

f 電子の波動関数とバンド構造

東北大学大学院理学研究科 山上 浩志

1 はじめに

強相関電子系の中で 4 f または 5 f 軌道を含む化合物（総称して f 電子系）は f 軌道を起因として興味ある多様な物性を示すことが知られています。その具体的な物性は専門の実験家にゆだねるとして、ここでは原子的な性格の強い f 軌道の波動関数の基本的な性質について中性原子の結果を使って説明をし、それが固体として存在した時の f 電子系のバンド構造とその理論について解説しましょう。また、f 電子系の中でフェルミ面を持つ物質については、計算で得られたフェルミ面とド・ハース-ファン・アルフェン (dHvA) 効果の実験との系統的な比較を通じて、f 電子系のバンド理論の現状について述べたいと思います。

f 電子系の電子状態は主に 3 つのキーワードの効果、バンド効果と相対論的效果と多体効果との競合から作られていると考えることができます。バンド効果は周期的な原子核ポテンシャル場による効果で、結晶の対称性による結晶場の効果も含んでいます。相対論的效果は大きな遠心力ポテンシャルのために f 軌道の電子分布が原子核の近くに局在し、さらに大きな原子核からの引力ポテンシャルによりその領域にある軌道の運動エネルギーが大きくなることから解釈されます。スピン・軌道相互作用によるエネルギーの分裂はよく知られた相対論的效果の一つです。多体効果は電子間の相関効果の総称をここでは意味しています。特に、f 電子系では多体効果の理解だけでも一つの研究対象となっているため、すべてを満足した第一原理的な計算はできません。そのため、今のところ多体効果としては局所密度汎関数法を基礎にして、バンド効果と相対論的效果を重視して f 電子系のバンド構造の計算が行われています。

このテキストの構成として、まず 2 章で原子における f 軌道の一般的な性質を説明します。次に、それぞれの概念を理解してもらうためにバンド計算で普通使われている密度汎関数法とその局所密度近似を 3 章で紹介します。4 章では、相対論的效果の定性的な理解のために、Dirac 方程式の摂動展開から導かれるさまざまな相対論的補正項の寄与を紹介し、Dirac 方程式を自己無撞着な計算を行なったときにそれぞれの相対論的補正がどのような効果を生じるかを説明します。最後に、f 電子系のバンド計算の現状を 5 章でまとめました。

2 原子における f-軌道の特性と性質

元素周期表で、La ($Z=57$) から Lu ($Z=71$) までの 4f 軌道に関連した 15 個の元素をランタノイド系列の遷移元素または希土類元素と呼び、5f 軌道に関連した Ac ($Z=89$) から U ($Z=92$) とそれ以上の原子番号の超ウラン元素をアクチノイド系列と呼びます (表 1)。アクチノイド系列に属する元素はすべて放射性を示します。3d の遷移元素と同様に、これらの系列の自由な中性原子の電子配置 (量子数 n と l で指定される軌道の占有の仕方) には不完全殻の占有を取り、これに起因してイオン半径や磁気的な性質において類似した性質をもっています。

原子番号の増加と共に 3 価のイオン半径は、ランタノイド系列の最初の La の $1.06\text{\AA}$ からなめらかに減少し、Lu の $0.85\text{\AA}$ となります。このようなイオン半径の減少をランタノイド収縮と呼びます。これは原子番号の増加と共に局在的な 4f 軌道または 5d 軌道に電子が占められていき、電子の増加は原子半径に影響を与えず、逆に核の電荷の増加が外殻電子を引きつけるためと解釈されます。アクチノイド系列では、5f 軌道または 6d 軌道に電子が占められていくので、4f 軌道または 5d 軌道に占められていくランタノイド系列 (表 1) と類似した収縮が見られます。

表 1: ランタノイド系列とアクチノイド系列における中性原子及び 3 価のイオンの最外殻電子配列

ランタノイド系列				アクチノイド系列			
原子番号	記号	中性原子	3 価	原子番号	記号	中性原子	3 価
57	La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰	89	Ac	6d ¹ 7s ²	5f ⁰
58	Ce	4f ² 6s ²	4f ¹	90	Th	6d ² 7s ²	6d ¹
59	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	91	Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	92	U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	93	Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	94	Pu	5f ⁵ 6d ¹ 7s ²	5f ⁵
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	95	Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁶
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	96	Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	97	Bk	5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	5f ⁸
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	98	Cf	5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	99	Es	5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁰
68	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	100	Fr	5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	5f ¹¹
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	101	Md	5f ¹² 6d ¹ 7s ²	5f ¹²
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	102	No	5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	5f ¹³
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	103	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴

アクチノイド系列の 5f 軌道の波動関数はランタノイド系列の 4f 軌道の波動関数よりも広がっています。この 5f の波動関数が広がる原因は 4f との直交条件と相対論的效果とが考えられています。そのため、4f 軌道に 3 個占有した Pr 原子の化合物では 4f 電子は局在的であるのに対して、それと同等の個数を 5f に占有しているウラン化合物ではその 5f 電子はかなり遍歴的な振る舞いを示します¹。

3 局所密度汎関数法の一般論と波動方程式

原子の電子構造やバンド構造の計算などによく用いられている局所密度汎関数法を紹介しましょう。初期の電子構造の計算では、Hartree – Fock 方程式を基にして交換項を近似的に局所形式に書き直し、それに含まれない相関の寄与を経験的に最適化するパラメーター α で取り込んだ Slater の $X\alpha$ 法が使われていました。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn [1]、Kohn と Sham [2]、そして Sham と Kohn [3] の 3 つの一連の論文による 2 つの基本的な定理を基にして電子密度を変分パラメーターとして基底状態を決める方法です。

3.1 密度汎関数法

スカラーの量子化されていない外部ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の下で電子場 (相対論の場合 Dirac 場) と電磁場の相互作用している系を考えます。その N 粒子系に対するハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{H}_{sys} + \int d\mathbf{r} \hat{n}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) . \quad (1)$$

¹ 固体中での f 軌道が “局在的” という言葉は電子の分布の意味よりは f 軌道から作られたバンドがフェルミ準位上に存在しないと理解した方が自然である。

で記述されます。ただし、 $\hat{n}$ は粒子数演算子 $\hat{n} = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r})$ で、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ と $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ はそれぞれ生成と消滅の演算子です。密度汎関数法では次の2つの基本的な定理 (Hohenberg - Kohn の定理 [1]) から構成されます。

