球テンソル演算子と結晶場ハミルトニアン

平成 27 年 10 月 6 日
松 村 武

Sm^{3+} イオンのように，励起 J 多重項のエネルギーが比較的低い場合に，基底 J 多重項だけでは帯磁率等の物性が説明できないことがある．励起 J 多重項の寄与も含める必要があるのだが，それには基底 J 多重項と励起 J 多重項のあいだでハミルトニアンの行列要素を計算する必要がある．磁気双極子に対してはそのような公式があるが，結晶場ハミルトニアンに現れる高次の多極子演算子については簡単な公式がない．そこで，球テンソル演算子という原点に立ち返り，励起 J 多重項まで含めて，還元行列要素（通称 Stevens 因子）を計算する方法を述べ，具体的な計算結果の例を示す．また，球テンソル演算子の原点に立ち返った表記方法は，いかなる対称性の結晶場にも普遍的に適用可能であり，従来の基底 J 多重項内での結晶場や多極子の計算についても威力を発揮する．

1 はじめに

磁気双極子の場合から少し説明しよう．自由な磁性イオンが LS 多重項基底状態 ${}^{2S+1}L$ を形成しているとき，この原子の磁気双極子 $\boldsymbol{\mu}$ は

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \tag{1.1}$$

で与えられる．ここに磁場 $\boldsymbol{H}$ が加わったときの Zeeman エネルギーは，磁場方向を z 軸にとると，

$$\mathcal{H}_{\mathrm{z}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = \mu_{\mathrm{B}} H (L_z + 2S_z) \tag{1.2}$$

で表され，この固有値と固有ベクトルを求めることで，自由イオンの磁化を計算することができる．基底 LS 多重項はスピン軌道相互作用によって，さらに，$L+S, L+S-1, \cdots, |L-S|$ の値の全角運動量をもつ J 多重項に分裂する．電子数が less than half のときは $|L-S|$ が基底状態，more than half のときは $L+S$ が基底状態，というのが Hund の規則である．さて，この基底 J 多重項の中で行列要素 $\langle JM|\mathcal{H}_{\mathrm{z}}|JM'\rangle$ を計算するとき，ふつうは

$$\begin{aligned}\langle JM|\mathcal{H}_{\mathrm{z}}|JM'\rangle &= \mu_{\mathrm{B}} H \langle JM|L_z + 2S_z|JM'\rangle \\ &= g\mu_{\mathrm{B}} H \langle JM|J_z|JM'\rangle \end{aligned} \tag{1.3}$$

の式を使って計算する．ここで，g は

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{1.4}$$

で与えられる係数であり，g 因子と呼ばれる．当たり前のように使っているこの公式であるが，これが使用可能なのは基底 J 多重項の中だけで話が済む場合だけである．

励起 J 多重項のエネルギーは，室温に比べるとずっと高いので，ふつうは無視してよい．しかし，Sm^{3+} $(4f^5)$ や Eu^{3+} $(4f^6)$ のように，励起 J 多重項のエネルギーが比較的低く，無視できない場合は，励起 J 多重項まで含めた計算をする必要がある．つまり，

$$\langle JM|\mathcal{H}_{\mathrm{z}}|J'M'\rangle = \mu_{\mathrm{B}} H \langle JM|L_z + 2S_z|J'M'\rangle \tag{1.5}$$

の行列要素を，基底 J 多重項だけでなく励起 J 多重項まで含めた空間で計算し，固有値問題を解く必要がある．

*広島大学大学院先端物質科学研究科, tmatsu@hiroshima-u.ac.jp

この計算方法の解説が文献 [1] の第 13 章にある．基本は Wigner-Eckart の定理である．Clebsch-Gordan 係数を使って，

$$\langle JM|L_z|J'M'\rangle = (J||\hat{L}||J')\frac{\langle JM|J'M'10\rangle}{\sqrt{2J+1}} \tag{1.6}$$

$$\langle JM|S_z|J'M'\rangle = (J||\hat{S}||J')\frac{\langle JM|J'M'10\rangle}{\sqrt{2J+1}} \tag{1.7}$$

と表される．この $\langle JM|J'M'10\rangle/\sqrt{2J+1}$ の部分に，$\boldsymbol{L}$ や $\boldsymbol{S}$ が球テンソル演算子から導かれる 1 階テンソル（ベクトル）であることが現れている．そもそもは $\boldsymbol{L}$ や $\boldsymbol{S}$ の行列要素を $\boldsymbol{J}$ で記述された状態について計算せよ，という一見やっかいな問題なのだが，球テンソルの対称性はどの演算子も同じなので，比例係数 $(J||\hat{L}||J')$ と $(J||\hat{S}||J')$ さえ与えられれば*1)，あとは幾何学的条件から決まる因子（Clebsch-Gordan 係数）をかけることで機械的に計算可能という定理である．x 成分や y 成分についても同様に計算可能である．最終結果のみ記すと，

if $J' = J+1$ and $M = M'$

$$\langle JM|L_z+2S_z|J'M'\rangle = \sqrt{\frac{\{(S+L+1)^2-(J+1)^2\}\{(J+1)^2-(S-L)^2\}\{(J+1)^2-M^2\}}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)}} \tag{1.8}$$

if $J' = J-1$ and $M = M'$

$$\langle JM|L_z+2S_z|J'M'\rangle = \sqrt{\frac{\{(S+L+1)^2-J^2\}\{J^2-(S-L)^2\}(J^2-M^2)}{4J^2(2J+1)(2J-1)}} \tag{1.9}$$

