

# 固体表面における ラッシュバ効果の解析

藤原聖基

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

2019年

## 謝辞

本研究を進めていくに当たり、ご指導していただいた方々に感謝の意を申し上げます。

馬越健次先生には、本研究を始めるきっかけを与えてくださったばかりでなく、ご退官後も含めて日頃の世間話から研究の話までお付き合いいただき様々な良いアドバイスやご指導をしていただき、誠に感謝しています。島信幸先生には、解析計算からプログラミングまで、至らない私のつたない話を聞いてくださり、非常に丁寧にご指導をしていただきありがとうございました。坂井徹先生には、いつも励ましていただき、ありがとうございました。

研究を進めていくうえで、先輩や後輩との日常会話は欠かせないものでした。みなさんありがとうございました。

本論文をご査読いただきました、住山昭彦教授、田島裕之教授、京都大学大学院理学研究科の有賀哲也教授には厚くお礼申し上げます。

最後に、いつも大学での研究を支えてくれた家族にも大いに感謝します。

## 概要

一般に、ラシュバ効果は表面電場中を電子が運動する際に電場がスピン軌道相互作用を介してスピンに対する磁場として働くことによって生じる電子状態のスピン分裂のことであるという説明がなされる。様々な系に対して実験的にも理論的にも研究がなされているが、何がラシュバ効果を大きくするかははっきりしていない。

本研究では、ラシュバ効果を大きくする要因を理解するために、タイトバインディングモデルと、LCAOに基づく第一原理計算手法であるDV-LDA法を用いることにした。タイトバインディングモデルにより、スピン軌道相互作用がラシュバ効果に対してどのように寄与するかを解析的に表すことができる。これらの項のうちどういった項が主要かを定量的に調べるためにDV-LDA法を用いる。この方法では、基底の対称性を用いてスピン軌道相互作用を分類することが可能である。

タイトバインディングモデルによる計算の結果、ラシュバ効果に対して寄与のあるスピン軌道相互作用が2種類あることが分かった。1つは表面に平行で、各原子を通る鏡映操作( $\sigma_h$ )に対し反対称なポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用( $\hat{H}_1^{so}$ )である。もう一つは $\sigma_h$ に対し対称なポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用と反対称なポテンシャルが両方働く項( $\hat{H}_0^{so} \& \hat{V}_1$ )である。Au(111)、gray As(111)、Bi(111)、BiAg(111)に対してDV-LDA法による計算を行った。DV-LDA

法においてスピン軌道相互作用を分類すると、 $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  が主要であることが分かった。対称なポテンシャルが球対称である場合、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  はは  
いわゆる  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  と表せる。このことは、タイトバインディングモデルで  
スピン軌道相互作用として  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  相互作用のみ用いることが適切である  
ことを示す。

一般に論じられるラシュバ効果の説明は、 $\hat{H}_1^{\text{so}}$  に対応し、定性的に  
ラシュバ効果を理解するためにはよい。定量的には、 $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  が主要  
である。

# 目次

<b>1</b>	<b>序章</b>	<b>3</b>
1.1	1層モデルでの解析計算	4
1.1.1	自由電子モデル	5
1.1.2	$\hat{H}_1^{\text{so}}$ のみ用いたタイトバインディングモデル	7
1.1.3	$\hat{H}_0^{\text{so}}$ のみ用いたタイトバインディングモデル	8
1.2	実際の表面でのラシュバ効果	10
1.2.1	spin FET	11
1.2.2	波数3次に比例するラシュバ分裂	12
1.2.3	gray As(111)	13
1.2.4	Bi単体表面	14
1.2.5	表面合金	15
<b>2</b>	<b>目的</b>	<b>17</b>
2.1	タイトバインディングモデルでの $\hat{H}_1^{\text{so}}$ と $\hat{H}_0^{\text{so}}\&\hat{V}_1$ の効果 の比較	18
<b>3</b>	<b>計算手法</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>結果</b>	<b>23</b>
4.1	Auの三角格子	24
4.2	Au(111)	28
4.3	gray As(111)	33

4.4	Bi(111) . . . . .	35
4.5	BiAg(111) . . . . .	38
<b>5</b>	<b>結論</b>	<b>40</b>
	参考文献	41
<b>A</b>	<b>補遺</b>	<b>45</b>
A.1	行列要素 . . . . .	45
A.1.1	オンサイト行列 . . . . .	46
A.1.2	x軸正の方向へのトランスファー行列 . . . . .	50
A.1.3	二次元系 . . . . .	54
A.2	その他の場合 . . . . .	57
A.3	p軌道の三角格子 . . . . .	58

## 1 序章

空間反転対称性と時間反転対称性が保たれている場合、系はスピンに関する縮退を持つ(クラマース縮退)。表面や界面では空間反転対称性が破れており、クラマース縮退しなくてもよくなる。ラシュバ効果とは表面電場中を電子が運動する際に、表面電場がスピン軌道相互作用を通してスピンに対する有効磁場として働くことによって生じる効果であると説明される。また、ラシュバ効果によるバンド分裂をラシュバ分裂と呼ぶ。

## 1.1 1層モデルでの解析計算

表面第一層を近似するために、単位胞あたり1原子の平らな一層の系をxy面上にとる。タイトバインディングモデルの範囲でラシュバ効果を記述するモデルハミルトニアンは次のように表される。

$$\hat{H}_{\text{model}} = \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{H}_0^{\text{so}} + \hat{H}_1^{\text{so}} \quad (1)$$

$$\hat{H}_n^{\text{so}} = \lambda(\vec{\nabla}\hat{V}_n \times \hat{p}) \cdot \vec{\sigma} \equiv \lambda\vec{w}_n \cdot \vec{\sigma} \quad (n = 0, 1) \quad (2)$$

$\hat{T}$ は運動エネルギー、 $\hat{V}_0$ と $\hat{V}_1$ は以下のようにあらわされる結晶ポテンシャルである。

$$\hat{V}_n = \sum_{\vec{l}} \hat{v}_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3)$$

$\vec{R}$ は二次元格子ベクトル、 $v_n(\vec{r})(n=0,1)$ は格子点にある原子を中心とする局所ポテンシャルである。 $v_n(\vec{r})(n=0,1)$ は次の条件を満たす。

$$\sigma_h \hat{v}_0(\vec{r}) = \hat{v}_0(\vec{r}) \quad , \quad \sigma_h \hat{v}_1(\vec{r}) = -\hat{v}_1(\vec{r}) \quad (4)$$

$\sigma_h$ は原子面での鏡映操作である。 $\hat{H}_n^{\text{so}} (n=0,1)$ は $\hat{V}_n(\vec{r}) (n=0,1)$ から生じる、ディラック方程式の非相対論的極限から引用したスピン軌道相互作用であり、 $\lambda = \frac{\hbar}{4m^2c^2}$ である。

### 1.1.1 自由電子モデル

二次元自由電子モデルにおけるハミルトニアンは一般に次のように近似される。

$$\hat{H}_{\text{fe}} = \hat{T} + \hat{H}_1^{\text{so}}. \quad (5)$$

表面電場を

$$\hat{V}_1 = zE_z \quad (6)$$

で記述できるとすると、 $\hat{H}_1^{\text{so}}$  は、文献[1]で定義されている、いわゆるラシュバハミルトニアンに変形できる。

$$H_R = \alpha_R (\vec{e}_z \times \vec{k}_{\parallel}) \cdot \vec{\sigma} = \alpha_R (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) \quad (7)$$

ただし、 $\vec{e}_z$  は表面に垂直な単位ベクトル、 $\vec{k}_{\parallel}$  は面内の波数、

$$\alpha_R \equiv \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} E_z \quad (8)$$

である。結果、式.(5)によるエネルギーバンドは

$$E_{\pm}(\vec{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_{\parallel}|^2}{2m} \pm \alpha_R |\vec{k}_{\parallel}|. \quad (9)$$

となり、図.1に示すようなバンド形状とスピンの向きを持つ。このことは、 $\hat{H}_1^{\text{so}}$  がラシュバ効果を生じさせることを示している。また、波数1次の係数( $\alpha_R$ )をラシュバ係数と呼ぶ。一般には、 $\alpha_R$  は、エネルギーバンドの $\Gamma$ 点と頂点を結ぶ直線の傾きの2倍と定義されることが多い。我々は $\Gamma$ 点での傾きを $\alpha_R$ として用いる。この2つの定義は自由電子モデルでは完全に等価である。一般にラシュバ効果の説明はこ

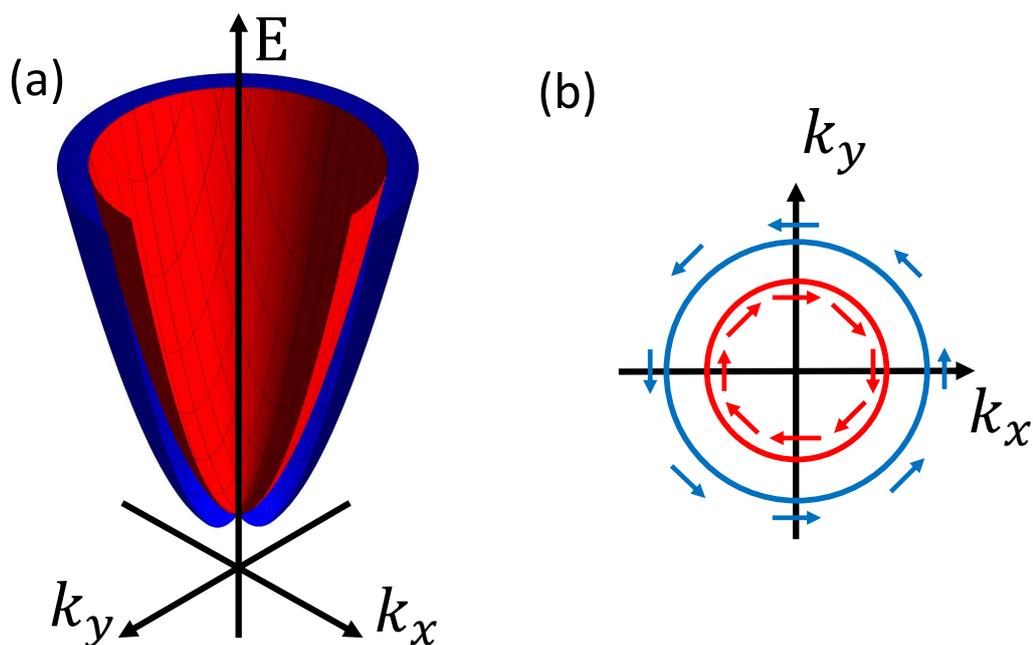


図 1: 自由電子モデルにおける、(a) バンド構造、(b) あるエネルギーでの断面におけるスピンの向き、スピンは  $xy$  面内を向いている

のような自由電子モデルでなされることが多い。 $\Gamma$  点近傍でのスピンの向きや分裂の仕方など定性的には良い説明を与えることが多い。しかし、自由電子モデルにおける  $\alpha_R$  は、表面電場の大きさが  $1\text{V}/\text{\AA}$  のオーダーであることから  $\alpha_R = 10^{-6} \text{ eV}\text{\AA}$  のオーダーと見積もられるが、実際の表面における  $\alpha_R$  とは5ケタ以上異なるなど、定量性には問題がある。

