

論文の内容の要旨

論文題目 動的平均場理論と第一原理電子構造理論の複合手法の確立 及び遷移金属化合物への適用

氏名 三浦沖

局所密度近似(LDA)を用いた密度汎関数理論に基づく第一原理電子構造計算により、物質の様々な性質が明らかになってきた。しかし今日では、LDAの限界も見えて来ている。LDAでは、一般に(1)半導体、絶縁体においてバンドギャップが過小評価される、(2)絶対零度での計算が前提である、(3)3d遷移金属化合物や希土類化合物の構造と磁性が正しく再現されない事が多い、(4)遷移金属化合物などで見られる軌道秩序が再現されない、などの問題がある。

このようなLDAの理論的限界を克服するべく、自己相互作用補正(SIC)やLDA+Uといった密度汎関数法に電子相関を有効的に取り入れるための手法が開発され、電子相関の強い系や励起状態が直接関わる現象に対して用いられる。その結果、強相関系の金属-絶縁体転移近傍の絶縁体相ではある程度満足のいく結果が得られた。しかし金属-絶縁体転移近傍の金属相については記述が不完全であり、強相関系での相互作用を扱うための更なる手法が必要となっている。

このように、LDAだけでは完全に取り込むことができない電子相関を、第一原理的にいかに効率よく取り入れるかということが本研究の出発点である。

本研究では、現実的物質系への電子相関取り込みの第一歩として、局所密度近似(LDA)と動的平均場理論(DMFT)を組み合わせている。DMFTでは、平均場に動的なゆらぎを取り入れることにより、強相関系における量子相転移近傍での状態変化を記述することに成功した。

DMFTでは、自己エネルギーの波数依存性を無視し、周波数のみに依存すると仮定する。この仮定により格子系の問題は1不純物問題へと射影される。射影された1不純物問題の解法には、量子モンテカルロ法(QMC)、厳密対角化法のような直接的な方法の他、逐次摂動近似法(IPT)、非交差近似(NCA)などがある。後二者は近似的な方法であるが簡便であるという点では有効である。これらを用いて1不純物問題を解くことで、系のグリーン関数を計算することができる。

次に、本研究で用いたDMFTと第一原理電子構造理論の複合手法の概略について

述べる。本研究では、LDAとしてはタイトバインディングLMTO (TB-LMTO)を採用している。この方法はLDAに基づく第一原理電子構造計算手法の一つで、用いられる基底は各原子に中心を持ったマフィンティン軌道と呼ばれる非直交球面波である。この基底関数の下でLDAにより自己無撞着に決められたハミルトニアンは強結合形式で書かれる。

d電子間相互作用はスレーター積分 F^0 , F^2 , F^4 により記述される。これは遮蔽がある場合でも、d軌道が同じ動径波動関数で、かつ遮蔽がエネルギーに依存しなければ同様である。一般の遷移金属化合物ではスレーター積分 F^2 , F^4 の間にはその比がほぼ一定であるという関係がある。以上により、クーロン相互作用の平均値 U と交換相互作用の平均値 J を与えれば、必要なスレーター積分を決定することができ、さらにサイト間の電子間相互作用の軌道の対称性を考慮した行列要素を正確に決定することができる。

また、DMFTにおいて射影された1不純物問題の解法にはIPTを用いる。IPTは、2次摂動の自己エネルギーを元にして、高周波数極限と原子極限 (U 無限大の極限)からの内挿により自己エネルギーを与える手法である。 U 無限大の極限の計算は、孤立不純物原子系における多重項計算を行うことになり、スレーター積分とd電子の1電子軌道エネルギーを与えれば、配位子場理論に帰着される。したがって上のような方法でLDAと孤立不純物原子系の自己エネルギーを用いてDMFTの枠内で1電子スペクトルを求める方法は、「DMFTを用いたLDAと配位子場理論の統合」ということもできる。

DMFTと第一原理電子構造理論の複合手法はこれまでも幾つか存在する[1][2][3]。しかし、本研究で確立した複合手法は、これまでの物と比較して、以下の点で違いがある：

