

原子構造計算 II

—希土類原子—

成田 章・大石 浩司*

Atomic Structure Calculations. II

—Rare Earth Atoms—

Akira NARITA and Hiroshi OISHI*

(1996年11月29日受理)

The self-consistent atomic structure calculations are carried out for all rare earth atoms assuming the ground electronic configurations determined from the experiments. For La, Ce and Gd, the calculations using another type of configurations $4f^n6s^2$ are also performed. Furthermore, the effects of four kinds of the exchange (-correlation) energies due to Slater, Kohn-Sham, Barth-Hedin and Gunnarsson-Lundqvist on the energy levels are compared, and the spin polarization effects are also examined. The detailed considerations are given for the energy levels, some representative radial wave functions and the central field potentials, and these are figured. For La, Ce and Gd, the present calculations give the discrepant ground configurations given by $4f^n6s^2$ compared with the experimental results. This discrepancy could be improved by taking into account the relativistic effects.

1. はじめに

4f 軌道の占有が不完全な一連の原子を希土類原子と呼ぶ。これらの原子は4f 軌道の不完全性のため、磁気モーメントをもち、固体になったとき強い磁性を示す[1-3]。我々は、バンド理論の立場から、希土類原子の結晶やそれらを含む化合物の結晶について、その磁気および電気などに関する物理的性質をどの程度理解出来るかに興味をもっている[4]。ここではその準備として、前の論文[5]で行った3d 遷移原子に続き、La から Lu までの15個の希土類原子についての非相対論的な原子構造計算を行う。以下では、論文[5]をIと引用する。得られるポテンシャルは、バンド計算におけるイタレーションの初期ポテンシャルとして使える[6]。

原子構造計算の方法として、局所密度汎関数の方法を用いる。これらの詳細については、文献を参照されたい[7, 8]。数値計算のプログラムはIで使っ

たものを用いる。

全ての原子についての最初の系統的原子構造計算は、Herman-Skillman によって行われた[9]。彼等は、Hartree-Fock-Slater の波動方程式を解いて各軌道のエネルギー準位や波動関数を計算した。その時の交換エネルギーは、Slater によるものであった[10]。その後、多くの人々によって、交換・相関エネルギーについての考察が行われ、近似的交換・相関エネルギーが幾つか導かれた[11-15]。ここでは、Slater, Kohn-Sham, Barth-Hedin, Gunnarsson-Lundqvist らによる4種類の交換・相関エネルギーを用いて原子構造計算を行う[10-14]。そして、各軌道のエネルギー準位、波動関数および自己無撞着な中心力ポテンシャルを計算し、それらの交換・相関エネルギーによる比較を含め系統的考察を行う。以下では4種類の交換・相関エネルギーをそれぞれS, K-S, B-H, G-Lで表す。

また、希土類原子の電子配置としては、実験から求められている基底配置[16]を仮定し、スピン分極がない場合とある場合の両方について計算を行う。

* 秋田高専学生

Iにおけると同様、スピン分極がない場合をパラ配置、ある場合をフェロ配置と呼ぶ。パラ配置は、開殻軌道についても上向きスピンと下向きスピンの電子数を等しくとった配置である。例えば、ある開殻軌道に3個の電子があるとすれば、上向きスピン1.5個、下向きスピン1.5個という具合である。フェロ配置はフントの法則に従って、電子の全スピンの最大になるような配置である。ここでは、上向きスピンの電子数が多くなるようにとる。

また、原子番号の大きい原子では相対論的效果が重要であることはよく知られている[17, 18]。希土類原子はこれに該当する。しかし、今回の計算ではこの効果は考慮しなかった。従って、その効果の代表であるスピン軌道相互作用等については触れない。相対論的效果については、今後の課題であるが、文献[18]を参照して戴きたい。

