

# 相対論的バンド理論による電子状態と磁性

東北大学大学院理学研究科物理学専攻 山上 浩志<sup>1</sup>

## 概要

相対論は高エネルギーの分野だけではなく、物質の世界でもさまざまな顕著な効果を与えている。原子核の近傍に束縛されたランタノイドやアクチノイド系化合物の  $4f$  及び  $5f$  軌道には、相対論的效果が強く働き、電子状態や電子分布に特徴的な変化を生み出す。さらに、その変化は外殻の広がった伝導電子にも影響を及ぼし、固体のエネルギーバンド構造に反映する。よく知られた相対論的效果のひとつにスピン・軌道相互作用がある。この効果は広がった電子分布をもつ半導体の  $p$  バンドにも重要な補正をもたらす。このように相対論的效果は局所的な電子分布をもつ  $f$  軌道に特有なものではなく、固体電子論の一般的な効果としてみなすことができる。また、磁性体の磁気的性質に関してもスピン・軌道相互作用を媒介としたスピンの自由度による軌道の自由度の制御に対する処方箋を与える。

このサブゼミでは、固体の電子構造の第一原理計算として相対論的スピン分極密度汎関数理論とディラックの相対論的1電子方程式を基礎においたバンド理論の定式化、及びそれにより解明される電子構造の特性を紹介する。ド・ハース-ファン・アルフェン効果から得られたフェルミ面の形状や角度分解光電子分光によるバンド構造の分散が自己無撞着相対論的バンド計算によりはじめて説明できる場合が多い。いくつかの化合物に関する解析結果を紹介する。 $f$  電子系の磁性化合物は、多くの場合、軌道モーメントがスピンモーメントよりも大きいため、 $3d$  電子系とは対照的に  $f$  電子系の磁性は軌道モーメントが支配的である。相対論的アプローチによるスピン及び軌道モーメントの基本的な性質を説明するとともに、ノンコリニアな磁気構造をもつ化合物に対する相対論的バンド理論の一般化にもふれる。

## 第1節.

## はじめに

物質の特性、特に固体における電子物性はその電子状態を基本にして理解できる。バンド理論は固体の電子状態を記述する基本的な考え方・方法を与える。現実の結晶構造を考慮した電子状態の計算にはコンピューターによる数多くの数値計算方法や工夫が必要であるために、計算物理の一つの分野とみなすことができる。現在のバンド理論の特色は、原子の種類などの少ないパラメーターを指定するだけで固体の電子状態を決める第一原理計算を行うことである。これから導かれるいくつかの物理量は実験の観測量と定量的に比較することができる。そのため、計算で使う基本的方程式などに含まれている物理の正当性を判定できると共に、さらなる理論の改良の情報や新しい物理を提供してくれる。

ここで、完全周期性をもつ固体の電子状態の第一原理計算はまず以下の二つの基本原理のもとで成り立っている。

1. 固体を構成する原子核と電子のなかで、原子核の運動による電子系への効果は断熱的に取り扱うことができ（ボルン・オッペンハイマー近似）、原子核及びそれに束縛されたコア電子から定義されたイオン系とそれ以外の価電子系の満たす方程式を分離する。
2. 基底状態における固体は原子が規則的に周期的に並び、よく知られたブロッホの定理から結晶の全体の電子状態は一つの単一格子での電子状態の計算に簡約される。

このサブゼミでは、固体の電子状態を求めることは、クーロン相互作用による多電子系としての多体効果を考えること、結晶構造や波動関数の重なりと混成によるバンド効果を求めること、ディラックの相対論的方程式から生じる相対論的效果の要素から構成されているものとする。固体の電子状態を第一原理的な手法で計算するには、まず多電子系の取り扱いに何らかの原理・方法が必要である。その基本原理を密度汎関数法におく。バンド理論による計算と言えば、ほとんど密度汎関数法を基礎にしている。この原理は多電子系における基底状態の全エネルギーは電子密度  $n(\mathbf{r})$  の汎関数により決められるというもので、それから定義される1電子方程式は現実の複雑な系の電子状態を簡便な形で計算することができ、かつ実際に多くの系の電子状態やさまざまな物理量の計算に応用されている。(現在ではコンピューターの計算速度の向上により、多電子系の問題を固体の電子構造の特性を考慮しながら計算する研究が進められているが、ここで取り扱う主題を超えるので取り扱わない。)  $3d$  の遷移金属などの磁性体に対しては、電子スピンによる分極効果を含むように拡張され、その全エネルギーは自由度が増えたことに対応して電子密度と磁化密度の汎関数<sup>2</sup>として定義される。

相対論は高エネルギー物理学に特有の現象と考えられているが、固体の電子状態においても重要な変化を与える。固体中の電子は大きな原子核、及び遠心力ポテンシャルの競合により原子核のまわりに束縛される。そのため、光の速度に匹敵するぐらいに電子の運動エネルギーが大きくなり、相対論的效果が固体中の電子に働く。この原子核のまわりの束縛領域で相対論的效果が顕著であるが、内側の波動関数の変化がクーロン相互作用を通して外側に広がった電子状態に対しても無視できない影響を生じる。さらに、相対論的な枠組みはスピン分極はスピン・軌道作用を媒介とした軌道

<sup>1</sup>e-mail address : yamagami@cempt01.phys.tohoku.ac.jp

<sup>2</sup>この定義はアップとダウンスピン密度として定義することと等価である。

自由度の制御に対する処方箋を与える。有限な軌道モーメントをもつ磁性体の磁気的性質を理論的に計算するためには重要である。

固体の電子状態の第一原理計算法として、このような相対論的効果やスピン分極及び軌道分極効果を含むバンド理論の定式化とそれにより解き明かされた電子構造の特性を紹介する。密度汎関数法を相対論的スピン分極系に拡張し、これを内部磁場により  $j = l \pm 1/2$  の状態で結合したディラックの相対論的1電子方程式を導入する。電子状態や磁性を決める基本的方程式とする。周期律表での4f軌道を含むランタノイド系や5f軌道を含むアクチノイド系の孤立原子系の計算から、その方程式に含まれる相対論的効果や磁気的性質を明らかにする。特に磁気的性質で注目する点は自己無撞着な計算からそれぞれのイオンの基底状態の全軌道角運動量  $L$  と全スピンモーメント  $S$  がフント則に従うことが導かれることである。次に、その方程式を基にしたバンド理論の定式化を解説する。ここでは、相対論的スピン密度汎関数法を基にしたバンド理論のひとつであるスピン分極した相対論的LAPW法を紹介し、さらにスピン量子化軸が一定にそろっていないノンコリニアな磁気構造をもつ化合物に対しても計算できるバンド理論の拡張にもふれる。相対論的バンド分散が自己無撞着な計算により求められる。金属であれば、その分散は固体の種類に依存したさまざまな形状をもつフェルミ面を作る。ド・ハース-ファン・アルフェン(dHvA)効果による測定はこの形状を定量的に比較できる実験のひとつである。最近の高分解の光電子分光の測定により、フェルミ準位以下のバンド分散の様子が鮮明に観測され、相対論的バンド構造によりはじめて解き明かされる場合もある。相対論的バンド理論による3d電子系のBCC鉄といくつかのウラン化合物における最近の計算結果を紹介する。中性子回折の測定から観測される磁気モーメントの比較により、スピン分極した相対論的バンド理論の到達点の現状を示す。

第2節では相対論的バンド理論の基本的理論である相対論的密度汎関数法を導入する。第3節で、相対論的スピン密度汎関数法から導出される1電子方程式による相対論的効果、電子状態や波動関数の性質、磁気的性質を原子とイオン状態の計算結果により詳しく解説する。第4節では、相対論的バンド理論においてスピン分極の生じた場合の相対論的LAPW法を紹介する。さまざまな磁気秩序をもつ化合物の電子状態と磁気モーメントの計算ができるように、その相対論的バンド理論をノンコリニアな系へ拡張するための理論を紹介する。最後の第5節で実際のバンド計算から得られた電子状態と磁性についての最近の結果を紹介する。

## 第2節.

## 相対論的密度汎関数法

Rajagopal と Callaway の論文 [1] に従い、外部のスカラーポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  と外部磁場  $\mathbf{B}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) (= \nabla \times \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}))$  の下で相互作用している電子系を記述するスピン分極した相対論的1電子方程式を導出する。量子電気力学の形式において、相対論的ハミルトニアン  $\hat{H}$  は4成分の電流演算子 ( $\hat{n}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})$ ) により記述することができ、その基底状態の平均エネルギー  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  は場の演算子  $\hat{\psi}(\mathbf{r})$  を用いて次のように記述される。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) \right]. \quad (1)$$

その際、電子密度  $n(\mathbf{r})$  と電流密度  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  はそれぞれ

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (2)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) c \beta \boldsymbol{\alpha} \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (3)$$

と定義される。 $\boldsymbol{\alpha}$  と  $\beta$  は標準的なディラックの  $4 \times 4$  の行列演算子を表す [2, 3]。ここで、 $\hat{H}_0$  は相対論的運動エネルギー、電子系のクーロン相互作用、輻射場のエネルギー、電子と横成分の輻射場との相互作用からなる内部の相対論的ハミルトニアンを意味する。Hohenberg-Kohn の定理 [4, 5] がこの形式に一般化され、次の2つの定理が証明された [1, 7]。

- すべての基底状態の性質は4成分の電流密度の一義的な汎関数で表される。
- 全エネルギーは外部場に関連して基底状態の密度で最小になる。

電流密度は Gordon 分解 [10] により実際の観測可能な物理量に分解することができる。数学的には電流のようなベクトル量を2階のテンソルとスカラーの導関数の量に分けることを意味する。非相対論的極限では、この2階テンソルに関してはスピン密度の外積を、スカラーに関しては3次元の電流密度に対応する。その結果として、基底状態のエネルギーの表式は

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \mathbf{m}_s(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{J}_{\text{orb}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right], \quad (4)$$

となる。スピン磁化密度  $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$  は  $\mu_B$  の単位で次のように定義される。

$$\mathbf{m}_s(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \beta \sigma \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (5)$$

ただし、 $\sigma$  はパウリ行列である。 $\mathbf{J}_{\text{orb}}(\mathbf{r})$  は軌道電流を表し、それは次のように定義される。

$$\mathbf{J}_{\text{orb}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \beta \hat{\mathbf{p}} \hat{\psi}(\mathbf{r}) + [\beta \hat{\mathbf{p}} \hat{\psi}(\mathbf{r})]^\dagger \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (6)$$

ここで、 $m$  は静止質量で、 $\hat{\mathbf{p}}$  は外部からの輻射場と内部の輻射場の横成分から作られるスカラーポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  を含む運動量演算子  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla - e\mathbf{A}(\mathbf{r})/c$  である。考えている基底状態が定常状態であるために、スピンに属する分極の時間に関する微分項は基底状態のエネルギーに寄与しないために、式(4)からその項を省いてある。

密度汎関数法に従い、 $\hat{H}_0$  の期待値  $\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle$  は1電子ディラックハミルトニアン  $\hat{H}_s$

$$\hat{H}_s = \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - I)mc^2) \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

を用いて、

$$\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_s | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}_s(\mathbf{r})], \quad (8)$$

と書かれる。そこで、 $c$  は光の速度 ( $= 274.072$ )、 $\mathbf{p}$  は運動量演算子、 $I$  は  $4 \times 4$  の単位行列を意味する。式(8)の第2項目はハートリーエネルギー、その他のエネルギーは交換・相関エネルギー  $E_{\text{xc}}$  として第3項目に示している。軌道分極による観測可能な物理量として、軌道密度

$$\mathbf{m}_\ell(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \beta \hat{\ell} \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (9)$$

を考察することができる。ただし、 $\hat{\ell}$  は  $\hat{\ell} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  の軌道角運動量演算子を意味する。この分極効果が交換・相関エネルギーにあらわな影響を及ぼしているならば、 $E_{\text{xc}}$  は  $n(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{m}_\ell(\mathbf{r})$  の汎関数で記述される。バンド計算のコミュニティーではこの軌道分極効果を現象論的に取り込んだ計算が行われている [6]。しかし、 $n(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$  以外の関数を用いて  $E_{\text{xc}}$  のあらわな表式が現在のところ存在しないので、式(8)の  $E_{\text{xc}}$  では  $n(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$  の汎関数として理論を展開する。その他の汎関数を用いた一般化は可能であり、特に軌道電流などによる展開は興味深い [7, 8, 9]。

式(4)のエネルギーを  $N$  電子系を保つような束縛条件、

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N, \quad (10)$$

の下で場の演算子  $\hat{\psi}(\mathbf{r})$  の基底関数  $\varphi_i(\mathbf{r})$  に関して変分を行うと、

$$\left[ \hat{H}_{\text{SPD}} - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{e}{c} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta \mathbf{J}_{\text{orb}}(\mathbf{r}')}{\delta \varphi_i^\dagger(\mathbf{r}')} \cdot \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}'), \quad (11)$$

のような1電子ディラック方程式が得られる。ここで、 $\hat{H}_{\text{SPD}}$  はスピン分極したディラックハミルトニアン、

$$\hat{H}_{\text{SPD}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - I)mc^2 + V(\mathbf{r}) + \beta \sigma \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

であり、 $V(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  はそれぞれスカラーポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}_s(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (13)$$

と磁場

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{m}_s]}{\delta \mathbf{m}_s(\mathbf{r})}, \quad (14)$$

で定義される。式(11)の最後の項は Eschrig [7] により詳しく調べられ、それは非局所的な反磁場効果を表している。この項を小さいとして無視すると、式(11)は MacDonald と Vosko [11] により提案された局所的なスピンのみのディラック方程式を導く。

外部磁場が  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  として一様な場であるならば、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = (\mathbf{B}_{\text{ext}} \times \mathbf{r})/2$  と関係付けることができ、式 (11) は次のような局所的な方程式に簡約することができる、

$$\left[ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - I)mc^2 + V(\mathbf{r}) + \beta \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) + \beta \hat{\ell} \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} + \frac{e^2}{4mc^2} (\mathbf{B}_{\text{ext}} \times \mathbf{r})^2 - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (15)$$

$\hat{\ell}$  は軌道角運動量演算子を意味する。この導出において、内部の輻射場からの寄与は小さいものと仮定して、 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  を  $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  と置き換えた。重要な点は外部磁場  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  がない場合、 $E_{\text{xc}}$  が  $n(\mathbf{r})$  や  $m_s(\mathbf{r})$  の汎関数で定義されているかぎり、スピンのみのディラック方程式から自発磁化を持つ系の基底状態が決定される。

式 (8) で定義された  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), m_s(\mathbf{r})]$  の厳密な表式は与えられていないので、通常は局所密度近似

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), m_s(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), m_s(\mathbf{r})], \quad (16)$$

を使い、式 (13) のスカラーのポテンシャルや式 (14) の内部磁場の式を導く。その際、 $\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), m_s(\mathbf{r})]$  は密度  $n(\mathbf{r})$  とスピン磁化密度  $m_s(\mathbf{r})$  に関する一様な電子ガス系での 1 粒子あたりの交換・相関エネルギーの表式で置きかえる。交換・相関ポテンシャルにおける相対論的補正は量子電磁気学を基に調べられている [11, 12, 13, 14, 15]。交換・相関ポテンシャルの相対論的補正は光の速度  $c$  と密度パラメータ  $r_s (= (3/4\pi)^{1/3} n(\mathbf{r})^{-1/3})$  に対して  $c^{-2}$  と  $r_s^{-3}$  に比例することがわかっている [14, 15]。原子や固体における電子密度では、運動エネルギーに含まれる相対論的效果と比べて無視できるほど小さいので、実際の電子状態の計算では非相対論で見積もられた交換・相関ポテンシャルがよく使われる。いくつかの交換・相関エネルギーの表式が  $\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), m_s(\mathbf{r})]$  の導出に依存して提案されているが、ここでは von Barth と Hedin[16] による交換・相関ポテンシャルの表式を使うことにする。

