

バンド計算による f および d 電子系物質の 物性に関する研究

(平成 11,12 年度 東京理科大学、核燃料サイクル開発機構 先行基礎工学共同研究詳細報告書)

2001年3月

東京理科大學
東京都産業大學生
核燃料サイクル開発機構 東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

バンド計算による f および d 電子系物質の物性に関する研究

(平成 11,12 年度 東京理科大学、核燃料サイクル開発機構先行基礎工学共同研究詳細報告書)
(研究報告)

浜田 典昭¹、山上 浩志²、手島 正吾³

要旨

本報告は、東京理科大学と核燃料サイクル開発機構において平成 11 年度及び平成 12 年度の 2 年間にわたって実施した先行基礎工学共同研究の内容をまとめたものである。

本報告は、3 つの内容に分かれる。1) 相対論的スピン密度汎関数法に基づくバンド計算法、この計算法を用いて解析した、2) 強磁性体 UGe₂、3) 反強磁性体 UO₂ の電子物性に関する研究である。

1) 相対論的バンド計算 (RBC) 法

s、p、d 電子系物質を扱うバンド計算法は、基礎面、応用面ともに十分な研究が行われている。しかし、アクチニド化合物のような磁性 5 f 電子を扱うバンド計算法は、非常に複雑でありかつ相対論的アプローチが必要とされるために、その研究が遅れている。本研究では、磁性 5 f 電子に有効な相対論的バンド計算法を定式化した。

2) UGe₂ の電子物性

UGe₂ は強磁性体であることから、理論による解析が未だ十分に行われていない。そこで、本研究で開発した相対論的バンド計算法を用いて UGe₂ の電子状態とフェルミ面を解析した。その結果、UGe₂ は 5 f 電子特有の重い電子系であることが分かり、実験結果と一致する結果を得た。

3) 核燃料 UO₂ の電子構造

核燃料物質である反強磁性 UO₂ の熱伝導度の振る舞いを把握することは重要である。しかし、熱伝導度に影響を与える電子構造の計算が、相対論的効果を考慮した形では、未だ行われていない。そこで、RBC 法を適用し、UO₂ の電子構造の詳細を明らかにした。

¹ 東京理科大学

² 京都産業大学

³ 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター

先進リサイクル研究開発部 先進リサイクル解析評価 Gr (現 高度情報科学研究機構)

A study on the properties of f- and d- electron compounds using band calculation method
(Report of The SUT-JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle in 1999 and 2000)

Noriaki Hamada¹, Hiroshi Yamagami², Syogo Tejima³

Abstract

This report describes the study in The SUT (Science University of Tokyo) -JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle in 1999 and 2000 Japanese fiscal year.

This report is divided into three parts: construction of a relativistic band calculation formalism based on the density functional theory, using this method, investigation of the electrical properties for ferromagnetic UGe₂ and antiferromagnetic UO₂.

1) A relativistic band calculation (RBC) method

Band calculations for the s, p, and d electric structure have been developed well in the practical application and theoretical study. But band calculation method treating magnetic 5f electrons as actinide compounds are complicated and needed relativistic approach, so it is behind with the study of the 5f system. In this study we construct the relativistic band calculation formalism valid for magnetic 5f electrons.

2) Electric properties of UGe₂

The actinide compounds UGe₂ is ferromagnetic, so the theoretical analysis is not well yet. The electric structure and fermi surface of UGe₂ are analyzed using the RBC. The theoretical results show that UGe₂ is heavy electron system with the 5f character and are agreement with experimental one.

3) Electric structure of nuclear fuel UO₂

It is important to understand the mechanism of the thermal conductivity of nuclear fuel as antiferromagnetic UO₂. The thermal conductivity of UO₂ at high temperature is determined by its electric structure. However, this structure, considering relativistic effects, has not yet been calculated. Therefore, the detailed electric structure of UO₂ is calculated using the RBC.

¹Science University of Tokyo

²Kyoto Sangyo University

³Recycle System Analysis Group, JNC Tokai works. (Present address: Research Organization for Information Science and Technology)

目次

第1章 研究の概要

1.1 相対論的バンド計算（RBC）法	1
1.2 UGe ₂ の電子物性	2
1.3 核燃料 UO ₂ の電子構造	3

第2章 研究の詳細

2.1 相対論的バンド計算（RBC）法	4
2.1.1 密度汎関数法	4
2.1.2 一電子波動方程式と波動関数	6
2.1.3 固体中の Bloch 方程式	11
2.2 Electronic Structure and Fermi Surface of Ferromagnetic UGe ₂ by Relativistic Spin-Polarized Linearized APW method	18
2.2.1 Introduction	18
2.2.2 Formulation	20
2.2.3 Theoretical Results	21
2.2.4 Discussions	23
2.3 核燃料 UO ₂ の電子構造	38

第1章 研究の概要

1.1 相対論的バンド計算法

アクチニド系の原子は、原子番号が大きく、 $5\ f$ 磁性電子が価電子となっている。そのため、これらの化合物は、電子間に強い相互作用が働き、単純金属とは異なる特異な性質（重い電子系、超伝導、磁気秩序など）を示すことが分かっている。また、原子番号が大きく電子の運動が光速に近いため、相対論的効果が重要である。本研究では、アクチニド系化合物の $5\ f$ 磁性電子に有効な相関効果を取り入れた、相対論的局所密度汎関数法を基礎に、バンド計算法を構築した。

磁気秩序をもつ $5\ f$ 電子系化合物に対し、磁性の効果を無視した計算を行うと実験と異なった結果を導くことから、磁気効果が非常に重要なことが分かっている。そこで、本研究では、磁性の効果を十分に取り入れる計算法を開発した。

基底波動関数は、T. Takeda によって提案された線形化の方法により、固定した2つのエネルギーの波動関数とした。全ての電子構造は、密度汎関数法による自己無撞着計算を実施し、電荷密度と磁気密度から決めた。

この計算法により、 UO_2 などの磁性化合物の電子構造、状態密度、磁気モーメント、電子比熱などの基礎物理量の導出が可能となった。

1.2 UGe₂の電子物性

アクチニド化合物である UGe₂は、詳細な多くの実験結果があるが、理論による解析が未だ十分に行われていない。5f磁性電子の性質を理論面から調べるには実験データが整っていることから最良の物質である。そこで、相対論的バンド計算法を用いて、UGe₂の電子状態とフェルミ面を解析した。

フェルミ準位近傍で5f電子からなる大きな状態密度を得た。また、5f電子のスピン・軌道相互作用により大きなスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが互いに逆向きに生じ、5f電子系の特有な磁気モーメントの結果を得た。フェルミ面はa軸とb軸方向に開軌道が存在し、高磁場磁気抵抗の測定結果と一致した。これらの計算により、UGe₂の5f電子は重い電子系であることが分かり、実験による結論と一致した。

1.3 核燃料 UO_2 の電子構造

UO_2 は、融点が高く ($2578 \pm 20^\circ\text{C}$) 化学的にも極めて安定な核燃料物質である。燃料の熱拡散に対し重要な要因となる熱伝導率は、温度の上昇と伴に格子振動のため減少するが、特性温度 $T_0 = 1700^\circ\text{C}$ 当たりから上昇する。これは、 UO_2 が絶縁体でバンド構造にバンドギャップ $\Delta E = 1.8 \text{ eV}$ をもつ理由による。

バンド計算によるバンドギャップから、 UO_2 の熱伝導率を評価する計算は幾つか行われてきたが、重要な相対論的効果が無視した計算法で行われてきた。そのため、本研究では、全電子相対論的スピン分極 LAPW 法を用いて、 UO_2 の電子状態を計算した。最初にテスト計算として非磁性構造の計算を行ったが、 O_{2p} バンド（6 本）よりかなり高いエネルギーの所に U_{5f} バンド（7 本）があり、金属状態を示した。次に、反強磁性構造の計算を行った結果も金属状態を示した。

相対論的バンド計算により初めて UO_2 の電子構造の解析をすることができた。絶縁体構造を評価するためには、d 電子系などの非相対論では有効性が示されている LAD+U の方法を、相対論的な f 電子系に導入することが必要と考える。

2 研究の詳細

2.1 相対論的バンド計算法

2.1.1 密度汎関数法

固体内の電子の構造は、電子の運動を区別する波数 k 、エネルギー $E(k)$ 、結晶構造の対称性をもつ電子の波動関数：プロッホ関数 $\Phi(k, r)$ で表すことができる。これらを得るための方程式は、

$$\hat{H}\Phi(k, r) = E(k)\Phi(k, r), \quad (1.1)$$

ここで、有効 1 電子ハミルトニアンは、相対論的な Dirac 方程式により

$$H = c\alpha \cdot p + (\beta - I)m_0c^2 + V(r) + \beta\tilde{\sigma}_z B(r), \quad (1.2)$$

である。ここで σ はパウリ行列で、

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tilde{\sigma}_z = \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

有効スカラーポテンシャル $V(r)$ と有効磁場 $B(r)$ は密度汎関数理論よりそれぞれ、相間交換エネルギー E_{xc} を電子密度 $n(r)$ 、スピントン磁気密度 $m(r)$ で変分する事により得られる：

$$\begin{aligned} V(r) &= V_{ext} + e^2 \int_{\Omega} dv' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(r), m(r)]}{\delta n(r)}, \\ B(r) &= B_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[n(r), m(r)]}{\delta m(r)}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

ここで、 V_{ext}, B_{ext} は外部スカラーポテンシャル、外部磁場である。

一方、 $n(r), m(r)$ は波動関数 $\Phi_{\lambda}(k, r)$ と、

$$\begin{aligned} n(r) &= \sum_{\lambda k} \Phi_{\lambda}^{\dagger}(k, r) \Phi_{\lambda}(k, r) \theta(E_F - E_{\lambda}(k)), \\ m(r) &= \sum_{\lambda k} \Phi_{\lambda}^{\dagger}(k, r) \beta \sigma_z \Phi_{\lambda}(k, r) \theta(E_F - E_{\lambda}(k)). \end{aligned} \quad (1.5)$$

で結ばれている。 λ はバンドの指標である。

上式の解き方は、最初にポテンシャル [A] の値を仮定し方程式 (1.1) を解いてプロッホ関数 $\Phi(k, r)$ を求める。次に、得られたプロッホ関数を用いて式 (1.5 1.4) からポテンシャル [B] を求める。最初のポテンシャルを [B] に置き換え同様な計算を行い、ポテンシャルが収束したとき、方程式の解とする。

ポテンシャルの表現を書き換える。上向きスピンの密度を $n_+(r)$ 、下向きスピンの密度を $n_-(r)$ とおいて、

$$\begin{aligned} n(r) &= n_+(r) + n_-(r), \\ m(r) &= n_+(r) - n_-(r), \end{aligned} \quad (1.6)$$

の関係を使うと、

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta n} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_+} + \frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_-} \right], \\ \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta m} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_+} - \frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_-} \right], \end{aligned} \quad (1.7)$$

と書くことができる。この性質を使うと、有効スカラーポテンシャルと有効磁場が作るハミルトニアノの項は、

$$V_{ex}(r) + \beta \tilde{\sigma}_z B_{ex}(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial E_{xc}}{\partial n_+} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial E_{xc}}{\partial n_-} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial E_{xc}}{\partial n_-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial E_{xc}}{\partial n_+} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

となる。

具体的に式(1.8)の対角要素の関数式を表す。相関エネルギーを

$$E_{xc}[n, \zeta] = \int \epsilon_{xc}[n, \zeta] n dr, \quad (1.9)$$

とすると、相関ポテンシャルは

$$\frac{\delta E_{xc}[n_+, n_-]}{\delta n_{\pm}} = \epsilon_{xc}[n, \zeta] + n \frac{\partial \epsilon_{xc}[n, \zeta]}{\partial n} \pm \frac{\partial \epsilon_{xc}[n, \zeta]}{\partial \zeta} (1 \mp \zeta), \quad (1.10)$$

と得られる。ここで、

$$\zeta(r) = \frac{m(r)}{n(r)}, \quad (1.11)$$

と置いた。

$E_{xc}[n, \zeta]$ は一般に、

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc}[n, \zeta] &= \epsilon_{xc}^P[n] + (\epsilon_{xc}^F[n] - \epsilon_{xc}^P[n]) f(\zeta), \\ f(\zeta) &= \frac{(1+\zeta)^{\frac{4}{3}} + (1-\zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

とかける。

相関・交換エネルギーを交換項と相関項に分離して、

$$\epsilon_{xc}^{P,F}[n] = \epsilon_x^{P,F}[n] + \epsilon_c^{P,F}[n], \quad (1.13)$$

とすると、それぞれに対して、交換項は、

$$\begin{aligned} \epsilon_x^P[n] &= -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} n^{1/3}, \\ \epsilon_x^F[n] &= 2^{1/3} \epsilon_x^P[n], \end{aligned} \quad (1.14)$$

相關項は、von Barth and Hedin の式から、

$$\begin{aligned}\varepsilon_c^{P,F}[n] &= -C_{P,F}F(r_s/A_{P,F}), \\ F(z) &= (1+z^3)\log(1+\frac{1}{z}) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}, \\ C_P &= 0.0252, C_F = 0.0127, A_P = 30.0, A_F = 75,\end{aligned}\quad (1.15)$$

と置く。

以上の計算を行うと、

$$\begin{aligned}\frac{E_{xc}[n, m]}{\delta m} &= 2.564[-0.12\frac{1}{r_s} - C_F F(\frac{r_s}{A_F}) + C_P F(\frac{r_s}{A_P})][(1+\zeta)^{1/3} - (1-\zeta)^{1/3}], \\ \frac{E_{xc}[n, m]}{\delta n} &= [\frac{4}{3}\varepsilon_x^P[n] - C_P \log(1 + \frac{r_s}{A_P}) - 5.13(\varepsilon_{xc}^F[n] - \varepsilon_{xc}^P[n])] \\ &\quad + [C_P \log(1 + \frac{A_P}{r_s} - C_F \log(1 + \frac{A_F}{r_s})) + 1.33(\varepsilon_c^P[n] - \varepsilon_c^F[n])]f(\zeta) \\ &\quad + 2.56(\varepsilon_{xc}^F[n] - \varepsilon_{xc}^P[n])[(1+\zeta)^{1/3} + (1-\zeta)^{1/3}],\end{aligned}\quad (1.16)$$

が得られる。これで方程式 (1.2) の完全な標識を得ることができた。

2. 1. 2 一電子波動方程式と波動関数

ブロッホ関数は基底関数により展開することができる。幾つかのポテンシャルの場合について、基底関数が満たす有効 1 電子ハミルトニアンを、導く。

(1) 平面波

$V(r) = 0, B(r) = 0$ の場合の自由電子について考える。自由電子の Dirac 方程式は

$$(c\hbar\alpha \cdot k + \beta m_0 c^2)\psi(k) = \varepsilon\psi(k), \quad (2.1)$$

ここで、 ε はエネルギー、 $\psi(k)$ は 4 行 1 列の波動関数から成り、

$$\begin{aligned}\psi(k) &= \begin{pmatrix} u^{(1)}(k) \\ u^{(2)}(k) \end{pmatrix} e^{i\hbar k \cdot r}, \\ \varepsilon &= \sqrt{(c\hbar k)^2 + m_0^2 c^4}.\end{aligned}\quad (2.2)$$

$\psi(k)$ を 2 つの 2 行 1 列のベクトル、 $u^{(1)}(k), u^{(2)}(k)$ に分け、以下に書き換える。

$$\begin{aligned}c\hbar\sigma \cdot k u^{(2)}(k) + m_0 c^2 u^{(1)}(k) &= \varepsilon u^{(1)}(k), \\ c\hbar\sigma \cdot k u^{(1)}(k) - m_0 c^2 u^{(2)}(k) &= \varepsilon u^{(2)}(k).\end{aligned}\quad (2.3)$$

この 2 式で、一方が成り立てば、もう 1 式は自動的に成り立つ。よって、

$$\psi(k; r) = \begin{pmatrix} u^{(1)}(k) \\ \frac{c\hbar\sigma \cdot k}{\varepsilon + m_0 c^2} u^{(1)}(k) \end{pmatrix} e^{i\hbar k \cdot r}, \quad (2.4)$$

を得る。スピン固有値が $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ をもつスピノール関数 $\chi(\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi(-\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ を導入すると、2つの独立解が得ることができ、規格化を考慮すると最終的に、

$$\psi_0(k, m; r) = \sqrt{\frac{\varepsilon + m_0 c^2}{2 - \varepsilon}} \begin{pmatrix} \chi(m) \\ \frac{c\hbar\sigma \cdot k}{\varepsilon + m_0 c^2} \chi(m) \end{pmatrix} e^{i\hbar k \cdot r}, \quad (2.5)$$

を得る。 $u^{(2)}$ と $u^{(1)}$ の大きさの比較は、

$$\frac{u^{(2)}}{u^{(1)}} = \frac{c\hbar\sigma \cdot k}{\varepsilon + m_0 c^2} = \frac{cv}{2m_0 c^2} = O\left(\frac{v}{c}\right) \ll 1, \quad (2.6)$$

から、 $u^{(2)}$ は $u^{(1)}$ に比べて小さい。

(2) 角運動量

中心力ポテンシャル中で、角運動量の固有値となる波動関数を求める。固有値方程式は、以下の2つである。

$$\begin{aligned} j_z u &= \mu u, & j_z &= \ell_z + s_z, \\ j^2 u &= j(j+1)u, & j &= (\ell + s). \end{aligned} \quad (2.7)$$

スピンを含むので、 u は、2行1列のベクトルである。 $u^{(1)} = \begin{pmatrix} \phi^1 \\ \phi^2 \end{pmatrix}$ と置く。解は $j = \ell + \frac{1}{2}, j = \ell - \frac{1}{2}$ の2通りあり、

$j = \ell + \frac{1}{2}$ の場合

$$u_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, \mu} = \frac{g(r)}{r} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\ell+\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ \sqrt{\frac{\ell-\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

