
「スピン-軌道相互作用をいれたバンド計算」

白井光雲

大阪大学・産業科学研究所

2006年12月30日

Department of Computational Nanomaterials Design
ISIR, Osaka University

目次

1	はじめに	1
2	スピン-軌道相互作用を入れたときの対称化	1
3	相対論的計算の手順	2
4	実例	3
4.1	Sn	3
4.2	Ge	5
4.3	Pb	8
4.4	GaAs	10
5	まとめ	13

1 はじめに

擬ポテンシャル法でスピン-軌道相互作用を入れた計算をすることは TR No. 73[1] で述べた。そこでは相対論的計算を SCF 計算の中にかに取り入れるかを中心に述べた。その時点ではバンド計算はまだ対応していなかった。二重群に対する対称化過程が移植されていなかったためである。その過程は大変複雑である。いくらでも馬具が入る余地がある。今回はこの移植に成功したので、そのあらましを述べる。

これで SCF 計算からバンド計算まで通してスピン-軌道相互作用を取り入れることができたわけだが、以下に見るようにまだいくらかおかしな点が残っている。全てのバグを取り除くまでレポートを書かないと、いつになったら書けるかわからないし、それまで何も書かないと全く何もしてないのと同じになるので、ここで現時点の到達点、問題点を確認するために報告する。

2 スピン-軌道相互作用を入れたときの対称化

スピン-軌道相互作用を入れたときの対称化には二重群を使う。TSPACE では二重群の既約表現そのものは入っていないようである。一重群の既約表現とそれらを結ぶ Clebsh-Gordon 係数により求めている。その手順は以下のようにしている。

1. 平面波の一重群による対称化

まず、平面波展開における一重群による対称化を行う。一重群の既約表現 j_s の λ 番目の行に従って変換される平面波のセット $\psi(j_s, \lambda)$ を作る。

$$\psi(j_s, \lambda) = \sum_{i=s}^t \psi(j_s, \lambda; \mathbf{G}_i) \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i) \cdot \mathbf{r}] \quad (1)$$

そのようなセット $s = \{G_s, \dots, G_t\}$ は非常にたくさんある。これらはスピンのどちら向きに対しても同じようにある。これらの対称化された平面波により、一度ハミルトニアンを対称化しておく。一重群の場合と異なり、複数次元の既約表現 j_s では全ての行成分に関して求めておかねばならない。

2. 一重群と二重群の結びつき

次に、こうして得られた一重群の対称化された平面波のセットにスピン関数 χ_σ を掛けたものを考える。これは二重群の既約表現 j_D に簡約される。その簡約の対照表は TSPACE のルーチン TSRDSD をコールすることで得ている。このときそれらを結びつける Clebsh-Gordon 係数 $C(j_D \mu | j_s \lambda, \sigma)$ が得られる。

3. 二重群による対称化

最後に、こうして得られた一重群の対称化された平面波のセットと Clebsh-Gordon 係

数 $C(j_D\mu|j_s\lambda, \sigma)$ により、これは二重群の既約表現 j_D への対称化が完成する。

$$\psi(j_D, \mu) = \sum_{j_s\lambda\sigma} C(j_D\mu|j_s\lambda, \sigma)\psi(j_s, \lambda)\chi_\sigma \quad (2)$$

注意したいのは式(2)の中の j_s による和で、違った既約表現に関する和を取るばかりでなく、同じ既約表現に関しても複数の異なったセットがあり得るということである。

3 相対論的計算の手順

TR No. 73[1] で述べられたように、相対論的な計算を行うためには、ユーザーのすべきことは

ポテンシャル作成

inip 入力ファイル inip.para で

```
potential type (spin, NLCC, relativistic)
0          0          1
```

とする。

pwm 特になし。

だけである。

今回は、さらにバンド計算まで含めているが、それでも形式的には pwbcd には何も変更する必要はない。唯一、バンド図を描くための ayband への入力が ayband ayband.inp で最初に SPIN と宣言する。例えば、

```
SPIN-ORBIT
0 0 93          NLCOMP NSPIN IFILE
1 1 12          JPR   JMARK IPOINT(character)
-0.6 1.0 100.0 130.0 EMIN EMAX YM XM
6
0 0 0 8   6 6 0 8 SM
6 6 0 8   8 8 0 8 S
8 8 0 8   8 4 0 8 Z
8 4 0 8   4 4 4 8 Q
4 4 4 8   0 0 0 8 LD
0 0 0 8   8 0 0 8 DT
0.321          Fermi lev
Sn
```