2. 計算結果

2.1 エネルギー準位と波動関数

2.1.1 パラ配置

原子構造計算から求めた各軌道のエネルギー準位をTable Iに示した。Table I(a)は実験から決められた基底配置を用いて得られた結果を示す。その配置は文献[16]から引用したものである。Table I(b)は、La, Ce, Gdの3個の原子について、基底配置における5d軌道の電子を4f軌道に移して得られる電子配置についての結果を示す。La, Ce, Gdについて、2種類の電子配置について計算した理由は以下で明らかになる。Table I(a)において、エネルギー準位が浅い、4f, 5d, 6sのものを各希土類原子について図にしたものがFig. 1である。Table IとFig. 1ではS, K-S, B-H, G-Lの4種類の交換・相関エネルギーを用いて得られたエネルギー準位を比較している。

Fig. 1からわかるように、異なる4種類の交換・相関エネルギーにより各軌道のエネルギー準位は異なり、K-S, B-H, G-L, Sの順に深くなっていて、B-HとG-Lは後者が少し低いが発ど同じ準位を与えている。一般に交換・相関エネルギーの効果は、Sでは強すぎ、K-Sでは弱すぎ、B-H, G-Lが実験とよりよく合うと言われている。交換・相関エネルギーの効果は、微妙で、それらの異なる種類のものに対しては、特に5d, 6s準位についてはその間のエネルギー差が大きくないので、高低についての構造を変えてしまうことがある。例えば、Gdについて

は、Sでは $E_{5d} < E_{6s}$ であるが、その他のものでは逆転していて、 $E_{5d} > E_{6s}$ となっている。この種のことは、シリーズの前半でも幾つか見られる。

Fig. 1に示した結果を、 $4f^6 6s^2$ 配置と $4f^5 5d^1 6s^2$ 配置の2つに分けて考えてみる。交換・相関エネルギーをB-Hに固定して、 $4f^6 6s^2$ 配置を持つ原子の4f準位をZの関数として見ると、その準位は減少傾向を示す滑らかな1つのカーブに乗っている。また、 $4f^5 5d^1 6s^2$ 配置をもつ原子については、4f準位はそれより低いところに位置する別のカーブに乗っていて、それもやはり減少傾向を示している。ただし、Fig. 1ではこれらのカーブは配置の違いを考慮しないで1本の折れ線で結ばれているため、表されていない部分がある。5d, 6s準位についても同様で、2つの配置により異なるカーブに乗っている。それらは、4f準位のものに比べるともっと平らであり、5d準位は増加傾向を示している。これらの特徴は、他の交換・相関エネルギーについても同様に見られる。4f, 5d, 6s準位について共通して言えることは、 $4f^5 5d^1 6s^2$ 配置についてのものが $4f^6 6s^2$ 配置についてのものより、エネルギーが低いということである。

4f, 5d, 6sの各準位をZの関数と見たとき、これらが上でのべた特徴を示す理由について考えてみる。最初に、 $4f^6 6s^2$ 配置について考える。この配置においては、Zが増加したときそれと同じ個数だけ4f電子も増加する。そのとき4f軌道よりも内側に存在する電子数は不変なので、4f電子も含めてこれら内側の電子に対しては、Zの増加分だけクーロン力が強くなる。このため、それらのエネルギー準位は下がる。Fig. 1において、4f準位がZの減少関数となるのは、このように理解できる。そのとき、Fig. 3に示されているように、4f波動関数は必然的に内側に収縮する。しかし、6s電子については、Fig. 3からわかるように、この電子が4f電子の外側に分布していて、それらの間の重なりが少ないため、Zの増加分は4f電子の同数の増加により遮蔽されてしまい、6s電子には及ばない。このため、6s準位はZに関してさほど変化せずほぼ一定となる。所が、実際は、4f電子と6s電子の分布の間には僅かに重なりがあるので、4f電子による遮蔽は不完全で、6s準位もZとともに僅かに下がり、6s波動関数も収縮する。一方、5d軌道は空で、その準位は6s準位より高い位置にある。この準位は、Zの増加に伴い、4f, 6s波動関数が収縮するため、ポテンシャルが浅くなりさらに遠心力ポテンシャルの効果も加わって、増加傾向を示すと考えられる。