$j = \ell - \frac{1}{2}$ の場合

$$u_{\ell, j=\ell-\frac{1}{2}, \mu} = \frac{g(r)}{r} \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{\ell-\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ \sqrt{\frac{\ell+\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

である。

ϕ の1, 2成分から3, 4成分、 $u^{(2)} = \begin{pmatrix} \phi^3 \\ \phi^4 \end{pmatrix}$ を作る。

$$\begin{pmatrix} \phi^3 \\ \phi^4 \end{pmatrix} = \frac{c\sigma \cdot p}{E - V + m_0 c^2} \begin{pmatrix} \phi^{(1)} \\ \phi^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

$[J, \sigma \cdot p] = 0$ なので、 ϕ^3, ϕ^4 は同じ j を持ち、 ℓ は異なる。結果は、

$j = \ell + \frac{1}{2}$ の場合

$$\psi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, \mu} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g(r) \sqrt{\frac{\ell+\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ g(r) \sqrt{\frac{\ell-\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_\ell^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ i f(r) \sqrt{\frac{\ell-\mu+\frac{3}{2}}{2\ell+3}} Y_{\ell+1}^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ i f(r) \sqrt{\frac{\ell+\mu+\frac{3}{2}}{2\ell+3}} Y_{\ell+1}^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

$j = \ell - \frac{1}{2}$ の場合

$$\psi_{\ell,j=\ell-\frac{1}{2},\mu} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} -g(r) \sqrt{\frac{\ell-\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell}^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ g(r) \sqrt{\frac{\ell+\mu+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell}^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ i f(r) \sqrt{\frac{\ell-\mu-\frac{1}{2}}{2\ell-1}} Y_{\ell-1}^{\mu-\frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ i f(r) \sqrt{\frac{\ell-\mu-\frac{1}{2}}{2\ell-1}} Y_{\ell-1}^{\mu+\frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

を得る。

2行2列の行列、

$$C^{\ell,\mu} = \begin{pmatrix} C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \\ C_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & C_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1+u_{\ell\mu}} & \sqrt{1-u_{\ell\mu}} \\ -\sqrt{1-u_{\ell\mu}} & \sqrt{1+u_{\ell\mu}} \end{pmatrix},$$

$$u_{\ell\mu} = \frac{\mu}{\ell + \frac{1}{2}}, \quad (2.13)$$

を導入し、 $\chi_s^{\ell,\mu} = \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} C_{sm}^{\ell;\mu} Y_{\ell}^{\mu-m}(\hat{r}) \chi(m)$ と置くと、球対称を持ち、角運動量の同時固有値をもつ Dirac 方程式の解は、

$$\psi_{\ell,j=\ell+s,\mu} = \begin{pmatrix} \phi^1 \\ \phi^2 \\ \phi^3 \\ \phi^4 \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g(r) \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) \\ i f(r) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

とまとめることができる。全角運動量 j 、全角運動量の z 成分 μ は固有状態になりえて、 $j = \ell + \frac{1}{2}$ の場合は、 ℓ と $\ell + 1$ から、 $j = \ell - \frac{1}{2}$ の場合は、 ℓ と $\ell - 1$ から固有状態は作られる。

自由電子の波動関数中の $\chi(m) e^{i\hbar k \cdot r}$ を角運動量 $\chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r})$ で展開した形は、

$$\psi_0(k, m; r) = \sqrt{\frac{k_0 + m_0 c^2}{2k_0}} \sum_{\ell\mu s} 4\pi i^\ell C_{sm}^{\ell;\mu} Y_{\ell}^{\mu-m*}(k) \begin{pmatrix} j_\ell(kr) \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) \\ -\frac{i\hbar ck2s}{k_0 + m_0 c^2} j_{\ell+2s}(kr) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

となる。

(3) 磁場のない場合の Dirac 方程式

ハミルトニアンを

$$H = c\alpha \cdot p + (\beta - I)m_0 c^2 + V_p(r), \quad (2.16)$$

とする。スカラーポテンシャル $V_p(r)$ は、種類 p の原子を中心に半径 a_p 内で働く中心ポテンシャルである。

方程式を書くと、

$$c\sigma \cdot p u^{(2)}(r) + V_p(r) u^{(1)}(r) = \varepsilon u^{(1)}(r),$$

$$c\sigma \cdot p u^{(1)}(r) + (V_p(r) - c^2) u^{(2)}(r) = \varepsilon u^{(2)}(r), \quad (2.17)$$

である。上式に $u_1(r) = \frac{g(r)}{r} \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r})$, $u_2(r) = -i \frac{f(r)}{r} \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r})$, を代入する。

公式、

$$(\sigma \cdot A)(\sigma \cdot B) = A \cdot B + i\sigma \cdot (A \times B), \quad (2.18)$$

を用いて、

$$\sigma \cdot r = -i \frac{\sigma \cdot r}{r} \left(\frac{d}{dr} - \frac{\sigma \cdot \ell}{r} \right), \quad (2.19)$$

が成り立つ。また $\sigma_r = \frac{\sigma \cdot r}{r}$ を定義すると、

$$\sigma_r \chi_s^{\ell;\mu} = -\chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}, \quad (2.20)$$

$$\sigma_r \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu} = -\chi_s^{\ell;\mu}. \quad (2.21)$$

さらに、 $(\sigma \cdot \ell + 1)$ を $\chi_s^{\ell;\mu}, \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}$ に作用させると、

$$(\sigma \cdot \ell + 1) \chi_s^{\ell;\mu} = -\kappa_{\ell s} \chi_s^{\ell;\mu}, \quad (2.22)$$

$$(\sigma \cdot \ell + 1) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu} = \kappa_{\ell s} \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}, \quad (2.23)$$

$$k_{\ell s} = -2s(\ell + s + \frac{1}{2}), \quad (2.24)$$

となり、固有値であることが分かる。以上の公式を使うと、

$$\frac{(\varepsilon - V_p(r)) g(r)}{c} \frac{g(r)}{r} \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) = -\frac{1}{r} \left(\frac{df(r)}{dr} - \frac{\kappa_{s\ell}}{r} f(r) \right) \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}), \quad (2.25)$$

$$\frac{\varepsilon + c^2 - V_p(r)}{c} i \frac{f(k)}{r} \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu} = i \frac{1}{r} \left(\frac{dg(r)}{dr} + \frac{\kappa_{s\ell}}{r} g(r) \right) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}). \quad (2.26)$$

が得られる。

両辺から角度依存性が落とせるので、動径方向の磁場のない場合の Dirac 方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon - V_p(r)}{c} g(r) &= -\frac{df(r)}{dr} + \frac{\kappa_{s\ell}}{r} f(r), \\ \frac{\varepsilon + c^2 - V_p(r)}{c} f(r) &= \frac{dg(r)}{dr} + \frac{\kappa_{s\ell}}{r} g(r), \end{aligned} \quad (2.27)$$

となる。

(4) 磁場中の Dirac 方程式

ハミルトニアンを

$$H = c\alpha \cdot p + (\beta - I)m_0 c^2 + V_p(r) + \beta \sigma_z B_p(r), \quad (2.28)$$

とする。ここではさらに、種類 p の原子を中心に半径 a_p 内で働く中心力磁場 $B_p(r)$ を加えた。

代入して書き直すと、

$$H = c \begin{pmatrix} \frac{V_p(r) + B_p(r)\sigma_z}{c} & \sigma \cdot p \\ \sigma \cdot p & -[c + \frac{B_p(r)\sigma_z - V_p(r)}{c}], \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

ここでは、解として、

$$\psi(r) = \frac{1}{r} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} g_s(r) \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) \\ i f_s(r) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

を選ぶ。ここで、正しくは全ての s, ℓ で展開すべきである。ここでは、固定した ℓ をもつ f, g が閉じた方程式を作ると近似して、 $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ のみを重ねあわせている。以下で分かるように、このような近似は磁場があるために行わなくてはならない。この式を、代入すると、

$$\begin{aligned} \sum_s \sigma \cdot p \frac{i f_s(r)}{r} \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) + \sum_s \frac{V_p(r) + B_p(r) \sigma_z - \varepsilon}{c} \frac{g_s(r)}{r} \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) &= 0, \\ \sum_s \sigma \cdot p \frac{g_s(r)}{r} \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) - \sum_s [c + \frac{-V_p(r) + B_p(r) \sigma_z + \varepsilon}{c}] i \frac{f_s(r)}{r} \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.31)$$

を得る。 $\sigma \cdot p$ を作用する部分を計算すると、

$$\begin{aligned} \sum_s \frac{V_p(r) + B_p(r) \sigma_z - \varepsilon}{c} g_s(r) \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) - \sum_s [\frac{df_s(r)}{dr} - \frac{\kappa_s \ell}{r} f_s(r)] \chi_s^{\ell;\mu}(\hat{r}) &= 0, \\ \sum_s [\frac{dg_s(r)}{dr} + \frac{\kappa_s \ell}{r} g_s(r)] \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) - \sum_s [c + \frac{-V_p(r) + B_p(r) \sigma_z + \varepsilon}{c}] f_s(r) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.32)$$

σ_z があるために、関数 χ を落とすことができず、等式が成り立っていない。それぞれに、 $\chi_{s'}^{\ell;\mu}, \chi_{-s'}^{\ell+2s';\mu}$ を掛けて、角度方向で積分し、 r を掛けると、

$$\begin{aligned} \frac{V_p(r) - \varepsilon}{c} g_{s'}(r) + \sum_s \frac{B_p(r)}{c} g_s(r) \sigma_{s's}^{\ell;\mu} - \frac{df_{s'}(r)}{dr} + \frac{\kappa_{s'} \ell}{r} f_{s'}(r) &= 0, \\ \frac{dg_{s'}(r)}{dr} + \frac{\kappa_{s'} \ell}{r} g_{s'}(r) - [c + \frac{-V_p(r) + \varepsilon}{c}] f_{s'}(r) - \frac{B_p(r)}{c} f_{s'}(\hat{r}) \sigma_{-s'-s'}^{\ell+2s';\mu} &= 0, \end{aligned} \quad (2.33)$$

ここで、

$$\begin{aligned} < \chi_s^{\ell\mu} | \hat{\sigma}_z | \chi_{s'}^{\ell'\mu'} > &= \delta_{s's'} \delta_{\ell\ell'} \sigma_{ss'}^{\ell;\mu}, \\ \sigma^{\ell\mu} = \begin{pmatrix} \sigma_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & \sigma_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \\ \sigma_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & \sigma_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} u_{\ell\mu} & \sqrt{1-u_{\ell\mu}^2} \\ -\sqrt{1-u_{\ell\mu}^2} & -u_{\ell\mu} \end{pmatrix}, \\ \mu_{\ell\mu} &= \frac{\mu}{\ell+1/2}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

を用いた。

$J_p = c + (\varepsilon - V_p(r))/c, K_p = -(\varepsilon - V_p(r))/c$ と書けば、

$$\begin{aligned} \frac{g_{s'}(r)}{dr} &= -\frac{\kappa_{s'} \ell}{r} g_{s'}(r) + [J_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{-s'-s'}^{\ell+2s';\mu}] f_{s'}(r), \\ \frac{f'_{s'}(r)}{dr} &= [K_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{s's'}^{\ell;\mu}] g'_{s'}(r) + \frac{\kappa_{s'} \ell}{r} f_{s'}(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{s'-s'}^{\ell;\mu} g_{-s'}(r), \end{aligned} \quad (2.35)$$

$s' = \pm \frac{1}{2}$ を代入して行列で書くと、動形方向の磁場中の Dirac 方程式は

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} g_{\frac{1}{2}}(r) \\ f_{\frac{1}{2}}(r) \\ g_{-\frac{1}{2}}(r) \\ f_{-\frac{1}{2}}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\kappa_1}{r} & J_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\ell+1;\mu} & 0 & 0 \\ K_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\ell;\mu} & \frac{\kappa-1/2}{r} & \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\ell;\mu} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\kappa-1}{r} & -(J_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\ell-1;\mu}) \\ \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\ell;\mu} & 0 & K_p(r) + \frac{B_p(r)}{c} \sigma_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\ell;\mu} & \frac{\kappa_1}{r} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

となる。

2.1.3 固体中の Bloch 方程式

これらの解を、Bloch 関数の基底関数として用いる。Bloch 関数 $\Phi(k, r)$ を基底関数 $\Psi(k_j, m; r)$ で展開すると、

$$\Phi(k, r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_j \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} U(k_j, m) \Psi(k_j, m; r), \quad (3.1)$$

$$k_j = k + K_j, \quad (3.2)$$

ここで、 Ω, k, K_j, m はそれぞれ、単位胞の体積、波動ベクトル、逆格子ベクトル、スピンを表し、 $\Psi(k_j, m; r)$ は、Bloch の式を満たすとする。APW 法を用て、原子核を囲む APW 球（互いに重ならない半径 a_p をもつ）とその外部の領域からなる領域で異なる基底を用いる。APW 球外での基底に、上記で計算した相対論的平面波、

$$\Psi_0(k_j, m; r) = \sqrt{\frac{E(k) + m_0 c^2}{2E(k)}} \begin{pmatrix} \chi(m) \\ \frac{e\hbar\sigma \cdot k_j}{E(k) + m_0 c^2} \chi(m) \end{pmatrix} e^{ik_j \cdot r}, \quad (3.3)$$

を用いる。

APW 球内での基底に、先に計算したスカラーポテンシャル $V_p(r)$ 、磁気 $B_p(r)$ をもつ磁場中の Dirac 解 $\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}$ を用いて、

$$\Psi_i(k_j, m; r) = \exp[-ik\tau_\nu^p] \sqrt{\frac{k^0 + m_0 c^2}{2k^0}} \sum_\ell \sqrt{4\pi} i^\ell \sum_\mu a_p \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} (B_{\ell\mu}^{\alpha p}(k_j, m) \psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r_\nu^p) + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(k_j, m) \psi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(r_\nu^p)), \quad (3.4)$$

$$\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r) = \frac{1}{r} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} g_s^{\ell\mu;\alpha p}(r) \chi_s^{\ell\mu}(\hat{r}) \\ i f_s^{\ell\mu;\alpha p}(r) \chi_{-s}^{\ell+2s;\mu}(\hat{r}) \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

を選ぶ。ここで、位置ベクトル r_ν^p は、種類 p の ν 番目の原子の中心位置を表している。この位置からかかるベクトルに r_ν^p を用いる。ここで、 $\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r_\nu^p), \psi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(r_\nu^p)$ は、それぞれ固定されたエネルギー $\varepsilon = \alpha, \bar{\alpha}$ をもつ基底関数である。ここで、未定であるのは、基底関数のエネルギー ε 、基底関数、展開係数 $B_{\ell\mu}^{\alpha p}(k, m), B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(k, m), U(k_i, m)$ である。次にこれらを求める。

Takeda and Kubler の方法により、2つの異なる固定されたエネルギー $\varepsilon = \alpha, \bar{\alpha}$ を、Wigner-Site ルールを用いて以下のように波動関数の境界条件から決定する： α を結合状態、 $\bar{\alpha}$ を反結合状態に選

ぶと、それぞれのエネルギー決定方程式は、Dirac の対数微分、

$$\begin{aligned} D_s^{\ell\mu;\alpha p}(\varepsilon) &= \frac{\frac{d(g_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p; \varepsilon)/r)}{dr}}{g_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p; \varepsilon)/r}, \\ &= a_p \frac{cf_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p; \varepsilon)}{g_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p; \varepsilon)} - \kappa_s - 1, \end{aligned} \quad (3.6)$$

を用いて、

$$\begin{aligned} D_s^{\ell\mu;sp}(\varepsilon_{\ell\mu}^{sp}) &= 0, \\ D_s^{\ell\mu;\bar{s}p}(\varepsilon_{\ell\mu}^{\bar{s}p}) &= -\infty. \end{aligned} \quad (3.7)$$

と書くことができ、具体的には、結合状態では、

$$\begin{cases} f_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(a_p) + \frac{\ell}{ca_p} g_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(a_p) = 0 & s=1/2 \\ f_{-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(a_p) - \frac{\ell+1}{ca_p} g_{-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(a_p) = 0 & s=-1/2 \end{cases}$$

反結合状態では、

$$\begin{cases} g_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = 0 & s=1/2 \\ g_{-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} & s=-1/2 \end{cases}$$

によりエネルギーが決まり、さらに関数 $g_s^{\ell\mu;\alpha p}(r), f_s^{\ell\mu;\alpha p}(r)$ が求まる。

次に、展開係数 $B_{\ell\mu}^{\alpha p}(k, m), B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}p}(k, m)$ を求める。APW 球領域と格子領域の境界での連続性、

$$\Psi_0(k_j, m; a_p) = \Psi_i(k_j, m; a_p), \quad (3.8)$$

から、

$$\begin{pmatrix} g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) \\ cf_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) \\ g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) & g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) \\ cf_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) & cf_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\ell\mu}^{\frac{1}{2}p}(k_j, m) \\ A_{\ell\mu}^{\frac{1}{2}p}(k_j, m) \\ A_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}p}(k_j, m) \\ A_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}p}(k_j, m) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{\frac{1}{2}m}^{\ell\mu} j_\ell(ka_p) \\ -C_{\frac{1}{2}m}^{\ell\mu} j_{\ell+1}(ka_p) k \\ C_{-\frac{1}{2}m}^{\ell\mu} j_\ell(ka_p) \\ C_{-\frac{1}{2}m}^{\ell\mu} j_{\ell-1}(ka_p) k \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

ここで、

$$B_{\ell\nu}^{\alpha p}(k_j, m) = \sqrt{4\pi} A_{\ell\nu}^{\alpha p}(k_j, m) Y_\ell^{\mu-m*}(k_j), \quad (3.10)$$

