

2成分相対論形式による電子状態計算

Electronic structure calculation with 2-component relativistic form

石橋章司,^{1,3}小杉太一,¹品岡寛,^{1,3}大西宏昌,^{1,3}三宅隆,^{1,3}寺倉清之^{1,2,3}
Shoji Ishibashi,^{1,3} Taichi Kosugi,¹ Hiroshi Shinaoka,^{1,3} Hiromasa Ohnishi,^{1,3}
Takashi Miyake^{1,3} and Kiyoyuki Terakura^{1,2,3}

¹産業技術総合研究所ナノシステム研究部門,
²北陸先端科学技術大学院大学先端融合領域研究院,
³JST-CREST

¹Nanosystem Research Institute, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8568,
² Research Center for Integrated Science, JAIST, Nomi, Ishikawa 923-1292,
³JST-CREST, Kawaguchi, Saitama 332-0012

謝辞

第一原理電子状態計算コードQMASの開発・整備には、木野日織博士(NIMS)、田中真悟博士(産総研)、香山正憲博士(産総研)のご協力を頂いております。尾崎泰助先生、小口多美夫先生には、様々の有益な情報をご提供頂きました。感謝申し上げます。

本日の話題

- QMASへの2成分相対論形式の導入の概要
 - 原子波動関数計算
 - 固体における固有状態計算
 - 他の計算機能との連動状況

- 研究事例
 - (1) Au(111)表面のラシュバ分裂
 - (2) $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁気構造
 - (3) CaMnO_3 の磁気構造

原子における相対論的波動関数

相対論的動径KS方程式は、

$$\frac{da(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r}a(r) - \alpha \left[\frac{2}{\alpha^2} - V(r) + \epsilon \right] b(r) = 0,$$

$$\frac{db(r)}{dr} - \frac{\kappa}{r}b(r) - \alpha [V(r) - \epsilon] a(r) = 0,$$

ここで、 $j=l-1/2$, $l+1/2$ それぞれの場合に、 $\kappa=l$, $-(l+1)$ である。
 $b(r)$ を消去して、

$$\left[\frac{1}{2M(r)} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\alpha^2}{2M(r)} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} + \frac{\alpha^2}{2M(r)} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\kappa}{r} \right) - V(r) + \epsilon \right] a(r) = 0,$$

が得られる。ここで、 $M(r) = 1 - \frac{\alpha^2(V(r) - \epsilon)}{2}$.

QMASでは、 $b(r)$ は、規格化などの際、完全に無視している。
 ちなみに、通常用いられるスカラー相対論的表式は、

$$\left[\frac{1}{2M(r)} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\alpha^2}{2M(r)} \frac{dV(r)}{dr} \frac{d}{dr} - \frac{\alpha^2}{2M(r)} \frac{dV(r)}{dr} \frac{1}{r} \right) - V(r) + \epsilon \right] u(r) = 0.$$

QMASにおける2成分相対論的形式

2成分相対論形式における擬波動関数は、

$$|\tilde{\psi}_{kn}\rangle = |\tilde{\psi}_{kn}^{\alpha}\rangle + |\tilde{\psi}_{kn}^{\beta}\rangle, \quad \text{ここで、} \quad |\tilde{\psi}_{kn}^{\sigma}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{kn}^{\sigma} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

σ は、 α か β の何れかをとる。規格化条件は、

$$\langle \tilde{\psi}_{kn} | \tilde{\psi}_{kn} \rangle + \sum_{aij} \langle \tilde{\psi}_{kn} | \tilde{p}_i^a \rangle \sqrt{4\pi} q_{ij}^{a,00} \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_{kn} \rangle = 1,$$

ここで、 \tilde{p}_i^a は、原子 a の i 番目のプロジェクト関数で、

スピン角関数 \tilde{Y}_{jlm} を用いて、 $\tilde{p}_i^a(\mathbf{r}) = \frac{p_i^a(\mathbf{r})}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{\mathbf{r}})$, と書かれる。

ここで、 $j=l-1/2, l+1/2$ の場合、それぞれ、

$$\tilde{Y}_{jlm}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{l-m+1}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm-1}(\hat{\mathbf{r}})|\alpha\rangle - \left(\frac{l+m}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})|\beta\rangle$$

$$\tilde{Y}_{jlm}(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{l+m+1}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})|\alpha\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm+1}(\hat{\mathbf{r}})|\beta\rangle$$

