

LaSe の APW 法による半相対論的バンド計算と光学的性質

大石 浩 司*・成 田 章

Semirelativistic APW Band Calculation and Optical Properties of LaSe

Hiroshi OISHI* and Akira NARITA

(1998年11月30日受理)

The semirelativistic APW band calculations are performed for LaSe, which crystallizes in the NaCl type structure and is a metallic material. The absorptive part of the diagonal optical conductivity is numerically computed by using the electronic states obtained by the band calculations, and is compared with the experimental spectra. It is found that the calculated spectra are in good agreement with the experiment, and the two main peaks characterizing the spectra are almost determined by the shape of density of state and are caused by the d-f and the p-d transitions. The effect of the matrix elements of current operator is also investigated, and it is clarified that the p-d transitions are enhanced by the effect, and, as a consequence, the better agreement with the experiment is obtained both for the shape and the amplitude.

1. はじめに

希土類カルコゲナイドおよびプニクタイトに対しては、光学に関する様々な実験が行われており、反射率、光伝導度などのスペクトルが得られている[1, 2]。その中で我々が注目して来たものは磁気光学カー効果についてである[3]。磁気カー回転角は従来、鉄、コバルトなどの強磁性体で 0.85° 位の値が観測されていたが、上で述べた化合物ではそれを遥かに上回る値が観測されている[4]。特に、CeSbについては、 -180° という異常に大きい値が測定されており、CeAs, CeBi, CeS, CeSe, CeTe, LaSeなど、その他の化合物についても、数度~数十度という大きい値が得られている[5, 6]。これらのCe化合物を主として、希土類化合物における巨大カー効果については、それが生ずるメカニズムに関して大いに興味を惹かれる。

我々は、これらの巨大カー効果におけるスペクトルを理論的に説明することを考えて来た[7]。それを行う一つの方法は、バンド理論を利用することである。バンド計算から固体内の電子状態を求め、それを磁気光学カー効果の計算に用いるのである[8]。上にあげた物質の中では、この方法は、LaSe

のように4f電子が存在せず電子相関が小さいと考えられる物質については、良い近似となる。しかし、Ce化合物のように電子相関が強いと考えられる物質に対しては、これまでになされて来たバンド計算では、うまく行かないと考えられる[9]。

そこで、我々は、具体的物質としてバンド模型で比較的良く記述できると考えられるLaSeを探りあげ、まずはこの最も単純であると考えられる物質について理論計算を行い、実験から得られている磁気光学カー効果を再現することを考えた。このような動機から、LaSeの磁気光学カー効果についての研究を始めた。これまでに、LaSeのバンド計算、状態密度、伝導率テンソルの対角成分 $\sigma_{1xx}(\omega)$ について一応の成果を得た。この論文では、中間報告として、これらの計算結果について述べる。また、 $\sigma_{1xx}(\omega)$ については、実験から得られているスペクトルとの比較も行う。残念なことは、 $\sigma_{1xx}(\omega)$ は通常の光物性に関する量であり、磁気カー効果に関する量 $\sigma_{2xy}(\omega)$ はまだ計算できていないことである。

電子状態を求めるためのバンド計算の方法としては、APW法を採用する[10]。ただし、希土類原子では相対論効果が重要なので、Koelling-Harmonにより定式化された半相対論的バンド計算を行う[11]。

LaSeの基礎物性について簡単に述べておく。こ

* 秋田高専専攻科学生

の物質は、La あたり一個の自由電子を持つ金属であり、NaCl 型の結晶構造を持つ。格子定数は 6.06 Å である。また、1.02 K において超伝導に転移する。磁気的には常磁性を示し、10 T の磁場を加えて $T = 1.5$ K において測定されたカー回転角の最大値は 2.1° である。その回転角は、2.77 eV のエネルギーを持つ可視光を照射したとき観測された [5]。La 原子と Se 原子に対する基底状態における電子配置は、La は $5d^1 6s^2$ 、Se は $4s^2 4p^4$ である。

2. 半相対論的 APW 法によるバンド計算の概略と結果

冒頭でも述べたように、希土類およびアクチニド原子などの重い原子では、相対論効果が重要である。相対論効果には、質量-速度項、Darwin 項、スピン-軌道相互作用の 3 つの効果があるが、それらを全て考慮した Dirac 方程式を解くのは Schrodinger 方程式に比べ難しい。そこで、この論文におけるバンド計算では、質量-速度項と Darwin 項だけを考慮し、スピン-軌道相互作用は無視した Koelling-Harmon による半相対論的な方法を採用する [11]。

Koelling-Harmon 方程式は次式で与えられる。

$$P'_i(r) = 2MQ_i(r) + \frac{1}{r} P_i(r)$$

$$Q'_i(r) = -\frac{1}{r} Q_i(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V(r) - E) \right] P_i(r) \quad (1)$$

ここでは、Rydberg 原子単位 ($\hbar = 1, m = 1/2, e^2 = 2$) を採用しており、この論文では、以下でもこ

の単位系を使用する。 $P_l = rg_l, Q_l = rc\phi_l$ であり、 g_l と ϕ_l は Koelling-Harmon による論文で定義されている動径波動関数の大きい成分と小さい成分である。また、 c は光速であり微細構造定数を α とすると、 $c = 2/\alpha = 274.072$ で与えられる。 M はポテンシャルを繰り込んだ質量であり、 $M = m + (E - V(r))/2c^2$ で与えられる。この方程式を APW 法のプログラムに組み込むには、小さい成分は大きい成分に比べて十分に小さいとして無視し、大きい成分のみを APW 行列要素に含まれる対数微分の計算に用いる。そうすれば、MT 球内における非相対論的動径 Schrödinger 方程式を Koelling-Harmon 方程式に置き換えるだけで、半相対論的 APW 法によるバンド計算を行うことができる [11]。

