

5 f 電子化合物の物性に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年4月

新潟大学理学部物理学科

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology
Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

5f 電子化合物の物性に関する研究

長谷川 彰*

要 旨

本研究は、5f 電子化合物即ちアクチニド化合物の電子構造を明かにするための計算物理学的手法を開発し、有用な新物質の探索及び開発へ向けての手がかりを得ることを目的とする。初めに、局所密度近似の密度汎関数法の枠内で、孤立したアクチニド原子及びイオンの電子状態の性質、特に、5f 電子の波動関数に対する相対論的効果を詳しく調べた。相対論的効果は結晶内における 5f 電子の遍歴性を助長する働きがあることが明らかにされた。次に、アクチニド化合物の電子構造を遍歴 5f 電子モデルの立場から、密度汎関数法の枠内で計算するために、線形化、かつ補強された平面波法を完成させ、重い電子系とアクチニド 2 酸化物を代表する二つのウラン化合物である UPt_3 と UO_2 に適用した。 UPt_3 については、フェルミ面を詳しく調べ、また、 UO_2 については、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率などを計算し、実験結果と定性的に一致する結果を得た。本研究で開発された計算手法の有効性は確かめられたが、磁気構造やスピン分極を考慮に入れてさらに改良を加える必要がある。

本報告書は、長谷川彰が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：070D0125

事業団担当部課室および担当者：核燃料技術開発部 先端技術開発室 小田好博

*：新潟大学理学部物理学科

A Theoretical Study on the Physical Properties of 5f-Electron Compounds

Akira Hasegawa*

Abstract

This theoretical study aims to develop a reliable computational method for a calculation of the electronic structure of various 5f-electron compounds, i.e., actinide compounds. In the first half of this study, the electronic states of isolated atoms and ions in the series of the actinide elements are studied by a self-consistent field method within the framework of the density-functional theory in the local-density approximation (LDA). In particular, the effect of relativity on the wave function of the 5f electrons in atoms and ions is clarified, and it is investigated how it changes with the atomic number through the actinide series. The effect of relativity is found to promote an itinerant nature of the 5f electrons in a crystal. The latter half of this study is devoted to the study of a linearized, relativistic augmented-plane-wave (RLAPW) method which can be used to calculate the electronic structure for various actinide compounds in the LDA under the assumption that the 5f electrons are itinerant. The RLAPW method is applied to two uranium compounds, i.e., UPt_3 and UO_2 which are known to be a famous heavy-electron compound and a typical actinide dioxide, respectively. For UPt_3 , the Fermi surface properties are investigated carefully and used to explain experimental results for the de Haas-van Alphen effect. For UO_2 , the cohesive energy, the lattice constant and the bulk modulus are calculated and compared with experimental results. Theoretical results agree qualitatively well with experimental results. In conclusion, the RLAPW method with the LDA has proven to serve as a useful tool for an investigation of the electronic structures of actinide compounds. It should be improved, however, by taking into account such high-order corrections as effects of a magnetic structure and the spin polarization.

Work performed by Akira Hasegawa under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Nuclear Fuel Technology development Division

*: Department of Physics, Faculty of Science, Niigata University

目 次

1. はじめに	1
2. アクチニド原子の電子状態	3
2.1 アクチニド原子における 5f 電子	3
2.2 アクチニド原子における相対論的效果	4
2.3 セルフコンシステント場の計算	7
2.4 計算の結果と考察	10
2.5 アクチニド原子に関する今後の課題	20
3. 重い電子系ウラン化合物 UPt_3 の電子構造とフェルミ面	23
3.1 UPt_3 の物性	23
3.2 従来のバンド計算	25
3.3 計算方法および結果	30
3.4 議 論	35
4. アクチニド 2 酸化物の凝集機構	40
4.1 ウラン 2 酸化物 UO_2 の基本的物性	40
4.2 電子エネルギーバンド構造及び凝集エネルギーの計算	41
4.3 計算結果	43
4.3.1 電子エネルギーバンド構造	43
4.3.2 凝集エネルギー、格子定数および体積弾性率	44
4.4 計算結果と実験値の比較	45
4.5 議 論	46
4.6 アクチニド 2 酸化物の凝集機構に関する問題点	49
5. アクチニド化合物のバンド理論における今後の課題	51

(注意： 各章を独立させるために、参考文献は各章の終わりにまとめ、各章毎に文献、表及び図の番号を付け、それらの引用はその章の中に限定した。)

1. はじめに

ランタニド元素やアクチニド元素から作られるいろいろな物質は古くから基礎物理学的見地のみならず、応用工学的見地からも研究対象となってきた。最近、これらの物質の中のあるものは、重い電子系と呼ばれる新物質群（強相関伝導系とも呼ばれる）を形成することが発見された。重い電子系物質においては、従来のBCS理論では解釈できない超伝導の性質や伝導電子の有効質量が自由電子質量の数10倍から数100倍にも達するなどの新奇な物性のために、現在、それらの物質に関する研究は物性物理学の重要な一分野を形成している。

ランタニド元素は、4f電子に関する長年の基礎研究の成果が実り、有用な素材として広い分野で応用されつつある。アクチニド元素もまた、これらに特有の5f電子の性質を生かし、核燃料としての利用のみならず、21世紀へ向けて新しい機能をもつ物質の開発を行うことが必要である。しかし、取り扱い上の制約や、実験に莫大な時間と費用がかかることから、そのような開発は信頼度の高い計算科学的手法によって支援されることが望ましい。アクチニド元素の5f電子の振舞いは、ランタニド元素の4f電子に比べはるかに多様であり、アクチニド化合物の物性予測は非常に困難であったが、コンピュータの発達と、電子構造の理論の改良により、近年、新しい研究分野として注目を集めている。本研究は、これらの成果をいくつかの興味深い系に適用しつつ問題点を整理し、さらに計算物理的手法の高度化を実現して行くことを目的とする。

物質の電子構造及びその物性の起源をより深く理解するためには、その物質を構成する原子内の電子の性質を予めよく理解しておくことが大切である。本報告書の第2章では、孤立したアクチニド系列原子における5f電子の性質について、量子力学の基礎方程式に基づいて調べた結果を説明する。交換・相関ポテンシャルに対しては、局所密度近似による密度汎関数に基づいて導かれた表式を用い、セルフコンシステントな方法により1電子方程式を数値的に解き、各軌道の波動関数の振る舞いを調べる。また、相対論的効果が、5f軌道を含む外殻軌道の波

動関数に及ぼす影響を調べ、さらに、その影響が、アクチニド系列において原子番号が大きくなるにつれ、どのように変化するのか、その傾向を明らかにする。

第3章では、代表的な重い電子系化合物である UPt_3 の電子構造、特に、フェルミ面の特徴を詳しく調べる。これまで、いくつかのバンド計算がすでに試みられ、フェルミ面も提案されているが、どれもド・ハース-ファン・アルフェン (dHvA) 効果の測定によって明らかにされた周波数ブランチを満足に説明していない。ただし、これまでのバンド計算は、観測される磁気モーメントが微小であるという理由から、実際の反強磁性を無視し、常磁性状態の下で行われている。これまでに常磁性状態の下で行われた計算結果には、いくつかの疑問点が残されていた。第3章では、これまでの計算に見られる問題点をまとめ、最近我々が開発した新しい線形バンド計算法に基づき、常磁性状態の電子構造とフェルミ面の計算を試みた結果を報告する。原子の計算と同じように、密度汎関数に基づいているが、バンド計算は、観測された格子定数に対して実行された。

第4章では、アクチニド2酸化物を代表とする物質として、ウラン2酸化物の凝集機構に着目し、電子エネルギーバンド構造、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率等をバンド理論の立場から考察する。基底状態におけるこれらの物理量に対する $5f$ 電子の影響を調べ、定量的計算における理論的な問題点を探る。ウラン2酸化物に対する計算においては、今後相対論的效果の影響を定量的に調べるときの基準とするために、ここでの計算は、初めの計算として、意図的に非相対論的な計算を行った。

本研究では、アクチニド系列に属する孤立原子からはじめ、2、3の代表的な化合物まで、それらの電子構造についての計算を試み、その性質を明かにすることができたが、同時に、電子構造の定量的計算に関する問題点が浮き彫りにされた。最後の第5章においては、それらの問題点と今後の課題をまとめた。

2. アクチニド原子の電子状態

2.1 アクチニド原子における 5f 電子

原子番号が大きい希土類元素やアクチニド元素を含む化合物のあるものは重い電子系と呼ばれる物質群を形成する[1]。それらは金属ではあるが、電子は非常に動きにくくなっており、電気抵抗や比熱は銅や鉄などの通常金属に比べて異常に大きい。あたかも、電子の質量が真空中の電子の質量の数 10 倍から数 100 倍になっているかのように見える。これが重い電子系と呼ばれる所以である。重い電子系化合物はこれまでに 20 種類以上発見されており、その新奇な物性のために全世界的に理論・実験研究が進められている。

原子内の電子は、1s、2s、2p などと名付けられた軌道上を運動するが[2]、重い電子系の異常物性は希土類元素やアクチニド元素にそれぞれ特有な 4f や 5f の軌道上にある電子に由来する。従って、異常物性の起源を解明するためにはこれらの電子の状態を明らかにすることが必要である。重い電子系化合物の電子構造を明らかにすることは現代物性物理学の最重要課題の一つになっており、特に、4f 電子や 5f 電子が結晶内を動きまわっている（即ち、遍歴性をもつ）のか、あるいは、各イオンのところにとどまっている（即ち、局在性をもつ）のかという、f 電子の本性及びその成因に関する問題に研究者の関心が集まっている。f 電子が局在と遍歴の境界ぎりぎりのところにいるという点にすべての物理的性質がかかわっており、仮に遍歴的となったとしても、各電子は他の電子と無関係に自由勝手に動き回れるわけではなく、その運動は他のすべての電子の運動と密接に関連して決定されるので、動きにくくなっているのである。

物質の電子構造を深く理解するためには、それを構成する原子内の電子の性質をよく調べることが大切である。実際に、原子で決定された電子密度関数は固体の計算における良い出発点である。この章では、アクチニド系列の孤立原子における 5f 電子の性質について、最近我々が量子力学の基礎方程式に基づいて調べた結果を報告したい。希土類系列については、以前の報告[3]を参照されたい。

§2.2では、原子番号の大きい原子において重要となる相対論的効果について説明する。§2.3では、計算法の概略を説明し、計算結果の説明と実験との比較は§2.4で行う。最後に、ここで得られた結果の意味を§2.5でまとめる。

2.2 アクチニド原子における相対論的効果

多くの原子が周期的に並んで結晶をつくるとき、各原子に属する電子の大部分は、原子が孤立しているときと殆ど変わりはない。大きな変化を受けるのは原子の外側にある軌道上の電子のみである。アクチニド原子では、6dや7sなどの軌道が最も外側に存在するが、これらの軌道上の電子は結晶内で遍歴的となっている。5f軌道の中心部はこれらの軌道の内側に存在するので、外からの影響は受けにくくなってはいるが、その波動関数の広がりには6dや7sなどの最外軌道の領域にまで浸透しているから、実際に外から受ける影響は物質によってかなり微妙である。もしも、影響が弱ければ、5f電子は自分の原子のところに局在したままであろうし、十分に強ければ自分の原子をはなれ、結晶内を遍歴するであろう。以下では、5f軌道を、6dや7s軌道と一緒にして外殻軌道と呼ぶことにする。

アクチニド系列は原子番号89のアクチニウム (Ac) から始まる15の元素から成る。6dや7s軌道にある電子数はThとAmを除き同じであるが、5f電子数は基本的に1個ずつ増える。以下の章では、この系列の5f電子の性質について、6dや7sなどの他の外殻軌道との相違点や、元素から元素へと移るときの変り方を明らかにしたい。我々は、この系列における傾向を定性的に理解したいのであるから、ここで報告する計算結果はかなり単純化した計算に基づいており、量子化学で実行されているような大規模な定量的計算に基づいた結果ではないことを予めおことわりしておきたい。すっきりとした描像は大がかりな数値計算よりも、むしろ簡単な考察から得られることが多い。すなわち、我々は多電子系の波動関数を単一のスレーター (Slater) 行列で表し、一電子方程式を解いてエネルギー準位を決定する。交換相互作用は、相関相互作用を考慮に入れて補正し、平均化した局所ポテンシャルの形で近似する。また、全一電子ポテンシャルは原

子核のまわりに球対称であると仮定する。しかし、アクチニド系列の原子番号は大きいので、相対論的效果を無視することはできない。

よく知られているように、水素原子の基底状態にある電子の速さ v と光速 c との比 v/c は微細構造因子 α ($= 1/137$) に等しい。簡単なボーア (Bohr) のモデルを用いれば、原子番号 Z の原子の中で、最も内側の軌道 (K 殻と呼ばれる) にある電子の速さと光速との比は $Z\alpha$ である。従って、例えば、原子番号 92 のウラン原子における K 殻電子の速さは光速の 67% にも達することがわかる。電子が受ける原子核からのクーロン引力は原子番号に比例するから、原子番号の大きい原子の核近傍では、電子は核から強い引力を受けながら定常運動を保つために高速で動かなければいけない。従って、原子番号の大きい原子の内殻電子に対しては、相対的效果が大きい影響を及ぼすことになる。アインシュタイン (Einstein) の特殊相対性理論によれば、このような内殻電子のエネルギー準位は相対論的效果によって低下し、その軌道半径は小さくなる傾向をもつことが予想される。

それでは、この直接的な相対論的效果によって外殻軌道も同様に収縮するかというと、実は必ずしもそうはならないことが容易に理解される。外殻軌道においても、7s 軌道にある電子は他の軌道と比べれば原子殻近傍に比較的大きい存在確率をもつので、やはりエネルギー準位の低下と軌道半径の収縮を受ける。しかし、注目すべきことは、内殻電子及び 7s 電子や他の s 電子の軌道収縮は、5f 軌道や 6d 軌道にある電子に対して原子核の電荷を遮蔽するように働くことである。この間接的な相対論的效果によって、7s 軌道とは対照的に、5f 軌道や 6d 軌道にある電子のエネルギー準位は逆に上昇し、それらの軌道はむしろ外側へ広がる傾向をもつ。5f 電子に対する間接的な相対論的效果は結晶における電子構造を考える上で非常に重要である。それは、5f 電子を原子から押し出し、隣接する原子の他の軌道との混成を大きくして、5f 電子が結晶中を動き回ろうとする傾向を助長する作用をもつからである。

ほかにも、スピン-軌道相互作用と呼ばれる重要な効果が出現する。いろいろな理由から電子は磁石の性質をもつと考えられるが、それをスピンという量子数で表す。原子核の周囲の軌道上を電子が運動することは、単純に考えれば、軌道に沿って円形電流が流れることと同じであり、円形電流は磁石と等価である。このような電子の軌道運動から生じる磁気とスピンの間に働く力を表すのがスピン-軌道相互作用である。この効果によって、s 軌道を除くすべての軌道のエネルギー準位は 2 個の準位に分裂する。量子力学的には、角運動量はもはや良い量子数ではなく、代わりに、角運動量にスピンを加えた全角運動量を新しい量子数としなければならない。

