

# 結晶場の中の希土類イオン

柳瀬 章

February 3, 2005



# Chapter 1

## はじめに

希土類イオンの  $4f$  電子にはたらく結晶場の影響を議論するための、計算機を利用した方式を紹介する。1950年代後半頃に希土類金属の分離が可能になり、単体の金属およびその化合物の物性が詳しく調べられるようになった。これらの物質の磁性、伝導特性、光物性等には、結晶場が重要な役割をはたすために、それを理論的に扱う方式が1960年代には確立されている [2],[3],[4],[5]。一方希土類の自由イオンの状態を記述する理論は、さらに歴史が古く量子力学建設当初の恰好なテーマとなり1930年代から1940年代に発達した。[1],[6]

最近半導体素子をはじめ、いろいろなデバイスに希土類イオンを含む化合物が使われるようになってきている。このような状況を反映して、希土類を含む化合物の物性の研究を最近みかけるようになってきた。その中に20世紀に積み上げられ、確立された希土類に関する上にあげた研究成果を無視して、遷移金属と同じように密度汎関数を用いたいわゆる第一原理計算のプログラムで強引に計算するのをみかける。遷移金属イオンと希土類イオンとの結晶や分子の中での振る舞いの大きな違いは軌道角運動量に関する状態にある。遷移金属では特別な場合を除き完全に死んでいるのに対し、希土類イオンでは特別な場合を除きほぼ完全に生きている。この特別な場合の一つは、はじめから  $L=0$  である Gd, Eu に現れる  $4f^7$  の場合である。もう一つは  $4f^1, 4f^{13}$  の Ce, Yb の場合のいわゆる重い電子系と呼ばれている系である。

現在出回っている第一原理計算のプログラムは生きている軌道角運動量を取り扱うことができない。もちろん密度汎関数理論そのものはこのような状況でも有効であるはずだが、実際にどう扱うかは対象とする物質や問題ごとに対応がとられている段階である。

しかし希土類イオンの  $4f$  状態は、遷移金属の  $d$  電子よりも局在性が強く自由イオンの状態を強く残している。これが生きている軌道角運動量の原因でもある。したがって20世紀に確立された  $4f$  電子の扱い、つまり自由イオンの状態に「結晶場」を摂動として入れる手法が有効になる。これらの手法は現在もひろく希土類化合物の物性の解析に使用されているが、その修得にはそれなりの努力が必要である。

ここでは、便利に使えるようになった計算機を用いて、一連の方式を大学の量子力学の講義で、角運動量を一通り終えた段階の基礎知識と、群論の初歩の知識で使いこなし、実際の問題に適用する方法を紹介する。

ここでの議論は完全に量子力学的である。エネルギーは量子化され、離散的な値をとる。さまざまな角運動量が現れて、その間の合成則のクレブッシュ=ゴードン係数が繰り返し使用される。この係数に関連した、ウイグナー・エッカルトの定理にうらうちされた便利な公式があり、それらは計算機のプログラムで手軽に計算することができる。しかも量子化の効果は扱う状態をエネルギーの限られた範囲に限定することができるため、問題のあつかいを簡単にすることができる。また全体的に対称性を正面に採り入れた議論になるため、対称性の群(回転群と点群)の既約表現が有効に使用される。扱う対象は多電子系であるが群論の指定するパラメータを使用して、見通しのよい理論を展開することができる。古典的なイメージを捨てて、一度ここで展開される理論になれてしまえばあいまいさのない明確な理論であることが、理解できるであろう。

本稿の構成は次のようになっている。次章は自由イオンの電子状態に関することが示され、 $LS$  多重項、フントの規則、 $L$ - $S$  カップリング、スピン軌道相互作用が説明される。

3章では結晶場が導入され、その形が示される。続いて自由イオンの状態を指定する量子数  $\vec{J}$  の固有状態が結晶場の既約表現にどのように分裂するかが示される。

4章では結晶場の行列要素の計算方法と磁場の影響が議論される。5章はいわば付録的な内容で角運動量の合成関連の各種の公式が集められている。ここで本稿の説明で中心的な役割をはたす、既約テンソル演算子が説明されている。

- クレブッシュ=ゴードン係数を計算する TCGCOF
- $6J$  記号を計算する T6JSYM
- $J$  多重項での結晶場の縮約行列を計算する REDMAT
- 指定された半整数の  $J$  に対して、立方対称の群の既約表現の基底を求める。TSTRJM

のソース、およびその説明は使用例をつけて、TSPACE のホームページに置くことにしている。

希土類イオンの利用で最も有望なのは光学的応用である。 $4f^n$  の各状態間の遷移の光の吸収、発光は非常にシャープな線スペクトルになる。またそのスペクトルは環境を少し変えることで変化する。また軌道角運動量が生に生きている状態の間の遷移では、電気的二重極遷移での、吸収、発光の円二色性が強く表れている。

これらの現象を扱うには、 $4f^{n-1}5d$  状態の扱いと、反転を含まない結晶場の影響を議論しなければならない。別に稿を改めて議論する予定である。ここではとりあえず、以下の参考文献をあげておくことにする。 $4f^{n-1}nl$  状態の扱いの一般的な記述は [3] にある。また  $Eu^{2+}$  での  $4f^65d$  の詳しい解析が [8] になされている。

## Chapter 2

# 自由希土類イオンの電子状態

希土類イオンには 4f 電子が含まれている。この 4f 軌道は閉殻である  $5s^2, 5p^6$  の内側にあるため結晶中でも自由イオンの状態をよく保っている。自由イオンのハミルトニアン  $H$  は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + H_{S.O} \quad (2.1)$$

である。第一項は全電子の運動エネルギー、第二項は全電子のポテンシャルエネルギーで、第三項は電子の間のクーロン相互作用である。また

$$H_{S.O} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (2.2)$$

はスピン-軌道相互作用である。

電子数  $N$  が 1 でないかぎり、(2.1) の固有状態は解析的には求めることができない。ふつう次のステップの近似で多電子イオンの固有状態が記述される。

### 2.1 平均球対称ポテンシャル近似

第一ステップは平均球対称ポテンシャル近似 (the central field approximation) である。この近似では個々の電子が共通の球対称ポテンシャル  $-U(r)$  のなかで運動するとする。したがってこの近似でのハミルトニアンは

$$H_{cf} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - U(r_i) \right] \quad (2.3)$$

となる。このハミルトニアンと (2.1) との差は近似の次のステップで摂動として扱われる。

このハミルトニアンのシュレーディンガー方程式

$$\sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - U(r_i) \right] \Psi = E_{cf} \Psi \quad (2.4)$$

の固有エネルギー, 固有関数は, 一電子のシュレーディンガー方程式

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - U(r)\right]\psi_{nlm} &= E_{nl}\psi_{nlm} \\ n &= 1, 2, 3, 4, 5, \dots \\ 0 &\leq l \leq n-1 \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned} \quad (2.5)$$

の固有エネルギー固有関数で表すことができる。(2.5) は  $U(r)$  が球対称であるから, その固有関数は

$$\psi_{nlm} = r^{-1}R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

とあたえられる. 角度部分の  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  球面調和関数で具体的な既知の関数であるが, 動径部分の  $R_{nl}(r)$  は  $U(r)$  に依存しており, 数値的に求められる.

スピンの自由度の量子数  $m_s$

$$m_s = \frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2} \quad (2.7)$$

を加えて  $n, l, m, m_s$  の 4 個の量子数で指定される 1 電子状態を電子はパウリの排他率にしたがって 1 個ずつ占めることになる. 4 個の量子数をまとめて  $\alpha$  として, 反対称化された (2.4) の固有関数は

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) & \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_N) \\ \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_1) & \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_1) & \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

とスレーター行列であたえられる.(2.5) の  $E_{nl}$  は  $m, m_s$  によらないので, この近似での  $E_{cf}$  は  $nl$  で指定された状態を占める電子数で決まる. 慣習的に  $l=0$  の状態を  $s$  状態,  $l=1$  の状態を  $p$  状態,  $l=2$  の状態を  $d$  状態,  $l=3$  の状態を  $f$  状態と呼んでいる. この稿の主題である  $4f$  状態は  $n=4, l=3$  を意味している. この状態にはスピンの自由度を含めて 14 個の電子が入るがこの入れ物を  $4f$  殻と呼ぶ.. また各殻の電子数を

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^2(5p)^6(4f)^7$$

のように示して, これを配位と呼ぶ. ちなみに上の配位は  $\text{Gd}^{3+}$  イオンの配位である.

電子の占有数とその殻の収容数に等しい閉殻では全く自由度がないが, たとえば  $4f^3$  では 14 個の状態のうち 3 個だけを占めているので都合

$$\frac{14 \cdot 13 \cdot 12}{3 \cdot 2} = 364$$

個の縮退がある. つまり (2.8) の形の波動関数が 364 個あることになる. これらは自由イオンの電子状態を摂動で求めたり, 外部からの摂動を議論するときの基底関数として使われる. この基底関数は球面調和関数で表された角度部分と数値的にあたえられた動径部分の積の形をしている. 摂動の行列要素の計算には, 解析的に計算が可能な角度部分と, 数値的な計算を必要とする動径部分があることになる. この動径部分については局所密度近似等を用いた数値計算でえられた, 動径波動関数が使われることがあるが, むしろこの動径部分に関する積分値を実験結果を説明するパラメーターとすることのほうが多い.

Table 2.1:  $f^n$  配位の LS 多重項:  $L$  を表す英大文字の前の数字は同じ  $SL$  を持つ多重項の数を表す.

$f^n$	$S_H$ の値	$S = S_H$	$S = S_H - 1$	$S = S_H - 2$	$S = S_H - 3$
$f, f^{13}$	1/2	<sup>2</sup> F	—	—	—
$f^2, f^{12}$	1	<sup>3</sup> HFP	<sup>1</sup> IGDS	—	—
$f^3, f^{11}$	3/2	<sup>4</sup> IGFDS	<sup>2</sup> LKI2H2G <sup>2</sup> F2DP	—	—
$f^4, f^{10}$	2	<sup>5</sup> IGFDS	<sup>3</sup> ML2K2I4H <sup>3</sup> G4F2D3P	<sup>1</sup> N2LK3I2H <sup>1</sup> F4D2S	—
$f^5, f^9$	5/2	<sup>6</sup> HFP	<sup>4</sup> ML2K3I3H <sup>4</sup> G4F3D2PS	<sup>2</sup> ON2M3L <sup>2</sup> K5I7H6G <sup>2</sup> F5D4P	—
$f^6, f^8$	3	<sup>7</sup> F	<sup>5</sup> LK2I2H3G <sup>2</sup> F3DPS	<sup>3</sup> ON3M3L <sup>3</sup> K6I9H7G <sup>3</sup> F5D6P	<sup>1</sup> Q2N2M4L <sup>1</sup> K7I4H8G <sup>1</sup> F6DP4S
$f^7$	7/2	<sup>8</sup> S	<sup>6</sup> IHGFD	<sup>4</sup> NM3L3K <sup>4</sup> I5H7G5F <sup>4</sup> D2P2S	<sup>2</sup> QO2N4M <sup>2</sup> L7K9I9H <sup>2</sup> 10G10F7D <sup>2</sup> 5P2S

## 2.2 L-S カップリング

自由イオンを扱う近似の次のステップでは (2.1) と (2.3) の差を摂動とする. この問題は量子力学の建設当時の理論的な格好のテーマとなり, 1930 年代, 1940 年代に研究が進みこの当時に基本的なことはほとんど確立されている [1][6]. またこれらの成果を数表としてまとめたものも出版されている [7]. ここにあげた文献も含めてより詳しい reference が文献 [3] にある.

希土類の  $4f$  ではスピン-軌道相互作用は (2.1) の他の項に比べて小さい. したがってこの部分を除いて (2.1) の固有状態を求めたのちに考慮される. スピン-軌道相互作用を除けば, スピンにかんする演算子を含んでいない. また球対称であり, 全軌道角運動量  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

と可換である. したがって全スピン角運動量の大きさ  $S$  と全軌道角運動量の大きさ  $L$  が良い量子数になる. 固有状態の表示は

$$|4f^n \tau S L S_z L_z\rangle \quad (2.9)$$

$$-L \leq L_z \leq L, \quad -S \leq S_z \leq S$$

となる. ここで  $\tau$  は  $4f^n$  の状態をこの表示にしたとき, 同じ  $L, S$  を持つ状態が複数個含まれことがあるので, それらを互いに区別するものである. もちろんこれらの状態の固有エネルギーは  $S_z, L_z$  には依存しない. つまり  $(2L+1)(2S+1)$  重に縮退している. この縮退した状態の組を  $LS$  多重項という. このようにスピン-軌道相互作用が小さいとして,  $SL$  で状態を指定して次にスピン-軌道相互作用を考える方式を L-S カップリングという. あたえられた  $4f^n$  の  $n$  に対してどんな  $S, L$  があり, それに同じものが複数個ある場合に状態を一義的に決める方式が Rakah [6] によってあたえられている.

$LS$  多重項は  $L$  の値に対する英大文字の左上に  $2S + 1$  の値を置いて示す.  $L$  の値に対する英大文字は  $L = 3$  の  $F$  以降は次に示すようにアルファベット順であるが  $J$  は飛ばす.

$$L = 0 : S, L = 1 : P, L = 2 : D, L = 3 : F, L = 4 : G, L = 5 : H,$$

$$L = 6 : I, L = 7 : K, L = 8 : L, L = 9 : M, L = 10 : N, \dots$$

また  $L = 11$  は  $O$  で  $L = 12$  は  $Q$  である.  $P$  はすでに  $L = 1$  に使われている. 以下の議論はもともとエネルギーの低い  $LS$  多重項の中だけに限って進められる.

あたえられた  $4f^n$  の  $n$  に対してどんな  $S, L$  が基底状態をあたえるかに対しては次のフントの規則と呼ばれる簡単な規則がある.

1. 可能な最大の  $S$  を持つ多重項が一番エネルギーが低い.
2. 最大の  $S$  を持つ多重項が複数個あれば, その中で最大の  $L$  を持つものが一番エネルギーが低い.