### 第 3 節.

### 孤立原子系での相対論的效果と磁気的性質

前の節で説明したスピン分極した相対論的方程式を孤立原子系に適用して、それから得られる相対論的效果と磁気的性質を明らかにしておく。特に、4 f 及び 5 f 軌道について話を限定しておくことにする。

#### §3.1 動径波動方程式

固体での  $f$  軌道は、大きな原子核ポテンシャルの引力の効果と遠心力ポテンシャルのつりあいによる束縛効果により、孤立原子系と同様に原子核近傍に大きな分布をもつ。そのために、 $f$  電子系の磁気的性質は局所的で、かつ原子のような孤立系の性質をかなりもっている。相対論的效果における 1 次効果は光の速度に反比例する微細構造因子  $\alpha$  の二乗に比例しているため、直接的な相対論的效果は大きな電子密度のところでは主要な寄与をもたない。そのため、 $f$  電子の孤立原子系における相対論的效果と磁気的性質を紹介することで、これらによる定量的な効果を明らかにしておくこと。最初に、孤立原子系の場合の動径波動方程式を導く。

式 (13) の外部のスカラーポテンシャルを原子核の中心力ポテンシャルに置き換えることにより、その波動関数の満たす空間は球対称となり、式 (13) の方程式は動径方向の微分方程式に簡単化することができる。内部磁場の効果に問題を集中したので、外部磁場を  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  をゼロと置き、スピンの量子化軸を  $z$  方向に設定しておく。スピン分極した場合のスピンと軌道の角度成分を表現する基底関数として、磁場のない 1 電子ディラック方程式のスピン・軌道対称性を正しく表現するスピン-軌道角度関数  $\chi_\kappa^\mu$  を使う。それはスピン関数  $\chi(m)$  と球面調和関数  $Y_\ell^m(\hat{r})$  の線形結合により、

$$\chi_\kappa^\mu = \sum_{m=\pm 1/2} C(\ell \frac{1}{2} j : \mu - m, m) Y_\ell^{\mu-m}(\hat{r}) \chi(m) \quad (17)$$

で定義される [3]。その結合係数  $C(\ell \frac{1}{2} j : \mu - m, m)$  はクレブシュ-ゴルダン係数である。スピンの依存したポテンシャルにより全角運動量  $j$  の  $z$  成分  $\mu$  とパリティが同じ動径波動関数の間で結合が起こる。近似をして、同じ軌道角運動量  $\ell$  をもつ異なった 2 つの  $j = \ell \pm \frac{1}{2}$  状態、又は  $\kappa$  量子数 [3] で  $\kappa = +\ell$  and  $-\ell - 1$  の間での相互作用を考慮する。この近似では  $1/c^2$  の次数の項<sup>3</sup>を無視したことになる [17, 18, 19, 20]。

<sup>3</sup>Jenkins らはそれを越えた次数での結合を含めた 1 サイトでの散乱理論を展開した [21]。

この場合の相対論的波動関数は次のように定義される：

$$\varphi_{\ell\mu}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\kappa,\mu}^{\alpha}(r) \chi_{\kappa}^{\mu} + g_{-\kappa-1,\mu}^{\alpha}(r) \chi_{-\kappa-1}^{\mu} \\ i f_{\kappa,\mu}^{\alpha}(r) \chi_{-\kappa}^{\mu} + i f_{-\kappa-1,\mu}^{\alpha}(r) \chi_{-\kappa-1}^{\mu} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

ここで、相対論的電子論では動径波動関数  $g_{\kappa,\mu}^{\alpha}(r)$  や  $g_{-\kappa-1,\mu}^{\alpha}(r)$  を波動関数の大きい成分と言ひ、動径波動関数  $f_{\kappa,\mu}^{\alpha}(r)$  や  $f_{-\kappa-1,\mu}^{\alpha}(r)$  を小さい成分と呼ぶ。非相対論的極限 ( $c \rightarrow \infty$ ) では、小さい成分は大きい成分の導関数の性質をもっている。スピン分極した結合ディラック (spin-polarized coupled Dirac:SPCD) 方程式はリュードベルク単位 ( $\hbar = 1, m = 1/2, e^2 = 2, c = 274.072$ ) を使い  $\kappa$  量子数で次のように記述される。

$$\left[ \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right] g_{\kappa}^{\alpha}(r) - \left[ 1 + \frac{E^{\alpha} - V(r) + B(r) \sigma_{-\kappa,-\kappa}^{\mu}}{c^2} \right] c f_{\kappa}^{\alpha}(r) = 0, \quad (19)$$

$$\left[ \frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] c f_{\kappa}^{\alpha}(r) + \left[ E^{\alpha} - V(r) - B(r) \sigma_{\kappa,\kappa}^{\mu} \right] g_{\kappa}^{\alpha}(r) - B(r) \sigma_{\kappa,-\kappa-1}^{\mu} g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) = 0, \quad (20)$$

$$\left[ \frac{d}{dr} - \frac{\kappa+1}{r} \right] g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) - \left[ 1 + \frac{E^{\alpha} - V(r) + B(r) \sigma_{\kappa+1,\kappa+1}^{\mu}}{c^2} \right] c f_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) = 0, \quad (21)$$

$$\left[ \frac{d}{dr} + \frac{\kappa+1}{r} \right] c f_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) + \left[ E^{\alpha} - V(r) - B(r) \sigma_{\kappa,\kappa}^{\mu} \right] g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) - B(r) \sigma_{-\kappa-1,\kappa}^{\mu} g_{\kappa}^{\alpha}(r) = 0. \quad (22)$$

動径波動関数の  $\mu$  依存性はここでは省略して書いてある。 $V(r)$  は式 (13) の球対称なスカラーポテンシャルで、 $B(r)$  は式 (14) の交換・相関エネルギーから導出された内部磁場の  $z$  成分を表す。式 (19)-(22) で使われた係数  $\sigma_{\kappa,\kappa'}^{\mu}$  はパウリのスピン行列の  $z$  成分  $\sigma_z$  における  $\{\kappa\mu\}$  状態と  $\{\kappa'\mu'\}$  状態との間の結合の大きさを表す。その関係は

$$\langle \chi_{\kappa}^{\mu} | \sigma_z | \chi_{\kappa'}^{\mu'} \rangle = \sigma_{\kappa\kappa'}^{\mu} \delta_{\mu\mu'} = \begin{cases} -u_{\kappa\mu} & \text{for } \kappa' = \kappa \\ -\sqrt{1 - u_{\kappa\mu}^2} & \text{for } \kappa' = -\kappa - 1 \end{cases}, \quad (23)$$

として定義される。ただし、付加的なパラメーター  $u_{\kappa\mu}$  は

$$u_{\kappa\mu} = \frac{\mu}{\kappa + \frac{1}{2}}, \quad (24)$$

である。 $\{\ell\mu\}$  状態の動径波動関数とそのエネルギー  $E^{\alpha}$  は二つの  $\kappa$  と  $-\kappa-1$  の部分状態に関する結合方程式から与えられる。その指標  $\alpha$  は  $\{\ell\mu\}$  状態に関する 2 つの異なった解を表す。 $\mu = |\ell + 1/2|$  の場合において、式 (20) と (22) の左辺の最後の項が  $\sigma_{\kappa,-\kappa-1}^{\mu} = \sigma_{-\kappa-1,\kappa}^{\mu} = 0$  により存在しないので、 $\kappa$  と  $-\kappa-1$  の部分状態は分離する。この場合、式 (19) と (20) の (i) と式 (21) と (22) の (ii) との 2 組の結合方程式が同じ独立した方程式となる。結果として、 $\kappa = -\ell - 1$  の解が  $\mu = |\ell + 1/2|$  の解に対応する。たとえば、すべての  $\{\ell\mu\}$  状態において 2 つの最後の項が存在しない場合、(i) は  $\alpha = \kappa$  の解を与え、(ii) の解は  $\alpha = -\kappa - 1$  に対応する。つまり、 $\ell = 3$  の  $f$  軌道では一つが  $j = 5/2$  の解を与え、もう一方が  $j = 7/2$  の解を与えることになる。そのような方程式をスピン分極した非結合ディラック (spin-polarized decoupled Dirac:SPDD) 方程式と呼ぶことにする。

$\mu = |\ell + 1/2|$  以外が結合している場合、 $\alpha$  の指標は  $(g_{\kappa}^{\alpha}(r), f_{\kappa}^{\alpha}(r))$  と  $(g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r), f_{-\kappa-1}^{\alpha}(r))$  で表される部分波動関数の結合と反結合の状態で識別することができる。その 2 組の波動関数の結合の強さと性質はそれぞれ次のパラメーターで調べることができる：

$$\eta_{\alpha} = \text{Sign} \left[ \int_0^{\infty} dr (g_{\kappa}^{\alpha}(r) g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r) + f_{\kappa}^{\alpha}(r) f_{-\kappa-1}^{\alpha}(r)) \right], \quad (25)$$

と

$$\zeta_{\alpha} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dr (g_{\kappa}^{\alpha}(r)^2 + f_{\kappa}^{\alpha}(r)^2), \quad (26)$$

である。ただし、 $N$  は規格化因子

$$N = \int_0^{\infty} dr (g_{\kappa}^{\alpha}(r)^2 + f_{\kappa}^{\alpha}(r)^2 + g_{-\kappa-1}^{\alpha}(r)^2 + f_{-\kappa-1}^{\alpha}(r)^2), \quad (27)$$

を意味する。式 (25) の  $\text{Sign}$  は引き数の符号 ( $= \pm 1$ ) を表す関数である。パラメーター  $\eta_{\alpha}$  は結合状態に対して 1 であり、反結合状態に対して  $-1$  となる。もう一つのパラメーター  $\zeta_{\alpha}$  は全体の波動関数の中に  $\kappa$  の部分状態が含まれる比率を表す。原子やイオンの計算では、原点と無限で状態密度が存在しないという境界条件で式 (19)-(22) を数值的に解く。

与えられたポテンシャルに対するエネルギー固有値と波動関数が求まったならば、電荷密度  $n(r)$  と磁化密度  $m_s(r)$  はそれぞれ

$$n(r) = \sum_{nl\nu\alpha} W_{nl\nu\alpha}^{\alpha} (g_{\ell}^{n\mu;\alpha}(r)^2 + f_{\ell}^{n\mu;\alpha}(r)^2 + g_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2 + f_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2), \quad (28)$$

と

$$m_s(r) = \sum_{nl\nu\alpha} W_{nl\nu\alpha}^{\alpha} (g_{\ell}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \sigma_{\ell,\ell}^{\mu} - f_{\ell}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \sigma_{-\ell,-\ell}^{\mu} + g_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \sigma_{-\ell-1,-\ell-1}^{\mu} - f_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \sigma_{\ell+1,\ell+1}^{\mu} + 2g_{\ell}^{n\mu;\alpha}(r)g_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)\sigma_{\ell,-\ell-1}^{\mu}), \quad (29)$$

の表式を使って計算することができる。上の式はそれぞれ式(2)の  $n(r)$  と式(5)の  $m_s(r)$  の  $z$  成を動径方向に射影したものである。ここで、 $W_{nl\nu\alpha}^{\alpha}$  ( $=1$  又は  $0$ ) は  $\{nl\nu\alpha\}$  状態の占有重み因子を意味し、原理的には全エネルギーが系の全電子数

$$\sum_{nl\nu\alpha} W_{nl\nu\alpha}^{\alpha} = Z - N_{ion}, \quad (30)$$

の下で最小になるように決められる。ただし、 $N_{ion}$  はイオン化の数である。求まった  $n(r)$  と  $m_s(r)$  を使い、次のポテンシャルが計算される。入力したポテンシャルが計算で出力したポテンシャルとある可容範囲内で一致するまでこれを繰り返すことにより自己無撞着な解を求める。収束したポテンシャルからエネルギー準位が最終的に決まる。実際の計算方法は文献 [22, 23] を参考にしてもらいたい。

### §3.2 相対論的補正項と相対論的効果

次に式(19)-(22)のSPCD方程式に含まれる相対論的効果について話を進める。まず、磁気的な相互作用による効果を除き、原子核ポテンシャルと電子間相互作用による相対論的補正項の性質を明らかにしておく。 $B(r)$  を恒等的にゼロにすると、上記で説明したように、二組の独立した連立方程式になる。量子数を考慮すれば、一つの連立方程式を用いて計算すれば、すべての状態を記述することができるので、式(19)と(20)の  $g_{\kappa}(r)$  と  $f_{\kappa}(r)$  を使うことにする。この連立方程式から、 $f_{\kappa}(r)$  の動径方程式を消去し、微細構造因子の二乗  $\alpha^2$  を摂動パラメーターとして展開して1次までの  $g_{\kappa}(r)$  に対する波動方程式を導く、

$$[H_0 + H_m + H_D + H_{so}] g_{\kappa}(r) = E g_{\kappa}(r). \quad (31)$$

左辺の  $H_0$  は非相対論のシュレディンガー方程式に対応する動径方向のハミルトニアンを表し、残りの3つのハミルトニアン  $H_m$ 、 $H_D$ 、 $H_{so}$  は  $H_0$  に対する相対論的補正項である。 $H_m$  は速度による質量の変化に関する相対論的項で、質量-速度補正と呼ばれ、

$$H_m = -\frac{\alpha^2}{4} (E - V(r)), \quad (32)$$

で定義される。この補正はすべて軌道に対して負の値をもつ。 $H_D$  はダーウィン項と呼ばれ、

$$H_D = -\frac{\alpha^2}{4} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} \quad (33)$$

と書かれる。この補正項は、 $V(r) = -2Z/r$  のような球対称ポテンシャルでの計算からわかるように、 $\ell \neq 0$  の軌道からの寄与は存在せず、より一般的なポテンシャルでも小さな値しか与えない。そのために、ダーウィン補正は  $s$ -シフトとも呼ばれる。最後に、 $H_{so}$  はスピン・軌道相互作用を示し、次のような式で書かれる。

$$H_{so} = -\frac{\alpha^2}{4} (\kappa + 1) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (34)$$

$\ell \neq 0$  の軌道に働き、量子数  $\kappa$  ( $= -s(j+1/2)$ ,  $s = \pm 1$ ) の定義から、 $j$  の値に対して2つの異なるエネルギーを与える。つまり、 $\ell = 3$  の  $f$  軌道に対して  $j = 5/2$  と  $j = 7/2$  の二つのエネルギーに分裂することを意味する。これらの補正項から注目することは、全体の相対論的補正は負であることである。エネルギーにおいて、すべての軌道は束縛する方向に修正されることを表している。

次に、上の相対論的補正項の振る舞いを踏まえて  $B(r) = 0$  の場合での式(19)と(20)の自己無撞着な計算から得られる結果を紹介する。図1は周期律表の中でアクチナイド系列と呼ばれる  $5f$  軌道の占有状態をもつ中性原子の  $5f$ 、 $6d$ 、