1. 縮退していない基底状態に対して、ハミルトニアン $\hat{H}$ をもつ系の基底状態 $|\psi\rangle$ (すべての基底状態の性質) は密度 $n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi \rangle$ の一義的な汎関数で表すことができる。
2. 基底状態のエネルギー汎関数 $E_V[n] = \langle \psi[n] | \hat{H}_{sys} | \psi[n] \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r})$ は $V(\mathbf{r})$ の存在の下で正しい密度において最小になる²。

これらの定理の証明において $\hat{H}_{sys}$ に依存していないので、相対論または非相対論に関わらず成り立ちます (相対論的效果を考慮に入れた一般化は Rajagopal と Callaway [4] によって行われています。)。Kohn と Sham [2] は $n(\mathbf{r})$ と基底状態のエネルギーを求めるために第二の定理から補助的な独立粒子を定義した。 $\hat{H}_{sys}$ に対応する内部エネルギー汎関数 $\langle \psi[n] | \hat{H}_{sys} | \psi[n] \rangle$ をさまざまな項に分解し、 $E_V[n]$ は

$$E_V[n] = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}), \quad (2)$$

ととます。 $E_H[n]$ は古典的なクーロン項 ($E_H[n] = \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$)、 $T_S[n]$ は独立な1粒子系に対する内部エネルギーの汎関数

$$T_S[n] = \langle \psi_S[n] | \hat{H}_0 | \psi_S[n] \rangle = \langle \psi_S[n] | \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) (\vec{\alpha} \vec{p} + (\beta - I) m_0 c^2) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \psi_S[n] \rangle \quad (3)$$

である。下付きの記号 S は独立な1粒子系を表す。 $\vec{\alpha}$ 、 β は Dirac の演算子で次のように定義される、

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & \hat{1} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

ただし、 $\hat{1}$ は 2×2 の単位行列、 $\vec{\sigma}$ は Pauli 行列を表す。 $E_{xc}[n]$ は (2) 式により定義され、 $T_S[n]$ と $E_H[n]$ 以外のすべての $\langle \psi[n] | \hat{H}_{sys} | \psi[n] \rangle$ の寄与を $E_{xc}[n]$ で押し込めたことを意味する。変分法より (2) 式の汎関数 $E_V[n]$ が一定の粒子数 ($\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N$) のもとで最小になる条件式

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \zeta = 0 \quad (5)$$

が導かれます。 ζ はラグランジのパラメーターです。(3) 式に対して変分をとり、(5) 式に代入すると密度 $n(\mathbf{r})$ を決める自己無撞着な1粒子方程式が導くことができます、

$$[c\vec{p} \cdot \vec{\alpha} + (\beta - I) m_0 c^2 + V_{eff}(n; \mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad , \quad (6)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \theta(\mu - E_i) \quad , \quad (7)$$

$$N = \sum_i \theta(\mu - E_i) \quad , \quad (8)$$

$$V_{eff}(n; \mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(n; \mathbf{r}), \quad (9)$$

$$V_{xc}(n; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{交換・相関ポテンシャル}). \quad (10)$$

この方程式は相対論的に一般化した Kohn - Sham 方程式で、形式上、基底状態のエネルギーと密度 n を正確に決める方程式が得られたわけである。すべての問題は $E_{xc}[n]$ の設定に帰着されます。

²ここでは議論を簡単にするため、 $n(\mathbf{r})$ に対してそれを与える $V(\mathbf{r})$ が存在すること (v -表示可能) を仮定する。

3.2 局所密度近似

$E_{xc}[n]$ の正確な表式を書き出すことは一般的にはできないので、通常行われる方法として局所密度近似が使われます。その $E_{xc}[n]$ の式は、

$$E_{xc}[n] \sim \int dr n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (11)$$

と近似されます³。 $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は密度 n の一様な電子ガスでの 1 粒子当りの交換・相関エネルギーを表し、局所密度近似での V_{xc} は一様な系の化学ポテンシャルに対する交換・相関の寄与 $\mu_{xc}(n; \mathbf{r})$ に対応します、

$$V_{xc}(n; \mathbf{r}) = \frac{d}{dn(\mathbf{r})} [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]] = \mu_{xc}(n; \mathbf{r}). \quad (12)$$

交換・相関ポテンシャルにおける相対論的な補正として量子電磁気学的な補正があります。相対論的交換エネルギーは Ramana and Rajagopal [6]、Rajapopal [5]、MacDonald and Vosko [7] らにより、相対論的相関エネルギーは Ramana 等 [8] により調べられています。普通の原子や固体での電子密度において、それらの効果は運動エネルギーの中に含まれている相対論的效果に比べて小さい。実際には、1 電子 Dirac 方程式からの運動学的な相対論効果を考慮し、相関・交換ポテンシャルは非相対論的な枠組みから導かれた表式がよく使われます。非相対論的な相関・相関ポテンシャルの解析関数はいくつか提案されていますが、ここでは Gunnarsson and Lundqvist [9] による関数形を示しておくことにします。座標空間 $\mathbf{r}$ に依存した r_s パラメーター ($r_s(\mathbf{r}) = [\frac{3}{4\pi}]^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{-\frac{1}{3}}$) を使って、

$$V_{xc}(\vec{r}) = \beta(r_s) \mu_x(r_s) = \left(1 + 0.0545 r_s \ln \left[1 + \frac{11.4}{r_s}\right]\right) \mu_x(r_s), \quad (13)$$

と書かれます。 μ_x は交換ポテンシャル ($\mu_x(r_s) = -1.22177/r_s (Ry)$) を表します。

3.3 f-軌道の波動方程式と波動関数

(6) 式の Dirac 波動方程式に対する波動関数は

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{r} g_\kappa(r) \chi_\kappa \\ \frac{1}{r} i f_\kappa(r) \chi_{-\kappa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{r} g_\kappa(r) \sum_{m=\pm 1/2} C(l, 1/2, j; \mu - m, m) Y_l^{\mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \\ \frac{1}{r} i f_\kappa(r) \sum_{m=\pm 1/2} C(l', 1/2, j; \mu - m, m) Y_{l'}^{\mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \end{pmatrix}, \quad (14)$$