となり、行列式 (3.9) を解いて、得ることができる。

Bloch 関数 $\Phi(k, r)$ を基底関数 $\Psi(K_j, m; r)$ で展開したときの、展開係数 $U(k_i, m)$ を以下の変分原理から求める：

$$\delta \int_{\Omega_0} dV \Phi^\dagger(k, r) (\hat{H} - E(k)) \Phi(k, r) = 0. \quad (3.11)$$

$\Phi(k, r)$ の展開係数 $U(k_i, m)$ で変分すると、バンドインデックスを λ として、

$$\sum_j \sum_n [H_{ij}^{mn} - E_\lambda(k) O_{ij}^{mn}] U(k_j, n) = 0. \quad (3.12)$$

すなわち、固有値方程式、

$$\det |H_{ij}^{mn} - E(k)O_{ij}^{mn}| = 0 \quad (3.13)$$

が得られ、 $U(k_j, n), E(k)$ を同時に決定する。ここでは、 $k_j = k + K_J$ であり、固定した k に対して解が得られることに注意する。

Bloch 関数 $\Phi(k, r)$ ではさんだ Hamiltonian の行列要素は

$$H_{ij}^{mn} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Psi^{\dagger}(k_i, m, r) \hat{H} \Psi(k_j, n, r), \quad (3.14)$$

重なり積分の行列要素は

$$O_{ij}^{mn} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Psi^{\dagger}(k_i, m, r) \Psi(k_j, n, r), \quad (3.15)$$

で定義される。以上により、未定の部分の計算法が決定できた。

行列要素を具体的に計算する。 O_{ij}^{mn} を $\Omega = \Omega_O + \Omega_i$ の様に格子領域と APW 球領域に分けて計算する。

格子領域からの寄与は、Bloch 関数 $\Phi_0(k, r)$ ではさんで、

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \Psi_0^{\dagger}(k, r) \Psi_0(k, r) - \int_{\Omega_i} \Psi_0^{\dagger}(k, r) \Psi_0(k, r) \\ &= (\delta_{ij} - \sum_p S_{ij}^p C_{ij}^p) \Omega \delta_{mn}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

ここで、

$$\begin{aligned} S_{ij}^p &= \sum_{\nu=1}^{n_p} \exp[i k_{ij} \cdot \tau_{\nu}^p], \\ C_{ij}^p &= \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} \frac{j_1(k_{ij} a_p)}{k_{ij}}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$j_1(x)$ は、第一種球ベッセル関数、 $k_{ij} = k_i - k_j$ である。

APW 球領域からの寄与は、Bloch 関数 $\Phi_i(k, r)$ ではさんで、

$$\sum_{p=1}^{n_a} \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p O_{ij}^p(m, n), \quad (3.18)$$

ここで、

$$\begin{aligned} O_{ij}^p(m, n) &= \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\beta=\pm\frac{1}{2}} [B_{\ell\mu}^{\alpha p \dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, m) \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p \dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, m) \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta};p} \\ &+ B_{\ell\mu}^{\alpha p \dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, m) \xi_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta};p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p \dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, m) \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta;p}], \end{aligned} \quad (3.19)$$

$\xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p}$ は同じ ℓ, μ をもった動径波動関数 α, β 間の重なり積分を表し、

$$\begin{aligned} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} &= \int_0^{a_p} dr [\phi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r)]^t \phi_{\ell\mu}^{\beta p}(r), \\ [\phi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r)]^t &= (g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\alpha p}(r), f_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\alpha p}(r), g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\alpha p}(r), f_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\alpha p}(r)), \end{aligned} \quad (3.20)$$

である。計算すると、 $\alpha \neq \beta$ の場合は、

$$\xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} = \frac{1}{\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p} - \varepsilon_{\ell\mu}^{\beta p}} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} (g_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p) c f_s^{\ell\mu;\beta p}(a_p) - c f_s^{\ell\mu;\alpha p}(a_p) g_s^{\ell\mu;\beta p}(a_p)), \quad (3.21)$$

であり、 $\alpha = \beta$ の場合は、 $\xi_{\ell\mu}^{\alpha\alpha;p} = 1$ である。

以上をまとめると、

$$O_{ij}^{mn} = (\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p) \delta_{mn} + \sum_p \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p O_{ij}^p(m, n), \quad (3.22)$$

となる。

H_{ij}^{mn} も同様に、 $\Omega = \Omega_O + \Omega_i$ と、格子領域と APW 球領域に分けて計算する。

格子領域からの寄与は、一定のスカラーポテンシャル V_0 と磁場 B_0 をもつハミルトニアン

$$H_0 = c\alpha \cdot p + (\beta - I)m_0 c^2 + V_0 + \beta \sigma_z B_0, \quad (3.23)$$

を Bloch 関数 $\Phi_0(k, r)$ ではさんで、

$$(k_i \cdot k_j) \delta_{ij} - \frac{k_i^2 + k_j^2}{2} \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p + (V_0 + 2mB_0)(\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p) \delta_{mn}, \quad (3.24)$$

である。

APW 球領域からの寄与は、Bloch 関数 $\Phi_i(k, r)$ ではさんで、

$$\sum_{p=1}^{n_a} \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p H_{ij}^p(m, n), \quad (3.25)$$

ここで、

$$\begin{aligned} H_{ij}^p(m, n) &= \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\beta=\pm\frac{1}{2}} [B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta};p} \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta};p}] \\ &+ B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta};p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta};p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta;p}], \end{aligned} \quad (3.26)$$

また、

$$E_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} = \frac{\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p} + \varepsilon_{\ell\mu}^{\beta p}}{2}, \quad (3.27)$$

である。ここで、ハミルトニアンのエルミート性から、 $H_{ij}^p(m, n)$, $O_{ij}^p(m, n)$ が実数になるために、波数 k , エネルギー $E_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p}$ を添え字に対し対称となるように変形した。

以上をまとめると、

$$H_{ij}^{mn} = (k_i \cdot k_j) \delta_{ij} - \frac{k_i^2 + k_j^2}{2} \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p + (V_0 + 2mB_0)(\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p) \delta_{mn} + \sum_{p=1}^{n_a} \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p H_{ij}^p(m, n), \quad (3.28)$$

となる。

さらに規格化をしなければならない。規格化の式は、

$$\sum_{ij} \sum_{mn} U_\lambda^\dagger(k_i, m) O_{ij}^{mn} U_\lambda(k_j, n) = 1, \quad (3.29)$$

である。以下に、 $F^p(\hat{O}, k, r)$ なる量を定義しておく：APW 球の半径 a_p をもつすべての球内で、演算子 \hat{O} の期待値をとり、動径方向は残し、角度方向で積分した式を ($dV = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr = r^2 d\hat{r} dr$)、

$$\begin{aligned} F^p(\hat{O}, k, r) &= r^2 \int_{\Omega_p \text{spheres}} d\hat{r} \Phi_\lambda^\dagger(k, r) \hat{O} \Phi_\lambda(k, r) \\ &= \sum_{ij} \sum_{mn} U^\dagger(k_i, m) U(k_j, n) r^2 \int_{\Omega_p \text{spheres}} \frac{1}{\Omega} d\hat{r} \Psi_\lambda^\dagger(k_i, m, r) \hat{O} \Psi_\lambda(k_j, n, r) \\ &= \sum_{i,j} \sum_{nm} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\mu\mu'} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p i^{(\ell-\ell')} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} U^\dagger(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\gamma p*}(k_i, m) U(k_j, n) B_{\ell'\mu'}^{\gamma' p}(k_j, n) \\ &\quad \times r^2 \int_{\Omega_p \text{sphere}} d\hat{r} \psi_{\ell\mu}^{\gamma p*}(r_\nu^p) \hat{O} \psi_{\ell'\mu'}^{\gamma' p}(r_\nu^p), \end{aligned} \quad (3.30)$$

で表す。ここで、 λ は、バンド指標である。また、

$$N_\lambda(k, \ell\mu, \alpha\beta, p) = \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} \sum_{ij} S_{ij}^p \sum_{mn} U^\dagger(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\alpha p*}(k_i, m) U(k_j, n) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n), \quad (3.31)$$

を定義する。これらの式を使えば規格化の式は

$$Q_0^\lambda(k) + \sum_{p=1}^{n_a} \int_0^{a_p} dr F^p(1, k, r) = 1, \quad (3.32)$$

ここで、

$$\begin{aligned} Q_0^\lambda(k) &= \sum_{ij} \sum_m U_\lambda^\dagger(k_i, m) (\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p) U_\lambda(k_j, m), \\ \sum_{p=1}^{n_a} \int dr F^p(1, k, r) &= \sum_p \sum_\ell \sum_\mu \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} N_\lambda(k, \ell\mu, \gamma\gamma', p) \xi_{\ell\mu}^{\gamma\gamma' p}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

とかける。

(1) 物理量の計算

相関交換エネルギー $E_{xc}[n(r), m(r)]$ からポテンシャルを求めるために、ブロッホ関数から電子密度 $n(r)$ スピン密度 $m(r)$ の計算式を導出する。APW 球内では、角度方向に積分し、 $n(r) = 4\pi r^2 n(r)$, $m(r) = 4\pi r^2 m(r)$ とすると、

$$n_p(r) = \sum_p \sigma_{core}^p(r) + \sum_{p\lambda k} W_{\lambda k} \sigma_\lambda^p(k, r). \quad (3.34)$$

$$m_p(r) = \sum_p \zeta_{core}^p(r) + \sum_{p\lambda k} W_{\lambda k} \zeta_\lambda^p(k, r). \quad (3.35)$$

ここで、電子密度は、

$$\begin{aligned}\sigma_{\lambda}^p(k, r) &= \int_{\Omega_p spheres} \frac{r^2}{n_p} d\hat{r} \Phi_{\lambda}^{\dagger}(k, r) \Phi_{\lambda}(k, r) \\ &= \frac{1}{n_p} \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} N_{\lambda}(k, \ell\mu, \gamma\gamma', p) \xi_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p}(r),\end{aligned}\quad (3.36)$$

$$\xi_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p}(r) = [\phi_{\ell\mu}^{\gamma; p}(r)]^t \phi_{\ell\mu}^{\gamma'; p}(r), \quad (3.37)$$

また、スピン密度は、

$$\begin{aligned}\zeta_{\lambda}^p(k, r) &= \int_{\Omega_p spheres} \frac{r^2}{n_p} d\hat{r} \Phi_{\lambda}^{\dagger}(r, k) \beta \sigma_z \Phi_{\lambda}(r, k) \\ &= \sum_p \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} N_{\lambda}(k, \ell\mu, \gamma\gamma', p) \eta_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p}(r),\end{aligned}\quad (3.38)$$

$$\eta_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p}(r) = r^2 \int_{\Omega_p sphere} d\hat{r}_\nu \psi_{\ell\mu}^{\gamma p*}(r_\nu^p) \beta \sigma_z \psi_{\ell'\mu'}^{\gamma' p}(r_\nu^p) \quad (3.39)$$

$$= \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \sum_{s'=\pm\frac{1}{2}} \sigma_{ss'}^{\ell; \mu} g_s^{\ell\mu; \alpha p}(r) g_{s'}^{\ell\mu; \beta p}(r) - \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \sigma_{-s-s}^{\ell+2s; \mu} f_s^{\ell\mu; \alpha p}(r) f_s^{\ell\mu; \beta p}(r), \quad (3.40)$$

を得る。

ここで、 $W_{\lambda k}$ は、 k に対するウエイトである。 $\sigma_{\lambda}^p(k, \lambda)$ が実数であることから、上式の展開は、

$$\begin{aligned}\sigma_{\lambda}^p(k, r) &= \frac{1}{n_p} \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} N_{\lambda}(k, \ell\mu, \gamma\gamma', p) \xi_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p}(r), \\ &= \frac{1}{n_p} \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} [N_{\lambda}(k, \ell\mu, \alpha\beta, p) \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p}(r) \\ &\quad + 2N_{\lambda}(k, \ell\mu, \alpha\bar{\beta}, p) \xi_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta}; p}(r) + N_{\lambda}(k, \ell\mu, \bar{\alpha}\bar{\beta}, p) \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}; p}(r)].\end{aligned}\quad (3.41)$$

となる。

種類 p の軌道角運動量を求めるとき、

$$\mu^p = \mu_{core}^p + \sum_p n_p \sum_{\lambda k} W_{\lambda k} v_{\lambda}^p(k). \quad (3.42)$$

価電子からの寄与は、

$$\begin{aligned}v_{\lambda}^p(k) &= \int_{\Omega_p spheres} \frac{1}{n_p} dr \Phi_{\lambda}^{\dagger}(r, k) \beta \hat{l}_z \Phi_{\lambda}(r, k) \\ &= \sum_p \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\substack{\alpha=\pm\frac{1}{2} \\ \beta=\pm\frac{1}{2}}} \sum_{\substack{\gamma=\alpha, \bar{\alpha} \\ \gamma'=\beta, \bar{\beta}}} N_{\lambda}(k, \ell\mu, \gamma\gamma', p) v_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p},\end{aligned}\quad (3.43)$$

$$v_{\ell\mu}^{\gamma\gamma'; p} = \int_{\Omega_p sphere} dr \psi_{\ell\mu}^{\gamma p*}(r) \hat{l}_z \psi_{\ell\mu}^{\gamma' p}(r). \quad (3.44)$$

上式を計算すると、

$$v_{\ell\mu}^{\alpha\beta;p} = \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \sum_{s'=\pm\frac{1}{2}} \ell_{ss'}^{\ell;\mu} \int_0^{a_p} dr g_s^{\ell\mu;\alpha p}(r) g_{s'}^{\ell\mu;\beta p}(r) - \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \ell_{-s-s}^{\ell+2s;\mu} \int_0^{a_p} dr f_s^{\ell\mu;\alpha p}(r) f_s^{\ell\mu;\beta p}(r), \quad (3.45)$$

を得る。ここで、

$$\langle \chi_s^{\ell\mu} | \hat{l}_z | \chi_{s'}^{\ell'\mu'} \rangle = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\ell\ell'} \ell_{ss'}^{\ell;\mu}, \quad (3.46)$$

$$\ell^{\ell\mu} = \begin{pmatrix} \ell_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & \ell_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \\ \ell_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} & \ell_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\ell,\mu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ell u_{\ell\mu} & \frac{1}{2}\sqrt{1-u_{\ell\mu}^2} \\ \frac{1}{2}\sqrt{1-u_{\ell\mu}^2} & (\ell+1)u_{\ell\mu} \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

を用いた。上記では、波数 k で積分し動径距離 r の関数で電荷密度、スピン密度を求めた。一方、 r で積分して、波数 k 、軌道 ℓ の関数で電荷密度、スピン密度を表し、エネルギーと波数 k の関係を使えば、エネルギーの関数として、各軌道に分布する電荷密度、スピン密度を計算することができる。

2. 2 Electronic Structure and Fermi Surface of Ferromagnetic UGe₂ by Relativistic Spin-Polarized Linearized APW method

Syogo Tejima, Hiroshi Yamagami¹ and Noriaki Hamada²

Japan Nuclear Cycle Development Institute, Naka-gun. Ibaraki 319-1194

Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8578¹

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278-8510²

The band structure of ferromagnetic UGe₂ with the space group Cmmm are calculated using a fully-relativistic spin-polarized linearized augmented-plane-wave (LAPW) method on the basis of the 5f itinerant picture. Here, according to the Takeda-Kübler LAPW method, the energy-independent matrix elements of the Hamiltonian are given. The features of the heavy electron are analyzed in terms of the partial density of states and the cyclotron effective masses. The Fermi surfaces consist of the hole and electron sheets in four bands. The obtained open orbit directions are consistent with the high-field magnetoresistance and the Fermi surfaces can explain the main de Hass-van Alphen (dHvA) frequency branches.

KEYWORDS: relativistic spin-polarized LAPW method, electronic band structure, Fermi surface, Density of states, UGe₂

2. 2. 1 Introduction

Uranium compounds with 5f electrons exhibit an intermediate character between the localized 4f electron system and the itinerant 3d electron system in the trend of experiments. A degree of hybridization of the 5f states with the conduction bands gives rise to a wide variety of ground states, e.g., heavy-electron metal, anisotropic superconductivity and anomalous magnetic ordering. UGe₂ has heavy-electron features together with highly anisotropic ferromagnetism below the Curie temperature of 52 K,¹⁾ and its physical properties have been extensively studied experimentally.

Menovsky et al.¹⁾ measured the magnetization under high magnetic fields. The easy direction of magnetization is the c-axis and the saturated moment is 1.43 μ_B per formula unit. It is very difficult to magnetize UGe₂ along the a- or b-axes: The magnetization is less than 15 % even under the high magnetic field of 21T. The strong anisotropy suggests the moderately localized character of the 5f electron, namely, the large orbital moment and extended radial wavefunction of the 5f state.

The transport measurements provide rich information on the character of the electronic state. The resistivity obeys a $T^{5/3}$ law in the ferromagnetic phase under the pressure less than about 1.5GPa, while it follows a T^2 law in the nearly-ferromagnetic phase under the pressure larger than 2GPa, suggesting the Fermi liquid feature in which the electron scattering is dominated by the spin fluctuation.^{2,3)} Ônuki *et al.* have measured the high-field magnetoresistance and dHvA effect,^{4,5)} and have concluded that UGe₂ is a compensated metal and that the Fermi surface has open orbits running along the *a*- and *b*-axes.⁴⁾ The cyclotron masses are large, ranging from $2.3 m_0$ to $24.5 m_0$.⁴⁾ The electronic specific heat coefficient, γ , is also as large as 35 mJ/mol K^2 .⁶⁾ We can thus expect that the 5*f* electrons are involved in the transport phenomena. The 5*f* electrons are itinerant and contribute to form the strongly-correlated-electron conduction bands.

