

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 三浦 沖

本研究では、動的平均場理論 (DMFT) と密度汎関数理論 (DFT) の局所密度近似 (LDA) に基づく第一原理電子構造計算手法との複合を行うこと、およびその応用を目指している。DMFT は互いに強くクーロン相互作用をしている電子系 (強相関電子系) における電荷の揺らぎの効果として、金属 - 絶縁体転移を記述することに成功した。本研究では、LDA に基づくハミルトニアンを用いて DMFT を構成し (LDA+DMFT)、それを遷移金属化合物へ応用している。

論文は九章からなる。

第一章は序論であり、本研究の目的および論文の構成を説明している。特に LDA+DMFT 法の方法論を構成するに際しては、複数原子からなる化合物系に着目し、s, p 軌道と d 軌道とが複雑に混じった系への応用を目標とすることを述べている。方法論構築には、強磁性 Fe, Ni に関しては 3d バンド幅、Ni のサテライトピークが再現できるか、反強磁性 NiO の電荷移動型の電子構造を表すこと、占有状態のサテライトピーク、バンドギャップ等の議論を行うことを課題としていることを具体的に述べている。

第二章は、密度汎関数理論の概説である。ここでは、局所密度近似の問題点を述べた後、その問題点を克服するために導入された種々の方法のうち、自己相互作用補正 (SIC)、LDA+U 法、GW 近似について述べ、それぞれの問題点を説明している。特に SIC や LDA+U 法が LDA に直接に基づいているため、遮蔽効果およびそれ以外の動的電子相関に対して明確な指針を与えていないと述べている。一方、GW 近似は本研究の LDA+DMFT 法と相補的な関係にあり、特に今後の方向性として、GWA+DMFT が進むべき道であることを主張している。

第三章は動的平均場理論についての説明、GW 近似と DMFT を接合する場合の具体的な方法の議論に費やされている。特に、LDA+DMFT 法では、クーロン相互作用および交換相互作用に関してはそれ自身を決める手法はなく、GW 近似と接合して初めて自己無撞着にこれらを決められることを指摘している。

第四章は、本研究で用いている線形化マフィンティン軌道法 (LMT0 法) について述べている。DMFT では 1 不純物問題への射影を行うために、局在基底である LMT0 を用いることが本質的である。これに関しての簡単な解説になっている。

第五章は本論文で扱う LDA+DMFT 法に関する定式化である。現実的な物質に用いるという目的を掲げ、s, p, d 電子を可能な計算時間内に扱うという制約のために逐次摂動近似 (IPT) を採用することを述べている。

その後、LDA+DMFT 法の骨格を説明している。まず、タイトバインディング LMT0 (TB-LMT0) 法により系の LDA ハミルトニアンを得、これより d 電子の 1 電子エネルギーを求める。次に配位子場理論を用いて、d 電子に対して射影した不純物原子系での多重項計算を行う。本研究での配位子場理論の計算は $2^{10} = 1024$ 個存在する全ての d 電子多重項による配置間相互作用

(CI)を行う。この原子系での多重項計算を用いてDMFTを構成し、粒子数、化学ポテンシャルを計算する。このような手順で、動的平均場理論と第一原理電子構造理論の複合を行うことを説明している。その結果、本研究におけるLDA+DMFT法の特徴として以下の三つを挙げている。①LDAで得られたハミルトニアンを直接用いる。②1不純物問題の解法にIPTを利用し、オンサイトのd電子間相互作用を正確に取り扱う。③配位子場理論の利用によるバンド描像と原子系の多体電子描像との融合する。

第六章から第七章は応用である。

第六章では、強磁性Fe, Niを取り上げている。LDAハミルトニアンはTB-LMTO法により作成し、Fe, Niともにs, p, d軌道まで取った。3d電子間のオンサイトクーロン相互作用 U 、及び交換相互作用 J の値はConstrained LDAの結果(Fe: $U=2.0$ eV, $J=0.9$ eV, Ni: $U=3.0$ eV, $J=0.9$ eV)を使用している。計算結果は、①3dバンド幅の縮小、②LDAで見られた3dスペクトルの複雑な構造がならされ、かつ低エネルギー側に広いすそを引く、③フェルミエネルギーより6 eV下に強いスピン依存性を持つサテライト構造を持つ、などの特徴を示している。①②はDMFTにより取り入れられた強いクーロン散乱の影響によるものであり、③はNiの $d^8 \rightarrow d^7$ 電子配置間の遷移に起源を持つものと同定され、実験結果との良い一致を示していると結論された。これらの物質では磁気モーメントの値も実験値とよく一致している。

第七章は反強磁性NiOへの応用である。LDAハミルトニアンはTB-LMTO法により作成された。Niではs, p, d軌道、O及び空原子ではs, p軌道まで取っている。この結果、ハミルトニアンの基底の数はスピンを別にとると42個である。Niの3d電子間のオンサイトクーロン相互作用 U 、及び交換相互作用 J の平均値は、それぞれ $U=7.0$ eV, $J=0.9$ eVをパラメータとして用いている。結果は、①バンドギャップは4.3 eVとなりXPSの実験結果とよく一致、②Ni3dバンド由来の占有状態のサテライトピークが酸素の占有2pバンドよりも低エネルギー側に位置し、電荷移動型の電子構造となっている、③非占有状態のメインピーク、占有状態のサテライトピークはそれぞれ、 $d^8 \rightarrow d^9$, $d^8 \rightarrow d^7$ 電子配置間の遷移と同定、などを示している。これらの結果は、XPSの実験結果と非常によい一致を示している。

第八章はまとめであり、最初に課題とした問題点を解決し、広範な強相関電子系物質への応用が可能な手法になっていると結論づけている。

本研究ではクーロン相互作用 U 、交換相互作用 J に関しては、現状では理論の枠内で決めていない。また U 、 J の意味を理論の枠内では明確にしていないという問題点があり、今後課題として残している。しかし、LMTO法に基づくLDAハミルトニアンを用いて、IPTおよび配位子場理論の厳密な取り扱いを採用することにより、応用上の可能性を大きく開くとともに、GW近似とDMFT法の結合にも配慮した方法論を開拓した。これにより、強相関系に対する第一原理電子構造手法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。