### 1.1.2 $\hat{H}_1^{\text{so}}$ のみ用いたタイトバインディングモデル

あるタイトバインディングモデル [3] では、次のようにハミルトニアンを近似している。

$$\hat{H}_{\text{tb1}} = \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{H}_1^{\text{so}}. \quad (10)$$

この論文では、s軌道の1次元鎖と三角格子において、 $\hat{H}_1^{\text{so}}$ がラシュバ効果を生じさせている。また、s軌道を用いているため基底数が少なく、比較的計算は簡単であるが、自由電子モデルよりも実際のラシュバ効果に近い計算ができると考えられる。

### 1.1.3 $\hat{H}_0^{\text{so}}$ のみ用いたタイトバインディングモデル

ほかのタイトバインディングモデル [4, 5, 6, 7, 8] では、次のようにハミルトニアンを近似している。

$$\hat{H}_{\text{tb2}} = \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{H}_0^{\text{so}} \quad (11)$$

ただし、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$ の行列要素は、1中心の積分のみ考慮されている。文献 [4]では、Au(111)をp軌道の三角格子に近似して計算しているが、ラシュバ効果が生じている。このことは、スピン軌道相互作用として $\hat{H}_0^{\text{so}}$ のみを用いた場合にもラシュバ効果が生じることを表している。ただし、この系において $\hat{H}_0^{\text{so}}$ によるラシュバ効果は、 $\hat{V}_1$ とセットで生じることが分かっている。このことを考慮して、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$ によるラシュバ効果を $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$ と表記することにする。

以上から、反対称ポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用項  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と、対称ポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用と非対称ポテンシャルがカップルして働く項  $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  がラシュバ効果を生じさせることが分かっている。後者は、反対称ポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用がラシュバ効果を生じさせるという一般的なラシュバ効果の描像とは異なっている。

## 1.2 実際の表面でのラシュバ効果

1996年に Au(111)において、ARPES(Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy)による観察で初めてラシュバ効果が観測された [12]。バルク Au は fcc 構造で、(111) 表面は三角格子が積層した構造になっている。この論文では、Au(111) の  $\alpha_R$  は  $0.33 \text{ eV\AA}$  であり、自由電子モデルによる見積もりとは5桁も異なる。このことは、定量的にラシュバ効果を考える際に少なくとも自由電子的な考え方では不十分であることを示している。ラシュバ効果はスピントロニクスへの応用が期待されることもあり、様々な表面でのラシュバ分裂が研究されている。

### 1.2.1 spin FET

ラッシュバ効果のスピン트로ニクスへの応用の一つとして spin FET[14]があげられる。これは、強磁性体のソース・ドレイン間に電子系を配置し、ゲート電圧によってラッシュバ効果を制御するものである。二次元電子系において、ラッシュバ効果によりスピンの向きが変化することで、電荷の移動度が変化する仕組みであり、文献[15]において、実際にラッシュバ効果のゲート電圧による制御が確認された。このことは、磁性体を用いない、半導体によるスピンの制御の可能性を示唆している。

### 1.2.2 波数3次に比例するラシュバ分裂

一般にラシュバ効果によるバンド分裂は波数1次に比例する。しかし、波数1次に比例しない分裂を持つ場合が見つまっている [19, 20, 21, 23]。この場合、波数3次に比例する項が現れることが知られている。この波数3次に比例する分裂は、s、p軌道のみが関連している場合、全角運動量のz成分が $\pm 3/2$ の場合に生じることが知られている [19, 23]。スピンの向きは、波数の向き $\theta$ に対し、波数1次に比例する場合は $\theta$ で変化するが、波数3次に比例する場合 $3\theta$ で変化する。これらことは、自由電子モデルによる解析では説明がつかず、タイトバインディングモデルや $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 摂動によって明らかになっている。

### 1.2.3 gray As(111)

gray As(111)において実験と第一原理計算でラシュバ効果が観測されている [22]。バルク gray Asは菱面体構造で、(111)面は三角格子が積層した構造になっている。また、バイレイヤーを構成するので、凸凹したハニカム格子が積層していると考えるのがよい。ラシュバ係数は $1.0 \text{ eV\AA}$  [22] とかなり大きく、また、フェルミエネルギーより高いエネルギー領域において、 $\Gamma K$  方向で、上側のバンドが伝導帯に合流し下側のバンドは価電子帯に合流するという、トポロジカルな性質を持つバンド構造をしていることが知られている [22]。トポロジカルな性質を持ち、かつラシュバ係数が大きいいため研究の対象となっている。

#### 1.2.4 Bi 単体表面

Bi 単体では、(111)、(110)、(100) 表面において ARPES による観測と第一原理計算がおこなわれ、ラシュバ効果が観測されている [16]。バルク Bi は菱面体構造である。ラシュバ係数は、文献 [16] から見積もると、それぞれ 0.56、0.8、2.5 eVÅ となり、どれも大きな値を持つ。また、(111) 表面は、 $\Gamma$  点近傍で表面バンドとバルクバンドが混成していたり、分裂が波数 1 次に比例しないように見えたり、M 点近傍においてトポロジカルな性質を持つことが示唆されていたりと、様々な研究がなされている [16, 17, 18]。

### 1.2.5 表面合金

Bi/Ag(111) は、Bi を用いた表面合金であり、ラシュバ係数  $3.05 \text{ eV}\text{\AA}$  と非常に大きい。[23] この系は Ag(111) の上に Bi を  $1/3\text{ML}$  蒸着したのち加熱することで、Ag と Bi が一部入れ代わり Ag のハニカム格子の中心に Bi が配置され、Ag に比べて  $0.85\text{\AA}$  外へ出た構造になっている。この系でラシュバ分裂が非常に大きいのは、合金化の効果によると考えられ、電子状態や構造について研究が盛んである。[23, 24, 25, 26, 27] この系のように比較的軽い元素の表面に重元素を配置することで大きなラシュバ分裂を得ようとするのがよく行われている。とくに、Si、Ge などの半導体表面において大きなラシュバ効果を得ることは、半導体によるスピンの制御を行う上で重要であり、実際に Bi/Ge(111)[28]、Ti/Ge(111)[29]、Bi/Si(111)[30] などで大きなラシュバ効果が観測されている。

これらのように、様々な表面に対して実験がおこなわれ、Bi、Ti、Auなど原子番号 $Z$ の大きな元素の単体表面[12, 16, 17, 18]やそれらの関連している表面合金[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]において大きなラシュバ効果が観測される傾向がある。 $\hat{H}_1^{\text{so}}$ は $Z$ に直接は関係しない。 $\hat{H}_0^{\text{so}}$ には $\vec{l} \cdot \vec{s}$ が含まれている。このため、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$ がラシュバ効果にとって主要であると言われている。しかし、 $Z=33$ と比較的軽い元素であるAs(111)のラシュバ係数が $1.0 \text{ eV}\text{\AA}$ [22]であるなど、何が大きなラシュバ効果に対して重要なのかははっきりしていない。

## 2 目的

ラシュバ効果は、電場でスピンを操作しうるためスピントロニクスへの応用が期待されている。しかし、様々な表面に対する研究が進む一方で、ラシュバ効果の生じるプロセスや、どのような軌道が関連しているかなどの詳細はあまり研究されていない。p軌道の三角格子に対して、タイトバインディングモデルによる計算を行うことで、ラシュバ効果に対して  $\hat{H}_1^{so}$  と  $\hat{H}_0^{so} \& \hat{V}_1$  がどのように働くか定性的に議論する。

## 2.1 タイトバインディングモデルでの $\hat{H}_1^{\text{so}}$ と $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$ の効果の比較

p 軌道の三角格子に対しタイトバインディングモデルによる計算を行う。この際、p 軌道として複素関数表示を用いる。 $\Gamma$  点でのラシュバ係数を求めるために、 $\Gamma$  点での波動関数を求め、波数依存性を摂動的に計算する。詳細な計算は補遺に示す。

$\Gamma$  点では、高い対称性のために解析的に固有値が求まる。2重縮退した3組の固有値 ( $E^0, E^+, E^-$ ) が得られ、その波動関数は以下のようにになる。

$$|\phi_1^0\rangle = |p_{1,\uparrow}\rangle \quad (12)$$

$$|\phi_2^0\rangle = |p_{-1,\downarrow}\rangle \quad (13)$$

$$|\phi_1^\pm\rangle = \cos\theta_\pm |p_{1,\downarrow}\rangle + \sin\theta_\pm |p_{0,\uparrow}\rangle \quad (14)$$

$$|\phi_2^\pm\rangle = \cos\theta_\pm |p_{-1,\uparrow}\rangle + \sin\theta_\pm |p_{0,\downarrow}\rangle \quad (15)$$

ここで、 $\theta_\pm$  は複数の行列要素によって定義される、基底関数の混ざり具合を表すパラメータである。これらの基底を用いて  $\Gamma$  点でラシュバ係数を求めると、各固有値に対して以下のようになる。

$$\alpha_R^0 = 0 \quad (16)$$

$$\alpha_R^{\phi^\pm} = 3 \left( (\delta_{xx} + \delta_{yy} + 2\delta_{xy}) \frac{\sin^2\theta_\pm}{2} + \delta_{zz} \cos^2\theta_\pm + \sqrt{2}t_1 \sin\theta_\pm \cos\theta_\pm \right) \quad (17)$$

ここで、 $\delta$  は  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  のトランスファーである。また、 $t_1$  は  $\hat{V}_1$  のトランスファーである。 $\sin\theta_\pm \cos\theta_\pm$  は例えば  $|p_{1,\downarrow}\rangle$  と  $|p_{0,\uparrow}\rangle$  の線型結合係数

の積であり、 $\theta_{\pm} = \pi/4$  のとき最大を取るが、混成している軌道から  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  が大きいとこれに近づくと考えられる。実際、 $\sin \theta_{\pm} \cos \theta_{\pm}$  は分数の形で表され、分子は  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  の行列要素である。