- (1) LDAで得られたハミルトニアンをそのまま用いて計算する。したがって、LDAで得られたハミルトニアンからワニエ関数を作成して[3]特定の軌道のみ射影した有効ハミルトニアンを作成する必要がなく、s,p軌道とd軌道とが複雑に混ざった系の場合にも適用可能である。また、スピン分極を含む系、複数原子からなる系にも適用可能である。
- (2) 1不純物問題の解法としてIPTを利用する事により、サイト内のd電子間相互作用の行列要素を正確に取り扱う。一方、Hirsch-Fye QMCでは、負符号問題を避けるために、交換相互作用の簡単化が行われる。
- (3) 計算されたスペクトルと配位子場スペクトルが容易に対応づけられる。 U の大きい

場合、多重軌道系における整数占有数での金属-絶縁体転移、占有数の変化に伴う上下ハバードバンドからサテライト構造への変化が正しく記述される。

以上の点を兼ね備える事で、広範な強相関化合物に適用可能な DMFT と第一原理電子構造理論の複合手法として有用である。

本論文は、単位胞に単一原子を含む系に IPT を用いた方法[1][2]の拡張になっている。特に[1]は電子数が1近傍の所では近似的に有効な取扱いであるが、1を超えると正しくない。[2]は、原子極限の扱いが正しくないが FLEX 近似などでそれを補っている。また、これらの方法では s,p 電子を含めていない。本研究では、逐次摂動近似法 (IPT)を用いた DMFT を LDA と組み合わせ、任意の粒子数、任意の縮重度の系に解析可能な手法を作成した。現在、s,p,d 軌道全ての取り扱いが可能になった。

この間、本複合手法を用いて、金属-絶縁体転移と軌道の縮重度の関係[4]、常磁性鉄(bcc)、及び常磁性ニッケル(fcc)の解析などを行ってきた。現在、本複合手法の改良は進行中で、現段階では、スピン分極を含む系、単原子系だけでなく複数原子系の取り扱いが可能になっている。

本論文では、スピン分極のある単原子系として強磁性鉄(bcc)、及び強磁性ニッケル(fcc)の計算を、スピン分極のある遷移金属化合物系として反強磁性 NiO の解析を取り扱った。

以下、強磁性鉄(bcc)、及び強磁性ニッケル(fcc)の計算結果を図1に示す。それぞれ、LSDA による状態密度、LDA+DMFT によるグリーン関数の虚部、孤立不純物原子系 (配位子場理論) のグリーン関数の虚部をマジョリティスピン、マイノリティスピン成分に分けたものを示す。LSDA の結果と比較して、LDA+DMFT の結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) d バンドが狭くなる。
- (2) Ni のフェルミ準位の下 6eV~7eV 付近にサテライト構造が現れ、それは強いスピン依存性を持っている。
- (3) スペクトルは滑らかになるとともに深いエネルギー領域に長いすそを引く。

d バンドが狭くなるのは動的な電子相関の取り込みの影響のためである。(2)のサテライト構造は孤立不純物原子系のスペクトルから Ni の d^7 状態に起源を持つものであることが分かり、実験及び配位子場理論によりよく知られたものである。また強いスピン依存

性も実験とよく一致している。配位子場の細かい構造は交換相互作用が入ったための多体スペクトルの分裂によるものであり、LDA+DMFT のスペクトルはそれを反映している。

NiO については本論文中で詳しく述べる。

本論文では、広範な強相関電子系の解析手法の一つとして、DMFT と第一原理電子構造理論の複合手法を提案した。強磁性鉄(bcc)、及び強磁性ニッケル(fcc)の計算では、得られたスペクトルは配位子場スペクトルと容易に対応づけることができ、LDA 計算では得られなかったサテライト構造、交換相互作用の取り込みによる多体スペクトルの分裂をよく再現しており、実験とのよい一致が得られた。

- [1] V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin and G. Kotliar, J. Phys. Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
- [2] A.I. Lichtenstein and M.I. Katsnelson, Phys. Rev. B **54**, 6884 (1998)
- [3] V.I. Anisimov, D.E. Kondakov, A.V. Kozhevnikov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, J.W. Allen, S.-K. Mo, H.-D.Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. B **71**, 125119 (2005)
- [4] O.Miura and T.Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 014703 (2006)