とする。SPIN-ORBIT と入力しても最初の4文字だけが意味を持つ。

となる。

このように相対論的計算となっても、表面上は相対論的計算をするという宣言するくらいでは、計算機が面倒なことをやってくれる。

4 実例

早速、例でスピン-軌道相互作用の効果を調べてみよう。結果が正しいかどうか結局のところプログラムが正しく移植されているかどうかの判定基準である。

4.1 Sn

ダイヤモンド構造 Sn は格子定数 6.4912 Å を使う。
SCF 計算の条件は

```
===== K-Space Setup =====
k sampling point set
Nkpts =      2
No  NM      index in p      in c      A/gmin  i/o star      WTK
 1  LD     -1 -1 -1/ 4     -1 -1 -1/ 4     0.25000  1  8     0.25000
 2  XY      1 -1 -1/ 4     -3  1  1/ 4     0.47871  1 24     0.75000
      sum of wtk =      1.00000
      32 k points in the full zone
===== PW_Expansion =====
Cutoff in the reciprocal space
  am =      5.10000 (rel. units)
 kcut =      4.52467 (ab-1) with 2Pi
 Ecut =      20.47260 (Ry)
      UNIT of K      0.88719 (a.u.)
Planewave expansion
with NHDIM = 725
No Name  KB/IC in p  Nstr  Inv  Eq      WTK      NPW
 1  LD     -1 -1 -1/ 4      8    14    1     0.250000  721
 2  XY      1 -1 -1/ 4     24    18    1     0.750000  713
      Sum over WTK  1.000000
```

とする。

まず、非相対論的な通常の計算を確認しておく。SCF 計算の結果は

```
=====SCF calculation=====
convergence parameters
max iteration      : 20

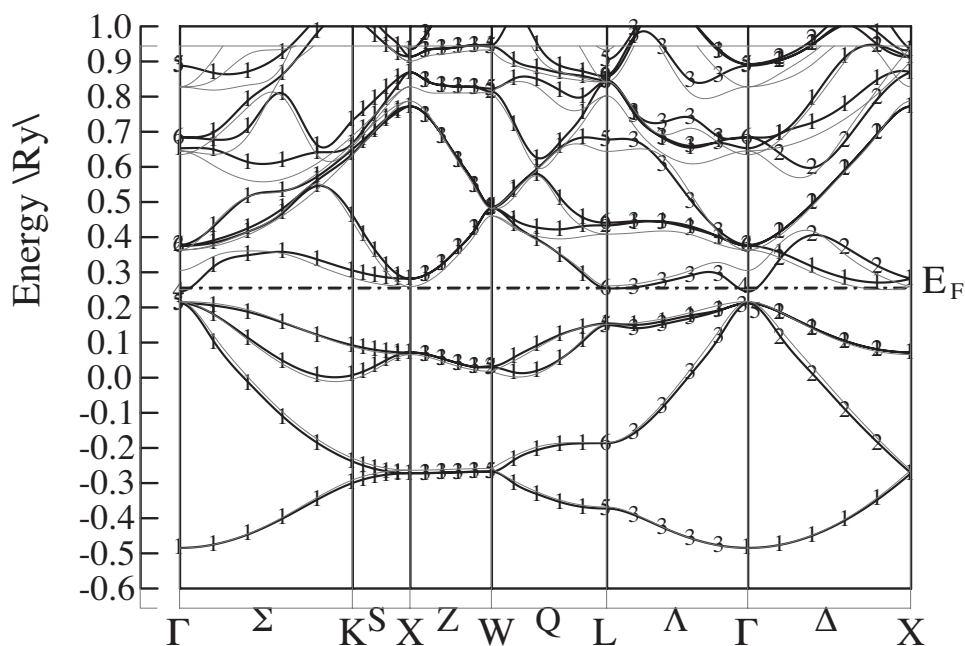
iter      Eel      deE      Xsi      nst/bk      aglmax
      (Ry/cell)  (Ry/cell)  (Ry2/cell)
=====
 1      0.1580892611  -6.475E+00  1.09E-02  5/ 0      0.583120368
 2      0.0570175588  -1.011E-01  6.37E-05  5/ 0      0.103702371
 3      0.0566358075  -3.818E-04  2.30E-07  5/ 3      0.002967601
 4      0.0566346558  -1.152E-06  1.28E-09  5/ 10     0.000114638
 5      0.0566346443  -1.157E-08  3.20E-11  2/ 6      0.000010694
 6      0.0566346686  2.429E-08  1.68E-11  2/ 3      0.000003012
WFs has been converged before itermax
del_en= 2.4286E-08      resid= 1.6810E-11

      Etot      Eel      delta E      resid      iter
=====
      -13.99597048  0.05663467  2.429E-08  1.681E-11  6
```

