

# 第492回基礎科学セミナー

日時：11月13日(火) 14:00~15:00

場所：先端基礎研究交流棟1階 第1会議室

講演者：堀田 貴嗣 教授

(首都大学東京大学院理工学研究科)

演題：二酸化アクチノイドの電子構造：  
f-p混成と結晶状態

二酸化アクチノイド $\text{AnO}_2$ は原子力材料の観点からきわめて重要な物質であるが、アクチノイドイオンの違いにより多彩な磁気基底状態が現れることから、磁性の観点からも大変興味深い物質である。特に、 $\text{NpO}_2$ では八極子が秩序化している可能性が指摘され、実験、理論ともに活発に研究がなされた。

さて、 $\text{AnO}_2$ の結晶場基底状態は、いわゆるj-j結合描像で考えると理解しやすい。 $\text{AnO}_2$ は蛍石構造を取るが、アクチノイドイオンは立方体を形成する8つの酸素イオンに囲まれている。このとき、アクチノイドイオンから見て[111]方向に陰イオンがあるので、その方向にf電子の波動関数が伸びている $\Gamma_7$ 軌道の方が、軸方向に波動関数が伸びている $\Gamma_8$ 軌道よりもエネルギーが高くなる。すなわち、 $\Gamma_8$ 四重項が下にあり、 $\Gamma_7$ 二重項が上にあると考えられる。この状況にf電子を2個、3個、4個と低スピン状態になるように詰めていくとすると、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{NpO}_2$ 、 $\text{PuO}_2$ の結晶場基底状態が素直に理解できる。一方、相対論的バンド計算の結果を見ると、 $\Gamma$ 点において $\Gamma_7$ 状態の方が下になっている。バンド計算では、結晶場エネルギーはマーデルングポテンシャルとして考慮されるはずであるが、おそらくそれでは不十分なのだと考えられる。

そこで、強束縛近似に基づいて、5f電子の7軌道、2p電子の3軌道を考慮してモデルを構成し、結晶場状態とバンド構造の関係を調べた。スピン軌道結合、結晶場エネルギーは実験の値を使う。相対論的バンド計算結果と比較しながら、f電子の跳び移り積分、p電子の跳び移り積分を決める。そして、 $\Gamma$ 点における $\Gamma_7$ と $\Gamma_8$ の関係とf-p混成の大きさを比較した。その結果、 $\Gamma_8$ が下になるのは、f軌道とp軌道の重なり積分(fpp)の絶対値が小さい場合に限られることがわかった。

以前、f-pモデルの解析で、八極子秩序が現れるのは(fpp)の絶対値がゼロに近い場合に限られることがわかっていたが [1]、今回の結果はその定性的な説明になっている。すなわち、(fpp)の絶対値が小さいときに $\Gamma_8$ 軌道のエネルギーが下になり、軌道自由度が生じるので、八極子を作り出すことができると考えられる。

<問い合わせ先>

先端基礎研究センター 重元素系固体物理研究G  
神戸 振作 (81-3525)