

論文の内容の要旨

GW 近似による立方ペロブスカイト型遷移金属酸化物の研究

野原 善郎

密度汎関数理論(DFT)、特に局所スピン密度近似(LSDA)は多くの物質の基底状態を記述する。[1]しかしながら、電子相関の強い遷移金属酸化物などにおいては、例えばクーロン相互作用の動的な遮蔽が重要であり、励起状態を扱う理論を必要とする。GW 近似(GWA)は多体摂動論に基づく理論であり、励起状態を扱う。[2]最近では GW 近似に関する様々な手法が開発され、多くの物質に適用されている。

GW 近似では一般に無摂動ハミルトニアンとして LSDA のものを利用する。そして GW 近似を行うと、LSDA で過小評価されていた半導体のバンドギャップを広げ、LSDA で過大評価されていた遷移金属の $3d$ バンド幅を狭める。[3]しかしこの方法を NiO に適用した場合、無摂動波動関数の局在が十分でないために、バンドギャップが十分に開かないことが知られている。[4]LSDA+U はオンサイトクーロン相互作用 U をハバード型の補正項として取り入れる方法であり、LSDA による波動関数よりも局在した波動関数を得ることができる。[5]従って無摂動ハミルトニアンに LSDA+U のものを利用すれば、無摂動波動関数を改善できる。我々はこの手法を開発し、U+GWA と呼んでいる。[6]また我々は、固有値-自己無撞着法という固有エネルギーだけを更新して GW 近似を繰り返す方法を採用している。[7]この方法により、スペクトルの形状を正しく記述でき、実験のスペクトルと比較することができる。

興味深い物質として、La 系の立方ペロブスカイト型遷移金属酸化物 LaMO_3 ($M=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) があげられる。この系では、遷移金属を変えることにより $3d$ 軌道の占有数が系統的に変わる。それに伴い電子構造や遮蔽のされ方が変わり、 $3d$ 電子が感じるオンサイトクーロン相互作用 U が変わる。(U+)GWA では動的に遮蔽されたクーロン相互作用 W の静的極限 $W(0)$ としておよそその U を理解できる。そして(U+)GWA を行うことにより占有 d バンドと非占有 d バンドの差が $W(0)$ 程度開くことから、[8]遮蔽とスペクトルの関係を系統的に理解できることが期待される。また NiO と MnO は LaMO_3 ($M=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) よりも遷移金属の O $2p$ バンドが広がっておらず、これらの物質と比較することにより理解が深まると期待される。

NiO では Ni の少数スピンの t_{2g} 軌道が Ni 原子に良く局在している。また MnO ではそもそも同一 Mn 原子内の $d-d$ 遷移による遮蔽が弱い。そのため、それぞれの遷移金属の $3d$ 電子は大きなオンサイトクーロン相互作用 U を感じている。しかし LSDA でこれらの物質を計算すると、NiO の Ni t_{2g} 軌道が e_g 軌道と混成し広がっており、それから GW 近似を行うと同一 Ni 原子内の $d-d$ 遷移による遮蔽が強くなり働きバンドギャップを実

験程度に開けることができない。一方 MnO の場合は、そもそも同一 Mn 原子内の d - d 遷移による遮蔽が弱いので、LSDA からの GW 近似でバンドギャップを十分開くことができる。そのため、NiO に対しては、LSDA+U により t_{2g} 軌道と e_g 軌道の混成を弱め、 $3d$ 軌道を良く局在させてから GW 近似を行う必要がある。実際に LSDA+U で NiO の波動関数が GW 近似の無摂動状態として改善されることを自己エネルギーの非対角成分を解析することにより確認した。

La 系の立方ペロブスカイト型遷移金属酸化物 $LaMO_3$ ($M=Ti\sim Cu$) は NiO や MnO と事情が異なる。それは La も遷移金属も 3 価であり、La $5d$ 軌道と遷移金属 $3d$ 軌道のそれぞれ電子 1 個ずつが O $2p$ 軌道と結合状態を作ることにある。そのため、O $2p$ バンドは遷移金属や La まで広がる。特に $M=Cr\sim Fe$ の物質では遷移金属 $3d$ 軌道のスピン分極が大きく、 $3d$ 軌道と O $2p$ 軌道の混成を強める。また $GdFeO_3$ 型の傾きもあるので、O $2p$ 軌道を介して反強磁性対の遷移金属 $3d$ 軌道の混成も強まり $3d$ バンドが広がる。そのため、これらの物質では $3d$ バンドが広がっており遮蔽が強く働くので、 $3d$ 電子が大きな U を感じておらず LSDA+U を適用する必要が無い。また $M=Ni, Cu$ の物質も金属であるので、金属的な強い遮蔽が働き $M=Cr\sim Fe$ と同様に U が小さい。一方 $M=Ti, V$ の物質における遷移金属 $3d$ 軌道はスピン分極が小さく O $2p$ 軌道との混成が弱い。また t_{2g} 軌道が良く局在しているので、 $3d$ 電子は大きな U を感じており LSDA+U を適用する必要がある。 $M=Co$ の物質は非磁性であり、遷移金属 $3d$ 軌道は裾を隣の遷移金属まで伸ばすことができず、原子に局在する。また $M=Ti, V$ と同様に t_{2g} 軌道が良く局在しており $3d$ 電子は大きな U を感じている。 $M=Ti\sim Cu$ の全物質において、La $4f$ 軌道は良く局在しており、LSDA+U を適用する必要がある。一方 La $5d$ 軌道については、内殻と同じ対称性の $4d$ 軌道と $3d$ 軌道があるので、原子核のポテンシャルが遮蔽され広がっている。そのため、La $5d$ 軌道には LSDA+U を適用する必要が無い。

