpha)} \equiv P_{l(m')}^{(\alpha)} g$$

を用意した。この基底関数は，どちらも既約表現 $D^{(\alpha)}$ の l 番目の列に属する。このとき，ハミルトニアン H の行列要素について

$$(F_l^{(\alpha)}, H G_l^{(\alpha)}) = (f, H P_{m(m')}^{(\alpha)} g) = (P_{m'(m)}^{(\alpha)} f, H g)$$

が成り立つことを示せ。一般に射影演算子を作用させて得られる基底関数は多くの項から成るが，この結果を使うと，行列要素の計算を簡略化できる。

第 6 章

[問題 6.1]　ウィグナー係数が次の性質をもつことを示せ。

$$\langle JM \mid J'M'k\,-q\rangle = (-1)^{J'-J-q}\sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}}\,\langle J'M' \mid JMkq\rangle$$

[問題 6.2]　角運動量演算子 J_z の対角行列要素

$$\langle JM \mid J_z \mid JM\rangle$$

を計算することにより，$\boldsymbol{J}$ の還元行列要素が

$$\langle J \| \boldsymbol{J} \| J\rangle = \sqrt{J(J+1)(2J+1)}$$

で与えられることを示せ。演算子 J_z が $T_0^{(1)}$ のように変換することに注意せよ。必要なウィグナー係数については，6-3 表を見よ。

[問題 6.3]　運動量演算子 $\boldsymbol{p}$ の還元行列要素が(6.108b)により与えられることを示せ。

ヒント：行列要素 $\langle \alpha l\,0 \mid p_z \mid \alpha' l'\,0\rangle$ を球座標により計算するとよい。球座標では

$$p_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} = -\mathrm{i}\hbar\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

となる。また，ルジャンドル多項式 $P_l(x)$ は，漸化式

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}P_l(x)}{\mathrm{d}x} = l\left(P_{l-1}(x) - x\,P_l(x)\right)$$

$$= (l+1)\left(x\,P_l(x) - P_{l+1}(x)\right)$$

を満たす。

[問題 6.4]　既約テンソル演算子 $\mathbf{C}^{(2)}(\theta,\varphi)$ の成分が以下の式で与えられることを確かめよ。

$$C_0^{(2)}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right),$$

$$C_{\pm1}^{(2)}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{1}{6}}\;3\sin\theta\,\cos\theta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\varphi},$$

$$C_{\pm2}^{(2)}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{24}}\;3\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{\pm2\mathrm{i}\varphi}.$$

[問題 6.5]　テンソル演算子 $\mathbf{C}^{(2)}(\boldsymbol{J})$ の５成分のあらわな形が，以下のようになることを，(6.119a, b) および交換関係 (6.25) を用いて確かめよ。

$$C_0^{(2)}(\boldsymbol{J}) = \frac{1}{2}\left(3J_z^2 - J(J+1)\right),$$

$$C_{\pm 1}^{(2)}(\boldsymbol{J}) = \mp\sqrt{\frac{3}{8}}\left(J_z(J_x \pm \mathrm{i}J_y) + (J_x \pm \mathrm{i}J_y)J_z\right),$$

$$C_{\pm 2}^{(2)}(\boldsymbol{J}) = \sqrt{\frac{3}{8}}\,(J_x \pm \mathrm{i}J_y)^2 .$$

[問題 6.6]　２階の既約テンソル演算子の例として，本文では，４極モーメント $\mathbf{Q}^{(2)}$ が挙げられている (p.145)。その５つの成分をあらわに書けば次のようになることを確かめよ。

$$Q_0^{(2)} = \frac{3}{2}\,Q_{zz},$$

$$Q_{\pm 1}^{(2)} = \mp\sqrt{\frac{3}{2}}\,(Q_{zx} \pm \mathrm{i}Q_{zy}),$$

$$Q_{\pm 2}^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{8}}\,(Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2\mathrm{i}Q_{xy}).$$

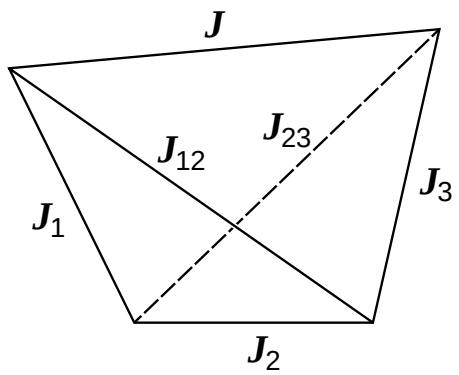
[問題 6.7]　ラカー係数 $W(J_1J_2JJ_3;J_{12}J_{23})$ は，定義により

$$W(J_1J_2JJ_3;J_{12}J_{23})\sqrt{(2J_{12}+1)(2J_{23}+1)}$$

$$= \sum_{\substack{M_1M_2M_3\\ M_{12}M_{23}}} \langle JM \mid J_{12}M_{12}J_3M_3\rangle\langle J_{12}M_{12} \mid J_1M_1J_2M_2\rangle$$

$$\times\ \langle J_2M_2J_3M_3 \mid J_{23}M_{23}\rangle\langle J_1M_1J_{23}M_{23} \mid JM\rangle$$

で与えられる。このラカー係数は，図に示すような四面体と結びつけると分かりやすい。４つの面の一つひとつが１回の角運動量合成に対応していることを確かめよ。



[問題 6.8]　次のような特別の場合について，ラカー係数の値を確かめよ。

$$W(ab0c\,;ca) \;=\; \frac{1}{\sqrt{(2a+1)(2c+1)}}\;,$$

$$W(ab1c\,;ca) \;=\; \frac{a(a+1)\;+\;c(c+1)\;-\;b(b+1)}{2\sqrt{a(a+1)(2a+1)c(c+1)(2c+1)}}\;.$$

[問題 6.9]　ウィグナー係数の正規直交性(6.84a,b)を用いて，ラカー係数が

$$\sum_{M_1M_2M_{23}} \langle J_{12}M_{12}\,|\,J_1M_1J_2M_2\rangle\langle J_2M_2J_3M_3\,|\,J_{23}M_{23}\rangle\langle J_1M_1J_{23}M_{23}\,|\,JM\rangle$$

$$=\;\sqrt{(2J_{12}+1)(2J_{23}+1)}\;\;W(J_1J_2JJ_3\,;J_{12}J_{23})\;\langle J_{12}M_{12}J_3M_3\,|\,JM\rangle$$

を満たすことを示せ。還元行列要素(6.139a,b)は，この関係式を用いて導かれる。

[問題 6.10]　本文では，スカラー積 $\mathbf{T}^{(k)}\cdot\mathbf{U}^{(k)}$ をそのまま直接に計算している。その結果(6.137)は，以下のように，(6.139a,b)式を経由する別法により導くこともできる。

問題とする行列要素は，次のように変形できる。

$$\langle\gamma_1\gamma_2J_1J_2JM\,|\,\mathbf{T}^{(k)}\cdot\mathbf{U}^{(k)}\,|\,\gamma_1'\gamma_2'J_1'J_2'J'M'\rangle$$

$$=\;\sum_q\;(-1)^q\;\langle\gamma_1\gamma_2J_1J_2JM\,|\,T_q^{(k)}\;\;U_{-q}^{(k)}\,|\,\gamma_1'\gamma_2'J_1'J_2'J'M'\rangle$$

$$=\;\sum_q\;(-1)^q\sum_{J''M''}\;\langle\gamma_1J_1J_2JM\,|\,T_q^{(k)}\,|\,\gamma_1'J_1'J_2J''M''\rangle$$

$$\times\;\langle\gamma_2J_1'J_2J''M''\,|\,U_{-q}^{(k)}\,|\,\gamma_2'J_1'J_2'J'M'\rangle$$

ただし，ここでは，J_1' と J_2 を合成して得られる状態 $|J''M''\rangle$ が完全系を成すことを使った。

(1)　上の式の中の２個の行列要素について，それぞれウィグナー-エッカートの定理を適用せよ。還元行列要素は，(6.139a,b)のように変形できる。

(2)　ラカー係数の性質(6.133)，ならびにウィグナー係数とラカー係数の種々の対称性を利用して，(6.137)を導け。

[問題 6.11]　４極モーメントに対する取扱い(p.151-152)と同様にして，電場勾配テンソル(6.142)の等価演算子が

$$(\nabla \boldsymbol{E})_{\alpha\beta} = \frac{-3\,|e|\,q_J}{J(2J-1)} \left(\frac{J_\alpha J_\beta + J_\beta J_\alpha}{2} - \delta_{\alpha\beta}\,\frac{1}{3}\,J(J+1) \right)$$

により与えられることを示せ。

ヒント：電場勾配テンソルとその成分は

$$(\nabla \boldsymbol{E})^{(2)} = \frac{|e|}{r^3}\,\mathbf{C}^{(2)}(\theta, \varphi)\,,$$

$$(\nabla \boldsymbol{E})^{(2)}_0 = \frac{1}{2}\,(\nabla \boldsymbol{E})_{zz}$$

により定義されている。

[問題 6.12]　本文では，原子核と電子の相互作用エネルギー H_Q の期待値を，ラカー係数を利用して求めている(p.157-158)。この計算を確かめよ。

[問題 6.13]　エルミートなテンソル演算子に対して，還元行列要素(6.139a,b)が対称性(6.106)を備えていることを示せ。

[問題 6.14]　p^2 電子配置でのエネルギー項値が§6.16の末尾に与えられている。これを確かめよ。

[問題 6.15]　p^3 電子配置での項値を，(6.180)式と6-5表の c.f.p. を利用して求めよ。

[問題 6.16]　これは，演算子ルジャンドル多項式 $P_k(\boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2)$ の漸化式(p.156)に関する問題である。

(1)　角運動量演算子の交換関係(6.26)を用いて

$$[J_+,\ J_-^n] = 2n\,J_z\,J_-^{n-1} + n(n-1)\,J_-^{n-1}$$

$$[J_-,\ J_+^n] = -2n\,J_z\,J_+^{n-1} + n(n-1)\,J_+^{n-1}$$

を帰納法により証明せよ。

（2） 次に

$$J_z\, C_k^{(k)}(\boldsymbol{J}) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2k+1}}\; C_k^{(k+1)}(\boldsymbol{J}) \;+\; \frac{k}{2}\, C_k^{(k)}(\boldsymbol{J})$$

$$J_z\, C_{k-1}^{(k)}(\boldsymbol{J}) \;=\; \frac{2\sqrt{k}}{2k+1}\; C_{k-1}^{(k+1)}(\boldsymbol{J}) \;+\; \frac{k-1}{2}\, C_{k-1}^{(k)}(\boldsymbol{J})$$

$$+\; \frac{\sqrt{2k-1}}{2k+1}\left[\, J(J+1) \;+\; \frac{1-k^2}{4}\,\right] C_{k-1}^{(k-1)}(\boldsymbol{J})$$

を示せ。

（3） 1階のテンソル $\mathbf{C}^{(1)}(\boldsymbol{J})$ と k 階のテンソル $\mathbf{C}^{(k)}(\boldsymbol{J})$ の積は，角運動量合成の考え方と同様にして，$|k-1| \sim k+1$ 階のテンソルの和の形

$$C_m^{(1)}(\boldsymbol{J})\; C_q^{(k)}(\boldsymbol{J}) \;=\; \sum_{\kappa=|k-1|}^{k+1} A_\kappa(J)\; C_{m+q}^{(\kappa)}(\boldsymbol{J})\; \langle \kappa\, m{+}q \mid 1m\, kq \rangle$$

に表せるはずである。ここで特に $m=0,\ q=k-1$ の場合を考えることにより，右辺のスカラー量 $A_\kappa(J)$ を決定せよ。ウィグナー係数 $\langle \kappa\, k\text{-}1 \mid 10\, k\, k\text{-}1 \rangle$ の値は，6-3表に与えられている。

（4） 次に

$$(\boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2)\;\; P_k(\boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2) \;=\; \sum_m \sum_q\; (-)^m\; C_m^{(1)}(\boldsymbol{J}_1)\; C_{-m}^{(1)}(\boldsymbol{J}_2)$$

$$\times\quad (-)^q\, C_q^{(k)}(\boldsymbol{J}_1)\; C_{-q}^{(k)}(\boldsymbol{J}_2)$$

を計算することにより，この右辺が

$$=\; \sum_{\kappa=|k-1|}^{k+1} (-)^{k+1-\kappa}\; A_\kappa(J_1)\; A_\kappa(J_2)\; P_\kappa(\boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{J}_2)$$

に等しいことを示せ。

（5） 以上の結果を用いて，156ページの漸化式を証明せよ。

第 7 章

[問題 7.1]　点群 D_{2d} について，

（1） 群表を作成せよ。

（2） ５つの類

$$\mathcal{C}_1 = \{ E \}$$
$$\mathcal{C}_2 = \{ 2 I C_4 \}$$
$$\mathcal{C}_3 = \{ C_4^2 \}$$
$$\mathcal{C}_4 = \{ 2 C_2' \}$$
$$\mathcal{C}_5 = \{ 2\sigma_d \}$$

について，類の積を計算せよ。

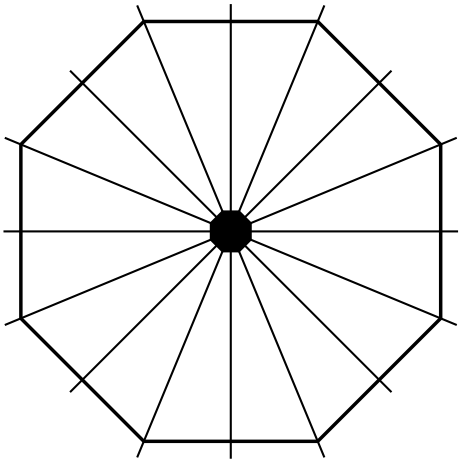
（3） この群が C_{4v} に同型であることを示せ。

（4） ４個の不変真部分群を持つことを示せ。

（5） 7-1 表に与えられている指標が第１種と第２種の直交性を満たすことを確かめよ。

（6） ２価表現の指標が C_4^2，$2 C_2'$，$2\sigma_d$ について 0 になる理由を説明せよ。

[問題 7.2]　図のような正八角形について，その対称操作群を考えよう。



（1） 正八角形を不変に保つ対称操作をすべて挙げよ。

（2） この群のシェーンフリス記号を示せ。

（3） この群は何個の類をもつか？

（4） 既約表現の個数と次元を決定せよ。

[問題 7.3]　関数 xyz が群 O_h の既約表現 A_{2u} に従って変換することを確かめよ。同じ関数は，群 T_d のどの既約表現に属するか？ 群 O_h と T_d の指標については，巻末の表（付録Ｂ）を参照せよ。

[問題 7.4]　立方対称な環境の下では，３個の波動関数

$$\{ xy\, f(r),\ yz\, f(r),\ zx\, f(r) \}$$

は，３重に縮退したエネルギー準位を与える。

（1） これらの関数は，群 O_h のどの既約表現に属するか？

（2） 対称性 D_{2d} をもった摂動が加えられたとき，３重の縮退は，どのように

解けるか？

[問題 7.5]　上の波動関数について，こんどは電子のスピンも含めて考えよう。
（1） O_h の対称性の下でスピン軌道相互作用を考慮すると，エネルギー準位の縮退はどのように解けるか？
（2） そこへさらに D_{2d} の対称性をもった摂動が加えられたとしよう。スピン軌道相互作用と摂動の両方の影響により，エネルギー準位の縮退がどのように変化するかを調べよ。

[問題 7.6]　２価表現と２価表現の積表現が１価表現であることを示せ。

[問題 7.7]　7-2 表を参考にして，スピン関数 α, β を含む波動関数

$$u = (x + iy)\beta + z\alpha$$

が，回転操作 C_{4z}（z 軸のまわりの 90°回転）と C_{2y}（y 軸のまわりの 180°回転）によりどのように変換するかを調べよ。

[問題 7.8]　7-6 図に示すように，水平面内にあって互いに角度 γ を成す２回回転軸を A, B としよう。
（1） 連続した 180°回転操作 AB（はじめに回転 B を行い，つぎに回転 A を行う）が，z 軸のまわりの角度 -2γ の回転 $R_z(-2\gamma)$ に等しいことを，幾何学的な考察により示せ。
（2） ２重群の場合には，合成操作が 2π 回転を含むことがありうる。これを正確に調べるには，スピン回転行列(7.9)についてその行列積を計算するのがよい。スピン回転行列 $-i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}$ は，どんな回転を記述するか？
（3） 上記の連続回転 AB が，２重群では $R_z(2\pi-2\gamma)$ に等しいことを示せ。
（4） これにより

$$R_x(\pi)\ R_y(\pi) = R_z(\pi),$$
$$R_y(\pi)\ R_x(\pi) = R_z(3\pi) = \bar{R}_z(\pi)$$

を示せ。

[問題 7.9]　直積群 $D_{2d} \times C_i$ の名前を示せ。

第 8 章

[問題 8.5]　ベンゼン分子 C_6H_6 の２個の水素原子をメチル基(CH_3)で置換すると，ジメチルベンゼン，すなわちキシレンが得られる。キシレンは，置換基の相対的な位置関係により，３個の異性体をもつ。そのうちの p-キシレンでは，向かい合った炭素原子 1，4 の水素 H がメチル基 CH_3 で置換される(8-3図)。

（1）§8.3に述べたベンゼンの分子軌道モデルを p-キシレンに拡張する簡単なモデルとして，置換基のついた炭素原子上のクーロン積分 α を α' と変更することが考えられる。１次摂動論により p-キシレンのエネルギー準位を計算せよ。

（2）p-キシレンの対称操作群の名前を示せ。

（3）メチル基の置換による対称性の低下に伴って，ベンゼンの分子軌道の既約表現名がどのように付けかえられるか？

[問題 8.6]　8-5表に示した関係を，$l = 3, 4$ の場合について確かめよ。

[問題 8.7]　配位子場によるポテンシャル(8.22)について，

（1）このポテンシャルが，

$$C_0^{(4)}(\theta, \varphi) = \frac{1}{8}\left(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3\right),$$

$$C_{\pm 4}^{(4)}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{8!}}\, 105 \sin^4\theta\, e^{\pm 4 i\varphi}$$

