

スクッテルダイト型3元化合物の電子状態の総合的な理論研究

課題番号 12640329

平成12年度～平成14年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 竹ヶ原克彦
弘前大学工学部教授

はしがき

本冊子は、平成12年度より3年間にわたり交付された科学研究費補助金（基盤研究（C）（2））による、課題「スクッテルダイト型3元化合物の電子状態の総合的な理論研究」（課題番号12640329）により行われた研究の成果を報告するものである。

CoAs₃に代表されるスクッテルダイト型化合物（以下、スクッテルダイト型3元化合物と区別するため「スクッテルダイト型2元化合物」と記す）では、結晶構造に空間的に大きな隙間がある。この隙間に希土類などを充填したものをスクッテルダイト型3元化合物もしくは充填スクッテルダイト型化合物と呼ぶ。

スクッテルダイト型3元化合物は RT_4X_{12} （ R = 希土類, Th, U; T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb）と表される。この系は、新しい熱電材料として応用面からの研究も進んでいるが、強相関電子系特有の多様な異常物性の解明という観点から最近多くの興味を集めている。

1. R と T と X の組み合わせにより金属－絶縁体転移、重い電子系、超伝導、磁気相転移、近藤絶縁体など多様な物性を示す。
2. 従来、強相関系は主に4f電子が1個のCe系や4f正孔1個のYb系に限られてきたが、この系では4f電子2個のPr系に於て、4f電子の強い遍歴化による異常物性が報告されている。また、Nd, Sm, Eu, Gd, Tb系に於ても特異な物性が観測されている。
3. 結晶構造はBCC（空間群#204, $Im\bar{3}$, T_h^5 ）である。希土類イオン位置の点群は立方対称 T_h であるが、立方対称を持ちながら4回軸と覆転が存在しないという特異な構造である。更に、希土類イオンは12個の X 原子よりなる20面体の中心に位置しており、このような結晶構造が異常物性の起因の1つと考えられる。

本研究では、ポテンシャルの球対称近似を用いないフルポテンシャルを用いる方法（FLAPW法）を用いて、これらの系の精密な電子構造計算を系統的に実行している。また、Pr系に於ては、従来の局所密度近似（LDA）を越える方法として電子相関の効果をハートリーフォック的な計算方法であらわに取り入れたLDA+U法を組み合わせ実行した。これらの系の電子構造を系統的に研究することを通じ、これらの系が示す多様な物性の発現機構を微視的に解明することを目的として取り組んできた。例えば、Pr系で観測されている金属－絶縁体転移に於て、フェルミ面のネスティングがこれらの相転移の本質であることを示した。

一方、希土類化合物に於て、希土類イオンの4f電子に働く結晶場は、系の種々の物性に重要な役割をはたす。我々は、スクッテルダイト型3元化合物の希土類イオン位置の点群 T_h の場合、従来の立方対称点群に用いられていた結晶場の表式では不十分で、新たな6次の項が存在することを見つけた。

スクッテルダイト型3元化合物群はこれまで合成されたものだけで200種に上るが、その物性はほとんど調べられていない。よって、これらの研究成果が、今後のこの物質群の研究に大きな寄与をすると期待される。

本研究を行うにあたり研究分担者の寄与は大であります。また論文の共著者をはじめそれ以外にも多くの方に議論していただいたり、助言をいただいたりしました。深く感謝しております。また今後のこの研究の発展に、よりいっそうの御協力をお願い致します。

平成15年3月 研究代表者 竹ヶ原 克彦
(弘前大学理工学部教授)

平成12年度～平成14年度科学研究費補助金（基盤研究（C）（2））
研究成果報告書

1. 研究課題 スクッテルダイト型3元化合物の電子状態の総合的な理論研究

2. 課題番号 12640329

3. 研究組織

研究代表者 竹ヶ原 克彦 （弘前大学理工学部教授）

研究分担者 播磨 尚朝 （大阪大学産業科学研究所助教授）

4. 配分額

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成12年度	2,300	0	2,300
平成13年度	700	0	700
平成14年度	700	0	700
総計	3,700	0	3,700

