

5 f 電子化合物の物性に関する研究

1998年3月

新潟大学
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-Ken, 319-1194, Japan

動力炉・核燃料開発事業団

(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

5f 電子化合物の物性に関する研究

長谷川 彰*、中村 雅弘

要 旨

本研究は、5f 電子化合物即ちアクチニド化合物の電子構造を明らかにするための計算物理学的手法を開発し、核燃料物質の物性を理論的に研究すると共に有用な新物質の探索及び開発へ向けての手がかりを得ることを目的とする。

まず、これまで明確な指針が無かった APW 法におけるマフィンティン球半径を、変分パラメータとして変分法により決定する変分 APW 法を説明し、アルカリ・テルル化合物に対して行った計算結果を報告する。アクチニド化合物の電子構造を計算するために、この手法を相対論的に拡張した。この変分 RAPW 法を炭化ウラン（岩塩型結晶、常磁性体）に用いた計算結果を報告する。

また、RAPW 法に相対論的な電流及びスピン密度汎関数理論を用いた計算結果を併せて報告する。この手法は、これまで考慮されてきた電荷密度の他に磁化密度を密度汎関数法における基本パラメータとして用い、磁場の効果を考慮した密度汎関数法となっている。3 価のランタニドイオンに対する計算結果は経験則である Hund 則に良く従い、この効果が一粒子エネルギー準位に無視できない変化を与えることが示された。

本報告書は、動力炉、核燃料開発事業団と新潟大学との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：094F033

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部 先端技術開発室 中村雅弘

*：新潟大学理学部物理学科

A Theoretical Study on the Physical Properties of 5f-Electron Compounds

Akira Hasegawa*, Masahiro Nakamura

Abstract

This theoretical study aims to develop a reliable computational method for a calculation of the electronic structure of various 5f-electron compounds, i.e., actinide compounds. Two types of new relativistic band theories are performed, and their results are reported. One of them is a variational augmented plane wave method, in which the muffin-tin radii are so determined as to minimize the total energy of a system. This method is extended to a relativistic calculation of the electronic structure of uranium monocarbide (UC). This compound is paramagnetic, and crystallizes in a NaCl-type structure. These properties are the advantages of a band calculation, and UC is suit to examine the validity of this method. The calculated band structure of UC suggests the improvement of calculation accuracy. The other is a relativistic current- and spin-density functional theory, in which the number density, the spin density and the paramagnetic orbital current density are used as basic variables to describe the Hamiltonian of the system. A generalized Hohenberg-Kohn theorem is shown to hold, and a single-particle equation of the Kohn-Sham-Dirac type is derived. This method is applied to the atomic structure calculation for the trivalent ions of lanthanide series. The calculated total spin and the orbital angular momenta are found to obey Hund's rule well.

PNC Liaison: Nuclear Fuel Technology Development Division

*: Department of Physics, Faculty of Science, Niigata University

目 次

1. はじめに	1
2. 核燃料としての UC の特徴及び UN との比較	5
3. UC の電子構造の再考	11
3.1 はじめに	11
3.2 前回の計算結果	11
3.3 計算方法	12
3.4 計算結果	14
3.5 まとめと今後の課題	14
4. 補強された平面波法の再考	22
4.1 はじめに	22
4.2 変分 APW 法	23
4.3 計算結果と議論	24
4.4 結論	26
5. 相対論的電流およびスピン密度汎関数理論の一粒子方程式とランタニド系 列の原子構造への適用	33
5.1 はじめに	33
5.2 相対論的な電流およびスピン密度汎関数理論	37
5.2.1 Hohenberg-Kohn 定理	37
5.2.2 一粒子方程式の導出	39
5.3 計算の方法	43
5.4 数値的な結果と原子構造に関する議論	48
5.4.1 相対論的な局所スピン密度近似による計算	48
5.4.2 軌道電流の効果	51
5.5 まとめ	53
謝辞	68

表目次

2.1 UC 及び UN の結晶構造	6
4.1 アルカリ・テルル化合物に対して計算された価電子の数	28
4.2 変分的に決めた MT 球表面上のポテンシャルギャップ	28
5.1 ランタニド系列の 3 価イオンにおける 4f 状態のエネルギー固有値	56
5.2 全角運動量、スピン角運動量及び軌道角運動量	58
5.3 RLSD 近似によって計算された全エネルギーと交換エネルギー	59

目次

2.1 UC 二元系状態図	8
2.2 UN 二元系状態図	8
2.3 各種燃料物質の熱伝導度	8
2.4 UC の熱膨張係数	9
2.5 UN の熱膨張係数	9
2.6 UC の熱容量	10
2.7 UN の熱容量	10
3.1 NaCl タイプの結晶構造	17
3.2 UC の電子構造	17
3.3 UC のフェルミ面	18
3.4 UC の dHvA 効果	19
3.5 格子定数 $a=4.9510$ [a.u.] (実験値) における全エネルギー	20
3.6 MT 比、 $R(C)/R(U)=0.6$ での UC の電子構造	21
4.1 Li_2Te の結晶パラメータの関数としての凝集エネルギー	29
4.2 アルカリ・テルル化合物における格子定数の理論値と実験値の差	30
4.3 計算手法によるアルカリ・テルル化合物の凝集エネルギーの比較	31
4.4 計算手法によるアルカリ・テルル化合物の体積弾性率の比較	32
5.1 計算流れ図	60
5.2 RLSD 近似による 4f 状態の固有値	61
5.3 RLSD 近似による動径電荷密度	62
5.4 RLSD 近似による動径スピン密度	63
5.5 RLSD 近似による内殻の動径スピン密度	64
5.6 RLSD 近似による内部磁場	65
5.7 RLSD 近似による磁化パラメータ	66
5.8 Ce^{3+} 及び Yb^{3+} に対する各種全角運動量密度	67

第1章 はじめに

まもなく 21 世紀を迎え、エネルギー問題の解決へ向けての重要な一手段として、新しい有用な物質の開発の重要性はますます高まっている。これは、高度な情報化社会として発達しつつある現代社会が、半導体の科学技術に支えられていることを考慮すれば自明なことである。エネルギーを創り出すために安全な原子力利用をめざすことも重要であるが、それに劣らず重要なことは核燃料の原料であるアクチニド系列の元素及びそれらから作られる化合物群の物理的性質をミクロな電子論の立場から理解を深め、新しいエネルギー変換等を可能にする物質群の開発を目指すとともに、核燃料廃棄物の安全な管理と有効利用の可能性を追求することもまた避けては通れぬ人類に課せられた研究課題である。これらの研究を有効に進めるために実験的研究は必須であるが、放射能による危険を伴い、また莫大な費用を必要とする。そこで、実験による研究を理論的に支援することが必要かつ現実的であると考えられる。このような背景から、本研究は大きい原子番号をもつ元素には必ず現れる相対論的効果を考慮に入れて、いろいろな結晶構造の化合物における基底状態の電子構造を定量的に計算するための有効な理論的手法を構築し、それらの化合物の有する物理的性質を予測するための基礎を固めることを主たる目的とする。

第2章では、過去に核燃料の候補であった炭化ウラン UC の物理的性質について、これまでに明らかにされた結果をまとめた。炭化ウラン UC は NaCl 型の結晶構造をもち、常磁性体であるために、理論的手法の妥当性を検証するには都合のよい物質である。また、その物理的性質については多様な実験的手段により興味ある結果が集積されている。低温における比熱の測定から、電子による寄与は典型的な単体金属の 10 倍以上に大きいことが明らかにされている。また、ド・ハース-ファン・アルフェン効果の測定から、ウランの 5f 電子は結晶内を遍歴していることが明かにされており、総合的に判断すると、5f 電子は結晶内を大きな有効質量をもって遍歴しているという描像を描くことができる。

本研究は、5f 電子に対するこのような描像の正しさを検証するための定量的なバンド計算法を構築することを第一の目的とする。基本的な方法は相対論的な密度汎関数法に基づくものである。電子の波動関数の表示は「相対論的な補

強された平面波法 (RAPW 法) 」を用い、Kohn-Sham-Dirac 型の 1 電子方程式を自己無撞着な方法によって数值的に解く枠組が構築された。この計算手法は極めて一般的な手法であり、原子番号が大きい元素からつくられる物質の基底状態における電子構造を定量的に計算するための強力なツールとして期待がかけられる。

第 3 章では、この理論的手法の有効性を実証するために、炭化ウラン UC の基底状態における電子状態の計算に適用した結果をまとめた。この計算は、電子電荷と 1 電子ポテンシャルの空間形状に対してこれまで広く用いられてきたマフィンティン近似に基づいているが、新しい観点が導入されている。一般的に、マフィンティン近似に基づく化合物の電子状態の計算では、これまで各原子核を中心に作られる原子球の半径の取り方には明確な指針がなかったが、本研究では、マフィンティン球の半径を、密度汎関数法から導かれる変分原理の中に現れる変分パラメーターの中に含ませることを試みた。この方法によれば、すべてのマフィンティン球の半径は、基底状態の全エネルギーが最小となるように決定されるので、従来の計算法がもっていた曖昧さは全く存在しない。

具体的な計算では、初めに、観測された格子定数に対してウラン原子と炭素原子のマフィンティン球の半径の比率を変えて全エネルギーを計算し、最小点を探すことを試みた。その結果、以前の計算で用いられた比率からずれた位置に最小点があることが判明した。この比率に対してエネルギーバンド構造を計算し、フェルミ面を決定し直した結果は以前の結果をほぼ再現するが、新しいフェルミ面が容易に出現する可能性があることも同時に明かとなり、新しい実験的な検証も必要である。

しかし、理論的には、観測された格子定数のところで全エネルギーが最小となることは実際に確認しなければいけないことは言うまでもない。全エネルギーの計算がかなりの計算機時間を必要とするので、今回は格子定数の一つの値に対してのみ計算を行ったが、計算は今も継続して実行されつつあり、結果はまとも次第、追加報告される。

炭化ウランは非常に硬い性質をもつことが知られているが、このような特異な性質の由来を明かにすることも固体電子論に課せられた重要な課題のひとつである。この特異な硬さは、ウランに特有の 5f 電子に由来すると考えられるが、

これは 5f 電子が凝集エネルギーにどれ程度寄与しているかを明らかにすることによって推察することが可能である。また、この物質の圧縮率は、全エネルギーを格子間隔の関数をしてその変化を計算し、その変化率から求められるものである。そのためにも、格子定数を変えながらおこなわれる全エネルギーの計算は、今後引き続き実行すべき重要な研究課題である。

繰り返すが、本研究で構築された変分 RAPW 法は、大きい原子番号の元素からなる化合物に対して有効な極めて一般的なバンド計算手法である。その有効性は単にウランに限らず広くアクチニド系列全般に適用し得る方法である。

第 4 章では、前章で用いられた変分的 RAPW 法の基本的な考え方の内容が具体的に説明される。この考え方の基礎は密度汎関数法であり、この原理の一つの拡張である。特に、異種原子からなる化合物に対して一般的に有効な理論的手法である。この章では、非相対論的な計算をアルカリ・テルル化合物の電子構造の理論的考察に対して適用した結果を報告する。

第 5 章では、本研究の第二の目的として、f 電子系の電子構造に対する軌道電流の影響を調べた。電磁場の中におかれた相互作用する電子系に対する半古典的な量子電磁力学のハミルトニアンから出発し、相対論的電流及びスピン密度汎関数理論を構築した。この新しい理論の枠組の中では、基底状態及び基底状態エネルギーは電荷密度と磁気密度により一意的に決まる。一般化された Hohenberg-Kohn 定理が成立することを示すことができる。変分原理に基づき、これらの基本変数に関して基底状態エネルギーを最小化することにより、新しい Kohn-Sham-Dirac 型のセルフコンシステント電子方程式を導いた。

この一電子方程式の有効性を確かめるために、孤立した希土類 3 価イオンの電子状態の計算に適用した。セルフコンシステントに決められた内部磁場により、磁気方位量子数による縮退は完全に解ける。すべての占有準位について加えて得られたスピン磁気モーメントと軌道角運動量磁気モーメントは Hund 則をよく再現する。この結果は、Hund 則にはスピン分極効果とスピン軌道相互作用が本質的に重要な役割を果たしていることを示している。

定量的には軌道電流の効果は Hund 則にわずかな影響しか及ぼさないが、各エネルギー準位のエネルギーをかなり修正することが明らかにされた。この結果は、この方程式を結晶内電子状態の計算に適用したとき、軌道電流が電子構造

に及ぼす影響は無視できないことを示している。フェルミオロジーの観点からも、軌道電流のフェルミ面に対する影響を調べることは興味深い。特に、 UPt_3 のフェルミ面については未だ未知な面が多いが、この物質ではスピン軌道相互作用が大きく、軌道電流の影響も大きいことが予想されるので、軌道電流の効果を考慮に入れてバンド計算を行うことは今後の重要な課題である。

第2章 核燃料としての UC の特徴及び UN との比較^[1]

まず、ここで次章で計算体系として用いた炭化ウラン(UC)の物性についてまとめる。さらに新型核燃料として注目されている窒化ウラン(UN)との比較を行った。

UC 及び UN は高速炉用の燃料としての利用が期待されており、単体及び Pu との三元系化合物として多くの物性が測られている。炭化物燃料 ((U, Pu)C) 及び窒化物燃料 ((U, Pu)N) は共に核分裂性物質の密度が高く、酸化物燃料 ((U, Pu)O₂) と同程度の高い融点を持ちながら (U, Pu)O₂ よりも 1 桁程度大きい熱伝導度を有する等の核燃料として優れた特性を持っている。また、他のアクチニドの 1 炭化物及び 1 窒化物も U や Pu と同様の Fm3m 型 (岩塩型) 結晶をとるため、(U, Pu)C や (U, Pu)N に固溶し易く、マイナーアクチニドの消滅処理用燃料としてもこれらの燃料は期待されている。日本において、窒化物燃料は、金属燃料とともに平成 6 年度に策定された原子力長計の中で新型燃料として位置づけられている。一方炭化物燃料は、1960、70 年代には世界各国で盛んに研究開発が行われ、窒化物燃料と比べて多くのデータは存在するが、以下のような課題が在るため、日本における炭化物燃料の位置づけは高くなく、世界的にもロシアとインドが研究を進めているに過ぎない。

炭化物燃料の持つ課題

- ①化学的に活性で酸素及び水と反応するため、粉末状態はもちろんペレット状態でも、燃料製造工程を高純度の不活性ガス雰囲気とすることが必要。窒化物燃料も粉末状態では水や酸素と反応するが、ペレット状態では比較的安定である。
- ②酸化物燃料や窒化物燃料と異なり、工業的規模での雰囲気中のガス成分濃度による炭素含有量の制御を行うことが容易でない。工業規模での燃料製造を行う場合には、経済的な観点から酸化物を原料とすることが望ましいと考えられるが、炭素を用いた熱還元法では Pu の蒸発が問題となる。
- ③長半減期核種 ¹⁴C (半減期 5.73×10³ y) の生成は僅かであるが、燃料構成材の ¹²C との分離が難しく、全体が廃棄物化する恐れがある。窒化物燃料では ¹⁴N(n, p)¹⁴C 反応によって、炭化物燃料に比べて多くの ¹⁴C が発生するが、分離は化学的に行えるため容易である。
- ④窒化物燃料がステンレス鋼製被覆管との両立性が優れているのに対して、炭化物燃料では燃料中の炭素の被覆管への移行 (浸炭現象) が観測されており、燃料の寿命を決定する程ではないが被覆管が脆化する。
- ⑤現在のピューレックス法による湿式再処理では燃料を硝酸によって溶

解するが、炭化物燃料ではPuがシュウ酸塩として沈殿してしまうので、Puが被覆片から分離されない。従って乾式再処理等の新しい再処理法を開発する必要性が生じる。窒化物燃料においても¹⁴Cが使用済み燃料中に存在するため、ピューレックス法による再処理では¹⁴Cの回収が困難である。

UCとUNはどちらもFm3m型の対称性の高い結晶であるが、UNはネール温度54Kの反強磁性体^[2]であるのに対して、UCは常磁性体^[3]である。電子状態の計算としては磁気構造を持たないUCの方が比較的容易であり、大貫らによるド・ハースファン・アルフェン効果の測定^[4]もあるため、電子状態の計算結果と実験結果の比較も可能である。また、次段から詳しく述べるようにUCとUNは性質が類似している面も多く、UCに対して蓄積されたデータベースの有効活用の観点から、UCの電子状態の計算可能性を研究することは新型燃料の開発に有益であると考えられる。

UC及びUNの結晶構造、格子定数及び融点を表1に示す。結晶構造は同じFm3m型であり、格子定数も近い。融点は300K近い差はあるが、どちらもUO₂の2840Kと同様に金属ウランの1405Kに比べて高融点である。

	結晶構造	格子定数 (nm)	融点 (K)
UC	Fm3m	0.4961	2780
UN	Fm3m	0.4889	3120

表1. UC及びUNの結晶構造^[1]

U-C及びU-Nの状態図を図1及び図2に示す。UCは高温において亜化学量論組成(UC_{1-x})及び超化学量論組成(UC_{1+x})をとり得る。低温においてはどちらも組成幅(組成の幅)を持たないline compoundであり、組成が変わらなければ融点まで結晶構造が変化しない。

図3に(U,Pu)C及び(U,Pu)Nの熱伝導度を示す。各々の燃料の実用温度の領域は燃料の形態に依って変化するが、主なものは500℃～1600℃の範囲にある。その間の熱伝導度は(U,Pu)Cと(U,Pu)Nとで極めて近い。両者はこの温度領域においては(U,Pu)O₂よりも数倍から1桁近く大きな値を示し、核燃料として優れている。低温で(U,Pu)Nの熱伝導度が低いのは、UNが磁気構造をもっている為に、UCに比べて大きな電気抵抗を有しているためと考えられる。しかしながら燃料の実用温度程度での熱伝導は同程度であることから、磁気構造が電子に与える影響が小さくなっていると考えられる。

UC及びUNの熱膨張係数を図4及び図5に示す。熱膨張に関する理論的考察は

困難である。UC と UN では若干大きさに違いがあるものの、どちらもほぼ一様に直線的な温度依存性を持っている。

UC 及び UN の熱容量を図 6, 図 7 に示す。このうち、ほぼ直線的な比熱の温度依存性は電子比熱の増加に依るものである。電子比熱の比例係数はゾンマーフェルト定数と呼ばれ、理論的にはフェルミ準位の状態密度に比例する。UC と UN では熱膨張率が異なり、熱容量の実験値を直接フェルミ準位の状態密度と結びつけることは難しいが、図に見られるように比熱の傾向は UN と UC で類似している。

このように、核燃料として UC と UN の物性には類似した点が多くあり、UC の計算に用いた手法が UN の常磁性状態の計算に応用できる可能性が考えられる。従って、UC において精度の良い電子状態の計算を手法の構築を行うことは、理論的手法の妥当性の検討のみならず、将来の窒化物燃料の物性予測にも役立つものと考えられる。

参考文献

- [1] 古屋他: プルトニウム燃料工学, 日本原子力学会, 東京, (1998).
- [2] R. Becker, H. Holleck, H. Kleykamp and L. Stieglitz: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Suppl. C7, Springer, Berlin, (1981).
- [3] H. Holleck and H. Kleykamp: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Suppl. C12, Springer, Berlin, (1987).
- [4] Y. Onuki, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **59** 229, (1990).

