

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 25 日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540374

研究課題名(和文) 固体の電子密度揺らぎを考慮した強相関電子系の電子構造の理論的研究

研究課題名(英文) A theoretical research on highly-correlated electronic structure with electron-density fluctuation in solids

研究代表者

山上 浩志 (YAMAGAMI, Hiroshi)

京都産業大学・理学部・教授

研究者番号：20239867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：電子ガス系で提案されたSTLS理論を応用し、第一原理から固体での電荷密度揺らぎを繰り込んだ電子構造を計算できる相対論的バンド理論を提案し、その計算プログラムを開発した。この新しいフルポテンシャルのバンド理論は、アクチノイド系列を含むf電子系化合物の電子構造研究を念頭において、ディラックの相対論的方程式を基にした線形化補強された平面波法を基礎にして拡張したものである。フルポテンシャル法の擬電荷において、STLS近似の範囲内で電荷密度揺らぎを自己無撞着に計算し、その有効ポテンシャルを用いて相対論的バンド構造が得られる。最近の角度分解光電子分光実験との比較から、その理論の有効性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A first-principles relativistic band theory to calculate electronic structures including charge-density fluctuation in solids has been proposed and its program code has been developed. The new full-potential band theory, which is designed with the electronic structure research on f-electron compounds in actinide series, is constructed from a linearized augmented-plane-wave method based on the Dirac relativistic equation. In pseudocharge region of the full-potential method, the charge-density fluctuation can be calculated with in a STLS approximation, and accordingly the relativistic band structure is obtained with the corresponding effective potentials. The effectiveness and impact of the theory were confirmed from a comparison between recent angle-resolved photoemission spectra and the calculated band structure.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関系

1. 研究開始当初の背景

(1) ランタノイド系列やアクチノイド系列の重元素を含む強相関電子系の化合物は、磁場、温度、圧力などの外部環境に対する f 電子 (角運動量の f 軌道成分をもつ電子) の遍歴性と局在性の様相のはざま、磁性と超伝導の共存、重い電子系の出現、量子臨界現象の特異な物性を示す。このような f 電子系化合物がもつ様々な化学組成、結晶構造の対称性や軌道の自由度に関連し、エネルギーと波数 (または運動量) の分散関係を表すエネルギーバンド構造、および波動関数における電子の軌道依存性を理解することは多種多様な電子物性の統一的な解釈に必要不可欠である。さらに、それを基にした多電子 (多体) 系としての理論展開は f 電子系における電子構造の理論研究の到達すべき目標の一つである。

(2) フェルミエネルギー (電子がもつ最高のエネルギー) 以下の価電子帯の電子構造は、光電子分光測定から直接観測することができる。特に、軟 X 線のエネルギー領域の放射光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) の測定分解能の向上により、固体本来がもつ “バルク” のエネルギーバンド分散が明瞭に測定できるようになった。

本研究開始当初の研究結果では、非磁性ウラン化合物 UB_2 のような $5f$ 電子系化合物において、ARPES で観測されたフェルミ面 (フェルミエネルギーをもつ波数空間の等エネルギー面) の形状だけではなく、フェルミエネルギー以下の価電子のバンド構造も密度汎関数法の局所密度近似 (LDA) を用いた相対論的バンド理論から説明できることがわかった。重元素の第一原理計算には、固体においてもスピン軌道分裂などの特殊相対論の効果が必要である。

さらに、内殻 $3d-4f$ 状態への遷移過程と ARPES の光電子放出過程を共鳴させることによって、重い電子系 $CeRu_2Si_2$ のフェルミ面における $4f$ 電子の寄与を直接観測できるようになった。そのフェルミ面の形状は LDA で予想されたものと矛盾しないことが明らかになった。しかし、LDA におけるバンド構造とこれらの測定結果との詳細な比較から、バンド分散やその幅などが必ずしも定量的に一致していないことも明白となった。これは、強相関電子系のバンド計算において LDA を越えて自己エネルギー (多電子系の電子相関によるエネルギー変化) の効果も化合物の電子状態に即して考慮していくべきことを示唆している。

