

La 及び Ce カルコゲナイドの半相対論的 APW 法による バンド計算と光吸収スペクトル

佐々木 雅 典*・成 田 章

Calculations of Band Structures due to Semi-Relativistic APW Method and Absorption Spectra of La- and Ce- Monochalcogenides

Masanori SASAKI* and Akira NARITA

(2002年11月30日受理)

This paper presents the theoretical study of the diagonal optical conductivity of La- and Ce- monochalcogenides, as one step to study the magneto-optical Kerr effects at these materials. The optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ relating to the absorption spectra was computed using the electronic states obtained from the band calculation, in which the semi-relativistic APW method was adopted. Furthermore, in the band calculations we carried out the two kinds of calculations, one of which is due to frozen core approximation, and the other the non-frozen core approximation. The calculated band structures and optical conductivities are compared with the experimental results.

1. 緒言

希土類原子とは 4f 軌道の占有が不完全な一連の原子を指す。この希土類原子とカルコゲンとの化合物である希土類カルコゲナイドやプニクトゲンの化合物である希土類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いる [1,2]。その中で我々が特に注目してきたのは、LaSe と CeSe について測定されている磁気光学カー効果についてである [3,4]。La カルコゲナイド LaX (X=S, Se, Te) と Ce カルコゲナイド CeX は NaCl 型の結晶構造を持っており、電気的性質から金属に分類される。LaX と CeX の格子定数を Table 1 に示す [5]。

R. Pittini らによって行われた実験より、LaSe と CeSe における磁気カー効果のスペクトルが得られている [3,6,7]。このスペクトルからわかることとして、まず両物質が共に 2° を超えるカー回転角を持っていることが挙げられる。一般にカー回転角は 1° を超えると大きな値であると言えるので、これらの物質は非常に大きな回転角を持っていることになる。また、両物質の間でカー効果の符号が逆であることもわかる。La と Ce では原子番号が 1 し

か変わらないので、両者の間ではそれほど大きな性質の違いはないだろうと予想されるにも関わらず、このような質的变化が起きているのである。

以上のような特徴をバンド理論の立場から理解することを目的として、我々は研究を行ってきた [8]。磁気カー効果は光伝導度テンソルの非対角成分 $\sigma_{xy}(\omega)$ と比例関係にある量である [3,4]。 $\sigma_{xy}(\omega)$ をバンド理論の立場から計算して実験のスペクトルと比較することにより、これらの物質における巨大磁気カー効果の謎に迫ることができ、併せてこれらの物質の電子状態に関する知見を得ることができる

Table 1. Lattice constants of LaX and CeX, where X=S, Se, Te. These data cited from reference 5.

Materials	Lattice Constant[Å]
LaS	5.846
LaSe	6.06
LaTe	6.422
CeS	5.776
CeSe	5.992
CeTe	6.3613

* 秋田高専専攻科学生

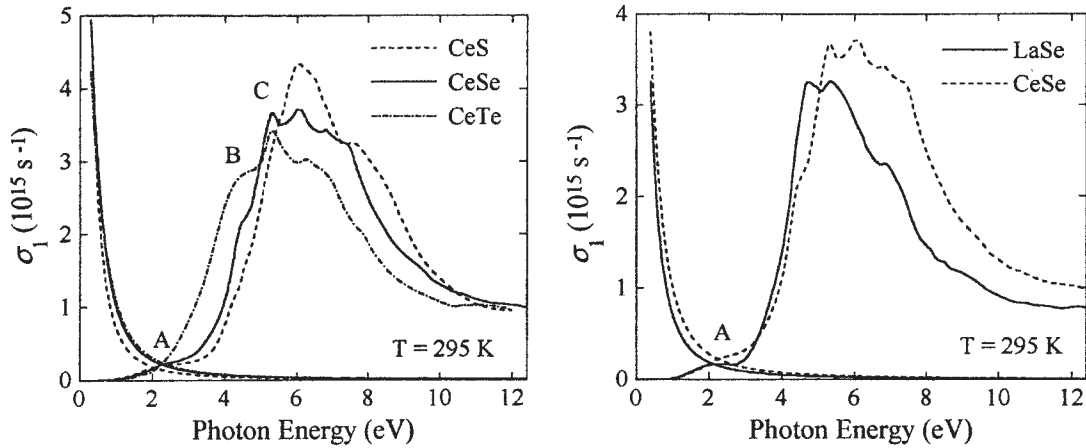


Fig. 1. The experimental absorption spectra of LaSe and CeX are shown, where X=S, Se and Te. These figures are cited from reference 6.

と考えられる。 $\sigma_{xy}(\omega)$ は物質の磁化に比例する量であり、磁化がないときは0となる。このため、 $\sigma_{xy}(\omega)$ を計算するには磁場の効果を考慮する必要がある。 $\sigma_{xy}(\omega)$ を計算するためにはバンド計算を行う必要があるが、この段階で磁化や磁場の効果を考慮しなければならないのである。しかし磁場の効果などを考慮したバンド計算は现阶段では実行が困難であり、有効な計算方法が得られていない。このため、残念ながら现阶段では $\sigma_{xy}(\omega)$ をバンド理論の立場から計算することは難しい。

現状では $\sigma_{xy}(\omega)$ を計算することは難しいと上で述べたが、磁場を考慮せずに、結晶が立方対称を有するとした場合のバンド計算は比較的容易に行うことができ、この結果を用いて光伝導度テンソルの対角成分 $\sigma_{xx}(\omega)$ を計算することができる。この $\sigma_{xx}(\omega)$ の実部を $\sigma_1(\omega)$ とすると、これは光の吸収を表す量であり、実験から得られている光吸収スペクトルと比較することができる。そこで、本研究では立方対称におけるバンド計算を行い、それより得られた $\sigma_1(\omega)$ と実験の光吸収スペクトルとの比較を行う。

