

## (論文の要旨)

# $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電荷・スピン秩序の数値的研究

山元 進

平成 18 年

[第 1 章] 強相関の擬 2 次元系で、電荷・スピンのストライプをなすという、非自明な秩序が発現する例が、幾つか知られている。一つは、BEDT-TTF 塩などの有機導体である分子性結晶である。単軌道の  $\frac{1}{4}$  占有の系と見なせる場合に、長距離のクーロン相互作用のために Wigner 結晶的秩序として電荷ストライプが現れることが知られている。もう一つは層状ペロブスカイト物質である。中でも、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  (LSNO) の例は (i) 完全に占有されている  $t_{2g}$  軌道の自由度を考慮する必要がない。 (ii)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の様に超伝導相が隣接していない。という意味で、典型的なストライプだと考えられている。これらは 2 つの  $e_g$  軌道が関わる系である。このストライプの発現機構については、長距離のクーロン相互作用が重要か、格子歪みとの結合が重要かで見方が分かっている。見方が分かれる原因は、電子構造が十分に理解されていないことである。

実験事実としては、以下の様なことが分かっている。LSNO の低温相では、スピンと電荷がそれぞれにストライプ構造をとり、ストライプの間隔はホール濃度  $x$  に依存して連続的に変化する。そのため一般の濃度  $x$  では、これらの秩序は格子に整合しない。濃度  $x = \frac{1}{3}$  では格子に整合し、Néel 温度が最も高くなる ( $T_N \approx 200\text{K}$ )。一方、 $x = \frac{1}{2}$  では格子に整合しないストライプ秩序となる。また、高温相 ( $T_{CO}^C \approx 480\text{K}$ ) に、チェッカーボード型の、格子整合した電荷秩序が現れる。この電荷秩序にはスピン秩序は見られない。一般に遷移金属ペロブスカイト系では、スピン・電荷秩序形成には、Jahn-Teller 歪みなどの格子変形が伴う。しかし、この系においては、原子位置の違いとして同定できるほどの静的な歪みは観測されていない。

本研究の目的は, (1) 第一原理計算の適用可能な範囲で LSNO の電子構造を明らかにすること, および, その適用限界を知ること. (2) 第一原理計算の適用範囲外であることがわかった  $x = \frac{1}{2}$  の系に対し, 厳密対角化を用いて電子構造を明らかにする. (3) 軌道縮退のある系の電荷・スピン秩序について, 単軌道の場合との相似・相違点を明らかにする. の 3 点である.

[第 2 章] はじめに, 最も一般的な第一原理電子構造計算手法である LSDA の拡張である LSDA+U 法の概略を説明した. LSDA+U は, LSDA に対する補正項

$$E^{HC}[\rho_{mm'}^\sigma] = \frac{1}{2} \sum_{m,m',m'',m''',\sigma} [\langle m, m'' | V_{e-e} | m', m''' \rangle \rho_{mm'}^\sigma \rho_{m''m'''}^{-\sigma} + (\langle m, m'' | V_{e-e} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{e-e} | m''', m' \rangle) \rho_{mm'}^\sigma \rho_{m''m'''}^\sigma] - E^{DC}[\rho_{mm'}^\sigma]$$

(Hubbard 補正と呼ばれる) によって, オンサイトクーロン相と作用を取り込む手法である. ここで,  $E^{DC}$  は, LSDA で考慮されている交換相関エネルギーを補償する項であり, 本論文では

$$E^{DC} = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} [n^\uparrow(n^\uparrow-1) + n^\downarrow(n^\downarrow-1)] \quad (1)$$

ととる. 行列要素  $V_{e-e}$  は幾つかの仮定の下に,  $U, J$  で書き下すことができる.  $U, J$  の値は, 光学的測定を参照して決定した.

