

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

基盤科学研究系物質系専攻

平成 23 年度

修士論文

リチウムイオン電池正極材料の特性と  
電子構造関連

2012年1月23日提出

指導教員：高木 英典 教授

47-106038：松浦 啓紀

## 第 1 章 リチウムイオン電池とその正極の物理 4

### 1.1 リチウムイオン電池 4

#### 1.1.1 リチウムイオン電池とは 4

#### 1.1.2 用途並びにその特性 5

### 1.2 ホスト・ゲスト系 7

#### 1.2.1 ホスト・ゲスト系とは 7

#### 1.2.2 一次元ホスト 8

#### 1.2.3 二次元ホスト 9

#### 1.2.4 三次元ホスト 10

### 1.3 リチウムイオン電池の OCV 曲線 12

#### 1.3.1 OCV 曲線の物理 12

#### 1.3.2 最も簡単な例 16

### 1.4 ホスト・ゲスト系の電極反応の速度論 19

#### 1.4.1 速度論 19

#### 1.4.2 一定電流を通じたときの電位変化 24

### 1.5 電池の諸特性とその支配因子 25

#### 1.5.1 エネルギー密度と出力密度 25

### 1.6 ホスト・ゲスト系の定流充放電における動的容量・レート特性 27

#### 1.6.1 動的容量とレート特性 27

#### 1.6.2 動的容量に及ぼす内部抵抗と過電圧の影響 30

### 1.7 充放電サイクル特性 30

### 1.8 本論で扱う正極材料について 32

#### 1.8.1 $\text{LiCoO}_2$ 層状岩塩型酸化物 32

#### 1.8.2 スピネル型化合物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 36

#### 1.8.3 $\text{LiFePO}_4$ などをはじめとしたオキシ酸塩の正極材料 38

## 第 2 章 バンド計算用ソフトウェア WIEN2k とバンド計算の基礎理論 41

### 2.1 量子力学の基礎とシュレディンガー方程式 41

#### 2.1.1 注意 41

#### 2.1.2 量子力学の基礎とシュレディンガー方程式 42

#### 2.1.3 定常状態のシュレディンガー方程式 45

#### 2.1.4 完全直交規格関数系 47

2.2	原子の波動関数	51
2.2.1	原子の波動関数	51
2.2.2	球面調和関数	57
2.3	原子軌道以降のポテンシャルの近似	60
2.3.1	局所密度反関数法	60
2.3.2	ハートリーの諸近似	63
2.4	結晶系の中の電子	64
2.4.1	自由電子系	64
2.4.2	フェルミレベル	67
2.4.3	結晶ポテンシャル	68
2.4.4	ほとんど自由な電子系	71
2.4.5	有効質量と群速度	80
2.5	APW法 とそこから発展した諸バンド計算法	84
2.5.1	APW法 (Argmented Plane Wave Method)	84
2.5.2	LAPW法	92
2.5.3	WIEN2k で用いられる FLAPW法	95
2.5.4	一電子ポテンシャルの近似	96
2.6	具体的な計算	97

### 第3章 実験 100

3.1	この実験の目的	100
3.2	探索対象	101
3.2.1	$\text{LiMO}_2$ ( $M=\text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )	102
3.2.2	$\text{LiM}_2\text{O}_4$ ( $M=\text{Ti, V, Mn}$ )	102
3.2.3	$\text{LiMPO}_4$ ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )	103
3.2.4	$\text{LiMMO}_4$	104
3.2.5	$\text{LiM}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$	105
3.3	実験	107

### 第4章 結果と考察 110

4.1	$\text{LiMO}_2$	110
4.2	$\text{LiM}_2\text{O}_4$	112
4.3	$\text{LiMPO}_4$	113

4.4  $LiMMO_4$  114

4.4.1 M=Ti 116

4.4.2 M=V 117

4.4.3 M=Mn 118

4.5  $LiM_{0.5}M'_{0.5}O_2$  119

**第5章 総括 123**

**第6章 補遺 124**

6.1 解析力学についての補足 124

6.1.1 ラグランジアン 124

6.1.2 最小作用の原理 125

6.1.3 ポワソン括弧 130

6.1.4 ハミルトン・ヤコビの方程式 132

6.1.5 正準変換 134

6.2 量子力学とそれに伴う数学について 137

6.2.1 エルミート行列 137

6.2.2 固有関数 138

6.2.3 エルミート演算子 138

6.2.4 不確定要素 140

6.2.5 角運動量演算子 142

6.2.6 演算子の交換関係 142

6.2.7 交換相互作用 142

6.3 計算に用いた結晶のデータ 143

6.3.1  $LiMO_2$  144

6.3.2  $LiM_2O_4$  145

6.3.3  $LiMPO_4$  146

6.3.4  $LiMMO_4$  148

6.3.5  $LiM_{0.5}M'_{0.5}O_2$  152

参考文献 155

謝辞 158

# 第 1 章 リチウムイオン電池とその正極の物理

## 1.1 リチウムイオン電池

### 1.1.1 リチウムイオン電池とは<sup>1</sup>

リチウムイオン電池とは、蓄電池（二次電池）の一種である。この基本的・原理的な構成は負極の活物質（電極反応に関与する物質）である炭素（グラファイト）と、正極の活物質のコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）からなり、その間にリチウムイオン伝導性の有機電解液（例えばリチウム塩を極性のある有機溶媒に溶かした溶液）が満たされている。この両電極の状態はリチウムイオン電池の放電済みの状態として作成されている。

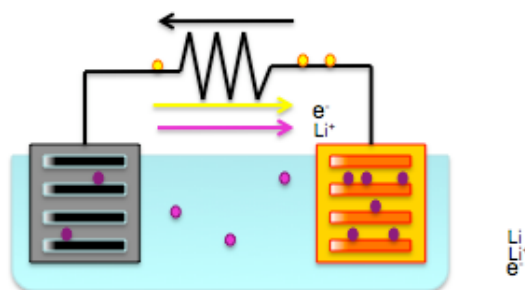
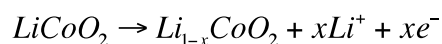
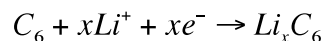
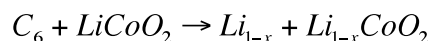


図 1 リチウムイオン電池の概念図

充電した場合、負極に電解液中のリチウムイオンが外部の回路を通じた電子とともにグラファイトの層の間に挿入される。グラファイトは強い共有結合でできた炭素の層が、弱いファンデルワールス力で積層した層状物質であるために、このようなリチウムのような電子供与性の物質を層の間に取り込むことができる。これを、ホスト・ゲスト反応と言い、この場合ホストが炭素、ゲストがリチウムである。一方の正極ではリチウムがイオン化し（その電子は回路を通じて去る）脱離する。このコバルト酸リチウムも積層したコバルトと酸素の共有結合のシート間にリチウムが存在する構造であるので、リチウムが比較的脱離しやすい。それぞれの電極に置ける反応は、



であり、正味の反応は



となる。つまり Li が電解液を通じて極から極へ移動していることを意味している。この負極の電位はグラファイトの間に挿入されると金属リチウムとほぼ等しくなる。一方、コバルト酸リチウムからリチウムが引き抜かれると価数の関係から高酸化状態の  $\text{Co}^{4+}$  が生じ、これが正極の電極を金属リチウムに対して 4V 高くする。従って両極の間にはおおよそ 4V の起電力が生じる。この充電状態で両極に負荷・抵抗を繋げば、上の式と全く逆方向の反応が起こり外界に仕事をす。これがリチウムイオン電池の原理である。

この単純な、リチウムイオンが両極の間を往復するだけの原理から、時としてロッキングチェア電池やスウィング電池と呼ばれている。リチウムイオン電池は、全てのリチウムが常に単体金属ではなくイオン状態で存在していることから取られている。現在は研究が進みこれ以外の正極・負極材料も扱われているが、一般に同じ特徴を持った電池はリチウムイオン電池と呼ばれている。

### 1.1.2 用途並びにその特性

リチウムイオン電池が他の二次電池と比べて異なっている最大の特徴は、起電力が 4V と飛び抜けて高いことである。ニッケルカドミウムやニッケル水素は 1.3V であり、鉛蓄電池でも 2V である。起電力とは両電極間の熱力学的な電位差で、リチウムイオン電池をはじめとしたホスト・ゲスト系では組成の関数となる（後述の OCV 曲線参照）。この組成は放電・充電の電気量・電気容量とは直線関係にあるので、容量との関係で表現されることもある。これは OCV 曲線、または Open Circuit Voltage 曲線、つまり閉回路電圧曲線と呼ばれている。これは、無限に小さい電流で充放電したときの充放電曲線に相当している（力学において準静的に動かすのとよく似ている）。

この電池の特性で最も重要視されているのがエネルギー密度である。この必要なエネルギーをどれほど軽く、また小さくできるかの指標である。エネルギーは電圧と電気量の積であるので、電圧を上げれば良いことになる。

実際の電池では電池の全部品の重量や外装用気などの体積も関わってくるので、設計し方や用途からの要求によって変わってくる。例えば頑丈なものを作ろうとすればそれだけ体積・質量が求められることになる。

そこでこれらに影響をされない電池系の基本的な優劣を比較するための指標として、電池のかつ物質の重量または体積をベースとしたエネルギー密度が用いられている。これはしばしば理論エネルギー密度と呼ばれている。充放電に伴って反応が可逆的に進行する理想的なリチウムイオン電池では、この反応で 1mol のリチウムが電気化学的に授受されるので容量は  $1F$  ( $=96500\text{Cmol}^{-1}=26.8\text{Ahmol}^{-1}$ ) であり、グラファイト及びコバルト酸リチウムのモル質量は 72

と  $98\text{gmol}^{-1}$  なので、活物質あたりの容量は  $0.158\text{Ahg}^{-1}$  である。それゆえに平均起電力を  $3.9\text{V}$  とすれば重量エネルギー密度は  $616\text{Whkg}^{-1}$  となり、同じように体積辺りでは  $1900\text{WhL}^{-1}$  となる。これらの値を実際の電池と比較した場合、重量あたりは  $1/4$  で体積あたりでは  $1/6$  となる。

もう一つの基本的な特性は、どれだけのパワーが取り出せるかを示す出力特性である。別名レート特性とも言われている。電池の作動電圧は放電電流の増加とともに低下し、ついには要求されている電圧水準を維持できなくなる。じれは分極が電流とともに増加するからである。ここでこの OCV と実際に電流を流した時の動的電圧の差を分極という。これらには電極反応速度が遅いために生じる活性化分極、活物質のゲストの拡散など物質移動が遅いために生じる濃度分極、および電解液の電気抵抗などに起因してオームの法則に従う抵抗分極から構成されている。この定められた電圧水準を一定時間維持できる最大の電流と（大きすぎると分極が激しくなる）、その電圧の積を電池の最大出力  $W$  と見ることができる。この作動電圧は、起電力から分極を差し引いたものであるから、この起電力の高いことは出力特性に取って大変有利なものとなる。この最大出力を電池の重量または体積で割ったものを出力密度という。これは例えば電気自動車用の電池では自動車の加速や登坂の性能に大きく影響をするので、特に重視されている。ただしこれは電池の設計思想により大きく変動する。例えばエネルギー密度の大きな電池を設計すれば出力密度は小さくなる傾向が顕著である。このリチウムイオン電池は比較的起電力が高いので、大きなエネルギー密度（およそ  $70\text{Whkg}^{-1}$ ）を保ちつつ高出力密度（ $500\text{Wkg}^{-1}$ ）を製品レベルで実現している。言い換えると、この高出力と高エネルギーを同時に実現できるのもリチウムイオン電池の特徴であると言える。

この二次電池は充放電ごとに電極反応が繰り返されている。この一サイクルで完全にもとに戻るのが理想であるが、電極の反応は通常電極活物質の体積変化を伴うので不可逆的な変化を生じてしまう。この変形が蓄積してしまうと電極反応に関与できない活物質の領域が現れて来てしまう。このために電池の諸特性が充放電の繰り返しに伴って、劣化するのを避けることができない。この容量維持率（初期容量で規格化した容量）とサイクルとの関係は、サイクル特性と呼ばれ、エネルギー密度や出力密度と並んで重要な特性である。比較的劣化が少ないのもリチウムイオン電池の重要な特性の一つである。ただしグラファイトの代わりとして非晶質に近い炭素を用いれば劣化はさらに抑制されて  $1000$  回以上の充放電に耐えるものにすることができるし、さらには条件によっても大きく異なった値をはじき出すので、他の電池と直接比較するのは困難である。

安全性は全てのリチウムが常にイオンの形で存在することから金属イオン電池に比べればずっと安全である。このイオンと言う名称も安全性を強調することが目的の一つである。しかしながらいうまでもなく全ての電池はエネルギーを蓄積しているために使い方を誤れば当然事故が起こる。特に電解液が可燃性である場合は発火の恐れも想定される。製品開発では様々な状

況下での負荷を与えて安全性のテストが行われている。のみならず、誤った使用法の下や意図的に傷つけた状態での安全性のテストも行われている。

他に求められている特性としては、温度特性や自己放電特性がある。例えば温度が低くなると電極反応の速度が遅くなり電解質の抵抗が大きくなるので分極が増加してしまい容量や出力特性が低下する。一方、高温では後述する自己放電が早くなるなど好ましくない現象が起きる。従って電池系の種類により適切な使用温度範囲が定まっている。リチウムイオン電池の場合はおおよそ氷点下 20 度から 60 度である。

自己放電は活物質と電解液の直接的な反応などにより電池を用いずに放置した状態でも容量が消費してしまう現象をいう。リチウムイオン電池の場合の自己放電は水溶液系の二次電池よりもかなり小さく、室温で放置した場合の容量の減少率は 10%/month である。

また、ニッケル/カドミウム系で見られるメモリ効果も見られない。このメモリ効果とは、容量が充分に残っている状態から充電を繰り返すことで電池がその容量を「記憶」し、本来の容量を取り出すことができなくなってしまう現象のことであり、原因は完全には解明されていない。

これらの優れた特性からリチウムイオン電池は家電・通信機・事務機などの広い分野で圧倒的なシェアを持っている。また、電動工具などパワーを重視する用途にも拡大を続けている。また、輸送機などへの応用も期待され、既にハイブリッド車などで応用をされ始めている。

現在商品化されている系は基本的にコバルトを用いているが、このコバルトと言う元素は稀少であり高価であるため、これが全製造コストのおおよそ三割を占めていると言われている。携帯電話などの小型電池では電池一つあたりの使用量が少ないので費用対効果（コストパフォーマンス）に問題はないが、ハイブリッド自動車などで用いられる大型の電池になると深刻な問題となる。さらにはプラグインハイブリッド車やハイブリッドではない電気自動車ではコストがかかり過ぎ、さらには資源の枯渇に繋がる恐れがある。そのために非コバルト系の代替材料の研究が探索されている。

## 1.2 ホスト・ゲスト系

### 1.2.1 ホスト・ゲスト系とは

元来この用語は有機化学の分野で用いられていた。たとえば王冠状のシクロデキストリンは骨格構造を保ちながらその疎水性の空洞の中に疎水性分子を閉じ込めることができる。ここではシクロデキストリンがホストであり、疎水性の物質がゲストである。生じる錯体はホスト・ゲスト錯体である。



無機化学の分野でも同じような現象が起きることは以前から知られていた。特に二次元ホストがゲストを取り込み、取り出す反応をインターカレーション・デインターカレーションと呼ばれていた。電池の分野ではホストの基本構造が（多少ゆがむとはいえ）変わらずにゲストが入り出す電極をインターカレーション系電極やホスト・ゲスト系を呼ぶ。

この反応の駆動力は両者の間に働く相互作用のエネルギーである。たとえば分子間力、分子双極子の配位、電荷移動、水素結合を含めた化学結合に伴って働くさまざまな力がある。ここではイオン交換性ホストと分子性ホストに分けて考える。

イオン交換性ホストは帯電した骨格の中にその電荷を中和するためのイオンが介在しているホストである。たとえばモンモリロナイトやゼオライトがこれに相当する。前者は相関に極性を有する有機分子を取り込むが、これは壮観に介在するイオンとの双極子相互作用による。後者は極性のない窒素などの気体分子でも多量に吸収するが、これは空隙と気体分子のサイズが合えば弱い相互作用でも十分であることを示している。なお、イオン王冠性ホストではその名の通りに内在するイオンと外界のイオンとの交換反応が可能である。これも一種のホスト・ゲスト反応でありイオン伝導体（固体電解質）の合成などにも利用されている。

分子性のホストは電氣的に中性な分子が分子間力など比較的弱い力によって集合した固体であり、グラファイトがその典型例である。その隙間に入るためには弱いとはいえその凝集力に打ち勝つことのできる比較的強い相互作用が必要になる。ここでは電荷の移動の相互作用が駆動力となっている。電荷移動とはゲストとホストの酸化還元がペアとなって起きる現象であるために、ゲストには強い電子供与性または受容性が求められる。リチウムのようなアルカリ金属は強い電子供与性を示すので、分子性ホストに対するゲストとして最適である。

### 1.2.2 一次元ホスト

一次元ホストとはトンネル構造を有し、その中にゲストを収容するものをいう。たとえば六方晶型のタングステン  $\text{h-WO}_3$  である。この  $[\text{WO}_6]$  の八面体が頂点を共有して構成される六員環網面が上下の頂点を共有して積層した構造で  $c$  軸に沿うトンネルを有している。この共有結合性の強い分子性のホストは電荷移動によりアルカリ金属などのゲストを収容してホスト・ゲスト化合物を作る。そして収容されたゲストを引き抜くことも可能である。トンネルのサイズは比較的大きいのでカリウムなどのイオン半径の大きな金属を収容するのに適している。

さて、このような一次元ホストは骨格の中のトンネルが不純物などでふさがるとゲストを入れることも出すこともできなくなってしまう。これは電極材料を考える際に致命的な短所となる。ただし鎖状の高分子が実用に供された実績がある。

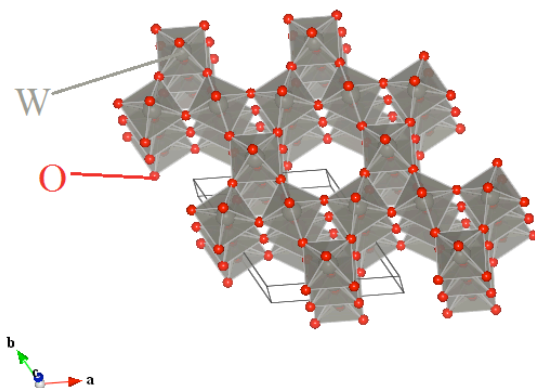


図 2 典型的一次元ホストの  $\text{WO}_3$

### 1.2.3 二次元ホスト

二次元ホストは層状構造であり、リチウムイオン電池の負極に用いられるグラファイトがその典型例である。分子性の  $\text{sp}^2$  混成軌道で強く共有結合した層が弱いファンデルワールス力で積層したホストであり、これらの中にリチウムイオンを取り込んで電荷移動型の相関化合物を作ることができる。このグラファイトの場合リチウムは炭素六つあたり一つまでが収容される。それ以上はクーロン斥力のために入ることができない。

他にもリチウムイオン電池の主役を演じるコバルト酸リチウムは  $[\text{CoO}_6]$  の八面体の稜共有で構築される  $\text{CoO}_2$  の平板が積層した分子性ホストの間にリチウムが送球された層間化合物とみることができる。

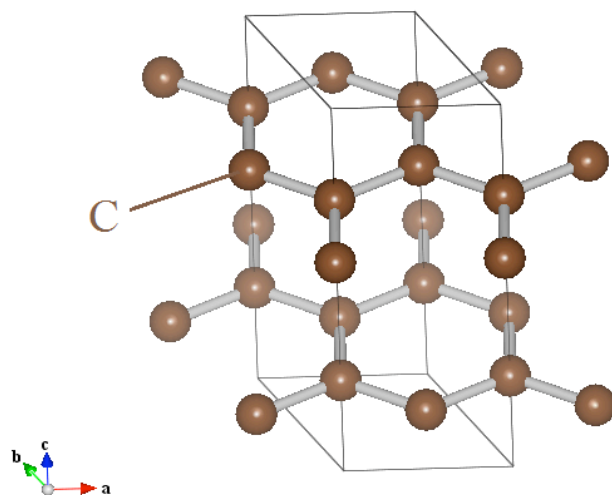


図 3 炭素のグラファイト

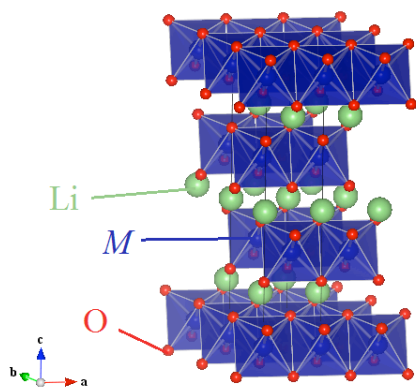


図 4  $\text{LiMO}_2$  の図

#### 1.2.4 三次元ホスト

三次元ホストとはゲストの占めるサイトが骨格の中で三次元的に分布をして、それらがネットワークを作っているものを指している。 $\text{ReO}_3$ 型ホストがある。これは $\text{ReO}_6$ の八面体が各頂点を共有して連結された立方晶の構造で、十二個の酸素に囲まれた比較的大きな空洞を有している。この空洞は六方向に等価な空洞と連結されてネットワークを形成している。

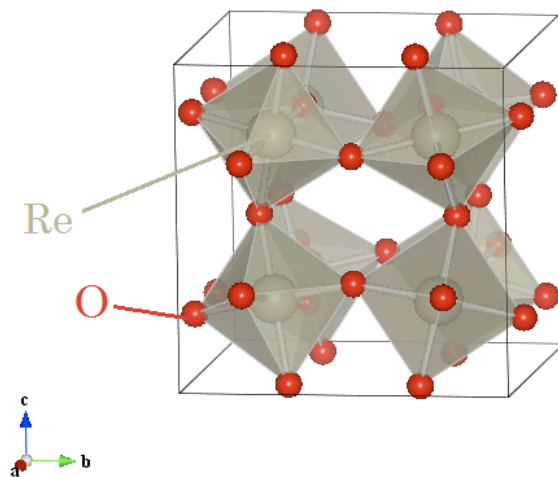


図 5  $\text{ReO}_3$ の図

スピネル構造を持つ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  もホストの中にリチウムが挿入された系とみることができる。この場合もリチウムは一見サイトの中に閉じ込められているように見えるが、空いたサイトを伝って移動していくことができる。

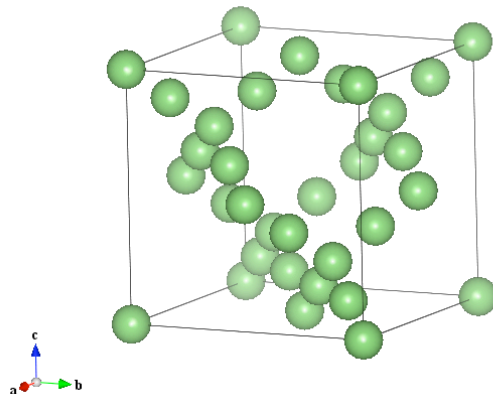


図 6 スピネルのリチウムサイトのネットワーク

まったく別の原理によるものとしては、金属の侵入型固溶体が考えられる。金属や金属間化合物の中には水素、ホウ素、炭素などの軽くて小さな原子をその隙間に取り込んで固溶体を作るものがある。この場合軽い元素がゲスト、金属がホストである。水素を取り込むことができ、かつサイト間の拡散が早い物質はニッケル水素二次電池の電極として用いられる。リチウムもゲストとして機能することができ、その例が  $\text{LiAl}$  合金であり、一時期リチウム二次電池の負極として実用に供された。

### 1.3 リチウムイオン電池の OCV 曲線

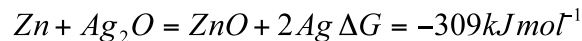
#### 1.3.1 OCV 曲線の物理

化学電池はエネルギー的に自発的に進む反応を一对の電極状の反応に分割して行わせることでエネルギーを得ている。正味の反応のギブス(Gibbs)自由エネルギーの変化を $\Delta G$  と置いた場合、電池の起電力  $E$  は

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

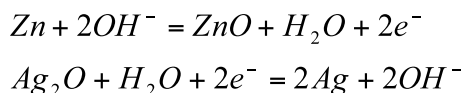
となる。ただし  $n$  は反応の関係する電子の数、 $F$  はファラデー定数である。これは電極反応が熱力学的な平衡状態（温度が等しい、または統計力学的にマックスウエル・ボルツマン分布に従う）にあるということが前提になっている。最大仕事の原理（系から失われた自由エネルギーの量が外部に対して行える最大の仕事だということ。逆に自由エネルギーはその系ができる最大の仕事量。ギブスは等温等圧、ヘルムホルツは等温等積）から導出される理論上の起電力であるために理論起電力や熱力学的起電力と呼ばれている。

具体例を挙げてみよう。推奨時計によく見られる銀電池は負極の活物質が  $Zn$  で正極が  $Ag_2O$  である。正味の反応を



とする。二個の  $Ag$  が +1 価から 0 価に還元され、一個の  $Zn$  が 0 価から +2 価に参加される電子二つの関わる反応であるから  $n=2$  であるので  $E=1.60V$  となる。

この正味の反応がどのように一对の電極の上での電極反応、つまり電子の授受を伴った反応となるかはイオン伝導体の種類などによる。例えばこの銀電池はアルカリ水溶液を用いるので負極、正極はそれぞれ



この正味の反応が平行にあるためには、これらの電極反応がともに平衡状態にあらなければならない。温度と圧力の与えられているときに平衡の条件は原系と生成系のエネルギー（厳密に言えば化学ポテンシャル）が等しいことである。この化学ポテンシャルについておさらいする。

物質量が変化する場合、ギブス自由エネルギーは温度  $T$ 、圧力  $p$ 、物質量  $n_1, n_2, \dots$  の関数である。つまりここで成分  $i$  のポテンシャルは  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$  で定義される。 $T$  と  $p$  が一定のときには  $G = \sum_i n_i \mu_i$  となる。つまり純物質では  $\mu = G/n$  となる。つまり化学ポテンシャルは 1mol または一分子辺りの自由エネルギーである。さて、 $dG = \sum_i \mu_i dn_i, dG = 0$  と置いた場合  $A+B+\dots=C+D+\dots$  のような反応の平衡条件が導かれる。

活量（気体なら分圧）を  $a$ 、標準気体定数を  $R$  とすれば  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$  の形を取る。この  $\mu^0$  は  $a=1$  の化学ポテンシャルの化学ポテンシャルで温度のみに依存する。この状態を標準状態と呼び、このポテンシャルを標準ポテンシャルと呼ぶ。組成が一定の固体や電子の活量は常に 1 である。

この系の場合では

$$\mu_{Ag_2O} + \mu_{H_2O} + \eta_{e^-} = 2\mu_{Ag} + 2\eta_{OH^-}$$

となる。ここで使われている  $\eta$  は次の意味である。すなわち電荷を帯びた粒子はそれらの電位  $\phi$  に依存しているので、それを考慮した電気化学ポテンシャルである。

$$\eta = \mu + zF\phi$$

この  $z$  は符号も含めた粒子の電荷である。ここで、正極の電位（内部電位）を  $\phi_C$ 、電解液のそれを  $\phi_L$  と定義すれば

$$\eta_{OH^-} = \mu_{OH^-} - F\phi_L, \eta_{e^-}(Ag) = \eta_{e^-} - F\phi_C$$

となるのでこれを平衡条件に代入すれば

$$\phi_C - \phi_L = \frac{1}{2F} \left( \mu_{Ag_2O} + \mu_{H_2O} + 2\mu_{e^-} - 2\mu_{Ag} - 2\mu_{OH^-} \right)$$

が導出される。同様に  $\phi_A$  を陰極の電位とすれば

$$\phi_A - \phi_L = \frac{1}{2F} \left( \mu_{ZnO} + \mu_{H_2O} + \mu_{e^-} - \mu_{Zn} - 2\mu_{OH^-} \right)$$

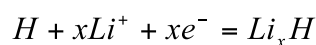
を得る。ここで電極と電解液の電位差  $E_{hc} = \phi_C - \phi_L$  (または  $\phi_A - \phi_L$ ) を電極電位という。この電極電位は起電力  $E$  と紛らわしいので添字  $hc$  をつけた。これは半電池を意味する **half cell** 由来である。この電極電位の絶対値を測定することはできないが、別の基準となる電極と組み合わせて電池を作り、その起電力を求めることで測定する。これを参照電極と呼ぶ。参照電極は電極電位が安定しているものが選ばれるので、電池の各電極の挙動を独立に測定したり、電極の電位を規制したりできる。

電池の起電力は正極と負極の電極電位の差であり、次の式が成り立つ。

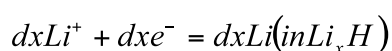
$$E = \phi_C - \phi_A = -\frac{(\eta_{eC} - \eta_{eA})}{nF} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

つまり緑局に置ける電子のエネルギーの差（電気化学ポテンシャルの差）を電荷の移動量 ( $-nF$ ) で割ったものが起電力なのである。

ホスト・ゲスト系の電極反応はホストを  $H$ 、ゲストを  $Li$  とすれば次のように書かれる。



である。しかしながらこの式は反応の平衡を論じる際には不適當である。なぜならばこのホスト・ゲスト系化合物の自由エネルギーは組成  $x$  とともに変化するからである。従ってある組成のホストへの微量  $dx$  のリチウムの挿入反応



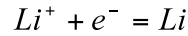
を考えなくてはならない。平衡条件は

$$dx\eta_{Li^+} + dx\eta_{e^-} = dx\mu_{Li}$$

つまり

$$\eta_{Li^+}(\text{electrolyte}) + \eta_{e^-}(x) = \mu_{Li}(x)$$

で与えられる。ここで  $\mu_{Li}(x)$  は  $Li_xH$  の  $Li$  の化学ポテンシャルであり、 $\eta_{e^-}(x)$  はその組成に置ける電極中の電子の電気化学ポテンシャルである。この基準電極系としては通常は同一電解液の金属リチウム電極



が選択される。この平衡条件は

$$\eta_{Li^+}(electrolyte) + \eta_{e^-}(Li, metal) = \mu_{Li}(Li, metal)$$

となる。この両式の中にある  $\eta_{Li^+}(electrolyte)$  は等しい値を持つので、金属  $Li$  を基準とするホスト・ゲスト系の電極の電位は、つまり基準電極との間の熱力学的起電力は、

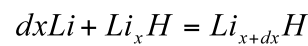
$$E(x)_{vs.Li} = -\frac{1}{F} \{ \eta_{e^-}(x) - \eta_{e^-}(Li, metal) \} = -\frac{1}{F} \{ \mu_{Li}(x) - \mu(Li, metal) \}$$

となる。エネルギーのゼロ点を金属リチウムの化学ポテンシャル  $\mu_{Li}(x) = 0$  と取れば、上の式は単に

$$E(x)_{vs.Li} = -\frac{\mu_{Li}(x)}{F}$$

と書くことができる。

別の考え方で説明すると次のようになる。基準電極である  $Li$  (負極) と  $Li_xH$  の電池の正味の反応は



となる。この  $Li_xH$  の生成ギブス自由エネルギー  $\Delta G_f$  は  $x$  の関数であるがそれを  $f(x)$  とすれば起電力は

$$E = -\frac{1}{Fdx} \{ f(x+dx) - f(x) \} = \left( -\frac{1}{F} \right) \left( \frac{df}{dx} \right)$$

となる。ただし、金属  $Li$  について



$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 = 0$$

となることを用いてある。つまり、この  $\text{Li}_x\text{H}$  の  $\text{Li}$  に対する OCV はこの  $\text{Li}_x\text{H}$  の生成ギブスエネルギー  $\Delta G_f$  の勾配を  $(-F)$  で除したものである。先程の結果と比較するとこの勾配  $df/dx$  はこの  $\text{Li}_x\text{H}$  中の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{Li}}$  と等しいことが分かる。勾配が一定であるならばこの曲線は平坦になるが、エントロピーやゲスト間またはホスト・ゲスト間の相互作用のエネルギーが組成とともに変化するために、現実的には平坦にはならない。

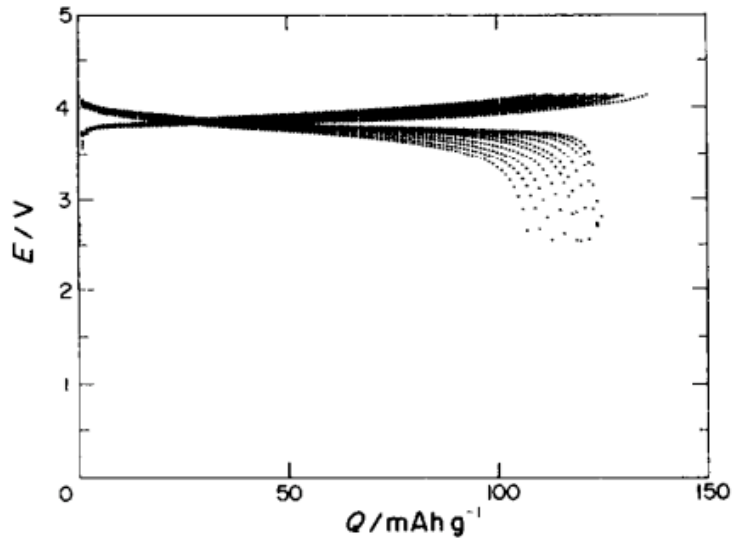


図 7 典型的な OCV 曲線<sup>2</sup>

この組成  $x$  に対して  $E(x)$  をプロットした組成—電極曲線は OCV 曲線とも呼ばれている。また  $x$  の代わりに  $F/M_w$  ( $M_w$  はホスト・ゲスト系の mol 質量) を乗じて質量辺りの電気量 (Ah/g) の単位を持つ  $xF/M_w$  を横軸とするプロットもしばしば用いられる。この OCV 曲線はホスト・ゲスト系の電極材料の最も基本的な特徴を表している。このホスト・ゲスト系の適当なモデルと実測曲線を比較することで、電極材料で起きている現象や電極反応のメカニズム・物理を理解することができる。このようなシミュレーションから得られる知見は新電池を探索する際の指針となる。

### 1.3.2 最も簡単な例

統計力学モデルとネルンストの式により OCV を求めてみる。ホスト・ゲスト系の OCV と組成  $x$  の関係は統計熱力学的な発想をつまんで議論できる。最も簡単な場合である、ゲスト感の相互作用をゼロとした系を議論し、Nernst の式を導く。

組成範囲  $0 \leq x \leq 1$  でこのホスト・ゲスト化合物  $\text{Li}_x\text{H}$  が存在する場合、ホスト  $1\text{mol}$  の中には  $N_A$  個のゲスト一つを収容できるサイト（結晶であるならばそれは具体的には格子点になる）が存在する。ここではこのサイト全てが等価でエネルギー的に等しいサイトであるとする。ここでは具体的には基盤の目のように配列しているとする。この金属  $\text{Li}$  の中の  $\text{Li}$  原子一つをホストサイトに運搬するのに要する仕事を  $\varepsilon_s$  とすれば（ここでは  $eV=1.60 \times 10^{-19}\text{J}$  の単位で表現しており、 $1\text{mol}$  辺りではアボガドロ定数を乗じた  $\varepsilon_s N_A$ ）、 $n$  個のリチウムをホストに挿入したときのエネルギー変化は

$$\Delta U = \varepsilon_s n$$

となる。この  $\varepsilon_s$  はホストの中と金属状態のリチウム原子一つあたりの標準化学ポテンシャルの差分  $\mu^0(\text{Li}, H) - \mu^0(\text{Li}, \text{metal})$  に相当するものでサイトエネルギーと呼ばれる。この大部分はホスト・ゲスト間の電荷エネルギーによる寄与である。この電荷移動が起こればホストの中の金属の酸化数が増えるのでホストにも変化が起こり、 $\varepsilon_s$  も組成に多少なりとも依存するはずであるのだが、ここでは計算を簡略化するためにその変化を無視して一定のものとして考える。通常この値は負を取る、つまりホストの中のリチウムのエネルギーは低い。

さて、一方統計熱力学の議論からは、エントロピー  $S$  の変化はボルツマンの関係式

$$S = k_B \ln W$$

から導かれる。この  $k_B$  はボルツマン定数であり  $R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$  であり、 $W$  は等価な状態の数である。つまりここでは、格子点へゲストを配列する方法が  $W$  の値として対応する。それによりこの  $S$  は配置エントロピーとも呼ばれている。ホストの中の格子点の数を  $N$ 、挿入されたリチウムの数を  $n$  とすれば配置の総数は組み合わせ  ${}_N C_n$  で決まる。

$$W = {}_N C_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

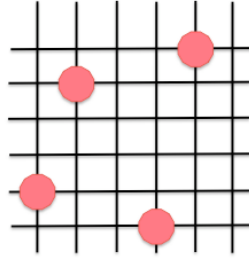


図 8 ホスト上のサイトとそれに吸着するゲスト

$n=0$  のとき  $W=1$  であるので、結局挿入に伴うエントロピー変化は

$$\Delta S = k_B \ln \ln \frac{N!}{n!(N-n)}$$

で与えられる。ここでギブス自由エネルギーは  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  なのであるが、固体では体積仕事  $p\Delta V$  が無視できるので  $\Delta H = \Delta U$  として良いために、結局

$$\Delta G = \varepsilon_s n - k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)}$$

となる。従って、ホスト・ゲスト系  $\text{Li}_x\text{H}$  のギブス自由エネルギーは

$$G = G_0 + \varepsilon_s n - k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)}$$

と書くことができる。ここで  $G_0$  はホスト事態の自由エネルギーに相当する定数である。大きな数  $m$  についてはスターリングの公式  $\ln(m!) = m \ln m - m$  が成り立つ。故に

$d \ln(m!) / dm = \ln m$  が成立する。G を  $n$  で微分すれば Li の化学ポテンシャルは次のように決まる。

$$\mu_{\text{Li}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_T = \varepsilon_s + k_B T \ln \frac{n}{N-n} = \varepsilon_s + k_B T \ln \frac{x}{1-x}$$

ただし、 $x=n/N$  であり、 $x$  は組成である。

リチウム一つあたりの電荷移動量は電気素量  $e$  ( $=F/N_A=1.60\times 10^{-19}\text{C}$ ) であるので、OCV は次の式で与えられる。

$$E = -\frac{\varepsilon_s}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{x}{1-x} = -\frac{\varepsilon_s N_A}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}$$

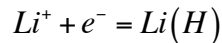
で与えられる。この標準ポテンシャル  $E_0$  を  $-\varepsilon_s N_A / F$ 、還元体と酸化体の活量比 ( $a_R / a_o$ ) を  $x/(1-x)$  と見なせば、最終的に得られた式はネルンストの式と等価である。ゲストに相互作用の働かない「理想的な」ホスト・ゲスト系の OCV はネルンストの式に従うことになる。ちなみに本論とは余り関係がないが、吸着現象におけるラングミュアの吸着等温式も同じ議論で導出される。

ゲスト間に相互作用がある場合や、秩序無秩序転移についても考えられるが、本論では細部にまでは立ち入らない。肝心なのは OCV 曲線が電極の性質を議論する際に重要である、ということである。

## 1.4 ホスト・ゲスト系の電極反応の速度論

### 1.4.1 速度論

ホスト・ゲスト反応



の反応速度  $v$  は、時間辺りに電解質中のリチウムがホストに飛び込む量、つまり電極の界面を通過するリチウムの量であるから、電極に流れる電流を  $I$  と置いた時には  $v=I/F=I/e$  となる。反応速度は電極面積に比例するので、通常は電極の面積当たりの電流、電流密度  $i$  を用いて

$$v = \frac{i}{F}$$

のように書かれる。この単位は  $[\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}]$  であるから、この電極表面のリチウムの流速であるといってもよい。逆反応でも勿論同じことが言えるが、電流の方向は逆転する。一般に電気化学ではこの逆反応、つまり酸化反応を正とし、正反応を負と決めている。それぞれをアノード電流とカソード電流と呼ぶ。それぞれを  $i_a$  と  $i_c$  と定めると、電極を通過する正味の電流は結局その単純な算術和となり

$$i = i_a + i_c = i_a + |i_c|$$

となる。これが正なら逆反応が、負なら正反応が進行することになる。

もしここで電極が平衡電位  $E_{eq}$  (OCV) ならば反応はどちらにも進まず  $i=0$  となる。速度論的な言い方をすれば正逆反応が等しく、式で表すと

$$i_a = |i_c| = i_{ex}$$

となる。これは平衡電位におけるアノードとカソード電流の絶対値であり、交換電流密度と名付けられている。

この電解質中のリチウムがホストに飛び込んだり、ホストのリチウムが電解質の中に飛び出したりする過程はエネルギーの高い状態を経て進行する。溶媒和を脱したリチウムイオンが電界局面の電解質にある状態や、中性のリチウムが電極表面に存在し液体と触れ合っている様子を思い浮かべてほしい。これを活性化エネルギーと呼び、 $w$  と置く。本当は  $E_a$  が多く用いられているのだが、電位や起電力と混同する恐れがないわけではないので、ここでは  $w$  とする。このホスト・ゲスト系の電極と電解質の間には電極電位に相当している電位差  $\Delta\phi (= \phi_H - \phi_S)$  が存在しているので、反応の方向により活性化エネルギーが異なっている。反応座標における原型と生成系のエネルギー曲線が