また、この $\sigma_1(\omega)$ の計算結果より、磁気カー効果の符号の逆転についても定性的な考察を加えることができるので、それについても言及する。

さらに、これまでのバンド計算は凍結殻近似を用いてきたが、本研究ではこの近似を用いない計算も行ったので、これについての評価も行う。

これまでの研究では、大石らによってLaSeに対してバンド構造、状態密度、光伝導度テンソル $\sigma_1(\omega)$ についての計算がなされている [8]。本研究では物質の範囲を広げて、LaX (X=S,Te) とCeX (X=S,Se,Te) に対しても同じような計算を行い、

実験との比較検討をする。

本論文ではRydberg原子単位系を採用している。この単位系ではボーア半径 $a_0 = \hbar^2/mc$ が長さの1となり、1 [Rydberg] がエネルギーの1となる。

2. 実験から得られている光吸収スペクトルの特徴

R.Pittini らによって実験から得られているLaSeとCeXの光吸収スペクトルをFig. 1に示した [6]。これらのスペクトルは以下に挙げるような特徴を持っている。

- 1) これらの物質の吸収スペクトルの形が非常に類似している。
- 2) 低エネルギーの赤外領域ではスペクトルが発散している。これは自由なキャリアによる光吸収(Drude吸収)によるものであり、バンド内遷移からの寄与によるものである。
- 3) これらのスペクトルは $\hbar\omega = 4 \sim 9\text{eV}$ の範囲で広く大きな、微細構造を伴ったピークを持っている。また、2.2eV付近に弱いピークがある。これら両者のピークはともにバンド間遷移によるものである。上の2) で述べたバンド内遷移とここで述べたバンド間遷移はFig. 2では分離して示してある。
- 4) CeXのバンド間遷移によるピークにおいて、4.5eVの付近に小さなショルダーが見られる。一方、LaSeにおいてこのショルダーは見られない。
- 5) CeXにおいて、カルコゲンXが重くなるに従って、バンド間遷移による大きなピークの位置が低エネルギー側にシフトしている。
- 6) LaSeとCeSeを比較すると希土類が重くなるほど、大きなピークの位置が高エネルギー側にシフトしている。

ここで、Fig. 1 の中に示されている A, B, C はそれぞれ 2.0~2.5 [eV], 4.5 [eV], 5.3 [eV] におけるバンド間遷移によるピークを表している。R.Pittini らは磁気光学カー効果や光伝導度の非対角成分を求めて考察することにより、A, B, C のピークが f バンドと d バンドの間の遷移によるものであると結論づけている [6,7]。そして、CeX のピーク A は $4f \rightarrow 5d$ (t_{2g}) 遷移、B は $4f \rightarrow 5d$ (e_g) 遷移であると予測している。しかし、ピーク C に関してはよくわかっていない。また、LaSe において測定されたピーク A は $5d \rightarrow 4f$ 遷移であるとしている。

本論文では Drude 吸収については考えずに、バンド間遷移による吸収スペクトルだけに注目して理論的立場から議論をしていく。

3. 計算方法

3.1 バンド計算の方法

3.1.1 半相対論的 APW 法

LaX および CeX は、電気的には金属であることから、バンド計算の方法としてはそれに適した APW 法を採用した [9,10]。

また、希土類原子は周期律表の下の方に位置しているため電子状態に対して相対論的效果を考慮することが重要であり、バンド計算にこの効果を取り込む必要がある。この効果には質量-速度項、Darwin 項、およびスピン-軌道相互作用の 3 つが挙げられるが、ここでは前 2 者を厳密に取りこみスピン-軌道相互作用を無視するという、半相対論的な取り扱いをする。この半相対論的取り扱いの代表的なものは Koelling-Harmon (K-H) によるものである [11]。本論文におけるバンド計算では、この K-H による方法を採用する。その際、マフィン-ティン (MT) 球面上で波動関数の大きい成分だけを連続に繋ぐ。このとき小さい成分は連続に繋がれていないことを注意しておく。ポテンシャルに含まれる交換・相関エネルギーには、密度汎関数法において局所密度近似 (LDA) から Gunnarsson-Lundqvist により導かれたものを用いた [12,13]。

3.1.2 凍結殻と非凍結殻の近似

大石らによってなされた LaSe のバンド計算では内殻電子に対して凍結殻近似を用いている [8]。この近似では、イタレーションの途中で内殻電子の空間分布は不変である。この近似を少しでも超えるものを単純に非凍結殻近似と呼ぶことにすると、その方法にも種々予想される。ここで採用した非凍結殻近似では、イタレーション毎に構成された MT 球

内のポテンシャル $V(r)$ を用いて内殻電子の空間分布を計算し直す。具体的には、その空間分布を次のポテンシャル $U(r)$ を持つ孤立原子内のものであると見なして原子構造計算を行うことによって求める。つまり $U(r) = V(r)$ ($0 \leq r \leq R_M$), $U(r) = 0$ ($R_M < r < \infty$) である。ここで、 R_M は MT 球の半径である。

この非凍結殻近似では、内殻電子の状態に対しても周囲の原子の影響を比較的自然に取り込んでいると考えられるので、それによるバンド計算の結果は凍結殻近似を用いたものよりも正しいと思われる。本論文では、LaX と CeX に対して凍結殻と非凍結殻の近似という 2 種類の近似を使用したバンド計算を行い比較検討した。

3.2 状態密度の計算方法

状態密度の計算には Rath-Freeman の方法を用いた [14]。また文献 [15] を参照して、状態密度を MT 球内からの寄与と MT 球外からの寄与に分解し、さらに球内からの寄与に関しては方位量子数 l について分解したものを計算した。以下ではこの l についての分解を l -分解と呼ぶ。