を用いて，(8.24)のように書けることを示せ。

（2）ハミルトニアン(8.24)の行列要素を計算し，(8.25)を確かめよ。行列要素の計算方法は，本文に述べられている。

（3）行列(8.25)の固有値と固有ベクトルが(8.26,27)により与えられることを示せ。

[問題 8.8]　配位子場ポテンシャル(8.22)に摂動

$$V' = D' C_0^{(2)}(\theta, \varphi) = \frac{D'}{2}\left(3z^2 - r^2\right)$$

が加えられたとしよう。このときの 3d 電子のエネルギー準位を求めよ。

[問題 8.9]　本文に述べられているように(p.207)，12個の 2pπ 軌道から，既約表現 T_{1g}，T_{2g}，T_{1u}，T_{2u} が得られる。このうち，T_{2g} に対する基底関数は本文に与えられている。それ以外の３個の既約表現の基底関数を示せ。

[問題 8.10]　(8.32)に示されている結果を，本文に書かれている方針に従って導け。たとえば，d^2 電子配置の基底状態 ^3F は，１個のスレイター行列式 $|\phi(\frac{1}{2},2),\phi(\frac{1}{2},1)|$ により表される。この波動関数を用いて，ポテンシャルエネルギー(8.25)の期待値を計算せよ。

[問題 8.11]　問題8.7に示されている $C_{\pm 4}^{(4)}(\theta,\varphi)$ と $C_0^{(4)}(\theta,\varphi)$ を出発点として，$C_{\pm 4}^{(4)}(\boldsymbol{L})$ と $C_0^{(4)}(\boldsymbol{L})$ のあらわな形を求め，(8.31)式の２番目の等号を確かめよ。

(6.119a)を使えば，$C_{\pm 4}^{(4)}(\boldsymbol{L})$ は容易に得られる。ところが，$C_0^{(4)}(\boldsymbol{L})$ については，本文に述べられているように，対称化の作業が必要である(p.151)。したがって，

$$z^2\, r^2 \;\to\; L_z^2\, \boldsymbol{L}^2$$

と置き換えるのは正しくない。なぜなら，L_z と $\boldsymbol{L}$ が非可換だからである。
正しくは，L_z と $\boldsymbol{L}$ について完全に対称化を行って

$$z^2\, r^2 \;\to\; \frac{1}{6}\sum_{\alpha}\Big(\; L_z^2\, L_\alpha^2 \;+\; L_\alpha^2\, L_z^2 \;+\; L_z\, L_\alpha^2\, L_z \;+\; L_z L_\alpha L_z L_\alpha + L_\alpha L_z L_\alpha L_z \;+\; L_\alpha L_z^2 L_\alpha \;\Big)$$

と置き換える。右辺のはじめの３項はどれも $L_z^2\, \boldsymbol{L}^2$ を与えるが，残りの３項は，交換関係(6.20)を利用して，まともに計算する必要がある。その結果は，全体として

$$L_z^2\, \boldsymbol{L}^2 \;+\; \frac{1}{6}\, \boldsymbol{L}^2 \;-\; \frac{5}{6}\, L_z^2$$

となる。これと同様に，r^4 も次のように置き換える。

$$r^4 \;\to\; \frac{1}{3}\sum_{\alpha}\sum_{\beta}\Big(\; L_\alpha^2 L_\beta^2 \;+\; L_\alpha L_\beta^2 L_\alpha + L_\alpha L_\beta L_\alpha L_\beta \;\Big)$$

[問題 8.12]　位置 $\boldsymbol{\eta}$ のところに原子軌道関数 ϕ を置くと，原点から見た波動関数は

$$f(\boldsymbol{r}) \;=\; \phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\eta})$$

と表される。

(1)　この波動関数に対称操作 R を施すと，その結果が

$$R\, f(\boldsymbol{r}) \;=\; [R\phi](\boldsymbol{r}-R\boldsymbol{\eta})$$

となることを示せ。

(2)　上の結果と，(8.15)式の

$$C_6\, \phi_k \;=\; \phi_{k+1}$$

とを比較せよ。

第 9 章

[問題 9.7]　正三角形の各頂点に炭素原子が並んだ分子を仮りに考えよう。

（1） この分子の振動の自由度はいくつか？

（2） 分子振動は，群 C_{3v} のどの既約表現に属するか？

[問題 9.8]　ベンゼン分子 C_6H_6 について，水素原子を無視して，炭素原子の骨格がどのように振動するかを考えよう。

（1） 振動の自由度はいくつか？

（2） ６個の炭素原子の振動により発生する規準モードは，群 D_{6h} のどの既約表現に属するか？

（3） そのうち，赤外活性なモードはどれか？

　　ラマン活性なモードはどれか？

[問題 9.9]　(9.1)式の力定数が，規準振動の振動数と固有ベクトルを用いて

$$\Phi\begin{pmatrix} k\,l \\ \alpha\beta \end{pmatrix} = \sqrt{m_k\, m_l}\ \sum_s\ \omega_s^2\ e_{k\alpha}^{(s)}\ e_{l\beta}^{(s)}$$

と表せることを示せ。

次に，この結果を(9.1)に代入することにより，全系の力学的エネルギーが(9.10)のように表せることを示せ。

[問題 9.10]　8-6図に示した MX_6 分子の規準振動については，問題9.5で考察した。この分子が何らかの理由により垂直方向にわずかに押し縮められたとしよう。そのような分子の変形を赤外吸収またはラマン散乱の実験により検出する可能性を議論せよ。

ヒント： この変形は，分子の対称性を O_h から D_{4h} に低下させる。

[問題 9.11]　ベンゼン分子において，分子軌道 e_{1g} の２重縮退を破るのはどんな振動モードか？

[問題 9.12]　対称操作による原子変位の変換は，電子座標の変換に比べて分かりにくい。これは，対称操作により原子自身がその位置を変えるからである。

（1） 9-2図を別紙に描き写し，k 番目の原子を勝手な方向に少しだけ変位させよ。次に，その図全体を 90°回転せよ。回転後の図と回転前の図を比較せよ。

（2） 回転操作 R による原子変位 $\boldsymbol{u}_l$ の変換は

$$R\,\boldsymbol{u}_l = \boldsymbol{R}\,\boldsymbol{u}_{R^{-1}(l)}$$

により定義される。左辺の $R\,\boldsymbol{u}_l$ は，変換後の配置における l 番目の原子の変位を意味する。右辺の $\boldsymbol{R}$ は3行3列の直交行列である。この式は，電子の問題での(2.18,19)式に相当する。設問(1)で得られた図に照らし合わせて，上の式の意味を考えよ。

（3） 電子座標の関数の変換が(3.32)あるいは(3.33)により定義されるのと同様に，原子変位 $\boldsymbol{u}_l$ の関数 $f(\boldsymbol{u}_l)$ の変換も

$$P_R\ f(\boldsymbol{u}_l) = f(R^{-1}\boldsymbol{u}_l)$$

により定義される。これから(9.11)を導け。

（4） 問題8.12の結果と(9.11)とを比較せよ。

第 10 章

[問題 10.3]　10-1図(b)に示した面心立方格子について，その単位胞の体積

$$\Omega = \boldsymbol{t}_1 \cdot (\boldsymbol{t}_2 \times \boldsymbol{t}_3)$$

を計算せよ。

[問題 10.4]　(10.6)式を確かめよ。

[問題 10.5]　対称操作 $\{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}$ を並進操作 $\{\varepsilon \mid \boldsymbol{\eta}\}$ により変形して得られる操作は

$$\{\varepsilon \mid \boldsymbol{\eta}\}\ \{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}\ \{\varepsilon \mid -\boldsymbol{\eta}\}$$

である。

（1） その幾何学的意味を説明せよ。

（2） 乗算規則(10.5)により上の積を計算し，その結果が $\{\alpha \mid \boldsymbol{b} + \boldsymbol{\eta} - \alpha\boldsymbol{\eta}\}$ となることを示せ。

[問題 10.6]　空間反転操作 $\{I \mid \boldsymbol{b}\}$ に対して

$$\{I \mid \boldsymbol{b}\}^2 = \{\varepsilon \mid 0\},$$
$$\{I \mid \boldsymbol{b}\}^{-1} = \{I \mid \boldsymbol{b}\}$$

が成り立つことをを示せ。

[問題 10.7]　空間群の対称操作 $\{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}$ が波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ をどのように変換するかは，(10.9)式により定義されている。この定義が乗算規則(10.5)とつじつまの合ったものであること，すなわち

$$\{\alpha_2 \mid \boldsymbol{b}_2\}\ \{\alpha_1 \mid \boldsymbol{b}_1\}\ f(\boldsymbol{r}) = f((\alpha_2\alpha_1)^{-1}(\boldsymbol{r} - \alpha_2\boldsymbol{b}_1 - \boldsymbol{b}_2))$$

が成り立つことを示せ。いきなりこれを示すことが難しいならば，手始めに，もっと簡単な合成操作

$$\{\varepsilon \mid \boldsymbol{b}\}\ \{\alpha \mid 0\} = \{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}$$

に対して

$$\{\alpha \mid 0\}\ f(\boldsymbol{r}) = f(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}),$$
$$\{\varepsilon \mid \boldsymbol{b}\}\ f(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{b})$$

を利用して上の関係式を証明せよ。

[問題 10.8]　以下の設問は，らせんと映進に関するものである。

（1） 単なる回転 $\{C\,|\,0\}$ は，原点を適当なベクトル $\boldsymbol{\eta}$ だけずらして見れば，

$$\{\varepsilon\,|\,\boldsymbol{\eta}\}\ \{C\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,-\boldsymbol{\eta}\}$$

となる。これは，見かけの上では“らせん”である。この“らせん”の並進ベクトルが回転軸に垂直であることを示せ。ベクトル $\boldsymbol{\eta}$ を２つの成分に分けて

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}_{\parallel} + \boldsymbol{\eta}_{\perp}$$

とすると分かりやすい。

（2） 上の結果に基づいて，本来のらせんは，その並進ベクトルが回転軸に平行であることを示せ。

（3） これと同様に，単なる鏡映 $\{\sigma\,|\,0\}$ を“映進”

$$\{\varepsilon\,|\,\boldsymbol{\eta}\}\ \{\sigma\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,-\boldsymbol{\eta}\}$$

と見ることもできる。この“映進”の並進ベクトルが鏡映面に垂直であることを示せ。

（4） この結果は，本来の映進の並進ベクトルについて，どんなことを意味するか？

（5） 以上の考察は，回映または回反にもあてはめることができる。

ルチル構造の場合について，

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{t}_2/2 + \boldsymbol{t}_3/4$$

とおいて

$$\{\varepsilon\,|\,\boldsymbol{\eta}\}\ \{S_4\,|\,0\}\ \{\varepsilon\,|\,-\boldsymbol{\eta}\}$$

を計算せよ。

[問題 10.9]　ルチル構造の対称操作について，それらが波動関数 $f(x,y,z)$ をどのように変換するかを調べよ。たとえば，

$$\{C_4\,|\,\boldsymbol{\tau}\}\ f(x,y,z) = f(y-a/2,\ a/2-x,\ z-c/2),$$
$$\{C_{2x}\,|\,\boldsymbol{\tau}\}\ f(x,y,z) = f(x-a/2,\ a/2-y,\ c/2-z)$$
$$\{C_{2y}\,|\,\boldsymbol{\tau}\}\ f(x,y,z) = f(a/2-x,\ y-a/2,\ c/2-z)$$

となることを示せ。

[問題 10.10]　(10.12)式の積を計算し，その結果が並進操作 $\{\varepsilon\,|\,\alpha\boldsymbol{t}_n\}$ に等しいことを示せ。

この結果は，基本並進ベクトル $\boldsymbol{t}_n$ が回転されてもやはり基本並進ベクトルであることを意味しており，空間群とその表現の理論において重要な意味をもつ。

[問題 10.11]　10-6図には14個のブラベー格子が示されている。この図から分かるように，直方格子には４種類があるが，正方格子には単純格子(P)，体心格子(I)の２種類しかない。正方底心格子と正方面心格子が不要な理由を説明せよ。

[問題 10.12]　ベクトル恒等式

$$\boldsymbol{a} \times (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{b} - (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b})\boldsymbol{c}$$

を用いて，逆格子の単位胞体積(10.19)を計算せよ。

[問題 10.13]　10-7図(b)に示す面心立方格子のブリルアン域が，逆空間内で

$$\Omega' = 32\pi^3 / a^3$$

だけの体積を占めることを示せ。

[問題 10.14]　関数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ がブロッホの定理(10.26)を満たすとき，

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})\,\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

が周期関数であることを示せ。

[問題 10.15]　原子軌道関数（あるいは局在した波動関数）$a(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t}_n)$ の重ね合わせにより構成される波動関数(10.28)がブロッホ関数であることを示せ。

[問題 10.16]　空間群の対称操作 $\{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}$ により，平面波 $\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})$ が

$$\{\alpha \mid \boldsymbol{b}\}\ \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) = \exp(-\mathrm{i}\alpha\boldsymbol{k} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{b}))$$

のように変換することを示せ。

[問題 10.17]　§10.8に述べられている議論の具体例として，平面波

$$f(\boldsymbol{r}) = \exp(-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}) \cdot \boldsymbol{r})$$

がルチル構造の16個の対称操作によりどのように変換されるかを調べ，得られる16個の平面波を，その波数ベクトルにより分類せよ。ただし，ベクトル $\boldsymbol{k}$ は

$$\boldsymbol{k} = (0,\ k,\ 0)$$

であり，また，$\boldsymbol{K}$ は(10.18)式のような任意の逆格子ベクトルである。

[問題 10.18]　ルチル構造について，$\boldsymbol{k}$ ＝（0，k，0）での $\boldsymbol{k}$ 群の既約表現の指標を示せ。次に，以下に示す４個の平面波の対称性を調べよ。これらは，それぞれ，どの既約表現に属するか？

$$f_1(\boldsymbol{r}) = e^{-iky}\sin(2\pi x/a)$$
$$f_2(\boldsymbol{r}) = e^{-iky}\sin(2\pi z/c)$$
$$f_3(\boldsymbol{r}) = e^{-iky}\sin(2\pi y/a)$$
$$f_4(\boldsymbol{r}) = e^{-iky}\sin(2\pi y/a)\sin(2\pi z/c)$$

[問題 10.19]　10-7図(b)に示す面心立方格子のブリルアン域で，W 点は D_{2d} の対称性をもつ。ブリルアン域境界面上で W と名づけることのできる点は全部で何個あるか？そのうち，図中に W と記されている点と逆格子ベクトルの違いを除き同一な点は何個あるか？それらの点の逆空間内での座標を示せ。

[問題 10.20]　10-7図(c)に示す体心立方格子のブリルアン域で，P 点について上と同じ問いに答えよ。

[問題 10.21]　非共型群の既約表現を求める例として，本文では，ルチル構造の X 点を取り上げた。この場合について，商群 $\mathcal{G}(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ の代表元が 10-3表のように類別されることを確認せよ。

ここでは，とくに，並進 $\boldsymbol{t}_2$ を含む操作と含まない操作が互いに共役かどうかを見分けるのがポイントである。

[問題 10.22]　(10.45)に示した基底関数が 10-4表の表現行列に従って変換することを確かめよ。

[問題 10.23]　射影演算子の方法(§5.6)により，２個の平面波

$$\exp(i\pi y/a),\quad \exp[i\pi(y/a+2z/c)]$$

から(10.45)の基底関数を生成せよ。

[問題 10.24]　(10.51)式を検証せよ。

[問題 10.25]　§4.4 の例1(p.102-103)では，2次元空間群 Pma の $\boldsymbol{k}=(\pi/a, 0)$ での既約表現を射線表現の理論により取り扱っている。
この問題をヘリングの方法により解いてみよう。

群 Pma は，4-2図から分かるように，4個の代表元

$$E = \{\varepsilon \mid 0\},\quad I = \{I \mid \boldsymbol{\tau}\},\quad m = \{m_x \mid 0\},\quad g = \{m_y \mid \boldsymbol{\tau}\}$$

をもつ。ただし，$\boldsymbol{\tau}=(a/2, 0)$ である。

(1) $\boldsymbol{k}=(\pi/a, 0)$ に対する $\mathcal{G}(\boldsymbol{k})$ の代表元を示せ。

(2) この場合の並進群 $T(\boldsymbol{k})$ は，どんな群か？

(3) 上の4個の代表元にさらに次の4個

$$E' = \{\varepsilon \mid \boldsymbol{t}_1\},\quad I' = E'I,\quad m' = E'm,\quad g' = E'g$$

を加えることにより，商群 $\mathcal{G}(\boldsymbol{k})/T(\boldsymbol{k})$ が得られる。この商群の群表を作成せよ。8個の元を次の順序に並べるとよい。

$$E,\ g,\ E',\ g',\ I,\ I',\ m,\ m'$$

(4) この商群はどの点群に同型か？

(5) 何個の類をもつか？

(6) 何個の既約表現をもつか？それらの次元を定めよ。

(7) 既約表現の指標を求めよ。

(8) そのうちで許されるのはどれか？(10.36) に照らして考えよ。

第 11 章

[問題 11.7]　11-1図(b)は，TlBr のエネルギーバンドを示している。その結晶構造は，CsCl 構造である。

（1） R，Λ，Γ，Δ，X の各点での点群 $\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k})$ の名前を示せ。

（2） このエネルギーバンド図から，次のような適合関係を読み取ることができる。

$R_1 \to \Lambda_1$	$\Gamma_1 \to \Lambda_1$	$\Gamma_1 \to \Delta_1$	$X_1 \to \Delta_1$
$R_{15} \to \Lambda_1 + \Lambda_3$	$\Gamma_{15} \to \Lambda_1 + \Lambda_3$	$\Gamma_{15} \to \Delta_1 + \Delta_5$	$X_4' \to \Delta_1$
$R_{25}' \to \Lambda_1 + \Lambda_3$			$X_5 \to \Delta_5$
			$X_5' \to \Delta_5$

指標の表を見比べることにより，これらの適合関係を確認せよ。空間群 O_h^1 は共型群であるから，点群の既約表現について成り立つ適合関係が，そのままエネルギーバンドの適合関係として使える。