である。

次に相対論的な計算をする。Sn の擬ポテンシャルは

Sn relativistic



☒ 1: Band of Sn. Relativistic calculation (solid line) is compared to that of normal potential (gray line). The energy origin is shifted for easy in comparison.

```

===== atomic PPOT =====
Sn ca rel nc pseudopotential read from tape
atom 5.69 30-AUG- 6 Improved Troullier - Martins potential
5s( 2.00) r rc= 2.34 5p( 2.00) r rc= 2.65
    
```

と s 、 p だけで計算する。
SCF 計算の流れは

```

=====SCF calculation=====
convergence parameters
max iteration      :    20

iter      Eel          deE          Xsi      nst/bk      aglmax
         (Ry/cell)    (Ry/cell)    (Ry^2/cell)
=====
  1      -0.1830365154  -1.006E+01   2.97E-02   5/  0      0.664420176
  2      -0.3093343425  -1.263E-01   6.05E-05   5/  0      0.142895467
  3      -0.3096291395  -2.948E-04   7.82E-07   5/ 10      0.002092174
  4      -0.3096338896  -4.750E-06   1.67E-08   5/ 15      0.000121623
  5      -0.3096340677  -1.781E-07   6.35E-10   3/ 16      0.000017176
  6      -0.3096340468   2.090E-08   2.53E-11   2/  8      0.000002760
    
```

CG process is stopped because increase in Eel 2.0899E-08

Etot	Eel	delta E	resid	iter
------	-----	---------	-------	------

```

=====
-14.36223920   -0.30963405   2.090E-08   2.526E-11   6
=====

```

となっている。収束は問題ない。

そのバンドの結果は、非相対論的計算と比較しながら図 1 に示される。

これから分かることは

- 価電子帯は相対論的計算をしてもほとんど変わらない。
- 対称性の性質により、非相対論的には Γ 点の価電子帯上端は 6 重縮退しているが、スピン-軌道相互作用により 2 重と 4 重の 2 つの状態に分裂する。しかしその分裂はほとんどわからない。
- Γ 点の伝導帯下端はスピン-軌道相互作用の影響を大きく受けている。
- 伝導帯下端はスピン-軌道相互作用を入れないと X 点近傍が最小であるが、それを入れると L 点に変わる。

最後の点は IV 族半導体に共通する傾向のように見える。スピン-軌道相互作用は X 点と比較して L 点を下げる働きをしているように見える。

4.2 Ge

Ge は格子定数 5.6461 Å を使う。
SCF 計算の条件は

```

===== K-Space Setup =====
k sampling point set
Nkpts =      2
No  NM   index in p   in c      A/gmin  i/o star  WTK
1  LD   -1 -1 -1/ 4   -1 -1 -1/ 4   0.25000  1  8   0.25000
2  XY   1 -1 -1/ 4   -3  1  1/ 4   0.47871  1 24   0.75000
      sum of wtk =      1.00000
      32 k points in the full zone
===== PW_Expansion =====
Cutoff in the reciprocal space
am  =      3.60000 (rel. units)
kcut =      3.67192 (ab-1) with 2Pi
Ecut =     13.48300 (Ry)
      UNIT of K      1.01998 (a.u.)
Planewave expansion
with NHDIM =     259
No  Name   KB/IC in p   Nstr  Inv   Eq      WTK      NPW
1  LD   -1 -1 -1/ 4      8   14    1   0.250000  259
2  XY    1 -1 -1/ 4     24   18    1   0.750000  253
      Sum over WTK  1.000000