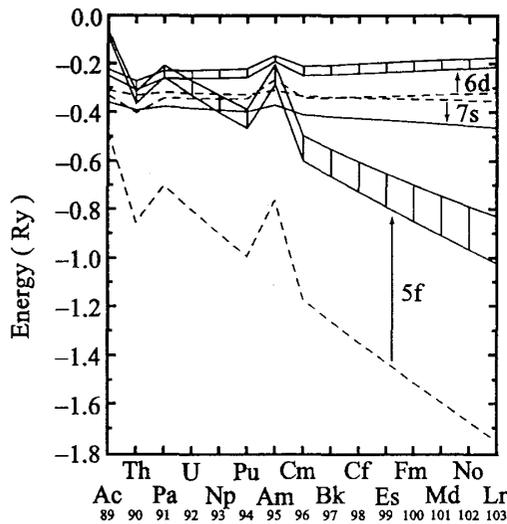


図 1: 相対論的エネルギー・シフト。アクチノイド系列の中性原子における 5f、6d、7s 軌道のエネルギー準位を示す。実線は相対論による計算結果で、破線は非相対論による計算結果を表す [24]。

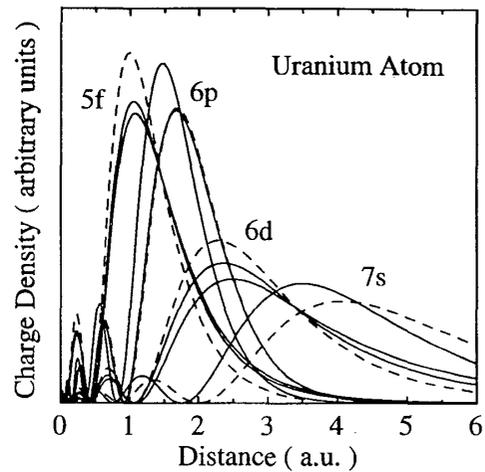


図 2: ウラン原子の 5f、6p、6d、及び 7s の電子密度分布と相対論的效果。実線はディラック方程式による自己無撞着な計算による結果で、点線はシュレディンガー方程式による計算結果を表す [24]。

7s 軌道のエネルギー準位をプロットしたものである。実線は相対論的計算による結果を示し、破線は非相対論的計算による。この図で実線の 5f や 6d の結果にはスピン・軌道分裂による 2 つのエネルギー準位が存在し、その大きさと変化は縦棒の長さによって示してある。

図 1 の 7s 軌道のエネルギー準位に目を向けると、相対論的效果により束縛エネルギーが強くなるが見られる。一方、5f や 6d 軌道のエネルギーはそれとは反対に高くなる。これは前に注意した相対論的補正項から予測されるものとは異なる。このような相対論的エネルギー・シフトはそれぞれの軌道の電子分布の位置の違いと自己無撞着な計算により引き起こされた効果から説明できる。図 2 では中性ウラン原子の外殻電子 (5f、6p、6d、7s) に対する電子密度分布を示した。破線は非相対論的計算による電子密度分布を示し、実線は相対論による計算結果である。s 電子の分布は原子核近傍で有限な値をもつため、相対論的補正項により 7s 軌道に対する束縛エネルギーが強くなる。それに対応して、図 2 の実線の 7s は原子核の方向に移動している。この相対論的収縮効果は、核の近傍に大きな分布をもつ内殻電子にも同様な効果を与える。7s 電子と内殻電子の電子分布の空間的な収縮は比較的外側に電子分布の中心が存在する 5f や 6d 電子に対して原子核からの引力ポテンシャルを遮蔽するように働く。この相対論的遮蔽効果により、図 2 において 5f、6p、6d の電子分布が広がり、図 1 のエネルギー準位では 5f と 6d のエネルギーが高くなる。

ここでアクチノイド系列の原子の違い、言い換えれば 5f 軌道の占有数の違いによるエネルギーの変化について書き加えておく。図 1 で Th と Am 原子のところで 5f 軌道のエネルギーに大きな変動が見られるが、5f 軌道の占有数の違いによるものである。この系列での 5f 占有数の順番から Th は  $5f^1 6d^1$  であるところ、 $5f^0 6d^2$  と計算している。5f の過少占有に対する 6d 軌道のエネルギーの変化は小さいので、 $5f^1$  から f 電子を 1 個取り去るときに要するエネルギーを表す。同様に、Am に対しては  $5f^6$  から電子を 1 個加えたときのエネルギーを表す。さらに、5f 軌道の占有数の増加に伴い 5f 軌道のエネルギーは、Th と Am 原子での振る舞いを除き、次第に下がっている。その変化から 5f 電子 1 個あたり約 3eV の束縛エネルギーを得ることを表している。5f 軌道のエネルギー準位の変化はイオン半径の収縮を表現している<sup>4</sup>。

### §3.3 SPCD 方程式のエネルギー準位と波動関数の性質

式 (19)-(22) による SPCD 方程式の磁気的性質の説明にはいる前に、SPCD 方程式の自己無撞着な計算から得られるエネルギー準位と波動関数の性質をまず紹介する。式 (19)-(22) で  $\sigma_{\kappa, \kappa'}$  が存在するために、エネルギー準位は  $\mu$  状態

<sup>4</sup>4f 軌道を含むランタノイド系列にもイオン半径の収縮が観測され、これをランタノイド収縮と呼ぶ。

$\mu$	${}_{90}\text{Th}^{3+}$			${}_{92}\text{U}^{3+}$			${}_{94}\text{Pu}^{3+}$		
	energy	$\eta_\alpha$	$\zeta_\alpha$	energy	$\eta_\alpha$	$\zeta_\alpha$	energy	$\eta_\alpha$	$\zeta_\alpha$
5/2	-1.7932	1	0.977	-2.0425	1	0.945	-2.2665	1	0.932
3/2	-1.7903	1	0.953	-2.0362	1	0.884	-2.2576	1	0.855
1/2	-1.7869	1	0.930	-2.0296	1	0.813	-2.2478	1	0.768
-1/2	-1.7833	1	0.906	-2.0219	1	0.729	-2.2372	1	0.663
-3/2	-1.7791	1	0.885	-2.0130	1	0.621	-2.2250	1	0.531
-5/2	-1.7738	1	0.878	-2.0018	1	0.457	-2.2105	1	0.344
-7/2	-1.7499	0	0.000	-1.9844	0	0.000	-2.1915	0	0.000
-5/2	-1.7418	-1	0.122	-1.9336	-1	0.543	-2.0851	-1	0.656
-3/2	-1.7365	-1	0.115	-1.9226	-1	0.379	-2.0709	-1	0.469
-1/2	-1.7324	-1	0.094	-1.9138	-1	0.271	-2.0590	-1	0.337
1/2	-1.7288	-1	0.070	-1.9062	-1	0.187	-2.0485	-1	0.232
3/2	-1.7256	-1	0.047	-1.8995	-1	0.116	-2.0390	-1	0.145
5/2	-1.7230	-1	0.023	-1.8935	-1	0.055	-2.0303	-1	0.068
7/2	-1.7203	0	0.000	-1.8879	0	0.000	-2.0222	0	0.000

表 1: SPCD 方程式における  ${}_{90}\text{Th}^{3+}$ 、 ${}_{92}\text{U}^{3+}$ 、 ${}_{94}\text{Pu}^{3+}$  の  $5f$  軌道に対するエネルギー準位、 $\eta_\alpha$ 、 $\zeta_\alpha$  の計算値 [22]。

に依存して分裂する。いわゆる内部磁場によるゼーマン分裂を表す。表 1 にアクチノイド系に属する 3 種類の  ${}_{90}\text{Th}^{3+}$ 、 ${}_{92}\text{U}^{3+}$ 、 ${}_{94}\text{Pu}^{3+}$  に対するエネルギー準位、式 (25) の  $\eta_\alpha$  と式 (26) の  $\zeta_\alpha$  の計算結果を示した。この表から、それぞれのイオンでのエネルギーが二つのグループに分類される。 $\eta_\alpha$  の値から、それらのグループは  $\kappa$  と  $-\kappa-1$  状態 ( $j=5/2$  と  $7/2$  状態) の部分波動関数の結合と反結合によって区別されることがわかる。 $\mu=\pm 7/2$  は  $\eta_\alpha$  がゼロであるので非結合状態である。 $\zeta_\alpha$  は全動径波動関数の中に  $j=5/2$  の部分状態の占める構造因子である。表 1 で同じ  $\mu$  をもつ  $\zeta_\alpha$  の和は  $\mu=\pm 7/2$  を除き 1 である。この部分状態の間の交じり合いは自己無撞着な計算の過程において自動的に保たれている<sup>5</sup>。表 1 のそれぞれのイオンに目を向けると、 $\mu$  が  $5/2$  状態から  $-5/2$  状態へ変化するにつれて  $\zeta_\alpha$  の値は 1 より小さく、または 0 より大きくなる方向にずれていき、 $\mu=-5/2$  の状態で結合と反結合のもっとも大きな結合を示す。また、 $\text{Th}^{3+}$ 、 $\text{U}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{3+}$  の間の  $\zeta_\alpha$  を比較すると、より大きな混合状態が  $f$  軌道の占有数の増加に伴って現れている。

これらの傾向は  $4f$  軌道を含むランタノイド系列においても生じている。図 3 において、 $\text{Gd}^{3+}$  の  $\mu=5/2$  の状態に対する  $4f$  動径波動関数を示した。結合状態は (a) に、反結合状態を (b) に示した。実線は  $j=5/2$  の部分動径波動関数であり、破線は  $j=7/2$  のものを意味する。明らかに、結合状態は式 (19)-(22) の二つの波動関数の大きな成分、つまり  $g_\kappa(r)$  と  $g_{-\kappa-1}(r)$  が同じ側に位置し、反結合の場合はその二つの成分がお互いに反対方向にある。一方、小さな成分  $f_\kappa(r)$  と  $f_{-\kappa-1}(r)$  の位置は対応する大きな成分と関連している。つまり、 $j=5/2$  の状態において、大きい成分と小さい成分は同じ側にあり、 $j=7/2$  の状態に対してはそれぞれ異なった側にある。 $j=5/2$  と  $7/2$  の部分状態の分布は  $\zeta_\alpha$  の大きさに対応している。

エネルギー構造におけるスピン分裂やスピン・軌道分裂の依存性を調べるために、磁場のないディラック方程式 (Dirac)、SPDD 方程式 (Decoupled)、SPCD 方程式 (Coupled)、スピン分極したスカラーの相対論的方程式 (SP-Scalar)、磁場のないスカラーの相対論的方程式 (Scalar) の 5 種類の方程式を用いてウラン原子の  $5f$  と  $6p$  軌道のエネルギーを計算した。スカラーの相対論的 (scalar relativistic) 方程式とは、スピン・軌道作用のみを取り除き、その他の速度-質量補正などの相対論的補正項を含む方程式を意味する [25, 26, 27, 28]。 $j=\ell\pm 1/2$  のスピン・軌道分裂した状態を平均化する方法がいくつか提案されていて、ここでは Koelling と Harman[26] の表式を使って計算を行った。計算で得られた  $5f$  と  $6p$  のエネルギー準位は図 4 の (a) と (b) にそれぞれ示してある。そのエネルギーの順番は表 1 で示した  $\mu$  の状態の順番と対応している。図 4 の "Dirac" において、2 つの縮退した準位が存在している。そのエネルギー差はスピン・軌道相互作用の強さ ( $\Delta_{\text{rel}}$ ) を表している。それに対して、"SP-Scalar" での縮退した 2 つの準位の分裂は内部磁場によるスピン分裂を表し、その差は交換相互作用の強さ ( $\Delta_{\text{ex}}$ ) を与える。"SP-Scalar" と "Coupled" のエネルギー構造を比べると、"Coupled" における  $\mu=\pm 7/2$  の間の差は  $\Delta_{\text{ex}}$  の大きさとしてみなされる。"Decoupled" の計算では、スピン・軌道相互作用による  $j=5/2$  と  $7/2$  準位が独立にゼーマン効果による分裂をして、それぞれのエネルギーの分裂間隔は等しくなっている。それゆえ、正常ゼーマン効果を説明する。一方、"Coupled" は異方的なエネルギー分裂をもたらし、異常ゼーマン効果と

<sup>5</sup>これは全角運動量  $J$  が保存することと関連する。

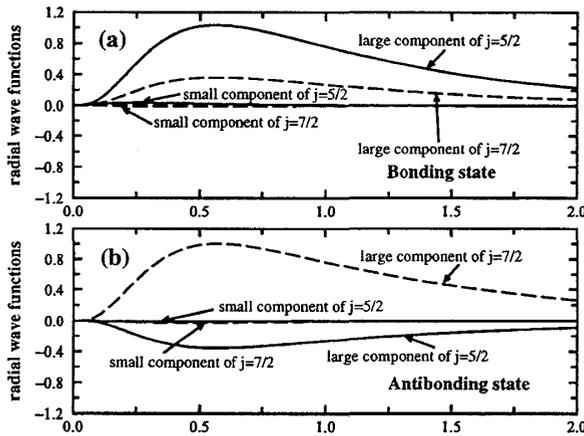


図 3: SPCD 方程式の自己無撞着な計算による  ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$  の  $4f$  動径波動関数。  $j = 5/2$  と  $7/2$  の部分状態の異なる結合に対応して、結合と反結合状態がそれぞれ (a) と (b) で示してある。実線は  $j = 5/2$  の部分波動関数で、破線は  $j = 7/2$  の状態に対応するものです [22]。

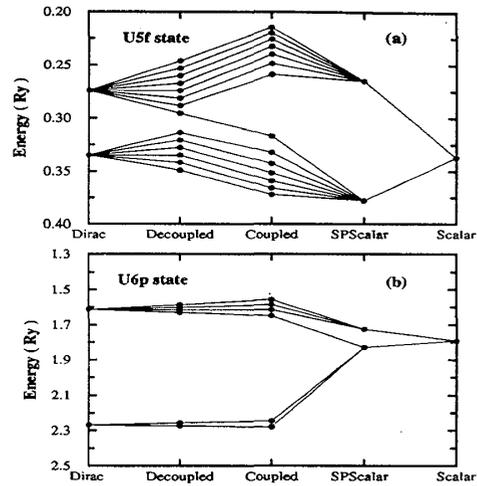


図 4: さまざまな方程式におけるウラン原子の  $5f$  と  $6p$  のエネルギー準位。"Dirac" の記号は磁場のない普通の Dirac 方程式を表し、"Decoupled" は SPDD 方程式を、"Coupled" は SPCD 方程式を、"SP-Scalar" はスピン分極したスカラーの相対論的方程式を、そして "Scalar" は磁場のないスカラーの相対論的方程式を意味する。  $5f$  状態の計算結果は (a) に示し、  $6p$  の結果は (b) に示した [22]。

類似している<sup>6</sup>。

図 4 において注目すべき点は "Coupled" の  $5f$  の準位の分裂は 7 個と 7 個の準位のグループによって分離しているが、  $6p$  準位の分裂は 2 個と 4 個の分割で特徴づけられることである。この性質はスピン・軌道分裂パラメーター  $\Delta_{\text{rel}}$  と交換分裂パラメーター  $\Delta_{\text{ex}}$  の大小関係から理解できる:  $5f$  の状態において、  $\Delta_{\text{rel}}$  は  $\Delta_{\text{ex}}$  より小さいために、その分裂の形式は主にスピン分裂によって制御される。一方、  $6p$  の  $\Delta_{\text{rel}}$  は対応する  $\Delta_{\text{ex}}$  よりも十分大きいので、その準位系はほとんど相対論的なものになっている。そこで、  $\Delta_{\text{rel}} \gg \Delta_{\text{ex}}$  を相対論的極限と言い、  $\Delta_{\text{rel}} \ll \Delta_{\text{ex}}$  を交換極限と呼ぶことにする。