[問題 11.8]　ダイヤモンド構造の X 点での既約表現と基底関数が，11-1 表に与えられている。これらの基底関数の変換の仕方を直接に調べることにより，指標の値を確認せよ。とくに，指標の値が 0 でないところを注意して調べよ。

[問題 11.9]　11-7 図に示す格子振動の分散関係から，ダイヤモンド構造についてどんな適合関係を読み取ることができるか？ それらの適合関係を導け。

ダイヤモンド構造のような非共型群の場合には，適合関係の導出に注意を要することがある。まず，らせんや映進操作に対しては，点群の既約指標に位相因子 $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau})$ を掛けることを忘れてはならない。次に，点群の回転軸が必ずしも結晶軸と一致しないことに注意すべきである。最後に，場合によっては，拡張ブリルアン域を考慮することが必要になる。

ダイヤモンド構造では，(100)方向と（111)方向の適合関係は，容易に導出できる。しかし，(110)方向では，上の注意があてはまる。10-7図(b)の Σ 軸は，拡張ブリルアン域で考えると，P 点（この点は U 点に同じである）を越えて，まっすぐに S 軸に繋がって，X 点に到達するようになっている。したがって，上の位相因子の計算で使うべき $\boldsymbol{k}$ ベクトルは，

$$\boldsymbol{k} = (0, 0, 2\pi/a)$$

では**なくて**

$$\boldsymbol{k} = (2\pi/a, 2\pi/a, 0)$$

である（この両者は，ちょうど逆格子ベクトルだけ異なる）。このことに注意して指標を比較する必要がある。

[問題 11.10]　11-2表に示した指標の値を確認せよ。ここでは，８個の波数ベクトル

$$\boldsymbol{K} = (2\pi/a)(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$$

のうちで，何個が対称操作により不変であるかを数えるだけでよい。

[問題 11.11]　６個の平面波

$$e^{\pm 4\pi i x/a},\ e^{\pm 4\pi i y/a},\ e^{\pm 4\pi i z/a}$$

について，

（1） 上と同じ指標の計算を実行せよ。こんどは，半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ に伴う位相因子も考慮に入れる必要がある。

（2） 得られた６次元表現が

$$\Gamma_2' + \Gamma_{12}' + \Gamma_{25}'$$

と簡約されることを示せ。

（3） 各既約表現の基底関数を射影演算子の方法により求めよ。

[問題 11.12]　NaCl 構造では，Na 原子と Cl 原子がどちらも立方対称の局所対称性を持っているので，対称操作の原点としてどちらの原子を選ぶこともできる。２つの原子を結ぶベクトル $\boldsymbol{\eta}$ は

$$\boldsymbol{\eta} = (a/2,\ a/2,\ a/2)$$

である。§11.5 の議論を NaCl 構造にあてはめよ。そして，11-3表に示されている関係を確かめよ。

[問題 11.13]　ダイヤモンド構造の小表現 L_1 の基底関数 $\psi_1(\boldsymbol{r})$ の代表的な形は

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = \cos[(\pi/a)(x+y+z-3a/8)]$$

である。この関数は，２個のゲルマニウム原子の中点 $\boldsymbol{\tau}/2 = (a/8,\ a/8,\ a/8)$ での空間反転に関して偶関数である。すなわち，

$$\{I \mid \boldsymbol{\tau}\}\ \psi_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(\boldsymbol{r})$$

が成り立つ。これと同等な他の３個の L 点(11-8図)での基底関数 ψ_2，ψ_3，ψ_4 についても，その偶奇性を調べよ。

この例は，小表現の指標が共通の元に対して必ずしも等しくないことを示している。したがって，安易な直感に頼って指標の値を推定するのは危険である。

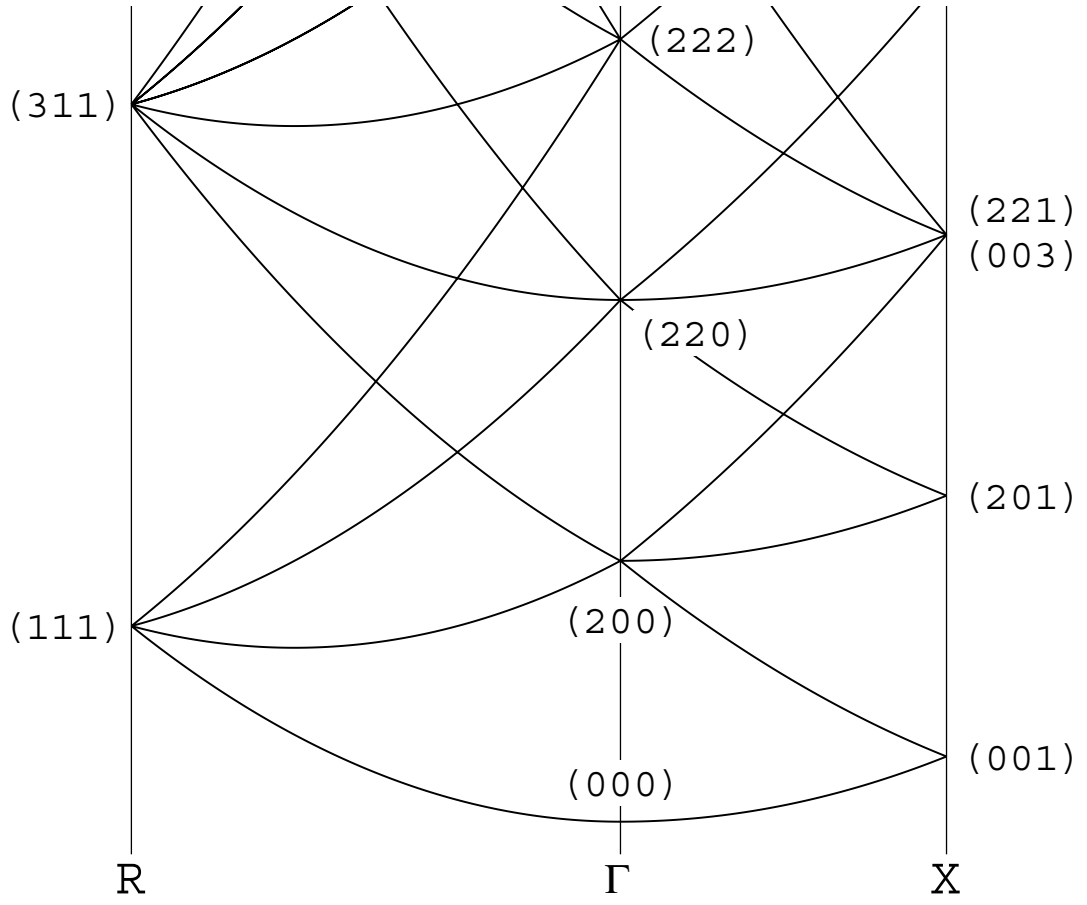
[問題 11.14]　TlBr でのバンド間光遷移の選択則を示せ。
ヒント：積表現 $\Gamma_{15} \times X_1$ および $\Gamma_{15} \times X_5$ を考えよ。

[問題 11.15]　CsCl 構造において，２個の平面波

$$f_1(\boldsymbol{r}) = \exp(i\pi z/a),$$
$$f_2(\boldsymbol{r}) = \exp(-i\pi z/a)$$

からどんな既約表現と基底関数が得られるか？

[問題 11.16]　単純立方の空格子のエネルギーバンドが，図に示されている。これらのエネルギーバンドに，対応する既約表現の名前を記入せよ。



[問題 11.17]　フレンケル励起子の対称性に関する考察（§11.11）は，そのまま，強束縛近似の波動関数（§11.6）および格子振動（§11.7）にあてはめることができる。

例として，格子振動の場合を考えよう。TlBr の Tl 原子の振動により，M 点において M_4' および M_5' の対称性をもった規準振動が発生することを示せ。また，Br 原子の振動からは，どんなモードが発生するか？

ヒント：公式(11.35)で $\boldsymbol{k}=(\pi/a,\ \pi/a,\ 0)$ の場合を考える。ベクトル $\boldsymbol{\eta}_\alpha$ は，今の場合

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathrm{Tl}} = 0 \qquad \text{（Tl 原子に対して）}$$

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathrm{Br}} = (a/2,\ a/2,\ a/2) \qquad \text{（Br 原子に対して）}$$

である。右辺の指標については，今は振動を問題にしているので，240ページの9-1表がそのまま使える。

[問題 11.18]　CsCl 構造での Σ と M の間の適合関係を求めよ。とくに，上の問題で求めた格子振動モードについて，適合関係はどうなっているか？Σ と M の対称操作の対応関係を間違えないように注意せよ。

[問題 11.19]　Ge の格子振動の分散関係(11-7図)に示されている既約表現を，公式(11.35)を用いて導出せよ。半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ を含む操作に対しては，指標の値がゼロであることに注意すると，実質的な計算は簡単である。

[問題 11.20]　フレンケル励起子の理論（§11.11）では，電子励起が１個の分子内で起こることを前提としている。言い換えると，電子と正孔が強く束縛されている。これに対して，その反対に，長距離のクーロン引力により電子と正孔が弱く束縛された励起子を考えることもできる。これをワニエ(Wannier)励起子という。以下の問題は，このワニエ励起子の対称性についての考察である。

絶縁体結晶において，その価電子帯の頂点 Γ_V にいる電子が伝導帯の底 Γ_C へ励起されるような電子励起を考えよう。このような電子励起による励起子を $(\Gamma_V,\ \Gamma_C)$ という記号で表すと，その対称性は，積表現 $\Gamma_V^{*}\times\Gamma_C$ により記述される。ここで，星印は複素共役を意味する。複素共役がつくのは，いま，Γ_V という状態の電子が１個ぬけているからである。実は，このほかに，電子と正孔の相対運動の対称性も考慮する必要があるのだが，ここでは簡単のために，相対運動は全対称であると仮定する。光によって励起される励起子は，もちろん，波数ベクトルがゼロであり，ベクトル成分のような変換性をもっていなければ

ならない。

（1） O_h の対称性をもつ典型的なイオン結晶（たとえば，ハロゲン化アルカリ結晶）では，価電子帯の頂点は Γ_{15} であり，伝導帯の底は Γ_1 である。
励起子 （Γ_{15}，Γ_1）は，光により励起できるか？

ヒント： 群 O_h の $\boldsymbol{k}=0$ での既約表現はいずれも実（または擬実）であるので，今の場合には，Γ_v に付いている星印を気にする必要はない。

（2） 電子のスピンを考慮すると，スピン軌道相互作用により，ハロゲンの p 状態は $p_{3/2}$ と $p_{1/2}$ に分裂する。これに対応して， Γ_{15} は Γ_8^- と Γ_6^- に分裂し，Γ_1 は Γ_6^+ と改名される。２種類の励起子状態 （Γ_8^-，Γ_6^+）および （Γ_6^-，Γ_6^+） の対称性を調べよ。２価表現同士の積表現が１価表現になることに注意せよ。

（3） ところで，TlBr では，エネルギーバンドの様子がこれとは異なる。11-1図(b)から分かるように，最もエネルギーの低い励起子は （X_1，X_4'）である。この励起子は，光により励起できるか？

ヒント： ここでは，積表現 $X_1 \times X_4'$ を Γ 点の既約表現に簡約することが求められている。このような問題の一般論は，§11.12 に与えられている。そこでの例１(313-314ページ)が，手がかりとして分かりやすいだろう。

指標を使った計算をわずらわしいと感じるならば，その代りに，§11.9で行ったように，対称性 X_1 および X_4' をもつ適当な基底関数を用意して，それらの積の変換性を直接に調べるという手段もある。

（4） 電子のスピンを考慮すると，TlBr の光吸収スペクトルにおいて，（X_6^+，X_6^-） 励起子による吸収線を何本期待できるか？

第 12 章

[問題 12.1]　時間反転演算子 θ の逆演算子が

$$\theta^{-1} = i\sigma_y K$$

により与えられることを示せ。

[問題 12.2]　時間反転演算子を(12.12)のように定義すると

$$\theta\sigma_x + \sigma_x\theta = 0,$$
$$\theta\sigma_y + \sigma_y\theta = 0,$$
$$\theta\sigma_z + \sigma_z\theta = 0$$

が成り立つことを確かめよ。ここで，σ_y が複素共役操作と反交換することに注意せよ。パウリ行列 σ_x，σ_y，σ_z は，(6.34)に定義されている。

[問題 12.3]　時間反転演算子 θ の定義に虚数因子 $-i$ がついているのはなぜか？もしも

$$\theta = \sigma_y K$$

と定義すると，何か不都合なことがあるか？

[問題 12.4]　スピン関数 α, β は，時間反転により

$$\theta\alpha = \beta, \qquad \theta\beta = -\alpha$$

と変換する。この２つの式は,

$$\theta\Psi(SM_S) = (-1)^{S-M_S}\ \Psi(S, -M_S)$$

と まとめることができる。

（1） 上の式が２電子のスピン波動関数

$$\Psi(1,1) = \alpha(1)\,\alpha(2),$$
$$\Psi(1,0) = (\ \alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)\ )\ /\ \sqrt{2},$$
$$\Psi(1,-1) = \beta(1)\,\beta(2),$$
$$\Psi(0,0) = (\ \alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)\ )\ /\ \sqrt{2}$$

についても成り立つことを示せ。

（2） 数学的帰納法を用いることにより，設問(1)の証明を

$$\Psi(SM_S) = \sum_{M_S'} \langle S'M_S'\,S''M_S'' \mid SM_S\rangle\ \Psi_1(S'M_S')\ \Psi_2(S''M_S'')$$

に対して一般化せよ。

[問題 12.5]　時間反転演算子の標準的な定義によれば，球面調和関数は時間反転により

$$\theta Y_{lm} = Y_{lm}^{*} = (-1)^{m} Y_{l,-m}$$

と変換する。ところが，場合によっては，これを

$$\theta Y_{lm} = (-1)^{l} Y_{lm}^{*} = (-1)^{l-m} Y_{l,-m}$$

とする方が便利である。この流儀は，球面調和関数の通常の定義式に i^{l} を掛けることにより実現される。この流儀はどんな目的に便利だと考えられるか？

[問題 12.6]　本文の例３(331ページ)において，

$$\psi_{\boldsymbol{k}_1} = \cos(\pi x/a)\, e^{-iky}$$

と縮退するブロッホ関数の形を示せ。

[問題 12.7]　例４(331-332ページ)において，ブロッホ関数 $\phi_{\boldsymbol{k}}$ は，周期関数 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$，$v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ を用いて

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \left(u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\,\alpha + v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\,\beta \right)$$

のように書くことができる。関数 $\{I|\boldsymbol{\tau}\}\phi_{\boldsymbol{k}}$ が関数 $\theta\phi_{\boldsymbol{k}}$ と直交することを，両者の内積をあらわに計算することにより示せ。この直交性は何を意味するか？

[問題 12.8]　ルチル構造のＸ点における１価表現 X_1 と X_2 に対してヘリングの判定条件(12.48)を適用し，時間反転対称性により余分の縮重が発生するかどうかを調べよ。

[問題 12.9]　ダイヤモンド構造のＸ点において，１価小表現 X_1 ～ X_4 はいずれも２次元表現である。したがって，エネルギー準位はＸ点において必ず２重に縮退している。この２重縮退は，ブリルアン域境界面 $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y, 2\pi/a)$ の全体にわたって起こるか？

ヒント：問題にしている境界面上では，$\boldsymbol{k}$ 群が２個の代表元 $\{\alpha|0\}$，$\{\sigma_h|\boldsymbol{\tau}\}$ を持つ。その既約表現は，鏡映 $\{\sigma_h|\boldsymbol{\tau}\}$ に関して偶の表現と奇の表現の２つである。どちらも１次元表現であり，その基底関数は

$$[\cos(2\pi z/a) \pm \sin(2\pi z/a)]\ \exp(-ik_x x - ik_y y)$$

である。この２つの表現に対して，空間群のどの元が $\boldsymbol{k}$ を $-\boldsymbol{k}$ にするかを注意して，ヘリングのテストを実行せよ。

[問題 12.10]　同じ考察を，ルチル構造のブリルアン域境界面 $\boldsymbol{k}=(k_x, \pi/a, k_z)$ について行え。前問の場合と何が違うか？

第 13 章

[問題 13.1]　イオン結晶が取り得る結晶構造として，NaCl 構造と CsCl 構造がよく知られている。ある種のイオン結晶は，この２つの構造の間で相転移を起こす。この相転移は２次相転移でありうるか？

[問題 13.2]　ランダウ自由エネルギー展開の例として，本文では AB 合金の規則不規則転移を取り上げた。

（1） 既約表現 N_1 に属する基底関数の代表的な形は

$$\phi_j(\boldsymbol{r}) = \cos(\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r})$$

である。この形を用いて，群 O_h^9 の下で

$$\phi_1\phi_3\phi_5 + \phi_2\phi_3\phi_4 + \phi_1\phi_2\phi_6 + \phi_4\phi_5\phi_6$$

が不変であることを示せ。

（2） 既約表現 H_1 の基底関数の簡単な例を示せ。求める関数は，$(a/2, a/2, a/2)$ だけの並進に対して符号を変え，しかも，O_h のすべての回転に対して不変でなければならない。

（3） 既約表現 P_1 の $\boldsymbol{k}_1$ と $\boldsymbol{k}_2$ での基底関数を ϕ_1，ϕ_2 とする。脚注に与えられている関数形を用いて，$\phi_1^2+\phi_2^2$ と $\phi_1\phi_2$ がそれぞれ H_1 と Γ_1 に属することを確かめよ。

[問題 13.3]　リフシッツの条件は，反対称積表現 $\{D\times D\}$ がベクトル表現を含まないことを要求する。この条件が，「運動量演算子 $\boldsymbol{p}$ の行列要素

$$\langle \psi_{\boldsymbol{k}\mu} | \boldsymbol{p} | \psi_{\boldsymbol{k}\nu} \rangle$$