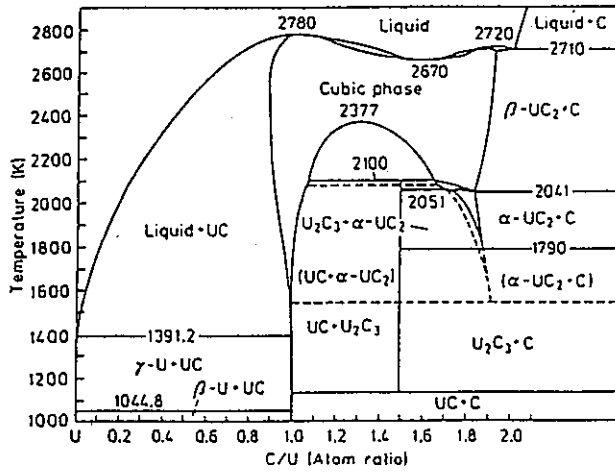


図 1. UC 二元系状態図^[1]

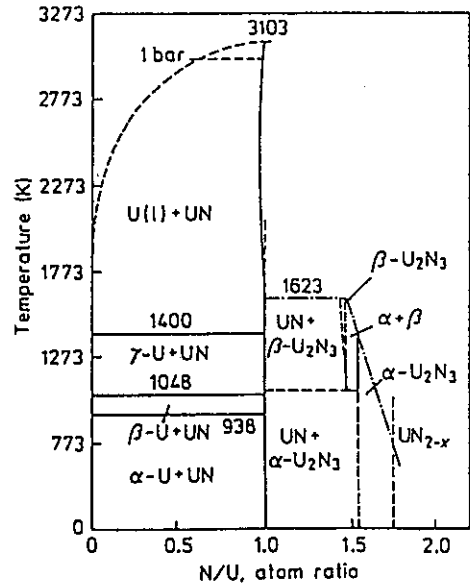


図 2. UN 二元系状態図^[1]

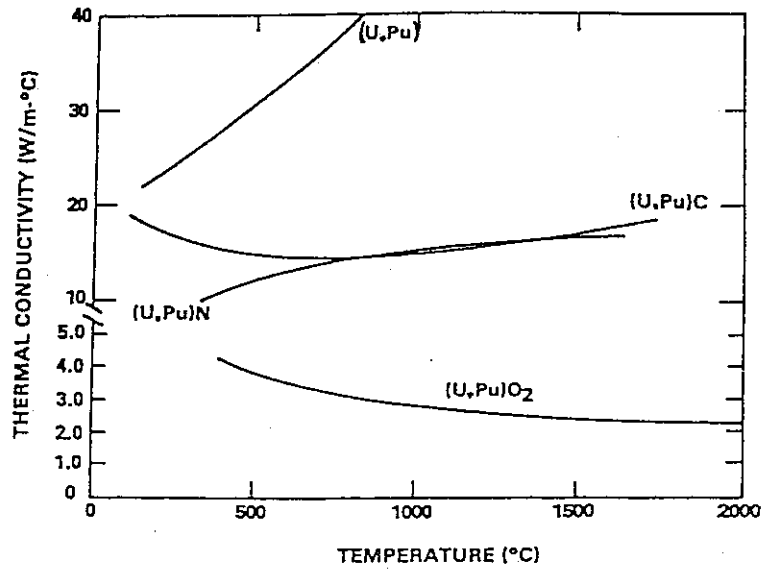


図 3. 各種燃料物質の熱伝導度^[1]

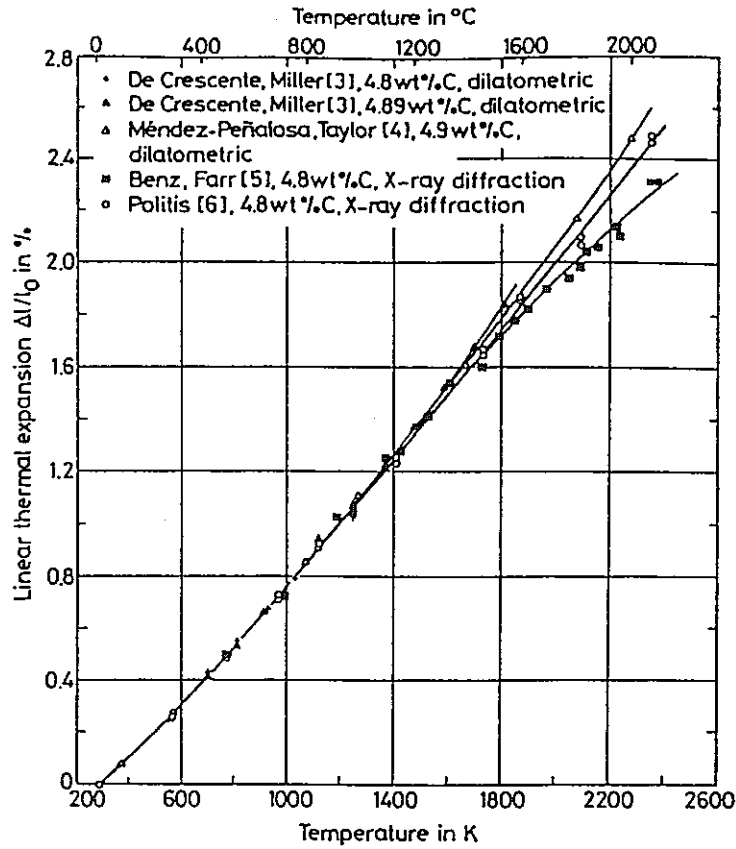


図4. UCの熱膨張係数^[3]

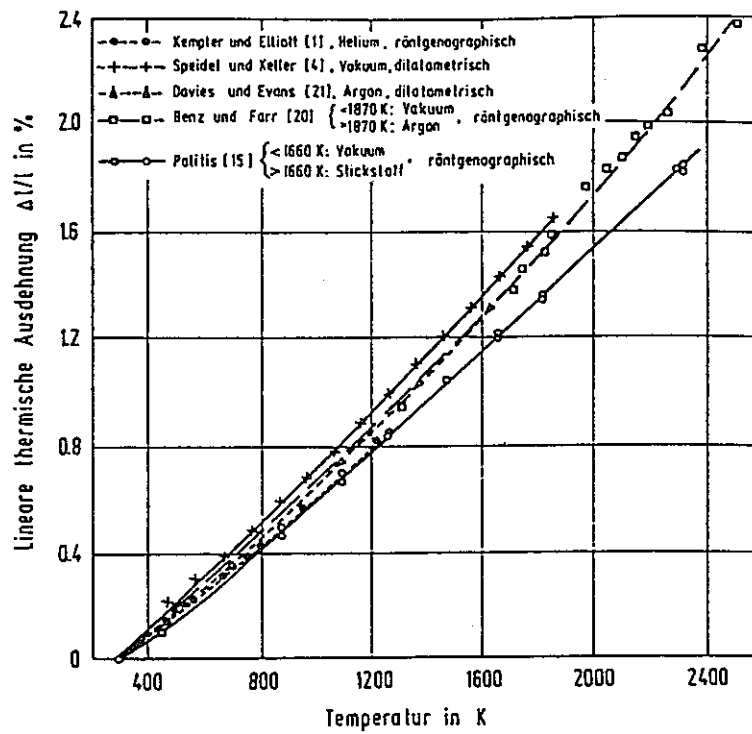


図5. UNの熱膨張係数^[2]

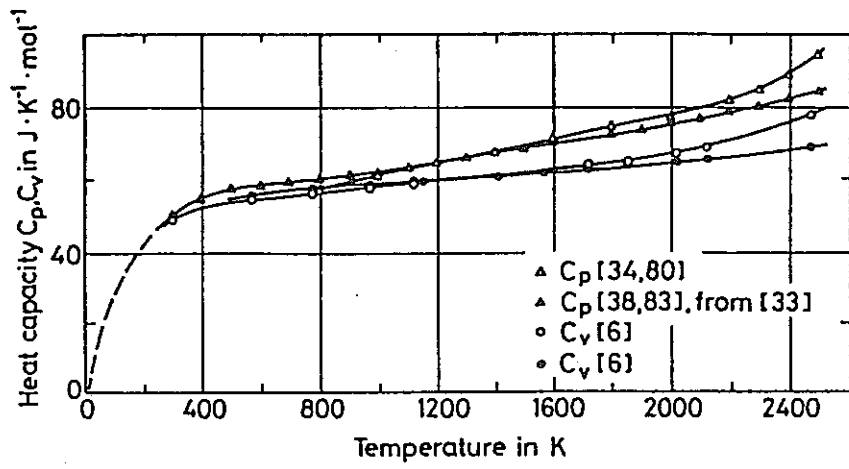


図 6. UC の熱容量^[3]

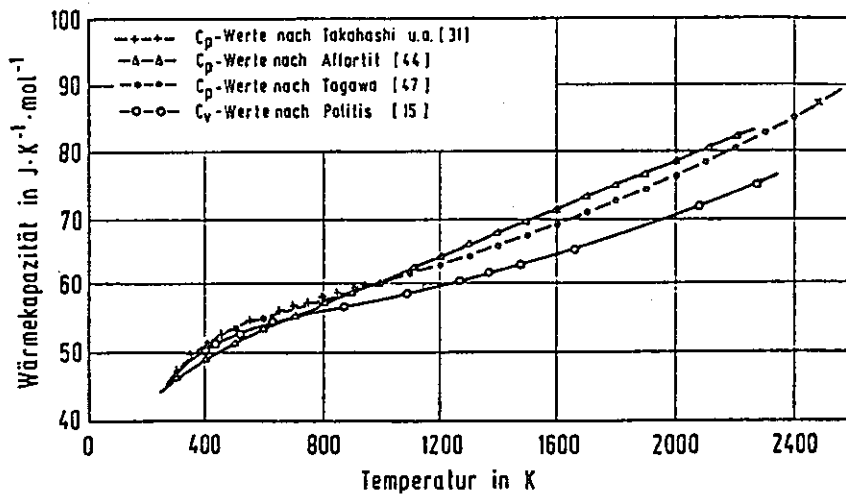


図 7. UN の熱容量^[2]

第3章 UCの電子構造の再考

§1. はじめに

UCは、原子番号92のウラン(U)と原子番号6の炭素(C)から形成される化合物である。古くから核燃料の1つとして知られ、高い融点(2863K)をもち、堅く、{100}面がへき開面であるために脆いのが特徴である。UCの結晶構造はNaClタイプである(図1)。また低温での電子比熱係数 γ_{exp} は約 $20\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ [1]である。ちなみにアルカリ金属のNaで電子比熱係数 γ_{exp} は約 $1.38\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ である。他の多くのNaCl型アクチニド化合物と違い、パウリ常磁性を示す。簡単な結晶構造をもつので、5f電子系に対するバンド理論の精度や有効性を検証するためには便利な化合物である。

UCにおける5f電子を遍歴電子としてバンド計算する事により導かれたフェルミ面は、高磁場磁気抵抗やdHvA効果に対する実験結果を合理的によく説明した[2]。

以前のバンド計算は、実験的な格子定数の値を用い、かつマフィンティン(MT)近似の下で行われた。MT半径や格子定数の選び方には明確なものがなく、異種原子からつくられる化合物のバンド計算に共通した問題である。そこで我々は、MT半径の選び方の1つの理論的指標となるような方法の確立を目指す。次章で述べる変分APW(Augmented Plane Wave)法[3]の結果を考慮すると、U原子とC原子のMT半径と格子定数 a を3個の変分パラメーターと見なし、これらの値を全エネルギーが最小となるように決定すべきであると考え。今回は、格子定数とMT半径をこのような方法で決定し、バンド構造とフェルミ面を再考することを試みた。

§2. 前回の計算結果[2]

まず前回の計算方法について以下に説明する。計算方法の基本を箇条書きにすると以下ようになる。

- ① 相対論的APW法
- ② セルフコンシステント計算
- ③ 遍歴5f電子モデル
- ④ 局所密度近似(LDA)に基づく交換・相関ポテンシャル
- ⑤ MT近似 格子定数 $a=4.9510[\text{a.u.}]$ (実験値)
ウランのMT半径 $R(\text{U})=0.35355a$, 炭素のMT半径 $R(\text{C})=0.14644a$

ここで、ウランの MT 半径 $R(U)$ と炭素の MT 半径 $R(C)$ の選び方は、まず、最近接のウラン同士の MT 球が接するように $R(U)$ を決め、次にそのウランの MT 球に接しかつ、その位置で最大限取ることの出来る MT 半径 $R(C)$ が選ばれた。

次に計算結果について述べる。バンド計算によって得られた電子構造を図 2 に示す。図 2 の横軸は、既約ブリルアンゾーン内の対称軸、対称点、縦軸がエネルギーを表す。フェルミエネルギー (E_F) は 1.0520Ryd. である。 E_F 近傍において C の 2p 成分と、U の 5f 成分がよく混成している。主要なフェルミ面は、C の 2p 成分が大きいホール面 (X 点中心) と、U の 5f 成分が大きい電子面 (W 点中心) から形成される。

ホール面は X 点を中心として 3 個、電子面は W 点を中心として 6 個存在し、どちらの形状も扁平な回転楕円体に似ている (図 3)。ホール数の合計は 0.068/cell であり、電子数の合計もこれに等しい。これらのフェルミ面の極値断面積から計算された de Haas-van Alphen (dHvA) 周波数を図 4 に示す。実線と点線はホール面と電子面からの計算結果を表し、丸印と三角印は実験結果[4]を表す。ホール面、電子面とも高い周波数部分は観測されていないが、観測された範囲内では理論と実験が大変良く一致している。

しかしながら、ホールと電子に対して観測されたサイクロトロン有効質量は、磁場方向 $\langle 110 \rangle$ に対して、それぞれ $0.89m_0$ と $2.67m_0$ であるが、対応する理論値は $0.50m_0$ と $1.9m_0$ である (図 4 中、英数字)。実験値は理論値の約 1.5 倍であり、若干の不一致がある。(電子比熱係数の概算からは、実験値は理論値の約 3.2 倍を示している。) また、バンド図 (図 2) において、L 点でホール面が形成されるかどうか微妙である。

前回の計算は、格子定数 (実験値)、MT 半径とも一定値で計算された。そこで今回、格子定数や MT 半径を全エネルギーが最小となるように選び、UC の電子構造を再考する。その過程で、上記の問題がどう変化するか、又は改善するかを調べる。また、これまで MT 半径の選び方には明確な基準がなかった。その MT 半径決定の仕方の 1 つの理論的指標となるような方法の確立も目指す。

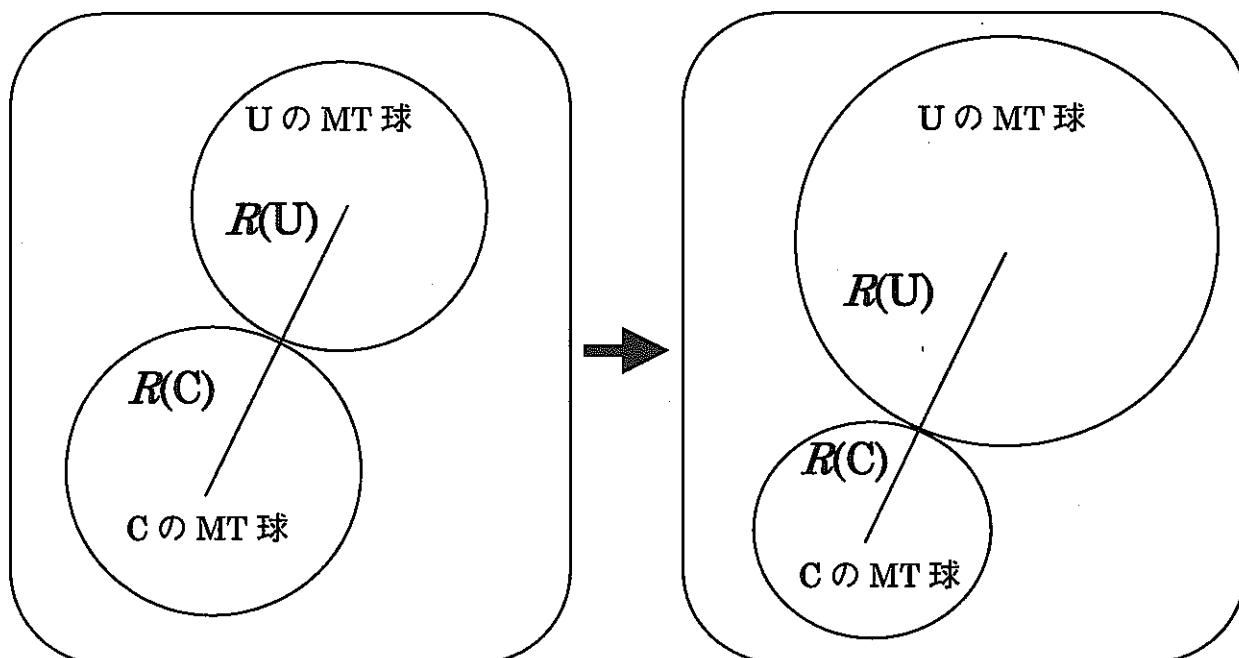
§3. 計算方法

U 原子と C 原子の MT 半径と格子定数 a を 3 個の変分パラメーターとみなし、これらの値を全エネルギーが最小となるように決定する。

ここで、格子定数 a 、U 原子と C 原子の MT 半径はそれぞれ $R(U)$ 、 $R(C)$ となり、その 3 個の変分を取るときの組み合わせは何通りか存在する。そこで第 1 段階として、まず格子定数 a は実験値を採用し、その格子定数を固定した状態で、U

とCのMT球が接するようにしながら、MT半径を変化させる方法を取る。以下にその流れを記すと

- ① 格子定数 a =実験値(一定)としてMT半径を変化させる。下図はセル内の模式図を示す。 $R(U)$ 、 $R(C)$ はそれぞれUとCのMT球半径。



- ② いくつかのMT半径比に対する全エネルギーを計算する。
- ③ ①~②の過程について、格子定数 a を変化させながら行う。
- ④ これらの過程での全エネルギー最小を探し、そこでの格子定数 a 、それぞれのMT半径 $R(U)$ 、 $R(C)$ の組み合わせにおいて、電子構造、フェルミ面、dHvA効果の実験との比較を行う。

次に、実際計算を行うにあたっての諸パラメーター、計算方法を記す。

UCの結晶構造

- ・NaClタイプ 空間群 $Fm\bar{3}m$
- ・格子定数 $a=4.9510[\text{a.u.}]$

バンド計算法

- ・相対論的APW法
- ・セルフコンシステント計算

- ・ 遍歴 5f 電子モデル

U(Z=92) 価電子 $5f^36d^17s^2$

C(Z=6) 価電子 $2s^22p^2$

Frozen-core 近似

- ・ LDA に基づく交換・相関ポテンシャル

- ・ 伝導電子の電荷を作り出すときの波動ベクトル k ポイントの数は、既約ブリルアンゾーン内で 19 点で計算

§ 4. 計算結果

格子定数 a =実験値において、MT 半径比を変化させながら計算した全エネルギーの結果を図 5 に示す。ここで横軸は C の MT 半径を U の MT 半径で割った値を表し、縦軸は全エネルギーを表す（今エネルギーは相対的な大きさだけを見ている）。図 5 からわかるように、格子定数 a =実験値における全エネルギー最小は $R(C)/R(U)=0.6$ である。ちなみに前回の計算における $R(C)/R(U)$ は、0.42 である。

次に全エネルギー最小である $R(C)/R(U)=0.6$ で計算した UC の電子構造を図 6 に示す。横軸は既約ブリルアンゾーン内での対称点、対称軸。縦軸はエネルギーを表す。フェルミエネルギーは 0.7853Ryd. である。得られたバンド図は、前回の計算結果とよく似ている。フェルミ面は、X 点を中心とするホール面、W 点を中心とする電子面からなる。また、新たに L 点まわりに X 点中心のホール面に比べて非常に小さなホール面が形成された。それを補うような形で W 点まわりの電子面が若干大きくなるような形で変化している。前回の W 点まわりの電子面形状は、扁平な回転楕円体に似たものであった。今回の全エネルギー最小になるようにして導かれた W 点まわりの電子面は、扁平な形状よりは少し丸みをおびたものとなっている。この結果は、dHvA 周波数の理論計算結果を実験結果とさらに上手く一致するように補正されることが示唆される。

§ 5. まとめと今後の課題

これまでのバンド計算において、MT 半径や格子定数の選び方に明確な理論的指標はなかった。そこでバンド計算の精度を向上させる目的で、MT 半径と格子定数を全エネルギーが最小になるように決め、その妥当性の検証を行った。その検証には、簡単な結晶構造をもち、5f 電子系に対するバンド理論の精度や有効性を検証するうえで便利な化合物 UC について行った。

UC の特徴

- ・ 簡単な結晶構造 (NaCl タイプ) をもつ
- ・ 5f 電子系に対するバンド理論の精度や有効性を検証するうえで便利な化合物である
- ・ 高い融点 (2863K) をもつ
- ・ 堅く、{100} 面がへき開面であるために脆い

UC の前回の計算結果[2]

- ・ UC における 5f 電子を遍歴電子としてバンド計算する事により導かれたフェルミ面は、高磁場磁気抵抗や dHvA 効果に対する実験結果を合理的によく説明した
- ・ ホールと電子に対して観測されたサイクロトロン有効質量に若干の不一致があることと、L 点まわりでのホール面形成の可能性など、若干の問題が残っている
- ・ 格子定数は実験値を使用し、MT 半径の選び方も理論的に明確なものではなかった

今回の計算結果

- ・ U 原子と C 原子の MT 半径と格子定数 a を 3 個の変分パラメーターとみなし、これらの値を全エネルギーが最小となるように決定した
- ・ 格子定数 (実験値 $a=4.9510$ [a.u.]) での全エネルギー最小は、MT 比 $R(C)/R(U)=0.6$
- ・ MT 比=0.6 での電子構造は、前回の計算結果とよく似ている
- ・ L 点まわりで小さなホールが形成され、W 点まわりの電子面が若干大きくなるような形で変化した (前回の計算結果に比べ、さらに上手く dHvA 効果の実験結果を説明するように補正された)

今回の計算結果はまだ予備的計算の段階であるが、今後、計算の第 2 段階として格子定数を変化させ全エネルギー最小を計算し、詳細な計算と解析を行う予定である。また、格子定数の変化に対する全エネルギーの計算を行うので、同時に圧縮率の計算も行い、UC の特徴として堅いという性質があるので、5f 電子がそのような性質にどのように関与しているのかについても理論的な考察を試みる予定である。

参考文献

- [1]J. -M. Fournier and R. Troc: in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, ed. A. J. Freeman and G. H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1985) Vol. 2, Chapt. 2, p. 29.
- [2]A. Hasegawa and H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 218.
- [3]*Computer-Aided Design of High-Temperature Materials*, edited by A. Pechenik, R. K. Kalia and P. Vashihsta(Oxford University Press, New York, 1998).: H. Iyetomi, H. Kikuchi and A. Hasegawa [DEVELOPMENT OF A VARIATIONAL AUGMENTED PLANE WAVE METHOD AND ITS APPLICATION TO THE ELECTRONIC STRUCTURE OF IONIC COMPOUNDS] .
- [4]Y. Onuki, I. Umehara, Y. Kurosawa, K. Satoh and H. Mtsui: J. Phys. Soc. Jpn. **59**(1990) 229.