if $J' = J$ and $M = M'$

$$\langle JM|L_z+2S_z|J'M'\rangle = gM \tag{1.10}$$

のようにまとめられる．

次節以降で行いたいのは，結晶場ハミルトニアンについて，これと同様な行列要素の計算を行うことである．

2　結晶場ハミルトニアン

f 電子 n 個からなる局在 f^n 電子系が原点のまわりに分布しており，その周囲に有効電荷 Z_j をもつ点電荷が N 個（$j=1\sim N$）あって，f 電子に対する結晶電場 (Crystalline Electric Field) ポテンシャルを作っている状況を考える．有効電荷 Z_j の位置を $\boldsymbol{R}_j$，i 番目の f 電子の位置を $\boldsymbol{r}_i$ とするとき，この静電場の効果は，次のハミルトニアンで表される．

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}} &= -e\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{N}\frac{Z_j e}{|\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{r}_i|} \\ &= \sum_{i=1}^{n} V_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r}_i)\end{aligned} \tag{2.11}$$

局在 f^n 電子系の固有状態は合成角運動量 J とその z 成分を表す量子数 M を用いて，$|J,M\rangle$ で表記される．我々の目標は，励起 J 多重項も含めた任意の状態間について，行列要素 $\langle J,M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J',M'\rangle$ を計算することにある．

まず，通常の方法にのっとり，$V_{\mathrm{c}}(r,\theta,\phi)$ を球面調和関数 $Y_m^{(l)}(\theta,\phi)$ で展開する．

$$\begin{aligned}V_{\mathrm{c}}(r,\theta,\phi) &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{j=1}^{N} r^l\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)\left(\frac{-Z_j e^2}{R_j^{\,l+1}}\right)Y_m^{(l)*}(\theta_j,\phi_j)Y_m^{(l)}(\theta,\phi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} r^l q_{lm} C_m^{(l)}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{2.12}$$

*1) この部分にはどんな物理量について計算するかという物理的内容が関わってくる．

ここで,
$$q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{-Z_j e^2}{R_j^{l+1}} \right) Y_m^{(l)*}(\theta_j, \phi_j) \tag{2.13}$$
は，有効点電荷の大きさや配置を含む情報を球面調和関数の係数に置き換えたパラメータである．また,
$$C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_m^{(l)}(\theta, \phi) \tag{2.14}$$
は球面調和関数に $\sqrt{4\pi/(2l+1)}$ をかけたものである．

3 等価演算子法

行列要素 $\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J', M'\rangle$ は，次のように書ける．
$$\begin{aligned}\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J', M'\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} q_{lm} \langle JM| \sum_{i=1}^{n} {r_i}^l C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)|J'M'\rangle \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} q_{lm} \int_0^{\infty} r^2 r^l f^2(r) dr \, \langle JM| \sum_{i=1}^{n} C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)|J'M'\rangle \end{aligned} \tag{3.15}$$
ここで，$f(r)$ は f 電子軌道の動径波動関数であり，n 個すべてに共通のものである．この動径部分についての積分は,
$$\int_0^{\infty} r^2 r^l f^2(r) dr = \langle r^l \rangle \tag{3.16}$$
という，動径期待値を表すパラメータとなる．様々な電子配置のイオンについて計算されたものがある [2].

$\langle JM| \sum_{i=1}^{n} C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)|J'M'\rangle$ の計算にも Wigner-Eckart の定理が用いられる．
$$\begin{aligned}\langle JM| \sum_{i=1}^{n} C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)|J'M'\rangle &= (J||\hat{C}^{(l)}||J') \frac{\langle JM|J'M'lm\rangle}{\sqrt{2J+1}} \\ &= (J||\hat{C}^{(l)}||J')(-1)^{J'-l+M} \begin{pmatrix} J' & l & J \\ M' & m & -M \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{3.17}$$
のように，Clebsch-Gordan 係数または $3j$ 記号を使って表される．これも，$C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ という 1 電子の位置の関数として表された量を，合成角運動量 J とその z 成分で記述された状態ではさんで積分するという，やっかいな問題である．Wigner-Eckart の定理の考え方は，$|JM\rangle$ も $|J'M'\rangle$ も $C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ も，すべて球対称な状況下での関数なので，様々な M や M' に対する相対値は対称性だけで決まり，角運動量の合成の考え方を適用して，C-G 係数で幾何学的に記述されるというものである．絶対値を決めるための比例定数をどこか特別な場合で決定すれば*2)，あとは C-G 係数ですべて機械的に計算可能という仕組みである．その比例定数が $(J||\hat{C}^{(l)}||J')$ であり，ここでの結晶場演算子 $\sum_{i=1}^{n} C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ についての還元行列要素 (reduced matrix element) と呼ばれる．