ハミルトニアンにスピンに関係した演算子が含まれていないのにエネルギーが  $S$  に依存するのは電子の置換に対する反対称性の現れである. 最大の  $S$  の状態では, 電子のスピン座標に関するすべての置換に対して, 対称の状態になっている. したがって軌道部分が反対称性を受け持つことになる. このような状態では電子が互いに避け合うことになり, クーロンエネルギーの期待値が小さくなる. また最大の  $S$  を持つ多重項の中では  $L$  が大きいほど互いに位置を避けあつた状態になっている. 以上の議論は直接には  $n \leq 7$  の場合に当てはまるが,  $7 \leq n$  では電子の占めていない軌道について同様に考えればよい. 以上の議論は定性的なものであり, フントの規則の厳密な証明ではない. この規則は希土類のスペクトルの解析から経験法則として成り立っていることが実証されている.

フントの規則があたえる基底状態を (2.8) の形で表し, その  $S, L$  を求めるのは次のようにする.  $n \leq 7$  の場合,  $S_z = S$  では  $n$  個の一電子状態で  $m_s = 1/2$  となり,  $S_z = S = n/2$  である. 次に  $L$  を決めるのに,  $M_L = L$  の状態を作る.  $L$  を最大にするのだから, 当然

$$M_L = \sum_{i=1}^n m_i$$

を最大にする. つまり  $m_i$  を大きいものから  $n$  個とればよい. つまり  $n = 3$  であれば,

$$L = M_L = 3 + 2 + 1 = 6$$

であり, (2.8) の 3 個の  $\alpha_j$  の  $(m, m_s)$  は

$$(3, 1/2), (2, 1/2), (1, 1/2)$$

である. このような  $\alpha_j$  を持つスレーター行列の (2.8) を

$$|(4f)^3, S = 3/2, L = 6, S_z = 3/2, M_L = 6\rangle = |3^+2^+1^+\rangle \quad (2.10)$$

のように表す. (2.9) に含まれた  $\tau$  はフントの規則の基底状態では  $S, L$  だけで状態が定まるので必要がない.  $n > 7$  では,  $14 - n < 7$  の状態で占めている状態を空いた状態と読み変えればよい.

$M_L = L$  でない状態がもし必要ならば

$$L^- = \sum_i l_i^-$$

の両辺を (2.10) に順次オペレートすれば求めることができる。たとえば  $S = 1$  の  $4f^2$  は

$$\begin{aligned}
|4f^2 \ ^3HM_L = 5 \rangle &= |3, 2 \rangle \\
|4f^2 \ ^3HM_L = 4 \rangle &= |3, 1 \rangle \\
|4f^2 \ ^3HM_L = 3 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|2, 1 \rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|3, 0 \rangle \\
|4f^2 \ ^3FM_L = 3 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|2, 1 \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|3, 0 \rangle \\
|4f^2 \ ^3HM_L = 2 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|2, 0 \rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|3, -1 \rangle \\
|4f^2 \ ^3FM_L = 2 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|2, 0 \rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|3, -1 \rangle \\
|4f^2 \ ^3HM_L = 1 \rangle &= \sqrt{\frac{5}{21}}|1, 0 \rangle + \sqrt{\frac{9}{14}}|2, -1 \rangle + \sqrt{\frac{5}{42}}|3, -2 \rangle \\
|4f^2 \ ^3FM_L = 1 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|1, 0 \rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|3, -2 \rangle \\
|4f^2 \ ^3PM_L = 1 \rangle &= \sqrt{\frac{3}{7}}|1, 0 \rangle - \sqrt{\frac{5}{14}}|2, -1 \rangle + \sqrt{\frac{3}{14}}|3, -2 \rangle \\
|4f^2 \ ^3HM_L = 0 \rangle &= \sqrt{\frac{25}{42}}|1, -1 \rangle + \sqrt{\frac{8}{21}}|2, -2 \rangle + \sqrt{\frac{1}{42}}|3, -3 \rangle \\
|4f^2 \ ^3FM_L = 0 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|1, -1 \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|2, -2 \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|3, -3 \rangle \\
|4f^2 \ ^3PM_L = 0 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{14}}|1, -1 \rangle - \sqrt{\frac{2}{7}}|2, -2 \rangle + \sqrt{\frac{9}{14}}|3, -3 \rangle
\end{aligned}$$

また  $S = 3/2$  の  $4f^3$  は

$$\begin{aligned}
|4f^3 \ ^4IM_L = 6 \rangle &= |3, 2, 1 \rangle \\
|4f^3 \ ^4IM_L = 5 \rangle &= |3, 2, 0 \rangle \\
|4f^3 \ ^4IM_L = 4 \rangle &= \sqrt{\frac{5}{11}}|3, 1, 0 \rangle + \sqrt{\frac{6}{11}}|3, 2, -1 \rangle \\
|4f^3 \ ^4GM_L = 4 \rangle &= \sqrt{\frac{6}{11}}|3, 1, 0 \rangle - \sqrt{\frac{5}{11}}|3, 2, -1 \rangle \\
|4f^3 \ ^4IM_L = 3 \rangle &= \sqrt{\frac{1}{11}}|2, 1, 0 \rangle + \sqrt{\frac{8}{11}}|3, 1, -1 \rangle + \sqrt{\frac{2}{11}}|3, 2, -2 \rangle \\
|4f^3 \ ^4IM_L = 2 \rangle &= \sqrt{\frac{3}{11}}|2, 1, -1 \rangle + \sqrt{\frac{8}{33}}|3, 0, -1 \rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{5}{11}}|3, 1, -2 \rangle + \sqrt{\frac{1}{33}}|3, 2, -3 \rangle \\
|4f^3 \ ^4IM_L = 1 \rangle &= \sqrt{\frac{3}{11}}|2, 1, -2 \rangle + \sqrt{\frac{5}{22}}|2, 0, -1 \rangle
\end{aligned}$$

$$+ \sqrt{\frac{25}{66}}|3, 0, -2\rangle + \sqrt{\frac{4}{33}}|3, 1, -3\rangle$$

である。これらスレーター行列 (2.8) で書かれた状態は、多電子状態としては近似的な様相をしている。 $L, S$  がスピン-軌道相互作用を除いた (2.1) のよい量子数であったのだから、角度依存性については、厳密に正しい電子状態である。表 (2.1) でおなじ  $L, S$  を持つものが複数あるものには、お互いの混成を考えなければならないが、フントの規則の与える状態は一義的である。さらに動径関数に依存する部分は、通常パラメーターとして扱われる。 $L, S$  を定めた状態の中だけで考えていけば、その部分は単にエネルギーの原点を与えているだけである。

## 2.3 スピン-軌道相互作用

希土類金属イオンの電子状態を考えるときには、電子間のクーロン相互作用についてスピン-軌道相互作用が重要になる。

$$H_{S.O} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (2.11)$$

これは、一つの  $LS$  多重項のなかで行列要素をもつだけでなく、異なる  $LS$  多重項の間にも行列要素を持っている。しかし普通は  $LS$  多重項間のエネルギー差はスピン軌道相互作用よりもかなり大きいので、ここでの議論では一つの  $LS$  多重項のなかだけで考えれば十分である。スピン軌道相互作用はスピンの演算子と軌道角運動量の演算子のスカラー積の形をしている。したがって一つの  $LS$  多重項のなかだけで考えるかぎり (5.45) から

$$H_{S.O} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.12)$$

と表すことができる。さらにフントの規則に従う最低のエネルギーをもつ  $LS$  多重項では

$$n < 7 \quad \lambda = \zeta/n \quad (2.13)$$

$$n > 7 \quad \lambda = -\zeta/(14-n) \quad (2.14)$$

となる。ここで  $\zeta$  は  $\xi(r)$  を  $4f$  の動径関数で平均したものである。 $\zeta$  は正の値を持っているので、 $n < 7$  では  $\lambda$  は正、 $n > 7$  では負である。もちろん、 $n = 7$  では  $L = 0$  で  $H_{S.O}$  は  $0$  である。ここでも  $\zeta$  はパラメーターとして扱われる。はじめにあげたハミルトニアンと

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

は可換である。したがって全角運動量の演算子  $\vec{J}$  の大きさ  $J$  とその  $z$  成分  $J_z$  は自由イオンのハミルトニアン のよい量子数である。一つの  $LS$  多重項のなかでは

$$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \lambda (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad (2.15)$$

であるから、

$$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \lambda (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (2.16)$$

である。したがって  $n < 7$  で  $\lambda$  は正であれば最も小さい  $J$  が最も低いエネルギーになり、 $n > 7$  で  $\lambda$  が負であれば  $J$  が大きいものが最低のエネルギーになる。

# Chapter 3

## 結晶場

### 3.1 結晶場の形

結晶場のハミルトニアンは、通常一電子ポテンシャルの形で表される。

$$V = \sum_{k,q,i} B_k^q(C_q^{(k)})_i \quad (3.1)$$

ここで  $C_q^{(k)}$  は球面調和関数  $Y_{kq}$  と次の式で結び付いている。

$$C_q^{(k)} = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \quad (3.2)$$

この  $C_q^{(k)}$  は一つのテンソル演算子で、一電子の軌道角運動量の固有状態での行列要素は

$$\langle lm|C_q^{(k)}|l'm'\rangle = (-1)^{l-m} \langle l||C^{(k)}||l'\rangle \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

となる。またここで現れた縮約行列要素は、

$$\langle l||C^{(k)}||l'\rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

となる。 $C_q^{(k)}$  の定義式 (3.2) で球面調和関数にかけてある係数はこの表式から  $\sqrt{(2k+1)/4\pi}$  を消すように働いている。

結晶場の表式 (3.1) で  $k=0$  の項は定数項で通常考えない。また  $\langle l||C^{(k)}||l'\rangle$  は  $l=l'$  では  $k$  が偶数でないとき 0 になるので、偶数の項だけを考える。さらに f 電子を対象に考えるときには  $k > 6$  では 0 になるので、 $k=2, 4, 6$  の項だけを考えればよい。考えている希土類イオンのまわりの対称性によって (3.1) の項のうちどの項が残るかが決定される。 $k$  が偶数の項だけを考えることは、この対称性が反転の対称性を持っているかどうかに関わらず結晶場は常に反転の対称性を持っていることになる。これは  $l=l'$  としたことからの結論であるから、 $l=l'$  でない行列要素が関係してくれば、反転対称のあるなしが、結果に反映する。たとえば、結晶場による f 状態に対する d 状態の混成を考える時には、反転対称があれば混成はないが、なければ混成がおきることになる。

### 3.1.1 立方対称の結晶場

まずは立方対称から議論を始める。 $O_h, O, T_d, T_h, T$  の点群で、反転の対称性を持っているのは  $O_h, T_h$  である。反転の対称性のないものは、反転の対称性を加えて考えてよいから、 $O, T_d$  は  $O_h$  と同じ結果になり、 $T$  は  $T_h$  と同じになる。 $O_h, O, T_d$  の場合の結晶場の表式は

$$V = B_c^4 [C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})] + B_c^6 [C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)})] \quad (3.5)$$

となり、 $T, T_h$  では4回対称がなくなるため、 $k=6$  の項に  $V_{t6}$  がつけ加わって

$$\begin{aligned} V = & B_c^4 [C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)})] + B_c^6 [C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)})] \\ & + B_t^6 [C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)} - \sqrt{\frac{5}{11}} (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)})] \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。

### 3.1.2 六方、三方対称の結晶場

つぎに六方および三方対称の点群を考える。反転対称を持つものは  $D_{6h}, C_{6h}, D_{3d}, C_{3i}(S_6)$  である。反転が加われば  $D_6, C_{6v}, D_{3h}$  は  $D_{6h}$  になり、 $C_{3h}, C_6$  は  $C_{6h}$  に、 $D_3, C_{3v}$  は  $D_{3d}$  に  $C_3$  は  $C_{3i}$  になる。

$D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$  の結晶場は

$$V = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \quad (3.7)$$

と表される。 $C_{3h}, C_6, C_{6h}$  のそれは

$$V = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{6c}^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) + B_{6s}^6 \frac{1}{i} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)}) \quad (3.8)$$

となる。これは  $c$  軸を含む鏡映も、それに垂直な2回軸もないために、 $c$  面内の特定な方向が決まらないために最後の項が付け加わっている。しかしこの式の最後の二項は球面調和関数でいえば、 $\cos 6\phi, \sin 6\phi$  にあたるので  $B_{6c}^6, B_{6s}^6$  の値が決まれば一つにまとめることができる。つまりこれは  $\phi$  を計る軸のとり方の任意性が残っていることの反映であり、ほとんどの場合 (3.7) を使ってよいことになる。

$D_3, C_{3v}, D_{3d}$  の表式は

$$V = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_3^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} + B_3^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \quad (3.9)$$

となる。ここでは  $k=4, k=6$  に  $|q|=3$  の項が現れる。これは6回対称がなくなったことによる。この表式は  $\cos 3\phi$  にあたっている。 $q=3$  と  $q=-3$  を逆符号で加えて  $\cos 3\phi$  になるのは、球関数の定義による。さらにこの表式は  $c$  軸を含む鏡映面が六方格子の  $a$  軸を含むようにとってあるからである。 $D_{3d}$  の鏡映面のもう一つのとり方、つまりこれと  $30$  度違う鏡映面の場合には  $\sin 3\phi$  の型になる。

$C_3, C_{3i}$  では、さらに項が増えて

$$\begin{aligned} V = & B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_{3c}^4 (C_{-3}^{(4)} - C_3^{(4)}) + B_{3s}^4 \frac{1}{i} (C_{-3}^{(4)} + C_3^{(4)}) \\ & + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{3c}^6 (C_{-3}^{(6)} - C_3^{(6)}) + B_{3s}^6 \frac{1}{i} (C_{-3}^{(6)} + C_3^{(6)}) \\ & + B_{6c}^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) + B_{6s}^6 \frac{1}{i} (C_6^{(6)} - C_{-6}^{(6)}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。ここでは  $\sin$  型と  $\cos$  型の組が三組現れて  $\phi$  をはかる基軸のとり方で項を減らすことはできない。