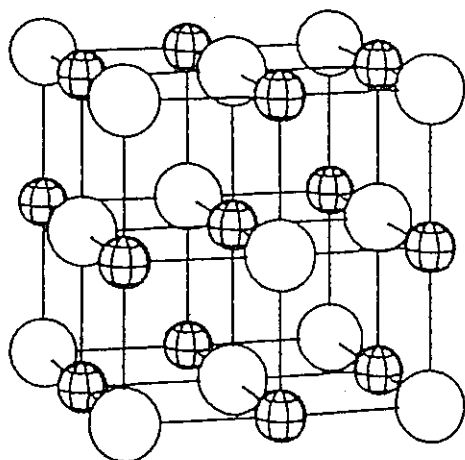


図1. NaCl タイプの結晶構造

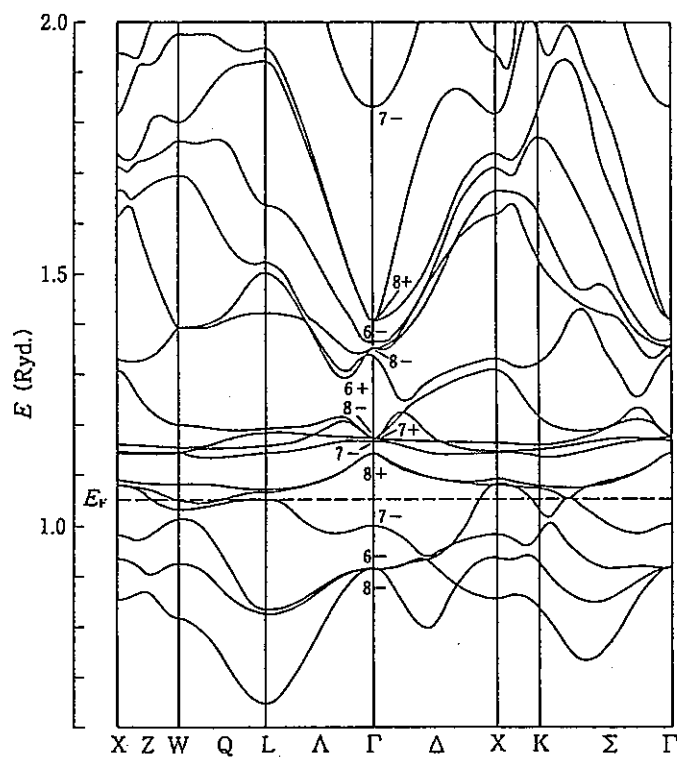
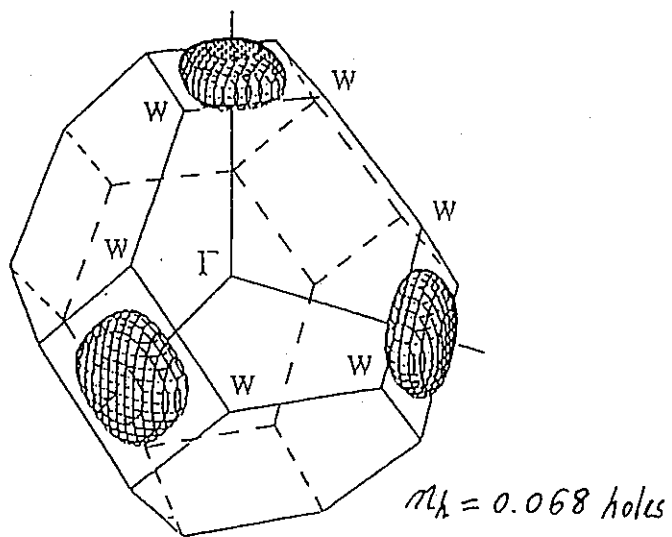


図2. UCの電子構造[2]。横軸は既約ブリルアンゾーン内での対称点、対称軸。縦軸はエネルギーを表す。フェルミエネルギーは1.0520Ryd.である。

(a)



(b)

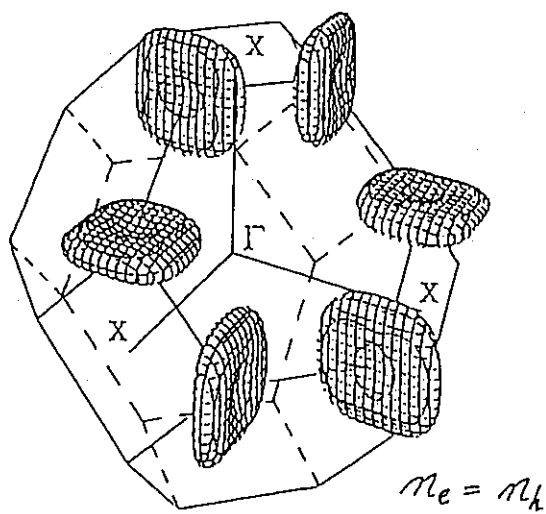


図 3. UC のフェルミ面。(a) X 点を中心とする 3 個のホール面。(b) W 点を中心とする 6 個の電子面。ホールの数の合計は 0.068/cell であり、電子数の合計もこれに等しい。

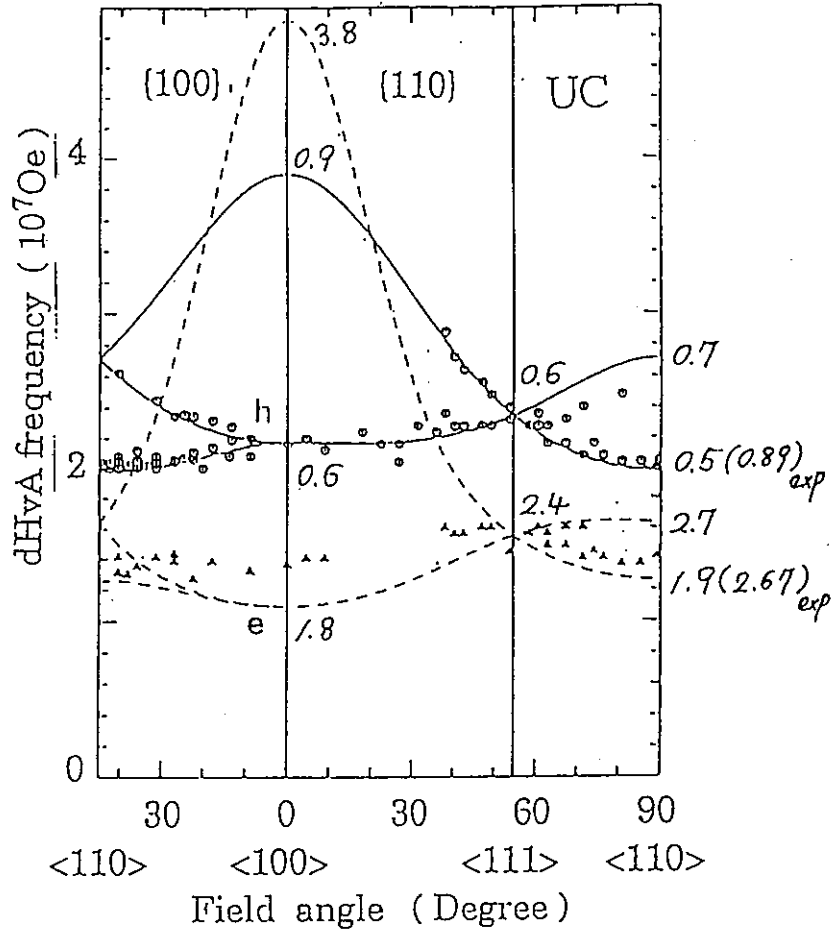


図4. UCのdHvA効果。実線と点線はホール面と電子面からの計算結果を表し、丸印と三角印は実験結果を表す[4]。

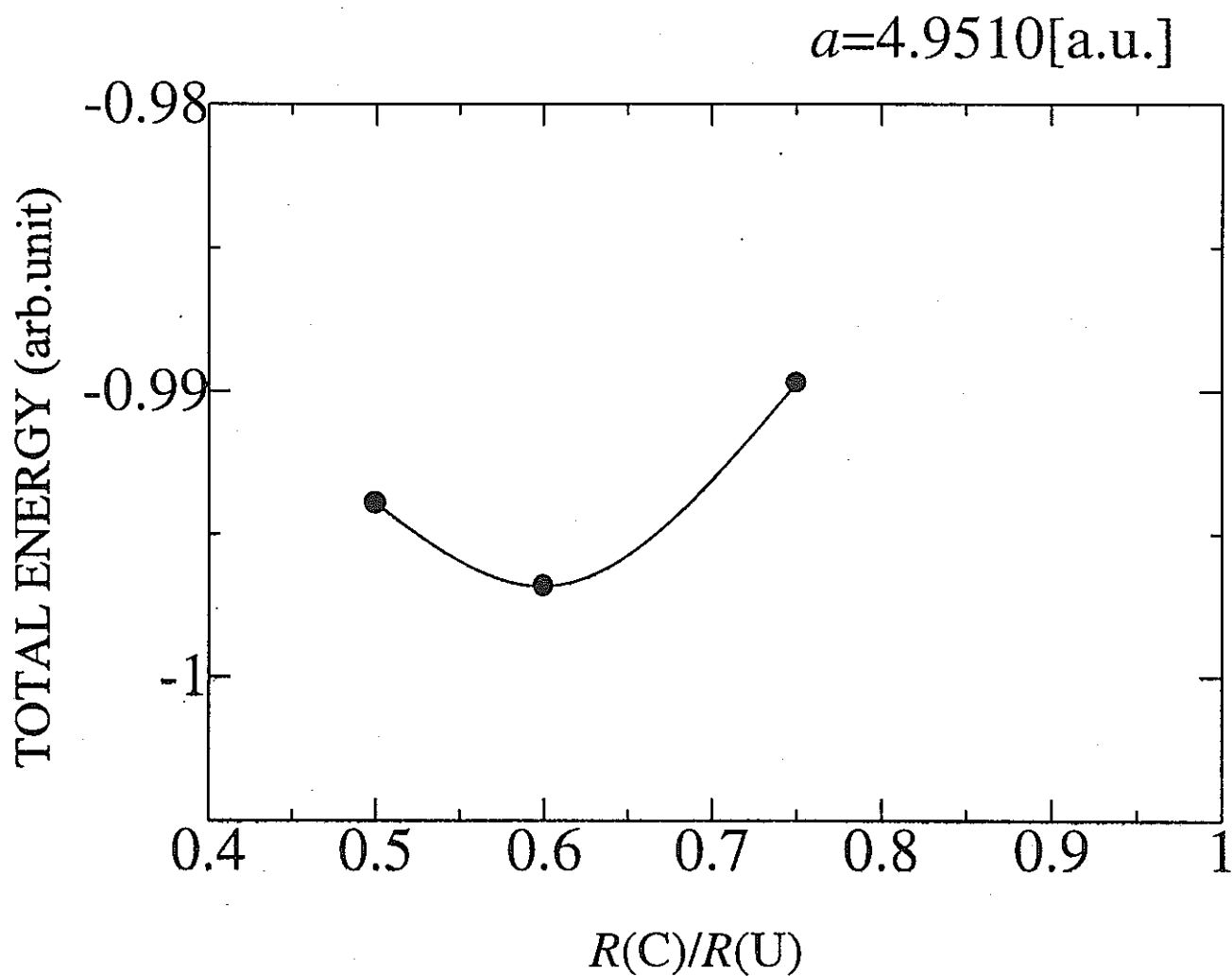
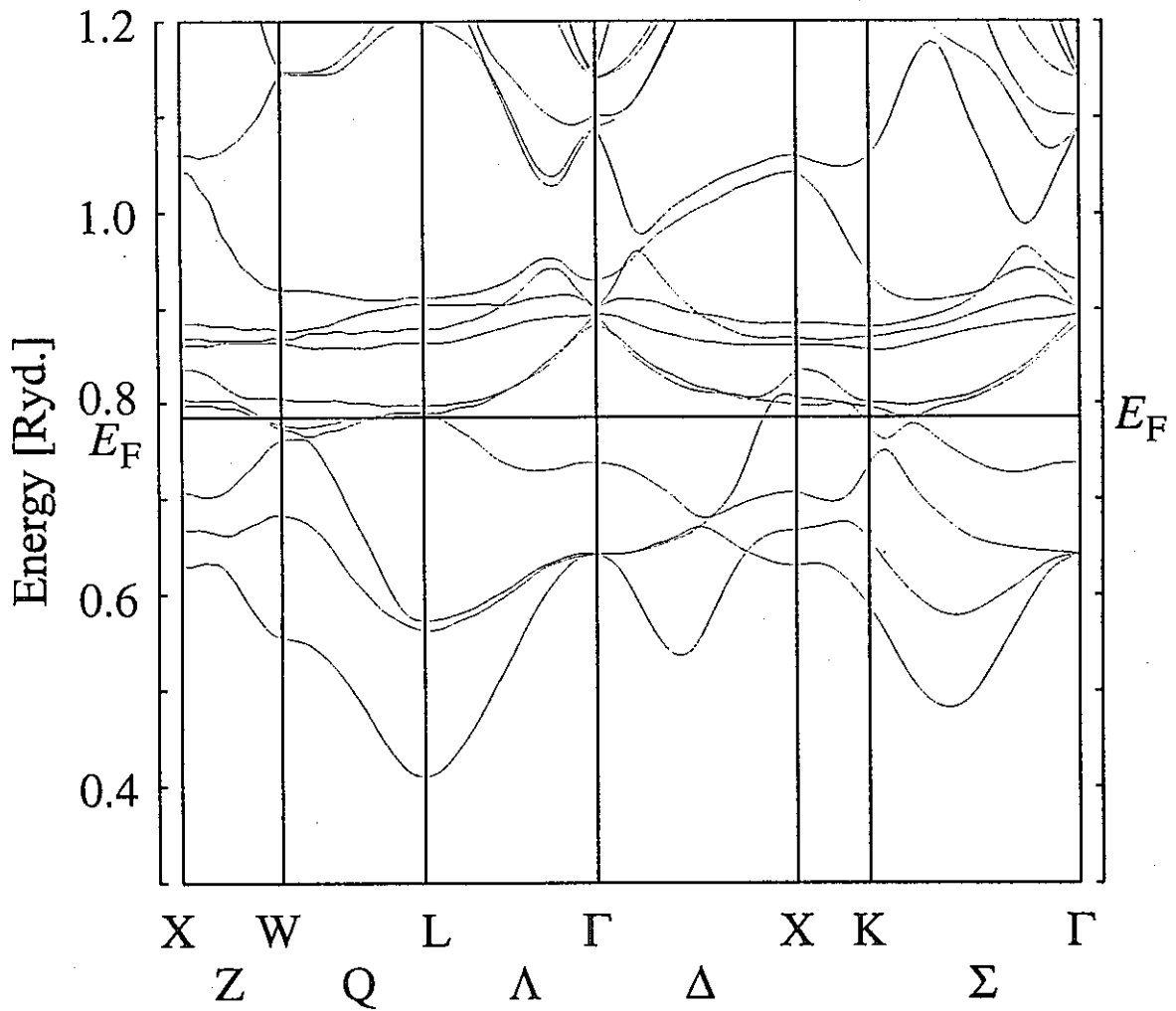


図5. 格子定数 a (実験値) における全エネルギー計算の図。ここで $R(C)$ 、 $R(U)$ はそれぞれ、C、UのMT半径である。



Fermi energy = 0.7853 [Ryd.]

フェルミ面

X点を中心とするホール面

W点を中心とする電子面

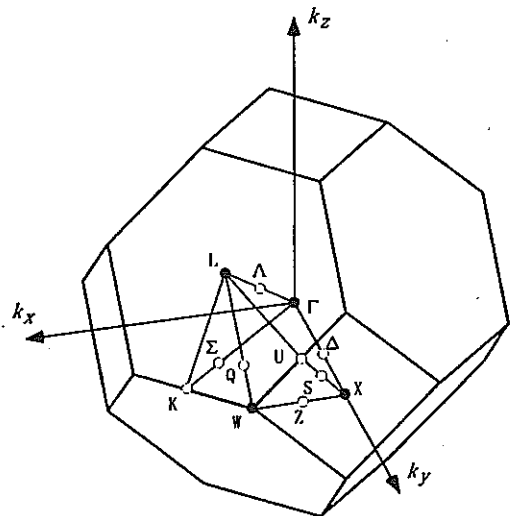


図6. MT比、 $R(C)/R(U)=0.6$ でのUCの電子構造

第4章 補強された平面波法の再考

“補強された平面波 (APW) 法” を密度汎関数理論の Hohenberg-Kohn 変分原理に従って再定式化する。ここで提案された変分 APW 法は、多成分系においてマフィンティン球の半径を選択するための明確な指標を与える。マフィンティン球の大きさは、マフィンティンポテンシャルの形状と同様に、系の全エネルギーを最小にするようにして決定される。マフィンティン半径の変分的取り扱いによる計算結果は、特に Li_2Te などのアルカリ・テルル化合物の全エネルギー特性に対する実験又は現象論的結果とよく一致する。この新しい方法は非対称的化合物においては特に有効である。

§1. はじめに

局所密度近似による密度汎関数理論を基礎とした“補強された平面波 (APW) 法” は、固体の電子特性を計算するうえで確立した理論的手法である [1, 2]。マフィンティン (MT) 近似 [3] は、自己無撞着に Kohn-Sham 方程式を解くために通常使われる。しかしながら、従来の計算方法では、格子対称による異方的な効果が重要な役割を果たす物質の電子構造を決定する際、困難な状況に直面する。また、多種の原子が含まれるときも同様である。MT 近似における Kohn-Sham ポテンシャルは、MT 球の内部において球対称であり、そして球の外部で一定値をとると仮定される。しかし、MT 半径を決定するための一定の基準がない。

従来の方法において直面したそのような困難に対処するために、我々は密度汎関数理論において、Hohenberg-Kohn 変分原理に基づいた APW 方法を再定式化する新しい方法を考案した。ここで提案された変分 APW 理論においては、MT 半径の大きさは、MT ポテンシャルの形状と同様に、系の全エネルギーを最小にするようにして決定される。電子状態への格子-誘導による異方的な影響は、クーロンエネルギーを正確に計算することによって同様に考慮される。この章の目的は、変分 APW 理論の概要を説明し、そしてアルカリ・テルル化合物、特に Li_2Te などを例にとり、MT 半径の変分的な取り扱いの重要性を示すことである。

Freeman 及び彼の共同研究者により、MT 近似を越える大きな努力が行われ [4] フル-ポテンシャル線形化 APW 法 (FLAPW 法) につながっていったということを我々は評価する [5, 6]。しかしながら、FLAPW 法は MT 半径の適切な大きさの決定に関してはまだ問題を含んでいる。一般的な方法は、等しい大きさの MT 球を原子サイトに配置し、それぞれ重なり合わないようにならざる限り大きくすることである。アルカリ・ハライド化合物の研究において、Page と Hygh [7] はポテンシャルの連続性を強調し、そして近接した 2 つのイオンのポテンシ

