

5f電子のバンド理論

新潟大学教養部 長谷川彰

§1. 序

アクチニド化合物の物理は、歴史的には、遷移金属や希土類金属及びそれらの化合物の物理の次に位置する新しい重要な研究分野である。最近では、放射能に関連した困難を克服して、高純度の試料の作成も可能となり、電気的・磁氣的・光学的諸性質に関する実験が集積されつつある。同時に、これらの諸物性を定量的に理解するために、アクチニド化合物の電子構造の計算が強く要請されているのが現状である。特徴ある物性の起源は、勿論5f電子であり、一般的に言えば、これは3d電子よりは悪く、4f電子よりは良く、遍歴電子モデルが成り立つと予想される。

いろいろなアクチニド化合物のエネルギーバンド構造の計算に着手する前に、我々は、初めに、最も簡単な結晶構造を持つNaCl型Uプロクタイトの電子構造をセルフコンシステントなバンド計算によって明らかにしたいと思う。これまでもいくつかの計算がなされているが、それらの計算結果は、定性的には互いに一致しているが、定量的には、主としてセルフコンシステントな方法で電子ポテンシャルが決められていたために、極めて多様である。従って、信頼のおける電子構造を得るためには、より精度の高い計算が必要と思われるからである。また、Laプロクタイトについては、すでに詳しい計算が終っているので、Uの5fバンドをLaの4fバンドと比較しつつ、その性質を詳しく調べることが有効と判断するためでもある。この研究会においては、USbの非磁性状態のエネルギーバンド構造の計算結果を、LaSbの、4fバンドを含めたバンド構造と比較しつつ、その特徴を説明する。

§2. 計算方法

基本的仮定は次の通りである。

1. 電子間の交換・相関相互作用の影響はLSD近似によって考慮に入れる。
2. 電子密度及びポテンシャルの空間的形状は、Muffin-tin近似によって定める。
3. 相対論的エネルギーシフトを考慮してセルフコンシステントポテンシャルを作りその後でスピン軌道相互作用の効果を入れてエネルギーバンドを計算する。
4. プロクタイトのエネルギーと波動関数はAPW法によって計算する。

スタートの電子密度は、中性原子 U ($5f^3 6d^1 7s^2$)、Sb ($5s^2 5p^3$) の電子密度の重ね合わせとして作る。LaSbの場合には、4fバンドは完全に空いているので、セルフコンシステント計算の収斂は非常に速いが、USbの場合には、5fバンドが部分的に占有さ

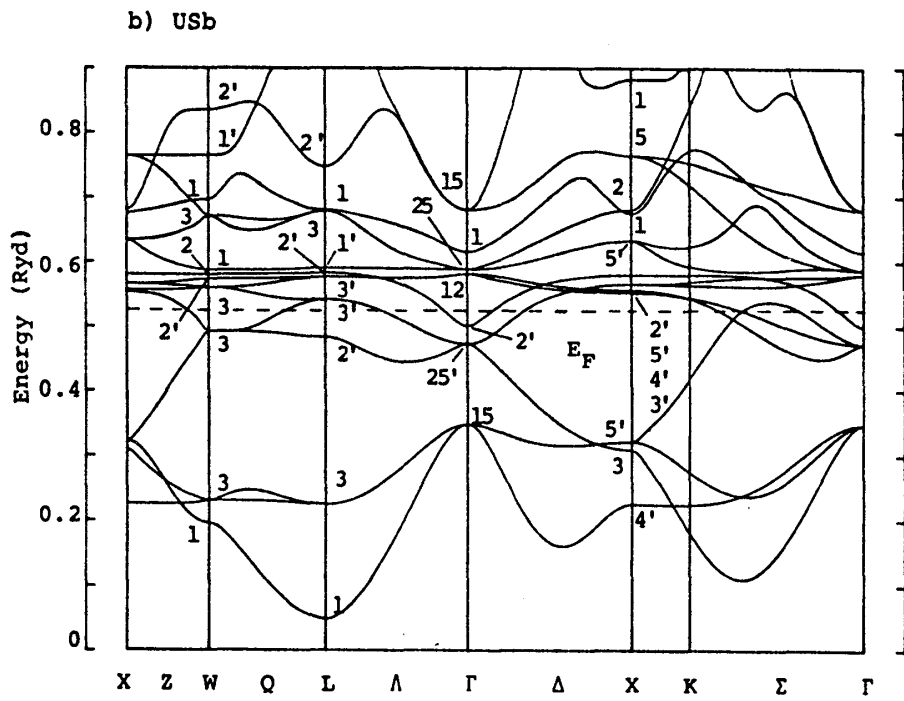
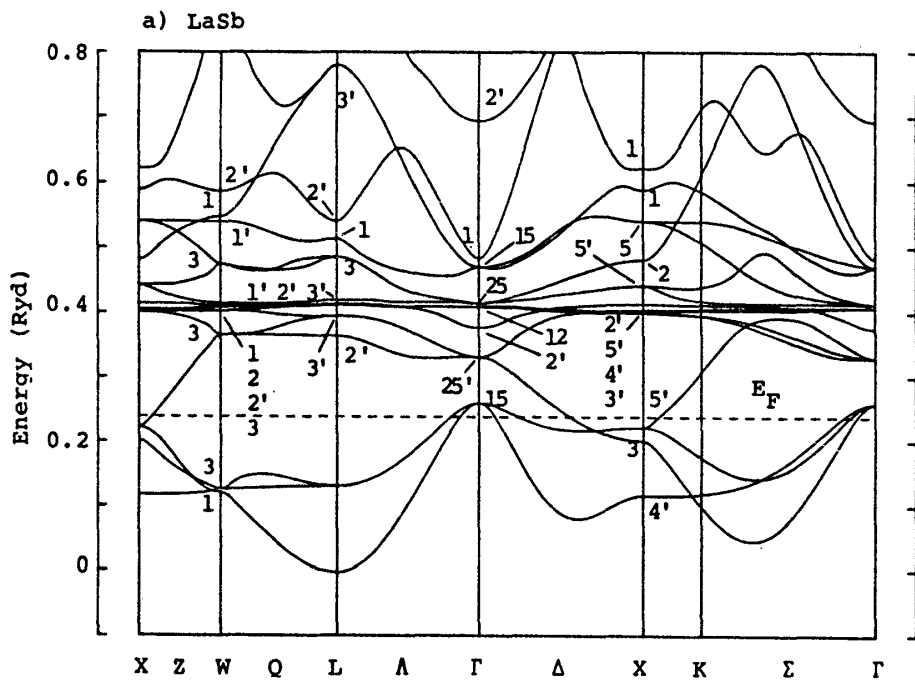