### 3.1.3 正方対称の結晶場

ここで反転対称を持つ点群は  $C_{4h}, D_{4h}$  である。 $D_4, C_{4v}, D_{2d}$  に反転対称を加えると  $D_{4h}$  になる。この場合の表式は

$$V = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_4^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} + B_4^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \quad (3.11)$$

となる。

一方  $C_4, S_4, C_{4h}$  の表式は

$$\begin{aligned} V = & B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_{4c}^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) + B_{4s}^4 \frac{1}{i} (C_4^{(4)} - C_{-4}^{(4)}) \\ & + B_0^6 C_0^{(6)} + B_{4c}^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) + B_{4s}^6 \frac{1}{i} (C_4^{(6)} - C_{-4}^{(6)}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

となる。

### 3.1.4 直方対称以下の対称性の結晶場

直方対称の  $C_{2v}, D_2, D_{2h}$  の表式は

$$\begin{aligned} V = & B_0^2 C_0^{(2)} + B_2^2 (C_2^{(2)} + C_{-2}^{(2)}) \\ & + B_0^4 C_0^{(4)} + B_2^4 (C_2^{(4)} + C_{-2}^{(4)}) + B_4^4 (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \\ & + B_0^6 C_0^{(6)} + B_2^6 (C_2^{(6)} + C_{-2}^{(6)}) + B_4^6 (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) + B_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

の 9 項からなる。より低対称の  $C_2, C_s, C_{2h}$  では (3.13) の cos 項に対応する sin 項が付け加わる。さらに  $C_1, C_i$  では (3.1) のすべての項が現れる。

## 3.2 結晶場の点群の既約表現とその基底

以下で点群の既約表現の指標の表を示しながら、 $|(4f)^n LSJ, M\rangle$  が結晶場でどのように影響されるかを議論する。表現の名前は「応用群論」にそっている。横線の下表現は二重表現で  $n$  が奇数で  $J$  が半整数のときにこの表現が使われる。なお括弧の中の数は TSPACE のプログラムがあたえる番号である。以下の表で指標が互いに複素共役のものが上下に並んでいるがこれらは互いに時間反転の対称性のパートナーで常に組になって現れて互いに縮退する (ペアリング)。また  $C_3$  の二重表現にある  $\Gamma_6$  と  $C_1$  の二重表現  $\Gamma_2$  は時間反転の対称性でダブリングが起きる表現である。逆にペアリング、ダブリングに関係のない他の表現では、それぞれの既約表現自身で所定の時間反転の対称性を持っている。

以下の表はあくまでも、 $|(4f)^n LSJ, M\rangle$  の状態の状態が結晶場の影響でどのような既約表現に分解され、その基底関数がどのように表せるかを考えるためのものである。したがって  $T_d$  などの狭義の回転以外を含む群はあつかわれな。結晶場の群には自動的に反転対称が含まれており、しかも状態のほうは  $n$  の偶奇によって自動的に反転に対する偶奇が確定している。つまり、一重表現になるものはかならず  $g$  の添字を振るべきものであり、二重表現になるものは  $u$  の添字を振るものである。

### 3.2.1 立法対称の結晶場

立方対称では、次の副節以下で順次示す軸対称のように、 $M$  の値だけをたよりに基底をつくることができな。しかし TSPACE のサブルーチンに TSTRM が含まれており、これで  $J$  が整数のときの  $O$  群の基底を

作ることができる。また  $J$  が半整数の場合に使う TSTRJM を今回用意した。このサブルーチンは TSTRLM の引数  $L$  のかわりに、 $2J$  を入れる以外は TSTRLM と同じ使い方ができる。

Table 3.1 は  $O$  群と  $T$  群の既約表現の表である。まず  $J$  で指定された状態が  $O$  の対称性の中で、これらの既約表現にどのように分裂するかを示す。 $O_h$  の場合には、もとの  $J$  の状態が反転に対する偶奇が確定しているので、それにしたがって、添字にそれぞれ  $g, u$  を補えば良い。 $J$  が整数の場合は

$$\begin{aligned}
D_0 &= A_1 \\
D_1 &= T_1 \\
D_2 &= E + T_2 \\
D_3 &= A_2 + T_1 + T_2 \\
D_4 &= A_1 + E + T_1 + T_2 \\
D_5 &= E + 2T_1 + T_2 \\
D_6 &= A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2 \\
D_7 &= A_2 + E + 2T_1 + 2T_2 \\
D_8 &= A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_2
\end{aligned} \tag{3.14}$$

であり、 $J$  が半整数の場合は

$$\begin{aligned}
D_{1/2} &= E_{1/2} \\
D_{3/2} &= G_{3/2} \\
D_{5/2} &= E_{5/2} + G_{3/2} \\
D_{7/2} &= E_{1/2} + E_{5/2} + G_{3/2} \\
D_{9/2} &= E_{1/2} + 2G_{3/2} \\
D_{11/2} &= E_{1/2} + E_{5/2} + 2G_{3/2} \\
D_{13/2} &= E_{1/2} + 2E_{5/2} + 2G_{3/2} \\
D_{15/2} &= E_{1/2} + E_{5/2} + 3G_{3/2}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

である。 $J$  が整数で値が3迄の基底は TSPACE の本の p163 の表 8.1 に示されている。半整数の場合の  $J=7/2$  迄の基底を以下に示す。

Table 3.1: 点群  $O, T$  の既約表現の表

$O$	$E$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$T$	$E$	$3C_4^2$	$4C_3$	$4C_3^2$
$A_1\Gamma_1(1)$	1	1	1	1	1	$A_1\Gamma_1(1)$	1	1	1	1
$A_2\Gamma_2(2)$	1	1	1	-1	-1	$E\Gamma_2(2)$	1	1	$\omega$	$\omega^2$
$E\Gamma_3(5)$	2	2	-1	0	0	$E\Gamma_3(3)$	1	1	$\omega^2$	$\omega$
$T_1\Gamma_4(3)$	3	-1	0	-1	1	$T\Gamma_4(4)$	3	-1	0	0
$T_2\Gamma_5(4)$	3	-1	0	1	-1	$E_{1/2}\Gamma_5(1)$	2	0	1	1
$E_{1/2}\Gamma_6(1)$	2	0	1	0	$\sqrt{2}$	$G_{3/2}\Gamma_6(3)$	2	0	$\omega$	$\omega^2$
$E_{5/2}\Gamma_7(2)$	2	0	1	0	$-\sqrt{2}$	$G_{3/2}\Gamma_7(2)$	2	0	$\omega^2$	$\omega$
$G_{3/2}\Gamma_8(3)$	4	0	-1	0	0		$\omega = \exp(-2\pi i/3)$			

$$\begin{aligned}
& J = 1/2 \\
|E_{1/2\alpha}\rangle &= |1/2\rangle \\
|E_{1/2\beta}\rangle &= |-1/2\rangle \\
& J = 3/2 \\
|G_{3/2\kappa}\rangle &= |3/2\rangle \\
|G_{3/2\lambda}\rangle &= |1/2\rangle \\
|G_{3/2\mu}\rangle &= |-1/2\rangle \\
|G_{3/2\nu}\rangle &= |-3/2\rangle \\
& J = 5/2 \\
|E_{5/2\xi}\rangle &= \sqrt{1/6}|5/2\rangle - \sqrt{5/6}|-3/2\rangle \\
|E_{5/2\eta}\rangle &= -\sqrt{5/6}|3/2\rangle + \sqrt{1/6}|-5/2\rangle \\
|G_{3/2\kappa}\rangle &= \sqrt{1/6}|3/2\rangle + \sqrt{5/6}|-5/2\rangle \\
|G_{3/2\lambda}\rangle &= |1/2\rangle \\
|G_{3/2\mu}\rangle &= |-1/2\rangle \\
|G_{3/2\nu}\rangle &= -\sqrt{5/6}|5/2\rangle - \sqrt{1/6}|-3/2\rangle \\
& J = 7/2 \\
|E_{1/2\alpha}\rangle &= \sqrt{7/12}|1/2\rangle + \sqrt{5/12}|-7/2\rangle \\
|E_{1/2\beta}\rangle &= -\sqrt{5/12}|7/2\rangle - \sqrt{7/12}|-1/2\rangle \\
|E_{5/2\xi}\rangle &= \sqrt{3/2}|5/2\rangle - (1/2)|-3/2\rangle \\
|E_{5/2\eta}\rangle &= (1/2)|3/2\rangle + \sqrt{3/2}|-5/2\rangle \\
|G_{3/2\kappa}\rangle &= \sqrt{3/2}|3/2\rangle + (1/2)|-5/2\rangle \\
|G_{3/2\lambda}\rangle &= -\sqrt{5/12}|1/2\rangle + \sqrt{7/12}|-5/2\rangle \\
|G_{3/2\mu}\rangle &= \sqrt{7/12}|7/2\rangle - \sqrt{5/12}|-1/2\rangle \\
|G_{3/2\nu}\rangle &= (1/2)|5/2\rangle + \sqrt{3/2}|-3/2\rangle
\end{aligned} \tag{3.16}$$

上の式で右辺で状態を指定している半整数は  $J_z$  の値である。量子化軸を 4 回軸の方向にとっているので、 $J_z$  の値が 4 だけ異なるものの線形結合で表されている。また一つの既約表現の中での基底の相対的な位相は TSPACE が与える表現行列に合うように決めてある。

$T$  では  $O$  の  $\Gamma_3$  が  $\Gamma_3, \Gamma_4$  に  $\Gamma_8$  が  $\Gamma_6, \Gamma_7$  に分裂するが、これらは互いに時間反転で結び付いている。これらの基底は  $O$  のものをそのまま使えば良い。また  $A_1, A_2$  と  $T_1, T_2$  および  $O$  の二重表現の  $\Gamma_6$  と  $\Gamma_7$  の区別がつかなくなっているが、これらに対しての基底は  $O$  のものをそのまま流用してよいが、おなじ既約表現にぞくするものとして、ひとつにまとめて扱う。

### 3.2.2 正方対称の結晶場

軸対称の場合の手始めに、正方対称からはじめる。

Table 3.2: 点群  $D_4, C_4$  の既約表現の表

$D_4$	$E$	$C_4^2$	$2C_4$	$2C_2$	$2C_2'$	$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^{-1}$
$A_1\Gamma_1(1)$	1	1	1	1	1	$A\Gamma_1(1)$	1	1	1	1
$A_2\Gamma_2(4)$	1	1	1	-1	-1	$B\Gamma_2(3)$	1	-1	1	-1
$B_1\Gamma_3(2)$	1	1	-1	1	-1	$E\Gamma_3(2)$	1	$i$	-1	$-i$
$B_2\Gamma_4(3)$	1	1	-1	-1	1	$E\Gamma_4(4)$	1	$-i$	-1	$i$
$E\Gamma_5(5)$	2	-2	0	0	0	$E_{1/2}\Gamma_5(1)$	1	$\rho$	$i$	$\rho^*$
$E_{1/2}\Gamma_6(1)$	2	0	$\sqrt{2}$	0	0	$E_{1/2}\Gamma_6(2)$	1	$\rho^*$	$-i$	$\rho$
$E_{3/2}\Gamma_7(2)$	2	0	$-\sqrt{2}$	0	0	$E_{3/2}\Gamma_7(3)$	1	$-\rho$	$i$	$-\rho^*$
						$E_{3/2}\Gamma_8(4)$	1	$-\rho^*$	$-i$	$-\rho$
							$\rho = \exp(-\pi i/4)$			

Table 3.3: 点群  $C_4$  の既約表現と  $M$  の関係

$A\Gamma_1$	$M = 4n$	$E_{1/2}\Gamma_5$	$M = 4n + 1/2$
$B\Gamma_2$	$M = 4n + 2$	$E_{1/2}\Gamma_6$	$M = -(4n + 1/2)$
$E\Gamma_3$	$M = 4n + 1$	$E_{3/2}\Gamma_7$	$M = 4n + 3/2$
$E\Gamma_4$	$M = -(4n + 1)$	$E_{3/2}\Gamma_8$	$M = -(4n + 3/2)$

Table 3.2 は  $D_4$  と  $C_4$  の既約表現の表である。右側の  $C_4$  から見ていこう。この群は巡回群で、既約表現はすべて一次元である。z 軸のまわりの  $+\phi$  回転で  $|JM\rangle$  は

$$R(-i\phi J_z)|JM\rangle = \exp(-i\phi M)|JM\rangle \quad (3.17)$$

となるから、

$$R(C_4)|JM\rangle = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}M\right)|JM\rangle \quad (3.18)$$

である。したがって、 $n$  を整数として表 3.3 のように対応している。 $J = 4$  ならば、 $M = 4, 0, -4$  が  $\Gamma_1$  になる。同じ既約表現にこのように複数の状態がある場合の固有状態は結晶場の値を決定して決めねばならない。 $M = 2, -2$  が  $\Gamma_2$  に、 $M = 3, -1$  が  $\Gamma_3$  に  $M = 1 - 3$  が  $\Gamma_4$  になる。このようにこの群の場合の既約表現の基底をつくる作業は、群論の常套手段である、射影演算子の方法をとらなくても  $M$  の値だけを見ても行なうことができる。