5. 研究発表

(1) 学会誌等

<スクッテルダイト関係論文 (巻末に掲載) >

1. The Fermi Surface in Filled Skutterudite RFe_4P_{12} ($R = La$ and Nd).
H. Sugawara, Y. Abe, Y. Aoki, H. Sato, M. Hedo, R. Settai, Y. Ōnuki and H. Harima;
J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2938-2946 (2000).
2. Crystal Electric Fields for Cubic Point Groups.
K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase;
J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1190-1193 (2001).
Addenda to “Crystal Electric Fields for Cubic Point Groups”.
K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase;
J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3468-3468 (2001).
Erratum: Addenda to “Crystal Electric Fields for Cubic Point Groups”.
K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase;
J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 372-372 (2002).
3. Theory of Metal-Insulator Transition in Praseodymium Skutterudite Compounds.
H. Harima, K. Takegahara, S. H. Curnoe and K. Ueda;
J. Phys. Soc. Jpn. **71**, Suppl. 70-73 (2002).
4. Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $YbFe_4Sb_{12}$.
K. Takegahara and H. Harima;
J. Phys. Soc. Jpn. **71**, Suppl. 240-242 (2002).
5. Structural Phase Transition and Anti-Quadrupolar Ordering in $PrFe_4P_{12}$ and $PrRu_4P_{12}$.
S. H. Curnoe, H. Harima, K. Takegahara and K. Ueda;
Physica **B 312&313**, 837-839 (2002).
6. Fermi Surface Instability in Pr-based Skutterudites.
H. Harima and K. Takegahara;
Physica **B 312&313**, 843-845 (2002).
7. Theory of Metal-Insulator Transition in $PrFe_4P_{12}$ and $PrRu_4P_{12}$.
S. H. Curnoe, K. Ueda, H. Harima and K. Takegahara;
J. Phys. Chem. Solid **63**, 1207-1210 (2002).
8. Fermi Surface of the Heavy-fermion Superconductor $PrOs_4Sb_{12}$.
H. Sugawara, S. Osaki, S. R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai,
Y. Ōnuki, H. Harima and K. Oikawa;
Phys. Rev. **B 66**, 220504(R) (2002).

9. Origin of the Metal-Insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.
H. Harima, K. Takegahara, K. Ueda and S. H. Curnoe;
Acta Physica Polonica B (Proc. of SCES2002).
10. X -dependence of Electronic Bandstructures for LaFe_4X_{12} ($X = \text{P, As, Sb}$).
H. Harima and K. Takegahara;
Physica B (Proc. of T²PAM, 2002).
11. Systematic Study of Electronic Band Structures for Binary Skutterudite Compounds.
K. Takegahara and H. Harima;
Physica B (Proc. of T²PAM, 2002).
12. dHvA Effect in $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$.
S. R. Saha, H. Sugawara, R. Sakai, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai,
Y. Ōnuki and H. Harima;
Physica B (Proc. of T²PAM, 2002).
13. FLAPW Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$.
K. Takegahara and H. Harima;
Physica B (Proc. of LT23, 2002).
14. Multipolar Ordering in Half-integral Spin Systems.
S. H. Curnoe, K. Ueda, H. Harima and K. Takegahara;
Physica B (Proc. of LT23, 2002).
15. Fermi Surface of the Filled Skutterudite $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$.
H. Harima and K. Takegahara;
Physica C (Proc. of LT23, 2002).
16. Possible Type of Heavy-electron Superconductivity in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$.
K. Miyake, H. Kohno and H. Harima;
Physica C (Proc. of LT23, 2002).
17. Conduction Bands in the Filled Skutterudites.
H. Harima and K. Takegahara;
J. Physics: Condensed Matter (Proc. of the 3rd International Symposium on Advanced
Science Research, Advances in the Physics of f-electron Systems. 2002) (in press).

