

## 調和関数

明大理工 楠瀬博明

### 1. 多極子球面調和関数と表現行列

本稿の座標はすべて Cartesian 座標  $(x, y, z)$  である。

#### 1.1. 定義と性質

スケールされた球面調和関数 (Condon-Shortley 位相を採用)

$$O_{l,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (l = 0, 1, 2, \dots; m = l, l-1, \dots, -l), \quad \hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad r = |\mathbf{r}| \quad (1)$$

は連続回転群  $SO(3)$  の既約表現である。この関数は、空間反転操作  $\mathcal{P} (\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}; \theta \rightarrow \pi - \theta, \phi \rightarrow \phi + \pi)$  に対して、 $\mathcal{P}[O_{l,m}(\mathbf{r})] = O_{l,m}(-\mathbf{r}) = (-1)^l O_{l,m}(\mathbf{r})$  の性質をもつ極性のスカラー関数である。すなわち、 $O_{l,m}$  に対する空間反転操作の表現行列は  $(2l+1) \times (2l+1)$  の単位行列を  $\hat{1}^{(l)}$  として

$$\mathcal{P} \rightarrow (-1)^l \hat{1}^{(l)} \quad (2)$$

である。また、 $[O_{l,m}(\mathbf{r})]^* = (-1)^m O_{l,-m}(\mathbf{r})$  が成り立つ。

球面調和関数  $O_{l,m}(\mathbf{r})$  と極性の内部自由度  $\vec{q}_{s,n}$  ( $2s+1$  成分のベクトル;  $\vec{q}_{s,m}^* \cdot \vec{q}_{s,n} = \delta_{m,n}$ ) の合成から多極子球面調和関数 (multipolar spherical harmonics) を次のように定義する<sup>\*1</sup>。

$$\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) = i^{s+k} (-1)^{l+m} \sqrt{2l+1} \sum_{n=-s}^s \begin{pmatrix} l+k & l & s \\ m-n & -m & n \end{pmatrix} O_{l+k,m-n}(\mathbf{r}) \vec{q}_{s,n},$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots; m = l, l-1, \dots, -l; s = 0, 1, 2, \dots; k = -s, -s+1, \dots, s). \quad (3)$$

ここで、 $[\vec{q}_{s,n}]^* = (-1)^n \vec{q}_{s,-n}$ ,  $\mathcal{P}[\vec{q}_{s,n}] = (-1)^s \vec{q}_{s,n}$  である。3j 記号の下行の符号をすべて反転させると  $(-1)^{l+k+l+s} = (-1)^{k+s}$  の因子がかかること等を用いると、以下の関係が示される。

$$[\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})]^* = (-1)^m \vec{O}_{l,-m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}), \quad (4)$$

$$\mathcal{P}[\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})] = (-1)^{l+s+k} \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}). \quad (5)$$

$\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})$  は空間回転に対して  $|l, m\rangle$  のように変換する。すなわち

$$\vec{O}_{l,m}^{(s,k)'}(\mathbf{r}; \vec{q}) = \mathcal{R}(\theta; \mathbf{n})[\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})] = \vec{O}_{l,m'}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) = \sum_{m=-l}^l \hat{D}_{m,m'}^{(l)} \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}). \quad (6)$$

<sup>\*1</sup> $\vec{q}_{s,n}$  の基底  $\alpha$  による表示は  $\langle \alpha | s, n \rangle = U_{n,\alpha}^{(s)*}$  である。

ここで、 $\hat{D}^{(l)}$  は Wigner の D 行列とよばれる  $(2l+1) \times (2l+1)$  の行列である<sup>\*2</sup>。内部自由度の回転操作も考慮されていることに注意。以上のことから  $s+k$  が偶数なら極性テンソル、奇数なら軸性テンソルである。すなわち

$$\begin{aligned}\vec{Q}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) &= \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) \quad (s+k = \text{even}), \\ \vec{G}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) &= \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) \quad (s+k = \text{odd}).\end{aligned}\quad (7)$$

$\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})$  の重ね合わせ状態を  $\sum_m v_m^{(l)} \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})$  と表すとき、回転操作により

$$\check{v}^{(l)'} = \hat{D}^{(l)} \check{v}^{(l)} \quad (8)$$

のように変換される。ここで  $\check{v}^{(l)}$  は  $2l+1$  成分のベクトルである。

$s=k=0$  なら  $\vec{q}_{0,0} = 1$  として、通常の球面調和関数  $O_{l,m}(\mathbf{r})$  に、 $s=1$  なら  $\vec{q}_{1,\pm 1} = \mp(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$ ,  $\vec{q}_{1,0} = \mathbf{e}_z$  として、ベクトル球面調和関数  $\mathbf{O}_{l,m}^{(k)}(\mathbf{r})$  に帰着する。前者は、 $(-1)^{l+m} \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l & l & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = 1$  を用いて示される。

また、軌道角運動量演算子  $\mathbf{l} = -i(\mathbf{r} \times \nabla)$  (dimensionless) に対して

$$\mathbf{l}^2 \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}) = (l+k)(l+k+1) \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q}). \quad (9)$$

$\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})$  の  $(l, m)$  は全角運動量とその  $z$  成分で、 $l+k$  と  $s$  がそれぞれ軌道角運動量と「スピン」の意味をもち、 $(l, m)$  は  $(j, m)$  と書くべきだが、回転操作の性質に着目して  $l$  を用いた。

## 1.2. 軸性内部自由度の場合

内部自由度を極性  $\vec{q}_{s,n}$  から軸性  $\vec{g}_{s,n}$  に変更したとすると、 $\mathcal{P}[\vec{g}_{s,n}] = -(-1)^s \vec{g}_{s,n}$  であるから、その多極子球面調和関数  $\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g})$  は

$$\mathcal{P}[\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g})] = (-1)^{l+s+k+1} \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g}) \quad (10)$$