この観点からランタノイドとアクチノイドの系列に対するエネルギー構造を考察してみる。  $f$  軌道と外殻  $p$  軌道に対する  $\Delta_{\text{rel}}$  と  $\Delta_{\text{ex}}$  の変化をそれぞれ図 5 と 6 に示した。すべての図において、スピン分裂  $\Delta_{\text{ex}}$  は  $f$  電子の占有数に依存した内部磁場の増加による振る舞いを示す。ランタノイドの  $\Delta_{\text{ex}}$  の大きさはアクチノイドのものより大きい。これは  $f$  電子の空間分布に関連して、  $4f$  の分布がより局在していることに対応している。スピン・軌道分裂  $\Delta_{\text{rel}}$  は式 (34) から理解できるようにポテンシャルの形状に依存して原子番号  $Z$  の増加にともない  $Z^2\alpha^2$  のような比例関係で徐々に増加する。図 5 の  $f$  状態に対して、  $\Delta_{\text{rel}}$  と  $\Delta_{\text{ex}}$  の二つの線は交差しているのに、図 6 の外殻  $p$  状態では完全に分離している。その結果、すべての外殻  $p$  状態は相対論的極限であり、そのエネルギー形式はスピン分極のないディラック方程式からのものと類似している。同様に、その他の内殻電子も相対論的極限にある。  $f$  状態に対しては、交換極限と相対論的極限のクロスオーバーが存在し、  $f$  軌道のエネルギー分裂の様相は交換極限、中間領域、相対論的極限まで多彩である。この特徴は磁氣的性質に強く関連する。

### §3.4 SPCD 方程式の磁氣的性質

次に、SPCD 方程式に関するランタノイドとアクチノイド系列の磁氣的性質に目を向けよう。ランタノイドの基底状態は、良く知られるように LS 結合 (ラッセル-ソルダース結合) [30, 31] を基にしたフント則 [32] によって規定される。この基底状態は、全軌道角運動量  $L$  と全スピンモーメント  $S$  によって指定される。SPCD 方程式が指定する基底状態

<sup>6</sup>クーブマンの定理が成り立っていると考えると、隣接する準位の間隔はランデの間隔則  $\Delta_J \propto J$  [29] に対応した性質をもつ。

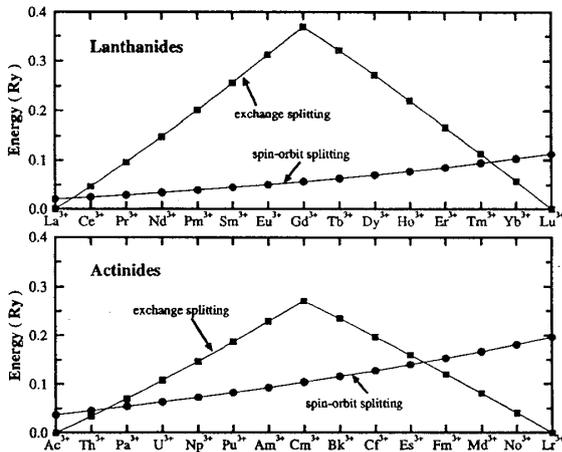


図 5: ランタノイドとアクチノイド系列の 3 価のイオンに対する  $f$  状態のスピンの軌道分裂と交換分裂。丸と四角はそれぞれスピンの軌道分裂と交換分裂に対する計算値を表す [22]。

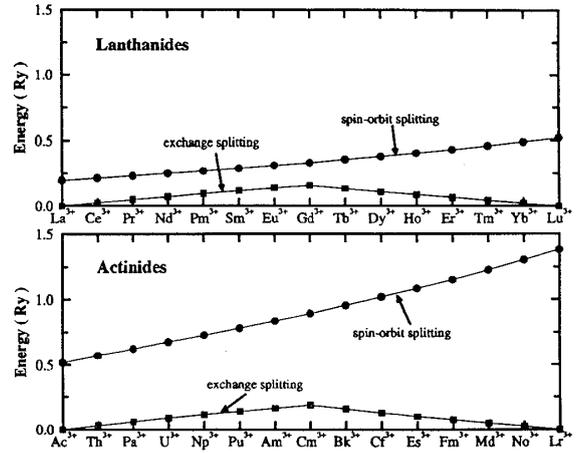


図 6: ランタノイドとアクチノイド系列の 3 価のイオンに対する外殻  $p$  状態のスピンの軌道分裂と交換分裂。丸と四角はそれぞれスピンの軌道分裂と交換分裂に対する計算値を表す [22]。

においても、 $L$  と  $S$  を使い、それらの定義と計算式は次のように与えられる：

$$L = \left| \int dr \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \beta \hat{\ell}_z \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \right| = \left| \int_0^\infty dr m_\ell(r) \right|, \quad (35)$$

と

$$S = \frac{1}{2} \left| \int_0^\infty dr m_s(r) \right|, \quad (36)$$

である。ただし、 $m_s(r)$  は式 (29) のスピン磁化密度を表す。 $m_\ell(r)$  は軌道磁化密度を表し、その定義は自己無撞着に計算した動径波動関数を用いて、

$$m_\ell(r) = \sum_{n\ell\nu\alpha} W_{n\ell\nu\alpha}^\alpha \left( g_\ell^{n\mu;\alpha}(r)^2 \ell_{\ell,\ell}^\mu - f_\ell^{\mu;\alpha}(r)^2 \ell_{-\ell,-\ell}^\mu + g_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \ell_{-\ell-1,-\ell-1}^\mu - f_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)^2 \ell_{\ell+1,\ell+1}^\mu + 2g_\ell^{n\mu;\alpha}(r)g_{-\ell-1}^{n\mu;\alpha}(r)\ell_{\ell,-\ell-1}^\mu \right), \quad (37)$$

のように与えられる。ここで、行列  $\ell_{\kappa,\kappa'}^\mu$  は式 (24) の  $u_{\kappa\mu}$  を使いつぎのような関係式で与えられる：

$$\langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\ell}_z | \chi_{\kappa'}^{\mu'} \rangle = \ell_{\kappa\kappa'}^\mu \delta_{\mu\mu'} = \begin{cases} (\kappa+1)u_{\kappa\mu} & \text{for } \kappa' = \kappa \\ \frac{1}{2}\sqrt{1-u_{\kappa\mu}^2} & \text{for } \kappa' = -\kappa-1 \end{cases}. \quad (38)$$

さらに、 $L$  と  $S$  の定義式から最低エネルギー状態での全角運動量  $J$  は

$$J = \left| \int_0^\infty dr \left( m_\ell(r) + \frac{m_s(r)}{2} \right) \right|, \quad (39)$$

により計算できる。

表 2 において、ランタノイド系列の 3 価のイオンに対する  $L$ 、 $S$  及び  $J$  の計算値を示した。フント則が満たす基底状態の  $J$ -多重項は  $(2S+1)L_J$  の記号で表し、表 2 にそれぞれのイオンに対する基底状態を示した。フント則と SPCD の計算値との  $L$ 、 $S$  及び  $J$  を比較すると、これらの値はすべてのイオンに対して良く一致していることがわかる。従って、SPCD 方程式の基底状態はランタノイドにおけるフント則を再現する。観測される磁気的な量、例えば、有効ボーア磁子数  $p = g\sqrt{J(J+1)}$  [33] は  $g$  因子と  $J$  を含む。この  $g$  因子は

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (40)$$

	$4f^n$	$(2s+1)L_J$	SPCD equation				SPDD equation			
			L	S	J	$g$	L	S	J	$g$
$57La^{3+}$	0	$1S_0$	0.00	0.00	0.0	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.0	0.0
$58Ce^{3+}$	1	$2F_{5/2}$	2.98	0.48	2.5	0.86(0.86)	2.86	0.36	2.5	0.9
$58Pr^{3+}$	2	$3H_4$	4.97	0.97	4.0	0.81(0.80)	4.57	0.57	4.0	0.9
$59Nd^{3+}$	3	$4I_{9/2}$	5.97	1.47	4.5	0.73(0.73)	5.14	0.64	4.5	0.9
$60Pm^{3+}$	4	$5I_4$	5.97	1.97	4.0	0.61(0.60)	4.57	0.57	4.0	0.9
$61Sm^{3+}$	5	$6H_{5/2}$	4.97	2.47	2.5	0.29(0.29)	2.86	0.36	2.5	0.9
$62Eu^{3+}$	6	$7F_0$	2.97	2.97	0.0	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.0	0.0
$63Gd^{3+}$	7	$8S_{7/2}$	0.03	3.47	3.5	2.00(2.00)	3.00	0.50	3.5	1.1
$64Tb^{3+}$	8	$7F_6$	3.04	2.96	6.0	1.50(1.50)	5.14	0.86	6.0	1.1
$65Dy^{3+}$	9	$6H_{15/2}$	5.04	2.45	7.5	1.33(1.33)	6.42	1.07	7.5	1.1
$66Ho^{3+}$	10	$5I_6$	6.05	1.94	8.0	1.24(1.25)	6.85	1.14	8.0	1.1
$67Er^{3+}$	11	$4I_{15/2}$	6.05	1.45	7.5	1.19(1.20)	6.42	1.07	7.5	1.1
$68Tm^{3+}$	12	$3H_6$	5.02	0.97	6.0	1.16(1.17)	5.14	0.86	6.0	1.1
$69Yb^{3+}$	13	$2F_{7/2}$	3.00	0.50	3.5	1.14(1.14)	3.00	0.50	3.5	1.1
$70Lu^{3+}$	14	$1S_0$	0.00	0.00	0.0	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.0	0.0

表 2: SPCD と SPDD 方程式におけるランタノイド系列の 3 価のイオンの基底状態。4f<sup>n</sup> は 4f 軌道の占有数であり、記号 (2s+1)L<sub>J</sub> はフント則で示す最も低いエネルギーの多重項を表す。括弧の g の値は (2s+1)L<sub>J</sub> での見積りを示す [22]。

与えられる LS 結合におけるいわゆるランデ (Landé) 因子である。表 2 に SPCD 方程式によって見積もられた g の値を示し、括弧の中のフント則の値と並べて書いてある。明らかに、これらの値はほとんど同じで、ランタノイドの SPCD 方程式の磁気的性質はフント則に対応する原子の状態を再現している。

これに対して、表 2 にある SPDD 方程式の L と S はフント則の期待値からはずれて、また g の値もずれている。つまり、経験的にランタノイドで良い近似と考えられるフント則に従う原子状態を再現しない。(J が保存量で同じであっても磁気モーメントの大きさなどが合致しない。) La<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup> 及び Lu<sup>3+</sup> の g の値は J = 0 のために計算できないが、SPDD 方程式から見積られる g の値はほとんど 1 の定数である。S と L の値は正常ゼーマン効果に従った値であることが理解できる。SPCD と SPDD 方程式の対照的性質から、SPCD 方程式において式 (19)-(22) に存在する j = l ± 1/2 状態の間の混合効果が正しいフント則に合致する基底状態を導き、いわゆる異常ゼーマン効果を生み出す起源になっている。

同様に、アクチノイド系列に対する 3 価のイオンの L、S 及び J と g 因子を表 3 に示した。表 2 のランタノイドの計算値と比較すると、これらの値はフント則に従う L や S からかなりずれている。また、表 3 のアクチノイドの g は括弧の中のフント則の値より小さくなっている。ランタノイドと比べて完全ではないけれど、SPCD 方程式におけるアクチノイドの磁気的性質はほとんどフント則に従うが、相対的には中間結合的な性質も強くなると言うことができる。図 5 から理解できるように、このような傾向は 5f 電子のスピン・軌道分裂とスピン分裂との中間的な関係による。

式 (15) から外部磁場をゼロとした相対論的ハミルトニアンは全角運動量と交換するが、全スピンモーメントと軌道モーメントとは独立に交換しない。しかしながら、最終的な結果では全スピンモーメントと軌道モーメントは LS 結合における良い量子数であるように見える。この原因は Δ<sub>rel</sub> と Δ<sub>ex</sub> のサイズ効果にある。つまり、ランタノイドとアクチノイド系列のほとんどすべてイオンが内部磁場に関して相対論的極限に近い。1 次の近似で、スピン・軌道相互作用は無視することができ、その結果として z 軸上に射影した軌道角運動量とスピンモーメントは保存している。このことは、強磁場の中のエネルギー準位の分裂が全角運動量の代わりに軌道角運動量とスピンド記述できることと対応し [34]、この現象はパッシェン-バック効果と一般的に呼ばれる [35]。

非相対論的な形式からフント則を理論的に導くには、ハートレー-フォックエネルギーの配置間効果が用いられ、スレーターにより行われた [36, 37]。その起源はフォック項におけるスピン平行で異なった軌道間の相互作用である。この相互作用から導かれる非局所ポテンシャルは軌道依存のエネルギーを与え、最小のハートレー-フォックエネルギーはフント則に対応する L と S の値を導いた。一方、SPCD 形式では内部磁場の起源は交換・相関効果であるが、フント則に対して重要な異方的な軌道依存性は相対論的效果から由来している。両者の形式はフント則を説明するけれども、その起源は一見異なる。SPCD 方程式は局所的な方程式であり、その電子配置は全エネルギーが最小になるように自動的に決まる。自己無撞着な計算からフント則に従う基底状態の波動関数を作ることができ、応用範囲が広い。

	$5f^n$	$(2s+1)L_J$	L	S	J	$g$
$90Th^{3+}$	1	$^2F_{5/2}$	2.95	0.45	2.5	0.87 (0.86)
$91Pa^{3+}$	2	$^3H_4$	4.90	0.90	4.0	0.82 (0.80)
$92U^{3+}$	3	$^4I_{9/2}$	5.86	1.36	4.5	0.75 (0.73)
$93Np^{3+}$	4	$^5I_4$	5.82	1.82	4.0	0.64 (0.60)
$94Pu^{3+}$	5	$^6H_{5/2}$	4.79	2.29	2.5	0.34 (0.29)
$95Am^{3+}$	6	$^7F_0$	2.78	2.78	0.0	0.00 (0.00)
$96Cm^{3+}$	7	$^8S_{7/2}$	0.19	3.31	3.5	1.94 (2.00)
$97Bk^{3+}$	8	$^7F_6$	3.25	2.75	6.0	1.46 (2.00)
$98Cf^{3+}$	9	$^6H_{15/2}$	5.27	2.23	7.5	1.30 (1.33)
$99Es^{3+}$	10	$^5I_8$	6.23	1.76	8.0	1.21 (1.25)
$100Fm^{3+}$	11	$^4I_{15/2}$	6.16	1.34	7.5	1.17 (1.20)
$101Md^{3+}$	12	$^3H_6$	5.07	0.93	6.0	1.15 (1.17)
$102No^{3+}$	13	$^2F_{7/2}$	3.00	0.50	3.5	1.14 (1.14)
$103Lw^{3+}$	14	$^1S_0$	0.00	0.00	0.0	0.00 (0.00)

表 3: SPCD 方程式におけるアクチナイド系列の 3 価のイオンの基底状態。5f<sup>n</sup> は 5f 軌道の占有数を示す。記号  $(2s+1)L_J$  はフント則の示す多重項を表す。括弧の中の  $g$  の値は  $(2s+1)L_J$  から見積りを示す [22]。