が対称性により消える」という条件と完全に同一であることを証明せよ。虚のエルミート演算子の行列要素に関する選択則については，§5.5を見よ。

第 14 章

[問題 14.6]　４次対称群 $\mathfrak{S}_4$ は，正四面体群 $\mathrm{T_d}$ に同型である。その理由を直感的に判りやすく説明せよ。

[問題 14.7]　群 $\mathfrak{S}_4$ の５個の類それぞれについて，整数の組 (14.7)を示せ。そして，各類が(14.9)式の与える $n(k)$ 個の元から成ることを確かめよ。

[問題 14.8]　群 $\mathfrak{S}_4$ の５個の既約表現について，そのヤング図を示せ。

[問題 14.9]　群 $\mathfrak{S}_4$ の既約表現 $[2^2]$ と $[21^2]$ について，本文に述べられている手順に従って標準盤を作れ。盤の個数が表現の次元数に一致することを確かめよ。

[問題 14.10]　群 $\mathfrak{S}_4$ の各既約表現について，その対偶表現を示せ。

[問題 14.11]　§14.4 に与えられている $Q^{[21]}_{(211)}$ と $Q^{[21]}_{(121)}$ の式が，その節の最後に示されている式 (1)～(3)を満たすことを確かめよ。

[問題 14.12]　$Q^{[21]}_{(211)}$ と $Q^{[21]}_{(121)}$ をスピン関数の積 $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ などに作用させて得られる結果が，§14.5に示されたようになることを確かめよ。

[問題 14.13]　スピン軌道結合の効果がクーロン相互作用よりも強い場合には，個々の電子の全角運動量 $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{\ell} + \boldsymbol{s}$ が「良い量子数」である。このような場合には，j により指定されるスピン軌道に電子を詰めることにより，全系の波動関数が構成される。すなわち，　各電子の $\boldsymbol{j}$ を合成することにより，全体の合成角運動量 $\boldsymbol{J}$ が得られる。このような角運動量合成の方式を jj 結合という。jj 結合は，原子番号の大きな原子に限って有効である。

（1）２個の電子を $\mathrm{f}_{5/2}$ 状態に詰めた場合について，これに対応するヤング図を示せ。全角運動量の量子数 J として，どんな値が許されるか？

（2）３個の電子の場合にはどうか？

問題解答

[1.25]

（1） 群表の計算は，わずらわしく感じられるだろうが，学習の初期の段階では，このような表計算をきちんと行うのがよい。少し慣れてくると，計算がいくらか楽にできるはずである。たとえば，最初に C_6 の行について，一つずつ

$$C_6\,A_1 \;=\; B_3\,,\quad C_6\,A_2 \;=\; B_1\,,\quad C_6\,B_3 \;=\; A_2\,,\quad \cdots$$

を確かめておけば，$C_6^{\,2}$ の行は，容易に求められる。なぜなら

$$C_6^{\,2}\,A_1 \;=\; C_6\,(C_6\,A_1) \;=\; C_6\,B_3 \;=\; A_2$$

のように，C_6 の行の結果をそのまま使えるからである。

C_{6v}	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
E	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
C_6	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	E	B_3	B_1	B_2	A_3	A_1	A_2
C_6^2	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	E	C_6	A_2	A_3	A_1	B_2	B_3	B_1
C_6^3	C_6^3	C_6^4	C_6^5	E	C_6	C_6^2	B_1	B_2	B_3	A_1	A_2	A_3
C_6^4	C_6^4	C_6^5	E	C_6	C_6^2	C_6^3	A_3	A_1	A_2	B_3	B_1	B_2
C_6^5	C_6^5	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	B_2	B_3	B_1	A_2	A_3	A_1
A_1	A_1	B_2	A_3	B_1	A_2	B_3	E	C_6^4	C_6^2	C_6^3	C_6	C_6^5
A_2	A_2	B_3	A_1	B_2	A_3	B_1	C_6^2	E	C_6^4	C_6^5	C_6^3	C_6
A_3	A_3	B_1	A_2	B_3	A_1	B_2	C_6^4	C_6^2	E	C_6	C_6^5	C_6^3
B_1	B_1	A_2	B_3	A_1	B_2	A_3	C_6^3	C_6	C_6^5	E	C_6^4	C_6^2
B_2	B_2	A_3	B_1	A_2	B_3	A_1	C_6^5	C_6^3	C_6	C_6^2	E	C_6^4
B_3	B_3	A_1	B_2	A_3	B_1	A_2	C_6	C_6^5	C_6^3	C_6^4	C_6^2	E

この群表は，100ページの4-3表と同じ構造を持つ。これは，群 C_{6v} と群 D_6 が互いに同型だからである。

（2） 群表の各行，各列にどの元も１回だけ現れる。

（3） 本文に書かれているように，生成元の選び方は一通りではない。いまの場合には，$\{A_1\,,\,C_6\}$，$\{A_1\,,\,B_2\}$，$\{A_1\,,\,B_3\}$ が，どれも生成元である。ただし，$\{A_1\,,\,A_2\}$ や $\{A_1\,,\,B_1\}$ は，生成元ではない。つまり，勝手な２個の元を選んだのでは，生成元にならない。これらの選び方をすると，C_{6v} の部分群が

得られる。

（5） 60°回転 C_6 により A_1 鏡映面は A_2 鏡映面に移る。したがって，A_1 と A_2 は共役である。一方，A_1 鏡映面を B_1 鏡映面に重ねるためには，90°の回転が必要である。しかし，90°回転は，群 $\mathrm{C}_{6\mathrm{v}}$ の中にはない。したがって，A_1 と B_1 は共役ではない（異なる類に属する）。

（6） 類の積は，次のようになる。

$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$
$\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2+2\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_3$	$2\mathcal{C}_6$	$2\mathcal{C}_5$
$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2+2\mathcal{C}_4$	$2\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_6$
$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_6$	$\mathcal{C}_5$
$\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_6$	$2\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$	$3\mathcal{C}_1+3\mathcal{C}_3$	$3\mathcal{C}_2+3\mathcal{C}_4$
$\mathcal{C}_6$	$2\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_6$	$\mathcal{C}_5$	$3\mathcal{C}_2+3\mathcal{C}_4$	$3\mathcal{C}_1+3\mathcal{C}_3$

（7） 類の積表を見て，類の閉じた集合を探すと，不変部分群が得られる。

（8） 不変部分群 $\mathrm{C}_{3\mathrm{v}} = \{\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_5\} = \{E, C_6^2, C_6^4, A_1, A_2, A_3\}$ により

$$\mathrm{C}_{6\mathrm{v}} = \mathrm{C}_{3\mathrm{v}} + B_1\,\mathrm{C}_{3\mathrm{v}}$$

と剰余類分解される。

[2.4] A, B がどちらもユニタリ行列ならば,

$$AA^\dagger = BB^\dagger = I \text{（単位行列）}$$

が成り立つ。このとき，$C = AB$ については

$$CC^\dagger = (AB)(AB)^\dagger = ABB^\dagger A^\dagger = I$$

となるので，C もまたユニタリ行列である。

[2.5]

（1） A にエルミート共役な行列

$$A^\dagger = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1-\mathrm{i} & 1+\mathrm{i} \\ 1+\mathrm{i} & 1-\mathrm{i} \end{bmatrix}$$

と A の積 $AA^\dagger$ を計算して，その結果が単位行列であることを示せばよい。

（2） 固有方程式が

$$\lambda^2 - (1+\mathrm{i})\lambda + \mathrm{i} = 0$$

となるから，固有値 λ は $\lambda = 1, \mathrm{i}$ である。そして，これらの固有値に対応する固有ベクトルは

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

である。したがって，直交行列

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

を用いて，行列 A を

$$A = S\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mathrm{i} \end{bmatrix}S^{-1}$$

と表すことができる。ここで右下対角要素 i を $\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}/4}$ で置き換えれば，求める対称ユニタリ行列 B が得られる。

$$B = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1+\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}/4} & 1-\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}/4} \\ 1-\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}/4} & 1+\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}/4} \end{bmatrix}$$

[2.6]

（1） 直積行列は，mn行 mn列の大きな行列である。

（2） $(C_1C_2)_{ik,jl} = \sum_{pq} (C_1)_{ik,pq} (C_2)_{pq,jl}$

$$= \sum_{pq} (A_1)_{ip} (B_1)_{kq} (A_2)_{pj} (B_2)_{ql}$$

$$= \sum_{p} (A_1)_{ip} (A_2)_{pj} \sum_{q} (B_1)_{kq} (B_2)_{ql}$$

$$= (A_1A_2)_{ij} (B_1B_2)_{kl} = ((A_1A_2)\times(B_1B_2))_{ik,jl}$$

[2.7] 量子力学の状態ベクトル（あるいは波動関数）ψ は，複素数の定数 c を掛けても，同じ状態を表す。したがって，「状態ベクトル」の長さは意味を持たない。意味を持つのは，その「向き」だけである。

[3.16] 関数 $f(x)$ のグラフを右に b だけずらすと，関数 $f(x-b)$ のグラフが得られる。

[3.17] $x \to y \to z \to x$ と巡回置換して考えればよい。

[3.18] 演算子 P_R の作用をこのように定義すると，

$$P_S P_R = P_{RS}$$

となるので，具合が悪い。

[3.19] $C_{4x}\ f(x, y, z) = f(x, z, -y) = \sin xz$

$C_{4y}\ f(x, y, z) = f(-z, y, x) = \sin(-z)y = -\sin yz$

C_{4x} を作用した後に C_{4y} を作用すれば，

$$C_{4y} C_{4x}\ f(x, y, z) = \sin(-z)x = -\sin xz$$

[3.20] １次元の表現では，表現行列 $D(R)$ と指標 $\chi(R)$ は同じである。したがって，$C^n = E$ に対応して

$$\chi(C^n) = \chi(E) = 1$$

が成り立つ。左辺は，表現行列の性質により，$\chi(C)^n$ に等しいから

$$\chi(C)^n = 1$$

である。これを満たす指標 $\chi(C)$ は

$$\chi(C) = \exp(2\pi p\mathrm{i}/n) \qquad (p = 0, 1, 2, \cdots, n-1)$$

である。n 個の整数 p が，異なる既約表現を区別する。

[3.21] 前問に得られた指標が

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

を満たすことを示せばよい。いまは１次元の表現を考えているから，

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

が成り立つ。

[3.22] ３次元表現(3.37)の指標は

$$\chi(E) = 0,\quad \chi(C_3) = \chi(C_3^{-1}) = 0$$

$$\chi(\sigma_1) = \chi(\sigma_2) = \chi(\sigma_3) = 1$$

である。これらの２乗の和は $3^2 + 2\times 0^2 + 3\times 1^2 = 12$ となる。これは，群 C_{3v} の位数 $g=6$ の２倍に等しい。したがって，３次元表現(3.37)は可約である。

[3.23]

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad D(C_3) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad D(C_3^{-1}) = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad D(\sigma_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad D(\sigma_3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

（2） この２次元表現は，ユニタリ表現ではない。

（3） 指標の値は，3-2表(65ページ)と同じである。

（4） 基底ベクトルのあいだに

$$\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{e}_x$$
$$\boldsymbol{a}_2 = -\tfrac{1}{2}\boldsymbol{e}_x + \tfrac{\sqrt{3}}{2}\boldsymbol{e}_y$$

という関係があるから，この両者を結ぶ変換行列は

$$T^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \qquad T = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

である。

（5） この同値変換により，ユニタリ表現(3.3)が得られる。

[3.24] はじめに C_3 を作用させると

$$C_3\, x^2 = (-\tfrac{1}{2}x + \tfrac{\sqrt{3}}{2}y)^2 = \tfrac{1}{4}x^2 + \cdots$$
$$C_3\, y^2 = (-\tfrac{\sqrt{3}}{2}x - \tfrac{1}{2}y)^2 = \tfrac{1}{4}y^2 + \cdots$$
$$C_3\, xy = (-\tfrac{1}{2}x + \tfrac{\sqrt{3}}{2}y)(-\tfrac{\sqrt{3}}{2}x - \tfrac{1}{2}y) = -\tfrac{1}{2}xy + \cdots$$

となるので，指標の値は

$$\chi(C_3) = \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{2} = 0$$

である。次に σ_1 については

$$\sigma_1\, x^2 = x^2$$
$$\sigma_1\, y^2 = (-y)^2 = y^2$$
$$\sigma_1\, xy = x(-y) = -xy$$

となるので，

$$\chi(\sigma_1) = 1 + 1 - 1 = 1$$

を得る。単位元については，もちろん

$$\chi(E) = 3$$

である。この３次元表現を§3.7のようにして簡約すると $A_1 + \mathrm{E}$ となる。

[3.25]

C_{4v}	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\chi(R)$	3	-1	3	1	1

これを簡約すると $A_1+B_1+B_2$ となる。

[3.27]

R	E	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\chi(R)$	2	0	-2	0	0	
$\chi(R)^2$	4	0	4	0	0	
$\chi(R^2)$	2	-2	2	2	2	
(3.75)	3	-1	3	1	1	$\rightarrow A_1+B_1+B_2$
(3.76)	1	1	1	-1	-1	$\rightarrow A_2$

[3.28] C_{3v} の既約表現について (3.88)を計算する。

R	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
R^2	E	C_3	E		
A_1	$\frac{1}{6}(1+2\times1+3\times1)$			$=1$	実
A_2	$\frac{1}{6}(1+2\times1+3\times1)$			$=1$	実
E	$\frac{1}{6}(2+2\times(-1)+3\times2)$			$=1$	実

２価表現については

R	E	$\bar{E}$	C_3, C_3^5	C_3^2, C_3^4	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$		
R^2	E	E	C_3^2, C_3^4	C_3^2, C_3^4	$\bar{E}$	$\bar{E}$		
Γ_6	$\frac{1}{12}(2+2+2\times(-1)+$			$2\times(-1)+$	$3\times(-2)+$	$3\times(-2))$	$=-1$	擬実
Γ_4	$\frac{1}{12}(1+1+2\times1+$			$2\times1+$	$3\times(-1)+$	$3\times(-1))$	$=0$	異値
Γ_5	$\frac{1}{12}(1+1+2\times1+$			$2\times1+$	$3\times(-1)+$	$3\times(-1))$	$=0$	異値

[3.29]

(1) 類の個数は $n_c=6$ であり，位数は $g=12$ である。

(2) (3.59)により，既約表現は６個ある。そして，

$$1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2=12$$

となるので，１次元表現が４個，２次元表現が２個ある。

(3) C_6 と C_6^{-1} が同じ類に属するので，$\chi(C_6)=\chi(C_6^{-1})$ が成り立つ。また，１次元表現については $\chi(C_6^{-1})=1/\chi(C_6)$ である。したがって，$\chi(C_6)=\pm1$ でなければならない。

[4.5]

（1） D_2 は D_4 の不変部分群である。

（2） $D_4 = D_2 + C_{4z} D_2$

（3） D_2 の既約表現 $\Delta^{(\lambda)}$ の誘導表現 $\Delta^{(\lambda)} \uparrow D_4$ の指標は，（4.7）により

$$\begin{cases} \chi^{(\lambda)}(R) + \chi^{(\lambda)}(C_{4z}^{-1} R C_{4z}) & R \in D_2 \\ 0 & \text{それ以外の元 } R \end{cases}$$

である。これを具体的に計算すると，次のようになる。

R	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	
$C_{4z}^{-1}RC_{4z}$	E	C_{2z}	C_{2x}	C_{2y}	
A	1	1	1	1	
B_1	1	1	-1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	
B_3	1	-1	-1	1	
$A\uparrow D_4$	2	2	2	2	$= A_1 + B_1$
$B_1\uparrow D_4$	2	2	-2	-2	$= A_2 + B_2$
$B_2\uparrow D_4$	2	-2	0	0	$= E$
$B_3\uparrow D_4$	2	-2	0	0	$= E$

（4） これらの誘導表現をその部分群 D_2 へ制限すると，

$$(A\uparrow D_4)\downarrow D_2 = 2A$$
$$(B_1\uparrow D_4)\downarrow D_2 = 2B_1$$
$$(B_2\uparrow D_4)\downarrow D_2 = B_2 + B_3$$
$$(B_3\uparrow D_4)\downarrow D_2 = B_2 + B_3$$

となる。したがって，$A\uparrow D_4$ と $B_1\uparrow D_4$ は可約である。また，$B_2\uparrow D_4$ と $B_3\uparrow D_4$ は同一の既約表現 E である。

（5） たとえば D_4 の既約表現 E を部分群 D_2 に制限すると

$$E\downarrow D_2 = 0\cdot A + 0\cdot B_1 + 1\cdot B_2 + 1\cdot B_3$$

という結果が得られる。したがって，フロベウスの相互律により，

$A\uparrow D_4$ は E を含まない，

$B_1\uparrow D_4$ は E を含まない，

$B_2\uparrow D_4$ は E を１回含む，

$B_3\uparrow D_4$ は E を１回含む

はずである。

[4.6]

(3) この結果は，(4.34)で $p=1$(単位元)とした場合にあたる。

(4) ひとつ上の問(3)の結果

$$\alpha_{k'i}{}^{j'}\ \alpha_{j'j}{}^{1} = \alpha_{k'k}{}^{1}\ \alpha_{ij}^{k}$$

は，行列 $\alpha(i)$，$\beta(i)$ の定義に従って

$$\beta_{k'j'}(i)\ \alpha_{j'j}{}^{1} = \alpha_{k'k}{}^{1}\ \alpha_{kj}(i)$$

と書きかえられる。そこで，行列 U の要素を

$$U_{pq} = \alpha_{pq}{}^{1}$$

と定義すれば

$$\sum_{p} \beta_{k'p}(i)\ U_{pj} = \sum_{q} U_{k'q}\ \alpha_{qj}(i)$$

が成り立つので

$$\beta(i)\ U = U\ \alpha(i)$$

となっている。

(5) U が対称なユニタリ行列であって

$$U^{-1} = U^{*}$$

が成り立つから

$$\beta(i) = U\ \alpha(i)\ U^{*}$$

という関係がある。これを使うと容易である。

(6) はじめに準備として，(4.34)の意味を確認しておこう。積 ijr は，２通りの方法により計算できる。

① $ijr = (ij)r = kr = p \quad \rightarrow \quad \alpha_{ij}^{k}\ \alpha_{kr}{}^{p}$