QMASにおける2成分相対論的形式(その2)

プロジェクト関数と擬波動関数の内積は、それぞれ、

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_{kn} \rangle &= \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn} \right\rangle \\
 &= \left(\frac{l-m+1}{2l+1} \right)^{1/2} \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} Y_{lm-1}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn}^\alpha \right\rangle - \left(\frac{l+m}{2l+1} \right)^{1/2} \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} Y_{lm}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn}^\beta \right\rangle \\
 \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_{kn} \rangle &= \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn} \right\rangle \\
 &= \left(\frac{l+m+1}{2l+1} \right)^{1/2} \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} Y_{lm}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn}^\alpha \right\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1} \right)^{1/2} \left\langle \frac{p_i^a(r)}{r} Y_{lm+1}(\hat{r}) \middle| \tilde{\psi}_{kn}^\beta \right\rangle
 \end{aligned}$$

これらを用いて、PAW形式のAE波動関数が以下のように書かれる。

$$|\psi_{kn}\rangle = |\tilde{\psi}_{kn}^\alpha\rangle + |\tilde{\psi}_{kn}^\beta\rangle + \sum_{ai} \left| \left(\frac{\phi_i^a}{r} - \frac{\tilde{\phi}_i^a}{r} \right) \tilde{Y}_{jlm} \right\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_{kn} \rangle.$$

補償電荷は、 $\rho_{ij}^a = \sum_{kn} f_{kn} \langle \tilde{\psi}_{kn} | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_{kn} \rangle$ を用いて

$$\hat{n}^{\sigma\sigma'}(r) = \sum_{aijlm} \rho_{ij}^a q_{ij}^{a,lm,\sigma\sigma'} g_l^a(r) Y_{lm}(\hat{r}),$$

QMASにおける2成分相対論的形式(その3)

擬電荷は、 $\tilde{n}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \sum_{kn} f_{kn} \langle \psi_{kn}^{\sigma} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{kn}^{\sigma'} \rangle$ と表わされる。

オンサイト電荷は、 $n_{1a}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^a \langle \frac{\phi_i^a}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \frac{\phi_j^a}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) \rangle,$

$\tilde{n}_{1a}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^a \langle \frac{\tilde{\phi}_i^a}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \frac{\tilde{\phi}_j^a}{r} \tilde{Y}_{jlm}(\hat{r}) \rangle.$

これらは、スピン角関数の構造を反映して、2x2成分で表現される。

2成分相対論形式のKohn-Sham方程式は、以下のように書かれる。

$$\begin{pmatrix} -\frac{\nabla^2}{2} + V_{L-NL}^{\alpha\alpha} + V_H + V_{XC}^{\alpha\alpha} & V_{L-NL}^{\alpha\beta} + V_{XC}^{\alpha\beta} \\ V_{L-NL}^{\beta\alpha} + V_{XC}^{\beta\alpha} & -\frac{\nabla^2}{2} + V_{L-NL}^{\beta\beta} + V_H + V_{XC}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{kn}^{\alpha} \\ \varphi_{kn}^{\beta} \end{pmatrix} = \varepsilon_{kn} \begin{pmatrix} \varphi_{kn}^{\alpha} \\ \varphi_{kn}^{\beta} \end{pmatrix}$$

対角成分の第1項は運動エネルギー項、第2項は局所・非局所ポテンシャル、第3項はハートリー項、第4項は交換相関ポテンシャルである。スピン軌道相互作用とノンコリニア磁性が自然に記述されている。

参考文献

- T. Ozaki, http://www.openmx-square.org/tech_notes/tech2-1_0/tech2-1_0.html
- T. Oda *et al.*, PRL **80** (1998) 3622 (USPP)
- E. Engel *et al.*, PRB **63** (2001) 125121 (ノルム保存)
- D. Hobbs *et al.*, PRB **62** (2000) 11556 (PAW、ノンコリニアだけ)
- A. Dal Corso and A.M. Conte, PRB **71** (2005) 115106 (USPP)

