

KKR 法によるバンド計算プログラムの試作

～軌道分極を考慮したバンド計算に向かって～

三浦 大介*・成田 章

Prototype of the band calculation program by the KKR method
— Toward the band calculation considering the orbital polarization —

Daisuke MIURA* and Akira NARITA

(2007年11月30日受理)

The uranium monochalcogenides are adopted as solids expected to have a large orbital polarization effect. The physical quantities such as the magnetic moments and the specific heats are computed using the band calculations not including its effect and are compared with the experiments. As a result, it is observed that the calculations do not reproduce the experiments, and is accordingly pointed out that the orbital polarization effect is important. It is also explained that the KKR method is excellent in order to incorporating its effect in the band structure calculations. On a basis of the group theory, the method of constructing the symmetrized basis functions for the cubic crystals is given, in which the spherical harmonics are used as the parent functions. These basis functions are conveniently used in the band calculations due to the KKR method. We are also trying to make the band calculation program due to its method, and now are arriving at a step that the band energies in a good agreement with the values so far calculated can be obtained for some known muffin-tin potentials.

KEYWORDS: uranium monochalcogenides, orbital polarization, KKR method, band calculation program and cubic harmonics

1. 序論

バンド計算は、豊富な計算機資源と計算方法の改良によって実験値と定量的に比較できる程に高精度な結果を与えるようになった。そのため、学術的な方面からばかりではなく、工学的応用という点からも注目されるようになって来ている。特に物質設計において強力な道具となっているのはよく知られている。しかしながら、どんな物質に対してもよい結果を与えるわけではない。バンド計算がうまくいくのは固体中の電子間相互作用が弱い場合や、軌道分極が無い場合等である。我々はこれらの課題のうち、軌道分極効果に着目したい。というのも、軌道分極

効果を取り込む試みについては例が少なく、まだまだ未開拓であるような印象を受けるからである。

軌道分極効果とは電子の軌道への入り方によって生ずるエネルギーの損得のことである。これを考慮すると、必然的に電子分布が原子核の周りで非球対称となる。電子分布の非球対称成分を考慮するこれまでの計算はフルポテンシャル法として知られているが、その中には軌道分極に起源を持つ部分は考慮されていないように考えられる。実際に、UX (X=S, Se, Te) のように軌道分極効果が大きいと考えられる固体について Full-potential linear muffin-tin orbitals (FLMTO) 法で計算してみたが、実験を再現できなかった。これについては節を改めて述べる。このように、軌道分極効果を落としている限り固体の電子が持つ軌道磁気モーメントやその異

* 秋田高専専攻科学生

表1 UX の種々の物理量の実験値。全スピン磁気モーメントは全磁気モーメントから全軌道磁気モーメントを引いたものであり、負符号はモーメントの向きが反対であることを示す。

化合物	結晶構造 ^a	格子定数 ^a [Å]	電子比熱係数 ^b [mJ/K ² mol]	磁化容易軸 ^c	磁気モーメント [μ_B /f.u.]		
					全	全軌道	全スピン
US		5.489	23		1.55 ^d	3.0 ^e	-1.5
USe	NaCl	5.744	17	[111]	1.79 ^e	3.19 ^e	-1.40
UTe		6.161	10.3		1.87 ^e	3.22 ^e	-1.35

^a文献 [2], ^b極低温電子比熱測定 [3], ^c中性子回折実験 [4], ^d中性子回折実験 [5], ^e磁気 Compton 散乱実験 [6]

方性など、電子分布の非球対称成分に起源を持つ物理量や物性の評価が精度よく行われなない。

ところで、既存のバンド計算法のフルポテンシャル化が進む中で、Eriksson らは軌道分極を考慮したバンド計算を Linear muffin-tin orbitals (LMTO) 法で行っている [1]。LMTO 法は Muffin-tin (MT) 近似を使っているため、MT 球内部のポテンシャルは球対称である。いったいどのようにして軌道分極効果を入れたのか興味があったのだが、その詳細な方法は述べられていなかった。そのため、我々はまず LMTO 法の原理を知る必要があり、また実際にプログラムを作成して Eriksson らの結果を再現しようと考えた。しかしながら、我々はこれまでに Augmented plane wave (APW) 法に基づくバンド計算を行って来たため LMTO 法の経験がなかった。しかも LMTO 法は線形化されたバンド計算法であり、その起源をたどると APW 法ではなく Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法に行き着く (線形化されたバンド計算法は多々あるが、起源は APW 法と KKR 法である場合が多い)。

以上のようなことから本研究では、まず KKR 法のプログラムを試作することにした。その結果、既知のポテンシャルに対してバンドエネルギーを逆格子空間の対称軸上で計算し、バンド図を描ける段階まで達成した。ここまです目標の一つの区切りとして本稿にまとめる。