The band structure of nonmagnetic UGe₂ were calculated several years ago by Yamagami and Hasegawa on the basis of the itinerant-electron picture.⁷⁾ The nonmagnetic energy band structure was obtained self-consistently by using a symmetrized fully-relativistic augmented-plane-wave (SRAPW) method. The ferromagnetic band structure was simulated by shifting the up-spin band relatively to the down-spin band so as to reproduce the observed magnetic moment. The Fermi surfaces thus obtained have explained the main dHvA frequencies and the cyclotron effective masses. However, the calculation was not a self-consistent one, and moreover the crystal structure was treated as the orthorhombic structure with the space group of Cmcm like ZrSi₂.⁸⁾

In this paper, a self-consistent calculation for ferromagnetic UGe₂ is performed by using a fully-relativistic spin-polarized version of the LAPW method. The spin-dependent potential is determined within the local spin-density approximation (LSDA) in the density functional theory (DFT). The muffin-tin (MT) approximation is adopted, in which the potential is assumed to be spherically symmetric inside the MT spheres (the atomic regions around the nuclei) and to be constant outside the MT spheres. The 5*f* electrons are treated as band electrons which contribute to the transport. A crystal structure with the space group Cmmm is assumed, which is recently determined by the X-ray and neutron diffraction.⁹⁾

A fully-relativistic spin-polarized calculation¹¹⁾ already has been performed using the LAPW method of Andersen.¹⁰⁾ Adopting another LAPW method proposed by Takeda and Kübler,¹²⁻¹⁴⁾ we get the energy-independent matrix elements in eigenvalue problem and calculate the band structures for ferromagnetic UGe₂. The electronic specific heat coefficient γ , the magnetic moment, the density of states (DOS), the cyclotron effective masses and the dHvA frequency branches are calculated. Comparing the theoretical with experimental results we discuss the 5*f* electric properties.

In §2, a fully-relativistic spin-polarized LAPW (RSPLAPW) method is given with the Takeda and Kübler scheme. In §3, the calculated results are shown, and these results are compared with experiments. Finally, the results are discussed in §4.

2. 2. 2 Formulation

We construct the formulation of the energy band calculation based on the RSPLAPW method. In this section, only different points between this paper and the ref.11 are described. The more detailed expressions of the RSPLAPW method can be seen in ref.11.

In augmented-plane-wave (APW) method, the space of the primitive unit cell is partitioned into inner regions of MT spheres and the interstitial region outside the MT spheres. In the interstitial region, the one-electron potential is constant, and the basis function is the relativistic plane wave function (RPWF).¹⁶⁾ Inside the MT sphere, the potential is spherical, and the basis function is an energy dependent solution of the Dirac equation in the spherical potential. In the LAPW method, the energy-dependent radial wave-function is replaced by two energy-independent functions, which leads to a linear eigenvalue equation. There are two types of the linearized method. In the original method of O. K. Andersen,¹⁰⁾ the basis functions are made of a radial wave function at a fixed energy and its energy derivative. An alternative method of Takeda and Kübler^{12, 13)} uses two radial wave functions at different energies, E1 and E2. In this paper, we adopt the Takeda and Kübler method for a spin-polarized calculation.

Inside the ν -th MT sphere belonging to the p -th kind of atom, we express the basis function for a given wave vector k_j and a fixed spin component m ($=+1/2$ or $-1/2$) as

$$\Psi_i(k_j, m; r) = \exp[-ik\tau_\nu^p]a_p \sqrt{\frac{k^0 + m_0 c^2}{2k^0}} \sum_\ell \sqrt{4\pi} i^\ell \sum_\mu \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} (B_{\ell\mu}^{\alpha p}(k_j, m)\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r_\nu^p) + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(k_j, m)\psi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(r_\nu^p)) , \quad (2.1)$$

where a_p is the MT radius, k_j the wave vector as $k_j = k + K_j$, k the wave vector in the first Brillouin zone, K_j the reciprocal lattice vector, τ_ν^p the location of ν -th atom, r_ν^p the position vector measured from τ_ν^p , $B_{\ell\mu}^{\alpha p}(k_j, m)$ and $B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(k_j, m)$ the expansion coefficients. The four-component functions, $\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r)$ and $\psi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}(r)$, are the solutions of the spin-polarized coupled Dirac equation (SPCDE)¹⁵⁾ for the two energies, $\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}$ and $\varepsilon_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}$. They are expressed using the large component $g_s^{\ell\mu; \alpha p}(r)$ and small component $f_s^{\ell\mu; \alpha p}(r)$ of the relativistic radial wave functions as

$$\psi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r) = \frac{1}{r} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} g_s^{\ell\mu; \alpha p}(r)\chi_s^{\ell\mu}(\hat{r}) \\ i f_s^{\ell\mu; \alpha p}(r)\chi_{-s}^{\ell+2s; \mu}(\hat{r}) \end{pmatrix} , \quad (2.2)$$

where $\chi_s^{\ell\mu}(\hat{r})$ is the normalized spin-angular function.

As a choice, we use the idea of the Wigner-Size rule to determine the fixed energies $\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}$ and $\varepsilon_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p}$.¹²⁻¹⁴⁾ Introducing the Dirac logarithmic derivative function¹⁰⁾ as

$$D_s^{\ell\mu; \alpha p}(\varepsilon) = a_p \frac{c f_s^{\ell\mu; \alpha p}(a_p; \varepsilon)}{g_s^{\ell\mu; \alpha p}(a_p; \varepsilon)} + 2s(\ell + s + \frac{1}{2}) - 1 , \quad (2.3)$$

we determine the α -labeled energies, $\varepsilon_{\ell\mu}^{1/2p}$ and $\varepsilon_{\ell\mu}^{-1/2p}$, at the bonding state energy for the diatomic

molecule by the condition of $D_{\alpha}^{\ell\mu;\alpha p}(\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p}) = 0$:

$$\begin{cases} cf_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{\frac{1}{2}p}) + \frac{\ell}{a_p} g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{\frac{1}{2}p}) = 0 & s = 1/2, \\ cf_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}p}) - \frac{\ell+1}{a_p} g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}p}) = 0 & s = -1/2. \end{cases} \quad (2.4)$$

The other $\bar{\alpha}$ -labeled energies, $\varepsilon_{\ell\mu}^{1/2p}$ and $\varepsilon_{\ell\mu}^{-1/2p}$, are determined at the anti-bonding state energy for the diatomic molecule by the condition of $D_{\alpha}^{\ell\mu;\bar{\alpha}p}(\varepsilon_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}p}) = -\infty$:

$$\begin{cases} g_{\frac{1}{2}}^{\ell\mu;\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{\frac{1}{2}p}) = 0 & s=1/2, \\ g_{-\frac{1}{2}}^{\ell\mu;-\frac{1}{2}p}(a_p; \varepsilon_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}p}) = 0 & s=-1/2. \end{cases} \quad (2.5)$$

Next we obtain an expression of the energy-independent matrix elements of the eigenvalue equation for the RSPLAPW method. The eigenfunction is expanded as

$$\Phi(k, r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_j \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} U(k_j, m) \Psi(k_j, m; r) . \quad (2.6)$$

The coefficients $U(k_j, m)$ is determined by the variational principle:

$$\delta \int_{\Omega} dr \Phi^{\dagger}(k, r) (\hat{H} - E(k)) \Phi(k, r) = 0 . \quad (2.7)$$

So, the coefficients $U(k_j, m)$ and the eigenvalues $E(k)$ are obtained by solving the following linear eigenvalue equation,

$$\sum_j \sum_n [H_{ij}^{mn} - E(k) O_{ij}^{mn}] U(k_j, n) = 0 , \quad (2.8)$$

with the Hamiltonian matrix elements,

$$H_{ij}^{mn} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr \Psi^{\dagger}(k_i, m, r) \hat{H} \Psi(k_j, n, r) , \quad (2.9)$$

and the overlap matrix elements,

$$O_{ij}^{mn} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr \Psi^{\dagger}(k_i, m, r) \Psi(k_j, n, r) . \quad (2.10)$$

The explicit expressions of the matrix elements H_{ij}^{mn} and O_{ij}^{mn} are given in Appendix. Note that the forms of these matrix elements are different from that of the ref.11. In this method the eigenvalue problem becomes symmetric and simple.

2. 2. 3 Theoretical Results

UGe_2 has a c-base-centered orthorhombic crystal structure with two formula units in the primitive cell, as shown in Fig. 1. Table I lists the experimental data for the crystal parameters used in this calculation. In this structure, the number of Ge atoms around the U atom is 8. In the ZrSi_2 structure, which has been used as the crystal structure of UGe_2 in the previous calculation ref.7 the space group is Cmcm and the number of Si atoms around the Zr atom is 6.

The MT radius is determined as the maximum value, unless the MT spheres overlap each other. The Ge MT radius is given by the half of the nearest Ge-Ge distance, i.e. $R_{\text{Ge}} = \sqrt{a^2/4 + (1 - 4y_1)^2 b^2} = 2.50725$ (a.u.) and the U MT radius is given by $R_{\text{U}} = \sqrt{a^2/4 + y_2^2 b^2} - R_{\text{Ge}} = 3.01485$ (a.u.). Valence electron configurations are $5f^3$, $6d^1$ and $7s^2$ for the U atom, and $4s^2$ and $4p^2$ for the Ge atom. In the self-consistent calculations, the $6p$ closed-shell electrons of the U atom and the $3d$ closed-shell electrons of the Ge atom are also treated as valence electrons.

The eigenfunction is expanded with the spherical harmonics up to $\ell_{\max}=6$ inside the MT sphere, and with about 500 relativistic plane wave functions. For the local spin-polarized exchange-correlation potential, the analytic form of von Barth and Hedin is used.²⁴⁾

During each self-consistent iterative cycle, the new charge and spin densities are calculated by 6 k sampling points. After the convergence of the self-consistent calculations, the eigenenergies are calculated at 693 k points in the irreducible Brillouin zone. In order to evaluate the DOS and the Fermi surface, eigenenergies thus calculated are further interpolated in the k space. The DOS is calculated by the aid of the tetrahedron method.^{17, 18)} Perspective pictures of the Fermi surfaces are drawn by use of Yanase's "TPERSP" code.

Figure 2 shows the energy band structure for ferromagnetic UGe₂ along the symmetry lines in the first Brillouin zone. The total DOS and the partial DOS projected into the angular-momenta at the U and Ge sites are drawn in Fig. 3. The Fermi energy E_F is shown by a dashed line at 0.4866 Ry. The energy is measured from the interstitial constant potential. The U ($6p$) and Ge ($4s, 3d$) valence bands are located at lower energies out of the Figure: the Ge ($3d$) bands are around -1.48 and -1.44 Ry, and the U ($6p$) bands, split by the spin-orbit interaction, are around -1.40 and -0.75 Ry. The Ge ($4s$) bands are located between -0.4 and 0.1 Ry with a large band width.

The U ($5f, 6d$) and Ge ($4p$) bands are hybridized near the Fermi level in Fig. 3. The U ($6d$) and Ge ($4p$) bands are very much dispersive, and the spin-orbit splittings for those states, therefore, make no particular structures in the DOS. The role of the spin-orbit splitting for the U ($5f$) states is crucial near the Fermi energy. The peaks of the DOS for the $5f_{5/2}$ and $5f_{7/2}$ states are separated by about 0.1 Ry. The local maximum of the DOS exists at E_F , and the bands around E_F are made mainly from the U ($5f_{5/2}$) states.

From the total DOS at E_F , the theoretical electronic specific heat coefficient, γ_{band} , is estimated as 22.4 mJ/mol K². The experimental value γ_{exp} was measured as 35 mJ/mol K².⁶⁾ Therefore, the enhancement parameter defined by $\lambda = \gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{band}} - 1$ is given by 0.56.

The DOS for the up-spin states, $N_{\uparrow}(\varepsilon)$, and for the down-spin states, $N_{\downarrow}(\varepsilon)$, can be obtained by the relationships of $N_{\uparrow}(\varepsilon) = (N(\varepsilon) + M(\varepsilon))/2$ and $N_{\downarrow}(\varepsilon) = (N(\varepsilon) - M(\varepsilon))/2$ in the fully-relativistic spin-polarized scheme, where $N(\varepsilon)$ and $M(\varepsilon)$ are the DOS of the charge and the spin-polarization, respectively. Figure 4 shows the up-spin and down-spin DOS projected into the angular-momenta at the U and Ge sites. As for U ($5f$) states, the down-spin DOS has a peak near the E_F , while

a peak of the up-spin DOS appears at the 0.1Ry higher energy. The up-spin $5f$ states are almost unoccupied.

Inside the U MT sphere, the spin magnetic moment μ_S and the orbital magnetic moment μ_L are calculated as $\mu_S = 1.74 \mu_B$ and $\mu_L = 2.16 \mu_B$, respectively. Since those directions are opposite, the total magnetic moment is $0.42 \mu_B$ inside the U MT sphere. In spite of the quite large spin and orbital momenta, the opposite signs lead to a small total magnetic moment. The total magnetic moment almost corresponds to the magnetization per U of the whole crystal because the f electron is almost localized inside the MT sphere and the crystal has no other states responsible for the magnetism. The value of $0.42 \mu_B$ may be compared with the experimental magnetization of $1.43 \mu_B/U$.¹⁾ The calculated total magnetic moment is smaller than the experimental value.

Figure 5 shows the energy band structure in the vicinity of E_F . Four bands cross the Fermi level, which are the 79th, 80th, 81st and 82nd bands. Figures 6 and 7 show the hole sheets of the 79th and 80th bands centered at the T point, respectively. The 79th band makes closed hole sheets. The hole sheet from the 80th band is connected along the a - and b -axes, thereby producing the open orbits along the a - and b -axes. Figures 8 and 9 show the electron sheets of the 81st and 82nd bands centered at the S point, respectively. These electron sheets cause open orbits along the b -axis. These directions of open orbits are consistent with the transverse magnetoresistance measurement.⁴⁾ Take notice that from the magnetoresistance-saturation results of figs. 1(b) and 3(b) in ref.4, they concluded that the open orbits are formed along the a - and b -axes.²⁸⁾

From the information of Fermi surfaces, we analyze the observed angular dependence of dHvA frequencies and cyclotron effective masses. The dHvA frequency F is proportional to the cross section A of the Fermi surface in the direction of the normal to the magnetic field, i.e., $F = (c\hbar/2\pi e)A$. For UGe₂, it leads to the relation $F(\text{Oe}) = 2.57337 \times 10^8 A$, where the unit of A is $(2\pi/a)^2 (= 0.68787 \text{ a.u.})$. In Fig. 10, the dHvA frequencies are plotted as a function of the magnetic field direction. Theoretical frequencies are shown by solid lines with alphabetic letters, to which corresponding orbits are shown in Figs. 6-9. Experimental frequencies are shown by open circles.⁵⁾ In Fig. 10, the main dHvA frequency branches around the b -axis originate from the orbits b and c on the 81st electron sheet. The cyclotron effective masses of the branches b and c are calculated as $13.5m_0$ and $19.6m_0$. The measured effective masses corresponding to the branches b and c are $14.3m_0$ and $24.5m_0$. In ref.7, the cyclotron effective mass is calculated as $18.8m_0$ in the b -direction. The main dHvA frequencies are well explained by the RSPLAPW or RLAPW method⁷⁾ based the LSDA for UGe₂. But smaller frequencies are not accurate enough to give a detailed correspondence between the theoretical and the experimental frequencies.

2. 2. 4 Discussions

The relativistic band structure for ferromagnetic UGe₂ have been calculated by the Takeda-Kübler-type RSPLAPW method based on the itinerant-electron model for the $5f$ electrons. The

characteristic properties of the heavy-electron system such as the large cyclotron effective masses and the large electronic specific heat coefficient γ_{band} are obtained. Specially, by the spin-orbital interaction, the $5f$ states of U are split into $5f_{5/2}$ and $5f_{7/2}$ states and the DOS of the former state making the local maximum at E_F becomes to the origin of the large γ_{band} .

We have obtained the Fermi surfaces. The obtained open orbit directions are agreement with the magnetoresistance results. We have explained a part of the experimental dHvA frequency branches and cyclotron effective masses in terms of the Fermi surfaces. However, the Fermi surfaces are not accurate enough to explain all the experimental dHvA frequencies. This discrepancy is closely related to the failure in the quantitative estimation of the magnetization.

The U site has the large orbital and spin moments. Since the directions are opposite, the obtained total magnetic moment takes a small value, which is smaller than the experimental value. This theoretical result is qualitatively correct. The cancellation between the orbital magnetic moment and the spin magnetic moment is an important feature of U compounds in general. But we suspect that the orbital magnetic moment may not be calculated quantitatively in this LDA calculation. For other magnetic uranium compounds such as monochalcogenides US, USe and UTe, the LSDA calculations produce small total magnetic moments.^{11, 25-27)} Our relativistic band theory based on the LSDA probably underestimates the orbital moment. The orbital moment is very sensitive to the degree of the localization of the f states. Since the LDA calculation tends to delocalize the electronic states, the orbital moment is underestimated and the magnetization is thus underestimated.

As for the paramagnetic uranium compounds UC,²⁹⁾ UB₁₂,³⁰⁾ and UB₂,³¹⁾ the Fermi surface calculated by the RSAPW method or fully-relativistic LAPW method within the LDA have given good agreement with the observed dHvA frequency branches. The appearance of the spin magnetic moment complicates the ground state. For improving the LSDA ground state in the magnetic system, it might be necessary to add an orbital-dependent correction, for example, via an additional effect due to the orbital polarization,³²⁾ or through an LDA+U approach³³⁾ taking into account the orbital dependent potential. The better treatment of the orbital moment is a main issue for further progress in the magnetic f electron system.

Acknowledgment

This work was supported by the JNC Cooperative Research Scheme on the Nuclear Fuel Cycle.