で定義されます。 $\chi(m)$ は、spinor 関数 ($\chi(+\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 、 $\chi(-\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$) で、 $C(l, 1/2, j; \mu - m, m)$ は、Clebsch-Gordan 係数を表します。また、 $s = \pm 1$ に対して、それぞれ量子数の間には $j = l + \frac{s}{2} = l' - \frac{s}{2}$ 、 $\kappa = -s(j + \frac{1}{2})$ の関係があります。動径方向の波動関数の large component $g_\kappa(r)$ と small component $f_\kappa(r)$ は (6) 式からの変形より、

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} g_\kappa(r) \\ f_\kappa(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\kappa + 1)/r & 2Mc \\ (V_{eff}(r) - E)/c & (\kappa - 1)/r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_\kappa(r) \\ f_\kappa(r) \end{pmatrix}, \quad (15)$$

の連立微分方程式を満足しています。ここで M は $M = 1 + (E - V_{eff})/c^2$ で定義されている。これらの式からすべての軌道に対する波動関数が求められると、電子密度 $\rho(r)$ は量子状態 κ の軌道に占有している電子数 W_κ を使って、

$$4\pi r^2 \rho(r) \equiv \sigma(r) = \sum_{\kappa} W_\kappa [(g_\kappa(r))^2 + (f_\kappa(r))^2], \quad (16)$$

で与えられます。電子密度が決まると、(9) 式の $V_{eff}(r)$ が求まり、新しいエネルギーと波動関数 (電子密度) が得られます。このように自己無撞着にエネルギーと波動関数が決定されます。

³ この近似は空間的に電子密度の変動が緩やかな場合、正当化されるが、一般的にはそうではない。

4 相対論的效果

4.1 摂動論から導かれる相対論的補正項

(15) 式の動径波動方程式から f_κ を消去すると、 g_κ に対する波動方程式

$$-\frac{1}{M} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{d}{dr} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g_\kappa + (V - E) g_\kappa - \frac{1}{(Mc)^2} \frac{dg_\kappa}{dr} \frac{dV}{dr} - \frac{1}{(Mc)^2} \frac{\kappa+1}{r} \frac{dV}{dr} g_\kappa = 0, \quad (17)$$

が導かれます。さらに α^2 (α は微細構造因子である: $\alpha = 2/c = 1/137.037$) を摂動パラメーターとしてこの方程式を α^2 の一次まで展開すれば、3種類の相対論的補正項が得られます、

$$\left[\left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{d}{dr} \right] + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + H_m + H_D + H_{so} \right] g_\kappa(r) = E g_\kappa(r) \quad (18)$$

右辺の括弧は動径方向の非相対論的 (Schrödinger) ハミルトニアンであり、 H_m は速度による質量の相対論的变化を与える項で、相対論的 mass-velocity 補正と言われ、

$$H_m = -\frac{\alpha^2}{4} [E - V(r)]^2 \quad (19)$$

と書かれます。この補正はすべての軌道 (n, l) に対して負の値をもっています。 H_D は相対論的 Darwin 補正項と呼ばれ、

$$H_D = -\frac{\alpha^2}{4} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} \quad (20)$$

と書き表します。ポテンシャル $V(r) = -2Z/r$ の特別な場合、Darwin 補正は $l=0$ のすべての軌道に対して値をもち、 $l \neq 0$ に対しては寄与しません。そのため、一般的なポテンシャルの場合も含め、Darwin 補正を相対論的 s-シフトと呼んでいます。 H_{so} はスピン軌道相互作用エネルギーを与え、

$$H_{so} = -\frac{\alpha^2}{4} (\kappa+1) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (21)$$

で表現されます。この項は $l=0$ をもつ軌道では存在しません。量子数 $\kappa (= -s(j + \frac{1}{2}))$ 、 $s = \pm 1$ の定義から理解されるように、 j の値に対して2つの異なったエネルギーを与えます。

上で定義した3つの相対論的補正項の表式にクーロン・ポテンシャル $V(r) = -2Z/r$ を使って計算するとその相対論的補正項の和は原子番号 Z の4乗に比例し、主量子数 n と方位量子数 l に反比例していることがわかります。荒く言えば、深い準位を除いた軌道エネルギーでは相対論的效果を摂動計算で近似することができます。実際には、電子状態はそれぞれ軌道に対して異なった電子分布を持っているため、全体的に電荷分布がすじつものあうように決められます。その結果、摂動で取り扱えない深い準位の相対論的效果がより高い準位に影響を与えています。そのため、すべての準位において摂動論に寄らない取扱いを行い、それを自己無撞着に計算をすることが現実には要求されます。

4.2 さまざまな相対論的效果

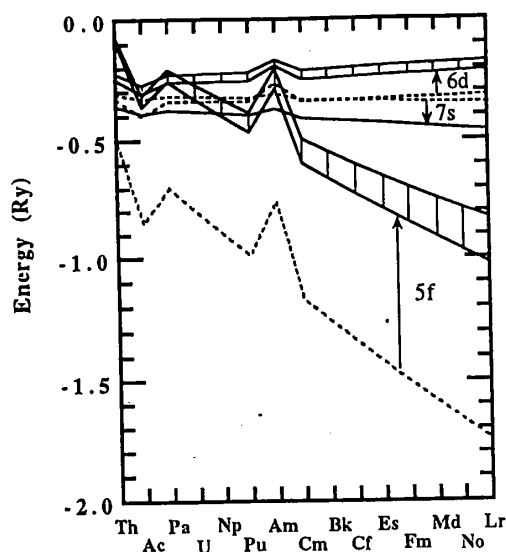
アクチナイド系列の相対論的效果はランタノイド系列と定性的には変わらないので、ここではアクチナイド系列において考察してみましょう⁴。図1はアクチナイド系列の中性原子における5f, 6d, 及び7sの軌道エネルギーの計算結果を示しています。計算では表1で示されている電子配置を使っています。図の中で実線は相対論的計算の結果を、点線は非相対論的計算の結果を表します。また、5f 及び 6d の状態に存在する縦棒の長さはスピン・軌道分裂の大きさを意味しています⁵。