2. 軌道分極効果が無視できない実例

ここでは、軌道分極効果が無視できないと考えられる固体の実例を挙げ、その電子比熱係数と磁気モーメントの計算結果と実験値の比較を行う。計算対象はウランカルコゲナイド UX (X=S, Se, Te) である。電子配置は $U:5f^36d^17s^2$, $X:ns^2np^4$ ($n=3,4,5$) であり、磁性は全て強磁性を示す。その他の各種物理量の実験結果は表 1 にまとめた。

実験からわかるいくつかの重要な点を説明する。

注目するのは全軌道磁気モーメントである。全軌道磁気モーメントは、より正確には $5f$ 電子の全軌道磁気モーメントを測定したものだが、その他の電子は閉殻を構成しているか結晶を遍歴していると考えられるので無視できる。ところで、全軌道磁気モーメントは全軌道角運動量の z 成分に比例している。これが非 0 であるということから、UX はいずれも軌道分極があるといえる。孤立原子の時の $5f$ 波動関数の広がりを見ると、 $5f$ 電子は固体を構成したときにやや遍歴型の電子になると考えられ、 $5f$ 電子系は結晶場の影響を受ける。それゆえその全軌道角運動量は幾分凍結されるはずである。それでもなおこれほどの値が残るということは、かなり軌道分極が大きいということを示唆する。

次にバンド計算による計算値と実験値を比較してみよう (表 2, 表 3)。計算結果は APW 法 (MT 近似使用) によるものと FLMTO 法 (フルポテンシャル法) によるものの 2 つを用意した。表中において APW と表されている結果は、本研究室でこれまでに作成、運用してきた APW 法に基づくものである。計算は、質量-速度項と Darwin 項を考慮し、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で行われる。一方、FLMTO 法による計算結果を FLMTO と表し

表 2 全スピン磁気モーメントの比較。

化合物	全スピン磁気モーメント [μ_B /f.u.]		
	実験値	APW	FLMTO
US	-1.5	-1.76	-1.861
USe	-1.40	-2.34	-1.996
UTe	-1.35	-2.71	-2.438

表 3 電子比熱係数の比較。

化合物	電子比熱係数 [mJ/K ² mol]		
	実験値	APW	FLMTO
US	23	10.6	2.46
USe	17	19.8	2.60
UTe	10.3	25.3	8.28

た。この結果は、Savrasov によって開発されたソフトウェア (MindLab 5.0) を用いて得られたものである [7]。また、磁化の方向は実験による容易軸と同じく [111] にとつてある。

表 2 は全スピン磁気モーメントのバンド計算の計算値と実験値との比較である。実験値はカルコゲンが重くなるほど全スピン磁気モーメントの大きさが増大しているが、計算値は逆である。このように、実験値と計算値が全くあっていないどころか、傾向も再現できていないことがわかる。表 3 は電子比熱係数のバンド計算の計算値と実験値との比較である。これも実験値を全く再現できていない。電子比熱係数は Fermi エネルギーでの状態密度に比例していることから、バンド計算の結果得られた状態密度も信頼性に欠けるということである。

以上みたように、MT 近似を使っている計算でも、フルポテンシャル法による計算でも、実験値を再現できていない。フルポテンシャル法でも実験値を再現できないときは、しばしば局所密度近似 (LDA) が悪いと言われるが、我々はあえて軌道分極効果を落としていることを原因として挙げたい。すでに述べたように、UX は軌道分極がかなり大きいと考えられ、これによるポテンシャルの非球対称成分の考慮が重要であると考えられるからである。したがってこれまでの計算に、新たな効果として軌道分極効果を考慮すれば、このような著しい不一致が改善されるのではないかと考えている。後にわかるように、軌道分極効果を取り込むには APW 法より KKR 法がすぐれているので以下では KKR 法について述べる。

3. KKR 法の計算原理

バンド理論では、固体中の電子状態を求めるために一電子 Schrödinger 方程式：

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \kappa_k^2] \phi_k(\mathbf{r}; \kappa_k) = 0 \quad (3.1)$$

を解くことになる。ここで $V(\mathbf{r})$ は、ある電子に対する座標 \mathbf{r} における有効ポテンシャル、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 $\kappa_k \equiv \sqrt{E_k}$ 、(E_k はエネルギー)、 $\phi_k(\mathbf{r}; \kappa_k)$ は Bloch 関数である。ただし単位系は Rydberg 原子単位 (Dirac 定数 = 1, 電子質量 = 1/2, 素電荷の 2 乗 = 2) を採用している。 \mathbf{r} の定義域は結晶全体だが、ある 1 つのユニットセル内部 τ に限定しても何ら一般性を失わないので以下そうする。これは結晶がもつ並進対称性によるものである。

さて、(3.1) 式を解くための KKR 法による定式

化を見ていこう。注意として計算対象には単結晶が想定されており、ユニットセルの内部に複数個の原子核がある場合は修正されなければならない。以下に続く説明は必要なことに限ったものなので、詳細については原論文 [8] を参照されたい。

