琉球大学学術リポジトリ

結晶場効果を取り入れた相対論的バンド計算による二酸化アクチノイドの電子構造の解明

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 眞榮平孝裕 公開日: 2010-08-06 キーワード (Ja): 二酸化アクチノイド, 相対論的バンド計算, 結晶場, f電子系, 電子相関, 磁性, 超ウラン化合物, j-j結合 キーワード (En): 作成者: 眞榮平, 孝裕, 堀田, 貴嗣, Maehira, Takahiro, Hotta, Takashi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/17790

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成　22　年　6　月　1　日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：　2007　～　2009
課題番号：　19540372
研究課題名（和文）　結晶場効果を取り入れた相対論的バンド計算による二酸化アクチノイドの電子構造の解明
研究課題名（英文）Investigation on the electronic structure of the actinide dioxide by the relativistic band calculation incorporating the effect of CEF potential.

研究代表者
眞榮平　孝裕（ MAEHIRA TAKAHIRO ）
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：20372807

研究成果の概要（和文）：本研究課題の主要目的は、二酸化アクチノイドに関連する強相関現象の解明と、結晶場効果を取り入れた相対論的バンド計算方法の開発である。二酸化アクチノイド化合物 AnO_2(An=U, Np, Pu, Am)は、局所密度近似(LDA)の基でのバンド計算にて理解されるはずであるが、実際には LDA の基礎とした計算では半導体の電子構造を再現することは容易ではない。蛍石型構造をもつ二酸化アクチノイドの結晶場基底状態は、Γ_8 レベルが下、Γ_7 レベルが上にあると考えるのが自然であるが、LDA の下でのバンド計算では、Γ_8 とΓ_7 の順序が逆転した結果となってしまう。そこで、この様な矛盾が起こらないようバンド計算に結晶場(CEF)効果を陽に取り込んだ方法を提案した。RLAPW 法と CEF 方法の組み合わせによるバンド計算プログラムを開発し、二酸化アクチノイドについて適用した。結晶場効果を取り入れた計算方法は、二酸化アクチノイド化合物の電子状態を考える上での１つの方法として、有効であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The main purposes of this project were to study related actinide dioxide of strongly correlated electron systems, and to development the relativistic band calculation based on the effect of crystalline electric field potential. The electronic structure of AnO_2(An=U, Np, Pu, Am) is simply understood with the use of an appropriate band-structure calculation technique in a local density approximation (LDA), but in actuality, it is not so easy to reproduce correctly semiconducting behavior in the LDA. Since in the fluorite structure of actinide dioxide with cubic symmetry, Γ_7 level should be lower than Γ_8 one in the LDA approach, we do not obtain the Γ_1 singlet ground state for AnO_2, when we simply accommodate four f electrons in such a level scheme. In order to improve the situation, we proposed a new idea to consider explicitly the effect of crystalline electric field (CEF) potential in the band-structure calculation with the LDA. The relativistic band calculation program was developed by the combination of the RLAPW and the CEF method.

The method was applied to actinide dioxides. Thus our strategy to study the actinide dioxide in strongly correlated electron systems is shown to be useful and has been developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総　計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学
科研費の分科・細目：物理学・物性 II
キーワード：二酸化アクチノイド，相対論的バンド計算，結晶場，f 電子系，電子相関，磁性，超ウラン化合物，j-j 結合

１．研究開始当初の背景

ThからCmまでのすべてのアクチノイド元素は蛍石構造をもつ二酸化物を形成する。UO_2、NpO_2、PuO_2は、5fレベルがバンドギャップ内に位置して半導体となっている。いずれも古い研究の歴史があるが、NpO_2については、1953年に比熱の測定が、1967年に磁化率の測定が行われている。そして、25K付近に相転移があることは判明したが、中性子回折で何も見えないことから、少なくとも通常の磁気相ではないことがわかり、その起源は永らく謎のままであった。近年になってようやく、共鳴X線散乱実験の結果から、磁気八極子の反強的秩序と考えると辻褄が合うという現象論的提案がなされ、NMRによる検証実験もなされた。そして、j-j結合描像に基づく有効f電子模型の解析により、磁気八極子秩序構造が微視的にも理解されるに至っている。しかし、重要な問題が残されている。現実の物質と有効模型を繋ぐには、第一原理計算による裏づけが必要となるが、AnO_2の正確な電子構造は未だに明らかにされていないのである。AnO_2のような基本的なアクチノイド物質の基礎物性を理解する上で、その電子構造を解明することは、アクチノイド物性研究にとって極めて重要である。本研究を遂行する上で、強い電子相関に起因する計算の困難は予想されるが、このような基本的な問題の解明を図ることは、バンド理論にとって大いなる挑戦でもある。

２．研究の目的

相対論的バンド計算手法を駆使して一連の二酸化アクチノイド（ThO_2、UO_2、NpO_2、PuO_2、AmO_2）の電子構造を系統的に明らかにする。特に、酸素の 2p 電子から成る伝導電子バンド構造や、アクチノイドイオンの 5f 電子と酸素の 2p 電子の混成の仕方などを明らかにする。そして、バンド計算結果との比較によって、f-および p-軌道間の跳び移り積

分を見積もり、j-j 結合描像に基づく微視的模型（5f 軌道と酸素の 2p 軌道から成る f-p モデル）を確立する。この模型を厳密対角化法や平均場近似などによって解析し、AnO_2 の磁性を微視的観点から明らかにする。これにより、f 電子系の多極子磁性、すなわちスピン・軌道複合磁性に対する新たな概念の形成を目指す。