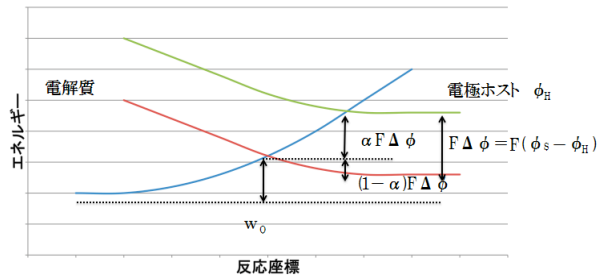


図 9 エネルギー曲線

のようになっているとする。と、電位を変えてもエネルギー曲線の形状自体は変わらずに、単に上下するだけであるとすると、正方向と逆方向の反応の活性化エネルギーは

$$w_c = w_0 + \alpha F \Delta \phi$$

$$w_a = w_0 - (1 - \alpha) F \Delta \phi$$

となる。ただし  $w_0$  は  $\Delta\phi=0$  における活性化エネルギーである。式の中の  $\alpha$  は対称因子または透過係数と呼ばれ、通常は 1/2 に近い値をとる。それぞれの反応速度定数  $k$  がアレニウス則に従っているとすれば

$$k_c = A_c \exp\left(-\frac{w_c}{RT}\right) = k_c^0 \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta\phi}{RT}\right)$$

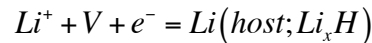
$$k_a = A_a \exp\left(-\frac{w_a}{RT}\right) = k_a^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \Delta\phi}{RT}\right)$$

ただし

$$k_c^0 = A_c \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right), k_a^0 = A_a \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right)$$

となる。この  $A$  は頻度因子や前指数因子と呼ばれ、ここでは温度に依存しない定数であると考えられる。

この電解質中のリチウムがホストに飛び込む先はホスト中の空格子点  $V$  であるので速度論を考えるとときには反応は



のように書き直されることになる。ホスト中のリチウムサイトの占有率が  $x$  である場合正逆の反応速度は以下ようになる。

$$v_c = k_c (1-x) C_{Li^+}$$

$$v_a = k_a x$$

この  $C_{Li^+}$  は基準濃度 (たとえば  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) で規格化した電解質中のリチウムイオン濃度である。ただしこれはホスト中のリチウムもモル分率と電解質中のリチウムイオンの濃度で書かれているが、これは相互作用を持たない場合の近似でしかなく、実際は活量・活量係数を用いて書く必要がある。

さてこの電極反応が平衡にあれば正逆の両方の反応速度  $v_{eq}$  は等しいので、 $\Delta\phi_{eq}$  を平衡状態の電極電位と置くと

$$\left( \Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{k_c^0}{k_a^0} \right)$$

$$v_{eq} = k_c^0 \exp\left(-\frac{\alpha F \phi_{eq}}{RT}\right) (1-x) C_{Li^+} = k_a^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \phi_{eq}}{RT}\right) x$$

となり

$$\exp\left(\frac{F \Delta\phi_{eq}}{RT}\right) = \frac{k_c^0}{k_a^0} \cdot \frac{(1-x)}{x} C_{Li^+}$$

の式が要求される。これをもとの式に代入すれば  $v_{eq}$  が定まり、交換電流密度は次の式で与えられることになる。

$$i_{ex} = F v_{eq} = F (k_c^0)^{1-\alpha} (k_a^0)^\alpha \left\{ (1-x) C_{Li^+} \right\}^{1-\alpha} x^\alpha$$

ところで、対数部分をとって整理すれば平衡電極電位が下のようにネルンストの関係に従っていることがわかる。

$$\Delta\phi = -\frac{\Delta G^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x} C_{Li^+}$$

$$E = \Delta\phi - K$$

さて、先述したように  $\Delta\phi (= \phi_H - \phi_S)$  自体を観測することができないので基準電極の平衡電極電位の差分  $K$  としてあらわす。

$$E = \Delta\phi - K$$

平衡状態では

$$E_{eq} = \Delta\phi_{eq} - K$$

であり、この平衡電位との差

$$\eta = E - E_{eq} = \Delta\phi - \Delta\phi_{eq}$$

を過電圧・分極と呼んでいる。この過電圧  $\eta$  を用いるとカソード電流密度は

$$|i_c| = Fv_c = Fv_{eq} \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) = i_{ex} \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right)$$

となる。また、アノード電流についても同様な関係が得られるので結局正味の電流密度は  $\eta$  を用いて

$$i = i_a - |i_c| = i_{ex} \left\{ -\exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) \right\}$$

となる。これは一般の電極反応においてバトラー・フォルマーの式と呼ばれるものと同じ形式をしている。この関係式は電極と電解質界面における  $x$  と  $C_{L^+}$  が電流が生じたとしても一定であることを前提としている。エータが負なら電子のエネルギーが高まり還元電流が生じ、逆に正では酸化電流が生じている。

ここで過電圧が小さいときに ( $F\eta/RT \ll 1$ )、式を  $i = i_{ex}(F\eta/RT)$  と近似することができ、ここで電流と過電圧が比例関係になる ( $V = rI$ )。オームの法則からの類推から

$$r_{ct} = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{i_{ex}F}$$

として定義される  $r_{ct}$  のことを電荷移動抵抗と呼ぶ。これは電池のインピーダンスから直接導出することができるので、電極反応過程の解析における重要なパラメタである。過電圧の絶対値が大きくなるときには片方の指数項が無視できるようになるので、 $\ln i$  と  $\eta$  が直線関係となる。



#### 1.4.2 一定電流を通じたときの電位変化

このリチウム挿入反応が一定速度、あるいは一定電流密度で進行しているときの電極電位の時間変化を平板拡散模型で考える。まず、回路の電気抵抗と過電圧を無視する。電流を通じる前、電極が OCV 曲線上  $(y_0, E_0)$  にあって平衡にあるとすれば初期条件は

$$C(t=0, x) = C_0 (= C^* y_0)$$

である。これに一定電流密度  $i$  で電流を通じればリチウムは電解質の界面から一定のフラックス  $j=i/F$  で電極の平板の中に挿入されるので  $x=0$  における境界条件は

$$-\tilde{D} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{e}$$

であり、導体界面は不透過壁であるために  $x=L$  においては

$$-\tilde{D} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = 0$$

となる。これらの条件から拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x}$$

を解けば濃度の時間変化が求まる。ただし  $\tilde{D}$  は一般に  $C$  に依存するが、ここでは考えている濃度範囲における平均値に相当する定数で代用してよいとする。この式を計算すれば解は次の式となる。

$$C - C_0 = \frac{iL}{e\tilde{D}_m} \left\{ \frac{\tilde{D}_m t}{L^2} + \frac{3(x-L)^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\tilde{D}_m t}{L^2}\right) \cos n\pi \frac{x-L}{L} \right) \right\}$$

このようにリチウム濃度が分布を持っているときの電極電位は電解質界面における濃度  $C_s = C(t, x=0)$  で決定される。つまり OCV 曲線が  $E=f(y)$  で与えられているとすれば動的電位は

$$E^* = f(y_s)$$

となる。ただし  $y_s = C_s / C^*$  である。この式で  $x=0$  と置いた場合には

$$C_s - C_0 = \frac{iL}{e\tilde{D}_m} \left\{ \frac{\tilde{D}_m t}{L^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\tilde{D}_m t}{L^2}\right) \right\}$$

なる式が得られ、ここで  $y_s$  が濃度の関数として得られる。ところではじめリチウムの組成が  $y_0$  で一様に分布している電極に  $it$  の電流量が流れれば単位面積あたり  $it/e$  のリチウムが挿入され、その平均的組成（一様に分布するとしたときの組成） $\bar{y}$  は

$$\bar{y} = \frac{it}{eC^*L} + y_0$$

となる。電流密度の小さなときは  $y_s$  と  $\bar{y}$  の差が増大し、その分だけ電位が OCV に対して低くなる。たとえばあるホスト・ゲスト系の OCV がネルンストの関係

$$E = E_0 - (k_B T / e) \ln \bar{y} / (1 - \bar{y})$$

に従っているとして考えると、放電初期の電圧低下は顕著では

ないが、ある時点を過ぎると電位が急激に低下し、全容量 ( $q_0 = eC^*L$ ) を放電しきれないままに放電が終わってしまう。これは  $\bar{y}$  が 1 に達する前に  $y_s$  が 1 に近づいてしまうからである。この  $y_s=1$  となる  $\bar{y}$  を  $y_{lim}$  とすれば動的容量は  $q^0 y_{lim}$  となる。つまり動的容量は電流密度の増加とともに縮んでいく。リチウムの引き抜き量でもまったく同じように議論される。

## 1.5 電池の諸特性とその支配因子

### 1.5.1 エネルギー密度と出力密度

電池の重量エネルギー密度を決定しているのが活物質の理論容量（つまり OCV 曲線の容量）と両活物質間電位差である。それぞれの活物質の理論容量を  $c_1$  と  $c_2$  とすれば、通常両極の容量が等しくなるように設計されているのでそれぞれの重量  $w_1$  と  $w_2$  は  $c_1 w_1 = c_2 w_2$  となる。従ってこの一対の電極系の理論容量は

$$c = \frac{c_1 w_1}{w_1 + w_2} = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}$$

となる。この放電過程の両電極の OCV 曲線から求められる平均電位差（平均電圧）を  $V_m$  とすれば活物質の重量ベースのエネルギー密度は

$$cV_m = \frac{c_1 c_2 V_m}{c_1 + c_2}$$

で与えられる。これはしばしば理論エネルギー密度と言及される。実際の電池のエネルギー密度はその他の部材の質量が異なっているために一概にいうことはできないが 1/3 から 1/5 の範囲になる。

体積エネルギー密度は、活物質の密度を  $\rho_1$  と  $\rho_2$  とすれば同じような理屈で活物質の体積ベースのエネルギー密度は

$$\frac{c_1 \rho_1 c_2 \rho_2 V_m}{c_1 \rho_1 + c_2 \rho_2}$$

となる。

一方の出力密度は電池自体から取り出すことのできるパワーを重量や体積で除したものである。エネルギー密度には OCV 曲線から導出される理論値が存在するが、出力密度は動特性であるので理論値を考えるのは困難である。電池から取り出せる最大の電流は短絡電流といい、両電極の電圧を  $V$ 、内部抵抗（電解質などに由来する）を  $R$  とした場合には、最大出力の理論値として  $V^2/R$  を得るが、これは電池を短絡する極端で非現実的・非実用的な状況下での値であり、しかも一瞬の値でしかないので実用上では意味がない。そこでより実用に即した出力密度の定義が提案されている。

例えば出力密度は瞬発力の指標であるのだが電気自動車などを考えれば分かるようにある程度の時間エネルギーの供給を継続する必要がある。そこで（前章\*\*\*）、電圧は放電時間が進行するとともに低下するが、電流  $I$  が大きくなると低下速度が増加してしまう。電池の電圧が  $V = f(t, I)$  で表現されるとすれば一定電流で時間  $t$  だけ放電した時の平均出力  $P$  は

$$P = \frac{I}{t} \int_0^t V dt$$

となる。この  $P$  は有る  $I$  で最大値  $P_{\max}$  を取る。

仮に  $V = V_0 - aIt$  ならば  $P_{\max} = V_0^2 / 2at$  となる（ $a$  は定数）。この  $P_{\max}$  を電池重量や体積で除した出力密度は放電初期の瞬発力を反映している。

電池は大きな電流で放電してパワーを稼ごうとすると容量が減少する。適正な容量、例えば理論容量の 90% を維持しつつ、取り出すことのできるパワーをベストする出力密度も考えられる。一定の電流で放電したときに 90% の容量を維持する最大の電流を  $I_{90}$ 、その時の平均放電電圧を  $V_m$  とすれば、 $I_{90} V_m / \text{電池容量} \cdot \text{体積}$  が出力密度となる。このように定義される出力密度は電池の容量も考慮されているのでよく用いられる。以降本論ではこれを「標準出力密度」と呼ぶことにする。

エネルギー密度標準出力密度は相反する関係にある。なぜならば非常に多量の活物質を電池に詰め込んだ場合、エネルギー密度を理論エネルギー密度に近づけることができる。しかしながらそれだけ内部抵抗が増大して出力密度は結局低下してしまう。一方活物質をほとんど充填せずにエネルギー密度を極端に減少させた場合、出力密度はその定義によって定まる、ある最大値に漸近していく。この関係をプロットしたものをラゴン Ragone プロットと呼び、電池な

どのエネルギー貯蔵デバイスの特性を議論する際にしばしば用いられる。

## 1.6 ホスト・ゲスト系の定流充放電における動的容量・レート特性

### 1.6.1 動的容量とレート特性

この放電電流と動的容量は電池のレート特性と呼ばれている。大きな電流で放電しても容量の低下が少ない電池はレート特性が良く、標準出力密度が大きい。電池全体のレート特性は各電極のレート特性で決まる。

このホスト・ゲスト正極を一定電流密度  $i$  で放電すると理論容量  $q_0$  に達する前の  $q(=it^*)$  で電位が急速に低下して放電が終了してしまう。この  $q$  を電流密度  $i$  における動的容量と呼称することにする。この  $q$  と  $i$  の関係とそれを支配する因子について短く述べる。

この放電電流と動的容量の関係はレート特性と呼ばれている。大きな電流で放電しても要領の低下が少ない電池はレート特性がよく、標準出力密度が大きい。電池全体のレート特性は各電極のレート特性によって決まる。

このホスト・ゲストの正極を（一定電流密度の項で決めたように）、一定電流密度  $i$  で放電すると理論密度  $q_0$  に到達する前に  $q=it^*$  で電位が急速に低下して放電が終了してしまう。この  $q$  を電流密度  $i$  における動的容量と呼ぶことにする。この動的容量と電流密度の関係とそれを支配する因子について考える。

平板状の電極について考える。速度論については前述してある。これを中心に記述する。

平板状の電極がリチウム濃度  $C=0(y=0)$  から  $C=C^*(y=1)$  の間で可逆的に動作するとすれば、界面のリチウム濃度  $C_s$  が、0 から  $C^*$  となるまでの時間  $t^*$  の放電が可能で、動的容量は  $q=it^*$  となる。ここで  $t^*$  は先ほどの式から導き出された以下で表現される。

$$C^* C^* = \frac{iL}{e\tilde{D}_m} \left\{ \frac{\tilde{D}_m t}{L^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\tilde{D}_m t}{L^2}\right) \right\}$$

字際の電池の電極では様々な理由で電位の下限と上限が設定されている（これがカットオフ電位である）。この場合は上の式で OCV 曲線上でそれぞれの量カットオフ電位に対応する電位差  $C_F C_0$  を  $C^*$  とすれば  $t^*$  が求められる。この式の  $\{ \}$  の中身を  $\varphi$  と置くと、 $\tilde{D}_m / L^2 > 1/3$  において

$$\phi = \frac{\tilde{D}_m t^*}{L^2} + \frac{1}{3} \left( \frac{\tilde{D}_m t^*}{L^2} > \frac{1}{3} \right)$$

という風に近似される。従って動的な容量  $q=it^*$  は

$$q = eC^*L - \frac{1}{3} \frac{iL^2}{\tilde{D}_m}$$

となる。ここで条件であった  $\tilde{D}_m / L^2 > 1/3$  は、言い換えれば  $\tilde{D}_m it^* / L^2 = \tilde{D}_m q / L^2 > (1/3)i$  ということであるから、 $q$  が静的容量  $q_0=eC_f^*L$  の  $1/2$  よりも大であるときに ( $i < 3e\tilde{D}_m C^* / 2L$  のときに) 成り立つ近似である。この範囲では動的容量では  $i$  が増加するときに直線的に減少をする。

ではこの範囲を出る場合はどうなるか。この場合は別表現の拡散方程式の解を用いる。

つまり

$$C - C_0 = \frac{2i}{e} \sqrt{\frac{t}{\tilde{D}_m}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ ierfc \left( \frac{2(n+1)L - x}{2\sqrt{\tilde{D}_m t}} \right) + ierfc \left( \frac{2nL + x}{2\sqrt{\tilde{D}_m t}} \right) \right\}$$

$$\text{ただし } ierfc[z] = (1/\sqrt{\pi}) \exp[-z^2] - z \operatorname{erfc}[z]$$

と定義してある。関数  $\operatorname{erfc}[x]$  は相補的誤差関数 complementary error function と呼ばれ、 $1-\operatorname{erf}[x]$  によって定義されている。誤差関数 error function 自体は  $\operatorname{erf}[x] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$  であり、他にも正規分布などで顔を出す。

ここで  $x=0$  と置けば、

$$C - C_0 = \frac{2i}{e} \sqrt{\frac{t}{\tilde{D}_m}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ ierfc \left( \frac{2(n+1)L}{2\sqrt{\tilde{D}_m t}} \right) + ierfc \left( \frac{2nL}{2\sqrt{\tilde{D}_m t}} \right) \right\}$$

となる。ここで  $\text{ierfc}[z]$  は  $z$  が大きくなると急速にゼロに近づく関数である。たとえば 3 の平方根を代入すると 0.003 を得る。従って  $z > 1/3$  の場合 ( $\tilde{D}_m / L^2 < 1/3$ ) には  $n=0$  だけを考慮すればよく、結局  $\Sigma$  の中は  $\text{ierfc}[0]=\pi$  と近似できる。従って対応する式は

$$C^* = \frac{2i}{e} \sqrt{\frac{t^*}{\pi \tilde{D}_m}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{i}}{e} \cdot \sqrt{\frac{q}{\tilde{D}_m}}$$

となり、容量は

$$q = \frac{\pi e^2 C^{*2} \tilde{D}_m}{4 i} \left( \frac{\tilde{D}_m t^*}{L^2} < \frac{1}{3} \right)$$

となる。これが  $i > 3e\tilde{D}_m C^* / 2L$  のときの近似であり、この範囲における容量は電極の厚さとは無関係になる。この上の式で  $i = 3e\tilde{D}_m C^* / 2L$  とすれば  $q = (\pi/6)(eC^*L) \approx q_0/2$  であるから全範囲の容量  $q$  はこの電流密度の付近で二つの式の間を滑らかに乗り移る曲線となる。なお  $L$  をパラメタと考えるとこれを変化させて得られる曲線群は上の  $q$  の式にきわめて近い

$$q = \frac{3 e^2 C^{*2} \tilde{D}_m}{4 i}$$

を包絡する。つまりこの  $q$  は電流密度  $i$  を与えた時の容量密度の最大値であり、 $L$  をどれほど大きくしてもこれを超える電極を作ることはできないことを意味している。

ここまでの議論では単位面積当たりの容量と電流密度であったが、これを活物質あたりの容量と電流密度で書き直すと次のようになる。電極の面積を  $S$ 、活物質の密度をとすれば

$q' = SQ / SL\rho = q / L\rho$ 、 $i' = SJ / SL\rho = i / L\rho$  であるために  $L\rho$  で除して

$$q' = q'_0 - \frac{1}{3} \frac{L^2}{\tilde{D}_m} i' \left( \frac{\tilde{D}_m t^*}{L^2} > \frac{1}{3} \right)$$

が得られる。ただし  $q'_0 = eC^* / \rho$  でホスト重量当たりの理論容量（静的容量）である。同じように除して

$$q' = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\tilde{D}_m}{L^2} \cdot \frac{q_0'^2}{i'} \left( \frac{\tilde{D}_m t}{L^2} < \frac{1}{3} \right)$$

となる。この式は  $i' = (3/2) \left( q_0' \tilde{D}_m / L^2 \right)$  で前の式にほぼ接する。従って全電流密度領域の動的容量はそれを滑らかに結ぶ曲線で表される。これらから受領あたりの容量と電流の関係であるレート特性を支配しているのは、結局は  $L^2 / \tilde{D}_m \equiv \tau$  のみである。これを拡散系の時定数という。

### 1.6.2 動的容量に及ぼす内部抵抗と過電圧の影響

正極の放電の終始電位(カットオフ電位)が  $E_f$  と定められているとき  $E = E_f$  と OCV 曲線が理論容量  $q_0'$  を与えている。もしも内部抵抗(電解質に主に由来)や電荷移動に伴う家電夏が無視できる場合には、定電流の放電曲線と  $E = E_f$  との交点で動的容量  $q$  を与える。しかしながら実際は、 $IR + \eta$  の分極があるのでその電圧だけ放電曲線は下にシフトしている。つまり  $q_p'$  に低下する。負極についても逆向きではあるが同様の現象がみられる。

### 1.7 充放電サイクル特性

リチウムイオン電池のような地に電池は充放電を繰り返しながら使うデバイスであるので、このサイクルを重ねても劣化が少ないことがもちろん要求される。このサイクルに伴った劣化は様々な現象として現れてくるが、それらはいずれも電極の容量の低下をもたらしている。従って充放電サイクルに伴った電池容量の変化(容量維持率)によってサイクル特性を表すのが一般的である。極材料の単独のサイクル変化から、単独の活物質としてのサイクル特性を評価することができる。

サイクルの劣化の原因はそれぞれの電極活物質に世空なものもあるが、ホスト・ゲスト系の共通する主な原因は充放電に伴った体積変化である。例えば代表的なコバルト酸リチウムの場合には実用的な組成の範囲  $x=0.4 \sim 1.0$  の間でおおよそ 6% の体積変化を持っている、つまりサイクルごとにこの程度の膨脹と収縮種が繰り返されている。サイクルごとに初期状態に完全に戻れば良いのだが、電極は活物質(反応する材料、粉末状)・導電助剤(活物質と混ぜて電極全体の電子伝導性と反応の均一性を確保し、電解液を保持する役目を持つ物質。炭素系が多い。また、両者を決着するための結着材も使用する)・集電体(電気を取り出す端子部分)などの不均質な複合体であるので、完全に復旧することはできない。サイクルを重ねると電極の変形が蓄積してしまう。この変形が積み重なると活物質の一部が脱落したり、集電体から剥離して電子チャネル(有り体にいえば電子の流れる所)から孤立して充放電に寄与できない部分が生

じたりして容量が低下したりしてしまう。この変形が比較的小さくとも、活物質・導電助剤・集電体の電氣的接触の不十分な部分が生じて内部抵抗の増大と容量低下を来す。

もう一つの共通する劣化原因は電解液との反応である。この電解液は活物質と接触しても安定な電位窓（電池がきちんと動作する領域、また電気化学測定のできる領域のこと。例えば電圧が高すぎると意図しない反応が起きるケースがある）の広いものが選ばれるのが普通であるが、充電末期に正極が高電位状態、負極が低電位状態になると、電解液との酸化的あるいは還元反応が遅いながらも僅かに進行し（余計な反応が起こり）、サイクルを繰り返すと活物質の表面が絶縁性の生成物で覆われて内部抵抗が増大する現象も起こる。

他にも個々の物質に特有な原因が考えられるが、それは各論で述べることにする。

このサイクル特性を支配する因子を列挙すると次のようになる。

- ・リチウムの脱挿入に伴う体積変化。

このホスト・ゲスト系の活物質は  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  などの例外を除いて充放電時に体積変化を起こす。この変化率の小さいものほどサイクル特性には有利である。

- ・充放電の深度、カットオフ電位

この充放電の電位範囲を小さくすれば容量は小さくなるがそれだけ体積変化も小さくなるため体積変化も小さくなり、サイクル特性については有利である。また、電解液との反応や集電体や活物質の溶解も抑制されることになる。

- ・作動温度

作動温度が高いと電極反応速度、活物質中のリチウム拡散が早くなるとともに電解質の抵抗も低下するので電池の諸特性は原則的に向上する。しかしながら好ましくない電極・電解質溶液の間に起きる副反応や、活物質の溶解速度も上がってしまうので、一般に高い作動温度はサイクル特性に取っては不利に働いてしまう。

- ・活物質のサイズ

物質の表面は一般に反応活性が高い。バルクとしてのかつ物質が設定した電位範囲で電解質に対して安定であったとしても、表面では反応が進行して変質したり溶解したりするケースがある。この粒子サイズを小さくしすぎると表面の割合が増加するので、レート特性を求めてサイズを小さくするとサイクル特性が損なわれることが多い。



## 1.8 本論で扱う正極材料について

現在実用に供されているリチウムイオン電位の正極材料は層状・二次元のホスト・ゲスト系の  $\text{LiCoO}_2$  か、それに少量の異種元素をドーブした化合物である。しかし、先程述べたようにコバルトは資源的に希少で国際情勢に影響を受けやすい上、高酸化状態での安全性に問題があるために、ニッケルやマンガン、鉄などの抱負に存在する遷移金属をベースとした物質群が研究されている。例えばオリビン（カンラン石）型の結晶構造を持つ  $\text{LiFePO}_4$  など、実用フェーズに入っているものもある。

### 1.8.1 $\text{LiCoO}_2$ 層状岩塩型酸化物

#### 1.8.1.1 $\text{LiCoO}_2$

岩塩型と言うのは、立方最密充填をした塩素の作る八面体の中心にある隙間を全てナトリウム原子が埋めている形である。これを立方格子の(111)から見ると、それぞれの層が積層しているという見方もできる。そのために層状岩塩型とも呼ばれている。さて、 $\text{LiCoO}_2$  はこの塩素が酸素に、ナトリウムが一層ごとにリチウムとコバルトで置き換えられたものである。また、前述したようにコバルトを中心とした酸素の八面体が稜共有で連なることでできた  $\text{CoO}_2$  の平面の間にリチウムが入った構造としてみることもできる。

このコバルトの位置をニッケルが占有する  $\text{LiNiO}_2$  や一部を他の金属元素で置換した  $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  化合物も同様の構造を取り、同じく層状岩塩型化合物と総称されている。また、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  も同じ構造を持つために  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型とも呼ばれている。

コバルトとリチウムの形式酸化数は+3 と+1 であるので  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$  と  $[\text{Li}]^+$  層が主として静電引力で積層しているものと考えられる。この  $\text{CoO}_2$  層の中では共有結合が支配的である。一方のリチウムであるが、これは（ホスト・ゲスト系の名に違わず）電気化学的な方法で引き抜くことができる。引き抜くにつれて静電的な層間結合力が減少するために距離が広がって行く。これはおおよそ  $\text{Li}$  が  $0.5 < x < 1$  の間で起こる。それよりも小さくなると層間距離は減少に転じる。これはイオン半径が  $\text{Co}^{3+}$  よりも小さな  $\text{Co}^{4+}$  が増加するのも一因であるが、それよりも単斜晶の構造相転移が起きることも考えなくてはならない。全て引き抜いた  $\text{CoO}_2$  の場合 ( $x=0$  のとき)、中性の  $[\text{Co}(\text{IV})\text{O}_2]$  層が分子間力、ファンデルワールス力によって積層している。このときには炭素の積層様式が立方最密から六方最密充填になり、 $\text{CdI}_2$  の形になると報告されている。

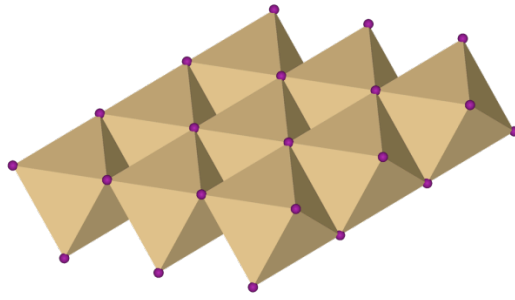


図 10 CdI<sub>2</sub>

この系は多くの相変化や相転移があり組成—電位(x-E)曲線が複雑であるために熱力学的因子の算出が難しいが、印加した電位ステップに対応する組成範囲における平均的な $|dE/dx|$ が $k_B T/e$ のオーダーにあれば拡散係数がおおむね同じオーダーになる。急に二桁近く小さくなっている箇所があるが、これはこの電位付近で二相共存状態が出現して組成—電位曲線が平坦になる、つまり $|dE/dx| = 0$ になっていることに原因がある。ここでは相境界の移動に要するエネルギーのよってリチウムの拡散が支配されている。

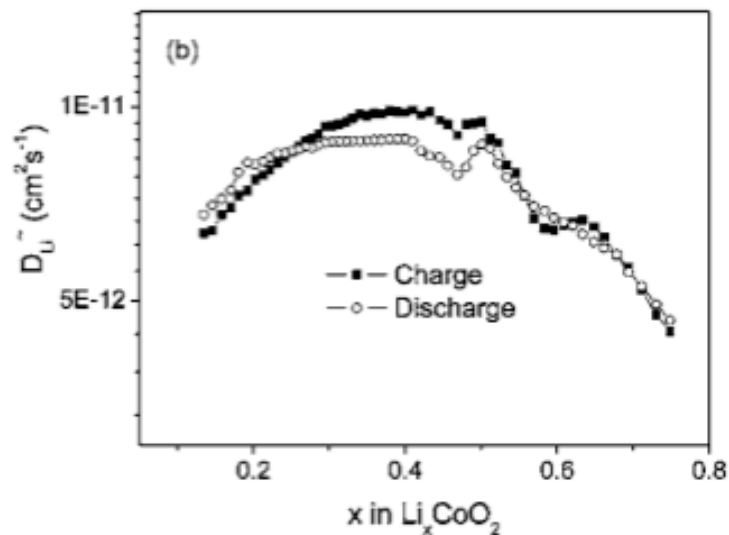


図 11 リチウムの量と拡散係数<sup>8</sup>

さて、この物質の組成—電位曲線を組成変化に伴う結晶相の変化とともに記しておこう。充電の準位を 4.7V にまで高めれば、リチウムを完全に引き抜くことができるので、この系の容

量は  $1\text{Fmol}^{-1}$ 、つまり  $274\text{mAhg}^{-1}$  となる。しかし現実の電池ではサイクル特性や安全性など考慮しなければ成らないファクターがあるために、充電のカットオフ電位をここまで高い数値に設定することができない。そのため実用に供されている電池のリチウム組成の加減は 0.4 にまで制限されており、これに相当する容量は  $160\text{mAhg}^{-1}$  である。この物質系の組成—電位曲線は屈曲点が多数あり複雑な形状をしているが、組成とともに構造が複雑に変化することに原因がある。具体的にそれらに言及しよう。

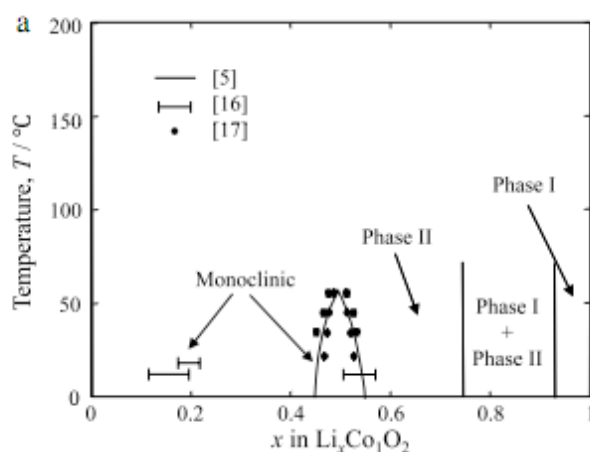


図 12 リチウムの量と  $\text{LiCoO}_2$  の相<sup>4</sup>

まず、リチウムが 0.9 に減少するまでは単相のまま (hex I 相) リチウムが引き抜かれて行くので電位が上昇する。この地点を通り過ぎると  $c$  軸のやや伸びた第二の六方晶の相 (hex II  $a=2.81\text{nm}$ ,  $c=1.42\text{nm}$ ) が生じて 0.75 まで共存するため、電位が一定に保たれる。0.75 以降は hex I は消滅して単相の hex II からリチウムが脱離して行くが、0.55 付近で単相のまま六方晶から斜方晶系に歪む。ただしこの相は範囲が狭いため 0.45 で再び六方晶に成る。これは 0.5 近辺での複雑な挙動の原因でもある。ここからリチウムをさらに引き抜くと  $c$  軸は急激に短縮し、新たな単斜晶を経て  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  になる。

原則としては、複雑な形状をしているもののトポタクティック反応 (topo- 場所、局所 tactikos 配列、秩序)、つまり新しい相と古い相が同じ方位を持っており、また組成—電位曲線を均すとゲストに弱い相互作用が働くホスト・ゲスト系やらの予想からは大きく外れてはいない。

この物質の合成方法であるが、コバルト源の  $\text{CoCO}_3$  とリチウム源の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  などの均質な混合物を空気中の酸化雰囲気の中で 800 度程度の高温で焼成することで容易に合成される。400 度の比較的低温で焼成すると  $\text{CoO}_2$  の  $\text{Co}$  の一部が  $\text{Li}$  に、 $\text{Li}$  の一部が  $\text{CoO}_2$  層に移るために層状の規則的な構造に乱れが生じる。これは低温相と見なせるので LT- $\text{LiCoO}_2$  と呼ばれること

もある（このとき通常の物は HT を付けて呼称される）。この低温相はリチウム層に入ったコバルトがリチウムの拡散を妨げるために正極材料としての特性は高くない。

優れた特性を持つ高温相は高温で固相反応で合成されるためにそれだけ大きめの粒径 1～10 $\mu\text{m}$  を持っている。ハイパワーの必要な電気自動車のための電池には、よりサイズの小さな粒子が求められているので低温合成法が研究され、ゾルゲル法や水熱法など様々な方法が試された。そして実際に近年では nm オーダーの微粒子も得られるようになって来ている。

具体的な方法を述べると、 $\text{CoOOH}$  ( $\text{HCoO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  と同じく  $R\bar{3}m$  構造を持つ)  $\text{LiOH}$  の水溶液に加えて 120 $^{\circ}\text{C}$  から 170 $^{\circ}\text{C}$  で水熱処理することで積層方向  $c$  軸の暑さが 6～23nm、層方向のサイズが 30～60nm の平板な HT- $\text{LiCoO}_2$  が生じる。このサンプルでは、例えば 17nm のサイズの場合、50C という高レートでも 90mAhg $^{-1}$  の容量を維持できる。一方、粒子サイズが小さくなるに伴い放電曲線の 4V 近くの平坦部の容量が減少し、放電後期の電位が直線的に低下する実用上不適当な現象が起こる。これは粒子の表層付近におけるリチウムのサイトエネルギー  $\epsilon$  が低エネルギー側に分布を持つからだと考えられる。ナノサイズかに伴うもう一つの問題点は、通常のサイズの粒子に比べて充放電サイクルが低下することである。原因の詳細は明らかではないが、微粒子かに伴い表面積が増大するので電解液との反応が進行しやすくなるなど、化学的、または電気化学的な安定性が損なわれていると考えられる。レート特性や放電曲線の平坦性、サイクル特性を考慮して最適なサイズを選ばなければならない。

### 1.8.1.2 $\text{LiNiO}_2$ について

この物質は  $\text{LiCoO}_2$  と同じ菱面体  $R\bar{3}m$  の構造をしており、充電してリチウムイオンを引き抜くと、同じように六方（菱面体）晶 $\rightarrow$ 単斜晶 $\rightarrow$ 六方晶の構造変化を示し、最終的には  $\text{NiO}_2$  を生成する。これはコバルトのケースとは異なり酸素原子が立方最密充填の形を取る  $\text{CdCl}_2$  型である。言い換えると、酸素はリチウム組成の両端で立方最密充填を保ったままである。

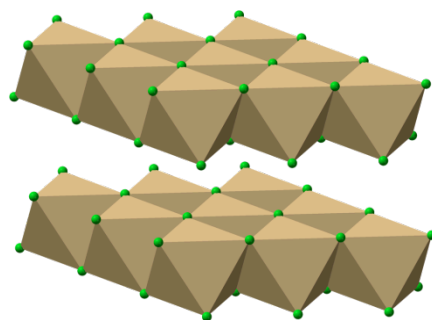


図 13  $\text{CdCl}_2$

組成—電位曲線の形状は  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と全体を通して良く似ているが、電位は全組成に渡って  $0.25\text{V}$  ほど低い数字を保っている。この系は充電のカットオフ電位を  $4.2\text{V}$  という実用上問題ない数字に設定しても  $200\text{mAhg}^{-1}$  程度の容量が得られ、またニッケルはコバルトよりも廉価であるために期待が寄せられていた。しかしながら残念なことにニッケルは高酸化状態においてコバルトよりも不安定であり、酸素を放出しやすいために安全性に問題があることが明らかになった。そのため遷移金属にニッケルだけを使う実用電池の実用化は困難であるとされた。

合成について述べると、成分の混合物の固層反応によって合成されているが、 $\text{Ni}^{3+}$  のイオンが  $\text{Co}^{3+}$  と比べて不安定なために平均酸化数の低い不定比組成を持つ  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  が生じやすい。この不定比化合物ではニッケルの一部がリチウム相を占めているので低温相の  $\text{LiCoO}_2$  と同じ理由で電極特性が劣っている。定比組成の  $\text{LiNiO}_2$  を得るには  $700^\circ\text{C}$  付近の温度と酸素分圧を精密に制御する必要があり、コバルトに比べて合成が難しい。

### 1.8.2 スピネル型化合物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

スピネル、別名尖晶石とは  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の鉱物としての名前であり、多くの  $\text{AB}_2\text{O}_4$  型の化合物がこの結晶構造を取っている。複雑ではある物の  $\text{LiCoO}_2$  と同じように陰イオンの立方最密充填が基本となっている。ただしスピネル型の場合、マグネシウム、つまり A サイトの原子は酸素の四面体配位の隙間の  $1/8$  を、アルミニウム、つまり B サイトの原子は八面体の隙間の  $1/2$  を占有している。なお、結晶学上それぞれのサイトには名前が付けられており、マグネシウムは 8a サイトと呼ばれダイヤモンド型の格子を成し、アルミニウムは八面体の隙間のうち 8a に隣接しない方のサイトであり 16d と呼ばれている（隣接する方は 16c サイトと呼ばれ、隣り合う 8a サイトを結ぶ直線の中点上に位置している。このネットワークがリチウムをこの系では輸送することになる）。

なお、おなじスピネル構造を取る化合物でも二つの B のうち一つが 8a を占め、残りの B と A が 16d サイトをランダムに占める場合がある。フェリ磁性体のマグネタイトがその一例で、逆スピネルと呼ばれている ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 (= \text{Fe}_{8a}^{3+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_{16d}\text{O}_4)$ )。

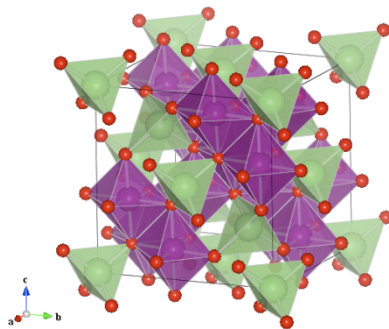


図 14 スピネル構造

さて、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ について話そう。このスピネルは通常のスピネル（正スピネル、逆スピネルではない）で、マンガンの形式酸化数は+3.5となる。言い換えると、さんかと四価のマンガンが 16d のサイトをランダムに占有している物と見なせる。充電をするとスピネル構造を保ったままで 8a サイトのリチウムが引き抜かれて行くと同時にマンガンが三価から四価に酸化され、4V 級のホスト・ゲスト系の正極として動作する。また逆に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ にリチウムを電気化学的に挿入することもできるが、こうなると歪んだ岩塩型の構造を持つ  $\text{LiMnO}_2$ （または  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）が生じて二相共存系の 3V 級正極として動作する。こちらの相についても興味深い観察がいくつもなされているが、実用弾かに達しているのは 4V 領域の方だけであるので、本論ではこちらにのみ触れることとする。

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の中のリチウムは  $\text{MnO}_6$ の八面体が連結してできる比較的強固な三次元低次元布隙間にあるので  $\text{CoO}_2$ 層の間に緩く二次元的に閉じ込められている  $\text{LiCoO}_2$ のリチウムと比較すると移動が困難な用にも見える。しかしながら、現実には引き抜くことができているのは、先程も短く言及したが、8a サイトの間にある空位の 16c サイトを介在して移動できるからである。また、このルートが三次元的に広がっていることも有利に働き、層状物質に劣らぬレート特性を示している。

スピネル層の組成—電位曲線について述べると、組成が  $0.4 < x < 1$ の間ではスピネル単相におけるリチウムの脱挿入で電位の変化が見られる。そして  $x=0.4$ の地点で新たな立方晶の相が生じ、0.2まではこの二層が共存するために電位が平坦になる。リチウムを全く含まない端組成、つまり  $x=0$ にまで充電されれば容量は  $148\text{mAhg}^{-1}$ となるが実際の電気化学系でここまで引き抜くのは困難であり、実用的な容量は  $130\text{mAhg}^{-1}$ 程度となる。

この系の OCV 曲線で注目されるのは  $x=0.5$ での電位の急峻な変化と、編曲点でもあることである。しかしながらこのような軌道については多くの議論がなされているが、結着はついていない

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の実用容量はLiCoO<sub>2</sub>のそれと比べるとやや小さいのだが、抱負に存在するマンガンをベースとしているためにコスト面の問題が少ない。加えて、安全性にも優れているので電気自動車用の大型のリチウムイオン電池の正極材料の候補として有望視されている。しかしながらサイクル特性は充分とは言えないために実用化の障害となっている。原因については、放電状態で三価のマンガンが豊富になると、電解液に対して多少の溶解性を示すようになるからである。この溶解を防ぐためにマンガン三価の濃度が低い、リチウム過剰の組成を持つスピネル  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  ( $= Li_{8a}(Li_x, Mn_{1-3x}^{III}, Mn_{1+2x}^{IV})_{16d}O_4$ ) の利用が検討されている。ただし、この場合は充電時に酸化されるべき三価のマンガンが  $1-3x$  にまで減少しているために、当然それだけ容量が低くなってしまう。また、マンガンの一部をコバルトやクロムで置換する試みもなされているが、やはり容量の犠牲を伴ってしまう。