#### 第 4 節.

#### 相対論的バンド理論

##### §4.1 全電子相対論的スピン分極 LAPW 法

孤立原子系で説明した SPCD 方程式をどのように応用して固体のバンド構造や磁性体における磁気モーメントを計算するのか解説する。固体の結晶構造は 1 つの格子に帰着することのできる原子の集まり (単位構造) が周期的にいろいろな型の空間格子 (体心立方格子、面心立方格子など) を構成しているとみなすことができる [38]。さらに、回転対称性などによりその結晶構造は空間群で分類される。特に、相対論的理論ではスピン・軌道相互作用によりスピンと軌道の回転操作はお互いに独立ではなく、従属した関係で結ばれている。この回転対称性は二重空間群と呼ばれる群で記述される [39]。実際に、二重空間群による相対論的波動関数の対称化はバンド計算では有効な方法であるが、ここでは話を簡略するために省略し、周期性による並進対称性のみを考慮して解説する。二重空間群の対称化について興味のある方は論文 [40] を参考にしてもらいたい。

並進対称性により、固体の波動関数はブロッホの定理

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (41)$$

を満たさなければならない。 $\mathbf{R}$  は固体の周期性を示す並進ベクトルであり、 $\mathbf{k}$  は第一ブリルアン・ゾーン内のある波数ベクトルを意味する。この周期性を満たすものとして相対論的平面波

$$\psi_0(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) = \sqrt{\frac{k^0 + m_0 c^2}{2k^0}} \begin{pmatrix} \chi(m) \\ \frac{\hbar c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}}{k^0 + m_0 c^2} \chi(m) \end{pmatrix} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}], \quad (42)$$

を使って定義すると、波動関数は

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_j} \sum_{m=\pm 1/2} U(\mathbf{k}_j, m) \psi_0(\mathbf{k}_j, m; \mathbf{r}), \quad (43)$$

と書かれる。ただし、 $\mathbf{k}_j$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_j$  を使い、 $\mathbf{k}_j = \mathbf{k} + \mathbf{G}_j$  によって定義される。 $U(\mathbf{k}_j, m)$  は相対論的平面波の展開係数である。式 (42) の  $m_0$  は静止質量であり、 $k^0$  はベクトル  $\mathbf{k}$  に関する相対論的エネルギー

$$k^0 = c\sqrt{(\hbar\mathbf{k})^2 + (m_0 c^2)^2}, \quad (44)$$

を表す。相対論的平面波は完全系を形成しているので、無限個の  $\{\mathbf{k}_j\}$  で展開すれば、理論的にどんな波動関数も表現することが可能である。たとえば、図 2 のように局在した形状をもつ波動関数でも表現できるはずである。しかし、現実

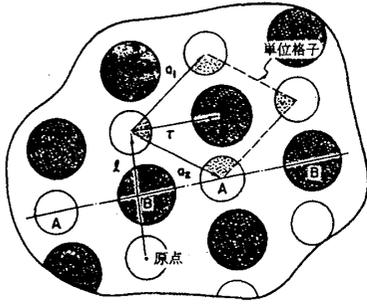


図 7: 基本並進ベクトル  $a_1$  と  $a_2$  により示された 2次元面上の単位格子。

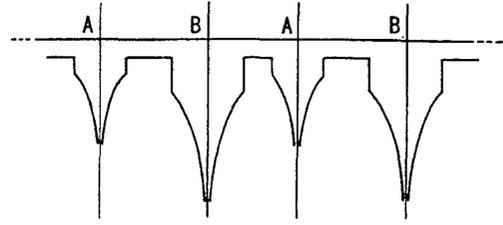


図 8: 図 7 の ABAB 線上におけるマフィン-ティンポテンシャル。

には有限個の  $\{k_j\}$  による展開でしか計算できないために、有限個の基底による展開で可能な限り正しい電子構造を計算できるような工夫が必要である。そのため、いろいろなタイプのバンド理論 (KKR 法、APW 法、LMTO 法、ASW 法、偽ポテンシャル法など) [41] が存在する。もし平面波で簡単に計算できれば、バンド理論における多彩な方法論は存在しなかったかもしれない。ここではさまざまな種類のバンド理論の紹介はやめて、バンド理論の中の一つである相対論的線形化補強された平面波 (Relativistic Linearized Augmented Plane Wave: RLAPW) 法 [42] をスピン分極理論に拡張した、全電子相対論的スピン分極 LAPW 法 [43] について紹介する。実際の計算式や導出は紙面をかなり必要とするので、かなり一般的な記述でこのバンド理論の基本をおさえることにする。

まず最初に、ブロッホ関数を定義する空間を図 2 のような原子的波動関数を解としてもつ空間と平面波的なものを解としてもつ空間とに分ける。図 7 は原子 A と原子 B の二種類の原子からなる単位構造をもつ固体の 2次元面上の様子を示したものである。原子的な振る舞いはそれぞれの原子核を中心とした球のなかで生じている。そのため、原子核を中心にお互いが重ならない球で原子的な空間を定義する。その球をマフィン-ティン (Muffin-tin: MT) 球と呼ぶ。その半径を MT 半径と呼び、原子の種類  $p$  に対応して  $R_p$  と書くことにする。球間のそれ以外の領域を中間領域と呼ぶ。図 7 では原子 A と B の MT 半径が  $R_1$  と  $R_2$  とで異なる場合が示されており、ABAB 線上のポテンシャルの形状の様子を図 8 で示した。MT 球内での結晶のポテンシャルは相対論的密度汎関数法に基づき、原子の種類に依存した原子的ポテンシャルで定義し、中間領域では一定のポテンシャルとして近似する。長距離のクーロン相互作用はマードルングポテンシャルで考慮する。このように定義された MT ポテンシャルを使い、MT 球内と中間領域の波動関数の振る舞いをよく表現した最適の基底関数でブロッホ関数を定義する。

中間領域では一定のポテンシャルであるので、式 (43) のように相対論的平面波  $\psi_0(\mathbf{k}, m; \mathbf{r})$  を基底関数としてブロッホ関数を定義する。一方、 $p$  番目の MT 球内の基底関数は式 (19)-(22) の SPCD 方程式の解である式 (18) の波動関数  $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [E])$  を展開関数とした場合を考えてみる:

$$\psi_{\text{APW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}; [E]) = \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha} A_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m) \varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [E]) . \quad (45)$$

つまり、式 (43) の相対論的平面波  $\psi_0(\mathbf{k}, m; \mathbf{r})$  を  $p$  番目の MT 球内では  $\psi_{\text{APW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}; [E])$  と置き換えることによりブロッホ関数を定義し、平面波を補強する。 $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [E])$  には MT ポテンシャルの違いを区別するため、 $p$  のインデックを加えてある。展開係数  $A_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m)$  は MT 球上で式 (42) の相対論的平面波との接続条件により決定される。ここで定義したブロッホ関数を使ったバンド理論は相対論的補強された平面波 (RAPW) 法 [44] のスピン分極版である。このバンド理論では  $\hat{H}_{\text{SPD}} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  で求めたいエネルギー固有値  $E(\mathbf{k})$  が  $\psi_{\text{APW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}; [E])$  の中に含まれているために、展開する波動関数のエネルギーと求めたい固有エネルギーが一致するようにエネルギーに関して非線形方程式を数値的に解かなくてはならない。複雑な電子構造になるにつれて、非常に計算時間と手間<sup>7</sup>がかかる方法である。

この困難を取り除くために、MT 球内の基底関数  $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [E])$  のエネルギー依存性を次のようなエネルギーに関する展開で線形化する:

$$\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [E]) = \varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) + (E - \varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}) \dot{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) . \quad (46)$$

<sup>7</sup>それ以外に対数微分の発散による問題もある。

ただし、ドット関数  $\dot{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}])$  は  $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [E])$  のエネルギー導関数

$$\dot{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) = \left. \frac{\partial \varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [E])}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}}, \quad (47)$$

を意味する。固定したエネルギー  $\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}$  はそれぞれの軌道に依存する。エネルギー固有値  $E$  は波数  $\mathbf{k}$  に対応して変化するが、 $\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}$  を基底関数  $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [E])$  に対応するエネルギーバンドの分布の中心に設定すれば、よい近似となる。この中心の位置は実際にバンドの分布を計算しなくても、MT 球内の対数微分

$$D(\varepsilon) = R_p \frac{cf_{\kappa,\mu}^{\alpha p}(R_p)}{g_{\kappa,\mu}^{\alpha p}(R_p)} - \kappa - 1, \quad (48)$$

が  $-(\ell+1)$  となるエネルギー  $\varepsilon$  から見積ることができる。 $U(\mathbf{k}_j, m)$  を変分係数として  $\hat{H}_{\text{SPD}} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  を解くと、

$$\left[ H(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m) - E(\mathbf{k}) O(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m) \right] U(\mathbf{k}_j, m) = 0, \quad (49)$$

のような線形方程式が導かれ、数値計算では一般化固有値問題に帰着することができる。そのため、ひとつの波数  $\mathbf{k}$  に対して一回解くだけで占有状態から非占有状態までの固有状態と固有関数が求まる。

実際の理論では、 $\dot{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}])$  と  $\varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}])$  は直交関数であることを利用して、ブロッホ関数を展開するもう1つの基底関数として用いる。つまり、 $p$  番目の MT 球内の基底関数は

$$\psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) = \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \left[ B_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m) \varphi_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) + \dot{B}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m) \dot{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r} : [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) \right], \quad (50)$$

として定義され、その展開係数  $B_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m)$  と  $\dot{B}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m)$  は相対論的平面波の基底関数が MT 球上で滑らかに接続する条件より決められる。この基底関数を使うとそれに対応した式 (49) の  $H(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m)$  と  $O(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m)$  の行列要素はそれぞれ

$$H(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m) = \langle \psi_o(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{SPD}} | \psi_o(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) \rangle_{\text{中間}} + \sum_p \langle \psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{SPD}} | \psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) \rangle_{\text{MT}_p}, \quad (51)$$

と

$$O(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m) = \langle \psi_o(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) | \psi_o(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) \rangle_{\text{中間}} + \sum_p \langle \psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) | \psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) \rangle_{\text{MT}_p}, \quad (52)$$

と書くことができる。上の式で使われている”中間”と”MT<sub>p</sub>”はそれぞれ中間領域での積分と  $p$  番目の MT 球内の積分を意味する。この行列要素を用いて式 (49) を解くと、それぞれの  $\mathbf{k}$  に対するエネルギー固有値  $E_{\lambda}(\mathbf{k})$  とそれに対応したブロッホ関数  $\Psi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  を求めることができる。これから、電荷密度  $n(\mathbf{r})$  は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda\mathbf{k}} \Psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Psi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \theta(E_F - E_{\lambda}(\mathbf{k})), \quad (53)$$

と計算でき、スピン磁化密度  $m(\mathbf{r})$  は

$$m(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda\mathbf{k}} \Psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \beta \sigma_z \Psi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \theta(E_F - E_{\lambda}(\mathbf{k})), \quad (54)$$

により求めることができる。 $\theta(x)$  は階段関数であり、 $E_F$  はフェルミエネルギーを表す。式 (53) と (54) の和はバンドの指標  $\lambda$  と波数  $\mathbf{k}$  に関する占有状態に対するものである。 $n(\mathbf{r})$  と  $m(\mathbf{r})$  が求めれば、スカラーポテンシャルと内部磁場が相対論的密度汎関数法に従い計算できる。そのポテンシャルから新しい基底関数を定義することができる。この方法をスピン分極した相対論的 LAPW (SPRLAPW) 法と呼ぶ。詳しい表式は文献 [43] を参考にしてください。この方法では、コア電子も SPCD 方程式を基にして、自己無撞着に電子密度と磁化密度を計算することができる。コア電子は MT 球内のみ分布する局在した電子として定義できるため、MT 球の半径  $R_p$  上で存在確率がゼロの電子である。そのため、孤立原子の計算と同様な境界条件で解けば、エネルギー準位、電荷密度、磁化密度を求めることができる。コア電子を含めたすべての電子を自己無撞着に計算する方法を全電子のバンド理論と呼び、それに対して価電子のみを自己無撞着に計算する近似を凍結コア近似と言う。最後に、KKR 法 [45] や LMTO 法 [46] において SPCD 方程式を基底関数としたバンド理論が存在することだけを明記しておく。

## §4.2 ノンコリニア系への拡張

実際の磁性化合物は強磁性状態、反強磁性状態のようなスピン量子化軸が結晶全体で同じ方向を持ったもの以外に、量子化軸が一定の方向を持たず、それぞれのイオンの位置で異なった量子化軸をもつ化合物が存在する。このようなものをノンコリニアな磁気構造と言う。強磁性体などのコリニアな磁気構造はノンコリニアな磁気構造の量子化軸のそろった特殊なものとして位置付けることができる。このような磁気構造をもつ化合物を相対論的バンド理論から計算するための処方箋を示す。

量子化軸を結晶の  $z$  軸に設定して、前の章で紹介したバンド理論をそのままノンコリニアな系に適用した場合、磁気モーメントが  $z$  軸以外に向いていると、内部磁場との非対角なスピン相互作用によりさまざまな状態と結合してその波動関数を数値的に計算することは困難になる。さらにブロッホ関数を展開する基底関数としても適さなくなる。したがって、発想を変えてそれぞれの MT 球内でそのスピン磁気モーメントの方向を量子化軸にとり、局所的波動関数の性質をまず正しく導入する。バンド構造は結晶全体の性質であるので、共通の量子化軸にそろえてバンド計算を試みればよいことになる。基本的にはそのような取り扱いをすればよいが、相対論的バンド理論でのノンコリニア系への拡張にはスピンと軌道空間の変換性について理解しておくことが必要となる。

まず、局所的な磁気モーメントを定義するために、それぞれの MT 球内の領域では磁化が同じ方向に向いていると考える。 $p$  番目の MT 球の領域  $\Omega_p$  でのスピンモーメントはその領域でのスピン磁化密度  $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$  の積分、

$$\mu_{\text{spin}}^p = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int_{\Omega_p} d\mathbf{r} \Psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \beta \bar{\sigma} \Psi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \theta(E_F - E_{\lambda}(\mathbf{k})) , \quad (55)$$

から見積ることができる。 $\mu_{\text{spin}}^p$  の方向は極座標での角度  $\theta_p$  と  $\phi_p$  により規定することができ、そのそれぞれの角度は

$$\theta_p = \arctan \left[ \frac{\sqrt{(\mu_{\text{spin}}^p)_x^2 + (\mu_{\text{spin}}^p)_y^2}}{(\mu_{\text{spin}}^p)_z} \right] , \quad (56)$$

と

$$\phi_p = \arctan \left[ \frac{(\mu_{\text{spin}}^p)_y}{(\mu_{\text{spin}}^p)_x} \right] , \quad (57)$$

で与えられる。ただし、 $(\mu_{\text{spin}}^p)_x$ 、 $(\mu_{\text{spin}}^p)_y$ 、及び  $(\mu_{\text{spin}}^p)_z$  はそれぞれ  $\mu_{\text{spin}}^p$  の結晶学的大域的座標での  $x$ 、 $y$  及び  $z$  成分を表す。これらの極角は  $0 \leq \theta_p \leq \pi$  と  $-\pi \leq \phi_p \leq \pi$  の範囲内で定義されている。従って、 $\Omega_p$  内の  $\mu_{\text{spin}}^p$  の方向に沿った磁化密度の大きさは

$$\zeta_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \beta \bar{\sigma}_z^p \Phi_{\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \theta(E_F - E_{\lambda}(\mathbf{k})) , \quad (58)$$

