

バンド構造作図プログラム AYBAND

柳瀬 章

平成 14 年 3 月 14 日

1 プログラムの概要

バンド計算の結果を表示する方法の一つに、バンドエネルギーを逆格子空間の軸にそって、 \vec{k} の関数としてグラフに示す方法がある。この図のことをバンド構造 (band structure) とか、電子構造 (electronic structure) と呼んでいる。あるいは簡単にバンド図とか、E-k カーブと呼ばれている。ここで説明する AYBAND はバンド計算の結果が、TSPACE があたえる既約表現番号がついているデータであれば、それを元にして、AYPLOT を使って、すべての空間群に対応して、自動的にこのバンド図を作図するプログラムである。

この稿は AYBAND の使用法を説明するのが目的であるが、次の 2 節でまずその機能について述べる。AYBAND の使用する入力ファイルは、それなりの規則にしたがって作られている必要があるが、その規則の理由を利用者に納得していただくのが、2 節の目的である。

あたえられた点をスムーズな曲線で結ぶプログラムは、市販のものを含めて多数存在している。ある特定の物質のバンド図だけを描くのであれば、空間群の情報を補うことで、これらを使ってバンド図を作図することができる。しかし、一般的に使用するものとなると、広い範囲の空間群の知識を必要とする。AYBAND はこの点をプログラム自体が理解していて TSPACE の機能を使って実行するようになっている。しかしある程度の空間群の基礎知識と、固体物理学の一般的な常識を持っている方を対象に作られたプログラムであることを最初におことわりしなければならない。ときどき説明に使われる専門用語に戸惑われる方は、たとえば、拙著「プリルアンゾーンとは」(丸善)などを読んでいただきたい。また「空間群のプログラム TSPACE」の特に 7 章で説明しているプログラムは、このバンド図を描くために開発されたサブルーチンである。当然ながら説明が重複することになるので、適宜 TSP pxxx のように引用することになる。

2 プログラムの機能

AYBAND は 3 個の入力ファイルを使用する。空間群と格子定数はバンド計算の入力ファイルとして使用している fort.1 を使用している。この部分を受け持つのは、サブルーチン TSPPRP である。ここで TSPACE の COMMON 領域に情報を格納する。この部分の説明は TSP p71 のプログラム例 5.2 の説明と重複するので省略する。

バンド計算の結果は fort.2 から読みとる。このファイルの構造は 3 節で説明する。この稿で紹介するバンド構造のための fort.2 に使用するファイルのいくつかの例がこの AYBAND のページに、対応する fort.1 と共に置いてある。描きたい軸の指定は fort.3 で行うが、このファイルの作成法は 4 節で説明する。この節にはいくつかの実例と AYBAND の使用上の注意が記されている。

指定された軸の上に乗っているデータを、読み込んであるバンド計算の結果から拾い出して、それらをスプライン関数で結んでバンド図にする。具体的には、市田浩三・吉本富士市著「スプライン関数とその応用」(教育出版)に含まれている、S3N というサブルーチンをほとんどそのまま使用している。スプライン

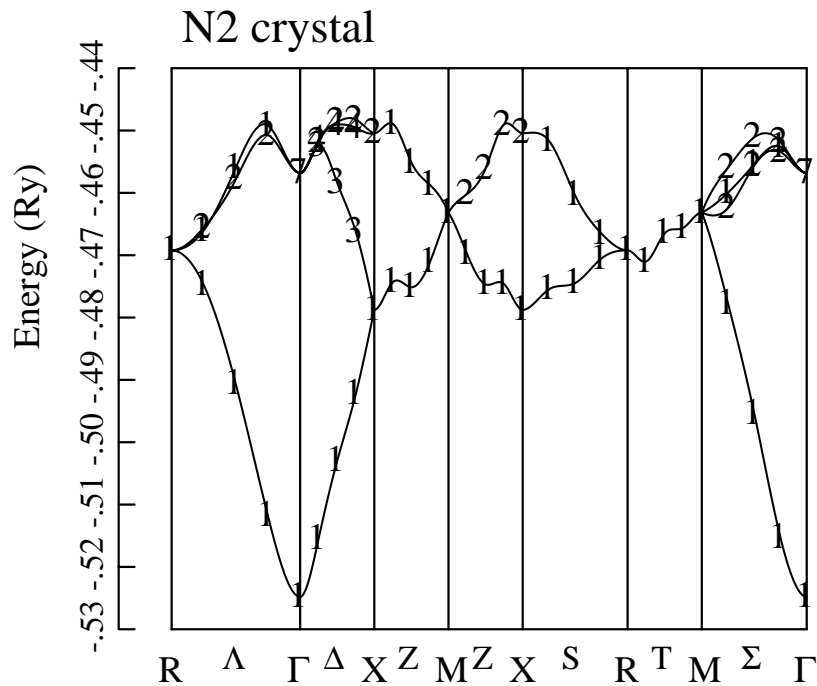


図 1: 窒素の分子結晶の 2p ボンディングバンド

関数を使えば二次微分までの内挿を簡単に実現できて便利である。しかしこの本にも指摘されているように、内挿を行う端の扱いが問題になる。AYBAND では、逆格子空間が周期的な構造を持っていることを利用して、指定された区間を両側に同じ長さだけ延長し、都合 3 倍の区間でのデータを使って内挿したものの、真ん中だけを使うことにしている。

AYBAND の機能を具体的に説明するために、図 1 の説明から入ることにする。これは窒素ガスが低温で固体になったときの分子結晶のバレンスバンドのトップ付近を拡大したものである。窒素分子は 2 原子分子で、3 個の 2p 電子が三重結合をしていると考えられている。このため原子間距離が、結合のほうに適当になるように、非常に近くなっている。この距離は、結合の状態にとっては近すぎるため、エネルギーが高くなっている。この結果、この図に示すようにバレンスバンドのトップにきている。単位胞に 4 分子、8 原子の結合軌道の 4 枚のバンドが見えている。ここでこのバンド図をとりあげたのは、この物質の電子構造を議論するためではない。この分子結晶がちょっと変わった空間群を持っているからである。つまり立方対称ではあるが $T_h^6, Pa\bar{3}$ と、らせんと映進操作を持つ、非共型で 4 回対称を持たない空間群である。この空間群は一つの物質のバンドで、バンド図を描くときに必要な、さまざまな注意しなければならない点を含んでいるので、例にするのには都合のよい物質である。ブリルアンゾーンのそれぞれの点にどのような既約表現があるかを、TSP p110 のプログラム 7.1 をこの空間群に対して走らせた結果を参照しながら、以下の記述を読んでいただきたい。図 1 では 7 本の軸の結果を示している。結晶格子は単純立方格子でそのブリルアンゾーンは TSP p257 の図 A.1 である。

今の場合結晶点群が T_h なので Z 軸が二種類ある。左側の Z 軸が $(1/2 \ 0)$ で k_x が左から 0 から 0.5 までのもので、右側が $(-1/2 \ 0)$ で k_x が 0.5 から 0 までのものである。左側の z 軸では既約表現は 2 次元が 1 個であるが、右側では 1 次元のものが 4 個で既約表現 1 と 4、2 と 3 がそれぞれ時間反転でペアになっている。また端の X 点では 2 次元が 2 個である。もう一方の端の M 点でもやはり 2 次元が 2 個である

が、これは時間反転で互いにペアになり都合4重縮退になる。どちらのZ軸でもX側に延長した部分はちょうどX点で折り返したことになっていて、図に見えている部分と同じデータを使うことになる。右側のZ軸で X_1 からは Z_1 が、 X_2 からは Z_2 がでることは、TSP p143,p245 の COMPAT と COMTRV を使って知ることができる。

しかしM点の外側に延長した部分では事情が異なっている。まず右側のZ軸をM点の外側に延長した軸は $(1/2+ 1/2 0)$ になるが、この部分で1番の既約表現に対応するのは、見えている部分の2番の既約表現で、2番は1番に対応している。つまり1番の既約表現のカーブを描くためには延長部分では2番の既約表現のデータを使用しなければならない。もちろん2番を延長するには1番のそれを使うことになる。