Appendix: Explicit Expression of Matrix Elements

As the explicit expression of H_{ij}^{mn} , we have the following form:

$$H_{ij}^{mn} = (k_i \cdot k_j) \delta_{ij} - \frac{k_i^2 + k_j^2}{2} \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p + (V_0 + 2mB_0)(\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij}^p C_{ij}^p) \delta_{mn} + \sum_{p=1}^{n_a} \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p H_{ij}^p(m, n), \quad (\text{A.1})$$

where

$$H_{ij}^p(m, n) = \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\beta=\pm\frac{1}{2}} [B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}; p} \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}; p} \\ + B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta}; p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta}; p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta; p} \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta; p}] , \quad (\text{A-2})$$

and

$$E_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} = \frac{\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p} + \varepsilon_{\ell\mu}^{\beta p}}{2} , \quad (\text{A-3})$$

$$S_{ij}^p = \sum_{\nu=1}^{n_p} \exp[i k_{ij} \cdot \tau_{\nu}^p] , \quad (\text{A-4})$$

$$C_{ij}^p = \frac{4\pi a_p^2 j_1(k_{ij} a_p)}{\Omega} , \quad (\text{A-5})$$

$$\xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} = \int_0^{a_p} dr [\phi_{\ell\mu}^{\alpha p}(r)]^t \phi_{\ell\mu}^{\beta p}(r) . \quad (\text{A-6})$$

Here V_0 is the constant potential and B_0 the magnetic field in the interstitial region, $E_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p}$ denotes the average of two energies, S_{ij}^p the structure constant, $j_1(x)$ the spherical Bessel function of order 1, and $k_{ij} = k_j - k_i$. The coefficient $\xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p}$ is the overlap integral of the radial wave function between α and β concerning with the same state ℓ and μ in the center of the p -th atom. It can be simplified with the Green's theorem as

$$\xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} = \frac{1}{\varepsilon_{\ell\mu}^{\alpha p} - \varepsilon_{\ell\mu}^{\beta p}} \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} (g_s^{\ell\mu; \alpha p}(a_p) c f_s^{\ell\mu; \beta p}(a_p) - c f_s^{\ell\mu; \alpha p}(a_p) g_s^{\ell\mu; \beta p}(a_p)) . \quad (\text{A-7})$$

On the other hand, O_{ij}^{mn} can be expressed by,

$$O_{ij}^{mn} = (\delta_{ij} - \sum_{p=1}^{n_a} S_{ij} C_{ij}^p) \delta_{mn} + \sum_p \frac{4\pi a_p^2}{\Omega} S_{ij}^p O_{ij}^p(m, n) , \quad (\text{A-8})$$

with

$$O_{ij}^p(m, n) = \sum_{\ell} \sum_{\mu} \sum_{\alpha=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\beta=\pm\frac{1}{2}} [B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\beta; p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}; p} \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\bar{\beta}; p} \\ + B_{\ell\mu}^{\alpha p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\bar{\beta} p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta}; p} \xi_{\ell\mu}^{\alpha\bar{\beta}; p} + B_{\ell\mu}^{\bar{\alpha} p\dagger}(k_i, m) B_{\ell\mu}^{\beta p}(k_j, n) E_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta; p} \xi_{\ell\mu}^{\bar{\alpha}\beta; p}] . \quad (\text{A-9})$$

- 1) A. Menovsky, F. R. de Boer, P. H. Frings and J. J. M. Franse: *High Field Magnetism*, ed M. Date (North-Holland Publishing Company, 1983) p.189.
- 2) H. Takahashi, N. Môri, Y. Ônuki and S. W. Yun: Physica B 186-188 (1993) 772.
- 3) G. Oomi, T. Kagayama, K. Nishimura, S. W. Yun, Y. Ônuki: Physica B 206-207 (1995) 515.

- 4) Y. Ōnuki, S. W. Yun, I. Ukon, I. Umehara, K. Satoh, I. Sakamoto, M. Hunt, P. Meeson, P. A. Probst and M. Springford: J. Phys. Soc. Jpn **60** (1991) 2127.
- 5) K. Satoh, S. W. Yun, I. Umehara, Y. Ōnuki, S. Uji, T. Shimizu and H. Aoki: J. Phys. Soc. Jpn **61** (1992) 1827.
- 6) Y. Ōnuki, I. Ukon, S. W. Yun, I. Umehara, K. Satoh, T. Fuku hara, H. Sato, S. Takayanagi, M. Shikama and A. Ochiai: J. Phys. Soc. Jpn **61** (1992) 293.
- 7) H. Yamagami and A. Hasegawa: Physica B **186-188** (1993) 182.
- 8) E. S. Makarov and V. N. Bykov: Sov. Phys. Crystallogr. **4** (1959) 164
- 9) K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Asano, Y. Ōnuki and M. Kohgi: J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 3229.
- 10) O. K. Andersen: Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
- 11) H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn **67** (1998) 3176.
- 12) T. Takeda and Kübler: J. Phys. F: Metal Phys. **9** (1979) 661.
- 13) T. Takeda: J. Phys. F: Metal Phys. **9** (1979) 815.
- 14) M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn **64** (1995) 830.
- 15) M. Rose: *Relativistic Electron Theory* (Addison-Wesley, New York, 1961).
- 16) T. Loucks: *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- 17) O. Jepson and O. K. Andersen: Solid State Commun. **9** (1971) 1763.
- 18) J. Rath and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **11** (1975) 2109.
- 19) D. J. Chadi and M. L. Cohen: Phys. Rev. B **8** (1973) 5747.
- 20) H. J. Monkhost and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- 21) J. D. Pack and H. J. Monkhost: Phys. Rev. B **16** (1977) 1748.
- 22) L. F. Matthesiss and D. R. Hamann: Phys. Rev. B **33** (1986) 823.
- 23) H. Yamagami, A. Mavromaras and J. Kübler: J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 10881.
- 24) U. von Barth and L. Hedin: J. Phys. C: Solid State Phys. **5** (1972) 1629.
- 25) T. Kraft, P. M. Oppeneer, V. N. Antonov and H. Esching: Phys. Rev. B **52** (1995) 3561.
- 26) J. Trygg, J. M. Wills, M. S. S. Brooks, B. Johansson and O. Eriksson: Phys. Rev. B **52** (1995) 2496.
- 27) M. S. S. Brooks: Physica B **130** (1985) 6.
- 28) Note that, in ref.4, the description of the open orbit directions are incorrect.
- 29) A. Hasegawa and H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn **59** (1990) 218.
- 30) H. Yamagami and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn **60** (1991) 987.
- 31) E. Yamamoto, Y. Haga, T. Honma, Y. Inada, D. Aoki, M. Hedo, Y. Yoshida, H. Yamagami, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn **67** (1998) 3171.
- 32) O. Eriksson, M. S. S. Brooks and B. Johansson: Phys. Rev. B **41** (1990) 7311; L. Severin, M. S. S. Brooks and B. Johansson: Phys. Rev. Lett **71** (1993) 3214.
- 33) V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Anderson: Phys. Rev. B **44** (1991) 943; V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **48** (1993) 16929; V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein: J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 767.

Table I. Crystal parameter of UGe_2 used in the calculation.

Crystal Structure	ThGe_2
Space group	Cmmm
Position, U	$(0, \pm y_1, 0)$ $y_1=0.1409$
Ge	$(0, \pm y_2, 0.5), (0, 0, 0.5), (0.5, 0, 0)$ $y_2=0.3076$
Lattice constant, a	7.57572 a.u.
b	28.51389 a.u.
c	7.73843 a.u.

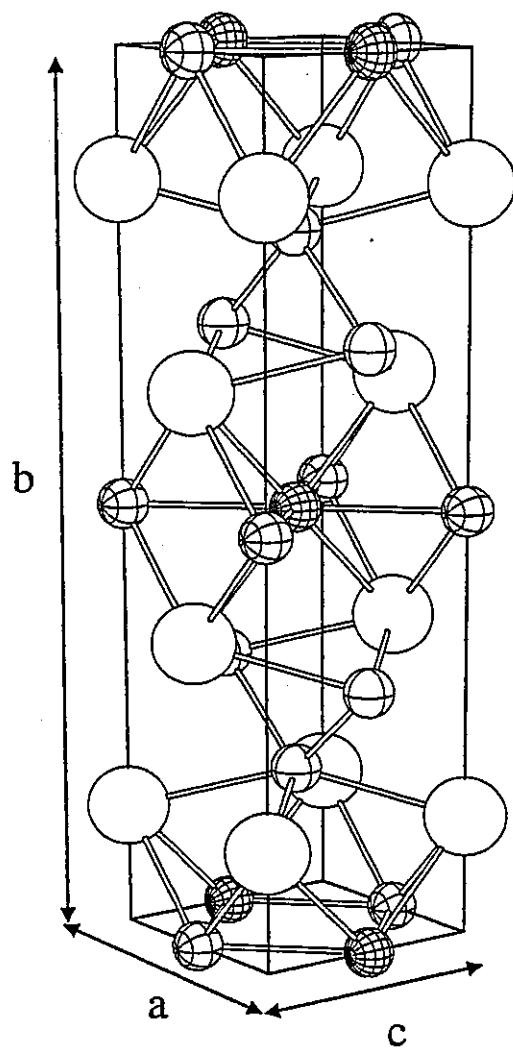


Fig 1. Crystal structure of UGe_2 . Spheres with and without a pattern show the position of the U atoms and the Ge atoms, respectively.

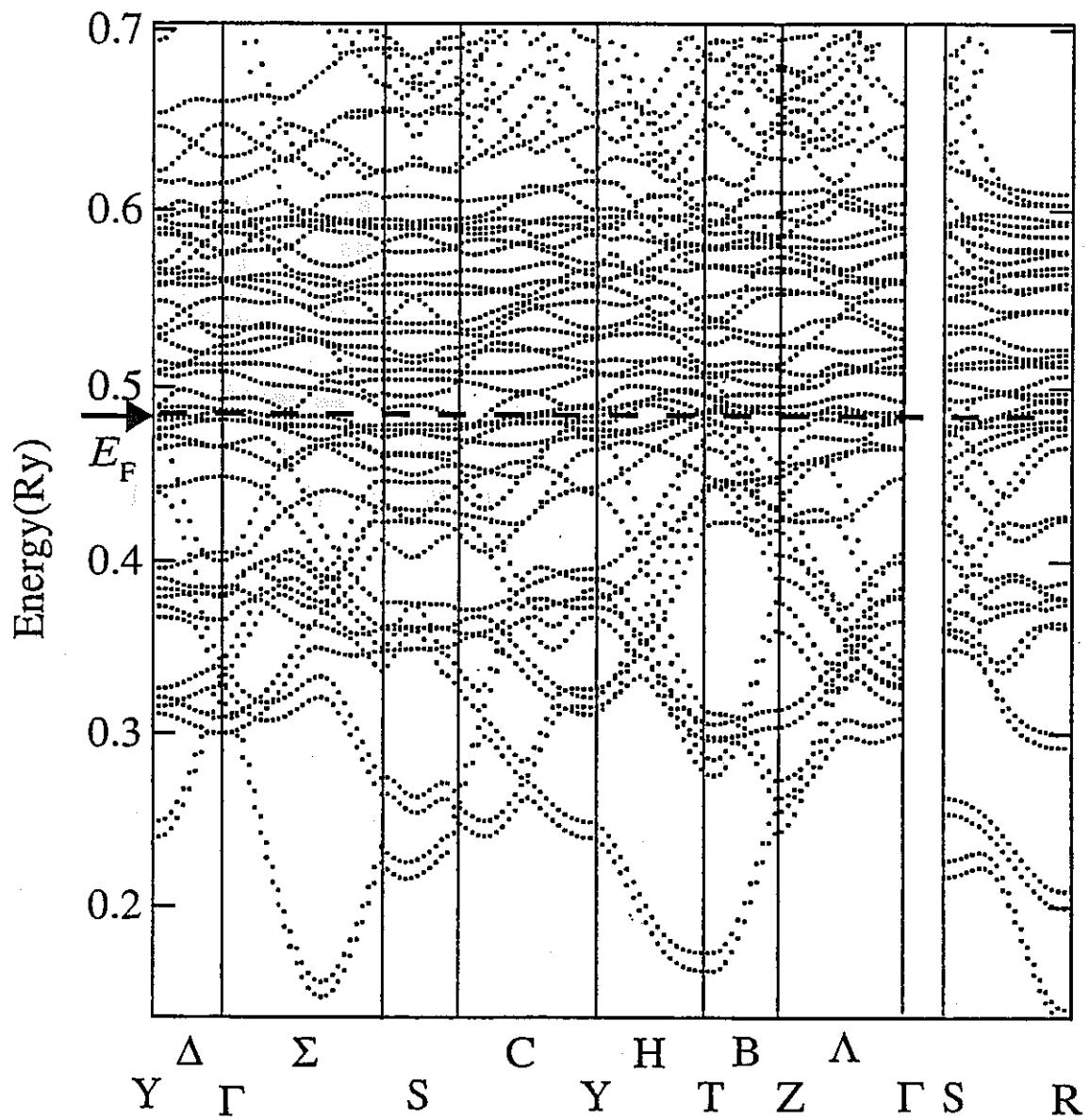
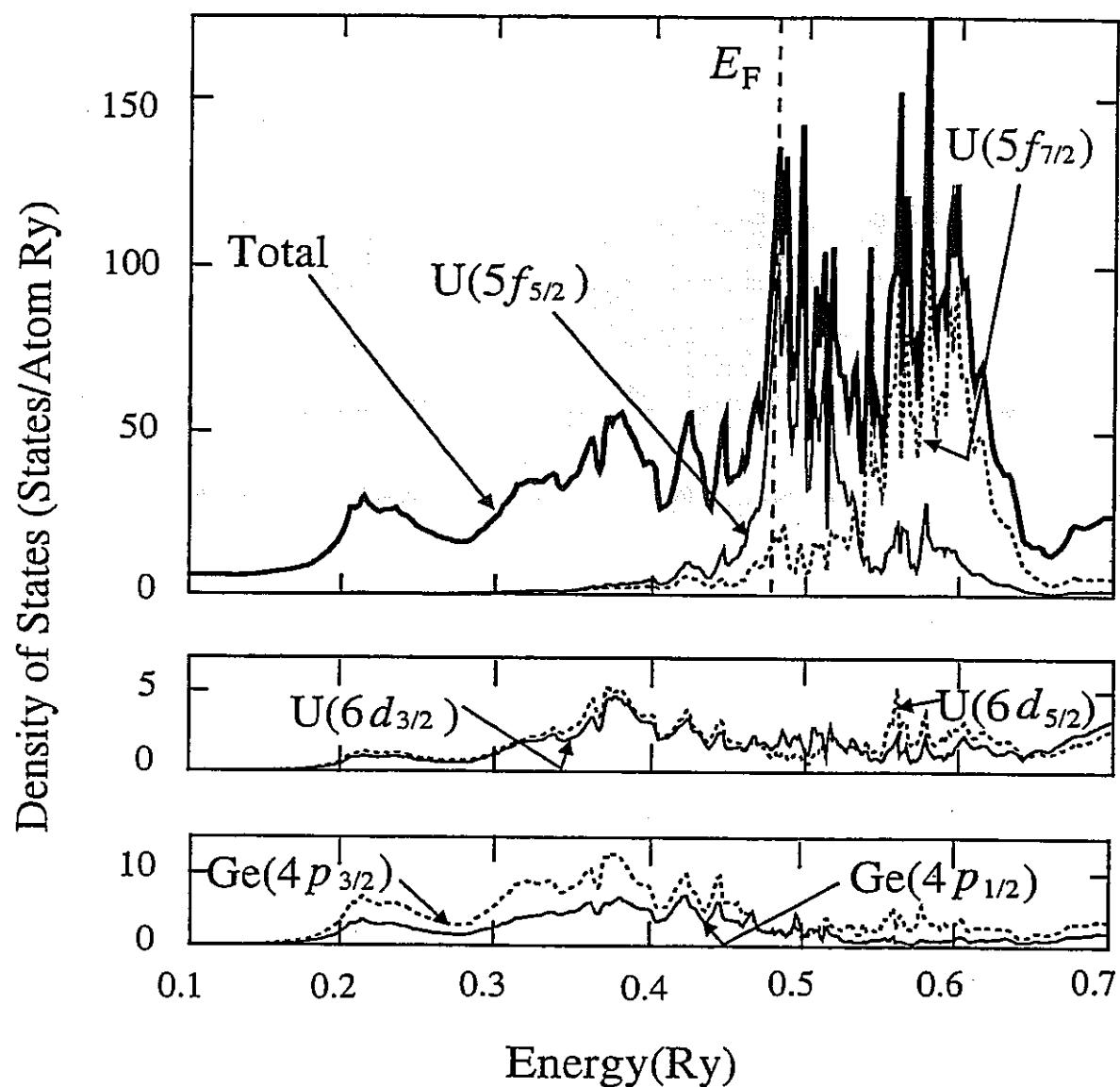


Fig. 2. Energy band structure of UGe_2 .
 E_F shows the Fermi energy.

Fig. 3. Total and projected density of states for UGe_2 .