$D_4$  になると  $2C_2, 2C_2'$  が加わる。 $C_4$  で時間反転でペアになっていたもの、つまり二重表現の全てと、一重表現の  $E$  は二重縮退の表現に統一される。それらの基底は  $C_4$  での基底をそのまま使えば良い。しかし一重表現の  $A$  は  $A_1, A_2$  に、 $B$  は  $B_1, B_2$  に分かれている。この場合は基底を少し組変えなければならない。y 軸の 2 回回転  $Y$  は

$$Y|JM\rangle = (-1)^{J-M}|J - M\rangle \quad (3.19)$$

であり、x 軸の 2 回回転  $X$  は

$$X|JM\rangle = e^{i\pi J}|J - M\rangle \quad (3.20)$$

だから、 $J$  が整数の場合は

$$X|JM\rangle = (-1)^J|J - M\rangle \quad (3.21)$$

Table 3.4: 点群  $D_6, C_6$  の既約表現の表

$D_6$		$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^{-1}$	$C_6^{-1}$
$A_1\Gamma_1(1)$	1	1	1	1	1	1	1
$A_2\Gamma_2(2)$	1	1	1	1	-1	-1	-1
$B_1\Gamma_3(3)$	1	-1	1	-1	1	1	1
$B_2\Gamma_4(4)$	1	-1	1	-1	-1	-1	-1
$E_1\Gamma_5(6)$	2	2	-1	1	0	0	0
$E_2\Gamma_6(5)$	2	-2	-1	-1	0	0	0
$E_{1/2}\Gamma_7(1)$	2	0	1	$\sqrt{3}$	0	0	0
$E_{5/2}\Gamma_8(3)$	2	0	1	$-\sqrt{3}$	0	0	0
$E_{3/2}\Gamma_9(2)$	2	0	-2	0	0	0	0
$A\Gamma_1(1)$	1	1	1	1	1	1	1
$B\Gamma_2(4)$	1	-1	1	-1	1	-1	-1
$E_2\Gamma_3(6)$	1	$\omega$	$\omega^2$	1	$\omega$	$\omega^2$	$\omega^2$
$E_2\Gamma_4(5)$	1	$\omega^2$	$\omega$	1	$\omega^2$	$\omega$	$\omega$
$E_1\Gamma_5(3)$	1	$-\omega$	$\omega^2$	-1	$\omega$	$-\omega^2$	$-\omega^2$
$E_1\Gamma_6(2)$	1	$-\omega^2$	$\omega$	-1	$\omega^2$	$-\omega$	$-\omega$
$E_{1/2}\Gamma_7(1)$	1	$\rho$	$\rho^2$	$-i$	$\rho^{*2}$	$\rho^*$	$\rho^*$
$E_{1/2}\Gamma_8(2)$	1	$\rho^*$	$\rho^{*2}$	$i$	$\rho^2$	$\rho$	$\rho$
$E_{5/2}\Gamma_9(4)$	1	$-\rho$	$\rho^2$	$i$	$\rho^{*2}$	$-\rho^*$	$-\rho^*$
$E_{5/2}\Gamma_{10}(5)$	1	$-\rho^*$	$\rho^{*2}$	$-i$	$\rho^2$	$-\rho$	$-\rho$
$E_{3/2}\Gamma_{11}(3)$	1	$i$	-1	$-i$	-1	$-i$	$-i$
$E_{3/2}\Gamma_{12}(6)$	1	$-i$	-1	$i$	-1	$i$	$i$
$\rho = \exp(-\pi i/6)$							

である。角運動量を 180 度回転して反対を向けたときに、その固有関数の位相が、この (3.19)、(3.21) のようになるのは少し奇異に見えるが、1 電子の場合の固有関数が球面調和関数であることを思い出せば理解できるであろう。たとえば  $l=3, m=0$  の球関数は

$$Y_{3,0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{3\sqrt{14}}{4} \left( \frac{3}{5} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$$

であるが、この関数は明らかに  $Y, X$  に対して奇関数である。

$$\sqrt{1/2}(|J 4n\rangle + |J -4n\rangle) \quad (3.22)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。一方

$$\sqrt{1/2}(|J 4n\rangle - |J -4n\rangle) \quad (3.23)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_2$  になり、奇数なら  $A_1$  になる。また  $M=0$  の状態は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。

$B_1, B_2$  についても  $M=0$  の状態が含まれていないこと以外は、事情は同じである。しかしここでは  $2C_2'$  での偶奇性が  $2C_2$  でのそれと逆転している。 $2C_2$  は (3.21) の  $X$  と (3.19) の  $Y$  であるのに対し、 $2C_2'$  は、 $x, y$  の二等分線のまわりの 180 度回転である。このためため、 $z$  軸のまわりの 90 度回転を伴っている。 $M$  が偶数だけ 4 の倍数でないこの場合では、このことによる符号の変化が起きている。

### 3.2.3 六方対称の結晶場

正方対称で 4 を法として  $|JM\rangle$  を分類したのに対してここでは Table 3.5 のように 6 を法として分類する。

$$R(C_6)|JM\rangle = \exp\left(-i\frac{\pi}{3}M\right)|JM\rangle \quad (3.24)$$

Table 3.5: 点群  $C_6$  の既約表現と  $M$  の関係

$A \Gamma_1$	$M = 6n$	$E_{1/2} \Gamma_7$	$M = 6n + 1/2$
$B \Gamma_2$	$M = 6n + 3$	$E_{1/2} \Gamma_8$	$M = 6n - 1/2$
$E_2 \Gamma_3$	$M = 6n + 2$	$E_{5/2} \Gamma_9$	$M = 6n - 5/2$
$E_2 \Gamma_4$	$M = -(6n + 2)$	$E_{5/2} \Gamma_{10}$	$M = 6n + 5/2$
$E_1 \Gamma_5$	$M = 6n + 1$	$E_{3/2} \Gamma_{11}$	$M = 6n + 3/2$
$E_1 \Gamma_6$	$M = -(6n + 1)$	$E_{3/2} \Gamma_{12}$	$M = -(6n + 3/2)$

であるから、 $n$  を整数として Table 3.5 のように各  $M$  の状態が  $C_6$  の既約表現に分類できる。 $D_6$  の基底をつくる作業も  $D_4$  とほとんど同様である。 $D_6$  になると、 $3C'_2, 3C''_2$  が加わり、 $C_6$  で互いに複素共役であったものが二重縮退に統一される。二重表現のすべてと一重表現の  $E_1, E_2$  がそれにあたる。これらの場合の基底関数は Table 3.5 のものをそのまま使えばよい。

$A_1, A_2$  の基底の基底を作る手続きは  $D_4$  のそれと同様である。

$$\sqrt{1/2}(|J 6n\rangle + |J - 6n\rangle) \quad (3.25)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。一方

$$\sqrt{1/2}(|J 6n\rangle - |J - 6n\rangle) \quad (3.26)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_2$  になり、奇数なら  $A_1$  になる。また  $M = 0$  の状態は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。

$D_6$  の場合の主軸に垂直な 2 回軸は Table 3.4 では  $C'_2, C''_2$  とされている。 $C'_2$  の代表が (3.21) の  $X$  で、 $C''_2$  の代表が (3.19) の  $Y$  である。 $M$  が 3 の倍数ではあるが奇数になる  $B_1, B_2$  では (3.19) の符号の  $M$  依存性が効いて、 $C''_2$  での符号の逆転が起きている。 $C'_2$  の他の二つは  $X$  に主軸のまわりの 120 度回転を伴っているもので、 $C''_2$  の他の二つは  $Y$  に主軸のまわりの 120 度回転を伴っているものである。ここでは  $M$  が 3 の倍数であるのでその影響は既約表現行列 (今は表現が一次元で指標そのもの) に現れない。

### 3.2.4 三方対称の結晶場

$$R(C_3)|JM\rangle = \exp\left(-i\frac{2\pi}{3}M\right)|JM\rangle \quad (3.27)$$

だから、 $C_3$  の既約表現の基底では  $|JM\rangle$  を Table 3.6 のように 3 を法として分類する。一重表現では  $M$  が 3 の倍数なら  $A$  になり、 $M$  が 3 の倍数でなければ  $|JM\rangle$  と  $|J - M\rangle$  が互いに時間反転の状態になって縮退する。二重表現で  $M = 3n + 1/2$  と  $M = -(3n + 1/2)$  とは互いに複素共役な指標を持っていて時間反転で互いに縮退する。 $E_{3/2}$  の  $M = 3n + 3/2$  とは  $M = (2n + 1)(3/2)$  のことである。

$$R(C_3)|JM = (2n + 1)\frac{3}{2}\rangle = \exp(-i(2n + 1)\pi)|JM\rangle = -|JM = (2n + 1)\frac{3}{2}\rangle \quad (3.28)$$

となるから、この場合は  $M$  の正負にかかわらず一次元表現に属し、 $R(C_3)$  の指標が  $-1$  になることを Table 3.6 は示している。一方たとえば  $|J, 3/2\rangle$  と  $|J, -3/2\rangle$  とは互いに時間反転状態で、この対称性で縮退する。つまりこの二つの状態は  $C_3$  の空間回転の対称性では同じ既約表現に属して、互いの間に行列要素を持つよう見えるが、実際は時間反転の対称性で縮退している。点群の既約表現に表れるダブリングのめずらしい例になっている。

Table 3.6: 点群  $D_3, C_3$  の既約表現の表

$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^{-1}$	
$A_1\Gamma_1(1)$	1	1	1	$A\Gamma_1(1)$	1	1	1	$M = 3n$
$A_2\Gamma_2(2)$	1	1	-1	$E\Gamma_2(6)$	1	$\omega$	$\omega^2$	$M = 3n + 1$
$E\Gamma_3(3)$	2	-1	0	$E\Gamma_3(5)$	1	$\omega^2$	$\omega$	$M = -(3n + 1)$
$E_{3/2}\Gamma_4(1)$	1	-1	$i$	$E_{1/2}\Gamma_4(1)$	1	$-\omega^2$	$-\omega$	$M = 3n + 1/2$
$E_{3/2}\Gamma_5(2)$	1	-1	$-i$	$E_{1/2}\Gamma_5(2)$	1	$-\omega$	$-\omega^2$	$M = -(3n + 1/2)$
$E_{1/2}\Gamma_6(3)$	2	1	0	$E_{3/2}\Gamma_6(3)$	1	-1	-1	$M = 3n + 3/2$
					$\omega = \exp(-2\pi i/3)$			

$D_3$  になって  $C_2$  が加わると、一重表現で時間反転で結びついていた  $E$  は二重縮退の表現にまとめられる。  $A$  は  $D_4$  や  $D_6$  と同様に  $A_1$  と  $A_2$  に分かれる。このとき

$$\sqrt{1/2}(|J\ 3n\rangle + |J - 3n\rangle) \quad (3.29)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。一方

$$\sqrt{1/2}(|J\ 3n\rangle - |J - 3n\rangle) \quad (3.30)$$

は  $J$  が偶数なら  $A_2$  になり、奇数なら  $A_1$  になる。また  $M = 0$  の状態は  $J$  が偶数なら  $A_1$  になり、奇数なら  $A_2$  になる。

二重表現の  $M = 3n + 1/2$  と  $M = 3n - 1/2$  の時間反転の組は  $C_2$  で結びついて二次元の表現になる。一方ダブリングになっていた  $M = 3n + 3/2$  の方は Table 3.6 に示すように互いに複素共役な指標を持つ二つの既約表現に分裂する。この二つの既約表現は時間反転のペアリングで結びつくので基底は Table 3.6 に示す  $C_3$  のもののままで問題はない。

しかしこの表に示した指標を持つように基底を組み直すこともできる。 $D_3$  の  $C_2$  は  $X$  の場合と  $Y$  の両方の場合がある。これを  $Y$  だとして、たとえば

$$\sqrt{1/2}(|J = 3/2\ M = 3/2\rangle + i|J = 3/2\ M = -3/2\rangle) \quad (3.31)$$

に (3.19) の  $y$  軸の2回回転  $Y$  を作用させると

$$\begin{aligned} Y\sqrt{1/2}(|3/2\ 3/2\rangle + i|3/2\ -3/2\rangle) &= \sqrt{1/2}((-)^0|3/2\ -3/2\rangle + (-)^3i|3/2\ 3/2\rangle) \\ &= -i\sqrt{1/2}(|3/2\ 3/2\rangle + i|3/2\ -3/2\rangle) \end{aligned} \quad (3.32)$$

となる。つまり (3.31) は  $\Gamma_5(2)$  の基底になっている。同様に

$$\sqrt{1/2}(|J = 3/2\ M = 3/2\rangle - i|J = 3/2\ M = -3/2\rangle) \quad (3.33)$$

は  $\Gamma_4(1)$  の基底になっている。

一方 (3.21) の  $x$  軸の2回回転  $X$  を

$$\sqrt{1/2}(|J = 3/2\ M = 3/2\rangle + |J = 3/2\ M = -3/2\rangle) \quad (3.34)$$

に作用させると

$$\begin{aligned} X\sqrt{1/2}(|3/2\ 3/2\rangle + |3/2\ -3/2\rangle) &= \sqrt{1/2}e^{i(3/2)\pi}(|3/2\ -3/2\rangle + |3/2\ 3/2\rangle) \\ &= -i\sqrt{1/2}(|3/2\ 3/2\rangle + |3/2\ -3/2\rangle) \end{aligned} \quad (3.35)$$

となる。つまり (3.34) は、 $C_2$  を  $X$  としたときの、 $\Gamma_5(2)$  の基底になっている。

$$\sqrt{1/2}(|J = 3/2\ M = 3/2\rangle - |J = 3/2\ M = -3/2\rangle) \quad (3.36)$$

は  $\Gamma_5(1)$  の基底になっている。

以上  $|J = 3/2, M = \pm 3/2\rangle$  について  $D_3$  の  $E_{3/2}$  の基底を作ってきた。この例を参考にすれば他の  $J, M$  の場合の基底を作ることは簡単であろう。

### 3.2.5 $D_2, C_2, C_1$ の結晶場

Table 3.7: 点群  $D_2, C_2, C_1$  の既約表現の表

$D_2$	$E$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2z}$	$C_2$	$E$	$C_2$	$C_1$	$E$
$A\ \Gamma_1(1)$	1	1	1	1	$A\ \Gamma_1(1)$	1	1	$A\ \Gamma_1(1)$	1
$B_1\ \Gamma_2(4)$	1	-1	-1	1	$B\ \Gamma_2(2)$	1	-1	$B_{1/2}\ \Gamma_2(1)$	1
$B_2\ \Gamma_3(3)$	1	-1	1	-1	$E_{1/2}\ \Gamma_3(1)$	1	$-i$		
$B_3\ \Gamma_4(2)$	1	1	-1	-1	$E_{1/2}\ \Gamma_4(2)$	1	$i$		
$E_{1/2}\ \Gamma_5(1)$	2	0	0	0					