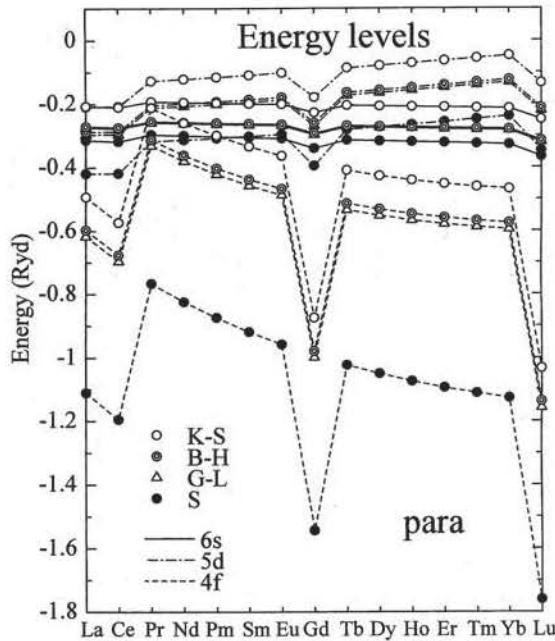


Fig. 1 The energy levels of 4f, 5d and 6s states without the spin polarization are plotted as a function of rare earth atom series, and compared for the various exchange (-correlation) energies. Data in Table I(a) are used.

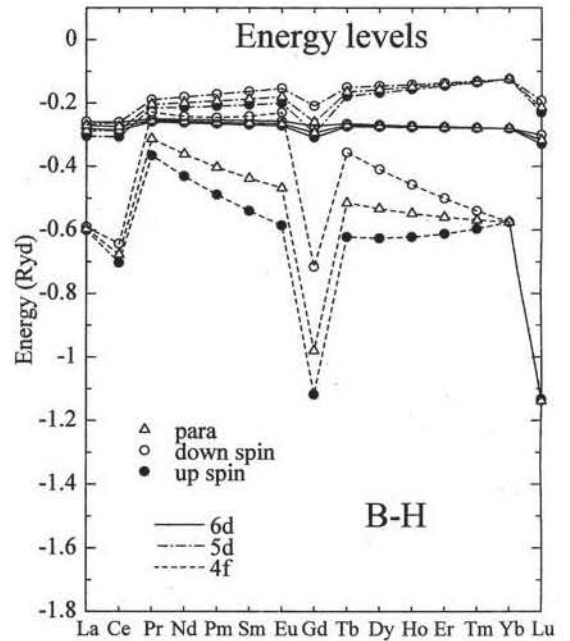


Fig. 2 The energy levels of 4f, 5d and 6s states with the spin polarization are plotted as a function of rare earth atom series, and compared with the case not including the spin polarization. The energy level data for the B-H exchange-correlation energy in Table I(a) and II(a) are used.

分外には及ばない。なぜなら、そこでは、 Z の増加は4f電子の増加により遮蔽されているためである。しかし、4f波動関数は拡がりを持っているため、その拡がりの範囲内ではより内側に分布する4f電子自身による遮蔽のため、 Z の増加分が丸ごと4f電子には効かない。一方、 $4f^7 6s^2$ から $4f^7 5d^1 6s^2$ に変化するときは、4f電子数は不変でかつ5d軌道が4f軌道の外側に位置しているため、 Z の1の増分は殆どそのまま4f電子に効く。このように、 $4f^7 5d^1 6s^2$ 配置へ変化した方が、4f、5d電子は核電荷の増加の影響を受けやすく、それらの準位の下がりもその分だけ大きい。これはFig. 3において、Gdの4f波動関数が隣隣のEu、Tbに比べて少し高いピークを持つことにも顕著に現れている。6s準位も、4f準位ほどは大きくないが、 $4f^8 6s^2$ 配置のものに比べて下がっている。これは、5d軌道が4fと6sの中間の位置にピークを持ちかつその外側の6s軌道と大きい重なりを持つので、6s軌道より内側に存在する5d電子による核の遮蔽が僅かに弱まり、結果として、6s電子は内側に引きつけられるからである。