左側のZ軸には既約表現が一つしかない。したがって延長部分でも同じ既約表現番号のデータを使用することになるが、見えている部分と同じものを使うのは間違いである。正しくは図に描かれているように、M点で二つの既約表現番号1のカーブが、交わって入れ違うようにしなければならない。

S軸のk点群には映進に対応するミラーだけが含まれて、既約表現は2個になる。この二つは時間反転で互いにペアになり2重縮退になる。この軸でのR点側は上に述べた左側のZ軸と同じ事情になっているがR点での曲線の勾配を0にしている。これは、AYBANDのために新しく開発された、サブルーチン DRCGCF を使って運動量演算子の選択則を判定した結果である。もちろんZ軸のM点では同じ判定で勾配が有限にすべきことが確認されている。なおR点のk点群は T_h でそこでの既約表現は全部2次元で6個あり、それらがすべて、時間反転のペアリングやダブリングで4重縮退になることは TSP p110 のプログラム 7.1 で確かめることができる。DRCGCF はバンド間の直接遷移の選択則の判定などにも使用できるようにしている。このサブルーチンの用法については、「バンドのスピンの偏極と光の偏光特性」と題する別稿で詳しく説明する。

軸も映進に対応するミラーだけを持っているが、ここでは時間反転は働かないで、1次元の2個の既約表現のままである。片方の端の点では、COMPAT が3重縮退の Γ_7 からは Σ_1 1本と Σ_2 2本がでて、1重縮退の Γ_1 からは Σ_1 が出ると結論する。またそこでは DRCGCF の判定で勾配が0になることが分かる。他方の端のM点では勾配が有限になる。この M_1 からは、 Σ_1 と Σ_2 がそれぞれ二つずつでている。このときエネルギーの下の Σ_1 につながるのは、上の Σ_2 で、上の Σ_1 につながるのは、下の Σ_2 である。同じことを Σ_2 の側からみれば、もちろん裏返しになる。

T軸では2次元の既約表現が1個あるだけで、それが時間反転のダブリングで4重縮退になる。したがって両端では、そのまま折り返しになる以外の可能性はない。もちろん端での勾配は0になる。

軸のk点群の位数はT軸と同じ4であるが、ここでは1次元の既約表現が4個ある。 Γ 点の側では同じ既約表現が複数でることもないし、既約表現番号の乗り移りもないので、自然に勾配が0になる。X点の側では X_1 からは Δ_1 と Δ_3 が、 X_2 からは Δ_2 と Δ_4 がでる。またここでは既約表現番号の乗り移りがおきて、勾配が有限になっている。

軸のk点群には3回軸があるだけで位数は3、既約表現の数も3である。2番と3番が時間反転のペアになる。DRCGCF を用いた判定でどちらの端でも勾配が0になることが分かる。

以上具体例にしたがって説明してきたが、まとめると AYBAND が使用しているアルゴリズムは次のようになる。

対称点から対称軸を通して対称点までの E-k カーブを描くときには、

1. 軸の既約表現それぞれについて、対称点の既約表現それぞれから何本でるかの情報が必要になる。このとき非共型な場合には時間反転によるペアリング、ダブリングが比較的頻繁におきるので、COMPAT を CALL したら必ず CMPTRV を CALL して補正をしなければならない。CMPTRV は、時間反転に補正がないのに CALL しても、TSP p246 の表で ICPP の中身が ICP と同じになるだけで何の問題も生じないようにしてある。

2. 端の影響を回避するために、内挿を両側に延長して行う。このとき異なる既約表現に乗り移ったり、同じ表現番号でも、順番が入れ替わったりすることを取り入れて延長しなければならない。
 - 既約表現番号の乗り移りは、CORRES を CALL して判定する。
 - 順番の入れ替わりは、対称点から同じ表現番号のものが複数出ているときに外側では順序を逆にすることで対処する。
3. 上の操作で勾配が本来 0 の線が、有限勾配になることを防ぐために、運動量演算子の選択則の判定を DRCGCF を用いて行う。

3 バンド計算の結果の読みとり

プログラム 3.1 はサブルーチン ENERED の中で、バンド計算の結果が出力されているファイルから読み込んでいる部分の抜粋である。われわれが使っている FLAPW の出力に合わせてある。もちろん他の方法で計算されたものでも、この形式に合わせてあれば AYBAND は作図をしてくれる。40 READ(2,150,END=41) の FORTAN の手法でファイルの終わりを検出しているので、データが何組あるかは、指定しなくてもよい。各 \vec{k} 毎に、またその \vec{k} での既約表現ごとにエネルギーの低いものから順に並んでいることを期待している。

プログラム 3.1

```

40 READ(2,150,END=41) KK,(KX(J),J=1,3),IC,IUD,MRR,MRN,MWEI,NST,NEIG
  IF (NEIG.GT.MAXEIG) THEN
    WRITE(6,*) ' MAXEIG=',MAXEIG,' NEIG=',NEIG
    STOP
  END IF
  IF (NEIG.GT.0) READ(2,*) (EIG(J),J=1,NEIG)
150 FORMAT(I3,2X,3I3,1X,2I3,2X,A2,I2,3I3)

```

READ 文の並びに現れた変数の意味は

- KK — バンド計算のときに \vec{k} につけられた通し番号、AYBAND では読み捨てる。
- KX(3) — \vec{k} の座標の分子。
- IC — \vec{k} の座標の分母。
- IUD — スピンの UP(1) or DOWN(2)、パラのときには 1。
- MRR — \vec{k} の名前、AYBAND では読んで格納するが用いない。
- MRN — 既約表現の番号、AYBAND ではこの番号を元にして作図を行う。KX(3)/IC で TSPACE があたえる番号に正確に一致していなければならない。逆格子空間の同等な点での番号は必ずしも同じではないので注意が必要である。
- MWEI — 縮退度、AYBAND では読んで格納するが用いない。
- NST — \vec{k} の星の数、AYBAND では読んで格納するが用いない。
- NEIG — その既約表現に属する、状態の数。

である。変数の型は FORMAT から分かるように MRR 以外はすべて整数型である。MRR は 2 文字の文字型変数であるが、上記のように用いないのでなにご入っていてもよい。もちろんスペースでもよい。図の中に書かれる対称点、対称軸の名前は、KPNAME を CALL してあらためてつけ直している。

入力データ 3.1

```
45 4 4 4 8 1 R 1 4 1 5
-1.90115 -.46922 .19579 .53289 .90794
.3088 .1071 .0047 .0005
.0261 .2785 .0037 .0005
.0034 .2197 .0018 .0002
.0343 .0682 .0015 .0001
.0061 .0432 .0038 .0002
45 4 4 4 8 1 R 2 4 1 4
-.73549 -.57574 .45021 .88001
.2398 .0529 .0002 .0000
.0059 .2323 .0024 .0004
.0283 .0528 .0014 .0001
.0050 .0064 .0014 .0000
45 4 4 4 8 1 R 5 4 1 2
.22001 .93867
.0000 .2484 .0020 .0003
.0000 .0528 .0028 .0001
45 4 4 4 8 1 R 6 4 1 2
-.56316 1.06384
.0000 .2631 .0028 .0004
.0000 .0427 .0015 .0001
```

入力データ 3.1 は図 1 の入力に使われた窒素の分子結晶に対する、バンド計算結果の R 点の部分である。ここでの k 点群は位数が 24 の T_h で 2 次元ばかり 6 個の既約表現を持っている。 R_1, R_3 と R_2, R_4 のペアがそれぞれ時間反転でペアリングをして 4 重縮退になる。また R_5 と R_6 は時間反転でダブリングをしている。AYBAND は時間反転でペアリング、ダブリングが起きた場合にはこの例のように扱われていることを期待している。