を満たす。したがって、 $s+k$  が奇数なら極性テンソル、偶数なら軸性テンソルである。すなわち

$$\begin{aligned}\vec{Q}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g}) &= \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g}) \quad (s+k = \text{odd}), \\ \vec{G}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g}) &= \vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{g}) \quad (s+k = \text{even}).\end{aligned}\quad (11)$$

回転操作や複素共役操作に対する性質は  $\vec{O}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{q})$  と共通である。

多極子球面調和関数における内部自由度との関係を表 1 にまとめておく。

<sup>\*2</sup>D 行列は半整数の  $l$  に対しても用いることができる。

表 1 多極子球面調和関数と内部自由度との関係 (括弧内は  $s+k$  の偶奇)。Spinless の atomic 多極子は  $s=0$  の\*印、spinful の atomic 多極子は  $s=1$  の\*\*印欄に対応する。 $O$  は通常の球面調和関数。 $T, M$  や  $t, m$  は  $Q, G$  や  $q, g$  の時間反転の偶奇を入れ替えた磁氣的自由度を表す。

$\vec{X}_{l,m}^{(s,k)}$	$X_{l+k}$ (偶)	$X_{l+k}$ (奇)	$\vec{x}_s$	$X_{l+k}$ (偶)	$X_{l+k}$ (奇)	$\vec{x}_s$
$Q$	$Q^*$ ( $O$ )	$G$	$q$	$T$	$M$	$t$
$G$	$G^*$	$Q$ ( $O$ )	$q$	$M$	$T$	$t$
$T$	$T^*$	$M$	$q$	$Q$ ( $O$ )	$M$	$t$
$M$	$M^*$	$T$	$q$	$G$	$Q$ ( $O$ )	$t$
$Q$	$G$	$Q$ ( $O$ )	$g$	$M^{**}$	$T^{**}$	$m$
$G$	$Q$ ( $O$ )	$G$	$g$	$T^{**}$	$M^{**}$	$m$
$T$	$M$	$T$	$g$	$G^{**}$	$Q^{**}$ ( $O$ )	$m$
$M$	$T$	$M$	$g$	$Q^{**}$ ( $O$ )	$G^{**}$	$m$

### 1.3. 表現行列

sympy の Wigner D 行列を求める関数は、Euler 角を指定する必要がある。 $zyz$  型の Euler 角に対する回転行列は、 $\cos \alpha = c_\alpha$ ,  $\sin \alpha = s_\alpha$  等と略記して

$$C(\alpha, \beta, \gamma) = C_z(\alpha)C_y(\beta)C_z(\gamma) = \begin{pmatrix} c_\alpha c_\beta c_\gamma - s_\alpha s_\gamma & -s_\alpha c_\gamma - c_\alpha c_\beta s_\gamma & c_\alpha s_\beta \\ s_\alpha c_\beta c_\gamma + c_\alpha s_\gamma & c_\alpha c_\gamma - s_\alpha c_\beta s_\gamma & s_\alpha s_\beta \\ -s_\beta c_\gamma & s_\beta s_\gamma & c_\beta \end{pmatrix} \quad (12)$$

のように定義される\*3。これと、 $\mathbf{n}$  軸まわりの  $\theta$  回転を表す 3 次元空間の回転行列  $C(\theta; \mathbf{n})$  を見比べれば  $(\theta; \mathbf{n})$  から  $(\alpha, \beta, \gamma)$  へ変換できる。具体的には、 $C_{zz} \neq \pm 1$  なら

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{C_{yz}}{C_{xz}}, \quad \beta = \cos^{-1} C_{zz}, \quad \gamma = \tan^{-1} \frac{C_{zy}}{-C_{zx}}, \quad (13)$$

$C_{zz} = \pm 1$  (gimbal lock) なら  $\gamma = 0$ ,  $\beta = 0, \pi$  かつ  $\alpha = \tan^{-1} \frac{-C_{xy}}{C_{yy}}$  である。

D 行列は、回転操作  $\mathcal{C}(\theta; \mathbf{n})$  の  $|lm\rangle$  空間における表現行列である。すなわち

$$D_{m,m'}^{(l)}(\theta; \mathbf{n}) = \langle lm | \mathcal{C}(\theta; \mathbf{n}) | lm' \rangle. \quad (14)$$

D 行列を用いると回反操作、鏡映操作および回映操作はそれぞれ

$$\bar{C}(\theta; \mathbf{n}) = \mathcal{P}\mathcal{C}(\theta; \mathbf{n}) \rightarrow (-1)^l \hat{D}^{(l)}(\theta; \mathbf{n}), \quad (15)$$

$$\sigma_{\mathbf{n}} = \mathcal{P}\mathcal{C}(\pi; \mathbf{n}) \rightarrow (-1)^l \hat{D}^{(l)}(\pi; \mathbf{n}), \quad (16)$$

$$\mathcal{S}(\theta; \mathbf{n}) = \sigma_{\mathbf{n}}\mathcal{C}(\theta; \mathbf{n}) \rightarrow (-1)^l \hat{D}^{(l)}(\theta + \pi; \mathbf{n}) \quad (17)$$

のように表せる。これらをまとめて  $\hat{g}^{(Q,l)}$  と表す。

\*3角運動量演算子  $J_\alpha$  を用いれば  $C_\alpha(\theta) = e^{-i\theta J_\alpha}$  である。

なお、軸性テンソルに対する反転や鏡映を含む表現行列には  $(-1)$  倍がかかるので、 $s + k$  が奇数の軸性テンソルに用いる  $\bar{C}(\theta; \mathbf{n})$ ,  $\sigma_{\mathbf{n}}$ ,  $\mathcal{S}(\theta; \mathbf{n})$  は  $(-1)$  倍する必要がある。軸性テンソルに対する表現行列を  $\hat{g}^{(G,l)}$  と表すことにすると、 $\hat{g}^{(G,l)} = |\hat{g}^{(Q,l)}| \hat{g}^{(Q,l)}$  が成り立つ。

