

1D04 磁気空間群を利用した強磁性体および反強磁性体への 密度汎関数法の開発

(九大院総理工) 茂木 孝一

【序】 磁気空間群を考慮した周期境界条件下での密度汎関数法の開発と応用を報告する。普通の230個の空間群は、時間平均した電荷密度の対称性を考えている。多くの結晶では電流密度の時間平均分布はゼロであるが、強磁性体および反強磁性体ではゼロになっていない。これらの結晶では、ある空間対称操作をすると、幾何学的な結晶構造は不変であるが、原子の磁気モーメントあるいはスピンの反転するということがある。したがって、空間対称操作に続いてスピン対称性を考慮した”磁気空間群”により結晶を分類することが求められる。これは分子において、スピン軌道対称性を考慮する ”二重群 ”の表記に対応する。

結晶の電子状態構造を明らかにする取り組みとして Gaussian や CRYSTAL などのプログラムで周期境界条件下での密度汎関数法が取り扱えるようになってきている。これらのプログラムの特徴は、Bloch 関数の取り扱いにおいて、ガウス型基底関数を用いことにより、これまで分子で培われてきた化学的精度での電子状態計算が可能な事である。Gaussian では空間群を考慮できないが、CRYSTAL では空間群の取り扱いを行い密度汎関数法の計算が可能である。今回の取り組みは、さらに磁気群を考慮した、より効率的な周期境界条件下での密度汎関数法を提唱する。

【周期境界条件下でのKS法における空間対称性を考慮した軌道表現】 磁気群は、1951年に 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たれている。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、 H は空間群をなす全点群操作 G の部分群であり、 \mathcal{R} はスピン反転操作である。つまり磁気群は、空間群を構成する部分群について、スピン反転する操作とスピン反転しない操作の群に再構築される。

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 $[\alpha, v(\alpha)] \in \overline{G}_{k_i}$ 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}^α 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 χ_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) を使ってハミルトニアンでは、空間群と同様な部分対角化の手法により、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。

【EuX (X=O-Te) 系への磁気空間群 KS 法の適用例】 ランタノイド元素のコウロビウム Eu は 4f 内殻軌道に電子が存在するため、一般にコウロビウム-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 $C=2.8\text{K}$ 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、これらのコウロビウム-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用してみた。ここで密度汎関数法には PBEPBE 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。コウロビウム-カルコゲン化合物中の Eu について 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。バルクのコウロビウム-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、コウロビウムが 4a に、カルコゲニドが 4b に位置する。4a に位置する 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 $Fm\bar{3}m$ となり通常の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 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 kcal/mol となった。強磁性体での 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 Eu^{2+} のみならずコウロビウム (Se および Te) において反平行になっていることが分かる。

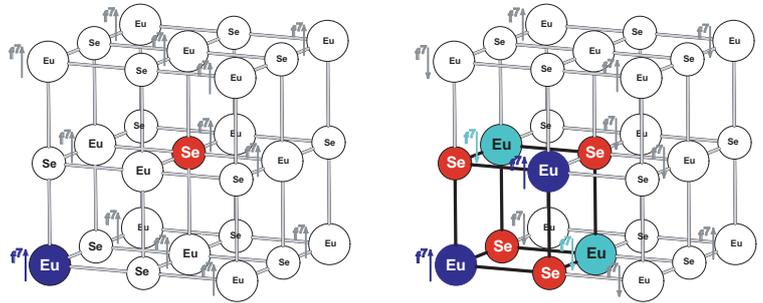


図 1: EuSe での強磁性 (左) および反強磁性 (右) の磁気空間群。 $Fm\bar{3}m$ 空間群では、Eu および Se は 4a および 4b に位置 (wycokk letter) する。強磁性体では、それぞれの wycokk letter の原子のみを扱えばよい。これに対し反強磁性体では、 $m'\bar{3}m'$ 軸の周りの回転に対してスピンの反転があるので、磁気群では右図のような結晶格子を単位格子として取り扱う。

表 1: コウロビウム-カルコゲン化合物 [EuX (X=O-Te)] の磁気群と磁気定数

	Type	Magnetic Group	a(Å)	s(Eu)	s(X=O-Te)	$T_C(\text{K})_{exp.}$	$T_N(\text{K})_{exp.}$
EuO	f	$Fm\bar{3}m$	5.15	7.61	-1.51	69.2	
EuS	f	$Fm\bar{3}m$	5.97	7.65	-1.27	16.6	
EuSe	f	$Fm\bar{3}m$	8.58	7.87	-1.22	2.8	4.7
	af	$Fm'\bar{3}m'$	6.19	7.73 (-7.73)	-1.23 (1.23)		
EuTe	af	$Fm'\bar{3}m'$	6.59	7.63 (-7.63)	-1.09 (1.09)	9.6	

Note: f, ferromagnetic; af, antiferromagnetic; T_C , Curie temprature; T_N , Néel temprature.