1. ペアリングでは番号の若い方の既約表現の縮退度を 2 倍して、そのペアの相手の既約表現は出力に入れない。
2. ダブリングでは縮退度を 2 倍して、同じエネルギーを二つ並べて出力することはしない。

ただし、縮退度の数値自体は使わないので何が入っていてもよい。

この入力データにはエネルギーに続いて、そのエネルギーを持つ状態の性格を示す数値がそれぞれ 4 個づつついているが、AYBAND はこの部分は読み飛ばすようになっている。

4 バンド図の仕様の指定法

4.1 窒素の分子結晶

入力データ 4.1 は図 1 の仕様を決めている fort.3 である。右側にある文字はデータの意味を説明するためにつけてあるが、AYBAND はとばして読んでいる。1 行目の「NONMAGNETIC」はバンド計算が強磁性状態「MAGNETIC」についてなさらているか、スピン軌道相互作用を取り入れているか「SPIN-ORBIT」を指定する。もちろんこの「NONMAGNETIC」は、スピン軌道相互作用を入れていない、非磁性の状態についての結果であることをさしている。

次の行の NLCMP は FLAPW の出力を直接 fort.2 として使う場合には、結晶の原子の種類の数を入れる。今の場合には N 原子が一種類だから 1 にしてある。これは入力データ 3.1 にもついている状態の性格を表すデータを読み飛ばすためにだけ使われているので、このような余分なものがついていなければ、0 にしておく。次の NSPIN は MAGNETIC でなければ 0 にする。MAGNETIC のとき、1 にすると up spin のバンドだけを、2 にすると down spin のバンドだけをプロットし、3 にすると両方のバンドを重ねてプロッ

トする。図 5 がその具体例である。IFILE は AYPLOT の AYPSTR の引数になる。これで fort.77 がポ
 ストスクリプトの出力ファイルになる。

次の行の 4 個の整数データはオプションの指定をする。JPR はプログラムの進行を標準出力に出す量を
 制御する。JPR=3 とすると、fort.2 からのデータの取り込みで少し止まる以外は、モニターの画面上を文
 字が流れて、進行が読みとれる。JPR=4 は内挿がうまくいかないときに、原因を探るための非常用である。

次の JMARK,IPOINT はセットで機能する。グラフの上に既約表現番号をのせる仕様を指定する。JMARK
 が 0 ではなにも書かないで IPOINT は無視される。JMARK=1 は 16 進数で表す。既約表現は最大で 12
 種類あるので、1,2,...C が使われる。IPOINT は文字の大きさをポイント単位で表す。図 1 の既約表現番
 号は 20 ポイントになる。もっともこの図は Tex で 0.7 倍にスケールされている。JMARK=2 は図 3 のよ
 うに、番号を表す数字を丸で囲んだ数字で表す。AYPLOT の説明でも述べたように漢字が扱えないシステ
 ムでは正常に出力されない。最後の JOPT は次の Ga のバンドの、図 3 で説明する。

入力データ 4.1

```
NONMAGNETIC
 1 0 77                NLCOMP NSPIN IFILE
 3 1 20 0             JPR   JMARK IPOINT JOPT
-0.53 -0.44 106.0 120.0  EMIN EMAX YM XM
7
1 1 1 2 0 0 0 1
0 0 0 1 1 0 0 2
1 0 0 2 1 1 0 2
1 1 0 2 0 1 0 2
1 0 0 2 1 1 1 2
1 1 1 2 1 1 0 2
1 1 0 2 0 0 0 1
-0.16393446          Fermi lev
N2 crystal
```

次の行にある EMIN から EMAX のエネルギーの範囲が図に描かれる。YM, XM がそれぞれ図の縦幅と
 横幅である。エネルギーの軸のスケールの刻みは与えられたエネルギーの幅に応じて適当にきめられる。横
 軸のほうは描くべき軸の逆格子空間での長さにしたがって、XM を比例配分して描かれる。

次の一つの整数は描きたい軸の数をあたえる。それぞれの軸はその始点と終点のそれぞれを 4 個の整数
 であたえる。もちろん最初から x 座標の分子、y 座標の分子、z 座標の分子と続き、最後がそれらの共通分
 母である。軸の指定はこの例のように、前の軸の終点が次の軸の始点になるようにしておくのが望ましい。
 この例の 4 番目の軸の終点が (0,1/2,0) で、次の始点が (1/2,0,0) となっているが、AYBAND は与えられ
 た空間群の解析からこの二つが同等な点であることを見つけて、同じ点であるように処理している。

軸の指定のあとにフェルミレベルのエネルギー値、その次の行に図につけるコメントを置く。この部分
 はオプションになっていて、AYBAND はこれがなくても正常に終了するようになっている。もちろんフェ
 ルミレベルの図示とコメントは描かれない。

4.2 ブリルアンゾーン

最初にとりあげた例では、Z 軸が二種類ある以外には図に示す軸を選ぶのに特別な知識が必要でなかつ
 た。同様なことが単純正方格子と単純直方格子にもあてはまる。しかし後者の単純直方格子では軸が 12 種
 類もあり、実際の物質ではどの軸が重要であるかの判断で選ぶ必要がある。しかも物性に重要な寄与を持つ
 場所が必ずしも軸上にない場合があって、一般的に使える軸の選び方をここで指定することはできない。立
 方対称のブリルアンゾーンの対称軸には Σ 軸や Λ 軸のようにななめになった対称軸があるため、対称軸の
 密度が高くなっているが、直方対称ではそのような軸がないので、このようなことがおきやすくなっている。
 今までの説明ではブリルアンゾーンの対称軸にそってバンド図を描くことを説明してきたが AYBAND は

逆格子空間の任意の二点間を結んだ直線上で描くことができるので、重要な場所を選ぶことができる。TSP p256-268 にある付録 2.A にはブリルアンゾーンの図が 24 種類描いてある。ブラベー格子は 14 種類だが軸の長さの相対的な違いで異なる形状を、すべてカバーするためこうなっている。これらの図は対称軸が隣のブリルアンゾーンとどのようにつながるかをていねいに描いてある。これらの図は単純格子でない場合に描くべき軸、およびその順序の選定に役立つ。図 A.2 には面心立方格子の Σ 軸が隣のゾーンの S 軸につながる様子が描いてある。したがってこの格子で Σ 軸を描くのならば、とうぜんその隣に S 軸がくるようにしなければならない。また体心立方格子では Λ 軸の隣に F 軸を描くべきであることが図 A.3 から読みとれる。さらに六方格子では図 A.4 から T' は T の続きで、S' は S の続きであることが読みとれる。これら 3 種類の格子では軸が切り替わるブリルアンゾーン境界の座標は六方格子の K 点や H 点のように確定している。