ル球が接するようなところで MT 半径を選んだ。この方法に物理的な意味があるかもしれないが、今回採用された変分的取り扱いの定式化を考慮した結果、重要な意味を持っていないことがわかる。実際にこれから示されるように、変分的に最適化された後でさえ、2 つの近接したポテンシャルの大きなギャップは Li_2Te において残されている。

§ 2. 変分 APW 法

密度汎関数理論における Kohn-Sham(KS)の方法[8, 9]は、外場 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ の中で密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ互いに相互作用する電子系の多体問題を次のような 1 電子問題に焼きなおす：

$$\left\{ -\frac{1}{2m}\Delta + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) . \quad (1)$$

ここで m は自由電子の質量であり、そして、有効 1 電子ポテンシャル $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ は KS ポテンシャルと呼ばれ、次のように定義される。

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) . \quad (2)$$

ここで、交換-相関エネルギー $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ は密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数により表され、 $n(\mathbf{r})$ は次のように 1 電子波動関数を用いて表される。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (3)$$

方程式(1)、(2)と(3)式は一貫して密度に対する閉じた方程式で構成されており、自己無撞着に解かれる。従来の APW 法[1, 2]においては、そのポテンシャルと密度に対する MT 近似のなかで、これらの方程式を自己無撞着に解いて求める。

新しいバンド構造理論に関する考え方を与えるために、我々は Kohn-Sham 方程式が Hohenberg-Kohn の変分原理[9, 10]を全エネルギーを表す式に適用した結果であるということを思い起こそう。

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) . \quad (4)$$

ここで $T_0[n(\mathbf{r})]$ は密度 $n(\mathbf{r})$ に対応した自由電子系の運動エネルギーであり、KS 固有関数によって次のように表される。

$$T_0[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta | \psi_i \rangle. \quad (5)$$

変分原理により、基底状態の正確な密度は、(4)式で与えられた全エネルギーを最小にすることが保証されている。

従来の方法と対照的に、変分原理を組み込んだ方程式(2)において試行的な密度を作り出し、方程式(1)における KS ポテンシャルとする。全エネルギーの汎関数 $E[n(\mathbf{r})]$ は、変分密度に関して最小になるように選ばれる。試行 KS ポテンシャルが、MT 形式によってモデル化されるならば、強力な手段である APW の方法は、1 電子方程式(1)を解くために適用できる。従って、MT 球半径は変分手続きの過程で決定される。このような計算方法は、ここで言う変分 APW 法のきわ立った利点であり、この点において FLAPW 法よりもすぐれている。変分 APW 法は、FLAPW の方法と同じように、方程式(4)においてクーロンエネルギーを正確に計算することによって、格子-誘導された異方的な効果まで考慮している。電荷ポテンシャル[11]を求めるためにポアソン方程式と多重極展開方法を結びつける。KS 方程式の変分的な解き方についての考え方は、層状構造電子系[12]における反強磁性のスピンの相関に関する密度汎関数の研究に既に使用されている。

§3. 計算結果と議論

変分 APW 法の妥当性を検証するために、我々は反蛍石構造を持つアルカリ・テルル化合物 M_2Te 系 ($M=Li, Na, K$) に適用した。変分計算は、従来の自己無撞着計算をもちいて MT 近似において実行された。我々は、MT 球を原子サイトに置き、近接する球がそれぞれ接するように、MT 球の大きさを選択した。それらの球に加えて、我々は可能な限り大きな球を空いている八面体位置に置いた。そのような空の球の導入は、著しく MT 球の充填率を増加させる。MT 球を空間に充填するという制限の下では、すべての種類の MT 球の大きさは1つのパラメータによって決められる。我々は、Te の MT 半径の比率 ξ を変分パラメータとして、陽イオンの半径を選ぶ。

APW 計算をスピードアップするために、我々は Takeda と Kübler[13]の線形化の方法を用いた。計算において、電荷密度は、ブリルアンゾーンの既約 1/48 部分で一様に分割された 19 のサンプリング k -ポイントによって作られた。基底関

数をつくるために、 k -ポイントにつき約 260LAPW 関数を用いた。球の中でのポテンシャルと電荷密度のための角運動量展開は $l_{\max}=8$ で止めた。我々は計算を行い、1 原子あたりの全エネルギーが、これらの計算パラメーターの中で数 mRyd の間に収束することを確認した。

変分計算を実際に行うために、MT 球の内部で考える試行 KS ポテンシャルが以下のように書けると仮定する。

$$V_{KS}(r) = \begin{cases} V_{atom}(r) \frac{1-x}{1+a_1x+a_2x^2} + V_{gap}^{AS} & (\text{原子球内に対して}) \\ V_0 \cos(\pi x^n/2) + V_{gap}^{ES} & (\text{空いた球内に対して}) \end{cases} \quad (6)$$

ここで x は、半径 r_{MT} によってスケールされた各 MT 球の中心からの距離であり、 $V_{atom}(r)$ は対応する原子の KS ポテンシャルである。KS ポテンシャルの関数形は、このように各 MT 球のなかの 3 つの変分パラメーターの組で表され、その半径は今回の方法によって変分的に最適化される。ポテンシャルは、格子間の空間でゼロであるように決められる。 $V_{KS}(r)$ のような単純な式であるにもかかわらず、変分計算は Na 金属のバンド計算において 1mRyd 以内の適切なエネルギースケールで自己無撞着計算の結果を再現する。

図 1 は、 $\xi=r_{MT}(\text{Te})/r_{MT}(\text{Li})$ の 3 つの値に対して計算された、格子定数の関数としての Li_2Te の凝集エネルギーを示す。全エネルギーの最小値、すなわち凝集エネルギーの最大値は $\xi=1.8$ の平衡状態において得られる。アルカリ・テルル化合物の場合には、自己無撞着計算と変分計算によって得られた結果が非常に良く一致することが明らかにされた。MT 半径の取り扱いに関して計算方法がいかに改善されたかを調べるために、我々は格子定数の実験値 [14] と理論計算の結果の差を図 2 において示す。理論計算の正しさは、半径が同じ MT 球によって得られていた結果と比較すれば、MT 球の半径を最適化して決めることによって改良されることは明かである。この改善は特に Li_2Te などの非対称的化合物のアルカリ・テルル化合物などでは劇的な効果をもたらす。

図 3 及び図 4 における凝集エネルギーと体積弾性率の図は、現象論を基礎とした Born-Mayer (BM) ポテンシャルとバンド構造の計算と比較したものである。しかしながら、それらの妥当性を決める参照可能な実験結果がない。 Te^{2-} の親和力が未測定なので、BM モデルによって与えられた格子エネルギーから凝集エネルギーの絶対値を得ることが出来ない。この理由から、図 3 は、 K_2Te の値と相対的に決められたアルカリ・テルル化合物の凝集エネルギーを示す。BM モデルの持つ一貫性は、MT 半径を最適化することによって改善されている。

我々は、このように MT 半径の変分的な取り扱いが APW 法に基づく理論予測の正確性を著しく改良することを理解した。これは表 1 において明確に示される

ように、陰イオンと陽イオンの間で起こる電荷の移動が MT 半径を完全に最適化することによって再現されるからである。最後に、近接する MT 球同士が接する点において有限なポテンシャルギャップが存在することを述べておく。表 2 は、 Li_2Te に対する変分計算によって得られたギャップパラメータを表す。変分原理に基づく MT 半径の最適化は、半径一定の MT 球によって直面した状況と比較すると、KS ポテンシャルに関連している不連続性を未だ改良していない。

§4. 結論

我々は固体の電子状態を定量的に計算するための新しい変分 APW の方法を開発した。オープン構造 (例、Si) を持つとき、または非常に非対称的な種類の原子からつくられる化合物 (例、 Li_2Te) に適用したとき、またはその両方のとき、この方法は非常に効果的である。密度汎関数理論を基礎としたエネルギー変分原理に基づいたこの新しい方法は、MT 近似の枠組みにおいて系の全エネルギーを極小に取ることによって Kohn-Sham ポテンシャルを決定する。このように、MT 半径を決める際の非対称的な問題は変分的に解かれ、さらに、格子誘導された異方的な効果はクーロンエネルギーを正確に計算することにより取り込まれる。我々は Li_2Te の電子特性が MT 半径の取り扱いによって敏感に制御できることを示した。

参考文献

- [1] Loucks T L 1967 *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations* (New York: Benjamin)
- [2] Mattheiss L F, Wood J H and Switendick A C 1968 A Procedure for Calculating Electronic Energy Bands Using Symmetrized Augmented Plane Waves. In *Methods in Computational Physics* vol 8 ed B Alder, S Fernbach and M Rotenberg (New York: Academic) P 63
- [3] Ashcroft N W and Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Philadelphia: Saunders College)
- [4] Kane E O 1971 *Rev. B* **4** 1971
- [5] Wimmer E, Krakauer H, Weinert M, and Freeman A J 1981 *Rev. B* **24** 864
- [6] Weinert M, Wimmer E, and Freeman A J 1982 *Rev. B* **26** 4571
- [7] Page L J and Hygh E H 1970 *Rev. B* **1** 3472
- [8] Kohn W and Sham L J 1965 *Rev.* **140** A1133
- [9] Kohn W and Vashishta P 1983 General Density Functional Theory. In *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* ed S Lundqvist and N H March (New York: Plenum) P 79
- [10] Hohenberg K and Kohn W 1964 *Rev.* **136** B864
- [11] Williams A R, Kubler J, and Gelatt Jr C D 1979 *Rev. B* **19** 6094
- [12] Iyetomi H, Ichimaru S *Rev. B* 1994 **49** 11900
- [13] Takeda T and Kubler J 1979 *J. Phys.* **9** 661
- [14] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond* (New York: Cornell Univ.)
- [15] Jain V K and Shanker J 1982 *Phys. Status Solidi* (b) **114** 271

Table1. アルカリ・テルル化合物に対して計算された M (M=Li, Na, K) 球、Te 球、及び空の MT 球、格子間領域に含まれる価電子の数。 $\xi=1.0$ は固定したMT半径での LAPW 計算、 $\xi=1.8$ は変分計算により MT 球を最適化して決めた結果。ただし、プリミティブセル内の価電子の数は、 Li_2Te と Na_2Te で 8 個、 K_2Te で 20 個である。

System	Site	$\xi=1.0$	$\xi=1.8$
Li_2Te	Li	0.56	0.17
	Te	4.86	6.04
	Empty	0.23	0.34
	Interstitia	1.79	1.28
I			
Na_2Te	Na	0.44	0.17
	Te	5.33	6.19
	Empty	0.17	0.38
	Interstitia	1.62	1.09
I			
K_2Te	K	6.27	6.01
	Te	5.84	6.43
	Empty	0.16	0.33
	Interstitia	1.46	1.22
I			

Table2. Te、Li、 Li_2Te の空いた八面体サイトにおいて、変分的に決めた MT 球の表面上におけるポテンシャルギャップ V_{gap} 。ポテンシャルギャップは格子間領域のポテンシャルの値と比較して測られる。

ξ	a(Å)	V_{gap} (Ryd)		
		Te	Li	Empty
1.0	7.1	-0.262	-0.007	0.159
1.2	6.7	-0.225	-0.039	0.153
1.8	7.1	-0.010	-0.261	0.123

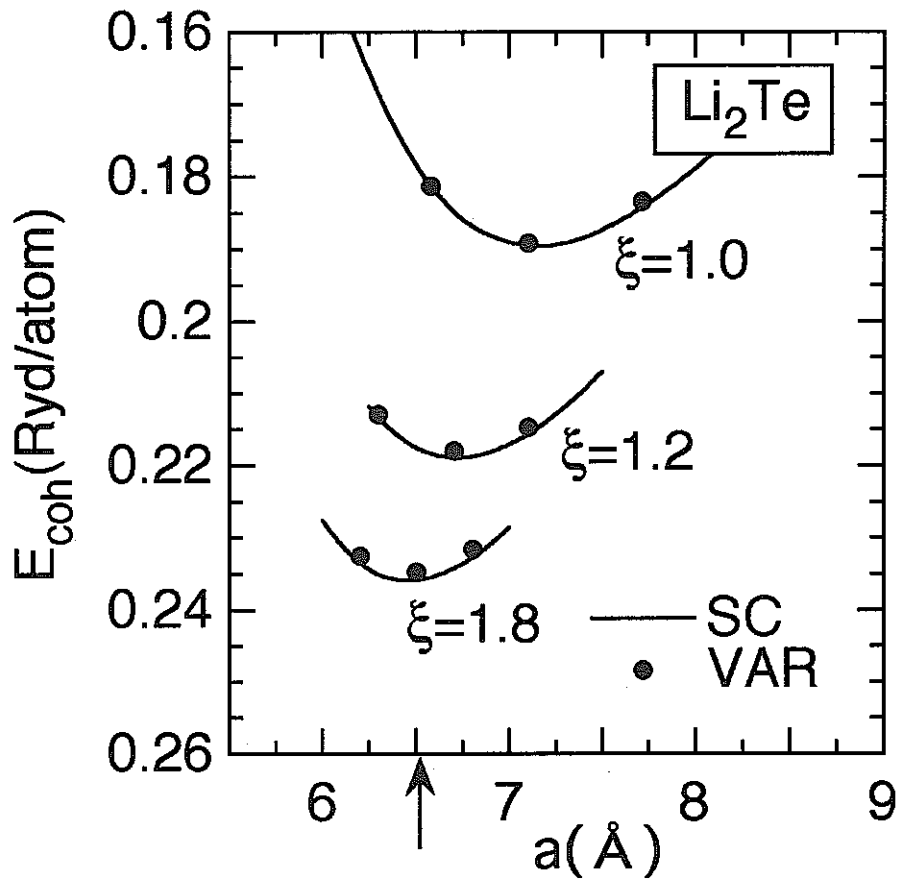


図1: Li_2Te の結晶パラメーターの関数としての凝集エネルギーの図。MT 半径比 $\xi=r_{\text{M}}(\text{Te})/r_{\text{M}}(\text{Li})$; $\xi=1.8$ のとき全エネルギー最小。すなわち、平衡状態における凝集エネルギーの最大値を与える。実線及び黒点はそれぞれ、自己無撞着計算(SC)、変分(VAR)LAPW 計算によって得られた結果を示す。また、矢印は実験より得られた平衡格子パラメーターである。

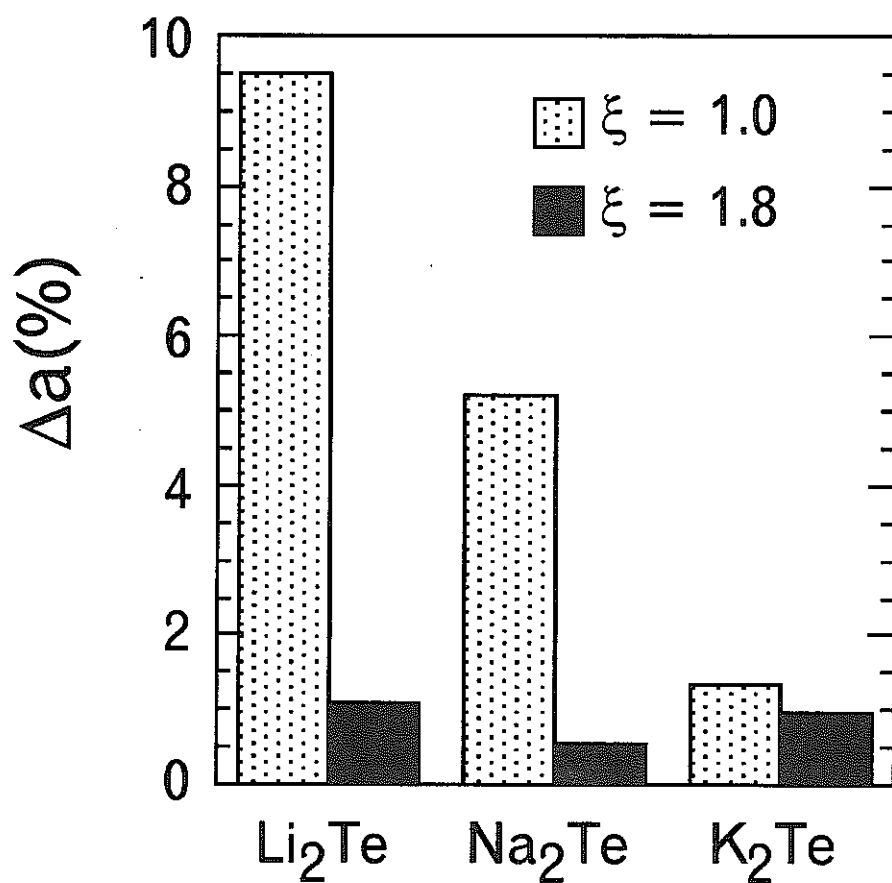


図2：アルカリ・テルル化合物における平衡格子パラメーターに対する、実験値 [14]と理論値の相対的な差を示す（単位はパーセント）。ドットのパターンは、固定したMT球 ($\xi=1.0$) において自己無撞着にLAPW計算した結果、塗りつぶしたパターンは、最適化されたMT半径 ($\xi=1.8$) に対する計算結果を示す。

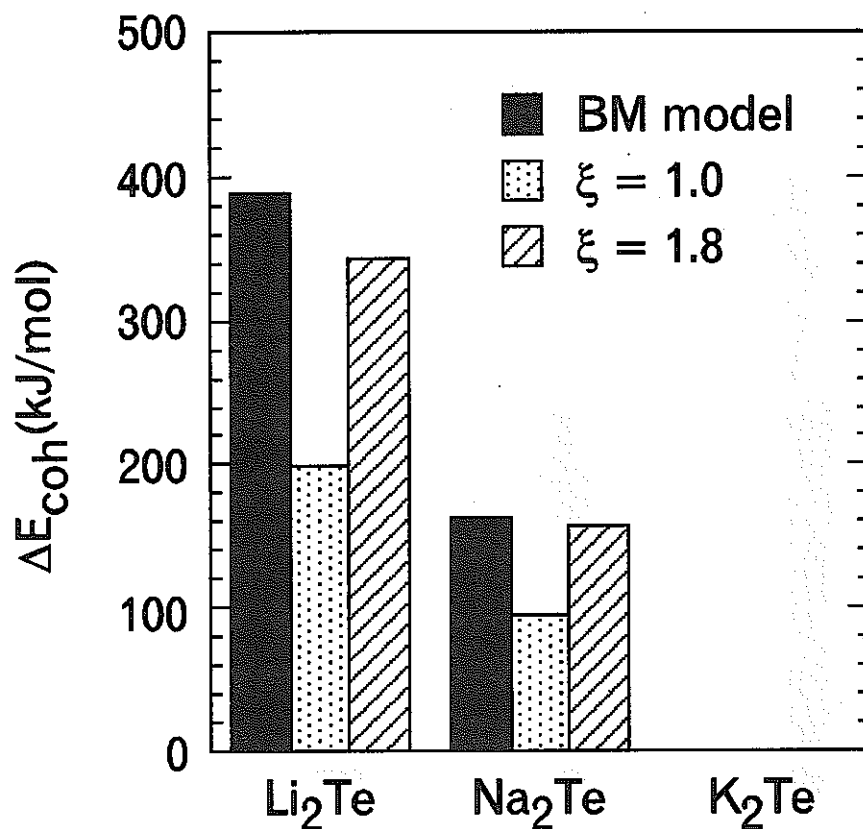


図3: いくつかの計算方法によるアルカリ・テルル化合物の凝集エネルギーの計算結果を、 K_2Te の値を基準にして比較した。塗りつぶされた棒グラフは、BMモデルによる結果[15]を表す。また、ドットの棒グラフ、斜線模様の棒グラフはそれぞれ、固定したMT球 ($\xi=1.0$) において自己無撞着にLAPW計算した結果、最適化されたMT半径 ($\xi=1.8$) に対する計算結果を示す。