直接参考にはしていないが、最近出版されたものとして

A. Dal Corso, PRB **82** (2010) 075116 (PAW)

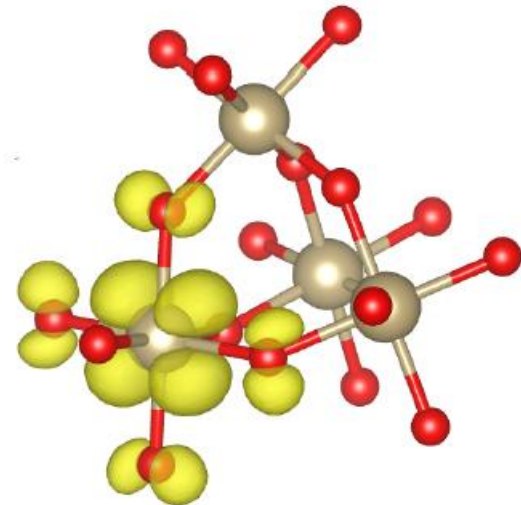
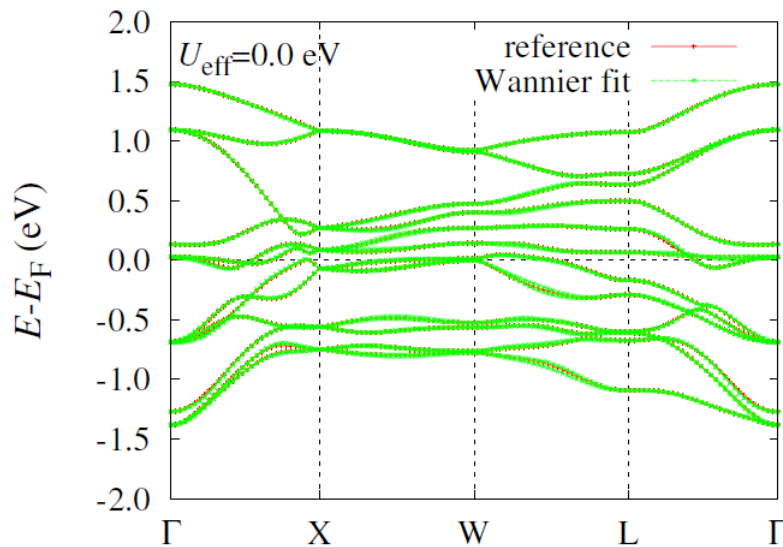
QMASにおける2成分相対論形式と 他の計算機能との連動状況

実装済

+U, Berry位相, 有効遮蔽媒質 (ESM) 法, 最局在ワニエ関数, エネルギー密度,
ハイブリッド (MPI+スレッド) 並列, 2重 (k 点+バンド) 並列

計画中

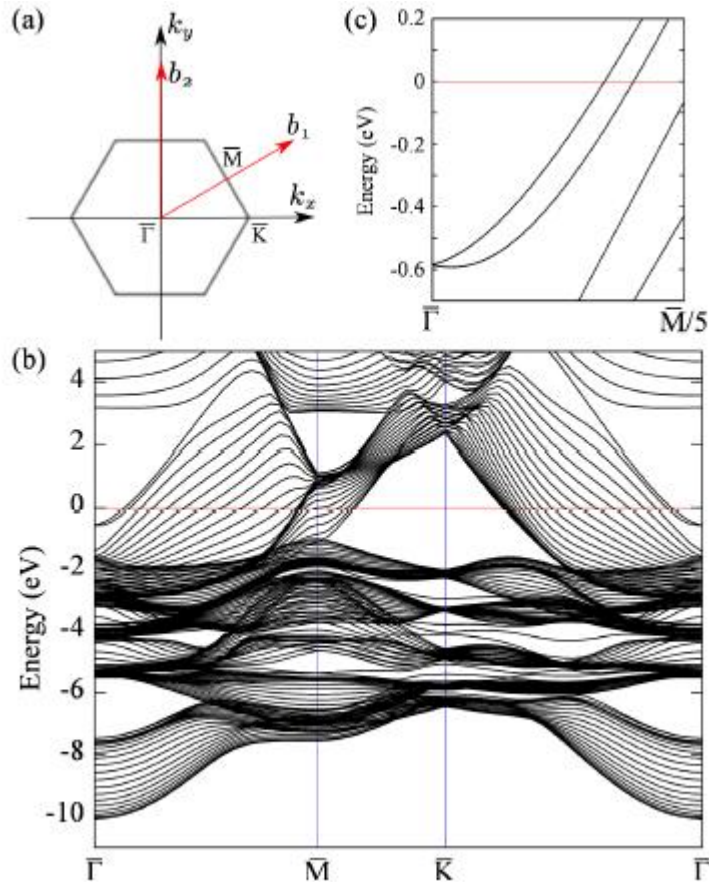
ELNES/XANES (L端...), 有限電場, cRPA, 応力, GGA (ノンコリニア)