まず Green 関数 $G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_k)$ を次式で定義する。

$$[\nabla^2 + \kappa_k^2] G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_k) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.2)$$

この Green 関数を用いることによって、(3.1) 式は $\phi_k(\mathbf{r}; \kappa_k) = \int_{\tau} G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_k) V(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}'; \kappa_k) d\mathbf{r}'$ の積分方程式に書き換えることができる。

ここで、 $V(\mathbf{r})$ に対して Muffin-tin 近似を施す。すなわち、各原子に対してその核を中心とする半径 r_M の球 (MT 球) を考え、空間を MT 球とそれ以外の部分に分割する (通常 r_M は最隣接原子間距離の半分より小さく選ばれるが、ここでは丁度半分を選んだ)。そして $V(\mathbf{r})$ の形を MT 球内で球対称、それ以外の部分で一定とする。式で書けば、 $r < r_M$ に対しては $V(\mathbf{r}) = V(r)$ 、その他の領域では $V(\mathbf{r}) = V_0 = \text{const.}$ となる。ここで \mathbf{r} の原点は原子核の位置に選ばれていて、その範囲は Wigner-Seitz セル内である。以下ではエネルギーの原点を $V_0 = 0$ にとる。そうすると積分方程式は

$$\phi_k(\mathbf{r}; \kappa_k) = \int_{\text{MT 球}} G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_k) V(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}'; \kappa_k) d\mathbf{r}' \quad (3.3)$$

となる。これを解くために、積分汎関数を導入して変分問題に移すことを考える。そのような積分汎関数 $\Lambda[f]$ としては次のようなものが可能である。

$$\Lambda[f] \equiv \int_{\text{MT 球}} d\mathbf{r} f^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) [f(\mathbf{r}) - \int_{\text{MT 球}} d\mathbf{r}' G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \kappa_k) V(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}')] \quad (3.4)$$

ただし $f(\mathbf{r})$ は試行関数であって、その関数形は任意であるということを強調しておく。 $\Lambda[f]$ が停留値をとるための条件 $\delta \Lambda[f] = 0$ から (3.3) 式が得られる。すなわちそのときの $f(\mathbf{r})$ が $\phi_k(\mathbf{r}; \kappa_k)$ であり、求める波動関数になっているのである。

この変分問題を解くにあたっては Rayleigh-Ritz の方法を用いる。この方法は、完全系の基底で f を展開し、 $\delta \Lambda[f] = 0$ を満足するような展開係数を求める方法である。試行関数は MT 球内で展開できれば十分であるため、基底関数としては球対称ポテンシャル $V(r)$ に対する Schrödinger 方程式の解 $\phi(\mathbf{r}; \kappa_k)$ を使うことができる。この解は r と Ω (天頂角と方位角の組) に関する変数分離形に求めるこ

とができる:

$$\phi(\mathbf{r}; \kappa_k) \equiv R_l(r; \kappa_k) \mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega) \quad (3.5)$$

ここで $R_l(r; \kappa_k)$ は方位量子数 l で指定される動径波動関数であり, Numerov 法による数値計算で求める。 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ は着目している \mathbf{k} で対称化された立方調和関数の q 番目のものである。“立方”調和関数というのは, 我々が取り扱った空間格子が b.c.c. であり, 立方対称性を持っているからである。 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ の実体は l で指定された $2l+1$ 個の球面調和関数 $Y^m(\Omega)$ の線形結合であり, その結合の仕方は群論から求める。この具体的な方法は第 5.1 節で詳述する。以上を用いると, 途中は省略するが永年方程式として

$$\det \lambda^{\text{KKR}} = 0 \quad (3.6)$$

$$(\lambda^{\text{KKR}})_{ij,ij'} \equiv \mathcal{B}_{ij,ij'}(\kappa_k) + \kappa_k \delta_{ij} \delta_{ij'} \\ \times \frac{n'_i(\kappa_k r_M) - L_l(r_M; \kappa_k) n_i(\kappa_k r_M)}{j_i(\kappa_k r_M) - L_l(r_M; \kappa_k) j_i(\kappa_k r_M)} \quad (3.7)$$

が得られる。これを KKR 方程式と呼び, λ^{KKR} を KKR マトリックスと呼ぶ。ここで $\mathcal{B}_{ij,ij'}$ は構造定数と呼ばれるが, その具体的な表式は Ham, Segall (HS) の論文 [9] を参照されたい。 n_i, j_i はそれぞれ l 次の球 Neumann 関数, 球 Bessel 関数であり, 定義は Schiff と同じである [10]。これらの関数についてのプライムは r_M で微分することを意味する。 L_l は $L_l(r; \kappa_k) \equiv \frac{d}{dr} \ln R_l(r; \kappa_k)$ で定義され, その形から対数微分項と呼ばれる。 $(\lambda^{\text{KKR}})_{ij,ij'}$ において, 第 1 項の構造定数は結晶構造のみに依存し, ポテンシャルに依存しない。また, 第 2 項はポテンシャルのみに依存し (対数微分項が依存している), 構造に依存しない。構造定数は一度計算すれば, 同じ結晶構造である限り結果を流用することができ, 従って計算時間を大きく減らすことができる。