$(J||\hat{C}^{(l)}||J')$ を求める方法は，Stevens 論文にあり，その方法に従って次節で計算する [3]．結晶場を記述するための多極子演算子として通常よく用いられるのは，Hutchings の文献 [5] に載っている次の演算子である．
$$\begin{aligned}\hat{O}_{20} &= \{3{J_z}^2 - J(J+1)\} \\ \hat{O}_{22} &= \frac{1}{2}({J_+}^2 + {J_-}^2) \\ \hat{O}_{40} &= \{35{J_z}^4 - 30J(J+1){J_z}^2 + 25{J_z}^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\} \\ \hat{O}_{42} &= \frac{1}{4}\left[\{7{J_z}^2 - J(J+1) - 5\}({J_+}^2 + {J_-}^2) + ({J_+}^2 + {J_-}^2)\{7{J_z}^2 - J(J+1) - 5\}\right] \\ \hat{O}_{44} &= \frac{1}{2}({J_+}^4 + {J_-}^4)\end{aligned} \tag{3.18}$$

*2) この比例定数は各物理量に応じて変わってくる．

$$
\begin{aligned}
\hat{O}_{60} &= \{231J_z^{\ 6} - 315J(J+1)J_z^{\ 4} + 735J_z^{\ 4} + 105J^2(J+1)^2J_z^{\ 2} - 525J(J+1)J_z^{\ 2} + 294J_z^{\ 2} \\
&\quad - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)\} \\
\hat{O}_{62} &= \frac{1}{4}\left[\{33J_z^{\ 4} - (18J(J+1)+123)J_z^{\ 2} + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}(J_+^{\ 2} + J_-^{\ 2})\right. \\
&\quad \left. +(J_+^{\ 2} + J_-^{\ 2})\{33J_z^{\ 4} - (18J(J+1)+123)J_z^{\ 2} + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}\right] \\
\hat{O}_{64} &= \frac{1}{4}\left[\{11J_z^{\ 2} - J(J+1) - 38\}(J_+^{\ 4} + J_-^{\ 4}) + (J_+^{\ 4} + J_-^{\ 4})\{11J_z^{\ 2} - J(J+1) - 38\}\right] \\
\hat{O}_{66} &= \frac{1}{2}(J_+^{\ 6} + J_-^{\ 6})
\end{aligned}
$$

慣例上はこの定義に従って結晶場パラメータを取り扱っている．次のようにするのが普通のやり方だ．

$$
\begin{aligned}
\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J, M'\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\langle r^l\rangle A_{lm}\theta_J^{(l)}\hat{O}_{lm} && (3.19) \\
&= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} B_{lm}\hat{O}_{lm} && (3.20)
\end{aligned}
$$

ここで，$\theta_J^{(l)}$ は，いわゆる Stevens 因子として広く用いられている定数であり，f 電子数 n，基底 J 多重項を表す量子数 J，結晶場多極子展開の次数 l によって決まる $\hat{O}_{lm}$ の還元行列要素である．

より汎用性の高い表現　しかし，とくに込み入った事情のないふつうの立方晶，正方晶，直方晶の結晶場についてはこの方法で対応可能であるが，少し特殊な対称性が入ってくる場合，どの項が現れてどの項が消えるのか，正確な判断を下すことは難しい[*3)]．3 回対称や 6 回対称が入ってくる場合も，$\hat{O}_{43}$ や $\hat{O}_{63}$ のような演算子をどう書けばよいのか，確たる情報はないのが現実である[*4)]．また，たとえあったとしても，どんな対称性にも対応可能な普遍性のある表記を漏れのないように完璧に整備するのはあまりにも大変であるし，あまり賢い方法であるとも思えない．

むしろ，次のように球テンソル演算子の一般表現に忠実に記述しておくほうが，どんな対称性の点電荷配置にも対応ができて汎用性が高いように思える．しかも，励起 J 多重項について計算する場合にもそのままの形式で適用可能である．そこで，結晶場を記述するための多極子演算子として，$\hat{O}_{lm}$ ではなく，原点に立ち戻って，

$$
\begin{aligned}
\langle JM|\hat{C}_{lm}|J'M'\rangle &\equiv \frac{\langle JM|J'M'lm\rangle}{\sqrt{2J+1}} \\
&= (-1)^{J'-l+M}\begin{pmatrix} J' & l & J \\ M' & m & -M \end{pmatrix} && (3.21)
\end{aligned}
$$

で定義される演算子 $\hat{C}_{lm}$ を用いることにする．すると，(3.15∼3.17) より，

$$
\begin{aligned}
\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J', M'\rangle &= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle(J||\hat{C}^{(l)}||J')\frac{\langle JM|J'M'lm\rangle}{\sqrt{2J+1}} \\
&= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle(J||\hat{C}^{(l)}||J')\langle JM|\hat{C}_{lm}|J'M'\rangle && (3.22)
\end{aligned}
$$

と表される．パラメータ q_{lm} は (2.13)

$$
q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{-Z_j e^2}{R_j^{\ l+1}}\right)Y_m^{(l)*}(\theta_j, \phi_j)
$$

[*3)] 希土類充填スクッテルダイトの結晶場の歴史がよい例である．立方晶の点群 T_h の結晶場に O_{62} や O_{66} が入ってくることが研究の当初はよく整理されていなかった．文献 [4].