$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ におけるワニエ軌道によるバンドフィットと d_{xy} 型軌道
by H. Shinaoka

Au(111)表面のラシュバ分裂 (L-gap状態)

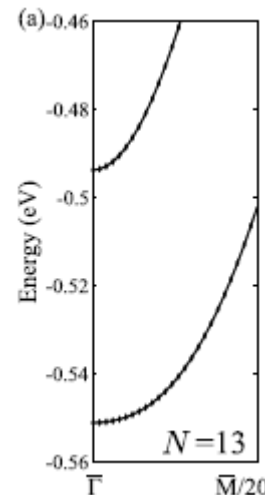
T. Kosugi, T. Miyake, and S. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 074713.



22層の計算結果

		k_F^{in}	k_F^{out}
Exp.	LaShell <i>et al.</i> ²⁾	0.153	0.176
	Reinert <i>et al.</i> ³⁴⁾	0.167	0.192
	Nicolay <i>et al.</i> ³⁾	0.172	0.197
Calc.	Henk <i>et al.</i> ¹⁵⁾	0.149	0.172
	Mazzarello <i>et al.</i> ¹⁶⁾	0.159	0.191
	Present work	0.172	0.201

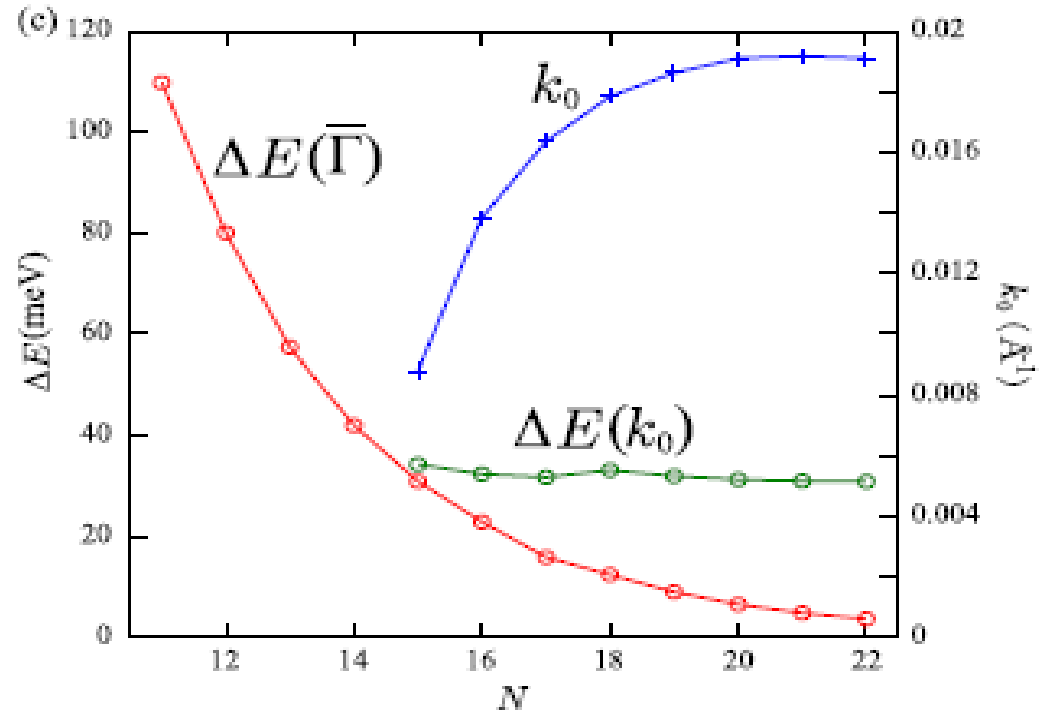
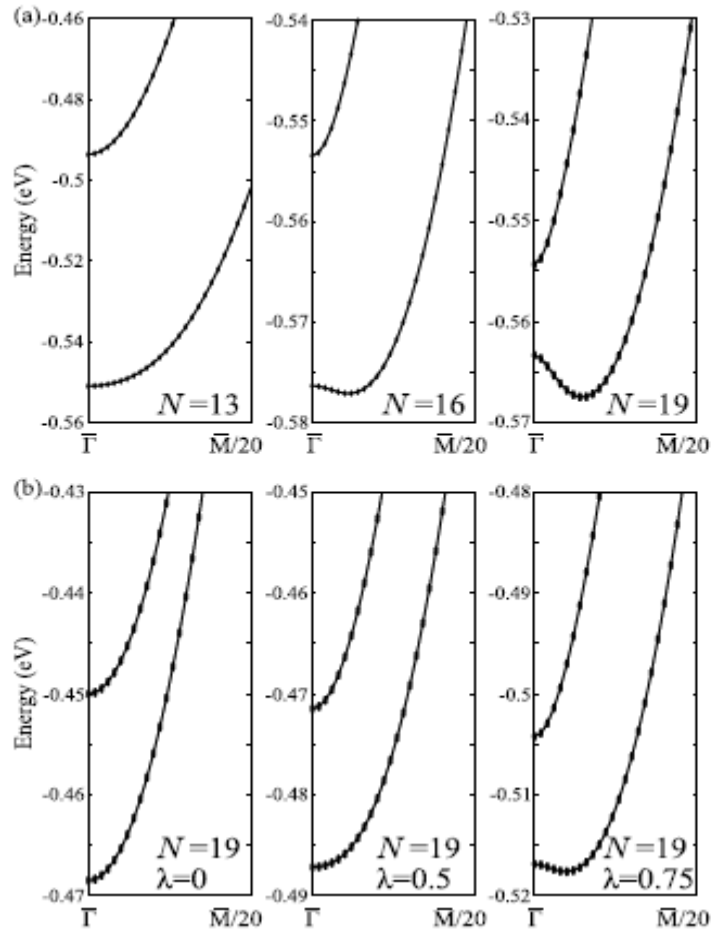
Cf. Nagano, Kodama, Shishidou and Oguchi, JPCM21(2009)064239.