上記のことからやはりラシュバ効果には  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  の寄与があることが示された。しかし、 $\theta_{\pm}$  依存性以外に寄与の仕方に違いがなく、電場をかけたり表面構造を変えることなしに  $\theta_{\pm}$  を変えることは不可能であり、タイトバインディングモデルでの定量的な議論ではどちらが主要であるかの見分けはまったくつかない。

$\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  のどちらが主要であることを明らかにすることは重要な課題であると考えられる。このことを明らかにするために、Au(111)、gray As(111)、Bi(111)、BiAg(111) について DV-LDA 法による計算を行う。基底のパリティに基づき  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  を分類できることを用いる。

### 3 計算手法

今回用いる DV-LDA 法は、交換相関ポテンシャルとして LDA ポテンシャルを用いた、LCAO 法に基づく全電子フルポテンシャル第一原理計算である [31]。この方法は、クラスター計算によく用いられている [19, 20, 21]。我々のコードは二次元結晶について計算できる。原子軌道は、相対論の効果を考慮せずに計算され、全系の行列要素は、以下のハミルトニアンで計算される。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}^{\text{so}} \quad (18)$$

$\hat{V}$  は結晶ポテンシャルで、イオン核のポテンシャル、ハートリーポテンシャル、交換相関ポテンシャルとスカラー相対論項を含んでおり、 $\hat{H}^{\text{so}}$  は  $\hat{V}$  から生じるスピン軌道相互作用である。行列要素の積分は、ランダム点での関数の値について、重みをかけて和をとることで実行される (DV 法)。

この方法では、タイトバインディングモデルにおける式 (4) とは異なり、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  の寄与を比較するために、明示的に  $\hat{V}$  を  $\hat{V}_0$  と  $\hat{V}_1$  に分離することはできない。しかし、1層の平らな系では以下の方法で  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  の行列要素だけ抜き出すことができる。以下に示すような、ブロッホ基底  $\Phi_i^k$  を考える。

$$\Phi_i^k = \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}), \quad (19)$$

$\varphi_i(\vec{r})$  は原子軌道であり、 $i$  は原子軌道の種類 (s,  $p_x$ ,  $p_y$  など) を表す。

$\varphi_i(\vec{r})$  は

$$\sigma_h \varphi_i^k = (-1)^{p_i} \varphi_i^k. \quad (20)$$

を満たし、 $p_1=0,1$  である。z 軸方向が表面垂直方向なので、z での微分が z のパリティを反転させることを念頭に置くと、 $w_0^x$ 、 $w_0^y$ 、 $w_1^z$  は原子面での鏡映  $\sigma_h$  に対して奇パリティを持つ。同様に、 $w_1^x$ 、 $w_1^y$ 、 $w_0^z$  は偶パリティを持つ。したがって、 $\vec{w}_0$  の行列要素は以下のようにして抜き出すことができる。

$$\langle \Phi_i^k | w_0^x | \Phi_j^k \rangle = \langle \Phi_i^k | w_0^x + w_1^x | \Phi_j^k \rangle \quad (p_i + p_j = \text{odd}) \quad (21)$$

$$\langle \Phi_i^k | w_0^y | \Phi_j^k \rangle = \langle \Phi_i^k | w_0^y + w_1^y | \Phi_j^k \rangle \quad (p_i + p_j = \text{odd}) \quad (22)$$

$$\langle \Phi_i^k | w_0^z | \Phi_j^k \rangle = \langle \Phi_i^k | w_0^z + w_1^z | \Phi_j^k \rangle \quad (p_i + p_j = \text{even}) \quad (23)$$

このように原子軌道のパリティ  $p_i$  を用いて  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  の行列要素を抜き出すことは、系が1層で平らな場合には必ず実行できる。さらに、 $\langle \Phi_i^k | \vec{w}_n | \Phi_j^k \rangle$  から

$\langle \varphi_i(\vec{r}) | \vec{\nabla} \hat{v}_0(\vec{r}) \times \hat{p} | \varphi_j(\vec{r}) \rangle$  という項のみを抜き出すこともできる。以下ではこの項を ' $\vec{w}_0$  のオンサイト行列要素' と呼ぶことにする。 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素は  $\vec{w}_0$  のオンサイト行列要素によって定義される。 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素が  $\langle \Phi_i^k | \hat{H}_0^{\text{so}} | \Phi_j^k \rangle$  の中で主要な項であると考えられるため、この項に注目する。 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合とそれ以外の行列要素のみ用いた場合のバンド分裂を比較することで、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素が主要であるかどうかははっきりさせられる。また、複数層の場合も層間の相互作用を除くか、各原

子核を中心とするそれぞれが接しない球状の領域内でのオンサイト行列要素のみを考慮すれば同様に分離できる。

## 4 結果

まず、基底のパリティによるスピン軌道相互作用の分離を試すために、Auの三角格子についてスピン軌道相互作用の分離を行い、 $\alpha_R$ を計算した。1層で分離できることが確認したのち、スラブモデルでAu(111)、As(111)、Bi(111)、BiAg(111)を近似し、スピン軌道相互作用を分離し、 $\alpha_R$ を計算した。

## 4.1 Auの三角格子

DV-LDAでのスピン軌道相互作用の分離を試すために面直電場を印加したAu原子の三角格子1層に対して計算を行った。垂直な一様電場( $\approx 1.5 \text{ eV\AA}$ )を印加した三角格子を考える。この一様電場の大きさは、一般に金属表面の表面電場の大きさが $1 \text{ eV\AA}$ のオーダーであること [13] と、 $\alpha_R$ が文献[12]や、後に示すスラブの計算と大まかに一致するように定めた。 $\hat{H}_0^{\text{SOI}}$ と $\hat{H}_1^{\text{SOI}}$ を用いた場合(Full SOI)の5d、6s、6pから構成されるバンド構造を図.2に示す。 $-5 \text{ eV}$ 付近にdバンドが存在

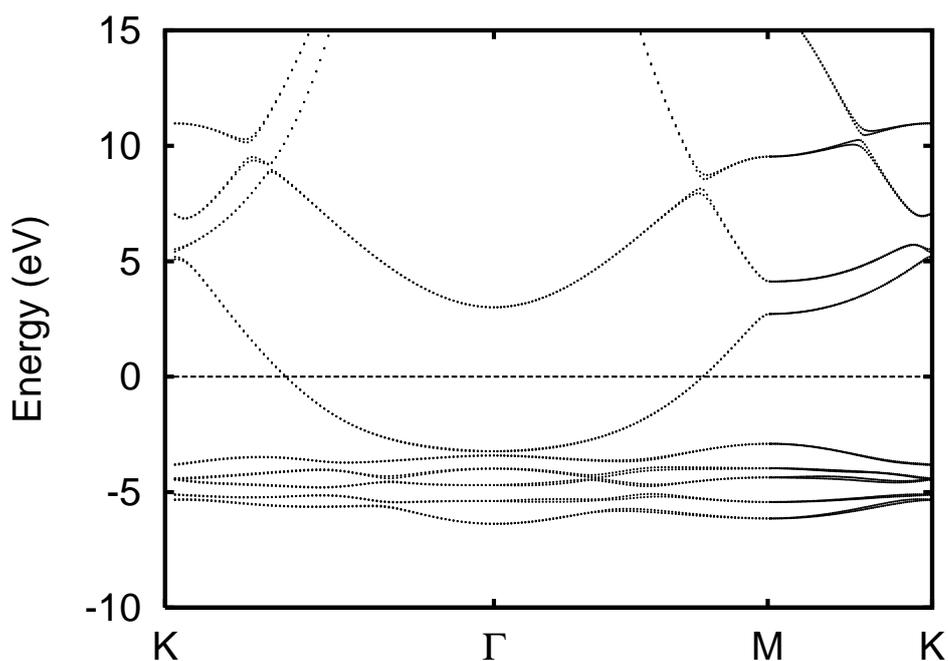


図 2: Full SOIの5d、6s、6pから構成されるバンド構造。 $\alpha_R=0.21 \text{ eV\AA}$ . フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってある。横軸はブリルアンゾーンの対称性が高い点に沿った波数を示している。

し、-3 eV より高いエネルギーに sp バンドが存在する。文献 [9] とは完全に異なっている。

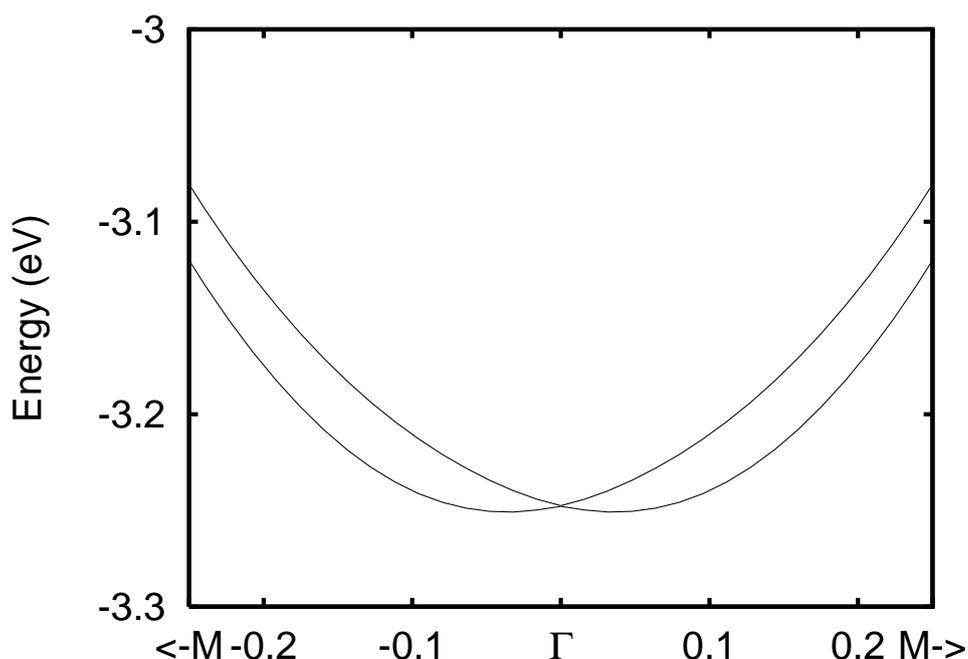


図 3: フェルミエネルギーを横切るバンドの  $\Gamma$  点近傍のバンド図を示す。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってある。横軸は  $\Gamma$ M 方向の波数を表す。