4. KKR 法と軌道分極効果

ここでは軌道分極効果を取り入れるには KKR 法が APW 法よりも有利であるということを説明する。

まず KKR 法は微分方程式を解いているのではなく, 積分方程式を解いているということに注目する。MT 近似を行うことで積分方程式は MT 球内でのみ考慮すればよいということになり, 変分問題に移った時点で波動関数に対する連続の境界条件は完全に姿を消す。更に KKR 方程式は, 構造定数とポテン

シャル依存項に完全に分離している。MT 球外の情報は構造定数を通してのみ計算に反映され, しかも構造定数はポテンシャルに無関係だから軌道分極効果とも無関係である。

以上, 波動関数の境界条件を考えなくてもよいということと, MT 球外の情報はポテンシャルに無関係な構造定数によって計算に反映されるということから, 軌道分極効果を考えるのは MT 球内だけでよいということになる。

一方 APW 法では, 永年方程式を導出するために MT 球面で波動関数を連続にする条件を使っている。つまりバンドエネルギーを決定するのに MT 球内外の波動関数の情報が本質的に必要である。そのため, MT 球外についても軌道分極の効果がどう及んでいるのか考えなくてはならず厄介である。このようなことから KKR 法の方が有利であると考えられる。

5. 実際の数値計算

計算の主要部分は構造定数の計算であり, Ewald の方法を使って計算するが, Ham らが非常に詳しく解説しているのでここでは述べない [9]。ところで, 彼らは立方調和関数を使って計算しているが肝心の作り方について説明がないので以下では立方調和関数の作り方を説明する。また, KKR 方程式を解く際に注意する点も合わせて説明する。

5.1 立方調和関数の作り方

我々は f の展開に使う基底関数として $V(r)$ に対する Schrödinger 方程式の解を使い, その形を変数分離形 (3.5) 式に求めた。このときは角度部分として立方調和関数 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ を使っているが, 球面調和関数 $Y^m(\Omega)$ (m : 磁気量子数) を使ってもまったく同様に定式化できる。というのは, $\{\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)|q\}$ と $\{Y^m(\Omega)|m\}$ は互いにユニタリ変換で行き来できるからである。KR [8] では $Y^m(\Omega)$ で, HS [9] では $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ で定式化している。どちらを使っても得られる結論は同じであるが, 数値計算に向くのは圧倒的に $\{\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)|q\}$ の方である。理由は次の通りである。①KKR 行列がブロック対角形に簡約されるため, KKR 行列式は小行列式の積になる。従って大きな次数の行列式を計算せずに済み, 計算時間が短縮される。②各小行列の固有値は縮退しない。従って各小行列式はかならず 0 を横切り, 数値計算で厄介な「0 に接する」ということがない。③既約表現の表現行列の次元が, その既約表現に対応する

エネルギーの縮退度になるため縮退度が正確にわかる。以上のような性質は、群論の一般論から得られるものであるが、その詳しい内容には立ち入らず結論だけ使わせてもらうことにする。以下では、 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ をプログラムで計算する方法を述べる。

$\{\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)|q\}$ と $\{Y_l^m(\Omega)|m\}$ は方位量子数 l で指定される基底であり、基底関数の総個数はそれぞれ $2l+1$ 個である。既に述べたように、これらは互いにユニタリ変換で移れるので $Y_l^m(\Omega)$ は $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ の線形結合で表すことができ、またその逆も可能である。 $Y_l^m(\Omega)$ は簡単に計算できるので、 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ を $Y_l^m(\Omega)$ の線形結合で表すことにして、その展開係数を求める方法を考えよう。これは $\{Y_l^m(\Omega)|m\}$ を $\{\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)|q\}$ にユニタリ変換する行列（以下、変換行列）を求めることである。

これを実行するには群論における射影演算子を使えばよい。射影演算子 \mathcal{P}_{mn}^p は次式で定義される [11]。

$$\mathcal{P}_{mn}^p \equiv \frac{l_p}{g} \sum_T \Gamma^p(T)_{nm}^* P(T)$$

g は着目している k の点群 \mathcal{G} の位数、 l_p は \mathcal{G} の p 番目の既約表現 Γ^p の次元、 m と n は Γ^p の表現行列の行と列をそれぞれ指定する添字である。和は \mathcal{G} の全ての変換 T についてとり、 $P(T)$ は変換 T に対応する対称操作を表す。 \mathcal{P}_{mn}^p は表現行列の各要素に対応して定義されるが、ここで使うのは対角成分に対応するものだけである。そこで n 行 n 列目に対応する射影演算子を $\mathcal{P}_n^p \equiv \mathcal{P}_{nn}^p$ と定義しておく。