この系の母物質である  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  について,  $U = 7.5\text{eV}$ ,  $J = 0.88\text{eV}$  の値を用いて計算を行ったところ, バンドギャップの幅 (実験値  $4\text{eV}$ , LSDA+U  $3.7\text{eV}$ ), Ni に局在した磁気モーメント (実験値  $1.7\mu_B$ , LSDA+U  $1.6\mu_B$ ), 共に, 実験値を良く説明する結果を得た. これは,  $U, J$  の値が適切であり, LSDA+U 法が電子相関効果を良く記述していることを示す.  $x = \frac{1}{3}$  に LSDA+U 法を適用した結果では, ホールが Ni サイト上に局在してストライプを形成し, 絶縁体となった. このスピン構造は以下の様なものである. 各ドメインでは  $\text{Ni}^{2+}$  の反強磁性秩序を持ち,  $\text{Ni}^{3+}$  のストライプが anti-phase ドメイン境界となる ( $\text{Ni}^{3+}$  に隣接する 2 つの  $\text{Ni}^{2+}$  サイトが, 互いに逆向きスピンを持つ). これは実験に適合する.

一方,  $x = \frac{1}{2}$  の LSDA+U 法による結果は, 実験に反して絶縁体となり, 電荷・スピン秩序も実験と反するものとなった. 得られた解を精査すると, ホールの局在化が起こっていないことが分かった. このことは,  $x = \frac{1}{2}$  に対しては, LSDA+U 法を用いても, 電荷秩序形成に不可欠な因子を取り込めていないことを示す. 対称性に関する簡単な考察などから, 電荷秩序形成には格子歪みではなく, 長距離クーロン力が必要であると考えられることを述べた.

また, 一般的な第一原理計算が, 単一 Slater 行列式を用いた理論であることと,  $E^{DC}$  の評価から, LSDA+U 法が, 反強磁性に対して強磁性のエネルギーを低く見積もりやすいことを説明した.

[第3章] 第一原理計算の結果と, LSDA+U 法で用いたオンサイト・クーロン相互作用, および, LSDA+U 法では取り込めなかった, 長距離クーロン力  $V$  を導入した多体ハミルトニアンを構成し, 厳密解法により  $x = \frac{1}{2}$  の系を取り扱った. 用いたハミルトニアンを書き下せば次のようになる.

$$\begin{aligned}\hat{H} = & - \sum_{i,j,\alpha,\beta,\sigma} t_{i\alpha j\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma} + \sum_{i,\alpha,\sigma} \varepsilon_{i\alpha} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\alpha\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma,\delta,\sigma,\sigma'} U_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\beta\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i\delta\sigma'} \hat{c}_{i\gamma\sigma} \\ & + \frac{1}{2} V \sum_{\langle i,j \rangle, \alpha, \beta, \sigma, \sigma'} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\alpha\sigma} \hat{c}_{j\beta\sigma'}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma'}\end{aligned}$$

ここで,  $i, j$  はサイトインデックス,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  は  $e_g$  軌道のインデックス,  $\sigma, \sigma', \sigma'', \sigma'''$  はスピンインデックス,  $t_{i\alpha j\beta}$  は飛び移り積分,  $\varepsilon_{i\alpha}$  はオンサイトエネルギーである.  $V$  の値は, 第一原理計算の拡張手法である, GW 法の, LaMnO<sub>3</sub> の計算結果 (0.34eV) を参考に, 0.5eV と定めた. 秩序の様子は, 電荷密度揺らぎの相関関数, スピン相関関数を計算することによって調べた. 比較対象として計算した  $V = 0\text{eV}$  では電荷秩序が見られないが,  $V = 0.5\text{eV}$  では, チェッカーボード型の電荷秩序が見られた. これは, 計算に用いた境界条件から, 格子整合した秩序しか現れ得ないため, 電荷のストライプ秩序と近い構造である, チェッカーボード型の秩序が現れたと考えられる. この比較により, 電荷秩序形成には  $V$  が重要であることが確認された. スピン秩序はどちらの場合も, ごく短距離の秩序しか見られなかった. スピン秩序が見られない原因は, 現実の系では orthorhombic な対称性の破れがあることを採り入れなかったことだと考えられる. そこで,  $V = 0.5\text{eV}$  の場合について, 第2近接サイト間のホッピングに orthorhombic な異方性を採り入れた計算を行なった. その結果, ホッピングの異方性を示すパラメータ  $\delta$  の増加と共に, スピンストライプが発現し, エネルギーが下がることを見出した.