以上のような定性的考察から明らかなように、原子内の電子状態に対する相対論的效果は各軌道によって異なるので、これを簡単に一次摂動として取り扱うことは定性的にも誤った結果に導かれる。一次摂動論によれば、すべての軌道のエネルギー準位は低下するのみである。相対論的な収縮効果と遮蔽効果の適切な表現は、ディラック (Dirac) の相対論的一電子波動方程式に基づいて、すべての軌道の波動関数とポテンシャルをセルフコンシステントな (自己無撞着な) 方法により決定することによって可能である。

原子の電子状態に対する相対論的效果の重要性はすでに 1930 年代に指摘されている。実際にディラック方程式を数値的に解いて、内殻電子密度の収縮を確かめることは銅の陽イオンに対して 1940 年にウィリアムス (Williams) によって行われた[4]。しかし、銅 (原子番号 29) においては相対論的效果はそれ程大きくはないので、遮蔽効果が外殻軌道に及ぼす間接的效果の方は認められなかった。外殻軌道に対する間接的效果が明瞭に認められたのは、1957 年に発表された水銀 (原子番号 80) に対するメイヤース (Mayers) の計算においてである [5]。彼の計算はケンブリッジ大学の EDSAC 計算機で実行されたが、当時のトップクラスの性能を誇る計算機でも、水銀の電子軌道の数が多いのでかなり苦労したらしい。その後、局所型ポテンシャルの範囲内ではあるが、原子に対するディラック

方程式の安定な数値解を得る手法はリバーマン (Lieberman) 達によって確立された[6]。ここでは彼らの方法をアクチニド原子に適用する。

2.3 セルフコンシステント場の計算

前章で述べた相対論的収縮効果や遮蔽効果は、波動関数の大きな変化を伴う現象なので、単純な摂動計算からは導出できない。相対論的效果を取りこむには、ディラック方程式をセルフコンシステントな方法で解かなければならない。ここで説明する方法はリバーマン達[6]によって考案された解法である。中心力場 $V(r)$ におけるディラックのハミルトニアンは、次の形で表される。

$$H = c\bar{\alpha} \cdot \bar{p} + \beta mc^2 + V(r) \quad (1)$$

ここで、 $\bar{\alpha}$, β は通常用いられる、 4×4 マトリックスである [7]。 \bar{L} , \bar{S} はそれぞれ軌道角運動量、スピン角運動量を表し、全角運動量を $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ で定義する。空間反転演算子を P で表すと、

$$[H, J^2] = [H, J_z] = [H, P] = 0 \quad (2)$$

であり、固有関数は次のように変数分離の形にかける。

$$\psi_{n\omega j}^m(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{nj}(r) Y_{lj}^m(\hat{r}) \\ iQ_{nj}(r) Y_{lj}^m(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで ω は波動関数の偶奇性についての量子数、 n は主量子数、 l 及び j はそれぞれ軌道角運動量、全角運動量に対する固有値を表す。 $Y_{lj}^m(\hat{r})$ はスピン角度関数でクレブッシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan) 係数 $C(l, 1/2, j; m - \sigma, \sigma)$ を使

って球面調和関数 $y_{l,m-\sigma}(\hat{r})$ とスピノール関数 $\chi(\sigma)$ の積の形で書くことができる。ここで s は、スピンの状態を表す座標とする。

$$Y_{ij}^m(\hat{r}) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} C(l, 1/2, j; m-\sigma, \sigma) y_{l, m-\sigma}(\hat{r}) \chi(\sigma) \quad (4)$$

更に各量子数間の関係は、

$$j = l + \frac{1}{2}\varpi = l' - \frac{1}{2}\varpi, \quad \varpi = \pm 1 \quad (5)$$

で与えられる。

動径方向の方程式は次の様になる。

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} P_{nj}(r) \\ Q_{nj}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\kappa/r & \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_{nj} - V(r)}{\hbar c} \\ \frac{V(r) - \varepsilon_{nj} + \varepsilon_0}{\hbar c} & \kappa/r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{nj}(r) \\ Q_{nj}(r) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\kappa = -\varpi(j + \frac{1}{2}), \quad \varepsilon_0 = mc^2 \quad (7)$$

ε_{nj} は状態 (n, l, j) に対する固有エネルギーで、静止エネルギー ε_0 は差し引かれている。セルフコンシステント計算のためには、上の方程式で求めた波動関数から新しい一電子ポテンシャルを求めなければならない。電子の空間密度は角度平均する近似を行えば、

$$\rho(r) = \sigma(r) / 4\pi r^2, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \sigma(r) &= \sum_{n, \sigma, j, m} \int r^2 d\omega [\psi_{n\sigma j}^m(\vec{r})]^\dagger \psi_{n\sigma j}^m(\vec{r}) \\ &= \sum_{n, l, j} W_{nj} \{P_{nj}^2(r) + Q_{nj}^2(r)\} \end{aligned} \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 W_{nlj} は軌道 (n, l, j) にある電子数である。ポアソン (Poisson) 方程式を解いてクーロンポテンシャルを決定し、更に交換・相関ポテンシャルを加えて一電子ポテンシャルを求める。エネルギーの単位を 2Ryd. 、長さをボーア半径単位で測る原子単位 (atomic unit) を用いて書くと、

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \sigma(t) dt + \int_r^\infty \frac{\sigma(t)}{t} dt + V_x[r_1(r)] \quad (10)$$

$V_x[r_1(r)]$ は交換・相関ポテンシャルを表すが[8]、局所密度の汎関数で与えられることを仮定した (局所密度近似)。 Z は原子番号、 $r_1(r)$ は1電子の占める平均体積を球で考えたときの半径を表し、次式で与えられる。

$$r_1(r) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{-\frac{1}{3}} \quad (11)$$

このようにして新しいポテンシャルを求めた後、(6) 式にもどり、次のイタレーションが始まる。イタレーションは $V_n(r)$ 、 $V_{m,n}(r)$ をそれぞれ入力、出力ポテンシャルとすると、収束条件 $|rV_n(r) - rV_{m,n}(r)| < 0.001$ を満たすまで続けられ、その後、最終的な結果を得る。

前章で述べた様に、相対論の直接的、及び間接的効果はセルフコンシステント計算によって得られるのであって、摂動論では不十分である。このことを確認するために、相対論的効果を摂動として取り扱う計算も合わせて行った。摂動計算は、4成分波動関数を2成分の波動関数を使って表す近似に基づいており、微細構造因子 α の2乗を摂動係数としてエネルギー固有値 E_{RCOR} はその最低次 (1次) まで計算される。以下ではそのような1次摂動論による相対論的補正項を示す。 $R_n^0(r)$ を非相対論的ハミルトニアン H_n^0 の動径方向の固有関数とし、その固有値エネルギーを E_n^0 とする[9]。

$$E_{nj} = E_n^0 + E_{VEL}(n,l) + E_{DAR}(n,l) + \begin{cases} -(l+1)E_{SO}(n,l) & \text{for } j=l+1/2 \\ lE_{SO}(n,l) & \text{for } j=l-1/2 \end{cases} \quad (12)$$

第2項 $E_{VEL}(n,l)$ は相対論的質量補正項とよばれ、必ず負となる。

$$E_{VEL}(n,l) = -\frac{\alpha^2}{4} \int_0^{\infty} [R_n^0(r)]^2 [E_n^0 - V(r)]^2 r^2 dr \quad (13)$$

第3項 $E_{DAR}(n,l)$ はダーウィン (Darwin) 項とよばれ、水素原子型のポテンシャルに対しては、 $l=0$ のときのみゼロでない値をもち、s 電子以外にはこの項は効かない。

$$E_{DAR}(n,l) = -\frac{\alpha^2}{4} \int_0^{\infty} R_n^0(r) \frac{dV}{dr} \frac{dR_n^0(r)}{dr} r^2 dr \quad (14)$$

最後の項はスピン-軌道相互作用項といわれ、 j の違いによるエネルギーの分裂の原因となる。

$$E_{SO}(n,l) = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^{\infty} [R_n^0(r)]^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} r^2 dr \quad (15)$$

2.4 計算の結果と考察

表 1 にウラン原子についての各軌道のエネルギー準位を示す。非相対論の場合に対して、相対論的補正の効果がどう働くかということが重要である。内殻電子については、摂動論的補正の場合もセルフコンシステント計算の場合にも一様にエネルギー準位は深くなる。それに対して、外殻電子の 5f と 6d のエネルギー準位については、摂動論的補正の場合には内殻電子と同様に深くなるが、

表 1. 中性ウラン原子の (内殻軌道を含んだ) 全軌道のエネルギー準位。 ϵ_n^0 は非相対論的な計算結果、 E_{RCOR} は相対論的補正を摂動で計算した結果、 E_{REL} はディラック方程式をセルフコンシステントに解いた結果、 E_{EXP} は文献 10 による実験結果を表す。

state		$-\epsilon_n^0(\text{Ryd.})$	$-E_{RCOR}(\text{Ryd.})$	$-E_{REL}(\text{Ryd.})$	$-E_{EXP}(\text{Ryd.})$
1s	1/2	7378.794880	8234.558860	8507.503021	8514.7
2s	1/2	1279.637960	1527.598980	1588.937216	1602.6
2p	1/2	1238.297980	1489.807450	1532.180308	1542.2
	3/2		1287.497290	1250.988153	1264.2
3s	1/2	322.314420	389.538060	401.066963	408.5
3p	1/2	302.036340	368.450080	375.293170	381.4
	3/2		322.779970	310.510095	316.6
3d	3/2	264.033290	282.750820	269.698588	273.9
	5/2		270.029160	256.553431	261.5
4s	1/2	81.132950	100.049100	102.143525	105.5
4p	1/2	71.783400	89.754140	90.549667	92.3
	3/2		78.007140	73.640002	76.6
4d	3/2	54.323140	59.451170	55.175134	57.3
	5/2		56.470230	52.067719	54.1
4f	5/2	30.131580	31.569280	27.779235	28.4
	7/2		30.707920	26.969135	27.9
5s	1/2	17.721970	22.639670	22.744936	23.6
5p	1/2	14.109780	18.464590	18.240463	18.6
	3/2		15.663670	14.216999	14.5
5d	3/2	7.805430	8.856140	7.638988	7.2
	5/2		8.271380	7.043950	
5f	5/2	0.803530	0.949150	0.332932	
	7/2		0.869290	0.272591	
6s	1/2	2.720300	3.668780	3.568185	5.32
6p	1/2	1.711570	2.416530	2.267405	2.2
	3/2		1.965060	1.609407	
6d	3/2	0.344590	0.424990	0.262043	0.27
	5/2	0.323460	0.380640	0.228079	
7s	1/2		0.410590	0.384937	

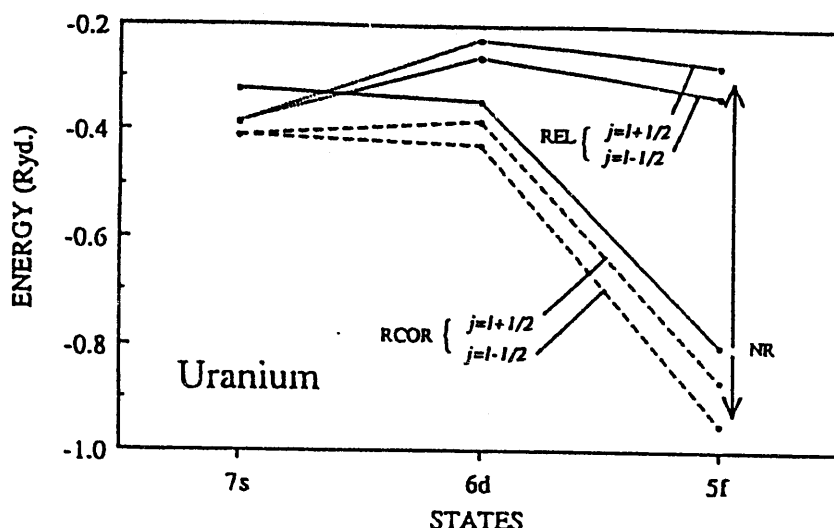


図 1. ウラン原子の外殻軌道 5f、6d、7s のエネルギー。実線は非相対論的な計算結果、破線は相対論的補正を摂動で計算した結果、鎖線はディラック方程式をセルフコンシステントに解いた結果を表す。5f と 6d は、スピン-軌道相互作用によって分離している。5f に対しては $j=7/2$ と $5/2$ の状態、6d に対しては $j=5/2$ と $3/2$ の状態を表す。

セルフコンシステント計算の場合には逆に浅くなる。このことを更に良くみるために、外殻軌道 5f、6d、7s のエネルギー準位を抜きだして図 1 に示す。実線は非相対論的な場合、破線は相対論的補正を摂動として扱った場合、鎖線はセルフコンシステントにディラック方程式を解いた場合の結果である。6d、5f 軌道はスピン-軌道相互作用によりそれぞれ分離している。摂動論では各軌道のエネルギー準位は一様に下がっているのに対して、セルフコンシステント計算については、7s 軌道のエネルギー準位は相対論的効果により深くなるが、6d 軌道と 5f 軌道のエネルギー準位は非相対論的結果よりも浅くなっている。特に 5f 軌道においては、これら計算による差が大きいことがわかる。

セルフコンシステント計算によって得られたウラン原子の外殻軌道の波動関数を図 2[11]に示す。7s 軌道の空間分布は核の中心方向へ収縮し、より強く核に捕らえられエネルギーは深くなり、6d 軌道と 5f 軌道の空間分布は逆に外側に広がって、エネルギーは浅くなると解釈できる。原因については、次の様に考えられる。7s 軌道は核中心付近に比較的存在確率が高いので内殻電子群と同様に軌道の収縮が生じる（相対論的効果の直接的影響）。その結果、核電荷は遮蔽