[*4)] Hutchings の文献 [5] に $\hat{O}_{43}$ や $\hat{O}_{63}$ が定義されてはいるが，これらを具体的にどう使えばよいのかは，なかなか自信が持てない．また，実際に 3 回対称や 6 回対称のハミルトニアンを記述してみようとすると，実部と虚部が入ってきたりして，正確にやっているのかどうか確証が持てなくなり，手に負えなくなる．

を使って，実際の点電荷配置を設定して計算すればよい．そうすれば，どの項が現れてどの項が消えるのか，どのような対称性の点電荷配置でも正確に計算することができる[*5)]．

（注）Mathematica での C-G 係数の書き方（次の 2 つは同じ値を返す）：

- `ClebschGordan[{J’,M’},{l,m},{J,M}]/Sqrt[2J+1]`
- `ThreeJSymbol[{J’,M’},{l,m},{J,-M}] *(-1)^(J’-l+M)`

4　還元行列要素の計算

たとえば，Sm^{3+} $(4f^5)$ の場合，$L=5,\ S=5/2$ で， 基底 J 多重項は $J=5/2$ である．還元行列要素（比例係数）は任意の $|J,M\rangle$ について計算すればよいので，最も考えやすい $|J=5/2,M=5/2\rangle$ で考える．まず，$|J=5/2,M=5/2\rangle$ の状態を C-G 係数で LS 多重項に分解する．Mathematica では次のように書く．

```
L=5; S=5/2; J=5/2;
vec1 = Table[{L-m, J-L+m}, {m, 0, 2*S}]
fac1 = Table[ClebschGordan[{S, J-L+m}, {L, L-m}, {J, J}], {m, 0, 2*S}]
```

`vec1` は $|M_L,M_S\rangle$ の要素をリストにしたものである．f 電子数が less than half のときは，$|M_L=L,M_S=-S\rangle$ から $|M_L=L-2S,M_S=S\rangle$ までの $2S+1$ 個の項がある．各項の係数が `fac1` のリストであり， `vec1` の各要素と対応している．具体的な数値は，次のとおり．

```
vec1 = {{5, -5/2}, {4, -3/2}, {3, -1/2}, {2, 1/2}, {1, 3/2}, {0, 5/2}}
```
`fac1 =` $\{-\sqrt{\frac{6}{11}},\sqrt{\frac{3}{11}},-\frac{2}{\sqrt{33}},\frac{1}{\sqrt{22}},-\frac{1}{\sqrt{77}},\frac{1}{\sqrt{462}}\}$

つぎに，演算子を

```
c20[j_, m_] := ClebschGordan[{j, m}, {2, 0}, {j, m}]/Sqrt[2*j+1]
```

と定義しておき，

```
facA = Sum[c20[L, vec1[[i, 1]]]*fac1[[i]]^2, {i, 1, 2*S+1}]/c20[J, J];
facB = Sum[c20[3, ml], {ml, 3, 3-n4f+1, -1}]/c20[L, L];
alpha = -2/45*facB*facA
```

で，$J=5/2$ に対する 2 次の還元行列要素 $(J||\hat{C}^{(2)}||J)$ が得られる．まず `facA` は，$|J,J\rangle$ について計算した行列要素を $|M_L,M_S\rangle$ 表記にさかのぼって表すための係数である．さらに，$|M_L,M_S\rangle$ 表記から，$l=3$ の 1 電子軌道に `n4f=5` 個の電子が詰まった状態にさかのぼるための係数が `facB` であり，2 段階の規格化で係数を導き出している．これは全く Stevens 論文に説明されている方法そのものである．$-2/45$ という因子は 1 電子についてのパラメータ α であり，Stevens 論文で与えられている．高次の $(J||\hat{C}^{(4)}||J)$ や $(J||\hat{C}^{(6)}||J)$，励起状態の $(J'||\hat{C}^{(l)}||J')$，異なる J 多重項間の $(J||\hat{C}^{(l)}||J')$ についても，同様な計算ができる．

また，`c20[j_, m_]` の定義を従来の演算子 $\hat{O}_{20}$ のもの

```
o20[j_, m_] := (3*m^2 - j*(j+1))
```

にして同様な計算をすれば，従来の Stevens 因子が得られる [3]．

磁気双極子についても，1 階テンソルとして扱い，

```
c10[j_, m_] := ClebschGordan[{j, m}, {1, 0}, {j, m}]/Sqrt[2*j+1]
```

を定義すると，$\langle JJ|L_z+2S_z|JJ\rangle$ は `c10[J, J]` に比例するので，

[*5)] ただし，有効点電荷の大きさや点電荷までの距離は可変パラメータとして扱うものである．

```
g0 = Sum[(vec1[[i, 1]] + 2*vec1[[i, 2]])*fac1[[i]]^2, {i, 1, 2*S + 1}]/c10[J, J]
```

を計算することで，基底 J 多重項での，$\hat{C}_{1m}$ に対する還元行列要素 $(J||C^{(1)}||J) \equiv g_0$ を求めることができる．g_0 がわかれば，任意の $\langle JM|L_\alpha + 2S_\alpha|JM'\rangle$ $(\alpha = x, y, z)$ の計算ができる．当然ではあるが，

$$gJ = g_0 \frac{\langle JJ|JJ10\rangle}{\sqrt{2J+1}}$$

である．基底 J 多重項だけで議論する場合は，このようなことをする意味はなく，従来どおりの g 因子で計算すればよいが，励起 J 多重項まで含めた計算をする場合には，球テンソル演算子とその還元行列要素を使って行列を書き表したほうが，表式が単純になり，見通しがずっとよくなる．