```

とする。

まず、非相対論的な SCF 計算の結果は

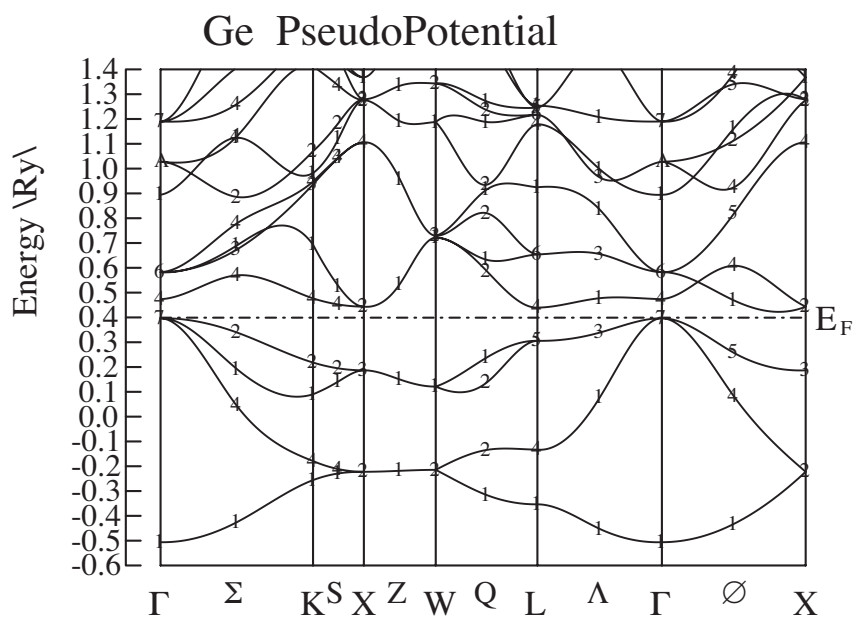


図 2: Band of Ge. Normal calculation.

```

=====SCF calculation=====
convergence parameters
max iteration      : 15

iter      Eel      deE      Xsi      nst/bk      aglmax
(Ry/cell) (Ry/cell) (Ry^2/cell)
=====
 1      0.5368611107    -9.261E+00    2.83E-02    5/ 0    0.534282159
 2      0.3215475182    -2.153E-01    6.06E-04    5/ 0    0.182496190
 3      0.3193603441    -2.187E-03    3.77E-06    5/ 0    0.011566745
 4      0.3193405925    -1.975E-05    5.71E-08    5/ 10   0.000329528
 5      0.3193406248     3.235E-08    3.71E-10    4/ 7    0.000018881
CG process is stopped because increase in Eel 3.2348E-08

      Etot      Eel      delta E      resid      iter
=====
     -15.83655217    0.31934062     3.235E-08     3.708E-10      5
  
```

である。

相対論的な計算は

```

iter      Eel      deE      Xsi      nst/bk      aglmax
(Ry/cell) (Ry/cell) (Ry^2/cell)
=====
 1      0.9789869046    -2.237E+01    7.40E-01    5/ 0    0.686593588
 2     -0.3835088175    -1.362E+00    7.24E-02    5/ 0    0.438487351
 3     -0.5145077014    -1.310E-01    6.73E-03    5/ 0    0.396674754
 4     -0.5262237586    -1.172E-02    2.17E-04    5/ 1    0.100059752
 5     -0.5266875607    -4.638E-04    1.61E-05    5/ 10   0.018906682
 6     -0.5267103763    -2.282E-05    8.14E-07    5/ 26   0.004463479
  
```



```

7      -0.5267118517   -1.475E-06   5.79E-08   5/ 17   0.000997655
8      -0.5267119744   -1.227E-07   5.70E-09   5/ 19   0.000259200
9      -0.5267119054    6.903E-08   2.22E-10   5/  5   0.000079678
CG process is stopped because increase in Eel  6.9029E-08

```

Etot	Eel	delta E	resid	iter
=====	=====	=====	=====	=====
-16.68260470	-0.52671191	6.903E-08	2.219E-10	9