実際に \mathcal{P}_n^p を $Y_l^m(\Omega)$ に作用させてみよう。そうすると $Y_l^m(\Omega)$ に含まれる立方調和関数のうち、 Γ^p の n 列目で変換するものが得られる [11]：

$$\mathcal{P}_n^p Y_l^m(\Omega) = \mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega) \quad (5.8)$$

もし作用させた $Y_l^m(\Omega)$ に Γ^p の基底関数が含まれていなかった場合、上式右辺は 0 になる。0 になるかどうかは、 $Y_l^m(\Omega)$ の選び方、すなわち m に依存するので右辺に添字 m をつけた。上式を具体的に計算し、まずは $Y_l^m(\Omega)$ による $\mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega)$ の展開係数を導こう。

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega) &= \mathcal{P}_n^p Y_l^m(\Omega) \\ &= \frac{l_p}{g} \sum_T \Gamma^p(T)_{nm}^* P(T) Y_l^m(\Omega) \end{aligned}$$

ここで、 $P(T)Y_l^m(\Omega)$ の部分に注目する。この部分は、 $P(T)$ に関して一般に成り立つ $P(T)F(\mathbf{r}) = F(T^{-1}\mathbf{r})$ (F は任意の関数) の関係 [11] と球面調和

関数の回転の公式 [12] を使うことによって $Y_l^m(\Omega)$ の線形結合で表すことができる：

$$\begin{aligned} P(T)Y_l^m(\Omega) &= Y_l^m(T^{-1}\Omega) \\ &= \sum_{m'=-l}^l Y_l^{m'}(\Omega) R_{mm'}^{(l)}(\alpha(T)\beta(T)\gamma(T)) \end{aligned} \quad (5.9)$$

ここで現れた $R_{mm'}^{(l)}(\alpha(T)\beta(T)\gamma(T))$ の具体的な表式と計算方法については文献 [12] を参照されたい。ただし、Euler 角 $\alpha(T)\beta(T)\gamma(T)$ については少し注意が必要である。Euler 角は、 $P(T)$ を表す回転角を与えるが、回転操作の後に反転操作 $P(I)$ を行う対称操作（回反） $P(T_{im})$ については Euler 角を定義できない。例えば、 $P(I)$ に対して Euler 角は定義できない。このときは、反転の反転は元に戻ることを念頭において次のように変形する。

$$\begin{aligned} P(T_{im})Y_l^m(\Omega) &= P(T_{im})P(I)P(I)Y_l^m(\Omega) \\ &= P(T_{im})P(I)Y_l^m(I\Omega) = P(T_{im})P(I)(-1)^l Y_l^m(\Omega) \end{aligned}$$

上式において $P(T_{im})P(I)$ の Euler 角は計算できる。ここまで変形しておいてから (5.9) 式に進む。以上から、

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega) &= \sum_{m'=-l}^l C_{(pn)mm'}^{kl} Y_l^{m'}(\Omega) \quad (5.10) \\ C_{(pn)mm'}^{kl} &\equiv \frac{l_p}{g} \sum_T \Gamma^p(T)_{nm}^* R_{mm'}^{(l)}(\alpha(T)\beta(T)\gamma(T)) \end{aligned}$$

の表式を得る。また、 $\Gamma^p(T)_{nm}$ の具体的な値は文献 [11] の付録にリストアップされているのでそれをデータとしてプログラム内部に用意しておく。

以上で $\mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega)$ の展開係数 $C_{(pn)mm'}^{kl}$ が求まった。しかしこれで仕事が終わったわけではなく、以下の手続きも行わなければならない。①全ての可能な p と n に対して、全ての m と m' (m, m' はそれぞれ絶対値 l 以下の整数) の組に対する $C_{(pn)mm'}^{kl}$ を計算する。② (5.10) 式から $\mathcal{Y}_{(pn)m}^{kl}(\Omega)$ を作ってみると、一般に 0 でない基底関数の総数は $2l+1$ 個を超えてしまうことが起こる。これは (pn) に対して、複数の m が可能であるために起こるもので、互いに線形従属なものが混じっているためであるが、Schmidt の直交化法で除くことができる。その後の基底関数は $\mathcal{Y}_{(pn)j}^{kl}$ と書ける。 j は (pn) に対して複数の基底関数が生ずるとき、それらを区別する添字である。また、 $\Sigma_{(pn)j} = 2l+1$ を満たす。③得られた立方調和関数は一般に複素数値関数なので、実関数となるための条件 $\mathcal{Y}_{(pn)j}^{kl}(\Omega)^* = \mathcal{Y}_{(pn)j}^{kl}(\Omega)$ を満たすように、同じ既約表現の立方調和関数同士で適当に