5 従来の表式との関係

5.1 球テンソル演算子

(3.21) の形をした演算子 $\hat{C}_{lm}$ は球テンソル演算子と呼ばれ，高次の多極子演算子を記述する際にも役に立つ表記法である．今，次のような球テンソル演算子を導入して，多極子演算子を表記しよう．

$$\hat{T}_l^{(l)} = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l-1)!!}{(2l)!!}} (J_+)^{\,l} \tag{5.23}$$

$$[J_-, \hat{T}_m^{(l)}] = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\hat{T}_{m-1}^{(l)} \tag{5.24}$$

l は多極子のランクを表し，l 階のテンソルは $2l+1$ 個の成分をもつ．この式を使っていけば，l 階の多極子演算子が (3.18) 式のように J_+, J_-, J_z を全部で l 回かけ合わせた演算子として書けることはわかるのだが，実際に高次多極子までを，互いの相対的な数値関係も含めて正確に，J_+, J_-, J_z を使って記述するとなると大変複雑である[*6)]．しかし，結局必要なのは行列要素であり，行列要素がわかりさえすればよい．そこで，$\hat{T}_m^{(l)}$ も球テンソル演算子であることを利用し，Wigner-Eckart の定理を適用すると，1 つの J 多重項内での行列要素は次のように表される．

$$\begin{aligned}\langle JM|\hat{T}_m^{(l)}|JM'\rangle &= (J||\hat{T}^{(l)}||J)\frac{\langle JM|JM'lm\rangle}{\sqrt{2J+1}} \\ &= (J||\hat{T}^{(l)}||J)(-1)^{J-l+M}\begin{pmatrix} J & l & J \\ M' & m & -M \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{5.25}$$

ここで，$(J||\hat{T}^{(l)}||J)$ は還元行列要素であり，

$$(J||\hat{T}^{(l)}||J) = \frac{1}{2^l}\sqrt{\frac{(2J+l+1)!}{(2J-l)!}} \tag{5.26}$$

で表される．磁気双極子演算子は J_x, J_y, J_z で表されるが，これを 1 階 (rank 1) の球テンソル演算子で表せば，

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)}) \\ J_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)}) \\ J_z &= \hat{T}_0^{(1)} \end{aligned} \tag{5.27}$$

[*6)] たとえば八極子演算子 T_{xyz} を $\frac{\sqrt{15}}{6}(J_xJ_yJ_z + J_yJ_zJ_x + J_zJ_xJ_y + J_xJ_zJ_y + J_yJ_xJ_z + J_zJ_yJ_x)$ と書いてこれを計算すること．

である．同様に，四極子演算子についても，従来の表記（J_x, J_y, J_z を用いた表記）と

$$
\begin{aligned}
\hat{O}_{20} &= \frac{1}{2}\{3J_z{}^2 - J(J+1)\} = T_0^{(2)} \\
\hat{O}_{22} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x{}^2 - J_y{}^2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)}) \\
\hat{O}_{yz} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_yJ_z + J_zJ_y) = \frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)}) \\
\hat{O}_{zx} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_zJ_x + J_xJ_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)}) \\
\hat{O}_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_xJ_y + J_yJ_x) = \frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)})
\end{aligned}
\tag{5.28}
$$

のように結びつけられる[*7]．十六極子演算子までの表記を Table 1 にまとめておく．

5.2 $\hat{O}_{lm}$ と $\hat{T}_m^{(l)}$ の関係

慣例上用いられてきた $\hat{O}_{lm}$ と，ここで定義した球テンソル演算子 $\hat{T}_m^{(l)}$ を使った表記の間には定数倍の違いがある．まとめると次のようになっている（偶数項のみ）．

$$
\begin{aligned}
&\hat{O}_{20} = 2\hat{T}_0^{(2)} \qquad \hat{O}_{22} = \sqrt{\frac{2}{3}}(\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)}) \\
&\hat{O}_{40} = 8\hat{T}_0^{(4)} \qquad \hat{O}_{42} = 2\sqrt{\frac{2}{5}}(\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)}) \qquad \hat{O}_{44} = 4\sqrt{\frac{2}{35}}(\hat{T}_4^{(4)} + \hat{T}_{-4}^{(4)}) \\
&\hat{O}_{60} = 16\hat{T}_0^{(6)} \qquad \hat{O}_{62} = \frac{16}{\sqrt{105}}(\hat{T}_2^{(6)} + \hat{T}_{-2}^{(6)}) \qquad \hat{O}_{64} = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{7}}(\hat{T}_4^{(6)} + \hat{T}_{-4}^{(6)}) \qquad \hat{O}_{66} = \frac{16}{\sqrt{231}}(\hat{T}_6^{(6)} + \hat{T}_{-6}^{(6)})
\end{aligned}
\tag{5.29}
$$

これらの係数を f_{lm} と表そう．たとえば，$f_{22} = \sqrt{2/3}$ である．すると，基底 J 多重項内での行列要素 $\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J, M'\rangle$ は，次のように書ける．

$$
\langle J, M|\mathcal{H}_{\mathrm{CEF}}|J, M'\rangle = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle (J||\hat{C}^{(l)}||J)\frac{\langle JM|JM'lm\rangle}{\sqrt{2J+1}} \tag{5.30}
$$

$$
= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle (J||\hat{C}^{(l)}||J)\frac{\langle J, M|\hat{T}_m^{(l)}|J, M'\rangle}{(J||\hat{T}^{(l)}||J)} \tag{5.31}
$$

$$
= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle \frac{(J||\hat{C}^{(l)}||J)}{(J||\hat{T}^{(l)}||J)}\frac{1}{f_{lm}} f_{lm}\langle J, M|\hat{T}_m^{(l)}|J, M'\rangle \tag{5.32}
$$

$$
= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l} q_{lm}\langle r^l\rangle \frac{(J||\hat{C}^{(l)}||J)}{(J||\hat{T}^{(l)}||J)}\frac{1}{f_{lm}}\langle J, M|\hat{O}_{lm}|J, M'\rangle \tag{5.33}
$$

$$
= \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l} B_{lm}\langle J, M|\hat{O}_{lm}|J, M'\rangle \tag{5.34}
$$