フェルミエネルギーを横切るバンドに注目すると、波数一次に比例する分裂をしており、 $\alpha_R=0.21 \text{ eV\AA}$  である。1層の平らな系であるため、式.(21)、(22)と(23)の関係が適応でき、スピン軌道相互作用として  $\hat{H}_0^{so}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合の  $\alpha_R$  とそれ以外のみ用いた場合の  $\alpha_R$  を比較できる。前者にたいしては、 $\alpha_R=0.20 \text{ eV\AA}$  であり、後者に対しては、 $\alpha_R=0.00 \text{ eV\AA}$  である。前者と後者の和はすべてのスピン軌道相互作用を用いた時とほぼ一致しており、スピン軌道

相互作用の分離はうまくいっていることが分かる。また、一層の計算では、ラシュバ効果に対するスピン軌道相互作用として  $\hat{H}_0^{so}$  のオンサイト行列要素が主要であり、その他の項は無視できるほど小さいことを示している。

## 4.2 Au(111)

Au(111)を近似するために、片面水素終端した14層のスラブに対して計算を行う。

このスラブにおいて、外部電場は印加していない。14層より厚いスラブの計算は、計算機の性能上難しい。

Full SOIの5d、6s、6pから構成されるバンド構造を図.4に示す。-5

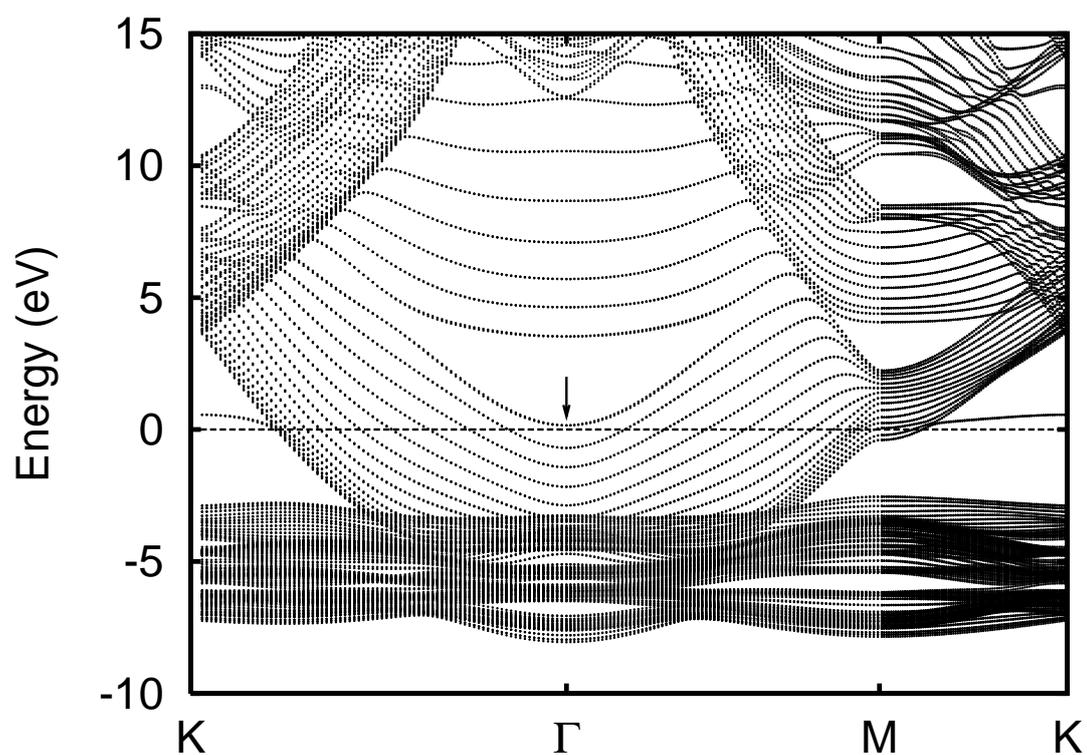


図 4: Full SOIの5d、6s、6pから構成されるバンド構造を示す。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってある。横軸はブリルアンゾーンの対称性が高い点に沿った波数を示している。矢印は表面バンドを指す。

eV 付近に d バンドが存在し、s バンドと d バンドは  $\Gamma$  点近傍で混成している。K 点近傍で、フェルミエネルギーあたりに現れている平らなバンドは水素のバンドである。このバンドは、興味のある  $\Gamma$  点近傍には現れないため、無視することにする。文献 [9] と比較すると d バンドが少し深い準位に存在する。このことは、基底の自由度が小さく s バンドの分散が小さいことから生じていると考えられる。水素のバンドの存在と d バンドの深さを除けば文献 [9] とよく一致しているように見える。

$\Gamma$  点において矢印が示すバンドはフェルミエネルギーを横切らないが、以下の理由で表面バンドであると言える。 $P_L$  を注目する状態の

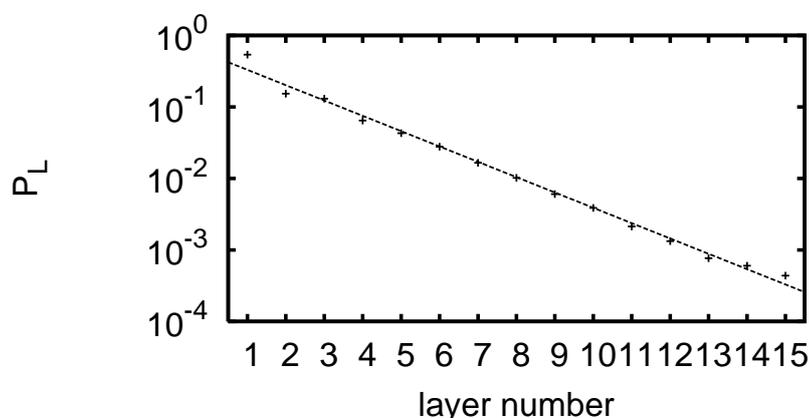


図 5:  $P_L$  を示す。 $P_L$  を注目する状態の波動関数における基底の線形結合係数二乗の和で定義する。ただし、和は第  $L$  層に含まれる原子についてのみ行う。Layer number が 1 とはもっとも表面側の原子層を示し、15 は水素原子層を示す。点は計算した  $P_L$  の値であり、点線は、線形フィットした直線 (線形プロットでは指数関数) である。 $P_L$  は深さに対して指数的に減少している。

波動関数における基底の線形結合係数二乗の和で定義する。ただし、和は第L層に含まれる原子についてのみ行う。層数に対する  $P_L$  の指数的な減少を図.5に示す。 $P_L$  の指数的な減少は注目する状態が表面状態であることを示している。また、水素原子の影響は非常に小さいこともわかる。

Full SOIの $\Gamma$ 点近傍での $\Gamma M$ 方向に沿った、矢印が示す表面バンドを図.6に示す。 $\alpha_R=0.19 \text{ eV\AA}$ である。

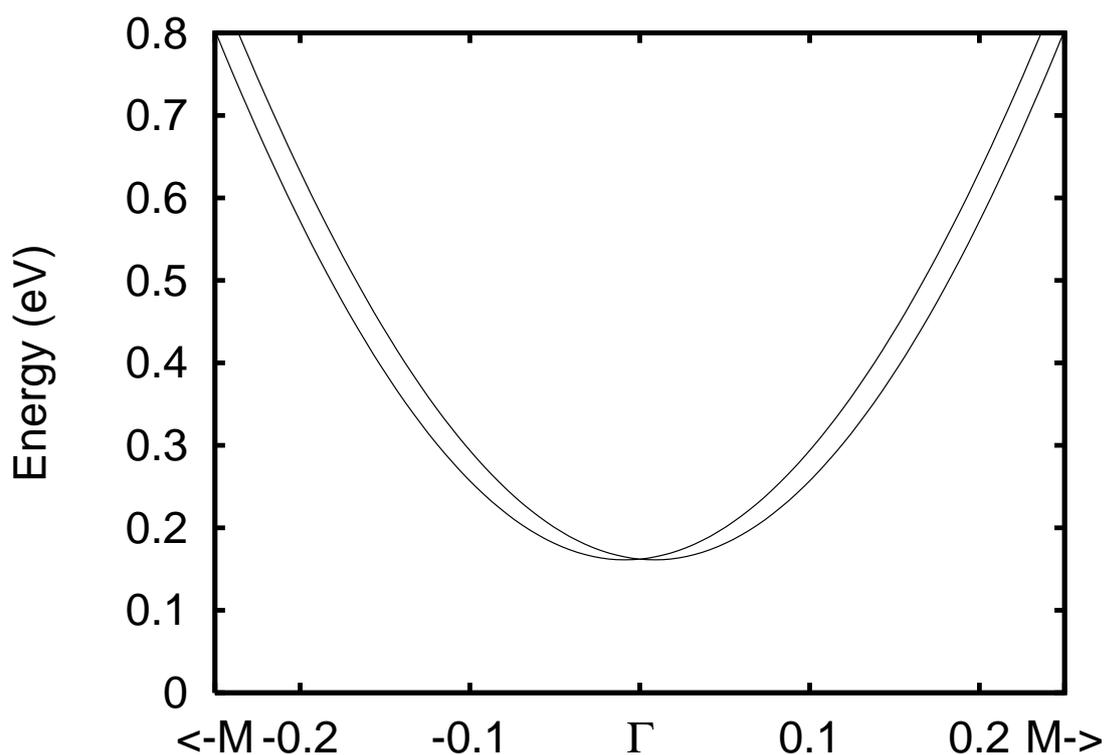


図 6:  $\Gamma$  点で矢印が示す表面バンドの $\Gamma$ 点近傍のバンド図を示す。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってある。横軸は $\Gamma M$ 方向の波数を表す。

系全体としては  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  を分類することはできないが、スラブの各層の中では分類できる。スピン軌道相互作用を各層内にのみ考慮し、 $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合とそれ以外のみ用いた場合の  $\alpha_R$  を比較した。前者に対して  $\alpha_R=0.18 \text{ eV\AA}$  であり、後者に対し  $\alpha_R=0.01 \text{ eV\AA}$  であった。このことは、各層内における  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素がラシュバ効果にとって主要であり、その他の項は重要ではないことを示している。

### 4.3 gray As(111)

gray Asは菱面体構造であり(111)面は三角格子の積層でできている。バイレイヤーを構成するため、凸凹したハニカム格子が積層しているとみなすのが良い。片面水素終端した12バイレイヤーのスラブについての計算結果を図7に示す。 $\alpha_R=1.4\text{eV}\text{\AA}$ である。各原子を中心とす

