論文内容の要旨

論文題目:Pressure-Induced Insulator-Metal Transition in YH_3: First-Principles Study

(YH_3 の圧力誘起絶縁体金属転移:第一原理的研究)

氏名：佐久間 怜

1 研究の背景

1.1 希土類水素化物の性質

YH_x や LaH_x に代表される希土類水素化物は水素濃度を変化させることにより光学的性質の劇的な変化を伴う金属絶縁体転移を起こすことが Huiberts らにより発見された。これらの水素化物は $x \approx 2$ では金属であり、可視光を反射するが、$x = 3$ 近傍で可逆的に絶縁体へと転移し、光学ギャップが開き透明となる。この性質は全く新しい光学デバイスなどへの応用が期待でき、“switchable mirrors” として注目を集めている。

これらの水素化物の中で YH_3 は理論実験とも多くの研究が行われているが、その絶縁機構についての理論的解釈にはいまだに論争がある。現在固体の一電子バンド計算に標準的に使われている局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) のもとでの密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) による計算では、YH_3 はバンドオーバーラップにより金属となり、実験事実と反する。そのため絶縁機構の解釈をめぐってさまざまな説が出されているが、LDA は半導体のバンドギャップを過小評価することはよく知られた事実であり、バンドギャップの定量的な計算に使われる手法である GW 近似などによる計算ではギャップが開くことが示された。そのため、YH_3 は一般的な半導体と同様、バンド理論で記述できると考えられる。

1.2 YH_3 の高圧実験

水素機構による高温超伝導体の発現を目指し、希土類金属水素化物の高圧実験が行われている。YH_3 は 10GPa 近傍で六方格子から fcc 格子へと構造相転移することがいくつかのグループにより報告され、また近年 Ohmura らの高圧赤外透過スペクトルの実験ではじめて YH_3 の金属化が報告された。彼らの実験では、まず約 12GPa で六方格子から fcc 格子への構造相転移が観測され、さらに圧力を加えていくと、23GPa 近傍で赤外透過スペクトルが突然不連続にゼロとなり、サンプルが金属化したことが示唆される。この金属化の前後で YH_3 中のイットリウム原子は fcc 格子を保ったままであるため、この金属化の解釈として彼らは水素原子の変位による構造変化が原因であると推測しているが、高圧下での水素位置を実験的に観測するのは困難であるためまだ結論は出ていない。

2 研究の目的

本研究では、Ohmura らの実験で観測された圧力誘起絶縁体金属転移の理論的解釈を目標とし、高圧下 YH_3 の第一原理電子状態計算を行った。具体的には、

- 密度汎関数法を用いた高圧下 YH_3 の水素位置の決定
- GW 近似を用いた YH_3 のバンドギャップの圧力変化の計算

を行い、さらに現在の計算手法の欠点を改善すべく、

- 波動関数法に基づく新しい計算手法の開発と、YH_3 への応用

を行った。

3 水素位置の決定

YH_3 の高圧 fcc 相での水素位置を決定すべく、LDA および一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) による計算を行った。fcc 相で水素位置の最適化を行ったところ、水素は通常期待される安定位置である格子間サイト (八面体サイトと四面体サイト) にとどまり、体積を減少させてもそこからの変位は見られなかった。Ohmura らは赤外透過が不連続に消失したことから、高圧下で水素位置の変位が起きたと予想したが、今回の結果はそのような水素変位を否定するものである。

4 バンドギャップの圧力変化

高圧下での金属化を理論的に確かめるべく、GW 近似を用いた準粒子スペクトルの計算を行った。通常の GW 近似はグリーン関数の計算に LDA で得られた Bloch 軌道とエネルギーを用いるため、YH_3 のように LDA 計算では誤って金属と予言されるような系においてはその妥当性に疑問がもたれる。そこで本研究では、近年開発された LDA によらないセルフコンシステントな GW スキームである Quasiparticle self-consistent GW (QSGW)

法を用いた計算を行った。その結果ギャップは体積とともに単調に減少し、約 34 $Å^3$ で金属化した。これは実験値 30 $Å^3$ とよい一致を示している。注目すべきこととして、金属転移近傍の体積では、QSGW 法は金属相と絶縁体相の 2 つの解を与えることがわかった (図 1)。しかしこの結果が物理的意味を持つかについてはさらなる調査が必要である。実験で観測された突然の金属転移の説明としては、(i) Γ 点の直接遷移が禁制であるため、バンドギャップに対応するエネルギー付近での吸収が見えていない可能性 (ii) QSGW 法で 2 つの解があることから、「電子的一次転移」の可能性 (iii) 計算で考慮していない水素欠陥の効果などが考えられるが、現在一般に用いられている計算手法では限界があり、現在では原因が完全には特定できていない。試料依存性の問題や、透過スペクトル測定のみで金属化を確定できるかどうかも疑問であり、電気伝導測定などによる金属化の実験的検証が望まれる。