## 2. 結晶点群の調和関数

### 2.1. 結晶点群の調和関数と球面調和関数の関係

立方晶  $O_h$  や六方晶  $D_{6h}$  の既約表現である調和関数は、球面調和関数の線形結合により表される。その他の結晶点群はすべて立方晶  $O_h$  または六方晶  $D_{6h}$  の部分群であるため、その調和関数もまた立方調和関数または六方調和関数を用いて表現できる。具体的には、各ランク  $l$  について、点群の既約表現の「極性」基底 ( $\Gamma$ : 既約表現,  $n$ : 多重度,  $\gamma$ : 成分)  $\vec{Q}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})$  は、極性の  $\vec{Q}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})$  の線形結合で

$$\vec{Q}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) = \sum_m U_{m,\gamma}^{(Q,l,\Gamma,n)} \vec{Q}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}), \quad (18)$$

のように表すことができる。ここで、「極性」用の線形結合係数  $U_{m,\gamma}^{(Q,l,\Gamma,n)}$  は  $(s, k, \vec{x})$  によらず共通である。同様に、「軸性」既約表現は

$$\vec{G}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) = \sum_m U_{m,\gamma}^{(G,l,\Gamma,n)} \vec{G}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) \quad (19)$$

のように表すことができる。

点群調和関数が実数の場合、 $U_{m,\gamma} = (-1)^m U_{-m,\gamma}^*$  の関係が成り立つ。MultiPie では、32 の結晶点群に対して  $l \leq 11$  までの  $U_{m,\gamma}^{(X,l,\Gamma,n)}$  が予め求められている。分子の点群についても  $U_{m,\gamma}^{(X,l,\Gamma,n)}$  を同様に求めることができる。

$O_h$  および  $D_{6h}$  の既約表現のうち最低ランクのものを表 2, 3 に示す。 $O_h$  ( $D_{6h}$ ) の  $E$ ,  $T$  表現 ( $E$  表現) の順序と符号は、 $4_{001}^+$ ,  $3_{111}^+$  ( $2_{100}$ ,  $6_{001}^+$ ) の表現行列が表 2, 3 に示したものになるように選んだ\*4。この選び方によって、同じ既約表現の全ての対称操作の表現行列 (表 4, 5 参照) は一致する。

### 2.2. 線形結合係数の選び方について

$U_{m,\gamma}^{(X,l,\Gamma,n)}$  は、表現行列  $\hat{g}^{(\Gamma)}$  が  $(X, l, n)$  によらず等しくなるように選ぶ。すなわち

$$\hat{g}^{(\Gamma)} \equiv \hat{U}^{(Q,l,\Gamma,n)\dagger} \hat{g}^{(Q,l)} \hat{U}^{(Q,l,\Gamma,n)} = \hat{U}^{(G,l,\Gamma,n)\dagger} \hat{g}^{(G,l)} \hat{U}^{(G,l,\Gamma,n)} \quad (20)$$

が成り立つ。この表現行列のトレースは指標に一致する。

\*4MultiPie Ver.1 とは、 $D_{6h}$  の  $E_{1g}$ ,  $E_{2u}$  表現の順序と符号が異なる。

表 2  $O_h$  の既約表現の「極性」基底。「軸性」基底 (カッコ内の既約表現) は、「極性」基底に擬スカラー内部自由度  $g_0$  を乗じたもの。  $E, T$  表現の順序と符号は  $4_{001}^+$  ( $x, y, z \rightarrow -y, x, z$ ) と  $3_{111}^+$  ( $x, y, z \rightarrow z, x, y$ ) の表現行列に一致するように決定した。  $g\mathbf{v} = -g\mathbf{v}'$ 。

name	irrep. (axial)	expression	$4_{001}^+$	$3_{111}^+$
s	$A_{1g}$ ( $A_{1u}$ )	1	(1)	(1)
g		$\frac{\sqrt{21}}{12}[5(x^4 + y^4 + z^4) - 3r^4]$		
i	$A_{2g}$ ( $A_{2u}$ )	$\frac{\sqrt{2310}}{8}(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)(x^2 - y^2)$	(-1)	(1)
du	$E_g$ ( $E_u$ )	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
dv		$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$		
gu		$\frac{\sqrt{15}}{12}[7(2z^4 - x^4 - y^4) - 6r^2(3z^2 - r^2)]$		
$g\mathbf{v}'$		$-\frac{\sqrt{5}}{4}(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)$		
gax	$T_{1g}$ ( $T_{1u}$ )	$\frac{\sqrt{35}}{2}yz(y^2 - z^2)$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
gay		$\frac{\sqrt{35}}{2}zx(z^2 - x^2)$		
gaz		$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)$		
dyz	$T_{2g}$ ( $T_{2u}$ )	$\sqrt{3}yz$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
dxz		$\sqrt{3}zx$		
dxy		$\sqrt{3}xy$		
gbx		$\frac{\sqrt{5}}{2}yz(7x^2 - r^2)$		
gby		$\frac{\sqrt{5}}{2}zx(7y^2 - r^2)$		
gbz		$\frac{\sqrt{5}}{2}xy(7z^2 - r^2)$		
l	$A_{1u}$ ( $A_{1g}$ )	$\frac{\sqrt{510510}}{8}xyz(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)(x^2 - y^2)$	(1)	(1)
f3	$A_{2u}$ ( $A_{2g}$ )	$\sqrt{15}xyz$	(-1)	(1)
hu	$E_u$ ( $E_g$ )	$\frac{3\sqrt{35}}{2}xyz(x^2 - y^2)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
hv		$-\frac{\sqrt{105}}{2}xyz(3z^2 - r^2)$		
px [fax]	$T_{1u}$ ( $T_{1g}$ )	$x \quad [\frac{1}{2}x(5x^2 - 3r^2)]$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
py [fay]		$y \quad [\frac{1}{2}y(5y^2 - 3r^2)]$		
pz [faz]		$z \quad [\frac{1}{2}z(5z^2 - 3r^2)]$		
fbx	$T_{2u}$ ( $T_{2g}$ )	$\frac{\sqrt{15}}{2}x(y^2 - z^2)$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
fby		$\frac{\sqrt{15}}{2}y(z^2 - x^2)$		
fbz		$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)$		