⁴ 定量的にはアクチナイド系列の原子に対する相対論的效果は大きい。

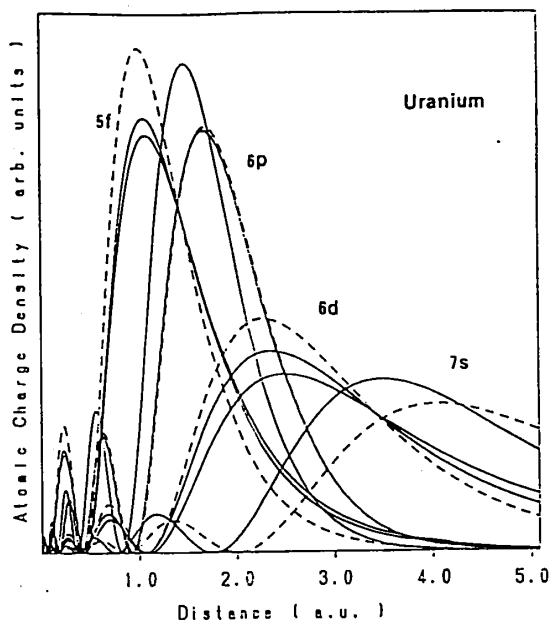
⁵ 5f 電子に対しては $j = 7/2$ と $j = 5/2$ の状態のエネルギー差、6d 電子に対しては $j = 5/2$ と $j = 3/2$ の状態のエネルギー差を意味する。

図 1: 相対論的エネルギー・シフト

(13) 式の交換・相関ポテンシャルより得られたアクチナイドの中性原子の 5f, 6d, 7s の軌道エネルギーを表している。実線は相対論による計算、点線は非相対論による計算を意味している。矢印はそれぞれの軌道に対する相対論的エネルギー・シフトの向きと大きさを示している [12]。

図 2: 中性ウラン原子の外殻軌道の電子密度 $\sigma(r)$

実線は相対論による計算結果、点線は非相対論による計算結果を表す [12]。



この図から、相対論的效果により 7s の軌道のエネルギーは下がり、5f と 6d の軌道のエネルギーが上がっていること(相対論的エネルギー・シフトと呼ぶ。)がわかる。一般に s 電子は核の近くに大きな確率振幅をもち、さらに核の近傍ではポテンシャルが非常に深くなっているために相対論的效果を受け易い。また、Darwin 項の存在が他の軌道と異なった大きさを与えているため、7s の軌道エネルギーが下がる。相対論的補正項からの考察ではすべての軌道に対して負のエネルギー補正を与えるが、5f と 6d は反対の振る舞いをしています。その解釈のために、ウラン原子の外殻電子 (5f, 6p, 6d, 7s) の電子密度を図 2 で示しました。点線は非相対論による計算結果、実線は相対論による計算結果を表しています。この図から相対論的效果で電子密度においては 7s の状態の電子の空間分布は核の方向に収縮しています。これを相対論的収縮効果と呼び、核の近傍に大きな確率振幅をもつ内殻電子⁶にも同様な大きな効果を与えています。

内殻電子と 7s 電子の空間的収縮により、比較的外側に大きな振幅をもつ 5f や 6d 電子が正味感ずる核のポテンシャルを遮蔽されます。この相対論的遮蔽効果により、5f 電子と 6d 電子の空間分布は外側へ広がり (図 2)、5f と 6d の軌道エネルギーが上がります。

図 1 において、Th 原子と Am 原子のところで 5f 電子のエネルギーに大きな変動が見られます。その変化は、Th 原子では 5f¹ から f 電子を 1 個取り去るときに要する相関エネルギーの減少、Am 原子では 5f⁶ から f 電子を 1 個付け加えるときに要する相関エネルギーの増加を意味しています。密度汎関数法による交換・相関ポテンシャルには少なくとも電子相関として 5f 軌道あたり約 3 eV 含まれていることを示しています。図 1 で 6d と 7s 電子は原子番号によらずエネルギーは大体一定している一方、5f 電子は原子番号が大きくなるにつれてエネルギーが下がっていきます。これは前で説明したランタノイド収縮をエネルギー的に表現しています。

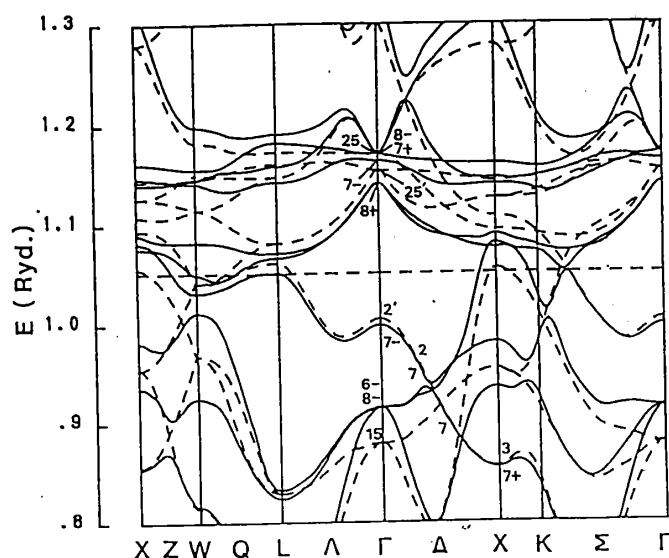
⁶5f, 6d, 7s 以外の電子を表している。

5 f-電子系のバンド理論

f-電子系のバンド構造は、本質的に (6) 式を基礎方程式にして Bloch の境界条件 (定理) をみたすような波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を使い、結晶構造の情報に則して計算が行われます。その時、波動関数を表現する、収束性のよい、試行関数がいろいろと提案されています。その中で f-電子系のバンド計算に現在よく使われている方法は APW 法とその線形化した方法である LAPW 法、KKR 法、LMTO 法と ASW 法です (講義ではそれぞれのバンド理論について少し説明する予定です)。バンド理論において”相対論的方法”と呼ぶ時がありますが、それは次のような 2 つの立場で相対論的效果を考慮する場合を意味しています。一つは直接 (6) 式を基礎にしたバンド理論であり、もう一つは (17) 式の左辺の最後にあるスピン・軌道相互作用の項を無視した (スカラーの相対的) 方程式より作られた基底関数を使って、残りスピン・軌道相互作用を変分的に求める方法です。