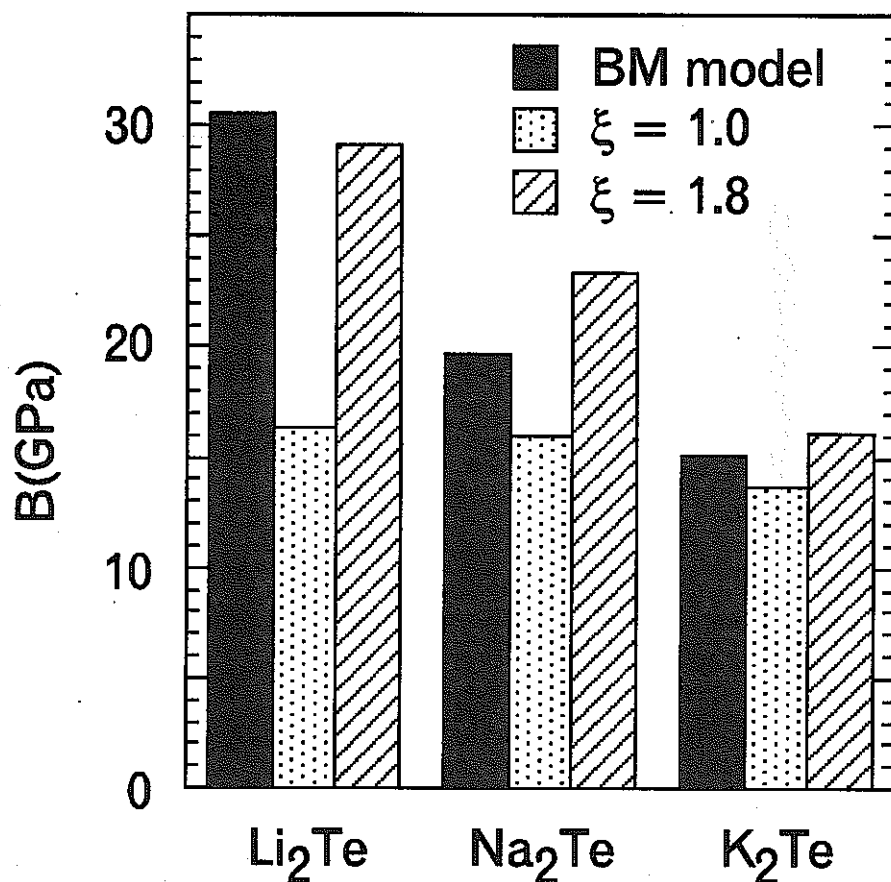


図4：いくつかの計算方法によるアルカリ・テルル化合物の体積弾性率の結果を示す。塗りつぶされた棒グラフは、BM モデルによる結果[15]を表す。ドットの棒グラフ、斜線模様の棒グラフはそれぞれ、固定した MT 球 ($\xi=1.0$) において自己無撞着に LAPW 計算した結果、最適化された MT 半径 ($\xi=1.8$) に対する計算結果を示す。

第5章 相対論的電流及びスピン密度汎関数理論の一粒子方程式とランタニド系列の原子構造への適用

相対論的電流及びスピン密度汎関数理論の新しい形式が提案される。電荷密度と磁化密度を二つの基本変数に選び、一粒子方程式が孤立した原子やイオンに適した形式に導かれる。軌道電流の効果がスピン-軌道相互作用を通して間接的に、また、スピン角運動量と軌道角運動量が有効磁場と結合する Zeeman 項を通して直接的に考慮される。有効磁場は交換-相関エネルギー汎関数の、スピン及び軌道角運動量密度からなる磁化密度に関する変分によって与えられ、これは自己無撞着に決定されるべきものである。一粒子方程式はランタニド系列の3価イオンに対する原子構造計算に適用され、全スピン及び全角運動量は Hund 則によく従うことが見いだされた。

§1. はじめに

これまで密度汎関数法 [1, 2] は広く用いられ、相互作用する電子のいろいろな系の基底状態の電子構造を明かにしてきた [3]。スピン分極の効果を考慮に入れる拡張は von Barth and Hedin [4] や Pant and Rajagopal [5] により行われ、スピン密度汎関数法へと発展した。相対論への拡張は量子電磁力学を基礎として Rajagopal and Callaway [6] によって行われた。相対論的なスピン密度汎関数理論 (RSDFT) はその後 Rajagopal ら [7-9] 及び MacDonald and Vosko [10] によって発表されたが、かれらの理論では、磁氣的効果は磁場と電子スピンの間の相互作用によって考慮に入れられた。言い換えれば、RSDFT では、軌道電流の効果はスピン-軌道相互作用を通してのみ考慮に入れられている。

RSDFT における、そのような軌道電流に対する近似は、それが基底状態のエネルギーへの寄与が無視しうるときのみ正当化される。しかし、ある系では、例えば、強い磁場中におかれた系や、部分的に占有された殻をもつ孤立した原子には、自発電流が流れており、基底状態のエネルギーに影響をおよぼすことは

明かである。さらに、Brooks and Kelly [11] や Johansson ら [12] によって指摘されたように、アクチニド化合物のような f 電子系では、強いスピン-軌道相互作用によって大きな軌道角運動量が誘起される。したがって、f 電子系の電子構造を定量的に計算するためには、RSDFT を改良し、相対論的効果と、スピン分極と軌道電流によって誘起される磁気相互作用を統一的な方法で考慮に入れることが必要である。

Vignale and Rasolt [13] は、強い磁場の中におかれ、自発的な電流密度が基底状態で重要な役割を演ずる、相互作用する電子系に対して、軌道電流の効果を考慮に入れることにより、密度汎関数を一般化した。かれらは、電流密度の常磁性部分と電荷密度を二つの基本変数にとり、外部磁場のベクトルポテンシャルを含む、Kohn-Sham 方程式に類似する一粒子方程式を導くことに成功した。しかし、この電流及びスピン密度汎関数理論 (CSDFT) は非相対論的極限で導かれたものであるから、f 電子化合物には適用することはできない。相対論的な電流及びスピン密度汎関数理論 (RCSDF) へ拡張されなければいけない。

CSDFT から RCSDF への簡単な一般化は Higuchi and Hasegawa によって行われた [14]。彼らは (準古典的な) 量子電磁力学の Dirac ハミルトニアンから出発し、4 ベクトル形式の電流に Gordon 分解 [15] を適用した。電荷密度、スピン密度、常磁性電流密度を基本変数に選び、一般化 Hohenberg-Kohn 定理が成り立つことが示され、その結果、Kohn-Sham-Dirac 型の一粒子方程式が導かれた。この一粒子方程式の中で、軌道電流の効果は、スピン角運動量と軌道角運動量から成る磁化モーメントと有効磁場の間の磁氣的相互作用の形で陽に表されている。この一粒子方程式の中に、電流密度の代わりに磁化密度が現れていることに注意する。Eschrig ら [16] は RCSDF の異なる形式論を用いて類似の一粒子方程式を導いている。

この章の第 1 の目的は、孤立した原子やイオンのような有限系にふさわしい RCSDF の新しい形式論を提案することである。この新しい形式論の基本変数の取り方は以前の理論 [14, 16] とは異なる。磁化密度は常磁性電流密度とスピン

密度の和として定義される。有限系に対しては、電荷密度とこれら二つの密度の和を二つの独立した基本変数に選ぶことができる。その結果、Zeeman 項に類似の磁氣的相互作用を含む新しい一粒子方程式を導くことは容易である。磁氣的相互作用は通常の Zeeman 項に似ているが、ここではスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの両方が自己無撞着な有効磁場と結合する。

この RCDFT においては、軌道電流の効果はスピン-軌道相互作用を通して間接的に、また、軌道角運動量と有効磁場の間の結合を通して直接的に考慮に入れられる。RSDFT においては、スピン-軌道相互作用を通して間接的に考慮されているのみであることに注意すべきである。RCDFT における磁氣的結合を適切に取り扱うには、RCDFT 形式の交換-相関エネルギー汎関数を導くことが必要である。しかし、現状では、それは非相対論の範囲内で導かれたのみである

[17,18]。最近、Capelle and Gross [19] は RSDFT の交換-相関エネルギー汎関数から RCDFT のそれを導くことが可能であることを示したが、いかなる実用的な公式もまだ導かれていない。軌道電流の効果を調べるための別の試みとして、Eriksson ら [20] は軌道分極の現象論を提案しているが、それは本質的に軌道角運動量の中の磁氣的相互作用に対する平均場近似と同等のものである。

この章の第 2 の目的は、新しい RCDFT の一粒子方程式をランタニド系列の孤立した 3 価のイオンの原子構造の計算に適用し、軌道電流の原子構造に対する影響を調べることである。RSDFT の枠内で、原子構造は Cortona ら [21] によって調べられた。彼らは孤立原子に対する相対論的スピン分極した計算に適した数値解法を開発し、それをいくつかの軽いランタニド元素の 3 価イオンに対する原子構造の計算に適用した。その結果、スピン分極は、スピン-軌道相互作用よりも大きい、エネルギー準位の分裂を引き起こし、かつ、すべての占有状態について加えられたスピン、軌道及び全角運動量が Hund 則をよく満たすことを見いだした [21]。これらの結果は、後に、Freeman ら [22]、Higuchi and Hasegawa [23] 及び Yamagami ら [24] によって確かめられた。

この章では、RCSDFEの新しい一粒子方程式を Cortona ら [21] の方法によって3価のランタニドイオンに対して解かれる。現在のところ、RCSDFEの交換-相関エネルギー汎関数に対する実用的な公式はないので、Eriksson ら [20] による軌道分極の現象論を採用することにする。計算の結果、すべてのエネルギー準位の縮退は内部的な有効磁場によって解け、磁気モーメントは Hund 則をよく満たすことが見いだされた。軌道電流のエネルギー準位に対する影響はかなり大きく、この結果は、f 電子系化合物のエネルギーバンド構造に対する軌道電流の影響は無視できず、フェルミ面研究の立場からは、磁性的な希土類化合物やアクチニド化合物のエネルギーバンド構造とフェルミ面の計算に軌道電流の効果を考慮に入れることは興味深い。

この章の構成は以下の通りである。§2では、新しいRCSDFE形式論に基づき、一般化されたHohenberg-Kohn定理が成り立つことが示され、Kohn-Sham-Dirac型の一粒子方程式が導かれる。§3では、原子構造の計算法が説明され、連立微分方程式が自己無撞着な方法によって解かれる。§4では、ランタニド系列の3価イオンに対する数値的な結果が説明され、かつ、Hund則と軌道電流の効果が詳しく議論される。最後に、§5では、結論がまとめられ、将来の課題が議論される。

§ 2. 相対論的な電流及びスピン密度汎関数理論

以前の RCDFT 理論では、3 種類の密度、すなわち、電荷密度、スピン密度及び常磁性電流密度を基本変数として使われた [14]。そこでの一粒子方程式の正当性は、交換-相関エネルギー汎関数が、文献 14 の方程式 (36) によって与えられる付加条件を満たすことによって保証されている。ここでは、孤立した原子のような有限な広がりをもつ系では、交換-相関エネルギー汎関数に対していかなる付加条件も必要としない、新しい形式の RCDFT 理論を提案したい。

2.1 Hohenberg-Kohn 定理

電磁場の中のおかれた相互作用する電子系のハミルトニアンは量子電気力学によって与えられる。4 ベクトル電流密度に対して Gordon の分解 [14] を用いて次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{H}_{sys} - e \int \hat{\rho}(x) \phi_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e}{c} \int \hat{\mathbf{j}}_p(x) \cdot \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{e^2}{mc^2} \int \hat{\rho}(x) A_{ext}(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} - \int \hat{\Sigma}(x) \cdot \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\rho}(x)$, $\hat{\mathbf{j}}_p(x)$, $\hat{\Sigma}(x)$ はそれぞれ密度演算子、常磁性電流密度演算子及びスピン密度演算子である。 \hat{H}_{sys} は外部場には無関係な運動エネルギー演算子と相互作用エネルギー演算子である。軌道角運動量密度演算子 $\hat{L}(x)$ は次式によって定義される。

$$\hat{L}(x) = -\mu_B \bar{\psi} \boldsymbol{\ell} \psi, \quad (2)$$

ここで、 $\boldsymbol{\ell} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ は系の適当な座標原点に関する軌道角運動量演算子であり、 ψ , $\bar{\psi} = \psi^\dagger \beta$ は電子の第二量子化された場の演算子である。 $\hat{\mathbf{j}}_p(x)$ と $\hat{L}(x)$ の関係は次式で与えられる。

$$\frac{e}{c} \int_V \hat{j}_p(x) \cdot A_{ext}(r) dr = - \int_V \hat{L}(x) \cdot B_{ext} dr - \frac{eh}{2mci} \int_S \hat{\rho}(x) A_{ext}(r) dS, \quad (3)$$

ここで、右辺第2項で $\hat{\psi}$ を ψ^+ で近似し、外部磁場は一定であると仮定した。式(3)の右辺第2項は空間Vの表面上で計算される表面積分を表す。有限な系においては、この表面積分は無視できるので、

$$\frac{e}{c} \int_V \hat{j}_p(x) \cdot A_{ext}(r) dr = - \int_V \hat{L}(x) \cdot B_{ext} dr. \quad (4)$$

を得る。式(4)を式(1)へ代入すれば、ハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{H}_{sys} - e \int \hat{\rho}(x) \phi_{ext}(r) dr - \int (\hat{L}(x) + \hat{\Sigma}(x)) \cdot B_{ext} dr \\ & + \frac{e^2}{mc^2} \int \hat{\rho}(x) A_{ext}(r)^2 dr. \end{aligned} \quad (5)$$

全エネルギーは式(5)の基底状態 $|G\rangle$ に関する期待値として表される。

$$\begin{aligned} E[\rho(r), M(r)] = & F[\rho(r), M(r)] - e \int \rho(r) \phi_{ext}(r) dr \\ & + \frac{e^2}{mc^2} \int \rho(r) A_{ext}(r)^2 dr + \int M(r) \cdot B_{ext}(r) dr. \end{aligned} \quad (6)$$

密度 $\{\rho(r), M(r)\}$ は演算子 $\hat{\rho}(x)$, $\hat{M}(x)$ の基底状態 $|G\rangle$ に関する期待値である。ただし、磁化密度演算子 $\hat{M}(x)$ は次式で定義される。

$$\hat{M}(x) = \hat{L}(x) + \hat{\Sigma}(x). \quad (7)$$

式(6)において、 $F[\rho(r), M(r)]$ は外部場には無関係な項を表し、 $F[\rho(r), M(r)] \equiv \langle G | H_{sys} | G \rangle$ と定義された。

全エネルギー (6) は $\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})$ に関する汎関数とみなすことができる。外部場 $\{\phi_{ext}(\mathbf{r}), \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) \text{ or } \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})\}$ の下で、Hohenberg-Kohn の定理は基本変数 $\{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})\}$ に関して成り立つ。すなわち、

(I) 基底状態及び基底状態エネルギーは系の基底状態の密度 $\{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})\}$ によって一義的に決まる。

(II) 基底状態のエネルギー汎関数は外部場 $\{\phi_{ext}(\mathbf{r}), \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) \text{ or } \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})\}$ の中の正しい密度において極小となる。

基底状態の波動関数はゲージ変換の下で座標を含む位相因子がかけられる。二つの密度 $\{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})\}$ を基本変数に選ぶのが便利である。何故ならば、密度 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ はゲージ変換の下で不変ではないからである。言い換えれば、Hohenberg-Kohn 定理は電磁場のいろいろなゲージに対して成り立つからである。以前の理論 [13, 14] においては、同じ理由から、常磁性電流密度が基本変数の一つに選ばれた。

2.2 一粒子方程式の導出

変分法を用いることによって、Kohn-Sham-Dirac 型の一粒子方程式が導かれる。次の制限条件

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (8)$$

により、全エネルギー (6) を 4 成分一粒子波動関数 $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ に関して極小にすることにより、次式を得る。ただし、 N は全電子数である。

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})] - \varepsilon_i \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (9)$$

ここで ε_i は条件 (8) に対するラグランジェの未定係数として導入された。式

(6) の中の汎関数 $F[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$ は三つの部分に分割される。

$$F[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})], \quad (10)$$

ここで、 $T_s[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$ は基底状態における相互作用しない N 個の粒子からなる系の運動エネルギーである。 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$ は交換-相関エネルギー汎関数である。式 (10) を式 (9) へ代入すれば、Kohn-Sham-Dirac 型の一粒子方程式を得る。

$$\left\{ c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \mu_B \beta \mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{l} + \sigma) + \frac{e^2}{mc^2} A_{\text{ext}}^2(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (11)$$

ここで、有効ポテンシャルと有効磁場は次式で定義された。

$$\begin{aligned} -e\phi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= -e\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \\ \mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= \mathbf{B}_{\text{ext}} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{M}(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (12)$$

基底状態の密度 $\{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})\}$ は相互作用しない N 粒子系の Kohn-Sham 軌道 $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ と次のような関係で結びつけられている。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=occ.} \varphi_i(\mathbf{r})^* \varphi_i(\mathbf{r}), \\ \mathbf{M}(\mathbf{r}) &= -\mu_B \sum_{i=occ.} \bar{\varphi}_i(\mathbf{r}) (\mathbf{l} + \sigma) \varphi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (13)$$

ここで、 i についての和はすべての占有された状態にわたってとられる。以前の論文 [14] で示されたように、基本変数 $\{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})\}$ に関して変分をとっても式 (11) と同じ一粒子方程式が得られる。

以前の我々の理論 [14] においては、一粒子方程式は、交換-相関エネルギー汎関数に課せられた付加条件が成り立つときのみ、正しいものであった。3種類の基本変数を使った RCDFT では、外場として磁場とベクトルポテンシャルを含んでいた [14, 19]。その結果、磁場はベクトルポテンシャルと独立ではないので、交換-相関エネルギー汎関数に対する条件が現れたのである。しかし、この新しい理論では、上で述べた理由から、そのような付加条件は現れない。この結果は、RCDFT の交換-相関エネルギー汎関数を導く上に非常に有利である。

RCDFT 理論においては、基本変数の選び方はいろいろある。軌道の効果を考慮に入れるとき、次のような理由から、電流密度よりも磁化モーメントを採用したほうが、より便利である。電流密度を基本変数として選んだときは、ベクトルポテンシャルが必然的に一粒子方程式の中に現れる。ベクトルポテンシャルは座標を陽に含むから、一電子方程式の中で、変数を動径と角度に分離することが困難になる。その上、原子構造の計算はベクトルポテンシャルの長距離に及ぶ性質のために発散してしまうからである。

Eschrig ら [15] は彼らの RCDFT 理論の中で基本変数として磁化密度を選んだ。しかし、彼らの定義した磁化密度は Kohn-Sham 軌道を用いて具体的に表すことはできない。何故ならば、スピン電流と常磁性電流の外に反磁性電流を加えているからである。したがって、Kohn-Sham 軌道に関する磁化密度の変分が一粒子方程式の中に残ってしまう。他方、我々の新しい理論の中では、反磁性の効果は磁化密度に含まれていない。その結果、基本変数は具体的に表され、式 (11) と式 (13) に示されたように、一粒子方程式はもっと取り扱い易い形式になっている。Capelle and Gross [19] は常磁性電流とスピン電流の和を基本変数の一つに選んだ。式 (3) で与えられた磁化モーメントと電流密度の関係を用いれば、彼らの理論は我々の理論と同等であることを容易に示される。

我々の理論では Janak の定理が成り立つ。この定理は、もしも一粒子方程式のエネルギー準位が電子の占有数によらなければ、Kohn-Sham 理論で取り扱える、相互作用しない系の存在を保証する [20]。實際上、Kohn-Sham 理論は通常よく役に立ち、基本変数は Kohn-Sham 軌道によって再現される。RCSDF の形式論は基本変数の選び方によらない。したがって、RCSDF の基本変数は Janak の定理が成り立つように選ばれるべきである。

§3. 計算の方法

式 (12) を式 (11) に代入すれば、孤立した原子に対する RCSDFT の一粒子方程式は次のように書かれる。

$$\left\{ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - e\phi_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \mu_B \beta \left(\mathbf{B}_{ext} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{M}(\mathbf{r})} \right) \cdot (\mathbf{l} + \boldsymbol{\sigma}) + \frac{e^2}{mc^2} A_{ext}^2(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (14)$$

この方程式を自己無撞着な方法で解くためには、磁化密度または常磁性電流密度を基本変数の一つとして含む、交換-相関エネルギー汎関数を見いだすことが必要である。しかし、現在のところ、そのような汎関数は見いだされていない。したがって、我々は、はじめに、軌道電流の効果がスピン-軌道相互作用を通してのみ考慮される、相対論的な局所スピン密度近似 (RLSD) の計算から着手しよう。そして、つぎに、軌道電流の効果については、Erikssonら [20] の軌道分極の方法を用いて現象論的に取り扱うことにしよう。