表現行列が一致するように選んでも、まだ順序と符号に任意性が残る場合は、母群のランクの低い既約表現を優先して、対称操作に対する性質が一致するように選ぶ。 $O_h$  系では、ランクの低い順に ( $E_g, E_u$ ), ( $T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}, T_{1g}$ ) だから、( $E_g, E_u$ )  $\rightarrow E$  の適合関係 (以下に具体的に示す) の場合は、( $u, v$ ) の性質を持つように、( $T_{1g}, T_{2g}, T_{1u}, T_{2u}$ )  $\rightarrow (E_g, E_u, E)$  の適合関係の場合は、( $E, E_u$ ) なら ( $x, y$ ),  $E_g$  なら ( $yz, zx$ ) の性質を持つように選ぶ。同様に  $D_{6h}$  系では、( $E_{1u}, E_{1g}, E_{2g}, E_{2u}$ ) の優先度に従い、( $E_{1g}, E_{2g}, E_{1u}, E_{2u}$ )  $\rightarrow (E_1, E_2, E', E'', E_g, E_u, E)$  の適合関係に対して、( $E_1, E', E_u, E$ ) は ( $x, y$ ) の性質を、( $E'', E_g$ ) は ( $yz, -zx$ )

表 3  $D_{6h}$  の既約表現の「極性」基底。「軸性」基底 (カッコ内の既約表現) は、「極性」基底に擬スカラー内部自由度  $g_0$  を乗じたもの。 $E$  表現の順序と符号は  $2_{100}^+$  ( $x, y, z \rightarrow x, -y, -z$ ) と  $6_{001}^+$  ( $x, y, z \rightarrow x/2 - \sqrt{3}y/2, \sqrt{3}x/2 + y/2, z$ ) の表現行列に一致するように決定した。 $dxz = -dxz'$ ,  $dxy = -dxy'$ ,  $gbz = -gbz'$ 。

name	irrep. (axial)	expression	$2_{100}$	$6_{001}^+$
s [du]	$A_{1g}$ ( $A_{1u}$ )	$1 \quad [\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)]$	(1)	(1)
g0		$\frac{1}{8}[35z^4 - 3r^2(10z^2 - r^2)]$		
i0	$A_{2g}$ ( $A_{2u}$ )	$\frac{\sqrt{462}}{16}xy(x^2 - 3y^2)(3x^2 - y^2)$	(-1)	(1)
ga	$B_{1g}$ ( $B_{1u}$ )	$\frac{\sqrt{70}}{4}xz(x^2 - 3y^2)$	(-1)	(-1)
gb	$B_{2g}$ ( $B_{2u}$ )	$\frac{\sqrt{70}}{4}yz(3x^2 - y^2)$	(1)	(-1)
dyz	$E_{1g}$ ( $E_{1u}$ )	$\sqrt{3}yz$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
dxz'		$-\sqrt{3}xz$		
gau		$\frac{\sqrt{10}}{4}yz(7z^2 - 3r^2)$		
gav		$-\frac{\sqrt{10}}{4}xz(7z^2 - 3r^2)$		
dv	$E_{2g}$ ( $E_{2u}$ )	$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
dxy'		$-\sqrt{3}xy$		
gc		$\frac{\sqrt{35}}{8}[4(x^4 + y^4) - 3z^4 + 3r^2(2z^2 - r^2)]$		
gaz		$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)$		
gv		$\frac{\sqrt{5}}{4}(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)$		
gbz'		$-\frac{\sqrt{5}}{2}xy(7z^2 - r^2)$		
j	$A_{1u}$ ( $A_{1g}$ )	$\frac{\sqrt{6006}}{16}xyz(x^2 - 3y^2)(3x^2 - y^2)$	(1)	(1)
pz [faz]	$A_{2u}$ ( $A_{2g}$ )	$z \quad [\frac{1}{2}z(5z^2 - 3r^2)]$	(-1)	(1)
f1	$B_{1u}$ ( $B_{1g}$ )	$\frac{\sqrt{10}}{4}y(3x^2 - y^2)$	(-1)	(-1)
f2	$B_{2u}$ ( $B_{2g}$ )	$\frac{\sqrt{10}}{4}x(x^2 - 3y^2)$	(1)	(-1)
px [f3x]	$E_{1u}$ ( $E_{1g}$ )	$x \quad [\frac{\sqrt{6}}{4}x(5z^2 - r^2)]$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
py [f3y]		$y \quad [\frac{\sqrt{6}}{4}y(5z^2 - r^2)]$		
f3	$E_{2u}$ ( $E_{2g}$ )	$\sqrt{15}xyz$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
fbz		$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)$		

の性質を、 $E_2$  は  $(v, -xy)$  の性質を持つように選ぶ。

$O_h$  および  $D_{6h}$  の表現行列を表 4, 5 に示す。

表 4  $O_h$  の既約表現と表現行列 (共役類の代表のみ)。行列下の値と括弧は、トレースと固有ベクトル  $(x + iy, x - iy)$  に対する固有値。「極性・軸性」で共通。

irrep.	1	2 <sub>001</sub>	2 <sub>110</sub>	3 <sup>+</sup> <sub>111</sub>	4 <sup>+</sup> <sub>001</sub>	-1	m <sub>001</sub>	m <sub>110</sub>	-3 <sup>+</sup> <sub>111</sub>	-4 <sup>+</sup> <sub>001</sub>	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	
$E_g$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	
$T_{1g}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$A_{2u}$	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	
$E_u$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	
$T_{1u}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2(-1, -1) \\ -2(-1, -1) \\ -2(-1, -1) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$
$T_{2u}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$