以上に述べた方法によりバンド計算を行うのであるが、MT 球内における動径方程式を解くときの交換・相関ポテンシャルには、密度汎関数法における Gunnarsson-Lundqvist によるものを採用した [12, 13]。そのときの動径方程式は、厳密に言えば、半相対論効果を取り込むように拡張された Kohn-Sham 方程式である [13, 14]。

半相対論的原子構造計算を、La と Se のそれぞれについておこない、得られた外殻軌道の波動関数を Fig. 1 に示した。La の 5d, 6s 軌道および Se の 4s, 4p 軌道は、MT 半径 r_M を越えて広がりを持っていることがわかる。ここでは、La と Se の MT 半径は等しいとし $r_M = 2.864$ [a.u.] にとっている。波動関数のこの広がりから、La の 5d, 6s 電子および Se の 4p 電子をバンド電子と見なした。Se の 4s 軌道も r_M を越えた広がりを持つてはいるが、これは閉殻をつくっているので内殻電子として扱った [15]。

La と Se について、半相対論的原子構造計算と上

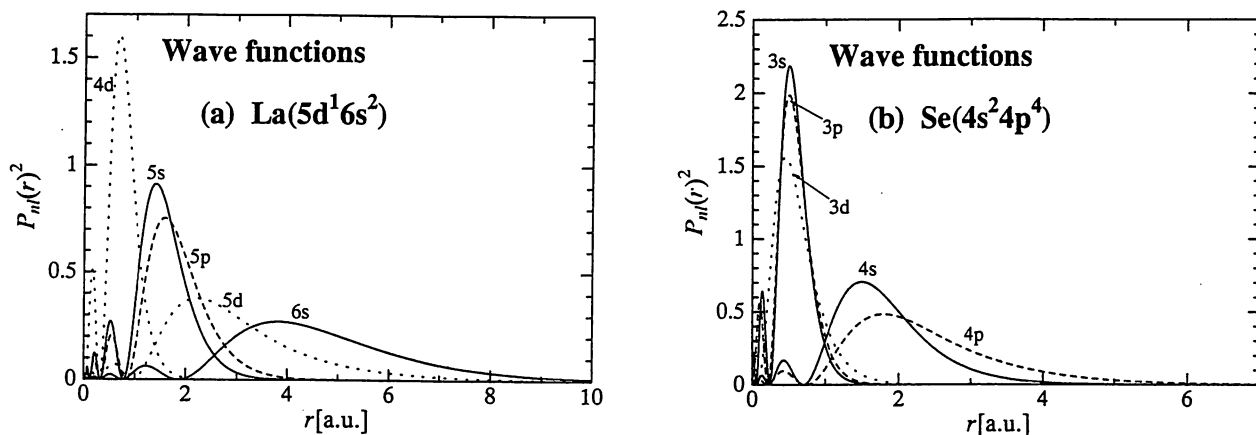


Fig. 1 The wave functions for some eigenstates obtained from the self-consistent semirelativistic atomic structure calculations are shown as a function of r . (a) La, (b) Se.

LaSe の APW 法による半相対論的バンド計算と光学的性質

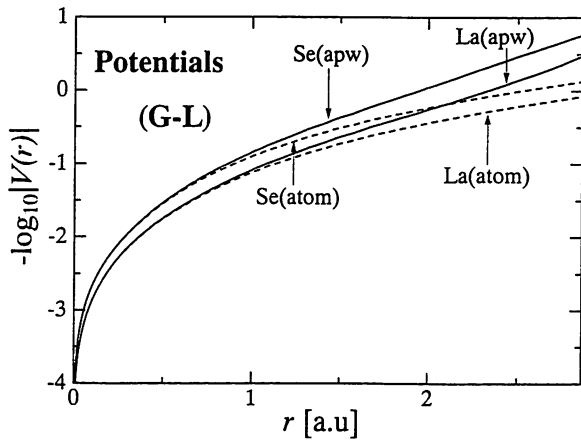


Fig. 2 The self-consistently obtained potentials from the semirelativistic atomic structure and the semirelativistic APW band calculations are compared. The potentials computed within MT spheres of La and Se are plotted on the same graph.

で述べたバンド計算の2つの方法から得られた自己無撞着なポテンシャルを比較するため、これらを Fig. 2 に示した。これより、核の近くでは両者は一致しており、核から離れるに従って差が生じてバンド計算によるものは浅くなっていることがわかる。

Fig. 3 には、バンド計算から得られた La および Se のそれぞれの MT 球内における l 成分ごとの電子分布を示す。この図からわかるように、La は結晶になることにより、s 電子は減っているが d 電子は増えている。注目すべきことは、原子のときは存在しなかった p 電子と f 電子が MT 球内に入ってきていることである。特に p 成分を持つ電子が MT 球内に多く存在している。また、Se については d 電子がわずかに MT 球内に入り込んできているが、p 電子が増えている以外は、原子のときに比べて質的に大きな変化はない。