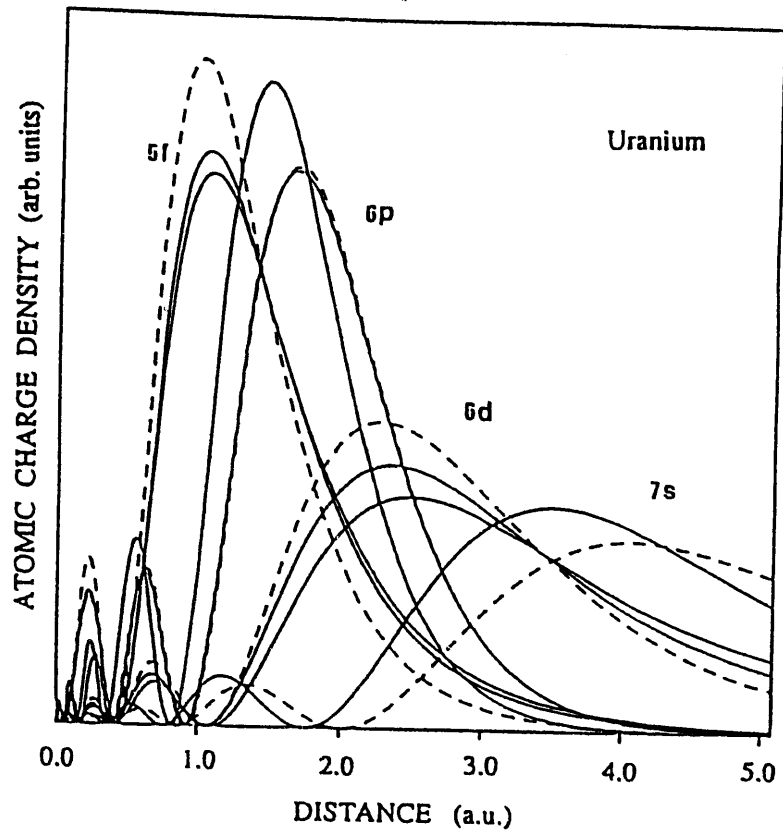


図 2. ウラン原子の外殻軌道に対する電荷密度の空間分布。実線及び破線は、それぞれ相対論的、非相対論的な場合を表す。

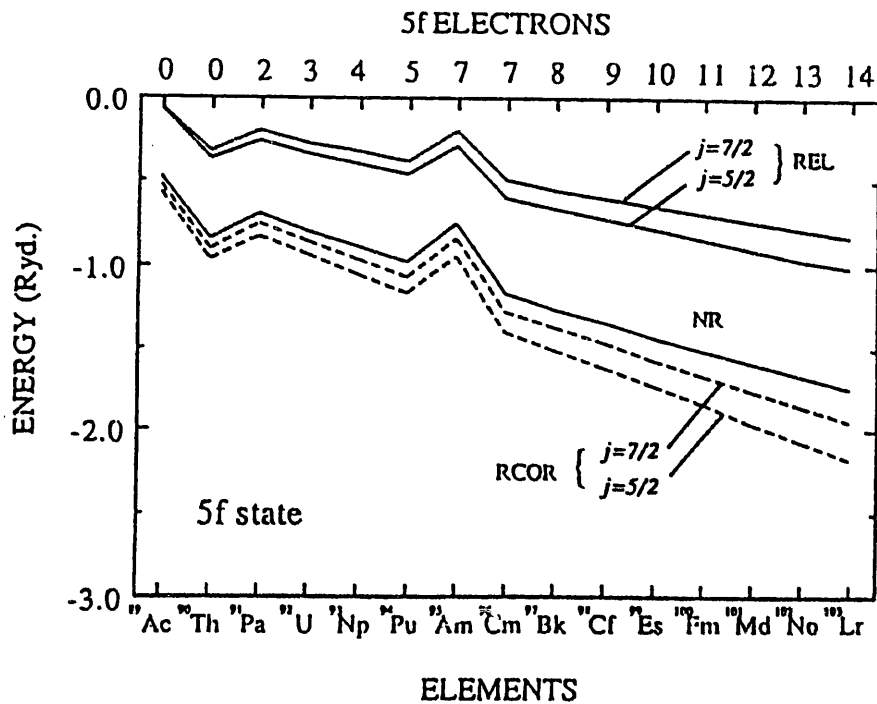


図 3. アクチナイド原子の 5f 軌道のエネルギー。実線は非相対論的な計算結果、破線は相対論的補正を摂動で計算した結果、鎖線ディラックは方程式をセルフコンシステントに解いた結果を表す。図上部には計算で仮定をした電子配置のうちの、5f 電子の数を示す。6d、7s 軌道の電子配置は Th と Am を除くすべての元素で $6d^1 7s^2$ とし、Th と Am ではそれぞれ $6d^2 7s^2$ 、 $6d^0 7s^2$ とする。

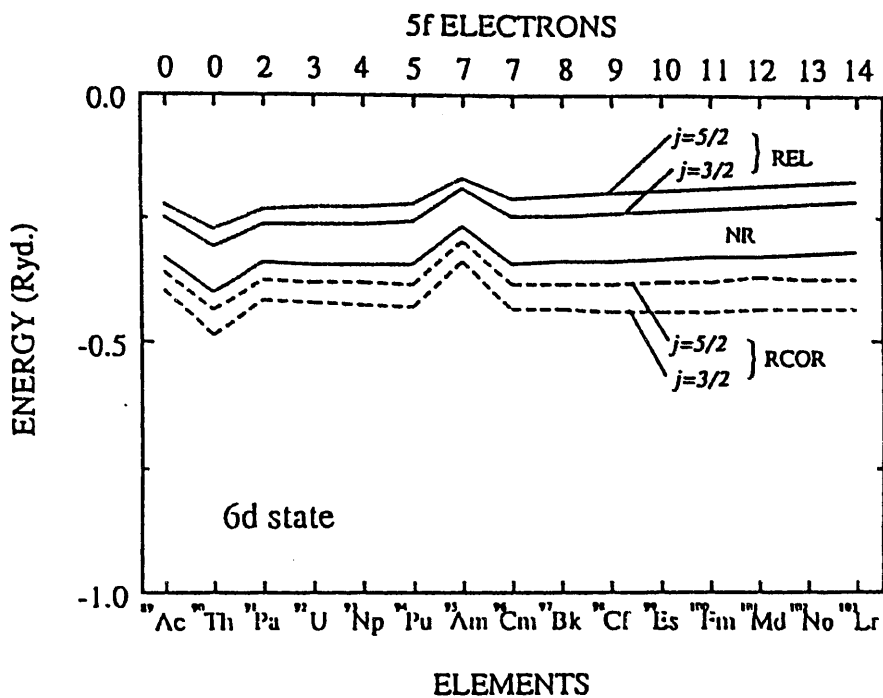


図 4. アクチナイド原子の6d軌道のエネルギー。図の説明は、図3と同じ。

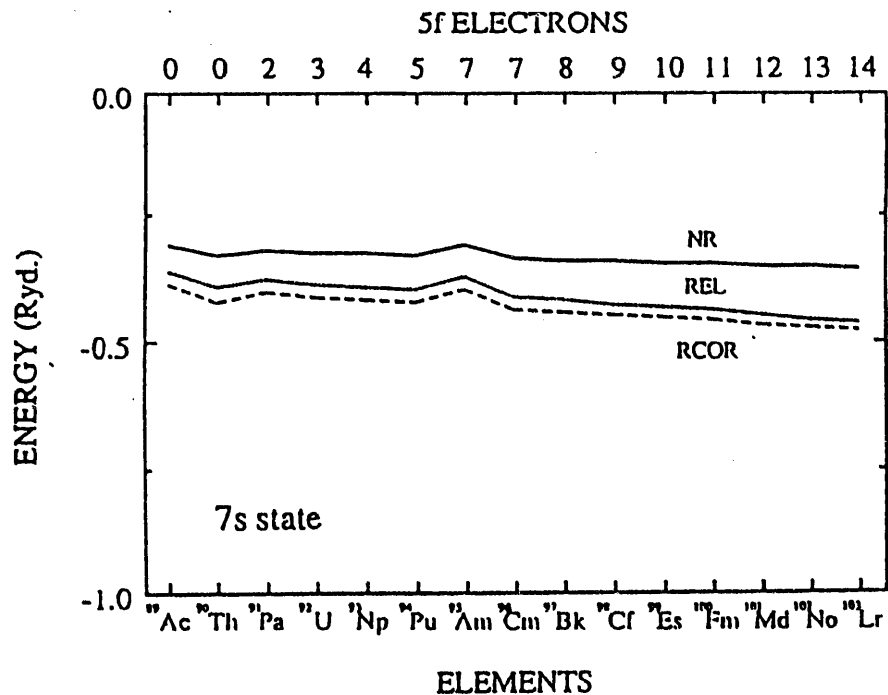


図 5. アクチナイド原子の7s軌道のエネルギー。図の説明は、図3と同じ。

され、6d 軌道、5f 軌道に対する正味の核ポテンシャルは浅くなる。外殻電子の軌道はこのためにかえって拡張し、そのエネルギーは上昇する。この後者の現象は、いわば相対論の影響を間接的に受けた形とすることができる。

同様の計算を、すべてのアクチニド原子について行った。結果を図 3、図 4、図 5 に示す。計算で仮定した各原子の電子配置は、図の上部に記載した。アクチニド原子の基底状態の電子配置は、文献によって異なりはつきりしない。これについては後に議論するとして、ここでは図 3、図 4、図 5 の配置を仮定し、アクチニド原子の相対論的效果が原子番号の変化と共にどう変化するか注目する。すべての原子においてウランの場合と同じで、相対論的補正は 7s 電子に対しては直接的に働き（軌道の収縮）エネルギーの低下を招くが、6d、5f 電子に対しては間接的に働き（軌道の拡張）エネルギーの上昇を生む。5f 電子に対して最も大きな相対論的補正が加わる点も系全体で一致している。原子番号の増加に伴い、非相対論的エネルギーとの差が大きくなる傾向が見られるが、これは核電荷が大きくなるにつれて相対論的效果が強くなる結果である。この傾向も、5f 電子において最も顕著である。

Am 原子の 5f 軌道について、隣接する Pu と Cm に比べて 0.2Ryd 程エネルギーのトビがあるのは、5f 電子の数が Pu に比べて一挙に 2 だけ増えたために生じた。即ち、外殻電子の配置の $5f^7 6d^0 7s^2$ と $5f^6 6d^1 7s^2$ の差に起因しているので、5f 電子のみに注目すればアクチニドイオンの基底状態 $^6S_{5/2}$ と 7F_0 のエネルギー差にほぼ等しいと言える。更にこのエネルギー差は、本来 6 個であるところの 5f 電子に 1 個余分につけたために増加したクーロン相互作用エネルギーを表しているので、多体効果を調べるときによく用いられるハバード (Hubbard) ハミルトニアンに現れる U パラメーターの定量的な評価とも言える。

外殻軌道についてはエネルギーを正確に決めるのは難しいが、スピン-軌道分裂の大きさを実験と比較してみよう。図 6、図 7、図 8 及び図 9 に、アクチニド元素のいろいろな価数のイオン状態におけるスピン-軌道分裂の大きさを示す。

5f 電子に対するスピン-軌道結合パラメーターは次式で定義する；
 $\xi_{5f} \equiv \frac{2}{7}(\epsilon_{f_{7/2}} - \epsilon_{f_{5/2}})$ 。これらの図から以下の三つの傾向が読みとれる。

- ① 同一 f 電子配置では、原子番号の増加に伴いスピン-軌道分裂は増大する。
- ② 同一イオン価数では、原子番号の増加に伴いスピン-軌道分裂は増大する。
- ③ 同一元素においては、イオン価数の増加に伴いスピン-軌道分裂は増大する。

傾向①、傾向②については、核電荷の増大による相対論的効果の増強と理解できる。傾向③については、電子数の減少に伴う核電荷の実質的な増大の結果として理解できる。理論値と実験値の定量的な差は 2 割程度でしかなく、また定性的傾向は実験結果[12]、[13]と良く一致している。

最後に、中性なアクチノイド原子の基底状態の電子配置について考察してみよう。アクチノイド系列においては、基底状態と第一励起状態のエネルギーが非常に近いので、その基底状態の電子配置にはあいまいさがある[14]。理論計算の場合にも、クーロン相互作用の扱い方（電子相関の扱い方）で外殻電子のエネルギー相対位置が変化することが知られているなど[15]、基底状態の真の電子

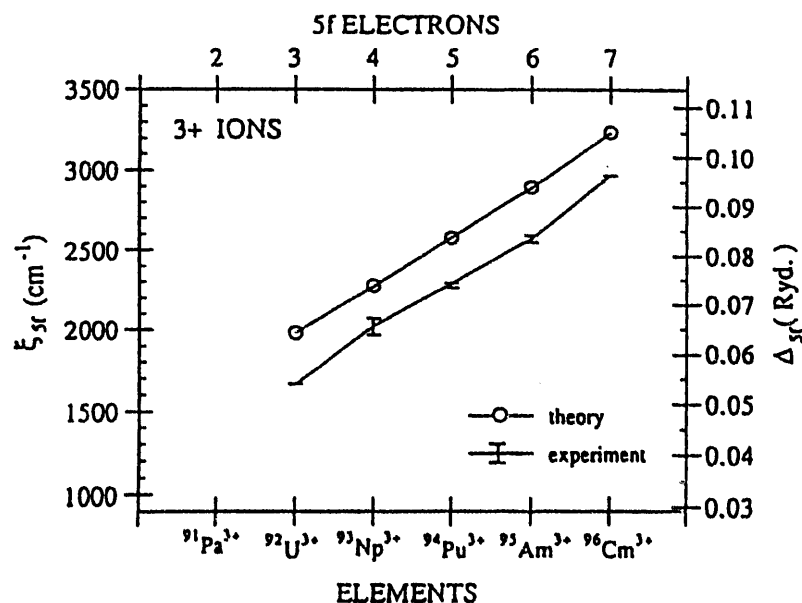


図 6. 3 価のアクチノイド原子における 5f 状態のスピン-軌道結合パラメーター $\xi_{5f} \equiv \frac{2}{7}(\epsilon_{f_{7/2}} - \epsilon_{f_{5/2}})$ 。スピン-軌道分裂の大きさ $\Delta_{5f} (= \epsilon_{f_{7/2}} - \epsilon_{f_{5/2}})$ は、右縦軸から読みとれる。図上部には計算に用いた 5f 電子の数を示す。白丸は計算結果を表し、実験結果（文献 14、15）はその上限値と下限値とをエラー・バーで結んで表した。

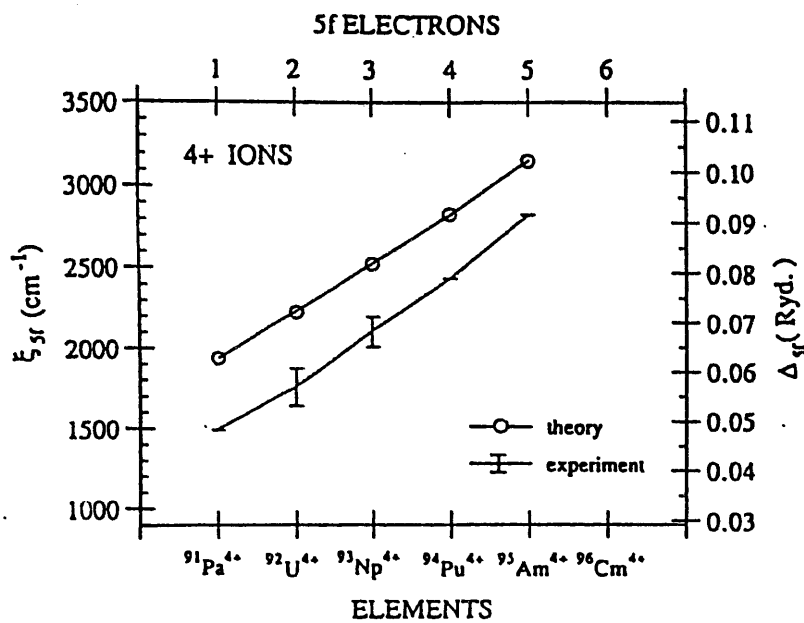


図 7.4 価のアクチナイド原子における 5f 状態のスピン-軌道結合パラメーター ξ_{5f} とスピン-軌道分裂 Δ_{5f} 。図の説明は、図 6 に同じ。