ここでは説明を省略して Table 3.7 を示す。

## Chapter 4

# f-電子関連の各種の行列要素

### 4.1 結晶場の行列要素

結晶場によって  $2J+1$  重の  $|f^n L S J M\rangle$  がどのように分裂し、どのような状態になるかを具体的に計算したり、それらの状態の間の遷移確率を計算するためには、次のかたちの行列要素の計算が必要になる。

$$\langle f^n L S J M | \sum_i (C_q^{(k)})_i | f^n L S J' M' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \langle f^n L S J | \sum_i (C_0^{(k)})_i | f^n L S J' \rangle \langle J' k M' q | J M \rangle \quad (4.1)$$

ここで現れた縮約行列は、結晶場がスピンの無関係であるから (5.43) で  $J_1 = J'_1 = L$  で  $J_2 = S$  として  $L$  に対する縮約行列に次のように還元できる。

$$\begin{aligned} & \langle f^n L S J | \sum_i (C^{(k)})_i | f^n L S J' \rangle \\ &= (-)^{J'+L+S+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \left\{ \begin{matrix} L & k & L \\ J' & S & J \end{matrix} \right\} \langle f^n L | \sum_i (C^{(k)})_i | f^n L \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

上の式に現れた、 $L$  に対する縮約行列はフントの規則の状態では以下に順に示すように、次の1個の  $f$  電子の行列要素から、直接計算することができる。

$$\langle 3(m+q) | C_q^{(k)} | 3m \rangle = (-)^q \langle 3k 0 0 | 3 0 \rangle \langle 3k m q | 3(m+q) \rangle \quad (4.3)$$

この式は (5.17) をクレブシュ=ゴータン係数を使って書き直したものである。表 4.1 に  $q=0$  の時の具体的な値を示す。

表 4.1 は一つの  $k$  についてたてに加えると 0 になることに注意してほしい。フントの規則の状態では  $L_z = L$  のときは、

$$|f^n L L_z = L\rangle = |32 \dots\rangle$$

と一つのスレーター行列で表すことができた。したがってこの状態での行列要素は

$$\langle f^n L L_z = L | \sum_i (C_0^{(k)})_i | f^n L L_z = L \rangle = \sum_{m=3}^{3-(n-1)} \langle 3m | C_0^{(k)} | 3m \rangle \quad (4.4)$$

Table 4.1: 一個の  $f$  電子の結晶場の行列要素。 ( $q=0$ ) のみ C.D. は共通分母。

$k$	2	4	6
$m = \pm 3$	-5	3	-5
$m = \pm 2$	0	-7	30
$m = \pm 1$	3	1	-75
$m = 0$	4	6	100
C.D.	15	33	429

と計算される。Table 4.1 から (4.4) の値は  $n \leq 7$  に対して次の表のようになる。

	$k$	2	4	6
$n = 1$	$L = 3$	-5	3	-5
$n = 2$	$L = 5$	-5	-4	25
$n = 3$	$L = 6$	-2	-3	-50
$n = 4$	$L = 6$	2	3	50
$n = 5$	$L = 5$	5	4	-25
$n = 6$	$L = 3$	5	-3	5
$n = 7$	$L = 0$	0	0	0
	C.D.	15	33	429

表 4.1 が縦に加えると 0 になることから、この表の値は  $7-n$  の値が  $n$  の値の符号を変えたものになっている。またフントの規則の状態は  $7-n$  と  $n$  で  $L$  の値が等しい。同じことを縮約行列を用いて表すと

$$\langle f^n L L | \sum_i (C_0^{(k)})_i | f^n L L \rangle = \frac{1}{\sqrt{2L+1}} \langle f^n L | \sum_i (C^{(k)})_i | f^n L \rangle \langle L k L 0 | L L \rangle \quad (4.5)$$

となる。この式の左辺は上の表で与えられており、右辺のクレブシュ=ゴードン係数を  $L, k$  について計算すれば、右辺に含まれている縮約行列を求めることができる。これらの縮約行列は Table 4.2 に与えられている。

Table 4.2:  $f$  電子のフントの規則の状態での縮約行列  $\langle f^n L | \sum_i (C^{(k)})_i | f^n L \rangle$  の値。上段の整数値はそれぞれ 2,3,5,7,11,13,17,19 の中を表し、表の実数値はこれらの積の平方根に ( ) の符号を付けたものである。 $7-n$  の値は  $n$  の値の符号を変えたもので、 $7+n$  の値は  $n$  の値に等しい。

	$k = 2$	4	6
$n = 1$	(-) 2, -1, -1, 1, 0, 0, 0, 0 -1.3662601021	1, 0, 0, 1, -1, 0, 0, 0 1.1281521496	(-) 2, -1, 2, 1, -1, -1, 0, 0 -1.2773807701
$n = 2$	(-) 1, -3, -1, 0, 1, 1, 0, 0 -1.4555131461	(-) 3, -2, 0, 0, -1, 1, 0, 0 -1.0249414864	2, -3, 3, 0, -1, -1, 1, 0 1.4837460030
$n = 3$	(-) 1, -2, -1, 1, -1, 1, 0, 0 -0.6063635606	(-) 2, -2, 0, 1, -3, 1, 1, 0 -0.7187285060	(-) 2, -2, 4, 0, -3, -1, 1, 1 -2.2771377703

Table 4.3:

$n_f$	$L$	$S$	$J$	$k = 2$	$k = 4$	$k = 6$
1	3	1/2	5/2	-.4780914437	.3086066999	.0000000000
2	5	1	4	-.4122479504	-.2465218438	.2568743245
3	6	3/2	9/2	-.1566618976	-.1550769700	-.3505097960
4	6	2	4	.1513497720	.1367650322	.2559761626
5	5	5/2	5/2	.3452882649	.1215723363	.0000000000
6	3	3	0	.0000000000	.0000000000	.0000000000
7	0	7/2	7/2	.0000000000	.0000000000	.0000000000
8	3	3	6	-.4204374826	.1993394217	-.0631564384
9	5	5/2	15/2	-.4023739081	-.2283634610	.2250028021
10	6	2	8	-.1591644852	-.1648555977	-.4138065764
11	6	3/2	15/2	.1609495632	.1712725958	.4500056042
12	5	1	6	.4204374826	.2657858955	-.3157821920
13	3	1/2	7/2	.4879500365	-.3418817294	.2414022748

Table4.2 の値を (4.2) に代入して必要な行列要素を

$$\langle f^n L S J M | \sum_i (C_q^{(k)})_i | f^n L S J M' \rangle = C^k \langle J k M' q | J M \rangle \quad (4.6)$$

と表したときの  $C^k$  の値を、スピン-軌道相互作用の基底状態に対して Table 4.3 に表にして示す。

## 4.2 ゼーマン効果

### 4.2.1 自由イオンのゼーマン効果

この節では  $|f^n L S J M\rangle$  の状態に働く磁場の影響を考える。一般に磁場の影響は結晶場に較べて小さいが、結晶場の影響下でも縮退していた状態を分裂させる。磁場によるこのような分裂をゼーマン効果と呼ぶ。ゼーマン効果の本来の意味は磁場による光の吸収、発光スペクトルの分裂のことを指しているが、ここでは、磁場の影響一般をさすことにする。軌道角運動量  $\vec{l}_i$  に起因する磁気モーメント  $\vec{\mu}_l$  は、

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$

から、

$$\vec{\mu}_l = -\mu_B \vec{l} \quad (4.7)$$

となる。ここで、 $\mu_B$  はボーアマグネトンと呼ばれる、磁気モーメントの単位をあたえる、ユニバーサルな定数で、その値は

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0.92740154 \times 10^{-23} JT^{-1} \quad (4.8)$$

である。スピン角運動量に起因する磁気モーメントを

$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \vec{s} \quad (4.9)$$

Table 4.4: 自由イオンの  $g$  因子

$f^n$	$L$	$S$	$J$	$g_J$	$J'$	$g_{J'}$
$f^1$	3	1/2	5/2	6/7	7/2	8/7
$f^2$	5	1	4	4/5	5	31/30
$f^3$	6	3/2	9/2	8/11	11/2	138/143
$f^4$	6	2	4	3/5	5	9/10
$f^5$	5	5/2	5/2	2/7	7/2	52/63
$f^6$	3	3	0	0	1	3/2
$f^7$	0	7/2	7/2	2	...	...
$f^8$	3	3	6	3/2	5	3/2
$f^9$	5	5/2	15/2	4/3	13/2	50/39
$f^{10}$	6	2	8	5/4	7	33/23
$f^{11}$	6	3/2	15/2	6/5	13/2	72/65
$f^{12}$	5	1	6	7/6	5	31/30
$f^{13}$	3	1/2	7/2	8/7	5/2	6/7

と表し、比例定数  $g_s$  を相対論的方程式から導くと  $g_s = 2$  となる。したがって  $n$  電子系の磁気モーメント  $\vec{\mu}$  は

$$\vec{\mu} = -\mu_B \sum_{i=1}^n (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (4.10)$$

となる。この節の最初で磁場の影響と磁場という言葉を用いたが、電磁気学では電流、磁化に作用するのは、磁場ではなく、磁束密度  $\vec{B}$  である。ここでは、これにしたがって磁場との相互作用のハミルトニアンを

$$H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (4.11)$$

と表す。このハミルトニアンは  $\vec{S}$  の前の因子 2 のために、

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

と非可換になる。したがって、 $J$  と  $J \pm 1$  の状態の間で行列要素持つことになる。

磁気モーメント  $\vec{\mu}$  は一つの  $J$  多重項の中では、 $\vec{J}$  に比例するから

$$\vec{L} + 2\vec{S} = g_J \vec{J} \quad (4.12)$$

とおける。この  $g_J$  はランダウの  $g$  因子と呼ばれている。具体的には

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.13)$$

となる。スピン-軌道相互作用の基底状態の  $J$  と、その一つ上の  $J'$  での計算結果を表 4.4 に示す。 $n = 5$  の  ${}^6H_{3/2}$  では  $g_J = 2/7$  と極端に小さくなっている。これは  $L = 5$  と  $2S = 5$  が反対向きにカップルして、古典的に考えれば 0 になるべきところが、量子効果でわずかに生き残った結果とみることが出来る。この場合と、 $f^6$  の  $J = 0$  の状態ではゼーマン効果や、帯磁率を考えると、一つ上の  $J'$  からの寄与と、 $J$  と  $J'$  の間の行列要素が重要になる。

### 4.2.2 立方対称の結晶場状態のゼーマン分裂

磁気モーメントの演算子  $\vec{\mu}$  は立方対称 ( $O_h$ ) の既約表現  $T_{1g}$  にしたがって変換される既約テンソル演算子である。したがって、回転群の既約テンソル演算子と同様にウイグナー・エッカルトの定理が成立する。つまりそれぞれの既約表現内での磁場による分裂やその磁場の方向依存性は1個か2個のパラメーターで記述することができる。 $O$  の既約表現のそれぞれと  $T_1$  との積表現は次のように簡約される。

$$\begin{aligned}
A_1 \times T_1 &= T_1 \\
A_2 \times T_1 &= T_2 \\
E \times T_1 &= T_1 + T_2 \\
T_1 \times T_1 &= A_1 + E + T_1 + T_2 \\
T_2 \times T_1 &= A_2 + E + T_1 + T_2 \\
E_{1/2} \times T_1 &= E_{1/2} + G_{3/2} \\
E_{5/2} \times T_1 &= E_{5/2} + G_{3/2} \\
G_{3/2} \times T_1 &= E_{1/2} + E_{5/2} + 2G_{3/2}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

これらの式は、 $O$  群の場合を想定して表している。 $O_h$  群では添字  $g, u$  をつけることになる。 $\vec{\mu}$  は  $T_{1g}$  であるから、左辺が  $g$  であれば右辺も  $g$  であり、左辺が  $u$  であれば右辺も  $u$  である。この積表現の簡約に現れた状態の間で  $\vec{\mu}$  は行列要素を有限に持つことになる。 $E \times T_1$  の簡約に  $E$  が含まれていないので、 $E$  の中では  $\vec{\mu}$  の行列要素は消えている。 $T_1$  と  $T_2$  ではそれぞれ自分自身が1回づつ含まれているので行列要素が残り、分裂を記述するパラメーターは1個になる。この場合の行列要素は大きさが1の偽角運動量の演算子  $\vec{l}$  を用いて、

$$H_B = g_{eff} \mu_B \vec{l} \cdot \vec{B} \tag{4.15}$$

のように表すことができる。つまり磁場の方向に対して、分裂は等方的で等間隔に

$$g_{eff} \mu_B |B|, \quad 0, \quad -g_{eff} \mu_B |B|$$

となる。分裂の大きさを決めるパラメーター  $g_{eff}$  は、具体的な状態が決定されれば決まる。例えば、 $f^2$  の基底状態は  $J = 4$  で  $g_J = 4/5$  である。この9重に縮退した状態は

$$D_4 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

のように立方対称の結晶場で分裂する。ここに現れた  $T_1$  の状態は

$$\begin{aligned}
|T_{1x}\rangle &= -i/4|M=3\rangle - \sqrt{7}i/4|M=1\rangle - \sqrt{7}i/4|M=-1\rangle - i/4|M=-3\rangle \\
|T_{1y}\rangle &= 1/4|M=3\rangle - \sqrt{7}/4|M=1\rangle + \sqrt{7}/4|M=-1\rangle - 1/4|M=-3\rangle \\
|T_{1z}\rangle &= -i/\sqrt{2}|M=4\rangle + i/\sqrt{2}|M=-4\rangle
\end{aligned} \tag{4.16}$$

のように、TSTRLM があたえてくれる。 $g_{eff}$  は  $\vec{B}$  が  $z$  方向であるとして  $g_J \mu_B J_z B_z$  をこの3個の状態の中で対角化して固有値を求めれば求まる。 $J_z$  の行列要素は

$$\langle T_{1x} | J_z | T_{1y} \rangle = -\langle T_{1y} | J_z | T_{1x} \rangle = i/2$$

だけが0でなく、他は0である。つまり  $g_J = 4/5$  を使ってこの状態では

$$g_{eff} = (4/5)(1/2) = 2/5$$

となる。

同様に  $T_2$  は

$$\begin{aligned} |T_{2yz}\rangle &= -i\sqrt{7}/4|M=3\rangle + i/4|M=1\rangle + i/4|M=-1\rangle - \sqrt{7}i/4|M=-3\rangle \\ |T_{2zx}\rangle &= -\sqrt{7}/4|M=3\rangle - 1/4|M=1\rangle + 1/4|M=-1\rangle + \sqrt{7}/4|M=-3\rangle \\ |T_{2xy}\rangle &= i/\sqrt{2}|M=2\rangle - i/\sqrt{2}|M=-2\rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