(3) 現時点で、自己エネルギーのエネルギー依存性を取り込む方法として、動的平均場理論 (DMFT) がある。この理論は強相関電子系の理論研究で最も有効で、かつ簡便な方法とし

て幅広く用いられている。DMFT 計算から得られる電子構造は、局在した f 電子に働く有効な相互作用の大きさに依存するが、一般的にフェルミエネルギー近傍に狭い f バンドとインコヒーレントな局在状態をもたらすことが知られている。通常の DMFT 計算において、密度汎関数法の LDA から計算されたエネルギーとそれに対応した波動関数とその繰り込み前の電子状態として使われる。そのために、波数に依存したバンド分散と幅に主眼をおいた電子構造理論の研究は、どちらかと言えば、DMFT で考慮している局所的な短距離の相互作用よりも固体の電子密度における長距離の電子相関を考察するべきことを意味する。重元素を含む f 電子系化合物に対するより現実的な第一原理バンド計算のために、このような点に着目した基礎研究を開始すべき状況である。

2. 研究の目的

強相関 f 電子系化合物のバルクのバンド構造が軟 X 線角度分解光電子分光の高度化により明瞭に観測できるようになり、波数空間における第一ブリルアン・ゾーン内のフェルミ面の “位置” や “形状” において密度汎関数法の相対論的バンド理論で説明できることがわかってきた。DMFT によるバンド理論の進展はフェルミ準位近傍の “バンド幅” や “有効質量” を増強させるが、バンドの “分散” については自己エネルギーの波数依存性を含めた総合的な研究が必要である。本研究では、強相関 f 電子系バンド計算の新たな展開として、LDA を超えた固体の電子密度とその密度揺らぎを考慮した電子相関の計算理論を構築し、相対論的バンド理論と融合させた電子構造の理論的研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 固体のエネルギーバンド構造は通常の方法として密度汎関数法を基礎に置いた第一原理計算から定量的に求められる。密度汎関数法では LDA により “電子ガス系” の量子多体理論計算で見積もられる 1 電子当たりの一様な相関エネルギーの情報から固体に対する局所的な相関ポテンシャルを定義する。この電子ガス系での相関エネルギーは、いくつかの計算方法が提案されている。本研究では、シングイ、トッシー、ランド、ソジョランダが提案した STLS 理論を採用し、バンド理論による自己無撞着な計算を行いながら、固体の電子密度での密度揺らぎを考慮した計算を実現させる。STLS 理論の利点は、量子多体系の計算手法の一つとして知られる確率論的な量子モンテカルロ法とは異なり計算時間が早く、電子相関エネルギーの計算結果が一様な電子ガスにおいて十分な精度で一致していることである。そのために、近似の範囲内で計算精度を確保しながら、バンド理論との融合が容易である。バンド構造から計算された固

体の電子密度分布で STLS 理論の構造因子と局所場補正の自己無撞着な計算で決定し、それに対応した有効ポテンシャルを用いてバンド分散やその幅などの価電子帯の電子構造に関する研究を行う。まず、以下の点を考慮した方法で STLS 理論とエネルギーバンド理論について個別に研究を進めた。

STLS理論では、密度演算子を定義し、「1 粒子励起による項」と「協力モードによる項」を含む微分方程式から「密度揺らぎ」を計算する。後者の項を STLS近似することにより自己無撞着な計算から密度揺らぎを計算し、それから生じる有効ポテンシャルが計算できる。まず、電子ガス系で STLS 理論から得られる相関関数や相関エネルギーを高速で安定して求めることのできるフォートラン2003 言語による計算機プログラムコードを新規に開発した。汎用性を高めるために、モジュールによるサブルーチンとメモリー管理を採用した。