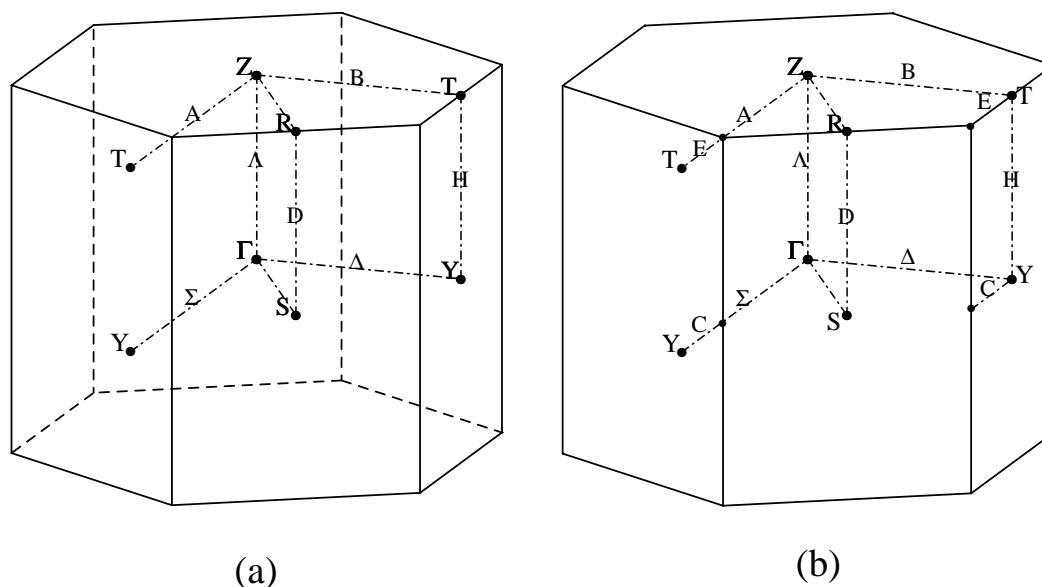


図 2: Ga のブリルアンゾーン。

図 2 は、4.3 で説明する b 軸の長い底心直方格子をもつ金属 Ga のブリルアンゾーンである。左側の (a) は BRZONE と名付けたプログラムの出力である。このプログラムは AYBAND の入力ファイルの fort.1 から空間群と格子定数を読みとり、fort.3 から軸の情報を読みとってその物質のブリルアンゾーンを TPERSP を使って自動的に描くように作られている。右側の (b) は illustrator に取り込んで見やすいように加工したものである。このブリルアンゾーンに対応する TSPACE の付録の図は A.18 で、そこには対称点や対称軸の座標が書いてある。このブリルアンゾーンでは Γ 点から k_x 方向にのびる Σ 軸がブリルアンゾーンの境界を越えて外に出ると隣のゾーンの C 軸につながっている。このとき境界の座標は a 軸と b 軸の長さの比に依存していて対称性だけでは確定していない。TSPACE の付録の図をみれば、確定している最初にあげた対称性の高い 3 種類の格子のほうがむしろ例外で、一般的には確定していないのがふつうであることがわかる。

さてプログラム BRZONE は何もそのための入力データなしでブリルアンゾーンを作図するのだから、とうぜん不十分な結果になるが、AYBAND の入力ファイル fort.3 が指定している軸がどこにあるかを使用者に知らせるのを第一の目的にしている。しかし少し手をいれれば論文等の発表用にも使えるように工夫はしてある。

1. TPERSP の図としては不自然さがあるが、少し上から見るようにして、c 軸に垂直な面の上の軸が

見やすくしている。

2. 視点の位置を非常に遠くして、立体として平行な線は図の上でも平行になるようにしている。これで図面の上でコピー & ペーストが簡単にできるようになっている。たとえば、(b) の c 軸は Σ 軸の外に出ている部分をコピーしている。
3. fort.3 で行う軸の指定は同等な軸なら、どこを指定してもよいのだが、ふつう逆格子空間の正の座標が選ばれることを考慮して、TPERSP の引数 AF を -110 にしている。これで指定した軸が手前にくるようになる。
4. 対称点と対称軸の名前は、バンド図と同じものを描いている。もちろんそのままでは見にくいものもできるので、(b) 図のようにずらしたほうがよい。
5. TPERSP の機能を用いて向こう側の線を破線で示している。ほとんどの場合この線はじゃまになることが多い。しかし右の図のように消すことは *illustrator* で簡単にできるが、必要なときにあとでつけるのは少しめんどろである。
6. サブルーチン TPERSP の引数の値はフォートランのソースの頭にデータ文でおいてあるので、簡単に入れ替えることができる。

4.3 Ga のバンド構造

入力データ 4.2

```
SPIN-ORBIT
 2 0 84
 3 2 10 1
0.18 0.52 98.0 150.0
          NLCOMP NSPIN IFILE
          JPR JMARK IPOINT JOPT
          EMIN EMAX YM XM
9
0 1 0 1 0 0 0 1
0 0 0 1 0 0 1 2
0 0 1 2 0 2 1 2
0 2 1 2 0 1 0 1
1 0 0 1 0 0 0 1
0 0 0 1 1 1 0 2
1 1 0 2 1 1 1 2
1 1 1 2 0 0 1 2
0 0 1 2 2 0 1 2
0.37994381
Ga-1 with Spin-orbit
```

入力データ 4.2 は、金属 Ga 単体のバンド構造の図 3 の入力に使われたものである。この結晶の空間群、結晶構造および格子定数は TPERSP の説明の P23 図 11 に示してある。b 軸の長い底心直方格子で非共型な空間群をもっている。図 2 が対応するブリルアンゾーンである。a が小さく a^* が大きいこの場合のブリルアンゾーンは TSP p265 の図 A.19 にあたるが、図 2 では外に出ている E, C 軸が短くなっている。この例は 4.2 節で述べた、対称軸が隣のゾーンの軸に乗り移る点の座標が対称性からは確定しない、比較的低い対称性の格子の例の一つとして取り上げている。図 3 の 5 番目の軸はブリルアンゾーンの外にある $Y(100)$ から $\Gamma(000)$ に結ぶように指定している。図 3 のこの部分には、 Σ と書いてある少し左よりに縦に 1 本の線が入っている。これは入力データ 4.2 の 3 行目の最後の JOPT が 1 にしてある結果である。このオプションを 1 にすると、この例のように指定した軸がブリルアンゾーンの内外にまたがっている場合、その境目を計算して図に示してくれる。同じように最後の軸は $Z(0,0,1/2)$ から、外の $T(1,0,1/2)$ に結んでいる。面心、体心、底心格子に広くおきるこのような場合にはこの例で示したような軸の選び方が望ましい。

図 2(a) や図 3 で軸の延長部分にあたる、C 軸や E 軸を図に画がきこむことを省略している理由は、一つにはこの部分の長さがそのときどきで変わることもあってプログラムが面倒になることもある。しかし目的の物質のバンド図を描くときに、どこの軸をどの順番で描くかを定めるためには、TSP p256 の付録 2.A に並べたブリルアンゾーンの図を参考にすることになる。これらの図を参照にすれば図 2(a) を図 2(b) に加工したり、図 3 を図 4 のように直すのは簡単であろう。

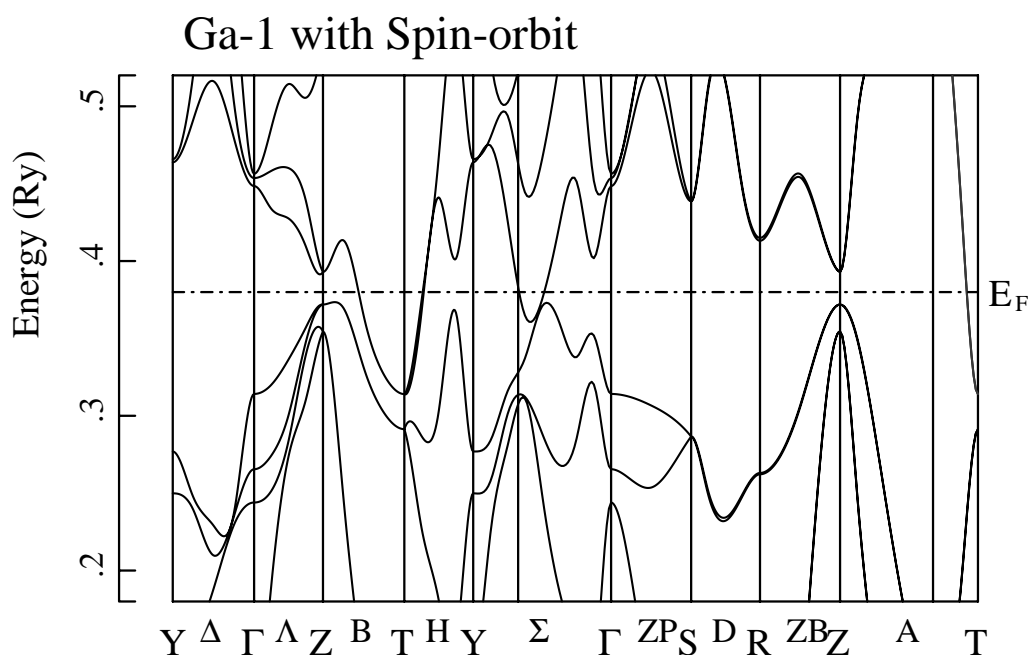


図 3: 金属 Ga のバンド構造。

図 4 は図 3 に少し手を加えて見やすくしてある。フェルミ面を持つ物質の場合、エネルギーの順番をカーブから読みとるのは困難であることが多い。そこでこの図のようにフェルミ面を持っているバンドに色をつけておくと見やすくなる。