### 1.8.3 LiFePO<sub>4</sub> などをはじめとしたオキシ酸塩の正極材料

オキシ酸とは酸素酸とも呼ばれる、中心原子と酸素の共有結合でできた XO<sub>n</sub> の酸素に水素が結合し、その水素が水溶液中で水素イオンに解離して酸性を示すものを指し、硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> やリン酸 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> がその好例である。オキシ酸の塩は独立したアニオンと金属イオンから成るイオン結合性の結晶であるために絶縁性であり、電気化学的には不活性な物質群であると思われていた。しかしながら 1997 年に Goodenough のグループがオリビン構造を持つオキシ酸 LiFePO<sub>4</sub> が電気化学的なりチウムの引き抜きと再挿入の可能な電極活物質であると明らかにした。なお、Goodenough は層状の LiCoO<sub>2</sub> の発見者でもある。

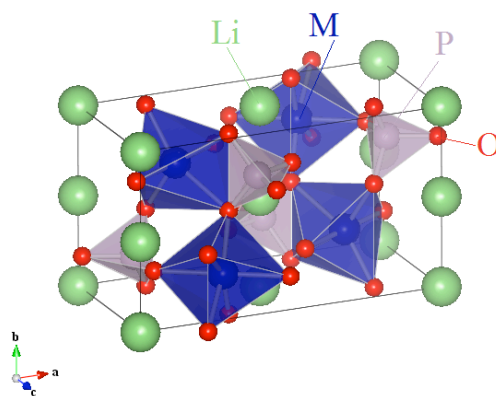


図 15 オリビン

### 1.8.3.1 LiFePO<sub>4</sub>について

この化合物はカンラン石、別名オリビンと同じ結晶構造を取るオキシ酸の一種である。カンラン石は  $M_2SiO_4$  の組成を取り、単斜晶に属する鉱物の総称である。ただし  $M$  はマンガンや鉄などの二価の金属である。配位多面体で捉え直すと、 $XO_4$  の、つまり  $PO_4$  の四面体と  $MO_6$  の、つまり  $FeO_6$  の八面体が連なって、隙間の空間にリチウム原子が一次元の方向に並列している。しかしながら、 $PO_4$  は  $sp^3$  混成の共有結合でできる孤立した原子団であるので、酸素原子で規則正しく空間を満たしておいてから、四配位位置や、六配位位置に金属原子を配置して行くイメージにしにくい構造をしている。 $XO_4$  四面体は全ての頂点を  $MO_6$  八面体と共有しており、一つの稜のみが  $MO_6$  八面体と共有されている。つまり  $XO_4$  の四面体はお互いに連結しておらずに五つの  $MO_6$  八面体に取り囲まれている。一方の  $MO_6$  八面体から眺めてみると、一つの稜が  $XO_4$  四面体と共有、全ての頂点は  $XO_4$  四面体と頂点共有で結合している。

さて構造の話は以上にして、リチウムの抜き差しの反応について話す。LiFePO<sub>4</sub> では、リチウムを引き抜いて行くと四面体と八面体の骨格を保持したままでリチウムの抜けた構造である FePO<sub>4</sub> が生成し、二相共存状態で反応が進行する。このときに両者の対称性が変わらず、充放電の繰り返しによる劣化が小さくなっている。

遷移金属の  $d$  軌道と酸素の  $2p$  軌道によってバンドが形成される他の正極才良と異なり、局在電子系であるために本質的に電子伝導性が低いという特徴を持っている。つまりイオン結合性であるということである。正極の電極電位は電極材料の中のリチウムの化学ポテンシャルで決定されるが、反応に関与している鉄の  $d$  電子のエネルギーは鉄と酸素の共有結合性が小さいために非局在系の鉄酸化物におけるエネルギーと比較して結合性軌道のエネルギー準位が上がり、反結合性軌道が下がる。反応に寄与する反結合性軌道の電子エネルギーの低下は、活物質と電解質の界面での平行の式  $Li^+ + e^- = Li$  における電子の化学ポテンシャルの低下という結果になる。電解質中のリチウムイオンの化学ポテンシャルは変化しないので、結局リチウムの化学ポテンシャルが低くなる。従って、金属リチウムイオンの化学ポテンシャル自体は変化しない。電解質中のリチウムイオンの化学ポテンシャルが変化しないので、リチウムの化学ポテンシャルの方が低下することが分かる。ということは、金属リチウムとの間のリチウムの化学ポテンシャルの差が広がる訳なので、この反応における電位が高くなる。実際 LiFePO<sub>4</sub> の系では、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  のレドックス (RedOx, 酸化還元反応) を利用する非局在電子軌道を持つ材料よりも高い電極電位を持つ ( $Li/Li^+$  に対して 3.5V)。リチウムの  $2s$  軌道から LiFePO<sub>4</sub> の鉄の反結合性軌道に移る際の電子のエネルギーの利得が大きくなるために、リチウムとの電位差が大きくなると考えても良い。このことから、鉄の二価と三価のレドックスであっても遍歴電子系の材料と比べて高電位の材料となっている。



さて OCV 曲線について話す。この OCV 曲線に近い低いレート (C/20) での充放電曲線では、理論容量  $170\text{mAhg}^{-1}$  に近い  $150\text{mAhg}^{-1}$  を叩き出す。両端をのぞき、二層共存系特有の平坦性の高い振舞を示している。

先程述べた電子構造により電子伝導性が極めて低いことに加え、両端をのぞいて二相系のままで電極反応が進行するために、当初は高レートの充放電は困難であると考えられていた。しかし活物質粒子の表面を炭素系の電子導電体でコーティングすると粒子径  $1\mu\text{m}$  を少し下回る程度の物も 10C 程度の高いレートで充放電が可能なが実証されている。絶縁性の二相系がなぜ高レート特性を示すことができるか仮説が立てられているが、今後の研究が待たれている。

### 1.8.3.2 $\text{LiMnPO}_4$ について

この物質も同じくオリビン構造を取る。電極反応が二層共存で進行するのも同様であるが、酸化還元電位は  $\text{LiFePO}_4$  よりも高い 4.1V である。これは  $\text{LiCoO}_2$  とほぼ同レベルで、現状の有機電解液中で使うことのできる高電位正極活物質として期待される。しかし、リチウムの引き抜き・挿入が  $\text{LiFePO}_4$  よりも遥かに困難で、充放電のレート特性に問題がある。これは電子伝導性とリチウムの拡散性（相境界の移動性）が低いからだと考えられている。この問題を解決するために、ナノサイズ微粒子の合成法や炭素による表面皮膜法などが研究されて数 C のレートでの充放電が可能となっている。

実際の図を示すと、放電レート C/10 程度で  $50^\circ\text{C}$  では理論容量に近い数字を維持しており ( $170\text{mAhg}^{-1}$ )、2C という高レートでも 100 程度は維持されている。これは単に粒子のサイズだけではなく、平板状のサンプルの形状も影響していると考えられる。リチウムの脱挿入が ab 面内の相境界で起こり、それが b 方向で飲み早く移動できるとすれば都合が良いからである。

## 第 2 章 バンド計算用ソフトウェア WIEN2k とバンド計算の基礎理論

### 2.1 量子力学の基礎とシュレディンガー方程式

#### 2.1.1 注意<sup>5</sup>

この章で用いられている単位は原子単位系と呼ばれるものである。これは、電子の静止質量  $m_e$ 、電子の電荷の絶対値（電気素量）  $e$ 、プランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割った  $\hbar$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$  の  $4\pi$  倍  $4\pi\epsilon_0$ 、のそれぞれを 1 と置いたものである。

この単位系を用いることによりシュレディンガー方程式やそれらの解が係数の少ない比較的単純な形で表現されるようになる。例えば波動関数が  $e^{ikr}$  の自由電子のエネルギーは  $\hbar^2 k^2 / 2m_e$ 、ではなく  $k^2$  で表されるようになる。

このとき、それらの単位の組み合わせから導出される長さ、時間、エネルギーの単位はそれぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} &= 0.5292 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.5292 \text{ \AA} \\ \frac{\hbar^3}{m_e} \left( \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 &= 2.419 \times 10^{-17} \text{ s} \\ \frac{m_e}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 &= 4.360 \times 10^{-18} \text{ J} = 2.721 \text{ eV}\end{aligned}$$

なお、これらの次元による組み立ての例に漏れず、これらの数値は物理的な意味を持っている（これらは自然単位系と呼ばれ、他にも光速などの物理学の定数を 1 と置いたプランク単位系はプランク長さや時間など、宇宙論や素粒子物理学を論じる際に重要な値を与える）。それぞれが原子の 1s 軌道と密接に関わっており、それぞれ 1s の軌道半径（ボーア半径  $a_0$ ）、1s 電子が持つ回転速度で一原子単位の距離を進むのに要する時間、軌道のエネルギーの絶対値の 2 倍である。ただし、エネルギーの単位については、1s 電子のエネルギーの絶対値を用いることが多い。これは 1Ry(Rydberg)と呼ばれており、具体的な数値は以下のようなになる。

$$\frac{m_e}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 2.180 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.61 \text{ eV}$$

この論文の中では、はじめのうちは  $\hbar$  を用いて記述しているが、自明であるために途中から省略するものとする。

### 2.1.2 量子力学の基礎とシュレディンガー方程式

古典力学においては、外力のない自由空間での自由電子は、質量  $m$  で電荷が  $-e$  の古典的な質点と考えたときには、運動エネルギーは次のように表される。

$$E = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

ここで  $\mathbf{v}$  が電子の速度であり、 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  は電子の運動量を意味している。この電子が陽子のクーロン力 ( $\mathbf{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \hat{\mathbf{r}}$ ) に束縛されていると、電子のポテンシャルは基準点を無限遠に取った場合、

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

となり、力学的エネルギーは次のようになる。

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

(ベクトルの上に $\hat{\phantom{x}}$ がついている場合、これは方向はそのままの単位ベクトルであることを示している)

では、シュレディンガー方程式に話を移そう。

1905年にアインシュタイン A.Einstein<sup>6</sup>は光電効果を観察することで光量子説を唱え、振動数が  $\nu$  の光の量子はエネルギーが  $h\nu$  で運動量は  $h\nu/c = h/\lambda$  を持っているとした (ここで  $c$  は光速、 $\lambda$  は波長である)。

1924年にド・ブロイ L.V. de Broglie<sup>7</sup>は物質もその運動に付随する波を導入し (これを物質波やド・ブロイ波と呼称)、その波長を  $\lambda = h/p$  で与えられるとした。そして、等方・等質の自由空間を運動量  $\mathbf{p}$  で走っている電子の物質波は、伝播方向は運動量ベクトル  $\mathbf{p}$  の方向であり、それに直交する平面上では位相が等しいので平面波  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$  で示される、とした。

ここでこの二者の関係をまとめると、アインシュタインはそれまで波動であるとされて来た光を粒子でもあると主張し、ド・ブロイは逆に粒子の波動性を唱えたことになる。

平面波の位相である  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$  は  $(x, y, z, ict)$  と  $(k_x, k_y, k_z, i\omega/c)$  の内積である。

また、de Broglie の仮定した関係式

$$E = h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar\omega$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

$$\hbar = h/2\pi$$

を用いると、 $(k_x, k_y, k_z, i\omega/c)$  から  $(p_x, p_y, p_z, iE/c)$  が導出される。これは運動量とエネルギーの関係であり矛盾は生じない。そこで自由電子の物質波として平面波を用いても良いのではないかと仮定できる。

ここから、シュレディンガーE.Schrödinger<sup>8</sup>は次のような置き換えを行った。すなわち

$$\mathbf{p} = \tilde{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla \equiv -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

とすることで微分演算子とし、波動関数に作用するものとした。ティルダをつけたのは演算子であることを強調するためであり、 $\nabla$ は偏微分演算子を要素とするベクトル演算子である。平面波  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$  は演算子  $\tilde{\mathbf{p}}$  固有値  $\mathbf{p}$  に対応する固有関数でもある。なぜなら固有値を与えるからである。この平面波は座標  $\mathbf{r}$  と時間  $t$  の関数である。以後、一般に波動関数を  $u(\mathbf{r};t)$  と表現する。ただし  $\varphi$  や  $\psi$  など他の記号も用いることもある。

さて、先程挙げたエネルギーの式について、この演算子で置き換えてやり、波動関数に作用させると以下ようになる。

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)u(\mathbf{r};t) = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)^2 u(\mathbf{r};t) = -\frac{\hbar^2}{2m}u(\mathbf{r};t)$$

ここから、自由電子に対するシュレディンガー方程式が導かれる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r};t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u(\mathbf{r};t)$$

この方程式に、自由電子の波動関数である平面波を代入すると、

$$Ee^{i(k \cdot r - \omega t)} = \frac{p^2}{2m} e^{i(k \cdot r - \omega t)}$$

となり、波動関数に目をつぶれば古典的な関係が再現されている。

このとき、シュレディンガー方程式の解である波動関数は確率振幅とも言われ、これが直接何かの現実の物理用に対応している訳ではないし、実数であるとも限らない。しかし、波動関数の絶対値の自乗は物質の確率密度を与えるものである。

$$|u(r;t)|^2 = u^*(r;t)u(r;t) = \rho(r;t)$$

ただしアスタリスク\*は複素共役を意味している。ここで、絶対値と言うことを考えれば、任意の位相因子  $e^{i\theta}$  を掛けてやっても確率密度は同じ値を与えるので、それは下の状態と同じである。  $\rho(r;t)$  を粒子の存在が定義されている全空間で積分すると 1 にならなければならない。これは単純にあらゆる全ての可能性を足し合わせると 1 にならなければおかしい、というだけのことである。そのため、波動関数には規格化因子

$$\frac{1}{\sqrt{\int_V |u(r;t)|^2 dv}}$$

を乗じておく。先程の式に波動関数の複素共役を掛けて体積  $V$  で積分すると、式は

$$EV = \frac{p^2}{2m} V$$

となり、 $V$  は体積と言うスカラー量なので消去することができて  $E=p^2/2m$  となる。波動関数に予め  $1/\sqrt{V}$  を掛けて規格化しておけば最初からこの式に辿り着ける。また自由空間での運動量  $p$

の波動関数  $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(kr - \omega t)}$  は、自由空間のシュレディンガー方程式の固有値に対応する規格化された固有関数にもなっている。

さて、電子の場合、古典的な時点に対応する内部の自由度も量子化されており、それはスピン角運動量と呼ばれている。それは  $s = m_s \hbar$  として表される。電子の場合はこの値は  $1/2$  か  $-1/2$

だけである。それぞれはアップスピン、ダウンスピンと呼ばれている。自由電子は波数  $k$  とこのスピン量子数  $m_s$  で区別されている。

角速度  $\omega$  やエネルギー  $E$  によっても区別されそうに一見見えるが、自由電子は角速度はエネルギーに関係し、波数ベクトルは運動量に関係する。そして運動エネルギーと運動量も先程の式から対応している。式は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

となり、また

$$E = \hbar\omega$$

も成り立っている。エネルギーと波数ベクトルは二次関数の関係にある。

### 2.1.3 定常状態のシュレディンガー方程式

電子は原子や結晶の中では自由に動くことができず、原子核の正電荷や他の電子も負電荷によって生まれる電場や、その他量子力学的な要請などの様々な外力を受ける。それらを考慮したときに、シュレディンガー方程式は次のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(\mathbf{r};t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} u(\mathbf{r};t) = \tilde{H}u(\mathbf{r};t)$$

$\tilde{H}$  はハミルトニアンやハミルトン演算子と呼ばれ、ポテンシャルが与えられれば定まる。上の式のようにハミルトニアンが空間座標  $\mathbf{r}$  のみで定まり、時間に依存しないときには、波動関数を時間と空間について変数分離して

$$u(\mathbf{r};t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$$

と置くことで、時間のみと空間のみの二つの方程式に分離することができる。このとき、先程の式にこの変数分離した形を代入し、両辺を元の式で除すると、

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \tilde{H}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon$$

となる。ただしこの結果を  $\epsilon$  と置いた。この結果この式から、第一項と第三項、第一項と第二項の組み合わせから

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = \epsilon f(t)$$

$$\hat{H}\psi(r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = \epsilon \psi(r)$$

の時間のみと空間のみの式を導き出すことができる。ただし、どの微分演算子がどの関数に作用するかを注意しなければならない。一般的に変数分離の際に導入する定数を分離定数というが、ここでの  $\epsilon$  はエネルギー固有値  $E$  と呼ばれている。時間に関係のない式は定常状態のシュレディンガー方程式と呼ばれている。本論文では全てこの定常状態を扱っているの、この式について考察することになる。なお、時間に関係する方の式はすぐに解け

$$f(t) = \exp\left(-i\frac{\epsilon}{\hbar}t\right)$$

を与える。これは波動関数の時間に依存する位相因子を与えている。この位相はガウス平面（複素数を表す実軸と虚軸で成り立つ平面）の中を時計回り・角速度  $\omega = \epsilon/\hbar$  で回転している。この式から高エネルギー状態である系ほど回転が速いことを示している。また、この式の絶対値の自乗は常に 1 を与えるので、電子数が時間的に変化することはなく、常に一定であるということを示している。

一方、時間に依存しない定常状態のシュレディンガー方程式はポテンシャルの形が決定することで初めて解くことができる。例えばポテンシャルがゼロの（相互作用のない）自由電子系の場合は

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r}$$

となり規格化された波動関数は

$$u(r;t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k \cdot r - \omega t)}$$

となる。水素原子の場合ポテンシャル  $V(r)$  を決定するのは原子核だけなので容易であるが、多電子原子や結晶中では他の電子の斥力をはじめとした様々な力が働くために複雑な形をしている（また、多体問題は解析的に解くことはできない）。

さて、この時間に依存しない波動関数の解である  $\psi(r)$  が規格化されているとして、左から複素共役  $\psi^*(r)$  を掛けて定義域  $V$  で積分すると

$$\int_V \psi^*(r) \tilde{H}(r) \psi(r) dv = \varepsilon \int_V \psi^*(r) \psi(r) dv = \varepsilon$$

を得る。この式は状態  $\psi$  のエネルギーを与える。このエネルギー  $\varepsilon$  は実数であるため、左辺のエルミート共役（行列だと  $A=A^*$ ）なる。このためハミルトニアンは自己共役である。

#### 2.1.4 完全直交規格関数系

原子や分子、結晶系の状態を決定するシュレディンガー方程式を解く問題は、自己共役な線形演算子であるハミルトニアンの固有値問題である。

$$\tilde{H}\psi = \varepsilon\psi$$

与えられた境界条件のもとで、この方程式が  $\psi \neq 0$  である解（非自明な解）を持つときに、 $\varepsilon$  を  $\tilde{H}$  のエネルギー固有値と呼び、ある固有値  $\varepsilon$  に対する  $\tilde{H}\psi = \varepsilon\psi$  の解全体を  $\varepsilon$  に対応する固有空間と呼ぶ。その個数（次元） $n$  は  $\varepsilon$  の多重度という。 $n=1$  のときには縮退していないと呼び、 $n \geq 2$  のときには縮退しているという。さて、異なる固有値  $\varepsilon_i, \varepsilon_j$  に属する固有関数  $\psi_i(r), \psi_j(r)$  は直交している。つまり

$$\int_V \psi_i^* \psi_j dv = \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

が成立している（ $V$  は関数が成立している全空間）。この  $\delta$  はクロネッカーの  $\delta$  と呼ばれている（数学的な定義をする際などには表記が簡略化されるので何かと便利である）。この式の形は関数の内積と呼ばれ、ベクトルの内積の定義を拡張したものである。また、この定義を満たしている関数の系は直交規格関数系と呼ばれる。



さて、この空間  $V$  の中で定義される任意の関数  $\psi(\mathbf{r})$  は、 $c_i$  を適当な係数としておいた場合に、ある  $\tilde{H}$  の固有関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  の全てを用いた線形結合  $\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r})$  で表すことができる。

このような関数系  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$  は完全直交関数系と呼ばれ、他に次の関係を満たしている。

$$\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

ただし  $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$  の  $\delta(x)$  などはクロネッカーではなくディラックの  $\delta$  関数であり、

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}$$

$$\int \delta(x) dx = 1$$

$$\int f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

などの性質を備えている。

### 2.1.5 固有値問題

ここでは固有値問題は1電子シュレディンガー方程式

$$\tilde{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$$

を解くことであり、これには二種類の方法が考えられる。一つ目が原子構造の計算などに使われる方法である。あるエネルギーの値  $\varepsilon$  について、関数の定義されている全空間  $\mathbf{r}$  にわたり、この式の左辺と右辺を等しくするような波動関数を数値計算で求め、その  $\psi$  が境界条件を満たしているときにそれを解として認める方法である。このとき、解は数の表として得られる。

もう一つの方法は求める波動関数を関数型が分かっている関数の組（基底関数）で展開し、その展開係数を決定することで解を求める方法である。これは実際に WIEN2k で用いられている方法である。今、関数の組  $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$  を基底関数としておいた場合に、求めるべき関数は次のようになる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(\mathbf{r})$$

となる。ここで  $j$  は無限にありうるのだが、現実的には有限の計算となるので  $j=1,2,\dots,N$  とする。この関数を代入すると

$$\tilde{H} \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(\mathbf{r})$$

となる。ハミルトニアンには  $\mathbf{r}$  での微分演算子などが含まれているが、このハミルトニアンをシグマの中に移しても構わない。また係数も微分演算子の影響を受けないのでハミルトニアンの前に移行して書き直すことができる。

$$\sum_{j=1}^N c_j \tilde{H} \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(\mathbf{r})$$

次に両辺の左から複素共役  $\phi_k^*(\mathbf{r})$  を乗じて  $\mathbf{r}$  の定義域で積分すると

$$\sum_{j=1}^N c_j \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \tilde{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \varepsilon \sum_{j=1}^N c_j \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{v}$$

となる。ただし定義域は全空間が基本である。原子の場合は外部の方で波動関数が十分小さな値を取るような十分に大きな領域を取る。結晶の場合は周期境界条件を満たすような結晶一つ分を取る。また、 $\mathbf{k}$  についても  $j$  と同じように 1 から  $N$  の値を取ることになる。基底関数は特に直交規格系ではなくても定義できるが、直交規格系の場合は計算がとても楽になる。

$$\sum_{j=1}^N c_j H_{kj} = \varepsilon \sum_{j=1}^N c_j \delta_{kj}, \quad k = 1, 2, \dots, N$$

$$H_{kj} = \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \tilde{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{v}$$

この式は変形すると

$$\sum_{j=1}^N (H_{kj} - \varepsilon \delta_{kj}) c_j = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N$$

という  $N$  元連立一次方程式である。固有値問題がこの形にまで変形されたことになる。この係数  $c_j$  が全てゼロでももちろん解としては存在するが（すぐに分かるので自明な解という）、波動関数が全てゼロということになってしまい、物理的には何にもない状況を示してしまう。つまり求めている状態ではないということである。これに対して一つ以上の  $c_j$  がゼロでない（非自明な）解を持つ条件を探す。クラマーの定理 Cramer

「 $N$  元連立方程式  $\sum_{j=1}^N a_{ij} x_j = b_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) が根を持つためには係数行列式  $\det|a_{ij}|$  がゼロであってはならない」

より係数を要素とした行列式（係数行列式）の値が

$$\det|H_{kj} - \varepsilon \delta_{kj}| = 0$$

でなければならない。この式から固有値  $\varepsilon$  が  $N$  個導出される。さて、エネルギー固有値  $\varepsilon = \varepsilon_i$  に対応する波動関数を求めるために、固有ベクトル  $c_{ij}$  を求めなければならない。  $N$  元連立方程式においては係数行列式がゼロなので位数  $r$ （行列の列ベクトルの一次独立な物の数）が  $r < N$  なので方程式を一つ減らして（例えば  $k=N$  の場合）、 $N-1$  元の連立方程式とする。続いて、係数の一つを 1 とする。例えば、 $c_{iN} = 1$  とする。すると連立方程式は

$$\sum_{j=1}^{N-1} (H_{kj} - \varepsilon \delta_{kj}) c_{ij} = -H_{kN}, k = 1, 2, \dots, N$$

となるので、これを解けば良いということになる。

しかしながら、まだ位数  $r$  がまだ  $r < N-1$  であり、そのために係数行列式がゼロとなって解が求まらないケースがある。具体的に述べると、それは空間での対称性での相違から固有値  $\varepsilon_i$  の固有関数に絶対に混じって来ない基底関数を用いてしまったケースに生じる。空間対称性がある場合はそれを考慮しなければならない。これは数学の一分野である群論（非常に抽象的であるが広大な分野に応用可能で、その応用は自然界に多数あり、結晶の対称性の分類もこれに属する）により、群の表現として求められている。

この係数が決定されたら、 $c_{iN} = 1$  と置いたことを使って規格化し直さなければならない。規格化条件は正規直交系なので、異なる基底関数同士の内積がゼロになってしまうので、規格化の条件は

$$\sum_{j=1}^N |c'_{ij}|^2 = 1$$

という簡単な形になってしまう。係数  $c_{ij}$  を規格化するためには

$$c'_{ij} = \frac{c_{ij}}{\sqrt{\sum_{l=1}^N |c_{il}|^2}}, \quad j = 1, 2, \dots, N$$

としてやれば良い。この方法はマトリックス法とも呼ばれる。

なお、数学的により厳密な方法は、エネルギーを最小にする変分法を用いる。

$$E[\psi(r)] = \int \psi^* \tilde{H} \psi(r) dv$$

この  $E[\psi(r)]$  のように関数の関数は汎関数と呼ばれている。

変分法についてもう少し具体的に説明すると、次のようになる。まず、シュレディンガー方程式を平均化している。つまり  $\phi^*$  を左から乗じて、全空間で積分している（分母に  $\phi^* \phi$  がないのは、ここでは規格化されていると考えているからである）。ここに、既に求められた最低エネルギーを与える式を与えればそのまま最低エネルギーを与えるが、もしも別の形を代入しかつそれよりも小さなエネルギーを得た場合、そのエネルギーは元々の値よりも厳密なエネルギーに近いはずである。なぜならば基底エネルギーは最低エネルギーであるからである。仮に全ての関数に着いてこの計算を行いその中から最小のエネルギーを与える物を選び出すことができれば基底状態も波動関数も厳密に求めることができる。しかしながら、実際には物理的な考察から考え出した一連の試行関数から  $E$  を計算してその中から基底エネルギーを求めることが行われている。

## 2.2 原子の波動関数

### 2.2.1 原子の波動関数

WIEN2k は結晶の内部の電子状態を計算するためのソフトウェアであり、この原子の状態を計算する訳ではないし、基礎的なことでもあるが、その仮定で球面調和関数などの概念が現れてくるので、触れておくことも有益であると考えられる。

原子や結晶の中の電子状態を決定するためには、定常状態のシュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

を解かなければならない。しかしながら、電子が複数存在する系の中では電子相互間の関係が複雑であるために解くのは容易ではない。そこでまずはもっとも単純な原子である水素原子について述べて行く。

水素原子は質量が電子のおおよそ 1836 倍の +e の電荷を持っている陽子と、そのクーロン引力  $\mathbf{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \hat{\mathbf{r}}$  を受けている -e の電荷を持った電子から成立している。すると電子のポテンシャルは  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$  となるので定常状態のシュレディンガー方程式にこのポテンシャルを代入してやり、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right\} \psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

を数学的に解けば良い（これが解析的に解けるのはポテンシャルが  $1/r$  に比例しているクーロン型だからだ）。ヘリウム以降の全ての原子は、着目している電子以外からの相互作用によるポテンシャルが加わるので、 $\mathbf{V}(\mathbf{r})$  がクーロン型ではなくなってしまう、別の工夫が必要になってくる（多体問題に伴う困難と言うことだ）。ただし、電子一個のみのイオン  $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$  などの場合は電荷こそ異なるものの同じ要領で解析的に解くことができる。これらは一般的に水素様原子と呼ばれている。

この電子状態を式から求めて行く。このポテンシャルは球対称であり原点からの距離  $r$  にのみ依存しているので、直交座標の代わりに極座標を用いる。つまり動径部分  $r$  と角部分  $\theta$  と  $\phi$  に変数分離することができる（それぞれ動径、天頂角、方位角と呼ばれる）。極座標と直交座標の具体的な関係を式で示すと

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

となる。それぞれの定義域は、 $-\infty < x, y, z < +\infty$  となる xyz と異なり、  
 $0 \leq r, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$  である。微分微小体積については

$$dv = dr \cdot r d\theta \cdot r \sin \theta d\phi = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

となり、 $dx dy dz$  のように単純な一定の値ではない（ここでヤコビ行列による変数変換が行われている）。

$$|J| = \begin{vmatrix} \partial x / \partial r & \partial x / \partial \theta & \partial x / \partial \phi \\ \partial y / \partial r & \partial y / \partial \theta & \partial y / \partial \phi \\ \partial z / \partial r & \partial z / \partial \theta & \partial z / \partial \phi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{vmatrix} = r^2 \sin \theta$$

さて、この極座標でシュレディンガー方程式を書き下すと次のようになる。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r})$$

この式を変数分離するために次のように置く。

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

$R(\mathbf{r})$  は動径関数と呼ばれ、角方向には関係が無く動径のみの関数である。 $Y(\theta, \phi)$  は球面調和関数と呼ばれ、原点からの距離には依存しない。この変数分離の式を代入して元の波動関数で割り、ついで  $2mr^2/\hbar^2$  を乗じると

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[ \epsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] = -\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right]$$

を得る。左辺は  $r$  だけ、右辺は  $\theta$  と  $\phi$  だけの関数である。この式の両辺を変数分離定数  $\lambda$  に等しいと置くと（先程  $\epsilon$  に等しいと置いたときと同じ解き方）、左辺からは動径シュレディンガー方程式

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[ \epsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right] \right\} R = \lambda R$$

が得られ、右辺からは角度部分の方程式

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = \lambda Y$$

を得られる。

各部分の波動方程式はポテンシャルを含んでいないのでごく一般的な式であり、解析的にも解かれている。その固有値は  $\lambda = l(l+1)$  であり、固有関数は解析的に求められた球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  である（この具体的な形については後述する）。量子力学において  $l$  は方位量子数や角運動量量子数と呼ばれる非負の整数であり、一方  $m$  は磁気量子数と呼ばれる整数でその範囲は  $-l$  から  $+l$  の  $2l+1$  個の値を取る。

さて、動径部分の波動方程式を解くために、動径関数として  $R(r)$  に  $r$  を掛けた

$$P(r) = rR(r)$$

を用い、変数分離定数  $\lambda = l(l+1)$  を動径シュレディンガー方程式に代入して変形すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 P}{dr^2} + \left\{ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} P = \epsilon P$$

となる。この方程式は、変数が  $r$  のみの一次元方程式であり、次の式の一部

$$V_l(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

の全体をポテンシャルと考えれば、このポテンシャルの中での電子の一次元運動の方程式と全く同じ形をしていると言って良い。第二項は各部分との変数分離をしたために新たに加わった項であり、電子の公転運動の遠心力による遠心ポテンシャルである。

この動径波動関数はラゲール陪多項式  $L_l^m(x)$  を用いて解析的に表現され、原子単位系を用いると次のようになる。

$$R_{nl}(r) = -\frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]}} \left\{ L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n} \right) \right\} \left( \frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}}$$

ただしこのラゲール陪多項式は

$$L_l^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} \left[ e^x \frac{d^l}{dx^l} (x^l e^{-x}) \right]$$

の解である。この式は  $\left( x \frac{d^{k+2}}{dx^{k+2}} + (k+1-x) \frac{d^{k+1}}{dx^{k+1}} + n \frac{d^k}{dx^k} \right) L_n^k(x) = 0$  を満たす多項式でもあり、

これが  $k=0$  を取るときの解  $L_n(x)$  はラゲールの多項式と呼ばれ、次の関係が成り立っている。

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x)$$

さて、ここで採用された解は、他の解とは異なり無限遠で発散しない性質を持ち、きちんと物理的な意味を持っている。

このときに  $n$  は主量子数と呼ばれ、1以上の整数であり（他の値は取ることができない）、1は先程で登場した方位量子数で0から  $n-1$  の値を取る。

これらの軌道には名前がついている。量子数  $n$  についてはそのままの名前を用い、方位量子数  $0, 1, 2, 3, 4, \dots$  については  $s, p, d, f, g, \dots$  と名付ける。それぞれ水素原子からの光のスペクトルの特徴を示す **sharp, principal, diffuse, fundamental** の頭文字であり、 $g$  以降はアルファベット順に名付けられて行く。

主量子数  $n$  が大きくなると関数は外に広がって行き、また節点は  $(n-1)$  個数ある。

この波動関数の群は直交規格系となっており、 $l$  と  $m$  についての直交規格性は球面調和関数にある。また動径は導関数について話すと、それぞれの  $l$  ごとに直交規格系を成している。式で表現すると

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}$$

となる。



この動径波動関数では 1s に対応するのは  $R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-r/a_0}$  である。ただし  $a_0$  は古典的な

水素原子の 1s 軌道半径であり、ボーア半径とも呼ばれるものである。計算をすると密度は原子の中心で最大になるが、距離についての動径密度を求めると、ちょうど  $r = a_0$  で最大値を取る。つまりこの半古典的な考え方は虜私論との対応を持っている。

動径波動関数は  $(n-1)$  個の節点を持ち、球面調和関数は 1 個の節線を持っているので、原子の波動関数は全体としては  $n-1$  個の節面を持つことになる。

シュレディンガー方程式には直接姿を見せないが、電子には古典力学での剛体級の事典に相当するスピン角運動量がある（電子が実際に回転しているのとは異なる）。このスピン運動量  $m_s$  はある方向に対して  $\hbar$  を単位として  $\pm 1/2$  の値しか取ることができず、量子化されている。ある方向とは磁場をかけた時の磁場の無機など取り扱う系によっても異なる。スピンの状態を表すスピン関数を  $\eta_{m_s}(\sigma)$  と表記するとこの関数は  $\pm 1/2$  の値しか取らない。また、空間座標の波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  は変数  $\mathbf{r}$  の連続関数であるが、スピン関数は  $m_s$  の二つの値に対応して  $\pm 1/2$  の値しか取れない。そこでスピン関数についてそれぞれ

$$\begin{cases} \eta_{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\right) = 1, \eta_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \\ \eta_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \eta_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{1}{2}\right) = 1 \end{cases}$$

である。ここで磁場がない場合は二つのスピン状態は縮退している。

$$\sum_{\sigma = \pm \frac{1}{2}} \eta_{m_s}(\sigma) \eta_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s}$$

スピン状態も含めた電子の波動関数は次のように表され

$$\chi_{nlm m_s}(\xi) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \eta_{m_s}(\sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \eta_{m_s}(\sigma)$$

スピン軌道関数と呼ばれている。また変数  $\xi$  はスピン軌道座標と呼ばれている。スピン軌道関数の直交規格系は

$$\int_{\sigma} \chi_{nlm m_s}^*(\mathbf{r}, \sigma) \chi_{n'l' m'_s}(\mathbf{r}, \sigma) dV = \delta_{m m'} \delta_{l l'} \delta_{m m'} \delta_{m_s m'_s}$$

である。

### 2.2.2 球面調和関数

先程も説明したが、一電子シュレディンガー方程式においてポテンシャルが球対称である場合にはその方程式は動径部分と各部分の二つの方程式に変数分離をすることができた。各部分の方程式は（もう一度掲載する）が、

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = \lambda Y$$

のように、ポテンシャルの項目を含んでいないので原子の問題に限らずごく一般的な式であり、解析的に解かれている。固有値が  $\lambda=l(l+1)$ 、固有関数は球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  である。それぞれの量子数の定義域は先程適宜した通りである。

さて、球面調和関数の式の定義はいろいろあるが（例えば、一電子シュレディンガー方程式を解いたときのように、ラプラス方程式  $\nabla^2 = 0$  の三次元の場合である  $\frac{\partial^2 u}{dx^2} + \frac{\partial^2 u}{dy^2} + \frac{\partial^2 u}{dz^2} = 0$  を変数分離する過程から導出するなど）、今回は次の式を採用する。

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}, m \geq 0 \\ \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, m < 0 \end{cases}$$

ここで  $P_l^m(\cos\theta)$  はルジャンドル陪関数である（これはルジャンドル多項式を元に定義されて

いる量である。まず、ルジャンドル多項式はルジャンドルの微分方程式、

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) y' \right] + \nu(\nu+1)y = 0 \text{ において } \nu \text{ が整数の値を取る特別なケース}$$

であり、 $P_n(x) \equiv \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^k x^{n-2k} \frac{(2n-2k)!}{k!(n-k)!(n-2k)!}$ 、 $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dn^n} (x^2-1)^n$  により定義されている。これを元にして

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} (P_l(x))$$

と定義されるのがルジャンドル陪関数  $P_n^m(\xi) \equiv (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_n(\xi)$  である。一般には多項式

の形を取らない。式の  $n$  が次数、 $m$  が位数と呼ばれている。上で示したように球面調和関数とはその中に出てくるほど密接な関係を持っている。)

これらの球面調和関数は完全直交規格関数系を成しているので、直交規格系の性質

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

が成り立ち、また完全系の性質

$$\sum_{lm} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi') = \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi')$$

も同時に成り立っている。

さて、水素原子の場合にはポテンシャルがクーロン型をしているので、軌道のエネルギーは主量子数  $n$  が等しいならば、他の方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$ 、スピン量子数  $m_s$  が異なっていたとしても、全て同じ固有値を持ち、縮退している。確かに動径関数  $R_{nl}(r)$  はたとえ  $n$  が等しくても  $l$  が異なれば全く異なった形状をしている。しかし、クーロン型のポテンシャルさえしていればエネルギーは縮退状態にあるのである。

ところが、より一般的な多原子原子の場合になると、球対称のポテンシャルであったとしても単純なクーロン型とは異なるために、異なった  $l$  を持った軌道には別のエネルギーが対応することになる。言い換えると、縮退が解けたことになる。原子軌道関数は動径関数と球面調和関数を乗じた  $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  であるので、ポテンシャルが球対称であれば軌道のエネルギーは  $r$  の関数である動径関数によってのみ決定され、角度方向の関数の  $m$  には依存しない。つまりこの球対称ポテンシャルの環境の中では  $m$  についての縮退は残っている。この縮退は原子を磁場の中に入れると解けてしまう (実際のところをいうと、電子は電荷を持っており、それが軌道角運動量に従って公転運動をしている以上、電流が渦巻いているのと同じことになり、磁場が発生しているし、同じようにスピンも磁場を発生しているので、これらの磁場同士の相互作用であるスピン・軌道相互作用が存在しているので、磁場の問題は複雑なのであるが、ここではそれには言及しない。実際計算に大きな影響が出てくるのは  $5d$  以降の重い原子の場合である)。

さて、外部磁場の方向を  $z$  軸にとると、同じ  $n$  と  $l$  を持った軌道のエネルギーに磁場によるエネルギー  $\frac{eH}{2m_e c} \hbar m$  が加わり、磁気量子数  $m$  に関する縮退が解ける。ただし  $m_e$  は電子の質量である。

磁気によって縮退が解けるために、このように呼ばれている。

この縮退が解けた理由としては、直接的な原因は  $z$  方向への磁場であるが、より一般的な説明を採用すると、系全体の対称性が落ちて球対称から軸対象になったからである。

原子が結晶を作る際にも同様の現象が起こる。一つの原子がその周囲に隣接する他の原子の位置の対称性によって、縮退が様々な方法で解けることになる。例えば立方体の対称性を持つ場合は立方晶系と呼ばれ、バンド計算の対称となるものが多い。これらの系の中では波動関数は、球面調和関数ではなくその線形結合で作られた立方調和関数であることが多い。

単位胞に原子が一つしかない体心立方構造や、面心立方構造を作っている結晶や、さらにはそれ以外で反転対称性を持っている系では、その反転対称の点を原点に取ることで APW 方程式（後述）を実数だけの式にすることができる。そのためには球面調和関数の式の中に含まれている複素数部分  $e^{\pm im\phi}$  をオイラーの公式の逆

$$\cos m\phi = \frac{1}{2}(e^{im\phi} + e^{-im\phi}), \quad \sin m\phi = \frac{1}{2}(e^{im\phi} - e^{-im\phi})$$

を用いて実数だけの式とすることができる。もし  $m$  がゼロの場合は実数なのでそのまま出良いが、 $m$  がゼロでない整数の値を取っているときには次のようにして新しい球面調和関数を作れば良い。

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{(-1)^m Y_{lm} + Y_{l-m}\}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{(-1)^m Y_{lm} - Y_{l-m}\}$$