となり、

$$\langle T_{2yz}|J_z|T_{2zx}\rangle = -\langle T_{2zx}|J_z|T_{2yz}\rangle = 5i/2$$

だけが0でないので

$$g_{eff} = (4/5)(5/2) = 2$$

となる。

$E_{1/2}$  と  $E_{5/2}$  の二重縮退の状態は磁場でやはり等方的な分裂をする。それは偽スピン  $\vec{s}$  を用いて

$$H_B = g_{eff}\mu_B\vec{s}\cdot\vec{B} \quad (4.18)$$

と表すことができる。つまり次のように等方的に分裂する。

$$\pm(1/2)g_{eff}\mu_B|\vec{B}|$$

分裂の大きさを決める  $g_{eff}$  はやはり具体的な状態が決定されれば決まる。

例えば  $f^1$ ,  $f^{13}$  の  $J = 7/2$  で  $g_J = 8/7$  は

$$D_{7/2} = E_{1/2} + E_{5/2} + G_{5/2}$$

と分裂する。この  $E_{1/2}$  の状態は

$$\begin{aligned} |E_{1/2}\alpha\rangle &= \sqrt{7/12}|M=1/2\rangle + \sqrt{5/12}|M=-7/2\rangle \\ |E_{1/2}\beta\rangle &= -\sqrt{5/12}|M=7/2\rangle - \sqrt{7/12}|M=-1/2\rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

と TSTRJM があたえる。状態を指定している  $\alpha$ ,  $\beta$  の記号は + 偏光の磁場で  $\beta$  から  $\alpha$  に遷移するようにつけてある。ここでは  $J_z$  は対角要素だけがのこり、

$$\langle E_{1/2}\alpha|J_z|E_{1/2}\alpha\rangle = -\langle E_{1/2}\beta|J_z|E_{1/2}\beta\rangle = -7/6$$

となるので、

$$g_{eff} = 2(8/7)(-7/6) = -8/3$$

となる。ここで値を2倍しているのは偽スピン  $\vec{s}$  の大きさを  $1/2$  にしているからである。 $g_{eff}$  が負になっているのは、この状態では通常の  $s = 1/2$  の分裂の逆に分裂することを意味している。さらに  $E_{5/2}$  の状態は

$$\begin{aligned} |E_{5/2}\xi\rangle &= \sqrt{3}/2|M=5/2\rangle - 1/2|M=-3/2\rangle \\ |E_{5/2}\eta\rangle &= 1/2|M=3/2\rangle - \sqrt{3}/2|M=-5/2\rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

となる。状態を指定している  $\xi$ ,  $\eta$  の記号は + 偏光の磁場で  $\eta$  から  $\xi$  に遷移するようにつけてある。- 偏光ではもちろん  $\xi$  から  $\eta$  に遷移する。ここでも  $J_z$  は対角要素だけがのこり、

$$\langle E_{5/2}\xi|J_z|E_{5/2}\xi\rangle = -\langle E_{5/2}\eta|J_z|E_{5/2}\eta\rangle = 3/2$$

となるので、

$$g_{eff} = 2(8/7)(3/2) = 24/7$$

となる。  $f^1$ ,  $f^{13}$  の  $J = 5/2$  で  $g_J = 6/7$  は

$$D_{5/2} = E_{5/2} + G_{3/2}$$

と分裂する。この  $E_{5/2}$  の状態は

$$\begin{aligned} |E_{5/2}\xi\rangle &= \sqrt{1/6}|M = 5/2\rangle - \sqrt{5/6}|M = -3/2\rangle \\ |E_{5/2}\eta\rangle &= -\sqrt{5/6}|M = 3/2\rangle + \sqrt{1/6}|M = -5/2\rangle \end{aligned} \quad (4.21)$$

ここでも  $J_z$  は対角要素だけがこのこり、

$$\langle E_{5/2}\xi|J_z|E_{5/2}\xi\rangle = -\langle E_{5/2}\eta|J_z|E_{5/2}\eta\rangle = -5/6$$

となるので、

$$g_{eff} = 2(6/7)(-5/6) = -10/7$$

となる。

また  $f^{11}$  の  $J = 15/2$  で  $g_J = 6/5$  は

$$D_{15/2} = E_{1/2} + E_{5/2} + 3G_{5/2}$$

と分裂するが、この  $E_{1/2}$  の  $g_{eff}$  は  $-6$  になり、  $E_{5/2}$  の  $g_{eff}$  は  $6.8$  になる。

$G_{3/2} \times T_1$  には  $G_{3/2}$  が 2 回含まれている。したがって、この場合のウイグナー・エッカルトの定理の表式は

$$\langle G_{3/2}m|T_1q|G_{3/2}n\rangle = \langle G_{3/2}\|T_1\|G_{3/2}\rangle^1 \langle G_{3/2}mq|G_{3/2}n\rangle^1 + \langle G_{3/2}\|T_1\|G_{3/2}\rangle^2 \langle G_{3/2}mq|G_{3/2}n\rangle^2 \quad (4.22)$$

のように二項になる。

Table 4.5 はこの場合のクレブッシュ＝ゴードン係数の表である。  $G_{3/2}$  の状態を指定する  $\kappa, \lambda, \mu, \nu$  の記号は量子化軸を 4 回軸に取ったときに + 偏光の磁場で

$$\nu \rightarrow \mu \rightarrow \lambda \rightarrow \kappa \rightarrow \nu$$

のように遷移するようにつけられている。Table 4.5 の  $G_{3/2}^1, G_{3/2}^2$  は、一義的には決まらないもので、確定した値として表にするためには、適当な取り決めをしておく必要がある。Table 4.5 は、  $T_1$  が球対称の群つまり回転群の既約表現の  $D_1$  とまったく同じに変換されるのを利用して決めている。回転群の積表現の簡約(角運動量の合成)

$$D_{3/2} \times D_1 = D_{1/2} + D_{3/2} + D_{5/2}$$

のクレブッシュ＝ゴードン係数の  $D_{3/2}$  のところをそのまま  $G_{3/2}^1$  とし、  $D_{5/2}$  の部分の係数と (3.16) の  $J = 5/2$  の  $G_{3/2}$  の表式を組み合わせると  $G_{3/2}^2$  としている。

Table 4.5 から、磁場の方向余弦を  $l, m, n$  とし

$$\mu_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x + i\mu_y), \quad \mu_0 = \mu_z, \quad \mu_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x - i\mu_y) \quad (4.23)$$

Table 4.5:  $G_{3/2} \times T_1$  のクレブッシュ=ゴードン係数

$G_{3/2} \times T_1$	$E_{1/2}$	$E_{5/2}$	$G_{3/2}^1$	$G_{3/2}^2$
$\kappa$ 1	...	$\sqrt{1/6}\xi$	...	$-\sqrt{5/6}\nu$
$\kappa$ 0	...	$-\sqrt{1/3}\eta$	$\sqrt{3/5}\kappa$	$\sqrt{1/15}\kappa$
$\kappa$ -1	$\sqrt{1/2}\alpha$	...	$\sqrt{2/5}\lambda$	$-\sqrt{1/10}\lambda$
$\lambda$ 1	...	$-\sqrt{1/2}\eta$	$-\sqrt{2/5}\kappa$	$\sqrt{1/10}\kappa$
$\lambda$ 0	$-\sqrt{1/3}\alpha$	...	$\sqrt{1/15}\lambda$	$-\sqrt{3/5}\lambda$
$\lambda$ -1	$\sqrt{1/6}\beta$	...	$\sqrt{8/15}\mu$	$\sqrt{3/10}\mu$
$\mu$ 1	$\sqrt{1/6}\alpha$	...	$-\sqrt{8/15}\lambda$	$-\sqrt{3/10}\lambda$
$\mu$ 0	$-\sqrt{1/3}\beta$	...	$-\sqrt{1/15}\mu$	$\sqrt{3/5}\mu$
$\mu$ -1	...	$-\sqrt{1/2}\xi$	$\sqrt{2/5}\nu$	$-\sqrt{1/10}\nu$
$\nu$ 1	$\sqrt{1/2}\beta$	...	$-\sqrt{2/5}\mu$	$\sqrt{1/10}\mu$
$\nu$ 0	...	$-\sqrt{1/3}\xi$	$-\sqrt{3/5}\nu$	$-\sqrt{1/15}\nu$
$\nu$ -1	...	$\sqrt{1/6}\eta$	...	$\sqrt{5/6}\kappa$

と 磁気モーメントの表式を直交座標の成分で置き直し、縮約行列を  $a_1$ ,  $a_2$  として、磁場のハミルトニアン  $H_B$  を行列の形にまとめると

$$\frac{H_B}{\mu_B|B|} = \frac{a_1}{\sqrt{15}} \begin{bmatrix} 3l & \sqrt{3}(m+ni) & 0 & 0 \\ \sqrt{3}(m-ni) & l & 2(m+ni) & 0 \\ 0 & 2(m-ni) & -l & \sqrt{3}(m+ni) \\ 0 & 0 & \sqrt{3}(m-ni) & -3l \end{bmatrix}$$

$$+ \frac{a_2}{\sqrt{15}} \begin{bmatrix} l & -(\sqrt{3}/2)(m+ni) & 0 & (5/2)(m-ni) \\ -(\sqrt{3}/2)(m-ni) & -3l & (3/2)(m+ni) & 0 \\ 0 & (3/2)(m-ni) & 3l & -(\sqrt{3}/2)(m+ni) \\ (5/2)(m+ni) & 0 & -(\sqrt{3}/2)(m-ni) & -l \end{bmatrix}$$

となる。この式は方向余弦  $l$  の方向を量子化軸に、 $m$  の方向を  $x$  軸に、 $n$  の方向を  $y$  に取っている。もちろん今は立方対称であるから、軸の取り方に結果はよらない。たとえば

$$l \rightarrow n, \quad m \rightarrow l, \quad n \rightarrow m$$

のように入れ換えても結果は変わらない。

さらに

$$g_1 = \frac{1}{\sqrt{15}}(3a_1 + a_2), \quad g_2 = \frac{1}{\sqrt{15}}(a_1 - 3a_2)$$

のようにパラメーターを取り直すと、

$$\frac{4H_B}{\mu_B|B|} = \begin{bmatrix} 4g_1l & \sqrt{3}(m+ni)(g_1+g_2) & 0 & (m-ni)(g_1-3g_2) \\ \sqrt{3}(m-ni)(g_1+g_2) & 4g_2l & (m+ni)(3g_1-g_2) & 0 \\ 0 & (m-ni)(3g_1-g_2) & -4g_2l & \sqrt{3}(m+ni)(g_1+g_2) \\ (m+ni)(g_1-3g_2) & 0 & \sqrt{3}(m-ni)(g_1+g_2) & -4g_1l \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

となる。上の式はパラメーター  $g_1, g_2$  の意味を端的に表している。つまり立方対称の4回軸に磁場が向いているときの  $\kappa$  と  $\nu$  との分裂が  $g_1$  で、 $\lambda$  と  $\mu$  との分裂が  $g_2$  である。

磁場が一般の方向のときの  $H_B$  の4個の固有値は次のように求めることができる。

$$\frac{W^2}{(\mu_B|B|)^2} = \frac{1}{2}(g_1^2 + g_2^2) \pm \frac{1}{2}(g_1 + g_2) \sqrt{(g_1 - g_2)^2 + \frac{3}{4}(3g_1 - g_2)(3g_2 - g_1)(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)} \quad (4.25)$$

$G_{3/2}$  のゼーマン分裂は、このように異方的である。分裂を決めるパラメーター  $g_1, g_2$  はもちろん状態が決まれば決定される。

以下で (3.16) 式で与えられている、3組の  $G_{3/2}$  について具体的に計算してみる。最初の  $J = 3/2$  では明らかに

$$g_1 = \frac{3}{2}g_J$$

$$g_2 = \frac{1}{2}g_J$$

となり、ここでは分裂は等方的である。

次の  $J = 5/2$  の  $G_{3/2}$  の中で  $J_z$  の行列要素は対角要素だけが値を持ち

$$\langle \kappa | J_z | \kappa \rangle = \frac{1}{6} \cdot \frac{3}{2} - \frac{5}{6} \cdot \frac{5}{2} = -\frac{11}{6}$$

$$\langle \lambda | J_z | \lambda \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle \mu | J_z | \mu \rangle = -\frac{1}{2}$$

$$\langle \nu | J_z | \nu \rangle = \frac{5}{6} \cdot \frac{5}{2} - \frac{1}{6} \cdot \frac{3}{2} = \frac{11}{6}$$

となる。結局

$$g_1 = -\frac{11}{6}g_J$$

$$g_2 = \frac{1}{2}g_J$$

となる。

同様に  $J = 7/2$  のそれでは

$$\langle \kappa | J_z | \kappa \rangle = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2} - \frac{1}{4} \cdot \frac{5}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\langle \lambda | J_z | \lambda \rangle = \frac{5}{12} \cdot \frac{1}{2} - \frac{7}{12} \cdot \frac{7}{2} = -\frac{11}{6}$$

$$\langle \mu | J_z | \mu \rangle = \frac{7}{12} \cdot \frac{7}{2} - \frac{5}{12} \cdot \frac{1}{2} = \frac{11}{6}$$

$$\langle \nu | J_z | \nu \rangle = \frac{1}{4} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$$

となる。結局

$$g_1 = \frac{1}{2}g_J$$

$$g_2 = -\frac{11}{6}g_J$$

となる。

(3.16) 式で与えられていないより大きな  $J$  では  $G_{3/2}$  が複数個含まれているので、結晶場の大きさが決まらなければ、状態が決まらない。分裂の仕方が結晶場の値の比に依存することになる。