この物質の空間群には反転対称があるので、スピン軌道相互作用を計算にいれたバンドでも状態は常に二重縮退以上の偶数重に縮退している。このような場合の慣例にしたがってバンドの枚数を 2 枚一組にして 1 枚と数えることにする。図 4 から、この物質は半金属的で、2 枚の電子面と 1 枚のホール面を持っていることがわかる。電子面はエネルギー高い方が緑、低い方が青にしてある。B 軸では電子面は縮退しているので緑と青を混ぜてシアンにしてある。

ホール面は赤にしてあるが図の上ではどこにもフェルミエネルギーを越えた部分がない。実際は軸からはずれた点で超えている。図のフェルミエネルギーは全部で 115 点での計算結果から決められている。もっともホールバンドは、115 点のうち 5 点でフェルミエネルギーを越えているだけで、電子数を定めたり、フェルミ面の形状を議論するにはこのままでは不十分であろう。

空間群が非共型であるためスピン軌道相互作用をいれない計算では、 $k_z = 1/2$ のゾーンの境界面と、D 軸上で縮退している。Ga ではスピン軌道相互作用がそれほど大きくないので、それを計算にいれた図 4 でもこれらにあたる場所は、ほとんど重なっている。図では青の線を細くして、緑の線の上に載せて描いている。アクロバットリーダーで拡大するとわずかな差を見ることができる。

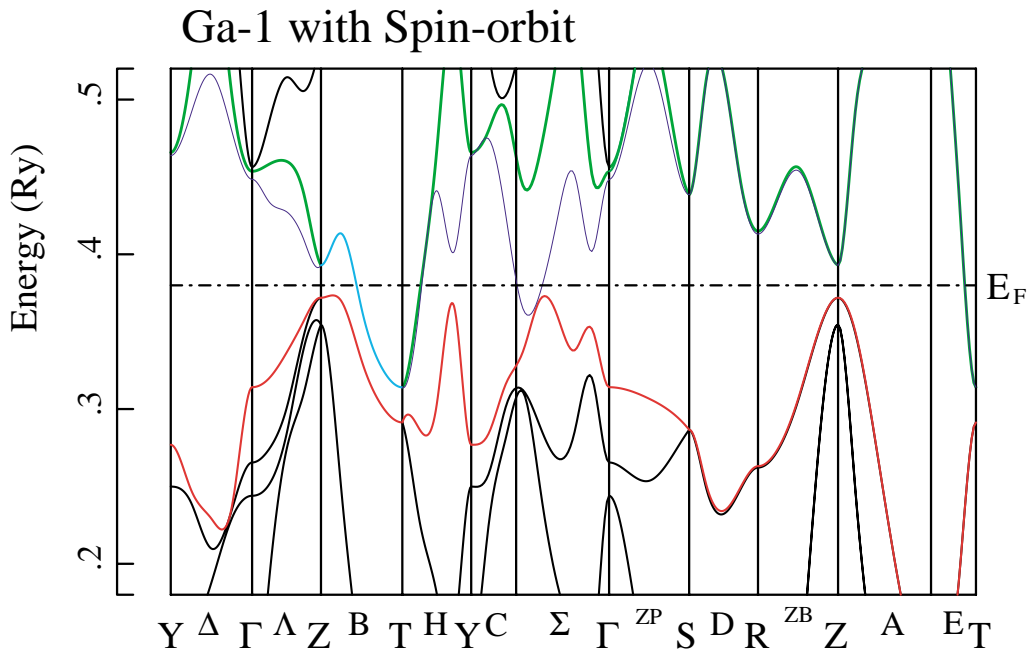


図 4: 金属 Ga のバンド構造。電子バンドが青 (下) と緑 (上)、ホールバンドが赤

4.4 強磁性 Ni のバンド構造

強磁性体のバンドでマジョリティスピンとマイノリティスピンのバンドを重ねて描く例として Ni のバンド構造をとりあげる。Ni は最も簡単な結晶構造を持つ強磁性体の一つであるが、両方を重ねると図 5 のように込み入った図になる。この図の fort.3 は入力データ 4.3 である。1 行目が Magnetic で NSPIN を 3 にしている。マイノリティスピンのほうは破線にしてあるが、さらに線の太さも 0.9 pt で、マジョリティスピンの 1.1 pt、図の枠の 1.2 pt と区別してある。これで `illustrator` での選択が容易になり、まとめて線種を変えたり、色を付けたりができるようにしてある。

入力データ 4.3

```

Magnetic
1 3 71                NLCOMP NSPIN IFILE
3 1 16 1             JPR   JMARK IPOINT JOPT
-0.15 0.82 196.0 150.0  EMIN EMAX YM XM
6
1 0 0 1 0 0 0 1
0 0 0 1 3 3 0 4
3 3 0 4 1 1 0 1
1 0 0 1 2 1 0 2
2 1 0 2 1 1 1 2
1 1 1 2 0 0 0 1
0.543184
Ferromagnetic Ni

```

JMARK を 1 にして、16 進数で計算点を示すように指定している。IPOINT が 16 であるから、マジョリティスピンのほうの文字は 16 pt で描かれている。いっぽうマイノリティスピンのほうは 20 pt と少し大きめにしている。これはこの図でもフェルミエネルギー近くの L_4 のところに現れているが、両スピンのバンドのマークが重なって見えにくくなるのを緩和する目的である。さらに緩和するために、マイノリティスピンのほうのマークはグレイにしてある。これは `AYPLOT` のサブルーチン `NRMARK` をコールする前に