である。やはり収束は悪くない。

Ge spin-orbit

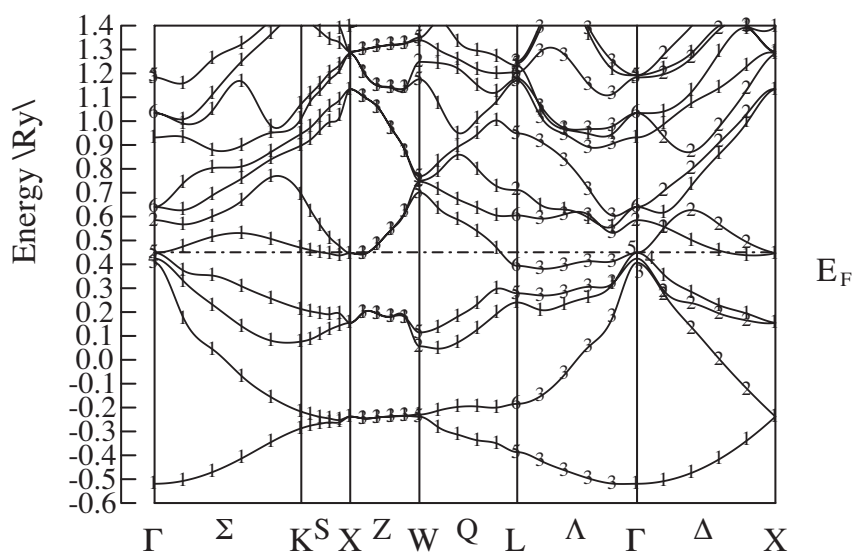


図 3: Band of Ge. Relativistic calculation.

相対論的なバンド図 3 は少しおかしい。対称性のつながりが変である。これでは絶縁体とされない。この問題を考えてみると、 Γ 点での価電子帯上端をみると、2重縮退のバンド 3 と 4 が最初に来て 4重縮退のバンド 5 がそれらの上に来ている。本来は 5 が下に来るべきである。どうも Ge の計算では本来伝導帯バンドが何かの間違いで価電子帯上端よりも下になったようである。

エラーはバンド計算だけに起きているのか、それともその前提の SCF 計算で既に起きているのか？ 大体において非局所ポテンシャルの形が一番怪しいと睨んでいるが、対角化過程が大変複雑であるから、その過程も当然疑われる。いろいろ条件を変えて計算をし、現時点でのエラーの問題は

- Γ 点もサンプリング点として入れる $nkdiv = 3$ で Γ 点の KS 準位を出してみると、

```

-0.516806   -0.516806   -0.090525   -0.090525

```

0.239827 0.239827 0.405854 0.405855

となっている。すなわちどのバンドも二重縮退のみで四重縮退バンドが現われない。これより SCF 計算自体にエラーが含まれているのだろう。四重縮退バンドが現われないこと自体はバンド計算の結果と同じであるが、値が一番低いもの以外はバンド計算のものとは違っている。

- 先のバンド計算を、今度は対称化過程を経ずに行うと、

-0.52610 -0.52610 0.13157 0.13161
 0.31010 0.31018 0.36404 0.36411
 0.47140 0.47152 0.48591 0.48606

となる。やはり価電子帯は二重縮退バンドのみとなっており、対称化を行ったバンド図と同じである。この点では対称化過程はかなり正しいものと考えられる。値は対称化する前と後では違ってきているが、これは元のハミルトニアンに對称性に関する誤りがあれば当然起きうることである。

のように絞っている。

このようにまだ相対論的な計算ではエラーがあるようであるが、しかし相対論的なバンド図 3 をそうでないもの 2 と比較して分かることは、やはり伝導帯の下端は X より L になっていることである。これまで、非相対論的な扱いの中で、擬ポテンシャルをいろいろ変えてみて、伝導帯の下端が X より L になるかどうかを調べてきた。[2, 3] d 成分を入れてみたり、SL ポテンシャルを使ってみたりしたがどうしても X が L よりも低くなってしまった。Ge では L が伝導帯下端になるのはどうも本質的に相対論的な効果が現われているようだ。

4.3 Pb

FCC 構造 Pb は格子定数 4.9502 Å である。Pb は重い原子なのでスピン-軌道相互作用の効果が著しいと期待される。

SCF 計算の条件は

```

===== K-Space Setup =====
k sampling point set
Nkpts =      2
No  NM      index in p      in c      A/gmin  i/o star  WTK
1  LD   -1 -1 -1/  4   -1 -1 -1/  4   0.25000  1   8   0.25000
2  XY    1 -1 -1/  4   -3  1  1/  4   0.47871  1  24   0.75000
      sum of wtk =      1.00000
      32 k points in the full zone
  
