

【序】 スピン-軌道相互作用により、重原子を含む系では同族系のバンド構造とは定性的にも様相が異なることが知られている。例えば、ゲルマニウムや InSb などの半導体においても、スピン-軌道相互作用により、そのエネルギーバンド構造は同族のシリコン半導体とは極めて異なることがよく知られている。これまで磁気空間群は、結晶系など周期境界条件化でのスピン-軌道相互作用を、定性的または平面波近似を用いた手法に適応されてきた。今回の報告では、磁気空間群を用い、二成分形式密度汎関数にスピン-軌道相互作用を取り入れた、効率的なバンド構造の決定法を提案する。

【時間反転を考慮した磁気空間群】 時間依存型 Schrödinger 方程式における波動関数は、一般に  $\psi(\mathbf{r}, t) = \exp[-i\mathcal{H}t/\hbar] \psi(\mathbf{r}, 0)$  となる。この時間に依存する項  $\exp[-i\mathcal{H}t/\hbar]$  は  $\hat{T}$  演算子と呼ばれる。波動関数は、時間反転  $t \rightarrow -t$  により複素共役  $\psi \rightarrow \psi^*$  となる。スピン-軌道相互作用が大きい系では、この  $\hat{T}$  演算子は、波数ベクトルの反転  $k \rightarrow -k$  のみならず、スピン反転  $\sigma \rightarrow -\sigma$  を伴う。したがって、スピン-軌道相互作用を考慮する場合、ブロッホ関数は磁気空間群と呼ばれる規約表現を保持する。そのため、スピン-軌道相互作用が大きい系では、そのエネルギーバンドはスピンを考慮しない場合と極めて異なり、磁気空間群を用いた取扱いが必要である。磁気群は、Shubnikov らによって空間群操作に磁気(スピン)反転操作を加えた既約群のアイデアがもとになっている。強磁性体は、全てのスピンの揃っている場合であるので通常的空間群と対をなす。これに対し、反強磁性体はスピン反転操作を考慮する必要があり、磁気群  $M$  は次式のように定義される

$$M = H + \mathcal{R}(G - H). \quad (1)$$

ここで磁気空間群  $M$  は、全点群操作  $G$  から、スピン反転を伴わない部分群  $H$  とスピン反転操作  $\mathcal{R}$  により射影演算を行った線形群となる。つまり磁気群は全空間群の中で時間反転に関する規約表現を導く。表 1 に、立方体の磁気空間群の対称要素を示す。通常的空間群 (Fedorov Group) の対称要素も付記した。  $m3m$  ( $O_h$ ) 空間群の立方体は、磁気空間群では  $m'3m'$ ,  $m'3m$ ,  $m3m'$  の 3 つの磁気空間群に分類される。ここで ' が付記された対称要素は、スピン反転により反転対称要素なることが付記されている。例えば  $m'3m'$  の場合、スピン反転のない部分群  $H$  は  $432$  ( $O$ ) に属するので、式 (1) に示されるようにスピン反転を行う対称要素は  $G - H$  の欄に示しておいた。

Fedorov group		
Label	G	
$m3m$	$O_h$	$C_{2p}, C_{4m}^{\pm}, I, \sigma_m, S_{6j}^{\mp}, \sigma_{dp}, S_{4m}^{\mp}$
432	$O$	$E, C_{2m}, C_{3j}^{\pm}, C_{2p}, C_{4m}^{\pm}$
$\bar{4}3m$	$T_d$	$E, C_{2m}, C_{3j}^{\pm}, \sigma_{dp}, S_{4m}^{\mp}$
$m3$	$T_h$	$E, C_{2m}, C_{3j}^{\pm}, I, \sigma_m, S_{6j}^{\mp}$
where $j=1,2,3; m=x,y,z; p=a,b,c,d,e,f$ .		
Magnetic group for Cubic crystals		
$M = H + \mathcal{R}(G - H)$		
M	H	G-H
$m'3m'$	$432(O)$	$I, \sigma_m, S_{6j}^{\mp}, \sigma_{dp}, S_{4m}^{\mp}$
$m'3m$	$\bar{4}3m(T_d)$	$I, \sigma_m, S_{6j}^{\mp}, C_{2p}, C_{4m}^{\pm}$
$m3m'$	$m3(T_h)$	$C_{2p}, C_{4m}^{\pm}, \sigma_{dp}, S_{4m}^{\mp}$