多極子基底の線形結合  $\vec{X}_{\check{v}}^{(\Gamma)}(\mathbf{r}; \vec{x}) = \sum_{\gamma} v_{\gamma} \vec{X}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})$  ( $X = Q, G$ ) は、対称操作  $g$  によって  $g[\vec{X}_{\check{v}}^{(\Gamma)}(\mathbf{r})] = \vec{X}_{\check{v}'}^{(\Gamma)'}(\mathbf{r}) = \vec{X}_{\check{v}'}^{(\Gamma)}(\mathbf{r})$  に変換される。ここで、 $\check{v}' = \hat{g}^{(\Gamma)}\check{v}$  である。

### 2.2.1. 適合関係

実際には、部分群の調和関数は  $O_h$  または  $D_{6h}$  の調和関数と同じ式で表され、その既約表現を読み替えるだけでよい (表 6, 7)<sup>\*5</sup>。E および T 表現に対する対応関係 (適合関係) は、次の 7 種類に分類される。

(1)	$(O_h, O, T_d)$	$[u, v] \rightarrow [u, v]$ $[x, y, z] \rightarrow [x, y, z]$
(2)	$(D_{4h}, D_4, D_{2d}, C_{4v})$	$[u, v] \rightarrow [u][v]$ $[x, y, z] \rightarrow [x, y][z]$
(3)	$(D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, C_i, C_1)$	$[u, v] \rightarrow [u][v]$ $[x, y, z] \rightarrow [x][y][z]$
(4)	$(D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, D_{3d}, C_{3v}, D_3)$	$[u, v] \rightarrow [u, v]$
(5)	$(T_h, T)$	$[u, v] \rightarrow [\frac{1}{\sqrt{2}}(u + iv)][\frac{1}{\sqrt{2}}(u - iv)]$ $[x, y, z] \rightarrow [x, y, z]$
(6)	$(C_4, S_4, C_{4h})$	$[u, v] \rightarrow [u][v]$ $[x, y, z] \rightarrow [\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)][\frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy)][z]$
(7)	$(C_{6h}, C_{3h}, C_6, C_{3i}, C_3)$	$[u, v] \rightarrow [\frac{1}{\sqrt{2}}(u + iv)][\frac{1}{\sqrt{2}}(u - iv)]$

<sup>\*5</sup>2次元表現では、成分が入れ替わることや符号が反転することがある。



表 7 六方晶系の適合関係。  $u = 3z^2 - r^2$ ,  $v = x^2 - y^2$ ,  $a_1 = 3x^2 - y^2$ ,  $a_2 = x^2 - 3y^2$ 。

$D_{6h}$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$(\#3)$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$E_{1u}$	$(\#1)$	$E_{2u}$	$(\#4)$
	1	$xy a_1 a_2$	$zx a_2$	$yz a_1$	$yz$	$-zx$	$-xy$	$xyz a_1 a_2$	$z$	$y a_1$	$x a_2$	$x$	$y$	$xyz$	$zv$
$D_{6h}$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$E_{2g}$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$E_{1u}$	$E_{2u}$	$E_{2u}$	
$D_{3h}(-6m2)$	$A'_1$	$A'_2$	$A''_1$	$A''_2$	$E''$	$E'$	$-x$	$A''_1$	$A''_2$	$A'_1$	$A'_2$	$E'$	$E''$	$E''$	$-x$
$D_{3h}(-62m)$	$A'_1$	$A'_2$	$A''_1$	$A''_2$	$E''$	$E'$		$A''_1$	$A''_2$	$A'_1$	$A'_2$	$E'$	$E''$	$E''$	
$C_{6v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$	$-x$	$A_2$	$A_1$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$	$E_2$	$-x$
$D_6$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$		$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$	$E_2$	
$C_{6h}$	$A_g$	$A_g$	$B_g$	$B_g$	$E_{1g}$	$E_{2g}$		$A_u$	$A_u$	$B_u$	$B_u$	$E_{1u}$	$E_{2u}$	$E_{2u}$	
$C_{6h}(c)$	$A_g$	$A_g$	$B_g$	$B_g$	$E_{1g}^{(\alpha)}$	$E_{2g}^{(\alpha)}$	$E_{2g}^{(b)}$	$A_u$	$A_u$	$B_u$	$B_u$	$E_{1u}^{(\alpha)}$	$E_{1u}^{(b)}$	$E_{2u}^{(\alpha)}$	$E_{2u}^{(b)}$
$C_{3h}$	$A'$	$A'$	$A''$	$A''$	$E''$	$E'$		$A''$	$A''$	$A'$	$A'$	$E'$	$E''$	$E''$	
$C_{3h}(c)$	$A'$	$A'$	$A''$	$A''$	$E''^{(\alpha)}$	$E'^{(b)}$		$A''$	$A''$	$A'$	$A'$	$E'^{(\alpha)}$	$E'^{(b)}$	$E'^{(\alpha)}$	$E'^{(b)}$
$C_6$	$A$	$A$	$B$	$B$	$E_1$	$E_2$		$A$	$A$	$B$	$B$	$E_1$	$E_2$	$E_2$	
$C_6(c)$	$A$	$A$	$B$	$B$	$E_1^{(\alpha)}$	$E_2^{(b)}$		$A$	$A$	$B$	$B$	$E_1^{(\alpha)}$	$E_2^{(b)}$	$E_2^{(\alpha)}$	$E_2^{(b)}$
$D_{3d}(-31m)$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$E_g$	$E_g$	$-x$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$E_u$	$E_u$	$E_u$	$-x$
$D_{3d}(-3m1)$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$A_{2g}$	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$		$A_{1u}$	$A_{2u}$	$A_{2u}$	$A_{1u}$	$E_u$	$E_u$	$E_u$	
$C_{3v}(3m1)$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$-x$	$A_2$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E$	$E$	
$C_{3v}(31m)$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E$		$A_2$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	$-x$
$D_3(312)$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E$	$-x$	$A_1$	$A_2$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E$	$E$	$-x$
$D_3(321)$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$		$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	
$C_{3i}$	$A_g$	$A_g$	$A_g$	$A_g$	$E_g$	$E_g$		$A_u$	$A_u$	$A_u$	$A_u$	$E_u$	$E_u$	$E_u$	
$C_{3i}(c)$	$A_g$	$A_g$	$A_g$	$A_g$	$E_g^{(\alpha)}$	$E_g^{(b)}$		$A_u$	$A_u$	$A_u$	$A_u$	$E_u^{(\alpha)}$	$E_u^{(b)}$	$E_u^{(\alpha)}$	$E_u^{(b)}$
$C_3$	$A$	$A$	$A$	$A$	$E$	$E$		$A$	$A$	$A$	$A$	$E$	$E$	$E$	
$C_3(c)$	$A$	$A$	$A$	$A$	$E^{(\alpha)}$	$E^{(b)}$		$A$	$A$	$A$	$A$	$E^{(\alpha)}$	$E^{(b)}$	$E^{(\alpha)}$	$E^{(b)}$