<関連論文>

1. Electronic Structure of ThBe_{13} .
N. Harrison, A. L. Cornelius, H. Harima, K. Takegahara, J. A. Detwiler, G. M. Schmiedeshoff, J. C. Cooley and J. L. Smith;
Phys. Rev. **B 61**, 1779-1785 (2000).
2. Matrix Elements of Crystal Electric Fields in Rare Earth Compounds.
K. Takegahara;
J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1572-1573 (2000).
3. Resonance Photoemission Study of CePtP .
T. Iwasaki, A. Sekiyama, S. Ueda, K. Matsuda, M. Kotsugi, S. Imada, S. Suga, Y. Saitoh, T. Matsushita, T. Nakatani, R. Takayama, O. Sakai, H. Osaka, M. Kasaya, K. Takegahara and H. Harima;
Physica **B 281&282**, 105-107 (2000).
4. Cylindrical Fermi Surfaces in Rare Earth and Actinide Compounds.
R. Settai, D. Aoki, P. Wiśniewski, Y. Yoshida, A. Mukai, A. Yamaguchi, Y. Ōnuki, S. Yoshii, M. Kasaya, K. Takegahara and H. Harima;
Physica **B 281&282**, 758-760 (2000).
5. Electronic Structure and Fermi Surfaces of UBe_{13} .
K. Takegahara and H. Harima;
Physica **B 281&282**, 764-766 (2000).
6. Local Symmetry and Crystalline Field Effects in Charge-Ordered Yb_4As_3 .
O. Sakai, M. Kohgi, H. Shiba, A. Ochiai, H. Aoki, K. Takegahara and H. Harima;
J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3633-3641 (2000).
7. LDA + U Method Applied for f-electron Systems.
H. Harima;
J. Magn. Mater. **226-230**, 83-84 (2001).
8. High-resolution Resonance Photoemission Study of CeMX ($M = \text{Pt, Pd}$; $X = \text{P, As, Sb}$).
T. Iwasaki, A. Sekiyama, A. Yamasaki, M. Okazaki, K. Kadono, H. Utsunomiya, S. Imada, Y. Saitoh, T. Muro, T. Matsushita, H. Harima, S. Yoshii, M. Kasaya, A. Ochiai, T. Oguchi, K. Katoh, Y. Niide, K. Takegahara and S. Suga;
Phys. Rev. **B 65**, 195109(9) (2002).
9. Electronic Band Structure of Prussian Blue Analog $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
K. Takegahara and H. Harima;
Phase Transition **75**, 799-805 (2002).

10. Magnetic X-ray Absorption Fine Structure for Ni-Mn Alloys.
T. Miyanaga, T. Okazaki, R. Maruko, K. Takegahara, S. Nagamatsu, T. Fujikawa, H. Kon and Y. Sakisaka;
J. Synchrotron Rad. **10**, (2003) (in press).

(2) 口頭発表

<国際会議>

1. Structural Phase Transition and Anti-Quadrupolar Ordering in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.
S. H. Curnoe, H. Harima, K. Takegahara and K. Ueda;
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. (Aug. 6-10, 2001, Ann Arbor)
2. Fermi Surface Instability in Pr-based Skutterudites.
H. Harima and K. Takegahara;
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. (Aug. 6-10, 2001, Ann Arbor)
3. Theory of Metal-Insulator Transition in Praseodymium Skutterudite Compounds.
H. Harima, K. Takegahara, S. H. Curnoe and K. Ueda;
International Conference on Strongly Correlated Electrons with Orbital Degrees of Freedom. (Sept. 11-14, 2001, Sendai)
4. Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$.
K. Takegahara and H. Harima;
International Conference on Strongly Correlated Electrons with Orbital Degrees of Freedom. (Sept. 11-14, 2001, Sendai)
5. Electronic Band Structure of Prussian Blue Analog $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
K. Takegahara and H. Harima;
International Conference on Photoinduced Phase Transitions, their Dynamics and Precursor Phenomena. (Nov. 14-16, 2001, Tsukuba)
6. Fermi Surface Nesting in the Filled Skutterudite Compounds.
H. Harima;
PSFES6 (July 5-8, 2002, Plaha)
7. Origin of the Metal-Insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.
H. Harima, K. Takegahara, K. Ueda and S. H. Curnoe;
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. (July 10-14, 2002, Kraków)