次に、バンド構造について述べる。得られたバンド構造を Fig. 4 に、状態密度を Fig. 5 に示す。状態密度は、Rath-Freeman による四面体分割の方法を用いて計算した [16]。バンド構造はスピンに関して縮退していて、次のような特徴を有する。1.0~3.8 eV のエネルギー範囲に存在するのは、主として Se の p 成分からなる価電子帯であり、その状態密度は 2.8 eV 付近にピークを有する。4.7~7 eV に存在するのは、主として La の d 成分からなる伝導帯であり、フェルミ準位 E_F (6.53 eV) はこのバンドを横切っている。 E_F の下には、バンド電子の個数 7 に等しい分の電子が存在する。価電子帯は 6 個の電子で完全に占有され、伝導帯には 1 個の電子が存在する。エネルギーが 7 eV より大きいところに存在してい

るバンドは、主に d 成分と f 成分からなっている。これらのバンドは、8.5 eV 付近において込み合っていて、しかも分散が小さいので状態密度が大きくそこで最大となっている。

ここで、Fig. 5 に示した状態密度を用いて、光子のエネルギーを吸収することにより生ずる電子のバンド間遷移について考察しておく。Fig. 5 から、この光吸収についてメインピークが 2 つ生ずることが予想される。一つは、 E_F 上の d 電子が状態密度最大を持つ 8.7 eV 付近のバンド状態へ遷移することにより起こる。それによる吸収のピークは 2.2 eV (=8.7-6.5) において起こる。その遷移は、伝導帯の主成分が d, f であることと選択則 $\Delta l = \pm 1$ から d-f 遷移であることがわかる。もう一つは、価電子帯を始状態とするもので、状態密度がピークを示す 2.8 eV 付近の状態から伝導帯の状態密度最大となっている 8.7 eV 付近の状態への遷移から生ずる。この遷移により、5.9 eV (=8.7-2.8) において光吸収のピークが起こる。この遷移は、価電子帯が p バンドであること、伝導帯が d, f 成分を主成分に持つことおよび選択則から、p-d 遷移であることがわかる。2 種類の遷移のアサインメントは Fig. 5 にも示されている。

Fig. 5 に示した状態密度から、光吸収においては、d-f 遷移と p-d 遷移によりそれぞれ 2.2 eV と 5.9 eV に 2 つのピークが起こることが予想された。これらが実験でも観測されているのかを確認するため、実験結果と簡単に比較してみる。光吸収を表す量である光伝導度 $\sigma_{1xx}(\omega)$ の実験から得られたスペクトルは、Fig. 6 に示されている。そこでは、自由電子によるものとバンド間遷移によるものが分離して描かれている [5]。ここでは、バンド間遷移によるものに注目する。Fig. 6 からわかるように、確かに実験においても、上で予想された 2.2 eV と 5.9 eV の付近の位置にピークが観測されている。ただし、5.9 eV におけるピークは実験のものが 5.5 eV なので、これに比べて少し高エネルギー側に現れている。また、Fig. 5 からわかるように、始状態と終状態における状態密度の大きさから、p-d 遷移によるピークの方が強いこともわかる。これも実験と合っている。以上の議論から、バンド計算から求められた LaSe のバンド構造は実験に適合するものであると言える。

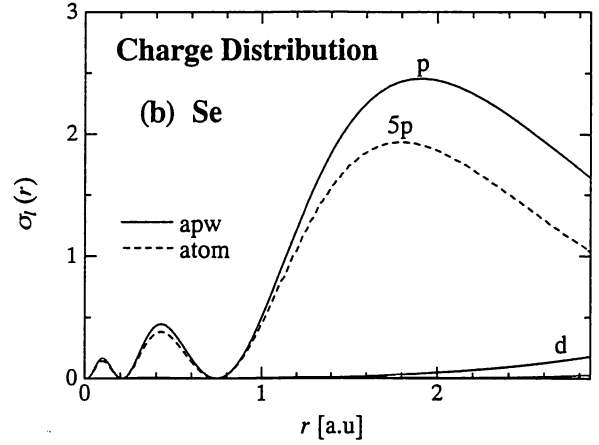
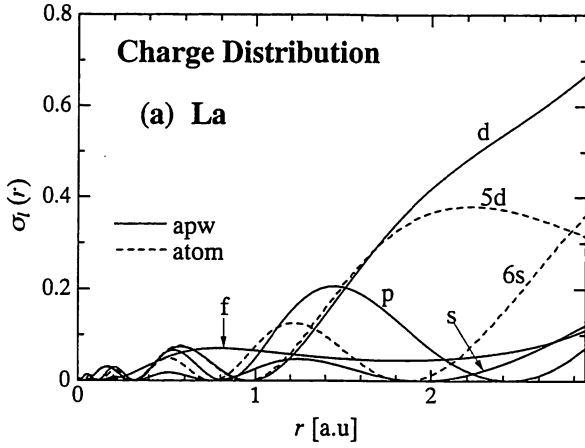


Fig. 3 The l -component charge distributions of the band states below the Fermi level are shown for MT spheres of La and Se as a function of r . (a) MT sphere of La, (b) MT sphere of Se.