② $ijr = i(jr) = iq = p \quad \rightarrow \quad \alpha_{iq}^{p}\ \alpha_{jr}{}^{q}$

これに対応して，(4.34)が成立する。

いまの問題では

$$p_{ij}\ p_{j\ell} = \left(\frac{h_i}{m}\right)^{2} \sum_{a} \sum_{p} \frac{\alpha_{ai}{}^{b}\ \alpha_{pj}{}^{q}}{\alpha_{ja}{}^{b}\ \alpha_{\ell p}{}^{q}}$$

を変形したい。ここでは

$ai = ja = b$ （ i と j が共役）

$pj = \ell p = q$ （ j と ℓ が共役）

となっている。したがって，i と ℓ も共役であり，

$$x = pa$$

により

$$xi = \ell x = y \qquad (\ i \text{ と } \ell \text{ が共役})$$

となっている。

変形の第一段階では，$pja = y$ が２通りの方法

① $pja = (pj)a = qa = y \quad \rightarrow \quad \alpha_{pj}{}^{q}\ \alpha_{qa}{}^{y}$

② $pja = p(ja) = pb = y \quad \rightarrow \quad \alpha_{pb}{}^{y}\ \alpha_{ja}{}^{b}$

により計算できることに注目する。これらが等しいので

$$\frac{\alpha_{pj}{}^{q}}{\alpha_{ja}{}^{b}} = \frac{\alpha_{pb}{}^{y}}{\alpha_{qa}{}^{y}}$$

が成り立つ。したがって，

$$p_{ij}\ p_{j\ell} = \left(\frac{h_i}{m}\right)^2 \sum_a \sum_p \frac{\alpha_{ai}{}^{b}\ \alpha_{pb}{}^{y}}{\alpha_{\ell p}{}^{q}\ \alpha_{qa}{}^{y}}$$

となる。

第二段階では，分子に注目する。$pai = y$ が２通りの方法

① $pai = (pa)i = xi = y$

② $pai = p(ai) = pb = y$

により計算できるから

$$\alpha_{pb}{}^{y}\ \alpha_{ai}{}^{b} = \alpha_{pa}{}^{x}\ \alpha_{xi}{}^{y}$$

が成り立つ。

第三段階では，分母に注目する。$\ell pa = y$ が２通りの方法

① $\ell pa = (\ell p)a = qa = y$

② $\ell pa = \ell(pa) = \ell x = y$

により計算できるから

$$\alpha_{\ell x}{}^{y}\ \alpha_{pa}{}^{x} = \alpha_{\ell p}{}^{q}\ \alpha_{qa}{}^{y}$$

が成り立つ。

以上により

$$p_{ij}\ p_{j\ell} = \left(\frac{h_i}{m}\right)^2 \sum_a \sum_p \frac{\alpha_{pa}{}^{x}\ \alpha_{xi}{}^{y}}{\alpha_{pa}{}^{x}\ \alpha_{\ell x}{}^{y}}$$

となる。ここで，分子と分母の $\alpha_{pa}{}^{x}$ が打ち消し合う。p についての和は，x についての和に置き換わる。a についての和は，m/h_i 個の等しい値を与える。こうして

$$p_{ij}\ p_{j\ell} = p_{i\ell}$$

が証明される。

（8） i と j が共役であるから

$$ki = jk = \ell$$

を満たす元 k が群の中に m/h_i 個存在する。これに対応して，表現行列について

$$D(k)\,D(i) = \alpha_{ki}{}^{\ell}\,D(\ell)$$

$$D(j)\,D(k) = \alpha_{jk}{}^{\ell}\,D(\ell)$$

が成り立つので

$$D(i) = (\alpha_{ki}{}^{\ell}/\alpha_{jk}{}^{\ell})\,D(k)^{-1}\,D(j)\,D(k)$$

となり，その跡をとれば，指標のあいだに

$$\chi(i) = (\alpha_{ki}{}^{\ell}/\alpha_{jk}{}^{\ell})\,\chi(j)$$

という関係がある。これを m/h_i 個の k について加えて m/h_i で割ると

$$\chi(i) = p_{ij}\,\chi(j)$$

が得られる。

[4.7]（3） 行列 $\hat{C}_i$ は

$$\hat{C}_i = \frac{h_i}{m}\sum_k D(k)\,D(i)\,D(k)^{-1}$$

と定義されている。与えられた i と k について

$$ki = jk = \ell$$

を満たす元 j については

$$D(k)\,D(i)\,D(k)^{-1} = (\alpha_{ki}{}^{\ell}/\alpha_{jk}{}^{\ell})\,D(j)$$

となる（すぐ上の問題[4.6]（8））。したがって

$$\hat{C}_i = \frac{h_i}{m}\sum_k \frac{\alpha_{ki}{}^{\ell}}{\alpha_{jk}{}^{\ell}}\,D(j)$$

が得られる。ここでの和は，すべての群元 k について行う。このとき，j としては h_i 個の（i に共役な）元が得られる。j を固定して k について加えた結果は $p_{ij}\,D(j)$ に等しいので，

$$\hat{C}_i = \sum_j p_{ij}\,D(j)$$

が成り立つ。

[4.8]

（1）（4.44）の計算は，複雑に見える。けれども，実際にはそれほどではない。たとえば，$p(C_6, C_6^5)$ について考えると，

$$C_6 \;=\; R\, C_6^5\, R^{-1}$$

を満たす元 R（（4.44）式の記号では k）について乗数の積を加えればよい。177ページ（7.5）式の説明から分かるように，このような操作 R は，覆転 $A_1 \sim A_3$，$B_1 \sim B_3$ である。4-3表（100ページ）の乗数に基づいて（4.44）を計算し，$h_i = 2$，$m = 12$ に注意すると，結果が得られる。

（2） 行列の積を計算するときに

$$D(C_6{}^i)\, D(C_6{}^j) \;=\; D(C_6{}^{i+j})$$

となるが，$i+j \geqq 6$ の場合には，これは $-D(C_6{}^{i+j-6})$ に等しい。この点を除けば，単純な計算である。

$\hat{C}_1$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_3$
$\hat{C}_2$	$2\hat{C}_1 - \hat{C}_2$	$\hat{C}_3$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$2\hat{C}_1 + \hat{C}_2$

（3） 射線類が３個あるから，射線既約表現も３個ある。位数 12 に対して

$$2^2 + 2^2 + 2^2 \;=\; 12$$

が成り立つから，２次元の既約表現が３個ある。簡単のためにそれらの指標を $\chi^{(\sigma)}(\mathcal{C}_i) = x_i$ と書くと，上の積表に対応して，（4.53）からは

$$4x_2{}^2 \;=\; 2(2\times 2 - 2x_2)$$
$$4x_3{}^2 \;=\; 2(2\times 2 + 2x_2)$$
$$4x_2x_3 \;=\; 2\cdot 2x_3$$

が得られる。これから

$$(x_2,\, x_3) \;=\; (1, \pm\sqrt{3}),\ (-2, 0)$$

という３通りの結果が得られる（100ページ，4-4表）。

[4.9]

（1） 乗数を含めた積表の計算結果は，次のようになる。この表では，部分群 D_{2d} の元を前の方に並べた。これらの元は半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ を含まない。
灰色の部分では，$\alpha_{ij}{}^k = -1$ であり，それ以外では $\alpha_{ij}{}^k = 1$ である。

乗数(4.29)の求め方について説明を加えると，

(a)表の左半分では $\boldsymbol{\tau}_j=0$，$\boldsymbol{\tau}_i=\boldsymbol{\tau}_k$ なので，$\alpha_{ij}^{\ k}=1$ である。

(b)表の右上半分では $\boldsymbol{\tau}_i=0$，$\boldsymbol{\tau}_j=\boldsymbol{\tau}_k=\boldsymbol{\tau}$ なので，$\boldsymbol{k}\cdot(\beta_i\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau})$ が 0 であるかないかが問題になる。

(c)表の右下半分では $\boldsymbol{\tau}_i=\boldsymbol{\tau}_j=\boldsymbol{\tau}$，$\boldsymbol{\tau}_k=0$ なので，$\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{\tau}+\beta_i\boldsymbol{\tau})$ が 0 であるかないかが問題になる。

1 $\{\varepsilon\|0\}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
2 $\{C_{2x}\|0\}$	$\overline{1}$	4	$\overline{3}$	8	7	$\overline{6}$	$\overline{5}$	10	$\overline{9}$	12	$\overline{11}$	16	15	$\overline{14}$	$\overline{13}$
3 $\{C_{2y}\|0\}$	$\overline{4}$	$\overline{1}$	2	7	$\overline{8}$	$\overline{5}$	6	11	$\overline{12}$	$\overline{9}$	10	15	$\overline{16}$	$\overline{13}$	14
4 $\{C_2\|0\}$	3	$\overline{2}$	$\overline{1}$	$\overline{6}$	5	$\overline{8}$	7	12	11	$\overline{10}$	$\overline{9}$	$\overline{14}$	13	$\overline{16}$	15
5 $\{IC_4\|0\}$	7	$\overline{8}$	$\overline{6}$	4	1	3	2	13	15	$\overline{16}$	$\overline{14}$	12	9	11	10
6 $\{IC_4^{-1}\|0\}$	8	7	5	1	$\overline{4}$	2	$\overline{3}$	14	16	15	13	9	$\overline{12}$	10	$\overline{11}$
7 $\{\sigma'_{\mathrm{d}}\|0\}$	$\overline{5}$	$\overline{6}$	8	2	3	$\overline{1}$	$\overline{4}$	15	$\overline{13}$	$\overline{14}$	16	10	11	$\overline{9}$	$\overline{12}$
8 $\{\sigma_{\mathrm{d}}\|0\}$	$\overline{6}$	5	$\overline{7}$	$\overline{3}$	2	4	$\overline{1}$	16	$\overline{14}$	13	$\overline{15}$	$\overline{11}$	10	12	$\overline{9}$
9 $\{I\|\boldsymbol{\tau}\}$	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8
10 $\{\sigma_x\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\overline{9}$	12	$\overline{11}$	16	15	$\overline{14}$	$\overline{13}$	2	$\overline{1}$	4	$\overline{3}$	8	7	$\overline{6}$	$\overline{5}$
11 $\{\sigma_y\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\overline{12}$	$\overline{9}$	10	15	$\overline{16}$	$\overline{13}$	14	3	$\overline{4}$	$\overline{1}$	2	7	$\overline{8}$	$\overline{5}$	6
12 $\{\sigma_{\mathrm{h}}\|\boldsymbol{\tau}\}$	11	$\overline{10}$	$\overline{9}$	$\overline{14}$	13	$\overline{16}$	15	4	3	$\overline{2}$	$\overline{1}$	$\overline{6}$	5	$\overline{8}$	7
13 $\{C_4\|\boldsymbol{\tau}\}$	15	$\overline{16}$	$\overline{14}$	12	9	11	10	5	7	$\overline{8}$	$\overline{6}$	4	1	3	2
14 $\{C_4^{-1}\|\boldsymbol{\tau}\}$	16	15	13	9	$\overline{12}$	10	$\overline{11}$	6	8	7	5	1	$\overline{4}$	2	$\overline{3}$
15 $\{C'_{2xy}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\overline{13}$	$\overline{14}$	16	10	11	$\overline{9}$	$\overline{12}$	7	$\overline{5}$	$\overline{6}$	8	2	3	$\overline{1}$	$\overline{4}$
16 $\{C'_{2\bar{x}y}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\overline{14}$	13	$\overline{15}$	$\overline{11}$	10	12	$\overline{9}$	8	$\overline{6}$	5	$\overline{7}$	$\overline{3}$	2	4	$\overline{1}$

(2) この表をもとにして(4.44)の p_{ii} を計算すると，次の６つの類については $p_{ii}=0$ となって，これらがゼロ類であることがわかる。

$\{C_{2x}|0\}$，$\{C_{2y}|0\}$

$\{IC_4|0\}$，$\{IC_4^{-1}|0\}$

$\{I|\boldsymbol{\tau}\}$

$\{\sigma_x|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{\sigma_y|\boldsymbol{\tau}\}$

$\{\sigma_{\mathrm{h}}|\boldsymbol{\tau}\}$

$\{C_4|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{C_4^{-1}|\boldsymbol{\tau}\}$

残りの４個の類

$\mathcal{C}_1$: $\{\varepsilon|0\}$

$\mathcal{C}_2$: $\{C_2|0\}$

$\mathcal{C}_3$: $\{C'_{2xy}|\boldsymbol{\tau}\}$，$\{C'_{2\bar{x}y}|\boldsymbol{\tau}\}$

$\mathcal{C}_4$: $\{\sigma'_{\mathrm{d}}|0\}$，$\{\sigma_{\mathrm{d}}|0\}$

が射線類である。

（3） 射線類が４個あるから，既約な射線表現は４個ある。

$$2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 = 16\text{(位数)}$$

により，４個の既約表現はどれも２次元である。

（4） 射線類について p_{ij} も計算すると

$$p(\{C'_{2xy}|\boldsymbol{\tau}\},\{C'_{2\bar{x}y}|\boldsymbol{\tau}\}) = -1$$

$$p(\{\sigma'_{\mathrm{d}}|0\},\{\sigma_{\mathrm{d}}|0\}) = 1$$

となるので，射線類については，４個の行列

$$\hat{C}_1 = D(E) = \mathbf{1}$$

$$\hat{C}_2 = D(C_2)$$

$$\hat{C}_3 = D(\{C'_{2xy}|\boldsymbol{\tau}\}) - D(\{C'_{2\bar{x}y}|\boldsymbol{\tau}\})$$

$$\hat{C}_4 = D(\sigma'_{\mathrm{d}}) + D(\sigma_{\mathrm{d}})$$

を考えればよい。

（7） ２重群について群表を作るには，回転操作を131ページの(6.53)によりパウリ行列で表すのがよい。いまの場合には，

$$2:\ C_{2x} \to -\mathrm{i}\,\sigma_x$$

$$3:\ C_{2y} \to -\mathrm{i}\,\sigma_y$$

$$4:\ C_2 \to -\mathrm{i}\,\sigma_z$$

$$13:\ C_4 \to (1-\mathrm{i}\,\sigma_z)/\sqrt{2}$$

$$14:\ C_4^{-1} \to (1+\mathrm{i}\,\sigma_z)/\sqrt{2}$$

$$15:\ C'_{2xy} \to -\mathrm{i}(\sigma_x+\sigma_y)/\sqrt{2}$$

$$16:\ C'_{2\bar{x}y}\ -\mathrm{i}(\sigma_x-\sigma_y)/\sqrt{2}$$

となる。パウリ行列の演算規則

$$\sigma_x{}^2 = \sigma_y{}^2 = \sigma_z{}^2 = \mathbf{1}$$

$$\sigma_x\sigma_y = \mathrm{i}\,\sigma_z$$

$$\sigma_y\sigma_x = -\mathrm{i}\,\sigma_z$$

を使えば，(符号も含めて)これらの積を容易に計算できる。

上の表では，２重群での360°回転に対応して乗数が -1 になる場合には，上線を付けてある。上線付きの元が灰色部分にあるときには，乗数の値は +1 になる。この表を使って p_{ii} を計算すると，単位元以外については，すべて $p_{ii}=0$ となる。したがって，射線類はただ一つであり，

$$4^2 = 16\text{(位数)}$$

により，４次元の既約表現１個だけが存在する。

[5.10]

（1） x方向に電場をかけると，x方向とy方向の同等性が消失するので，４回対称性が消えて，$C_{4v} \to C_{2v}$ となる。

（2） C_{2v} の既約表現はどれも１次元であるから，縮退は無くなる。実際，C_{4v} の既約表現 E をその部分群 C_{2v} に制限すると

$$E \downarrow C_{2v} = B_1 + B_2$$

となる。

[5.11] はじめにz方向に偏った偏光を考えると，p_z により遷移が起こる。397ページの指標表によれば，p_z は C_{6v} の恒等表現 A_1 に属する。したがって，同じ既約表現に属する状態同士の間で光遷移が起こる。

次に，xy 平面内に偏った偏光では，運動量演算子 p_x, p_y により遷移が起こる。$\{p_x, p_y\}$ は C_{6v} の既約表現 E_1 に属するから，この場合の選択則は

$$A_1 \times E_1 = E_1$$
$$A_2 \times E_1 = E_1$$
$$B_1 \times E_1 = E_2$$
$$B_2 \times E_1 = E_2$$
$$E_1 \times E_1 = A_1 + A_2 + E_2$$
$$E_2 \times E_1 = B_1 + B_2 + E_1$$

により得られる。

[5.12] (5.25)に示した 9 個の演算子は，群 C_{4v} の下では，次の既約表現に属する。

A_1:　z, p_z

A_2:　l_z

B_1:　なし

B_2:　なし

E:　$\{x, y\}$, $\{p_x, p_y\}$, $\{l_x, l_y\}$

一方，２重縮退した２個の状態内で 0 でない行列要素を持つのは，[E×E] に属する実演算子と {E×E} に属する虚演算子である。ここで，問題3.27の結果

$$[E \times E] = A_1 + B_1 + B_2$$
$$\{E \times E\} = A_2$$

を使うと，実演算子 z と虚演算子 l_z だけがこの条件を満たす。それ以外の 7 個の演算子の行列要素は，すべて 0 である。

[5.13] シューアの補題２による。

[5.14] 問題の行列要素は,

$$(F_l^{(\alpha)},\ HG_l^{(\alpha)}) \quad = \quad (P_{l(m)}^{(\alpha)} f,\ \ HP_{l(m')}^{(\alpha)} g)$$

$$= \frac{d_\alpha^2}{g^2} \sum_R \sum_S D_{lm}^{(\alpha)}(R)\ D_{lm'}^{(\alpha)}(S)^* \ (Rf,\ Sg)$$

となる。ここで R がユニタリ演算子であるから,

$$(Rf,\ Sg) = (f,\ R^{-1}Sg)$$

が成り立つ。そこで, $R^{-1}S$ を T とおいて, R についての和を T についての和に置き換える。また, ユニタリ表現行列については

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

が成り立つ。あとは, 大直交定理(3.45a)を使えばよい。

なお, ２番目の等号は, 同様に, R のユニタリ性を使って証明できる。

[7.1]