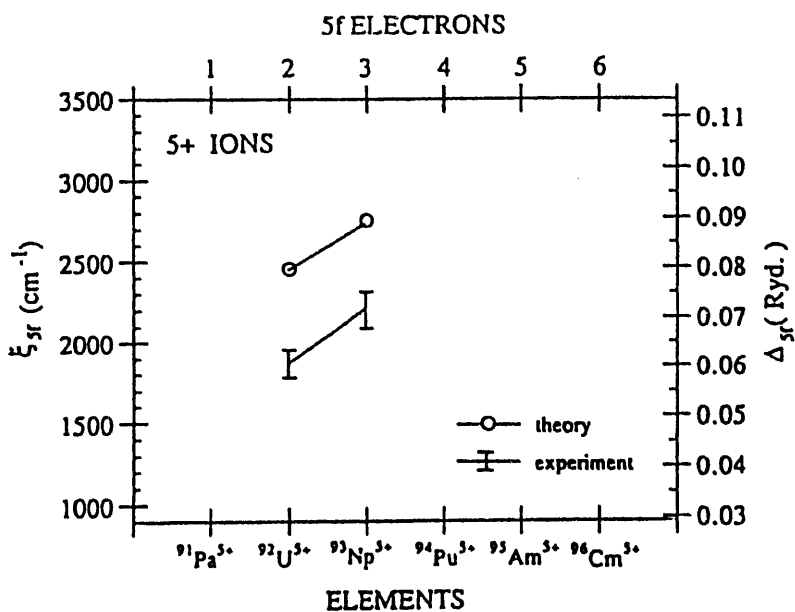


図 8.5 価のアクチナイド原子における 5f 状態のスピン-軌道結合パラメーター ξ_{5f} とスピン-軌道分裂 Δ_{5f} 。図の説明は、図 6 に同じ。

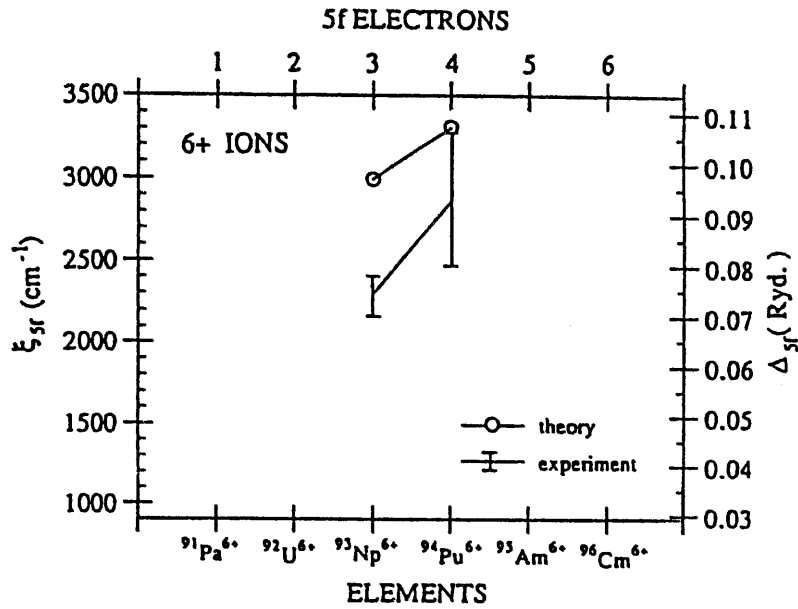


図 9. 6価のアクチナイド原子における 5f 状態のスピン-軌道結合パラメーター ξ_{5f} とスピン-軌道分裂 Δ_{5f} 。図の説明は、図 6 に同じ。

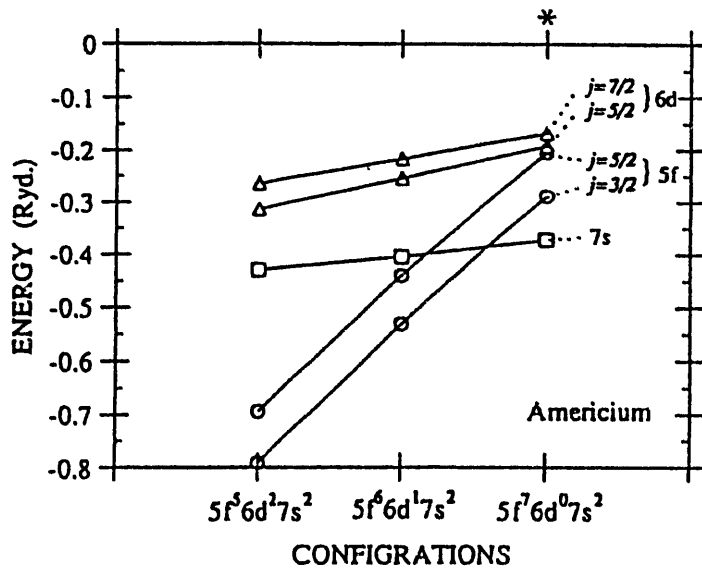


図 10. Am 原子における、異なる電子配置に対する外殻電子のエネルギー準位。図上部に示した * 印は、図 3、図 4、図 5 の計算で仮定をした電子配置を表す。

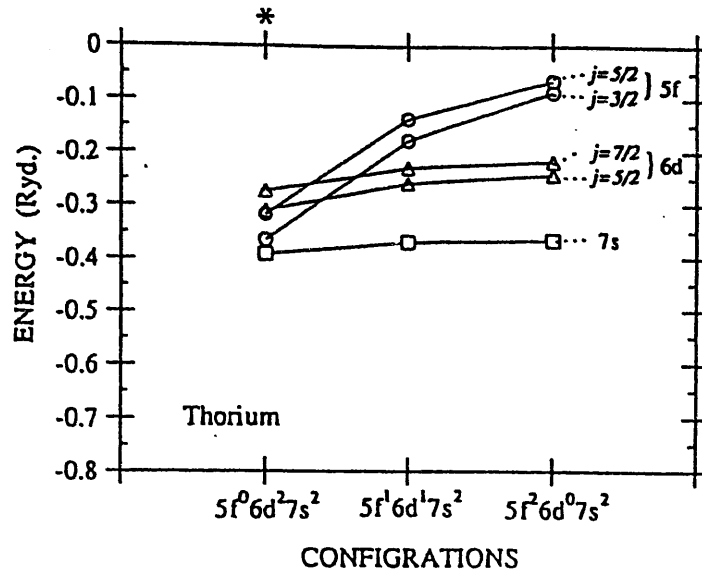


図 11. Th原子における、異なる電子配置に対する外殻電子のエネルギー準位。図上部に
した*印は、図3、図4、図5の計算で仮定をした電子配置を表す。

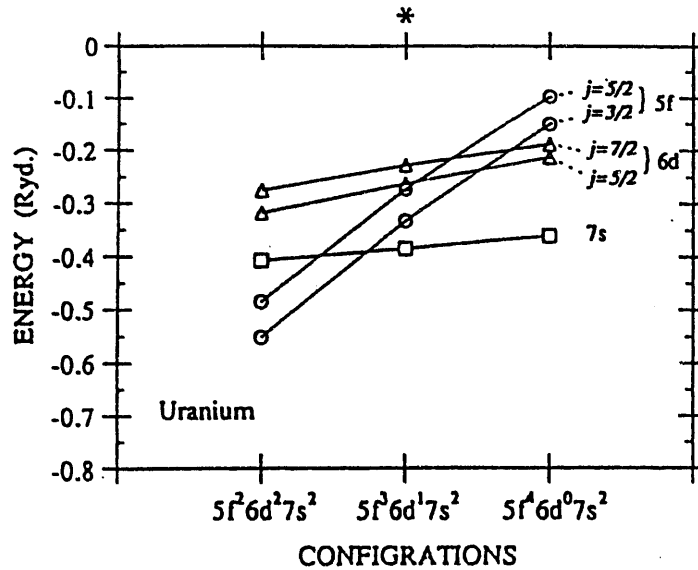


図 12. U原子における、異なる電子配置に対する外殻電子のエネルギー準位。図上部に
した*印は、図3、図4、図5の計算で仮定をした電子配置を表す。

配置を決めることは難しい。ここで採用した電子配置が合理的なものであることは、他の電子配置におけるエネルギー準位と比較することによってある程度

は確認できる。以下では特に Th、U、Am 原子について考察をする。図 10、図 11、図 12 に、それぞれ Th、U、Am 原子の 3 種類の外殻電子配置に対する外殻軌道のエネルギー準位を示す。図の上部にしるした*印は、中性原子の計算で用いた電子配置を表す。5f、6d 及び 7s 軌道の相対的なエネルギー位置が、電子配置の違いに非常に敏感であるのは興味深い。基底状態は、各電子配置における外殻軌道のエネルギー準位の相対位置から判断することができる。まず Am 原子を見てみよう。配置が $5f^56d^27s^2$ 、 $5f^66d^17s^2$ の場合は、5f 軌道のエネルギーが一番低いにもかかわらず、それより高い 6d、7s 軌道に電子が詰まっているので矛盾する。しかし、配置 $5f^76d^07s^2$ ではエネルギーの低い軌道の順に電子が占有しているので、基底状態としては配置 $5f^76d^07s^2$ の方が合理的であると結論される。同様の考察を Th と U について行えば、それぞれ配置 $5f^06d^27s^2$ 、配置 $5f^36d^17s^2$ が最も自然な基底状態の電子配置と考えられる。今回の計算で仮定した基底状態の電子配置（図 3、図 4、図 5）に対しては以上の如く、局所密度近似の範囲内で最も自然なものを採用した。

2.5 アクチニド原子に関する今後の課題

この章では、エネルギー準位やスピン-軌道分裂の大きさに対する計算結果を実験と比較し、かなり良い一致を得ることができた。しかし、ここで強調したいことは、理論と実験の定量的な一致度ではなく、元素から元素へと移るときこれらの物理量が増加する傾向がこのような単純化された手法によって定性的に説明される事実である。エネルギー準位の計算値を直接に実験と比較すること自体に問題がないとは言えない。

原子の電子状態の理論の出発点は、交換項がそのまま非局所的な形で入っているので解法は複雑になるが、ハートリー-フォック (Hartree-Fock) の一電子方程式を解くことである。これに相関相互作用を加えて強化して行くアプローチが、原子番号の小さい原子に対してはすでに実行されている[16]。この相関をもつハ

ートリー-フォック方程式を相対論的効果を考慮に入れて発展させることが次の目標である。

[この章の参考文献]

- [1] 大貫惇睦、長谷川彰: 日本物理学会誌 46 (1991) 571.
- [2] 英文字 s、p、d、f は水素原子のスペクトル系列を示す sharp、principal、diffuse、fundamental の頭文字からとられている。数字は主量子数を表す。
- [3] 長谷川彰: 新潟大学情報処理センター年報 No.4 (1986) 23.
- [4] A. O. Williams, Jr. : Phys. Rev. 58 (1940) 723.
- [5] D. F. Mayers : Proc. Roy. Soc. (London) A241 (1957) 93.
- [6] D. Liberman, J. T. Waber and D. T. Cromer : Phys. Rev. 137 (1965) A27.
- [7] V. B. Berestetski, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevski : *Quantum Electrodynamics* (Pergamon Press, 1980).
- [8] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist : Phys. Rev. B13 (1976) 4274.
- [9] F. Herman and S. Skillman : *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall , 1963).
- [10] A. E. Sandstrom : *Encyclopedia of Physics*, ed. S. Flugge (Springer-Verlag, Berlin, 1957) Vol.30.
- [11] A. Hasegawa and H. Yamagami : Prog. Theo. Phys. Suppl. 27 (1992) 108.
- [12] W. B. Lewis, J. B. Mann, D. A. Liberman and D. T. Cromer : J. Chem. Phys. 53 (1970) 89.
- [13] S. K. Chan and D. J. Lam : *The Actinides : Electronic Structure and Related Properties*, eds. A. J. Freeman and J. B. Darby (Academic Press, NY, 1974) Vol.1, p.1.

- [14] J. P. Desclaux and A. J. Freeman : *Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides*, eds. A. J. Freeman and G. H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1985) Vol.1, Chapter1.
- [15] A. J. Freeman and D. D. Koelling : *The Actinides : Electronic Structure and Related Properties*, eds. A. J. Freeman and J. B. Darby (Academic Press, NY, 1974) Vol.1, p.54.
- [16] H. Yamagami, Yasutami Takada, H. Yasuhara and A. Hasegawa : to appear in *Phys. Rev. A* (1994).

3. 重い電子系ウラン化合物 UPt_3 の電子構造とフェルミ面

3.1 UPt_3 の物性

六方晶 $SnNi_3$ 型結晶構造を持つ UPt_3 は、非 BCS 的な超伝導性を示すことから注目されており、近年、重点的に研究が進められている。 UPt_3 の非 BCS 的な性質としては、超伝導状態が外部磁場と温度に関して四重臨界点を有する多重相図で表されること[1,2]、0.5K 付近で比熱に 2 段のトビが観測されていること[3,4]、さらに、通常の BCS 的な超伝導における物理量の温度変化が指数関数的であるのに対して、 UPt_3 ではべき乗則に従うことなどが挙げられる[5]。これらの性質は、 UPt_3 での対関数の対称性が通常の一重項 s 波ではない、すなわち超伝導ギャップが k 空間で等方的ではない、いわゆる異方的超伝導体であることを強く示唆している。中性フェルミ系でのヘリウム 3 の超流動においては三重項 p 波が実現していることが知られているが[6]、荷電フェルミ系で非 s 波の超伝導が実現していることが明確に示されたのは UPt_3 が初めてである。これら UPt_3 の新奇な超伝導状態の解明には、Ginzburg-Landau 方程式を用いた現象論的なアプローチが精力的になされてきており、対関数の対称性に対していくつかのモデルが提唱されている[7,8,9]。

一方で、 UPt_3 はノーマル状態においては、価数揺動系に属する典型物質と見なすことができる。電子比熱係数の大きさは、 $452[mJ/K^2mol]$ と通常金属にくらべ遥かに大きい[10]。また電気抵抗は降温とともに負の局率で減少し、フェルミ液体的振る舞いを示す。帯磁率に関しても低温においてパウリ常磁性的で、ほとんど温度依存性は見られず、その値は $7 \times 10^{-3}[emu/mole]$ と非常に大きい。これらの性質から判断して、 UPt_3 では 5f 電子は遍歴しており、5f 電子を遍歴的として扱う通常のバンド理論で、電子構造とフェルミ面に関しては経験的に十分に良く理解されると期待される。ノーマル状態を明らかにすることは、上述の特異な超伝導性の機構解明の基礎を与えるので、バンド理論の立場からは、 UPt_3 の基底状態の電子構造やフェルミ面を明らかにすることは重要な課題である。1985 年以来、いくつかのバンド計算例が報告されてきているが、それらについ

ては第 2 章以降で詳細に述べるとする。実験的な立場からも、フェルミ面の解明は試みられており、ド・ハース-ファン・アルフェン(dHvA)効果の実験を中心に精力的に行われてきた[11,12]。結晶の純度の向上とともに、dHvA 振動ブランチの全貌が明らかになりつつある。最近では、大貫グループによって高品位な結晶が育成され、新しい振動ブランチの発見に成功している[13]。