Ferromagnetic Ni

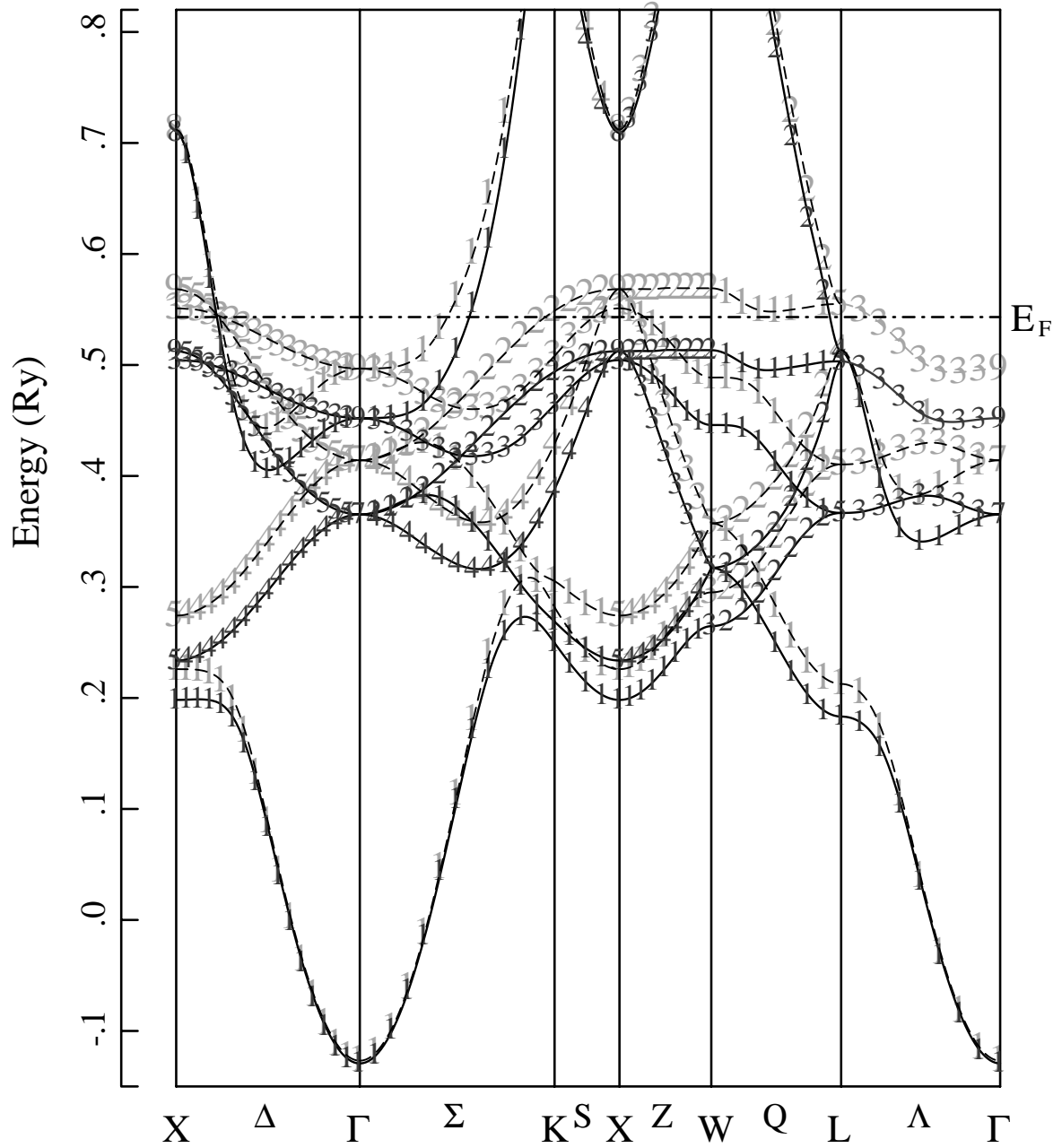


図 5: 強磁性の Ni のバンド構造。

Ferromagnetic Ni down-spin

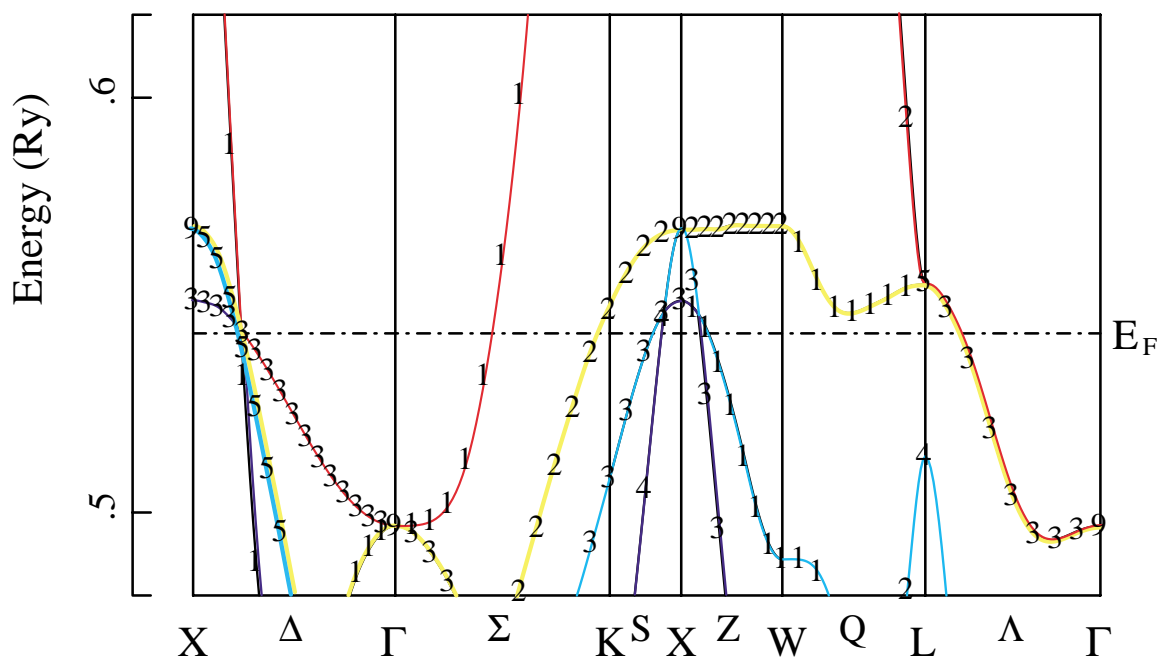


図 6: Ni の downspin の 4 枚のバンドを色分けしている。

Ferromagnetic Ni down-spin

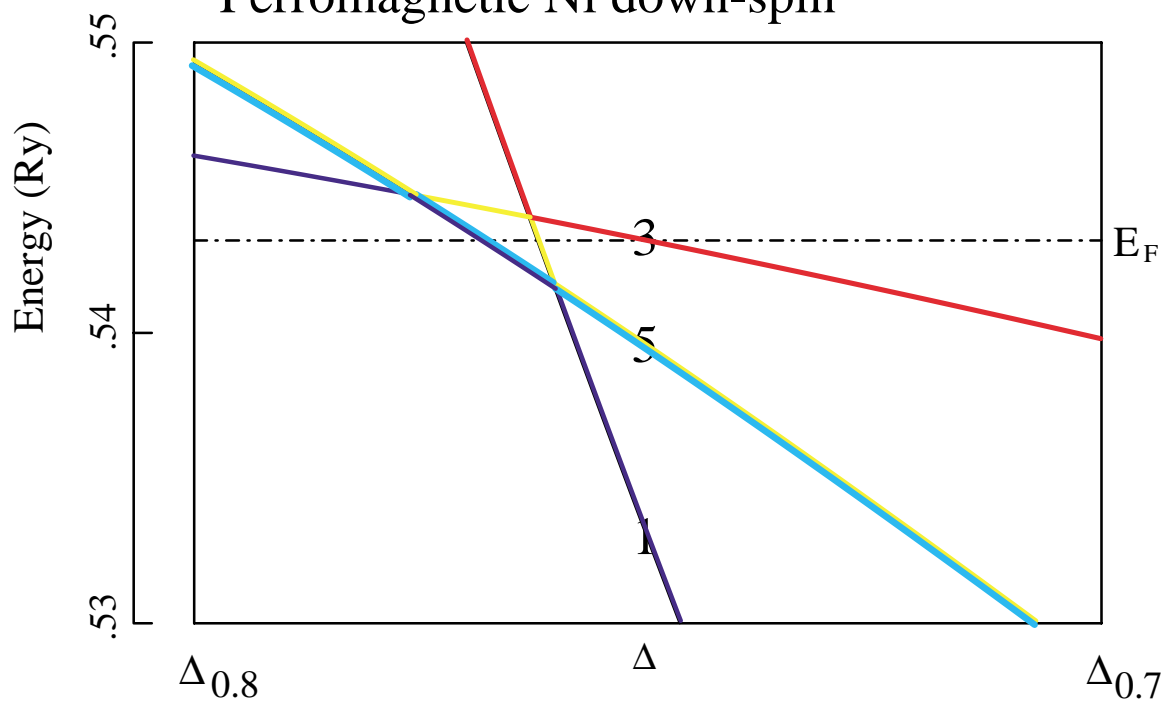


図 7: Ni の downspin Δ 軸の fermi level の付近を拡大している。

```
IF(IUD.EQ.1.OR.NSPIN.NE.3) write(IFILE,*) '.1 setgray'
IF(IUD.EQ.2.AND.NSPIN.EQ.3) write(IFILE,*) '.5 setgray'
```