（1） 群 D_{2d} の群表は，次のようになる。

D_{2d}	E	IC_4	C_4^2	IC_4^{-1}	$C_{2x'}$	$C_{2y'}$	σ_d	σ_d'
E	E	IC_4	C_4^2	IC_4^{-1}	$C_{2x'}$	$C_{2y'}$	σ_d	σ_d'
IC_4	IC_4	C_4^2	IC_4^{-1}	E	σ_d'	σ_d	$C_{2x'}$	$C_{2y'}$
C_4^2	C_4^2	IC_4^{-1}	E	IC_4	$C_{2y'}$	$C_{2x'}$	σ_d'	σ_d
IC_4^{-1}	IC_4^{-1}	E	IC_4	C_4^2	σ_d	σ_d'	$C_{2y'}$	$C_{2x'}$
$C_{2x'}$	$C_{2x'}$	σ_d	$C_{2y'}$	σ_d'	E	C_4^2	IC_4	IC_4^{-1}
$C_{2y'}$	$C_{2y'}$	σ_d'	$C_{2x'}$	σ_d	C_4^2	E	IC_4^{-1}	IC_4
σ_d	σ_d	$C_{2y'}$	σ_d'	$C_{2x'}$	IC_4^{-1}	IC_4	E	C_4^2
σ_d'	σ_d'	$C_{2x'}$	σ_d	$C_{2y'}$	IC_4	IC_4^{-1}	C_4^2	E

（2）

D_{2d}	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$
$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$
$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_1+2\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_4$
$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$
$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_4$	$2\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_4$	$2\mathcal{C}_1+2\mathcal{C}_3$	$2\mathcal{C}_2$
$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$2\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_1+2\mathcal{C}_3$

（3） D_{2d} の元と C_{4v} の元の間で

D_{2d}		C_{4v}
IC_4	$\longleftrightarrow$	C_4
$C_{2x'}$	$\longleftrightarrow$	σ_x
$C_{2y'}$	$\longleftrightarrow$	σ_y

と対応させれば，１対１の対応関係がつけられる。したがって，この二つの群は同型である。実際，上の群表は，C_{4v} の群表（13ページ）と同一の構造をを持つ。

（4） $\{\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3\}, \{\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_2+\mathcal{C}_3\}, \{\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_4\}, \{\mathcal{C}_1+\mathcal{C}_3+\mathcal{C}_5\}$

（6） 181ページに説明がある。

[7.2]

（1） 32個の対称操作がある（ただし，裏返す操作を考慮しなければ16個である）

（2） D_{8h} （あるいは C_{8v}）

（3） 32個の元が14個の類に分けられる。

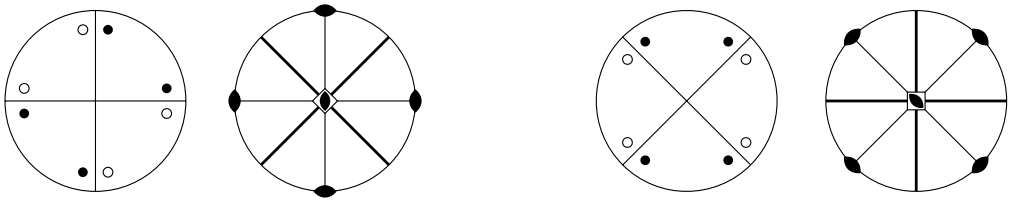
$$E \quad 2C_8 \quad 2C_4 \quad 2C_8^3 \quad C_2 \quad 4C_2' \quad 4C_2''$$
$$I \quad 2IC_8 \quad 2IC_4 \quad 2IC_8^3 \quad \sigma_h \quad 4\sigma_v \quad 4\sigma_d$$

（4） $6 \times 2^2 + 8 \times 1^2 = 32$（位数）

[7.3] xyz は，群 T_d の恒等表現に属する。

[7.4]（1） この３個の関数は，群 O_h の既約表現 T_{2g} に属する。

（2） 群 D_{2d} は O_h の部分群である。ところが，下図に示すように，これには２通りの場合がある。



したがって，親の群 O_h とその部分群との対応を見るときには，実際にどちらの対称性低下が起こったのかを見極める必要がある。この二つの場合で，対称操作の対応関係は異なるから，簡約のされ方も違ってくる。

O_h	E	IC_4	C_4^2	C_4^2	σ_d
D_{2d}	E	$2IC_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
	3	-1	-1	-1	1

$$T_{2g} \downarrow D_{2d} = B_2 + E$$

O_h	E	IC_4	C_4^2	C_2'	σ_h
D_{2d}	E	$2IC_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
	3	-1	-1	1	-1

$$T_{2g} \downarrow D_{2d} = B_1 + E$$

[7.5]

（1） $T_{2g} \times \Gamma_6^+ = \Gamma_6^+ + \Gamma_8^+$

２重縮退した Γ_6^+ と４重縮退した Γ_8^+ という２個のエネルギー準位に分裂する。

（2） O_h の既約表現 Γ_6^+ と Γ_8^+ をそれぞれ D_{2d} に制限すると

$$\Gamma_6^+ \downarrow D_{2d} = \Gamma_6$$
$$\Gamma_8^+ \downarrow D_{2d} = \Gamma_6 + \Gamma_7$$

となるから，２重縮退した３個のエネルギー準位が得られる。

[7.7] $C_{4z}\, u = (y - \mathrm{i}x)\beta e^{\pi \mathrm{i}/4} + z\alpha e^{-\pi \mathrm{i}/4}$

$$= e^{-\pi \mathrm{i}/4}\ ((\mathrm{i}y + x)\beta + z\alpha) = e^{-\pi \mathrm{i}/4} u$$

$$C_{2y}\, u = (-x + \mathrm{i}y)(-\alpha) + (-z)\beta = (x - \mathrm{i}y)\alpha - z\beta$$

[7.8]

（2） 131ページの(6.53)で $\theta = 180°$ とすると $-\mathrm{i}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}$ となる。これは，単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ を軸とする 180°回転を表す。

（3） 単位ベクトル $\boldsymbol{n}_A$，$\boldsymbol{n}_B$ のまわりの 180°回転 A, B は

$$A = -\mathrm{i}\boldsymbol{n}_A\cdot\boldsymbol{\sigma}$$
$$B = -\mathrm{i}\boldsymbol{n}_B\cdot\boldsymbol{\sigma}$$

と表される。この２個の回転を連続して行うと

$$AB = -(\boldsymbol{n}_A\cdot\boldsymbol{\sigma})(\boldsymbol{n}_B\cdot\boldsymbol{\sigma})$$

となる。パウリ行列の乗算規則を使ってこれを計算すると

$$AB = -\boldsymbol{n}_A\cdot\boldsymbol{n}_B - \mathrm{i}(\boldsymbol{n}_A\times\boldsymbol{n}_B)\cdot\boldsymbol{\sigma}$$

となる。いま，$\boldsymbol{n}_A$ を z 軸の回りに角度 γ だけ回転したベクトルが $\boldsymbol{n}_B$ だとすると(7-6図)，右辺のスカラー積，ベクトル積を $\cos\gamma$, $\sin\gamma$ により表すことができて

$$AB = -\cos\gamma - \mathrm{i}\,\sigma_z \sin\gamma$$
$$= \cos(\pi-\gamma) - \mathrm{i}\,\sigma_z \sin(\pi-\gamma)$$

という結果が得られる。これを(6.53)と見比べると，

$$AB = R_z(2\pi - 2\gamma)$$

となっていて，z 軸の回りの角度 $2\pi - 2\gamma$ の回転に等しい。

（4） $R_x(\pi)R_y(\pi) = (-\mathrm{i}\sigma_x)(-\mathrm{i}\sigma_y) = -\mathrm{i}\sigma_z = R_z(\pi)$

$$R_y(\pi)R_x(\pi) = (-\mathrm{i}\sigma_y)(-\mathrm{i}\sigma_z) = \mathrm{i}\sigma_z = R_z(3\pi)$$

[7.9] 群 D_{2d} に反転中心を加えると D_{4h} になる。このことは，390ページのステレオ投影図からよく分かる。

[8.5] 196〜197ページに得られた固有関数を使って，ハミルトニアンの期待値を計算する。

$$(\psi(a_{2u}),\ H\psi(a_{2u})) = \frac{1}{3}\alpha' + \frac{2}{3}\alpha + 2\beta$$
$$(\psi(b_{2g}),\ H\psi(b_{2g})) = \frac{1}{3}\alpha' + \frac{2}{3}\alpha - 2\beta$$
$$(\psi(e_{1g}1),\ H\psi(e_{1g}1)) = \alpha + \beta$$
$$(\psi(e_{1g}2),\ H\psi(e_{1g}2)) = \frac{2}{3}\alpha' + \frac{1}{3}\alpha + \beta$$
$$(\psi(e_{2u}1),\ H\psi(e_{2u}1)) = \alpha - \beta$$
$$(\psi(e_{2u}2),\ H\psi(e_{2u}2)) = \frac{2}{3}\alpha' + \frac{1}{3}\alpha - \beta$$

この結果から，E_{1g} と E_{2u} の２重縮退が解けることが分かる。

（2） ６回対称性が消失して，$D_{6h} \to D_{2h}$ と対称性が下がる。

（3） $A_{2u}\downarrow D_{2h} = B_{1u}$

$B_{2g}\downarrow D_{2h} = B_{3g}$

$E_{1g}\downarrow D_{2h} = B_{3g} + B_{2g}$

$E_{2u}\downarrow D_{2h} = B_{1u} + A_u$

なお，この問題は，摂動論を使わずに直接に解くこともできる。199ページの永年方程式で１番目と４番目の α を α' で置き換えると

$$E = \alpha + \beta,\quad \alpha - \beta$$

および

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

という結果が得られる。この２次方程式の解

$$E = \frac{\alpha + \alpha' \pm \beta \pm \sqrt{9\beta^2 \pm 2\beta(\alpha - \alpha') + (\alpha - \alpha')^2}}{2}$$

が正確なエネルギー固有値を与える。ここで $|\beta| \gg |\alpha - \alpha'|$ と近似すれば，これらの固有値は摂動論による上の結果に一致する。

[8.6]

	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2'$	$8C_3$	
$\chi^{(3)}(R)$	7	-1	-1	-1	1	$\to A_2 + T_1 + T_2$
$\chi^{(4)}(R)$	9	1	1	1	0	$\to A_1 + E + T_1 + T_2$

[8.7]

(1) $r^4\ C_0^{(4)}(\theta, \varphi) \ = \ \frac{1}{8}\,(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$

$r^4\ C_{\pm 4}^{(4)}(\theta, \varphi) \ = \ \frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{2}}\,(x + \mathrm{i}y)^4$

を使うと，(8.24)を(8.22)のように変形できる。

(2) 行列要素の計算には(6.111)が登場するので，149ページの6-4表を使う。たとえば

$$\langle 22|C_4^{(4)}|2\bar{2}\rangle \ = \ c^4(22, 2\bar{2}) \ = \ \frac{\sqrt{70}}{21}$$

から，右上隅の行列要素 $5Dq$ が得られる。

[8.8] 問題6.4に書かれているように，この摂動は

$$V' \ = \ D'\ r^2\ C_0^{(2)}(\theta, \varphi)$$

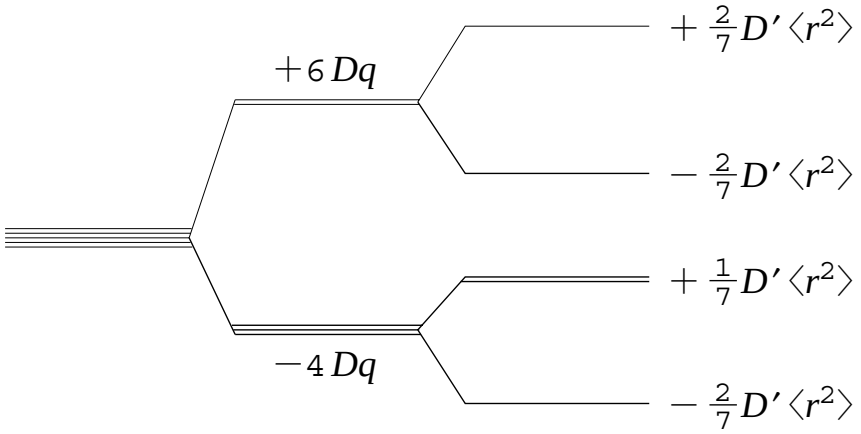
と表せる。この行列要素も，(6.111)を使って計算できる。

$$\langle 22|C_0^{(2)}|22\rangle \ = \ c^2(22, 22) \ = \ -\frac{2}{7}$$

$$\langle 21|C_0^{(2)}|21\rangle \ = \ c^2(21, 21) \ = \ \frac{1}{7}$$

$$\langle 20|C_0^{(2)}|20\rangle \ = \ c^2(20, 20) \ = \ \frac{2}{7}$$

結局，５重に縮退していた d 電子のエネルギー準位は，次のように分裂する。



[8.9] 問題９.５の解答(412ページ)に与えられている射影演算子を使うとよい。π軌道は,

$$C_4\ \mathrm{p}_{1y} = -\mathrm{p}_{2x}, \quad C_2'[110]\ \mathrm{p}_{1y} = \mathrm{p}_{2x}$$
$$C_4\ \mathrm{p}_{1z} = \mathrm{p}_{2z}, \quad C_2'[110]\ \mathrm{p}_{1z} = -\mathrm{p}_{2z}$$

のように変換する。結果は，次のようになる。

$$\begin{array}{lll}
\mathrm{T}_{2g} & \xi: & \mathrm{p}_{2z} - \mathrm{p}_{5z} + \mathrm{p}_{3y} - \mathrm{p}_{6y} \\
 & \eta: & \mathrm{p}_{3x} - \mathrm{p}_{6x} + \mathrm{p}_{1z} - \mathrm{p}_{4z} \\
 & \zeta: & \mathrm{p}_{1y} - \mathrm{p}_{4y} + \mathrm{p}_{2x} - \mathrm{p}_{5x} \\
\mathrm{T}_{1g} & \alpha: & \mathrm{p}_{2z} - \mathrm{p}_{5z} - \mathrm{p}_{3y} + \mathrm{p}_{6y} \\
 & \beta: & \mathrm{p}_{3x} - \mathrm{p}_{6x} - \mathrm{p}_{1z} + \mathrm{p}_{4z} \\
 & \gamma: & \mathrm{p}_{1y} - \mathrm{p}_{4y} - \mathrm{p}_{2x} + \mathrm{p}_{5x} \\
\mathrm{T}_{1u} & x: & \mathrm{p}_{2x} + \mathrm{p}_{5x} + \mathrm{p}_{3x} + \mathrm{p}_{6x} \\
 & y: & \mathrm{p}_{3y} + \mathrm{p}_{6y} + \mathrm{p}_{1y} + \mathrm{p}_{4y} \\
 & z: & \mathrm{p}_{1z} + \mathrm{p}_{4z} + \mathrm{p}_{2z} + \mathrm{p}_{5z} \\
\mathrm{T}_{2u} & \xi: & \mathrm{p}_{2x} + \mathrm{p}_{5x} - \mathrm{p}_{3x} - \mathrm{p}_{6x} \\
 & \eta: & \mathrm{p}_{3y} + \mathrm{p}_{6y} - \mathrm{p}_{1y} - \mathrm{p}_{4y} \\
 & \zeta: & \mathrm{p}_{1z} + \mathrm{p}_{4z} - \mathrm{p}_{2z} - \mathrm{p}_{5z}
\end{array}$$

[8.10] はじめに，d 電子が 1 個の場合を考える。この電子が状態 $|20\rangle$ にいるとして，(8.30) すなわち (8.24) の期待値を計算すると，その結果は，(8.25) に示されているように

$$6Dq = \frac{12}{105}D\langle r^4\rangle$$

である。一方，$L=2$, $M=0$ として，等価演算子 (8.31) の期待値を計算すると

$$\beta\frac{1}{20}D\langle r^4\rangle[3\cdot 2^2\cdot 3^2-6\cdot 2\cdot 3] = \beta\times\frac{72}{20}D\langle r^4\rangle$$

となる。この両者が等しいから

$$\beta = \frac{2}{63}$$

である。

次に d 電子が 2 個の場合には，フントの規則により $S=1$ の状態が基底状態になる。そこで，

$$|\phi(\tfrac{1}{2},2),\phi(\tfrac{1}{2},1)|$$

という状態について，同様に (8.30) の期待値を計算する。

2 個の電子についての和は

$$Dq+(-4Dq) = -3D\frac{2}{105}\langle r^4\rangle = -\frac{2}{35}D\langle r^4\rangle$$

となる。一方，上の 2 電子状態は，合成軌道角運動量が $L=3$, $M=3$ であるから，この状態で等価演算子 (8.31) の期待値を求めると

$$\beta\frac{1}{20}D\langle r^4\rangle[35\cdot 3^4-30\cdot 3\cdot 4\cdot 3^2+25\cdot 3^2+3\cdot 3^2\cdot 4^2-6\cdot 3\cdot 4]$$
$$= \beta\times 9D\langle r^4\rangle$$

となる。この両者が等しいから

$$\beta = -\frac{2}{315}$$

である。

[8.12]

(1) $Rf(\boldsymbol{r}) = \phi(R^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\eta}) = \phi(R^{-1}(\boldsymbol{r}-R\boldsymbol{\eta})) = [R\phi](\boldsymbol{r}-R\boldsymbol{\eta})$

この結果は，位置 $\boldsymbol{\eta}$ にあった原子軌道が，対称操作 R により位置 $R\boldsymbol{\eta}$ へ移動することを意味する。

(2) 195 ページの 8-3 図では，左回り（反時計回り）に番号が付されている。したがって，z 軸の回りの回転操作 C_6 により，原子軌道は，番号が一つ増えた位置へ移動する。

[9.7]

（1） ３個の原子がそれぞれ自由度３を持つので，全自由度は ３×３＝９ である。これから，分子全体の並進運動と回転運動の自由度を差し引いて，振動の自由度は ３×３－３－３＝３ である。