```

```

===== PW_Expansion =====
Cutoff in the reciprocal space
  am  =   5.10000 (rel. units)
  kcut =   5.93320 (ab-1) with 2Pi
  Ecut =  35.20290 (Ry)
      UNIT of K   1.16337 (a.u.)
Planewave expansion
  with NHDIM = 725
No Name   KB/IC in p   Nstr  Inv   Eq       WTK       NPW
  1 LD    -1  -1  -1/  4     8    14    1     0.250000   721
  2 XY     1  -1  -1/  4    24   18    1     0.750000   713
      Sum over WTK  1.000000

```

とする。

まず、非相対論的な通常の計算を確認しておく。SCF 計算の結果は

```

=====SCF calculation=====
convergence parameters
  max iteration      :   20

iter      Eel          deE          Xsi          nst/bk          aglmax
          (Ry/cell)    (Ry/cell)    (Ry2/cell)
=====
  1      1.3323243147   -4.106E+00   3.35E-02     5/  0           0.563814436
  2      1.2226152848   -1.097E-01   1.69E-05     5/  0           0.205886475
  3      1.2225828481   -3.244E-05   1.89E-09     5/  4           0.001347050
  4      1.2225829102    6.210E-08   1.80E-10     2/  4           0.000003759
CG process is stopped because increase in Eel  6.2097E-08

          Etot          Eel          delta E          resid          iter
          =====          =====          =====          =====          ===
          -6.61937805    1.22258291    6.210E-08    1.803E-10           4

```

である。

次に相対論的な計算を行う。SCF 計算の結果は

```

=====SCF calculation=====
convergence parameters
  max iteration      :   20

iter      Eel          deE          Xsi          nst/bk          aglmax
          (Ry/cell)    (Ry/cell)    (Ry2/cell)
=====
  1      0.6901363752   -6.313E+00   6.46E-02     5/  0           0.704583262
  2      0.5668235919   -1.233E-01   1.07E-04     5/  0           0.171626531
  3      0.5666221614   -2.014E-04   9.36E-08     5/  5           0.009391578
  4      0.5666219797   -1.816E-07   1.26E-10     5/ 12           0.000101686
  5      0.5666219562   -2.352E-08   2.12E-11     2/  5           0.000002868
  6      0.5666219388   -1.744E-08   2.12E-11     1/  0           0.000000000
  7      0.5666219361   -2.686E-09   2.12E-11     1/  0           0.000000000
  8      0.5666219464    1.027E-08   2.12E-11     1/  0           0.000000000
CG process is stopped because increase in Eel  1.0273E-08

          Etot          Eel          delta E          resid          iter
          =====          =====          =====          =====          ===
          -7.27533901    0.56662195    1.027E-08    2.119E-11           8

```

である。

Pb relativistic

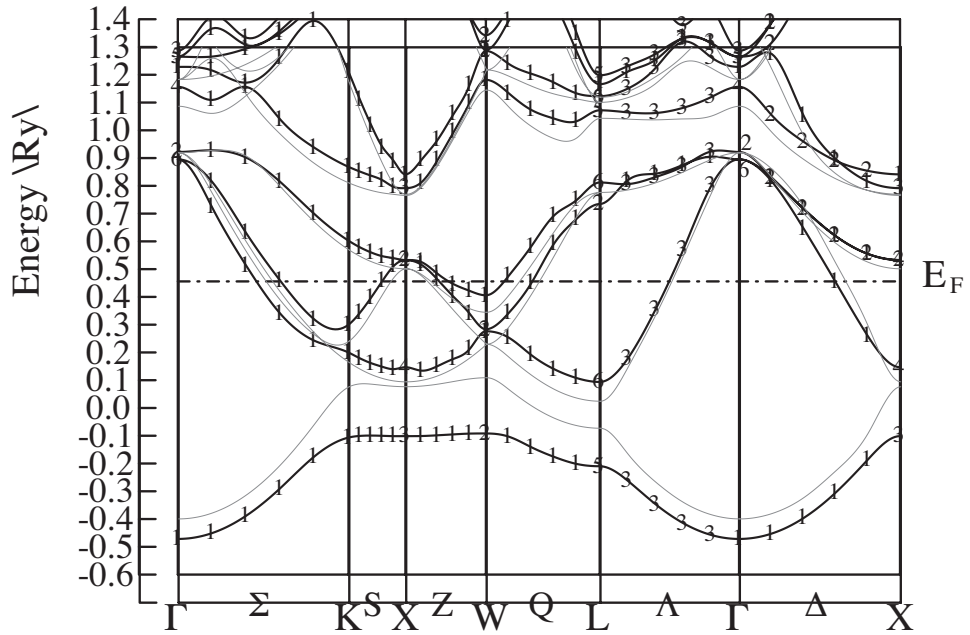


図 4: Band of Pb. Relativistic calculation (solid line) is compared to that of normal potential (gray line). The energy origin is shifted for easy in comparison.