軌道電流と反磁性電流の直接的な影響を無視すれば、一粒子方程式 (14) は RSDFT 理論の Kohn-Sham-Dirac 方程式 [21] に帰着する。もしも、 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を $S(\mathbf{r})$ と近似すれば、交換-相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{M}(\mathbf{r})]$ もまた

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \Sigma(\mathbf{r})]$ に帰着する。 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \Sigma(\mathbf{r})]$ はこれまでいろいろな近似

[26, 27] で研究されてきており、具体的な RLSD 計算 [28] に用いられてきた。この章では、MacDonald [29] によって提案された、相対論的なスピン分極した電子気体の交換エネルギー汎関数を用いる。我々はさらに、スカラーポテンシャルが球対称であり、有効磁場は z 軸方向に固定され、その大きさも球対称であるような状況を考えることにする。解くべき一粒子方程式は次式で与えられる。

$$\{\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) + \mu_B B_{\text{eff}}(r)\sigma^z\}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi_i(\mathbf{r}). \quad (15)$$

スピン分極効果を含まない通常のDiracハミルトニアンは J^2, J_z, P , と交換する。ここで、 J は全角運動量であり、 P は反転演算子である。しかし、Diracハミルトニアン (15) は J_z, P と交換するが、 J^2 とは交換しない。すなわち、スピン分極した系では、 J はよい量子数ではない。Liebermanら [26] の記号に従えば、方程式 (15) の解は次のような形式をとると仮定することができる。

$$\Phi_{nm}^i(\mathbf{r}) = \sum_{\varpi} \frac{1}{r} \begin{pmatrix} \tilde{F}_{njm}^i(r)(-i)^l \chi_{ljm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \tilde{G}_{njm}^i(r)(-i)^{l'} \chi_{l'jm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (16)$$

ここで、 $\chi_{ljm}(\hat{\mathbf{r}})$ はスピン角関数であり、いろいろな量子数の間には次のような関係がある。

$$\begin{aligned} j &= l + \frac{1}{2} \varpi = l' - \frac{1}{2} \varpi, \\ \varpi &= \pm 1. \end{aligned} \quad (17)$$

式 (16) では、主量子数 n は角運動量 l を含む。何故ならば、 $B_{\text{eff}}(r)\sigma^z$ は異なる l の軌道固有関数を混ぜないからである。すなわち、 l は依然として有効なよい量子数と見なすことができるのである [21]。式 (16) では、 m は J_z の固有値を表し、 i は固有状態のパリティを表す。式 (16) で表された解の形を仮定することは、無限に続く連立方程式が、二つの結合した方程式に帰着され、それらの解は同じ (l, m) をもつことを意味する。言い換えれば、無限に続く連立方程式の中で $1/c^2$ のオーダーの磁気結合項を無視することと同等である。二つの結合した方程式は二つの線形独立な解をもち、それらは式 (16) において i で区別されている。式 (16) を式 (15) に代入すれば、次のような二つの連立方程式を得る。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{G}_{n_2 m}^i(r)}{\partial r} - \frac{\kappa_2}{r} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) + \frac{mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) + \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \{ \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) \sigma_{1,1}^{z,l,m} + \tilde{F}_{n_1 m}^i(r) \sigma_{-1,-1}^{z,l,m} \} &= 0, \\
\frac{\partial \tilde{F}_{n_2 m}^i(r)}{\partial r} + \frac{\kappa_2}{r} \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) - \frac{-mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) - \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) \sigma_{-1,-1}^{z,l+1,m} &= 0, \\
\frac{\partial \tilde{G}_{n_1 m}^i(r)}{\partial r} - \frac{\kappa_1}{r} \tilde{G}_{n_1 m}^i(r) - \frac{mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{F}_{n_1 m}^i(r) - \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \{ \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) \sigma_{-1,1}^{z,l,m} + \tilde{F}_{n_1 m}^i(r) \sigma_{-1,-1}^{z,l,m} \} &= 0, \\
\frac{\partial \tilde{F}_{n_1 m}^i(r)}{\partial r} + \frac{\kappa_1}{r} \tilde{F}_{n_1 m}^i(r) + \frac{-mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{G}_{n_1 m}^i(r) + \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \tilde{G}_{n_1 m}^i(r) \sigma_{1,1}^{z,l-1,m} &= 0.
\end{aligned} \tag{18}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
j_1 &= l - \frac{1}{2}, \quad \kappa_1 = j_1 + \frac{1}{2}, \\
j_2 &= l + \frac{1}{2}, \quad \kappa_2 = -j_2 - \frac{1}{2}.
\end{aligned} \tag{19}$$

である。行列要素 $\sigma_{\varpi, \varpi'}^{z,l,m}$ は次のように定義された。

$$\sigma_{\varpi, \varpi'}^{z,l,m} = \int \chi_{l m}^+(\hat{\mathbf{r}}) \sigma^z \chi_{l m}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \begin{cases} -\sqrt{1 - \left(\frac{m}{l+1/2}\right)^2}, & \text{if } \varpi \neq \varpi' \\ \frac{m}{l+1/2}, & \text{if } \varpi = \varpi' = -1, \\ \frac{m}{l+1/2}, & \text{if } \varpi = \varpi' = +1 \end{cases} \tag{20}$$

ここで、 σ^z は 2x2 の Pauli 行列である。

$|m| = l + 1/2$ or $l = 0$ に対しては、解 (16) は $\varpi = +1$ の状態だけを含むから、動径波動関数は次のような連立方程式を満足することがわかる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{G}_{n_2 m}^i(r)}{\partial r} - \frac{\kappa_2}{r} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) + \frac{mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) + \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) \sigma_{1,1}^{z,lm} &= 0, \\
\frac{\partial \tilde{F}_{n_2 m}^i(r)}{\partial r} + \frac{\kappa_2}{r} \tilde{F}_{n_2 m}^i(r) - \frac{-mc^2 - e\phi_{\text{eff}}(r) - E}{\hbar c} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) - \frac{B_{\text{eff}}(r)}{\hbar c} \tilde{G}_{n_2 m}^i(r) \sigma_{-1,-1}^{z,l+1,m} &= 0.
\end{aligned}
\tag{21}$$

球対称化された電荷密度及びスピ密度はそれぞれ次のように定義される。

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sum_{occ.} |\Phi_{nm}^i(r)|^2, \tag{22}$$

$$\Sigma_z(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \Sigma_z(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sum_{occ.} \Phi_{nm}^i(r)^* \tilde{\sigma}^z \Phi_{nm}^i(r). \tag{23}$$

これらの密度関数から、新しいスカラーポテンシャルと有効磁場が計算される。イタレーションの計算は、解が自己無撞着となるまで繰り返される。基底状態の全エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{tot} = \sum_{occ.} \epsilon_{nm}^i - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} dr - \int \Sigma(r) \cdot \frac{\delta E_{xc}}{\delta \Sigma(r)} dr - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}. \tag{24}$$

有効磁場の項を含む RSDFT の一粒子方程式を解くことは、磁場のない通常の場合よりもかなり困難である。同じ軌道角運動量をもつ二つの固有状態が有効磁場との相互作用によって関係づけられているので、 $l=0$ or $|m|=l+1/2$ でない限り、二つの連立方程式のコンシステントな解を見い出さなければいけない。この章では、Cortona ら [21] の計算手法を Liberman ら [30] の方法と組み合わせることによって解く。動径波動関数を、無限遠から内側へ向かって解き、また、原点から外側へ向かって解き、ある固定した点で両者の連続条件を課す。四個の連続条件と波動関数の規格条件、

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr = 1, \quad (25)$$

により、固有値と固有関数が求められる。 $l=0$ or $|m|=l+1/2$ の場合には、単に Liberman ら [30] の方法を用いればよい。RSDFT の Dirac 方程式を解くための数値計算の手続きは第 1 図に示されている。

すでに説明したように、RCSDFE 形式の枠内で軌道電流の効果を評価するためには、適切な交換-相関エネルギー汎関数を導くことが必要とされる。それは、電荷密度とスピン密度に加えて、常磁性電流密度または磁化モーメント密度 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ を基本変数として含むものでなければならない。そのような交換-相関エネルギー汎関数を導くことは多体電子論の重要な問題である [17]。軌道電流を考慮に入れるための別の洗練された方法として、Eriksson らは軌道分極から生じる付加的な相互作用項を提案した [20]。彼らに従えば、スピン分極した Dirac ハミルトニアンに加えるべき項は $-E^3 \langle L_z \rangle / l_z$ で与えられる。ここで、 E^3 は Racah 係数であり、また、 $\langle L_z \rangle$ は全軌道モーメントの大きさである。この章では、軌道電流の効果を、この Eriksson らの軌道分極モデルによって計算することにしたい。

§ 4. 数値的な結果と原子構造に関する議論

4.1 相対論的な局所スピン密度近似による計算

はじめに、RCSDF理論の中で軌道角モーメントと有効磁場との相互作用が無視された、スピン分極の場合を考える。スピン分極していない相対論的局所密度近似 (RLDA) の枠内では、全角運動量 j の固有状態は $(2j+1)$ 重の縮重度をもつ。例えば、4f 電子の固有値は $j=5/2$ (6重縮退) と $7/2$ (8重縮退) の二つの準位に分裂する。しかし、RLSD理論の計算では、スピン分極の効果により、これらの縮退は、Zeeman分裂と同じように、完全に分裂する。

表 I には、RLDA と RLSD の二つの理論的方法によって計算したランタニド系列の 3 価イオンの 4f 状態のエネルギー固有値が示されている。図 2 には、RLSD 理論により計算された 4f 状態の固有値が図示されている。これらの固有値の分裂の大きさは原子番号の増加とともに大きくなるが、このような傾向はスピン密度が増加するために起きるものである。4f 状態のエネルギー固有値は二つのグループに分裂している。表 1 の RLDA の結果と比較することにより、二つのグループの間のエネルギーギャップは Ce^{3+} から Er^{3+} まではスピン-軌道分裂の大きさよりも大きい。このような結果は、 Ce^{3+} から Er^{3+} までは、内部的な交換相互作用の影響がスピン-軌道相互作用よりも大きいことを意味する。他方、 Tm^{3+} から Yb^{3+} までは、交換相互作用による分裂の方が小さくなっている。 Yb^{3+} においては、エネルギー準位の分裂した二つのグループは、それぞれ、6 個のエネルギーと 8 個のエネルギーから成っている。以上の結果は、Freeman ら [22] による結果とよく一致している。

図 3 には、ランタニド系列の 3 価イオンに対する動径電荷密度が示されている。 $r=0.5$ 及び $r=0.2$ のところに見られるピークは、それぞれ、4f 状態及び 5p 状態から由来するものである。原子番号が増加するにつれ、ピークの位置は原点の方に移動するが、これはよく知られたランタニド収縮であり、原子核の電荷が増加するために生じる。

ランタニド系列の 3 価イオンに対する動径スピン密度が図 4 に示されている。

これらの分布は實際上 4f 電子の電荷分布に対応しているが、この結果は、4f 電子以外の電子のスピン磁気モーメントは互いに打ち消し合っていることを示している。ここでもランタニド収縮が見られる。

図 5 には、ランタニド系列の 3 価イオンの完全に満ちた殻のスピン分極が示されている。完全に満ちた殻のスピン分極は 4f 電子との交換相互作用及び 4f 電子との磁気双極子相互作用によって決定されることに注意する。交換相互作用エネルギーが低くなるためには、4f 電子のスピン密度が大きい空間領域の中で、完全に満ちた殻の電子スピンは 4f 電子のスピン分極と同じ向きになろうとするが、他方、イオンの端の領域では磁気双極子相互作用エネルギーを低くするために、完全に満ちた殻の電子スピンは 4f 電子のスピン分極と逆向きになろうとする。

図 6 に示されたように、内部磁場は、スピン分極が強く現れる場所で大きくなる。図 4 で示されたように、スピン密度は一個のピークしかもたないが、このプロファイルにおいては二つのピークが見られる。内部磁場は電荷密度とスピン密度の二つの関数の汎関数で与えられる。これらは、それぞれ、次のような二つのパラメーターで表される [26] : $r_s = \frac{me^2}{h^2} \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{\frac{1}{3}}$, $\xi = \frac{\Sigma_z(r)}{\rho(r)}$ 。内部磁場はの相対論的な交換エネルギー汎関数で与えられるが、これは、 r_s パラメーターが減少するにつれ、あるいは、 ξ パラメーターが増加するにつれ、より大きくなる性質をもつ。図 7 は、各イオンのパラメーターを示すが、これは、内部磁場の二つのピークが観測される場所に、二つのピークをもつことを示している。

球対称化された、全角運動量、スピン角運動量及び軌道角運動量の密度は次のように定義される。

$$J_z(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega \text{Tr}[J_z \hat{\rho}(r)] \quad (26)$$

$$\Sigma_z(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega \text{Tr}[\sigma_z \hat{\rho}(r)] \quad (27)$$

$$L_z(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega \text{Tr}[l_z \hat{\rho}(r)] \quad (28)$$

ここで、 $\hat{\rho}(r)$ は密度行列である： $\hat{\rho}(r) = \sum |\Phi_{nm}^i\rangle \langle \Phi_{nm}^i|$ 。ただし、 $|\Phi_{nm}^i\rangle$ は一粒子方程式の固有状態を表し、和はすべての占有状態にわたってとられるものとする。図 8 には、 Ce^{3+} 及び Yb^{3+} に対するこれら三個の密度が示されている。

全スピン数 $\langle \Sigma_z \rangle$ は式 (27) を全空間にわたって積分することによって得られ、その結果は表 2 に示されている。表 2 から知られるように、このようにして得られた全スピン数は Hund の第 1 ルールによく一致している。 $\langle \Sigma_z \rangle$ と、非分極の場合の 4f 電子の数 n_{4f} との比は z 方向へのスピン配向の度合いを表すが、軽いラニド (Ce - Gd) では、原子番号の増加とともに、この比は 1 に近づいてゆくことがわかる。この傾向は、4f 電子の数が増加するにつれ、交換相互作用が強くなるという理由からである。

前節で詳しく説明したように、全角運動量の z 成分は相対論的なスピン分極系においても保存されるから、 $\langle J_z \rangle$ は整数または半整数である。したがって、占有状態についての軌道角運動量の和は $\langle \Sigma_z \rangle$ と $\langle J_z \rangle$ から容易に得られるが、それらの結果は Hund の第 2 ルールによく一致していることがわかる。相対論的なスピン分極系においては $\langle J_z \rangle$ が保存されるので、Hund の第 1 ルールと第 2 ルールは互いに独立でないことに注意すべきである。

さらに、 $\langle J_z \rangle$ は Hund の第 3 ルールによく従っていることがわかる。すなわち、

$$\langle J_z \rangle = \begin{cases} \left| \langle L_z \rangle - \frac{1}{2} \langle \Sigma_z \rangle \right| & \text{for less than half filled 4f shell,} \\ \left| \langle L_z \rangle + \frac{1}{2} \langle \Sigma_z \rangle \right| & \text{for more than half filled 4f shell.} \end{cases} \quad (29)$$

がよく成り立っている。スピン-軌道相互作用の影響によって、半分満たない 4f

殻をもつランタニド3価イオンでは、 $\langle J_z \rangle$ は最小となり、半分以上満ちた4f殻をもつランタニド3価イオンでは、 $\langle J_z \rangle$ は最大となる。

表3には、全エネルギーと交換エネルギーに対する計算結果が示されている。原子番号が増加するにつれ、これらのエネルギーは増加する。一部のイオンに対する計算結果はCortonaら[21]の計算結果と定量的によく一致する。

4.2 軌道電流の効果

ここでは、軌道電流の効果、Erikssonら[20]によって提案された軌道分極のモデルに基づいて現象論的に取り扱うことにしよう。ランタニド系列の3価イオンの原子状態を、RLSD理論による自己無撞着計算が完了した後で、軌道分極項 $-E^3 \langle L_z \rangle / l_z$ を摂動とみなし、再び計算し直す。RLSDハミルトニアンにこの項を加えても、各軌道の J_z が保存されることは明かである。パラメーター E^3 の値は4f状態に対する実験結果[31]からとられた。

軌道分極によって生じたエネルギーへの補正は $\langle L_z \rangle$ に比例するので、それは、ランタニド系列においては4f状態に対して最も顕著である。票には、4f状態へのエネルギー補正は ΔE と記して示されている。エネルギーの分裂は軌道分極によって大きくされている。エネルギー補正の大きさは数パーセントにすぎないが、スピン分極の大きさと同程度である。注目すべき結果は、エネルギー補正は、半分以上に満たされた4f状態をもつランタニドにおいては、エネルギーの低いグループの状態の順序に影響は与えないが、半分以上に満たされた4f状態をもつランタニドにおいては、エネルギーの高いグループの状態の順序に影響は与えないことである。この結果は、 $\langle J_z \rangle$ の値が軌道分極のもとで一定に保たれることを意味する。

表2には、軌道分極から見積もられた $\langle \Sigma_z \rangle$ と $\langle L_z \rangle$ への補正を、それぞれ、 $\Delta \langle \Sigma_z \rangle$ と $\Delta \langle L_z \rangle$ と記して示した。 $\Delta \langle \Sigma_z \rangle$ と $\Delta \langle L_z \rangle$ は、主として同じ J_z をもつが、異なるパリティをもつ、二つの無摂動の固有状態に依存する。軌道分極は明らかに $\langle L_z \rangle$ の絶対値を大きくするが、このような性質は、軌道分極の全エネルギーへ

の効果が、 $-1/2E^3 \langle L_z \rangle^2$ の形式によって評価されたからである。基底状態の全エネルギーは、 $\langle L_z \rangle$ が増加とともに減少する。半分以下に満たされた4f状態をもつランタニドの3価イオンにおいては、Hundの第1ルール及び第2ルールは、これらの補正を考慮に入れることにより、よりよく満たされるが、半分以上に満たされた4f状態をもつランタニドの3価イオンにおいては、軌道分極はこれらのルールをわずかに乱してしまう。 $\langle L_z \rangle$ の大きさがわずかながら大きくなりすぎるのである。軌道分極はかなり大きいエネルギー補正を生ずるが、 $\langle \Sigma_z \rangle$ 、 $\langle L_z \rangle$ 、 $\langle J_z \rangle$ への補正は小さいので、Hundのルールに対する影響は非常に小さい。

表3には、軌道分極から計算された全エネルギーへの補正が示されている。この補正の大きさは、スピン分極の大きさと同程度のものであることがわかる。

§5. まとめ

相対論的な電流及びスピン密度汎関数理論の新しい定式化を試みた。電荷密度と磁化密度を二つの基本変数に選び、一般化された定理が成り立つことが示された後に、孤立原子やイオンに適した形式の一粒子方程式が導かれた。軌道電流の効果はスピン-軌道相互作用を通して間接的に、また、スピンと軌道角運動量が有効磁場と結合した形に表された Zeeman 項を通して直接的に考慮されている。この有効磁場は交換-相関相互作用エネルギー汎関数の、スピンと軌道角運動量密度から成る磁化密度に関する変分によって与えられるが、これは自己無撞着な方法により決定されるべき関数である。

一粒子方程式は Cortona ら [21] により提案された計算手法により、ランタニド系列の 3 価イオンの原子構造の計算に適用された。その結果として、スピン角運動量の総和と軌道角運動量の総和は Hund の規則によく従っていることがわかった。Hund の規則がよく成り立つことの原因としては、この理論形式では、スピン分極が合理的に考慮に入れられたこと、及び、スピン-軌道相互作用が軌道角運動量を誘起する形式になっていることが考えられる。ランタニド系列においては、軌道角運動量の間直接的な相互作用の役割は大きくないと思われる。しかし、この軌道角運動量の間直接的な相互作用は一粒子エネルギー準位をかなり修正することが明らかにされた。このような結果は、この理論を f 電子系化合物に適用した場合には、軌道電流が電子エネルギーバンド構造やフェルミ面に与える影響は決して無視できないことを示唆している。

参考文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- 2) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- 3) R. M. Dreizler and E. K. U. Gross: *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- 4) U. von Barth and L. Hedin: J. Phys. C **5** (1972) 1629.
- 5) M. M. Pant and A. K. Rajagopal: Solid State Commun. **10** (1972) 1157.
- 6) A. K. Rajagopal and J. Callaway: Phys. Rev. B **7** (1973) 1912.
- 7) A. K. Rajagopal: J. Phys. C **11** (1978) L943.
- 8) M. V. Ramana and A. K. Rajagopal: J. Phys. C **12** (1979) L845.
- 9) M. V. Ramana and A. K. Rajagopal: J. Phys. C **14** (1981) 4291.
- 10) A. H. MacDonald and S. H. Vosko: J. Phys. C **16** (1979) 2977.
- 11) M. S. S. Brooks and P. J. Kelly: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1708.
- 12) B. Johansson, O. Eriksson, L. Nordstrom, L. Severin and M. S. S. Brooks: Physica B **172** (1991) 101.
- 13) G. Vignale and Mark Rasolt: Phys. Rev. B **37** (1988) 10685; Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2360.
- 14) M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 149.
- 15) M. E. Rose: *Relativistic Electron Theory* (John Wiley, New York, 1961) chap.IV; G. Baym: *Lectures on Quantum Mechanics* (Benjamin, New York, 1969) chap 23.
- 16) H. Eschrig, G. Seifert and P. Ziesche: Solid State Commun. **56** (1985) 777; H. Eschrig: *The Fundamentals of Density Functional Theory* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1996) Chap. 9, p. 176.
- 17) P. Skudlarski and G. Vignale: Phys. Rev. B **48** (1993) 8547.
- 18) M. Ferconi and G. Vignale: Phys. Rev. B **50** (1994) 14277.
- 19) K. Capelle and E. K. U. Gross: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1872.
- 20) O. Eriksson, M. S. S. Brooks and B. Johansson: Phys. Rev. B **41** (1990) 7311.