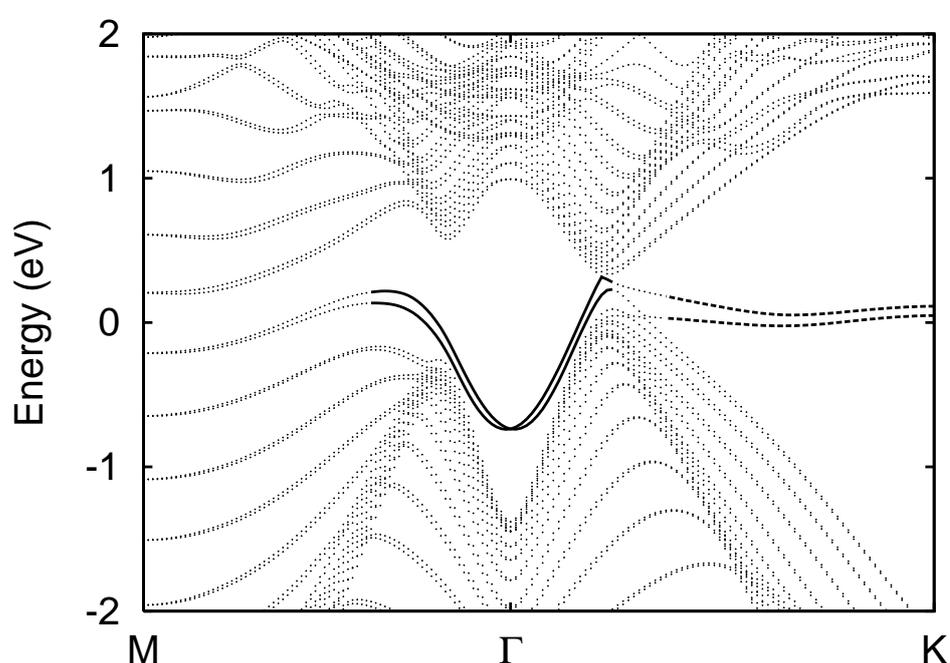


図7: すべてのスピン軌道相互作用を用いた場合のバンド図。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってあり、横軸は波数 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) である。実線は表面バンド、点線は水素終端側のバンド、点は大塊の射影バンドである。 $\alpha_R=1.4\text{ eV}\text{\AA}$  である。

る半径  $1\text{\AA}$  の領域を考えると、各球は重ならないため、球内のオンサイト行列要素は  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  に分離することができる。球内の  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合に  $\alpha_R=1.4\text{ eV}\text{\AA}$  であり、それ以外用いた場合には、 $\alpha_R=0.0\text{eV}\text{\AA}$  であった。このことから gray As(111) では

原子番号が小さいにもかかわらず  $\hat{H}_0^{80}$  が主要であることがわかった。

#### 4.4 Bi(111)

Bi も gray As と同様に菱面体構造をしているため、基本的な構造は凸凹したハニカム構造のであり、(111) 面で異なるのは格子定数と表面の凸凹具合とバイレイヤー間距離のみである。片面水素終端した 10BL のスラブについて計算を行う。計算結果は、図 8 に示す。 $\alpha_R=1.1$

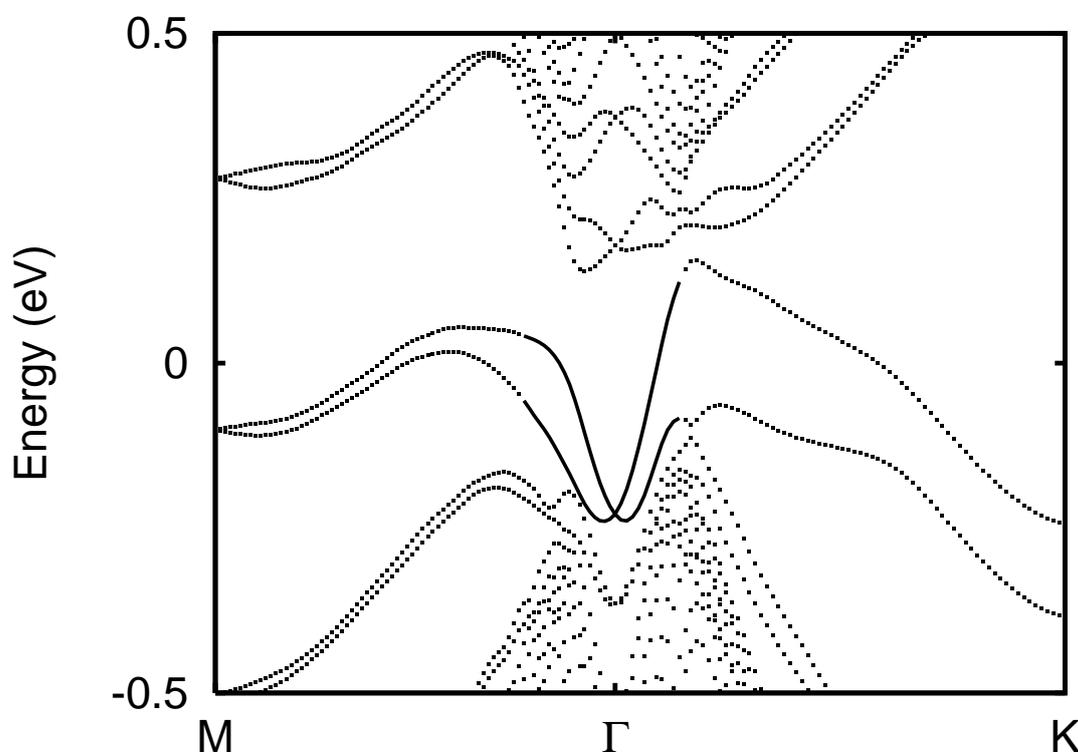


図 8: すべてのスピン軌道相互作用を用いた場合のバンド図。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってあり、横軸は波数 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) である。実線は表面バンド、点線は水素のバンド、点はバルクの射影バンドである。 $\alpha_R=1.1 \text{ eV}\text{\AA}$  である。

$\text{eV}\text{\AA}(\text{all})$  は、文献値  $0.56 \text{ eV}\text{\AA}$  [17] よりかなり大きい。このことは、文献 [16] では  $\Gamma$  点でバルクの射影と混成しているが、この計算ではあま

り混成していないことに起因すると考えられる。我々の定義では、 $\alpha_R$  は $\Gamma$ 点でのバンドの傾きであるが、この定義では文献[16]では0であるように見える。おそらく文献[16, 17]では、バンドの $\Gamma$ 点と頂点を結ぶ直線の傾きの2倍を $\alpha_R$ と定義しているが、この定義で計算した場合でも、バルクとの混成により $\Gamma$ 点でのエネルギーが本来の表面バンドのものからずれるため、本来の $\alpha_R$ とは異なる値が求まることになる。我々の計算でバルクと混成しない理由としては、表面緩和を考慮していないことや、10BLという薄いスラブを用いていることが考えられる。表面緩和することで、表面バンドのエネルギー準位がずれたりバンド構造が変化する可能性がある。また、もっと厚いスラブを用いることで、本来占めるべきバルクの射影領域をより広くカバーすることができる。

この場合も、gray As(111)の場合と同様に、各原子を中心とする半径1Åの球の領域に分け、 $\hat{H}_0^{so}$ と $\hat{H}_1^{so}$ の効果を分離した。その結果、球の領域内のみでスピン軌道相互作用のオンサイト行列要素を考慮した場合、 $\alpha_R=1.1$  eVÅであった。領域内でスピン軌道相互作用を分離した結果、 $\hat{H}_0^{so}$ のオンサイト行列要素(0)のみ用いた場合 $\alpha_R=1.0$  eVÅ、 $\hat{H}_1^{so}$ のオンサイト行列要素のみ用いた場合(1)、 $\alpha_R=0.00$  eVÅであった。また、表面第一層の外側の原子にのみ $\hat{H}_0^{so}$ のオンサイト行列要素

表 1: それぞれの用いたスピン軌道相互作用における $\alpha_R$

スピン軌道相互作用	all	0	1	Bi1
$\alpha_R$	1.1	1.0	0.0	1.3

を考慮した場合、 $\alpha_R=1.3 \text{ eV\AA}$ である。スピン軌道相互作用のうちもつとも外側の原子における $\hat{H}_0^{\text{so}}$ のオンサイト行列要素が主要であると考えられる。

## 4.5 BiAg(111)

Bi/Ag(111)の近似として、片面水素終端した8層のAg(111)のうえに、Bi原子とAg原子からなる構造をのせた系を考える。表面構造は、文献[23]において最適化された構造を用いている。計算結果は図.9に示す。表面バンドをエネルギーが高い順に1、2、3と呼ぶことにする。

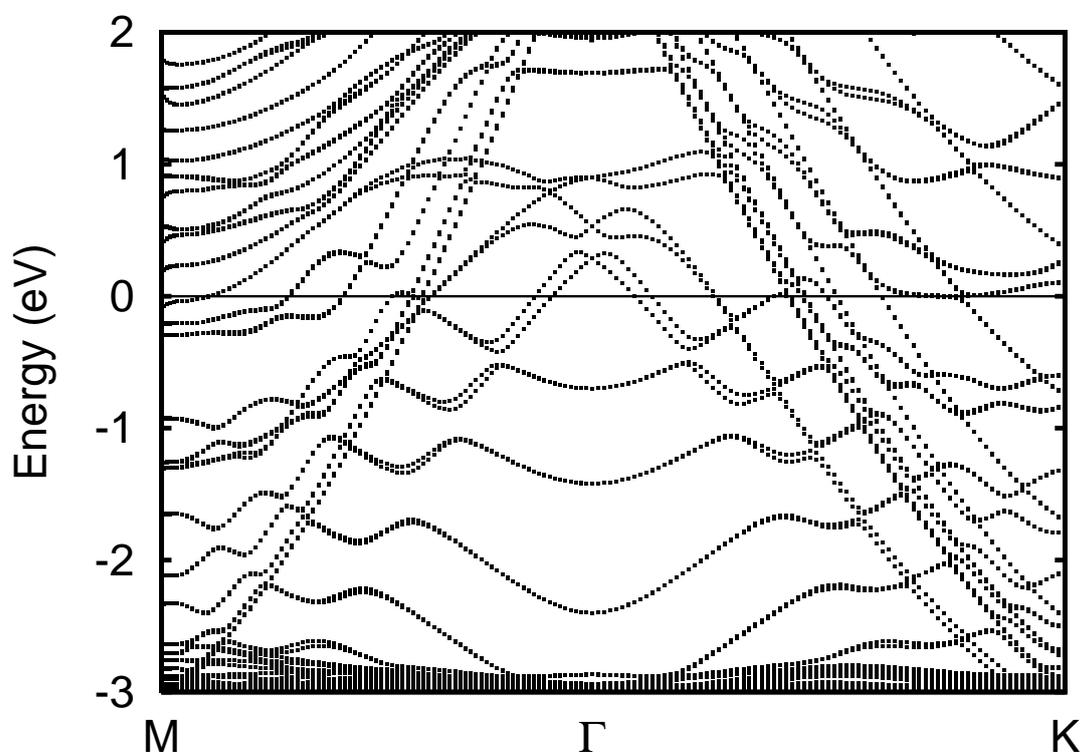


図 9: すべてのスピン軌道相互作用を用いた場合のバンド図。フェルミエネルギーをエネルギーの原点にとってある。横軸は波数 ( $\text{\AA}^{-1}$ ) である。 $\Gamma$  点で 0 eV から 1 eV までの間でクロスする 3 つのバンドが表面バンドである。上から  $\alpha_R=1.0, 3.2, 2.6 \text{ eV}\text{\AA}$  である。