表4 Λ 軸で対称化した立方調和関数 ($l=2$) の展開係数の例。 $2l+1=5$ 個の立方調和関数が作られることがわかる。本文中で述べたように $q=(pn)j$ である。また、表で複合 (\pm) は同順である。

対称軸	群 \mathcal{G}	表現 Γ^p	縮退度 l_p	対応する対角成分		展開係数 D_{qm}^{kl}			
				n	j	$m'=0$	$m'=\pm 1$	$m'=\pm 2$	
Λ	点群 C_{3v}	$\Lambda 1$	1	1	1	0.000	$\mp \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{6}}i$	$\mp \frac{1}{\sqrt{6}}i$	
					1	0.000	0.000	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	
		$\Lambda 3$	2	1	2	0.000	$\mp \frac{1}{2} - \frac{1}{2}i$	0.000	
					2	0.000	$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}}i$	$\mp \frac{1}{\sqrt{3}}i$	
					2	1	0.000	$\mp \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}}i$	$\mp \frac{1}{\sqrt{3}}i$
						2	1.000	0.000	0.000

線形結合を取り直すか、それらは同じ添字 (pn) j で区別できる。

最終的に得られた展開係数を $D_{(pn)j,m}^{kl}$ と書くことにし、簡単のため $q=(pn)j$ とすると、

$$\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega) = \sum_{m'=-l}^l D_{qm}^{kl} Y_{l,m'}^m(\Omega) \quad (5.11)$$

と書くことができる。この節の冒頭で述べた立方調和関数 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ の添字 q はここで述べたように $q=(pn)j$ と理解できる。この D_{qm}^{kl} を (q,m') 成分として行列にまとめたものが変換行列となる。また、 $\mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)^* = \mathcal{Y}_q^{kl}(\Omega)$ から $D_{q,-m'}^{kl} = (-1)^{m'} D_{qm'}^{kl*}$ の関係があるので $m \geq 0$ のものについて保存しておけばよい。

例として、 \mathbf{k} が Λ 軸上にある場合を考える。この軸上では $\mathbf{k} = (t, t, t)$, ($0 < t < \pi/a$), (a : 格子定数) であり、 \mathbf{k} は点群 C_{3v} の対称操作に関して不変である。また、 C_{3v} の既約表現は $\Gamma^1 = \Lambda_1$, $\Gamma^2 = \Lambda_2$, $\Gamma^3 = \Lambda_3$ の3つであり、次元はそれぞれ $l_1=1$, $l_2=1$, $l_3=2$ となっている。以下では、 $l=2$ で指定される立方調和関数を構成してみるが、この計算を実行するには C_{3v} の要素と表現行列が知られていなければならない。この点群の位数は6であり、要素を書き下すと E , $C_{3\delta}$, $C_{3\delta}^{-1}$, IC_{2b} , IC_{2d} , IC_{2f} である。最後の3つは反転操作 I を伴っているため、前節で述べたような処理を施し、反転操作の分を打ち消しておく。結局必要な Euler 角は E , $C_{3\delta}$, $C_{3\delta}^{-1}$, C_{2b} , C_{2d} , C_{2f} に対応するもので、それぞれ $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$, $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \pi)$, $(0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, $(0, \pi, -\frac{\pi}{2})$, $(\pi, \frac{\pi}{2}, 0)$, $(\frac{3\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2})$ となる。表現行列については文献 [11] の p.243 を参照されたい。また、点群 C_{3v} の既約表現の基底関数を生成する射影演算子は $\mathcal{P}_1^{\Lambda_1}$, $\mathcal{P}_1^{\Lambda_2}$, $\mathcal{P}_1^{\Lambda_3}$, $\mathcal{P}_2^{\Lambda_3}$ の4つである。

まずは既約表現 Λ_1 の基底関数を求める。そのために $\mathcal{P}_1^{\Lambda_1}$ を $l=2$ の球面調和関数に作用させる。 Y_2^{-2} に作用させてみると、

$$\mathcal{P}_1^{\Lambda_1} Y_2^{-2} = \frac{1}{\sqrt{6}} Y_2^{-2} + \frac{1-i}{\sqrt{6}} Y_2^{-1} + \frac{1+i}{\sqrt{6}} Y_2^0 - \frac{1}{\sqrt{6}} Y_2^2$$

を得る。上式右辺における球面調和関数の係数が $C_{(pn)mm'}$ である。この結果を \mathcal{Y}_1 とおくと、残りの Y_2^m に作用させた結果は \mathcal{Y}_1 を使って次のように整理される：

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1^{\Lambda_1} Y_2^{-1} &= \mathcal{Y}_1 \times e^{i\frac{\pi}{4}} \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_1} Y_2^0 &= 0 \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_1} Y_2^1 &= \mathcal{Y}_1 \times e^{-i\frac{3\pi}{4}} \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_1} Y_2^2 &= \mathcal{Y}_1 \times e^{i\pi} \end{aligned}$$