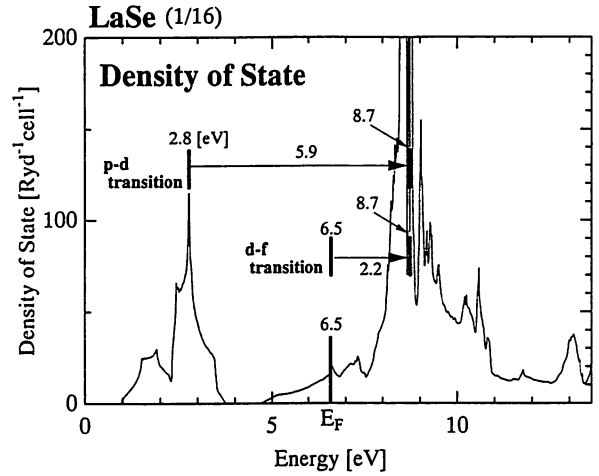
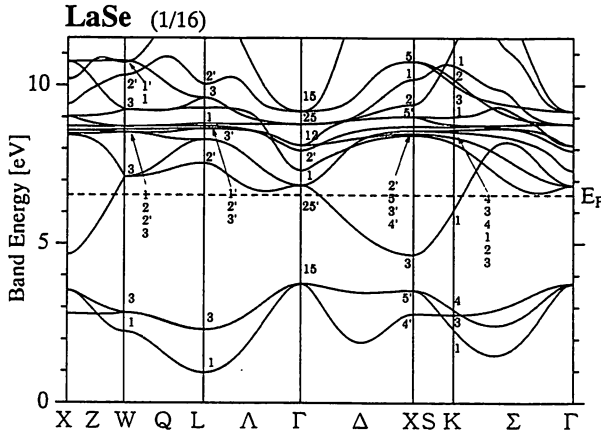


Fig. 4 The band structure of LaSe obtained from the semirelativistic APW band calculation is shown.

Fig. 5 The density of state for the band structure shown in Fig. 4. The assignments in the interband transitions are also indicated.

3. 光伝導率 $\sigma_{1xx}(\omega)$ の数値計算

ここでは、さらに詳細な情報を得るために、光吸収を表す量である光伝導率テンソルの対角成分の実部 $\sigma_{1xx}(\omega)$ のスペクトルを実際に計算する。虚部 $\sigma_{2xx}(\omega)$ は分散を表し吸収とは関係ない量なので、これは考えない。 $\sigma_{1xx}(\omega)$ は久保公式から次のように与えられる[17, 18]。

$$\sigma_{1xx}(\omega) = \frac{2\pi}{V} \sum_k \sum_{\nu', \nu} |\langle \nu' k | J_x | \nu k \rangle|^2 \times \frac{f_{\nu k}(1-f_{\nu' k})}{E_{\nu' k} - E_{\nu k}} \delta(\omega - E_{\nu' k} + E_{\nu k}) \quad (2)$$

ここで、 ω は入射光のエネルギー、 $E_{\nu k}$ はバンドエネルギー、 $|\nu k\rangle$ は Bloch 関数、 ν はバンドの番号、 $f_{\nu k}$ は Fermi 分布関数、 J_x は電流演算子の x 成分である。右辺の因子 2 はスピンの縮退を表す。計算は

$T = 0 K$ で行う。式(2)の計算において、始状態に関する $E_{\nu k}$ および $|\nu k\rangle$ は基底状態のもの、終状態に関する $E_{\nu' k}$ および $|\nu' k\rangle$ は励起状態のものであることに注意しなければならない。励起状態についてのバンドエネルギーと波動関数を計算することは、現状のバンド計算の方法では困難である。このため、電子状態は遷移の前後で変化しないと仮定し、(2)の計算では、終状態の $E_{\nu' k}$ と $|\nu' k\rangle$ についても前節において求められた基底状態についてのものを用いる。

(2)の計算は、行列要素 $\langle \nu' k | J_x | \nu k \rangle$ の k 依存性を無視した場合と考慮した場合の2種類について数値計算を行う。これらの計算結果について言及する前に、行列要素について述べておく。

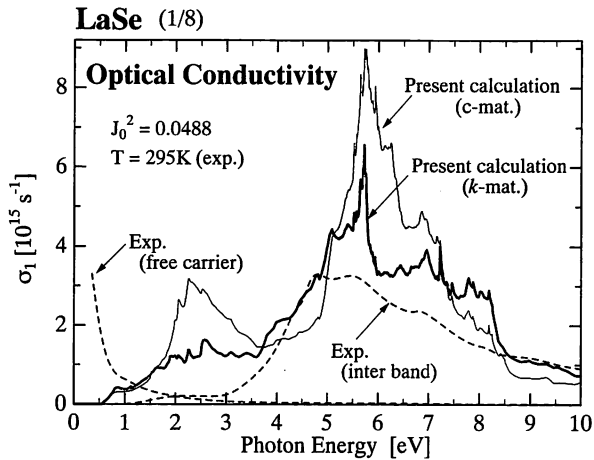


Fig. 6 The spectra of the optical conductivity of LaSe obtained from the experiment and the present calculations are compared. The experimental spectra are cited from ref. 5, and are decomposed into two parts caused by the absorption due to the free carrier and the interband transitions. “c-mat.” means the calculation for the constant matrix element approximation of the current operators, and “k-mat.” the calculation for the k and (ν, ν') dependent matrix elements.