によって表現できる。 $\bar{\sigma}_z^p$  は大域的座標を  $\theta_p$  と  $\phi_p$  の角度の回転で指定される局所的座標における  $4 \times 4$  のパウリ行列の  $z$  成分を意味し、それは、

$$\sigma_z^p = \begin{pmatrix} \cos \theta_p & \exp(-i\phi_p) \sin \theta_p \\ \exp(i\phi_p) \sin \theta_p & -\cos \theta_p \end{pmatrix} , \quad (59)$$

の  $2 \times 2$  のパウリ行列を用いて

$$\bar{\sigma}_z^p = \begin{pmatrix} \sigma_z^p & 0 \\ 0 & \sigma_z^p \end{pmatrix} , \quad (60)$$

により定義される。バンド計算の時に使われる大域的座標での 1 電子方程式は

$$\hat{H}_G \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) , \quad (61)$$

と表し、大域的座標での  $p$  番目の MT 球内のスピン分極したディラックハミルトニアン  $\hat{H}_G$  は、

$$\hat{H}_G = \hat{H}_{\text{kin}} + V^p(\mathbf{r}) + \beta \bar{\sigma}_z^p B^p(\mathbf{r}) , \quad (62)$$

と定義される。ただし、上式の  $\hat{H}_{\text{kin}}$  は相対論的運動エネルギーに対応したハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{kin}} = c\alpha \cdot \mathbf{p} + (\beta - I)mc^2 , \quad (63)$$

である。式 (62) のスカラーポテンシャル  $V^p(\mathbf{r})$  は

$$V^p(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}^p(\mathbf{r}) + 2 \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (64)$$

と表され、磁場  $B^p(\mathbf{r})$  は

$$B^p(\mathbf{r}) = B_{\text{ext}}^p + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \zeta_p(\mathbf{r})}, \quad (65)$$

と与えられる。ここでは式 (15) のスピンと相互作用する外部磁場の項だけを考慮し、 $B_{\text{ext}}^p$  は  $\mu_{\text{spin}}^p$  の方向に射影された外部磁場  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  の成分である。

$p$  番目の MT 球の領域で、大域的座標で記述された式 (61) の方程式を局所的座標での方程式に変換する。それにより、式 (62) の  $\tilde{\sigma}_z^p$  のスピン演算子は局所的座標で対角化され、その変換された方程式は数値的に解くことができる。この導出の前に、ディラック方程式や波動関数  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  に対する回転演算子の性質を明らかにしておく。ディラック方程式におけるある回転  $\mathbf{R}$  に関する全回転演算子  $\hat{O}(\mathbf{R})$  は  $O_3^+$  群における軌道回転演算子  $\hat{O}_1(\mathbf{R})$  と  $SU(2)$  群におけるスピン回転演算子  $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  [47] の直積で表される：

$$\hat{O}(\mathbf{R}) = \hat{O}_1(\mathbf{R}) \otimes \hat{O}_2(\mathbf{R}). \quad (66)$$

xyz 系に対する  $3 \times 3$  の回転行列  $\mathbf{R}$  を大域的座標での  $\theta$  と  $\phi$  の極角を用いて表すと、

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (67)$$

と定義でき、ディラック波動関数  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  に対する  $\hat{O}_1(\mathbf{R})$  の演算は

$$\hat{O}_1(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{k}, \hat{O}_1(\mathbf{R}) \mathbf{r} \hat{O}_1^\dagger(\mathbf{R})) = \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{R}(\theta, \phi)^{-1} \cdot \mathbf{r}), \quad (68)$$

の規則で行われる。一方、 $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  は全回転演算子  $\hat{O}(\mathbf{R})$  が式 (63) の  $\hat{H}_{\text{kin}}$  と交換する条件  $[\hat{O}(\mathbf{R}), \hat{H}_{\text{kin}}] = 0$  より決める。これから次のような関係式が導かれる [47, 40]：

$$\sum_{\mu=1}^3 [\mathbf{R}]_{\nu\mu} \beta_{\alpha\mu} = \hat{O}_2(\mathbf{R})^\dagger \beta_{\alpha\nu} \hat{O}_2(\mathbf{R}), \quad (69)$$

$$\beta = \hat{O}_2(\mathbf{R})^\dagger \beta \hat{O}_2(\mathbf{R}). \quad (70)$$

$\mathbf{R}$  は式 (67) の回転行列であり、 $\alpha_\mu$  はディラック演算子  $\alpha$  の  $\mu$  番目の成分を表す。式 (69) において、 $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  が解のひとつであるとする、 $-\hat{O}_2(\mathbf{R})$  も  $\mathbf{R}$  に対するもうひとつの解である。つまり、 $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  は二重空間群の性質をもつ。 $\mathbf{R}$  を固有回転のみで表すならば、式 (69) と (70) の連立方程式の解は

$$\hat{O}_2(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}, \quad (71)$$

と与えられる [40]。 $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  はスピン-1/2 の回転行列である。式 (70) の関係式により、 $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  の行列には非対角項が存在しない。その性質により、ディラック波動関数の大きい成分は  $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  の回転に対して小さい成分と混じることはない。 $\mathbf{R}$  が式 (67) で示した  $\theta$  と  $\phi$  の極角で定義されているので、その  $\mathbf{D}(\mathbf{R})$  の表式は

$$\mathbf{D}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \exp(\frac{1}{2}i\phi) \cos \frac{1}{2}\theta & \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \sin \frac{1}{2}\theta \\ -\exp(\frac{1}{2}i\phi) \sin \frac{1}{2}\theta & \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \cos \frac{1}{2}\theta \end{pmatrix}, \quad (72)$$

と記述される。ここで、 $\hat{O}_1(\mathbf{R})$  と  $\hat{O}_2(\mathbf{R})$  の極角は同じであることに注意すべきである。

以上の回転演算子の性質より、 $p$  番目の MT 球内での式 (61) のディラック方程式を大域的座標から局所的座標に書きかえる。式 (62) の演算子  $\tilde{\sigma}_z^p$  は  $\hat{O}_2(\theta_p, \phi_p)$  により次のように対角化される：

$$\hat{O}_2(\theta_p, \phi_p) \tilde{\sigma}_z^p \hat{O}_2^\dagger(\theta_p, \phi_p) = \tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (73)$$

$\bar{\sigma}_z$  は  $4 \times 4$  のパウリ行列の  $z$  成分である。一方、式 (64) のスカラーポテンシャル  $V^p(\mathbf{r})$  と式 (65) の磁場  $B^p(\mathbf{r})$  は  $\hat{O}_1(\theta_p, \phi_p)$  の演算によって、それぞれ

$$\hat{O}_1(\theta_p, \phi_p) V^p(\mathbf{r}) \hat{O}_1^\dagger(\theta_p, \phi_p) = V^p(\mathbf{R}(\theta_p, \phi_p)^{-1} \cdot \mathbf{r}) , \quad (74)$$

と

$$\hat{O}_1(\theta_p, \phi_p) B^p(\mathbf{r}) \hat{O}_1^\dagger(\theta_p, \phi_p) = B^p(\mathbf{R}(\theta_p, \phi_p)^{-1} \cdot \mathbf{r}) , \quad (75)$$

とに変換される。MT 球内での  $n(\mathbf{r})$  や  $\zeta_p(\mathbf{r})$  の軌道空間分布が球対称であること<sup>8</sup>を考慮して式 (74) と (75) の変換関係と式 (69) と (70) の関係式から、式 (61) のディラック方程式は局所的座標で表示したハミルトニアン  $\hat{H}_L$

$$\hat{H}_L = \hat{H}_{\text{kin}} + V_z^p(\mathbf{r}) + \beta \bar{\sigma}_z B_z^p(\mathbf{r}) . \quad (76)$$

を使った形式では、

$$\hat{H}_L \bar{\Psi}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \bar{\Psi}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) , \quad (77)$$

と書かれる。そのときの局所的座標系における波動関数  $\bar{\Psi}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  は大域的座標系での波動関数  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  と次のような関係で結ばれる、

$$\bar{\Psi}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \hat{O}_2(\theta_p, \phi_p) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) . \quad (78)$$

式 (77) の局所座標での方程式を解くことにより、コリニアースピン計算のように確定した量子数で定義された  $\bar{\Psi}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  が局所的に定義できる。固体のバンド構造の計算のために、式 (78) の変換により大域的座標によるブロッホ関数  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  を求めることができる。

次に、前の章で説明したスピン分極した相対論的 LAPW 法をノンコリニアースピン系に拡張する。式 (77) に対応した SPCD 方程式の解を  $\bar{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}])$  とすると、そのときの大域的座標での LAPW 関数は式 (78) の関係を考慮して

$$\psi_{\text{LAPW}}^p(\mathbf{k}, m; \mathbf{r}) = \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \left[ B_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m) \hat{O}_2^{-1}(\theta_p, \phi_p) \bar{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) + \dot{B}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{k}, m) \hat{O}_2^{-1}(\theta_p, \phi_p) \bar{\varphi}_{\ell\mu}^{\alpha p}(\mathbf{r}; [\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}]) \right] , \quad (79)$$

と定義すればよい。対応する式 (49) の行列要素  $H(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m)$  と  $O(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{k}_j, m)$  は式 (51) に式 (79) のノンコリニアースピンの LAPW 関数を代入することによって得られる。式 (49) の線形方程式を解くことにより、バンドエネルギー  $E_\lambda(\mathbf{k})$  とそれに対応した固有関数が求まり、次の自己無撞着な計算のための電荷密度とスピン密度が計算できる。同様に、式 (56) と (57) からそれぞれの MT 球内のスピンモーメントの方向を自己無撞着に決めることができる。さらに磁気モーメントの方向も

$$\mu_{\text{orb}}^p = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \int_{\Omega_p} d\mathbf{r} \Psi_\lambda^\dagger(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \beta \bar{\ell} \Psi_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \theta(E_F - E_\lambda(\mathbf{k})) , \quad (80)$$

の計算から得られる。このバンド理論をノンコリニアースピン分極した相対論的 LAPW (NSPRLAPW) 法と呼び、スピンモーメントと軌道モーメントの和である磁気モーメントは各 MT 球毎に異なった方向を持ち得るベクトル量として決めることができる。

## 第 5 節.

## 固体の相対論的電子状態と磁性

### §5.1 バンド構造における相対論的效果:非磁性ウラン化合物

第 3 節で孤立原子系での相対論的效果は  $f$  軌道の電子状態に非常に特徴的な変化を与えることを説明した。相対論的效果が実際に固体の電子状態にどのように反映しているのか UC のバンド計算結果を例に明らかにしておく [48, 24]。また、非磁性のウラン化合物のなかで相対論的バンド理論から計算したフェルミ面が dHvA 効果振動数ブランチの起源をよく説明できた最近の結果として  $\text{UB}_2$  について紹介する [49]。

ウランの孤立原子系から理解したように、相対論的遮蔽効果は  $f$  軌道や外殻の  $d$  軌道の電子分布を広くし、特に局在的な電子分布をもつ  $f$  軌道は隣の原子の最外殻軌道との重なりが大きくなる。ウラン化合物の  $f$  軌道はバンド的な性格

<sup>8</sup>この仮定を取り除いた場合は MT 球内の軌道空間分布の対称性を考慮して  $\hat{H}_G$  が  $\hat{O}_1(\mathbf{R})$  に対して可換な大域的座標をまず設定しておく必要がある。

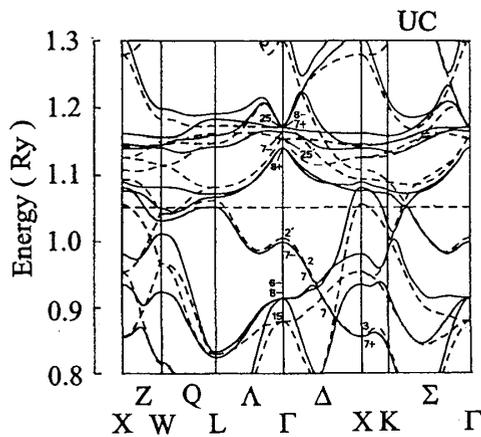


図 9: UC のフェルミ準位近傍のバンド構造。実線は相対論的バンド理論計算結果であり、点線はスピン・軌道相互作用のない相対論的計算である。

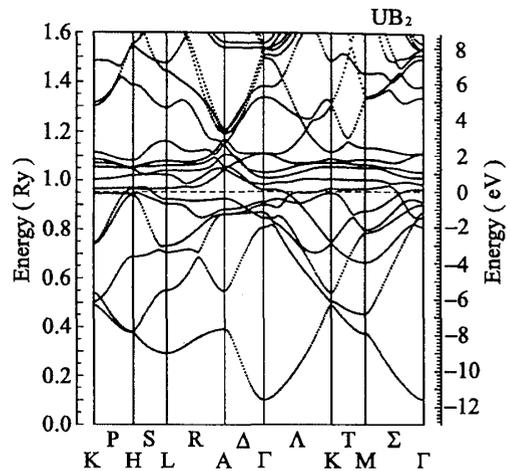


図 10: UB<sub>2</sub> の相対論的バンド構造。破線はフェルミエネルギーを表す。

が一般的に強くなる。 $f$  電子系化合物の原子間距離の半分の長さは大体  $3a_B$  ( $a_B$ :ボーア半径) であるので、図 2 のウランの  $5f$  軌道の電子分布から重なり合いの度合いは約 2 倍くらいになることがわかる。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はバンド構造をかなり変化させる。図 9 に UC のフェルミ準位近傍のバンド構造を示す。UC は NaCl 型の結晶構造をもち、この図はブリルアン・ゾーンの対称点と対称軸に沿って計算した電子エネルギー状態を表す。実線は相対論的な計算で、破線はスピン・軌道相互作用のみを無視したバンド計算による結果である。平行に引かれた破線はフェルミエネルギー ( $E_F$ ) を示す。

実線と破線を比較すると、スピン・軌道相互作用によりエネルギーの縮退<sup>9</sup>が解け、バンド構造の変化の大きさを見ることができる。特に  $E_F$  でのバンド構造の変化はフェルミ面の体積や形状の変化を与える。フェルミ面とはエネルギーバンド  $E(\mathbf{k})$  の中で  $E(\mathbf{k}) = E_F$  を満たすブリルアン・ゾーン内の等エネルギー面を言う。実線では X 点を中心としたホール面があり、W 点には電子面が存在することがわかり、両方のフェルミ面は閉じた形状を持っている。しかし、スピン・軌道相互作用のない破線のバンド構造では X 点まわりのフェルミ面が非常に小さくなることがわかる。実際に、UC のフェルミ面の形状や大きさはド・ハース-アルフェン (dHvA) 効果の実験 [50] から知ることができる。実線の相対論的バンド計算から得られたフェルミ面は dHvA の振動数の角度依存性を定量的に説明することが知られている [48]。つまり、観測量からスピン・軌道相互作用が実際に重要性であることが示されている。

次に、UB<sub>2</sub> の計算結果の紹介に移る。UB<sub>2</sub> は六方晶の AlB<sub>2</sub> の結晶構造をもつパウリ常磁性体である。その相対論的バンド構造は図 10 で示した。水平に引かれた破線はフェルミエネルギー ( $E_F$ ) を表す。 $E_F$  の直上にある平らなバンドは  $5f$  バンドである。 $E_F$  より下の大きな分散をもつバンドは、図 10 の第 1 番目にある B の  $2s$  バンドを除き、B の  $2p$  軌道から由来したバンドである。 $2p$  と  $5f$  の混成による大きな分散をもつバンドがフェルミ面を作る。図 10 で下から数えて 6 番目と 7 番目のバンドが  $E_F$  を横切り、それぞれホール面と電子面を作る。そのホール面と電子面の形状を図 11 と図 12 で示した。