### 2.2.2. 複素表現

(5,6,7) の場合は、既約表現の読み替えだけでなく、 $(u, v)$  成分または  $(x, y)$  成分の線形結合となる。実際には時間反転の偶奇で分類される量を扱うことが多いので、(5,6,7) の場合のような複素関数については、まとめて  $E$  表現と表すことにし、 $u \pm iv$  や  $x \pm iy$  の代わりに  $(u, v)$  や  $(x, y)$  として扱う。

母群の 2 次元表現  $[u, v]$  基底に対して、 $C_{3z}$  の表現行列は

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (21)$$

のように表される。これらの行列の固有ベクトル  $[\frac{1}{\sqrt{2}}(u + iv), \frac{1}{\sqrt{2}}(u - iv)]$  に対する固有値 (指標) はそれぞれ  $(\omega^*, \omega)$ ,  $(\omega, \omega^*)$  である。

同様に 3 次元表現のうちの  $[x, y]$  基底に対して、 $C_{4z}$  の表現行列は

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (22)$$

のように表されるが、固有ベクトル  $[\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy), \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy)]$  に対する固有値は  $(-i, i)$  である。

### 2.2.3. 「極性・軸性」既約表現の関係

上述の線形結合によって「極性・軸性」の性質は保持され、角度依存性は共通である\*6。ただし、空間反転 (鏡映) の性質が異なるため、一般には「極性」と「軸性」で既約表現は異なる。「極性」の既約表現  $\Gamma$  と「軸性」の既約表現  $\underline{\Gamma}$  の関係は以下のようにして得られる。この手順は、 $O_h$  と  $D_{6h}$  の調和関数の空間反転に対する偶奇性とランクの偶奇性が一対一対応していることを利用したものである。

- (1) ある結晶点群の「極性」既約表現  $\Gamma$  に対応する母群  $O_h$  または  $D_{6h}$  の既約表現を  $\Gamma'$  とする。
- (2)  $\Gamma'$  の偶パリティ ( $g$ ) と奇パリティ ( $u$ ) を入れ替える。これを  $\underline{\Gamma}'$  とする。
- (3)  $\underline{\Gamma}'$  に対応する元の結晶点群の既約表現が  $\underline{\Gamma}$  である。

## 2.3. 方域調和関数と内部自由度の表現

球面調和関数は  $[\vec{X}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})]^* = (-1)^m \vec{X}_{l,-m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})$  の関係を満たすので、次のように実数化した方域 (tesseral) 調和関数を導入する。

$$\begin{aligned} \vec{C}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} [\vec{X}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) + \vec{X}_{l,m}^{(s,k)*}(\mathbf{r}; \vec{x})] \quad (m = 1, 2, \dots, l), & \vec{C}_{l,0}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) &= \vec{X}_{l,0}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}), \\ \vec{S}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}i} [\vec{X}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) - \vec{X}_{l,m}^{(s,k)*}(\mathbf{r}; \vec{x})] \quad (m = 1, 2, \dots, l), \\ \vec{X}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) &= \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} [\vec{C}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) + i\vec{S}_{l,m}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})] \quad (m = 1, 2, \dots, l), & \vec{X}_{l,0}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) &= \vec{C}_{l,0}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}). \end{aligned} \quad (23)$$

\*6 MultiPie Ver.1 では、 $D_{6h}$  の  $E$  表現については、 $U^Q$  から  $U^G$  へ変換する際  $(u, v) \rightarrow (v, -u)$  となるように選んでいた。 $E$  表現に対する  $U^X$  を適切に選ぶことで、母群である  $O_h$  と  $D_{6h}$  の  $Q$  と  $G$  の調和関数の表式を符号や成分まで完全に共通に選ぶことができる。すなわち、 $U^X$  は  $X$  によらず、Ver.2 ではそのような定義を採用している。ただし、対称性の低下した一般の点群では、 $Q$  と  $G$  の表式において符号や成分の順序が異なる場合があるので、 $U^X$  は  $X$  に依存することに注意。

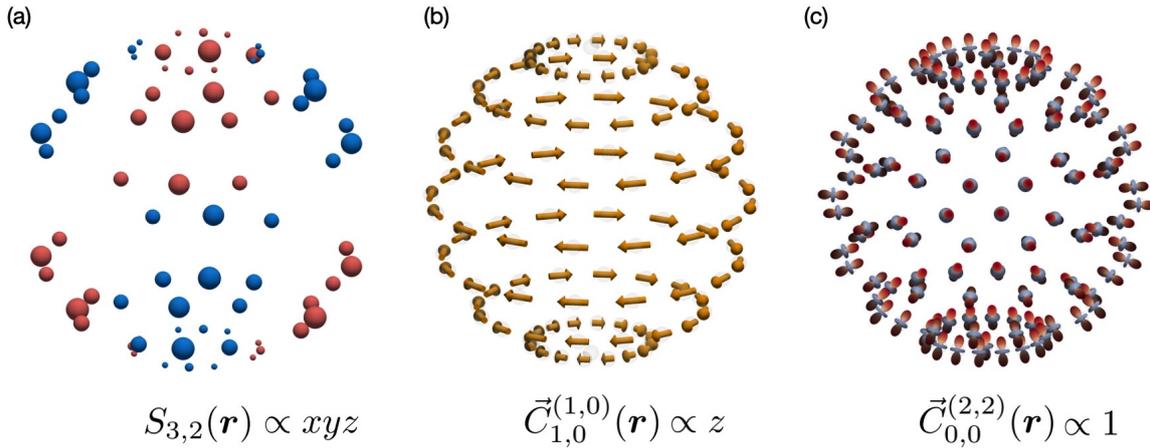


図1 方域調和関数 (a)  $(s, k) = (0, 0)$ , (b)  $(s, k) = (1, 0)$ , (a)  $(s, k) = (2, 2)$ 。