3.3 光伝導度の計算方法

計算した $\sigma_1(\omega)$ は光伝導率テンソルの対角成分の実部であり、光吸収を表す量である。虚部の $\sigma_2(\omega)$ は分散を表し吸収とは関係ない量なので、ここでは考えない。Rydberg 原子単位系を用いると、 $\sigma_1(\omega)$ は久保公式から以下のように与えられる [16]。

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi}{V} \sum_k \sum_{\nu, \nu'} |\langle \nu \mathbf{k} | J_x | \nu' \mathbf{k} \rangle|^2 \times \frac{f_{\nu' \mathbf{k}}(1 - f_{\nu \mathbf{k}})}{E_{\nu' \mathbf{k}} - E_{\nu \mathbf{k}}} \delta(\omega - E_{\nu' \mathbf{k}} + E_{\nu \mathbf{k}}) \quad (3.1)$$

ここで、 ω は入射光のエネルギー、 $|\nu \mathbf{k}\rangle$ は Bloch 関数、 $f_{\nu \mathbf{k}}$ は Fermi 分布関数、 J_x は電流演算子の x 成分、 $E_{\nu \mathbf{k}}$ はバンドエネルギー、 ν はバンドの番号、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。

上式をもとにして $\sigma_1(\omega)$ を数値的に計算するのであるが、計算方法の詳細については文献 [8] を参照して欲しい。また、計算されたバンド構造を用いて $\sigma_1(\omega)$ の数値計算を行う際に、電流演算子の行列要素 $|\langle \nu \mathbf{k} | J_x | \nu' \mathbf{k} \rangle|$ の \mathbf{k} 依存性を無視して一定値と近似したときの計算も文献 [8] では行っている。行列要素に対するこの近似は波動関数の空間変化を無視することに相当し、バンド構造の効果だけを調べていることになる。この近似についての詳細

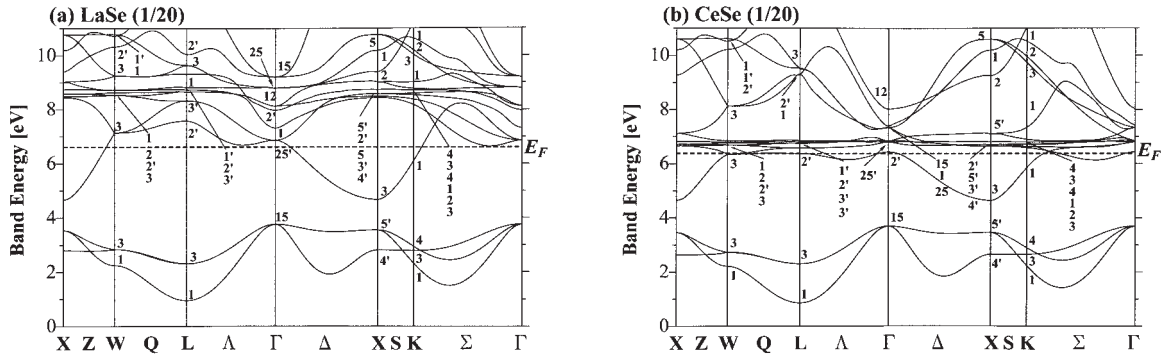


Fig. 2. The semi-relativistic APW band structures of LaSe and CeSe obtained using the frozen core approximation are shown. (a) LaSe and (b) CeSe.

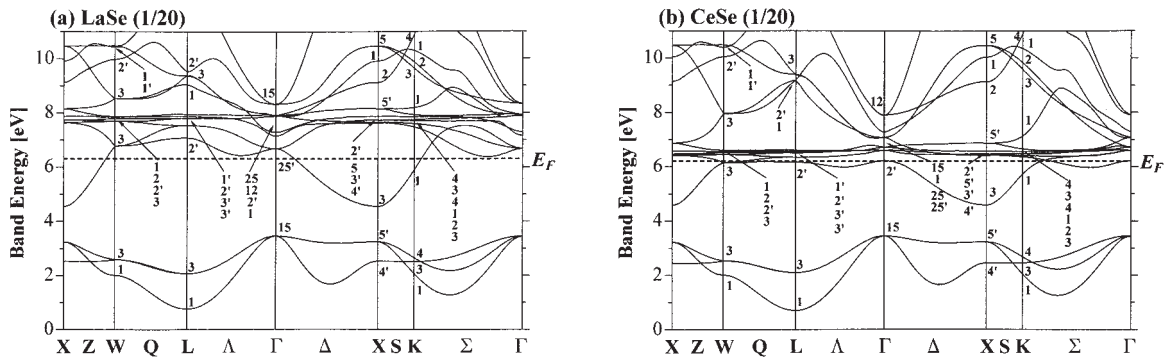


Fig. 3. The semi-relativistic APW band structures of LaSe and CeSe obtained using the non-frozen core approximation are shown. (a) LaSe and (b) CeSe.