層数が少ないと有限の k での極小が見られない。

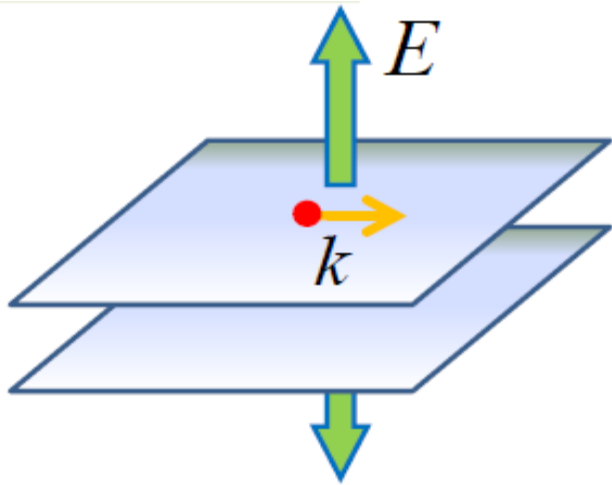
なぜ？

L-gapの層数・スピン軌道相互作用強度依存性



層数あるいはスピン軌道相互作用の増加に伴い、有限の k でのエネルギー極小が出現する。

2層自由電子モデル

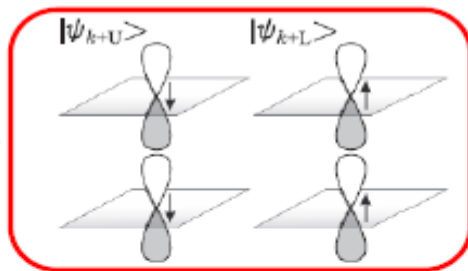


$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m} & -\alpha(ik_x + k_y) & V_k e^{i\phi_{\mathbf{k}}} & 0 \\ \alpha(ik_x - k_y) & \frac{k^2}{2m} & 0 & V_k e^{i\phi_{\mathbf{k}}} \\ V_k e^{-i\phi_{\mathbf{k}}} & 0 & \frac{k^2}{2m} & \alpha(ik_x + k_y) \\ 0 & V_k e^{-i\phi_{\mathbf{k}}} & -\alpha(ik_x - k_y) & \frac{k^2}{2m} \end{pmatrix}$$