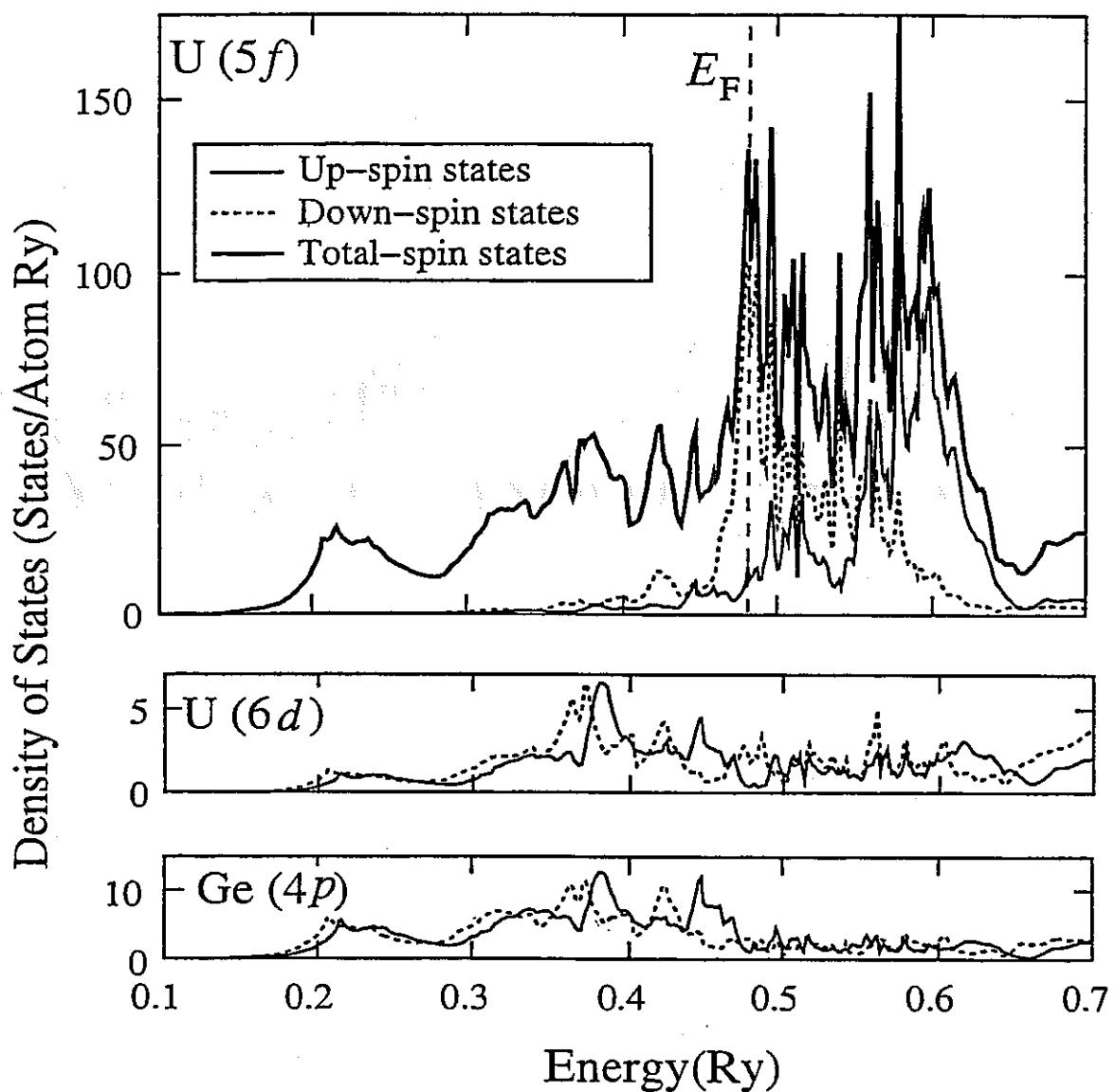


Fig. 4. Density of states for up- and down-spin states.

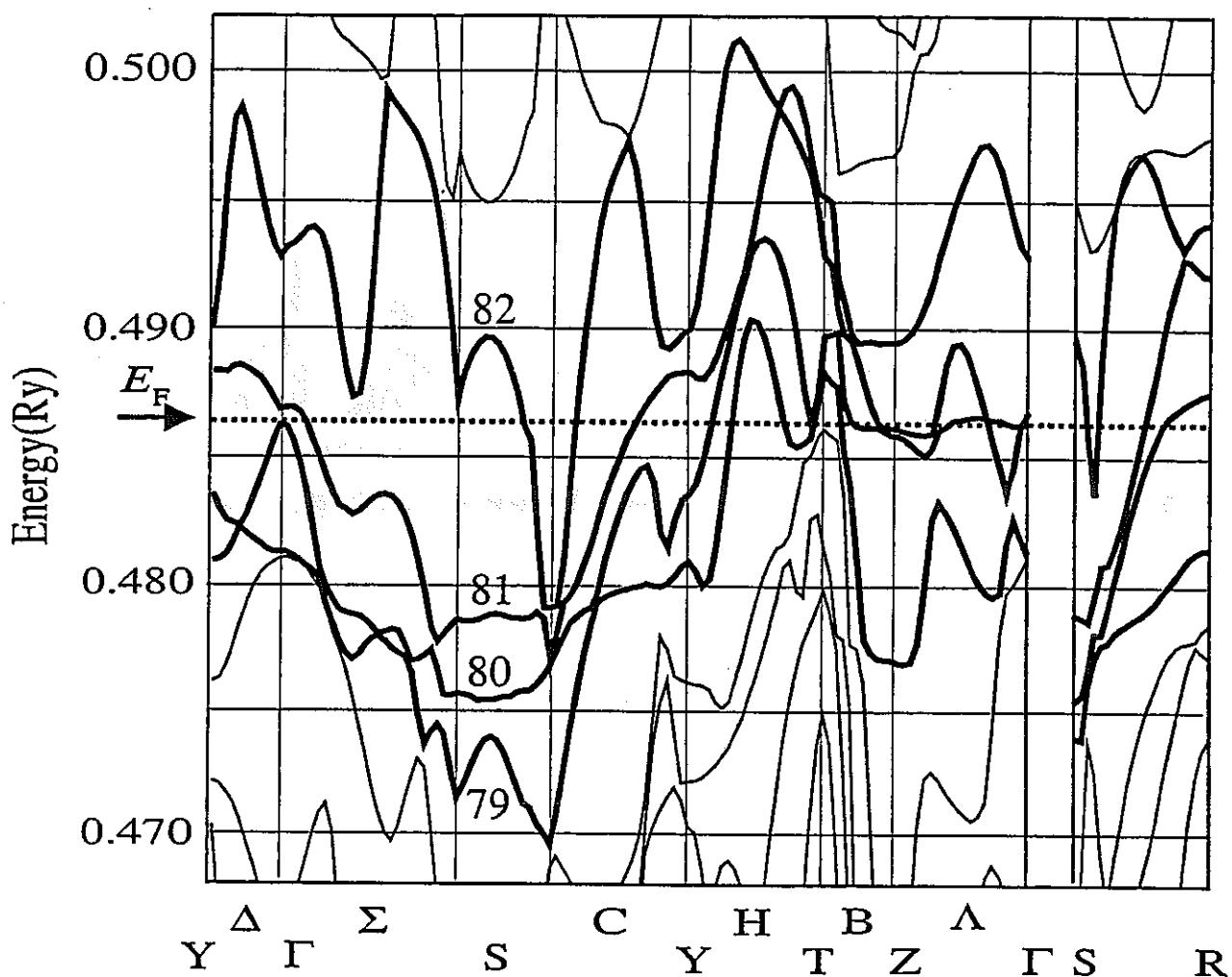


Fig. 5. Energy band structure for UGe_2 in the vicinity of the Fermi energy. The labels 79-82 stand for band number.

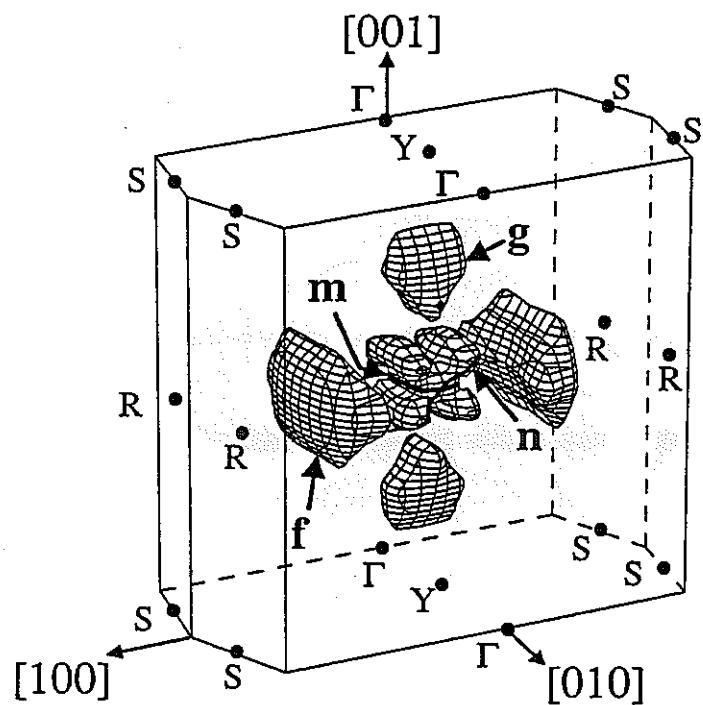


Fig. 6. Hole sheet of the Fermi surface for the 79th band.
The center is set at the T point in the Brillouin zone.

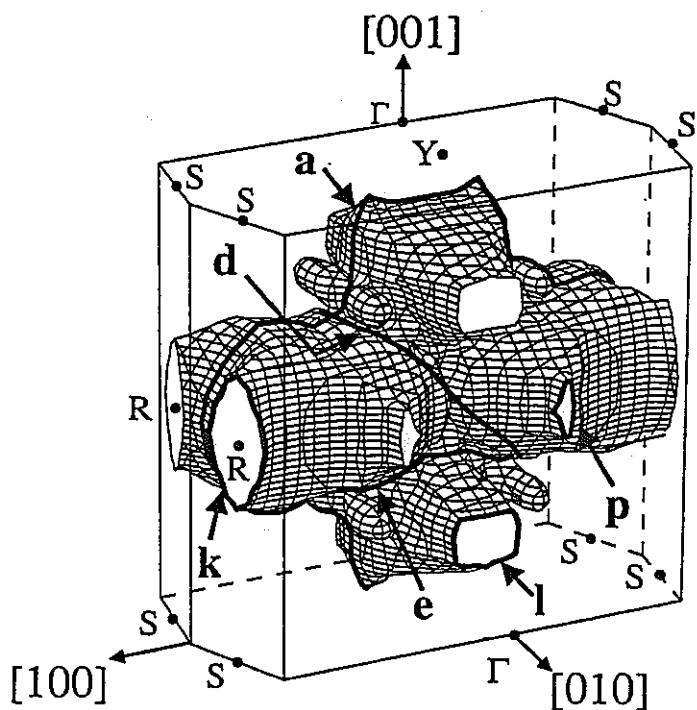


Fig. 7. Hole sheet of the Fermi surface for the 80th band.
The center is set at the T point in the Brillouin zone.

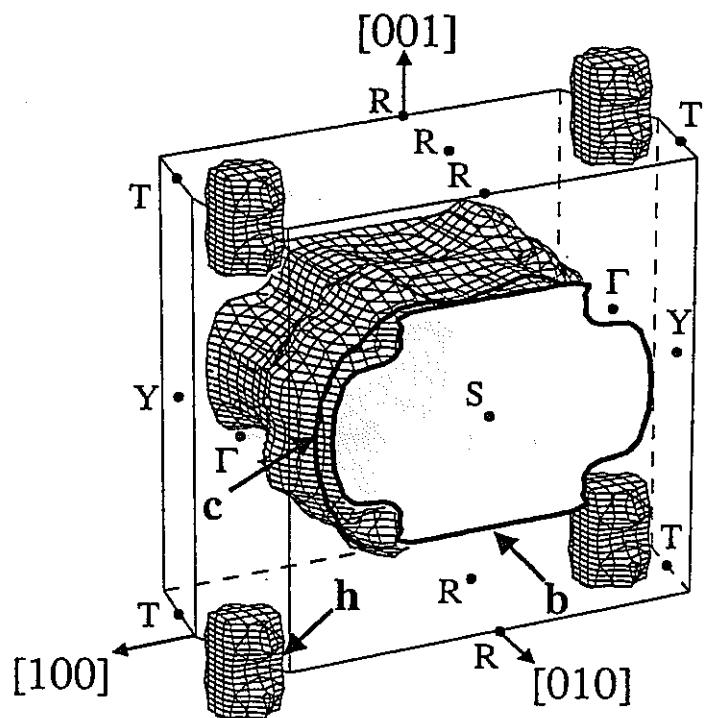


Fig. 8. Electron sheet of the Fermi surface for the 81st band.
The center is set at the S point in the Brillouin zone.

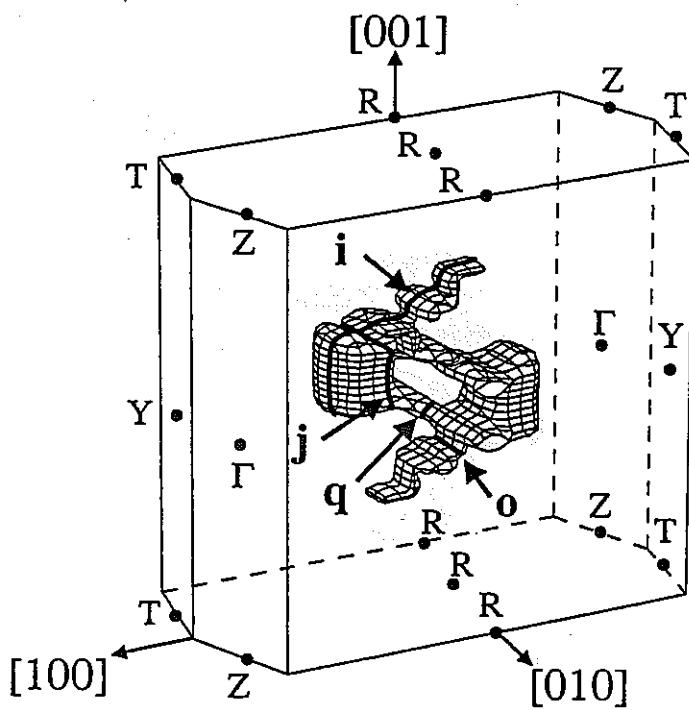


Fig. 9. Electron sheet of the Fermi surface for the 82nd band.
The center is set at the S point in the Brillouin zone.

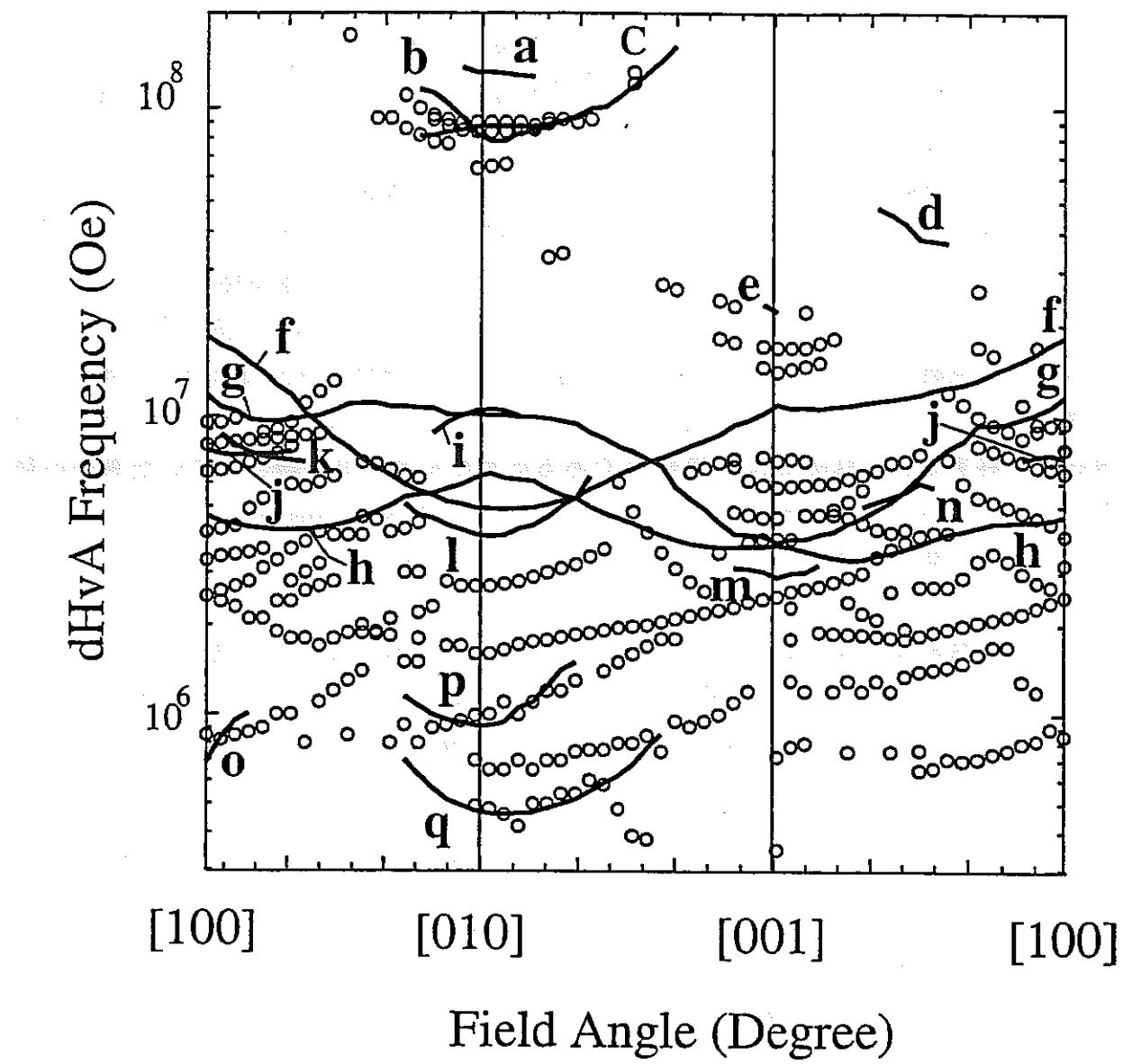


Fig. 10. Theoretical and experimental frequencies of the de Hass-van Alphen effect for UGe_2 as a function of the magnetic field direction.