最後に、計算結果の思わしくない点に触れておく。その一つは、Laで見られる。Laは $5d^1 6s^2$ 配置を持ち4f電子が存在しないにも関わらず、5d、6s準位の下に4f準位が現れている。これはPauliの原理に矛盾している。このような自己矛盾は、交換・相関エネ

ルギーとしてSを用いたとき、Pr、Nd、Pmでも見られる。もう一つは、全エネルギーについてである。Table I(a)、(b)の比較からわかるように、La、Ce、Gdについては、(b)の配置についての全エネルギーが(a)のものより低い。これは、計算結果が実験と矛盾することを意味する。この矛盾については、次のフェロ配置の所で再び触れる。

2.1.2 フェロ配置

Table I(a)に示した配置に、フントの法則に従うスピン分極を導入した計算から得られた各軌道のエネルギー準位をTable II(a)に示した。この場合についても、パラ配置のときと同様、La、Ce、Gdについては、5d軌道の電子を4f軌道に移して5d軌道を空にしたときのエネルギー準位も計算し、それをTable II(b)に示した。その中で、B-Hの交換・相関エネルギーを用いて得られたエネルギー準位を図にしたものがFig. 2である。Fig. 2では比較のために、パラ配置におけるエネルギー準位も示している。

Fig. 2より、フェロ配置におけるエネルギー準位は、パラ配置のときのものが、下向きスピンについては高い方に、上向きスピンについては低い方に分裂したものであることがわかる。また、Table I(a)とTable II(a)の全エネルギーを比較すると、パラ