な議論も文献 [8] ではなされており、 k 依存性を考慮することにより、 $p-d$ 遷移が増幅されること及び当然のことであるが禁制遷移 ($p-f$ 遷移) が除かれることが指摘されている。このように行列要素 k の依存性の評価については、議論は既になされているので本論文ではこれを考慮した計算にだけ言及する。

4. バンド構造の計算結果と考察

4.1 バンド構造と状態密度

半相対論的 APW 法を用いて得られた LaSe と CeSe のバンド構造を Fig. 2 と Fig. 3 に示した。Fig. 2 には凍結殻近似を用いたものが、Fig. 3 には非凍結殻のものが示されている。Fig. 2(a) で示されている凍結殻近似を用いて得られた LaSe のバンド構造は、文献 [8] で行われたものと一致している。凍結殻近似の評価については次の 4. 2 で述べる。

ここで、LaX と CeX における電子状態の比較を考えるより状態密度の比較を考える方が便利であるので、Fig. 4 に LaX と CeX の状態密度を示した。

これらのバンド構造の類似点と相違点をまとめると以下ようになる。

1) 類似点 価電子帯はほとんどカルコゲンの p 成分からなる p バンドであるのに対して、伝導帯は希土類原子の d 成分と f 成分からなる d バンドと f バンドが混在したものである。価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップ、すなわち Γ 点の Γ_{15} と X 点の X_3 の間のエネルギー幅は約 1 [eV] である。このバンドギャップは LaX についても CeX についても、 X が軽くなると広がる傾向にある。この傾向は X が軽くなるほど希土類カルコゲナイドの格子定数が小さくなるためにおこる。それは以下の理由からである。格子定数が小さくなると希土類原子とカルコゲンの間の距離が近くなり、両者の電子軌道の重なりが大きくなる。このため互に同じ対称性を含む p バンドと f バンドの間に反発が生じ、バンドがそれぞれ低エネルギー側と高エネルギー側に移動する。一方、 d バンドは f バンドや p バンドとの間に同じ対称性をほとんど持たないので、バンドの位置はほとんど変わらないと考えられる。このため相対的に考えると、 p バンドと d バンドの間のバンドギャップは X が重くなるほど小さくな

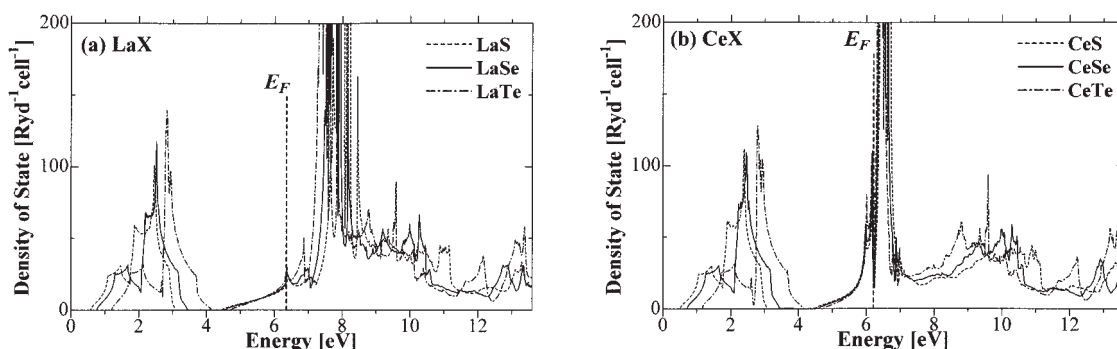


Fig. 4. The chalcogen dependencies of the density of state for La- and Ce-monochalcogenides are compared. (a) LaX and (b) CeX.

るのである。

2) 相違点 LaSe については、フェルミエネルギー E_F より下の伝導帯はほとんど d 成分からなり、 E_F より上では d 成分と f 成分が混在している。これに対して CeSe では f バンドの位置が LaSe に比べて低エネルギー側に下がってきており、その結果として E_F は f バンドを横切っている。このように E_F が f バンドと交差することにより、 E_F より下にも f バンドが現れた。ただし E_F の下には d 成分もあることに注意するべきである。特に X 点付近における X_3 対称のものはほとんど d 成分である。Fig. 4(b) において 6~7eV 付近に位置するピークは f バンドが作るピークである。このことは後述する l -分解した状態密度からわかる。そして、図では多少わかりにくいがこのピークはダブルピークになっている。このダブルピークの谷間に E_F があり、この E_F より上にあるピークは下にあるピークに比べて著しく大きな値を持っている。

4.2 凍結殻近似の評価

前述したように今回の研究ではバンド計算を行う際に凍結殻近似を用いない計算も行った。上でこの両者について LaSe と CeSe のバンド構造の計算結果を示したが、この非凍結殻近似を評価するには不便である。

このために、LaSe と CeSe について凍結殻の近似を用いて得られたバンド構造と用いないで得られたバンド構造から状態密度を求め、それぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示して比較している。ただし、これらの状態密度は l 成分に分解したものである。ここでは主要な l 成分である p, d, f 成分 ($l=1,2,3$) についてだけ示してあり、それ以外の l 成分や球外部からの寄与による状態密度は示していないことを注意しておく。また、f 成分は凍結殻近似を用いるかどうかにより大きく影響されたため、p, d 成分とは別

に示してある。

これらの図よりわかることを以下にまとめる。

- 1) LaSe 凍結殻近似を利用してもしなくても p バンドおよび d バンドは殆ど変わらないが、f バンドは利用しないことにより 0.5eV 程度低エネルギー側にシフトしている。従って、この近似は特に f バンドの位置に大きな効果を与えていることがわかる。
- 2) CeSe 凍結殻近似を用いるかどうかにより、結果に大きな違いは現れていない。これは、LaSe の f バンドに比べて CeSe の f バンドが空間分布を見たとき MT 球の内側に局在しており、結晶場からの影響を受けにくいからだと考えられる。逆に、LaSe は f バンドの分布が MT 球全体に広がっているため、結晶場の影響を受けやすい状態にあるといえる。従って、CeSe に関しては凍結殻近似を用いた計算は十分よい結果を与えることができる。