３．研究の方法

(1) AnO_2のバンド計算の実行

AnO_2の電子構造の理解のためには、酸素のp電子から成る伝導電子バンド構造や、アクチノイドイオンの5f電子と酸素の2p電子の混成の仕方が、アクチノイドイオンによってどのように異なるのか（あるいは異ならないのか）を明らかにする必要がある。そこで、UO_2、NpO_2、PuO_2さらにはAmO_2も含めて、電子構造やフェルミ面の系統的比較を行う。

(2) f-pモデルのパラメーターの決定

バンド計算から得られたAnO_2の電子構造を基に、フェルミレベル近傍のバンド分散を再現するようにf-pモデルを構築する。f-pモデルは、電子の遍歴性をもたらすホッピング項、局在性に関わるクーロン相互作用項と結晶場項から成る。ホッピング項に対しては、強束縛近似によって電子軌道間の跳び移り積分を求め、その値はバンド計算の電子構造を再現するように決定される。特に、NpO_2におけるNpイオンと酸素イオンの間の跳び移り積分(pfσ)と(pfπ)に関して、(pfπ)が非常に小さいときに実験で観測される八極子秩序相が現れるという指摘がある。バンド計算結果との比較により、NpO_2において(pfπ)が本当に小さくなるのか、どうして小さくなるのか、などを明らかにする。

(3) f-pモデルの解析

f-p モデルを用いて AnO_2 の磁性の解析を進めていく。その際、二つの相補的な手法を活用する。すなわち、扱うサイズは小さくなるが電子相関効果を正確に取り入れることのできる厳密対角化法と、大きなサイズを扱えるが電子相関効果は近似的に取り入れる平均場近似法である。これらをうまく組み合わせて、AnO_2のモット絶縁体状態とその秩序構造を系統的に明らかにする。とりわけ、AmO_2の低温秩序相の秩序変数が興味深い。磁化率や比熱の実験から、低温で何らかの秩序状態があるのは間違いないのだが、単純な双極子の秩序ではなく、おそらく多極子秩序と考えられる。

４．研究成果

相対論的バンド計算の手法を用いて、一連の二酸化アクチノイド（ThO_2、UO_2、NpO_2、PuO_2、AmO_2）の電子構造を系統的に明らかにした。その結果、ThO_2 についてはバンドギャップの大きさを除けば実験結果をよく説明するが、それ以外の物質はモット絶縁体であるため、局所密度近似(LDA)法を基礎とするバンド計算では説明することが困難であった。例えば UO_2 の場合、LDA 法でバンド計算を行うと、フェルミエネルギー近傍において、f-電子と p-電子が混成してバンドを形成し、金属的な電子構造となり、実験結果と大きく異なる。また、アクチノイドイオンの波動関数の空間分布を考えてみると、Γ_8は軸方向へ伸びているが、Γ_7は主軸を避けるように[1,1,1]方向に分布している。負の電荷をもつ酸素イオンが[1,1,1]方向に位置することを考えると、クーロンエネルギーで損をしないΓ_8が基底状態になり、Γ_7が励起状態になるはずであるが、LDA の下でのバンド計算では、Γ_8 とΓ_7 の順序が逆転した結果となってしまう。そこで、この様な矛盾が起こらないよう LDA 法に結晶場効果を陽に取り込む“LDA+CEF 法”を開発し、AnO_2 の電子状態の理解を進めた。さらに、AnO_2 の電子状

態を微視的観点から理解するため、電子模型構築を進めるが、その指針を得るための解析を行った。この電子模型は、強束縛近似による f-および p-電子の遍歴項と混成項、f-電子間相互作用項、そして結晶場項からなり、Slater-Koster としては、(ffs), (fps), (fpp), (pps), (ppp)の５つを考えている。その解析の結果、Γ_8 と Γ_7 は(fpp)について敏感に変化することがわかり、LDA+CEF 法による AnO_2 の電子状態の解析において、重要な意味を持つことがわかった。今回の解析に用いた LDA+CEF 法は、アクチノイド化合物の電子状態を考える上での１つの方法として、有効であることがわかった。しかし、残念ながら、より一般化した数値計算プログラムの開発や、強相関電子系の観点からの磁性を示す物質への適用など課題が残されている。今後も引き続き結晶場効果を取り入れたバンド計算法の研究を進め、より一般的に使えるような解析方法にしたい。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）
①Takashi Hotta, Multipole State of Heavy Lanthanide Filled Skutterudites, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 76, 083705,2007,5pages.
②Takashi Hotta, Enhanced Kondo Effect in an Electron System Dynamically Coupled with Local Optical Phonon, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 76, 084702,2007,8pages.

〔学会発表〕（計 19 件）
①眞榮平孝裕,堀田貴嗣, アクチニド酸化物の電子構造, 日本物理学会, 2007 年 9 月 21 日,北海道大学.
②眞榮平孝裕,堀田貴嗣, 二酸化アクチノイド化合物の電子構造, 日本物理学会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学.

６．研究組織
(1)研究代表者
眞榮平　孝裕（MAEHIRA TAKAHIRO）
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：20372807

(2)研究分担者
堀田　貴嗣（HOTTA TAKASHI）
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号：00262163
(H20 → H21：連携研究者)

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：