図 3: UC のフェルミ順位近傍のバンド構造

実線は相対論による計算結果で、点線はスピン・軌道相互作用のない計算結果を表わす。



前章で説明した原子の相対論的效果は f-電子系の電子状態においても非常に重要な役割を果たします。相対論的遮蔽効果により、外殻の f 軌道と d 軌道が広がるため、特に局在性の強い f 軌道は隣の原子サイトとの波動関数の重なりが多くなり、よりバンド的になります。f-電子系の原子間距離の半分はだいたい $3 a_B$ (a_B : ボア半径) なので、図 2 からウランの 5 f 電子では 2 倍くらい重なりが大きくなることがわかる。また、 $l \geq 1$ の軌道に働くスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂のためにフェルミ順位近傍のバンド構造がかなり変わる場合があります。スピン・軌道相互作用の大きなウラン化合物では 5 f 電子がフェルミ面に寄与している時、その効果は顕著に現れます。その例として、図 3 に UC のフェルミ順位近傍のバンド構造 [12] を示しました。ただし、UC は結晶構造が面心立方格子で、ブリルアン・ゾーンの対称点と対称軸に沿って得られた電子状態です。実線が相対論的計算で、波線はスピン・軌道相互作用を無視した結果です。実線では X 点を中心としたホール面、W 点を中心とした電子面があり、どちらのフェルミ面も閉じた形 [13] をしています。この 2 つのフェルミ面は dHvA 効果の測定された振動数ブランチ [14] をよく説明することができます⁷。しかし、スピン・軌道相互作用のない結果では、X 点中心のフェルミ面が小さくなり定量的に実験結果を解釈できなくなります。この結果からスピン・軌道相互作用の重要性が理解できます。

⁷フェルミ面と dHvA 効果については 6.1 節で説明する。

6 f-電子系のバンド計算の現状

この章では3章で解説した局所密度汎関数法を基にしたバンド理論によるf電子系のいくつかの結果と現状を紹介しましょう。全体の構成としてフェルミ面をもつ金属や半金属のf電子系のバンド構造と特徴を一つの節に、ギャップのある半導体や絶縁体のバンド構造についてをもう一つの節でまとめました。また、金属系に対するバンド計算と実験から密度汎関数法について見直してみます。

6.1 フェルミ面とdHvA効果

f電子系の基底状態で金属的な振る舞いを示す時、その物質はフェルミ面をもっています。フェルミ面はフェルミエネルギー E_F と運動量 k をもつエネルギー分散 $\varepsilon(k)$ に対して $\varepsilon(k) = E_F$ を満たす面として定義されます。フェルミ面(準位)は基本的な物理量(電子比熱、帯磁率など)に登場する量であり、また、近藤効果などの興味なる性質もフェルミ面の存在から基本的に由来しています。金属電子論の基礎と言うべきフェルミ面がf電子系ではどのようなになっているのかは、理論からはバンド計算、実験からはdHvA効果の測定より調べることができます。そのとき、計算で求めたフェルミ面の極値断面積 A は直接dHvA振動数 F との対応関係⁸

$$F = \frac{ch}{2\pi e} A, \quad (22)$$

から、直接比較できます。また、フェルミ面の開軌道についての情報は高磁場磁気抵抗の測定から求めることができます。

バンド計算からは、フェルミ面を構成しているバンドがどのような軌道からつくられ、ブリルアン・ゾーン上のどの位置に、どのような形状をしているかと言った詳しい情報を求めることができます。dHvA効果の振幅の減少に関する詳しい解析もすることができます。よく知られるようにNaの単純金属では、フェルミ面は1つのバンドから作られています。f電子系では一般的に複数のバンドから作られた複雑な形状をしています。ここでまず強調しておきたいことは、今まで説明してきた理論の範囲で正しくバンド計算ができたとしても、フェルミ面に関する実験をすべて説明できないのが現状です。逆に、説明できないことこそ理論的な発展があると言えるでしょう。そのため、局所密度汎関数法の範囲内での相対論的バンド理論から今までに得られたフェルミ面をもつf電子系の結果をまとめておきます。特に、ランタノイド系列の代表としてセリウム化合物を、アクチノイド系列としてウラン化合物をとりあげます。さらに、それぞれを磁性化合物と非磁性化合物に分けておきます。それぞれの範疇に入るf電子化合物を下で項別に表しました。

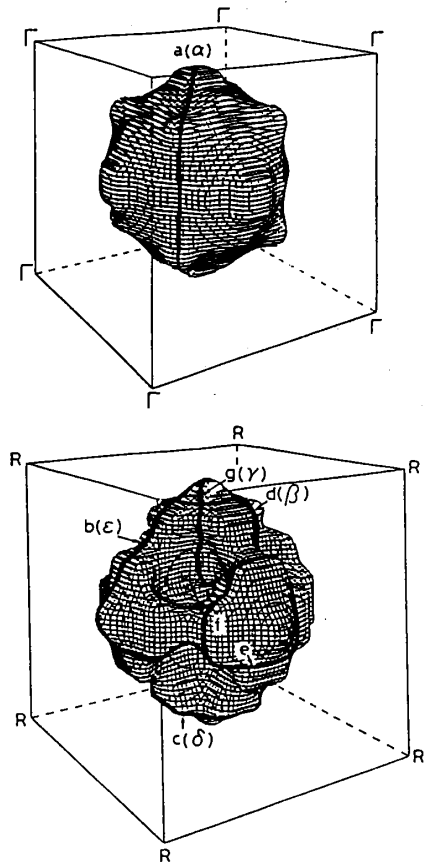
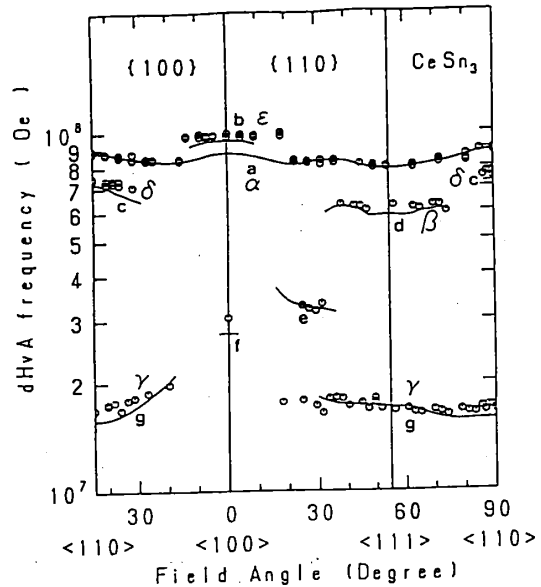
1. セリウム化合物