凍結殻近似では、内殻電子の状態を原子構造計算から求めるが、この計算を行う際には電子の基底配置をパラメータとして与える必要がある。今まで示してきた凍結殻近似の結果は基底配置に実験から得られているもの、即ち $\text{La}(5d^16s^2)$, $\text{Ce}(4f^15d^16s^2)$ を適用している。一方、原子構造計算において全エネルギーを計算すると、 $\text{La}(4f^{0.35}5d^{0.65}6s^2)$, $\text{Ce}(4f^{1.61}5d^{0.39}6s^2)$ という配置を選んだときに最もエネルギーが低くなった。つまりこの配置が計算から得られる基底配置である。そこで、この配置を用いた場合の凍結殻近似によるバンド計算も行った。図には示していないが、これと非凍結殻の結果とを比較したところ、実験の基底を用いた結果に比べて非凍結殻にかなり近い結果を得ることがわかった。これより凍結殻近似を用いる時はこちらの方法で計算した方がよいように思われる。

前述したとおり、非凍結殻近似の方が当然良い結

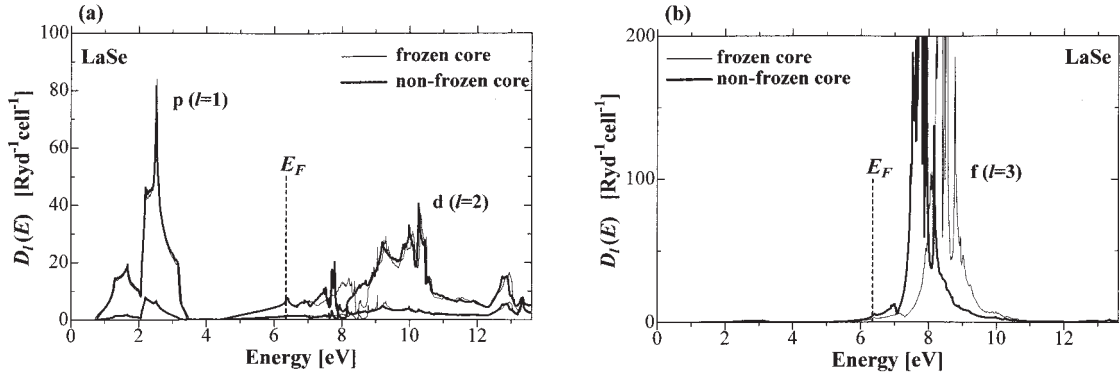


Fig. 5. The l -decomposed density of states $D_l(E)$ of LaSe calculated using the two kinds of band structures obtained from adoptions of the non-frozen and the frozen core approximations are compared for the p-, d- and f-components. The band structure for the frozen case is shown in Fig. 3(a), and the one for the non-frozen case is in Fig. 4(a). (a) p- and d-components and (b) f-component.

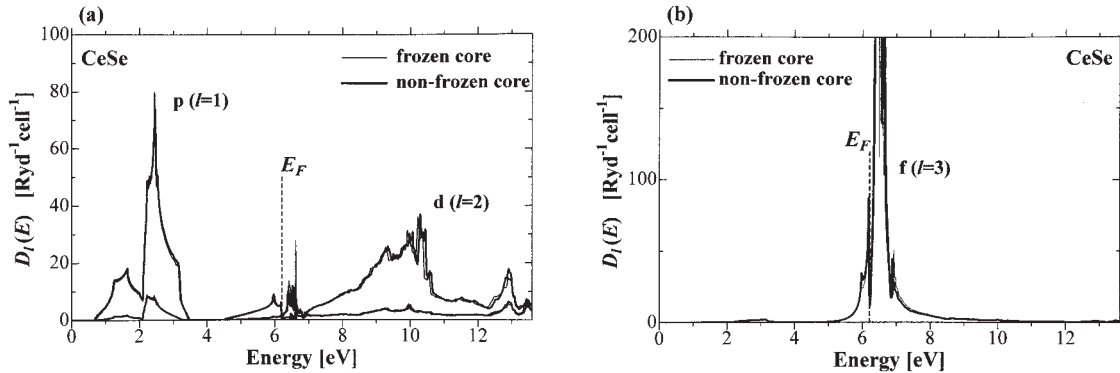


Fig. 6. The l -decomposed density of states $D_l(E)$ of CeSe are compared. Caption is the as same as one in Fig. 6.

果を与えると思われる。しかし、正確に評価するためには両方の場合について全エネルギーを計算して比較・検討を行う必要がある。これは今後の課題の1つとして挙げられる。

5. 光伝導度 $\sigma_1(\omega)$ の計算結果と実験の比較

非凍結殻近似の計算から得られたバンド構造を利用して数値的に光伝導度 $\sigma_1(\omega)$ を求めた。また、 $\sigma_1(\omega)$ の計算結果で現れるピークがどのような遷移によるピークなのかを調べるために、非凍結殻近似の場合の l -分解した状態密度も計算した。

LaSe と CeSe について l -分解した状態密度を Fig. 7 に示す。図中には主なピーク間の遷移の幅も示している。ただし、 $p \rightarrow f$ 遷移は選択則 $\Delta l = \pm 1$ を満たさない禁制遷移であるため、図中でもその遷移については示していない。図中に示したようなフェルミ準位より下にある状態密度の大きなピークから上にある大きなピークへの遷移が、光吸収に大きく寄与していると予想される。

$\sigma_1(\omega)$ のピークの中で Fig. 7 から予想されるピーク位置と実験で得られているピーク位置のアサインメントを Table 2 に示した。ここで、LaX や CeX (X=S,Te) についても同様の方法でピーク位置を予想した。ただし、LaX (X=S,Te) については実験結果が文献に見あたらなかったため、Table 2 では示していない。なお、Fig. 7 から得られたピーク位置はあくまで大まかなものであり、実際に計算した光伝導度のピーク位置とは必ずしも一致しない。これを調べたのはあくまでも計算から得られた光伝導度のピークがどのような遷移によるものなのかを知るためのものであることを注意しておく。