### 4.2.3 軸対称の結晶場状態のゼーマン分裂

3.2 節で述べたように、軸対称の結晶場の既約表現はたかだか二重縮退で、しかもそれらの基底は  $|J, M\rangle$  で表されている。したがって、磁場によるこれらの二重縮退の分裂の議論も簡単になる。

$J$  が整数で一重表現での二重縮退の状態は、それが時間反転による場合も含めて

$$|J, M\rangle \quad |J, -M\rangle \quad M \neq 0$$

の縮退である。つまり 対称軸に向いた磁場では

$$g_J \mu_B M B \quad -g_J \mu_B M B$$

と分裂するが、軸に垂直な磁場では

$$\langle J, M | J_x | J, -M \rangle = \langle J, M | J_y | J, -M \rangle = 0 \quad M \neq 0$$

であるため全然分裂しない。

$J$  が半整数で二重表現の二重縮退の状態は、やはり時間反転による」場合も含めて

$$|J, M\rangle \quad |J, -M\rangle$$

の縮退である。対称軸に向いた磁場では  $J$  が整数の場合と同様に

$$g_J \mu_B M B \quad -g_J \mu_B M B$$

と分裂する。一方、軸に垂直な磁場に対する応答は少し異なっている。

$$\langle J, M | J_x | J, -M \rangle = \langle J, M | J_y | J, -M \rangle = 0 \quad M \neq \pm 1/2$$

であるが

$$\langle J, M = 1/2 | J_x | J, M = -1/2 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) + 1/4}$$

であるから、この場合は軸に垂直な磁場で

$$\pm \frac{g_J \mu_B}{2} \sqrt{J(J+1) + 1/4} B$$

と分裂する。この分裂は、この場合の軸方向の磁場による分裂

$$\pm \frac{g_J \mu_B}{2} B$$

にくらべて、当然等方的になる  $J = 1/2$  の場合を除き大きくなる。

#### 4.2.4 結晶場状態の間の行列要素

以上縮退した結晶場状態が磁場でどのように分裂するかを議論してきた。磁場のハミルトニアンは一つの J 多重項の中では

$$H_B = g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (4.26)$$

と表される。これは結晶場状態の間で行列要素を持っている。立方対称の場合の選択則は (4.14) が与えている。左辺の既約表現の状態との間で行列要素持つのは、右辺に現れた既約表現の状態である。それらの行列要素の磁場の方向依存性がいくつのパラメーターで表せるかは、右辺に現れる既約表現の回数で決まる。具体的な状態での値の計算は 4.2.2 節の説明を参考にすれば実行できる。

軸対称の場合では、基底状態が量子化軸を対称軸に取った場合の  $\vec{J}$  の z 成分  $J_z$  の固有値  $M$  で状態が指定されているので (5.7) 式を使って計算することができる。軸方向の磁場の場合には

$$H_B = g_J \mu_B J_z B_z \quad (4.27)$$

であるから  $M$  の等しい状態の間で行列要素を持っている。また軸に垂直な磁場では  $\pm 1$  だけ異なる  $M$  を持つ状態の間で行列要素を持つことになる。

一般に結晶場状態の間のエネルギー差は磁場の影響に比べて大きいので、この結晶場状態の間の行列要素は二次の摂動として働いて、磁場の大きさの二乗に比例するエネルギーシフトを与える。しかしこの大小関係はいつも成り立つわけではない。必要ならば J 多重項の中で結晶場と磁場の項を同時に対角化すればよい。



## Chapter 5

# 角運動量の関係する公式

### 5.1 角運動量の定義と交換関係

角運動量の演算子の直交座標系についての成分  $J_x, J_y, J_z$  は交換関係

$$[J_x, J_y] = iJ_z, \quad [J_y, J_z] = iJ_x, \quad [J_z, J_x] = iJ_y \quad (5.1)$$

を持っている。

$$J_+ = J_x + J_y, \quad J_- = J_x - J_y \quad (5.2)$$

を定義すると、上の交換関係から、

$$[J_z, J_+] = J_+, \quad [J_z, J_-] = -J_-, \quad [J_+, J_-] = 2J_z \quad (5.3)$$

が成り立つ。あるいは逆に、これらの交換関係が角運動量を定義していると言える。 $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  と  $J_z$  の同時固有状態  $|\tau JM\rangle$  に角運動量の演算子を作用させると

$$J^2|\tau JM\rangle = J(J+1)|\tau JM\rangle \quad (5.4)$$

$$J_z|\tau JM\rangle = M|\tau JM\rangle \quad (5.5)$$

$$J_+|\tau JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}|\tau JM+1\rangle \quad (5.6)$$

$$J_-|\tau JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}|\tau JM-1\rangle \quad (5.7)$$

となる。われわれは多電子系を扱うので、完全系を作るために付け加えられた量子数をまとめて  $\tau$  としている。しかし必要になるまで省略した表式が使われる。

### 5.2 クレブッシュ=ゴードン係数

$\vec{j}_1, \vec{j}_2$  をそれぞれ量子系 1, 2 の角運動量  $\vec{J}$  を二つの系を合わせて作った系の角運動量とする。すなわち

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 \quad (5.8)$$

である。これからの応用では多電子系が議論の対象になるので、さまざまな角運動量が現れる。これらの状況に共通に使える関係を求めるために、このような抽象的な記述を用いる。ここでの  $\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{J}$  は軌道角運動

量であったり, スピンであったり, これらの合成であったり, あるいは角運動量と同等に扱える別の演算子であったりする. 系 1 の  $(2j_1 + 1)$  個の状態

$$|j_1 m_1\rangle \quad (m_1 = -j_1, \dots, +j_1)$$

と, 系 2 の  $(2j_2 + 1)$  個の状態

$$|j_2 m_2\rangle \quad (m_2 = -j_2, \dots, +j_2)$$

とのテンソル積をとれば  $j_1^2, j_2^2, j_{1z}, j_{2z}$  に共通な  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  個の固有ベクトル

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (5.9)$$

ができる. これから  $\vec{j}_1^2, \vec{j}_2^2, \vec{J}^2, J_z$  に共通な  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  個の固有ベクトル

$$|j_1 j_2 JM\rangle \quad (J = |j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2; M = -J, \dots, +J) \quad (5.10)$$

へのユニタリ変換の係数としてクレブッシュ=ゴードン係数

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$$

が定義される. すなわち

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1 m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \quad (5.11)$$

である. ユニタリ変換の係数として定義されているので位相の任意性が残っている. そこで位相の決定のために次のような取り決めをしておくのが慣例になっている. まず

$$\langle j_1 j_2 m_1 = j_1 m_2 = (j_1 - J) | JM = J \rangle > 0$$

と最高の  $M, m_1$  のものを正の実数になるようにする. ついで他のものは (5.11) の両辺にそれぞれ

$$j_{1-} + j_{2-} = J_-$$

の両辺を (5.7) にしたがって作用させたときに, そのまま両辺が等しくなるように位相が選ばれているとする. この定義でクレブッシュ=ゴードン係数は全て実数になる. クレブッシュ=ゴードン係数の定義から当然次の選択則が導かれる.

$$m_1 + m_2 = M \quad (5.12)$$

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (5.13)$$

この関係をみたさないクレブッシュ=ゴードン係数は 0 と定義されている. この選択則をみたさないときは, 定義されていないとして不定にしてもよさそうであるが, 0 と定義しておく方が便利である. たとえば実数に定義されたクレブッシュ=ゴードン係数の行列は直交行列でありその直交性を表す次の式でこのことが使われている.

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J' M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (5.14)$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | JM \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (5.15)$$

式 (5.14) の  $m_1, m_2$  の二重和は、実際上一重和である。  $m_1, m_2, M$  に選択則の関係があるからである。しかしこの関係を使って一重和に式を書き直すことはかなり面倒である。選択則を満たさないものを 0 として定義しておいた便利さがここでも現れている。

スピンも含んだ議論に使われるので、クレブッシュ＝ゴードン係数の引数には整数と半整数が現れるが、当然三つの  $j$  の中の半整数の数は 0 個か 2 個で  $j$  が半整数ならば、対応する  $m$  も半整数でなければならない。この規則に反するようものは絶対に現れてはいけないので、不定扱いにされている。

クレブッシュ＝ゴードン係数では  $j_1, j_2$  は、上に述べた位相の決まりを除いてはほとんど同じ役割をしているが  $J$  は役割が異なっている。しかし次のように定義された 3- $j$  記号は  $J$  を含めた対称性を持っている。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-)^{j_1-j_2+M}}{\sqrt{2J+1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \quad (5.16)$$

3- $j$  記号を三つの  $j$  に対して対称的に

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

と書くと、これは次の対称性を持っている。

1. 3- $j$  記号は三つの列の円置換に対して不変である。
2. 二つの列を交換すると  $(-)^{j_1+j_2+j_3}$  が掛けられる。
3.  $m_1, m_2, m_3$  の符号を一斉に変えると  $(-)^{j_1+j_2+j_3}$  が掛けられる。

次にあげる特別な場合のクレブッシュ＝ゴードン係数の値は簡単な式で表せるので、応用の際に議論を見通しやすくする。

1.  $J, M$  が最大のとき  $\langle j_1 j_2 j_1 j_2 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 \rangle = 1$
2.  $j$  のうちの 하나가 0 のとき、 $\langle j 0 m 0 | j m \rangle = 1$  すなわち

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = \frac{(-)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}$$

3.  $J = 0$  のとき

$$\langle j j m -m | 0 0 \rangle = \begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = \frac{(-)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}}$$

ここで定義された 3- $j$  記号を用いた、次の球面調和関数の積分の公式は結晶場を始めとした、イオンの電子状態の議論で重要になる。

$$\begin{aligned} \int Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_3}^{m_3}(\Omega) d\Omega &= \left[ \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 l_2 l_3 \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.17)$$

したがって次の球関数の積の公式が導かれる。

$$\begin{aligned} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) &= \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-L}^L \left[ \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)} \right]^{1/2} \langle l_1 l_2 0 0 | L 0 \rangle \\ &\times \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M \rangle Y_L^M(\Omega) \end{aligned} \quad (5.18)$$

### 5.3 6 j 記号と 9 j 記号

多電子系を扱う場合には、多くの角運動量が議論に現れる。この節で、三つの角運動量の合成に関わる係数 6 j 記号と、四つの角運動量の合成に関わる 9 j 記号を定義する。これらの係数をどのように使うかは、次の節と、本文で議論されている。

#### 5.3.1 6 j 記号

三つの角運動量  $\vec{j}, \vec{j}', \vec{j}''$  の合成して 全角運動量  $\vec{J}$

$$\vec{J} = \vec{j} + \vec{j}' + \vec{j}''$$

を考えるときの  $|JM\rangle$  の状態は

$$|m m' m''\rangle \equiv |jm\rangle |j'm'\rangle |j''m''\rangle$$

の張る  $(2j+1)(2j'+1)(2j''+1)$  次元の空間の中でかならずしも一義的ではない。つまり次の二種類の結合方式で作られた二つの基底系は、たがいにかならずしも同じではない。

$$1. \vec{j}' + \vec{j} = \vec{g}', \vec{g}' + \vec{j}'' = \vec{J}$$

$$|(j'j)g', j''; JM\rangle = \sum_{m, m', m''} |mm'm''\rangle \langle j'j m' m | g' \mu' \rangle \langle g' j'' \mu' m' | JM \rangle \quad (5.19)$$

$$2. \vec{j} + \vec{j}'' = \vec{g}'', \vec{g}'' + \vec{j}' = \vec{J}$$

$$|j', (jj'')g''; JM\rangle = \sum_{m, m', m''} |mm'm''\rangle \langle jj'' m m'' | g'' \mu'' \rangle \langle j' g'' m' \mu'' | JM \rangle \quad (5.20)$$

この二つの基底を、たがいに結び付けるユニタリ変換の係数は、つぎの式で定義される 6 j 記号を使って表される。

$$\begin{aligned} & \langle j', (jj'')g''; JM | (j'j)g', j''; JM \rangle \\ &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \sqrt{(2g'+1)(2g''+1)} (-)^{j+j'+j''+J} \left\{ \begin{matrix} j' & j & g' \\ j'' & J & g'' \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (5.21)$$

すなわち、

$$\begin{aligned} |(j'j)g', j''; JM\rangle &= \sum_{g''} |j', (jj'')g''; JM\rangle \sqrt{(2g'+1)(2g''+1)} \\ & \quad (-)^{j+j'+j''+J} \left\{ \begin{matrix} j' & j & g' \\ j'' & J & g'' \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (5.22)$$

このように位相と係数を調整しておくことで、6 j 記号に次の対称性がもたらされる。

1. 列を置換するとき。たとえば

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 j_2 j_3 \\ J_1 J_2 J_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_2 j_1 j_3 \\ J_2 J_1 J_3 \end{matrix} \right\}$$

2. 第一行の二つの要素と, それに対応する第二行の要素と交換するとき. たとえば

$$\begin{Bmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ J_1 J_2 J_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} J_1 J_2 J_3 \\ j_1 j_2 j_3 \end{Bmatrix}$$

6 j 記号の 6 個の角運動量は 4 面体を形成している。4 面体の 4 個の三角形は, 6 j 記号の上段の 3 個の角運動量でできるものと, 上記の二番目の対称性で上段に移される 3 組の 3 個の角運動量でできるものである。

### 5.3.2 9 j 記号

四つの角運動量  $\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3, \vec{j}_4$  を合成して 全角運動量  $\vec{J}$

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \vec{j}_3 + \vec{j}_4$$

を考えるときの  $|JM\rangle$  の状態は

$$|m_1 m_2 m_3 m_4\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle |j_4 m_4\rangle$$