強相関電子系であるアクチノイド系列やランタノイド系列の重元素を含む f 電子系化合物の電子構造では、相対論的効果が重要である。運動エネルギーから導かれる相対論的効果は f 電子系化合物のエネルギーバンドに大きな変化を与えるので、ディラックの相対論的演算子を用いる。しかし、電子間の相関に対する相対論的効果は f 電子系化合物の原子核周りの電子密度でも小さいので、非相対論的な電子相互作用を仮定する。さらに、固体の中の電荷密度の空間的なゆがみを取り込むために、相対論的バンド理論においてフルポテンシャルの方法を用いる。本研究では、ディラックの相対論的方程式を基にした線形化補強された平面波 (DLAPW) 法をフルポテンシャルの理論に拡張した。結晶の全対称化関数の生成および相対論的バンド理論のためのフルポテンシャルのプログラムモジュールを作成し、FDLAPW法の計算機プログラムコードを新たに開発した。

(2) 上記で得られた結果を基にして、電子ガス系での STLS理論を結晶の全対称化関数を用いた FDLAPW 法のバンド理論に拡張し、電子構造を自己無撞着な計算で求めることができる新しい理論の STLS-FDLAPW 法の定式化を行った。

FDLAPW法では、結晶の空間を二つに分けられる。原子のまわりの球状 (原子球) の空間はディラックの相対論的方程式から解かれた球対称の波動関数で表現され、原子球の間にある残りの空間を平面波で表す。それに対応して電子密度やポテンシャルの形状は原子球内では球面調和関数で展開し、球間では平面波 (波数) 展開で定義される。フルポテンシャル法では、電荷の中性条件と球間でのクーロンポテンシャルが真の電荷と同じになるよ

うに擬電荷を定義して、結晶の全空間において電荷密度を平面波で表現する。原子球とその球間でのポテンシャルはグリーンの定理によって接続され、原子球内における結晶ポテンシャルが決定される。ここで、原子球内の電子密度は重元素においては高密度であるので、電子相関は乱雑位相近似 (RPA) で十分によい近似であるということが知られている。そのために、原子球内では LDA を用い、球間の擬電荷において STLS理論による計算を行う近似を採用した。ただし、交換ポテンシャルは全空間において LDA を使うことにする。

球間での擬電荷の密度に対する密度揺らぎを STLS理論による自己無撞着な計算から求め、収束した構造因子と局所場補正の波数依存性が得られる。その局所場補正から遮蔽された有効なクーロン相互作用が計算できる。この遮蔽効果は原子球とその球間の接続条件を通して原子球内のポテンシャルに影響を及ぼす。さらに、結晶ポテンシャルの全体の変化はバンド計算を通して固体の電荷の変動をもたらす、最終的には自己無撞着な計算からエネルギーバンド構造が得られる。

(3) フォートラン 2003 言語により作成した電子ガス系の STLS 理論のモジュールを上記の近似や計算方法に沿って FDLAPW 法に組み込み、その計算プログラムコードの開発を行った。複数の中央処理装置をもつコンピュータの利点を生かした高速な並列計算のために、メモリー共有型の並列化言語である OpenMP 言語による STLS-FDLAPW 法のコードの修正および開発を行った。作成段階で並列化のコンパイラバグの存在を発見し、それに対する対策を行った。

4. 研究成果

(1) STLS-FDLAPW 法のプログラムコード開発上で得られた研究成果をまとめる。

STLS 理論の構造因子と局所場補正で定義される分極関数は擬電荷での波数空間の積分を含んでいるが、フェルミ球による積分で解析的に実行した。これにより、構造因子と局所場補正の自己無撞着な計算には、波数とエネルギーに関する無限の区間での数値積分を実行しなければならない。第一原理計算との融合させるためには、高速に、かつ精度の高い数値計算することが求められる。いろいろな数値積分法を適応し、最適な計算方法を調べてみた。その結果として、2 つの変数に対して対数メッシュのシンプソン積分が最も高速で、精度の高い計算方法であることが分かった。現時点の 2.8GHz Intel Core i7 の CPU で 0.1 秒程度の速度で収束した構造因子と局所場を計算することができるようになった。LDA の第一原理計算と同程度の計算速度で実行可能となった。