ちなみに、球面調和関数の解を図示すると以下の通りである。

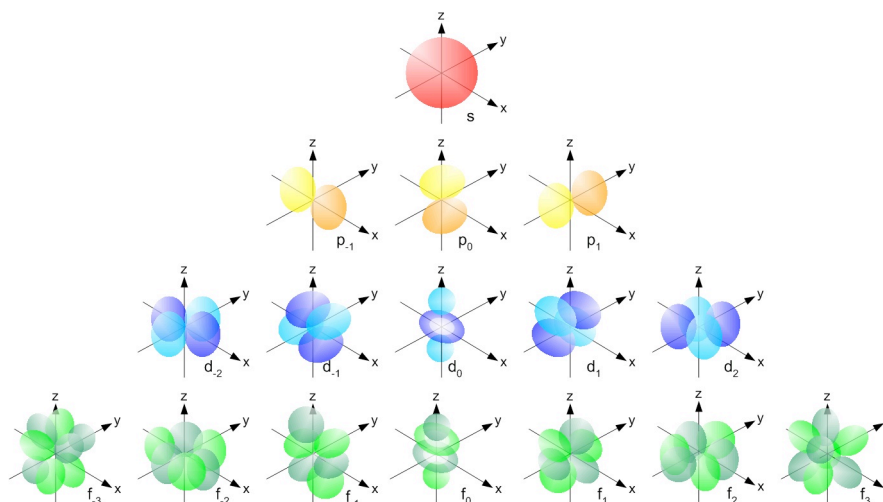


図 16 球面調和関数の解

## 2.3 原子軌道以降のポテンシャルの近似

### 2.3.1 局所密度反関数法

1964年にホーエンベルグ P.Hohenberg<sup>9</sup>とコーン W.Kohn は次のような事実を証明した。

「外部ポテンシャル (例えば原子核によるクーロン・ポテンシャル)  $v(\mathbf{r})$  の中では電子ガス系の (相互作用のない電子の集まり) 基底状態のエネルギー

$$E \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{v} + F[\rho(\mathbf{r})]$$

が電荷密度  $\rho(\mathbf{r})$  で一義的に決まり、かつ正しい基底状態の  $\rho(\mathbf{r})$  に対して  $E$  が最小値を取るようになる汎関数  $F[\rho(\mathbf{r})]$  が存在する」

この式自体は、普遍的なものである。ここより密度汎関数法が発展した。コーンとシャム Sham<sup>10</sup>はこの式を以下のように具体化させることに成功した。

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{v}d\mathbf{v}' + E_{xc}(\rho)$$

ただし、 $T_s[\rho]$ は系の運動エネルギーであり、その次の項は古典的に扱える電子間クーロン・エネルギーである。最後の  $E_{xc}(\rho)$ は交換相関エネルギーである。この交換相関エネルギーが何らかの方法で明らかになれば、 $\int \delta\rho(r)dr = 0$ という条件の下で、 $E$ を  $\rho(r)$  で変分することで、一電子シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho} \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

が得られる。これはコーン・シャム方程式と呼ばれる。

Kohn と Sham はまず電子ガス系の交換エネルギーを求めた。つまり全エネルギーのうちの交換積分の寄与を求めた訳である。

上向きのスピンを考えると次のようになる。

$$\begin{aligned} E_{ex} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_i^*(r_2) \frac{2}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dv_2 dv_1 \\ &= -\frac{1}{2} \int \sum_{i,j} \sum_k \psi_k^*(r_1) \psi_k(r_1) \frac{\int \psi_i^* \psi_j^* \frac{2}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dv_2}{\sum_k \psi_k^*(r_1) \psi_k(r_1)} \\ &= -\frac{1}{2} \int \rho(r_1) \sum_{i,j} \frac{\int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{2}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_1) dv_2}{\sum_k \psi_k^*(r_1) \psi_k(r_1)} dv \\ &= -\frac{1}{2} \int \rho(r_1) U_{ex}(r_1) dv_1 \end{aligned}$$

となる。ここで係数にかかっている 1/2 は  $\sum_{i,j}$  で二重に考えてしまった分を戻すためである。

そして、この  $U_{ex}(r_1)$ は (ハートリー・フォック・スレーターの) 交換ポテンシャルの部分を占有状態で平均したものになっている。電子ガス系で考えると、それはちょうど Slater が求めた  $V_{SL}$  に対応している。従ってスレーターの計算結果 (\*下へ) から

$$E_{ex}(\rho) = \frac{1}{2} \rho 6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \equiv \rho \varepsilon_{ex}(\rho)$$

となる。ただし  $\varepsilon_{ex}(\rho)$  は電子一あたりの交換エネルギーが得られる。これにより、コーン・シャムの交換ポテンシャル  $V_{KS}$  が以下のように導かれる。

$$V_{KS} = \frac{\partial E_{ex}}{\partial \rho} = -\frac{6}{2} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{4}{3} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{2}{3} \cdot 6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{3} V_{SL} = -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}$$

これはスレーターのポテンシャルの  $2/3$  である。これらの相違の起源は一言で説明すると次のようになる。スレーターの交換ポテンシャルは全エネルギーの式を一電子関数で微分をしてからハートリー・フォック法のポテンシャルを求め、それを占有状態に関して平均した値を採用している。一方、コーンとシャムの場合は（トーマス・フェルミ法の流れに沿って）、まず全エネルギーでの段階で平均を取り、続いて電荷密度で微分して交換ポテンシャルとしている。言い換えると、平均と微分の順番により異なった結果を得ているのである。

Slater<sup>11</sup>は Kohn と Sham の論文が出ると、自分の交換ポテンシャルに  $\alpha$  というパラメタを導入し

$$V_{X\alpha} = \alpha V_{SL}$$

各原子について適当な値を用いる方法を提唱した。この方法は  $X\alpha$  法と呼ばれている。

また、E. P. Wigner<sup>12</sup>はスレーター方程式では取り入れることのできない反平衡のスピン電子の相関効果を取り入れている。

さて、これらの  $X\alpha$  法や局所密度汎関数法でのポテンシャルは一電子の自己クーロンを含んだハートリー・ポテンシャルに、原子核の引力などを受け付けない電子ガス系で求められた交換相関ポテンシャルを電荷密度の関数として近似的に付け加えた

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + V_c(r) + V_{xc}(\rho(r))$$

で表現される一電子有効ポテンシャルである。この  $V_c(r)$  は古典的なクーロンポテンシャルである。 $V_{xc}(\rho(r))$  は交換相関ポテンシャルであり、これまでに述べた以外にも近似は色々ある。この局所近似を用いた、一電子有効ポテンシャルが現実の結晶の計算に用いられて、予期以上の成果を出している。

Wien2k では  $V_{xc}$  に局所密度  $\rho(\mathbf{r})$  の勾配から与えられる項を付け加えた GGA (generalized gradient approximation) や、局材電子の自己相関・交換相互作用に対する補正 (+U) なども提案されている。

### 2.3.2 ハートリーの諸近似

ハートリー近似、ハートリー・フォック近似、ハートリー・フォック・スレーター近似について、名称が出て来たのでその原理だけを簡潔に説明しておく。詳細については WIEN2k では直接用いられていないので立ち入らない。

一般に多体電子系の基底状態の波動関数は完全系を作っている任意の一電子波動関数系を用いて作られる系で、線形に展開される。もしもこれを直接多体系のシュレディンガー方程式に代入して答えが求まるのならば良いが、現実的には不可能である。ハートリー近似<sup>13</sup>は、エネルギーの低い方から  $N$  個の一電子スピン軌道関数を選んで乗じ、これを多電子系の波動関数としている、ポテンシャルについては原子核と電子のポテンシャルであり、最も単純化されたポテンシャルである。変分法<sup>14</sup>と電荷密度分布を球対称化する(中心力場近似)ことを駆使して計算を行うが、結局連立の微分積分方程式が出て来てしまうので簡単には解けない。そこでハートリーは逐次近似法を用いて自家無撞着な答えを得ている。しかしこのときにエネルギーの低い  $N$  個から選んだために、パウリの原理の前半「複数の電子が同一の状態を占めることはない」ことを満たしているが、後半の「電子に個別性がない」ことは考慮されていない。

ハートリー・フォック近似<sup>15</sup>では電子の反対称性を導入している。つまり

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

である。具体的には行列式<sup>16</sup>を用いて導入されている。全景のエネルギーの式を立てると新しく交換項というものが現れてくる。これは、係数の交換が起こっているように見えることからこの名前がある。この結果同じスピン同士の間が互いに避け合う効果が導入される(定性的に考えると、これは要するに同じ量子数を持った電子が同じ場所にいることが許されないことに由来している)。しかし逆平衡のスピンが避け合う多体効果が考慮されていない。孤立原子の場合は悪くない近似であるが、他の場合については都合が悪い。なおスピンに動径関数が依存するかしないかで二種の近似がある。

さて、スレーター<sup>17</sup>は交換ポテンシャルが、自由電子系に当てはめてその占有状態の平均を取った場合の値と比べて、電荷密度の  $1/3$  乗に比例することが明らかになった。最終的にはスレーターの交換ポテンシャルは、全エネルギーの式を変分することで交換ポテンシャルを求め、ついで占有状態について平均を取ることで求められている。ポテンシャルの形は結局、電子及び原子核の作るものと、交換項で表されている。



この近似から明らかになるのは、ある着目している電子の周囲から同じスピンを持っている電子の電荷密度が全て排除されており、これを全空間について積分するとちょうど電子一つ分の電荷が排除されていることになる。言い換えると、電荷を引きずりながら動いている（交換ホールとも言う）。これはハートリー・フォックの計算にいれた自分自身の電荷を相殺するものであると考えても良い。

ちなみにスレーターの求めた交換ポテンシャルは次の通り。計算過程は脚注<sup>18</sup>を参照。

$$V_{SL} \equiv V_{ex} = -\frac{3}{\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

## 2.4 結晶系の中の電子

### 2.4.1 自由電子系

ここでは原子ではなく、結晶の中での電子の振舞について考える。

金属結晶では電圧を掛けることで電流が流れるが、これは孤立電子のときには各原子に捉えられていた電子の一部が結晶中を自由に動き回れる電子になっているからである（自由電子）。最も単純なモデルを考えてみる。単純立方格子と言う、立方体の単位胞の中心に原子が一つだけあり、それが三次元の格子状に並んでいると考える。格子定数（格子の間隔・単位胞の稜線の長さ）を  $a$  とし、結晶は  $xyz$  それぞれの方向に  $N_x a$ 、 $N_y a$ 、 $N_z a$  だけ伸びた直方体であるとする。すると体積  $V$  はこの積  $V = N_x N_y N_z a^3$  となる。

今、各原子から一個ずつの電子が結晶中に放出されて電荷を運んで回る伝導電子になっている状況を考える。すると  $N = N_x N_y N_z$  の電子が一価の正イオンが整列した結晶の中を動き回っていることになる。ここでモデルをもっと単純化し、正イオンの代わりに全体として同じ寮の正電荷となるような電荷の分布があり、その系の中を同じだけの負電荷が動き回っていることとする。この電子は電子ガス・モデル、電子気体モデル、ジェリウム・モデルなどと呼ばれている。

さらにより事態を単純化し、電子相互間に作用する多体作用による交換相互作用やクーロンポテンシャルも無視できるとしてしまおう。こうなると電子は系の中を完全に自由に動き回ることができるようになる。これは電子自由気体モデルや空格子モデルと呼ばれている。

先程述べたように、自由電子を記述する波動関数は平面波の  $e^{ik \cdot r}$  であり、その固有エネルギーは運動エネルギーだけで原子単位系で表記した場合  $k^2$  である。最もエネルギーの低い状態は  $k=0$  であり、その状態関数は  $\psi_0(\mathbf{r}) = 1$  である。古典的な状態では  $k$  はあらゆる連続な値を取る

ことができるが、 $\psi_k = e^{ik \cdot r}$  は  $k=0$  の状態と直交していなければならない。この条件から  $k$  は量子化される。具体的には

$$\int_0^{N_x a} \int_0^{N_y a} \int_0^{N_z a} e^{-ik \cdot r} \cdot 1 dx dy dz = 0$$

変数分離することで

$$\int_0^{N_x a} e^{-ik_x x} dx \int_0^{N_y a} e^{-ik_y y} dy \int_0^{N_z a} e^{-ik_z z} dz = 0$$

この式の左辺の  $x$  についての積分は

$$\int_0^{N_x a} e^{-ik_x x} dx = \left[ -\frac{1}{ik_x} e^{-ik_x x} \right]_0^{N_x a} = \frac{i}{k_x} (e^{-ik_x N_x a} - 1)$$

となる。もしもこれがゼロという値を取るならば、 $k_x N_x a = 2\pi m_x$  でなければならない。言い換

えると  $k_x = \frac{2\pi}{N_x a} m_x$  である。ただし  $m_x$  は整数である。さて、ここまでは  $k=0$  の波動関数と直

交することだけが条件として考えられていたので、 $m_x$  が整数ならば  $k_y$  や  $k_z$  は任意の値を取ることができた。しかしながら、等しい  $m_x$  を考慮しても  $k_y=0, k_z=0$  の場合がある。そこで同様のことを考えることができるので結局、

$$k_x = \frac{2\pi}{N_x a} m_x, k_y = \frac{2\pi}{N_y a} m_y, k_z = \frac{2\pi}{N_z a} m_z$$

を得た。変数  $m$  は添字に関わらず整数であり、 $k$  の取りうる値は量子化されている。大きさは無制限であるので波数空間は無限に大きい。この議論は結晶に周期的境界条件（ボルン・フォンカルマンの境界条件ともいう）を課した時の議論と同等である。この境界条件について補足しておく、イオンの正電荷と電子の負電荷が打ち消し合うので（端と端が繋がっているから）、それぞれの電子の受ける古典的なクーロン力は相殺されてしまっている。つまり、電子間の交換相互作用と相関相互作用（平均場近似で近似しきれなかった部分のこと）だけが働いている（そのため、ハートリー・フォック法や局所密度汎関数法などの多体効果を議論する際にも用いられる）。

このようにして定められた異なった  $k$  を持っている固有関数は互いに直交しており、規格化因子のついた形

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

は自由電子の直交規格関数系を作っている。

さて、この波数ベクトル空間内では  $\mathbf{k}$  は量子化された値しか取ることができないので、固有状態となる波数ベクトルは、波数ベクトル空間での体積

$$\Delta V_k = \frac{2\pi}{N_x a} \frac{2\pi}{N_y a} \frac{2\pi}{N_z a} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

あたり一点あることになる。これは固有状態一つ分に割り当てられた体積であると解釈することができる。そこで、この  $\mathbf{k}$  空間での和を積分に置き換えると

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \Delta V_k = \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

となるために一般的に次のような置き換えが良く用いられる

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d\mathbf{k}$$

エネルギーが  $E$  と  $E+\Delta E$  の間にある固有状態の数  $\Delta N$  を  $\Delta E$  で割った単位エネルギーの状態数  $N(E)=\Delta N/\Delta E$  を状態密度という。この値を具体的に求めてみる。例えば自由電子系だと、 $E=k^2$  であるために、エネルギーは  $\mathbf{k}$  の方向に依存しない。そこで、エネルギーが  $E$  から  $E+\Delta E$  までの間の球殻のエネルギー状態の個数を求めれば良い

$$\Delta E = (k + \Delta k)^2 - k^2 \approx 2k\Delta k$$

$k$  から  $k+\Delta k$  の球殻の体積は

$$\Delta \Omega = \frac{4\pi}{3} (k + \Delta k)^3 - \frac{4\pi}{3} k^3 \approx 4\pi k^2 \Delta k$$

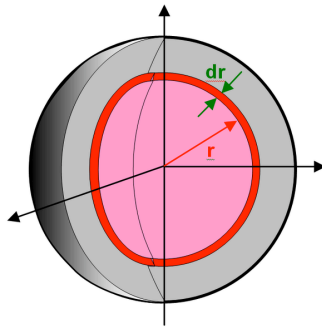


図 17 球面積分

$\Delta\Omega$  中の固有状態の数は、スピンまで考慮すると一つの  $k$  点に二つの状態があるので二倍して

$$\Delta N = 2 \frac{\Delta\Omega}{\Delta V_k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \Delta k = \frac{V}{\pi^2} k^2 \Delta k$$

そして、状態密度は最終的に

$$N(E) = \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{V}{2\pi^2} k = \frac{V}{2\pi^2} \sqrt{E} \quad (= 4\pi \sqrt{E})$$

となる。この括弧の中はエネルギーの単位を  $(2\pi/a)^2 Ry$  とした場合の原子一個あたりの値である。この式の形から横軸にエネルギーを取り縦軸に状態密度を取ると、放物線を横にしたグラフとなる。

#### 2.4.2 フェルミレベル。

さて、これらの状態密度のうちどこまでが電子に占有されているかについて検討する。このとき、この最高エネルギーのことをフェルミ・エネルギーやフェルミ・レベルと呼び、しばしば  $E_F$  と表されている。

さて、今回考察の対象にしているのは一原子辺り電子を一つ放出した系であるので、電子の総数は  $N=N_x N_y N_z \times 1$  である。そこで先程の式を  $E_F$  まで積分して、

$$\int_0^{E_F} N(E) dE = \frac{V}{3\pi^2} E_F^{\frac{3}{2}} = N$$

これをフェルミエネルギーの式に書き直すと

$$E_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{a^3} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = (3\pi^2 \rho)^{\frac{2}{3}}$$

ただし  $\rho=N/V$  であり、この系の電荷密度なのである。つまり、フェルミエネルギーは結晶の大きさに依存しない値を取ることが分かった。つまり、どのような大きさの直方体であっても構わないし、またどのような形状をしていても構わないことが示された。例えば体積を二倍しても電子数も二倍になるし、半分であれ他の倍率であれ同じことである。逆に、状態密度は体積に比例するために、単位を原子一つあたりなどという風に決める必要がある。

放出される電子の数が原子辺り  $n$  個のケースを考えると電子の数が  $nN$  に変わるだけである

ので、 $E_F = (1/a^3)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$  となる。対応する波数ベクトルの大きさは

$k_F = (1/a)(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$  となる。これはフェルミ波数と呼ばれており、これらかも止められる運動量  $p_F = \hbar k_F$  はフェルミ運動量と呼ばれている。

普通の金属については、おおよそ  $\rho \sim 10^{28} \text{m}^{-3}$  程度で、 $k_F \sim 10^{10} \text{m}^{-1} \sim 1 \text{a.u.}$ 、 $E_F \sim 1.0 \text{Ry}$  程度である。

二次元や一次元のケースについても同様にすれば容易に結果を得ることができる。

### 2.4.3 結晶ポテンシャル

前の章ではポテンシャルのない空格子モデルで考えていたが、今度は周期性を持ったポテンシャルを導入することを考えてみる。すると一電子シュレディンガー方程式は次のようになる。

$$\tilde{H}(r)\psi(r) = [-\nabla^2 + V(r)]\psi(r) = \varepsilon\psi(r)$$

ここでポテンシャルをゼロとすれば空格子モデルに他ならない。この結果については前の章を参照していただきたい。さて、そこで用いられた平面波は直交規格性を持っているので上の式を解く場合の基底関数として用いることができる。そこで求めるべき関数を平面波で展開し

$$\psi(r) = \sum_i c_i \phi_{k_i}(r)$$

係数を決定することとする。シュレディンガー方程式に代入すると

$$\sum_i c_i \tilde{H}(r) \phi_{k_i}(r) = \varepsilon \sum_i c_i \phi_{k_i}(r)$$

という結果を得る。以前用いたマトリックス法により、両辺から  $\phi_{k_j}^*$  を乗じて体積で積分し、直交規格性を用いると

$$\sum_i c_i \int_V \phi_{k_j}^* \tilde{H} \phi_{k_j} dv = \varepsilon \sum_i c_i \int_V \phi_{k_j}^* \phi_{k_j} dv = c_j \varepsilon$$

を得る。この  $k_j$  はあらゆる  $k_i$  に変えることができるので、上の式は次のように置いて

$$H_{ji} = \int_V \phi_{k_j}^* \tilde{H} \phi_{k_i} dv$$

$$\sum_i (H_{ji} - \varepsilon \delta_{ji}) c_i = 0, \quad j=1,2,\dots$$

と簡略化することができる。

これは、 $c_i$  を未知数とした場合の定数項がゼロである連立一次方程式である。添字  $ij$  はいくらでも大きくすることが可能であるが、実際は  $|k_i|$  の小さい方から取り、ある所で打ち切らねばならない。どこまでも延々と計算を行うわけにはいかないからだ。さて、この解が全てゼロとなるケースも考えられるが、これは物理的に意味がある解ではないので、それ以外の解を求めることになる。つまり、先程述べたように

$$\det |H_{ji} - \varepsilon \delta_{ji}| \equiv \begin{vmatrix} H_{jj} - \varepsilon & H_{ji} & \dots \\ H_{ij} & H_{ii} - \varepsilon & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

これは先程の章の式と同じ形をしている。

ここでポテンシャルを仮にゼロとおくと、式は

$$H_{ji} = \int_V \phi_{k_j}^* (-\nabla^2) \phi_{k_i} dv = \frac{1}{V} \int_V k_i^2 e^{i(k_i - k_j)r} dv = k_i^2 \delta_{ji}$$

つまり、行列要素の非対角要素は全てゼロとなるために、対角要素の積だけが残る。

$$\det |H_{ji} - \varepsilon \delta_{ji}| = \prod_i (k_i^2 - \varepsilon) = 0$$

つまり、固有エネルギーが  $\varepsilon_i = k_i^2$  と求められる。このとき、連立方程式の一つ一つの式がそれぞれ独立な方程式になってしまうために、それぞれの固有ベクトルが  $c_j=1$  でそれ以外の値  $c_i=0$  になっている。言い換えれば全ての固有関数は一つの平面波となり、(あたりまえであるが) 結局空格子モデルと同じことになる。

さて、本題である周期性ポテンシャルのあるケースを考えると、

$$H_{ji} = \int_V \phi_{k_j}^* (-\nabla^2) \phi_{k_i} dv = \frac{1}{V} \int_V k_i^2 e^{i(k_i - k_j)r} dv = k_i^2 \delta_{ji}$$

すると行列式は

$$\det |H_{ji} - \varepsilon \delta_{ji}| \equiv \begin{vmatrix} H_{jj} + V_{jj} - \varepsilon & V_{ji} & \dots \\ V_{ij} & H_{ii} + V_{ii} - \varepsilon & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

のようになり、非対角要素が次のような形で残る。

$$V_{ji} = \frac{1}{V} \int_V V(r) e^{i(k_i - k_j)r} dv$$

ポテンシャルには周期性  $V(r + R_n) = V(r)$  が存在するために、 $R_n$  を利用して単位胞ごとの積分の和の形を取るようにすると、

$$\begin{aligned} V_{ji} &= \frac{1}{V} \sum_n \int_V V(r + R_n) e^{i(k_i + k_j)(r + R_n)} dv \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) e^{i(k_i - k_j)r} dv \times \frac{1}{N} \sum_n e^{i(k_i - k_j)R_n} \end{aligned}$$

となる。ただし、 $N = N_x N_y N_z$  であり、 $\Omega$  は単位胞であるために  $V = N\Omega$  が成り立っている。

右辺の  $\sum$  はあらゆる  $n$  について  $e^{i(k_i - k_j)R_n}$  が 1 になるとわが  $N$  になるが、そうでないケースの場合相殺し合ってゼロになってしまう。

したがって、あらゆる  $R_n$  について  $(k_i - k_j) \cdot R_n = 2\pi \times \text{整数}$  のある組み合わせでのみ  $V_{ji}$  がゼロではなく、

$$V_{ji} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) e^{i(k_i - k_j)r} dv$$

という値を持つ。このとき、 $(k_i - k_j)$  を  $K$  と置いてやれば、逆格子を考えたときの  $K \cdot R_n = 2\pi \times \text{整数}$  の関係が成り立つ。 $R_n$  と  $K$  は対等であるために、 $R_n$  を固定して考えれば、 $K$  が格子を作っていると考えることができる。これを  $K_m = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$  と書く。これは逆格子で、波数ベクトル空間に定義される格子であり、 $m$  で区別されている。逆格子空間は結晶のように有限ではないので、無限の広がりを持っている。

さて、 $V_{ji}$  が非ゼロとなる組み合わせのとき、 $k_i = k_j + K_m$  と書き直すことができる。 $K_m$  は無限にあるために、 $k_j$  に対してこの条件を満たす  $k_i$  も無数にあるということになる。その中で、逆格子空間の中で原点に最も近い  $k_1$  を基本として採用する。これは第一ブリュアンゾーンに含まれている。もう一つここに入っている  $k_2$  を考える。どちらも第一ブリュアンゾーンに入っているために、 $k_2 - k_1 = K$  となることは、 $K$  が逆格子であるために有り得ない。それ故に、非対角要素のうち、第一ブリュアンゾーンの中にある一つの点  $k_1$  と任意の逆格子点  $K_m$  を加えた  $k_{1m} = k_1 + K_m$  の作る非対角要素のみが非ゼロであり、他の点  $k_2$  やそれに任意の逆格子点を加えた  $k_{2m} = k_2 + K_m$  は全てゼロとなる。それで係数の行列式は

$$\begin{aligned} \det |H_{ji} - \varepsilon \delta_{ji}| &= \begin{vmatrix} H_{11} & V_{11m} & \cdots \\ V_{1m1} & H_{1m1m} - \varepsilon & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} H_{22} & V_{22m'} & \cdots \\ V_{2m'2} & H_{2m'2m} - \varepsilon & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \\ &= 0 \end{aligned}$$

となる。

第一ブリュアンゾーンの中の  $k$  点ごとの小さな行列式の積となる。その行列式の個数は  $k$  点

の数（つまり、結晶中の格子点の数と同じ  $N$ ）である。しかし、それぞれの行列式の次元は逆格子点  $K_m$  と同じ数なので無限大である。実際の APW 法などの計算では、単位胞の原子数に 20 から 50 をかけた数程度で打ち切ることができる。

さて、行列式が無事に分解されたので、基底となる波動関数は

$$\begin{cases} \psi_{k_1}(r) = \sum_m c_{k_1+K_m} \phi_{k_1+K_m}(r) \\ \psi_{k_2}(r) = \sum_m c_{k_2+K_m} \phi_{k_2+K_m}(r) \\ \vdots = \vdots \end{cases}$$

のように、それぞれブリュアンゾーンの中の点  $k_1, k_2$  ごとに分けられる。ここで  $m$  での和は、逆格子ベクトルについてのみ取れば良い。波動関数  $\psi_{k_1}, \psi_{k_2}$  などは第一ブリュアンゾーン内部の  $k$

点の数  $N$  だけ存在することになる。自由電子系でのエネルギー曲線は  $E(k) = |k|^2$  と表された連続関数だった。他方、このケースはそれぞれの  $k$  点ごとに分けられて、とびとびの値となる。しかし現実的には、 $N \rightarrow \infty$  とすることで、事実上連続となる。バンド計算では大抵の場合、実際には数十から数百程度の計算で済ませることが多い。

今までの計算で現れた  $V_{ji}$  は結晶ポテンシャルのフーリエ級数（もちろん、波数ごとの成分に分ける計算）であり、 $k_j - k_i = K$  とすると、

$$V_{ji} = \frac{1}{\Omega} \int_V V(r) e^{-iK \cdot r} dv = V_K$$

となり、これは  $V(r)$  のフーリエ級数  $V_K$  に等しい。ゼロでない  $K$  に関する  $V_K$  の値が全てゼロの場合、空格子の場合と同じ式が成立し、固有関数はそれぞれの基底関数一つずつとなり、関数の混合は生じない。しかし、 $V_K$  がわずかに非ゼロの値を持てば、非対角要素のために、 $k_j = k_i \pm K$  の波と  $k_i$  の波のわずかな混合が見られる。 $V_K$  が大きくなればなるほど、空格子モデルから相違して行くことになる。

#### 2.4.4 ほとんど自由な電子系

結晶ポテンシャルのフーリエ係数は先程述べたように逆格子空間で格子を形成する点  $K_m$  でのみ値を持ち、固有方程式では第一ブリュアンゾーン内部のそれぞれの  $k$  点について別々になるために、問題が簡単になった。この章では  $V_K$  が小さい場合に（ほとんど自由な電子系の場合に）エネルギーバンドが作られる過程を述べ、それから結晶の中での電子の動きについても少し述べる。



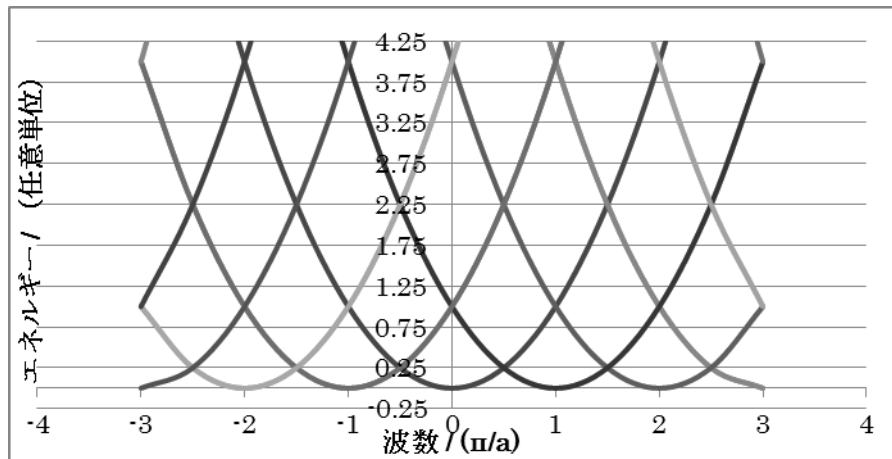


図 18 1次元周期ポテンシャル

事態を単純にするために、一次元格子を考える。今回は逆格子点を  $K_{-3}, K_{-2}, K_{-1}, K_0, K_1, K_2, K_3$  のみを採用する。ここで、逆格子の数値に  $2\pi/a$  がついていない場合は、これを単位としており、省略されているものとする。こうなると逆格子の間隔は 1 となり、第一ブリュアンゾーンは  $[-1/2, 1/2]$  となる。その中で着目する波数を  $k$  とおくと、七つの逆格子点を  $k$  に加えた波数の波から作られる波動関数は先程求めた

$$\begin{cases} \psi_{k_1}(r) = \sum_m c_{k_1+K_m} \phi_{k_1+K_m}(r) \\ \psi_{k_2}(r) = \sum_m c_{k_2+K_{m'}} \phi_{k_2+K_{m'}}(r) \\ \vdots = \vdots \end{cases}$$

の形をしている。右辺にある基底関数はこの場合  $\phi_{k+K_m}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(k+K_m)r}$  という形になり、 $a=1$  とすると波動関数は最終的には

$$\psi_k(r) = \sum_{m=-3}^3 c_{k+K_m} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(k+K_m)r}$$

の形となる。この波動関数を用いて作られる行列式の行列要素は、一次元の形の

$H_{m'm} = (k + K_m)^2 \delta_{m'm} + V_{m'm}$  となる。従って、行列式は

$$\begin{pmatrix}
(k+K_{-3})^2 + V_0 - \varepsilon & V_1 & V_2 & V_3 \\
V_{-1} & (k+K_{-2})^2 + V_0 - \varepsilon & V_1 & V_2 \\
V_{-2} & V_{-1} & (k+K_{-2})^2 + V_0 - \varepsilon & V_1 \\
V_{-3} & V_{-2} & V_{-1} & (k+K_{-2})^2 + V_0 - \varepsilon \\
V_{-4} & V_{-3} & V_{-2} & V_{-1} \\
V_{-5} & V_{-4} & V_{-3} & V_{-2} \\
V_{-6} & V_{-5} & V_{-4} & V_{-3}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
V_4 & V_5 & V_6 \\
V_3 & V_4 & V_5 \\
V_2 & V_3 & V_4 \\
V_1 & V_2 & V_3 \\
(k+K_1)^2 + V_0 - \varepsilon & V_1 & V_2 \\
V_{-1} & (k+K_2)^2 + V_0 - \varepsilon & V_1 \\
V_{-2} & V_{-1} & (k+K_3)^2 + V_0 - \varepsilon
\end{pmatrix} = 0$$

の形を取る。それぞれの  $V_p$  は  $k_i = k + K_m$  で  $k_j = k + K_{m'}$  となるので、書き直して

$$V_p = V_{ji} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) e^{i(k_i - k_j)r} dr = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) e^{-i(K_{m'} - K_m)r} dr$$

ここで  $V_p$  は現在検討しているポテンシャルのフーリエ級数であると言える。言い換えると

$$V_p = V_{-p} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) e^{\pm ipr} dr = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) \cos pr dr$$

ただし  $p = K_m - K_{m'}$  である。ポテンシャルの  $V(r)$  は偶関数であるために、 $V_p$  と  $V_{-p}$  は等しい。さてこれ以後、エネルギーの原点をポテンシャルの平均値である  $V_0$  にずらし、煩雑さを避ける。ポテンシャル  $V(r)$  は原子の位置の周りで大きなマイナスの値を取るために  $V_p$  もマイナスの値を取る。もし、あらゆる  $p$  について  $|V_p| \ll 1$  であるならば、この系はほとんど自由な電子系と呼ばれる。特にこれがゼロの値を取るケースでは

$$\left\{ (k-3)^2 - \varepsilon \right\} \left\{ (k-2)^2 - \varepsilon \right\} \left\{ (k-1)^2 - \varepsilon \right\} \cdots \left\{ (k-3)^2 + \varepsilon \right\} = 0$$

となり、これは空格子と同じ状況であると言える。この式から空格子モデルのエネルギー曲線が得られる。 $E(k)$ は多価関数である。ブリュアンゾーンを第一に限ると、グラフは折り返される。下から第一バンド、第二バンド.....と呼ばれている。

では次に、 $|V_1| \ll 1$ であり、それ以外のポテンシャルが  $V_p \equiv 0$  である場合を考える。この場合  $0 \leq k \leq 1/2$ の領域で、第一、第二のバンドを議論するには  $K_0$  と  $K_1$  の波について考えるだけで充分である。なので行列式は

$$\begin{vmatrix} (k-1)^2 - \varepsilon & V_1 \\ V_1 & k^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

を考えれば充分。これを解くと二つの固有エネルギーが求まる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} \{k^2 + (k+1)^2\} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\{k^2 - (k-1)^2\}^2 + 4V_1^2} \\ &= \frac{1}{2} \{k^2 + (k+1)^2\} \pm \frac{1}{2} \{k^2 - (k-1)^2\} \sqrt{1 + \left(\frac{2V_1}{2k-1}\right)^2} \end{aligned}$$

ここで  $k$  が  $1/2$  に十分に近くない場合には、 $\left(\frac{2V_1}{2k-1}\right)$  が小さくなるので、固有エネルギーと固有関数は

$$\begin{aligned} \varepsilon = k^2; \psi_k(r) &= \sqrt{\frac{1}{N}} e^{ikr} \\ \varepsilon = (k-1)^2; \psi_k(r) &= \sqrt{\frac{1}{N}} e^{ikr} \end{aligned}$$

となり、ポテンシャル  $V_1$  の影響はない。一方、 $k=1/2$  のブリュアンゾーンの境界付近になると、 $\varepsilon$  の式は

$$\varepsilon = \frac{1}{4} + \delta_k \pm \sqrt{V_1^2 + \delta_k} \approx \frac{1}{4} \pm |V_1| + \delta_k^2 \left(1 \pm \frac{1}{2|V_1|}\right)$$

となる。つまりブリュアンゾーンの境界付近、つまり  $\delta_k = 0$  の近辺では  $\delta k$  の二次関数の形になり、エネルギーの低いバンドは上に凸、高いバンドは下に凸という形になる。また、エネルギー曲線の勾配は  $k=1/2$  でゼロとなる。

特にこの点では波動関数の係数である  $c_k, c_{k-1}$  は  $c_{\frac{1}{2}}, c_{-\frac{1}{2}}$  となるため解くべき連立方程式は次の値を得る。

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{4} - \varepsilon\right)c_{\frac{1}{2}} + V_1 c_{-\frac{1}{2}} = 0 \\ V_1 c_{\frac{1}{2}} + \left(\frac{1}{4} - \varepsilon\right)c_{-\frac{1}{2}} = 0 \end{cases}$$

これを解けば  $c_{-\frac{1}{2}} = \pm \frac{|V_1|}{V_1} c_{\frac{1}{2}}$  という式を得る。規格化して  $c_{\frac{1}{2}} = 1/\sqrt{2}$  を得る。つまり、二つの固

有値の  $(\varepsilon_s, \varepsilon_p)$  の差分は  $2|V_1|$  となり、それぞれに対応する固有関数は

$$\begin{aligned} \varepsilon_s = k^2 + V_1, \psi_s(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{ikr} + e^{-ikr}) = \sqrt{\frac{2}{N}} \cos kr, \\ \varepsilon_p = k^2 - V_1, \psi_p(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{ikr} - e^{-ikr}) = i\sqrt{\frac{2}{N}} \sin kr, \end{aligned}$$

となり、 $\cos$  型と  $\sin$  型で表現される。この  $\cos$  型は原点について偶関数であるので、原子の波動関数と対比して  $s$  状態と呼ばれている。奇関数である  $\sin$  型は同様にして  $p$  状態と言われる  $\sin$  型の関数には虚数単位  $i$  がかかっているが、これは波動関数の位相であるので  $(-i)$  を乗じて取り去ることができる。これらから、 $k=1/2$  では波動関数が指数関数型ではなく三角関数型になっていると言える。これは  $k$  がちょうどブリュアンゾーンの端の大きさになると X 線回折のブラッグ反射（結晶に入射した X 線が反射光と強め合ったり  $2d \sin \theta = n\lambda$  弱め合ったりする現象）と同様のことが起こる。つまり  $e^{ikr}$  と  $e^{-ikr}$  が重なり合って三角関数型を作り出すのである。同様のことが曲線が交差しているすべての点で起こり、それがギャップを生じる。例えば曲線  $k^2, (k + K_2)^2$  が交わっている  $k=1$  では二つのレベルは  $2|V_2|$  だけ分離する。ここで  $k=1/2$  の点ばかりでなく一般的に  $k=n/2$  の点では  $E(k)$  曲線にバンドギャップが生じる。つまり  $n=0$  以外の点では全てブリュアンゾーンの端になっている。

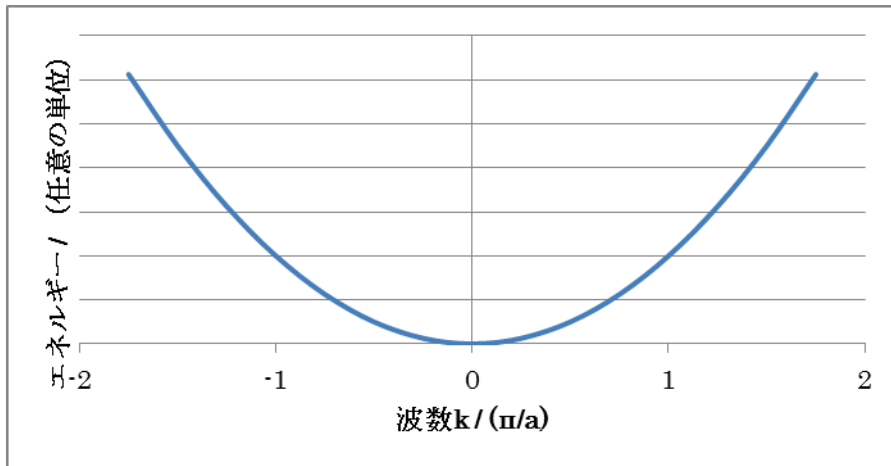


図 19 拡張ゾーン

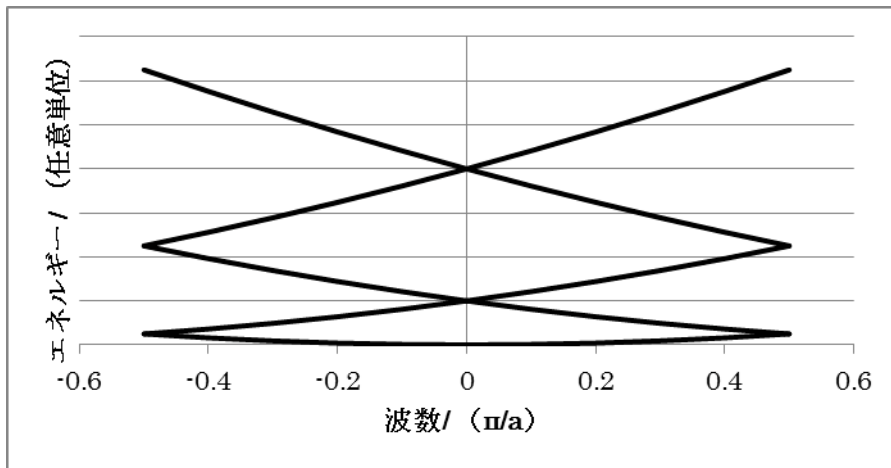


図 20 還元ゾーン

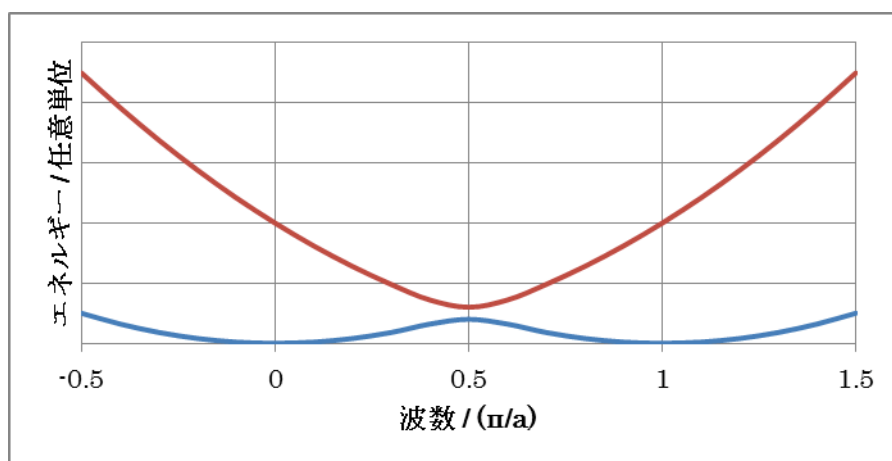


図 21 バンドギャップ

この曲線は下から順に第一バンド、第二バンド.....と呼ばれる。同じ曲線が繰り返して描かれるこの形式は周期ゾーン形式と呼ばれている。これは結晶をウィグナー・ザイツ胞（原子などある点同士の中点となる面で囲まれた部分）で周期的に埋め尽くすように逆格子空間を第一ブリュアンゾーンで埋め尽くした形式である。また、元来の自由電子の二次曲線がポテンシャルによって修正されたという風に考えるとところどころ変化を被った二次関数の形になる。これは拡張ゾーン形式と呼ばれる。逆に先程の方法を還元ゾーン形式と呼ぶ。全てを第一ブリュアンゾーンに還元したことからそう名付けられた。この拡張ゾーン形式で  $-1 \leq k \leq -1/2, 1/2 \leq k \leq 1$  のゾーンのことを第二ブリュアンゾーンと呼び、第三以降のバンド、ブリュアンゾーンも同様に定義してゆける。