原子構造計算 II

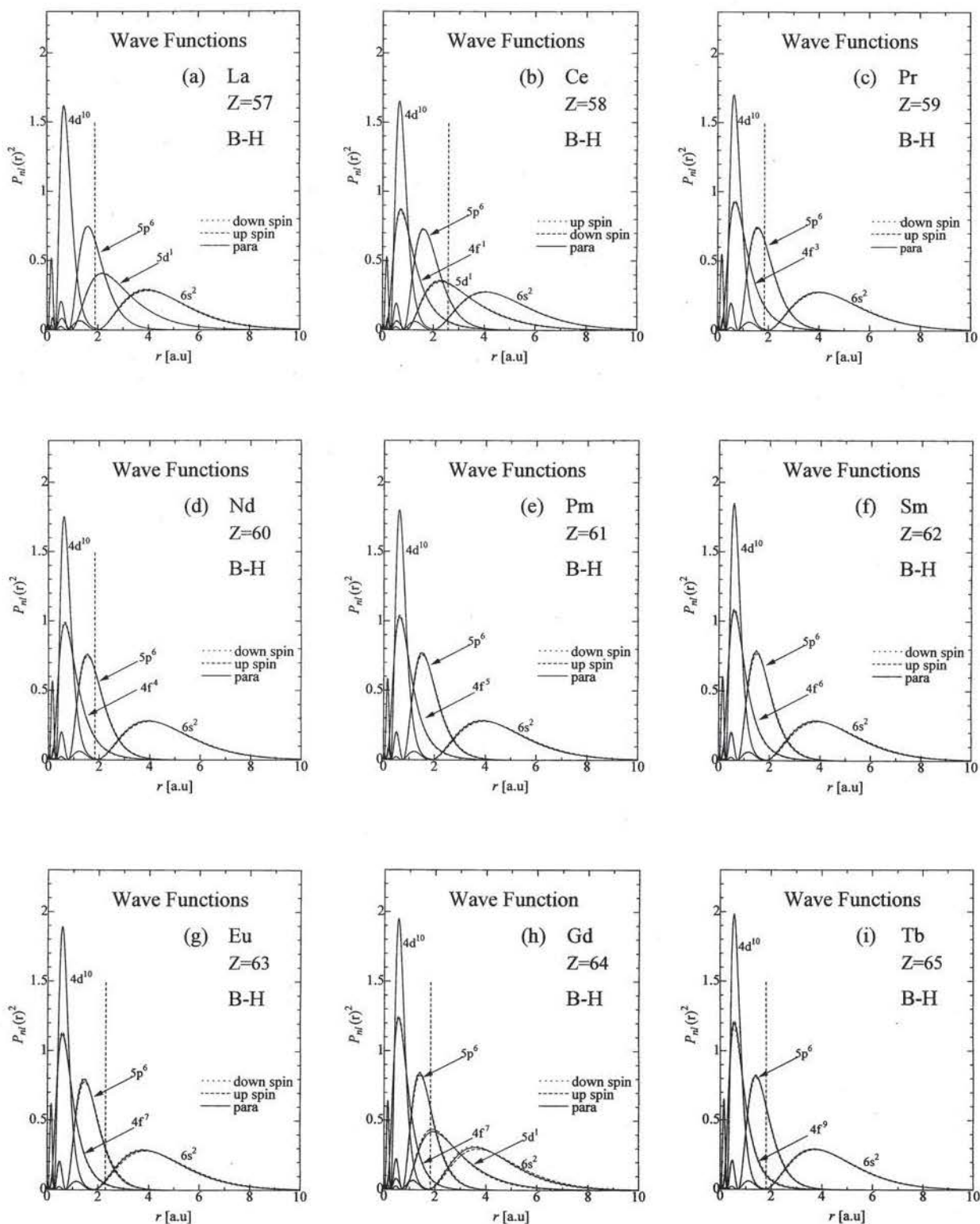


Fig. 3 The radial wave functions of all rare earth atoms obtained assuming the configurations in Tables I(a) and II(a) are shown as a function of r for 4d, 4f, 5p, 5d and 6s states, in which B-H is used for the exchange-correlation energy. The vertical dashed lines denote the half position of the nearest neighbour distance in the crystal of each atom.

(continued)