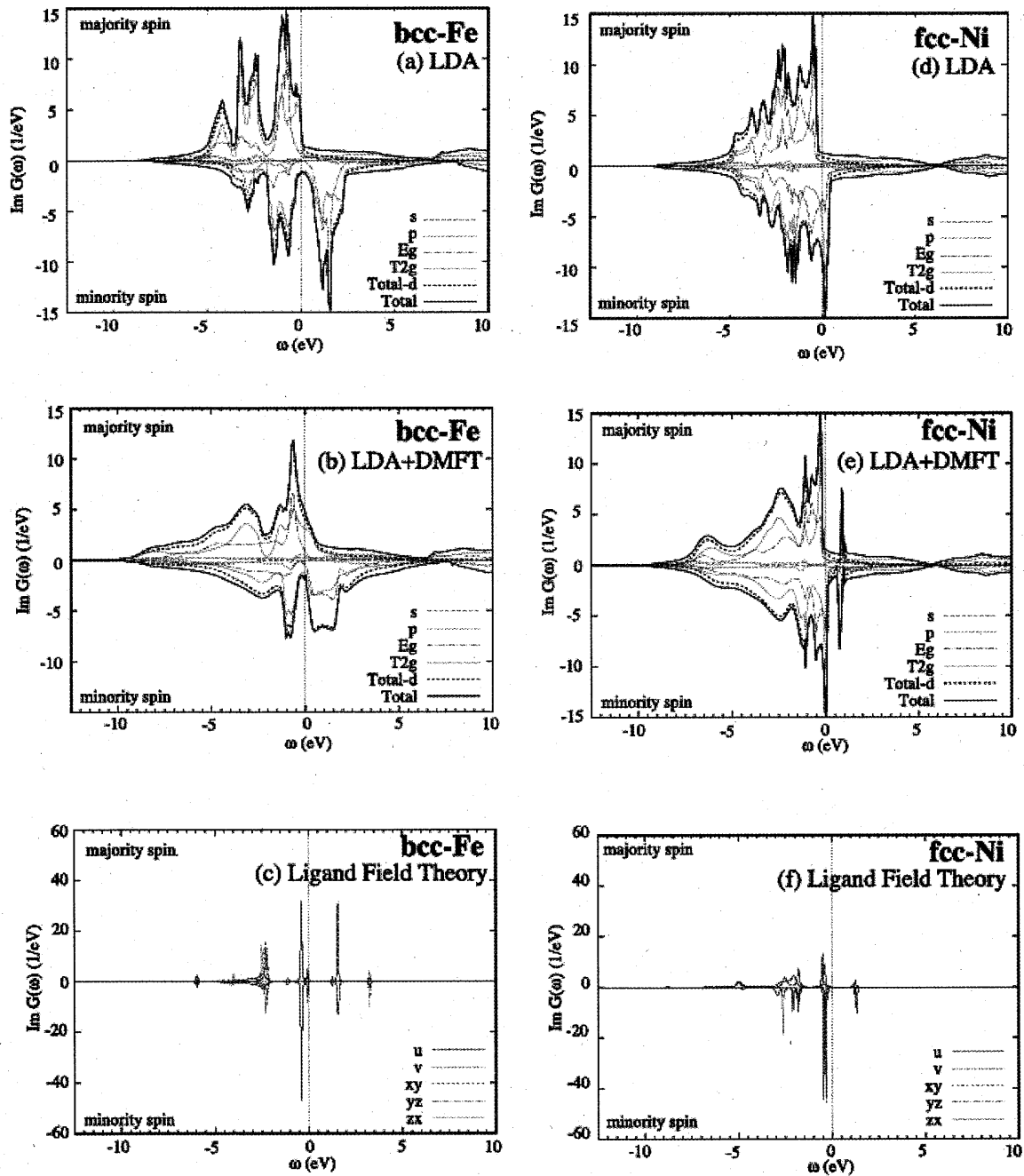


図 1 : (a)-(c) 強磁性Fe (bcc)のスペクトル. (d)-(f) 強磁性Ni (fcc)のスペクトル.
 (a) (d) LDA (b) (e) LDA+DMFT (c) (f) 配位子場理論による原子系のスペクトル $-\text{Im}G_{\text{atom}}(\omega)$.