図 22 ウィグナー・ザイツ胞

波動関数の様子は次のようになる。波数  $k=0$  とそれに混じる  $K_m$  の点の、第一から第四のバンドの波動関数の係数をまとめると次のようになる。第一バンドは  $m=0$  の波  $e^{i(k+K_0)r}$  の係数がほぼ 1 でそれ以外の  $m=1$  や  $m=-1$  の係数が極めて小さく、波の混合がほとんどない。第二バンドの  $k=0$  では、 $m=0$  の波の係数はとても小さく、 $m=1$  と  $m=-1$  の係数がそれぞれ  $1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}$  であり、波動の形は  $\sqrt{2} \cos K_1 r$  となる。第三バンドでの  $k=0$  では  $m=-1, 1$  がそれぞれ係数  $-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}$  となり波は  $\sqrt{2} \sin K_1 r$  の形である。これらの波は定在波の形をしている。波数  $k=1/2$  に第一バンドは  $\sqrt{2} \cos kr$  第二バンドは  $\sqrt{2} \sin kr$  であるこのことから  $k=0$  ( $\Gamma$  点) と  $k=\pm 1/2$  ( $X$  点) においては固有関数が  $\cos$  関数と  $\sin$  関数になっていることが分かる。

さて、これまではシュレディンガー方程式を解く際に求めるべき関数の式の基底関数を  $\phi_k(r)$  として指数関数型の平面波の式を用いて解いて来た。 $k=1/2$  の点において基底関数として二つの固有関数を用いると

$$\begin{vmatrix} k^2 + V_1 - \varepsilon & 0 \\ 0 & k^2 - V_1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

となり、非対角項がゼロとなった対角行列となる。なぜならば  $2 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \cos kr V(r) \sin kr dr$  で表されるべき非対角要素は原点に対して対称なポテンシャル  $V(r)$  と偶関数の  $\cos kr$  と奇関数の  $\sin kr$  の積の積分なので全体として奇関数であり、それを左右対称な領域で積分するのでゼロになってしまう。ここで最初に用いた基底関数の  $1/\sqrt{N} e^{ikr}$  に対してポテンシャルの持つ対称性に従って反転対称操作を施した結果得られる  $1/\sqrt{N} e^{-ikr}$  ( $= 1/\sqrt{N} e^{i(k+K_{-1})r}$ ) が同様に最初に用いた基底関数の一つであるために、この二つの平面波で表現される基底関数に変わって  $\sqrt{2/N} \cos kr, \sqrt{2/N} \sin kr$  を基底関数とすることができる。同様の理屈で波数ベクトルが  $k + K_1$  である平面波は  $k + K_{-2}$  の平面波と、 $k + K_2$  は  $k + K_{-3}$  と組み合わせることで  $\cos$  型、 $\sin$  型を作ることができる。

以上のことから  $k=1/2$  の点においてはこの行列式を作る時の基底関数として指数関数の代わりに三角関数を用いることができる。つまり  $\cos$  型の関数としては

$\sqrt{2/N} \cos(kr), \sqrt{2/N} \cos\{(k + K_1)r\}, \sqrt{2/N} \cos\{(k + K_2)r\}$ の三つがあり、sin 型の関数としては  $\sqrt{2/N} \sin(kr), \sqrt{2/N} \sin\{(k + K_1)r\}, \sqrt{2/N} \sin\{(k + K_2)r\}$ の三つがある。ここでは  $K_3$  と組む  $K_4$  を考慮していないので  $K_3$  の波は使えず、基底関数は六つということになる。ここで  $k=0$  の点においても、基底をする指数関数に反転対称操作を施すとやはり基底とする指数関数になる。 $K_0$  はそのまま変わりが無いが、一般的に  $K_m$  は  $K_{-m}$  となるために、この点では cos 型の関数としては  $1/\sqrt{N} \cos K_0 r = 1/\sqrt{N} e^{iK_0 r}, 1/\sqrt{N} \cos K_m r = 1/\sqrt{N} (e^{iK_m r} + e^{-iK_m r})$  であるために、次の  $1/\sqrt{N} \cos K_0 r, \sqrt{2/N} \cos K_1 r, \sqrt{2/N} \cos K_2 r, \sqrt{2/N} \cos K_3 r$  の4つの cos 型があり、また  $\sqrt{2/N} \sin K_m r = 1/(\sqrt{2Ni}) (e^{iK_m r} - e^{-iK_m r})$  であるために  $\sqrt{2/N} \sin K_1 r, \sqrt{2/N} \sin K_2 r, \sqrt{2/N} \sin K_3 r$  の三つの sin 型がある。これらの三角関数形の波を  $k=0$  で基底関数とすると、波動関数は

$$\psi_0(r) = c_0 \frac{1}{\sqrt{N}} \cos K_0 r + \sum_{m=1}^3 c_m \sqrt{\frac{2}{N}} \cos K_m r + \sum_{m=1}^3 \sqrt{\frac{2}{N}} \sin K_m r$$

となる。この三角関数を基底とすると、 $V_{ji}$  は三種類に分類されることになる。波数  $k=0$  となる点において cos 波同士、例えば  $K_1$  と  $K_2$  の cos 波による行列要素を  $V_{c_1 c_2}$  で表現すると

$$\begin{aligned} V_{c_1 c_2} &= \frac{2}{N} \int_{-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} V(r) \cos K_1 r \cos K_2 r dr = \frac{2}{N} \sum_N \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) \cos K_1 r \cos K_2 r dr \\ &= 2 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \cos K_1 r \cos K_2 r dr = \frac{1}{2} (V_1 + V_{-1} + V_3 + V_{-3}) = V_1 + V_3 \neq 0 \end{aligned}$$

となるこの  $V_1$  と  $V_3$  は  $V_p$  である。他の cos 波についても同じように  $V_{cc}$  はゼロにはならない。また、sin 波同士でも

$$V_{s_1 s_2} = \frac{2}{N} \int_{-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} V(r) \sin K_1 r \sin K_2 r dr = -V_1 + V_3 \neq 0$$

のように  $V_{ss}$  はゼロではない。しかしながら sin 波と cos 波の組み合わせにおいては、



$$V_{c_1, s_2} = \frac{2}{N} \int_{-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} V(r) \cos K_1 r \sin K_2 r dr = 2 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} V(r) \cos K_1 r \sin K_2 r dr \equiv 0$$

となり、 $V_{cs}$  と  $V_{sc}$  は先程述べた理由の通り、必ずゼロとなってしまう。こうして  $k=0$  点で固有状態を求める際には  $\cos$  型関数についての  $4 \times 4$  の行列式と  $\sin$  型関数の  $3 \times 3$  の行列式を別々に扱えば良い。同様の理屈が  $k=1/2$  でも成立する。そこで同じように  $\cos$  波からだけでできている状態を  $s$  状態、 $\sin$  波から来ている状態を  $p$  状態と呼び、 $\Gamma$  点と  $X$  点でそれぞれ  $\Gamma_s \Gamma_p$  状態、 $X_s X_p$  状態と呼称する。

以上をまとめると、ポテンシャルの並進対称性を用いると大きな行列式が第一ブリュアンゾーンの  $k$  点ごとに分割され、また  $V(r)$  には単位胞ごとに対称性があるので、逆格子空間での対称性のある  $k$  点においては、さらに  $\cos$  波だけの行列式と  $\sin$  波だけの行列式に分割されると言える。ただし  $hcp$  (六方最密充填) のように螺旋対称性がある場合、ここまで単純ではない。

#### 2.4.5 有効質量と群速度

ここで少し話題を広げて、ある  $k$  点の周囲の波動関数から来ている電子の把握の群速度ならびに質量について述べることにする。ほとんど自由な電子系では最もエネルギーの低い状態は  $k=0$  であるが、多数の電子がある場合には全てが  $k=0$  の状態に落ち込むのではなくパウリの原理 (複数の電子などのスピンの半整数のフェルミ粒子が、同じ状態を取ることができない) によりエネルギーの高い波数の大きな状態まで詰まって占有されている。最大の波数をフェルミ波数  $k_F$  という。絶対零度においても自由電子の波動関数は位相速度  $v = \frac{\epsilon}{\hbar k} = \frac{\omega}{k}$  で動いている。ただしここで  $\epsilon$  は一電子の自由エネルギーである。しかし二次関数なので電子の分布が  $k=0$  で左右対称なので全体として電荷の移動は打ち消されている。

仮にこの系に電場  $E$  が加えられると電子は  $F = -eE$  の力を受けることになる。今ここで  $E < 0$  とし  $F > 0$  とする。図で一番右の  $k_F$  の状態を占有している電子に着目するとそれより大きな値を持つ状態は占有されていないので、 $t=0$  の時に電場がかけられたとすると力積 (もちろん力と時間の積のこと) が運動量の増加になるので、 $\delta t$  時間後のその電子の波数ベクトルは

$$\delta k = \frac{F}{\hbar} \delta t$$

だけ大きくなる。一方で、その仕事の増加はエネルギーの増加でもあるので  $\delta \epsilon = F \delta s$  である。この  $\delta s$  は  $\delta t$  の間に電子が進む距離を表す。すると電子の速度は

$$v_g = \frac{\delta s}{\delta t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta \epsilon}{\delta k} \rightarrow \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk} = \frac{d\omega}{dk}$$

となる。これはいわゆる群速度であり、先程の位相速度の式とは異なる。電子にこのように外力が働く場合には着目している  $k_F$  の周りの波も電流に参与しているのだから、それらの波も重ね合わされた波束として着目している電子を扱わなければならないということを意味している。この速度  $v_g$  はこの波束となっている電子の速度である。電子の見かけの質量も元々も電子の質量  $m_e$  とは別の値を取るなので外部の力に対して質量の働き（同じ力を与えた時にどの程度加速させにくいか）を果たす有効質量  $m^*$  を定義しなければならない。運動方程式に  $F = m^* \frac{\delta v_g}{\delta t}$  に先程の式を代入すると、

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\delta^2 \epsilon}{\delta k^2}} \rightarrow \hbar^2 \frac{1}{\frac{d^2 \epsilon}{dk^2}}$$

となる。この群速度と有効質量については多くの実験で確かめられている。

このエネルギー曲線の形状によっては速度のみならず有効質量も負になるケースがある。つまり電子が力に対して逆方向に加速されるのである。この場合、あたかも正の電荷を持った粒子のように振る舞う。実際に第一バンドの端の X 点付近では  $d^2 E / dk^2$  が負になるのでその付近の電子が逆方向に加速される。これを正孔（ホール）と呼ばれている。他にも第二、第四バンドで  $k > 0$  の場所では速度が負に、 $k < 0$  では速度が正になっていることが分かる。

さて、では自由電子に近い系に電場を掛けるとどうなるかについて話を戻そう。電場をかけ続けると一番右側の電子の波数が増えるだけでなく全電子の波数が増え続けることになる。すると  $k$  空間での電子の分布が右に片寄り電流は左向きに流れることが際限なく続いてしまう。真空中の自由電子が散乱されないのと同様に、結晶ポテンシャルの中で固有関数となっている波動関数はポテンシャルによって散乱されることのないように複雑な形の関数を形成している。ハードルをタイミングよくジャンプしているようなイメージと言える。ただし、現実の結晶については熱震動により原子は理想的な位置からずれており、また温度を下げたとしても結晶が不完全であったり、エントロピーの要請で欠陥があったり（一言で言えば点欠陥のある方が熱力学的に安定なため。もう少し詳しく説明すると、固体試料のギブスエネルギーは  $G = H - TS$  であり、エンタルピーとエントロピーの両方からの寄与がある。欠陥が生成すると、大抵の欠陥の生成過程は吸熱的で  $H$  を増大させるが、規則性が減少するために  $S$  も増える。そのためある点で  $G$  を極小にする点が存在する）、他の不純物による乱れがあるために、右側に偏ってエネ

ルギーが高くなった電子も最終的には結晶中の乱れと衝突してしまい、左側のエネルギーの低い空席へと戻されてしまう（落ち込んでしまう）ことになる。衝突するまでの平均時間を  $\tau$  とすると  $k$  空間でのずれは  $\delta k = F\tau/\hbar$  となり、多雨が大きいほど  $\delta k$  が大きくなり、電気伝導が良いということになる。このように電流に寄与する電子は占有された状態の分布が左右対称でなくなるフェルミレベルのごく近くの電子だけであるのでフェルミエネルギーを持つ電子のブリュアンゾーン内での分布が物性を決めるのに重大な役割を持つ。

さて、第一バンドをちょうど電子が埋め尽くしているケースを考えてみよう。ここでは周期ゾーン形式で考える方が分かりやすい。電場のかかっている時には、電子は第一ブリュアンゾーン  $-\frac{1}{2} \leq k \leq \frac{1}{2}$  を満たしている。ここで電場が加わると  $k=1/2$  にあった電子は運動量を得て少し右側にある  $k' = k + \delta k$  にうつる。その上代の波動関数を見るために  $k=1/2$  の少し右側に注目する。ここでの波動関数  $e^{ik'r}$  の係数  $c_1$  は小さくおおよそ 0.1 程度である。一方  $e^{i(k'+K_1)r}$  の係数  $c_2$  は  $k'' = k' + K_1$  で示されている点での値であるのでほとんど 1 である。それ以外は全てゼロとしても良い。すると  $k'$  での波動関数は

$$\psi_{k'}(r) = c_1 e^{ik'r} + c_2 e^{i(k'+K_1)r}$$

となる。これは見方を変えて  $k''$  について書くと

$$\psi_{k''}(r) = c_1 e^{i(k''+K_1)r} + c_2 e^{ik''r}$$

となる。これは元から  $k''$  にあった電子の波動関数と全く同じ形をしている。言い換えると、電場によって第一ブリュアンゾーンの右端  $1/2$  からはみ出た電子は直ちに左端の  $-1/2$  から出て来て、電場によって空席になった点に入ってくるということである。結局第一ブリュアンゾーンが完全に占有されている状況で電場をかけても何も変わらないことが示された。つまりこれは絶縁体ということである。

波束についてももう少しだけ説明を加えておく。一般的には把捉は次に示すフーリエ積分、

$$\psi(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kr - \omega t)} dk$$

で表される。この波束が波数  $k_0$  の周りの  $\pm \Delta k$  の範囲の波から形成されている場合、 $A(k)$  は  $k_0 - \Delta k < k < k_0 + \Delta k$  の範囲外では十分に小さくなっている。さて、次にこの  $A(k)$  を階段関数

$$A(k) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N}}, & k_0 - \Delta k < k < k_0 + \Delta k \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

とし、 $t=0$  であるときの波束を調べてみる。フーリエ積分の式は

$$\psi(r) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikr} dk$$

となる。この式の積分を実行すると

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{ir} \left\{ e^{i(k_0 + \Delta k)r} - e^{i(k_0 - \Delta k)r} \right\} \\ &= \frac{2\pi}{\sqrt{N}} e^{ik_0 r} \frac{\sin \Delta kr}{\pi r} \\ &= \frac{2\pi}{\sqrt{N}} e^{ik_0 r} \delta_g(r) \end{aligned}$$

となる。ただし  $g = \Delta k$  である。この  $\delta_g(r)$  は  $\delta$  関数と比較すると次の関係がある。

$$\delta(r) = \lim_{g \rightarrow \infty} \delta_g(r)$$

補足しておく、一つの平面波は  $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik_0 r}$  波数空間では一つの点  $k_0$  に確定しているが、実空間では無限に広がって拡散している。一方  $t=0$  の時の把捉は実空間では  $r=0$  の周囲に局在しており、関数の形から広がりを目安をおおよそ  $2\pi/\Delta k$  であるとする事ができる。この波束は波数区間では  $k_0 - \Delta k < k < k_0 + \Delta k$  と定義されるように  $2\Delta k$  の広がりを持っている。この  $\Delta k$  を大きくすると実空間での広がり  $2\pi/\Delta k$  は小さくなって行き、極限では  $r=0$  での  $\delta$  関数となる。ただしこの場合はあらゆる波数の波を使っているため波数が定まらない。この実空間と逆空間での広がり積を取ると  $\langle \Delta r \rangle \langle \Delta k \rangle = 4\pi$  となり、不確定性原理の式が導き出された。

## 2.5 APW法とそこから発展した諸バンド計算法

### 2.5.1 APW法 (Argumented Plane Wave Method)

#### 2.5.1.1 APW法の歴史と概略

以下簡便のため  $\hbar = 1$  と置いていることに注意。

1937年に J. C. Slater<sup>19</sup>は結晶、特に等方的な金属結晶の中の一電子有効ポテンシャルは原子核付近では孤立原子とほぼ等しく、原子と原子の間の領域では変動が比較的小さく平面波

( $e^{i(kr-ct)}$ )の形をした関数で、進行方向と運動量は決定されているが位置は特定できない波動)に近いと考えられることに着目した。また、どの電子にとっても有効ポテンシャルはほぼ同じであると仮定した。彼は有効ポテンシャルが孤立原子とほぼ等しい領域の半径を  $r_i$  とし、その領域を APW 球と呼んだ。普通は APW 球の半径 (APW 半径) は最近接の原子間距離の半分をとるように定義する。言い換えると、隣り合う原子の APW 半径が互いに接するように半径を定義するということになる (cf. ウィグナー・ザイツ胞)。

Slater は問題を単純化するために、APW 球内部でのポテンシャルを球対称とし、外部のポテンシャルの平均を取り一定なものであるとした。この近似はマフィンティン近似と呼ばれ、この形はマフィンティン・ポテンシャルと呼ばれている。また、APW 半径のことをマフィンティン半径と呼ぶことがある。それは、マフィンという焼き菓子を焼き上げるための鉄板の形状に似ていることから名付けられた。つまり丸い穴が周期的に並び、それらのそこが平であるからである。たこ焼き機の底が半球ではなく円柱になったようなものだ。

さて、このポテンシャルが定まれば APW 法による一電子シュレディンガー方程式は数学的に明確な式となる。言い換えれば、多体問題に伴った困難は全て、この有効ポテンシャルの中に含まれてしまったということになる。

なお、このマフィンティン近似は金属結晶のように原子が密に詰まっていてかつ異方性の少ない結晶では大変優れた近似となるが、金属酸化物やダイヤモンド構造などの異方性が顕著となった結晶ではポテンシャルの変動が激しいために良い近似とは言えなくなってしまう。この場合にはどのような方法が採られるについては後述するが、一言だけここで述べておくと、APW 半径内部の球対称性を放棄し異方性を取り込む (これをフル・ポテンシャル法という)。少し先走ってしまったが、これから具体的に APW 法で行われることを見てみよう。

#### 2.5.1.2 APWの定義

APW 法では結晶中の一電子シュレディンガー方程式である

$$\hat{H}\psi_k(\varepsilon; r) \equiv \left[ -\nabla^2 + V(r) \right] \psi_k(\varepsilon; r) = \varepsilon(k)\psi_k(\varepsilon; r)$$

を解き、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  について固有エネルギー  $\varepsilon$  とその固有関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\varepsilon; \mathbf{r})$  を求める方法の一つである。結晶の中の一電子ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  は結晶の格子ベクトル  $\mathbf{R}_n$  についての周期関数（ブロッホ波）であり、次の式を満たしている。

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)=V(\mathbf{r})$$

（なお、実際に取り扱わなくてはならない波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は結晶の対称性から第一ブリュアンゾーンだけで充分であり、さらに結晶の対称性に応じてさらにその一部だけで事足りる。例えば立方晶の場合は全ブリュアンゾーンの 1/48、六方晶の場合は 1/24 だけである）。

先ほど説明したように APW 法の基本は、ポテンシャルをマフィンティン型に近似し、その基底関数を  $\phi_{\mathbf{k}}(\varepsilon; \mathbf{r})$  として補強された平面波を用いることである。

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|) \equiv V(r), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| \leq r_i \\ V_0 & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n| > r_i \end{cases}$$

ここでエネルギーの原点をずらして  $V_0 \equiv 0$  とする。

この基底関数  $\phi_{\mathbf{k}}(\varepsilon; \mathbf{r})$  としてはマフィンティン半径（原点  $\mathbf{R}_n$ ）外部では一つの平面波を、内部では部分波展開をした波を使う。この部分波展開とは、平面波をある点を中心にして動径波動関数  $R_l(\varepsilon; |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)$  と球面調和関数  $Y_{lm}(r \hat{=}\mathbf{R}_n)$  の積の線形結合として表現することを言う。この展開級数  $A_{lm}(\mathbf{k}_i)$  は球の外の平面波と内部の部分は展開された関数とが球面上で繋がるように決定する。波数ベクトル  $\mathbf{K}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$  は第一ブリュアンゾーンの中の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  に逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_i$  を加えたものと定義する。この  $\mathbf{k}_i$  の APW を式で表すと、格子点  $\mathbf{R}_n$  におけるマフィンティン球については次のようになる。

$$\phi_{\mathbf{k}_i}(\varepsilon; \mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_s)} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l A_{lm}^s(k_i) R_l(\varepsilon; |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_s|) Y_{lm}(r - \hat{\mathbf{R}}_n - \mathbf{r}_s) & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_s| \leq r_{si} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_s| > r_{si} \end{cases}$$

ただしここで  $V$  は結晶の体積であり、規格化のために導入された値である。ここで動径波動関数  $R_l(\varepsilon; |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)$  は動径シュレディンガー方程式

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) + \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right\} R_l(r) = \varepsilon R_l(r)$$

にエネルギー $\varepsilon$ の適切な値を代入して $r$ の原点からマフィンティン級の半径 $r_i$ まで解いて得たものである。

さて次に具体的に係数 $A_{lm}$ を決定しなければならない。そのために球外部で使う平面波をその原点で、球面調和関数と球ベッセル関数 $j_l(kr)$ を用いて部分波展開する公式を用いる。つまり以下の式

$$e^{ikr} = 4\pi \sum_{lm} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) j_l(kr) Y_{lm}(\hat{r})$$

を用いると、次のようになる。

$$e^{ikr} = e^{ik_i \cdot R_n} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) j_l(k_i |r - R_n|) Y_{lm}(r \hat{r} R_n)$$

ただし、球ベッセル関数とは下のような微分方程式を満たす関数であり、 $l=0$  から  $l=4$  の場合の $j_l(r)$ をその次に示す。

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dj_l(kr)}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} j_l(kr) = k^2 j_l(kr)$$

$$j_0 = r^{-1} \sin r$$

$$j_1 = r^{-2} (\sin r - r \cos r)$$

$$j_2 = r^{-3} [(3 - r^2) \sin r - 3r \cos r]$$

$$j_3 = r^{-4} [(15 - 6r^2) \sin r - r(15 - r^2) \cos r]$$

$$j_4 = r^{-5} [(105 - 45r^2 + r^4) \sin r - r(105 - 10r^2) \cos r]$$

この部分は展開の方程式にはポテンシャル $V(r)$ の項が無く、自由電子の動径シュレディンガー方程式になっている、さて、この式と部分は展開された関数が球面状で連続になる条件から、係数 $A_{lm}(k_i)$ が決定される。(先ほども述べたとおり、 $\hat{r}$ は同じ方向の単位ベクトルの意味である)

$$A_{lm}(k_i) = 4\pi \frac{j_l(k_i r_i)}{R_i(\varepsilon; r_i)} Y_{lm}^*(\hat{k}_i)$$

以上により、波数ベクトル $k_i$ のAPW定義が無事に完了した。

さて、この一電子シュレディンガー方程式を解くことは、APW の線形結合がその固有関数となるように固有値を求め、同時に線形結合の係数を決定することに等しい。この際、結晶の並進対称性のために必要な APW は第一ブリュアンゾーンの中の求めたい波数ベクトルの APW に加えて、 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$  の APW を用いれば充分である ( $\mathbf{K}_i$  は逆格子ベクトルであることを忘れないこと)。必要な  $\mathbf{k}$  の数は固有値と固有関数に求める精度などの条件に依存するが、3d の遷移金属元素のケースでは単位胞にある原子の数をおおよそ 50 倍した値ほどで事足りる。また、前述の式では  $l=6$  まで求めれば充分である。N 個の APW を用いたとき、求めるべき波動関数は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_{k_i} \phi_{k_i}(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r})$$

となる。これを元々の方程式に代入すると、

$$\sum_{i=1}^N (\tilde{H} - \boldsymbol{\varepsilon}(k)) c_{k_i} \phi_{k_i}(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r}) = 0$$

この式に左から基底関数の一つ  $\phi_j$  の共役を掛けて結晶の前体積で積分を取ると、

$$\sum_{i=1}^N (H - \boldsymbol{\varepsilon})_{ji} c_{k_i} = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, N$$

となる。この式の中の  $(H - \boldsymbol{\varepsilon})_{ji}$  は APW 関数の  $\phi_{k_j}^*(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r}), \phi_{k_i}(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r})$  による  $[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\varepsilon}]$  の行列要素であり、それは次のように定義される。

$$(H - \boldsymbol{\varepsilon})_{ji} = \int_V (\tilde{H} - \boldsymbol{\varepsilon}) \phi_i dV$$

ただし  $\phi_i = \phi_{k_i}(\boldsymbol{\varepsilon}; \mathbf{r})$  である。

この行列は  $c_{k_i}$  を未知数とした N 元連立一次同次方程式。全ての  $c_{k_i}$  が同時にゼロとなってしまう解 (自明な解) 以外の解 (非自明な解) が存在するために、係数  $(H - \boldsymbol{\varepsilon})_{ji}$  の行列式がゼロでなければならない (式を用いずに説明すると項なる。行列式がゼロなら逆行列が存在しないし、すると行列の列ベクトルが一次従属になる。この一次従属から未知数の関係を求めることができる)。具体的に表記するとこうなる。



$$\begin{vmatrix} (H-\varepsilon)_{11} & (H-\varepsilon)_{12} & \cdots & (H-\varepsilon)_{1N} \\ (H-\varepsilon)_{21} & (H-\varepsilon)_{22} & \cdots & (H-\varepsilon)_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (H-\varepsilon)_{N1} & (H-\varepsilon)_{N2} & \cdots & (H-\varepsilon)_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

関数  $\phi_i$  は各々のマフィンティン級の表面で連続になるようにしてあるために至る所で連続である。しかしながらその一階微分は表面で連続にされていない。そこで、一階微分が不連続な関数に対して運動エネルギーの演算子を適用する際に、正確な取り扱いが必要になる。つまりより基本的な次の形を用いることになる。

$$\int \phi_j^* (-\nabla^2) \phi_i dv \rightarrow \int \phi_j^* \cdot \nabla \phi_i dv$$

よって行列の要素は次のように表現されることになる。

$$(H-\varepsilon)_{ji} = \int \{ \nabla \phi_j^* \cdot \nabla \phi_i + (V(r) - \varepsilon) \phi_j^* \phi_i \} dv$$

この積分計算をするために、空間をマフィンティン球の外部と内部に分けて考える。それぞれを  $\Omega_0$  と  $\Omega_1$  と呼称することにする。

まずは  $\Omega_0$  について考える。ここでは基底の波動関数は  $\phi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_i \cdot r_i}$  であり、電子のポテンシャルについては、 $V(r) \equiv V_0 = 0$  と先ほど定義したので、

$\nabla \phi_j^* \cdot \phi_i - \varepsilon \phi_j^* \phi_i = \frac{1}{V} (k_j \cdot k_i - \varepsilon) e^{i(k_i - k_j) \cdot r}$  となる。次に、球の外部での積分は、全体性での積分から各マフィンティン球の内部  $\Omega_1$  の積分を差し引いたものと考ええる。すると、全空間での積分は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} \int_V (\nabla e^{-ik_j \cdot r} \cdot \nabla e^{ik_i \cdot r} - \varepsilon e^{-ik_j \cdot r} e^{ik_i \cdot r}) dv \\ &= (k_j \cdot k_i - \varepsilon) \frac{1}{V} \int_V e^{-ik_j \cdot r} e^{ik_i \cdot r} dv \\ &= (k_j \cdot k_i - \varepsilon) \delta_{ji} \end{aligned}$$

一方  $n$  番目のマフィンティン級の内部での積分は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} (k_j \cdot k_i - \varepsilon) e^{i(k_i - k_j) \cdot R_n} \times \int_{\Omega_i} e^{i(k_i - k_j) \cdot (r - R_n)} dv \\ &= (k_j \cdot k_i - \varepsilon) \frac{4\pi r_i^2}{V} \frac{(k_i - k_j | r_i)}{|k_i - k_j|} \end{aligned}$$

となる。ここで  $e^{i(k_i - k_j) \cdot R_n} = 1$  が成り立つために  $R_n$  に値は依存しない。ただしこの際、 $\mathbf{k}$  の方向を極軸とする極座標を使って次のような積分を、上の式にて行った。

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{r_i} e^{ikr \cos\theta} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^{r_i} r^2 \left[ \int_0^\pi e^{ikr \cos\theta} r^2 \sin\theta d\theta \right] dr = 2\pi \int_0^{r_i} r^2 \left[ \int_{-1}^1 e^{ikrt} dt \right] dr \\ &= 2\pi \int_0^{r_i} r^2 \left[ \frac{e^{ikrt}}{ikr} \right]_{-1}^1 dr = 2\pi \int_0^{r_i} \frac{e^{iker} - e^{-iker}}{ikr} dr \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{r_i} r \sin kr dr = \frac{4\pi}{k^3} \int_0^{kr_i} q \sin q dq \\ &= \frac{4\pi}{k^3} (kr_i)^2 j_1(kr_i) = \frac{4\pi r_i^2}{k} j_1(kr_i) \end{aligned}$$

ただし  $j_1(kr_i)$  は  $l=1$  のときの球ベッセル関数である。この二式の差を求めれば、球の外部からの寄与伸びが残る。

さて、次に波及の内部からの寄与を求める。そのためにはグリーンの公式を用いて求める。このグリーンの公式は次のような形をしている。

$$\int_{\Omega_i} \phi_j^* \nabla^2 \phi_i dv = \int_{\Omega_i} \phi_j^* \frac{\partial \phi_i}{\partial n} dS - \int_{\Omega_i} \nabla \phi_j^* \nabla \phi_i dv$$

ただし  $\mathbf{n}$  による偏微分は積分領域の表面での外向き法線方向での偏微分を意味している。この公式は一変数の積分における部分積分の公式

$$\int_a^b f \frac{dg}{dx} dx = [fg]_a^b - \int_a^b \frac{df}{dx} g dx$$

を三変数に自然に拡張したものと考えることができる（また、三次元の定理であるストークスの定理<sup>20</sup>の二次元版とも捉えることができる）。グリーンの公式を変形して得た次の式

$$\int_{\Omega_i} \phi_j^* \nabla \phi_i dv = \int_{\Omega_i} \phi_j^* \frac{\partial \phi_i}{\partial n} dS - \int_{\Omega_i} \nabla \phi_j^* \nabla^2 \phi_i dv$$

を行列要素の式に代入すると、マフィンティン球からの寄与は次のようになる。

$$\int_{\Omega_i} \phi_j^* (-\nabla^2 + V - \varepsilon) \phi_i dv + \int_{\Omega_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial n} dS$$

この式の第一項の体積積分は動径シュレディンガー方程式よりゼロになる。第二項の表面積分はマフィンティンの表面での積分なので、 $\frac{\partial \phi_i}{\partial n}$  は  $R_i$  を  $r$  で微分したものとなる。球に対して垂直になっているところをイメージしてほしい。よって、第二項の積分をマフィンティン球面で行うと、

$$\frac{4\pi r_i^2}{V} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\hat{k}_j \cdot \hat{k}_i) j_l(k_j r_i) j_l(k_i r_i) \frac{R'_l(\varepsilon, r_i)}{R_l(\varepsilon, r_i)}$$

ただし、 $P_l$  はルジャンドル多項式であり

$$P_n(x) \equiv \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^k x^{n-2k} \frac{(2n-2k)!}{k!(n-k)!(n-2k)!}$$

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dn^n} (x^2 - 1)^n$$

により定義されている。また、球面調和関数とは次のような関係にある。

$$P_l(\hat{k}_j \cdot \hat{k}_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\hat{k}_j) Y_{lm}(\hat{k}_i)$$

なお、ルジャンドル多項式の具体的な値を示すと以下のようになる。

$$P_0(z) = 1, P_1(z) = z, P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1)$$

$$P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z), P_4(z) = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3)$$

また、この関数には次に記すように、漸化式で表現され、また直交性を持ち、さらに完全性も兼ね備えている。

$$P_l(z) = \frac{1}{l} \{ (2l-1)zP_{l-1}(z) - (l-1)P_{l-2}(z) \}$$

$$\int_{-1}^1 P_l(z)P_{l'}(z)dz = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l(z)P_l(z') = \frac{2}{2l+1} \delta(z-z')$$

さて、本題に戻り、N個の  $\mathbf{R}_n$  について加えたときに（つまり結晶系全体を考えたときに）、求めている行列要素は

$$(H - \varepsilon)_{ji} = (k_j \cdot k_i - \varepsilon) \delta_{ji} + \frac{1}{\Omega} F_{ji}$$

となる。ただし、 $\Omega$  は単位法の体積であり  $V/N$  で与えられ、また  $F_{ji}$  は

$$F_{ji} = 4\pi r_i^2 \left\{ - (k_j \cdot k_i - \varepsilon) \frac{j_l(k_i - k_j | r_i)}{|k_i - k_j|} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\hat{k}_j \cdot \hat{k}_i) j_l(k_j r_i) j_l(k_i r_i) \frac{R'_l(\varepsilon; r_i)}{R_l(\varepsilon; r_i)} \right\}$$

となる。この方程式・行列式のなかにエネルギー  $\varepsilon$  が陰に含まれるので、 $\varepsilon$  を変えながら行列式をゼロとする固有エネルギー  $\varepsilon$  とその固有ベクトル  $\mathbf{c}_{ki}$  を求めなければならない。

さて、今まで論じて来たのは単位胞に原子がただ一つしかないケースであったが、実際の結晶では複数ある場合が多い。また、単純な金属結晶の中でさえも、たとえば hcp のコバルトなども単位胞に二つあるようにしなければならない。つまり、 $F_{ji}$  をはじめ先ほどの式を拡張することになる。

まずは波動関数の肝であるポテンシャルから拡張しよう。複数になった単位胞の中にある原子を区別するために添字  $\mathbf{s}$  を用い、それらの確立を単位胞の格子点  $\mathbf{R}_n$  からの位置ベクトル  $\mathbf{r}_s$  で表現する。するとマフィンティン・ポテンシャルは以下のようなになる。

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_s|) \equiv V_s(\mathbf{r}), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_s| \leq r_{si} \\ V_0 \equiv 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

ただし  $V_s(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{s}$  番目の原子の中でのポテンシャルであり、単位胞の中で対等な位置にある原子については同一のポテンシャルを持っている。 $\mathbf{R}_{si}$  は  $\mathbf{s}$  番目の原子に関する APW 半径となる。

先ほど計算した APW 半径は  $R_n+r_s$  の位置については、

$$\phi_{k_i}(\boldsymbol{\varepsilon}; \boldsymbol{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}_i \cdot (\boldsymbol{R}_n + \boldsymbol{r}_s)} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l A_{lm}^s(k_i) R_l(\boldsymbol{\varepsilon}; |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{r}_s|) Y_{lm}(\boldsymbol{r} - \hat{\boldsymbol{R}}_n - \boldsymbol{r}_s) & |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{r}_s| \leq r_{si} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}}, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

ただし係数 A は以前の式とは異なり、

$$A_{lm}^s(k_i) = 4\pi \frac{j_l(k_i r_{si})}{R_l(\boldsymbol{\varepsilon}; r_{si})} Y_{lm}^*(\hat{\boldsymbol{k}}_i)$$

の形を取る。動径波動関数  $R_l(\boldsymbol{\varepsilon}; |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{r}_s|)$  は、s 番目の原子でのエネルギー  $\boldsymbol{\varepsilon}$  における動径波動関数  $R_l(r)$  であり、 $R_l(\boldsymbol{\varepsilon}; r_{si})$  は  $r=r_{si}$  での関数値である。同様の手続きに従って F の式を導くと先ほどの式の代わりに以下の式を得る。

$$F_{ji} = 4\pi \sum_s r_{si}^2 e^{i(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j) \cdot \boldsymbol{r}_s} \left\{ -(\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{\varepsilon}) \frac{j_1(|\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j| r_{si})}{|\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j|} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\hat{\boldsymbol{k}}_j \cdot \hat{\boldsymbol{k}}_i) j_l(k_j r_{si}) j_l(k_i r_{si}) \frac{R'_l(\boldsymbol{\varepsilon}; r_{si})}{R_l(\boldsymbol{\varepsilon}; r_{si})} \right\}$$

ほとんど似たような形をしているが、相違点は単位胞の内部の原子についての環を取っていることであり、原子ごとの APW 半径を  $r_{si}$  とおいてそれに位相  $e^{i(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j) \cdot \boldsymbol{r}_s}$  を掛けているということである。要するにここで複素数が顔を出す訳である。コンピュータで計算させる場合、一般的には複素数を扱えるようにプログラムしなければならない。ただし、反転対称性のある単位胞の場合、原点を上手く取ることによって実数だけの係数にしてしまうことができる。たとえば、二つの同じ種類の原子が単位胞の中で対等な位置を占めている場合、両者の位置  $\boldsymbol{r}_{s1}$  と  $\boldsymbol{r}_{s2}$  の中点  $\boldsymbol{r}_0 = (\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{r}_2)/2$  について原点を  $\boldsymbol{r}_0$  に取ることによって位相の和が  $2 \cos\{(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j) \cdot (\boldsymbol{r}_{s1} - \boldsymbol{r}_0)\}$  という形になり、結局二原子について F が実数になる。

## 2.5.2 LAPW 法

線形 APW 法とは、先ほど出て来た F の式の中の対数微分の項  $R'/R$  を線形近似することで、固有方程式を対角化する際に一度に全ての固有値と対応する固有エネルギーを求めることができるようにする方法である。線形代数で連立方程式を一斉に解けるようなものである。アイデ

ィア自体は 1953 年に出ていたものの、コンピュータの発展の制約もあり、実現したのはもう少し時代がくってからであった。

APW 方程式の中の行列要素に含まれている対数微分については、動径波動関数が分母にあるために、行列要素を線形化する妨げとなっていた。そこで、この動径波動関数自体を線形化する。つまり

$$R_l(\varepsilon; r) = R_l(\varepsilon_l; r) + (\varepsilon - \varepsilon_l) \left. \frac{\partial R_l}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_l}$$

の様にする。ただし  $\varepsilon_l$  はそれぞれの  $l$  ごとに適当に定める。このようにすることで特異点（計算が破綻する部分）を取り除くことができる。

さて、マフィンティン球の内部の部分は展開を次のようにする。

$$\phi_{k_i}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_i \cdot R_n} \sum_{lm} i^l [A_{lm}(k_i) R_l(\varepsilon_l; r) + B_{lm}(k_i) \dot{R}_l(\varepsilon_l; r)] Y_{lm}(\hat{r})$$

ただし  $\dot{R}_l(\varepsilon_l; r) = \frac{\partial R_l(\varepsilon; r)}{\partial \varepsilon}$  である。この式の第二項にある  $B_{lm}(k_i)$  は  $(\varepsilon - \varepsilon_l)$  をパラメタとしている。

この式にはパラメタが A と B の二つあるので、マフィンティン球の外部に広がる平面波と繋ぐ条件として、関数の値だけではなくその微分値も等しくする必要がある（これ以降、煩雑さを避けるために  $lm$  や  $r_i$  を明白な場合は省略して表記する）。この条件から式を立てると

$$\begin{aligned} AR + B\dot{R} &= 4\pi j Y \\ AR' + B\dot{R}' &= 4\pi j' Y \end{aligned}$$