3. 1 電流演算子の行列要素

(2)の k に関する数値積分は、バンドエネルギーの対称性から (1/48) BZ において行う。そのとき、文献 [19] に述べられているように、(2)は次のようになる。

$$\sigma_{1xx}(\omega) = \frac{2g\pi}{V} \sum_{\nu, \nu'} \sum_k J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2 \times \frac{f_{\nu k}(1-f_{\nu'k})}{E_{\nu'k} - E_{\nu k}} \delta(\omega - E_{\nu'k} + E_{\nu k}) \quad (3)$$

$$J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2 = \frac{1}{3} \sum_{\mu} |\langle \nu' \mathbf{k} | J_{\mu} | \nu \mathbf{k} \rangle|^2 \quad (4)$$

(3)において、 k は (1/48) BZ 内にあり $g=48$ であって、因子 2 はスピンについての縮退を表す。また、(4)の μ 和は $\mu = x, y, z$ について行う。ここで、行列要素が $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ に置き換えられていることに注意しなければならない。これより、 $\sigma_{1xx}(\omega)$ は x にはよらないことがわかる。これは、 x, y, z 方向の光伝導率 $\sigma_{1\mu\mu}(\omega)$ は等しいことを示していて、結晶の等方性から当然そうなるべきものである。これより以下では、 $\sigma_{1xx}(\omega)$ を単に $\sigma_1(\omega)$ と表すことにする。(4)の右辺に含まれる $\langle \nu' \mathbf{k} | J_{\mu} | \nu \mathbf{k} \rangle$ の数値計算は、バンド計算から得られる固有ベクトルを用い、文献に与えられている表式を用いて行う [19]。その表式は、非相対論的 APW 法における Bloch 関数 $|\nu \mathbf{k}\rangle$ を用いて、 J_{μ} の行列要素を評価したものである。そこでは、 $J_{\mu} = e\mu = -(e/m)p_{\mu} = i(e/m)\partial/\partial\mu$ が用いられた。バンド計算は半相対論的に行っているので、2 節でも述べたように、 $\langle \nu' \mathbf{k} | J_{\mu} | \nu \mathbf{k} \rangle$ に含まれる

MT 球内における動径波動関数には小さい成分は無視して大きい成分を使用した。

代表的 k について、(4)で与えられる $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ を数値計算した結果を Table I に示した。そこでは、 k として、 Γ, X, L の 3 点についての結果を示している。

3. 2 $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})$ を一定値とする近似による $\sigma_1(\omega)$

(3)において、行列要素 $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ の k および ν, ν' による依存性を無視して、それを一定値 J_0^2 で置き換える近似をする。この近似は波動関数の効果は無視して、バンド構造の効果だけを調べることである。このとき、(3)で与えられる $\sigma_1(\omega)$ は

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi J_0^2}{\Omega} \frac{1}{\omega} J(\omega) \quad (5)$$

$$J(\omega) = \frac{2g}{N} \sum_{\nu, \nu'} \sum_k f_{\nu k}(1-f_{\nu'k}) \delta(\omega - E_{\nu'k} + E_{\nu k}) \quad (6)$$

となる。ここで、 Ω は単位胞の体積であり、LaSe については $\Omega = 375.5[\text{a.u.}]$ である。 N は単位胞の個数である。また、 $J(\omega)$ は結合状態密度と呼ばれるものである。

J_0^2 はパラメーターであるが、 $J_0^2 = 0.0488$ を用いる。この値は、BZ における Δ 軸を 8 分割して得られるメッシュ点 k のそれぞれにおける $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ の数値結果を BZ 全体で平均して得られたものである。そのとき、 ν, ν' に関してはそれぞれの k において、 $E_{\nu k} \leq E_F$ および $E_{\nu'k} \geq E_F$ を満足する対 (ν, ν') に対する $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ の値を、対の個数について平均した。ただし、 ν' については第 17 バンドまで考慮した。また、 $J(\omega)$ の数値計算は、状態密度に対する Rath-Freeman による方法を改良して行った [16]。式(3)の k 積分は、 Δ 軸を 8 等分に分割して行った。また、 ν' に関する和は第 17 バンドまで行った。ここでは、Rydberg 原子単位を使用しているため、 $\sigma_1(\omega)$ を CGS 単位に換算するには、その単位系における時間の単位 $t_R (= 4.837 \times 10^{-17} \text{sec})$ で割り算する必要がある。

上で述べた方法から数値的に得られた $\sigma_1(\omega)$ の計算結果を Fig. 6 に示した。そこでは、その結果と実験結果とを比較している。計算から得られたものは、バンド間遷移によるものなので、実験結果についてもこの遷移によるものに注目すればよい。なお、実験における自由電子からの寄与は、LaSe が金属であることを示し、それは Drude の理論で解析された [5]。2 節における状態密度の考察から、2.2 eV と 5.9 eV に光吸収のピークがあり、後者におけるピークが強いことが予想された。Fig. 6 に示したように、

Table. I Values of the numerically calculated $J_{\nu\nu}(k)^2$ for Γ , X and L points in BZ. The values for the transitions not indicated in table are zero. ν and ν' are, respectively, the band indices for the initial and the final states, and ΔE [eV] is the energy difference between them. I.R. means the irreducible representation. The functional form of basis function for each irreducible representation is the same as one in ref. 20, but those having a different form from ref. 20 are shown here. (a) Γ (0,0,0), (b) X (0,0,1) and L (1/2, 1/2, 1/2), where k is measured in unit of $2\pi/a$.