2における  $\alpha_R=3.2$  eVÅ は、文献値 3.05 eVÅ[23, 24] と良い一致を示している。Bi原子について、表面バンドの  $\Gamma$  点での電子状態は、1については主に  $p_x$ 、 $p_y$  からなり、全角運動量が  $\pm 3/2$  つまり波数1次に比例しない分裂をしているはずだが、刻み幅が荒いため高次項の効果であたかも一次に比例する項があるように見えて  $\alpha_R=1.0$  eVÅ となっていると考えられる。2は主に  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  からなり、3は  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  のほかに s 軌道の寄与もある。以下に、スピン軌道相互作用のうち、すべて用いた場合 (all)、各原子から半径 1Å の球状の領域内でオンサイト行列要素のみ用いた場合 (sph)、球内の  $\hat{H}_0^{so}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合 (0)、球内の  $\hat{H}_1^{so}$  のオンサイト行列要素のみ用いた場合 (1)、球内の  $\hat{H}_0^{so}$  のオンサイト行列要素を Bi 原子にのみ用いた場合 (Bi) の  $\alpha_R$  をまとめた表を示す。表.2 から  $\hat{H}_0^{so}$  が主要であることが分

表 2: それぞれの用いたスピン軌道相互作用における各バンドの  $\alpha_R$

スピン軌道相互作用	all	sph	0	1	Bi
$\alpha_R(1)$	2.6	2.6	2.6	0.0	2.9
$\alpha_R(2)$	3.2	3.2	3.2	0.0	3.5
$\alpha_R(3)$	1.0	1.0	1.0	0.0	0.9

かる。また、Bi(111)の時と同様に、すべての元素にスピン軌道相互作用を用いた場合より大きくなっているが、Bi原子の  $\hat{H}_0^{so}$  のオンサイト行列要素が主要であると考えてよいだろう。

解析的な手法を考慮すると、ラシュバ効果の生じるプロセスとしては、 $\hat{H}_0^{so}$  &  $\hat{V}_1$  が主要であり、 $\hat{H}_1^{so}$  は無視できることになる。また、 $\hat{v}_0(\vec{r})$  が  $\hat{v}_0(|\vec{r}|)$  のように球対称であると近似できるとき、 $\hat{H}_0^{so}$  は一般的に知

られた  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  相互作用とみなせる。

## 5 結論

ラシュバ効果が生じる起源として  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  があることを p 軌道の三角格子に対してタイトバインディングモデルによる計算によって示した。DV-LDA 法で、軌道の対称性を用いて、スピン軌道相互作用を  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  に分離する方法を開発・実装した。この方法により、Au 原子の三角格子に面直電場をかけた系についてスピン軌道相互作用を分離できることを確認し、この系では  $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  が主要であることが分かった。また、Au(111)、gray As(111)、Bi(111)、BiAg(111) をスラブモデルで計算し、 $\hat{H}_1^{\text{so}}$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  を分離した結果、 $\hat{H}_0^{\text{so}} \& \hat{V}_1$  が主要であることが分かった。このことは、一般的なラシュバ効果の描像である  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  は、ラシュバ効果を定性的に理解するにはよいが定量的には不十分であることを示している。

## 参考文献

- [1] Y. A. Bychkov, and E. I. Rashba, JETP Lett. 39, 78 (1984)
- [2] P. Zhang, J. -Z. Ma, Y. Ishida, Q. -N. Xu, B.-Q.Lv, K. Yaji, L. -X. Zhao, G. -F. Chen, H. -M. Weng, X. Dai, Z. Fang, X. -Q. Chen, L. Fu, T. Qian, H. Ding and S. Shin, Phys. Rev. Lett. 118, 046802
- [3] Takashi Mii, Nobuyuki Shima, Koichi Kano and Kenji Makoshi, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 064706 (2014)
- [4] L. Petersen and P. Hedegård, Surf. Sci. 459, (2000) 49-56
- [5] Yu. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger and C. Laubschat, Phys. Rev. Lett. 100, 107602 (2008)
- [6] K. V. Shanavas, Z. S. Popović, and S. Satpathy, Phys. Rev. B 90, 165108 (2014)
- [7] S. Kunschuh, M. Gmitra, J. Fabian, Phys. Rev. B 82 ,245412 (2010)
- [8] Christian R. Ast, and Isabella Gierz, Phys. Rev. B 86, 085105 (2012)
- [9] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou and T Ogushi, J. Phys. Condes. Matter,21 064239 (2009)
- [10] K. V. Shanavas, Z. S. Popović and S. Satpsthy, Phys. Rev. B 90, 165108 (2014)

- [11] S. Gong, C. Duan, Y. Zhu, Z. Zhu and J.chu, Phys. Rev. B 87, 035403 (2013)
- [12] S. Lashell, B. A. McDougall, and E. Jensen, Phys. Rev. Lett. 77, 3419 (1996)
- [13] T. aruga and S. Hatta, J. Vac. Soc. Jpn. 52, 11 577-581 (2009)
- [14] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1989)
- [15] J. Nitta, Tatsushi Akazaki, and Hideaki Takayanagi, Phys. Rev. Lett. 78, 1335 (1997).
- [16] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique and Ph. Hofmann, Phys. Rev. Lett. 93, 046403 (2004)
- [17] H. Mönig, J. sun, Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl and Ph. Hofmann, Phys. Rev. B 72, 085420 (2005)
- [18] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov and S. Blügel, Phys. Rev. B 77, 045428 (2008)
- [19] H. Nakamura, T. Koga, and T. Kimura, Phys Rev. Lett. 108, 206601 (2012)

- [20] R. Moriya, K. Sawano, Y. Hoshi, S. Masubuchi, Y. Shiraki, A. Wild, C. Neumann, G. Abstreiter, D. Bougeard, T. Koga, and T. Machida, Phys Rev. Lett. 113, 086601 (2014)
- [21] G. M. Minkov, A. A. Sherstobitov, A. V. Germanenko, O. E. Rut, V. A. Larionova, and B. N. Zvonkov, Phys. Rev. B 71, 165312 (2005)
- [22] P. Zhang, J. -Z. Ma, Y. Ishida, Q. -N. Xu, B.-Q. Lv, K. Yaji, L. -X. Zhao, G. -F. Chen, H. -M. Weng, X. Dai, Z. Fang, X. -Q. Chen, L. Fu, T. Qian, H. Ding and S. Shin, Phys. Rev. Lett. 118, 046802
- [23] G. Bihlmayer, S. Blügel, and E.V. Chulkov Phys. Rev. B 75, 195414 (2007)
- [24] Christian R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern and M. Grioni, Phys. Rev. Lett. 98, 186807 (2007)
- [25] I. Gieerz, B. Stadlmüller, J. Vuorinen, M. Lindroos, F. Meier, J. H. Dil, K. Kern and Christian R. Ast, Phys. Rev. B 81, 245430 (2010)
- [26] S. Schirone, E. E. Krasovskii, G. Bilmayer, R. Piquerel, P. Gambardella, and A. Mugarza, Phys. Rev. Lett. 114, 166801 (2015)
- [27] G. Bian, X. Wang, T. Miller, and T. -C. Chiang, Phys. Rev. B 88, 085427 (2013)

- [28] Shinichiro Hatta, Chihiro Kato, Noriko Tsuboi, Shin Takahashi, Hiroshi Okuyama, and Tetsuya Aruga, Phys. Rev. B 76, 075427 (2007)
- [29] S. Hatta, T. Aruga, Y. Ohtsubo, H. Okura, Phys. Rev. B, 80 113309 (2009)
- [30] K. Sakamoto, H. Kakuta, K. Sugawara, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Kuzumaki, N. Ueno, E. Annese, J. Fujii, A. Kodama, T. Shishidou, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sato, T. Takahashi, and Tamio Oguchi, Phys. Rev. Lett. 103, 156801 (2009)
- [31] N.Shima, J. Phys, Soc. Jpn. 52, 578 (1983)
- [32] M. Tsukada, C. Satoko, and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 1 (1980)
- [33] C. Satoko, M. Tsukada, and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 45, 4 (1978)
- [34] M. Tsukada, C. Satoko, and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 44, 3 (1978)

## A 補遺

### A.1 行列要素

2次元系の行列を構成するにあたって、オンサイト行列と x 軸正の方向へのトランスファー行列の構成法を示し、その結果を用いて2次元系のハミルトン行列の構成法を示す。x 軸上に間隔  $a$  で並べた原子鎖に z 方向の電場を印加した系について考え、式.(1) をハミルトニアンとする。ブロッホ基底である、式.(19) に対し、 $\hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1$ 、 $\vec{W} = \vec{w}_0 + \vec{w}_1$  のオンサイト行列と x 軸正の方向へのトランスファー行列を計算する。ただし、 $\hat{V}_0 = \sum_{\vec{R}} v_0(|\vec{r} - \vec{R}|)$ 、 $\hat{V}_1 = \sum_{\vec{R}} z v_1(|\vec{r} - \vec{R}|)$  とする。

### A.1.1 オンサイト行列

ブロッホ基底である、式.(19) に対し、 $\hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1$ 、 $\vec{W} = \vec{w}_0 + \vec{w}_1$  のオンサイト行列を計算する。1 中心積分 (オンサイト行列要素) では  $x$ 、 $y$ 、 $z$  について奇数次の積分は 0 なることに注意する。まず、 $\hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1$  の  $4 \times 4$  行列を示す。

$$\tilde{H}_{nonSO}^{on} = \begin{matrix} s \\ P_x \\ P_y \\ P_z \end{matrix} \begin{pmatrix} \epsilon_s & 0 & 0 & 0\epsilon_{sp} \\ 0 & \epsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p & 0 \\ \epsilon_{sp} & 0 & 0 & \epsilon_p \end{pmatrix} \quad (24)$$