UPt_3 は、第二種の超伝導体であるがその混合状態において磁化履歴現象（ピーク効果）示すことでも興味を集めている[14]。ピーク効果は同じウラン化合物で重い電子系に属する UPd_2Al_3 や、希土類化合物の $CeRu_2$ や、酸化物超伝導体においては有名である[15]。このピーク効果は磁束のピンニング機構に関連していて、最近、立木らによって generalized Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 状態(GFFLO 状態)のモデルが提案されている[15]。フェルミ面のネスティングが存在するとき、この GFFLO 状態は増強されることが彼らの理論から指摘されている。フェルミ面の形状を明らかにすることは、こういった意味からも重要であると思われる。

本報告では、最初にバンド理論の立場から過去の UPt_3 の研究を概観する。次に、我々のバンド計算の結果と従来の計算との比較を行う。最後に、得られた結果に対する議論を行い、今後の理論的課題の考察をしたい。

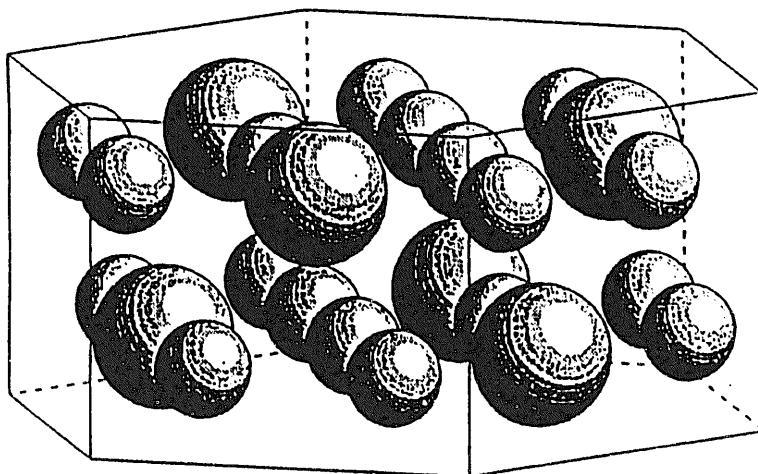


図 1. UPt_3 の結晶構造。半径の大きい球が U 原子を表し、小さい球が Pt 原子を表す。

3.2 従来のバンド計算

UPt₃の結晶構造を図1に示す。六方晶 SnNi₃型であり、空間群は P6₃/mmc、格子定数は $a=5.764\text{\AA}$ 、 $c=4.899\text{\AA}$ である[16]。ユニットセル内には2分子、すなわち8原子を含んでいる。原子の位置はそれぞれ、

U 原子：(1/3,2/3,1/4)、(2/3,1/3,3/4)、

Pt 原子：(1/3,1/6,1/4)、(5/6,1/6,1/4)、(5/6,2/3,1/4)、(1/6,1/3,3/4)、

(1/6,5/6,3/4)、(2/3,5/6,3/4)

で与えられる。

UPt₃は反強磁性的秩序を有することが中性子実験の結果から知られているが[17]、そのスピン磁気モーメントの大きさは非常に小さく $0.02\mu_B/U$ 程度である[18]。この反強磁性的秩序は、相図を説明するための Ginzburg-Landau 理論においては決定的に重要となる[7]。しかしながら、電子構造やフェルミ面の計算においてはその小さなモーメントを無視しても、良い近似になっていると期待できる。つまり、常磁性状態を仮定した計算が、UPt₃のフェルミ面の解明の第一段階に十分になると思われる。実際に、過去のバンド計算例では、すべて常磁性状態を仮定している。

バンド計算例の主なものを列挙すると、

- ① T. Oguchi and A. J. Freeman による相対論的 LMTO-ASA 法[19]。
- ② M. R. Norman, R. C. Albers, A. M. Boring and N. E. Christensen による相対論的 LMTO-CC 法[20]。
- ③ S. Wang, H. Krauer and W. E. Pickett による相対論的 LAPW 法[21]。
- ④ N. Kimura らによる相対論的 LAPW 法[13]。

表1には、以上の計算方法および計算パラメータをまとめた。今回は、特にフェルミ面の形状に興味があるので、フェルミ面を形成するためのサンプリング k 点の個数にも注目した。

これらの計算より求められた、電子構造とフェルミ面は類似点が多い。フェルミ面は、いずれの計算方法においても5つのバンドにより形成されていて、

表 1: 計算方法の比較

	Oguchi and Freeman	Norman et al.	Wang et al.	Kimura et al.	present work
方法	relativistic LMTO-ASA	relativistic LMTO-CC	relativistic full-potential LAPW	relativistic full-potential LAPW	fully relativistic LAPW
計算パラメータ			Exchange-correlation = Hedin-Lundqvist. $l_{\max} = 8$. $N_w = 520$. Sampling k points for the SCF calculation = 21 points/Irr.B.Z.		Exchange-correlation = Gunnarson-Lundqvist. $l_{\max} = 8$. $N_w = 700$. Sampling k points for the SCF calculation = 28 points/Irr.B.Z.
フェルミ面の補間		126 points/Irr.B.Z.	84 points/Irr.B.Z.	133 points/Irr.B.Z. 247 points/Irr.B.Z.	370 points/Irr.B.Z.

表 2: フェルミ面の特徴

	Oguchi and Freeman	Norman et al.	Wang et al.	Kimura et al.	present work
バンド 35 ホール面	A 点に穴のあいた、AHL 面でのリング状のフェルミ面。 AL>AH である、星形。	A 点を中心とした disk 状のフェルミ面で、A 点に穴はない。 AL>AH である、星形。	A 点を中心とした disk 状のフェルミ面で、A-H に沿って穴がある。 AL>AH である、星形。	A 点を中心とした disk 状のフェルミ面で、A 点に穴はない。AL>AH である、星形。Norman の結果と類似している。	A 点を中心とした disk 状のフェルミ面で、A 点に穴はない。AL>AH である、星形。Harima との違いは、A 点付近の膨らみが小さい。
バンド 36 ホール面	A 点に穴があり、AHL 面上でつながったリングから LM の中央方向へ 12 本の腕が伸び、それが連結手であるフェルミ面。	A 点を中心とした disk から LM の中央方向へ 12 本の腕が伸び、それが連結手となったフェルミ面。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果とほぼ類似しているが、6 本の腕が、bridge と呼ばれるリングで連結している。	Norman の結果と類似している。bridge は無い。
バンド 37 電子面	1. Γ 点中心の $A\Gamma$ 軸方向に長い回転楕円体。 ΓK 方向に凸部を持つ。 2. K 点中心の KH 方向に短い回転楕円体。	1. Γ 点中心の $A\Gamma$ 軸方向に長い回転楕円体。 ΓK 方向に凸部を持つ。 2. K 点中心の KH 方向にやや短い回転楕円体。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果と類似している。
バンド 38 電子面	Γ 点中心の $A\Gamma$ 軸方向に長い回転楕円体。	Γ 点中心の $A\Gamma$ 軸方向に長い円柱状の回転楕円体。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果と類似している。
バンド 39 電子面	Γ 点中心の $A\Gamma$ 軸方向に長い回転楕円体	Γ 点中心のほぼ球状のフェルミ面。	Norman の結果と類似している。	Norman の結果と類似している。 $A\Gamma$ 方向に短い。	Norman の結果と類似している。 $A\Gamma$ 方向に長い。

表3: Γ 点における各エネルギー単位の角運動量成分。成分は百分率で与えられている。
各エネルギー単位は2重に縮退している。

Band	Energy (Ryd.)	Outer region	U spheres				Pt spheres			
			s	p	d	f	s	p	d	f
	-1.162	4	0	94	0	0	0	1	0	0
	-1.156	4	0	95	0	0	0	0	0	0
Up- bands	-0.550	11	0	84	0	0	0	3	2	0
	-0.548	10	0	84	0	0	0	4	0	0
	-0.523	8	0	87	0	0	1	2	1	1
	-0.521	8	0	88	0	0	0	1	2	1
	1	0.022	33	6	0	0	0	59	0	1
2	0.222	20	0	0	7	0	3	1	39	0
3	0.273	20	0	1	7	0	29	1	40	0
4	0.288	20	0	2	8	1	29	1	38	0
5	0.291	18	0	0	9	0	5	0	66	0
6	0.301	19	0	0	10	0	4	0	66	0
7	0.310	19	2	0	6	0	0	1	72	0
8	0.315	24	0	0	11	1	1	4	59	0
9	0.317	23	0	1	0	1	0	7	68	0
10	0.323	24	1	0	9	1	0	3	61	0
11	0.394	15	8	0	0	0	0	2	73	0
12	0.465	11	0	0	0	1	0	6	80	0
13	0.469	20	2	0	0	3	0	20	51	0
14	0.486	7	0	0	0	0	0	0	90	0
15	0.498	15	0	0	1	2	0	10	65	1
16	0.501	9	0	0	4	1	2	2	80	0
17	0.549	6	0	0	7	1	0	0	84	0
18	0.555	24	1	0	14	1	0	24	34	0
19	0.564	9	0	1	1	0	2	2	84	0
20	0.5712	11	0	0	11	4	2	4	67	0
21	0.5713	8	0	3	0	3	0	1	83	0
22	0.582	20	0	5	0	6	9	10	47	1
23	0.592	9	0	1	7	3	0	5	73	0
24	0.602	7	0	0	5	2	0	0	84	0
25	0.615	10	0	0	7	5	0	3	73	0
26	0.6204	15	0	6	0	8	9	7	52	1
27	0.6205	6	0	0	5	1	0	1	84	0
28	0.625	18	0	0	11	7	4	19	40	0
29	0.644	5	0	0	4	3	0	1	86	0
30	0.672	6	0	1	3	5	1	2	80	0
31	0.719	27	0	7	0	25	0	25	13	1
32	0.765	2	0	0	0	4	0	0	92	0
33	0.776	5	0	0	0	52	0	4	38	1
34	0.780	7	0	0	0	83	0	6	3	1
35	0.784	8	0	0	1	77	0	10	2	1
36	0.787	4	0	0	0	59	0	1	34	1
37	0.788	3	0	0	0	36	0	2	57	0
38	0.796	6	0	0	0	81	0	1	10	2
39	0.800	3	0	0	0	32	0	0	63	1
40	0.813	6	0	1	1	63	1	5	22	1
41	0.842	5	0	0	0	73	0	3	18	0

バンド 35, 36, 37, 38 及び 39 である。図 2 に各計算より求めた、フェルミ面を示す。これら 5 種類のフェルミ面の特徴を表 2 に示すが、電子面についてはトポロジ的に非常に類似していることがわかる。すなわち Γ 点中心の大中小の 3 つの回転楕円体と K 点中心の回転楕円体である。ホール面についても、Oguchi らの計算を除いてトポロジ的に類似していて、A 点中心の閉じたホール面 (バンド 35) と [1010] 方向に連結手をもつホール面 (バンド 36) がある。Oguchi らの計算と他の計算との違いは、A 点に穴があるか否かであるが、この違いは重要である。特にバンド 36 のホール面の A 点の穴については、オープン軌道の有無が影響を受けるために、慎重な議論が必要である。Oguchi ら以外の計算では、オープン軌道が存在するがその存在は微妙で、フェルミ準位を少しずらすことによって消失することも報告されている[13]。

dHvA 効果の実験[11,12,13]との比較を行うと、不一致点がいくつか指摘できる。列挙すると、

問題点① 本来観測されやすいはずの c 軸まわりで、dHvA 振動が観測されにくい。特に Γ 点および K 点中心の球状の電子面に起因するブランチは、c 軸まわりで観測されやすいはずであるが、それらが全く観測されていない。

問題点② 計算によるフェルミ面では予測されない dHvA ブランチが、実験では観測されている。具体的には、Norman らが磁場破壊による軌道と予測をしている ΓM 方向に観測されているブランチである。

更に、既述したようにオープン軌道についても、

問題点③ 計算ではバンド 36 のホール面にオープン軌道が存在するが、Kimura らによる高磁場磁気抵抗の実験においてはそれが否定されている[13]。このことは、A 点付近のホール面の形状に関連した問題で、dHvA 効果の実験との整合性が確認されるべきである。

以上のように、相対論的バンド理論を使った計算が試みられフェルミ面が提案されてきたが、dHvA 効果や高磁場磁気抵抗の実験事実を十分に説明するものではない。これら従来のバンド計算に対して疑問な点も少なくないこともあり、

今回、我々も電子構造およびフェルミ面の計算を実行した。次章では、計算の詳細について述べることにする。

3.3 計算方法および結果

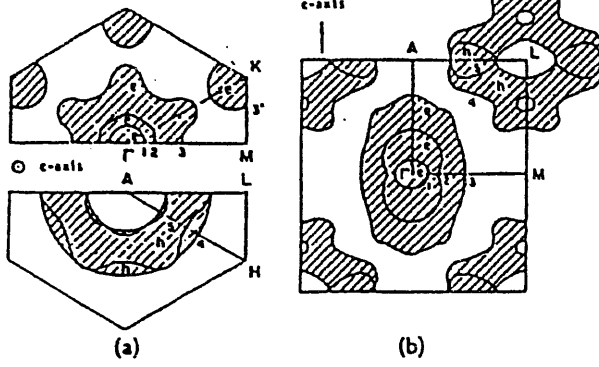
前章で指摘した実験との矛盾点に関して、計算の精度および収束性の検証も兼ねて、我々の方法で計算を実行した[22]。過去のバンド計算で気になる点としては、

- ① LMTO 法は、APW 法や LAPW 法に比べ簡便な方法であるが、f 電子系物質での実績に乏しい。
- ② Wang らや Kimura らによる LAPW 法では、スピン-軌道相互作用を摂動論的に取り扱っているが、これは適切ではない。原子の計算でも明らかにされているように、相対論的效果は軌道により線形的でない効果を及ぼす。間接的な相対論的效果である f 電子の軌道半径の拡張は、摂動論的計算では決して見積もることはできず、セルフコンシステント計算において初めて取り込むことができる[23]。

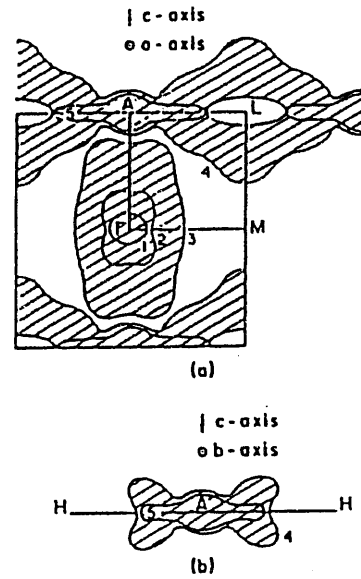
我々が最近開発した方法は、ディラック方程式を直接的に解く LAPW 法を基礎とした方法で、スピン-軌道相互作用はもちろん相対論的效果を正しく取り扱っている[22]。そのために、上記の問題点はない。

さらに今回の計算では、より精度を高めた計算を実行するために、セルフコンシステント計算における基底の数、サンプリングの k 点の数、またフェルミ面の補間のための k 点の数など、過去の計算例を参考にして細心の注意を払って設定した。表 1 に今回の計算パラメータも併せて示した。