$$\begin{aligned}
 u &: x^2 - y^2 & \nu &: (3z^2 - r^2)/\sqrt{3} \\
 a &: (x + y - 2z)/\sqrt{6} & b &: (x - y)/\sqrt{2} \\
 \Gamma_3^{(1)} &= (x^2 - y^2 + yz - zx)/\sqrt{3} \\
 \Gamma_3^{(2)} &= (r^2 - 3z^2 - 2xy + yz + zx)/3 \\
 L_1 &= [x(y^2 - z^2) + y(z^2 - x^2) + z(x^2 - y^2)]/\sqrt{3}
 \end{aligned}$$

(a) Γ (0, 0, 0)

initial state		final state		ΔE	$J_{\nu\nu}(k)^2$
ν	I.R.	ν'	I.R.		
1,2	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = x, y$	4	$\Gamma_{25}^{(xy)}$	3.09	0.161
2,3	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = y, z$	5	$\Gamma_{25}^{(yz)}$	3.09	0.161
1,3	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = x, z$	6	$\Gamma_{25}^{(zx)}$	3.09	0.161
1,2,3	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = x, y, z$	7	Γ_1	3.57	0.646
1,2	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = x, y$	9	$\Gamma_{12}^{(1)}(u)$	4.26	0.618
1,2	$\Gamma_{15}^{(i)}$ $i = x, y$	10	$\Gamma_{12}^{(2)}(\nu)$	4.26	0.206
3	$\Gamma_{15}^{(x)}$	10	$\Gamma_{12}^{(2)}(\nu)$	4.26	0.824

(b) X (0, 0, 1)

initial state		final state		ΔE	$J_{\nu\nu}(k)^2$
ν	I.R.	ν'	I.R.		
4	X_3	7,8	$X_5^{(i)}$ $i = x, y$	3.94	0.000
4	X_3	9	X_2	4.08	0.008
4	X_3	10,11	$X_5^{(i)}$ $i = x, y$	4.39	0.049
2,3	$X_5^{(i)}$ $i = x, y$	12	X_2	5.77	0.631
1	X_4	13	X_1	7.37	0.096
2,3	$X_5^{(i)}$ $i = x, y$	13	X_1	6.63	0.752
1	X_4	14,15	$X_5^{(i)}$ $i = yz, -zx$	7.92	0.213
3	$X_5^{(y)}$	14	$X_5^{(yz)}$	7.19	0.197
2	$X_5^{(x)}$	15	$X_5^{(-zx)}$	7.19	0.197
1	X_4	16	X_1	8.80	1.41
2,3	$X_5^{(i)}$ $i = x, y$	16	X_1	8.06	0.160

(c) L (0.5, 0.5, 0.5)

initial state		final state		ΔE	$J_{\nu\nu}(k)^2$
ν	I.R.	ν'	I.R.		
1	L_1	4	L_2	6.62	0.053
2	$L_3^{(1)}$	4	L_2	5.27	0.127
3	$L_3^{(2)}$	4	L_2	5.27	0.126
1	L_1	5	$L_3(a)$	7.35	0.005
2	$L_3^{(1)}$	5	$L_3(a)$	6.00	0.016
3	$L_3^{(2)}$	5	$L_3(a)$	6.00	0.025
1	L_1	6	$L_3(b)$	7.35	0.004
2	$L_3^{(1)}$	6	$L_3(b)$	6.00	0.024
3	$L_3^{(2)}$	6	$L_3(b)$	6.00	0.016
1	L_1	7	$L_3(a)$	7.67	0.000
2	$L_3^{(1)}$	7	$L_3(a)$	6.32	0.005
3	$L_3^{(2)}$	7	$L_3(a)$	6.32	0.028
1	L_1	8	$L_3(b)$	7.67	0.000
2	$L_3^{(1)}$	8	$L_3(b)$	6.32	0.028
3	$L_3^{(2)}$	8	$L_3(b)$	6.32	0.005
1	L_1	9	L_2	7.78	0.012
2	$L_3^{(1)}$	9	L_2	6.43	0.001
3	$L_3^{(2)}$	9	L_2	6.43	0.001
2,3	$L_3^{(i)}$ $i = 1, 2$	10	L_1	6.48	0.008
1	L_1	14	L_2	9.08	0.001
2	$L_3^{(1)}$	14	L_2	7.73	0.277
3	$L_3^{(2)}$	14	L_2	7.73	0.275
1	L_1	17	$L_3(a)$	12.8	0.015
2	$L_3^{(1)}$	17	$L_3(a)$	11.4	0.164
3	$L_3^{(2)}$	17	$L_3(a)$	11.4	0.179
1	L_1	18	$L_3(b)$	12.8	0.017
2	$L_3^{(1)}$	18	$L_3(b)$	11.4	0.167
3	$L_3^{(2)}$	18	$L_3(b)$	11.4	0.164

ここで計算された $\sigma_1(\omega)$ は、ピークの位置と強度の関係について、確かにこの予想された結果を再現している。ただし、2つ目のピークは5.9 eVではなくそれより少し低い5.7 eVで起きている。さらに、計算は実験において観測されている6.9 eVと8.1 eVにおける弱いピークも再現している。しかし、5 eV付近における広いピークが2重ピークになっている

ことは再現できていない。また、強度については、計算値は、4~5 eVと8.4 eV以上の2つの領域では実験値に比べて小さいが、これらの領域を除けば大きい値になっている。2.2 eVと5.7 eVのピーク位置における強度は、実験に比べて特に大きい。このように、計算はスペクトルの形状については、大まかには実験を再現しているが、強度についてはピ