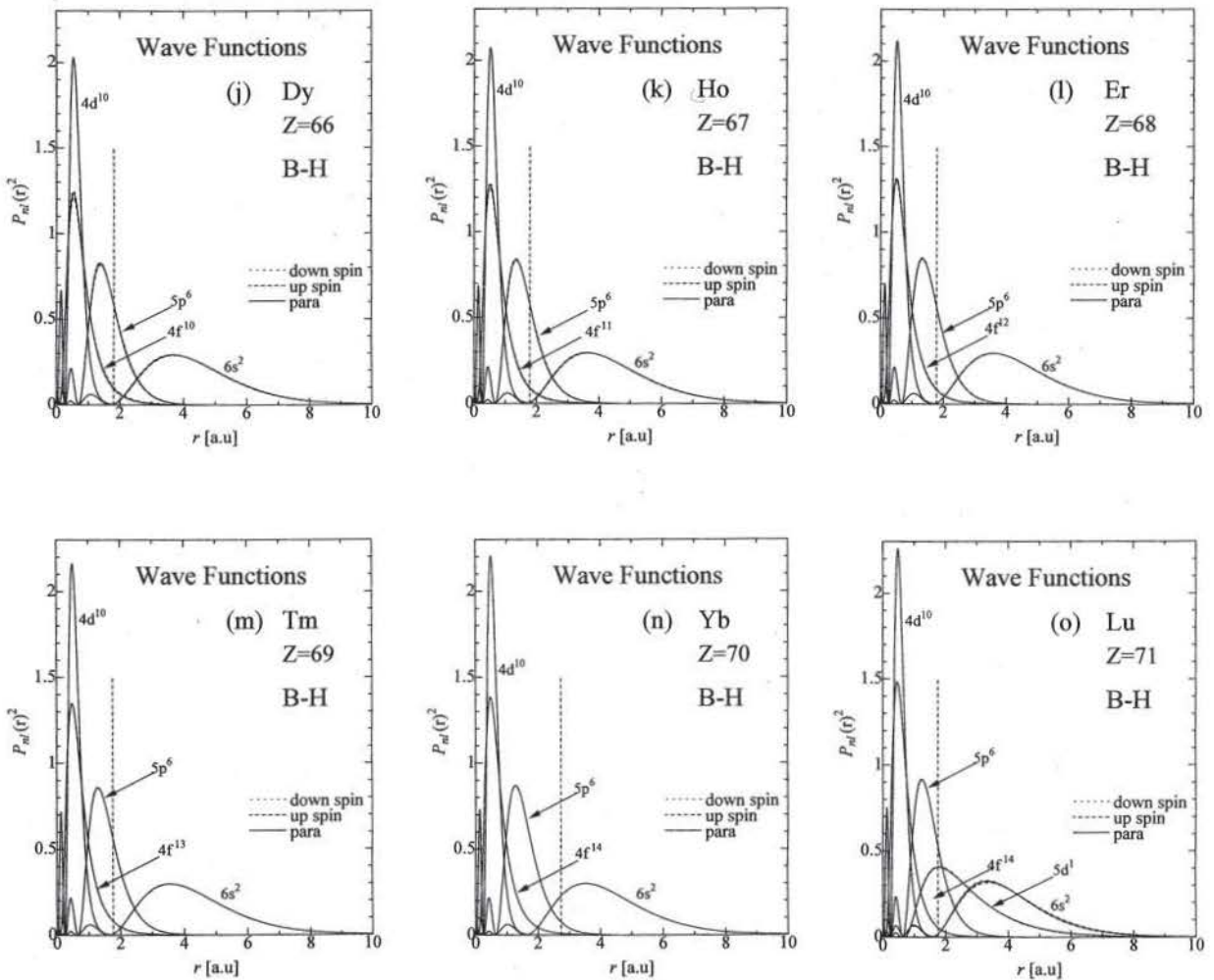


Table III The lowerings of the total energies due to the spin polarization, given by $E_{\text{total}}(\text{ferro}) - E_{\text{total}}(\text{para})$, are shown for all rare earth atoms, where data in Tables I(a) and II(a) are used. The values in () for La, Ce and Gd are those for $4f^n 6s^2$ configurations computed from Tables I(b) and II(b).

La $5d^1 6s^2$ 57 -0.009 (-0.010)	Ce $4f^1 5d^1 6s^2$ 58 -0.026 (-0.044)	Pr $4f^3 6s^2$ 59 -0.103	Nd $4f^4 6s^2$ 60 -0.190	Pm $4f^5 6s^2$ 61 -0.305
Sm $4f^6 6s^2$ 62 -0.450	Eu $4f^7 6s^2$ 63 -0.626	Gd $4f^7 5d^1 6s^2$ 64 -0.725 (-0.470)	Tb $4f^9 6s^2$ 65 -0.332	Dy $4f^{10} 6s^2$ 66 -0.216
Ho $4f^{11} 6s^2$ 67 -0.124	Er $4f^{12} 6s^2$ 68 -0.056	Tm $4f^{13} 6s^2$ 69 -0.014	Yb $4f^{14} 6s^2$ 70 0.000	Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$ 71 -0.009