フェルミ面の形状は dHvA 効果の振動数の観測量と比較することができる。外部磁場  $H$  に対して  $V_{ocs} \propto \sin(2\pi F/H + \phi)$  のような振動現象が磁化などに観測され、dHvA 振動数  $F$  は  $H$  に垂直な面内で切ったフェルミ面の極値断面積  $A$  と

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} A, \quad (81)$$

のような比例関係があり、定量的に比較することができる。また、 $V_{ocs}$  の振幅の温度変化より、サイクロトロン有効質量  $m_c^*$  が測定でき、計算ではエネルギーに関する  $A$  の変化量

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial \epsilon}, \quad (82)$$

<sup>9</sup>群論の言葉では、普通の空間群から二重空間群に変化したことによるものである。

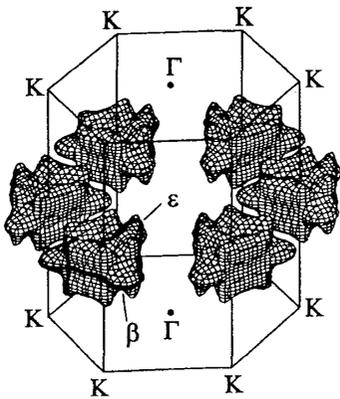


図 11: UB<sub>2</sub> の H 点を中心に描いたホール面。

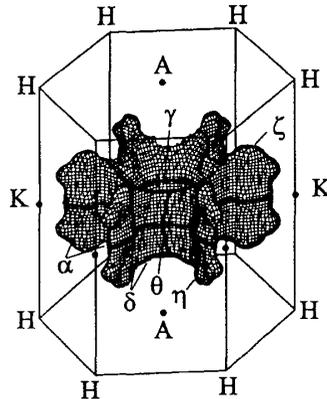


図 12: UB<sub>2</sub> の Γ 点を中心に描いた電子面。

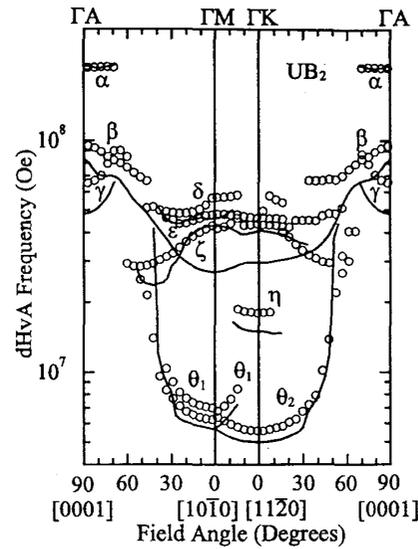


図 13: UB<sub>2</sub> における dHvA 振動数の角度依存性。実線は計算で見積られたブランチであり、○は観測された dHvA 振動数である。

H//[0001]				H//[10 $\bar{1}$ 0]				H//[11 $\bar{2}$ 0]						
Experiment		Theory		Experiment		Theory		Experiment		Theory				
$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )	$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )	$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )	$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )	$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )	$F$ ( $\times 10^7$ Oe)	$m_c^*$ ( $m_0$ )			
$\alpha$	20.4	7.65	20.47	6.90	$\delta$	5.66	4.42	4.60	4.36	$\epsilon$	4.61	4.49	2.95	1.63
$\beta$	9.49	5.06	8.31	4.72	$\epsilon$	4.79	4.69	2.70	1.81	$\zeta$	4.34	3.40	4.07	3.50
$\gamma$	6.58	3.08	4.82	1.82	$\zeta$	4.17	3.05	4.17	3.05	$\eta$	1.79	1.71	1.49	1.87
					$\theta_1$	0.660	1.19	0.568	0.91	$\theta_2$	0.559	1.30	0.498	0.97

表 4: dHvA 振動数  $F$  とサイクロトロン質量  $m_c^*$  の測定値と計算値

から見積ることができる<sup>10</sup>。フェルミ面から計算した極値断面積と dHvA 振動数の磁場に対する角度依存性を図 13 で示した。実線は計算値であり、○は dHvA 振動数の観測値を表す。実線のギリシャ文字で示したブランチがフェルミ面のどの軌道から由来しているかは図 11 と図 12 において示してある。相対論的バンド理論から計算したフェルミ面は観測された角度依存性を良く説明し、そのブランチの起源を与えている。一方、サイクロトロン有効質量はブランチと磁場  $H$  の方向に対して表 4 で示した。同様に、対応する dHvA 振動数  $F$  の値も表に載せてある。表 4 からわかるようにサイクロトロン質量の大きさも定量的に比較することができる。 $E_F$  での状態密度から、UB<sub>2</sub> の電子比熱係数  $\gamma_{\text{band}}$  は 7.29 mJ/K<sup>2</sup>·mol である。測定から 9.88 mJ/K<sup>2</sup>·mol の電子比熱係数  $\gamma_{\text{exp}}$  が見積られているので、質量増強因子  $\lambda = \gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{band}} - 1$  が 0.1 と非常に小さいことがわかる。UB<sub>2</sub> の小さな  $\lambda$  はサイクロトロン質量が定量的に比較できることと対応している。

相対論的バンド計算により dHvA 振動数の解析が行われた非磁性のウラン化合物における  $\lambda$  は UB<sub>12</sub> では 0.1、UC では 3.2、そして UPt<sub>3</sub> では 38.0 である。そのため、質量増強の起源はウランの 5f 電子と混成する B や C の p 電子や Pt の d 電子に依存して大きく変化していることが予測される。

## §5.2 スピン秩序系 : BCC Fe の計算

多体効果は密度汎関数法に取り込まれているものとする、磁性化合物の電子状態や磁性は格子、電荷、スピン、及び軌道の 4 つの自由度に対する自己無撞着の計算から導かれるものと考えられる。前の章で紹介した非磁性ウラン化合

<sup>10</sup>dHvA 効果の詳細については文献 [51] を参考にしてもらいたい。

Method	Lattice constant (a.u.)	Spin moment ( $\mu_B$ )	Orbital moment ( $\mu_B$ )	Bulk modulus (Mbar)	Cohesive Energy (eV)
SPRLAPW	5.33	2.12	0.057	2.45	5.48
SPRKKR[52]	(5.27)	2.08	0.056	—	—
SPRLMTO[53]	(5.41)	2.20	0.043	—	—
LMTO[54]	(5.41)	2.22	0.04	2.43	—
FP-LMTO[55]	(5.41)	2.19	0.049	—	—
FLAPW[56]	5.23	2.06	—	2.40	6.38
Pseudopotential[57]	5.17	1.72	—	1.72	—
ASW[58]	5.33	2.18	—	2.1	6.11
KKR[59]	5.27	2.15	—	2.17	6.25
KKR-ASA[60]	5.28	2.17	—	2.60	—
Experiment	5.41	2.13	0.080	1.68-1.73	4.28

表 5: さまざまな方法と実験によって得られた BCC 強磁性の Fe に対する平衡格子定数、スピンのモーメント、軌道モーメント、体積弾性率及び凝集エネルギーの比較。括弧で示された格子定数は計算で仮定した格子定数を意味する。

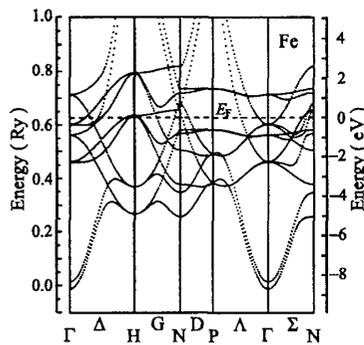


図 14: BCC Fe の強磁性状態での相対論的バンド構造。破線はフェルミエネルギーを表す。

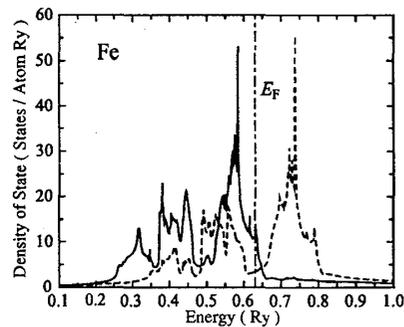


図 15: BCC Fe の平衡格子定数での状態密度。

物は、結晶構造と原子核のクーロンポテンシャルを与える格子と電子の電荷密度の 2 つの自由度での自己無撞着な相対論的バンド計算から導かれた電子構造である。次に、軌道モーメントが消失した場合の格子、電荷及びスピンの 3 つの自由度で制御されたスピン秩序系での SPRLAPW 法の計算結果を紹介する。多くの詳細な実験結果とさまざまなタイプのバンド計算による結果が存在するためにスピン秩序系の典型例として、体心立方格子 (BCC) の結晶構造をもつ鉄 (Fe) を取り上げる。BCC Fe は良く知られた 3d 電子系の強磁性体であり、スピン分極した相対論的バンド理論の非相対論的極限での有効性も示すことができる。

まず、SPRLAPW 法により格子定数に関する全エネルギーの計算を行う。全エネルギーが最小になる平衡格子定数  $a_0$  を見積り、その平衡格子定数でのスピンのモーメント、軌道モーメント、体積弾性率及び凝集エネルギーを計算した。その計算値はほかのさまざまな方法で得られた計算値や実験値とともに表 5 で示した。格子定数の欄で括弧でかこまれた値はそれぞれのバンド理論で得られた平衡格子定数ではなく、計算で仮定された格子定数を表す。SPRLAPW 法の計算結果は全体的に他の結果よりも実験をよく説明している。

図 14 で平衡格子定数での BCC Fe の Brillouin・ゾーンの対称軸に沿ったバンド構造を示す。 $E_F$  はフェルミエネルギーを示す。相対論では独立にスピン状態を識別することはできないが、電荷分布  $N(\epsilon) = N_{\uparrow}(\epsilon) + N_{\downarrow}(\epsilon)$  と磁化分布  $M(\epsilon) = N_{\uparrow}(\epsilon) - N_{\downarrow}(\epsilon)$  としてスピン・アップ状態  $N_{\uparrow}(\epsilon)$  とスピン・ダウン状態  $N_{\downarrow}(\epsilon)$  を射影することができる。その射影した状態密度 (density of states: DOS) を図 15 で示した。3d 状態のスピン・軌道分裂は非常に小さいので、DOS 形状はスピン・軌道相互作用のないスカラーの相対論的バンド理論 [56] のものと良く一致している。 $E_F$  の DOS から電子比熱係数  $\gamma_{\text{band}}$  は  $2.786 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$  と見積られる。一方、実験値  $\gamma_{\text{exp}}$  は  $4.755 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mole}$  [61] と測定されているので、質量増強因子  $\lambda (= \gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{band}} - 1)$  は 0.7 とかなり小さい。

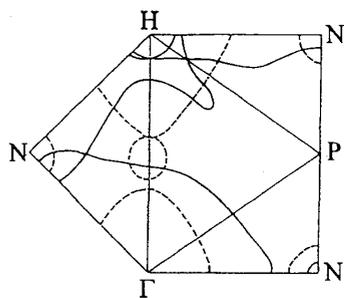


図 16: FLAPW 法によるスピン・軌道相互作用のない場合の Fe のフェルミ面の断面図。

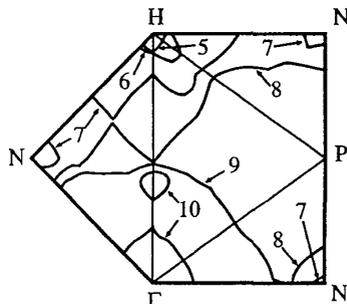


図 17: SPRLAPW 法による平衡格子定数での Fe のフェルミ面の断面図。

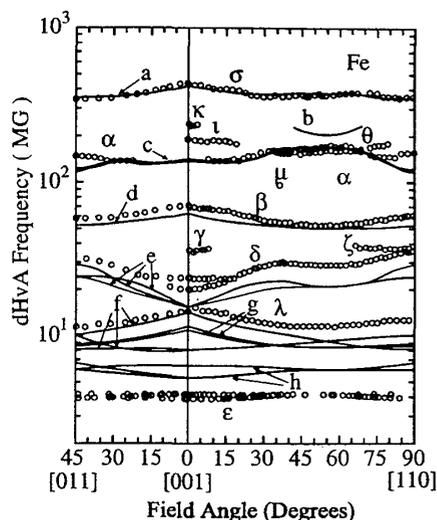


図 18: BCC 強磁性 Fe の dHvA 振動数。実線はフェルミ面の極値断面積から計算した理論的ブランチであり、○は dHvA 効果の観測値である。

次に、Fe のフェルミ面を調べてみる。図 14 でわかるように、10 番目から 15 番目までの 5 つのバンドが  $E_F$  を横切りフェルミ面を作る。比較のために、図 16 にスピン・軌道相互作用を無視したスカラーの相対論的方程式を基にした FLAPW 法による計算でのフェルミ面の断面を示した。SPRLAPW 法による対応する計算結果を図 17 に示した。図 16 の FLAPW 法ではスピンは良い量子数であるので、上向きスピンのフェルミ面は実線で表してあり、下向きスピンのフェルミ面は破線で示している。図 16 と図 17 とを比較すると、スピン・軌道相互作用により上向きスピンと下向きスピンの状態の間に分裂が起こり、図 17 では形状の異なるフェルミ面が現れている。図 17 での SPRLAPW 法のフェルミ面から極値断面積の計算を行い、dHvA 振動数の測定値と比較した結果を図 18 で示した。実線は計算による dHvA 振動数の角度依存性を示し、○は dHvA 振動数の測定値 [62, 63, 64, 65, 66] である。アルファベットで示した理論的ブランチの詳細は文献 [43] を参考にしてもらうことにして、全体の振る舞いをよく説明している。図 14 の対称軸上のバンド構造の形状や図 15 の DOS の性質はスピン・軌道相互作用の影響をほとんど受けていないように見えるが、ブリルアン・ゾーンの対称面上では上向きスピンと下向きスピンとの間のスピン・軌道分裂が  $3d$  電子系でも大きく、フェルミ面の形状に反映していることが理解できる。

### §5.3 スピン軌道秩序系：磁性ウラン化合物の計算

$f$  電子系で Gd 金属のような 14 個の  $f$  軌道に半分の電子が詰まった系などを除き、 $4f$  軌道もつランタノイド系列や  $5f$  軌道をもつアクチノイド系列のほとんどの原子は有限の軌道モーメントをもち、その大きさはスピンモーメントよりも大きい。したがって、これらの系列の原子を含む化合物の磁性は軌道モーメントが支配していると考えられる。このような軌道秩序系の電子状態と磁性の例として、USb,  $UPd_2Al_3$  及び  $URu_2Si_2$  の磁性ウラン化合物について紹介する。特に、USb の磁気構造はノンコリネアーであるので、NSPRLAPW 法の適用例として解説する。

ウランモノニクタイト USb は NaCl 型の結晶構造をもち、中性子散乱の測定からネール温度  $T_N=214$  K 以下で Triple-k の磁気構造をもった反強磁性体であることが知られている [67]。図 19 で Type-I 型の 3 種類の磁気構造の様子を示した。Triple-k 磁気構造は (c) である。実験で観測された電子比熱係数は  $4.36$  mJ/K<sup>2</sup>·mole である。他のウランモノニクタイト UN, UP, UAs は図 19(a) の Single-k の磁気構造をもち、それらの電子比熱係数は UN に対して  $25.8$  mJ/K<sup>2</sup>·mole、UP に対して  $32.1$  mJ/K<sup>2</sup>·mole、UAs に対して  $53.2$  mJ/K<sup>2</sup>·mole である [68]。USb の電子比熱係数のみが非常に小さいことから、USb の  $5f$  状態がフェルミ準位にほとんど存在していないことが期待される。横磁気抵抗の測