ただしそれぞれ、

$$R' = dR/dr \Big|_{r=r_i}, j' = dj(kr)/dr \Big|_{r=r_i}, Y = Y(\hat{k})$$

である。この連立方程式を解くと A と B はそれぞれ以下のようになる。

$$\begin{aligned} A &= 4\pi (j'\dot{R} - j\dot{R}') Y / (R'\dot{R} - R\dot{R}') \\ B &= 4\pi (j\dot{R}' - j'\dot{R}) Y / (R'\dot{R} - R\dot{R}') \end{aligned}$$

以下、この両式の分子の一部を今後の表記の便宜を図るために

$$a(j) = j'(k_j r_j) \dot{R}(r_i) - j(k_j r_i) \dot{R}'(r_i)$$

$$b(j) = j(k_j r_i) R'(r_i) - j'(k_j r_i) R(r_i)$$

とする。そうしたときに分母は

$$R' \dot{R} - R \dot{R}' = r_i^{-2}$$

という形になり、特異点が消えてしまう。以下、その証明を行ってみせよう。

動径シュレディンガー方程式を

$$h_l R_l = \varepsilon_l R_l$$

と書き、動径波動関数の規格化を次のようにする。

$$\int_0^{r_i} R_l^2 r^2 dr = 1$$

この式をエネルギーで微分すると

$$\int_0^{r_i} \dot{R}_l R_l r^2 dr = 0$$

となる。言い換えれば  $\dot{R}_l$  と  $R_l$  は直交している。 $\dot{R}_l$  について、規格化はされていないので、

$$\int_0^{r_i} \dot{R}_l^2 r^2 dr = N_l$$

と置く。次に動径シュレディンガー方程式の波動関数を、エネルギーで微分した場合、

$$(h_l - \varepsilon_l) \dot{R}_l = R_l$$

となる。この式を波動関数の規格化の式に代入して部分積分を行うと、式は証明される。

$$1 = \int_0^{r_i} R_l^2 r^2 dr = \int_0^{r_i} R_l (h_l - \varepsilon_l) \dot{R}_l r^2$$

$$= r_i^2 (R_l' \dot{R}_l - R_l \dot{R}_l')$$

こうして定義された LAPW 球を基底関数として、試行関数を先程と同じように線形和から構成し、変分法を適用する。すると、得られる LPAW 方程式は、

$$j_l(j)j_l(i)\frac{R_l'(\varepsilon;r_i)}{R_l(\varepsilon;r_i)}$$

の対数微分の項が

$$\begin{aligned} r_i^2 [ & (\varepsilon_l - \varepsilon) \{ a_l(j)a_l(i) + b_l(j)b_l(i)N_l \} \\ & + \dot{R}_l R_l' \{ j_l'(j)j_l(i) + j_l(j)j_l'(i) \} \\ & - \{ \dot{R}_l' R_l' j_l(j)j_l(i) + \dot{R}_l R_l' j_l'(j)j_l'(i) \} ] \end{aligned}$$

の形を取り、エネルギーについて線形となっている。ただしここでは省略表記が用いられており、例えば  $j_l(j)$  は  $j_l(k_j r_i)$  を表している。

WIEN2k では A. J. Freeman<sup>21</sup> による FLAPW 法という方法が用いられている。これはポテンシャルの球対称近似を行わないより正確な方法である。また、基底関数には局所軌道関数を付け加える事でより正確な表現を行う事もなされている。詳細は次の項目に譲る。

### 2.5.3 WIEN2k で用いられる FLAPW 法

フルポテンシャル法、つまりポテンシャルの球対称近似（マフィンティン近似）を行わない方法は、半導体や金属の酸化物など異方性がありより複雑な結晶で用いられている。ただし、マフィンティン球の概念自体は用いられている。

フルポテンシャル法では

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}), & \text{inside sphere} \\ \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & , \text{outside sphere} \end{cases}$$

ここで書かれた sphere とはもちろんマフィンティン球の事であり、 $r$  は原子の中心からの値である。マフィンティン近似の場合、球を互いに接するような最大の値を用いるが、フルポテンシャル法の場合は経験上それよりも一回りだけ小さな値を使う事が多い。

ここで inside sphere の項を良く見れば、マフィンティン近似は  $L$  と  $M$  がともにゼロになる第一項  $V_{00} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  を用いていることに気づく。また、outside sphere については第一項だけではなく平均を取ることに対応している。このポテンシャルを用いることで、球の内部では球面調和関数の積が表れて来るために複雑さが増大している。



先程も少し触れたが APW 法のエネルギーの項の線形近似が LAPW 法であり、それにフルポテンシャルを適用したのが FLAPW 法である。WIEN のシリーズでは今まで示して来た基底関数の他に、球の内部で定義された  $\mathbf{k}_n$  に依存したい局所関数 (local orbital) を導入して改良している。

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}(r, E_{1,l}) + C_{lm}\dot{u}_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\hat{r})$$

この local orbital を LAPW ではなく、元の APW に取り入得る方法を、2000 年に E. Stöstedt らによって提唱された。線形性を保ったままの固有値問題とするために、ある固定したエネルギー  $E_l$  における関数  $u_l(r, E_l)$  を用いて以下のようにマフィンティン球内部の展開に使う動径波動関数として次のように取り入れる。

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r})]$$

肯定されてエネルギーの代わりに、変分の自由度を保つために、新しい局所関数を次のように定義する。

$$\phi_{lm}^{lo} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{r})$$

これは LAPW の基底関数に良く似ているが、 $A_{lm}$  と  $B_{lm}$  は  $\mathbf{k}_n$  に依存していない。この lo は球の上でゼロとなり、かつ規格化されているという条件から決定される。この方法では LAPW 法と同じ結果に収束し、かつ平面波の最大波数の目安となる  $\text{RK}_{\max}$  (要するに扱う行列の大きさ) が一つ小さくなるので、最大で基底関数の数が 50%削減され、計算時間が一桁ほど小さくなる可能性がある。

#### 2.5.4 一電子ポテンシャルの近似

APW 法ではマフィンティン近似などのとても大胆な近似を行っていたために、凝集エネルギーなどの計算は対象外であった。しかし WIEN2k では結晶の全エネルギーを対象としている。結晶の全エネルギーは

$$E_{tot}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = T_s(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{ee}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{Ne}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{NN}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$$

で表されている。 $\rho$  はアップスピンダウンスピンそれぞれの電荷密度であり、右辺の項は左からそれぞれ、電子の運動エネルギー、電子と電子の反発力によるエネルギー、原子核と電子の引

力によるエネルギー、電子間の交換相関エネルギー、原子核間の反発力のエネルギーである。第四項以外はエバルト和（周期境界条件を持つ系のクーロン相互作用を計算するための効率の良い方法。単純な足し上げのマーデルングの方法よりもずっと早く収束させることができる）などで求めることができる。第四項は W.Kohn と L.J.Sham による密度汎関数理論の近似である局所スピン密度汎関数 (LSDA) を用いており、第四項のように着目している電子での位置でのスピン密度のみに依存しているとする。この前エネルギーを細小にするための変分が、コーン・シャム方程式（局所密度汎関数法のところでも述べた）を与える。

$$\left[ -\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}^\sigma \right] \chi_{ik}^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ik}^\sigma \chi_{ik}^\sigma(\mathbf{r})$$

この密度関数理論は局所密度近似を必要としない一般的なものであるが、バンド計算を現実的なものとするためには局所密度近似は必要である。そこで拡張の一つとして、交換相関エネルギーに局所密度の勾配から与えられる項を付け加える GGA (Generalized Gradient Approximation) という方法が考案されている。これに加えて、局材化しているランタノイドの 4f 電子や金属酸化物の 3d 電子には自分自身との交換相互作用が働くため (cf 卒論)、自己交換相互作用の補正 (U) 考慮する必要がある。これは wien2k では LDA+U として実装されている。これらがどのようにポテンシャルに効いてくるかという点、例えばランタノイドの場合には占有軌道と非占有軌道の電子のポテンシャルに相違が生まれ、立方対称にある 3d の場合には  $d_{xy}$  と  $d_{yz}$  の電子のポテンシャルの違いが生まれる。つまり、ポテンシャルが電子の状態に依存するようになるのである。

## 2.6 具体的な計算

WIEN2k で計算をするにあたり、準備が必要である。その詳細な方法については、プログラムの細部に立ち入ることになるし、マニュアルと画面をひき比べながら作業をする方が分かりやすいので触れないが、コンピュータの中で起きていることを大づかみで説明する。そのため、WIEN2k の別々のプログラムとして名付けられているものが、同時に言及されることもある。

この計算にはいくつかのモードがあり、例えばスピン偏極した系や反転対称性のない系などを計算できる。なお、反転対称性がないと分かったときには自動的に複素数の計算ができるようになっている。

まず、計算すべき結晶の三次元的なデータを入力する。つまり、結晶の格子の長さや角度を指定し、その中の原子の位置とマフィンティン半径を入力する。このとき、対称性を指定することで入力を大幅に省略することができる。

続いて初期化計算を実行する。

まずは隣り合う原子同士の座標と距離が計算される。これは後々フルポテンシャルの計算などで使われる。このときマフィンティン半径は距離よりも小さくならなければならない、当てはまらなければエラーを起こす。その場合は半径の値を再指定しなければならない。

次に結晶の対称性が調べられる。対称性の有無は計算の効率に大きく関わるために重要である。入力された対称性とずれていればデータは書き換えられる。さらに、原子ごとの周囲の環境の対称性も調べられる。これは各原子の位置での調和関数展開の数を減らすために行われる。

続いて交換相関ポテンシャルと、内殻電子と伝導電子を区別するためにエネルギーの値を指定する。この区別は後々の計算で必要になってくる。

そして逆格子点の数（つまり基底関数の元になる訳だから行列の大きさとなる）を与えるパラメタ **RKMAX** と球の内部の波動関数とポテンシャルのそれぞれの展開の最大値を決定する。**RKMAX** はマフィンティン半径と逆格子ベクトルの最大値である。また、計算に **LAPW** を用いるか **APW** を用いるかも指定できる。大抵の場合は局在している電子ならば **APW** にすることが多い。他にも固有値を決定するためのウインドウの幅もインプットされる。もしも値が収束しなかったら、この値を変更する必要がある（他のパラメタも変更すると収束が良くなる。例えば、このソフトウェアは自家無撞着法であるが、古いデータと新しいデータをその割合で混合するかのパラメタは大変に重要である。特に磁性体を扱う場合には、かなり比率を極端にしなければならない）。

続いて実際に計算する **k** 点を決める。化粧の対称性や電気伝導性、中に含まれる原子の数によって異なる。例えば金属だと数千必要になるが、大きな結晶で何十もの原子が含まれている場合には数十でもよい。これもまた対称性によって実際に計算される数が減る。

最後にこの初期値からこの結晶の電荷分布を決定する。なお、この計算ごとの結果が数値の形で表示されるが、大まかに計算がうまくいっているかどうかについて確認するのが効率の良い計算のためには必要である。

計算の初期化が終わったので、自家無撞着のサイクルに入る。これは次のステップによって行われる。

- 電荷密度分布からポテンシャルを作成する。
- ポテンシャルを使って価電子バンドの固有値と固有ベクトルを計算する。
- 求めた固有値と固有ベクトルからフェルミエネルギーや価電子の電荷密度分布を求める。

- ・ 内殻電子の状態と電荷密度分布を計算する。
- ・ 求めた電荷密度分布と古い電荷密度分布を指定した割合で混合し、指定した範囲内で収束するまでサイクルを繰り返す。この収束するパラメタはいくつか指定することができる（詳細）。進行状況については調べることができる。

なお、求めたデータについてであるが、パラメタを変更して計算したり、物理量を具体的に計算したりする前には、データを別の場所に保存しておくことが推奨されている。

さて、電荷の状況から **wien2k** は様々なことができる。例えば電荷密度をプロットしたり、状態密度を描いたり、バンド図を表示したりできる。他に X 線シミュレーションをしたり構造を最適化したりもできるが、今回は本研究に直接関係のある状態密度について述べる。

これは電子全体の状態密度と、各原子位置における電子状態ごとの状態密度から求められる。状態密度を計算し、どの原子の状態密度の範囲で計算するのかを指定してから、固有値と波動関数を計算すれば、データが揃う。

なお結晶の対称性によって、それぞれの軌道の種類が変わってくるが、その軌道の種類ごとに状態密度を求めることができる。

### 第3章 実験

#### 3.1 この実験の目的

リチウムイオン電池は最も注目されているトピックであり、その低い環境負荷と特記すべき高い電圧、高エネルギー密度並びに容量によって、最も集中的に研究されている。これらの物性を利用して携帯用デバイスに幅広く用いられている。どのようなパラメタが電池の性能を高めている鍵であるかを知ることが重要である。

本論において筆者は正極の電子構造とリチウムイオン電池の性能との相関に着目した。図に示したように電子の状況が電極の物性を決定づけていると期待できる。これらのグラフは電極の物性がd電子数に対してプロットされている。プロットされた点はおおよそ近似曲線上にあるが、外れているものもある。軌道の占有度によってそれらを説明する予定である。バンド計算がリチウムイオン電池の調査に有効であることを実証することを、本論の目的とする。以下、もう少し細部に触れながら説明する。

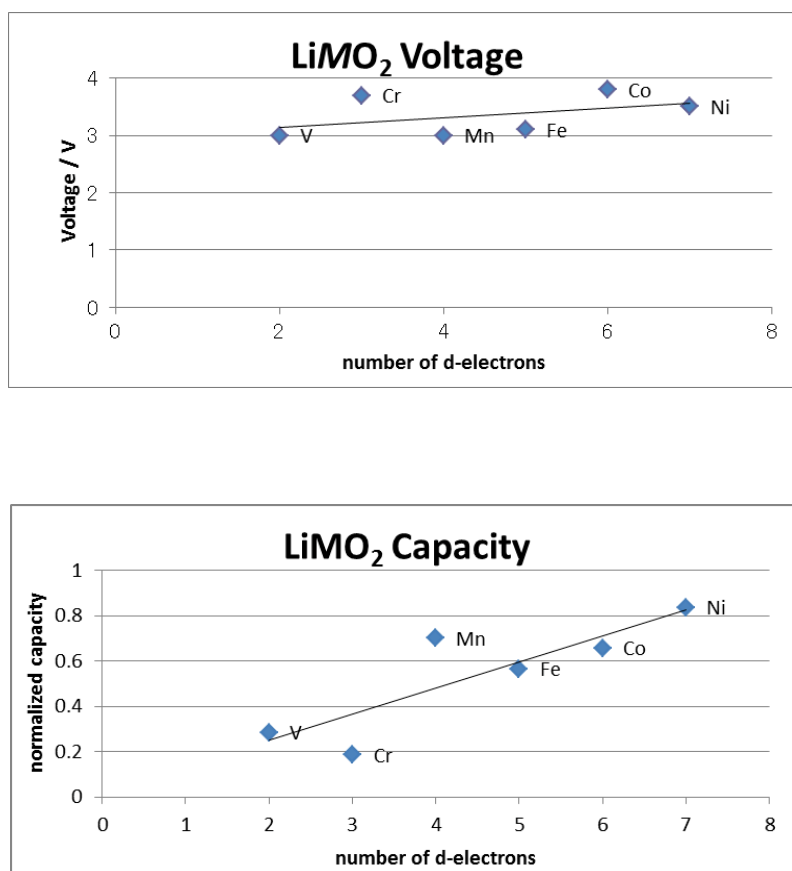


図 23 LiMO<sub>2</sub>の物性に対してd電子数をプロットしたグラフ

本研究の目的は、新しい陽電極の材料探索のための指針とするために、新しい法則を発見することにある。序論でも述べた通り、現在リチウム蓄電池の材料として用いられているのは比較的希少な物質であるレアメタルが多く、大型の電池を作成する際の障害の一つになっている。また、大型の電池を量産することで資源を枯渇の危機にさらすことになるために、これらの物質群を用いていることが電気自動車をはじめとした大型の電池の実用化の壁として立ちはだかっている。さらに資源が偏在しているために国際情勢の変化にさらされやすく、安定した供給が困難である。つまりここに稀少物質から安価で偏在する物質に置換する必要がある。

しかしながら、現在様々な物質が新世代電極の材料として期待され、かつまた探索も集中的に行なわれているが、それらは論理的というよりは直感的であるように思われる。

そこで、目的となる新法則、つまり実際の物質の合成によらずに結晶構造から得られるデータだけから物性を予測する方法の発見が有意義となる。

この方法を支持するのは同じ物質群の中の遷移元素の  $d$  電子の数に対して物性をプロットした場合である。実際のデータは後述するが、 $d$  電子の増減につれて物性が変化していることから、同じようなことができるのではないかと期待されるのである。

今回は対象とする物性はリチウム電極に対する電圧と、容量に限定した。前者はリチウムを引き込むときではなく引き出すときに、また後者についてはサイクルの一回目の値を基準とした。放電時の電圧を採用した理由は、リチウムを引き出すときの値が実用上重要になって来るからであり、またリチウムの入っている結晶を計算して意味のある値となるからである。容量は、確かに実用を考えれば幾サイクルを経た後の値を考慮すべきであるのだが、統一されたデータを入手するのが困難であり、かつ現実的に何サイクルも後の結晶は基準とはかけ離れた位置にリチウムが挿入されていると考えられ、計算している構造とはかけ離れすぎると予想される。言い換えると初期状態の規則正しい結晶状態からのバンド計算に基づいて議論するのが難しくなるのではないかと判断し、採用しなかった。

このように WIEN2k などを用いたシミュレーションによる研究は過去に例がないわけではなく<sup>22</sup>その数は少なく、また複数種の物質群に渡って調査した例は筆者の知る限り見当たらない。

### 3.2 探索対象

探索する物質群について、その大まかな形状と物性について述べる。ものによっては前項代表的な電極の素材として挙げたものと重複するが、見やすさを考えてここにもう一度書くこととする。

### 3.2.1 $\text{LiMO}_2$ ( $M=\text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

前述したように、辺を共有した  $\text{MO}_6$  の八面体の間に、リチウムの原子が出たり入ったりする形状をしている。二次元のホスト・ゲスト系であるので比較的にリチウムの離脱が容易であると予想することができる。なお、幾つかスタッキングが異なっている系が存在する。

$M$	電圧 / V	容量 / $\text{mAhg}^{-1}$	参考文献
V	3	85	23
Cr	3.7	55	24
Mn	3	200	2526
Fe	3.1	165	27
Co	3.8	180	2829
Ni	3.5	230	30

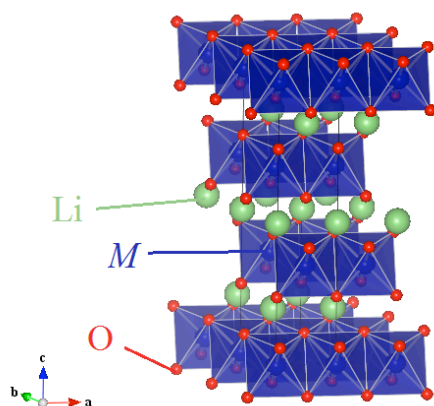


図 24  $\text{LiMO}_2$  の図

### 3.2.2 $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ( $M=\text{Ti, V, Mn}$ )

代表的なスピネル構造の物質である。リチウムは  $\text{LiO}_4$  の四面体の中心にあり、 $\text{MO}_6$  の八面体と頂点共有のネットワークを作っている。ここでリチウムは酸素の作る酸素の立方最密充填の 1/8 しか占有しておらず、リチウムはこの隙間を利用して拡散し、また脱挿入する。

$M$	電圧 / V	容量 / $\text{mAhg}^{-1}$	参考文献
Ti	1.17	134.8	31

V	1.8	100	32
Mn	4.0, 4.2	148	33

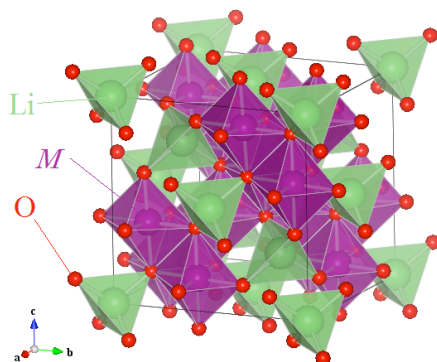


図 25  $\text{LiM}_2\text{O}_4$

### 3.2.3 $\text{LiMPO}_4$ ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )

オリビン系のオキシ酸材料である。 $\text{MO}_6$ の八面体と $\text{PO}_4$ の四面体が頂点や辺を共有して連なり、その間をリチウムが一次元的に縫うように存在している。もう少し具体的に記述すると、リンを中心とする四面体は全ての頂点を遷移金属が中心の八面体と共有し、一つの辺のみが八面体と共有している。つまり四面体同士は接触せず、五つの八面体に取り囲まれている。逆に八面体は一つの辺を四面体と共有し、全ての頂点を四面体と共有している。

$M$	電圧 / V	容量 / $\text{mAhg}^{-1}$	参考文献
Mn	3.4	166	34
Fe	3.9	150	35
Co	4.6	125	3637
Ni	5.1	55	38



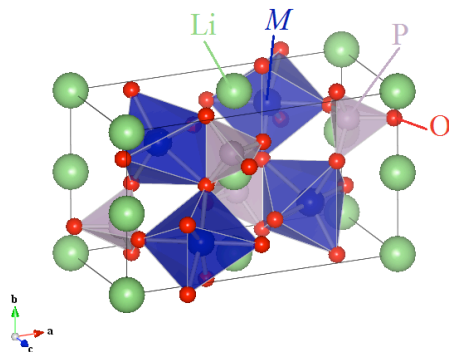


図 26 LiMPO<sub>4</sub>

### 3.2.4 LiMMO<sub>4</sub>

スピネルの遷移金属が複数存在するケースも存在している。これらの物質は例えば、余計なヤーン・テラー効果をなくす効果を担うことがあるし、また混合によって系全体を安定化させるケースもある。

この混合系は、幾つかの物質では遷移金属が規則的に分布することが確認されているが、全てがそうであるわけではない。本論文ではこの規則的な分布については無視し、全てのイオンがランダムに存在していると仮定して計算を行なった。

なお電圧が複数ある場合、つまり二種類の遷移金属が別々のタイミングで酸化還元反応を起こす場合、ひとまずその平均を取ってプロットしてある。確かにこれは次善的な策に過ぎないが、全体の傾向を掴むという目的には十分に適っているといえるだろう。

$M$	$M'$	電圧 / V	容量/mAhg <sup>-1</sup>	参考文献
Ti	V	1.0, 2.5	90	39
Ti	Cr	2.65	75	40
Ti	Mn	2.8, 4.0	200	41
Ti	Fe	2.1	140	42
V	Mn	3	130	43
V	Fe	2.2	160	44

V	Co	4.2	42	4546
V	Ni	4.8	95	454647
Cr	Mn	4.1, 4.88, 5.4	101	48
Mn	Fe	3.55	120	49
Mn	Co	4	160	50

また、一つだけ補足しておく、 $\text{LiVMO}_4$ はスピネル構造を取らず、図に示した形をしているが(稜でつながった  $\text{MnO}_6$ の八面体が一次的に連なり、それらを  $\text{VO}_4$ の四面体が繋いでいて、その間にリチウムが存在している)、議論を進める上で興味深いので敢えて考慮し、プロットに含めている。

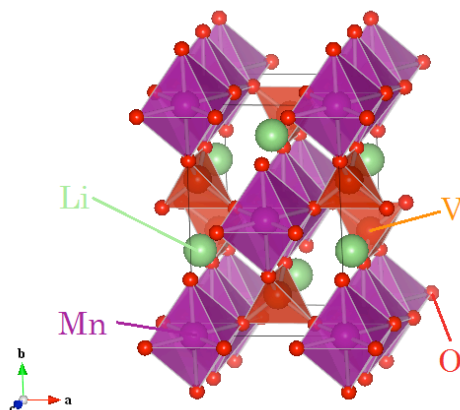


図 27  $\text{LiMnVO}_4$

### 3.2.5 $\text{LiM}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$

同様の議論を層状岩塩型化合物でも行なうことができる。ただ、この物質はデータ・報告がやや少ないことは覚えておいて良いだろう。

$M$	$M'$	電圧 / V	容量/ $\text{mAhg}^{-1}$	参考文献
Cr	Mn	3.7	55	51
Mn	Fe	4.1	160	5253
Mn	Co	3.75	110	54
Mn	Ni	4	160	55

Fe	Co	3.9	150	56
Fe	Ni	4.0	160	57
Co	Ni	3.5	130	58

また、この中には実際には層状岩塩とは異なった形状をしているものがある。これらの計算は勿論層状岩塩ではなく本来の形状のまま計算をしている。

すなわち、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  は  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  スピネル、つまり全ての空隙が埋められてしまったものと同じ構造であり、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  は遷移金属を中心とするひしゃげた八面体が点と辺で繋がっている間をリチウムが入り込んだ構造を取っている。

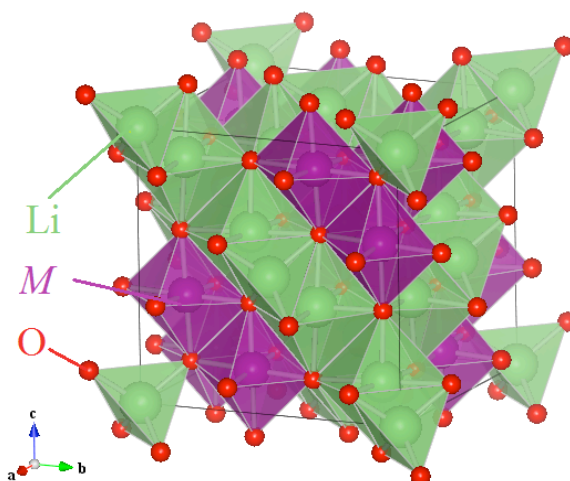


図 28 空隙を完全に占有されたスピネル構造

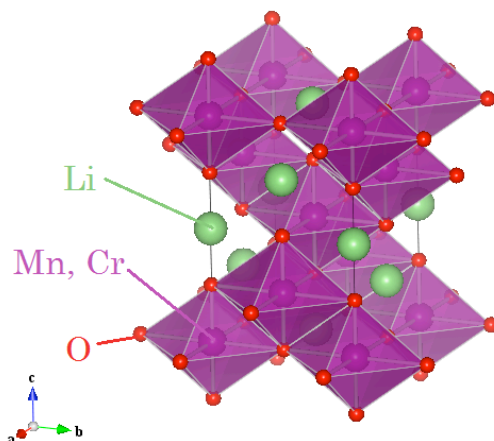


図 29  $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

### 3.3 実験

正極材料のバンド構造はバンド計算を実行するソフトウェアである WIEN2k によって得た。ここでバンド計算に必要な結晶構造は原則的にはソフトウェア findit で検索、発見したものである(それ以外のは Springer materials に掲載されていた物質のデータによるものである。それでも見つけれない場合は ( $\text{LiMO}_2$  に顕著であるが)、合理的な推測に基づいている。たとえば論文でスピネルと書かれており、結晶格子の大きさしか記されていない場合、スピネル系の Wyckoff 位置から判断している。また、リチウムと遷移元素とが相互のサイトに入り込んでいる場合も、一方にのみ存在すると仮定してある。計算のために  $k$  点はすべて 500 とした。

バンド構造はリチウムイオン電池の陽極の物性と密接な関係がある。例えば電池の電圧は正負の電極の電気化学ポテンシャルの差と関係がある。フェルミ水準近辺の電子状態は電極の特性に大いに寄与している。

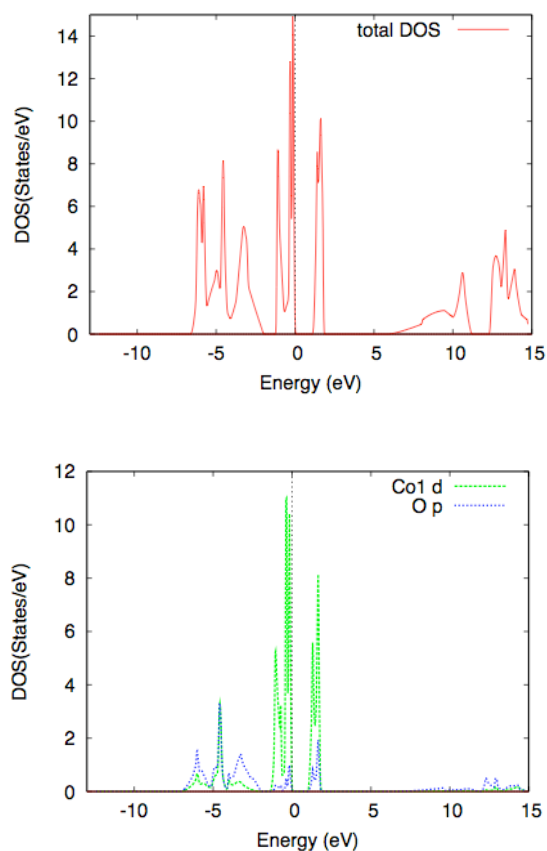


図 30 典型的なバンド構造

赤が全体の、緑が遷移金属の d 軌道、青が酸素原子の p 軌道を示す

バンド計算の典型的な結果を示した。下から酸素の p 軌道に由来するバンド、d 軌道の  $t_{2g}$  に由来するバンド、同じく  $e_g$  由来のバンドとなっており、その上は占有されていない軌道に由来するバンドがずっと繋がっている。p 軌道に由来するバンドの平均的な位置を  $\epsilon_d$ 、p 軌道に由来するものを  $\epsilon_p$  とする。

本論においてはリチウムイオン電池の電圧と、フェルミ面近辺の主要な寄与因である p 軌道のバンドのエネルギーに対する d 軌道のバンドのエネルギーの関係に着目した。続いて、電極の容量と主に酸素の 2p 軌道と遷移金属原子の 3d 軌道からなるフェルミ面近くの電子構造との間の相関を調査した。O 原子の p バンドエネルギーの平均的位置 ( $\epsilon_p$ ) と金属  $M$  の d バンドエネルギー ( $\epsilon_d$ ) の差を求め、エネルギーの差を見積もった ( $\Delta\epsilon = \epsilon_d - \epsilon_p$ )。また、私はリチウムイオン電池の容量をこの平均エネルギー ( $\Delta\epsilon$ ) と比較した。相対的なフェルミエネルギーと 2p-3d 軌道の混成を反映すると期待されるからだ。

そうするとおおよそ次のようなことが予想される。まず、電圧が高いほど $|\Delta\varepsilon|$ は小さいと考えられる。なぜなら電圧が高い系はより高いところまで電子が満ちていると考えられ、かつ低い方にある p 軌道は相対的位置をあまり買えないと考えられるからである。また、容量の大きい場合も $|\Delta\varepsilon|$ は小さいと考えられる。なぜならば、小さい $|\Delta\varepsilon|$ は軌道の重なりを示唆し、容易な Li の離脱を実現すると考えられるからである。

$|\Delta\varepsilon|$ を横軸に、電圧と容量のそれぞれの物性を縦軸に取ってグラフを描く。容量については、実際の容量を電極の理論上の容量を割って得られた、規格化された容量にを $|\Delta\varepsilon|$ に対してプロットする。理論上の容量は理想的な容量であり、これは全てのリチウムが引き抜かれた場合に得られる値である。この規格化された容量はリチウムが全体のどの位の割合で引き抜かれたかをも示すことになる。

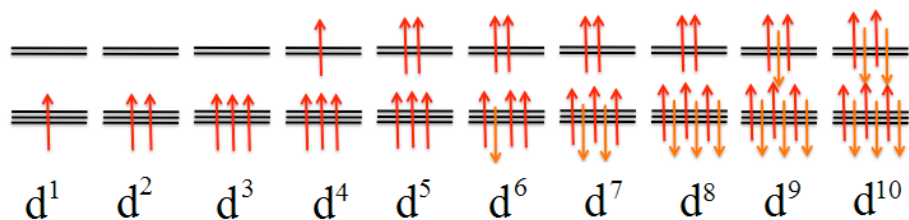


図 31 high spin 状態の d 電子

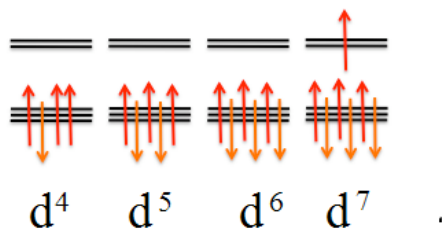


図 32 low spin 状態の d 電子

## 第4章 結果と考察

### 4.1 $\text{LiMO}_2$

図では  $\text{LiMO}_2$  を用いたリチウムイオン電池の電圧が  $\varepsilon_p$  と  $\varepsilon_d$  のエネルギー差に対してプロットされている。図で示されている通り原子番号の大きな遷移金属の酸化物のリチウムイオン電池は原子番号の小さなそれよりも高い電圧を与える。言い換えると、小さい  $|\Delta\varepsilon|$  は仮説の通りにより大きな電圧を与えるようである。これは d 軌道のエネルギーが原子番号の大きな系で低くなるからであり、これがより低いフェルミレベルをもたらす。この状況下では、負極の金属リチウムと正極の遷移金属酸化物間のエネルギー差が大きくなり、大電圧のリチウムイオン金属が得られる。

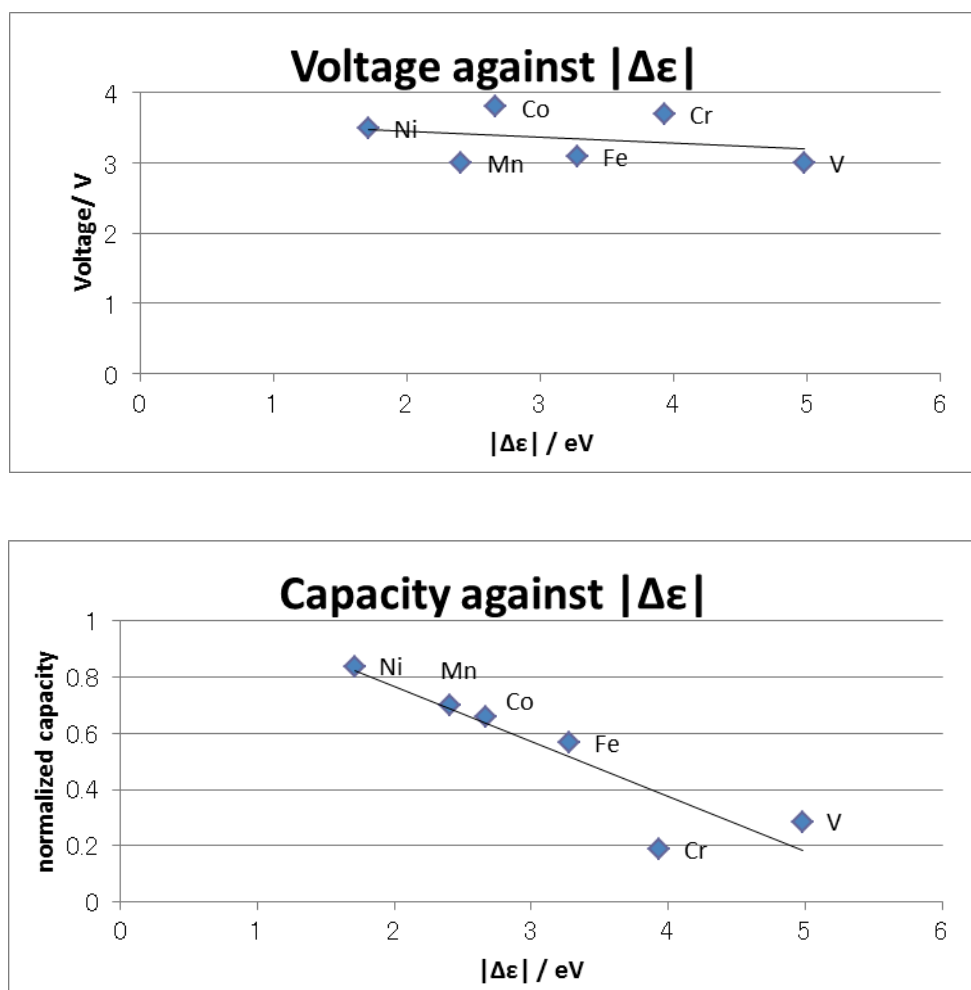
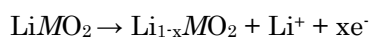


図 33  $\text{LiMO}_2$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$

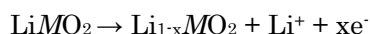
また、 $\text{LiMO}_2$  の高い容量は小さな  $\Delta\varepsilon$  で実現することが明らかになった。これは **p-d** 混成がリチウムイオン電池の動作の有効なパラメタであることを示している。なぜなら **p-d** 混成は小さい  $\Delta\varepsilon$  をもたらすと考えられるからである。観察された相関は以下のシナリオで説明されうる。リチウムイオンが  $\text{LiMO}_2$  から引き抜かれたときに、結晶中の遷移金属原子はその価数を変える。この価数の変化は格子の歪みをもたらして系を不安定にする。しかしながらそこに強い **p-d** 混成があれば酸素と遷移金属が価数を共有することができる。この効果が格子歪みをやわらげ、リチウムイオンを抜け出しやすくする。それゆえ **p-d** 軌道の混成はリチウムイオン電池の動作の大きな因子であると期待される。つまり **p-d** 混成が良いリチウムイオン電池の正極材料をもたらす主要な因子であると見なせる。

もう少し具体的にイメージをする。



なる反応が起ったとすれば、電極の中にリチウムのあった空隙と酸素の 2 価のイオン、元からあった遷移金属の 3 価のイオン、そして新しくできた 4 価のイオンがあることになる。このとき酸素と遷移金属の最大のクーロン力は  $2 \times 4$  に比例するが、もし電子が飛び移って価数がそれぞれ例えば 2.1 と 3.9+ になれば  $4 \times 2$  よりも小さくなる訳である。

グラフにおける  $\text{LiCrO}_2$  の低い容量を説明するには **d** 電子の個数による遷移金属イオンの安定性に着目する必要がある。容量が大きな値となるときはリチウムが引き抜かれやすいときである。リチウムが引き抜かれると遷移金属の価数は変化する。この場合、電池が充電されると以下の反応が起きる。



つまり、**d** 電子の数が安定的なものであるとリチウムは引き抜かれにくくなる。言い換えると、安定性が否定的に働く訳である。 $\text{LiCrO}_2$  の小さな容量はこの論理で説明される。 $\text{LiCrO}_2$  の **d** 電子の数は 3 であり、 $\text{Cr}^{3+}$  は安定であるために、リチウムを引き抜きにくいのだ。

このイオンの安定性であるが、今後とも説明に用いるので上に図を示しておいた。ここからイオンが安定である理由をも説明することができる。例えば **d** 電子が三つある系は、 $t_{2g}$  軌道に入る電子のちょうど半分が占有されており、安定である。この計では **d** 電子が 6 つの場合は **low spin** を取るが多く、それ以外は **high spin** である。どちらを選ぶかはフント則と結晶場の分裂の大きさに依存する。言い換えると場合によりけりである。



## 4.2 $\text{LiM}_2\text{O}_4$

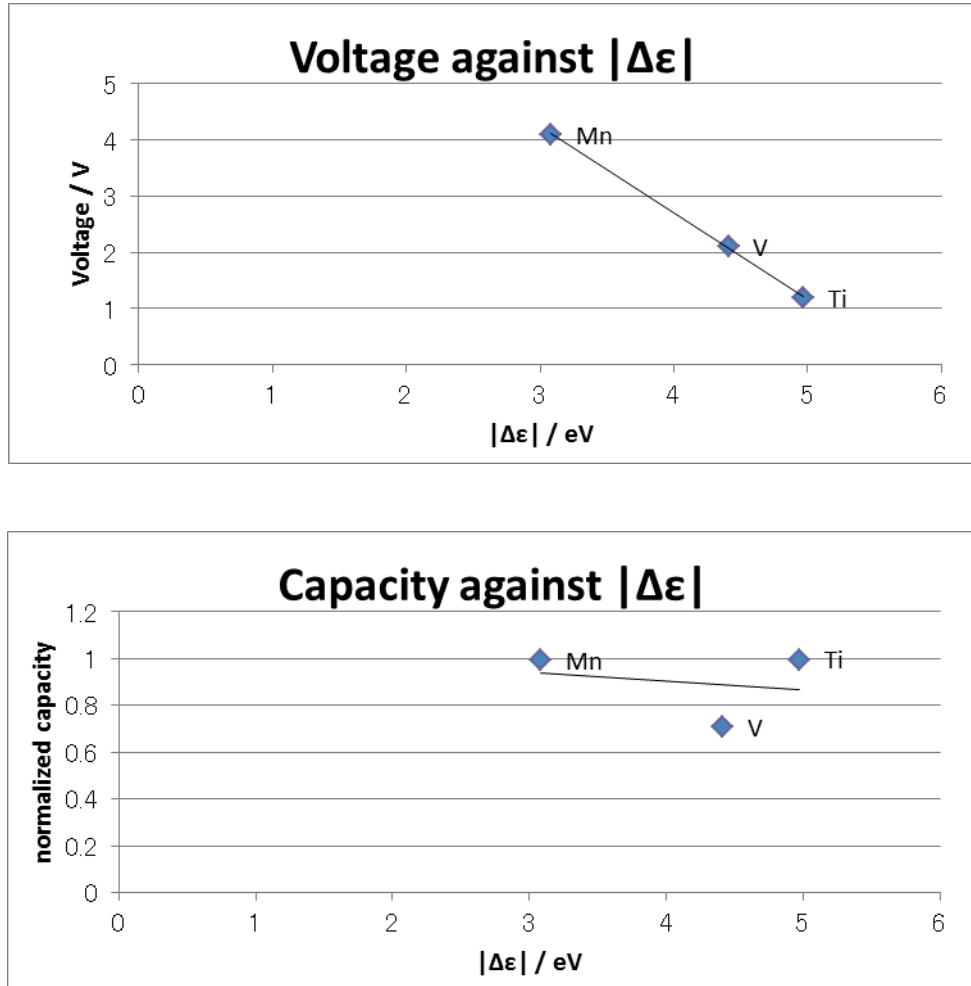


図 34  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  の物性と  $|\Delta\epsilon|$