越えて広がりを持っている。それ故、これらの電子はその結晶中で伝導電子になることが予想され、その結晶が電氣的に金属の性質を示すことと合っている。

2.2 ポテンシャル

Fig. 4 (a) はパラ配置における Ce のポテンシャル $V(r)$ の交換・相関相互作用依存性を示す。この図より、 $V(r)$ は、 $r < 6$ a.u. では K-S, B-H, G-L, S の順に深くなっていて、 $r > 6$ ではその順番に変化が見られ、K-S, S, G-L, B-H の順に深くなるのがわかる。また、B-H と G-L では、差は殆どない。 $r < 6$ での振舞いは、各軌道のエネルギー準位についての交換・相関相互作用依存性に適合している。 $r > 6$ では、特に S のものについて変化が見られる。この理由は次の通りである。S は電子の空間電荷密度 $\rho(r)$ の $1/3$ 乗に比例する交換エネルギーだけしか持たない。Fig. 3 からわかるように、 $r > 6$ では $\rho(r)$ は急速に 0 に近づくので、このエネルギーはそれに伴って 0 に近づく。そのためこのエネルギーによる $V(r)$ の下がりが無くなり、その分 $V(r)$ が浅くなるのである。K-S も交換エネルギーだけしか

く、S と比べて $[\rho(r)]^{1/3}$ の係数が 2/3 倍小さいだけなので、 r が大きくなると両者は接近して行く。B-H と G-L は、交換エネルギーは K-S と同じであるが、相関エネルギーの項も持っているため、それによる $V(r)$ の下がりが十分大きい r まで残る。

パラ配置における $V(r)$ の Z 依存性を Fig. 4 (b) に示す。Fig. 4 (b) より、 $V(r)$ は、La から Lu へと Z が大きくなるにつれて、浅くなるのがわかる。これは Z が大きくなるほど、各軌道の電子が核に引きつけられて波動関数が全体的に内側に縮むことにより、同じ位置における電子による核の遮蔽効果が増大するようになるからである。

次にフェロ配置における $V(r)$ のスピン依存性を比較する。B-H のときの Gd の $V(r)$ を Fig. 4 (c) に示す。この図より、上向きスピン、下向きスピン、パラ配置の場合における $V(r)$ の差は小さく、関数形も殆ど同じであることがわかる。5d 電子をもつ原子では、その一例を Fig. 4 (c) に示したように、 $r < 6$ では、 $V(r)$ は下向きスピン、パラ、上向きスピンの順に深くなり、 $r > 6$ では逆転が起きて、上向きスピン、パラ、下向きスピンの順に深くなる。これは、Fig. 4 (b) についても述べたように、電子の空間電荷密度がスピンの依存し、上向きスピンのものが速く 0 になるからである。他の原子でも、スピンによる $V(r)$ の違いは非常に小さく、むしろ Gd で一番大きい。

以上のことと上で述べたエネルギー単位のことを考え合わせると、交換・相関相互作用やスピンの違っても、ポテンシャルにはそんなに大きな差は生じない。しかし、エネルギー単位には、ポテンシャルの僅かな差が大きな差となって現れる。このことから、エネルギー単位はポテンシャルに敏感であるこ

とがわかる。

3. まとめと今後の課題

前回の論文 I で扱った 3d 遷移原子に続き、本論文では希土類原子についての原子構造計算を行った。その結果得られたことおよび問題点を以下にまとめる。

- (1) 4f 電子は原子の内側に局在し、この傾向は核の電荷の増加により徐々に増す。このため 4f 電子は直接的には原子外部からの影響を受けにくい。
- (2) 5d 電子の存在は、4f 軌道のエネルギー準位を大きく下げる効果を持つ。これにより、4f 電子の内側への局在性は増加する。
- (3) スピン分極は全エネルギーを低くする。その効果はシリーズの中間に位置する Gd 近傍の原子に対して特に大きく、5d 電子の存在はその効果をさらに大きくする。
- (4) 5d, 6s 電子は大きい拡がりを持ち、結晶になったとき電気伝導に関与する。
- (5) 本論文における計算からは、 $4f^n 5d^1 6s^2$ 型の配置は、基底配置にはならないことが確認された。従って、La, Ce, Gd については、計算結果は実験事実と矛盾している。希土類原子における相対論的效果の重要性はよく知られており、この効果を調べることが、基底配置についてのこの矛盾の解消も含め、理論そのものを精密にすることになる。これが今後の大きな課題である。