- 21) P. Cortona, S. Doniach and C. Sommers: *Phys. Rev. A* **31** (1985) 2842.
- 22) A. J. Freeman, B. I. Min and M. R. Norman: *Handbook on the physics and chemistry of rare-earths*, ed. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. H. Lander and G. R. Choppin (North-Holland, Amsterdam, 1987) Vol.10, Chap. 65, p. 165.
- 23) M. Higuchi, Y. Onuki and A. Hasegawa: to be published in *J. Magn. Magn. Matter.* (1998); M. Higuchi, Y. Onuki and A. Hasegawa: to be published in *The Review of High Pressure Science and Technology* **7** (1998).
- 24) H. Yamagami, A. Mavromaras and J. Kubler: to be published in *J. Phys.: Condens. Matter.*
- 25) R. G. Parr and W. Yang: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, NY, 1989) Chap. 7, p. 142.
- 26) A. H. MacDonald: *J. Phys. C* **16** (1983) 3869.
- 27) Bu Xing Xu, A. K. Rajagopal and M. V. Ramana: *J. Phys. C* **17** (1984) 1339.
- 28) For instance, I. V. Solovyev, A. I. Liechtenstein, V. A. Gubanov, V. P. Antropov and O. K. Andersen: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 14414.
- 29) B. Ackermann, R. Felder and E. Tamura: *J. Phys. F* **14** (1984) L173.
- 30) D. Liberman, J. T. Waber and D. T. Cromer: *Phys. Rev.* **137** (1965) A27.
- 31) L. J. Nugent: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 3485.

		Ce ³⁺		Pr ³⁺		Nd ³⁺		Pm ³⁺		Sm ³⁺		Eu ³⁺		Gd ³⁺	
RLDA	<i>J</i>	<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>	
	7/2	-1.0401		-1.0817		-1.1165		-1.1465		-1.1726		-1.1951		-1.2169	
	5/2	-1.0536		-1.0964		-1.1335		-1.1660		-1.1947		-1.2200		-1.2450	
RLSD	<i>J_z</i>	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
	7/2	-1.0273	-0.0181	-1.0532	-0.0319	-1.0724	-0.0397	-1.0866	-0.0429	-1.0962	-0.0379	-1.1019	-0.0228	-1.1044	-0.0001
	5/2	-1.0286	-0.0122	-1.0549	-0.0213	-1.0745	-0.0265	-1.0891	-0.0287	-1.0988	-0.0253	-1.1049	-0.0152	-1.1079	-0.0001
	3/2	-1.0298	-0.0062	-1.0567	-0.0107	-1.0766	-0.0133	-1.0914	-0.0144	-1.1018	-0.0127	-1.1081	-0.0076	-1.1113	0.0000
	1/2	-1.0314	-0.0003	-1.0586	-0.0002	-1.0787	-0.0001	-1.0941	-0.0001	-1.1047	-0.0001	-1.1114	-0.0000	-1.1149	0.0000
	-1/2	-1.0330	0.0057	-1.0605	0.0104	-1.0811	0.0131	-1.0966	0.0142	-1.1077	0.0125	-1.1148	0.0075	-1.1188	0.0000
	-3/2	-1.0348	0.0117	-1.0627	0.0211	-1.0836	0.0263	-1.0996	0.0285	-1.1109	0.0252	-1.1185	0.0151	-1.1229	0.0001
	-5/2	-1.0370	0.0178	-1.0651	0.0317	-1.0863	0.0396	-1.1025	0.0429	-1.1142	0.0378	-1.1222	0.0227	-1.1270	0.0001
	-7/2	-1.0539	0.0181	-1.1080	0.0319	-1.1564	0.0397	-1.1999	0.0429	-1.2399	0.0379	-1.2765	0.0228	-1.3106	0.0001
	-5/2	-1.0565	0.0124	-1.1107	0.0214	-1.1593	0.0266	-1.2032	0.0287	-1.2435	0.0253	-1.2807	0.0152	-1.3151	0.0001
	-3/2	-1.0589	0.0064	-1.1131	0.0108	-1.1620	0.0134	-1.2062	0.0144	-1.2471	0.0127	-1.2845	0.0076	-1.3196	0.0000
	-1/2	-1.0608	0.0003	-1.1154	0.0002	-1.1647	0.0001	-1.2091	0.0001	-1.2504	0.0001	-1.2883	0.0000	-1.3238	0.0000
	1/2	-1.0624	-0.0058	-1.1175	-0.0105	-1.1671	-0.0131	-1.2119	-0.0142	-1.2536	-0.0125	-1.2919	-0.0075	-1.3278	0.0000
	3/2	-1.0640	-0.0119	-1.1194	-0.0211	-1.1694	-0.0264	-1.2145	-0.0285	-1.2566	-0.0252	-1.2954	-0.0151	-1.3317	-0.0001
	5/2	-1.0652	-0.0180	-1.1212	-0.0318	-1.1714	-0.0397	-1.2170	-0.0429	-1.2594	-0.0378	-1.2987	-0.0227	-1.3353	-0.0001

表 1-1. 相対論的な局所密度近似 (RLDA) と相対論的な局所スピ密度 (RLSD) 近似によって計算された、ランタニド系列の 3 価イオンにおける 4f 状態のエネルギー固有値。エネルギーの単位は 1 ハートリー (27.2 eV) である。軌道分極を考慮に入れて計算されたエネルギー補正を ΔE によって示した。

		Tb ³⁺		Dy ³⁺		Ho ³⁺		Er ³⁺		Tm ³⁺		Yb ³⁺	
RLDA	<i>J</i>	<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>		<i>E</i>	
	7/2	-1.2360		-1.2528		-1.2674		-1.2800		-1.2910		-1.3001	
	5/2	-1.2673		-1.2876		-1.3060		-1.3226		-1.3379		-1.3516	
RLSD	<i>J_Z</i>	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE	<i>E</i>	ΔE
	7/2	-1.1403	0.0251	-1.1735	0.0419	-1.2043	0.0514	-1.2329	0.0533	-1.2594	0.0462	-1.2839	0.0289
	5/2	-1.1441	0.0168	-1.1774	0.0280	-1.2086	0.0344	-1.2370	0.0358	-1.2632	0.0312	-1.2867	0.0198
	3/2	-1.1480	0.0084	-1.1816	0.0141	-1.2130	0.0174	-1.2416	0.0183	-1.2674	0.0163	-1.2900	0.0108
	1/2	-1.1519	0.0001	-1.1862	0.0002	-1.2176	0.0004	-1.2465	0.0007	-1.2721	0.0013	-1.2934	0.0019
	-1/2	-1.1563	-0.0083	-1.1910	-0.0138	-1.2228	-0.0167	-1.2520	-0.0168	-1.2775	-0.0136	-1.2972	-0.0069
	-3/2	-1.1608	-0.0167	-1.1960	-0.0278	-1.2285	-0.0338	-1.2582	-0.0345	-1.2836	-0.0285	-1.3015	-0.0154
	-5/2	-1.1656	-0.0250	-1.2015	-0.0418	-1.2349	-0.0510	-1.2656	-0.0524	-1.2917	-0.0435	-1.3071	-0.0234
	-7/2	-1.3182	-0.0251	-1.3225	-0.0419	-1.3240	-0.0514	-1.3233	-0.0533	-1.3203	-0.0462	-1.3155	-0.0289
	-5/2	-1.3235	-0.0168	-1.3287	-0.0281	-1.3316	-0.0346	-1.3329	-0.0365	-1.3346	-0.0335	-1.3436	-0.0247
	-3/2	-1.3284	-0.0084	-1.3344	-0.0142	-1.3381	-0.0176	-1.3403	-0.0188	-1.3427	-0.0177	-1.3490	-0.0135
	-1/2	-1.3331	-0.0001	-1.3396	-0.0002	-1.3439	-0.0004	-1.3466	-0.0009	-1.3491	-0.0018	-1.3537	-0.0027
	1/2	-1.3377	0.0083	-1.3446	0.0138	-1.3492	0.0167	-1.3523	0.0170	-1.3544	0.0141	-1.3576	0.0077
	3/2	-1.3418	0.0167	-1.3492	0.0278	-1.3540	0.0340	-1.3574	0.0350	-1.3591	0.0299	-1.3611	0.0181
	5/2	-1.3459	0.0251	-1.3535	0.0418	-1.3586	0.0512	-1.3619	0.0531	-1.3636	0.0458	-1.3643	0.0283

表 1-2. 相対論的な局所密度近似 (RLDA) と相対論的な局所スピン密度 (RLSD) 近似によって計算された、ランタニド系列の 3 価イオンにおける 4f 状態のエネルギー固有値。エネルギーの単位は 1 ハートリー (27.2 eV) である。軌道分極を考慮に入れて計算されたエネルギー補正を ΔE によって示した。

	$\langle J_z \rangle$	$\langle \Sigma_z \rangle$	$\langle L_z \rangle$	Correction	
				$\Delta \langle \Sigma_z \rangle$	$\Delta \langle L_z \rangle$
Ce ³⁺	2.5	0.98	2.99	0.010	0.005
Pr ³⁺	4.0	1.98	4.99	0.014	0.007
Nd ³⁺	4.5	2.97	5.98	0.014	0.007
Pm ³⁺	4.0	3.97	5.98	0.011	0.006
Sm ³⁺	2.5	4.97	4.98	0.010	0.005
Eu ³⁺	0.0	5.97	2.98	0.007	0.004
Gd ³⁺	-3.5	6.97	-0.01	0.000	0.000
Tb ³⁺	-6.0	5.96	-3.02	-0.004	-0.002
Dy ³⁺	-7.5	4.95	-5.02	-0.017	-0.009
Ho ³⁺	-8.0	3.94	-6.03	-0.024	-0.012
Er ³⁺	-7.5	2.95	-6.03	-0.027	-0.014
Tm ³⁺	-6.0	1.97	-5.02	-0.017	-0.009
Yb ³⁺	-3.5	1.00	-3.00	0.000	0.000

表 2. 全角運動量、スピン角運動量及び軌道角運動量を、それぞれ、 $\langle J_z \rangle$ 、 $\langle \Sigma_z \rangle$ 及び $\langle L_z \rangle$ と記した。軌道分極を考慮に入れて計算された角運動量補正を $\Delta \langle \Sigma_z \rangle$ と $\Delta \langle L_z \rangle$ によって示した。

	Total Energy	Exchange Energy	Correction of Total Energy
Ce ³⁺	-8845.24	-189.80	-0.009
Pr ³⁺	-9221.98	-195.39	-0.027
Nd ³⁺	-9608.58	-201.10	-0.040
Pm ³⁺	-10005.18	-206.93	-0.043
Sm ³⁺	-10411.92	-212.88	-0.031
Eu ³⁺	-10828.92	-218.96	-0.011
Gd ³⁺	-11256.43	-225.15	0.000
Tb ³⁺	-11694.65	-231.22	-0.013
Dy ³⁺	-12142.93	-237.41	-0.035
Ho ³⁺	-12602.12	-243.72	-0.052
Er ³⁺	-13072.34	-250.14	-0.054
Tm ³⁺	-13553.75	-256.69	-0.039
Yb ³⁺	-14046.51	-263.35	-0.015

表 3. RLSD 近似によって計算された全エネルギーと交換エネルギー。エネルギーの単位は1ハートリー (27.2 eV) である。軌道分極を考慮に入れて計算されたエネルギー補正も示されている。

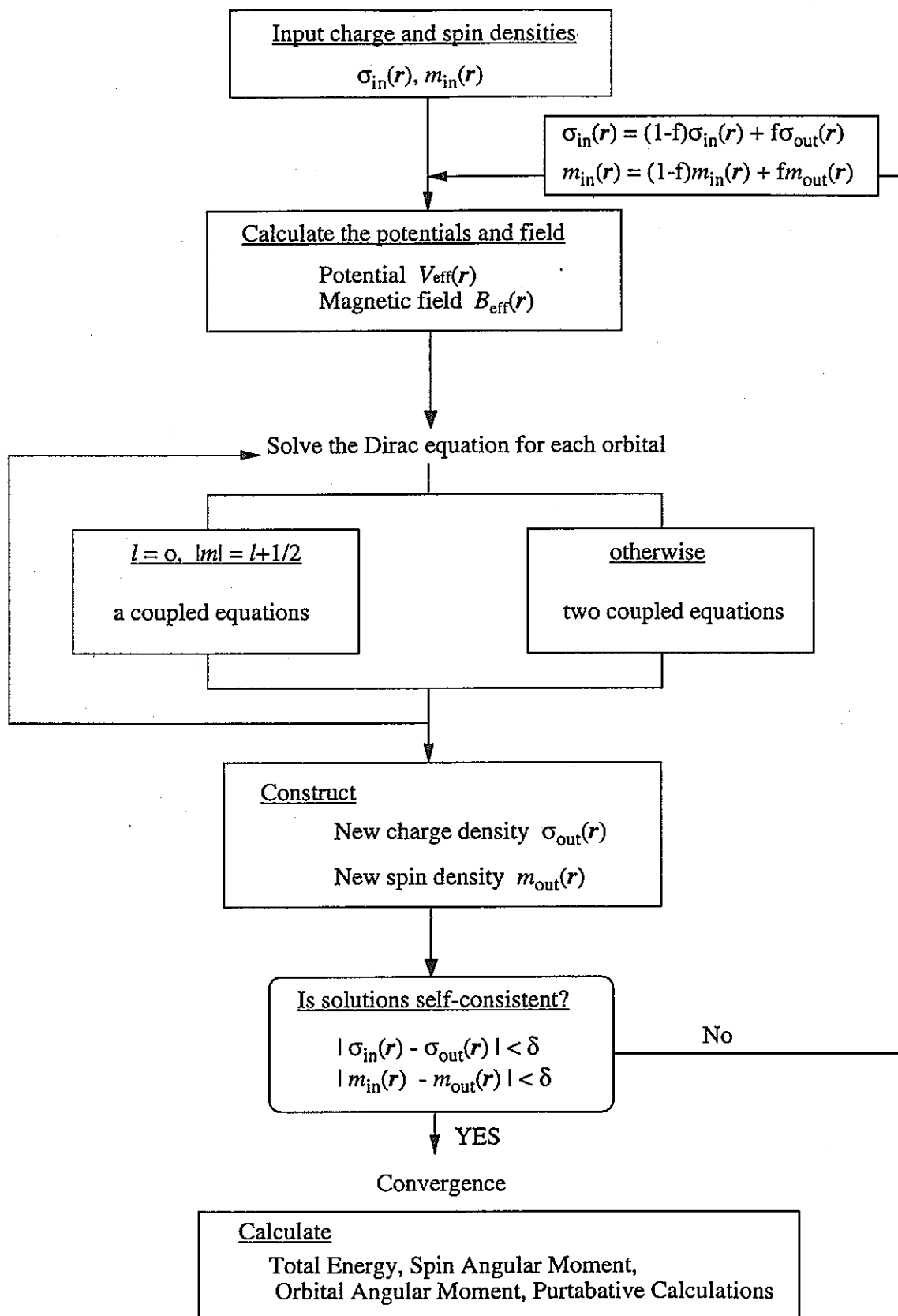


図1. 相対論的なスピン分極した系の固有関数と固有値を計算するための数値計算流れ図。

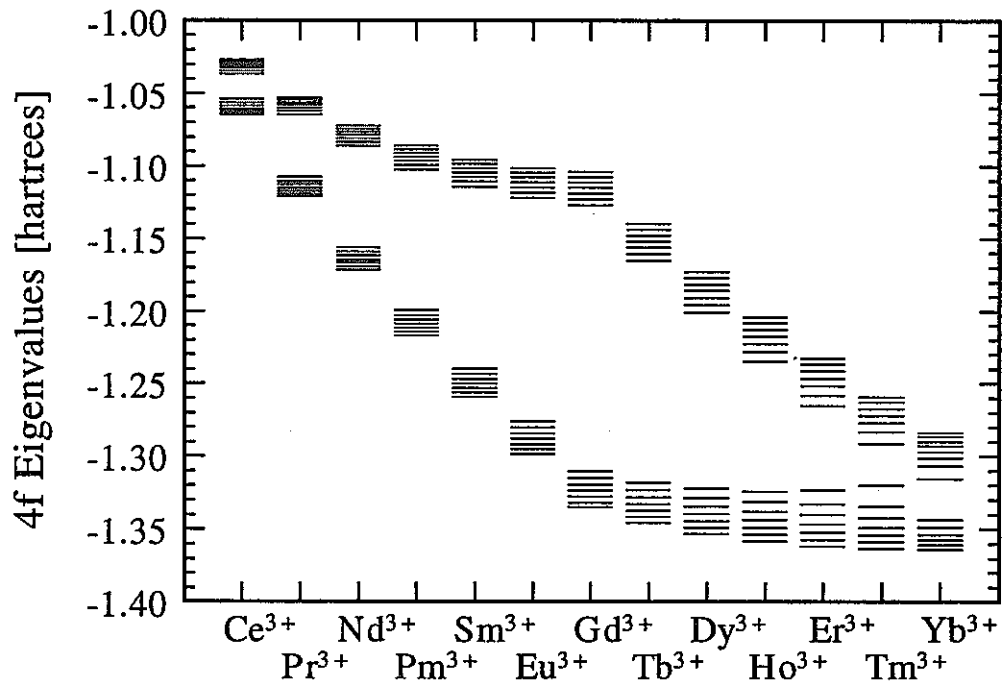


図 2. RLSD 近似によって計算されたランタニド系列の 3 価イオンにおける 4f 状態の固有値。エネルギーの単位は 1 ハートリー (27.2 eV) である。