ーク位置において大き過ぎる値を与えている。

ここで行った $\sigma_1(\omega)$ の近似計算には、行列要素の k 依存性が考慮されていないので、その効果を考慮すれば禁じられるはずの遷移も取り込まれていることに注意しなければならない。例えば、2.2 eV におけるピークは、2 節で d-f 遷移により生ずると述べたが、ここで示した計算では終状態の主成分が d, f であることから、その遷移に加えて元来禁制であるはずの d-d 遷移による寄与も含まれている。さらに、終状態には s 成分も含まれているので d-s 遷移による寄与も含まれている。行列要素の効果を考慮すると、禁制である d-d および d-s 遷移からの寄与はなくなる。その結果、2.2 eV におけるピークはもっと弱くなり、実験結果に合う傾向を示すことが期待される。同様に、5.7 eV におけるピークは、p-s, p-d, p-f 遷移から生じているが、p-f 遷移は禁制なので行列要素を考慮すると、そのピークも弱くなることが期待される。次に、行列要素の k 依存性を考慮した $\sigma_1(\omega)$ の計算を行って、これらのことを調べる。

3. 3 行列要素の k 依存性の効果

ここでは $\sigma_1(\omega)$ に対する行列要素 $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ の k および ν, ν' 依存性の効果について述べる。この効果を取り込んだ数値計算を実行するには次のようにする。3. 2 では、Rath-Freeman による四面体分割の方法を拡張して、(6) で与えられる結合状態密度 $J(\omega)$ を計算した。そこでは、四面体が $\omega = E_{\nu k} - E_{\nu' k}$ で与えられる等エネルギー面で切断されてできる断面の面積が $J(\omega)$ へ寄与していた。行列要素の k 依存性を考慮するときは、その断面内においては、その値は一定であると近似して、行列要素の値としては断面の代表点における値を採用する。断面の形は三角形になる場合と四角形になる場合がある。三角形の場合は代表点を重心に選ぶ。重心における行列要素の値を線形近似で求めるのは容易であり、それは 3 頂点における値の算術平均で与えられる。四角形の場合は、それを 2 つの三角形に分割し、それぞれの三角形の重心における値を用いる。

このようにして、 $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ の k および ν, ν' 依存性も考慮して得られた $\sigma_1(\omega)$ に対する数値計算の結果を Fig. 6 に示した。その結果より、3. 2 で得られた $J_{\nu\nu'}(\mathbf{k})^2$ を一定としたときの $\sigma_1(\omega)$ の値はそこで議論したように、d-d, d-s および p-f 遷移が禁制となることにより、2.2 eV 付近と 5.7 eV 付近においては確かに減少して小さくなり、実験と合う傾

向を示している。反対に、3.7~5.2 eV と 7.2 eV 以上の 2 つのエネルギー領域においては、行列要素の効果により強度は増大している。

減少領域と増大領域が生ずる理由をもっと詳しく調べるために、Fig. 6 に示した計算結果を遷移の種類により 2 つに分けた。一つは、価電子帯から空の伝導帯への遷移による寄与であり、もう一つは E_F の下の占有された d バンドから空の伝導帯への遷移による寄与である。それらは Fig. 7 に示されている。この図より、前者においては、p-d 遷移による寄与は増幅されていると考えられる。5.2~7.2 eV において強度が減少しているのは、p-d 遷移の増幅分より p-f 遷移の減少分が上回っているためであり、3.7~5.2 eV と 7.2 eV 以上の領域では、これとは反対のことが起きている。また、後者においては、1 eV 付近の挙動から d-f 遷移も僅かに増幅されていると考えられるが、p-d 遷移の増幅に比べれば小さく、この遷移は行列要素の効果によってそんなに影響は受けていないと見なせる。

これらのことに基づいて、3.7~5.2 eV と 7.2 eV 以上の 2 つのエネルギー領域における強度の増大を、それぞれの領域についてもっと詳細に見てみる。

3.7~5.2 eV 領域における増大は、すぐ上で述べたように、禁制遷移による減少を上回るだけの p-d 遷移の増幅により生じている。これは、実験結果を再現するように働き、5.1 eV においてもピークを作り出している。この 5.1 eV におけるピークの出現により、p-d 遷移によるピークは 5.7 eV におけるものと合わせると 2 重ピークとなっている。これは、実験でもそこでのピークが 2 重ピークになっていることに一致する。また、この領域における強度の増大は、4.1 eV にもショルダーを作り出しており、これも 4.4 eV においてショルダーが観測されているという実験結果に合う傾向を示す。

7.2 eV より大きいエネルギー領域では、p-d 遷移の増大により、8.1 eV におけるピークが増幅されより鮮明なピークとなっている。また、8.6~9.6 eV では、強度が実験によるものと殆ど一致し、実験における 9 eV でのブロードなピークも再現されている。

以上に述べたように、行列要素の効果は、特にスペクトルの形状については、その微細構造も含めて実験に合う傾向を助長している。強度についても、同様であるが、2.2 eV におけるピークの付近と 5~8.2 eV において、依然として実験値におけるものと隔たりがある。しかし、この点については、実験