この Table 2 を参考にして、実験結果と計算結果の比較を行う。LaSe と CeSe について、光伝導度の実験値と計算結果を Fig. 8 に示した。ここで実験値は文献 [6] のものを引用してプロットしており、Fig. 2 と同じものである。

まず LaSe について見ていく。Table 2 より、計算結果において 2.0 [eV] 付近に見られるピークは $d \rightarrow f$ 遷移によるもので、それ以外のピークは $p \rightarrow d$

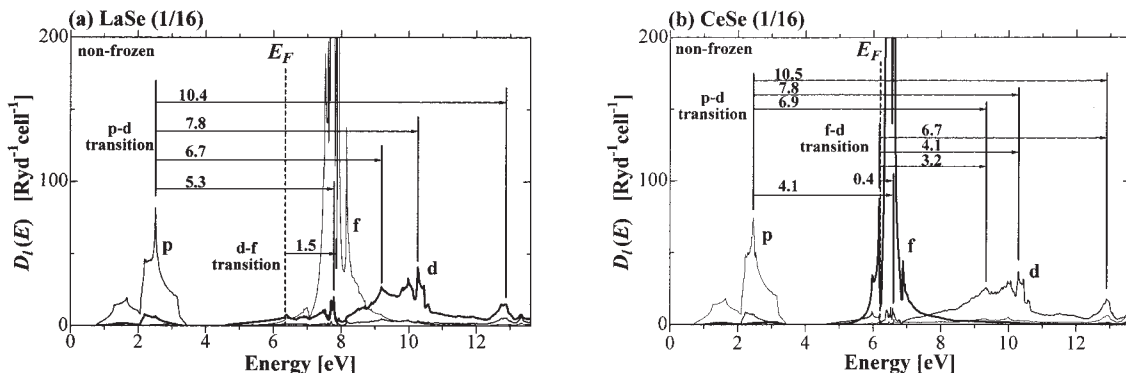


Fig. 7. The l -decomposition of the density of state occurred through the inside of Muffin-tin spheres is shown. Here only p-, d- and f-components are given. The original densities of state are those due to the non-frozen core approximation. $D_l(E)$ means the l -component in the decomposed densities of state. The main assignments of the optical transitions causing the large absorption are also indicated.

遷移によって生ずるものだと言える。これらの結果は実験値のピーク位置と大まかに一致していると言える。ただし、ピークの大きさに関してはあまり合っていない。特に2.0 [eV] 付近のピークは実験のものよりもかなり大きな値を持っている。

文献 [8] では凍結殻近似を用いて得られた光伝導度と実験値との比較を LaSe について行っているが、それより得られた評価は上記のものとはほぼ同じである。ただし、Fig. 6 で示したように非凍結殻近似を用いることにより f バンドが低エネルギー側にシフトするため、2.0 [eV] 付近のピークの位置が少し変わっており、これは凍結殻に比べて改善の方向に向かっている。このように、凍結殻近似を用いないことで多少の改善はなされたが、それほど大きな違いは得られなかった。

次に CeSe について見ていく。Table 2 より、0.5 [eV], 2.0 [eV], 4.0 [eV] 付近にあるピークはほとんど f→d 遷移であると思われる。4.0eV 付近のピークには p→d 遷移も含まれていると考えられるが、状態密度のピークの高さを比べることで p→d 遷移より f→d 遷移の方が支配的であろう。よってこのピークは f→d 遷移によるものと考えられる。同様に6.5~9.0 [eV] の範囲にあるピークは少し f→d 遷移が混じってはいるが、p→d 遷移が支配的であるといえる。実験結果と比較すると、そこでは見られない0.5 [eV] 付近のピークが現れたことに気づく。このピークが現れた理由については今のところわかっていない。他のピークについて見ていくと、2.0 [eV], 4.0 [eV] 付近には実験でもピークが見られ、これは一致している。6.5~9.0 [eV] のピークはもう 1 [eV] 低エネルギー側にシフトすると実験結果と一致する。このように他のピークについてはおおまかに実験結果を再現できている。し

Table 2. The peak energies predicted from the l -decomposed density of states in the absorption spectra of La- and Ce- monochalcogenides, and comparison with the experimental peak energies. The predicted peak energies are shown for the main allowed transitions such as p→d, d→f, f→d. For each transition, the transition energies due to the l -decomposed densities of state calculated by uses of non-frozen core approximation are shown, and they are compared with the experimental ones.

	p→d		d→f		f→d	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
LaS	5.6		1.8			
	7.1					
	8.7					
	11.4					
LaSe	5.3	4.7	1.6	2.0		
	6.7	5.4				
	7.8	6.9				
	10.4	9.0				
LaTe	4.7		1.2			
	5.4					
	6.9					
	9.0					
CeS	4.2	6.1			0.5	
	8.2	6.3			4.3	2.3
	8.5	7.6			4.7	4.4
	11.0	10.0			7.2	5.4
CeSe	4.1	5.3			0.4	
	6.9	6.1			3.2	2.6
	7.8	6.8			4.1	4.5
	10.5	9.4			6.7	5.3
CeTe	3.7	4.4			0.3	
	6.4	5.3			3.0	2.0
	6.8	6.2			3.4	4.4
	9.4	7.7			6.0	5.3

かし CeSe でも LaSe と同様にピークの高さがほとんど一致していない。

次に CeX の実験で見られたカルコゲン依存性について見ていく。計算から得られた CeX の $\sigma_1(\omega)$ を Fig. 9 に示した。これを見ると、計算結果においてもカルコゲン X が重くなるほどピーク的位置が低エネルギー側にシフトしており、実験と同様のカルコゲン依存性が現れていることがわかる。