上式から、得られた5個の基底関数のうち、線形独立なものは \mathcal{Y}_1 だけであることがわかる。従って Λ_1 の基底関数として \mathcal{Y}_1 の1つだけが採用される。今の場合には簡単に線形独立な関数を抜き出したが、 l の値が大きくなってくると、射影演算子を作用させた結果もまた複雑になってくる。そのような場合には Schmidt の直交化法によって線形独立な関数を求めるとよい。その手順は機械的なのでプログラムを作ってコンピュータで遂行するのが効率的である。

全く同様に既約表現 Λ_2 の基底関数も作ることができる。すなわち5個の Y_2^m に $\mathcal{P}_1^{\Lambda_2}$ を順次作用させる。この結果は全て0となり、 $l=2$ の基底の中には Λ_2 の基底関数は含まれていないことがわかる。

最後に既約表現 Λ_3 の基底関数を作る。 $\mathcal{P}_1^{\Lambda_3}$ によって得られる基底関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^{-2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} Y_2^{-2} + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_2^2 \equiv \mathcal{Y}_2 \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} Y_2^{-1} - \frac{i}{\sqrt{2}} Y_2^1 \equiv \mathcal{Y}_3 \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^0 &= 0 \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^1 &= \mathcal{Y}_3 \times e^{i\frac{\pi}{2}} \\ \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^2 &= \mathcal{Y}_2 \end{aligned}$$

上式の中で互いに線形独立なものは \mathcal{Y}_2 , \mathcal{Y}_3 の2つ

だけであり、これが既約表現 Λ_3 の 1 列目で変換する基底関数である。

同様に、 $\mathcal{P}_2^{\Lambda_3}$ については次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1^{\Lambda_3} Y_2^{-2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} Y_2^{-2} - \frac{1-i}{\sqrt{12}} Y_2^{-1} \\ &\quad - \frac{1+i}{\sqrt{12}} Y_2^1 - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_2^2 \equiv \mathcal{Y}_4 \end{aligned}$$

$$\mathcal{P}_2^{\Lambda_3} Y_2^{-1} = \mathcal{Y}_4 \times e^{-i\frac{3\pi}{4}}$$

$$\mathcal{P}_2^{\Lambda_3} Y_2^0 = Y_2^0 \equiv \mathcal{Y}_5$$

$$\mathcal{P}_2^{\Lambda_3} Y_2^1 = \mathcal{Y}_4 \times e^{-i\frac{3\pi}{4}}$$

$$\mathcal{P}_2^{\Lambda_3} Y_2^2 = \mathcal{Y}_4 \times e^{i\pi}$$

上式の中で互いに線形独立なものは $\mathcal{Y}_4, \mathcal{Y}_5$ の 2 つだけであり、これが既約表現 Λ_3 の 2 列目で変換する基底関数である。以上で立方調和関数 $\mathcal{Y}_i (i = 1, 2, 3, 4, 5)$ が得られた。これは変換前の球面調和関数の個数に等しくなければならないことを注意しておく。あとは同じ既約表現の基底の中で、線形結合による組み換えを適当に行って実数化すればよい。その結果得られた立方調和関数の展開係数 D_{qm}^{li} を表 4 に示す。

5.2 KKR 方程式を解くこと

ここでは KKR 方程式 (3.6) を数値計算によって解く方法を説明する。基本的な方針は、幅 ΔE でエネルギーをメッシュに分割して各分点で KKR 方程式の左辺 (KKR 行列式) を評価し、符号が反転する場所を探すことである。しかし KKR 行列式には特異点があり、この方法で単純に計算すると特異点も拾ってしまう。ただし、いくつかの特異点の場所はわかっている。それは自由電子のエネルギーであり、そこでは構造定数が発散する。残りはポテンシャルに依存しており、計算してみないことにはわからないが、それは (3.7) 式の第 2 項の分母が 0 になるエネルギー、すなわち

$$j_l(\kappa_k r_M) - L_l(r_M; \kappa_k) j_l(\kappa_k r_M) = 0 \quad (5.12)$$

を満たすエネルギーである。この表式から MT 球面上の対数微分の値が自由電子のそれと同じになったときに発散することがわかる。いずれの場合も自由電子が絡んでいる点に興味深い。KKR 行列式が発散するエネルギーはこれら 2 つの部分からなる。

以上のことから、我々は実際の数値計算を次のように行った (図 1)。① E_k 軸の全数値計算領域から前述の特異点を計算し、保存しておく。② 得られた特異点の近傍領域を全数値計算領域から除外する。

「近傍」の大きさは具体的には (5.12) 式の計算精度以上の大きさを持たなければならない。③ 残された領域が実際の数値計算領域 (ACR) である。ここを ΔE で等間隔に区切り、KKR 行列式の符号が反転するメッシュ区間を探す。その区間が見つかったら、それを計算領域として二分法を適用し、必要な精度を得る。