結果は図 4 に非相対論的計算と比較して示してある。Γ 点における価電子帯上端を見ると 6 中縮退したバンドが、予想通り 4 重と 2 重の 2 つの縮退バンドに分かれていることが分かる。スピン-軌道相互作用の効果が著しいことが分かる。

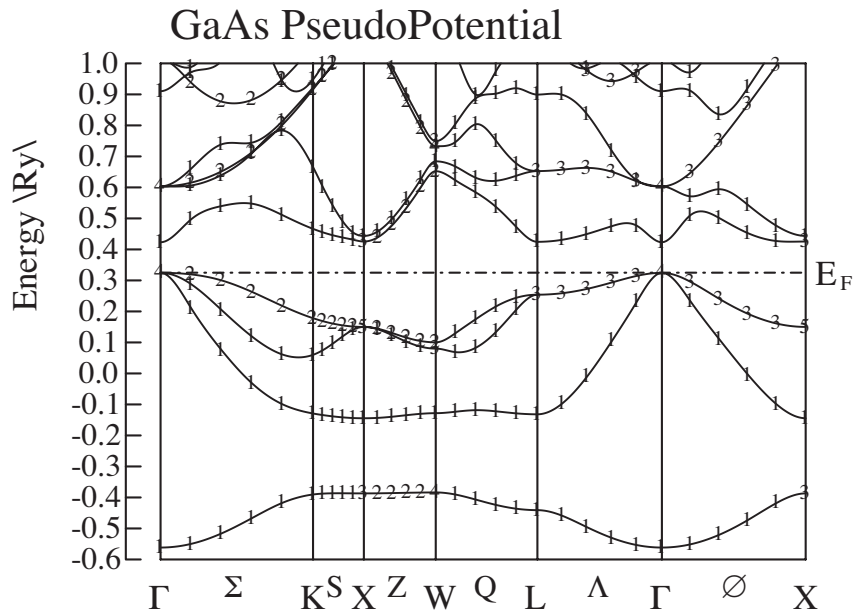
4.4 GaAs

GaAs は格子定数 5.65315 \AA の閃亜鉛型結晶である。今度は結晶の対称性に反転対称は入っていない。

SCF 計算の条件は

```

===== K-Space Setup =====
k sampling point set
Nkpts =      4
No  NM      index in p      in c      A/gmin  i/o star  WTK
1  LD      -1 -1 -1/ 4      -1 -1 -1/ 4      0.25000  1  4      0.12500
2  LD       1  1  1/ 4       1  1  1/ 4      0.25000  1  4      0.12500
3  XY       1 -1 -1/ 4      -3  1  1/ 4      0.47871  1 12      0.37500
4  XY       1  1 -1/ 4      -1 -1  3/ 4      0.47871  1 12      0.37500
    
```



☒ 5: Band of GaAs. Normal calculation.

```

sum of wtk =      1.00000
      32 k points in the full zone
===== PW_Expansion =====
Cutoff in the reciprocal space
  am =      5.10000 (rel. units)
  kcut =    5.19543 (ab^-1) with 2Pi
  Ecut =    26.99250 (Ry)
          UNIT of K    1.01871 (a.u.)
Planewave expansion
with NHDIM = 725
No Name   KB/IC in p   Nstr  Inv   Eq      WTK      NPW
  1 LD    -1 -1 -1/ 4      4    1    1    0.125000  721
  2 LD     1 1  1/ 4      4    1    1    0.125000  721
  3 XY     1 -1 -1/ 4     12    9    1    0.375000  713
  4 XY     1 1 -1/ 4     12    5    1    0.375000  713
Sum over WTK 1.000000