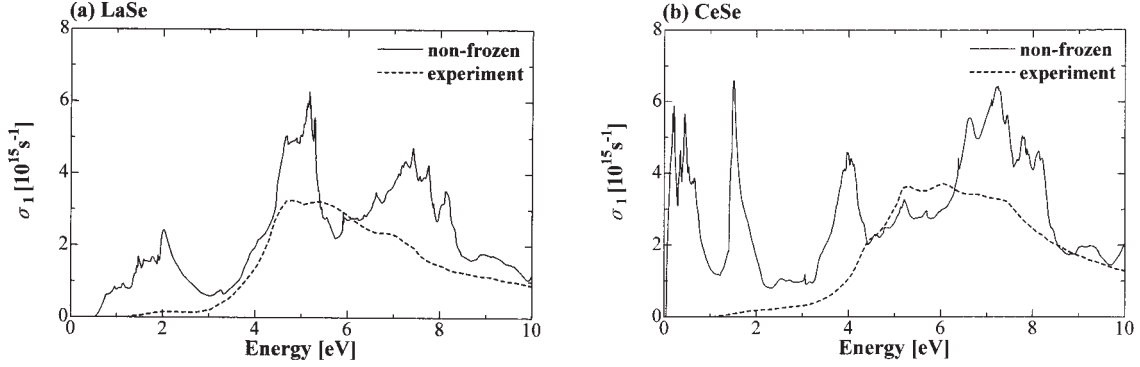


Fig. 8. The spectra of the optical conductivity of LaSe and CeSe calculated from the band structure shown in Fig.4. The experimentally determined spectra are also indicated. These data cited from reference 6.

さらに LaSe と CeSe の実験において、LaSe の p-d 遷移によるピークが CeSe のものに比べて低エネルギー側にあるという特徴について調べる。計算した LaSe と CeSe の光伝導度を Fig. 10 に示した。これを見ると、LaSe において 4~6 [eV] にあるピークは CeSe の 6~8 [eV] にあるピークと対応している。LaSe と CeSe のピークの位置関係については実験のものとも一致している。加えて、CeSe においては LaSe では見られなかったピークが 4.0 eV 付近に現れている点も実験で見られる特徴と一致している。

以上のように、光伝導度 $\sigma_1(\omega)$ については実験で見られる傾向が計算からも確かに得られた。しかし一方で、ピークの大きさが合わない、実験では見られなかった位置にピークが現れた、などの実験と合わない点も見られた。これより、光伝導度 $\sigma_1(\omega)$ の計算方法に関しては今後もまだまだ検討を要する。

6. 磁気光学カー効果の符号の逆転について

Fig. 7 や Table 2 からわかるように、LaSe と CeSe では f バンドと d バンドの間で遷移の向きが逆になっている。つまり、LaSe では d→f 遷移だったものが、CeSe では f→d 遷移となっているのである。この始状態と終状態の逆転に注目する。ただし、ここでいう逆転とはバンドエネルギーが変わらずに、ブロッホ関数だけが交換することを指す。

光伝導度テンソル $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ と、カー回転角 $\theta_k(\omega)$ およびカー楕円率 $\varepsilon_k(\omega)$ との間には次式に示すような関係がある。

$$\theta_k(\omega) + i\varepsilon_k(\omega) = -\frac{\sigma_{xy}(\omega)}{\sigma_{xx}(\omega)} \cdot \frac{1}{\left(1 + i\frac{4\pi}{\omega}\sigma_{xx}(\omega)\right)^{1/2}} \quad (6.1)$$

ここで、吸収に関する $\sigma_{xx}(\omega)$ と $\sigma_{yy}(\omega)$ は次式で表される [14,15]。

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{i\hbar}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu', \nu} \frac{|\langle \nu' \mathbf{k} | J_x | \nu \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\nu' \mathbf{k}} - E_{\nu \mathbf{k}} - \hbar\omega - i\delta} \cdot \frac{f_{\nu \mathbf{k}}(1 - f_{\nu' \mathbf{k}})}{E_{\nu \mathbf{k}} - E_{\nu' \mathbf{k}}} \quad (6.2)$$

$$\sigma_{yy}(\omega) = \frac{i\hbar}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu', \nu} \frac{M(\nu' \mathbf{k}, \nu \mathbf{k})}{E_{\nu' \mathbf{k}} - E_{\nu \mathbf{k}} - \hbar\omega - i\delta} \cdot \frac{f_{\nu \mathbf{k}}(1 - f_{\nu' \mathbf{k}})}{E_{\nu \mathbf{k}} - E_{\nu' \mathbf{k}}} \quad (6.3)$$

(6.2), (6.3) において、遷移の逆転により変化する部分は (6.3) 中の行列要素 $M(\nu' \mathbf{k}, \nu \mathbf{k})$ だけである。この行列要素において $\nu \mathbf{k}$ と $\nu' \mathbf{k}$ はそれぞれ始状態と終状態を表している。行列要素 $M(\nu' \mathbf{k}, \nu \mathbf{k})$ は次式で与えられる。

$$M(\nu' \mathbf{k}, \nu \mathbf{k}) = |\langle \nu' \mathbf{k} | J_- | \nu \mathbf{k} \rangle|^2 - |\langle \nu' \mathbf{k} | J_+ | \nu \mathbf{k} \rangle|^2 \quad (6.4)$$

これを今考えている LaSe の d→f 遷移や CeSe の f→d 遷移と対応させて、次のように表す。

$$\text{LaSe: } M(f, d) = |\langle f | J_- | d \rangle|^2 - |\langle f | J_+ | d \rangle|^2 \quad (6.5)$$

$$\text{CeSe: } M(d, f) = |\langle d | J_- | f \rangle|^2 - |\langle d | J_+ | f \rangle|^2 \quad (6.6)$$

