

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山元進

電子構造理論の最近の大きな課題は次の二つである。第一は、電子相関の強い系における電子構造理論の展開と第一原理計算手法の確立、第二は大きな系に対する第一原理計算手法を確立し、ナノスケールにおける応用研究を展開すること、である。本論文はこのうち第一の課題に対する重要な寄与をなし、第一原理計算と多体電子論をつなぐ上でのひとつのモデルとなり得る仕事である。

著者は、遷移金属を含む層状ペロブスカイト化合物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電子構造、特にスピン・電荷秩序を含む基底状態がどのようなものであるかという課題に対し、第一原理計算の一つ LSDA+U 法により詳細に検討し、特に $x=1/2$ における手法上の問題点を明らかにし、厳密対角化法によってこの課題に定量的な回答を与えた。この研究の過程で、たとえ基底状態が正しく与えられない場合でも、第一原理計算による計算で与えられる跳び移り積分やクーロン相互作用パラメータを定量的に決めることが本質的に重要であり、それにより得られたモデルハミルトニアンを種々の多体論的手法によって解くことにより、正しい物理描像に至ることを具体的に示した。

本論文は、4章および付録3部から成り立っている。

第1章が序章、第2章が第一原理計算、第3章がモデルハミルトニアンの構成と厳密対角化、第4章がまとめである。付録では、Cu系ストライプ構造との比較、「べき等性」とスレーター行列式波動関数、および計算アルゴリズムについて述べている。

第1章序論ではストライプ秩序について、有機導体と遷移金属酸化物系の異同について述べ、電子相関という共通点から考える意味を強調している。さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ のストライプ秩序を中心とした実験と理論の概観を述べた後、このストライプの発現機構については、サイト間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解が分かっていると記し、その原因が電子構造に対する理解が不十分であることを指摘して、これを明らかにすることが本論文の目的であるとしている。

第2章では $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電子構造を、第一原理電子構造計算手法の一つである LSDA 法および LSDA+U 法によって計算している。この系の母物質である La_2NiO_4 については、クーロン相互作用及び交換相互作用パラメータをそれぞれ $U=7.5\text{eV}$ 、 $J=0.88\text{eV}$ として計算を行い、バンドギャップの幅(実験値 4eV 、LSDA+U 3.7eV)、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ている。このことは、U、J の値が適切であることおよび、LSDA+U 法が電子相関効果を良く記述していることを示している。さらに $x=1/3$ の場合に LSDA+U 法を適用すると正孔が Ni サイト上に局在してストライプを形成し、絶縁体となることを示した。このスピン構造は実験と一致するものであり、各ドメインでは Ni^{2+} の反強磁性秩序を持ち、 Ni^{3+} のストライプがアンチフェイズ・

ドメイン境界となる Ni^{3+} に隣接する 2 つの Ni^{2+} サイトが互いに逆向きスピンを持つ。

一方、 $x=1/2$ の LSDA+U 法による結果は正しい結果が得られなかった。基底状態は実験と異なり金属となり、電荷・スピン秩序も実験と反する。正しい解が得られない理由は、LSDA、LSDA+U 法が基底状態を単一スレーター行列式で記述するという制限の下に成立しているが、正しい基底状態がその様なものでないこと、また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ことを述べている。

第 3 章では、 $x=1/2$ の系を中心として、ハミルトニアン の 1 体部分を第一原理計算の結果から、また他の系の結果を参考にしてオンサイト・クーロン相互作用およびサイト間クーロン力 V を決めるという手続きを経て (U 、 V の値を完全に第一原理の枠内で決めることは今後の課題である。)、多体ハミルトニアンを構成し、さらに有限系の厳密解法によりその基底状態を求めている。その結果、 $V=0\text{eV}$ 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得られた。(境界条件から、ストライプ構造とチェッカーボード構造の区別はない。有限系の計算であるため、この結果から長距離秩序を完全には結論出来ない。) 以上により、実験と整合する電荷秩序形成には V が重要であることを確認した。 $V=0\text{eV}$ 、 0.5eV とともに、ごく短距離のスピン相関しか見られなかった。スピン秩序が見られない原因を議論し、 $V=0.5\text{eV}$ の場合について第 2 近接サイト間のホッピングに正方対称を壊す異方性を採り入れることにより、基底状態にスピン・ストライプが発現し、かつエネルギーが下がることが示された。この異方的ホッピングは、正方対称を壊す格子歪みと結合する可能性があるが、ペロブスカイト物質で一般的に見られるヤーン・テラー歪による軌道秩序形成とは異なる機構となっている。さらに基底状態のエネルギー、相関関数だけでなくスペクトル関数も計算し、電荷ギャップが開いて絶縁体となることを確認しており、正孔は Ni^{3+} の x^2-y^2 軌道に局在することも示している。

第 4 章は全体の総括である。第一原理計算は本質的に単一スレーター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。そのため $\text{La}_{3/2}\text{Sr}_{1/2}\text{NiO}_4$ に見られる電荷・スピン秩序が十分に表現できていないことを強調している。この系ではサイト間クーロン相互作用および異方的ホッピングにより、スピン・ストライプが出現すると結論されている。またホッピングに対してサイト間クーロン相互作用 V の効果が勝てば、軌道の数によらず電荷秩序が表れること、フロント結合や異軌道間のホッピングなどによりスピン秩序構造が現れることなどが詳しく議論されている。

以上を要するに、著者は第一原理電子構造手法と多体問題の手法を駆使し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電子構造を明らかにし、実験結果の説明に成功するとともに、単一スレーター行列式波動関数でない状態が現れる問題を解決する方法の一つの典型を作り上げることができた。これにより、第一原理電子構造手法と多体問題の手法の融合の一つの新たな道筋を確立したものであり、物理工学への貢献は大きい。

よって本論文は博士の学位論文として合格であると認める。