ホッピングの異方性は, orthorhombic な格子歪みと結合する可能性がある. しかし, orthorhombic な歪みは, NiO<sub>6</sub> 8面体中の  $e_g$  電子に対する Jahn-Teller モードではないので, 結合したとしても, ペロブスカイト物質で一般的な, Jahn-Teller モードによる軌道秩序形成とは, 異なる機構である.

$V = 0.5\text{eV}$  の場合については, Green 関数の虚部 (スペクトル関数) の計算を行ない, 電荷ギャップが開いて絶縁体となることを確認した. これは, モデルハミルトニアンの妥当性を示していると考えられる. ピークの性格を分析した結果, ホールは Ni<sup>3+</sup> の  $x^2 - y^2$  軌道に局在すると考えられる.

また,  $U$  によってサイト上の電荷の不均化が押えられる拘束条件の下に, ホールサイトが2相分離する状態と, 全エネルギーへの  $V$  の寄与が最も小さくなる場合 (電荷秩序状態) とを比較し, 軌道の数によらず, ホール濃度  $x = \frac{1}{2}$  のときに, 電荷秩序形成によるエネルギーの得が最大になることを示した.

他に, (i) 密度行列の固有ベクトルが, 多体ハミルトニアンから決まる自然な

1 電子波動関数の基底を与えることを説明し、対応する 1 電子エネルギーと占有率の関係を論じた。(ii) 局在スピンモーメントからは、Hund 結合が非常に強く働き、 $\text{Ni}^{2+}$  サイトでは  $S = 1$  の多重項が良い記述となることが分かった。(iii) ホッピングによるエネルギーの利得は、正方対称な結晶場 ( $3z^2 - r^2$  と  $x^2 - y^2$  との間の分裂) に大きく依存することを述べた。

[第 4 章] 全体の総括として次の 3 点をあげた。

(1) 第一原理電子構造計算の結果によれば、 $x = \frac{1}{3}$  のホール・ストライプは、 $\text{Ni}^{3+}$  サイトに局在している。現在の第一原理計算は本質的には、単一 Slater 行列式の理論であり、反強磁性状態のエネルギーを過大評価しやすい。また、サイト間の (長距離の) クーロン相互作用を採り入れる方法が十分に開発されておらず、電荷秩序のエネルギー的な得が最大化される  $\text{La}_{\frac{3}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{NiO}_4$  の様な系では電荷秩序を十分に表現できない。

(2) 厳密対角化を用いた計算の結果、 $x = \frac{1}{2}$  でも、ホールは  $\text{Ni}^{3+}$  を中心として局在すると考えられる。また、orthorhombic なホッピングの異方性を導入することで、スピン・ストライプが出現することが示された。

(3) ホッピングとサイト間の (長距離の) クーロン相互作用  $V$  との競争において後者が勝てば電荷秩序が表れるのは、軌道の数によらない結果である。また、ホール・ドーパ率がサイト当たり  $\frac{1}{2}$  のときに、 $V$  の効果が最大となることも軌道の数によらない。一方、スピン構造には Hund 結合や、異軌道間のホッピングなどがからんでいる。実際、単軌道の  $\frac{1}{4}$  占有の場合と、2 軌道の  $\frac{3}{8}$  占有 ( $x = \frac{1}{2}$ ) の場合とは、どちらも反強磁性絶縁体である  $\frac{1}{2}$  占有の系に、サイト当たり  $\frac{1}{2}$  個のホールをドーパした系であるが、出現する磁気秩序が大きく異なる。前者は  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  超格子の Néel 秩序であり、後者はスピン・ストライプである。

最後に、LSDA+U 法による  $x = 1$  の計算では、ホールの性格が  $x^2 - y^2$  から  $3z^2 - r^2$  に変わっており、実験事実と適合するのに対し、モデルハミルトニアンを固定した厳密対角化の計算では、 $x = 1$  においてもホールは  $x^2 - y^2$  の性格を持つことを指摘した。第 3 章で述べたように、第一原理計算では不十分な記述が、厳密対角化によって改善されることを考え合わせれば、第一原理計算と厳密対角化は相補的な関係にあり、両方の立場から物理を考えることは、今後も重要であると考えられる。