

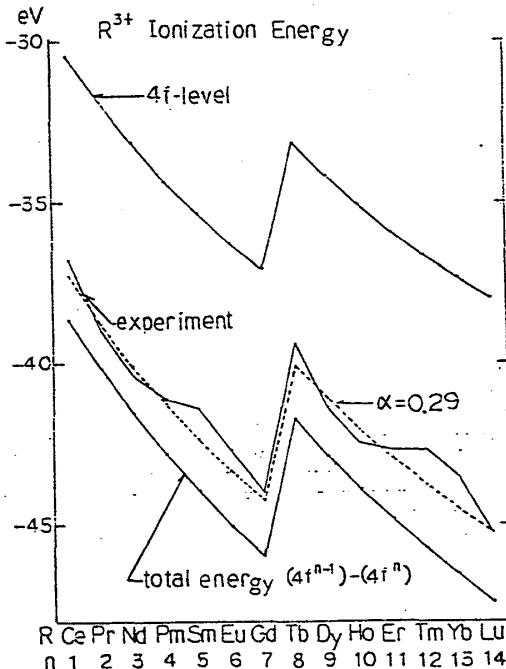
## バンド計算の4fレベル (コメント)

東北大理、阪府大総合<sup>4</sup> 播磨 尚朝, 柳瀬 章<sup>4</sup>, 糠谷 忠雄

YbB<sub>12</sub>の価数振動状態を研究する目的で、その参照系として、LuB<sub>12</sub>のバンド計算を行った。計算によると、Lu サイトによく局在した4f準位が、フェルミ準位下1eV程度に存在しており、フェルミ準位でのサイクロトロン質量や、比熱の値を2割程度大きくしていることが解る。一方、X.P.S.によると、4f準位は、フェルミ準位より7.7eVであり、計算と大きく違い違ふ。また、実験による比熱の値は、 $2.77 \pm 0.36 \text{ mJ/mol K}^2$ でありフォノンの効果を考えると、計算値の $2.85 \text{ mJ/mol K}^2$ は少し大き過ぎると思われる。これも4f準位は、計算では浅く出ていることを示唆している。

Lu サイトのf成分の波動関数の形を見ると、結晶中に拡がらずに、よく局在しており原子的な状態を保っていることがわかる。そこで、稀土類原子の+3価のイオン化エネルギーを調べた結果を図に示す。LuB<sub>12</sub>のLuは、結晶中では+3価である。図には、光吸収の実験から得られた値と、4fレベル、即ち、4fのエネルギー固有値、及び、全エネルギーの差の値を示してある。計算は、バンド計算のマフィンティン球内の計算と基本的に同じ方法で、局所密度汎関数法を用い、スピンを考慮して行なった。相対論の効果も取り入れてあるが、スピン軌道相互作用は落とした。

4fレベルは、実験値と大きく違い違ふし、密度汎関数法で正しく与えられると主張している全エネルギーの差も、実験値とのよい一致はみられない。バンド計算において、4fレベルが浅く出るのは、原子において浅く出るのだから、むしろ当然と言える。



この違いの原因は、いろいろ考えられるが、ここでは、4f電子の電子密度の空間的変動が大きく、クーロン相互作用の自己エネルギーを、交換エネルギーが完全に打ち消していないと考えて、f成分のポテンシャルだけ、次のように変形させる、

$$V_f(r) = V_0(r) - \alpha \int \frac{n_f(r')}{|r-r'|} dr'$$

$V_0(r)$ ; 局所密度汎関数法による一体ポテンシャル

$n_f(r)$ ; 4f電子一個分の電子密度

$\alpha$ が自己エネルギーを、どの位打ち消してやるかのパラメータとなる。このようにポテンシャルを置き直しても、波動関数の直交性は角度部分で保たれている。 $\alpha \neq 0$ とすると、4fレベルが下がるにつれて、波動関数の形も変わるが、他の電子は、その

影響をあまり受けない。Lu<sup>3+</sup>では、 $\alpha=0.29$ で、4fレベルは実験値と一致する。同じ $\alpha$ で計算した4fレベルの値を図に点線で示した。よく一致している。

同じ方法で、バンド計算を行なう準備を、現在進めている。いずれにしても、4fが占有された状態は、従来の局所密度理論では、正しく記述されているとは言えず、何らかの工夫が必要であると思われる。