```

とする。これまでのものに比べて2倍の k 点が現われているが、それはこの系が反転対称を持たないので、 $-k$ と k が縮退していないからである。

まず、非相対論的な通常の計算を確認しておく。SCF 計算の結果は

iter	Eel (Ry/cell)	deE (Ry/cell)	Xsi (Ry ² /cell)	nst/bk	aglmax
1	-0.1921278603	-8.874E+00	5.12E-02	5/ 0	0.636784996
2	-0.4263586476	-2.342E-01	3.28E-04	5/ 0	0.124204850
3	-0.4284077545	-2.049E-03	1.55E-05	5/ 2	0.015562242
4	-0.4284902830	-8.253E-05	2.90E-07	5/ 6	0.002371192
5	-0.4284918463	-1.563E-06	1.27E-08	5/ 11	0.000560534
6	-0.4284918000	4.630E-08	3.01E-10	4/ 11	0.000071650

CG process is stopped because increase in Eel 4.6295E-08

Etot	Eel	delta E	resid	iter
-17.27254309	-0.42849180	4.630E-08	3.006E-10	6

である。

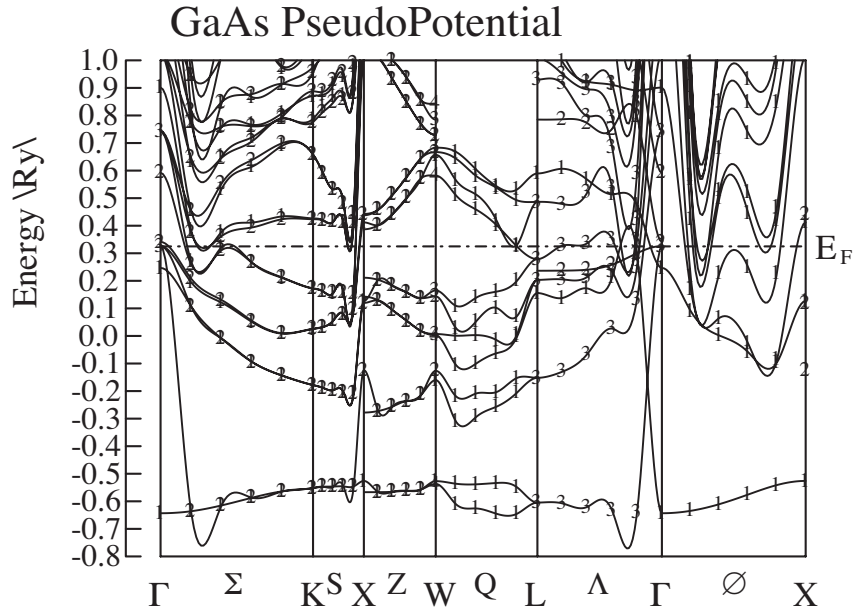


図 6: Band of GaAs. Relativistic calculation.

相対論的な計算では

iter	Eel (Ry/cell)	deE (Ry/cell)	Xsi (Ry ² /cell)	nst/bk	aglmax
1	-2.2562321978	-1.503E+01	2.34E-01	5/ 0	0.754445087
2	-3.0405111487	-7.843E-01	1.09E-03	5/ 0	0.338757031
3	-3.0477011125	-7.190E-03	2.86E-06	5/ 4	0.047642054
4	-3.0477151259	-1.401E-05	2.88E-08	5/ 33	0.000943309
5	-3.0477152786	-1.527E-07	3.59E-10	5/ 49	0.000063258
6	-3.0477153643	-8.576E-08	1.02E-11	4/ 30	0.000005002

WFs has been converged before itermax
del_en= -8.5763E-08 resid= 1.0235E-11

Etot	Eel	delta E	resid	iter
-19.89176665	-3.04771536	-8.576E-08	1.023E-11	7

となっている。

バンドの準位自体はもっともらしい値であるが、バンドのつながりが明らかにおかしい。どうも結晶に対称中心がないときの時間反転対称性の使い方に問題があるような気がする。

5 まとめ

スピン-軌道相互作用をいれた計算は、もう一息である。対称化過程も含めてかなり完成されてきている。

参考文献

- [1] Technical Report No. 73 「相対論効果の擬ポテンシャル法における実現」
- [2] Technical Report No. 22 「非局所ポテンシャルと擬波動関数 - Ge の内殻 d 軌道の場合 - 」
- [3] Technical Report No. 26 「Ge のバンド」