これらをまとめて  $\vec{T}_{l,\alpha}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x})$  と表す。  $2l + 1$  個をまとめて扱う際は、次の順序に並べることにする<sup>\*7</sup>。

$$\left[ \vec{C}_{l,l}^{(s,k)}, \vec{S}_{l,l}^{(s,k)}, \vec{C}_{l,l-1}^{(s,k)}, \vec{S}_{l,l-1}^{(s,k)}, \dots, \vec{S}_{l,1}^{(s,k)}, \vec{C}_{l,0}^{(s,k)} \right] = \{ \vec{T}_{l,\alpha}^{(s,k)}(\mathbf{r}; \vec{x}) \}. \quad (24)$$

図1に方域調和関数の例を示す。

内部自由度  $\vec{q}_{s,n}$  または  $\vec{g}_{s,n}$  の基底として実数を用いるほうが扱いやすいので、方域表示を採用する。 $\vec{q}_{s,\gamma}$  ( $s = 1, 2, 3, 4$ ) の定義と  $\vec{q}_{s,n}$  との関係は、表8のとおりである。

### 3. 原子多極子基底

#### 3.1. 行列の基底

Atomic 多極子基底  $\hat{X}_{l,m}^{(s,k)}$  の定義は JPSJ89, 104704 (2020) に与えられており、この定義に従って  $|L, M; \sigma\rangle$  軌道基底および  $|J, M; L\rangle$  軌道基底に対する行列要素をすべて求めることができる。これらの多極子基底の行列は  $(s, p, d, f) \times (s, p, d, f)$  ブロックごとに分離することができる。具体的な軌道基底の順序を表9にまとめておく。

(18) と同様に多極子基底の線形結合

$$\langle A | \hat{X}_{l,\gamma}^{(\Gamma, n; s, k)} | B \rangle = \sum_m U_{m,\gamma}^{(X, l, \Gamma, n)} \langle A | \hat{X}_{l,m}^{(s, k)} | B \rangle \quad (25)$$

により、各点群の多極子基底の行列要素を求める。 $|LM; \sigma\rangle$  軌道基底の場合は、実数軌道基底のほうが便利な

<sup>\*7</sup>ランク1に対して、cartesian 座標の3次元ベクトル  $(x, y, z)$  になるようにするため。Wannier90では  $M$  の昇順  $C_{L0}, C_{L1}, S_{L1}, C_{L2}, S_{L2}, \dots, S_{LL}$  が採用されているので注意。

表 8 極性内部自由度の基底。orbital/Wannier90 は軌道名。軸性内部自由度の場合は、 $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{G}$  とする。

$s$	$\gamma$	name	orbital	Wannier90
0	$c(0,0)$	Q0 ( $q_0$ )	s	
1	$c(1,1)$	Qx ( $q_x$ )	px	
	$s(1,1)$	Qy ( $q_y$ )	py	
	$c(1,0)$	Qz ( $q_z$ )	pz	
2	$c(2,2)$	Qv ( $q_v$ )	dv	dx2-y2
	$s(2,2)$	Qxy ( $q_{xy}$ )	dxy	
	$c(2,1)$	Qxz ( $q_{xz}$ )	dxz	
	$s(2,1)$	Qyz ( $q_{yz}$ )	dyz	
	$c(2,0)$	Qu ( $q_u$ )	du	dz2
3	$c(3,3)$	Q2 ( $q_2$ )	f2	fx(x2-3y2)
	$s(3,3)$	Q1 ( $q_1$ )	f1	fy(3x2-y2)
	$c(3,2)$	Qbz ( $q_{bz}$ )	fbz	fz(x2-y2)
	$s(3,2)$	Q3 ( $q_3$ )	f3	fxyz
	$c(3,1)$	Q3x ( $q_{3x}$ )	f3x	fxz2
	$s(3,1)$	Q3y ( $q_{3y}$ )	f3y	fyz2
	$c(3,0)$	Qaz ( $q_{az}$ )	faz	fz3

表 9 原子多極子基底の軌道基底と基底の順序 (球対称)。

$L$	basis ( $M, \sigma$ )
0 (s)	$ 0, \uparrow\rangle,  0, \downarrow\rangle$
1 (p)	$ 1, \uparrow\rangle,  1, \downarrow\rangle,  0, \uparrow\rangle,  0, \downarrow\rangle,  -1, \uparrow\rangle,  -1, \downarrow\rangle$
2 (d)	$ 2, \uparrow\rangle,  2, \downarrow\rangle,  1, \uparrow\rangle,  1, \downarrow\rangle,  0, \uparrow\rangle,  0, \downarrow\rangle,  -1, \uparrow\rangle,  -1, \downarrow\rangle,  -2, \uparrow\rangle,  -2, \downarrow\rangle$
3 (f)	$ 3, \uparrow\rangle,  3, \downarrow\rangle,  2, \uparrow\rangle,  2, \downarrow\rangle,  1, \uparrow\rangle,  1, \downarrow\rangle,  0, \uparrow\rangle,  0, \downarrow\rangle,  -1, \uparrow\rangle,  -1, \downarrow\rangle,  -2, \uparrow\rangle,  -2, \downarrow\rangle,  -3, \uparrow\rangle,  -3, \downarrow\rangle$
$L$	basis ( $J, M$ )
0 (s)	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
1 (p)	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle;  \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
2 (d)	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle;  \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$
3 (f)	$ \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle,  \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle;  \frac{7}{2}, \frac{7}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, \frac{5}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, \frac{3}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, \frac{1}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, -\frac{5}{2}\rangle,  \frac{7}{2}, -\frac{7}{2}\rangle$