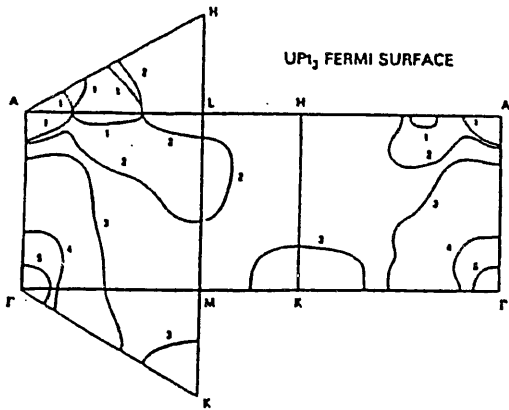
図 3 に電子構造を示す。点線で示したのが、フェルミ準位である。図には示さないが、 0.1Ryd. 以下に主にウランの $5p$ 成分よりなる 12 本のバンドがある。各バンドの成分を見るために、 Γ 点における各エネルギー準位の角運動量成分を表 3 に示す。この表からわかるように、 Γ 点にあるバンドの底は主に Pt の s 要素から成っている。Pt の d 要素は広いエネルギー範囲に分布していて、バンド



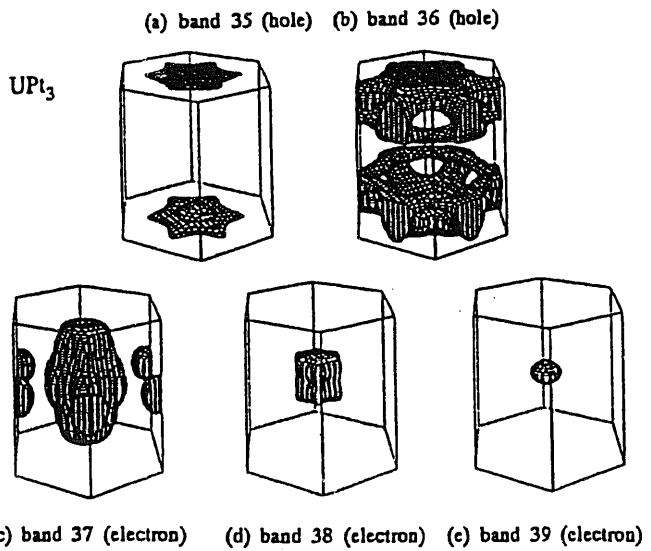
(a) T. Oguchi and A. J. Freeman



(b) M. R. Norman, R. C. Albers, A. M. Boring and N. E. Christensen



(c) C. S. Wang, H. Krauer and W. E. Pickett



(d) N. Kimura *et al.*

図 2 : 過去の計算例におけるフェルミ面

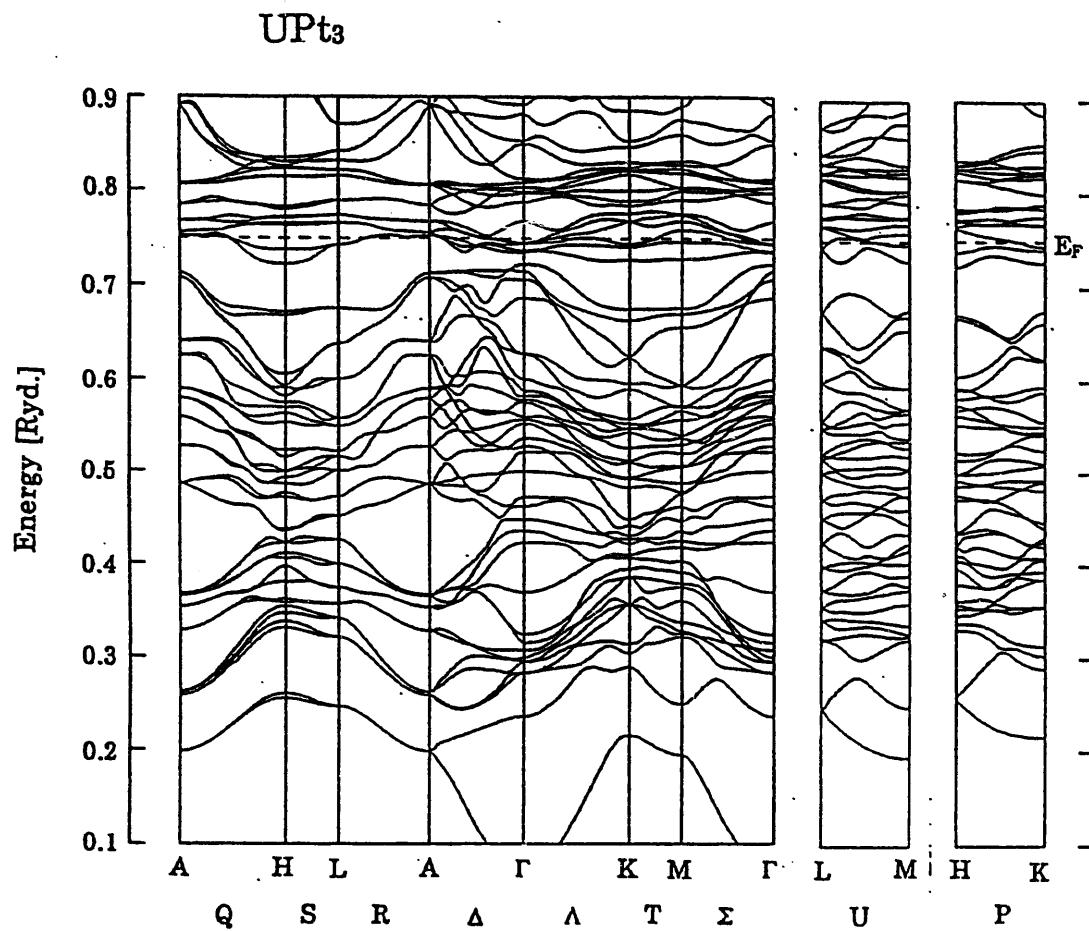


図3: UPt₃の電子構造

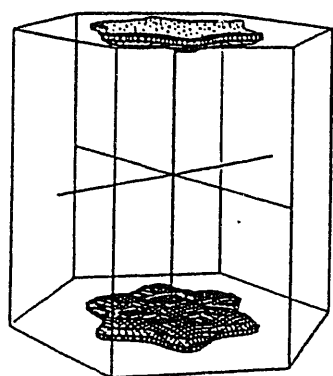
の底からフェルミ準位までを主に占めている。フェルミ準位近傍より高エネルギー側に 14 本の比較的フラットなバンドが見られるが、主に U の f 成分より構成されるいわゆる f バンドである。f バンドの幅は約 0.1 Ryd. で、全角運動量 $j=5/2$ と $j=7/2$ に対応する 2 つのサブバンドに分離しているのがわかる。分離のエネルギー幅は約 0.05 Ryd. であり、中性 U 原子の f 軌道のスピン-軌道相互作用の大きさにほぼ等しい。

電子構造より計算されるフェルミ準位での状態密度は $N(E_F)=280.647$ [states/Ryd.cell] で、対応する電子比熱係数は $g_{\text{band}}=24.309$ [mJ/K²mol] である。Oguchi ら[19]による 19.8 [mJ/K²mol]、Wang ら[21]による 20.5 [mJ/K²mol] に比べ 20%ほど大きい値を得たが、これは我々の方法が相対論的效果をより正確に取り入れた結果であると考えられる。実験結果 g_{exp} は、局所密度近似による今回の計算では考慮に入らない多体効果によって大きく増強される。Stewart ら[10]による実験値は $g_{\text{exp}}=452$ [mJ/K²mol] で、増強因子は $1-g_{\text{band}}/g_{\text{exp}}=17.594$ と求められる。

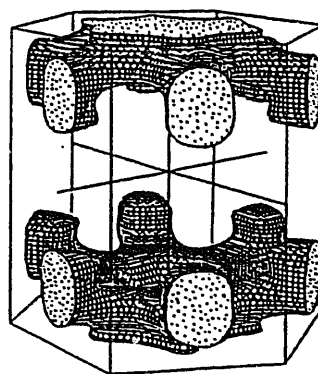
各マフィンティン球内での角運動量分解をした価電子の個数を表 4 に示す。U のマフィンティン球内には f 状態に 2.49 個の電子が含まれる。この結果は、U の 5f 電子が遍歴的であると思われる UBe₁₂[24], UC[25], UGe₃[26] の計算結果と類似している。

表 4: 各マフィンティン球内での角運動量分解をした価電子の個数

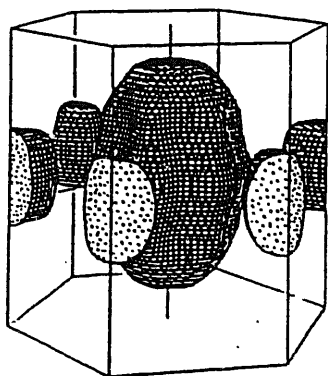
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
U	0.19	5.67	1.04	2.49
Pt	1.06	0.81	11.93	0.11



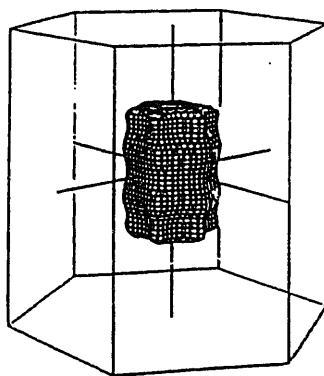
(a) バンド 35 ホール面



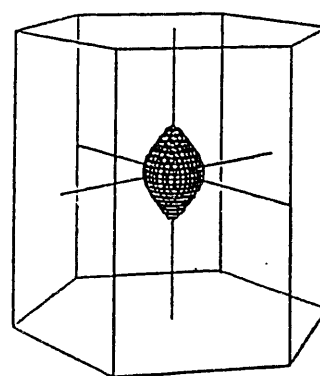
(b) バンド 36 ホール面



(c) バンド 37 電子面



(d) バンド 38 電子面



(e) バンド 39 電子面

図 4. 新しい、線形化された相対論的 APW 法によって計算された UPt_3 のフェルミ面

フェルミ面はバンド 35, 36, 37, 38, 39 から作られ、主に Pt の d 成分と U の f 成分より構成される。図 4 (a), (b), (c), (d), (e) には、それぞれフェルミ面を示す。バンド 35, 36 に対する図 4 (a), (b) はホール面を表し、バンド 37, 38, 39 に対する図 4 (c), (d), (e) は電子面を示している。フェルミ面に含まれるキャリアー数はバンド 35 から順番に、0.0393 holes, 0.4145 holes, 0.3612 electrons, 0.0777 electrons, 0.0149 electrons である。UPt₃ はユニットセルに 2 分子もつ補償された金属であるので、ホール面と電子面に含まれるキャリアーは同数である。フェルミ面の形状については、過去の計算例と共通点が多い。バンド 35 からつくられるホール面は A 点中心の星形の閉じたホール面で、Oguchi ら[19]を除く過去の計算例とよく似ている。バンド 36 からのホール面は、過去の計算例と同じく [1010] 方向に連結手を持つ構造である。ただし Oguchi ら[19]に見られる A 点の穴は無く、また Kimura ら[13]に見られる 6 本の腕を接続する bridge と呼ばれる ring も無い。我々の結果は Norman ら[20]によるホール面に最も近い。バンド 37, 38, 39 からの電子面は、 Γ 点中心の大中小の 3 つの回転楕円体と K 点中心の回転楕円体であり、多少の定量的な違いはあるが過去の計算例とほぼ一致している。

3.4 議論

以上のように、我々としても問題意識をもって UPt₃ の計算に取り組んだが、フェルミ面の形状は大きくは変更されなかった。すなわち dHvA 効果を初めとする実験と理論との矛盾点は今回の我々の計算でも解消されなかった。第 3.2 章で述べた問題点を順に検証してみよう。

まず問題点①の c 軸方向の dHvA ブランチについてであるが、今回の計算結果からもバンド 37, 38, 39 の回転楕円体状の電子面に起因する振動ブランチが c 軸方向で予測される。さらにフェルミ面の形状から、c 軸方向で dHvA 振動強度は大きく最も観測されやすい。すなわち、今回の計算結果からは、実験的に c 軸方向で dHvA 振動が観測されない理由についての知見は得られなかった。このことは、問題点①が単に計算精度や計算方法の問題ではなく、本質的な問題に

関連していることを意味していると思われる。この議論については後に述べるとする。

次に問題点②で挙げた、理論からは予測されないブランチの存在について考察する。具体的には、 ΓM 方向に観測されているブランチ q, y, f (Taillefer ら[11]が命名した) であるが、我々の計算結果からもこのブランチは予測されない。これら見つかっていないブランチを、Norman ら[20]は磁場破壊によって生じた新たな軌道に起因したブランチと予測している。しかしながら、それほどに強磁場においてはむしろ磁場自身が電子系のエネルギーに影響を与える、つまりゼーマン分裂などの磁場の効果や、反強磁性磁気秩序の効果を無視できなくなると思われる。このことについても後に述べたいと思う。

問題点③で挙げたオープン軌道は、今回の計算結果においてもバンド36のホール面に存在する。Oguchi ら[19]を除く過去のバンド計算例でも同じオープン軌道が存在し、最近の Kimura ら[13]による高磁場磁気抵抗の実験と矛盾している。Kimura ら[27]は、フェルミ準位をシフトすることによって A 点付近のホール面が消失し、この困難は避けられるとしている。このフェルミ準位のシフトの議論は、 f バンドが関連しているために非常に微妙である上に、これが問題点1に対して決して答えるものではないために、我々はこの議論を本質的な解決とは思わない。問題点の1と3は、同時に説明しなければ意味がないと考える。

実験と理論の不一致の原因として以下のことが考えられる。

(1) UPt_3 では反強磁性的な磁気秩序を有するがモーメントが非常に小さいために、計算では無視をして常磁性状態を仮定した。しかしながら、その小さな反強磁性的なモーメントが、スピン磁気モーメントと軌道角運動量モーメントが互いに打ち消し合った結果であるとも考えられる。つまり、スピン分極効果や電流分極効果を考慮に入れて電子構造を計算して、小さな反強磁性的なモーメントが説明できるか、さらにはフェルミ面に関する上述の問題点が解決されるかを検討することは重要である。

(2) UPt_3 はその非常に重い有効質量[28]のために、dHvA 効果の実験では強

磁場を印加している。磁場の電子構造に与える影響としては、ゼーマンエネルギーとして知られるスピン磁気モーメントや軌道角運動量モーメントとの磁気的な結合エネルギー、磁場によって誘導された反磁性電流による効果などが挙げられる。これらの効果を考慮にいった計算は既に他の物質で報告されているが、 UPt_3 でもまさに考慮する必要があると思われる。

UPt_3 では、相対論的效果とスピン分極効果や電流分極効果はともに無視できないため、同等に扱うことが必要である。さらに外部磁場を取り込んだ理論でなければならない。今後の課題としては、上記の効果を取り込んだ相対論的バンド理論の構築をし、 UPt_3 の電子構造とフェルミ面を再検討することである。

以上述べたように、従来の計算例および今回の我々の計算では UPt_3 のフェルミ面を確定することはできなかった。しかし、このことが UPt_3 の5f電子の遍歴性を否定するものではなく、最後に述べた課題を明らかにした後に、バンド理論の立場からの結論が出るものである。

[この章の参考文献]

- [1] S. Andenwalla, S. W. Lin, Q. Z. Ran, Z. Zhao, J. B. Ketterson, J. A. Sauls, L. Taillefer, D. G. Hinks, M. Levy and Bimal K. Sarm: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2298.
- [2] G. Bruls, D. Weber, B. Wolf, P. Thalmeier, B. Luthi, A. de Visser and A. Menovsky: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2294.
- [3] R. A. Fisher, S. Kim, B. F. Woodfield, N. E. Phillips, L. Taillefer, K. Hasselbach, J. Flouquet, A. L. Giorgi and J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1411.
- [4] K. Hasselbach, L. Taillefer and J. Flouquet: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 93.
- [5] 重い電子系超伝導体の特性をまとめたものとしては、例えば、K. Miyake: J. Magn. Magn. Matter. 63&64 (1987) 411; 大阪大学低温センターだより No.82 (1993) 15.
- [6] 例えば、恒藤敏彦: 超伝導・超流動 (現代の物理学 17) (岩波書店, 1993).