いま、LaSe の行列要素 $M(f, d)$ について考える。これは (6.5) より以下のように表せる。

$$\begin{aligned} M(d, f) &= M(f, d)^* = |\langle f | J_+ | d \rangle|^2 - |\langle f | J_- | d \rangle|^2 \\ &= -M(f, d) \end{aligned} \quad (6.7)$$

上式は $M(\nu' \mathbf{k}, \nu \mathbf{k})$ が始状態と終状態の逆転によって符号を変えるという事を意味している。

光伝導度の対角成分 $\sigma_{xx}(\omega)$ ではこの電流演算子の絶対値の 2 乗の形で入っているため符号が変わらない。その一方で、非対角成分 $\sigma_{xy}(\omega)$ の符号が逆

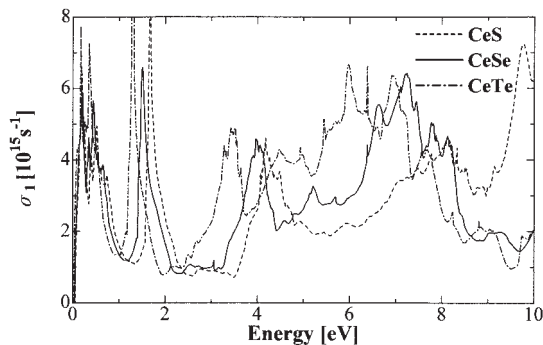


Fig. 9. The spectra of the optical conductivity of CeX calculated from the band structure obtained using the non-frozen core approximation.

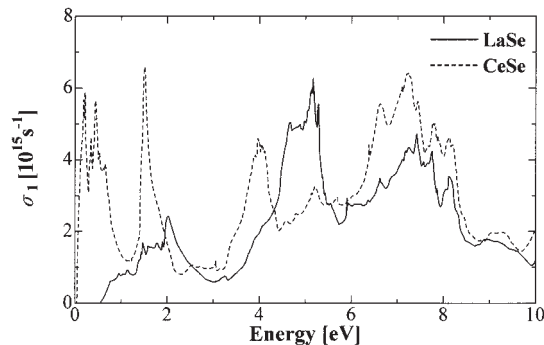


Fig. 10. The spectra of the optical conductivity of LaSe and CeSe calculated from the band structure obtained using the non-frozen core approximation.

転する。

以上のことより、(6.1)において始状態と終状態が逆転すると $\sigma_{xy}(\omega)$ の符号だけが逆転し、カー回転角 $\theta_k(\omega)$ とカー楕円率 $\varepsilon_k(\omega)$ の符号の逆転が起きる。

以上より、1節で述べたようなカー効果の符号の逆転は、CeSeにおいて E_F の下にfバンドが現れたことによる始状態と終状態の逆転によって起きると考えられる。

7. まとめと今後の課題

本研究では凍結殻近似を用いないでLaXとCeXのバンド計算を行い、凍結殻近似についての評価を行った。さらに、非凍結殻近似の計算より得られたバンド構造を利用して光伝導度の計算を行い、実験結果と比較することにより計算結果の評価も行った。その結果、以下のようなことがわかった。

1) 凍結殻近似を用いないことによる効果は、LaSeに対してはfバンドを低エネルギー側にシフトさせることであるが、CeSeについては近似を用いなかった場合の結果とほとんど変わらなかった。このように凍結殻近似を用いないときの効果について評価を与えることができたが、さらにバンド計算における全エネルギーを計算することにより評価をすることも重要であり、この計算を行うことが今後の課題としてあげられる。

2) 実験において、CeXとLaSeの光吸収のスペクトルの形が類似しているという特徴が見られるが、この特徴が計算からも得られた。また、CeXの実験でカルコゲンが重くなるほどp-d遷移によるピークの位置が低エネルギー側にシフトする特徴についても、計算結果で得られた。さらに、LaSeとCeSeにおけるピークの位置関係も計算から得ることがで

きた。このように多くの類似点を得ることができたが、しかしその一方でピークの高さが全く違う点や、実験では見られなかったピークが計算で現れた点など、多くの改善すべき点を残している。

3) 磁気カー効果の符号の逆転については、fバンドとdバンドの間の遷移において、始状態と終状態が逆転することにより起こることが定性的に求められた。今後はカー効果のスペクトルを定量的に評価するための計算を行うことが課題として挙げられるが、この計算方法についてはまだ検討している段階である。

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, **3A**, VCH, (1992) 147.
- [4] 佐藤勝昭 : 「光と磁気」, 朝倉書店, 1990
- [5] 足立吟也 : 「希土類の科学」, 科学同人, 1999
- [6] R. Pittini, J. Schoenes and P. Wachter : *Phys. Rev.*, **B55** (1997) 7524.
- [7] R. Pittini, J. Schoenes, F. Hulliger and P. Wachter : *Phys. Rev. Letters*, **78** (1997) 725
- [8] 大石浩司, 成田章 : 秋田高専研究紀要, **34** (1999) 83.
- [9] T. M. Loucks : *Augmented Plane Wave Method*, W. A. Benjamin, Inc., 1967.
- [10] L. F. Mattheiss, J. H. Wood and A. C. Switendick : *Methods in Computational Physics*, Academic Press, **8** (1968) 63.

- [11] D. D. Koelling and B. N. Harmon : J. Phys. C : Solid State Phys., **10** (1977) 3107.
- [12] R. G. Parr and W. Yang : *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [13] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist : Phys. Rev., **B13** (1976) 4274.
- [14] J. Rath and A. J. Freeman : Phys.Rev., **B11** (1975) 2109.
- [15] V. V. Nemoshkalenko and V. N. Antonov : *Computational Methods in Solid State Physics*, Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- [16] R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan, **12** (1957) 570.
- [17] H. S. Bennett and E. A. Stern : Phys. Rev. **137** (1964) A448.