参考文献

- [1] 近角聡信, 太田恵造, 安達健五, 津屋 昇,

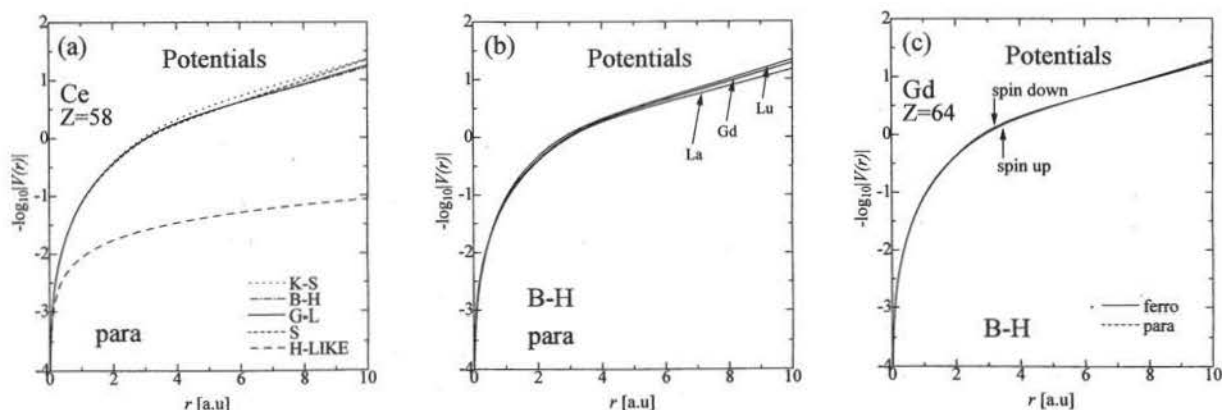


Fig. 4 The potentials obtained from the self-consistent calculations are compared for three cases. (a) exchange (-correlation) dependences of Ce potentials without the spin polarization, (b) comparison of potentials of La, Gd and Lu without the spin polarization, (c) spin dependences of potentials of Gd. "H-like" means the hydrogen-like potential given by $-2Z/r$.

- 石川義和：「磁性体ハンドブック」，朝倉書店，1975.
- [2] 東京大学物性研究所：「物性科学事典」，東京書籍，1996.
- [3] 馬淵久夫：「元素の事典」，朝倉書店，1994.
- [4] A. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 162, 1993.
- [5] A. Narita and H. Kobayashi：秋田高専研究紀要，**31**, 114, 1996. これを I と引用する.
- [6] 和光信也：「コンピュータでみる固体の中の電子バンド計算の理論と応用」，講談社，1993.
- [7] V.L. Moruzzi and F.F. Janak and A.R. Williams：「Calculated Electronic Properties of Metals」，Pergamon Press Inc, 1978.
- [8] E.K.U. Gross and R.M. Dreizler：「Density Functional Theory」，Plenum Press, 1995.
- [9] F. Herman and S. Skillman：「Atomic Structure Calculations」，Printice-Hall, 1963.
- [10] J.C. Slater：「The Calculation of Molecular Orbitals」，John Wiley & Sons, Inc, 1979.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
- [12] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys.* **C4**, 2064, 1971.
- [13] O.v. Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 2064, 1971.
- [14] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev.* **B13**, 4274, 1976.
- [15] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* **B45**, 13244, 1992.
- [16] D.R. Lide：「CRC Handbook of Chemistry and Physics」，76th Edition, CRC Press, 1995. Ce, Tb については，基底配置がそれぞれ $4f^2 6s^2$, $4f^8 5d^1 6s^2$ であるという報告もあり，はっきりは定まっていない.
- [17] D. Liberman, D.T. Cromer and J.T. Waber, *Computer Phys. Commun.*, **2**, 107, 1971.
- [18] 長谷川彰：新潟大学情報処理センター年報，**4**, 23, 1986.