すなわち，

$$
B_{lm} = \frac{q_{lm}\langle r^l\rangle (J||\hat{C}^{(l)}||J)}{f_{lm}(J||\hat{T}^{(l)}||J)} \tag{5.35}
$$

という関係にあることがわかる．ただし，この関係式は偶数項のパラメータのみ存在する直方晶系の結晶場まで，つまり，$q_{l-m} = q_{lm}$ の関係が成り立つ状況で成立する．

[*7] 例えば $\hat{O}_{20}$ を (3.18) と見比べてみると，違っている．従来の表記法にはこのような定数の統一性がない．これでは，O_{xy} よりも O_{20} のほうが大きい小さいといった定量的な議論ができない．四極子演算子は (5.28) の定義で計算すべきである．

さらに，$\hat{O}_{lm}$ の還元行列要素として用いられている Stevens 因子 $\theta_J^{(l)}$ と，球テンソル演算子を用いた結晶場の還元行列要素 $(J||\hat{C}^{(l)}||J)$ との間の関係は，

$$(J||\hat{C}^{(l)}||J) = \frac{\theta_J^{(l)}(J||\hat{T}^{(l)}||J)}{(3||\hat{T}^{(l)}||3)} \tag{5.36}$$

となっている．ここで，$(3||\hat{T}^{(l)}||3)$ は (5.26) 式で J を f 電子の 1 電子軌道の軌道角運動量 3 に置き換えた還元行列要素である．

5.3　球テンソル演算子を使うメリット

球テンソル演算子を使って結晶場を表記する一つのメリットは，励起 J 多重項まで系統的に扱える点であるが，もう一つのメリットは，対称性の低い結晶場でも，系統的に扱える点である．m が偶数だけではなく奇数の項まで現れてくるような場合，従来の等価演算子 $\hat{O}_{lm}$ では，どの項が現れて，またそれをどのように書けばよいのかわからない．それに対して，球テンソル演算子を使うと，有効点電荷の配置から得られる q_{lm} により，項の存在とその大きさが直接わかる．結晶場パラメータとして扱う場合は，q_{lm} に現れている対称性だけは変えずに，大きさや符合を変えればよい．

参考文献

[1] 上村洸，菅野暁，田辺行人：「配位子場理論とその応用」（裳華房，1969）．

[2] A. J. Freeman and J. P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mater. **12**, 11 (1979).

[3] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A **65**, 209 (1952).

[4] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1190 (2001).

[5] M. T. Hutchings, Solid State Phys. **16**, 227 (1965).

表 1: 点群 O_h の規約表現で分類した，立方調和関数とその等価演算子の慣用表記法，および，球テンソル演算子 $T_q^{(K)}$ を使った表記．立方調和関数で x/r, y/r, z/r をそれぞれ J_x, J_y, J_z で置き換え，J_xJ_y は $\frac{1}{2}(J_xJ_y+J_yJ_x)$, $J_xJ_yJ_z$ は $\frac{1}{6}(J_xJ_yJ_z+J_yJ_zJ_x+J_zJ_xJ_y+J_xJ_zJ_y+J_yJ_xJ_z+J_zJ_yJ_x)$ のように，量子力学的な演算子としての性質を満たすように書き直したものが，等価演算子である．$T_q^{(K)}$ を球面調和関数 $C_q^{(K)}=\sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}}Y_q^{(K)}$ で置き換えると，立方調和関数になる．$K=0$ は単極子，$K=1$ は双極子，$K=2$ は四極子，$K=3$ は八極子，$K=4$ は十六極子である．