8. X-dependence of Electronic Bandstructures for $\text{LaFe}_4\text{X}_{12}$ ($X = \text{P, As, Sb}$).
H. Harima and K. Takegahara;
The 2nd Hiroshima Workshop, Transport and Thermal Properties of Advanced Materials. (Aug. 16-19, 2002, Higashi-Hiroshima)
9. Systematic Study of Electronic Band Structures for Binary Skutterudite Compounds.
K. Takegahara and H. Harima;
The 2nd Hiroshima Workshop, Transport and Thermal Properties of Advanced Materials. (Aug. 16-19, 2002, Higashi-Hiroshima)
10. FLAPW Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$.
K. Takegahara and H. Harima;
The 23rd International Conference on Low Temperature Physics. (Aug. 20-27, 2002, Hiroshima)
11. Multipolar Ordering in Half-integral Spin Systems.
S. H. Curnoe, K. Ueda, H. Harima and K. Takegahara;
The 23rd International Conference on Low Temperature Physics. (Aug. 20-27, 2002, Hiroshima)
12. Fermi Surface of the Filled Skutterudite $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$.
H. Harima and K. Takegahara;
The 23rd International Conference on Low Temperature Physics. (Aug. 20-27, 2002, Hiroshima)
13. Conduction Bands in the Filled Skutterudites.
H. Harima and K. Takegahara;
The 3rd International Symposium on Advanced Science Research, Advances in the Physics of f-electron Systems. (Nov. 12-14, 2002, Tokai)
14. Band Structure and Fermi Surface of Heavy Fermion Superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$.
H. Harima;
The 3rd International Symposium on New Developments in "Strongly Correlated Electron Phase under Multiple Environment", (Feb. 20-22, 2003, Suita)
15. Novel Electronic Bandstructures and Fermi Surfaces in the Filled Skutterudites.
H. Harima;
NEDO Workshop. (March 10-13, 2003, Key West, USA)

<国内学会, 研究会等発表>

1. スクテルダイト鉱型化合物の電子構造 III.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第 55 回年次大会 (新潟大学, 2000 年 9 月 22 日~9 月 25 日)

2. CeMX (M=Pd, Pt, X=P, As, Sb) の高分解能共鳴光電子分光.
岩崎剛之, 関山明, 牛田登紀子, 角野広治, 今田真, 菅滋正, 斉藤裕児, 室隆桂之, 竹ヶ原克彦, 播磨尚朝, 小口多美夫, 落合明, 吉居俊輔, 笠谷光男;
日本物理学会第 55 回年次大会 (新潟大学, 2000 年 9 月 22 日~25 日)
3. スクッテルド鈹型化合物 CoX_3 (X = P, As, Sb) の電子構造.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
物性研究所短期研究会「スクッテルダイト化合物の異常物性と関連する熱電材料」(物性研究所, 2000 年 10 月 24 日~25 日)
4. 充填スクッテルド鈹型化合物の電子構造とフェルミ面の特異性.
播磨尚朝;
物性研究所短期研究会「スクッテルダイト化合物の異常物性と関連する熱電材料」(物性研究所, 2000 年 10 月 24 日~25 日)
5. スクッテルド鈹型化合物の電子構造.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
特定領域研究 (B)「電子軌道の秩序化と揺らぎによる新しい物性— f 電子と d 電子の統合的研究—」研究会 (東北大学, 2001 年 1 月 5 日~7 日)
6. スクッテルド鈹型化合物の電子構造 IV.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第 56 回年次大会 (中央大学多摩キャンパス, 2001 年 3 月 27 日~30 日)
7. バンド計算から見た充填スクッテルダイト化合物の特異性.
播磨尚朝, 竹ヶ原克彦;
日本物理学会第 56 回年次大会 (中央大学多摩キャンパス, 2001 年 3 月 27 日~30 日)
8. スクッテルド鈹型化合物の電子構造 V.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会 2001 年秋季大会 (徳島文理大学, 2001 年 9 月 17 日~20 日)
9. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ の高エネルギー光電子分光によるバルク電子状態の研究.
関山明, 藤原秀紀, 里中智哉, 岡崎誠, 重本明彦, 今田真, 菅滋正, 永崎洋, 内田慎一, 竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会 2001 年秋季大会 (徳島文理大学, 2001 年 9 月 17 日~20 日)
10. スクッテルド鈹型化合物の電子構造 VI.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第 57 回年次大会 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2002 年 3 月 24 日~27 日)