- (a) 非磁性化合物 CeRh_2 、 CeSn_3 、 CeNi 、 CeRu_2Si_2
- (b) 磁性化合物 [下の括弧の中は電子比熱係数 (mJ/mole K^2) の値を表す。]
 - i. 大きな電子比熱係数をもつ磁性化合物
 $\text{CeIn}_3(130)$ 、 $\text{CeCu}_2(135)$ 、 $\text{CeB}_6(220)$ 、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2(1000)$
 - ii. 比較的小さな電子比熱係数をもつ磁性化合物
 $\text{CeGa}_2(9)$ 、 $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2(20)$

2. ウラン化合物

- (a) 非磁性化合物 UIr_3 、 UGe_3 、 UC 、 UB_{12} 、 UPt_3
- (b) 磁性化合物 UGe_2 、 UPd_2Al_3 、 USb

⁸詳しくはリフシッツ・コザビッチの式を参照のこと [15]。

図 4: CeSn_3 のホール面と電子面図 5: CeSn_3 の極値断面積と dHvA 振動数ブランチ

6.1.1 常磁性セリウム化合物と常磁性ウラン化合物

磁気秩序をもたない(常磁性)のセリウムとウラン化合物において、今までの計算と実験との系統的な比較から f 軌道をバンド電子として考慮したフェルミ面は主要な dHvA 振動数ブランチの角度依存性と起源を説明することができます。そのため、基底状態において f 軌道は遍歴電子として振る舞っていると言えます。特に、 $4f$ 電子は局在性が強いも関わらず他の原子の軌道と強く混成をしてバンドを作り、フェルミ面を構成していることは興味深いことです。まず、セリウム化合物において遍歴 $4f$ 電子系の先駆けの物質である CeSn_3 の計算結果 [16] を紹介しましょう。 CeSn_3 は立方晶で、電子比熱係数が 60 mJ/mole K^2 の重い電子系としては中程度の化合物です。 $4f$ 電子をバンド電子として考慮した相対論的バンド理論から、 $4f$ 電子は Sn の $3d$ 電子と混成をしたバンドからフェルミ面が作られます。そのとき、フェルミ準位以下に LaSn_3 との比較から $4f$ 電子が 1 個含まれています。図 4 はその計算から得られた CeSn_3 のホール面と電子面の投影図を、図 5 はその 2 つのフェルミ面の極値断面積から計算したブランチ(実線とアルファベット)と主要な dHvA 振動数ブランチ(○とギリシャ文字) [17] との結果を示しています。計算結果は定量的に実験値を説明していて⁹、フェルミ面からのそれぞれの dHvA 振動数ブランチの起源が明らかです。そのため、 CeSn_3 の基底状態の電子状態は遍歴 $4f$ 電子の描像で理解できます。 CeSn_3 の結果のようにすべての主要な dHvA 振動数ブランチを定量的に説明できるのはまれですが、 CeRh_2 [18] や CeSn_3 より大きな電子比熱をもつ CeNi [19] と CeRu_2Si_2 [20] ¹⁰ では dHvA 振動数の角度依存性をよく説明することができます。

⁹講義で詳しいブランチの説明はする予定です。

¹⁰ CeRu_2Si_2 では 80 KOe でメタ磁性転移を起こす前での dHvA 効果との比較を意味する。

講義ノート

次に、非磁性ウラン化合物についてふれてみましょう。4f 軌道よりも波動関数が広がっているウランの 5f 軌道はほかの構成原子の外殻軌道の波動関数と混成をしてフェルミ面を作っています。U_{Ir}₃、UGe₃、UC と UB₁₂ は観測された dHvA 効果の振動数ブランチの起源を遍歴 5f バンドから計算したフェルミ面より説明でき [21]、さらに高磁場磁気抵抗により示されるフェルミ面の開軌道または閉軌道の構造も解釈できています。そのような中で UPt₃ についていくつかの問題が残されています。

UPt₃ はウラン化合物の中で巨大な電子比熱係数 (450 mJ/mole K²) を示し、単位格子当たり 2 分子を含んだ六方晶の結晶構造をもっています。重い電子系の典型例としていろいろなバンド理論を使って計算が行われ [22]、観測された dHvA 効果のいろいろなブランチの起源の解釈が行われています。最近 c 軸方向に dHvA 振動数ブランチが新たに観測され、また、磁気抵抗の測定よりフェルミ面に開軌道が存在しないことが指摘されています [23]。LAPW 法、FLAPW 法、LMTO-CC 法による今までの計算ではバンド分散の多少違いがあるけれども、共通する点はバンド構造でフェルミ準位を横切るバンドがすべて対称軸の A 点で非占有状態であることです。このことはバンド計算から開軌道が存在することを表し、実験と矛盾する結果になっています。また、バンド理論から dHvA 振動数ブランチの同定が明確でないことが今のところの状況です。UPt₃ は磁気秩序をもたない f 電子系に対する経験則と異なった例となっています。ここで言えることはこの問題がバンド理論で計算するときの波動関数の決め方によるものではないことは間違いのないと思われます。

6.1.2 磁性セリウム化合物

磁性セリウム化合物では 4f 軌道の作るバンドが直接的にはフェルミ面を構成していないことが理論と実験の結果から示唆されています。磁性的な性質をもっていることから、表 1 の Ce 原子の最外殻電子配置から 4f 軌道の 1 個が 5d 軌道に占有し、4f 軌道の残りの 1 個がフェルミ準位より下にある様な描像が予想されます。その描像をバンド理論から自己無撞着に決めることはできません。その中で電子比熱係数の小さな化合物は 4f 電子の寄与がフェルミ面上にほとんどなく、4f 電子は完全に局在して、それより外側に電子分布をもつ伝導電子に対して原子核からのポテンシャルの電荷を 1 個分を完全に遮蔽します。これはあたかも伝導電子から見れば、La 原子の電荷のポテンシャルを受けていることと同じです。そのため、Ce を La に置き換えた化合物でバンド計算を行うと、小さな電子比熱係数をもつ磁性セリウム化合物における dHvA 振動数ブランチの起源を実際よく説明することができます (例として CeRu₂Ge₂ を紹介します。)。さらに、電子比熱係数の大きな場合は局在した 4f 電子がフェルミ準位上の伝導電子との相互作用を考慮しなければならない。その成功した例として、セリウム・モノプニクタイト (CeX、X = N, P, As, Sb, Bi) のバンド計算と特徴を紹介しましょう。