2.3 核燃料 UO_2 の電子構造

燃料の熱拡散の観点から、 UO_2 の熱伝導率のデータ整備は非常に重要である。これまで核燃料サイクル開発機構をはじめ多くの核施設では、試験により多くのデータを蓄積してきた。しかし、データの解析には、試験結果を再現するような試行錯誤的な計算式を当てはめるだけに止まり、現象の理解に目を向けることは少なかった。その為、統一的にデータを整理し、新しい核燃料へ応用することができなかつた。よつて、本研究では、物質の微視的法則から出発して、計算科学により現象解析を行つた。

熱伝導率の温度依存性を調べると、低温から特性温度 $T_0=1700^\circ\text{C}$ 当たりまで、温度の上昇と伴に $1/T$ のべき乗で減少する。これは、ウランと酸素からなる格子（フォノン）が熱の伝わり手となるために、温度上昇により格子が振動して熱の伝達を妨げるためである。この現象のメカニズムは、イオン状態によるものでウランと酸素の内部構造には無関係である[1]。一方、特性温度 $T_0=1700^\circ\text{C}$ から温度の上昇と伴に熱伝導率は指數関数的に上昇する。これは UO_2 が絶縁体であるためにイオンに束縛されていた電子が熱エネルギーを得て、運動をし始めるためで、ウランと酸素の内部電子構造による[1]。そこで、電子構造を調べるバンド計算法により反強磁性絶縁体 UO_2 の電子構造を調べた。

ウラン元素を含む原子番号の大きなアクチニド系化合物では、電子運動が光速に近くなるために計算には相対論的效果を入れることが必要である。しかし、これまでの UO_2 のバンド計算は、相対論的效果であるスピン・軌道相互作用を無視した計算のみで、アクチニド化合物で重要なこの相互作用を取り入れた計算は行われていない[2-6]。そこで、本研究では、5f 電子を正確に取り扱うディラック方程式を用いた相対論的スピン分極密度汎関数法により、この相互作用を完全に取り入れた計算を行つた。

微視的実験から以下のことが分かっている：結晶構造は萤石 (CaF_2) 型の面心立方構造[7]をもち格子間距離 $A=5.470\text{\AA}$ である。バンドギャップ $\Delta E=1.8\text{eV}$ [8] をもつ絶縁体である。 $T_N=30.8\text{ K}$ で反強磁性状態へ1次相転移する[9]。ウランサイトの磁気モーメントは $1.74\ \mu_B$ である[9]。中性子線回折による磁気構造解析から、ウラン原子の磁気の方向としては、これまで[10]と考えられてきていたが、最近の研究では3-k構造と結論付けられた[10]。自由イオン $\text{U}^{4+}(5f^2)$ の基底状態は ${}^3\text{H}_4$ で9重に縮退 ($2J+1=9$) しているが、 UO_2 結晶中では、ウランの周りの8配位の酸素による立方結晶場で分裂し、基底状態が3重縮重の Γ_5 になる[11]。

微視的実験結果をもとに、微視的条件を設定し相対論的バンド計算を行つた。以下に得られた結果を示す。ここでは、磁気構造が非常に複雑であるため、簡単化して Type 1 の磁気構造とした（図1）。

最初にテスト計算として非磁性体で計算を行い、バンド構造と状態密度を得ることができた（図2）。 O_{2p} バンド（6本）よりかなり高いエネルギーの所に U_{5f} バンド（7本）がある。電子軌道ごとの状態密度から、電子軌道の混成がほとんど無いことがわかつた。

さらに、 O_{2p} バンドと U_{5f} バンドを詳しく調べた（図 3-1）。 U_{5f} バンドの下から 1 本目と 2 本目のバンドがエネルギー的に分離し、電子が詰まる最高エネルギー値（=フェルミエネルギー： E_F ）がこの間にくれば絶縁体となり状態密度はゼロとなる。状態密度（DOS）の解析から分かるように、1 本目のバンドの近傍で状態密度が極小をとり、絶縁体構造に近い結果を得ることができた（図 3-2）。

次に Type 1 の反強磁性構造に対し計算を行い、バンド構造を得ることができた。フェルミエネルギーの近くを調べると U_{5f} バンドの下から 2 本目のバンドと 3 本目のバンドがエネルギー的に一部だけ重り、非磁性体と同様に、絶縁体構造に近い結果が得られた（図 4-1、4-2）。バンド構造を非磁性と反強磁性とを比べると U_{5f} の構造みが大きく変化しており、の磁性 5 f 電子の効果が重要であることが分かった（図 5）。

また、従来の方法では評価することができない、スピン・軌道相互作用の効果を評価することができた。軌道角運動量（L）とスピン（ $s=\pm 1/2$ ）の相互作用により、全軌道角運動量は $L \pm 1/2$ に分裂する。この効果を見るために、 O_{2p} と U_{5f} の軌道を全軌道角運動量で分けて状態密度を求めた（図 6）。図 6 から、スピン・軌道相互作用は非常に大きなことが分かり、絶縁体構造に近くなった理由は、 $U_{5f(5/7)}$ 軌道がフェルミエネルギーに状態密度をもたないことが原因と分かった。

磁気モーメントは、実験値、 $1.74 \mu_B$ に対し、計算では $1.34 \mu_B$ となった。この原因を調べるために全軌道角運動量ごとに上向きスピンと下向きスピンの状態密度を調べた（図 7）。その結果、 U_{5f} 軌道の電子の上向きと下向きのスピン密度が異なることが原因であることが分かった。主な軌道における電子占有数は、 $O_{1s}=1.9$ 、 $O_{2p}=5.2$ 、 $U_{2p}=5.2$ 、 $U_{5f}=2.3$ 個であり、ウランの 5f 電子はほぼ 2 個であることが分かった。

以上のように、相対論的スピン分極密度汎関数法に基づいた UO_2 の電子構造解析をすることができた。磁性 5 f 電子が電子構造には非常に重要であることが確認された。現在の計算法ではスピンギャップは現れていない。非相対論的 d 電子系でスピンギャップの系に対し成功を収めている LDA+U 近似 [14] を、相対論的 5f 電子系に導入することにより、スピンギャップが現れ更に詳しい情報が得られると考えられる。

- [1] J.M.Ziman: *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1962).
- [2] A. J. Arko, D. D. Boring, A. M. Boring, W. P. Ellis and L.E. Cox:
J. lesscommon Metals 122 (1986) 95.
- [3] P. J. Kelly and M. S. S. Brooks:
J. chem. Soc., Faraday Trans. II 83 (1987) 1189.
- [4] G. L. Goodman: *J. Alloys Compounds* 181 (1992) 33.
- [5] T. Petit, B. Morel, C. Lemaignan, A. Pasturel, and B. Bigot:
Phil. Mag. B 73 (1996) 893.

- [6] S. L. Dudarev, D. N. Manh and A. P. Sutton: Phil. Mag. B 75 (1997) 613.
- [7] 岩波 理化学事典 第5版
- [8] J. Schoenes J. chem. Soc. ,Faraday Trans. II 83 (1987) 1205.
- [9] J. JR. Faber and G. H. Lander Phys. Rev. B 14 (1976) 1151.
- [10] R. Caciuffo, G. Amoretti, P. Santini G. H. Lander, J.Kulda, P. de V. Du Plessis: Phys. Rev. B 59 (1999) 13892.
- [11] K. Ikushima, H. Yasuoka, S. Tsutsui, M. Saeki S. Nasu, and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn 67 (1997) 65 .
- [12] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen Phys. Rev. B 44 (1991) 943.