ので、ユニタリー変換  $u_{A,r}^{(l)}$  (表 8) により

$$\langle r | \hat{X}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)} | s \rangle = \sum_{AB} u_{A,r}^{(l)*} \langle A | \hat{X}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)} | B \rangle u_{B,s}^{(l)} = \langle r | \hat{u}^{(l)\dagger} \hat{X}_{l,\gamma}^{(\Gamma,n;s,k)} \hat{u}^{(l)} | s \rangle \quad (26)$$

tesseral 基底に変換しておく。Atomic 多極子のデータはこの基底で保存しておく。

他の基底関数の場合は適宜ユニタリー変換をすればよい。cubic/hexagonal の場合の標準基底は表 10 としておく。

スピンレスの多極子基底は  $s = k = 0$  により与えられ、その行列は  $|LM; \uparrow\rangle$  と  $|LM; \downarrow\rangle$  のブロックごとに分離し、行列要素は等しい。

表 10 立方晶/六方晶系の軌道基底と基底の順序 (spinless のみ)。六方晶系の  $(yz, -zx)$ ,  $(x^2 - y^2, -xy)$  のみ、負符号を外すために成分の順序を入れ替えた。

$L$	basis (cubic)	$L$	basis (hexagonal)
0 (s)	$s$	0 (s)	$s$
1 (p)	$px, py, pz$	1 (p)	$px, py, pz$
2 (d)	$du, dv, dyz, dxz, dxy$	2 (d)	$du, dxz, dyz, dxy, dv$
3 (f)	$f3, fax, fay, faz, fbx, fby, fbz$	3 (f)	$faz, f1, f2, f3x, f3y, f3, fbz$

### 3.2. 正規直交性と完全性

$\alpha = (X, l, \gamma, \Gamma, n, s, k)$  の多極子基底の行列はブラケット表示では  $(X_\alpha)_{m_1, m_2} = \langle m_1, m_2 | \alpha \rangle$  である。多極子基底は hermite 行列なので、 $\langle m_1, m_2 | \alpha \rangle = \langle m_2, m_2 | \alpha \rangle^*$  が成り立つ。 $(m_1, m_2)$  を通し番号  $i$  で表せば、 $(X_\alpha)_i = \langle i | \alpha \rangle = v_{i, \alpha}$  と書ける。

正規直交性は

$$\delta_{\alpha\beta} = \text{Tr}(X_\alpha^\dagger X_\beta) = \sum_{\alpha} (X_\alpha)_{m_1, m_2}^* (X_\beta)_{m_1, m_2} = \sum_i \langle \alpha | i \rangle \langle i | \beta \rangle = (v^\dagger v)_{\alpha\beta} \quad (27)$$

完全性は

$$\delta_{ij} = \sum_{m_1 m_2} (X_\alpha)_{m_1, m_2} (X_\alpha)_{m_3, m_4}^* = \sum_{\alpha} \langle i | \alpha \rangle \langle \alpha | j \rangle = (v v^\dagger)_{ij} \quad (28)$$

と表現される。

多極子基底の行列は  $(L_1, L_2)$  のブロックに分解されるので、 $L_1 = L_2$  の場合は、各ブロックで上記の正規直交性と完全性が成り立つ<sup>\*8</sup>。

$L_1 \neq L_2$  のときは、独立な多極子基底は  $N = 2(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$  個ある。多極子基底を上三角成分を纏めたものを  $u_{i, \alpha}$  ( $u$  は  $N/2 \times N$  行列) とすると、上三角成分は  $v_{i\alpha} = u_{i\alpha}$ 、下三角成分は  $v_{i\alpha} = u_{i\alpha}^*$  である。(27) の  $i$  の和は上三角成分か下三角成分を指すから、 $(v^\dagger v)_{\alpha\beta} = 2\text{Re}(u^\dagger u)_{\alpha\beta}$  となる。また、(28) の  $i, j$  は上(下)三角と下(上)三角の成分間の場合は  $(v v^\dagger)_{ij} = (u u^t)_{ij}$  ( $(u u^t)_{ij}^*$ )、上三角(下三角)の成分間では  $(v v^\dagger)_{ij} = (u u^\dagger)_{ij}$  ( $(u u^\dagger)_{ij}^*$ ) である。 $u^\dagger u$ ,  $u u^\dagger$  は  $N \times N$  行列および  $N/2 \times N/2$  行列である。したがって、正規直交性と完全性はそれぞれ

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\beta} &= 2\text{Re}[(u^\dagger u)_{\alpha\beta}] \\ 0 &= (u u^t)_{ij}, \quad 1 = (u u^\dagger)_{ij} \end{aligned} \quad (29)$$

となる。

<sup>\*8</sup>ブロック  $(L_1, L_2)$  やタイプ  $X$  が異なる場合は直交するので、正規直交化はブロックおよびタイプごとに行えばよい。

### 3.3. 与えられた制限軌道空間での使用

実際に原子多極子を用いる際は、軌道を制限することになる。 $L\Gamma\gamma$  表示で用意されている軌道の一部を使用する場合は、対応する行列要素を抜き出した後、 $(L_1, L_2)$  ブロックごとに再直交化を行えばよい。より一般の軌道を用いる場合は、用意されている軌道表示  $\gamma$  から用いたい軌道表示  $\alpha$  への変換行列  $T_{\gamma,\alpha} = \langle \gamma | \alpha \rangle$  を与え、これを用いて変換した後、 $(L_1, L_2)$  ブロックごとに再直交化を行う。

正規直交化の際、直交化前の基底を  $(Q/G/T/M, s, k, l, \Gamma, n)$  の順に並べておくとよい<sup>\*9</sup>。

---

<sup>\*9</sup>多極子タイプ,  $s, k$  ごとに低ランクの基底を優先するため。