CeX は NaCl 型の結晶構造をもち、CeN を除き伝導電子の数がきわめて少ない半金属であるため、少数キャリア系と呼ばれています。フェルミ準位より下にある 4f 電子がフェルミ面近傍の伝導電子との相互作用があるため、4f 電子が局在していることを表すフェルミ面として LaX を考え、それに 4f と伝導電子との混成効果を考える方法を取ります。結晶対称性から Γ 点にあるホール面の波動関数の対称性が 4f 軌道の Γ_8 と同じであるため、その間の大きな混成効果が起きます。実際には CeSb について計算 [24] が行われ、LaSb のバンド構造に光の実験から見積もられた 4f 軌道の位置に 4f 軌道の一つ入れて、混成をさせます。混成効果により、ホールバンドが持ち上げられ磁気モーメント方向に伸びたフェルミ面が得られます。最近 CeSb の dHvA 効果の測定 [25] から計算で予想された β_4 ブランチの確認により pf 混成効果の重要性が証明されました。今まで述べたように磁性セリウム化合物のバンド計算により物理的な描像を解釈することはできますが、経験的な方法であり、第一原理的に決めるまでは至っていないのが現状です。

6.1.3 磁性ウラン化合物

磁性ウラン化合物は 4f 軌道と 5f 軌道の波動関数の広がりから 3d 遷移金属のようにかなり遍歴電子的な性格をもっていることが予想されます。その磁気モーメントの大きさは $3 \mu_B/U$ から 0 近くまで分布し、特に磁気モーメントの小さな系です。ウラン化合物ではスピン・軌道相互作用により、電子スピンはよい量子数ではなくなります。このことは逆に軌道磁気モーメントの重要性を意味します。磁気モーメントはスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの和であると考え、スピン磁気モーメントの向きは軌道磁気モーメントの向きと反対で、その絶対値がほとんど等しいと考えることができます。

磁性ウラン化合物の dHvA 効果の実験が行われ、バンド理論から振動数ブランチの解釈がいくつか行われています。実際にはバンド磁性とスピン・軌道相互作用を同等に取り扱ったバンド理論によりフェルミ面を自己無撞着に決めることが必要であるが、今のところ常磁性のバンド計算を行い、強磁性ではスピン・アップバンドとスピン・ダウンバンドを人為的に分裂させる方法と反強磁性では磁氣的ブリルアン・ゾーンを考慮した計算が行われている。UGe₂、UPd₂Si₂、USb の計算結果は実験結果を解釈できる方向にあります。磁性ウラン化合物を遍歴 5f 磁性と考え、自己無撞着な計算から説明することが現在行われつつあります¹¹。

6.2 密度汎関数法と強相関電子系

磁気秩序をもたない f 電子系化合物のフェルミ面の形状と大きさは局所密度汎関数法を基にした相対論的バンド理論により説明することができます。しかし、電子比熱係数や dHvA 効果から測定されるサイクロトロン有効質量などはバンド計算より見積もられるより大きな値となります。たとえば、バンド計算から見積もられた電子比熱係数 γ_B と測定から得られた電子比熱係数 γ の比較から質量増強因子 $\lambda (= \gamma/\gamma_B - 1)$ を定義すると、非磁性セリウム化合物の CeSn₃、CeNi、CeRu₂Si₂ はそれぞれ 2.4、3.6–5.0、38.0 で、非磁性ウラン化合物の UB₁₂、UC、UPt₃ はそれぞれ 0.1、3.2、20.0 と見積もられる。これらについて考察してみましょう。

準粒子の正確な励起のスペクトル $\epsilon(k)$ は運動量 k と振動数 ω に依存した自己エネルギー $\Sigma(k, \omega)$ により

$$\epsilon(k) = \frac{k^2}{2m} + \Sigma(k, \epsilon(k)) \quad (23)$$

で関係づけられています。この定義では k に独立な並進対称性のポテンシャルが質量 m に含まれているものとし、自己エネルギーの変化は k^2 に比例しています。自己エネルギーによる局所密度近似の交換・相関ポテンシャルは Sham と Kohn [3] で議論され、その場合の基底状態の自己エネルギーはフェルミエネルギーを正確に表しています、

$$\epsilon(k) = \frac{k^2}{2m} + \Sigma(k_F, \epsilon(k_F)) = \frac{k^2}{2m} + \langle V_{xc} \rangle. \quad (24)$$

(23) 式と (24) 式の比較から、フェルミエネルギーから離れた基底状態における固有値 $\epsilon(k)$ と擬粒子のスペクトル $\epsilon(k)$ は自己エネルギーの k と ω の変化に起因して異なっています。そこで、フェルミエネルギーでテーラー展開し、一次のオーダーまでで求めると、

$$\epsilon(k) = E_F + \frac{k_F}{m^*}(k - k_F), \quad \epsilon(k) = E_F + \frac{k_F}{m}(k - k_F), \quad (25)$$

ただし、

$$\frac{m^*}{m} = \left(1 - \frac{\partial \Sigma}{\partial \omega}\right) \left(1 + \frac{m}{k_F} \frac{\partial \Sigma}{\partial k}\right)^{-1}. \quad (26)$$

¹¹最近、Kübler のグループで UPd₂Al₃ について自己無撞着な計算が実行されています [26]。

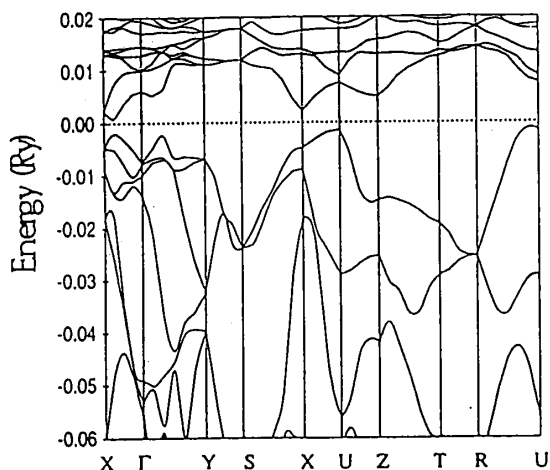
講義ノート

フェルミエネルギー E_F の近傍での密度汎関数法の固有値と擬粒子スペクトルの違いは有効質量 m^* とバンド質量 m の比で書くことができます。つまり、密度汎関数法では質量の正確な情報が考慮されていないことが重要です。密度汎関数法ではフェルミエネルギーは原理的に正しく与えることができるが正しいフェルミ面を与えているかどうかははっきり示すことはできないのが現状です。しかし、この準粒子のフェルミ面は対応する一体近似のフェルミ面と比較してその形状は一般的に異なるが、面で囲まれる運動量空間の領域の体積は等しい(ラッティンジャの定理と呼ぶ)ことが示されています。この定理と実験と理論との一致から判断すると、フェルミ面の変形に対する自由度がかなり少ないのではないと思われる。