のように、ポストスクリプトファイル IFILE に直接 setgray オペレーターを書き出して実現している。このしかけで、マーク部分を illustrator で一斉選択するのが容易になっている。編集 選択 同一色の塗りで一斉選択ができる。図ではほとんど目立たないが濃い方に見えている文字も少しグレイにしてある。

もちろんこれを行っているサブルーチン MARKPL の最後には

```
write(IFILE,*) '0 setgray'
```

が付けてあって、完全な黒に戻している。AYPLOT に含めてあるサブルーチンはポストスクリプトのオペレーターの限られたものしか使っていないので不十分な場合がある。しかし必要ならばこの例のように直接ポストスクリプトファイルに書き出して補うことができる。

図 5 からマジョリティスピンのほうのバンドは 5 番目までは完全に詰まっていて、6 番目の電子面は Cu のフェルミ面に似て、L 点にネックを持っていることが分かる。この計算ではこのバンドに含まれる電子数は 0.309 となっている。Cu ではこの数値が 0.5 であるから TPERSP の説明で例に使った Cu のフェルミ面よりかなり小さくなっている。これでマジョリティスピンのバンドの電子数は 5.309 となる。

両方で 10 であるから、マイノリティスピンのバンドの電子数は 4.691 となり、差し引きは 0.309 の二倍の 0.618 となる。マイノリティスピンのバンドの電子数が 5 から減っている分が、ホール数になっているわけではない。この 4.691 の内訳を見るために、図 6 はマイノリティスピンのバンドのフェルミレベル付近を拡大して描いている。この図から赤の 6 番目と黄の 5 番目のバンドがどちらも Γ 点を中心にした閉じた電子面を持っていることが分かる。電子数はそれぞれ 0.174 と 0.532 である。さらに 4 番目と 3 番目のバンドはどちらも X 点を中心にしたホール面を持っている。ホール数はそれぞれ、三個の X 点の合計で 0.012 と 0.003 である。1 番目と 2 番目は、完全につまっている。

図 6 は Δ 軸でのバンドの交わり方がよく分からないので、図 7 にその部分をさらに拡大して描いている。この図では計算された点が 1 点しかないのに線が引けているのは、両側に同じ幅だけ拡大して内挿しているからである。しかしこのあたりの構造が、もし物性に重要な影響を持つのであれば、より細かい点での計算を補って議論すべきであろう。このような図をこのままで論文などに利用するのはあまりお勧めできない。

最近はずっかり不勉強で、Ni の磁気異方性の議論がどこまで進んでいるか理解していないが、この図 7 に見えている 4 枚のバンドの間の偶然縮退は、立方対称としては比較的大きなこの物質の磁気異方性の原因になっていそうである。スピン軌道相互作用を取り入れて、あらためて対角化すればこの偶然縮退は解けてフェルミ面の形が変わる。これは磁気モーメントの向きによっているので当然磁気異方性の原因になる。たぶんそれぞれの向きで、電荷とスピン密度の最適化をやり直すべきであろうから、ちょっとした計算になるが、おもしろいテーマかも知れない。

4.5 窒化硼素のバンド構造

つぎに不用意に AYBAND を使うと、自分の理解の不十分さを暴露してしまいう例として三方晶系の BN のバンド構造を取り上げる。

しかし本題に入る前に、三方格子に特有の注意点を述べておく。三方格子のブリルアンゾーンは、隣のゾーンとのつながりが特にわかりにくい。TSP p259 の図 A.5 と TSP p259 の図 A.6 を較べてみて、これが同じ格子の格子定数を変えただけであることを納得するまでにはかなりの時間が必要である。論文や解説を書く場合に読者がそんなことをした上で読んでくれることは期待しない方が賢明であろう。

ここで使用した fort.3 は入力データ 4.4 である。三方晶系の場合対称軸の数が極端に少ないので、この例のように対称軸でない線上での図示も必要になる。この入力データ 4.4 を入力にして BRZONE を走

らせた結果が図 8(a) である。少し手を加えて見易くしたのが右側の (b) である。この図は TSP p259 の図 A.5 にあたっているが、よりつぶれた形になっている。実は TSP p259 の図 A.5 は面心立方格子の格子定数を三方格子に読み直して、それに近い値で描いているので、図 A.2 を六角の面が下になるように倒しただけに近くなっている。実際の物質では、面心立方格子を 111 軸方向に引き延ばしたものが多いのでこのようにつぶれた形になることが多い。

入力データ 4.4

```
NONMAGNETC
2 0 84          NLCOMP NSPIN IFILE
3 1 12 1       JPR   JMARK IPOINT
0.49 1.53 90.0 150.0  EMIN EMAX YM XM
8
0 0 0 1 1 0 1 2
1 0 1 2 0 2 1 2
0 0 3 2 0 0 0 1
0 0 0 1 1 1 0 2
0 1 2 2 0 0 0 1
0 0 0 1 1 0 0 2
1 0 0 2 1 0 0 1
1 0 0 1 3 0 0 2
0.41107
BN-r without Spin-orbit
```

図 8(a) のようなブリルアンゾーンの図で自分の作った fort.3 の軸の順番と図の 1 点鎖線との対応を見極めるのはちょっと面倒である。プログラム BRZONE には隠し機能が含まれていて、これらの鎖線は 0.99 pt から初めて 0.01 pt ずつ減らして描いている。illustrator で線を選択して太さをみれば何番目の軸かが分かるようになっている。

図 8(a) では Q 軸が現れていない。Σ 軸の延長部分にあたっている。右の図に描いてある Q 軸はすぐ上のブリルアンゾーンエッジの線をコピーして半分に切ったものである。この図では Γ 点と F 点を三種類の方法で結んでいる。もちろんそれぞれがブリルアンゾーンの違った部分になっている。

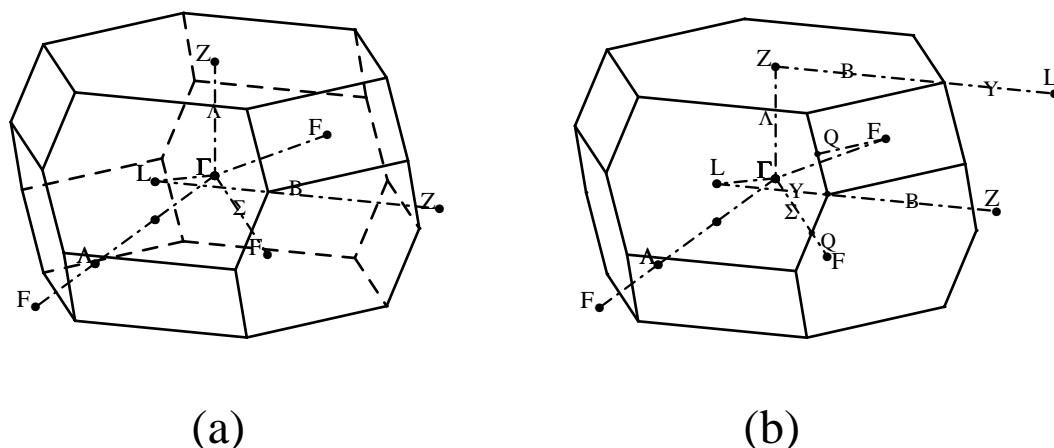


図 8: BN のブリルアンゾーン。

三方格子の場合、一般にブリルアンゾーンについての基礎知識が弱い読者が多いことを注意して、論文とか報告を作らなければならない。TSP p259 の図 A.6 の形のブリルアンゾーンなら Γ 点と F 点を結ぶのは Σ 軸になるのは、ごく自然である。しかし今の場合 F 点は $0, 1/2, 1$ にあるので、ただ Γ 点と F 点を結ぶ