ただし、各パラメータは、

$$\epsilon_s = \langle s(r_0) | \hat{T} + v_0(r_0) | s(r_0) \rangle \quad (25)$$

$$\epsilon_p = \langle P_m(\vec{r}_0) | \hat{T} + v_0(r_0) | P_m(\vec{r}_0) \rangle \quad (m = x, y, z) \quad (26)$$

$$\epsilon_{sp} = \langle s(\vec{r}_0) | z v_1(r_0) | P_y(\vec{r}_0) \rangle \quad (27)$$

つぎに、 $\vec{W}$  の各成分がどのようなになっているか示す。球対称な関数の右上に添え字をつけることで、その添え字で微分した関数であることを表すことにする。つまり、 $f^x(r) = (\partial/\partial x)f(r) = (x/r)f^r(r)$  などとなる。

$$\hat{W}_x = \sum_l (v_0^r(r_l) + z v_1^r(r_l)) \frac{1}{r_l} (y p_z - z p_y) - v_1(r_l) p_y \quad (28)$$

$$\hat{W}_y = \sum_l (v_0^r(r_l) + zv_1^r(r_l)) \frac{1}{r_l} (zp_x - (x - al)p_z) + v_1(r_l)p_x \quad (29)$$

$$\hat{W}_z = \sum_l (v_0^r(r_l) + zv_1^r(r_l)) \frac{1}{r_l} ((x - al)p_y - yp_x) \quad (30)$$

式(28),(29),(30)を各軌道に演算する。ただし、 $|P_m(\vec{r}_l)\rangle = (m/r)|R(r_l)\rangle$  ( $m = x - al, y, z$ ) と書き、 $\hat{W}$  についてはオンサイト行列要素を計算するため、 $l = 0$ のみ考える。

$$\hat{W}_x|s(r_0)\rangle = iv_1(r_0)|s^y(r_0)\rangle \quad (31)$$

$$\hat{W}_x|P_x(\vec{r}_0)\rangle = iv_1(r_0)\frac{x}{r_0}|R^y(r_0)\rangle \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_x|P_y(\vec{r}_0)\rangle &= iv_1(r_0) \left( \frac{y}{r_0}|R^y(r_0)\rangle + |R(r_0)\rangle \right) \\ &+ i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{z}{r_0}|R(r_0)\rangle \end{aligned} \quad (33)$$

$$\hat{W}_x|P_z(\vec{r}_0)\rangle = iv_1(r_0)\frac{z}{r_0}|R^y(r_0)\rangle - i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{y}{r_0}|R(r_0)\rangle \quad (34)$$

$$\hat{W}_y|s(r_0)\rangle = -iv_1(r_0)|s^x(r_0)\rangle \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \hat{W}_y|P_x(\vec{r}_0)\rangle &= -iv_1 \left( \frac{x}{r_0}|R^x(r_0)\rangle + |R(r_0)\rangle \right) \\ &- i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{z}{r_0}|R(r_0)\rangle \end{aligned} \quad (36)$$

$$\hat{W}_y|P_y(\vec{r}_0)\rangle = -iv_1(r_0)\frac{y}{r_0}|R^x(r_0)\rangle \quad (37)$$

$$\hat{W}_y|P_z(\vec{r}_0)\rangle = -iv_1(r_0)\frac{z}{r_0}|R^x(r_0)\rangle + i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{x}{r_0}|R(r_0)\rangle \quad (38)$$

$$\hat{W}_z|s(r_0)\rangle = 0 \quad (39)$$

$$\hat{W}_z|P_x(\vec{r}_0)\rangle = i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{y}{r_0}|R(r_0)\rangle \quad (40)$$

$$\hat{W}_z|P_y(\vec{r}_0)\rangle = -i(v_0^r(r_0) + zv_1^r(r_0))\frac{x}{r_0}|R(r_0)\rangle \quad (41)$$

$$\hat{W}_z|P_z(\vec{r}_0)\rangle = 0 \quad (42)$$

これらと各軌道の内積を考えると、x、y、zが奇数次のものはすべて0になる。このことから、 $\vec{W}$ の4×4行列は次のように書ける。

$$\tilde{W}_x^{on} = \begin{matrix} s \\ P_x \\ P_y \\ P_z \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i\alpha_{sp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\alpha_{sp} & 0 & 0 & -i\alpha \\ 0 & 0 & i\alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (43)$$

$$\tilde{W}_y^{on} = \begin{matrix} s \\ P_x \\ P_y \\ P_z \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & i\alpha_{sp} & 0 & 0 \\ -i\alpha_{sp} & 0 & 0 & i\alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\alpha & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (44)$$

$$\tilde{W}_z^{on} = \begin{matrix} s \\ P_x \\ P_y \\ P_z \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\alpha & 0 \\ 0 & i\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (45)$$

ただし各パラメータは、 $v_1^r(r) \approx 0$  とすると、以下のように書ける。

$$\alpha_{sp} = \langle p_m(\vec{r}_0) | v_1(r_0) | s^m(r_0) \rangle \quad (m = x, y) \quad (46)$$

$$\alpha_p = \langle p_m(\vec{r}_0) | v_0^r(r_0) | p_m(\vec{r}_0) \rangle \quad (m = x, y, z) \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \beta_{sp}^1 &= \langle p_y(\vec{r}_1) | v_1(r_0) | s^y(r_0) \rangle \\ &- \left[ \langle s(r_{-1}) | v_1(r_0) \left( \frac{y}{r_0} | R^y(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (48)$$

$$\beta_p^1 = \langle p_z(\vec{r}_1) | v^r(r_0) | p_z(\vec{r}_0) \rangle + \langle p_y(\vec{r}_{-1}) | v^r(r_0) | p_y(\vec{r}_0) \rangle \quad (49)$$

これらの  $4 \times 4$  行列を適切に配置することで、スピンも含んだ  $8 \times 8$  のオンサイト行列が示せる。

### A.1.2 x軸正の方向へのトランスファー行列

x軸正の方向へのトランスファー積分ではy、zについて奇数次の積分は0なることに注意する。

まず、 $\hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1$  の  $4 \times 4$  行列を示す。

$$\tilde{H}_{nonSO} = \begin{matrix} s & t_s & T_{sp} & 0 & t_{sp} \\ P_x & -T_{sp} & t_\sigma & 0 & T_p \\ P_y & 0 & 0 & t_\pi & 0 \\ P_z & t_{sp} & -T_p & 0 & t_\pi \end{matrix} \quad (50)$$

ただし、 $\vec{r}_l = \vec{r} - l\vec{a}$ ,  $r_l = |\vec{r}_l|$  として各パラメータは、

$$\sigma = \langle P_x(\vec{r}_1) | v_0(r_1) | P_x(\vec{r}_0) \rangle \quad (51)$$

$$\pi = \langle P_m(\vec{r}_1) | v_0(r_1) | P_m(\vec{r}_0) \rangle \quad (m = y, z) \quad (52)$$

$$t_{sp} = \langle s(r_1) | zv_1(r_0) | P_z(\vec{r}_0) \rangle + \langle P_z(\vec{r}_{-1}) | zv_1(r_0) | s(r_0) \rangle \quad (53)$$

$$T_{sp} = \langle s(r_1) | v_0(r_1) | P_x(\vec{r}_0) \rangle \quad (54)$$

$$T_p = \langle P_x(\vec{r}_1) | zv_1(r_0) | P_z(\vec{r}_0) \rangle + \langle P_z(\vec{r}_{-1}) | zv_1(r_0) | P_x(\vec{r}_0) \rangle \quad (55)$$

である。ここで、

$$\left\langle f(\vec{r}_1) \left| \sum_l A(\vec{r}_l) \right| g(\vec{r}_0) \right\rangle = \langle f(\vec{r}_1) | A(\vec{r}_0) | g(\vec{r}_0) \rangle + \langle g(\vec{r}_{-1}) | A(\vec{r}_0) | f(\vec{r}_0) \rangle^* \quad (56)$$

となる事を用い、今後断りなく用いる。

トランスファーの計算において式.56から $\hat{W}$ とケット側の基底は1=0のみで良いことがわかる。式.31-42にブラ側の基底を掛けてパリティを考慮することで以下のトランスファー行列が得られる。

$$\tilde{W}_x^{tra} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i\beta_{sp}^1 & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{xy} & 0 \\ i\alpha_{sp}^1 & \delta_{xy} & 0 & -i\beta_p^1 \\ 0 & 0 & i\beta_p^1 & 0 \end{pmatrix} \quad (57)$$

$$\tilde{W}_y^{tra} = \begin{pmatrix} \delta_s & i\beta_{sp}^2 & 0 & 0 \\ -i\beta_{sp}^2 & \delta_{xx} & 0 & i\beta_p^2 \\ 0 & 0 & \delta_{yy} & 0 \\ 0 & -i\beta_p^2 & 0 & \delta_{zz} \end{pmatrix} \quad (58)$$

$$\tilde{W}_z^{tra} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\delta_{sp} & 0 \\ 0 & 0 & -i\beta_p^2 & 0 \\ -\delta_{sp} & i\beta_p^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (59)$$

ただし各パラメータは、 $v_1^r(r) \approx 0$ とすると、以下のように書ける。

$$\alpha_{sp} = \langle p_m(\vec{r}_0) | v_1(r_0) | s^m(r_0) \rangle \quad (m = x, y) \quad (60)$$

$$\alpha_p = \langle p_m(\vec{r}_0) | v_0^r(r_0) | p_m(\vec{r}_0) \rangle \quad (m = x, y, z) \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \beta_{sp}^1 &= \langle p_y(\vec{r}_1) | v_1(r_0) | s^y(r_0) \rangle \\ &- \left[ \langle s(r_{-1}) | v_1(r_0) \left( \frac{y}{r_0} | R^y(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (62)$$

$$\beta_p^1 = \langle p_z(\vec{r}_1) | v^r(r_0) | p_z(\vec{r}_0) \rangle + \langle p_y(\vec{r}_{-1}) | v^r(r_0) | p_y(\vec{r}_0) \rangle \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \delta_{xy} &= \left\langle p_y(\vec{r}_1) \left| v_1(r_0) \frac{x}{r_0} \right| R^y(r_0) \right\rangle \\ &+ \left[ \langle p_x(\vec{r}_{-1}) | v_1(r_0) \left( \frac{y}{r_0} | R^y(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \beta_{sp}^2 &= \langle p_x(r_1) | v_1(r_0) | s^x(r_0) \rangle \\ &- \left[ \langle s(r_{-1}) | v_1(r_0) \left( \frac{x}{r_0} | R^x(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (65)$$

$$\beta_p^2 = \langle p_z(\vec{r}_1) | v^r(r_0) | p_z(\vec{r}_0) \rangle + \langle p_x(\vec{r}_{-1}) | v^r(r_0) | p_x(\vec{r}_0) \rangle \quad (66)$$

$$\delta_s = \langle s(r_1) | v_1(r_0) | s^x(r_0) \rangle - \langle s(r_{-1}) | v_1(r_0) | s^x(r_0) \rangle \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \delta_{xx} &= \langle p_x(r_1) | v_1(r_0) \left( \frac{x}{r_0} | R^x(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \\ &- \langle p_x(r_{-1}) | v_1(r_0) \left( \frac{x}{r_0} | R^x(r_0) \rangle + | R(r_0) \rangle \right) \end{aligned} \quad (68)$$

$$\delta_{yy} = \left\langle p_y(r_1) \left| v_1(r_0) \frac{x}{r_0} \right| R^y(r_0) \right\rangle - \left\langle p_y(r_{-1}) \left| v_1(r_0) \frac{x}{r_0} \right| R^y(r_0) \right\rangle \quad (69)$$

$$\delta_{zz} = \left\langle p_z(r_1) \left| v_1(r_0) \frac{x}{r_0} \right| R^z(r_0) \right\rangle - \left\langle p_z(r_{-1}) \left| v_1(r_0) \frac{x}{r_0} \right| R^z(r_0) \right\rangle \quad (70)$$

$$\delta_{sp} = \langle s(r_1) | v_0^r(r_0) | p_x(r_0) \rangle \quad (71)$$

これらの  $4 \times 4$  行列を適切に配置することで、スピンも含む  $x$  軸正の方向への  $8 \times 8$  のトランスファー行列が示せる。