こちらについても電圧、容量は  $|\Delta\epsilon|$  に対して同じ関係を保っているようである。容量については Ti と Mn がやや高いように思われる。これは次の論理で説明できるかも知れない。つまり、この物質は 3.5 価から充電によって 4 価になる。そのとき Ti と Mn は安定な d 電子数 0 あるいは 3 になるために、リチウムが離脱するのが容易だからである、と。

### 4.3 LiMPO<sub>4</sub>

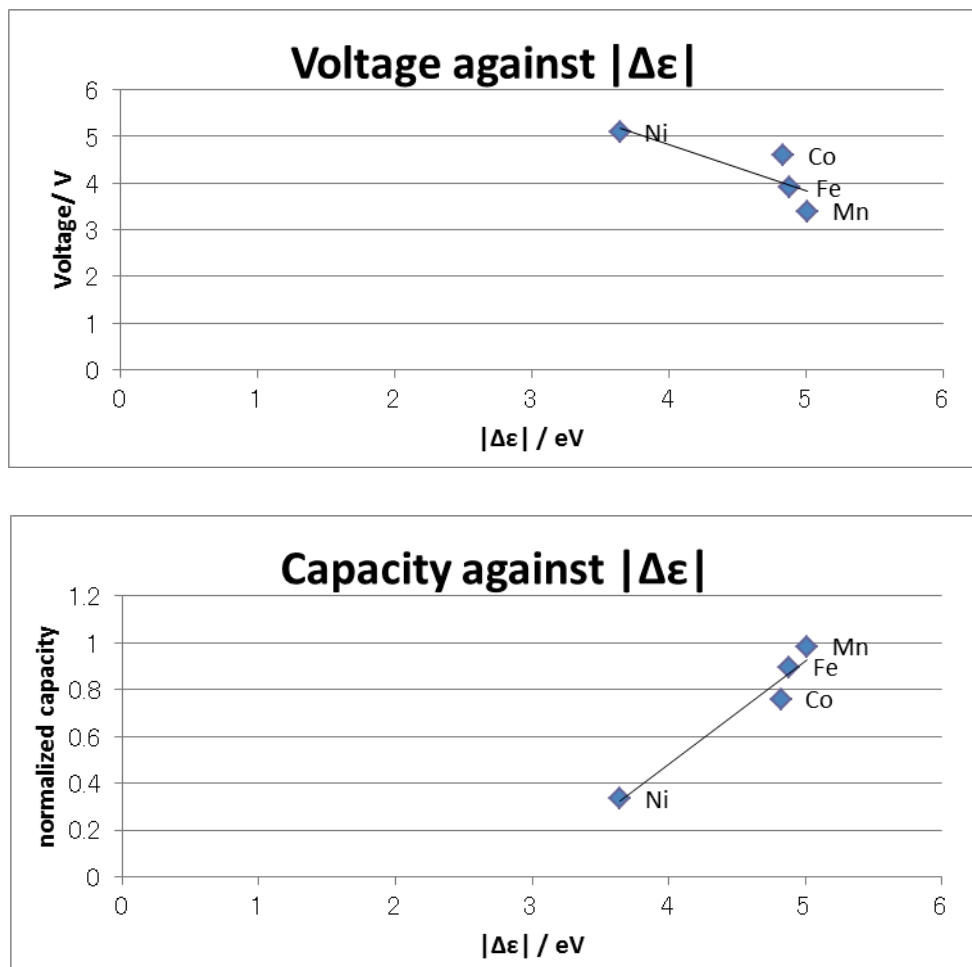


図 35 LiMPO<sub>4</sub>の物性と |Δε|

議論を続ける。この物質系においては正極の遷移金属イオンは2価から充電により2価から3価になる。ここで、容量のプロットを大いに乱しているNiについて考えると、これはd電子数が8つである。つまり完全に占有された $t_{2g}$ 軌道と半分占有された $e_g$ 軌道となるが、これが7個に減ると $t_{2g}$ 軌道の占有が崩れ去ってしまう、とても強固な状態であると言える。それゆえに非常に抜き取りにくくなっていると考えられる。他の物質と比べてd電子数の数による効果が薄いように思われるし、しかもd電子数に対してプロットしたときの物性の直線からの変位も少ないが、もしかすると陰イオンが複数あることと関係があるかも知れない。

#### 4.4 LiMM'O<sub>4</sub>

この物質群はスピネルと同じ形をしている。また、価数も充電によって3.5から4に変化する。しかしこの物質群の場合、価数が3と4に元素ごとに分かれていると考える方が、プロットの結果を説明しやすくなる。

以下に示す表は、その考えに基づいて、元素の組み合わせとその価数ならびにd電子数をプロットしたものである。各元素の取りやすい価数とd電子の数の表を、その前に示す。

元素名	d 電子の数	取りうる正の価数	その時の d 電子の数
Ti	2	4, 3, 2, 1	0, 1, 2, 2
V	3	5, 4, 3, 2, 1	0, 1, 2, 3, 3,
Cr	4	6, 5, 4, 3, 2, 1	0, 1, 2, 3, 4, 4
Mn	5	7, 6, 5, 4, 3, 2	0, 1, 2, 3, 4, 5
Fe	6	3, 2	5, 6
Co	7	5, 4, 3, 2, 1	4, 5, 6, 6, 6
Ni	8	4, 3, 2, 1	6, 7, 8, 8

M	M	価数	価数	d 電子	d 電子
Ti	V	4+	3+	0	2
Ti	Cr	4+	3+	0	3
Ti	Mn	4+	3+	0	4
Ti	Fe	4+	3+	0	5
V	Mn	3+	4+	2	3
V	Fe	4+	3+	1	5
V	Co	4+	3+	1	6

V	Ni	5+	2+	0	8
Cr	Mn	3+	4+	3	3
Mn	Fe	4+	3+	3	5
Mn	Co	4+	3+	3	6

つまり 4 ここでは 3 価になっているイオンが 4 価になるのが充電ということになる。

4.4.1 M=Ti

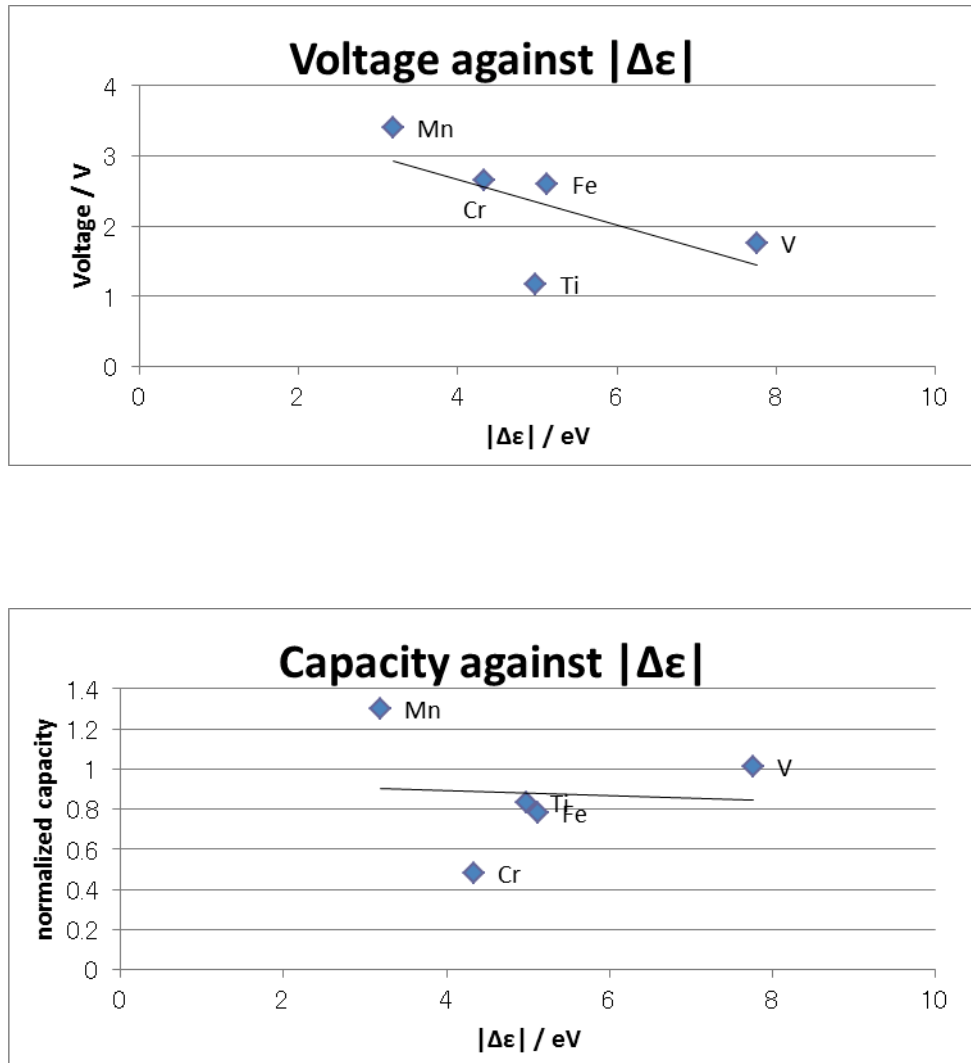


図 36  $\text{LiTiMO}_4$  の物性と  $|\Delta\epsilon|$

Cr の相対的な低さは、 $\text{LiMO}_2$  のときと同様の理屈で説明ができる。

4.4.2 M=V

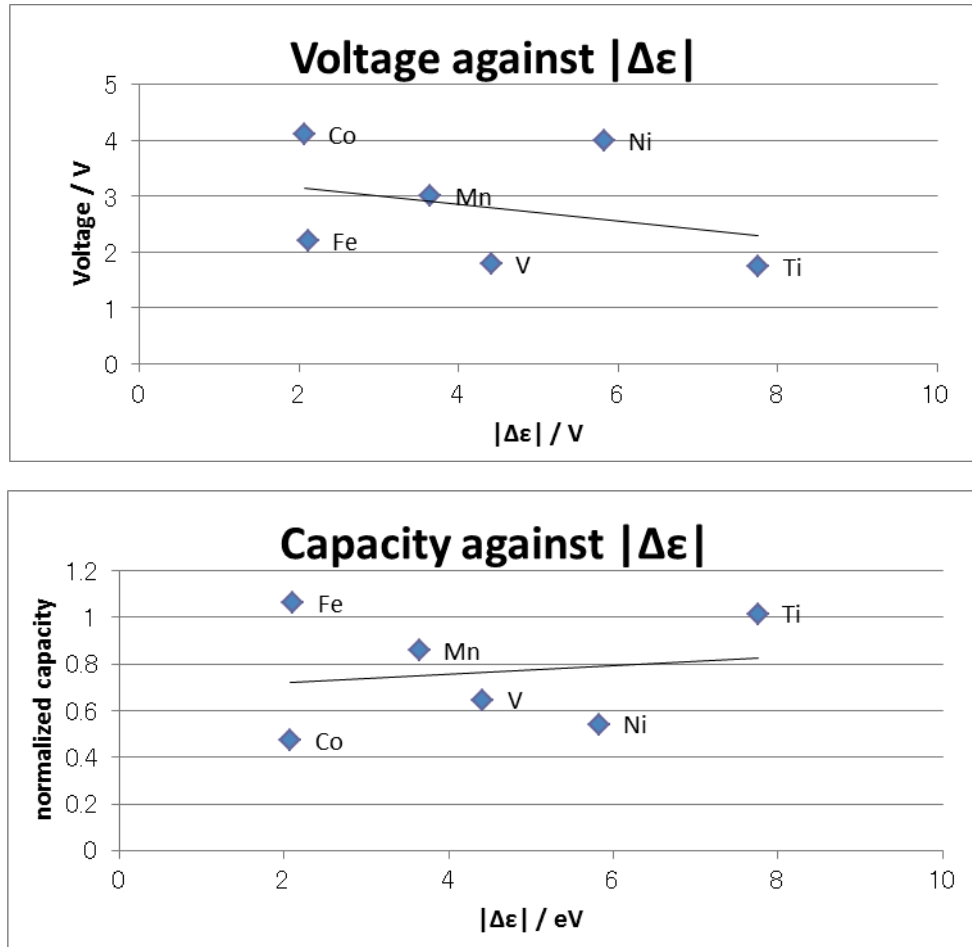


図 37  $\text{LiVMO}_4$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$

さて、まず容量のプロットから大きく外れているのは  $M=\text{Ni}$  である。これは d 電子が 8 つなので、先程と同様の理屈が成り立っていると考えられる。なお  $M=\text{Mn}$  はスピネルではないにも関わらずグループの中に良くおさまっていると言える。

4.4.3 M=Mn

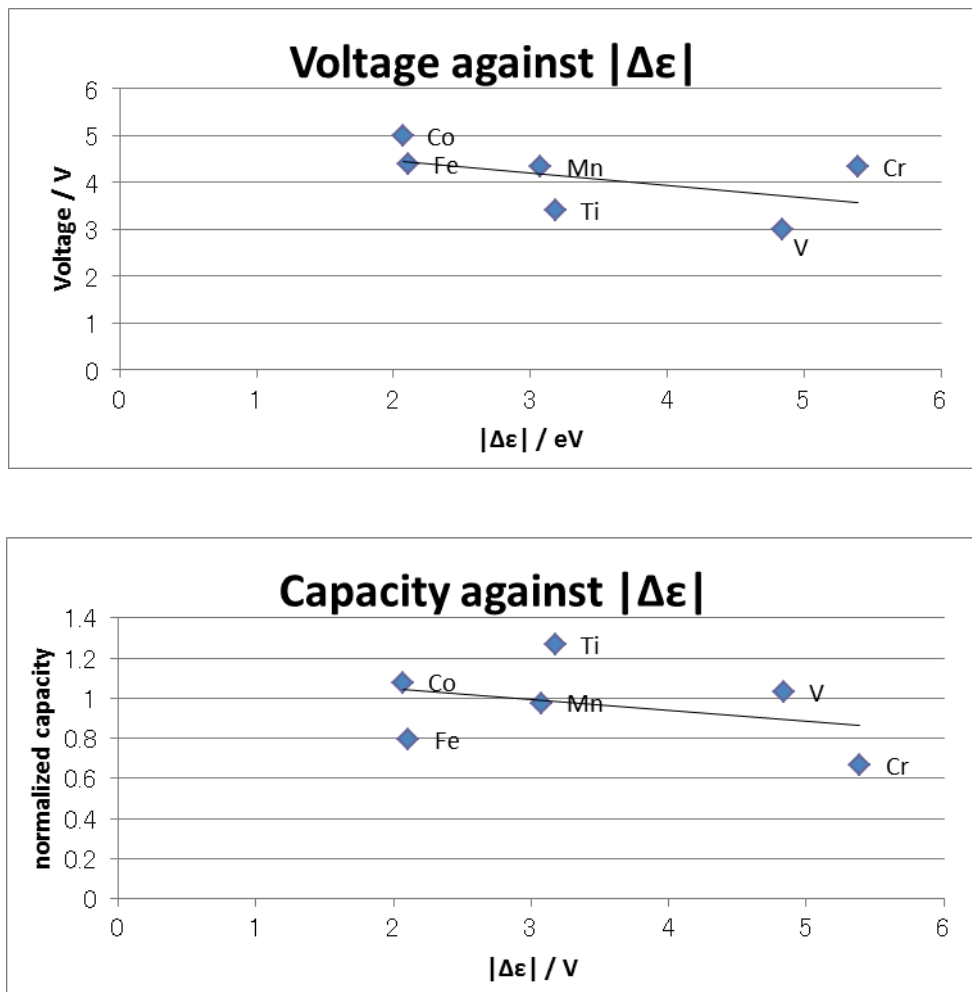


図 38  $\text{LiMnMO}_4$  の物性と  $|\Delta\epsilon|$

$M=\text{Cr}$  の低さは全く同様の議論で説明される。 $M=\text{Fe}$  も high spin の 5 個から high spin の 4 個への減少と捉えれば、占有されていた軌道から一つ減る状態であるのですっきりと説明ができる。

#### 4.5 $\text{LiM}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$

この物質群全体を通して、 $|\Delta\varepsilon|$ によって物性が説明できる。時折大きく外れているケースがあるが、それは  $M=M'$  のときである。

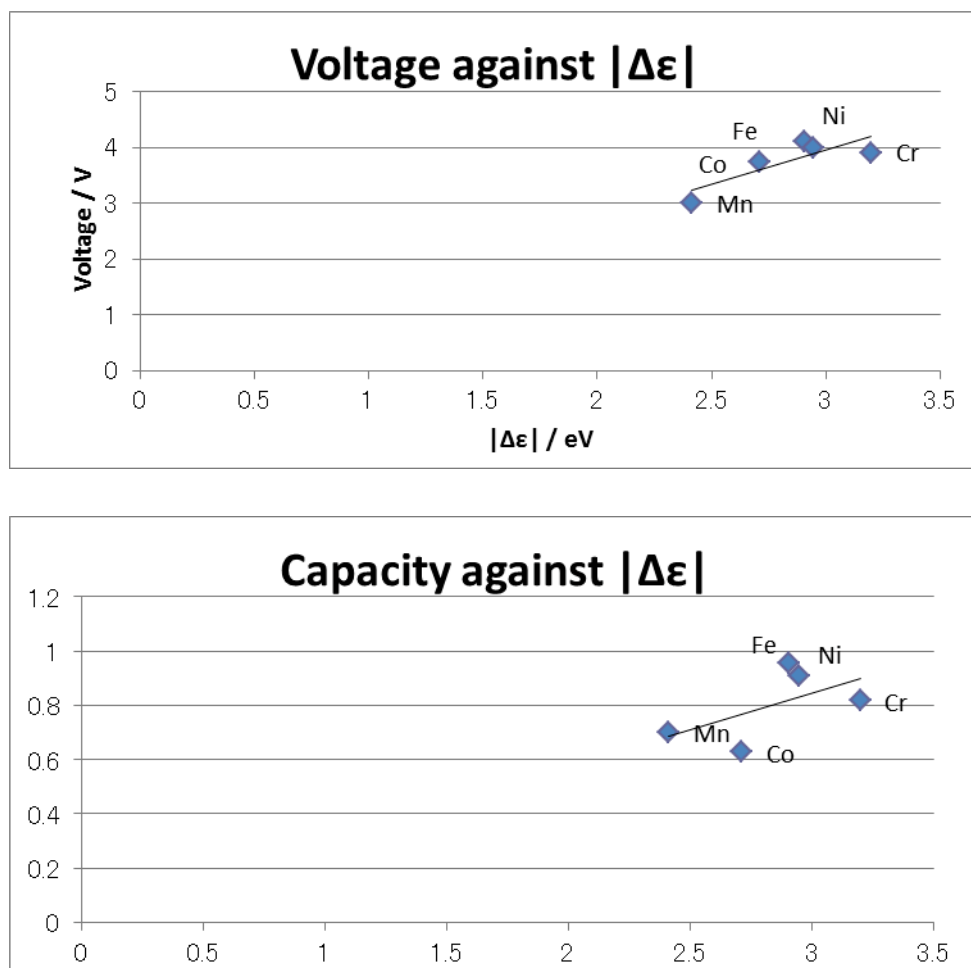


図 39  $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$



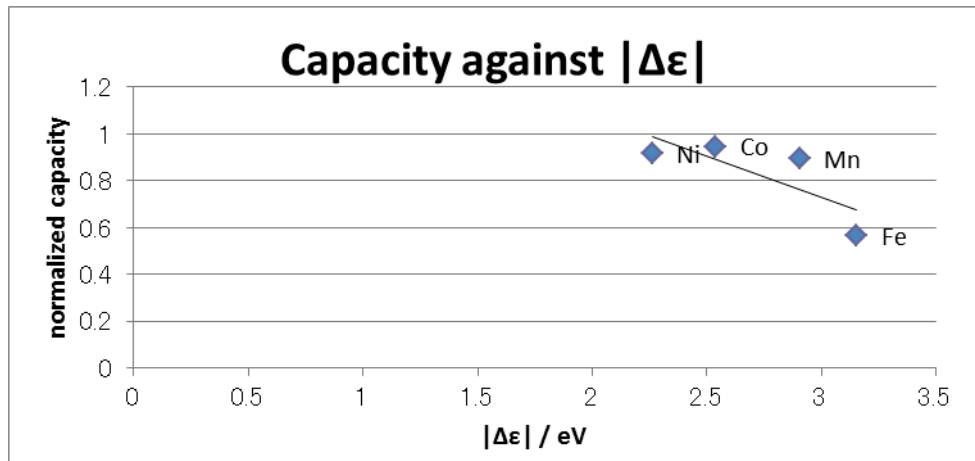
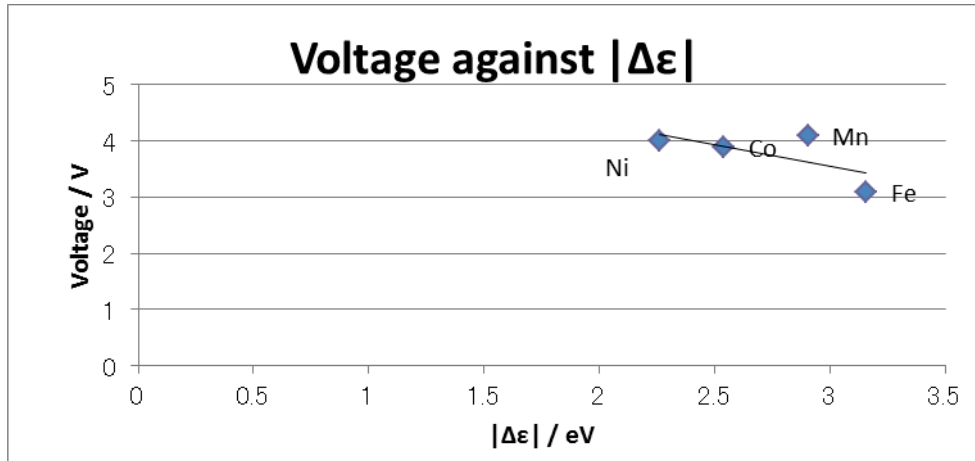


図 40  $\text{LiFe}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$

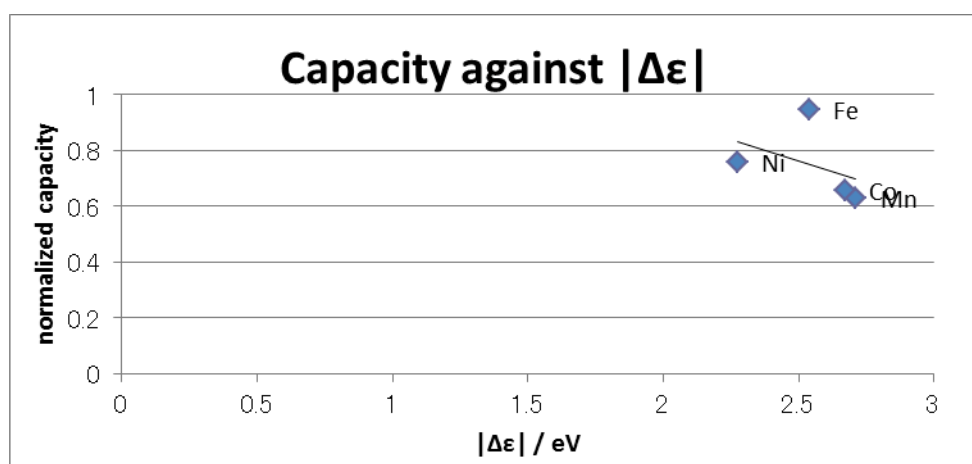
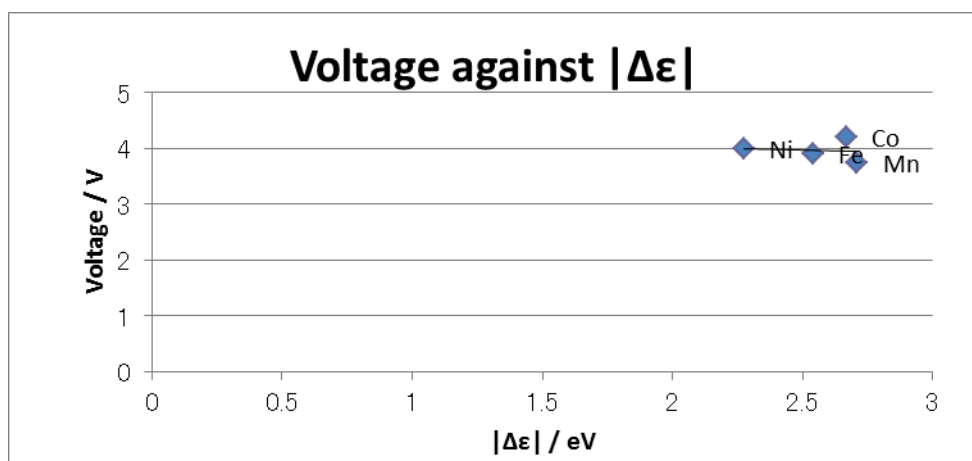


図 41  $\text{LiCo}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$

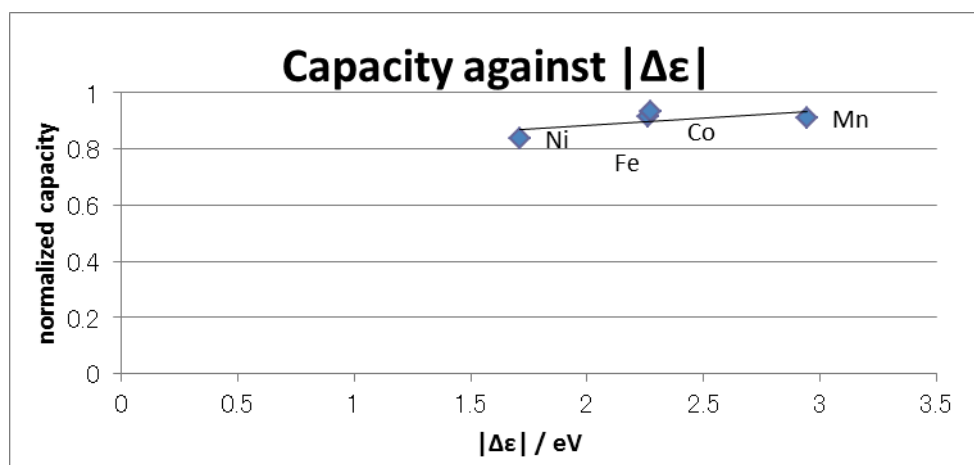
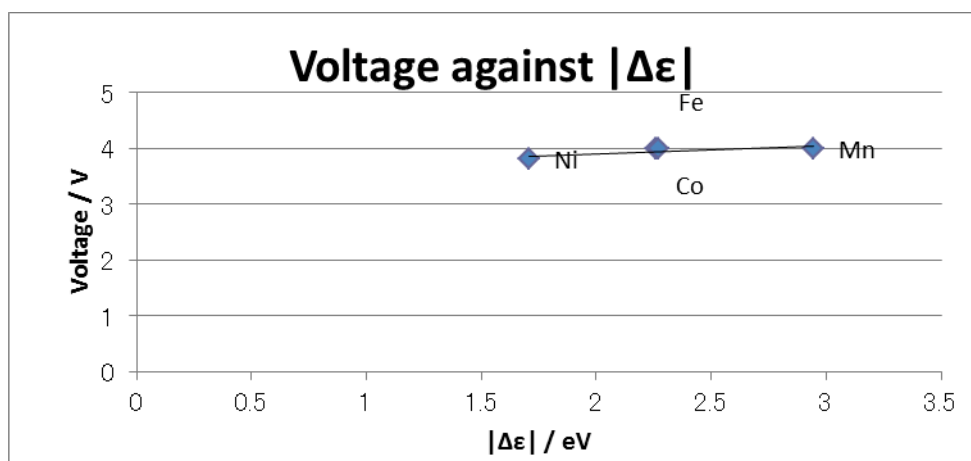


図 42  $\text{LiNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$  の物性と  $|\Delta\varepsilon|$

## 第 5 章 総括

仮説の通り、バンド計算からリチウムイオン電池の物性を説明することができ、 $|\Delta\varepsilon|$ はそのパラメタとして有効であることが分かった。また、ここから予測される値から外れる場合も、d 電子数の効果を考慮することで理解することができた。

今後の展望であるが、もし類似の相関が他の物質群、例えばポリアニオン系 ( $\text{BO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  などを含んだ材料)でも認められれば、この主張はより強く支持されるだろう。他の正極材料の調査は電子構造の視点から電極のより良い仮説と理論の構築に役立つはずである。

また、 $\text{LiMMO}_4 \cdot \text{LiM}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$  の節で述べた疑問も、私の提示した仮説が正しいかどうかは未解決である。これも今後の研究の中で明らかにしていきたい。

## 第 6 章 補遺

### 6.1 解析力学についての補足

解析力学については量子力学と古典力学を理解する上で必須であるにもかかわらず、しばしばおざなりにされて来た。そのため、本論文ではこの項目に若干の補足・復習を行いたいと考えている。また、他の数学的な事項についても本文中に含めると煩瑣になってしまうために飛ばしてしまった箇所がある。それゆえ、この章で改めておさらいする。

#### 6.1.1 ラグランジアン

運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの差をラグランジアン  $L$  という。

$$L = T - U = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - U(x)$$

ここで点は時間微分を表している。点が二つになると二階の時間微分となるので加速度となる。この  $L$  は各時刻での質点の位置と速度の関数であるので

$$L = L(x, \dot{x})$$

この二つの変数は同じ質点の位置と速度であるために関係があるが、ここでは形式的に独立した二つの変数と見なしてそれぞれについて偏微分することを考えよう。すると

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} (= mv)$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{dU}{dx} (= F)$$

となりいずれも意味のある物理量を得ることができる。これを使うと運動方程式は

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = -\frac{dU}{dx}$$

なので代入して

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

となる。これはラグランジュ方程式と呼ばれている。ここで  $E=T+U$  と  $L=T-U$  と併記すると単純な記号の違いのようにも見えるが、 $E$  は運動の状態から決定される値であり、具体的な位置と速度を代入することで求まる。一方  $L$  は位置と速度は値ではなく変数であり、 $L$  はこれらのよ

って決定される関数である。E についてもこれが関数となるときには H ハミルトニアンと呼ばれることになる。

ここでラグランジュ方程式を用いるメリットについて説明する。複雑な条件の下では運動方程式を考える際に、質点の数が少なかったとしても、xyz のデカルト座標系ではなく他の座標系を考えた方が楽なケースがあり、また角度などの変数を数多く必要とする場合があるので、時間による二階微分を含んだ式を解くのが困難になるのである。一方ラグランジュ方程式の場合は時間微分は一階で済む。

同様の理屈が力についても言える。角度方向に力について考えるよりも、ポテンシャルについて考える方が容易いのである。

### 6.1.2 最小作用の原理

#### 6.1.2.1 作用とは

今質点が  $[t_1, t_2]$  の間関数  $x = x(t)$  で表される動きをしたとする。このときにこの関数から各時刻でのラグランジアンを計算し、それ  $t_1$  から  $t_2$  まで積分する。これをこの運動の作用  $S$  という。作用は関数  $x = x(t)$  によって決まるので汎関数の形で  $S[x(t)]$  と表記する。具体的には以下のようになる。

$$\begin{aligned} S[x(t)] &= \int_{t_1}^{t_2} L(x(t), \dot{x}(t)) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - U(x) \right) dt \end{aligned}$$

ここで、時刻  $t_1$  と  $t_2$  での位置が  $x_1$  と  $x_2$  であったとしよう。力学の法則を度外視すれば質点の運動には無限の可能性が考えられるが、その中で現実にかかる運動を、運動方程式を考えずに選び出すのが最小作用の原理である（原理であるために、これになぜかと問いかけても意味がない。原理とは幾何学の公理のようにここを起点に考えて行くという出発点なのであるから）。すなわち「質点のあらゆる動きのうち作用が最も小さな値を取るものが現実の運動となる」。ただしこれだけではあらゆる動きを考えて作用を計算して実際の運動を探すことができないので使い辛い。そこで作用の微分を考えそれがゼロになるケースを考えてみる。

作用  $S$  は質点の運動を表す関数  $x(t)$  の汎関数である。現実にかかる運動を  $x = x_0(t)$  と置くと、 $S[x_0]$  が最小の値となるはずなので、その一次の変分がゼロとならなければならない。では  $S$  が  $L$  の積分であることを考えて具体的に一次の変分を計算すると

$$\Delta S[x_0] = \int_{t_1}^{t_2} \{L(x_0 + \Delta x, \dot{x}_0 + \Delta \dot{x}) - L(x_0, \dot{x}_0)\} dt$$

となる。積分されている関数はラグランジアンの変分であり、まずはそこを計算する。ここで位置と速度は関係のある値であるが先程のように独立した値として考える。そうすると  $L$  は二変数関数となる。二変数関数に対する一次の微分を考えると

$$\Delta_1 L(x_0, \dot{x}_0) = \left. \frac{\partial L}{\partial x} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \Delta \dot{x}$$

となる。ここから  $S$  の変分

$$\Delta_1 S[x_0] = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left. \frac{\partial L}{\partial x} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \Delta \dot{x} \right\} dt$$

を得る。次に位置と速度の関係を考えて右辺の二項をまとめる。

$$\Delta \dot{x} = \frac{d}{dt}(\Delta x)$$

が成立しているので部分積分の公式を用いると右辺の第二項は

$$\begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_2} \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \cdot \frac{d}{dt}(\Delta x) dt \\ &= \left[ \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \Delta x \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \left( \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \right) \Delta x dt \end{aligned}$$

となる。 $\Delta x(t_1) = \Delta x(t_2) = 0$  であることから、この部分積分の第一項はゼロとなる（最小作用の原理を考えるとときには、時間の両端での質点の位置が予め定められているのでそこでの  $x$  はずらしてはいけない）。

これを元の式に代入すると結局、

$$\Delta_1 S = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left. \frac{\partial L}{\partial x} \right|_0 + \frac{d}{dt} \left( \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right|_0 \right) \right\} \cdot \Delta x dt$$

ところが各時刻での  $\Delta x(t)$  は時間の両端をのぞけば全く勝手な数であるために、上の式がゼロであるためには  $\Delta x$  の係数が各時刻で常にゼロでなければならない。そこで添字 0 を省略して書くと、質点の運動  $x=x(t)$  が作用を最小のものとするためには

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

でなければならない。言い換えると、ラグランジュ方程式が導かれた。

### 6.1.2.2 ハミルトニアン

先程と同じようにしてハミルトニアンを定義する。

$$H(x, p) = \frac{1}{2m} p^2 + U(x)$$

これは位置  $x$  と運動量  $p$  の二変数の関数である。これに実際の質点の軌道を代入して  $p = m\dot{x}$  という関係を用いればハミルトニアンはエネルギーを与える。ただし単にハミルトニアンという場合には二つ独立変数  $x$  と  $p$  の関数を考える。つまり運動量と位置の関係は仮定されておらず、それぞれ  $x$  と  $p$  による偏微分が考えられる。それぞれ

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

となる。

元来の運動方程式  $m \frac{d^2 x}{dt^2} = F = -\frac{dU}{dx}$  と  $p = m\dot{x}$  を仮定すればこれらの式は

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{dp}{dt}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{dx}{dt}$$

となる。そこで逆に従来の運動方程式と運動量の式の存在を仮定せず、この式の方こそが力学の基本方程式であると仮定する。つまり

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$



$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

の関係式を仮定する。これをハミルトン方程式と言う。ハミルトニアンをここに代入して  $p$  を消去すれば従来の運動方程式に帰着する。従来の立場から見ると  $x$  と  $p$  には決まった関係がある。しかし、このハミルトン方程式では  $x$  と  $p$  が対等に扱われている。前者が  $p$  の運動方程式、後者が  $x$  の運動方程式ということになる。この  $x$  と  $p$  を対等に扱う考え方を正準形式・正準理論と呼ぶ。ここで運動方程式が増えたことに注意しよう。ハミルトン方程式はどちらに対しても時間の一次微分である。つまり二度微分が必要である。同じように元来の運動方程式は一つの式の中に二階微分が入っている。こちらも結局にどの積分が必要である。

このように独立した変数の数を倍にするときに便利なのが、微分の値を求めずにその値を決めただけで、その後の運動状態を決定できることである。従って  $x$  と  $p$  で作る平面に一点を指定すればその平面内部での質点での運動は決まる。この座標とそれに対する運動量で決まる空間を位相空間と呼ぶ。ここでは一次元で説明して来たがもちろん二次元でも三次元でも良い。その場合位相空間は四次元、六次元となる。

物体のあらゆる運動は位相空間内のお互いに交わることのない曲線群によって表現される。

さて、ではここからより一般的な形でハミルトニアンについて見て行こう。これ以降は極座標を含めたより一般的な形について考えて行くので  $x$  ではなく  $q$  で表現することにする。この習慣は正準形式のものであり、 $p$  と  $q$  が対等であることを強調するための手段である。

拡張が容易なので、 $q$  は一つだけとする。ラグランジアン  $L$  が与えられている。これは  $q, \dot{q}$  の関数である。すると  $q$  に対する一般化された運動量  $p$  を次の式で定義する。

$$p \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

この式により  $p$  は  $q$  とその微分の関数として表現された。これを変形すれば、 $q$  の微分が  $q$  と  $p$  の関数として表すことができるようになる。

次にハミルトニアンをラグランジアンから

$$H \equiv p\dot{q} - L$$

の様に定義する。右辺の両方の項に  $q$  の微分という変数が現れているが、それを上野関係を用いて  $q$  と  $p$  で表す。するとハミルトニアンが  $q$  と  $p$  の関数になる。

さて、この上のハミルトニアンからハミルトニアン方程式を導出する。前提として以下の

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

ラグランジュ方程式をおく。

まず、ハミルトニアンを  $q$  で偏微分する。ハミルトニアンは  $q$  と  $p$  の変数であるので、偏微分するときには  $p$  を定数として扱う。以下、 $p$  で偏微分したケースでは  $q$  を、 $q$  で偏微分したケースでは  $p$  を定数として扱っている。この条件の下で、 $H$  の微分を行うと  $L = L(q, \dot{q}(q, p))$  なので

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial q} &= \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} p - \left. \frac{\partial L}{\partial q} \right|_p \\ &= \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} p - \left\{ \left. \frac{\partial L}{\partial q} \right|_{\dot{q}} + \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right|_q \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} \right\} \\ &= - \left. \frac{\partial L}{\partial q} \right|_{\dot{q}} = -\dot{p} \end{aligned}$$

となる。ただし二行目から三行目のときに先程の  $p$  の定義を用い、最後の変形はラグランジュ方程式を用いた。次に  $H$  を  $p$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p} &= \left( \dot{q} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial p} p \right) - \left. \frac{\partial L}{\partial p} \right|_q \\ &= \left( \dot{q} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial p} p \right) - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \frac{\partial \dot{q}}{\partial p} \\ &= \dot{q} + \frac{\partial \dot{q}}{\partial p} p - p \frac{\partial \dot{q}}{\partial p} = \dot{q} \end{aligned}$$

となる。つまり結局一組のハミルトン方程式

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

となる。座標が複数ある場合は拡張して次のようになる。

$$H = (p_1 \dot{q}_1 + p_2 \dot{q}_2 + \dots) - L$$

ハミルトン方程式は同様の形をしているが、変数の数だけ存在している。

具体的な形を考える。もしラグランジアンが

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - U(q)$$

という形をしていれば  $p = m\dot{q}$  であり、従って

$$H = p\dot{q} - L = \frac{1}{2m} p^2 + U(q)$$

を得る。これは  $H = T + U$  となる。ただし時として（磁場のあるときなど）ラグランジアンの中に速度の一次の項が現れるケースがある。そのような場合にはこの式ではなく元の定義に戻ってきちんと計算しなければならない。

### 6.1.3 ポワソン括弧

#### 6.1.3.1 一般の関数の時間微分

ハミルトン方程式は  $q$  または  $p$  の時間微分を表現している。これを用いて、一般の関数の時間微分を計算すると

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q}$$

となる。ここにポワソン括弧と呼ばれる記号を導入する。これは二つの  $q$  と  $p$  の関数  $A$  と  $B$  に対して次のように定義される。

$$\{A, B\} \equiv \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q}$$

これを用いると上の式は次のように書き直すことができる。

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\}$$

$q$  と  $p$  の組み合わせが複数ある場合は次のようにして、上の式が成り立つようにする。

$$\{A,B\} \equiv \sum_i \left\{ \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right\}$$