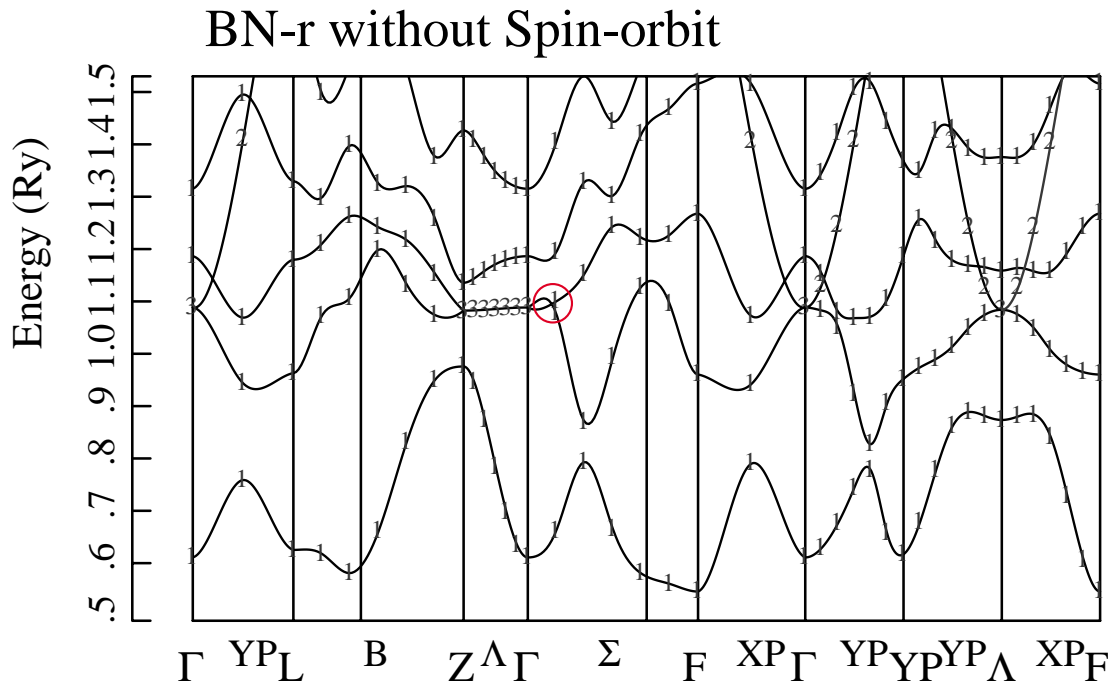


図 9: BN のバンド構造。あつてはならない、バンドの交わりがある。

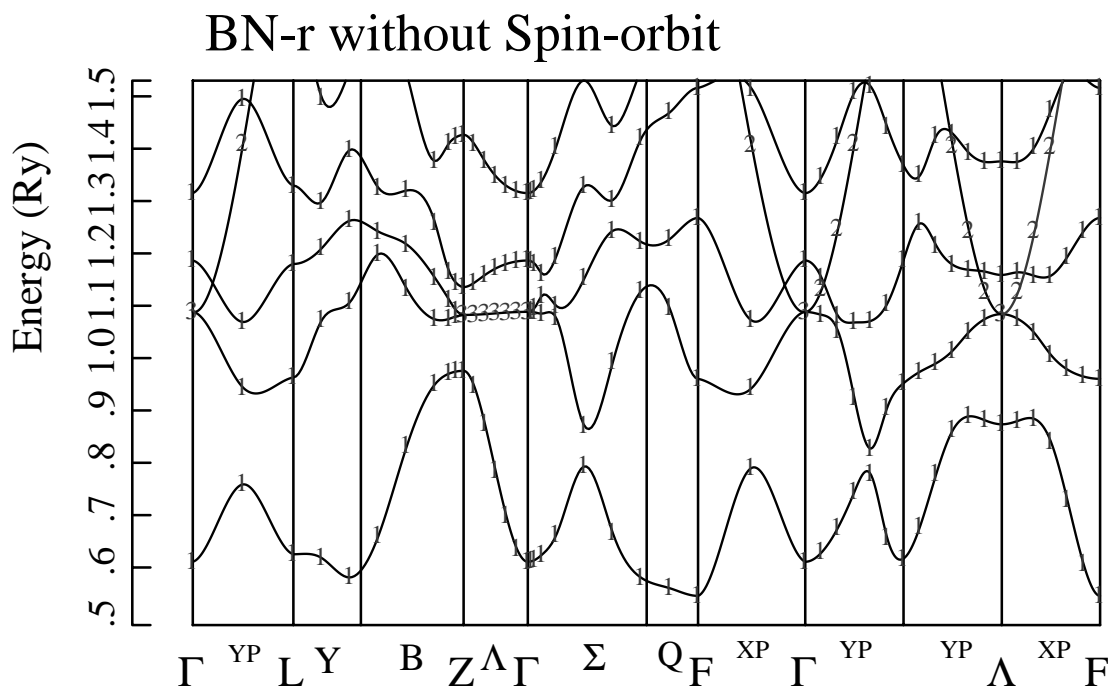


図 10: BN のバンド構造。計算点を追加してバンドの交わりを取り除いてある。

たとえば、図 10 の 5 番目の軸で、図 8 の斜め上に結んでいる方を思い浮かべる人が多いかも知れない。4 番目の軸は Σ 軸がブリルアンゾーンの外に飛びだして Q 軸につながっているものに対応する。

最後の 3 軸は Γ 点から a^* 軸の方向に伸ばしたものである。この方向にある最初の逆格子点は $3,0,0$ で最後の軸の終点の $3/2,0,0$ はそこまでの中点にあたるが、ここは $1,1,0$ と $2,-1,0$ の二つの逆格子点の中点にもなっており、F 点になる。この点の前の端点 $1,0,0$ は $1,0,1$ の逆格子点からみると、 $0,0,-1$ となり、ここで a^* 軸の延長は Λ 軸を横切ることになる。これは TSP p259 の図 A.6 で a^* 軸が P 軸と交わっているのに対応している。こここのところの説明の参考になる図が、最初にふれた「ブリルアンゾーンとは」の P53 の図 4.2 に TPERSP を使って描いてある。また最後の 3 軸は一直線上に乗っているが、このように三つに分けたのは、もちろん長すぎるのが最大の理由である。これで図の上で他の軸とのバランスがよくなっている。さらに三つに分けたのは途中で Λ 軸を横切ることを表現するためである。

ここからこの節の本題に入ることになる。図 9 の赤丸をつけたところを注目されたい。ここで同じ既約表現番号を持ったカーブが交わっている。なんでもないように見えるだけに、つい見落とすことになってしまう結果である。この結晶の空間群は格子が三方格子で、点群は C_{3v} で共型なものである。したがって三方格子の持っている 3 本の 2 回軸が対称軸でなくなっている。つまりこの Σ 軸から Q 軸につながる軸は対称軸ではなくなって一般の点になっている。したがって既約表現は一個だけになる。この不都合を回避するのに、図 10 では Γ 点の近くに計算点を補って描いている。これでおかしな交わりは消えている。AYBAND の機能にこのようなことを回避することを加えることはできないことではないが、計算点を少し加えるだけで回避できるので、利用者の注意力に依存することにした。

B と N の原子をどちらも間の C で置き換えると、反転対称が加わって点群が D_{3d} になる。これで Σ 軸は二回軸になり、既約表現を二つ持つことになる。問題のこの部分は 1 番と 2 番のカーブが交わっているところに対応している。隣の原子とはいえ、ポテンシャルの違いはかなりあるので、図 10 での非常にわずかな分裂はなにかの偶然的な原因によるものであろう。もっとも偶然とはいえ、このようなことはバンドでは比較的頻繁に起きている。ていねいに調べれば原因が分かることである。ここで偶然でかたづけているのは、原因を調べるのを怠っているだけである。

この PDF の文書は少し色を使っている。これはアクロバットを使ってモニターの上で見ることを想定して使用している。プリントすると色のコントラストがうまく出ないプリンターが多いようであるが、この点うまい手法をご教授いただければ幸いです。