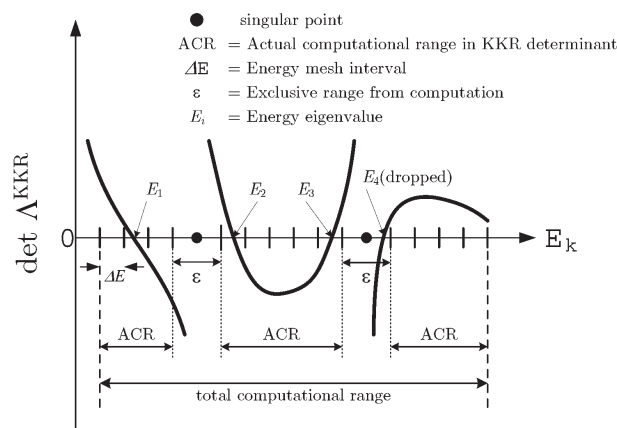


図 1 KKR 行列式のゼロ点を探す様子。全数値計算領域から特異点領域 ε を除いてゼロ点を探す数値計算領域 (ACR) を作れば、その内部で安全にエネルギー固有値を計算できる。

6. 計算結果とその評価

本研究で作成した計算プログラムの計算結果と、Moruzzi, Janak, Williams による計算結果 [13] を表 5 および表 6 にまとめた。ポテンシャルは Moruzzi らの文献 [13] に載っているものを使ったので、彼らと同じ結果が出なければならない。実際に、本プログラムと Moruzzi らの結果は非常によく一致しており、プログラムの妥当性を確認することができる。

表 5 Li の対称点におけるバンドエネルギーの比較。
エネルギーの原点は Muffin-tin ゼロ。

対称点	既約表現	縮退度	バンドエネルギー [Ry]	
			試作プログラム	Moruzzi ら
Γ	Γ_1	1	0.052	0.052
N	N_r	1	0.329	0.329
	N_1	1	0.563	—
P	P_4	3	0.564	—

表 6 Fe の対称点におけるバンドエネルギーの比較。
エネルギーの原点は Muffin-tin ゼロ。

対称点	既約表現	縮退度	バンドエネルギー [Ry]	
			試作プログラム	Moruzzi ら
Γ	Γ ₁	1	0.185	0.186
	Γ _{25'}	3	0.699	0.699
	Γ ₁₂	2	0.825	0.826
H	H ₁₂	2	0.463	0.463
	H _{25'}	3	0.915	0.916
N	N ₁	1	0.460	0.460
	N ₂	1	0.598	0.598
	N ₁	1	0.828	0.828
	N ₄	1	0.847	0.848
	N _r	1	0.877	0.878
	N ₃	1	0.941	—
P	P ₄	3	0.605	0.605
	P ₃	2	0.851	0.851

7. まとめと今後の課題

本研究では第 1 に、軌道分極効果が大きいと考えられる固体の実例として UX (X = S, Se, Te) を採り上げて計算と比較し、その重要性を指摘した。そして軌道分極効果を取り込むのに適する方法として KKR 法を挙げてその根拠を説明した。第 2 に、KKR 法でバンド計算を行う際の数値計算上のテクニックを説明した。特に、立方調和関数の群論による構成の仕方を詳述した。第 3 に、実際に KKR 法によるバンド計算プログラムを試作し、既知の結果と比較した。その結果、試作したプログラムは妥当であるということまで確認した。

従って次の課題はイタレーションによる自己無撞着なポテンシャルを構成するルーチンを実装することである。軌道分極効果をバンド計算に考慮する具体的な方法についてはまだ検討中である。

参考文献

[1] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **42**, 2707

[2] D. J. Lam, and A. T. Aldred, in *the Actinides Electronic Structure and Related Properties*, edited by A. J. Freeman, and J. B. Darby, JR (Academic, New York 1974), Vol.1, p.109

[3] J. Schoenes, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, edited by A. J. Freeman, and G. H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1984), Vol.1, p.374

[4] F. A. Wedgwood, *J. Phys. C* **5**, 2427 (1972)

[5] J.-M. Fournier, and R. Troć, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, edited by A. J. Freeman, and G. H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1985), Vol.2, p.87

[6] Hashimoto H, Sakurai H, Oike H, Itoh F, Ochiai A, Aoki H, and Suzuki T, *J.Phys. : Con-dens. Matter* **10**, 6333 (1998)

[7] <http://www.physics.ucdavis.edu/savrasov/>

[8] W. Kohn, and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954)

[9] F. S. Ham, and B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961)

[10] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949), first edition, p.77

[11] J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1969)

[12] A. Messiah, *Quantum Mechanics Two volumes bound as one* (Dover, 1999), Appendix C

[13] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978)