7 ギャップをもつ f 電子系

f 電子系の中でフェルミ面をもたない、つまりギャップのある系についてのバンド計算について紹介しましょう。ギャップをもつ f 電子系の例として、立方晶の YbB_{12} や SmB_{12} があげられ、 YbB_{12} では約 100 K のバンドギャップをもっています。また、斜方晶の CeNiSn や CeRhSb などでもエネルギーバンドの一部にギャップが形成されているように見え、NMR の縦緩和率 $1/T_1$ の実験ではエネルギーバンドに V 字型のギャップが開くと解釈されています [28]。そのほか、 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ や $\text{Ce}_3\text{Sb}_4\text{Pt}_3$ [29] などとも研究されている。この系は近藤格子系の基底状態として局在 4 f 電子と伝導電子がシングレットを作り、さらに伝導電子が 4 f 電子によって動けなくなった状態と多体的な描像において考えられています。そのため、この系を近藤絶縁体と呼んでいます。

図 6: CeNiSn のバンド構造



このギャップの起源をバンド理論的アプローチでいろいろと調べられていて、ここでは最近 CeNiSi の Hammond ら [27] の密度汎関数法によるバンド計算の結果を紹介しましょう。彼らの $E(k)$ 曲線を図 6 で示しました。このバンド構造ではスピン・軌道相互作用は無視されています。ブリルアン・ゾーンの Γ -X 軸のところで小さな直接ギャップと 1.4 mRy ($\sim 217\text{K}$) の安定した間接ギャップも存在していることがわかります。スピン・軌道相互作用によりこのバンドギャップはの大きさが非常に小さくなることが指摘されています。さらに簡単なモデル計算を使って、基底状態での CeNiSn の絶縁状態はバンド計算から Ce 4f と Ni 3d との混成効果によるものと結論しています。

今のところバンドギャップは局所密度汎関数法では実験値よりも大きな値になることが半導体などのギャップ系で経験的に知られているので、ギャップの大きさを定量的に示すことはできませ

ん。しかし、混成ギャップが存在することは興味あることである。また、密度汎関数法の範囲内で、 SmB_{12} はスピン・軌道相互作用によりギャップが形成されることが報告されています[30]。しかし、今のところ YbB_{12} では明確なギャップが示されません。基底状態では密度汎関数法からギャップを理論的定義することができる[31]ため、密度汎関数法の範囲内でのバンド理論による系統的な、詳細な研究が今後必要であると思われます。

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn : Phys. rev. **136** (1964) B 864.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham : Phys. Rev. **140** (1965) A 1133.
- [3] L. J. Sham and W. Kohn : Phys. Rev. **145** (1966) 561
- [4] A. K. Rajagopal and J. Callaway : Phys. Rev. **B7** (1973) 1912.
- [5] A. K. Rajagopal : J. Phys. **C 11** (1978) L943.
- [6] M. V. Ramana and A. K. Rajagopal : J. Phys. **C 12** (1979) L845.
- [7] A. H. MacDonald and S. H. Vosko : J. Phys. **C 12** (1979) 2977.
- [8] M. V. Ramana, A. K. Rajagopal and W. R. Johnson: Phys. Rev. **A25** (1982) 96.
- [9] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist : Phys. Rev. **B 13** (1976) 4274.
- [10] A. H. MacDonald : J. Phys. **C16** (1983) 3869.
- [11] B. X. Xu, A. K. Rajagopal and M. V. Ramana: J. Phys. **C17** (1984) 1339.
- [12] 山上浩志 : 博士論文 (新潟大学 1991)
- [13] A. Hasegawa and H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 218.
- [14] Y. Onuki, I. Umehara, Y. Kurosawa, K. Satoh and H. Matsui: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 229.
- [15] D. Shoenberg, *Magnetic oscillations in metals*, (Cambridge 1984).
- [16] A. Hasegawa, H. Yamagami and H. Johbettoh: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2457.
- [17] I. Umehara, Y. Kurosawa, N. Nagai, M. Kikuchi, K. Satoh and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2848.
- [18] M. Higuchi, H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3014.
- [19] H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1011.
- [20] H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 592.
- [21] 長谷川彰、大貫惇睦 : 固体物理 **26** (1991) 867.
- [22] S.C. Wang, M.R. Norman, R.C. Albers, A.M. Boring , W.E. Pickett, H. Krakauer, N.E. Christensen: Phys. Rev. **B35** (1987) 7260; M.R. Norman, R.C. Albers, A.M. Boring, N.E. Christensen: Solid State Commun. **68** (1988) 245.

講義ノート

- [23] 木村憲彰、摂待力生、大貫惇睦、前沢邦彦、青木晴善：「強相関伝導系の物理」平成6年度研究報告書
- [24] T. Kasuya, O. Sakai, J. Tanaka, H. Kitazawa and T. Suzuki: J. Magn. Magn. Mater. **63-64** (1987) 9; O. Sakai, Y. Kaneta and T. Kasuya: Jpn. J. App. Phys. Suppl. **26-3** (1987) 477.
- [25] H. Aoki, G.W. Crabtree, W. Joss and F. Hulliger: J. Magn. Magn. Mater. **97** (1991) 169 ;R. Settai, T. Goto, S. Sakatsume, Y.S. Kwon, T. Suzuki and T. Kasuya: Physica B **176-178** (1993) 176.
- [26] L.M. Sandratski, J. kübler, P. Zahn and I. Mertig: Phys.Rev. **B50** (1994) 15834.
- [27] T. J. Hammond, G. A. Gehring and M. B. Suvasini: Phys. Rev. **B51** (1995) 2994.
- [28] 高畠敏郎、藤井博信：日本物理学会誌 **46** (1991) 948.
- [29] M. Kasaya, K. Katoh and K. Takegahara: Solid State Commun. **78** (1991) 797.
- [30] A. Yanase and H. Harima: Prog. Theor. Phys. Suppl. **108** (1992) 19.
- [31] U. von Barth, in *The Electronic Structure of Complex System*, NATO, ASI Phys. **113** (1984) 67.