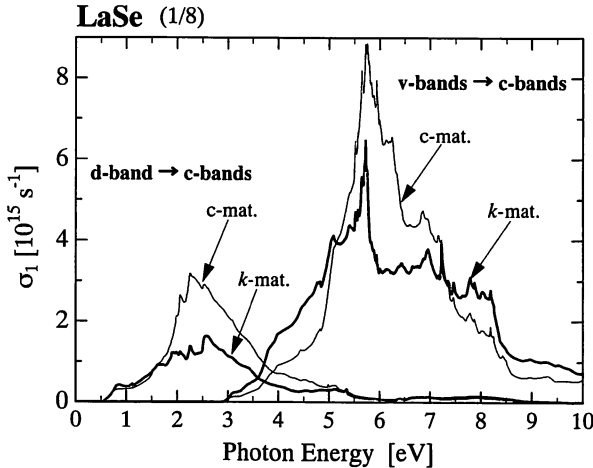


Fig. 7 The decomposed spectra of the calculated optical conductivity are shown. “d-band→c-bands” represents the contribution occurred through the transitions from the occupied d-band below E_F to the empty conduction bands, and “v-bands→c-bands” from the valence bands to the empty conduction bands. The meanings of “c-mat.” and “k-mat.” are the same as ones in Fig. 6.

は室温で測定されたものであり、計算は $T = 0 K$ について行われたものであることを考慮しなければならない。液体ヘリウム温度における測定は、もっとシャープなスペクトルを与え、ここでの計算結果に近いものになることが予想される。

最後に、これまでに論じてきた遷移を実空間で見してみる。2節において、 E_F より下に存在していて遷移における始状態となる状態について、La と Se の MT 球内に存在する l 成分ごとの電子分布を示した (Fig. 3)。また、 E_F より上に存在していて終状態となる状態では、主成分は s, d, f なので、電子は La の MT 球内とポテンシャルが一定な MT 球間に存在すると考えられる。これら始状態と終状態についての電子の空間分布と遷移における選択則から、Se の MT 球内においては、遷移は殆ど起こらないと考えられる。遷移は、La の MT 球内と MT 球間において生じていると考えられる。

4. まとめと今後の課題

本論文では LaSe について、APW 法による半相対論的バンド計算を行い、それより得られた電子状態を用いて光伝導率 $\sigma_1(\omega)$ の計算を行った。そして、実験により得られたものとの比較を行った。その結果次のような所見が得られた。

1) 計算から得られた光伝導率 $\sigma_1(\omega)$ のスペクトルの形状および強度は、実験から得られているものと

ほぼ一致した。これより、バンド計算から得られた電子状態は良い精度で求められていると考えられる。

2) $\sigma_1(\omega)$ のスペクトルにおける 2.2 eV と 5.7 eV での 2 つのメインピークは、状態密度のスペクトルにより決められている。前者は、フェルミ準位上の状態から伝導帯における状態密度最大の位置への遷移により生じ、後者は価電子帯における状態密度のピーク位置から伝導帯における状態密度最大の位置への遷移により生ずる。また、それらはそれぞれ d-f 遷移と p-d 遷移により生ずる。

3) 行列要素の効果も重要であり、この効果は微細構造も含めたスペクトルの形状および強度について、実験に合う傾向を助長する。特に、p-d 遷移が増幅されることが重要な役割をすることがわかった。

今後の課題は、例えば RAPW 法 [10] のように、何らかの方法でスピン軌道相互作用の効果を含めたバンド計算を行い、その電子状態から磁気光学カー効果に関するスペクトルを計算することである。

謝 辞

新潟大学理学部 長谷川彰教授には、バンド計算についての理論をはじめとして、その数値計算における技術的なことなど多くをご教授戴きました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] Y.S. Kwon: Low Energy Excitations in Dense Kondo States for Rare Earth Monopnictides, Doctor Thesis, Tohoku University, 1991.
- [2] Y.S. Kwon, M. Takeshige, T. Suzuki and T. Kasuya: *Physica B*, **163** (1990) 328.
- [3] J. Schoenes: *Materials Science and Technology*, ed. K.H.J. Buschow, Vol. 3A, VCH, 1992.
- [4] 佐藤勝昭: 「光と磁気」, 朝倉書店, 1990.
- [5] R. Pittini, J. Schoenes, F. Hulliger, and P. Wachter: *Phys. Rev. Letters*, **78** (1997) 725.
- [6] R. Pittini, J. Schoenes and P. Wachter: *J. Magn. Magn. Mater.*, **177** (1998) 472.
- [7] A. Narita and J. Schoenes: *Physica B*, **186-188** (1993) 580.
- [8] S.P. Lim, B.R. Cooper, Q.G. Shen and D.L.

- Price : Physica B, **186-188** (1993) 56.
- [9] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Anderson, Phys. Rev., **B44** (1991) 943.
- [10] T.L. Loucks: Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, Inc., 1967.
- [11] D.D. Koelling and B.N. Harmon : J. Phys. C : Solid State Phys., **10** (1977) 3107.
- [12] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist : Phys. Rev., **B13** (1976) 4274.
- [13] R.G. Parr and W. Yang : Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989.
- [14] W. Kohn and L.J. Sham : Phys. Rev., **140** (1965) A1133.
- [15] A. Hasegawa : J. Phys. C : Solid State Phys., **13** (1980) 6147.
- [16] J. Rath and A.J. Freeman : Phys. Rev., **B11** (1975) 2109.
- [17] R. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn., **12** (1957) 570.
- [18] H. Harata and A. Narita : 秋田高専研究紀要, **31** (1996) 123.
- [19] A. Narita and H. Oishi : 秋田高専研究紀要, **34** (1999) 74.
- [20] J.F. Cornwell : Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North-Holland, 1969.