図1. LSD近似の交換・相関相互作用に基づくAPWエネルギーバンド構造
(a) LaSb, (b) USb.

れるので少し遅くなる。APWの波の数は275個までとり、角運動量は0から12までとった。エネルギー固有値の収斂は十分に良い。LaSbとUSbの格子定数は、それぞれ、 6.475 \AA 及び 6.191 \AA である。USbの格子定数の方が4%程小さい。

§3. 計算結果及び議論

USbのエネルギーバンド構造の計算結果を図1(b)に示した。比較のために、LaSbの結果を図1(a)に示した。どちらの結果にも、スピン軌道相互作用の効果は考慮に入れられてはいない。どちらのバンド構造においても、Sb pバンド、U(La)のd, fバンドがかなり複雑に混り合っている。EF近傍においては、 $\pi=0$ (F点)で見ると、pバンドは Γ_5 、dバンドは $\Gamma_{25}'\Gamma_{12}$ 、fバンドは $\Gamma_2\Gamma_{25}\Gamma_5$ と分類される。 Γ_1 及び上方の Γ_2' は、平面波的バンドである。図1から知れるように、USbとLaSbのバンド構造は、互いに良く似ている。EFが違ふのは、USbの方が1 formula当り電子を3個多く持つからである。

真の5fバンドの幅は、4fバンドと同じ位狭いように見える。しかし、他の状態(主として、Sb p状態)と強く混合するため、実際のバンド幅は広くなっている。F点においては、その幅を2つの Γ_5 の差とすれば、それは 0.3 Ryd を越える。

原子状態の計算によれば、Uの5f, 6d状態のスピン軌道分裂の大きさは、それぞれ 0.09 Ryd , 0.06 Ryd である。従って、スピン軌道相互作用の効果を入れたバンド構造では、5fバンドの幅は更に大きくなる事が予想される。

USbのp, dバンドの幅が広いのは、LaSbに比べて格子定数が4%程小さくになっていることから理解される。

このように、USbの5fバンドは、強いpバンドとの相互作用によって、広がっている。結晶内のf電子は、そのよう修正されたfバンドの一部(低エネルギー側の可及の部分)を占有している。U原子当りのf電子の占有数 n_f は3より小さい。もしも、dHVA効果の実験などによって有効質量を測定してみれば、多分 n_f 程度と小さいものであろう。この傾向は、 UGe_3 , URh_3 , UIr_3 について実験及び計算によって明らかにされている。しかし、 n_f が大きい化合物においては、Skriver達がAm金属($n_f \approx 6$)に対して示したように、5f電子は強い相関相互作用のために、適宜的性質を失い、むしろ局所的傾向を示すようになるかも知れない。

この計算で得られたように、USbのEFの位置が、fバンドの立上りのところにあり、その下にpバンドが存在するという結果は、XPSスペクトルの特徴を定性的によく説明している。

現在、スピン軌道相互作用を考慮に入れたUSbのバンド計算と実行中である。他のUプロクタイトに対しても同様の計算をする予定。これらの化合物は低温ではすべて反強磁性となる。そのような場合のバンド計算と計画中である。反強磁性状態のUSbなどのdHVA効果の実験が望まれる。