（2）

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
N_R	3	0	1
$\chi^{(1)}(R)$	3	0	1
	9	0	1
$\chi_{並進}$	3	0	1
$\chi_{回転}$	3	0	-1
	3	0	1

これを簡約すると A_1＋E となる。

[9.8]

（1） ３×６－３－３ ＝ 12

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_{2y}$	$3C_{2x}$	I	$2IC_6$	$2IC_3$	σ_h	$3\sigma_y$	$3\sigma_x$
N_R	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
$\chi^{(1)}(R)$	3				-1					1		1
	18				-2					6		2
$\chi_{並進}$	3	2	0	-1	-1	-1	-3	-2	0	1	1	1
$\chi_{回転}$	3	2	0	-1	-1	-1	3	2	0	-1	-1	-1
	12	-4	0	2	0	2	0	0	0	6	0	2

これを簡約すると

A_{1g} B_{1u} B_{2g} B_{2u} E_{1u} $2E_{2g}$ E_{2u}

が得られる。

（3） 赤外活性なモードは A_{2u}，E_{1u}

ラマン活性なモードは A_{1g}，E_{1g}，E_{2g} である。

[9.9] 固有ベクトルの直交性(9.6a)により証明できる。

[9.10] 問題９.５で調べたように，分子振動としては

$$A_{1g} \quad E_g \quad T_{1u} \quad T_{2g} \quad T_{2u}$$

が許される。このうち，T_{1u} が赤外活性であり，A_{1g} E_g T_{2g} がラマン活性である。T_{2u} モードはどちらにも不活性である。

もしも対称性が O_h から D_{4h} に下がると，これらの表現は

$$A_{1g}\downarrow D_{4h} = A_{1g}$$
$$E_g\downarrow D_{4h} = A_{1g} + B_{1g}$$
$$T_{1u}\downarrow D_{4h} = A_{2u} + E_u$$
$$T_{2g}\downarrow D_{4h} = B_{2g} + E_g$$
$$T_{2u}\downarrow D_{4h} = B_{2u} + E_u$$

となる。

群 D_{4h} において赤外活性なのは，A_{2u} と E_u である。したがって，O_h の下で３重に縮退していた T_{1u} モードは，D_{4h} の下では２本に分裂する。また，赤外不活性であった T_{2u} モードが E_u として検出されるようになる。

ラマン散乱では，E_g モードと T_{2g} モードがどちらも２本に分離して観測される。

[9.11] 群 D_{6h} における E_{1g} の対称積表現が

$$[E_{1g} \times E_{1g}] = A_{1g} + E_{2g}$$

であるから，E_{2g} の原子変位によりヤーン-テラー効果が起こる。

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_{2y}$	$3C_{2x}$	I	$2IC_6$	$2IC_3$	σ_h	$3\sigma_y$	$3\sigma_x$
$\chi(R)$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$\chi(R)^2$	4	1	1	4	0	0	4	1	1	4	0	0
$\chi(R^2)$	2	-1	-1	2	2	2	2	-1	-1	2	2	2
(3.75)	3	0	0	3	1	1	3	0	0	3	1	1

[10.3] $\Omega = a^3/4$

[10.7]

$$\{\alpha|0\}f(\boldsymbol{r}) = f(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})$$

これに $\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}$ を作用させると，右辺の $\boldsymbol{r}$ が $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}$ になるから

$$\{\varepsilon|\boldsymbol{b}\}\{\alpha|0\}f(\boldsymbol{r}) = f(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}))$$

すなわち

$$\{\alpha|\boldsymbol{b}\}f(\boldsymbol{r}) = f(\alpha^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}))$$

が得られる。

ここへ $\{\alpha_2|\boldsymbol{b}_2\}$ を作用させると，右辺の $\boldsymbol{r}$ が $\alpha_2^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}_2)$ となるので

$$\begin{aligned}\{\alpha_2|\boldsymbol{b}_2\}\{\alpha|\boldsymbol{b}\}f(\boldsymbol{r}) &= f(\alpha^{-1}(\alpha_2^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}_2)-\boldsymbol{b}))\\ &= f(\alpha^{-1}\alpha_2^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}_2-\alpha_2\boldsymbol{b}))\\ &= f((\alpha_2\alpha)^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{b}_2-\alpha_2\boldsymbol{b}))\end{aligned}$$

[10.8]

（1） $\{\varepsilon|\boldsymbol{\eta}\}\{C|0\}\{\varepsilon|-\boldsymbol{\eta}\} = \{C|\boldsymbol{\eta}-C\boldsymbol{\eta}\}$

得られた並進ベクトル $\boldsymbol{\eta}-C\boldsymbol{\eta}$ は，**回転軸に垂直**である。

（2） もしも，操作 $\{C|\boldsymbol{b}\}$ において $\boldsymbol{b}$ が回転軸に垂直ならば，

$$\boldsymbol{\eta} - C\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{b}$$

が成り立つように $\boldsymbol{\eta}$ だけ原点をずらすことにより，単純な回転 $\{C|0\}$ に帰着させることができる。しかし，$\boldsymbol{b}$ が回転軸に平行ならば，それは不可能である。

（3） $\{\varepsilon|\boldsymbol{\eta}\}\{\sigma|0\}\{\varepsilon|-\boldsymbol{\eta}\} = \{C|\boldsymbol{\eta}-\sigma\boldsymbol{\eta}\}$

こんどは，並進ベクトル $\boldsymbol{\eta}-\sigma\boldsymbol{\eta}$ が**鏡映面に垂直**である。

（4） もしも，操作 $\{\sigma|\boldsymbol{b}\}$ において $\boldsymbol{b}$ が鏡映面に垂直ならば，

$$\boldsymbol{\eta} - \sigma\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{b}$$

が成り立つように $\boldsymbol{\eta}$ だけ原点をずらすことにより，単純な鏡映 $\{\sigma|0\}$ に帰着させることができる。しかし，$\boldsymbol{b}$ が鏡映面に平行ならば，それは不可能である。

（5） 回映 S の場合には，$\boldsymbol{\eta}-S\boldsymbol{\eta}$ が回映軸に平行な成分と垂直な成分を両方とも含む。したがって，任意の並進ベクトル $\boldsymbol{b}$ に対して

$$\boldsymbol{\eta} - S\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{b}$$

を満たすように原点を $\boldsymbol{\eta}$ だけ移動すれば，単純な回映 $\{S|0\}$ に帰着することができる。

[10.9]

$$\{C_4|\boldsymbol{\tau}\}\ f(\boldsymbol{r}) \ = \ f(C_4^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}))$$
$$\{C_{2x}|\boldsymbol{\tau}\}\ f(\boldsymbol{r}) \ = \ f(C_{2x}^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{\tau}))$$

[10.11] 底心正方格子(C)は，座標軸を 45°回転すると，単純正方格子(P)になる。面心正方格子(F)は，座標軸を 45°回転すると，体心正方格子(I)になる。

[10.13] 10-7図(b)の立体図形は truncated octahedron と呼ばれ，大きな正八面体の８個の隅を切り落として得られる。図中の正六角形斜面の中心 L 点の座標は

$$\boldsymbol{k} \ = \ (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$$

であるから，斜面を表す方程式は

$$k_x + k_y + k_z \ = \ 3\pi/a$$

である。したがって，切り落とす前の正八面体の体積は

$$2 \times \frac{1}{3}\left(\frac{3\sqrt{2}}{a}\pi\right)^2 \frac{3\pi}{a} \ = \ \frac{36}{a^3}\pi^3$$

である。切り落とされる小さな正四角錐 6 個の体積は

$$6 \times \frac{1}{3}\left(\frac{\sqrt{2}}{a}\pi\right)^2 \frac{\pi}{a} \ = \ \frac{4}{a^3}\pi^3$$

である。問題 10.3 の結果と合わせて，(10.19)が成り立つことが分かる。

[10.17] ４種類の波数ベクトルを持つ波動関数が各４個得られる。

$(0, k, 0)$: $f(\boldsymbol{r})$, $\{\sigma_{\mathrm{h}}|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$, $\{\sigma_{\mathrm{v}x}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$

$(k, 0, 0)$: $\{\mathrm{C}_{2\bar{x}}|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{\sigma_{\mathrm{d}\bar{y}}|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{C_4^{-1}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$, $\{IC_4^{-1}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$

$(0, -k, 0)$: $\{\mathrm{C}_2|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{I|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{C_{2x}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$, $\{\sigma_{\mathrm{v}y}|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$

$(-k, 0, 0)$: $\{\mathrm{C}_{2\bar{y}}|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{\sigma_{\mathrm{d}\bar{x}}|0\}f(\boldsymbol{r})$, $\{C_4|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$, $\{IC_4|\boldsymbol{\tau}\}f(\boldsymbol{r})$

[10.18] $\mathcal{G}(\boldsymbol{k})$ の代表元は(10.34)の４個であり，その既約表現は，点群 C_{2v} の既約表現から得られる。

次に，問題に示されている４個の関数がどの既約表現に属するかを調べる。はじめに $\{\sigma_h|0\}$ を作用させると $f_1(\boldsymbol{r})$ と $f_3(\boldsymbol{r})$ が不変だから，これらは Δ_1 または Δ_2 のどちらかに属する。次に $\{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}$ を作用させると

$$\{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}\ f_1(\boldsymbol{r}) = e^{-ik(y-a/2)}\sin((2\pi/a)(a/2-x)) = e^{ika/2} f_1(\boldsymbol{r})$$

となるので，$f_1(\boldsymbol{r})$ は表現 Δ_1 に属する。

	$\{\varepsilon\|0\}$	$\{\sigma_h\|0\}$	$\{C_{2y}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\{\sigma_{vx}\|\boldsymbol{\tau}\}$	基底
Δ_1	1	1	$e^{ika/2}$	$e^{ika/2}$	$f_1(\boldsymbol{r})$
Δ_2	1	1	$-e^{ika/2}$	$-e^{ika/2}$	$f_3(\boldsymbol{r})$
Δ_3	1	-1	$e^{ika/2}$	$-e^{ika/2}$	$f_2(\boldsymbol{r})$
Δ_4	1	-1	$-e^{ika/2}$	$e^{ika/2}$	$f_4(\boldsymbol{r})$

[10.19] fcc構造のブリルアン域(265ページ,10-7図(b))で，24個の頂点が どれも W 点である。ただし，たとえば

$$\boldsymbol{k} = (\pm 2\pi/a, 0, -\pi/a),\ (0, \pm 2\pi/a, \pi/a)$$

の４個は，逆格子ベクトルだけ異なる「同一の」点である。したがって，W の星は，６個の $\boldsymbol{k}$ ベクトルから成る。

[10.20] bcc 構造 P 点の波数ベクトルは，次の４個

$$(\pi/a, \pi/a, \pi/a),\ (\pi/a, -\pi/a, -\pi/a),$$
$$(-\pi/a, \pi/a, -\pi/a),\ (-\pi/a, -\pi/a, \pi/a)$$

が同一の点であり，点群 T_d の対称性を持つ。

[10.23] 10-4表の表現行列により射影演算子(5.33)が構成される。たとえば，表現 X_1 の右下行列要素に注目して

$$\{\varepsilon|0\} - C_2|0\} + \{\sigma_h|0\} - \{I|0\}$$

を $e^{i\pi y/a}$ に作用して $\sin(\pi y/a)$ が得られる。

[10.25]

（1） いまの場合，$\mathcal{G}(\boldsymbol{k})$ は空間群 Pma に一致する。

（2） $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}_n)=1$ を満たす並進 $\{\varepsilon|\boldsymbol{t}_n\}$ を集めたものが $T(\boldsymbol{k})$ である。いまは $\boldsymbol{k}=(\pi/a,0)$ なので

$$\boldsymbol{t}_n = 2n_1\boldsymbol{t}_1 + n_2\boldsymbol{t}_2$$

でなければならない。

（3）

	E	g	E'	g'	I	I'	m	m'
E	E	g	E'	g'	I	I'	m	m'
g	g	E'	g'	E	m'	m	I	I'
E'	E'	g'	E	g	I'	I	m'	m
g'	g'	E	g	E'	m	m'	I'	I
I	I	m	I'	m'	E	E'	g	g'
I'	I'	m'	I	m	E'	E	g'	g
m	m	I'	m'	I	g'	g	E	E'
m'	m'	I	m	I'	g	g'	E'	E

（4） この群は，点群 C_{4v} に同型である。13ページの群表と比較せよ。

（5） 類は5個ある。

$$\{E\},\ \{E'\},\ \{g,g'\},\ \{I,I'\},\ \{m,m'\}$$

（6） したがって，既約表現は5個ある。$2^2+4\times1^2=8$

（7） C_{4v} の既約表現をそのまま借りてくる。

	E	g,g'	E'	I,I'	m,m'
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	1	-1
Γ_4	1	-1	1	-1	1
Γ_5	2	0	-2	0	0

（8） E' に対する指標の値が $\chi(E')=-d$ である表現 Γ_5 だけが小表現として許される。表現行列は，103ページに示されている。その基底は，たとえば

$$\{\cos(\pi/a)(x-a/4),\ \sin(\pi/a)(x-a/4)\}$$

である。基底をこのように選ぶ理由は，4-2図の構造が $(a/4,0)$ に反転中心を持つからである。

[11.7]

(1)　R, Γ: O_h

X: D_{4h}

Λ: C_{3v}

Δ: C_{4v}

(2) これらの適合関係は，点群の場合と全く同じである。

[11.8] 指標の値が 0 でないものについて調べる。

$\{C_4^2|0\}$ は $x \to -x$, $y \to -y$ と変換するので，容易である。

$\{\sigma_d|0\}$ は $x \longleftrightarrow y$ と変換するので，容易である。

$\{C_{2xy'}|\boldsymbol{\tau}\}$ は

$$x \to y - a/4,\quad y \to x - a/4,\quad z \to a/4 - z$$

と変換する。これにより X_4 の基底は

$$\{C_{2xy'}|\boldsymbol{\tau}\}\ \cos X \sin Y = \cos(Y - \pi/2)\sin(X - \pi/2)$$
$$= -\sin Y \cos X$$

と変換される。

[11.9] L-Λ-Γ-Δ および Γ-Σ の繋がり方は，点群の適合関係と全く同じである。X-Δ の繋がり方も，これとほとんど同じであるが，正確には，小さな注意を必要とする。

$\boldsymbol{k}$ を $(0, 0, 2\pi/a)$ に近づけた極限での Δ の指標は，半端な並進 $\boldsymbol{\tau}$ を含む操作については

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}} = i$$

を含む。したがって，指標は次のようになる（395ページ C_{4v} との小さな違いに注意せよ）。

	E	$2\{C_4\|\boldsymbol{\tau}\}$	C_4^2	$2\{\sigma_v\|\boldsymbol{\tau}\}$	$2\sigma_d$
Δ_1	1	i	1	i	1
Δ_1'	1	i	1	-i	-1
Δ_2	1	-i	1	i	-1
Δ_2'	1	-i	1	-i	1
Δ_5	2	0	-2	0	0

11-1表(285ページ)の表現 X_1～X_4 を Δ で簡約すると

$$X_1 \rightarrow \Delta_1 + \Delta_2'$$
$$X_2 \rightarrow \Delta_2 + \Delta_1'$$
$$X_3 \rightarrow \Delta_5$$
$$X_4 \rightarrow \Delta_5$$

という結果が得られる。この結果を，11-1図(a) および 11-7図と比較せよ。

X-Σ の接続にも，同様の注意を必要とする。Σ の延長線上の X 点 $\boldsymbol{k} = (2\pi/a, 2\pi/a, 0)$ では，点群 C_{2v} の指標に

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}} = -1$$

を掛けることにより，本来の指標の値

	E	$\{C_{2xy}'\|\boldsymbol{\tau}\}$	σ_d	$\{\sigma_h\|\boldsymbol{\tau}\}$
Σ_1	1	-1	1	-1
Σ_2	1	-1	-1	1
Σ_3	1	1	1	1
Σ_4	1	1	-1	-1

が得られる（397ページの表との違いに注意せよ）。

X 点の既約表現 X_1～X_4 を Σ に制限すると

$$X_1 \rightarrow \Sigma_1 + \Sigma_3$$
$$X_2 \rightarrow \Sigma_2 + \Sigma_4$$
$$X_3 \rightarrow \Sigma_3 + \Sigma_4$$
$$X_4 \rightarrow \Sigma_1 + \Sigma_2$$

となる。この結果を 11-7図と見比べよ。

[11.10] ８個の $\boldsymbol{K}$ ベクトルのうちで $\alpha\boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}$ を満たすものの個数を数えるだけでよい。このように簡単になる理由は，C_3 と σ_d が どちらも並進 $\boldsymbol{\tau}$ を含まないからである。

[11.11]

（1） 前回と同様に，対称操作により動かない $\boldsymbol{K}$ の個数を数えるのが基本である。ただし，今回は，$\{C_4|\boldsymbol{\tau}\}$ と $\{\sigma_h|\boldsymbol{\tau}\}$ について注意を必要する。

なぜなら

$$\{C_4|\boldsymbol{\tau}\}\ \mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i} z/a} = \mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i}(z-a/4)/a} = -\mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i} z/a}$$
$$\{\sigma_\mathrm{h}|\boldsymbol{\tau}\}\ \mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i} x/a} = \mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i}(x-a/4)/a} = -\mathrm{e}^{4\pi \mathrm{i} x/a}$$

となるからである。

E	$6\{C_4\|\boldsymbol{\tau}\}$	$3C_4^2$	$3\{\sigma_\mathrm{h}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$6\sigma_\mathrm{d}$	その他の元
6	-2	2	-4	2	すべて 0