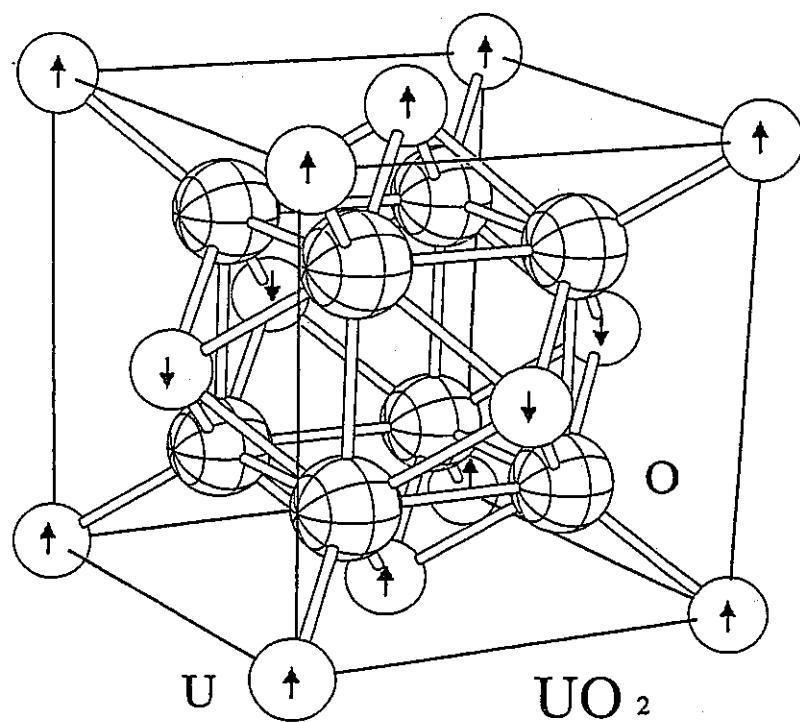


図1 蛍石構造とウランのスピンの向き

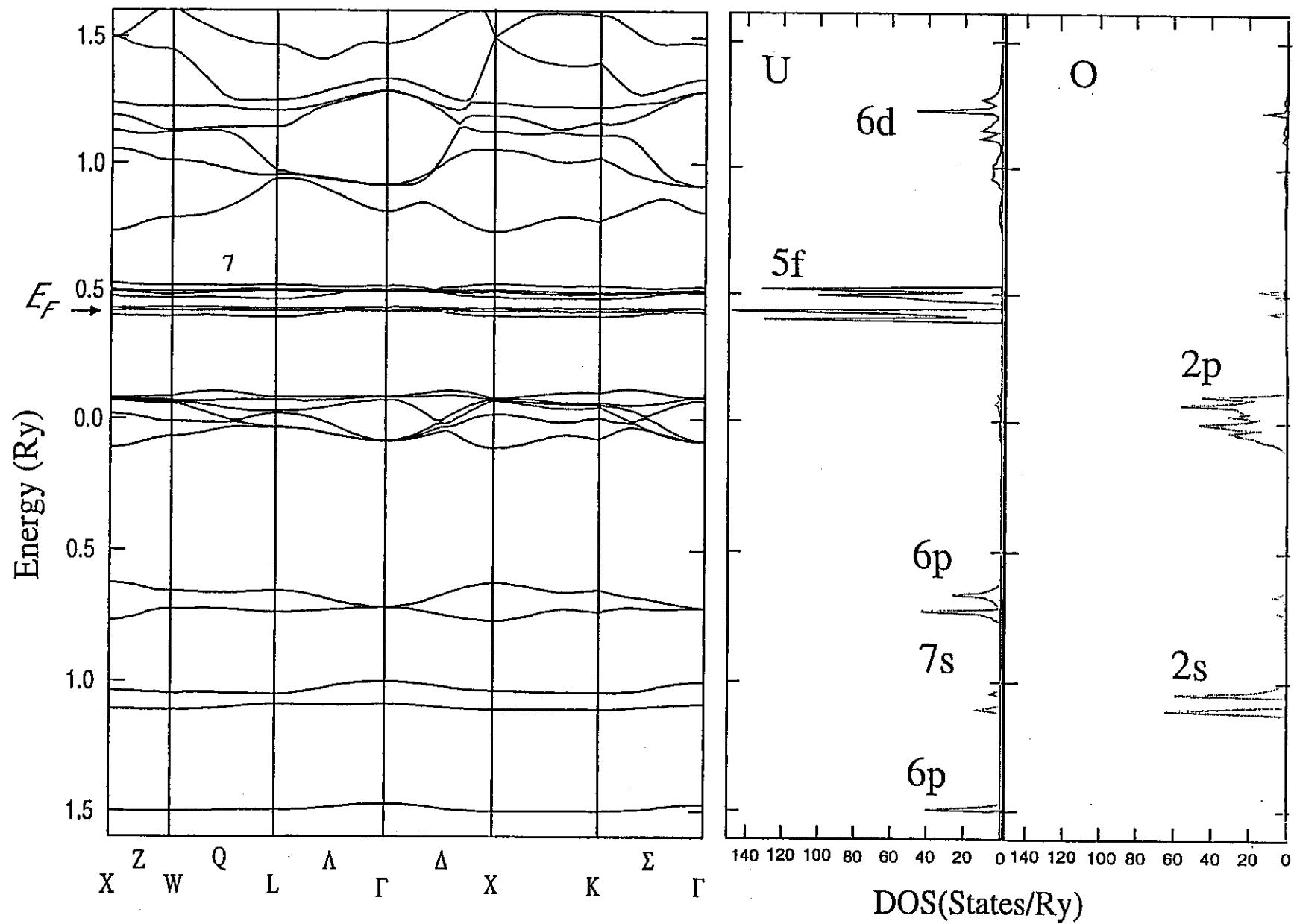


図2 非磁性体バンド計算によるバンド構造と状態密度

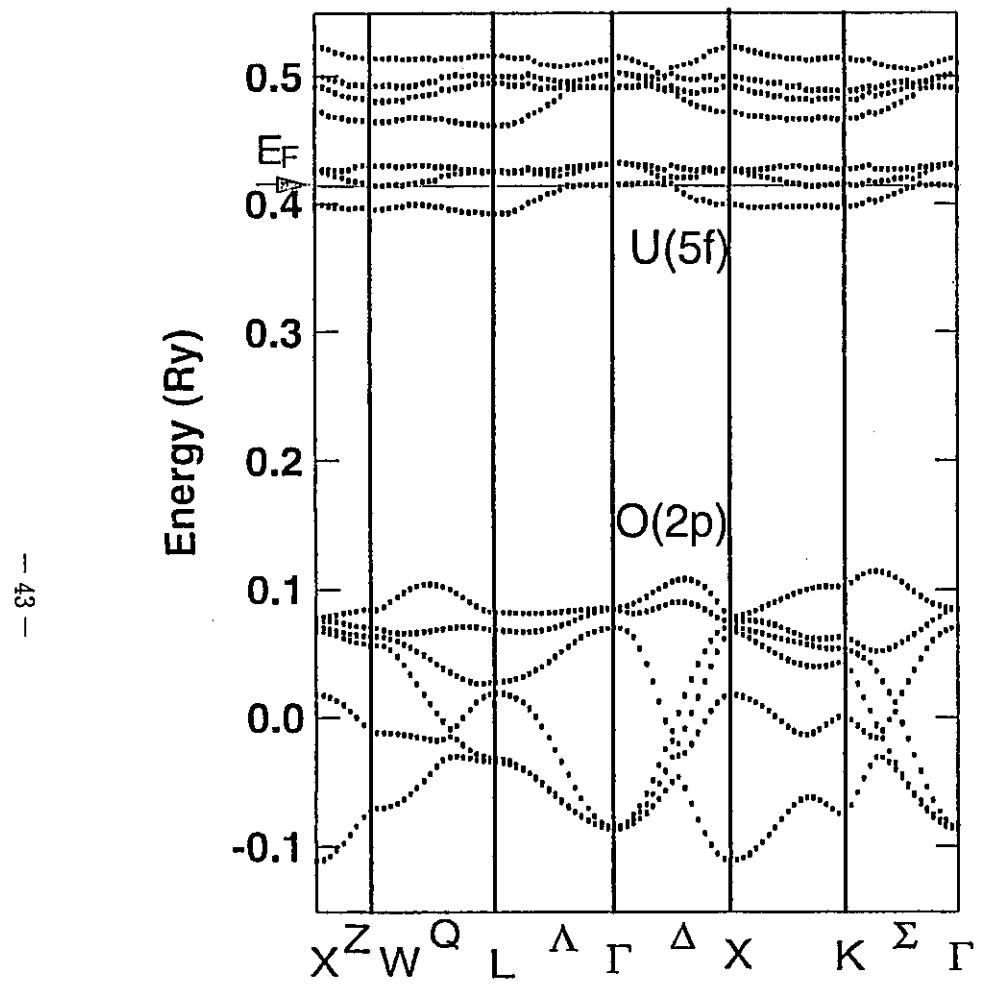


図 3-1 $U(5f)$ と $O(2p)$ の
非磁性バンド構造の詳細

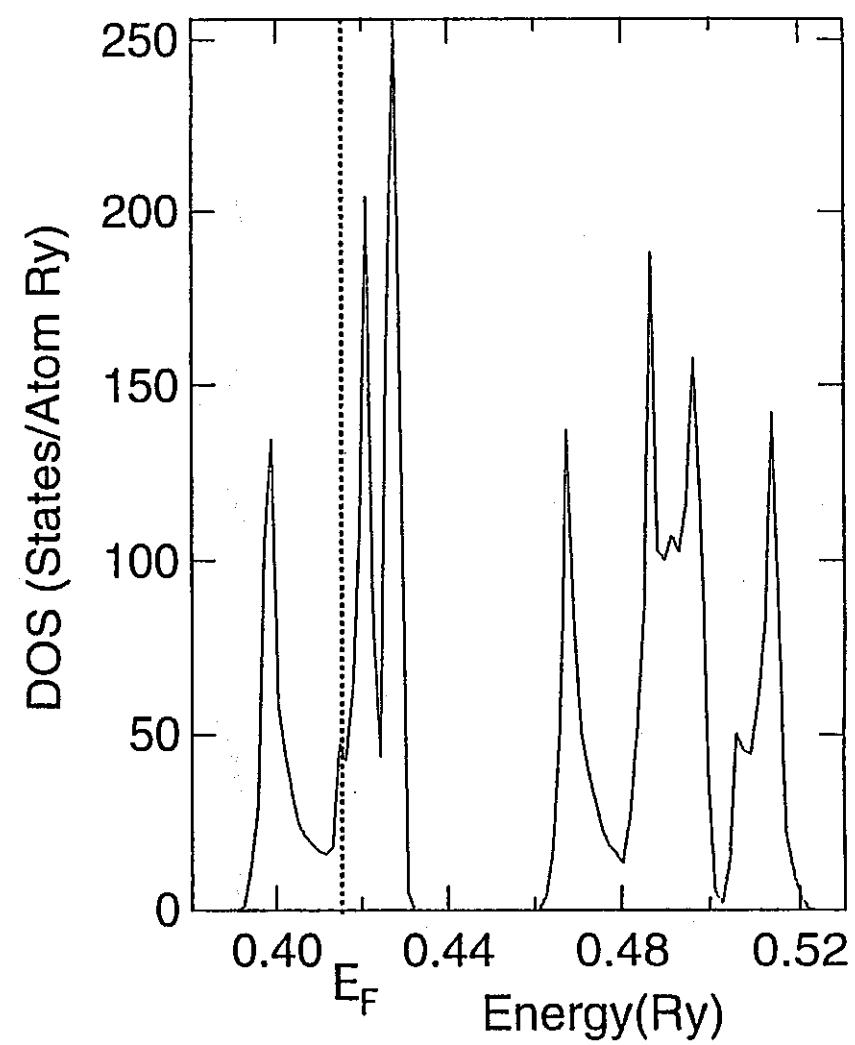


図 3-2 $U(5f)$ の
非磁性状態密度の詳細

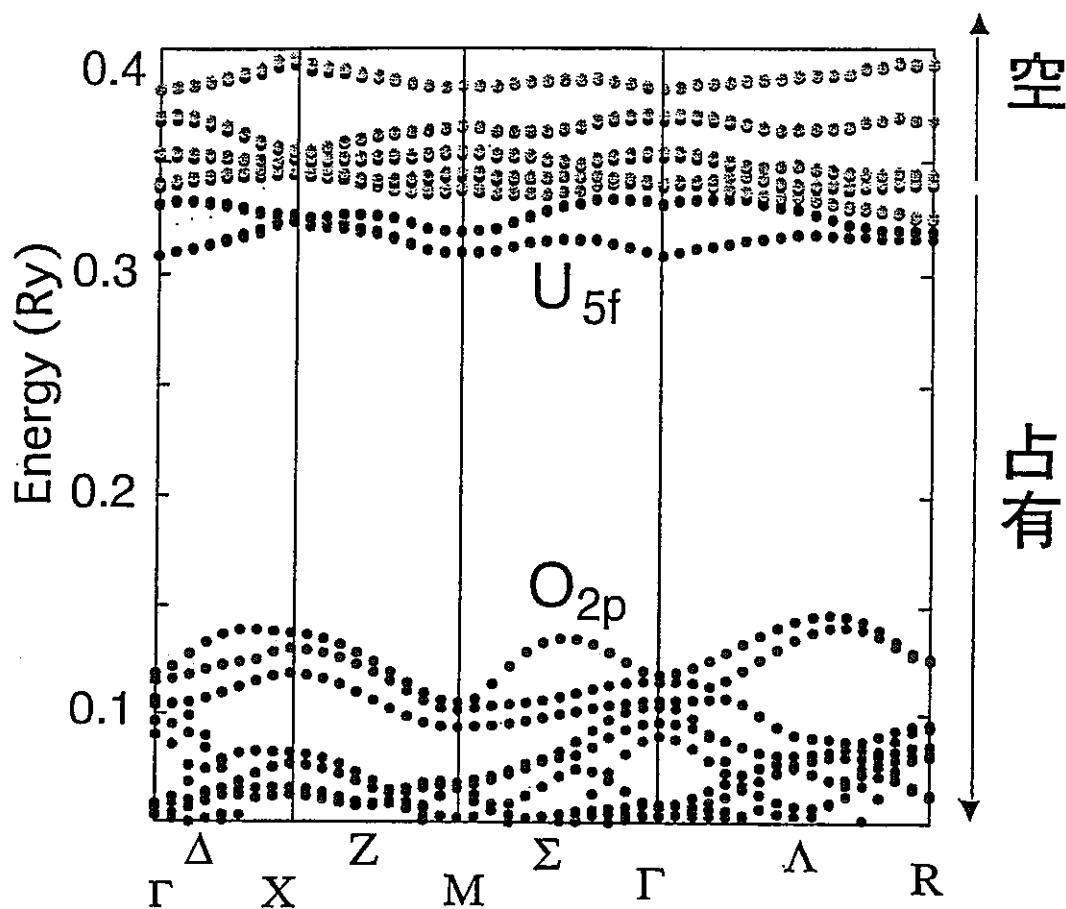


図 4-1 反強磁性バンド構造

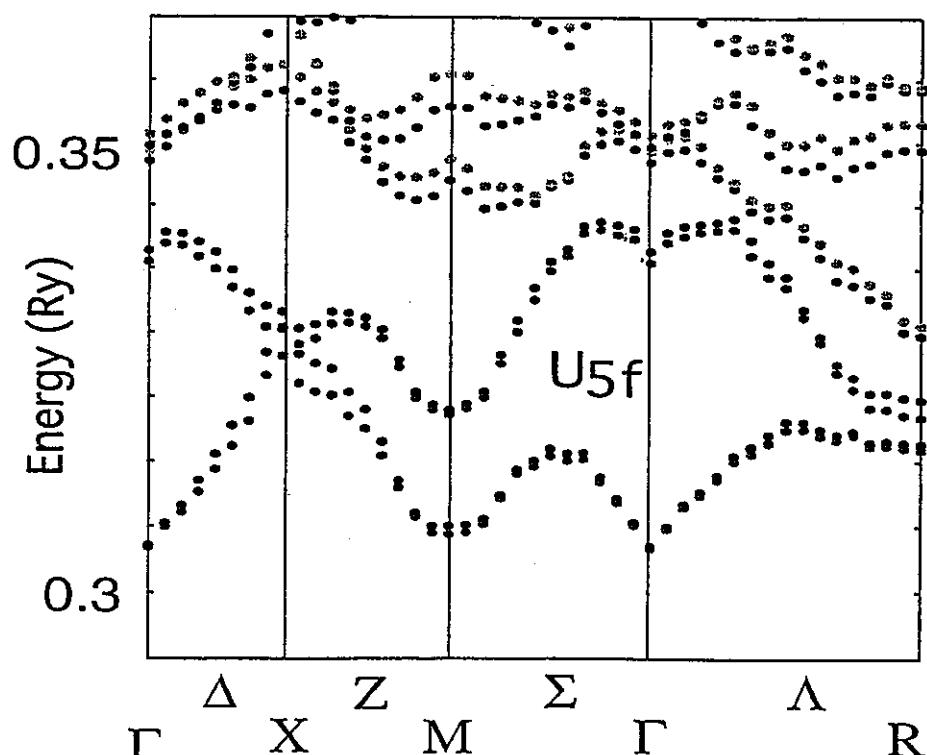


図 4-2 拡 大 図

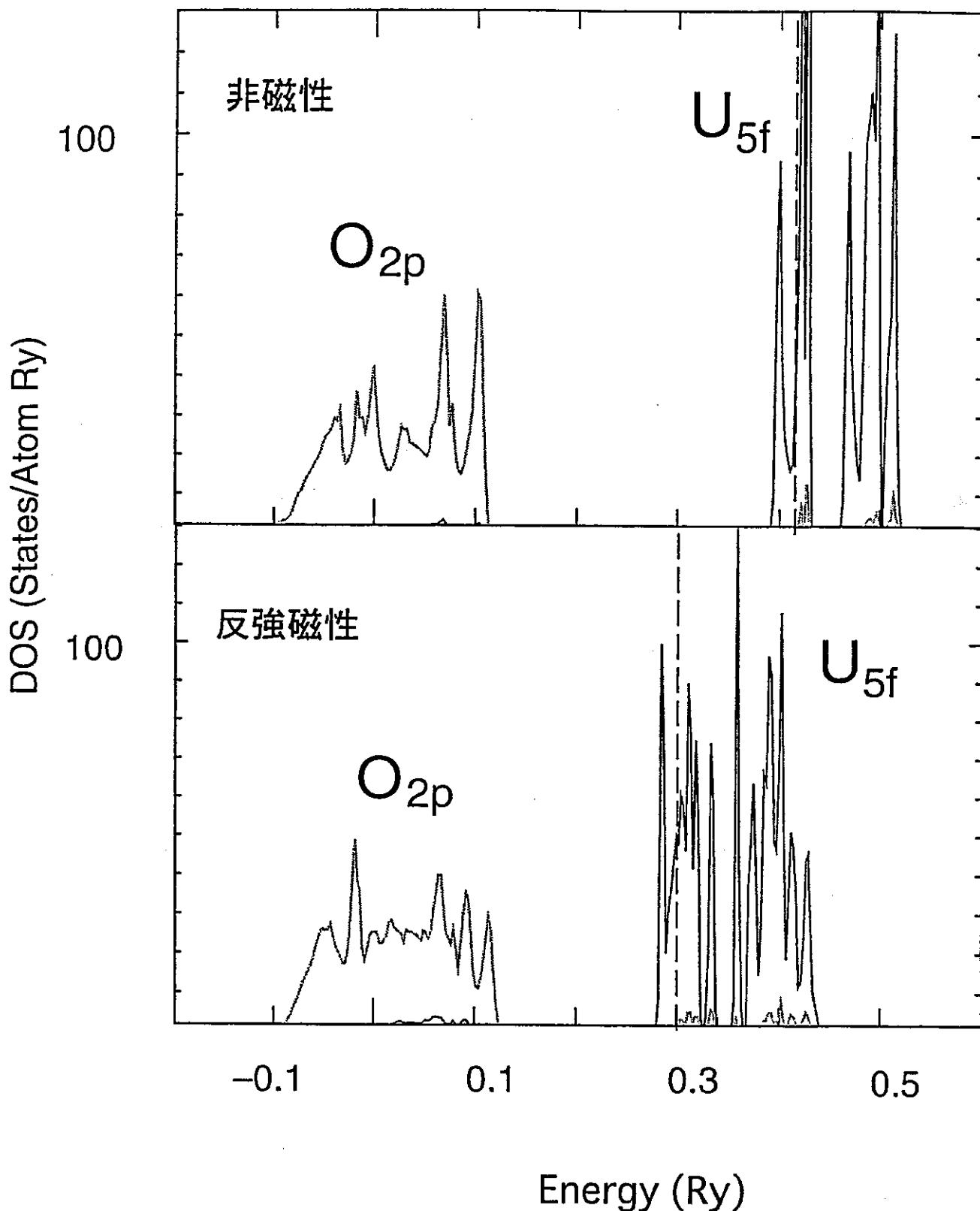


図 5 非磁性と反強磁性との状態密度の比較

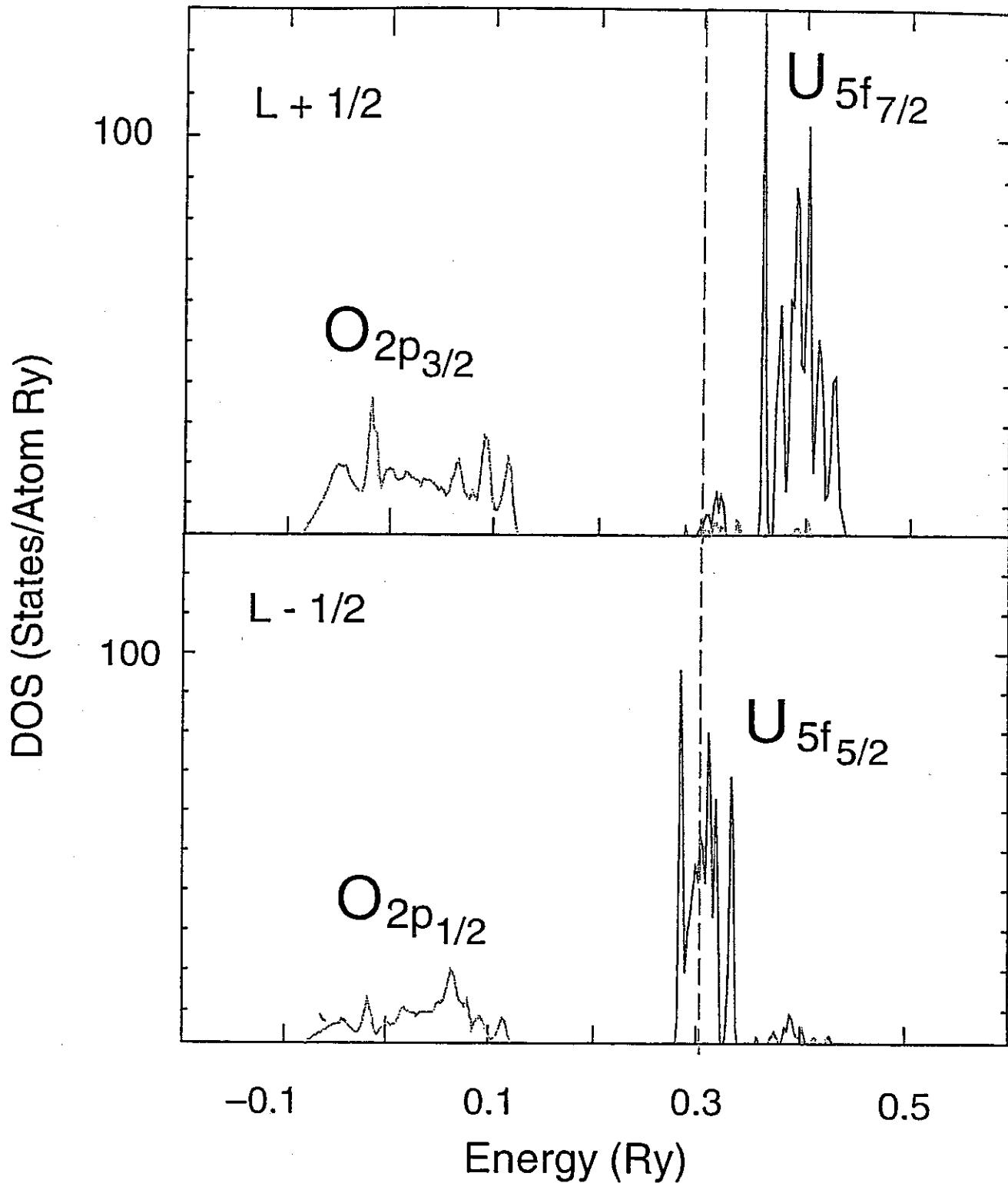


図6 反強磁性状態におけるスピン・軌道相互作用の効果

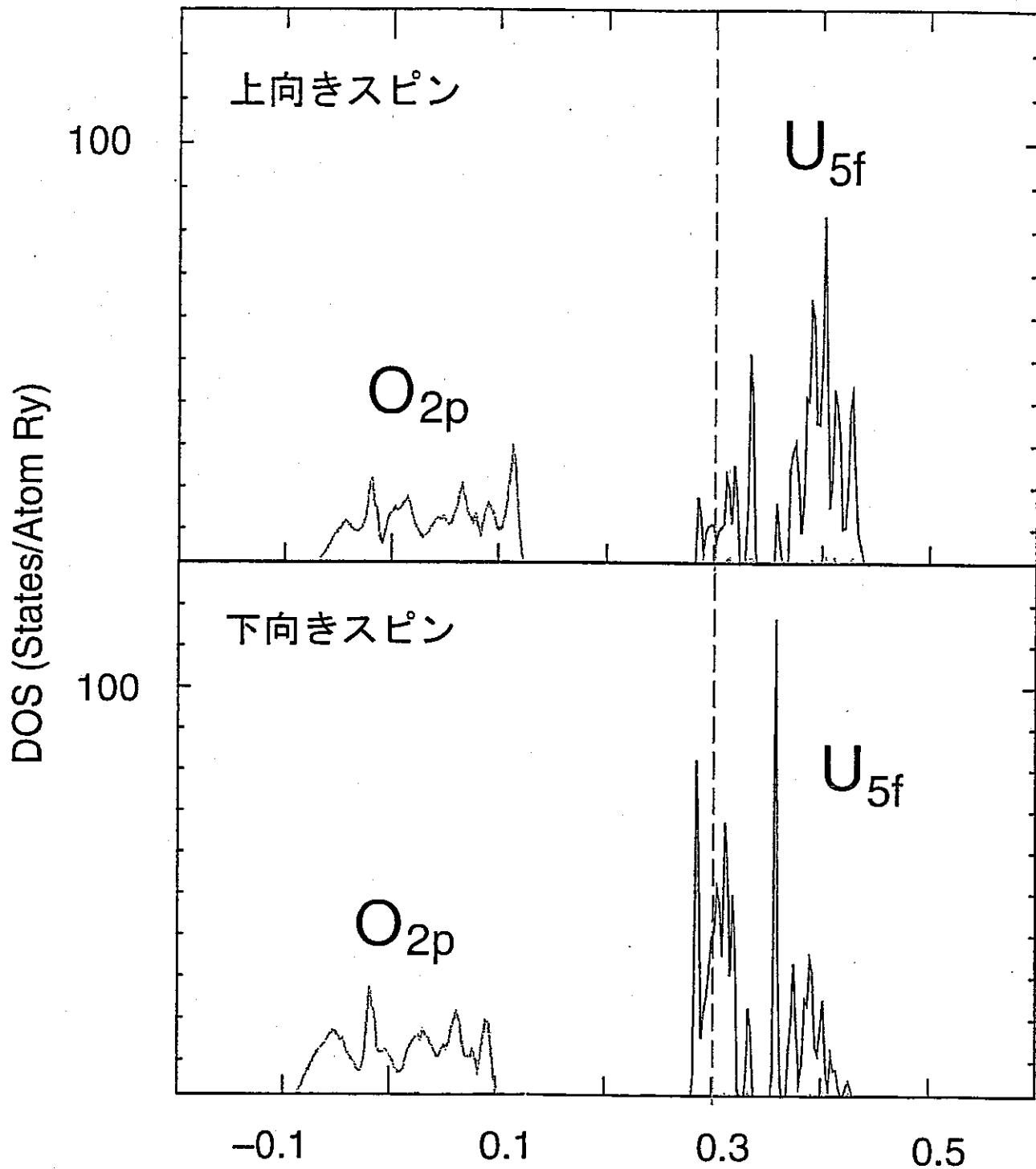


図7 磁性の原因となる上向きスピンと
下向きのスピンの状態密度