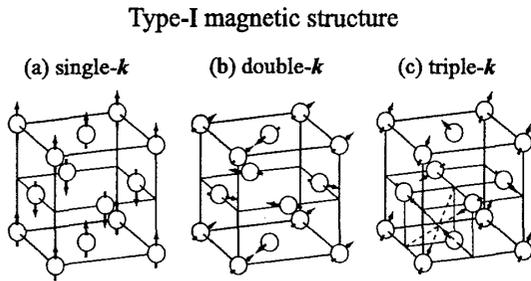


図 19: Type-I の磁気構造。

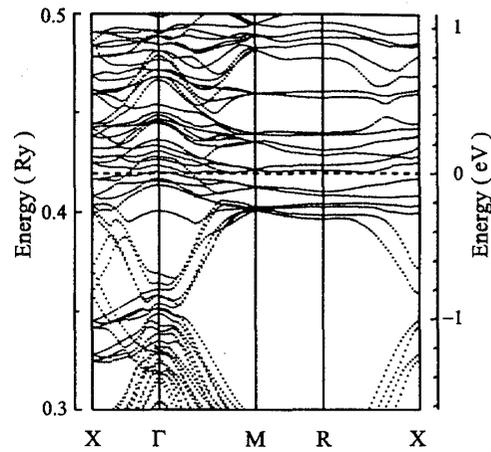


図 20: Triple-k の磁気構造での USb のフェルミ準位近傍の相対論的バンド構造。

定 [69] から、USb は半金属であることが明らかになっている。

まず、図 19 の Single-k、Double-k、Triple-k 磁気構造に対して式 (56) と (57) により角度を設定し、NSPRLAPW 法による自己無撞着な計算を実行した。それらの全エネルギーの比較から実験で示唆される Triple-k の磁気配置でエネルギーが最小になることが得られた。図 20 では Triple-k での  $E_F$  近傍のバンド構造を示す [70]。  $E_F$  は水平な破線で示してある。図 21 には 0.1 Ry から 0.6 Ry までの範囲での DOS を示した。図 20 で見られるフェルミエネルギーの近傍のほとんど分散をもたないバンドは U の 5f バンドであり、スピン分極とスピン・軌道相互作用による分裂のために図 21 ではスパイク状の DOS が見られる。0.35 Ry 以下に Sb の 5p バンドがあり、それ以上の分散をもつバンドは U の 6d 軌道に由来する。5f バンドが  $E_F$  から離れた位置に存在するため、 $E_F$  上の DOS は小さくなる。その DOS から計算した電子比熱係数は  $4.92 \text{ mJ/K}^2\text{-mole}$  と見積られ、実験結果と一致した値である。5f バンドの分裂と 6d-5f 混成効果により、5f バンドはエネルギー的に局在している。このバンド構造は最近測定された高分解能角度分解光電子分光の測定 [71, 72] により観測された分散の振る舞いを定性的に説明している。

自己無撞着な計算から、スピンモーメントの方向と軌道モーメントの方向はどちらもそれぞれのウランの位置で Triple-k の磁気構造が示す [111] に沿った方向に収束する。そのスピンモーメントは  $-1.91\mu_B$  で、軌道モーメントは  $3.43\mu_B$  も大きさをもつ。磁気モーメントは  $1.52\mu_B$  で中性子散乱の測定から観測された  $2.8\mu_B$  より小さい。それに対応してか、図 20 のバンド構造から求めたフェルミ面は現在のところ dHvA 効果で測定された振動数の角度依存性 [69] を完全には説明することはできない。磁気モーメントの大きさの改良と相関があるものと考えている。

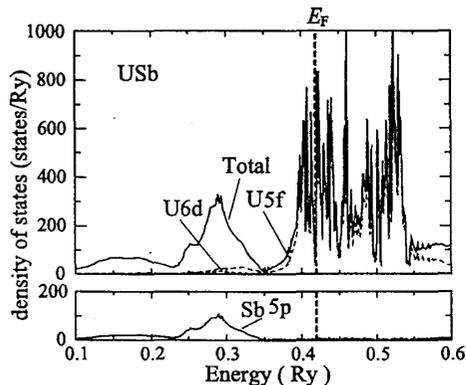


図 21: Triple-k USb における状態密度。

	UPd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>		URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
	d	f	d	f
Spin	-0.10	-2.73	-0.01	-0.75
Orbital	0.05	3.66	-0.01	0.86
Total	0.88		0.09	
Experiment	0.85±0.03 [73, 76]		0.04±0.01 [77]	

表 6: UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に対するウランの位置でのスピンモーメント、軌道モーメント及び磁気モーメントの実験値との比較。スピンモーメントと軌道モーメントに対する d 成分と f 成分の寄与を示す。すべては  $\mu_B$  の単位で表した。

最後に、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁気モーメントの大きさについて紹介してこのセミナーを終わることとする。UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は小さな磁気モーメントをもつ反強磁性体であり、かつ超伝導を示すウラン化合物として知られている。

UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> は PrNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 型の六法晶の結晶構造を持ち、 $T_N = 14K$  の以下で反強磁性に転移する [73]。UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の磁気モーメントは [11 $\bar{2}$ 0] 方向に強磁性的な配向し、[0001] 方向に沿って反強磁性的配列をしている。一方、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は  $T_N$  以下で立方晶の ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の結晶構造をもち、Type-I 型の反強磁性を示す [74]。NSPRLAPW 法で UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に対応する反強磁性の磁気配置について自己無撞着に計算した [75]。ウランの位置でのスピンモーメントと軌道モーメントを表 6 に示した。この表で "d" と "f" はスピンモーメントと軌道モーメントにおける d 成分と f 成分を表す。UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁気モーメントの寄与はほとんど f 成分である。スピンモーメントと軌道モーメントは大きく、しかし大きさはほとんど同じである。"Total" の欄の磁気モーメントは中性子散乱で観測した小さな磁気モーメントの値を説明する。この計算から、スピンモーメントと軌道モーメントの相殺が小さな磁気モーメントが現れる原因と考えることができる。URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> での反強磁性転移前後の比熱の変化は相対論的バンド理論から解釈することができている。小さな磁気モーメントの解釈は確定したものではないが、いろいろな実験との比較から明らかになるであろう。

## 謝辞

この研究は平成 6 年度から発足した重点領域「重い電子系の物理」での研究を通じてはじめたもので、東北大学大学院理学研究科の小松原武美先生には研究の機会を与えていただいたことを感謝します。ド・ハース-ファン・アルフェン効果のフェルミ面の研究では、大阪大学大学院理学研究科の大貫惇陸先生、稲田佳彦さん、日本原子力研究所の芳賀芳弘さん、山本悦司さん、博士研究員の本間徹生さんにお世話になりました。東北大学大学院理学研究科の高橋隆先生と組頭広志さんには USB の角度分解光電子分光のデータを見せていただき、有意義な議論をして頂きました。

相対論的スピン分極バンド理論はアレキサンダー・フォン・フンボルト財団の奨学研究員として、ドイツのダルムシュタット工科大学での研究の機会を与えて頂いた結果です。その際、Prof. J. Kübler と Dr. L.M. Sandratskii には有意義な指摘をして頂きました。また、相対論的バンド理論の研究は博士課程在学中において新潟大学理学部の長谷川彰先生にきっかけを与えて頂きました。ここに感謝の意を表します。東北大学大学院理学研究科（現在、東京都立大）の酒井治先生にはこの冊子を読んでいただき、貴重な指摘を頂きました。最後に、このテキストをまとめる機会を与えてくれた東京理科大学の薄田学君と浜田典昭先生に感謝します。

## 参考文献

- [1] A. K. Rajagopal and J. Callaway: Phys. Rev. B7 (1973) 1912.
- [2] 西島和彦: 相対論的量子力学 (新物理学シリーズ 13 : 培風館).
- [3] M. Rose: *Relativistic Electron Theory* (Addison-Wesley, 1961).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [6] たとえば、f 電子系のバンド計算としては L. Severin, M. S. S. Brooks and B. Johansson: Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3214; L. M. Sandratskii and J. Kübler: Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 946.
- [7] H. Eschrig, G. Seifert and P. Ziesche: Solid State Commun. 56 (1985) 777.
- [8] K. Capelle and E. K. U. Gross: Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1872.
- [9] M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 149; 67 (1998) 2037.
- [10] G. Baym: *Lectures on Quantum Mechanics* (1969) (Benjamin, New York) pp552.
- [11] A. H. MacDonald and S. H. Vosko: J. Phys. C12 (1979) 2977.
- [12] A. H. Rajagopal: J. Phys. C11 (1978) L943.
- [13] M. V. Ramana and A. K. Rajagopal: J. Phys. C12 (1979) L845.

- [14] A. H. MacDonald: J. Phys. C16 (1983) 3869.
- [15] B. X. Xu, A. K. Rajagopal and M. V. Ramana: J. Phys. C17 (1984) 1339.
- [16] U. von Barth and L. Hedin: J. Phys. C 5 (1972) 1629.
- [17] R. Feder, F. Rosicky and B. Ackermann: Z. Phys. B52 (1983) 31.
- [18] B. Ackermann and R. Feder: Solid State Commun. 49 (1984) 489.
- [19] P. Strange, J. Staunton and B. L. Gyorffy, J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) 3355.
- [20] P. Cortona, S. Doniach and C. Sommers: Phys. Rev. B31 (1985) 2842.
- [21] A. C. Jenkins and P. Strange: J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 3499.
- [22] H. Yamagami, A. Mavromarous and J. Kübler: J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 10881.
- [23] H. Ebert: J. Phys.: Condens. Matter 1(1989) 9111.
- [24] 山上浩志: 博士論文(新潟大学 1991).
- [25] J. H. Wood and A. M. Boring: Phys. Rev. 18 (1978) 2701.
- [26] D. D. Koelling and B. N. Harmon: J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977) 3107.
- [27] T. Takeda: Z. Physik B32 (1978) 43.
- [28] A. H. MacDonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling: J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 2675.
- [29] ランダウ・リフシッツ: 理論物理学教程 量子力学1 (東京図書).
- [30] R. J. Elliot: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (Plenum Press, London and New York, 1972).
- [31] J. Jensen and A. R. Mackintosh: *Rare Earth Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1991)
- [32] たとえば, N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: *Solid State Physics* (Nolt-Saunders, 1981).
- [33] R. Kubo and T. Nagamiya: *Solid State Physics* (MacGraw-Hill, New York, 1969) pp451.
- [34] ランダウ・リフシッツ: 理論物理学教程 量子力学2 (東京図書) §113 pp427.
- [35] E. U. Condon and G. H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge, 1970).
- [36] J. C. Slater: Phys. Rev. 34 (1929) 1293.
- [37] J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1963).
- [38] たとえば, キッテル 固体物理学入門上 宇野良清、津屋昇、森田章、山下次郎共訳(丸善).
- [39] たとえば, 犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝: 応用群論(裳華房).
- [40] H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 987.
- [41] たとえば, A. A. Katsnelson, V. S. Stepanyuk, A. I. Szász, O. V. Farberovich: *Computational Methods in Condensed Matter: Electronic Structure* (AIP, New York, 1992), 日本語では、和光信也: コンピューターでみる固体の中の電子(講談社サイエンティフィク).
- [42] O. K. Andersen: Phys. Rev. B12 (1975) 3060.
- [43] H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 3176.

- [44] T. L. Loucks: *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, 1967).
- [45] G. Schaller, R. C. Albers, A. M. Boring and P. Weinberger: *Phys. Rev.* **B35** (1987) 4324.
- [46] Solovyev I V, Lichtenstein A I, Gubanov V A, Antropov V P and Andersen O K 1991 *Phys. Rev.* **B43** 14414
- [47] D. F. Johnston, *Proc. R. Soc. London* **A243** (1959) 546.
- [48] A. Hasegawa and H. Yamagami: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 218.
- [49] E. Yamamoto, Y. Haga, T. Honma, Y. Inada, D. Aoki, M. Hedo, Y. Yoshida, H. Yamagami and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3171.
- [50] Y. Ōnuki, I. Umehara, Y. Kurosawa, K. Satoh and H. Matsui: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 229.
- [51] D. Shoenberg: *Magnetic oscillations in metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1984).
- [52] H. Ebert, P. Strange and B. L. Gyorffy: *J. Phys. F: Metal Phys.* **18** (1988) L135.
- [53] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman and P. J. Durham: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3861.
- [54] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring and M. S. S. Brooks: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2707.
- [55] J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson and J. M. Wills: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2871.
- [56] K. B. Hathaway, H. J. F. Jansen and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 7603.
- [57] H. S. Greenside and M. A. Schlüter: *Phys. Rev. B* **27** (1983) 3111.
- [58] J. Kübler: *Phys. Lett.* **81A** (1981) 81.
- [59] J. F. Janak and A. R. Williams: *Phys. Rev. B* **14** (1976) 4199.
- [60] O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen and J. Kollar: *Physica* **86-88B** (1977) 249.
- [61] M. Dixon, F. E. Hoare, T. M. Holden and D. E. Moody: *Proc. R. Soc. London Ser. A* **285** (1965) 561.
- [62] A. V. Gold, L. Hodges, P. T. Panousis and D. R. Stone: *Int. J. Magn.* **2** (1971) 357.
- [63] D. R. Baraff: *Phys. Rev. B* **8** (1973) 3439.
- [64] M. A. Angadi, E. Fawcett and M. Rasolt: *Can J. Phys.* **53** (1975) 284.
- [65] G. G. Lonzarich *Electrons at the Fermi Surface*, ed. M. Springford (Cambridge University Press, Cambridge, 1980).
- [66] R. V. Coleman, W. H. Lowrey and J. A. Polo, Jr.: *Phys. Rev. B* **23** (1981) 2491.
- [67] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, S. Quezel and O. Vogt: *Physica* **B102** (1980) 237.
- [68] H. Rudigier, H. R. Ott. and O. Vogt: *Phys. Rev.* **B32** (1985) 4582.
- [69] A. Ishiguro, H. Aoki, O. Sugie, M. Suzuki, A. Sawada, N. Sato, T. Komatsubara, A. Ochiai, T. Suzuki, K. Suzuki, M. Higuchi and A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 2764.
- [70] H. Yamagami: *Physica B* **259-261** (1999) 236.
- [71] T. Takahasi, H. Kumigashira, T. Ito, A. Ashihara, H. D. Kim, H. Aoki, A. Ochiai and T. Suzuki: *J. Electron Spectrosc.* **92** (1998) 65.
- [72] 組頭広志、高橋隆：第 54 卷第 5 号日本物理学会誌 pp364.

- [73] A. Krimmel, P. Fisher, B. Rossli, H. Maletta, C. Geibel, C. Schank, A. Grauel, A. Loidl and F. Steglich: *Z. Phys.* **B86** (1992) 161.
- [74] T. T. Palstra, A. A. Menovsky and J. A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2727.
- [75] H. Yamagami: *JJAP Series* **11** 206.
- [76] N. Sato, T. Sakon, K. Imamura, Y. Inada, H. Aono and T. Komatsubara: *Physica B* **186–188** (1993) 195.
- [77] C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh and J. K. Kjems: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12809.