表 1: 立方体の磁気空間群

【二成分形式密度汎関数での実空間ガウス基底関数展開法】 結晶化合物の電子状態は、Bloch 変分基底関数を使い、周期境界条件下での並進対称操作を考慮する。したがって、ハミルトニアン行列要素は部分対角化が可能であり、各部分対角要素は Brillouin Zone (BZ) 内での  $k$  点に対応する。既約表現は、対称操作の積表によって一意に決定される。一電子ハミルトニアン行列は対角化すれば、全て点群操作は  $k$  点の数に対応する巡回既約表現となる。ここで対称操作  $[\alpha, v(\alpha)] \in \bar{G}_{k_i}$  を考える。ここで、 $v(\alpha)$  は与えられた並進操作である（全ての格子並進操作を考える必要はない）。与えられた基底関数  $\chi_j^{k_i}$  に対し、 $[\alpha, v(\alpha)]$  の操作は次のように書き表される

$$[\alpha, v(\alpha)]\chi_j^{k_i}(r - r_j) = N \exp(-ik_i \cdot h_{jl}^\alpha) \sum_g \exp(-ik_i \cdot g) \hat{\alpha} \chi_l(r - r_l - g), \quad (2)$$

ここで  $h_{jl}^\alpha$  は格子並進操作であり、 $\hat{\alpha}$  は  $r_l$  を中心とした基底関数  $\chi_l$  の回転を表わす。またラベル  $l$  は考慮すべき格子内での対称操作で等価になる原子を表しているため、 $[\alpha, v(\alpha)]r_j = r_l - h_{jl}^\alpha$  となる。したがって、磁気空間群 (1) により、バンドエネルギーは部分対角化が可能となり、強磁性体および反強磁性体を効率的に扱う事が可能である。これまで Linear-scaling 法を使った Periodic boundary condition (PBC) 法が開発され、結晶系へのガウス基底関数を用いた計算が可能になって来た。分子系に対しては、昨年 Yanai らにより四成分形式の相対論的波動関数において、二重群を取り扱った群論的手法が報告されている。最近、Armbruster らにより二成分形式密度汎関数を取り扱う場合にも、ガウス基底関数に対し resolution-of-the-identity (RI) 近似が有効であることが報告されている。本研究では、この RI 近似による効率的なガウス基底関数を、周期境界条件下での磁気空間群を用いた二成分形式密度汎関数に発展させた手法を報告する。

【EuX (X=O-Te) 系への磁気空間群を用いた二成分形式密度汎関数の適用例】 ランタノイド元素のユウロピウム Eu は 4f 内殻軌道に電子が存在するため、一般にユウロピウム-カルコゲン化合物 (EuO、EuS および EuSe) はハイゼンベルグ・タイプの強磁性体である。ここでカルコゲニドのイオン半径が大きな EuSe は、極めて特異な傾向を示し、Néel 温度  $T_N=4.7\text{K}$  または Curie 温度  $T_C=2.8\text{K}$  以上で強磁性体から反強磁性体に相転移することが報告されている。さらにイオン半径が増大するテルル Te との化合物 EuTe では、Néel 温度  $T_N=9.6\text{K}$  で反強磁性となる。我々は、これらのユウロピウム-カルコゲン化合物 [EuX (X=O-Te)] の強磁性-反強磁性相転移について、磁気空間群を考慮した密度汎関数法を適応してみた。ここで密度汎関数法には PBE/PBE 関数を用いた。基底関数としては、相対論的有効内殻ポテンシャル法 (RECP) の一種である CEP-31G を用いた。CEP-31G では、Eu の 4f 内殻軌道を露に取り扱う。ユウロピウム-カルコゲン化合物中の Eu について  $\text{Eu}^{2+}$  のイオン性であると仮定すると、電子状態は  $(4f)^7$  である。バルクのユウロピウム-カルコゲン化合物 [EuX (X=O-Te)] は、岩塩構造 ( $Fm\bar{3}m$ ) を成している。Wycokk letter を使うと、ユウロピウムが 4a に、カルコゲニドが 4b に位置する。4a に位置する  $\text{Eu}^{2+}$  イオンは、強磁性では全て平行、反強磁性では反平行に並んでいる状態である。磁気群の表記では、強磁性体では  $Fm\bar{3}m$  となり通常的空間群と同一の表記になるが、反強磁性体では  $Fm'\bar{3}m'$  とスピン反転を考慮した表記になっている。この反磁性体を表す磁気群の表記  $Fm'\bar{3}m'$  の意味するところは、式 (1) で  $\mathbf{H}$  が部分群  $m'\bar{3}m'$  となり、スピン反転を考慮している。我々の密度汎関数法による理論計算から、EuSe の強磁性体と反強磁性体とのエネルギー差は、 $3.4\text{ kcal/mol}$  となった。強磁性体での  $\text{Eu}^{2+}$  のスピン密度は、EuO から EuSe へと順次大きくなっていく。反強磁性体を成す EuSe および EuTe では、スピン密度が  $\text{Eu}^{2+}$  のみならずユウロピウム (Se および Te) において反平行になっていることが分かる。