### A.1.3 二次元系

オンサイト行列とトランスファー行列から二次元系のハミルトン行列を構成する方法を示す。オンサイト行列はそのままでよい。トランスファー行列に関しては、座標軸を回転させることで任意の方向へのトランスファー行列を生成できる。この任意の方向へのトランスファー行列に  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}$  ( $\vec{a}$ : 任意の方向を向いたベクトル) を掛けたものを必要な方向全てに対して和を取れば良い。x y 面内での回転にかんして、 $\hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{V}_1$  については、行列に対する適当な基底の変換を行えばよい。 $\hat{W}$  については、行列の基底の変換だけでは不十分で、演算子自体も変換する必要がある。たとえば、 $\theta$  回転、

$$\begin{cases} x' = x \sin \theta + y \cos \theta \\ y' = -x \cos \theta + y \sin \theta \\ z' = z \end{cases} \quad (72)$$

または、

$$\begin{cases} x = x' \sin \theta - y' \cos \theta \\ y = x' \cos \theta + y' \sin \theta \\ z = z' \end{cases} \quad (73)$$

に対して、 $\vec{W}$  は、

$$\begin{aligned}
W_x &= \frac{\partial V}{\partial y} \hat{p}_z - \frac{\partial V}{\partial z} \hat{p}_y \\
&= \left( \frac{\partial V}{\partial x'} \cos \theta + \frac{\partial V}{\partial y'} \sin \theta \right) \hat{p}_{z'} - \frac{\partial V}{\partial z'} (\hat{p}_{x'} \cos \theta + \hat{p}_{y'} \sin \theta) \\
&= \sin \theta \left( \frac{\partial V}{\partial y'} \hat{p}_{z'} - \frac{\partial V}{\partial z'} p_{y'} \right) - \cos \theta \left( \frac{\partial V}{\partial z'} \hat{p}_{x'} - \frac{\partial V}{\partial x'} \hat{p}_{z'} \right) \\
&= W_{x'} \sin \theta - W_{y'} \cos \theta
\end{aligned} \tag{74}$$

$$\begin{aligned}
W_y &= \frac{\partial V}{\partial z} \hat{p}_x - \frac{\partial V}{\partial x} \hat{p}_z \\
&= \frac{\partial V}{\partial z'} (p_{x'} \sin \theta - p_{y'} \cos \theta) - \left( \frac{\partial V}{\partial x'} \sin \theta - \frac{\partial V}{\partial y'} \cos \theta \right) \hat{p}_{z'} \\
&= \cos \theta \left( \frac{\partial V}{\partial y'} \hat{p}_{z'} - \frac{\partial V}{\partial z'} p_{y'} \right) + \sin \theta \left( \frac{\partial V}{\partial z'} \hat{p}_{x'} - \frac{\partial V}{\partial x'} p_{z'} \right) \\
&= W_{x'} \cos \theta + W_{y'} \sin \theta
\end{aligned} \tag{75}$$

$$\begin{aligned}
W_z &= \frac{\partial V}{\partial x} \hat{p}_y - \frac{\partial V}{\partial y} \hat{p}_x \\
&= \left( \frac{\partial V}{\partial x'} \sin \theta - \frac{\partial V}{\partial y'} \cos \theta \right) (\hat{p}_{x'} \cos \theta + \hat{p}_{y'} \sin \theta) \\
&\quad - \left( \frac{\partial V}{\partial x'} \cos \theta + \frac{\partial V}{\partial y'} \sin \theta \right) (p_{x'} \sin \theta - p_{y'} \cos \theta) \\
&= \frac{\partial V}{\partial x'} \hat{p}_{y'} - \frac{\partial V}{\partial y'} \hat{p}_{x'} \\
&= \hat{W}_{z'}
\end{aligned} \tag{76}$$

などとなる。このことは、任意の角度の回転について  $\vec{W}$  の各成分は普通のベクトルの  $x$ 、 $y$ 、 $z$  成分と同じ変換をすればよいことを示している。また、この変換は  $xy$  面内での回転のみならず、3次元での任意の回転について成り立つ。

## A.2 その他の場合

単位胞に複数個の原子が存在する場合は、必要なオンサイト行列と  $x$  方向へのトランスファー行列を準備することで、それらを用いてハミルトン行列を各原子の組み合わせのブロック行列ごとに構成できる。凸凹している場合、 $x$  方向へのトランスファー行列を計算した後、 $z$  方向も含めて座標変換を行えば良い。この際には、 $\hat{V}_1$  も座標変換する必要があり、平らな時に比べてパラメータが増えることに注意する必要がある。

### A.3 p軌道の三角格子

p軌道の三角格子に対して、式(1)を用いたタイトバインディングモデルの計算を行う。行列要素の計算はA.1を参考に実行できる。次に $\Gamma$ 点での波動関数を求める。ここで、p軌道を実関数表示から複素関数表示に書き換えたガンマ点での行列は以下である。

$$\begin{array}{l}
 |p_{1,\uparrow}\rangle \\
 |p_{-1,\uparrow}\rangle \\
 |p_{0,\uparrow}\rangle \\
 |p_{1,\downarrow}\rangle \\
 |p_{-1,\downarrow}\rangle \\
 |p_{0,\downarrow}\rangle
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 X + \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & X - \alpha & 0 & 0 & 0 & \bar{2}\alpha \\
 0 & 0 & 6\pi & \bar{2}\alpha & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \bar{2}\alpha & X + \alpha & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & X - \alpha & 0 \\
 0 & \bar{2}\alpha & 0 & 0 & 0 & 6\pi
 \end{pmatrix}
 \quad (77)$$

ただし、p軌道の軌道エネルギーをエネルギーの原点にとってあり、 $X=3\sigma + 3\pi$ であり、 $\alpha$ は一般的に言われている $\vec{l} \cdot \vec{s}$ 相互作用の大きさの半分である。また、 $p_i = \sum_{\vec{l}} p_i(\vec{r} - \vec{l})$ である。この固有値問題を解くと、3組の2重縮した固有値とそれぞれに対応した波動関数が得られる。固有値 $E^0 = 3\sigma + \alpha$ に対応する波動関数は

$$|\phi_1^0\rangle = |p_{1,\uparrow}\rangle, \quad |\phi_2^0\rangle = |p_{-1,\downarrow}\rangle \quad (78)$$

である。固有値  $E^\pm = 6\pi + \frac{3\sigma-3\pi-\alpha}{2}(1 \pm \sqrt{1+\eta^2})$  に対応する波動関数は

$$|\phi_1^\pm\rangle = \sin\theta_\pm|p_{-1}, \uparrow\rangle + \cos\theta_\pm|p_0, \downarrow\rangle \quad (79)$$

$$|\phi_2^\pm\rangle = \sin\theta_\pm|p_1, \downarrow\rangle + \cos\theta_\pm|p_0, \uparrow\rangle \quad (80)$$

である。ここで、 $\eta = \frac{2\bar{2}\alpha}{3\sigma-3\pi-\alpha}$  であり、 $\tan\theta_\pm = \frac{1\pm\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}$  である。各固有値に対して摂動論により  $\Gamma$  点でのラシュバ係数を調べたいので  $\vec{k}\cdot\vec{a} \ll 1$  を仮定し、 $\cos\vec{k}\cdot\vec{a} = 1$  と  $\sin\vec{k}\cdot\vec{a} = \vec{k}\cdot\vec{a}$  を用いる。

$$\alpha_R^0 = 0 \quad (81)$$

$$\alpha_R^{\phi^\pm} = 3 \left( (\delta_{xx} + \delta_{yy} + 2\delta_{xy}) \frac{\sin^2\theta_\pm}{2} + \delta_{zz} \cos^2\theta_\pm + \bar{2}t_1 \sin\theta_\pm \cos\theta_\pm \right) \quad (82)$$

ここで、 $\delta_{XY}$  は  $\hat{H}_1^{\text{so}}$  の x 軸方向のトランスファーで、実関数表示の p 軌道を用いて次のようにかける。

$$\delta_{XY} = \langle p_X, \uparrow | \hat{H}_1^{\text{so}} | p_Y, \downarrow \rangle \quad (83)$$

また、 $t_1$  は  $\hat{V}_1$  の  $|p_1, \downarrow\rangle$  と  $|p_0, \downarrow\rangle$  もしくは  $|p_{-1}, \uparrow\rangle$  と  $|p_0, \uparrow\rangle$  間のトランスファーである。 $\sin\theta_\pm \cos\theta_\pm$  は例えば  $|p_1, \downarrow\rangle$  と  $|p_0, \uparrow\rangle$  の線型結合係数の積であり、 $\theta_\pm = \pi/4$  のとき最大を取るが、混成している軌道から  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  が大きいとこれに近づくと考えられる。実際次のようにかける。

$$\sin\theta_\pm \cos\theta_\pm = \frac{\bar{2}\alpha}{\sqrt{9(\sigma-\pi)^2 + 8\alpha^2}} \quad (84)$$

つまり  $\bar{2}t_1 \sin \theta_{\pm} \cos \theta_{\pm}$  は  $\hat{V}_1$  と  $\hat{H}_0^{\text{so}}$  が同時に働かないと現れないことを示している。