- [7] K. Machida: Prog. Theor. Phys. Suppl. 108 (1992) 229; 固体物理 28 (1993) 664. Y. Hirano, T. Fujita, K. Machida and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 210.
- [8] J. A. Sauls: Adv. Phys. 43 (1994) 113.
- [9] G. E. Volovik and L. P. Gor'kov: Sov. Phys. JETP 61 (1985) 843.
- [10] G. R. Stewart: Rev. Mod. Phys. 56 (1984) 755.
- [11] L. Taillefer and G. G. Lonzarich: Phys. Rev. Lett 60 (1988) 1570.
- [12] S. R. Julian, P. A. A. Teunissen and S. A. J. Wieggers: Phys. Rev. B 46 (1992) 9821.
- [13] N. Kimura, R. Settai, Y. Onuki, H. Toshima, E. Yamamoto, K. Maezawa, H. Aoki and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3881.
- [14] K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, H. Mitamura, H. Amitsuka, T. Sakakibara, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1063.
- [15] M. Tachiki, S. Takahashi, P. Gegenwart, M. Weiden, M. Lang, C. Geibel, F. Steglich, R. Modler, C. Paulsen and Y. Onuki: submitted to Z. Phys. B.
- [16] P. Villars and L. T. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metal, 1986) Vol. 3.
- [17] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J. K. Kjems, J. Baumann and J. Hufnagl: Phys. Rev. Lett 60 (1988) 615.
- S. M. Hayden, L. Taillefer, C. Vettier and J. Flouquet: Phys. Rev. B 46 (1992) 8675.
- [18] 反強磁性的秩序の実験事実としては中性子実験によるデータがあるのみで、NMR のナイトシフトの実験では否定されている(H. Tou *et al.*: submitted to Phys. Rev. Lett.)。このことより、UPt₃ の反強磁性的秩序は静的なものではないとする議論もあるが、まだはっきりとした結論は出ていない。
- [19] T. Oguchi and A. J. Freeman: J. Magn. Magn. Mat. 52 (1985) 174.
- [20] M. R. Norman, R. C. Albers, A. M. Boring and N. E. Christensen: Solid State Comm. 68 (1988) 245.
- [21] S. Wang, H. Krauer and W. E. Pickett: J. Phys. F 16 (1986) 287.
- [22] M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 830.

- [23] 長谷川彰: 新潟大学情報処理センター年報 No.4 (1986) 23. 樋口雅彦, 長谷川彰: 新潟大学情報処理センター年報 No.5 (1994) 3.
- [24] H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 987.
- [25] A. Hasegawa and H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 218.
- [26] A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 218.
- [27] N. Kimura, R. Settai, Y. Onuki, E. Yamamoto, K. Maezawa, H. Aoki and H. Harima: Int. Conf. on Strongly-Correlated-Electron-Systems (1995, Goa).
- [28] 観測された最大値で自由電子の90倍 (ref. 11).

4. アクチニド 2 酸化物の凝集機構

この章では、アクチニド 2 酸化物を代表する物質として、ウラン 2 酸化物の凝集機構に着目し、電子エネルギーバンド構造、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率等をバンド理論の立場から考察し、これらに対する 5f 電子の影響を調べ、また、定量的計算における理論的な問題点を探る。5f 電子をもたない参照物質として、アクチニウム 2 酸化物にたいしても同様な計算を実行する。

4.1 ウラン 2 酸化物 UO_2 の基本的物性

ウラン 2 酸化物 UO_2 の基本的物性に関しては、以下のようなものが調べられている。熱膨張係数、比熱、エンタルピー、熱伝導度の温度変化も測定されているが、ここでは省略する。

- ① 立方晶系に属し、螢石型構造を持つ。空間群は面心立方格子と同じ $Fm3m$ に属す。(文献 1、p. 118)
- ② 格子定数は 5.4702\AA で、密度は $10.96\text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。(文献 1、p. 118)
- ③ 弾性定数は $C_{11}=3.960$ 、 $C_{12}=1.210$ 、 $C_{44}=0.641$ ($\times 10^2\text{GPa}$) で、体積弾性率は $B=212.7$ (GPa)。(文献 2、p. 12-39)
- ④ UO_3 または U_3O_8 を一酸化炭素 (350°C) で還元して得られる褐色粉末である。(文献 3、p. 429)
- ⑤ 融点は $2878\pm 20^\circ\text{C}$ 。(文献 3、p. 429)
- ⑥ 硝酸、濃塩酸に溶ける。(文献 3、p. 429)
- ⑦ 軽水炉などで広く用いられる核燃料物質である。(文献 3、p. 429)
- ⑧ 猛毒、放射能の危険がある。(文献 3、p. 429)
- ⑨ 1300°C から融点まで比熱 C_p の急激な上昇が見られる。(文献 4)
- ⑩ 酸素 O 拡散型の超イオン導電体である。(文献 4)
- ⑪ 反強磁性体である。(文献 1、p. 118)

4.2 電子エネルギーバンド構造及び凝集エネルギーの計算

基本的な考え方として、ウラン原子の 5f 電子は 6d 電子や 7s 電子などの他の外殻電子と同様に、結晶内では遍歴する電子となることを仮定する。この仮定の妥当性は、このような仮定に基づく計算結果が実験結果を矛盾しないかどうかによって判断されるべきである。このような仮定の下で、密度汎関数法に基づき、電子エネルギーバンド構造と凝集エネルギーを計算する。凝集エネルギーを格子間隔の関数として計算し、凝集エネルギーが最小となる格子間隔を格子定数として決定する。なお、ウランと酸素の原子核の周りに APW 球 (マフィンティン球とも呼ばれる) を設定し、ポテンシャルを各 APW 球の内部では球対称化し、APW 球と APW 球の間領域では平均値で近似する (マフィンティン近似)。この近似の下では、凝集エネルギーは APW 球の半径によっても変化することが知られているので、ここでは、凝集エネルギーが最小となるように APW 球の半径を決定した。

アクチニド原子においては、第 2 章で調べられたように、相対論的効果が大きいことが知られているが、ここでは、凝集エネルギーに対して相対論的効果がどのような影響を及ぼしているかを定量的に明らかにするために、スタートとして、相対論効果を見逃した計算を実行する。また、磁性状態に関しては、これもスタートの試みとして、常磁性状態に対して計算を行う。

計算に用いられた主なる方法は以下の通りである。

- ① 常磁性な基底状態に対する非相対論的 LAPW 法による計算。(文献 5)
- ② Moruzzi-Janak-Williams (文献 6) と同じ、局所密度近似 (LDA) に基づく交換・相関ポテンシャルを使用。
- ③ Frozen-core 近似、Muffin-tin 近似を使用。(文献 7)
- ④ スタートに用いる原子の Electronic configuration :

U 原子 : core + 5f³6s²6p⁶6d¹7s² O 原子 : core + 2s²2p⁴

- ⑤ APW 球 (マフィンティン (MT) 球) の半径 :

MT 球が接触するようにして、凝集エネルギーが最小になるように決定した。

$$R(U) = 2.80235 \text{ (a.u.)}$$

$$R(O) = 2.00136 \text{ (a.u.)}$$

⑥ 格子定数：

凝集エネルギーが最小になるように決定した。

$$a_0 = 11.09402 \text{ (a.u.)}$$

⑦ APW 基底の数： $N_w = 645$ ($AM = 8.5$)、角運動量の最大値： $L_{\max} = 8$ 、
ブリルアン・ゾーンの基本領域内のサンプル点の数： $N_k = 19$

⑧ 収束条件

セルフコンシステント計算に対して、

$$\Delta = \max |rV_I(r) - rV_F(r)| \leq 0.001 \text{ (a.u.)}$$

全エネルギーの差に対して、 $\Delta_E \leq 0.6 \text{ mRyd.}$

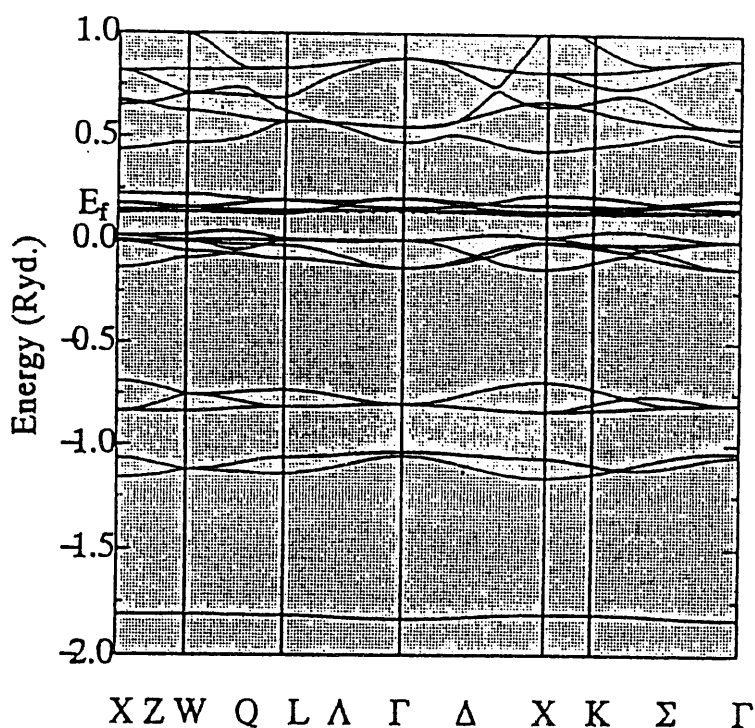


図1. セルフコンシステントLAPW法により計算されたUO₂の電子エネルギーバンド構造。図中のE_fはフェルミエネルギーを示す。

4.3 計算結果

4.3.1 電子エネルギーバンド構造

電子エネルギーバンド構造は図1に、 -2.0 Ryd.から 1.0 Ryd.まで示されている。図中の E_F はフェルミエネルギーで、 $E_F = 0.13815$ Ryd. である。それぞれのバンドの character を調べるために表1及び表2に各原子、各角運動量に分解された電荷分布を示す。それによると、 -1.8 Ryd. 付近に1本の U 6s、 -1.1 Ryd. 付近に2本の O 2s、 -0.8 Ryd. 付近に3本の U 6p がそれぞれ他のバンドとほとんど混成をせず存在している。また、 -0.1 Ryd. 付近に3本の O 2p が存在し、U 6d との混成を形成しているが、この混成は大きくない。フェルミエネルギーの近傍では 0.0 Ryd. 付近の3本の O 2p が 0.2 Ryd. 付近の3本の U 5f バンドとが互いに混成バンドを形成している。そして、 0.15 Ryd. 付近に4本の U 5f バンドが他のバンドとほとんど混成をせず存在している。また、フェルミエネルギーは U 5f バンドを切っており、計算されたエネルギーバンド構造は金属的なエネルギーバンド構造となっている。

表1. UO_2 の Γ 点において、各 APW 球内で角運動量に分解された電荷分布。各成分は百分率で示されている。

Energy (Ryd.)	Outer region	U spheres				O spheres			
		s	p	d	f	s	p	d	f
-1.832	5	92	0	0	0	3	0	0	0
-1.055	8	7	0	0	0	85	0	0	0
-1.035	5	0	0	0	2	93	0	0	0
-0.804	6	0	91	0	0	0	2	1	0
-0.132	19	0	0	12	0	0	68	0	0
0.003	11	0	1	0	30	0	58	0	0
0.147	2	0	0	0	98	0	0	0	0
0.162	0	0	0	0	98	1	0	0	0
0.206	2	0	1	0	68	0	29	0	0

表2. UO_2 において、各 APW 球内で角運動量に分解された価電子数。

	s	p	d	f
U	1.99	5.60	0.49	3.35
O	1.83	4.10	0.23	0.00

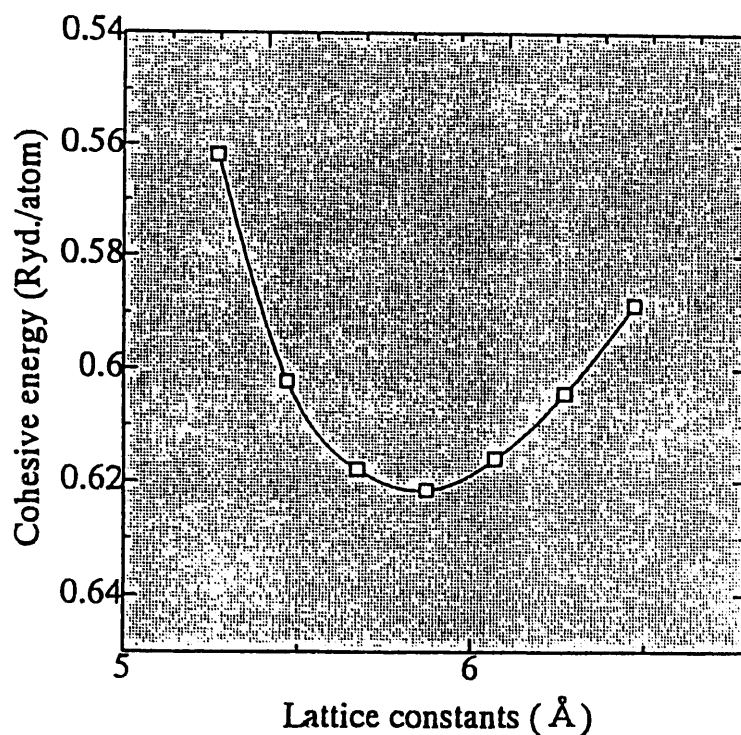


図2. 格子定数の関数として計算された UO_2 の全エネルギー。小さい四角は計算値を示し、実曲線は最小二乗法によるフィッティングを表す。

4.3.2 凝集エネルギー、格子定数および体積弾性率

図2に total-energy vs. lattice constants の結果が示されている。これらの計算結果を4次の最小二乗法で fitting を行うと、平衡格子定数 $a_0 = 5.8381$ (Å)、体積弾性率 $B = 120.9$ (GPa)、凝集エネルギー $E_c = 0.6218$ (Ryd./atom) を得る。ここで凝集エネルギーと定義しているものは、孤立原子を基準にして結晶の基底状態のエネルギーを測ったもので、イオン性結晶などで慣例的に用いられて