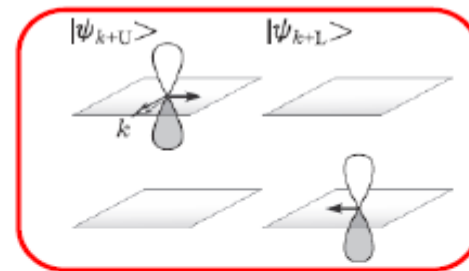
$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m} \pm \sqrt{V_k^2 + \alpha^2 k^2}$$

$V_k \rightarrow \infty$

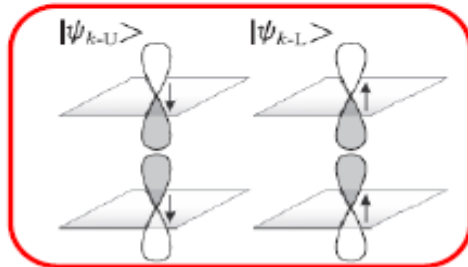
$V_k \rightarrow 0$



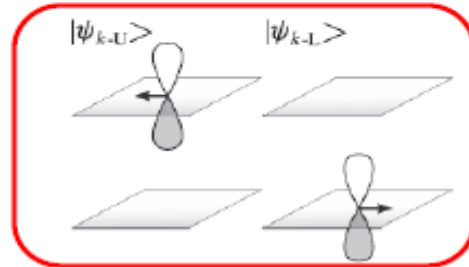
Antibonding



Described simply by superposition of two Rashba systems



Bonding



- ・2成分相対論形式第一原理計算により、 Γ 点でのギャップの膜厚依存性と、Lギャップ表面状態の特徴である有限波数でのエネルギー極小が一定の膜厚以上で出現することを、確認した。

- ・上記に関して、(N層強結合近似モデルと)2層自由電子モデルを用いた解析を行ない、Au(111)表面バンドのスピン分裂が、両表面状態の波動関数の干渉とスピン軌道相互作用の競合により決定されることを明らかとした。

=>

- ・スラブモデルで、Lギャップ表面状態を正しく扱おうとすると、十分な層数を取る必要がある。

- ・薄膜のLギャップ状態は、半無限固体のものとは異なる。

$\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の磁気構造

H. Shinaoka, T. Miyake and S. Ishibashi, arXiv:1111.6347

(未発表データは削除させて頂きました)

- ・広い U_{eff} の範囲で、all-in/all-out型の磁気秩序が安定
- ・強い磁気異方性(容易軸 $\langle 111 \rangle$)が磁気秩序の起源
- ・間接ギャップを持つ電子構造(半金属 \Rightarrow 絶縁体)で、金属絶縁体転移近傍で電子状態密度に擬ギャップ構造が出現
- ・金属絶縁体転移は連続的(Lifshitz型)
- ・金属絶縁体転移の近傍の $U_{\text{eff}}=1.25$ eV(妥当な値)の電子状態は、実験結果を矛盾なく説明。

今後

- ・有効模型の構築

CaMnO₃の磁気構造

H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, submitted to Phys. Rev. B.

(未発表データは削除させて頂きました)

- ・Gタイプの反強磁性秩序 (G-AFM) を示す CaMnO_3 に、電子を少量ドーピングすると、canted G-AFM (cG-AFM) 相が安定となることが、2成分相対論形式の電子状態計算により明らかとなった。ドーピング量を増やすと、強磁性 (FM) 相が、最安定となる。
- ・ CaMnO_3 に、電子を少量ドーピングすると、強磁性成分が発現することが、実験的に知られているが、上記のcG-AFM相が、これに対応すると考えると、妥当に実験結果を解釈できる。
- ・cG-AFM相の発現は、二重交換相互作用に起因すると考えられ、スピン軌道相互作用の寄与は、極めて限定的であることが、計算により確認された。

P18

小杉 太一,¹ 三宅隆,^{1,2,3} 石橋章司^{1,3}

¹産総研ナノシステム, ²JST-CREST, ³JST-TRIP

「ペロフスカイト型ブロック層を持つ新超伝導体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$
(Pn: As, P) についての第一原理電子状態計算」