階数	規約表現	立方調和関数	慣用表記	球テンソル演算子を使った表記
$K=0$	A_{1g}	1		$T_0^{(0)}$
$K=1$	T_{1u}	x/r	J_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(1)}+T_{-1}^{(1)})$
		y/r	J_y	$\frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(1)}+T_{-1}^{(1)})$
		z/r	J_z	$T_0^{(1)}$
$K=2$	E_g	$\frac{1}{2}(3z^2-r^2)/r^2$	O_{20}	$T_0^{(2)}$
		$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2-y^2)/r^2$	O_{22}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(2)}+T_{-2}^{(2)})$
	T_{2g}	$\sqrt{3}yz/r^2$	O_{yz}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(2)}+T_{-1}^{(2)})$
		$\sqrt{3}zx/r^2$	O_{zx}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(2)}+T_{-1}^{(2)})$
		$\sqrt{3}xy/r^2$	O_{xy}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(2)}+T_{-2}^{(2)})$
$K=3$	A_{2u}	$\sqrt{15}xyz/r^3$	T_{xyz}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(3)}+T_{-2}^{(3)})$
	T_{1u}	$\frac{5}{2}(x^3-\frac{3}{5}xr^2)/r^3$	T_x^α	$\frac{1}{4}(-\sqrt{5}T_3^{(3)}+\sqrt{3}T_1^{(3)}-\sqrt{3}T_{-1}^{(3)}+\sqrt{5}T_{-3}^{(3)})$
		$\frac{5}{2}(y^3-\frac{3}{5}yr^2)/r^3$	T_y^α	$-\frac{i}{4}(\sqrt{5}T_3^{(3)}+\sqrt{3}T_1^{(3)}+\sqrt{3}T_{-1}^{(3)}+\sqrt{5}T_{-3}^{(3)})$
		$\frac{5}{2}(z^3-\frac{3}{5}zr^2)/r^3$	T_z^α	$T_0^{(3)}$
	T_{2u}	$\frac{\sqrt{15}}{2}x(y^2-z^2)/r^3$	T_x^β	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}T_3^{(3)}+\sqrt{5}T_1^{(3)}-\sqrt{5}T_{-1}^{(3)}-\sqrt{3}T_{-3}^{(3)})$
		$\frac{\sqrt{15}}{2}y(z^2-x^2)/r^3$	T_y^β	$-\frac{i}{4}(\sqrt{3}T_3^{(3)}-\sqrt{5}T_1^{(3)}-\sqrt{5}T_{-1}^{(3)}+\sqrt{3}T_{-3}^{(3)})$
		$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2-y^2)/r^3$	T_z^β	$\frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(3)}+T_{-2}^{(3)})$

階数	規約表現	立方調和関数	慣用表記	球テンソル演算子を使った表記
$K=4$	A_{1g}	$\dfrac{5\sqrt{7}}{4\sqrt{3}}(x^4+y^4+z^4-\dfrac{3}{5}r^4)/r^4$	H_{40}	$\dfrac{1}{12}(\sqrt{30}T_4^{(4)}+2\sqrt{21}T_0^{(4)}+\sqrt{30}T_{-4}^{(4)})$
	E_g	$\dfrac{7\sqrt{15}}{6}[z^4-\dfrac{x^4+y^4}{2}-\dfrac{6}{7}\{z^2-\dfrac{1}{2}(x^2+y^2)\}r^2]/r^4$	H_{42}	$-\dfrac{1}{12}(\sqrt{42}T_4^{(4)}-2\sqrt{15}T_0^{(4)}+\sqrt{42}T_{-4}^{(4)})$
		$\dfrac{7\sqrt{5}}{4}[x^4-y^4-\dfrac{6}{7}(x^2-y^2)r^2]/r^4$	H_{44}	$-\dfrac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(4)}+T_{-2}^{(4)})$
	T_{1g}	$\dfrac{\sqrt{35}}{2}yz(y^2-z^2)/r^4$	H_x^α	$-\dfrac{i}{4}(T_3^{(4)}+\sqrt{7}T_1^{(4)}+\sqrt{7}T_{-1}^{(4)}+T_{-3}^{(4)})$
		$\dfrac{\sqrt{35}}{2}zx(z^2-x^2)/r^4$	H_y^α	$\dfrac{1}{4}(T_3^{(4)}-\sqrt{7}T_1^{(4)}+\sqrt{7}T_{-1}^{(4)}-T_{-3}^{(4)})$
		$\dfrac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2-y^2)/r^4$	H_z^α	$\dfrac{i}{\sqrt{2}}(-T_4^{(4)}+T_{-4}^{(4)})$
	T_{2g}	$\dfrac{7\sqrt{5}}{2}yz(x^2-\dfrac{r^2}{7})/r^4$	H_x^β	$\dfrac{i}{4}(\sqrt{7}T_3^{(4)}-T_1^{(4)}-T_{-1}^{(4)}+\sqrt{7}T_{-3}^{(4)})$
		$\dfrac{7\sqrt{5}}{2}zx(y^2-\dfrac{r^2}{7})/r^4$	H_y^β	$\dfrac{1}{4}(\sqrt{7}T_3^{(4)}+T_1^{(4)}-T_{-1}^{(4)}-\sqrt{7}T_{-3}^{(4)})$
		$\dfrac{7\sqrt{5}}{2}xy(z^2-\dfrac{r^2}{7})/r^4$	H_z^β	$\dfrac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(4)}+T_{-2}^{(4)})$

表 2: 基底 J 多重項について計算された，式 (3.17) で用いる還元行列要素 $(J||\hat{C}^{(l)}||J)$.