の張る  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2j_3 + 1)(2j_4 + 1)$  次元の空間の中でかならずしも一義的ではない。たとえば, 次の二種類の結合方式で作られた二つの基底系は, たがいにかならずしも同じではない。

$$1. \vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J}_{12}, \vec{j}_3 + \vec{j}_4 = \vec{J}_{34}, \vec{J}_{12} + \vec{J}_{34} = \vec{J}$$

$$|(j_1 j_2) J_{12}, (j_3 j_4) J_{34}; JM\rangle$$

$$2. \vec{j}_1 + \vec{j}_3 = \vec{J}_{13}, \vec{j}_2 + \vec{j}_4 = \vec{J}_{24}, \vec{J}_{13} + \vec{J}_{24} = \vec{J}$$

$$|(j_1 j_3) J_{13}, (j_2 j_4) J_{24}; JM\rangle$$

この二つの基底を, たがいに結び付けるユニタリ変換の係数は, つぎの式で定義される 9 j 記号を使って表される。

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) J_{12}, (j_3 j_4) J_{34}; JM | (j_1 j_3) J_{13}, (j_2 j_4) J_{24}; JM \rangle \\ &= \sqrt{(2J_{12} + 1)(2J_{34} + 1)(2J_{13} + 1)(2J_{24} + 1)} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ j_3 & j_4 & J_{34} \\ J_{13} & J_{24} & J \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (5.23)$$

同じ 9 j 記号で次の変換行列もあたえられる。

$$\begin{aligned} & \langle [(j_1 j_2) J_{12}, j_3] J_{123} j_4; JM | [(j_4 j_2) J_{42}, j_3] J_{423} j_1; JM \rangle \\ &= \sqrt{(2J_{12} + 1)(2J_{123} + 1)(2J_{43} + 1)(2J_{423} + 1)} \begin{Bmatrix} j_2 & J_{12} & j_1 \\ J_{42} & j_3 & J_{423} \\ j_4 & J_{123} & J \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (5.24)$$

9 j 記号の持つ対称性は次のようにまとめられる。

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{Bmatrix}$$

は

$$R = \sum_{i=1}^9 j_i$$

として

1. 二つの行または列をいれかえるとき、 $(-)^R$  倍になる。
2. 二つの対角線のどちらにたいしても、反転にかんして不変である。

#### 5.4 3 j 記号、6 j 記号および9 j 記号の関係式

3 j 記号、6 j 記号および9 j 記号の間には、互いにそれらを結び付ける次のような公式がある。

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1 M_2 M_3 m_1 m_2} (-1)^{J_1+J_2+J_3+M_1+M_2+M_3} \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & -m_2 & m_3' \end{pmatrix} \\ & = \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \frac{1}{2j_3 + 1} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (5.25)$$

この式の左辺の4個の3 j 記号の選択則のために、左辺の和は事実上2個の添字について行なえばよい。

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1 M_2 M_3} (-1)^{J_1+J_2+J_3+M_1+M_2+M_3} \\ & \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (5.26)$$

この式の和は事実上1個の添字について行なえばよい。

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ j_3 & j_4 & J_{34} \\ J_{13} & J_{24} & J \end{matrix} \right\} & = \sum_g (-1)^{2g} (2g+1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J_{34} & J & g \end{matrix} \right\} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & J_{34} \\ j_2 & g & J_{24} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_{12} & J_{21} & J \\ g & j_1 & j_3 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (5.27)$$

クレブッシュ=ゴードン係数はサブルーチン TCGCOF で計算することができる。また6 j 記号は T6JSYM で計算できる。この二つのルーチンは整数計算で値を出しているため計算機システムの精度いっぱいの実数値の結果を出してくれるほか、整数型でも結果を取り出すことができる。9 j 記号が必要なときは、(5.27) を用いて、6 j 記号から計算すればよい。

## 5.5 回転行列

この節では三次元空間での回転操作で、 $J$ で指定される角運動量の固有状態  $|JM\rangle$  がどのように変換されるかをみることとする。空間の回転操作を表現する方法は次のオイラー角によるものである。三次元空間に直交座標系を考えて、その  $z$  軸の回りに  $\alpha$  だけ回転し、ついで回転されてきた  $y$  軸のまわりに  $\beta$  だけ回転する。最後に、新しくできた  $z$  軸のまわりに  $\gamma$  だけ回転するときの座標の変換行列は次のように与えられる。

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma \sin \alpha & \sin \beta \cos \alpha \\ \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \sin \gamma \cos \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha \\ -\cos \gamma \sin \beta & \sin \gamma \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

空間の回転操作は回転群を形成する。角運動量の固有状態  $|JM\rangle$  はこの回転群の既約表現の基底になっている。 $J$  が整数であれば普通のベクトル表現になっており、半整数の  $J$  は  $2\pi$  回転の表現が  $-E$  になる、二重表現になっている。角運動量の演算子  $J_x, J_y, J_z$  はそれぞれ  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸の回りの無限小回転の演算子である。 $J$  で指定される表現での、方向  $\vec{u}$  の回りの無限小回転は

$$R_{\vec{u}}(\epsilon) = 1 - i\epsilon(\vec{J} \cdot \vec{u}) \quad (5.29)$$

と表されるので、有限な回転は

$$R_{\vec{u}}(\phi) = \exp[-i\phi(\vec{J} \cdot \vec{u})] \quad (5.30)$$

と角運動量の演算子で表すことができる。またオイラー角で表した回転の演算子は

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \exp[-i\alpha J_z] \exp[-i\beta J_y] \exp[-i\gamma J_z] \quad (5.31)$$

となる。したがって、 $(2J+1)$  次元の行列の行列要素は

$$R_{MM'}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle JM | R(\alpha, \beta, \gamma) | JM' \rangle = \exp[-i\alpha M] r_{MM'}^{(J)}(\beta) \exp[-i\gamma M'] \quad (5.32)$$

$$r_{MM'}^{(J)}(\beta) = \langle JM | e^{-i\beta J_y} | JM' \rangle \quad (5.33)$$

となる。ここで  $r_{MM'}^{(J)}(\beta)$  は実でユニタリである。また対称の性質

$$r_{MM'}^{(J)}(\beta) = r_{M'M}^{(J)}(-\beta) = (-)^{M-M'} r_{-M-M'}^{(J)}(\beta) \quad (5.34)$$

を持っている。これをあたえる ウィグナーの公式が知られており、この公式をプログラムしたサブルーチン TSRMI(整数  $J$ ) TSRMHI(半整数  $J$ ) が用意されている。

## 5.6 既約テンソル演算子

### 5.6.1 定義と基本的な性質

回転によって互いに線形に変換される演算子の組をテンソル演算子という。とくに既約テンソル演算子は  $(2k+1)$  個の演算子  $T_q^{(k)} (q = -k, \dots, +k)$  が回転のさい

$$RT_q^{(k)}R^{-1} = \sum_{q'=-k}^{+k} T_{q'}^{(k)} R_{q'q}^{(k)} \quad (5.35)$$

にしたがって変換されるとき、 $T_q^{(k)}$  は  $k$  位の既約テンソル演算子  $T^{(k)}$  の標準成分であると定義する。一位の既約テンソル演算子をベクトル演算子と呼ぶ。直交座標に対する成分を  $V_x, V_y, V_z$  とすると、その標準成分は

$$V_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y), \quad V_0 = V_z, \quad V_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \quad (5.36)$$

である。これは (5.2) と係数が異なることを注意する必要がある。

また 0 位の既約テンソル演算子をスカラー演算子と呼ぶ。

このように定義された既約テンソル演算子は交換関係

$$[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^{(k)} \quad (5.37)$$

$$[J_z, T_q^{(k)}] = q T_q^{(k)} \quad (5.38)$$

を持っている。既約テンソル演算子にはウイグナー・エッカルトの定理と呼ばれる基本的な性質

$$\begin{aligned} \langle \tau J M | T_q^{(k)} | \tau' J' M' \rangle &= \frac{(-)^{2k}}{\sqrt{2J+1}} \langle \tau J || T^{(k)} || \tau' J' \rangle \langle J' k M' q | J M \rangle \\ &= (-)^{J-M} \langle \tau J || T^{(k)} || \tau' J' \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.39)$$

がある。この公式は既約テンソル演算子の行列要素の  $M, q, M'$  依存性はクレブッシュ＝ゴードン係数または、3j 記号で表すことができることを示している。演算子の具体的な内容に依存する部分は縮約行列の要素  $\langle \tau J || T^{(k)} || \tau' J' \rangle$  にすべて取り込まれている。

$$\langle \tau J M | \tau' J' M' \rangle = \delta_{\tau\tau'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'}$$

であるから、恒等演算子の縮約行列の要素は

$$\langle \tau J M || \tau' J' M' \rangle = \delta_{\tau\tau'} \delta_{JJ'} \sqrt{2J+1}$$

である。また

$$\langle \tau J M || J || \tau' J' M' \rangle = \delta_{\tau\tau'} \delta_{JJ'} \sqrt{J(J+1)(2J+1)}$$

である。希土類イオンが関係する、磁氣的、電氣的、熱的、光学的性質を議論する理論では、適当な数のパラメーターが用いられる。実験結果をこれらのパラメーターで記述しておいて、必要ならばより基本的な理論でその値を見積もる手続きがとられる。ウイグナー・エッカルトの定理は、このような理論の基本定理である。今後の議論は  $k$  が整数のものに限ることにする。

### 5.6.2 既約テンソル積

$T^{(k_1)}, U^{(k_2)}$  を既約テンソル演算子とする。これらの要素から  $K$  位の既約テンソル積

$$V_Q^{(K)} = \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | K Q \rangle T_{q_1}^{(k_1)} U_{q_2}^{(k_2)} \quad (5.40)$$

が定義される。この  $V_Q^{(K)}$  は既約テンソル演算子である。必然的に

$$|k_1 - k_2| \leq K \leq k_1 + k_2$$

である。

$k_1 = k_2 = k$  のときには

$$S = (-)^k \sqrt{2k+1} V_0^{(0)} = (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) = \sum_q (-)^q T_q^{(k)} U_{-q}^{(k)} \quad (5.41)$$

のような内積が定義される。 $k = 1$  のベクトル演算子の場合にはこの定義は通常の内積

$$(V \cdot W) = V_x W_x + V_y W_y + V_z W_z$$

に一致する。

一つの量子系が二つの部分系 1 と 2 を合わせてつくられているとする、

- 部分系はそれぞれ角運動量  $\vec{J}_1, \vec{J}_2$  ( $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ ) を持つとする。
- $|\tau_1 J_1 M_1\rangle$  は部分系 1 の基底ベクトル
- $|\tau_2 J_2 M_2\rangle$  は部分系 2 の基底ベクトル
- $T^{(k_1)}$  は系 1 の既約テンソル演算子
- $U^{(k_2)}$  は系 2 の既約テンソル演算子

とすると、(5.40) の既約テンソル積  $V^{(K)}$  の縮約行列の要素は  $T^{(k_1)}, U^{(k_2)}$  の縮約行列で次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle \tau_1 \tau_2 J_1 J_2 J \| V^{(K)} \| \tau'_1 \tau'_2 J'_1 J'_2 J' \rangle &= \sqrt{(2J+1)(2K+1)(2J+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} J'_1 & J'_2 & J' \\ k_1 & k_2 & K \\ J_1 & J_2 & J \end{Bmatrix} \langle \tau_1 J_1 \| T^{(k_1)} \| \tau'_1 J'_1 \rangle \langle \tau_2 J_2 \| U^{(k_2)} \| \tau'_2 J'_2 \rangle \end{aligned} \quad (5.42)$$

上の式に現れた 9 j 記号は次の場合には 6 j 記号に還元される。

1.  $U = 1, K = k_1 = k$  のとき

$$\begin{aligned} \langle \tau_1 \tau_2 J_1 J_2 J \| T^{(k)} \| \tau'_1 \tau'_2 J'_1 J'_2 J' \rangle &= \delta_{\tau_2 \tau'_2} \delta_{J_2 J'_2} \langle \tau_1 J_1 \| T^{(k)} \| \tau'_1 J'_1 \rangle \\ &\times (-)^{J'+J_1+J_2+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J_1 & k & J'_1 \\ J' & J_2 & J \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (5.43)$$

2.  $T = 1, K = k_2 = k$  のとき

$$\begin{aligned} \langle \tau_1 \tau_2 J_1 J_2 J \| U^{(k)} \| \tau'_1 \tau'_2 J'_1 J'_2 J' \rangle &= \delta_{\tau_1 \tau'_1} \delta_{J_1 J'_1} \langle \tau_2 J_2 \| U^{(k)} \| \tau'_2 J'_2 \rangle \\ &\times (-)^{J+J_1+J'_2+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J_2 & k & J'_2 \\ J' & J_1 & J \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (5.44)$$

3.  $K = 0, k_1 = k_2 = k$  のとき

$$\begin{aligned} &\langle \tau_1 \tau_2 J_1 J_2 J M | (T^{(k)} \cdot U^{(k)}) | \tau'_1 \tau'_2 J'_1 J'_2 J' M' \rangle \\ &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-)^{J+J_2+J'_1} \begin{Bmatrix} J_1 & k & J'_1 \\ J'_2 & J & J_2 \end{Bmatrix} \langle \tau_1 J_1 \| T^{(k)} \| \tau'_1 J'_1 \rangle \langle \tau_2 J_2 \| U^{(k)} \| \tau'_2 J'_2 \rangle \end{aligned} \quad (5.45)$$



# Bibliography

- [1] E. U. Condon & G. H. Shortley "The Theory of Atomic Spectra" Cambridge Univ. Press 1935
- [2] W. Low "Paramagnetic Resonance in Solids" Solid State Physics Supl.2 Edited by F.Seitz and D.Turnbull ACADEMIC PRESS 1960
- [3] B. G. Wybourne "Spectroscopic Properties of Rare Earths" John Wiley and Sons, Inc 1964
- [4] M. T. Hutchings "Solid State Physics" ed. F. Seitz and D. Turnbull(Academic Press, New York) vol. 16 P.227
- [5] T. Kasuya "S-d and s-f Interaction in Rare Earth Metals" in Magnetism Vol.2B Edited By G.T.Rado and H.Suhl ACADEMIC PRESS 1966
- [6] G.Racah "Theory of Complex Spectra I,II,III,IV" Phys. Rev. Vol 61(1942)186, Vol 62(1942)438, Vol 63(1943)367, Vol 76(1949)1352
- [7] C.W.Nielson and G.F.Koster
- [8] A.Yanase and T.Kasuya Prog.Theore.Phys. Supl No46(1970)399  
"Spectroscopic Coefficients for  $p^n$ ,  $d^n$  and  $f^n$  Configuration" M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1964)