11. スクッテルド鋳型 Pr 化合物の構造相転移と電子構造.
播磨尚朝, 竹ヶ原克彦, S. H. クルノー, 上田和夫;
日本物理学会第 57 回年次大会 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2002 年 3 月 24 日
~27 日)
12. 充填スクッテルダイト化合物の面白さー電子構造からー.
播磨尚朝;
熱電変換シンポジウム 2002(TEC2002) (工学院大学, 2002 年 7 月 30 日~31 日)
13. 充填スクッテルダイト化合物の電子構造の特徴.
播磨尚朝;
「スクッテルダイト化合物研究の現状と展望」研究会 (東京都立大学, 2002 年 8 月 5 日~6 日)
14. スクッテルド鋳型化合物の電子構造 VII.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会 2002 年秋季大会 (中部大学, 2002 年 9 月 6 日~9 日)
15. $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の f 電子は遍歴か局在か: フェルミ面の計算.
播磨尚朝, 竹ヶ原克彦;
日本物理学会 2002 年秋季大会 (中部大学, 2002 年 9 月 6 日~9 日)
16. 充填スクッテルダイト化合物の電子構造とフェルミ面.
播磨尚朝;
特定領域研究「軌道の秩序と揺らぎ」研究会 (東北大学, 2003 年 1 月 11 日~12 日)
17. スクッテルド鋳型化合物の電子構造 VIII.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第 58 回年次大会 (東北大学, 2003 年 3 月 28 日~31 日)
18. LaRh_3B_2 の電子構造とフェルミ面.
播磨尚朝, 竹ヶ原克彦;
日本物理学会第 58 回年次大会 (東北大学, 2003 年 3 月 28 日~31 日)

(3) 出版物

なし

6. 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

なし

7. 研究成果

1) スクッテルダイト型2元化合物の電子状態の系統的研究

スクッテルダイト型2元化合物は $T'X_3$ と表され、ここで T' は Co, Rh, Ir であり、 X は P, As, Sb で計9種類の組み合わせがあり、ほか NiP_3 が報告されている。これらは1960年代から調べられており、 NiP_3 は金属で他の9種類の $T'X_3$ は半導体と報告されていた。その後、多くの実験的研究や電子構造計算がなされているが、半金属か半導体か、半導体としてもバンドギャップの大きさ、などに関して依然と混乱が続いている。そこで、我々はFLAPW法を用いて、一定の計算精度で10種類のスクッテルダイト型2元化合物の電子構造を系統的に計算した。結果は、 $T'X_3$ は半金属や零ギャップ半導体になるものもあるが、基本的に半導体である。これらの電子構造の T' と X 依存性を調べ、この系の系統性を明らかにした。

2) 非磁性充填スクッテルダイト型化合物の電子状態の系統的研究

充填スクッテルダイト型化合物に於ては、 T は T' より外殻電子が1個少ないことから、 R が3価の場合は1分子当たり1個の正孔を持つ金属、 R が4価の場合は半導体となることが期待される。まず、希土類として4f電子が占有されていない非磁性La系化合物の電子構造をやはり系統的に計算し、電子構造やフェルミ面の形状の T や X 依存性を調べ、実験とも比較した。

$LaFe_4P_{12}$ は1分子当たり1個の正孔を持つ金属であり、大小2つのフェルミ面から構成され、大きい方は少し歪んだ立方体の形状をしており体積も第1ブリルアン・ゾーン (BZ) のほぼ半分であることから、次に述べるPr系などで、フェルミ面がネスティングを起こすことによる異常物性の発現が期待される。