FDLAPW 法の最新のフォートラン 2003 言語によるモジュール型の新しいプログラムコードの開発を行い、いくつかの固体および化合物のエネルギーバンド構造およびフェルミ面を計算し、その有効性と安定性を検証した。価数転移をする Yb 系化合物の軟 X 線角度分解光電子分光法が観測されたので、DLAPW 法で計算を実行した。価数が 3 価 Yb 化合物である YbRh_2Si_2 では、Lu の参照物質のエネルギーバンド構造によって 4 *f* バンド以外の価電子バンドの分散を説明できることを示した。これにより、価数揺動状態の電子状態は Yb の 4 *f* 電子から 5*d* 状態への遷移を伴っていることを明確にした。さらに、反強磁性のウラン化合物 $\text{U}(\text{Ru}_{0.97}\text{Ru}_{0.03})_2\text{Si}_2$ の軟 X 線角度分解光電子分光の測定結果は、5*f* 電子を遍歴バンドとして計算したバンド構造とフェルミ面で説明できることを明らかにした。

(2) 本研究で開発した STLS-FDLAPW 法の最初の応用例として、体心立方格子のセシウム固体の電子構造計算を行った。福島原子力発電所の事故で放出された放射性元素としてセシウムがあり、セシウム関連物質の物質研究が注目されている。セシウムは重元素であるので、相対論的バンド理論である FDLAPW 法や STLS-FDLAPW 法の計算対象物質として適している。セシウム固体は他のアルカリ金属と同じように、1つの伝導バンドから形成された球状のフェルミ面を持っている。2つの方法によるバンド構造の比較から、LDA と STLS の電子相関による伝導帯のバンド分散の変化は小さいが、高エネルギーの非占有バンド幅は STLS の遮蔽効果で広がることが分かった。

(3) 軟 X 線角度分解光電子分光測定で、常磁性状態でのウラン化合物 UN のエネルギーバンド構造が観測された。この測定結果を図 1 で示す。 E_F はフェルミエネルギーを表し、フェルミエネルギー近傍にあるバンドが 5*f* バンド (band E) であり、それ以外のバンド幅の広いバンドは N の p 状態から形成されたバンドである。

次に、LDA の DLAPW 法の計算から得られたバンド分散を図 2 で示す。フルポテンシャル法である FDLAPW 法の計算も実行したが、バンド構造やバンド幅には変化がなかった。UN のエネルギーバンド構造において、フルポテンシャルの効果は小さいことが分かった。図 1 の測定結果と図 2 の計算結果を比較するとバンドの数やバンド分散の振る舞いは一致している。5*f* バンドがフェルミエネルギーを横切っているという意味で、5*f* バンドは遍歴電子として振る舞っていることがわかる。

一方、LDA の DLAPW 法の計算結果から軟 X 線角度分解光電子分光スペクトルを説明でき

るが、理論のバンド幅は実験のバンド幅に比べて全体的に 1eV 程度縮んでいることがわかる。一般的に、バンド幅は結晶の格子定数を小さくすると、原子間の波動関数の重なりが大きくなり、バンド幅が広がることが知られている。しかし、実際に格子定数を小さくしながら計算を試みたが、バンド幅に対する劇的な変化が見られなかった。