このように、ハミルトニアンはポワソン括弧を通じて時間変化に対する変化率を与える。それでは次に、空間的にずらしたときの関数の変化率を考えてみることにしよう。それはもちろん  $\partial f / \partial q$  であるが、これをポワソン括弧で表現すれば

$$\frac{\partial f}{\partial q} = \{f, p\}$$

となる。多数の質点を  $x$  方向にずらしたとすると、確執点の座標を  $x_i$  とおいた場合に、 $f$  は一般にその全ての関数であり、変化率は

$$\frac{df}{dz} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

となる。 $x$  方向の全運動量を

$$P_x = \sum_i p_{i,x}$$

と書くと、結局

$$\frac{df}{dx} = \{f, P_x\}$$

であることが分かる。つまり全運動量とは、ポワソン括弧を通して系全体が空間的にずれたときの  $f$  の変化率を与える。ハミルトニアンが時間の変化に対する変化率を与えたことに対応する。同様に、系全体を回転させたときの変化率を与えるのが全角運動量である（詳細は長くなるので省略）。

### 6.1.3.2 保存量

関数  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  が保存量である、つまり時間が経過したとしても変化しない条件は、時間微分をポワソン括弧で表現したときの式より

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\} = 0$$

となる。同様の条件から全運動量が保存量であるためには

$$\frac{df}{dx} = \{f, P_x\} = 0$$

となる。これは系全体を  $x$  方向にずらしてもハミルトニアンが変わらない条件でもある。同様のことが、全角運動量が保存量であるための条件にもある。つまりこの条件は系全体を一定の角度だけ回転させたときにハミルトニアンが変わらない条件でもあるのである。

### 6.1.3.3 ヤコビの恒等式

さて、 $q$  と  $p$  の任意の関数  $f, g, h$  について次の等式が成り立つ。

$$\{\{f, g\}, h\} + \{\{h, f\}, g\} + \{\{g, h\}, f\} = 0$$

という等式が成り立つ。もしここで  $g$  と  $h$  が保存量であったとする。つまり

$$\{g, H\} = \{h, H\} = 0$$

の式が成り立つ。そこで  $f=H$  とおくと

$$\{\{g, h\}, H\} = 0$$

となる。この二つの保存量  $g$  と  $h$  のポワソン括弧はやはり保存量であるということを意味している。これにより保存量が二つ明らかになっている場合において、新たな保存量を見つけることができる。その具体例を示しておく。運動量・角運動量のどれが保存していれば、の頃の成分が保存しているのかを知ることができる。

$$\{p_a, p_b\} = 0, (a, b = x, y, z)$$

$$\{L_x, p_x\} = 0, \{L_x, p_y\} = p_z, \{L_x, p_z\} = -p_y$$

$$\{L_x, L_y\} = L_z, \{L_y, L_z\} = L_x, \{L_z, L_x\} = L_y$$

### 6.1.4 ハミルトン・ヤコビの方程式

前の部分では作用  $s$  という量をラグランジアン積分として定義した。

$$S = \int_{t_i}^{t_f} L(q(t), \dot{q}(t)) dt$$

ここでは運動方程式をそもそも満たすとは限らない任意の運動  $q(t)$  を代入して  $S$  を計算し、特に  $S$  を微小にする軌道こそが現実の軌道であるとの結論を得た。さて、ここでも  $S$  を上のように定義するが、別の式の使い方をする。

1 視点の時刻  $t_i$  と位置  $q(t_i)$  がある一定の値を取り、しかも運動方程式を満たしているもののみを代入する。

2 以上の条件から終点の時刻  $t_f$  とそのときの位置  $q(t_f)$  を定めると運動が一つに決まる。それを代入して  $S$  を計算する。このとき  $S$  は終点時刻と位置の関数であると言える。

このように定義した上で、 $t$  と  $q$  に関する  $S$  の変化率を考えてみよう（ここではやや直感的な説明をする）。まず  $L = p\dot{q} - H$  という関係性から式を次のように書き直す。

$$S(q, t) = \int_{q_i}^q p dq - \int_{t_i}^t H dt$$

この  $S$  に対して  $t$  や  $q$  を変化させると積分の上限が変わるときのみならず、代入する運動  $q(t)$  も変わる。しかしながら代入される運動は最小作用の原理を満たしている現実の運動なのであるから、積分範囲を変えないという条件下の一次の変分はゼロである。つまり積分範囲の変化だけを考えればよいので、すぐさま次の式を得る。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H, \quad \frac{\partial S}{\partial q} = p$$

ここでもしも、ハミルトニアンが

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(q)$$

という形をしていたら

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 + U(q) = 0$$

と変形できる。特に、この式の解として  $t$  の一次関数のものを考えると

$$S(q, t) = \bar{S}(q) - Et$$

が得られ、代入すると

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial q} \right)^2 + U(q) = E$$

となる。これがハミルトン・ヤコビの方程式と呼ばれるものである。

### 6.1.5 正準変換

ここで定義された  $S$  は実際の運動から計算されるものであるが、ハミルトン・ヤコビの方程式を解いて  $S$  をまず求め、それから逆に実際の運動を計算することができるとすれば、新しい力学の解法を得たことになる。この手順を説明する前にまずは正準変換を説明する。

まずハミルトン方程式、または正準理論を思い出そう。これは座標  $q$  と運動量  $p$  をまったく対等のものとして扱う理論であった。つまり、両者を入れ替えたとしても全く問題がないということである。それぞれ新しいものをバーのついたものとして表現すると

$$\bar{q} \equiv -p, \quad \bar{p} \equiv q$$

というように定義できた。すると

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{dp}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}}$$

となる。同様に

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \bar{q}}$$

となり、まったく同じ形式となる。

実はもっと一般的な定理が知られており、次のようになっている。

定理：  $\{q, p, H\}$  というセットに対してハミルトン方程式が成立しているとする、新しいセット  $\{\bar{q}, \bar{p}, \bar{H}\}$  がある関数  $F(q, \bar{q}, t)$  を用いて

$$\frac{\partial F}{\partial q} = p, \quad \frac{\partial F}{\partial \bar{q}} = -\bar{p}, \quad \bar{H} = H + \frac{\partial F}{\partial t}$$

となっていればこれに対しても同様にハミルトン方程式が成立する。

証明：変分による議論を用いる。まず単純にラグランジアン  $L$  が等しいと置いて

$$L = p\dot{q} - H = \bar{p}\dot{\bar{q}} - \bar{H}$$

という式を置くだけでは不十分である。なぜなら新しい変数を用いた作用の変分  $\Delta S$  を考えると

$$\Delta S = \int \left\{ \left( \dot{\bar{q}} - \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{p}} \right) \Delta \bar{p} + \left( -\dot{\bar{p}} - \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{q}} \right) \Delta \bar{q} \right\} dt + \bar{p} \Delta \bar{q} \Big|_{t_i}^{t_f}$$

となり、最小作用の原理から  $\Delta S=0$  であるが、新しい変数  $\bar{q}$  の変分は始点と終点とでゼロになるとは限らないので、最後の項だけが残って新しい変数でのハミルトン方程式を解くことができない。そこでその代わり、次の形を考える。

$$p\dot{q} - H \equiv \bar{p}\dot{\bar{q}} - \bar{H} + \frac{dF}{dt}$$

すると最後の項から作用  $S$  に関わる部分を計算すると

$$\int_{t_i}^{t_f} \frac{dF}{dt} dt = F(t_f) - F(t_i)$$

というように始点と終点だけの寄与となる。よってハミルトン方程式の形には影響を及ぼさずに  $\Delta S$  の最後の項を消すことができる。

$F$  が満たすべき条件を考える。ハミルトン方程式を考えるときは二つの変数を独立なものと考えている。 $F$  も一般的に二つの変数の関数であり、それ以外に  $t$  に依存している。そこで例として  $F$  が  $q$  と  $\bar{q}$  と  $t$  の関数であるとする。すると

$$\frac{dF}{dt} = \dot{q} \frac{\partial F}{\partial q} + \dot{\bar{q}} \frac{\partial F}{\partial \bar{q}} + \frac{\partial F}{\partial t}$$

となり、これを式に代入すれば求めるべき式を得る。□

さて、この定理と作用の変分を比較してみよう。 $F$  が  $S$  であるとすれば新しい変数でのハミルトニアン  $\bar{H}$  が 0 になってしまう。そしてハミルトニアンが 0 である場合、

$$\bar{q} = \bar{p} = \text{const.}$$



が解となることがすぐに明らかになる。

具体例を考える。まず変数が一つの場合、つまり座標  $q$  が一つしかない場合、 $F$  を  $S$ 、 $\bar{q}$  を  $E$  と見なす。  $\bar{p} = \text{const.}$  という条件より

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \text{const.} \quad (\text{let} = \beta_0)$$

とする。具体的には

$$S = \int \sqrt{2m(E-U)} dq - Et$$

よって

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \sqrt{\frac{m}{2}} \int^q \frac{1}{\sqrt{E-U(q')}} dq' - t = \beta_0$$

となる。これはエネルギー積分を使って運動方程式を解くときの公式(仕事を  $W$  とし、時刻  $0 \rightarrow t$  速度  $v_i \rightarrow v_t$  のときの式

$$\begin{aligned} W &= \int_0^t F \frac{dx}{dt} dt = \int_0^t v \cdot m \frac{dv}{dt} dt = \int_0^t \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m |v|^2 \right) dt \\ &= \left[ \frac{1}{2} m v(t)^2 \right]_0^t \end{aligned}$$

となる)と同じ形をしている。もしも  $q$  が  $N$  個あった場合には、任意定数が  $N$  個あることになる ( $S = S(q_1, \dots, q_N; E, \alpha_1, \dots, \alpha_{N-1})$ )。この方程式の解を探す。この  $N$  個の定数を新しい座標  $\bar{q}_i$  とみなして

$$\frac{\partial S}{\partial E} \equiv \beta_0, \quad \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \equiv \beta_i \quad (i = 1, 2, \dots, N-1)$$

の式を書く。これは  $N$  個の座標を時間  $t$  と  $2N$  個の定数で表す式であり、これを  $q_i = L$  という形に書き直せば、運動方程式の解が求まったことになる。□

## 6.2 量子力学とそれに伴う数学について

### 6.2.1 エルミート行列

$n \times n$  の行列  $M$  に対して

$$M\mathbf{a} = \lambda\mathbf{a}$$

という関係が成り立つベクトル  $\mathbf{a}$  を  $M$  の固有ベクトルと呼び、 $\lambda$  をその固有値と呼んでいる。  
例えば

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

という場合固有ベクトルは  $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$  が存在し、固有値はそれぞれ 1 と -1 である。

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = -1 \times \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

視覚的なイメージでは、行列が空間の拡大縮小・回転を意味しているときに、固有ベクトルはその変化を与えても向きを変えないベクトル、固有値はそのベクトルの長さが何倍になるか、である。

この行列  $M$  に対して書く要素の複素共役を取り、さらに転置した ( $m_{ij} = m_{ji}^*$ ) 行列をエルミート共役と書き、 $M^\dagger$  で表現される。また、このエルミート共役と自分自身が一致する行列をエルミート行列と呼ぶ。このエルミート行列には次の性質がある。

1 全ての固有値が実数である。

また、全ての固有値が異なった値を持っている場合には以下が成り立つ。

2 固有値は  $n$  個ありそれらは互いに直交している。

言い換えると「互いに直交する固有ベクトルを  $n$  個選ぶことができる」

また、固有ベクトルの長さは自由に調節できるので（これは方向を示せば良いのである）、長さを調節することでエルミート行列の固有ベクトルは、正規直交基底にすることができる。

3 二つのエルミート行列が交換するとき、

$$M_1 M_2 = M_2 M_1$$

$$([M_1, M_2] \equiv M_1 M_2 - M_2 M_1 = 0)$$

$n$  個の固有ベクトルを両者に共通に選ぶことができる。

### 6.2.2 固有関数

ベクトルの一次結合に行列  $M$  を作用させると

$$M(\alpha \mathbf{a} + \beta \mathbf{b}) = \alpha M\mathbf{a} + \beta M\mathbf{b}$$

これに微分という操作を考えると

$$\frac{d}{dx} \{ \alpha f(x) + \beta g(x) \} = \alpha \frac{df}{dx} + \beta \frac{dg}{dx}$$

という関係が成り立っているのが分かる。このような性質を持つ者をひっくるめて演算子と呼んでいる。この微分のみならず座標  $x$  も二階微分を含んだハミルトニアンも演算子と呼ぶ。一般に演算子を  $O$  を置いたとき関数  $f$  に対して

$$Of = \lambda f$$

という関係が成り立っている。このときこの  $f$  を固有関数と呼び、

$$Of = \lambda f$$

の関係が成立しているときに  $f$  を  $O$  の固有関数と呼び、 $\lambda$  を  $f$  の固有値と呼ぶ。例えば運動量

の演算子は  $-i\hbar d/dx$  であり、その固有関数は例えば  $e_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{ik_n x}$  であり ( $L$  は規格化定数)

固有値は  $\hbar k_x$  となる。

$$-i\hbar \frac{d}{dx} e_n(x) = \hbar k_n e_n(x)$$

### 6.2.3 エルミート演算子

任意の関数  $f$  と  $g$  に対して次のような関係が

$$\langle f | Og \rangle = \langle O^+ f | g \rangle$$

つまり

$$\int f^*(Og) dx = \int (O^+ f)^* g dx$$

成り立つ演算子  $O^+$  のことを  $O$  のエルミート共役と呼ぶ。

また、このエルミート共役が元の演算子と一致している場合、

$$O = O^+ \Leftrightarrow \langle f | Og \rangle = \langle Of | g \rangle$$

のときは  $O$  をエルミート演算子と呼んでいる。座標  $x$  も  $x$  の任意の実数関数もエルミート演算子にあたる。また、運動量演算子もこれに相当する。なぜならば部分積分をしてみれば良い。

$$\int f^* \left( -i\hbar \frac{d}{dx} g \right) dx = \int \left( i\hbar \frac{d}{dx} f^* \right) g dx = \int \left( -i\hbar \frac{d}{dx} f \right)^* g dx$$

運動量の自乗、運動エネルギーの演算子も同じくエルミート演算子に相当する。しかし運動量と座標の積はエルミート演算子ではない（不確定性原理参照）。エルミート行列と同じような定理がエルミート演算子でも成立している。

- 1 固有値は全て実数である
- 2 異なる固有値に属する固有関数は直交する
- 3 固有関数から正規直交基底が作れる
- 4 二つのエルミート演算子が交換する

$$O_1 O_2 = O_2 O_1 \quad ([O_1, O_2] = 0)$$

このとき双方に共通の固有関数で正規直交基底が作れる。  
ただし証明については省略する。

具体例

スピン

電子の角運動量の演算子は行列で表され、その具体的な形は

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

である。この z 成分  $S_z$  の固有値は  $\pm \hbar/2$  であり、固有ベクトルは

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

で示されたように  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  である。一般の状態ではこの二つが共存しており

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \psi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

という風に展開される。つまりこの状態でのスピンの z 成分を測定すればその結果が  $\pm \hbar/2$  となる確率はそれぞれ  $|\psi_1|^2, |\psi_2|^2$  となっている。

ところで、成分の固有値も  $\pm \hbar/2$  であるがその固有ベクトルは

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

であり、それぞれ固有値は  $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$  となる。これは  $S_z$  の固有値とは異なる。

$[S_z, S_x] = i\hbar S_y \neq 0$  となるので、エルミート演算子が交換しないことから想像される。例えば x

成分の固有値  $+\hbar/2$  となる固有ベクトル  $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$  を規格化した上で  $S_z$  の固有ベクトル  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  で展

開をすると、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

となる。つまり、 $x$  成分を測定したら  $+\hbar/2$  となる状態に対して第二の測定として  $z$  成分を測定すると  $\pm\hbar/2$  のどちらになるかが一対一の確率になってしまう。

またスピン演算子ベクトルの自乗は

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となる。これは単位行列に比例しているあらゆるベクトルが固有ベクトルになる。言い換えると  $z$  成分に対する固有ベクトルを選ぶと  $\mathbf{S}^2$  と  $S_z$  に共通の正規直交基底になる。これは

$[\mathbf{S}^2, S_z] = 0$  から理解できる。

#### 6.2.4 不確定要素

物理量  $A$  と  $B$  に対応する演算子  $\hat{A}, \hat{B}$  が

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$$

なる交換関係を満たしてしているとする。  $\hat{C}\psi = 0$  となる特別な状態をのぞけば  $\hat{A}, \hat{B}$  双方の固有関数は存在しない。特に  $\hat{A} = x, \hat{B} = p_x = -i\hbar\partial/\partial x$  の場合は

$$[x, p_x] = i\hbar$$

であり  $\hat{C}$  が非ゼロの定数となるので双方の固有関数は存在しない。

$A$  と  $B$  の双方に対して特定の値を取ることができないので  $A$  と  $B$  を測定すれば少なくとも一方は測定値がばらついてしまう。そのばらつきを表現するために平均値  $(\bar{A}, \bar{B})$  からのずれを考えよう。

$$\Delta A \equiv \hat{A} - \bar{A}, \Delta B \equiv \hat{B} - \bar{B}$$

$(\Delta A)^2$  の平均値  $\overline{(\Delta A)^2}$  と  $(\Delta B)^2$  の平均値  $\overline{(\Delta B)^2}$  の関係を求めるためである。

まず状態が  $\psi$  という波動関数で表されるとしよう。そして  $\alpha$  が字数の定数のとき

$$\Psi_\alpha \equiv (\Delta A + i\alpha\Delta B)\psi$$

とし、不等式

$$0 \leq \int \Psi_\alpha^* \Psi_\alpha dx = \int \psi^* (\Delta A - i\alpha\Delta B)(\Delta A + i\alpha\Delta B)\psi dx$$

を考える ( $\Delta A$  と  $\Delta B$  がエルミートであることを用いている)。この式で  $(\Delta A - i\alpha\Delta B)(\Delta A + i\alpha\Delta B)$  のぶぶんは  $\Delta A$  と  $\Delta B$  の交換関係を使うと

$$(\Delta A - i\alpha\Delta B)(\Delta A + i\alpha\Delta B) = (\Delta A)^2 + \alpha^2(\Delta B)^2 - \alpha\hat{C}$$

となるので、上の不等式は

$$\begin{aligned} 0 &\leq \overline{(\Delta A)^2} + \alpha^2 \overline{(\Delta B)^2} - \alpha\bar{C} \\ &= \overline{(\Delta B)^2} \left\{ \alpha - \frac{\bar{C}}{2\overline{(\Delta B)^2}} \right\}^2 + \overline{(\Delta A)^2} - \frac{\bar{C}^2}{4\overline{(\Delta B)^2}} \end{aligned}$$

となる。この右辺を細小にするために  $\{\dots\}$  の中身がゼロになるように  $\alpha$  を取る。すると

$$\overline{(\Delta A)^2} \cdot \overline{(\Delta B)^2} \geq \frac{\bar{C}^2}{4}$$

となり、 $A$  と  $B$  の値がどの程度ばらつくのかを決定する条件式を得る。これが  $A$  と  $B$  の値がどの程度ばらついているかを定める条件式であり、不確定性関係と呼ばれている。

$A = x, B = p$  とすれば

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

がすぐさま得られる。この式に  $\Delta x$  を代入すると  $\Delta p = \infty$  であることがすぐ分かり、またその逆が成り立つ。 $\delta$  関数を用いた論法でも同じことが分かる。例えば  $x = x_0$  となることが分かっているときに、

$$\psi(x) = \delta(x - x_0)$$

となるがそのときには

$$F(p) \propto e^{-ipx_0/\hbar}$$

を得る。ここで  $|F|^2$  は  $p$  に依存しない定数となってしまう  $p$  が全く定まらない。つまり  $\Delta p = \infty$  を得る。

もちろんこれは極端な例であり、現実の物体ではその位置も運動量もある程度の精度で決まっている。例えば波束がそうである。時間が経過すると幅が広がって等号が成り立たなくなる。

同じように水素原子を考えると、電子が原子核に落ち込んで崩壊してしまわない理由の説明の一つを得る。つまり、閉じ込めると  $\Delta x = 0$  となるがそれでは運動量が無限大を取り、つまり電子がすぐにそこから飛び出してしまうのである。逆にいえば基底状態は  $\Delta x$  と  $\Delta p$  を最小の状態

に留めておける場所なのである。

### 6.2.5 角運動量演算子

量子力学の特徴として挙げられるのが、様々な物理量が演算子というものに対応していることである。例えば波動関数に  $x$  方向の運動量を掛けると言う操作は波動関数に微分演算子  $-i\hbar\partial/\partial x$  を掛ける操作に置き換えられた。

角運動量は位置座標と運動量で表される物理量である ( $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ )。つまり相当する微分演算子が存在する。例えば

$$L_x = yp_z - zp_y \Rightarrow -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

である。球座標でもまた別の表現方法がある。

### 6.2.6 演算子の交換関係

一般に演算子の特徴としてその操作が交換しないということがある。具体的な例が位置座標と運動量である。波動関数に位置座標を掛けてから運動量を掛ける操作と、運動量を掛けてから位置座標を掛ける操作は、演算子による操作と見なした場合に等しくない。実際に計算してみると

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi$$

であり、書き換えると

$$\left[x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x\right]\psi = i\hbar\psi$$

なのである。これは任意の関数  $\psi$  について成り立つので、これを抽象的に括弧を用いて

$$[x, p_x] = i\hbar$$

と表記する。この  $p_x$  は演算子として表現された運動量を表し、この史記は右辺に右から任意の関数を書けたときに等しくなるという意味の演算子間の等式として解釈する。これを交換関係と呼ぶ。もしも方向が異なっている場合には位置座標と運動量は交換している。

$$[x, p_y] = [x, p_z] = [y, p_x] = \dots = 0$$

### 6.2.7 交換相互作用<sup>5960</sup>

交換相互作用に着いて簡潔に述べておく。これはフントの法則の起源でもある。まずエネルギーの等しい軌道が二つだけあると仮定し、それぞれの波動関数を  $\phi_a$  と  $\phi_b$  と置くことにしよう。このときスピンの平行のとき、つまり二電子の全スピンの  $1$  となるスピン三重項の状態にあるとすると、電子はフェルミ粒子であるために入れ替えに対して符号が入れ替える性質を持つので次のようになる。

$$\Psi_-(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)]$$

逆に反平行のスピンを持つケースでは、つまり全スピンの 0 となるスピン一重項の状態にあるとすれば、電子の入れ替えに対しては不変でなければならないので以下のようになる。

$$\Psi_+(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)]$$

もしも両波動関数が規格化されているのならば

$$\int |\Psi_m|^2 dr_1 dr_2 = 1$$

が成立している。二つの電子の間にはクーロン相互作用が働いており、その平均値は

$$\int \Psi_m^*(r_1, r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \Psi_m(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = K_{ab} \text{ m} J_{ab}$$

となる。具体的に表記するとそれぞれ

$$K_{ab} = \int |\phi_a(r_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} |\phi_b(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

$$J_{ab} = \int \phi_a^*(r_1)\phi_b^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \phi_b(r_1)\phi_a(r_2) dr_1 dr_2$$

となる。前者はクーロン積分と呼ばれ、それぞれの軌道の上の電子分布に対する古典電磁気学によるクーロン相互作用であり、両ケースで一致している。他方、後者は交換積分と呼ばれており、これは量子力学では粒子同士を区別しない（できない）ことに由来している。この両波動関数の黒死している部分を交換積分と呼び、これはハイゼンベルクによって指摘されていた。

この例では、反対称の方が安定となることが示されているが、軌道の縮退や、準位が複数あってサイト間を飛び回る電子が存在すると平行の方が安定になるケースがある（後者は特に二重交換相互作用と呼ばれる）。ここではこれ以上は詳しくは立ち入らない。

### 6.3 計算に用いた結晶のデータ

以下の結晶のデータは次のように読む。

まず初めに結晶格子の結晶の空間群が指定されている。

次の行に 6 つ並んでいるのはそれぞれ結晶格子の格子定数であり左から a, b, c の結晶の長さ、角度  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  である。単位はそれぞれ長さが bohr で、角度は度が指定されている。

以下、各原子の基本的な位置が示されている。0 から 1 の相対的な表示法である。RMT と書かれているのは、計算時に使用したマフィンティン半径である。なお、結晶の空間群を指定す



れば、残りの原子は自動的に指定されるために、すべての原子を記述しているわけではない。  
もちろん、これだけで結晶を指定することは可能なので何の心配もいらない。

### 6.3.1 LiMO<sub>2</sub>

*M*=V

166\_R-3m

unit=bohr

5.505757 5.505757 27.666357 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

V: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

O: X=0.24320000 Y=0.24320000 Z=0.24320000

RMT= 1.8000

*M*=Cr

166\_R-3m

unit= bohr

5.413123 5.413123 26.919159 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000 Z: 3.0

Cr: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000 Z: 23.0

O: X=0.24320000 Y=0.24320000 Z=0.24320000

RMT= 1.8000 Z: 8.0

*M*=Mn

unit= bohr

166\_R-3m

5.413123 5.413123 26.919159 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Mn: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.24960000 Y=0.24960000 Z=0.24960000

RMT= 1.8000

M=Fe

3166\_R-3m

unit= bohr

5.319770 5.319770 26.544993 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Fe: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.23930000 Y=0.23930000 Z=0.23930000

RMT= 1.6000

M=Co

166\_R-3m

unit= bohr

5.347587 5.347587 26.681054 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Co: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.25620000 Y=0.25620000 Z=0.25620000

RMT= 1.7000

M=Ni

166\_R-3m

unit= bohr

5.480208 5.480208 26.786878 90.000000 90.000000 120.000000

Li: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Ni: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.25960000 Y=0.25960000 Z=0.25960000

RMT= 1.6000

### 6.3.2 $\text{LiM}_2\text{O}_4$

M=Ti

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.886361 15.886361 15.886361 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.87500000 Y=0.87500000 Z=0.87500000  
RMT= 2.0000  
Ti: X=0.50000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.73720000 Y=0.01280000 Z=0.01280000  
RMT= 1.7700

M=V

227\_Fd-3m

unit=bohr

15.568320 15.568320 15.568320 90.000000 90.000000 90.000000  
V: X=0.50000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.73877000 Y=0.01123000 Z=0.01123000  
RMT= 1.6600  
Li: X=0.87500000 Y=0.87500000 Z=0.87500000  
RMT= 2.0000

M=Mn

Title

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.581743 15.581743 15.581743 90.000000 90.000000 90.000000  
LiX=0.12500000 Y=0.12500000 Z=0.12500000  
RMT= 2.0000  
Mn: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.26345000 Y=0.26345000 Z=0.26345000  
RMT= 1.6000

### 6.3.3 LiMPO<sub>4</sub>

M=Mn

62\_Pnma

unit= bohr

20.525457 11.870319 9.174624 90.000000 90.000000 90.000000  
Li:=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000

Mn=0.28178000 Y=0.25000000 Z=0.97961000  
RMT= 2.0000  
P X=0.09124000 Y=0.25000000 Z=0.41547000  
RMT= 1.6700  
O:X=0.09365000 Y=0.25000000 Z=0.73924000  
RMT= 1.1000  
O:X=0.45677000 Y=0.25000000 Z=0.21622000  
RMT= 1.1000  
O:X=0.16135000 Y=0.04818000 Z=0.28475000  
RMT= 1.1000

M=Fe

62\_Pnma

unit= bohr

19.512273 11.345046 8.858904 90.000000 90.000000 90.000000  
Li:=0.50000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000  
RMT= 2.0000  
Fe:X=0.78635000 Y=0.25000000 Z=0.53400000  
RMT= 2.0000  
P:X=0.59820000 Y=0.25000000 Z=0.07860000  
RMT= 1.6700  
O X=0.59660000 Y=0.25000000 Z=0.75440000  
RMT= 1.1000  
O: X=0.95550000 Y=0.25000000 Z=0.27590000  
RMT= 1.1000  
O: X=0.66960000 Y=0.04780000 Z=0.21210000  
RMT= 1.1000

M=Co

62\_Pnma

unit= bohr

19.285986 11.192474 8.883417 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
Co: X=0.27870000 Y=0.25000000 Z=0.97850000  
RMT= 2.0000  
P: X=0.09550000 Y=0.25000000 Z=0.42040000  
RMT= 1.6700  
O: X=0.09780000 Y=0.25000000 Z=0.74400000

RMT= 1.1000  
O: X=0.45430000 Y=0.25000000 Z=0.02069000  
RMT= 1.1000  
O: X=0.16580000 Y=0.04560000 Z=0.28230000  
RMT= 1.1000

$M=Ni$

62\_Pnma

unit= bohr

18.949229 11.061890 8.836926 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.50000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000  
RMT= 2.0000  
Ni: X=0.77600000 Y=0.25000000 Z=0.51910000  
RMT= 2.0000  
P: X=0.59450000 Y=0.25000000 Z=0.08000000  
RMT= 1.6700  
O: X=0.59200000 Y=0.25000000 Z=0.75500000  
RMT= 1.1000  
O: X=0.95000000 Y=0.25000000 Z=0.28100000  
RMT= 1.1000  
O: X=0.66240000 Y=0.04500000 Z=0.22400000  
RMT= 1.1000

#### 6.3.4 $LiMMO_4$

$M=Ti, V$

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.779219 15.779219 15.779219 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 2.0000  
Ti, V: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.23780000 Y=0.23780000 Z=0.23780000  
RMT= 1.7490

$M=Ti, Cr$

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.722528 15.722528 15.722528 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 2.0000  
Ti, Cr: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.23780000 Y=0.23780000 Z=0.23780000  
RMT= 1.7362

M=Ti, Mn  
227\_Fd-3m  
unit= bohr  
15.684733 15.684733 15.684733 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 2.0000  
Ti, Mn: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
ATOM -3: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
O= 1.3000

M=Ti, Fe  
227\_Fd-3m  
unit= bohr  
15.736323 15.736323 15.736323 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 1.8500  
Ti, Fe: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 1.8500  
O: X=0.23780000 Y=0.23780000 Z=0.23780000  
RMT= 1.8500

M=V, Mn  
63\_Cmcm  
unit= bohr  
10.892386 16.519614 12.024143 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.00000000 Y=0.66370000 Z=0.25000000  
RMT= 1.9000  
V, Mn: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
Mn= 2.0000  
V X=0.00000000 Y=0.35663000 Z=0.25000000

RMT= 1.9000  
O: X=0.24050000 Y=0.47975000 Z=0.25000000  
RMT= 1.2000  
O: X=0.00000000 Y=0.24600000 Z=0.03228000  
RMT= 1.2000

M=V, Fe

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.738023 15.738023 15.738023 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000

RMT= 1.9000

V, Fe: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 1.9000

O: X=0.24320000 Y=0.24320000 Z=0.24320000

RMT= 1.6900

M=V, Co

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.713079 15.713079 15.713079 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000

RMT= 2.0000

V, Co: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.24500000 Y=0.24500000 Z=0.24500000

RMT= 1.5000

M=V, Ni

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.524106 15.524106 15.524106 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000

RMT= 1.8000

V, Ni: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

ATOM -3: X=0.23780000 Y=0.23780000 Z=0.23780000

O= 1.7000

M=Cr, Mn  
227\_Fd-3m  
unit= bohr  
15.476863 15.476863 15.476863 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 2.0000  
Cr, Mn: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
RMT= 1.3500

M=Mn, Fe  
227\_Fd-3m  
unit= bohr  
15.680954 15.680954 15.680954 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 2.0000  
Mn, Fe: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000  
O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
RMT= 1.3900

M=Mn, Co  
227\_Fd-3m  
unit= bohr  
15.250096 15.250096 15.250096 90.000000 90.000000 90.000000  
Li: X=0.37500000 Y=0.37500000 Z=0.37500000  
RMT= 1.5000  
Mn, Co: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 1.8500  
O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000  
RMT= 1.9520



6.3.5  $\text{LiM}_{0.5}\text{M}'_{0.5}\text{O}_2$

$M=\text{Cr, Mn}$

141\_I41/amd

unit= bohr

10.897488 10.897488 16.379775 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Cr, Mn: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

O: X=0.00000000 Y=0.01540000 Z=0.24490000

RMT= 1.7360

$M=\text{Mn, Fe}$

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.813235 15.813235 15.813235 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

Mn, Fe: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000

RMT= 1.9500

$M=\text{Mn, Co}$

227\_Fd-3m

unit= bohr

15.743315 15.743315 15.743315 90.000000 90.000000 90.000000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

Mn, Co: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

O X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000

RMT= 1.9300

$M=\text{Mn, Ni}$

166\_R-3m

unit= bohr

5.446760 5.446760 26.951285 90.000000 90.000000 120.000000

O: X=0.24177000 Y=0.24177000 Z=0.24177000  
RMT= 1.7300  
Mn, Ni: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000  
RMT= 2.0000  
Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000  
RMT= 2.0000

M=Fe, Co

166\_R-3m

unit= bohr

5.574694 5.574694 26.758533 90.000000 90.000000 120.000000

O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000

RMT= 1.9150

Fe, Co: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

Li: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

M=Fe, Ni

166\_R-3m

unit= bohr

5.552018 5.552018 27.232854 90.000000 90.000000 120.000000

O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000

RMT= 1.9274

Mn, Ni: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

ATOM -3: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

M=Co, Ni

166\_R-3m

unit= bohr

5.552018 5.552018 27.232854 90.000000 90.000000 120.000000

O: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000

RMT= 1.9274

Co, Ni: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

RMT= 2.0000

Li: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

RMT= 2.0000

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> リチウムイオン電池の科学—ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで (材料学シリーズ)
  - 工藤 徹一 (著), 本間 格 (著), 日比野 光宏 (著)
  - <sup>2</sup> T. Ohzuku et al., *Electrochimica Acta* Vol.38 Issue 9 (1993) 1159-1167
  - <sup>3</sup> H. Xia et al., *Journal of the Electrochemical Society* 154(4) (2007) A337-A342
  - <sup>4</sup> T. Abe et al., *Computer Coupling of Phase diagrams and thermochemistry* 35 (2011) 209-218
  - <sup>5</sup> 和光システム研究所 『WIEN2k 入門』追加版 改定固体の中の電子 バンド計算の基礎と応用 WSL
  - <sup>6</sup> A. Einstein *Ann. Physik* 17 (1995) 891
  - <sup>7</sup> L. de Broglie 学位論文 (1924) ; L. de Broglie: *Ann. Phys* 3 (1925) 22
  - <sup>8</sup> E. Schrödinger *Ann. Physik* 79 (1926) 361
  - <sup>9</sup> H. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev.B* 136 (1964)
  - <sup>10</sup> W. Kohn and L. J. Sham, *Phys Rev. A* 140 (1965) 1133
  - <sup>11</sup> J. C. Slater “*Quantum Theory of Molecular and Solids*” Vol.4 McGraw-Hill, New York (1974)
  - <sup>12</sup> E. P. Wigner *Phys. Rev.* 46 (1934) 1002
  - <sup>13</sup> D. R. Hartree *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89
  - <sup>14</sup> J. C.Slater *Phys Rev.* 32 (1928) 339
  - <sup>15</sup> V. Fock *Z. Phys.* 61 (1930) 126
  - <sup>16</sup> J. C.Slater *Phys Rev.* 35 (1930) 210
  - <sup>17</sup> J. C.Slater *Phys Rev.* 81 (1951) 385
  - <sup>18</sup> J. C. Slater “*Quantum Theory of Atomic Structure*” Vol II McGRAW-HILL (1960)
  - <sup>19</sup> J. C. Slater *Phys. Rev.* 51 (1937) 846
  - <sup>20</sup> 日本数学会 数学辞典第三版
  - <sup>21</sup> H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman *Phys. Rev B* 19 (1979) 1706

- 
- <sup>22</sup> T. Koyama et al., *Advances in Quantum Chemistry* Vol.42 (2003) 145–161
- <sup>23</sup> Nam-Soon Choi et al., *Materials Chemistry and Physics* Vol.116 Issue 2-3 (2009) 603-606
- <sup>24</sup> S. Komaba, et al., *Electrochemistry Comm.* Vol.12 Issue 3 (2010) 355-358
- <sup>25</sup> N. Haugh et al., *Nature* 381 (1996) 499-500
- <sup>26</sup> Jong-Uk Kim et al., *Journal of Power Sources* Vol.119-121 (2003) 686-689
- <sup>27</sup> Yung Sung Lee et al., *Electrochemistry Comm.* Vol.4 Issue 9 (2002) 727-731
- <sup>28</sup> T. Ohzuku et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.141 (1994) 2972-2977
- <sup>29</sup> G. Ceder et al., *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* Vol.50 Issue 9 (1998) 35-40
- <sup>30</sup> S. Yamada et al., *Journal of Power Sources* Vol.54 Issue 2 (1995) 209-213
- <sup>31</sup> Jianwen Yang et al., *Ionics* Vol.16 Num. 5 (2010) 425-429
- <sup>32</sup> G. Pistoia et al., *Journal of Power Sources* Vol. 34, (1991) 199-206.
- <sup>33</sup> Xianming Wu et al., *Materials Chemistry and Physics* Vol. 83, Issue 1 (2004) 78-81
- <sup>34</sup> Z. Bakenov et al., *Journal of Power Sources* Vol. 195, Issue 21, (2010) 7445–7451
- <sup>35</sup> H. Huang et al., *Electrochemical and Solid-State Letters* Vol. 4, Issue 10, (2001) A170
- <sup>36</sup> J. Wolfenstine et al., *Journal of Power Sources* 136 (2004) 150–153
- <sup>37</sup> M. Kishore et al., *Materials Research Bulletin* Vol. 40, (2005) Issue 10, Pages: 1705-1712
- <sup>38</sup> J. Wolfenstine et al., *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issues 1–2, (2005) 389-390
- <sup>39</sup> F. García-Alavarado et al., *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 41 (4) 385-392 (2002)
- <sup>40</sup> Sara D. Flint et al., *Solid State Ionics*, Vol. 77,(1995) 215-221
- <sup>41</sup> Report on the 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry by G. N. He et al.,

*LiMn<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Spinel-type Compounds (0.2 ≤ x ≤ 1) as*

*Cathode Materials for Li-ion Batteries*

<sup>42</sup> Japanese Patent 2009-190954

<sup>43</sup> Kathryn Ann Striebel et al., *Lithium and lithium-ion batteries: proceedings of the international symposium* The Electrochemical Society

- 
- <sup>44</sup> S. Patoux et al., *Lithium Insertion Chemistry of Some Iron Vanadates* (2008)
- <sup>45</sup> US Patent 5486346
- <sup>46</sup> K. Rissouli et al., Abs. 396, 204th Meeting, © 2003 The Electrochemical Society, Inc.
- <sup>47</sup> G. Ting-Kuo Fey et al., *J. Electrochem. Soc.* Vol.141 No.9 (1994) 2279-2282
- <sup>48</sup> Xian Ming Wu et al., *Materials Chemistry and Physics* Vol.83, Issue 1 (2004) 78–81
- <sup>49</sup> K. Amine et al., *Journal of Power Sources* Vol. 68, Issue 2 (1997) 604–608
- <sup>50</sup> P. Strobel et al., *Journal of Power Sources* Vol. 174, Issue: 2 (2007) 910-915
- <sup>51</sup> Gholamb-Abbas Nazri *Lithium Batteries: Science and Technology* pp.400
- <sup>52</sup> European Publication EP0567149
- <sup>53</sup> REPORTS OF FACULTY OF ENGINEERING KANAGAWA UNIVERSITY No 42, March 2004
- <sup>54</sup> US Patent 2009-0117471
- <sup>55</sup> Z. Lu et al., *Solid State Lett.* 4 (2001) A191
- <sup>56</sup> D. Kalpana et al., *Ionics* Vol. 12, Num. 6,(2007) 371-378
- <sup>57</sup> D. Kalpana et al., *Journal of Power Sources*, Vol. 156, No. 2. (2006) 598-603.
- <sup>58</sup> T. Ohzuku et al., *Electrochimica Acta* Vol. 38 Issue 9,(1993) 1159–1167
- <sup>59</sup> 宮下 精二岩波講座 物理の世界 物質科学の展開 〈7〉 量子スピン系—不確定性原理と秩序 岩波書店
- <sup>60</sup> 斯波 弘行岩波講座 物理の世界 物質科学入門 〈4〉 相互作用する電子 岩波書店

---

## 謝辞

この修士論文は多くの人の助けによるものです。まずテーマの決定から最終発表まで本研究を通じてご指導をいただいた高木英典教授。中間発表の際は論点の穴を分かりやすくかつ具体的に指摘してくださいました。次に谷口耕治講師。丁寧に要旨の添削を仮原稿が真っ赤になるまでして直してくださいました。それから高山知弘助教には、さまざまな広範な知識でお世話になりました。浩瀚な知識を見習わねばならないと、二年前に書いたのですが、まだまだ追いつけそうにありません。そして中村吉伸助教、機器の取り扱いなどの色々と細かいご指導ありがとうございます(金のエンゼル早く当選すると良いですね)。あと、秘書の八島さんや研究室の皆様、あちこちのお土産おいしかったです。また研究室で鍋をやりたいものです。

最後に、友人と家族にも感謝します。夜に他愛のないメールに返事をしてくれてありがとうございました。

平成二十四年 一月

松浦啓紀