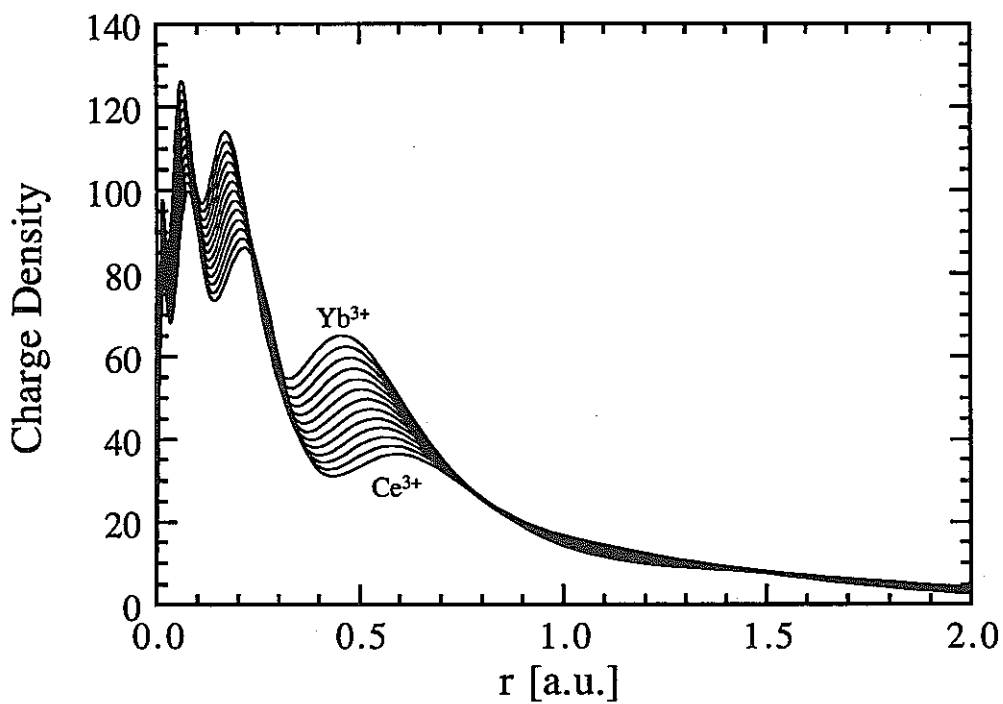


図 3. RLSD 近似によって計算されたランタニド系列の 3 価イオンにおける動径電荷密度。

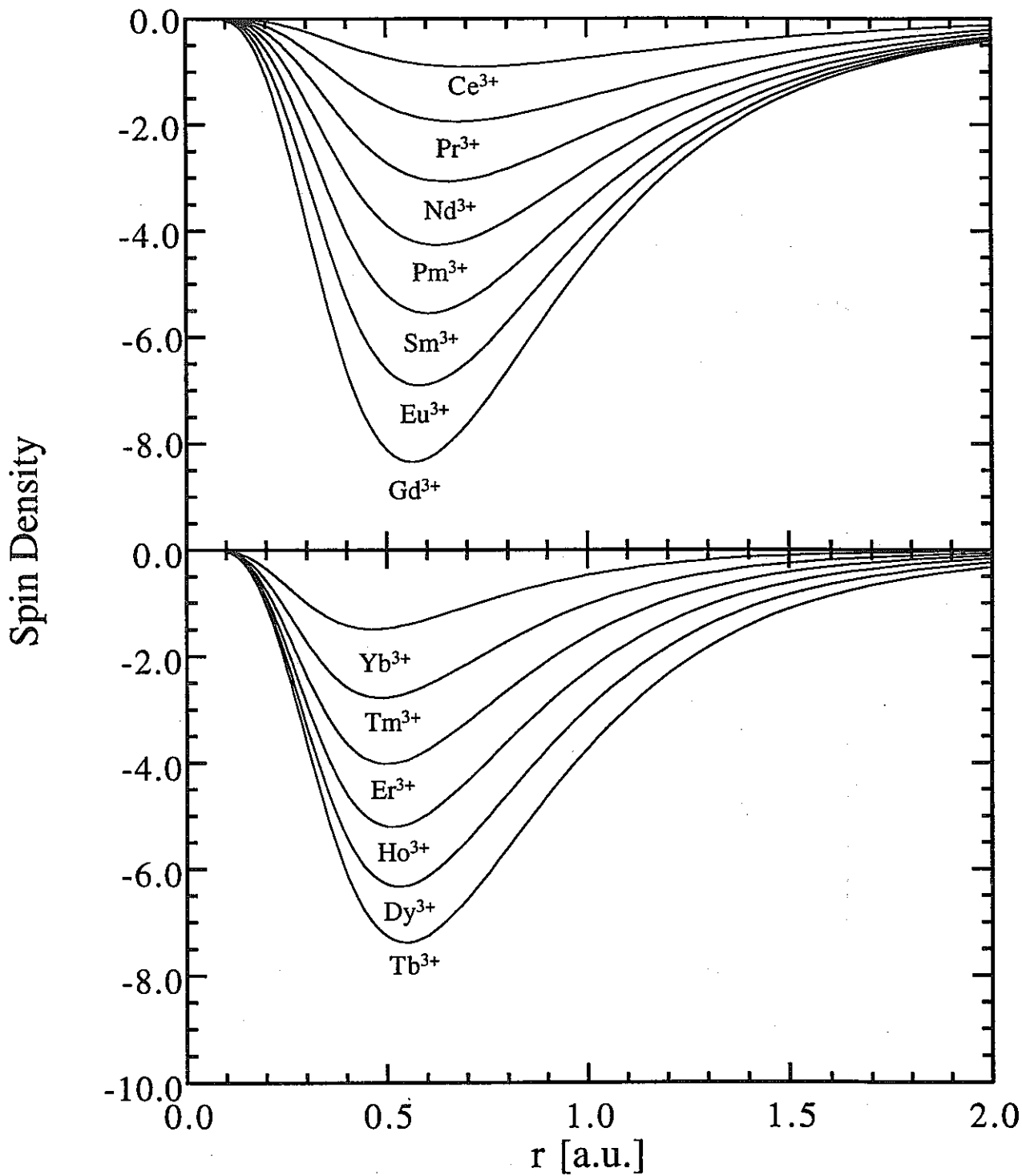


図4. RLSD 近似によって計算されたランタニド系列の3価イオンにおける動径スピンドensity。

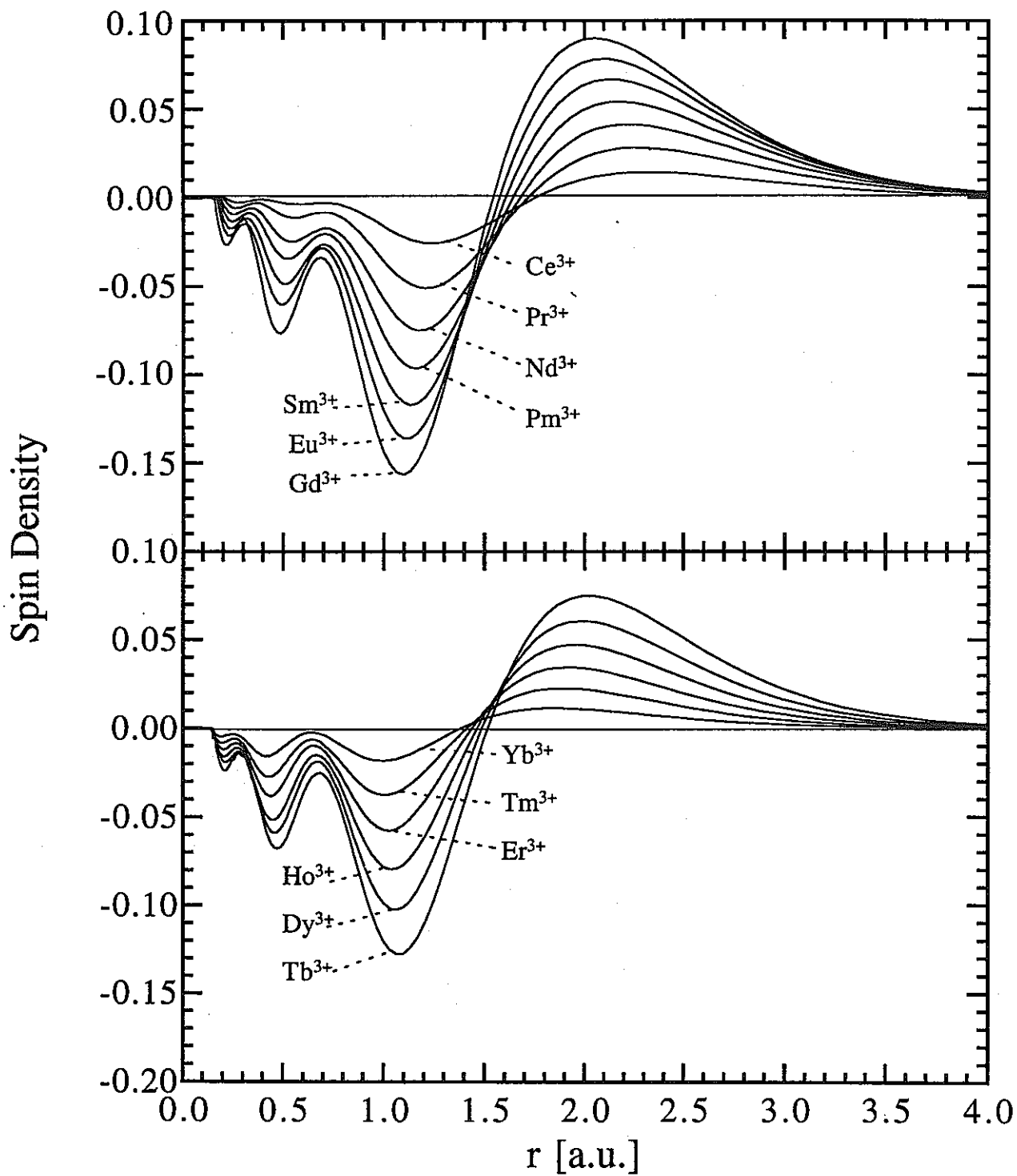


図5. RLSD近似によって計算されたランタニド系列の3価イオンにおける完全に満たされた内殻の動径スピンドensity。

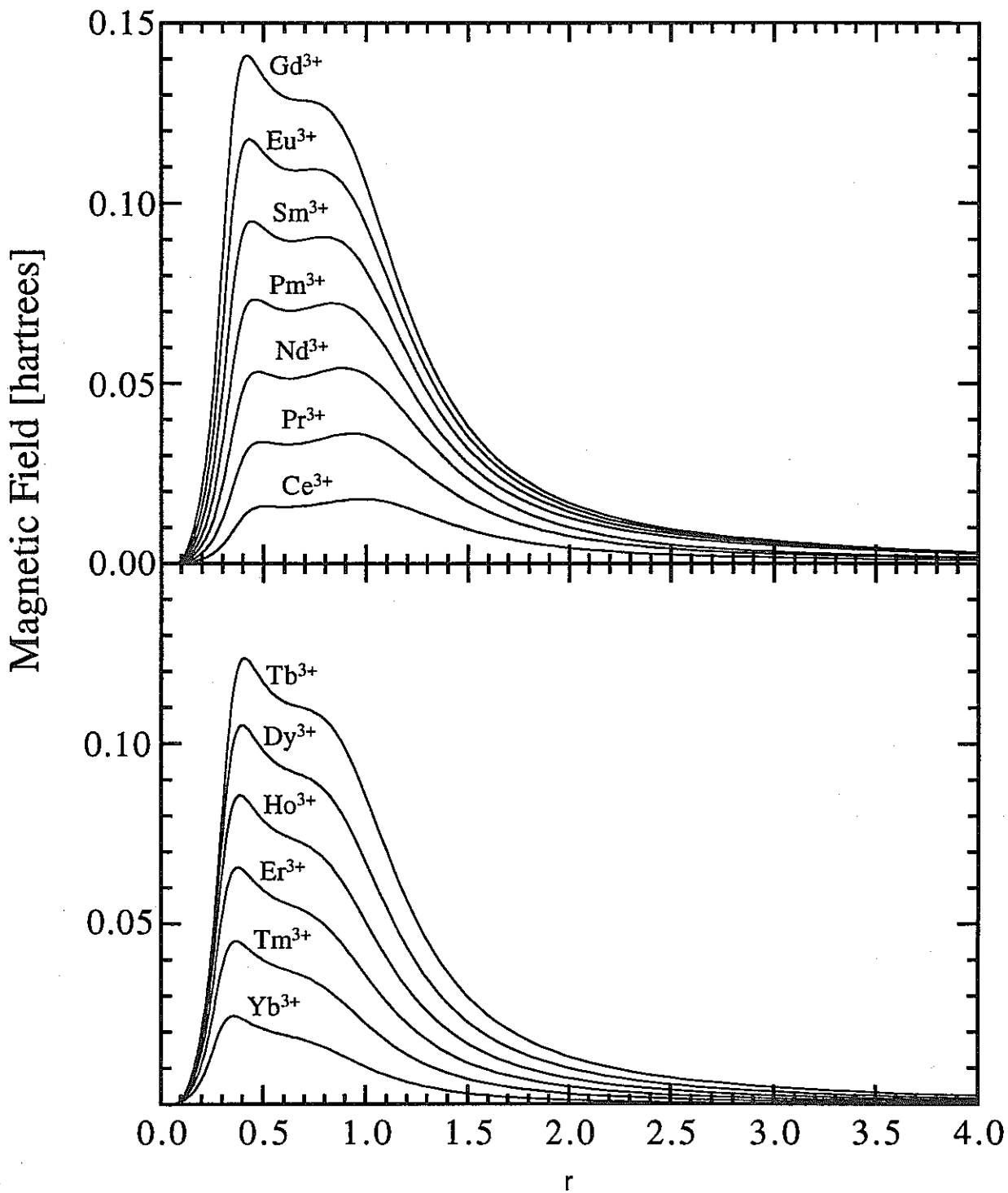


図 6. RLSD 近似によって計算されたランタニド系列の 3 価イオンにおける内部磁場。

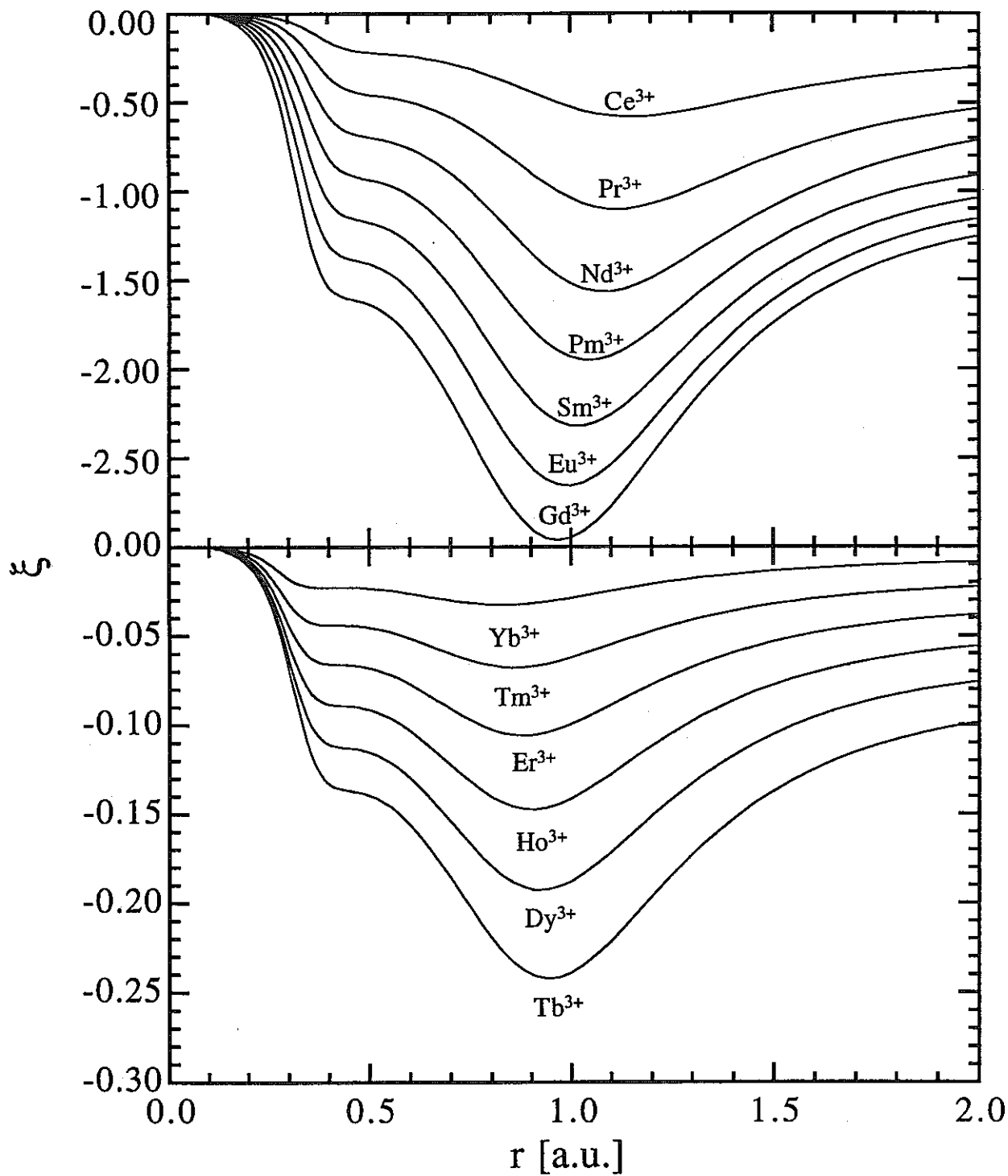


図7. RLSD 近似によって計算されたランタニド系列の3価イオンにおける磁化パラメーター ξ 。

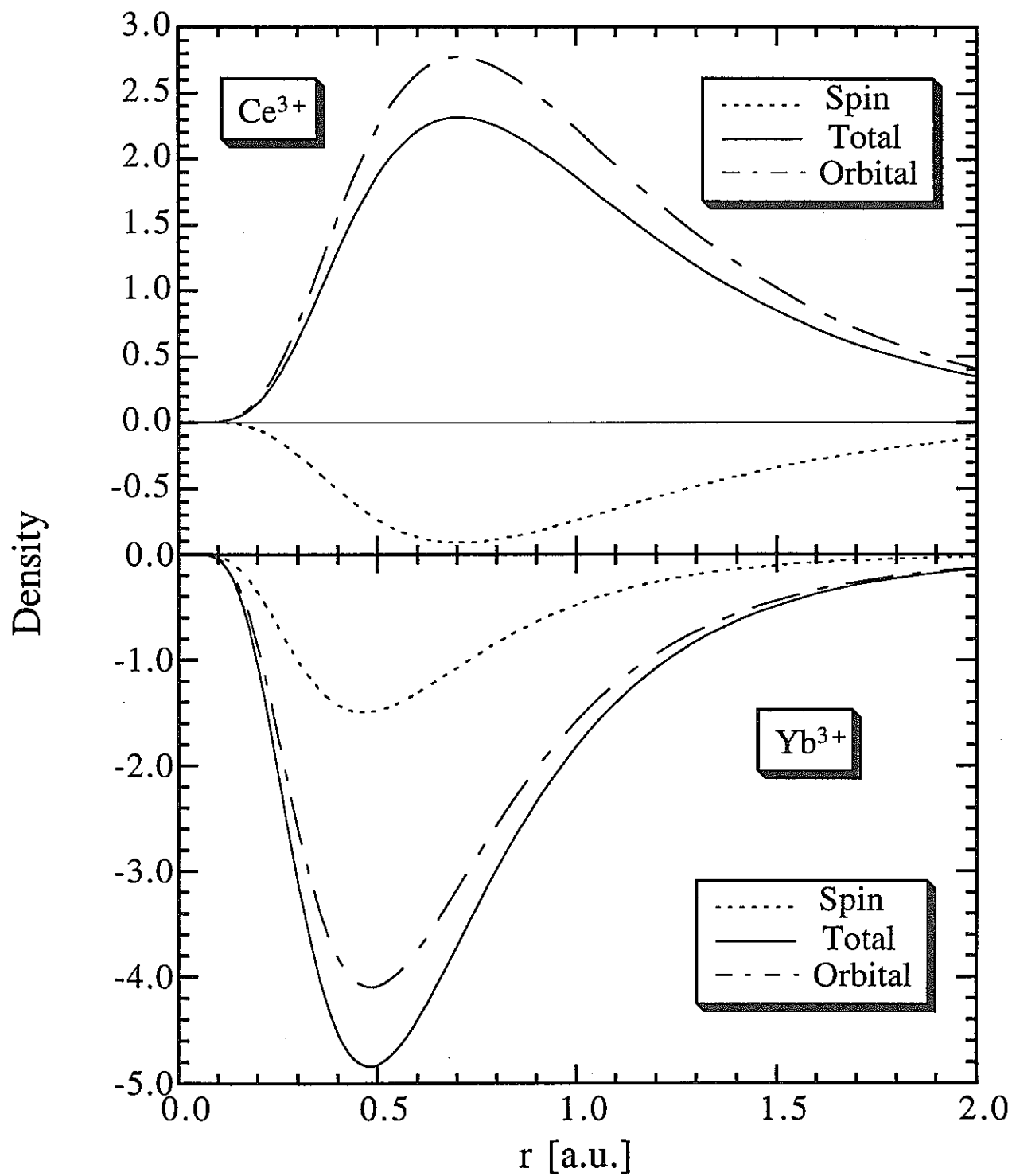


図8. Ce^{3+} 及び Yb^{3+} イオンに対する全角運動量密度、全スピン角運動量密度、全軌道角運動量密度。

謝辞

本研究を行うに当たり、炭化ウランの変分 RAPW 法計算について御協力いただいた眞榮平孝裕氏（新潟大学大学院自然科学研究科 D1）に深く感謝いたします。また、変分 APW 法の議論をいただいた家富洋氏（新潟大学理学部助教授）に心より感謝いたします。相対論的電流及びスピン密度汎関数理論について活発な議論及び協力をいただいた樋口雅彦氏（東北大学大学院理学研究科助手）に深く感謝いたします。