4価の例としてTh系では、電子構造計算の結果は半導体であるが、実験的には金属であり不一致の原因がはっきりしていない。Ce系でも実験結果が報告されているいくつかの化合物は半導体になり、電子構造計算と一致している。

3) Prを含む充填スクッテルダイト型化合物の金属-絶縁体転移の起源

$PrRu_4P_{12}$ は金属-絶縁体転移を、 $PrFe_4P_{12}$ は非磁性相転移を示す。これらは、相転移に伴い結晶変態を起こしていることが中性子散乱の実験で報告されたことから、対称性の考察より結晶変態はRu/Fe原子の平衡位置からの変位であることを導いた。これらの相転移は、この原子位置の変位を伴ったフェルミ面のネスティングによることを提唱した。Ru/Fe原子の変位とPrイオンの4f状態の基底二重項との相互作用より、Prイオンが四極子モーメントを持ち、結果として反強四極子秩序を生じていると考えられる。この反強四極子秩序相での電子構造を、Prイオンの結晶場での基底状態として二重項状態を仮定し、LDA+U法を用いたFLAPW法で電子構造計算を試みている。一方、 $PrRu_4P_{12}$ においては、一重項基底状態の計算よりわずかなPの変位をとるならば、金属-絶縁体転移が可能であることを示した。いずれにしろ、フェルミ面のネスティングがこれらの相転移の本質と考えられる。

4) $PrOs_4Sb_{12}$ の重い電子系超伝導

最近新しく見つかった重い電子系超伝導体 $PrOs_4Sb_{12}$ は、転移温度1.85 Kでの比熱の跳びが $\Delta C/T_c \sim 500 \text{ mJ/K}^2$ と報告されている。最近、dHvA効果の実験が $LaOs_4Sb_{12}$ と $PrOs_4Sb_{12}$ に対して行われ、両者はほぼ同じフェルミ面を持つことが明らかになっている。我々は、両者の電子構造計算を行い、フェルミ面の極値断面積の角度変化を実験と比較した。 $PrOs_4Sb_{12}$ については、4f電子が遍歴している立場にたつLDA法の計算と4f電子が局在している立場にたつLDA+U法の計算を行った。後者では、非磁性基底状態を仮定し

て計算を行い、最終的によく局在した 4f 軌道を持つバンド構造が得られた。よって、この系は 4f 電子がフェルミ面の形成に参加していない重い電子系超伝導のはじめての例である。

5) 混合原子価状態を示す $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ の電子構造

最近、 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ が合成され、格子定数等多くの測定結果から、Yb イオンは混合原子価状態にあると報告されている。この系の電子構造を LDA 法を用いた FLAPW 法で調べた。Yb の 4f バンドがフェルミ準位直下に位置する。また Yb マフィン・ティン球内の占有 4f 電子数を同じ結晶構造を持つ $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の La マフィン・ティン球内の占有 4f 電子数と比較することから、Yb イオンの局在した 4f 電子数はほぼ 13.4 と見積もられ、測定結果と矛盾しない結果が得られた。

6) 立方点群での結晶場

希土類化合物に於て、希土類イオンの 4f 電子に働く結晶場は、系の磁氣的、光学的、電氣的、熱的物性に重要な役割をはたす。結晶場ハミルトニアンは通常一電子ポテンシャルの形で表され、等価演算子もしくは球面調和関数等の展開形で表される。希土類イオンのまわりの対称性により、どの項が残るかが決定される。ここ 20 年以上に亙り、希土類イオンのまわりの対称性が 5 種類の立方対称点群に属する場合、結晶場は同じ表式で書けると信じられてきた。我々は、これらの系を詳細に考察することによって、立方対称点群でも O , O_h , T_d の場合は従来の表式で良いが、 T と T_h の場合は 4 回軸と覆転が存在しないことから新たな 6 次の項が残ることを示した。