5　新しい計算手法の開発

現在ある計算手法の問題点として、系統的な精度の改善が難しいということがあげられる。そこで新しいアプローチとして、波動関数ベースの手法として提案されているトランスコリレイティッド (TC) 法の固体への拡張を行った。TC 法の基本的アイディアは、多体ハミルトニアン H そのものでなく、それを相似変換した

$$H_{TC} = F^{-1}HF \tag{1}$$

を出発点として計算を行うというものである。ここで F は Jastrow 関数と呼ばれ、2 体の関数の積で書かれるものである。TC 法のメリットは、相似変換したハミルトニアン H_{TC} の中にはすでに相関効果が取り込まれていること、また相似変換により H_{TC} の中に表れる項は高々3 体にしか依存しないということである。TC 法は Jastrow 関数の最適化や他の波動関数手法との組合わせにより原理的に精度の改善が行える手法である。本研究では、平面波基底を用いて TC 法の周期系のコードを実装し、典型的な半導体および YH_3 のバンド計算を行った。相似変換により有効ハミルトニアン H_{TC} にクーロン相互作用の遮蔽効果をとりこませることができるために、計算されたバンドギャップは相関を考慮していない Hartree-Fock 法の場合と比べて劇的に改善される。TC 法では YH_3 は絶縁体と予言され (図 2)、これは YH_3 の絶縁機構が通常の半導体と同様、バンド理論で説明可能であることを支持している。

6　まとめ

第一原理計算にもとづき、実験で観測された YH_3 の金属化の解釈を試みた。Ohmura らの推論と異なり、高圧下での水素位置の変位が金属化の直接の原因ではないことが示唆され、また不連続な透過スペクトル変化の原因としていくつかの可能性を提案した。

YH_3 は通常使われる計算手法である LDA が破綻するため、理論計算が困難な系である。今後、これらの物質なども扱うことのできるより信頼性の高い手法の開発が求められる。

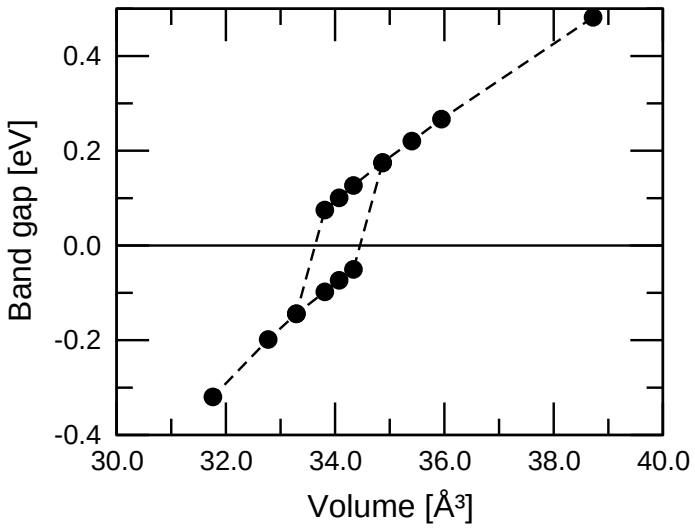

図 1: QSGW 法で求められた fcc-YH_3 のバンドギャップの体積依存性。

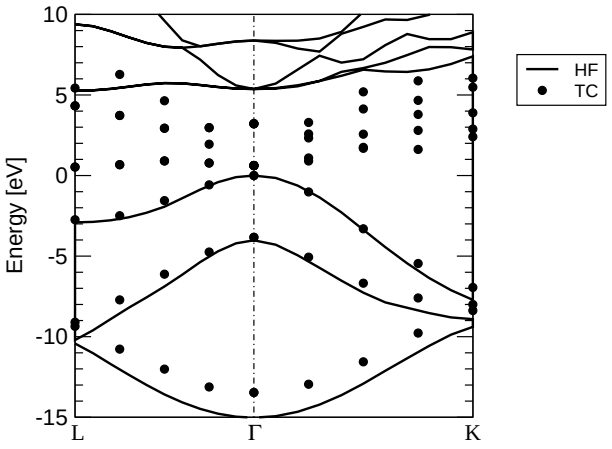

図 2: TC 法および HF 法による fcc-YH_3 のバンド構造。