いるイオンの状態を基準にした定義（ここでは格子エネルギーとして区別してある）ではないことに注意する必要がある。

4.4 計算結果と実験値の比較

バンド構造から見ると、実験事実としては UO_2 は絶縁体であるのに対して、この計算からは金属になると言う矛盾する結果が得られる。一般に、 MO_2 型のバンド構造は価電子帯のトップが O の p バンド、伝導帯の底は M の s バンドから構成される。

一方、格子定数、体積弾性率、凝集エネルギーについて見てみると、計算された値はそれぞれ 5.8381\AA 、 120.9 GPa 、 0.6218 Ryd./atom となり、実験値の方は、格子定数が 5.4702\AA で 6.7% のズレがある。これは KCl や AgCl などについて得られた 1% に比べるとかなり大きい。また、体積弾性率は $C_{11} = 3.960$ 、 $C_{12} = 1.210$ 、 $C_{44} = 0.641$ ($\times 10^2\text{ GPa}$) から評価すると $B = 212.7\text{ GPa}$ となり計算値はこの約半分 (56.8%) しか評価していないことになる。しかし、体積弾性率は $\partial^2 E / \partial a^2$ に比例しているからエネルギー曲線の少しの変化に対して非常に敏感に反応する。このことを考えると、このような大まかな計算でオーダーが合っていることは十分に満足のいく結果であると言える。

凝集エネルギーについては、こちらの方は実験値が存在せず直接の比較はできないのであるが、格子エネルギーについて

Compounds	Lattice energy (KJ/mol)
ThO_2	10397
PaO_2	10573
UO_2	?
NpO_2	10707
PuO_2	10786

というデータ（計算値）が存在する。これから推測すると、 UO_2 の格子エネルギーは約 10600 KJ/mol ということになる。ここで、格子エネルギーと凝集エネルギーとの関係は、格子エネルギーから U^{4+} のイオン化エネルギー、 O^{2-} の電子親和力を差し引いたものである。ところが、 U^{4+} のイオン化エネルギーと O^{2-} の電子親和力は実験値が存在しないので、 U^{4+} のイオン化エネルギーについては（非相対論的な）計算から求めると 75.8 eV となり、これに対して O^{2-} の電子親和力は十分に小さいので無視すると、凝集エネルギーは 0.835 Ryd./atom（格子エネルギーは 9762 KJ/mol）となり、ズレは 7.9%である。

4.5 議 論

UO_2 は反強磁性体であるが、ここで行われている計算は常磁性体として実行されている。ちなみに、実際の B.Z.は↑スピンと↓スピンの異なる周期をもっておりもっと小さな周期で折り返されている。ここで、fバンドが凝集機構にどのように寄与するかを確かめるために実際には存在しない物質であるがアクチニウム 2 酸化物 AcO_2 のバンド計算を行うことは興味深い。そこで fバンドは凝集にほとんど寄与しない（局在的な）reference として AcO_2 のバンド計算を行った。その際用いられたパラメータは

① Electronic configuration :

$$\text{Ac 原子} : \text{core} + 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2 \quad \text{O 原子} : \text{core} + 2s^2 2p^4$$

② MT-radii :

$$R(\text{Ac}) = 3.07861 \text{ (a.u.)} \quad R(\text{O}) = 2.05240 \text{ (a.u.)}$$

③ 格子定数 :

$$a_0 = 6.2707 \text{ (\AA)}$$

で、その他のパラメータは UO_2 の際に用いられたものと同じである。

計算されたバンド構造は図 3 に示されている。fバンドはフェルミエネルギーの約 0.2 Ryd.上方にあり、フェルミエネルギーが O の p バンドを切っていて、やはり金属になっている。さらに、各バンドの幅が UO_2 の時に比べ狭くなって

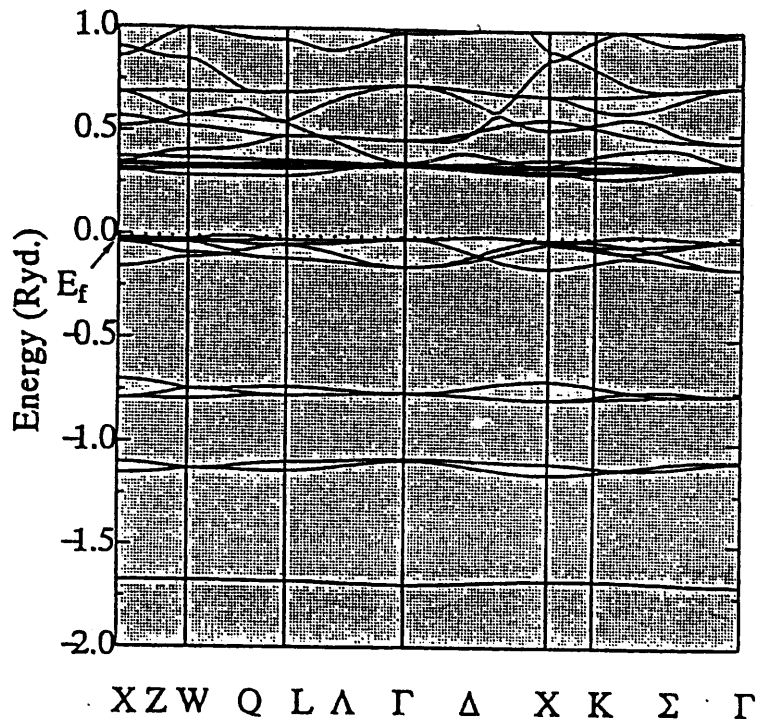


図3. セルフコンシステントLAPW法により計算された AcO_2 の電子エネルギーバンド構造。図中の E_F はフェルミエネルギーを示す。

いるように見えているが、これは UO_2 のバンド計算が格子定数 5.8707\AA で計算されているのに対して、 AcO_2 の方は 6.2707\AA で計算されているためのものである。

一方、格子定数、体積弾性率、凝集エネルギーについて、計算された total-energy vs. lattice constants のグラフは図4に示されている。これから UO_2 の場合と同様の手続きで平衡格子定数、体積弾性率、凝集エネルギーを見積もると、それぞれ、 $a_0 = 6.2263$ (\AA)、 $B = 90.0$ (GPa)、 $E_c = 0.5384$ (Ryd./atom) を得る。これらを UO_2 の実験データと比較すると、 UO_2 のf電子が遍歴であるとしてバンド計算を行った結果よりもズレが大きくなっていることが分かる。具体的には、格子定数、体積弾性率の実験値は、それぞれ、 5.4702\AA 、 212.7 GPaであるのに対してf電子を遍歴だとして計算を行うと 5.8381\AA 、 120.9 GPaで、局在だとして計算を行うと 6.2263\AA 、 90.0 GPaとなる。また、凝集エネルギーについても UO_2

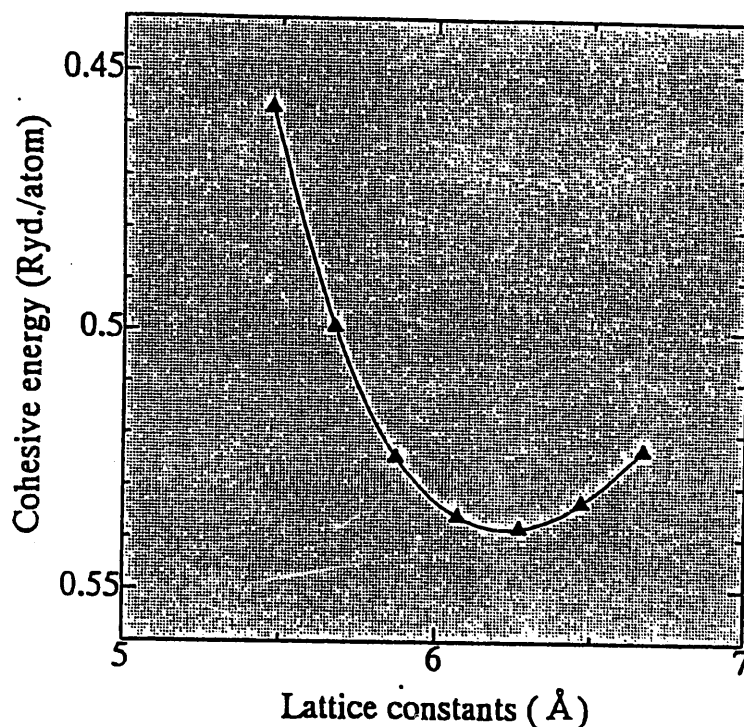


図4. 格子定数の関数として計算された AcO_2 の全エネルギー。小さい四角は計算値を示し、実曲線は最小二乗法によるフィッティングを表す。

の場合と同様の仮定をしてデータとして $E_c = 0.835 \text{ Ryd./atom}$ を採用すると、 f 電子が遍歴的であるとした計算では 0.6218 Ryd./atom 、局在的であるとした計算では 0.5384 Ryd./atom となり、これらの結果だけで判断すると、 f 電子は遍歴的であるとするモデルの方が優位であると考えられるが、実験事実からは ThO_2 の体積弾性率が 193.0 GPa で UO_2 のものと comparable であり、一連のアクチニド酸化物 (ThO_2 、 PaO_2 、 NpO_2 、 PuO_2) の格子エネルギーの値があまり変わっていない（この変化はアクチニドのイオン化エネルギーの増大によって生じている）ことを考慮すると、凝集のメカニズムは f 電子の数によらず MO_2 タイプの共通のもの（ f 電子が局在している）と理解される。

4.6 アクチニド2酸化物の凝集機構に関する問題点

今回行った計算は定量的に物理量を評価するためのものではなく、このような大まかな計算により UO_2 の電子状態を絡めた計算をする際にどのような問題が生じるのかの知見を得るためのものである。具体的には、バンド構造から見ると UO_2 は実験では絶縁体で観測されるのに対し計算では金属になってしまっている。また、格子定数、体積弾性率、凝集エネルギーの実験値との不一致（特に体積弾性率における不一致は大きい）が生じてしまっていることなどである。このような理論と実験の不一致の原因としては、

- ① 反強磁性を考慮していないこと、
- ② 相対論的效果を考慮していないこと、
- ③ 結晶ポテンシャルの非等方性を考慮していないこと、
- ④ 多体効果を平均場としてしか取り入れていないこと、

などが挙げられる。

今後、①～④の効果のうち、実験との不一致の原因としてどれが支配的であるのかを知るために、比較的データの整っているトリウム2酸化物 ThO_2 について計算する必要がある。そこで得られた知見をもとに計算手法の改良をしていくことにより、 UO_2 を初めとするアクチニド2酸化物の有するさまざまな物性について理解が深まっていくと思われる。

[この章の参考文献]

- (1) **The Actinides: Electronic Structure and Related Properties, Vol. 1, eds. A. J. Freeman and J. B. Darby, Jr. (Academic Press, New York, 1974) p. 118**
- (2) **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition 1995-1996, ed. David R. Lide (CRC Press, New York, 1995) p. 12-39**
- (3) **岩波 理化学辞典 第4版 (岩波書店、1987年) p. 429**

- (4) J. R. Walker and C. R. A. Catlow, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** (1981) L979
- (5) T. Takeda and J. Kuebler: *J. Phys. F: Metal Phys.* **9** (1979) 661
- (6) *Calculated Electronic Properties of Metals*, by V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, (Pergamon Press Inc., New York, 1978)
- (7) L. F. Mattheiss, J. H. Wood and A. C. Switendick: *Methods in Computational Physics*, Vol. 8 eds. B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg (Academic Press, New York, 1968) p. 63

5. アクチニド化合物のバンド理論における今後の課題

第3章で説明されたように、代表的な重い電子系である UPt_3 に対しては、これまでいくつかのバンド計算が試みられ、フェルミ面も提案されているが、どれもド・ハース-ファン・アルフェン効果の周波数ブランチを満足に説明していない。我々は、これまでの計算方法にいくつかの疑問を感じていたので、新しい線形バンド計算法に基づき、常磁性状態の電子構造とフェルミ面を計算した。計算の結果、以前の結果をわずかに改良する結果が得られたけれども、全体としてはこれまでの計算とほぼ同様である。ド・ハース-ファン・アルフェン効果の周波数ブランチの大きさ及び角度依存もほぼ同様であり、依然として不可解な不一致は残された。この結果は、これまで無視されてきた反強磁性的な磁気構造、スピン分極及び外部磁場などのフェルミ面に及ぼす影響が、実は決して小さくはないことを示唆している。

反強磁性的な UPt_3 や UPd_2Al_3 において、5f 電子は、鉄族遷移金属の 3d 電子のように遍歴し、かつ磁性を担っていると考えられるが、これらのウラン化合物においては、スピン-軌道相互作用が大きいので、スピン分極と相対論的效果を同等に取り扱うように、これまでのバンド計算法を拡張する必要がある。これらのウラン化合物の磁気モーメントが小さいと言っても、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが同じような大きさで逆向きになっているという結果が報告されている。従って、電子系のスピン分極が小さいわけではないので、これまでのように、常磁性的なバンド構造を計算し、ド・ハース-ファン・アルフェン効果の実験結果を説明しようとする試みは妥当ではないと考えられる。

周期的に配列した原子核による場と外部磁場の中におかれた相対論的多体系のハミルトニアンは量子電磁力学によって与えられる。密度汎関数理論によれば、基底状態のエネルギーは 4 元電流密度の汎関数で表され、変分原理により Kohn-Sham-Dirac の一電子方程式が導かれる。この方程式を如何にして効率的に解くことができるかが問題であるが、現在、線形化された相対論的 APW 法を発展させる方向で定式化が進められている。

交換・相関ポテンシャルの表式に関しては、これまでに多くの表式が提案されたが、それらの表式は主として非相対論の枠内で導かれており、相対論的効果の交換相互作用へ与える影響が調べられているのみである。質量の増大効果や遅延効果などの重要な相対論的効果を考慮に入れて交換・相関ポテンシャルの表式を導くことは、ぜひ必要であるにも拘わらず、現在、未解決の課題として残されている。

第4章における計算で示されたように、ウラン2酸化物 UO_2 においては、すべての5f電子が遍歴電子であると仮定すると、エネルギーバンド構造は金属的となり実験と矛盾する。また、すべての5f電子が局在電子であると仮定しても、エネルギーバンド構造は金属的となり、これもまた実験と矛盾する。従って、現実の UO_2 においては、各ウランに属する3個の5f電子のうち、2個の5f電子は局在し、1個の5f電子は遍歴電子となり、酸素の2pバンドに入り、価電子バンドが完全に占有されることにより、 UO_2 は絶縁体となっている、と考えるべきである。

このような電子構造を通常の局所密度近似に基づくバンド計算によって導くことは不可能である。5f電子の占める軌道（または、それが作るバンド）が異なれば、感じるポテンシャルも異なるようにすることを可能とするような、新しい理論的方法が必要である。このような、平均場近似を越えようとする理論的試みは、CeSbなどの希土類プニクタイトに対してすでに実行されており、かなりの成功を収めている。そのような理論的手法をウラン化合物に拡張することは興味深いが、UとCeの違いは、Ceには1個の4f電子が存在するが、Uには2個または3個の5f電子が存在するところにある。従って、Uの場合には、5f電子の間の相互作用をさらに考慮に入れる必要があり、ウラン2酸化物の電子構造を決定することはかなり難しい問題である。

最後に、本研究は樋口雅彦氏及び菊地英明氏と共同で行われたことを明記しておきたい。