	Ce^{3+} f^1	Pr^{3+} f^2	Nd^{3+} f^3	Pm^{3+} f^4	Sm^{3+} f^5	Eu^{3+} f^6	Gd^{3+} f^7
$\alpha\ (l=2)$	$-\frac{4}{105}$	$-\frac{52}{225}\sqrt{\frac{1}{33}}$	$-\frac{2}{99}\sqrt{\frac{7}{11}}$	$\frac{14}{165}\sqrt{\frac{1}{33}}$	$\frac{26}{945}$	0	0
$\beta\ (l=4)$	$\frac{2}{315}\sqrt{\frac{2}{11}}$	$-\frac{4}{5445}\sqrt{13}$	$-\frac{136}{35937}\sqrt{\frac{14}{65}}$	$\frac{952}{179685}\sqrt{\frac{11}{13}}$	$\frac{26}{10395}\sqrt{\frac{2}{11}}$	0	0
$\gamma\ (l=6)$	0	$\frac{272}{42471}\sqrt{\frac{1}{105}}$	$-\frac{6460}{6073353}\sqrt{\frac{5}{7}}$	$\frac{2584}{2024451}\sqrt{\frac{5}{21}}$	0	0	0
	Tb^{3+} f^8	Dy^{3+} f^9	Ho^{3+} f^{10}	Er^{3+} f^{11}	Tm^{3+} f^{12}	Yb^{3+} f^{13}	
$\alpha\ (l=2)$	$-\frac{\sqrt{\frac{13}{66}}}{9}$	$-\frac{4\sqrt{17}}{315}$	$-\frac{\sqrt{\frac{323}{14}}}{225}$	$\frac{8\sqrt{17}}{1575}$	$\frac{\sqrt{\frac{13}{66}}}{9}$	$\frac{2\sqrt{2}}{63}$	
$\beta\ (l=4)$	$\frac{2\sqrt{442}}{16335}$	$-\frac{16\sqrt{\frac{646}{143}}}{10395}$	$-\frac{\sqrt{\frac{323}{2002}}}{165}$	$\frac{4\sqrt{\frac{646}{143}}}{3465}$	$\frac{8\sqrt{442}}{49005}$	$-\frac{4}{1155}$	
$\gamma\ (l=6)$	$-\frac{2\sqrt{\frac{323}{21}}}{42471}$	$\frac{8\sqrt{\frac{1615}{77}}}{50193}$	$-\frac{5\sqrt{\frac{14858}{77}}}{50193}$	$\frac{16\sqrt{\frac{1615}{77}}}{50193}$	$-\frac{10\sqrt{\frac{323}{21}}}{42471}$	$\frac{4\sqrt{\frac{2}{7}}}{3861}$	

表 3: Ce^{3+} $(4f^1)$, $J_0=5/2$, $J_1=7/2$ についての還元行列要素.

	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$
$g\ (l=1)$	$3\sqrt{\frac{30}{7}}$	$24\sqrt{\frac{2}{7}}$	$-2\sqrt{\frac{6}{7}}$	$2\sqrt{\frac{6}{7}}$
$\alpha\ (l=2)$	$-\frac{4}{105}$	$-\frac{2\sqrt{2}}{63}$	$-\frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}}{105}$	$\frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}}{105}$
$\beta\ (l=4)$	$\frac{2\sqrt{\frac{2}{11}}}{315}$	$\frac{4}{1155}$	$\frac{4}{693\sqrt{5}}$	$-\frac{4}{693\sqrt{5}}$
$\gamma\ (l=6)$	0	$-\frac{4\sqrt{\frac{2}{7}}}{3861}$	$-\frac{4\sqrt{\frac{2}{21}}}{1287}$	$\frac{4\sqrt{\frac{2}{21}}}{1287}$

表 4: Sm^{3+} $(4f^5)$, $J_0 = 5/2$, $J_1 = 7/2$ についての還元行列要素.

	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$
g $(l=1)$	$\sqrt{\frac{30}{7}}$	$\frac{52\sqrt{\frac{2}{7}}}{3}$	$-6\sqrt{\frac{5}{7}}$	$6\sqrt{\frac{5}{7}}$
α $(l=2)$	$\frac{26}{945}$	$\frac{26\sqrt{2}}{1575}$	$\frac{26}{567\sqrt{5}}$	$-\frac{26}{567\sqrt{5}}$
β $(l=4)$	$\frac{26\sqrt{\frac{2}{11}}}{10395}$	$-\frac{416}{1029105}$	$\frac{52\sqrt{\frac{2}{3}}}{22869}$	$-\frac{52\sqrt{\frac{2}{3}}}{22869}$
γ $(l=6)$	0	$\frac{136\sqrt{\frac{2}{7}}}{127413}$	$-\frac{136\sqrt{\frac{5}{7}}}{382239}$	$\frac{136\sqrt{\frac{5}{7}}}{382239}$

表 5: Eu^{3+}, Sm^{2+} $(4f^6)$, $J_0 = 0$, $J_1 = 1$ についての還元行列要素.

	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$
g $(l=1)$	0	$3\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$
α $(l=2)$	0	$-\frac{1}{15\sqrt{14}}$	0	0
β $(l=4)$	0	0	0	0
γ $(l=6)$	0	0	0	0

表 6: Yb^{3+} $(4f^{13})$, $J_0 = 7/2$, $J_1 = 5/2$ についての還元行列要素.

	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_0\|\|C^{(l)}\|\|J_1)$	$(J_1\|\|C^{(l)}\|\|J_0)$
g $(l=1)$	$24\sqrt{\frac{2}{7}}$	$3\sqrt{\frac{30}{7}}$	$-4\sqrt{\frac{2}{7}}$	$6\sqrt{\frac{5}{7}}$
α $(l=2)$	$\frac{2\sqrt{2}}{63}$	$\frac{4}{105}$	$-\frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}}{105}$	$\frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}}{105}$
β $(l=4)$	$-\frac{4}{1155}$	$-\frac{2\sqrt{\frac{2}{11}}}{315}$	$\frac{4}{693\sqrt{5}}$	$-\frac{4}{693\sqrt{5}}$
γ $(l=6)$	$\frac{4\sqrt{\frac{2}{7}}}{3861}$	0	$-\frac{4\sqrt{\frac{2}{21}}}{1287}$	$\frac{4\sqrt{\frac{2}{21}}}{1287}$