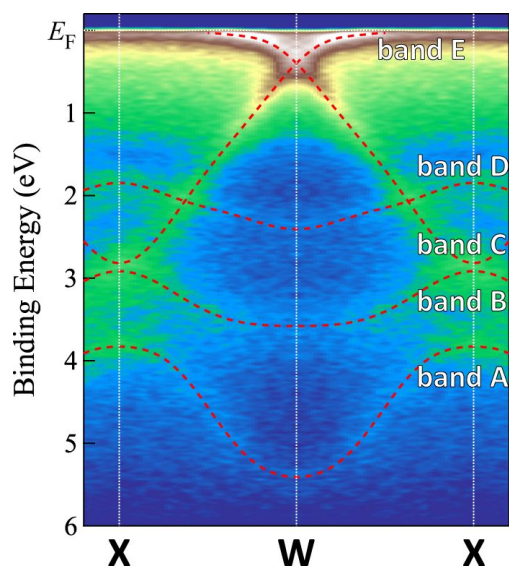


図 1 UN の軟 X 線角度分解光電子分光スペクトル

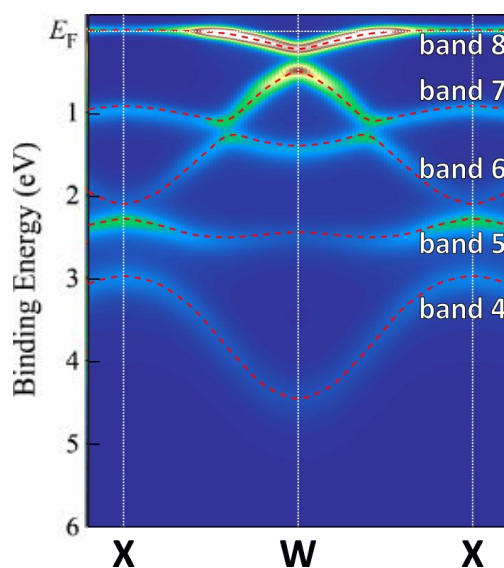


図 2 UN の DLAPW 法による相対論的バンド構造

本研究で開発した STLS-FDLAPW 法によるエネルギーバンド構造の計算を実行した。フェルミエネルギーの近傍に存在する 5*f* バンドはバンド幅の狭いバンドであるので、スピン・軌道分裂の大きさを含めて LDA の DLAPW 法の計算結果とほとんど変わらなかった。しかし、残りのバンドのバンド幅は遮蔽効果のために全体として約 1eV 程度広がった。その

結果、STLS-FDLAPW 法の第一原理計算から、図 1 の角度分解光電子分光スペクトルの分散だけではなく、バンド幅も定量的に説明できることが分かった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

保井晃、齋藤祐児、藤森伸一、川崎郁斗、岡根哲夫、竹田幸治、G. Lapertot、G. Knebel、松田達磨、芳賀芳範、山本悦嗣、山上浩志、軟 X 線角度分解光電子分光による YbRh_2Si_2 のバンド分散の観測、米国物理学会誌、査読有、B87、2013、075131
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.075131>

藤森伸一、大河内拓雄、岡根哲夫、齋藤祐児、藤森淳、山上浩志、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦、軟 X 線角度分解光電子分光によるウラン窒化物の 5 f 状態の遍歴性、米国物理学会誌、査読有、B86、2012、235108

<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.86.235108>

川崎郁斗、藤森伸一、岡根哲夫、保井晃、齋藤祐児、山上浩志、反強磁性体 $\text{U}(\text{Ru}_{0.97}\text{Ru}_{0.03})_2\text{Si}_2$ における遍歴 U5f の性質：軟 X 線角度分解光電子分光、日本物理学会誌、査読有、80、2011、124710

<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.80.124710>

〔学会発表〕(計 8 件)

山上浩志、バンド理論による f 電子系光電子分光の解析と現状、日本物理学会第 69 回年次大会、平成 26 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス

山上浩志、ディラックタイプのフルポテンシャル LAPW 法を用いた ThRu_2Si_2 の電子構造とフェルミ面、強相関電子系国際会議 2013、平成 25 年 8 月 9 日、東京大学本郷キャンパス

山上浩志、軟 X 線光電子分光とバンド計算によるアクチノイド化合物の電子構造研究、第 3 回黎明研究ワークショップ、平成 25 年 2 月 18 日、東北大学東京分室

山上浩志、川崎郁斗、藤森伸一、岡根哲夫、竹田幸治、齋藤祐児、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦、軟 X 線角度分解光電子分光とバンド計算による UPt_3 の電子構造研究、磁性国際会議 2012、平成 24 年 7 月 12 日、韓国釜山国際会議場

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.harima.jaea.go.jp/srrc/research01/esr.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山上 浩志 (YAMAGAMI, Hiroshi)

京都産業大学・理学部・教授

研究者番号：20239867