(3) Γ_2': $\cos X + \cos Y + \cos Z$

Γ_{12}': $\{\cos Z - \cos Y,\ 2\cos Z - \cos X - \cos Y\}$

Γ_{25}': $\{\sin X,\ \sin Y,\ \sin Z\}$

ただし，$X = 4\pi x/a$，$Y = 4\pi y/a$，$Z = 4\pi z/a$

[11.12] 10-7図のQ点は，L$(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ と W$(\pi/a, 2\pi/a, 0)$ を結ぶ線上の一般の点であるから

$$\boldsymbol{k}_\mathrm{Q} = (\pi/a, 2\pi/a-\zeta, \zeta)$$

と表せる。この $\boldsymbol{k}_\mathrm{Q}$ は，$(0\bar{1}1)$ 軸のまわりの 180°回転により

$$C_{2\bar{y}z}'\,\boldsymbol{k}_\mathrm{Q} = (-\pi/a, -\zeta, \zeta-2\pi/a)$$

へ移動する。この二つのベクトルの差

$$\boldsymbol{k}_\mathrm{Q} - C_{2\bar{y}z}'\,\boldsymbol{k}_\mathrm{Q} = (2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/a)$$

は逆格子ベクトルであるから，$\{E, C_{2\bar{y}z}'\}$ が群 $\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k})$ をなす。その既約表現は，次の2個である。

	E	$C_{2\bar{y}z}'$
Q_+	1	1
Q_-	1	-1

(11.16)の因子を $C_{2\bar{y}z}'$ について計算すると -1 になる。したがって，Na ⟷ Cl と入れ換えると，$C_{2\bar{y}z}'$ についての偶奇性が反転する。

L点では，I, IC_3 についても反転する。W点では，IC_4 についても反転する。

[11.13] 300ページの４個の関数に $\{I|\boldsymbol{\tau}\}$ を作用させる。

$$\{I|\boldsymbol{\tau}\}\ f(x,y,z) = f(a/4-x, a/4-y, a/4-z)$$

を使うと

$$\{I|\boldsymbol{\tau}\}\ \psi_2(\boldsymbol{r}) = -\psi_2(\boldsymbol{r})$$
$$\{I|\boldsymbol{\tau}\}\ \psi_3(\boldsymbol{r}) = -\psi_3(\boldsymbol{r})$$
$$\{I|\boldsymbol{\tau}\}\ \psi_4(\boldsymbol{r}) = -\psi_4(\boldsymbol{r})$$

[11.14]

$$\Gamma_{15} \times \mathrm{X}_1 = \mathrm{X}_4' + \mathrm{X}_5'$$
$$\Gamma_{15} \times \mathrm{X}_5 = \mathrm{X}_1' + \mathrm{X}_2' + \mathrm{X}_3' + \mathrm{X}_4' + \mathrm{X}_5'$$

	E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2IC_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{15}	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$\Gamma_{15} \times \mathrm{X}_1$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
$\Gamma_{15} \times \mathrm{X}_5$	6	0	2	0	0	-6	0	-2	0	0

[11.15] これら２個の平面波は，$\boldsymbol{k} = (0, 0, \pi/a)$ の X 点に属する。したがって，点群 D_{4h} の操作によりこの２個の平面波がどう変換するかを調べればよい。問題11.10と同様に，対称操作により２個の平面波のうちの何個が不変であるかを調べれば，指標が得られる。

E	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2IC_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
2	2	2						2	2

X_1: $\cos(\pi z/a)$　　X_4': $\sin(\pi z/a)$

[11.16] ここでも，上と同様である。たとえば，X(201) について説明すると，波数ベクトル

$$(\pm 2\pi/a, 0, \pm\pi/a), (0, \pm 2\pi/a, \pm\pi/a)$$

を持つ８個の平面波が縮退している。この８個のベクトルのうちで，点群 D_{4h} により不変なものの個数を数えれば，８次元表現の指標が得られる。

簡約の結果は，次のようになる。

X(201): X_1 X_2 X_3' X_4' X_5 X_5'

R(111): R_1 R_2' R_{15} R_{25}'

Γ(220): Γ_1 Γ_{12} Γ_{25}' Γ_{15} Γ_{25}

Γ(200): Γ_1 Γ_{12} Γ_{15}

Γ(000): Γ_1

[11.17] Br 原子については，$\beta = 2C_4$，$2C_2'$，$2IC_4$，$2\sigma_v$ に対して(11.35)の位相因子が -1 になる。

	E	$2C_4$	${C_4}^2$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2IC_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Tl	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
Br	3	**-1**	-1	**1**	-1	-3	**1**	1	**-1**	1

Tl: $M_4' + M_5'$

Br: $M_2' + M_5'$

[11.18] Σ の $\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k})$ は C_{2v} であるが，その 2 回軸は，D_{4h} の C_2'' に対応する。適合関係を求めるときには，記号の名前を見比べるのではなく，操作の内容がどう対応しているかを調べる必要がある。

$M_2' \rightarrow \Sigma_3$

$M_4' \rightarrow \Sigma_3$

$M_5' \rightarrow \Sigma_1 + \Sigma_4$

[11.19] Γ 点では，分子振動のときと全く同じように計算できる。ただし，異なる単位胞内の等価な位置へ移動する場合には，「動かない」と考える。

	E	$6IC_4$	$3{C_4}^2$	$6\sigma_d$	$8C_3$	その他の元
N_R	2	2	2	2	2	すべて 0（τ だけ異なる原子が入れ替わる）
$\chi^{(1)}(R)$	3	-1	-1	1	0	
	6	-2	-2	2	0	$\rightarrow \Gamma_{15} + \Gamma_{25}'$

X 点の場合には，$\boldsymbol{k}=(0,0,2\pi/a)$ について(11.35)を計算する。すなわち，動かない原子について

$$(1+e^{i\boldsymbol{K}(\beta)\cdot\boldsymbol{\tau}})\ \chi^{(1)}(\beta)$$

を求めればよい。

	E	C_{4z}^2	C_{4x}^2, C_{4y}^2	$2IC_{4z}$	$2\sigma_d$	その他の元
$1+e^{i\boldsymbol{K}(\beta)\cdot\boldsymbol{\tau}}$	2	2	0	0	2	すべて 0
$\chi^{(1)}(\beta)$	3	-1	-1	1	1	
	6	-2	0	0	2	$\rightarrow X_1+X_3+X_4$

[11.20]

(1) (Γ_{15}, Γ_1) 励起子の対称性は $\Gamma_{15}\times\Gamma_1=\Gamma_{15}$ である。表現 Γ_{15} は群 O_h のベクトル表現であるから，この励起子は光により励起できる。

(2) $\Gamma_8^-\times\Gamma_6^+ = \Gamma_1'+\Gamma_{15}$

$\Gamma_6^-\times\Gamma_6^+ = \Gamma_{12}'+\Gamma_{15}+\Gamma_{25}$

どちらにも Γ_{15} が1回含まれている。

(3) $X_1\times X_4' = \Gamma_{15}$

この積表現の指標を求めるには，次のような表を作成する。この表の $\boldsymbol{k}_3$ の欄には，$\boldsymbol{k}_3=(0,0,\pi/a)$ での小表現 $X_1\times X_4'$ の指標が示されている。その次の欄には，$\boldsymbol{k}_1=(\pi/a,0,0)$，$\boldsymbol{k}_2=(0,\pi/a,0)$ での同様の指標が示されている。空白は，その元が $\mathcal{G}(\boldsymbol{k})$ に属さない場合である。

$Q/\mathcal{G}_\Gamma$	$\boldsymbol{k}_3$	$\boldsymbol{k}_1$	$\boldsymbol{k}_2$	$\chi^{(X_1\times X_4')}(Q)$
E	1	1	1	3
C_{4z}	1			1
C_{4z}^2	1	-1	-1	-1
C_2'	-1			-1
C_3				0
I	-1	-1	-1	-3
IC_4	-1			-1
σ_z	-1	1	1	1
σ_d	1			1
IC_3				0

ただし，上のような計算は，空間群の正確な理解を必要とするので，煩わしい。実際には，もっと**物理的な**考察により同じ結果を得ることもできる。

波数 $\boldsymbol{k}=(0, 0, \pi/a)$ での小表現 X_1 と X_4' に属する関数として，最も簡単な形は

$$X_1:\ \cos(\pi z/a)$$
$$X_4':\ \sin(\pi z/a)$$

である。この２個の関数の積

$$\cos(\pi z/a)\ \sin(\pi z/a)$$

が積表現 $X_1 \times X_4'$ の基底である。同様にして $\boldsymbol{k}=(\pi/a, 0, 0), (0, \pi/a, 0)$ においても

$$\cos(\pi x/a)\ \sin(\pi x/a)$$
$$\cos(\pi y/a)\ \sin(\pi y/a)$$

が小表現の基底になっている。したがって，これら３個の関数は，空間群の３次元表現 $X_1 \times X_4'$ の基底をなす。この３次元表現が Γ_{15} であることは，３個の関数の形から分かる。

（4） $X_6^+ \times X_6^- = \Gamma_1' + \Gamma_{12}' + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$

この簡約に Γ_{15} が２回現れる。Γ_{15} の励起子状態が２個あるので，２本の吸収線が観測される。

$Q/\mathcal{G}_\Gamma$	$\boldsymbol{k}_3$	$\boldsymbol{k}_1$	$\boldsymbol{k}_2$	$\chi^{(X_1\times X_4')}(Q)$
E	4	4	4	12
C_{4z}	2			2
C_{4z}^2	0	0	0	0
C_2'	0			0
C_3				0
I	-4	-4	-4	-12
IC_4	-2			-2
σ_z	0	0	0	0
σ_d	0			0
IC_3				0

この場合にも，**物理的な**考察は可能である。スピンを考えない場合の結果

$$X_1 \times X_4' = \Gamma_{15}$$

は，既に上に得られている。したがって，これにスピンの自由度を付加すればよい。いまは２個の電子の問題を考えているから，合成スピン角運動量の大きさに

より

スピン１重項（$S=0$）：Γ_1

スピン３重項（$S=1$）：Γ_{15}'

の２種類がある。これらの表現にそれぞれ Γ_{15} を掛ければよい。

スピン１重項からは $\Gamma_{15} \times \Gamma_1 = \Gamma_{15}$

スピン３重項からは $\Gamma_{15} \times \Gamma_{15}' = \Gamma_1' + \Gamma_{12}' + \Gamma_{15} + \Gamma_{25}$

が得られる。基底状態がスピン１重項なので，スピン３重項の Γ_{15} は光で励起されないはずであるが，実際には，スピン軌道結合によりスピン１重項状態との間に混合が生じて，２つの Γ_{15} が両方とも許容遷移となる。

[12.3] 時間反転演算子をこのようにしても(12.11)が成り立つことに変わりはない。したがって，理屈の上で困ることはない。しかし，スピン関数が時間反転により

$$\theta\alpha = \mathrm{i}\beta, \qquad \theta\beta = -\mathrm{i}\alpha$$

と変換するので，実際には不便である。

[12.4] (6.94c)を使う。

[12.5] こうすると，任意の角運動量演算子 $\boldsymbol{J}$ の固有状態について

$$\theta\Psi(JM_J) = (-1)^{J-M_J}\,\Psi(J,-M_J)$$

が成り立つ。

[12.6]
$$\psi_{\boldsymbol{k}_1}(x,y) = \cos(\pi x/a)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ky}$$
$$\psi_{\boldsymbol{k}_2}(x,y) \equiv g\,\psi_{\boldsymbol{k}_1}(x,y) = \psi_{\boldsymbol{k}_1}(x-a/2,-y)$$
$$= \sin(\pi x/a)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}ky}$$

この２個の関数が，空間群の大きな２次元表現を作る。

これと同時に

$$\psi_{\boldsymbol{k}_2}^*(x,y) = \sin(\pi x/a)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ky}$$
$$-\psi_{\boldsymbol{k}_1}^*(x,y) = -\cos(\pi x/a)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}ky}$$

も同じ２次元表現を作る。これら２組の基底関数は独立であるから，時間反転対称性により縮退が発生する。

[12.7] 問題に与えられている関数

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\ (\ u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\,\alpha + v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\,\beta\ )$$

に対して空間反転 $\{I|\boldsymbol{\tau}\}$ を作用させると

$$\begin{aligned}\phi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) &= \{I|\boldsymbol{\tau}\}\,\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r}) \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}}\ (\ u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})\,\alpha + v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})\,\beta\ )\end{aligned}$$

が得られる。この２個の関数が，空間群の大きな２次元表現の基底をなす。

一方，$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ に時間反転 θ を作用させると

$$\theta\,\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\ (\ u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^{*}\beta - v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})^{*}\alpha\ )$$

となり，$\phi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ に時間反転 θ を作用させると

$$\theta\,\phi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}}\ (\ u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})^{*}\beta - v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})^{*}\alpha\ )$$

が得られる。$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ と $\theta\,\phi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ が直交することは，本文の一般的な議論から分かるが，次のように直接に計算しても分かる。

$$\begin{aligned}&\Big(\theta\,\phi_{-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}),\ \phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\Big) \\ &\qquad = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}}\int\ (\ -v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})\,u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) + u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r})\,v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\ )\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ も $v_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ も格子の周期を持つ周期関数であるから，右辺の積分は単位胞内部で行えば十分である。任意の位置 $\boldsymbol{r}$ に対応して $\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'$ も単位胞内（または，それと格子の周期だけ異なる位置）に必ず存在するから，この積分は 0 になる。

[12.8] 12-1表を使える。ただし，いまは１価表現を問題にしているから，それより簡単である。(12.48)の値は 8 となり，時間反転による縮退はない。

$u\in\mathcal{G}_{\mathrm{X}}/T$	u^2	$\chi^{\mathrm{X}_1}(u^2)$
$\{\varepsilon\|0\}$	$\{\varepsilon\|0\}$	2
$\{C_2\|0\}$	$\{\varepsilon\|0\}$	2
$\{C_{2x}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_1\}$	2
$\{C_{2y}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_2\}$	-2
$\{I\|0\}$	$\{\varepsilon\|0\}$	2
$\{\sigma_{\mathrm{h}}\|0\}$	$\{\varepsilon\|0\}$	2
$\{\sigma_{\mathrm{v}x}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_2+\boldsymbol{t}_3\}$	-2
$\{\sigma_{\mathrm{v}y}\|\boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varepsilon\|\boldsymbol{t}_1+\boldsymbol{t}_3\}$	2

[12.9] ダイヤモンド構造のブリルアン域境界面の正方形上の一般の点 $\boldsymbol{k}=(k_x, k_y, \pm 2\pi/a)$ は，互いに逆格子ベクトルだけ異なるので，同一の点である。空間群全体の中で この $\boldsymbol{k}$ を $-\boldsymbol{k}$ に移す操作 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$ は

$$\{I|\boldsymbol{\tau}\},\quad \{C_{4z}{}^2|0\}$$

の２個である。その２乗はどちらも $\{\varepsilon|0\}$ であるから，(12.48)の値は 2 となる。これは(a)の場合であるから，面上の一般の $\boldsymbol{k}$ で，縮退はない。

縮退がないことは，基底関数を使って直接に確かめることもできる。いま，

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(x,y,z) \;=\; [\cos(2\pi z/a)+\sin(2\pi z/a)]\ \exp(-\mathrm{i}k_x x-\mathrm{i}k_y y)$$

に $\{C_{4z}{}^2|0\}$ を作用させると

$$\begin{aligned}\phi_{-\boldsymbol{k}}(x,y,z) &= \{C_{4z}{}^2|0\}\,\phi_{\boldsymbol{k}}(x,y,z)\\ &= [\cos(2\pi z/a)+\sin(2\pi z/a)]\ \exp(\mathrm{i}k_x x+\mathrm{i}k_y y)\end{aligned}$$

が得られる。空間反転 $\{I|\boldsymbol{\tau}\}$ を作用させても，これと（定数倍だけ異なる）同じ関数が得られる。その複素共役 $\phi_{-\boldsymbol{k}}^{*}(x,y,z)$ は，もとの関数 $\phi_{\boldsymbol{k}}(x,y,z)$ に一致する。したがって，時間反転対称性による縮退は無い。

[12.10] ルチル構造のブリルアン域境界面上の一般の点 $\boldsymbol{k}=(k_x, \pm\pi/a, k_z)$ は，互いに逆格子ベクトルだけ異なるので，同一の点である。ここでは，$\mathcal{G}(\boldsymbol{k})$ の代表元が

$$\{\varepsilon|0\},\quad \{\sigma_{\mathrm{v}y}|\boldsymbol{\tau}\}$$

の２個である。そして，その既約表現は，

$$[\cos(\pi y/a)\pm\sin(\pi y/a)]\ \exp(-\mathrm{i}k_x x-\mathrm{i}k_z z)$$

を基底とする１次元表現である。

ルチル構造の空間群全体の中で この $\boldsymbol{k}$ を $-\boldsymbol{k}$ に移す操作 $\{\beta|\boldsymbol{b}\}$ は

$$\{I|0\},\quad \{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}$$

の２個である。その２乗は

$$\{I|0\}^2 \;=\; \{\varepsilon|0\},\quad \{C_{2y}|\boldsymbol{\tau}\}^2 \;=\; \{\varepsilon|\boldsymbol{t}_2\}$$

であるから，(12.48)の値は 0 になる。これは(c)の場合であり，時間反転対称性により，２個の１次元表現が対になって縮退する。このため，面上のすべての点で２重縮退が起こる。

この場合にも，基底関数を使えば具体的に議論できる。すなわち

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(x,y,z) \;=\; [\cos(\pi y/a)+\sin(\pi y/a)]\ \exp(-\mathrm{i}k_x x-\mathrm{i}k_z z)$$

に $\{I|0\}$ を作用させると

$$\phi_{-\boldsymbol{k}}(x,y,z) \;=\; [\cos(\pi y/a)-\sin(\pi y/a)]\ \exp(\mathrm{i}k_x x+\mathrm{i}k_z z)$$

が得られる。これの複素共役を取って得られる

$$\phi_{-\boldsymbol{k}}^{*}(x, y, z) = [\cos(\pi y/a) - \sin(\pi y/a)] \exp(-\mathrm{i}k_x x - \mathrm{i}k_z z)$$

は，他方の既約表現の基底である。したがって，２個の既約表現が時間反転により組になって縮退する。

ルチル構造とダイヤモンド構造には，次のような違いがある。ルチル構造では(010)面に垂直な**２回らせん軸**が存在する。他方，ダイヤモンド構造では(001)面に垂直な４回らせん軸は存在するが，**２回らせん軸**は存在しない。