また、LSDA+U に与える U の値をどうするかが問題となる。まず、LSDA から計算された $W(0)$ が候補として考えられる。しかし NiO のように、LSDA は現実と異なる広がった波動関数を与えることがあり、それから計算される $W(0)$ も現実より小さな値となる。次に、ある U で LSDA+U を行い、それから $W(0)$ を計算し、入力 U と等しくなる値を採用することを考える。実際に試した例を付録に載せているが、うまくいかない。これは、 U と $W(0)$ を対応させるためには、いくつかの仮定が必要であり、現実の物質では単純に対応しないからである。そして Constrained LSDA という U を計算する方法がある。ただしこの方法は、求めたい U に関する軌道の電荷の移動に制限をかけるので、重要な遮蔽に関する軌道の U を大きく見積もる問題がある。そのため、遮蔽にあまり関わらない良く局在した La $4f$ 軌道の U の計算に使用する。残る方法として、実験のスペクトルをクラスターモデルによる CI 計算により再現することにより得られる U がある。我々はこの値を遷移金属 $3d$ 軌道の U として使用する。

このような判断基準に従い (U+)GWA を各物質に適用するのだが、単位胞に 20 個も

原子を持つ LaMO_3 ($M=\text{Ti}\sim\text{Fe}$) では特に計算量が大きくなる。それは GW 近似の計算量が単位胞の中の原子の数の 4 乗に比例するからである。そのため、いくつかの新しい計算技術を開発し、計算時間・使用ディスク容量・使用メモリの削減を行った。具体的に説明すると、我々は原子に局在した基底を使用しているが、それらを掛け合わせた積基底を効率的に作る必要がある。従来までは角度方向の基底を削減するだけであったが、動径方向の基底も節の数が多いものが計算に効かないとして削減することに成功した。また全ての計算に結晶の対称性を利用させ、逆格子空間の非等価な点だけで計算できるようにした。相関項の計算には $\mathcal{W}(\omega)$ を有理関数近似することにより、実部と虚部を同時に計算できるようにした。その結果、従来まではヒルベルト変換で精度を保つことが難しかったが、エネルギーメッシュ点が少なくとも十分な精度を得ることができるようになった。さらにプロセス内の並列効率を高めることのできない計算に対しては、プロセスを分けて計算できるようにした。またメモリを何回かに分けて確保することによりメモリ利用の節約も行った。

実際に適用した結果を述べる。NiO および MnO は実験の価電子帯・伝導帯のスペクトルのピーク位置と良く対応する結果が得られた。ただし、NiO の占有 d バンドと非占有 d バンドの距離は実験よりも過大評価している。これは LSDA+U の U をどのように決めるかの問題であり、今後の課題である。一方、クラスターモデルによる CI 計算の結果とも良く対応する。NiO では電荷移動型絶縁体と評価されており、我々の結果もその通りになった。また MnO では電荷移動型とモット・ハバード型の中間の絶縁体と評価されており、我々の結果もそれに近づく結果となった。

LaMO_3 ($M=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) では、 $M=\text{Ti}$ 以外の物質で実験のスペクトルと良く対応する。その中の $M=\text{Co}$ 以外でクラスターモデルによる CI 計算によるピークの同定と対応する結果が得られた。計算結果では Ti $4p$ バンドと Co t_{2g} バンドにおいて、U+GWA の自己エネルギーと LSDA+U の交換相関ポテンシャルに大きな差が生じ、低エネルギー側への大きなシフトが与えられる。その結果 LaTiO_3 では実験の絶縁体を記述できず金属になり、 LaCoO_3 では t_{2g} バンドの位置においてクラスターモデルによる CI 計算と対応しない結果となる。また $M=\text{Ti}\sim\text{Cu}$ の全物質における La $5d$ 軌道と La $4f$ 軌道の混成軌道に対して、同様の理由から高エネルギー側への大きなシフトが与えられる。このような (U+)GWA における大きなシフトについては、LSDA(+U) との複合問題であり、重要な課題である。

本研究のまとめを述べる。まず手法構築として、新しい計算技術を開発し GW 近似を少ない計算資源で計算できるようにした。そして、(U+)GWA と固有値・自己無撞着法の複合手法を提案し実装した。また実際の物質に適用する際には、GWA と U+GWA のどちらを適用するかを判断基準を論理的に立てた。次に成果として、 LaMO_3 ($M=\text{V}\sim\text{Cu}$)、NiO、MnO において実験のスペクトルと対応する結果が得られた。今後の課題として、GW 近似における Ti $4p$ バンドや Co t_{2g} バンド、La $5d$ 軌道と La $4f$ 軌道の混成軌道の

大きなシフトの原因を調べる必要がある。そして、 LaTiO_3 を誤って金属と評価する原因も解明する必要がある。次に、LSDA+U に与える U として正しい値をどのように決めるかを検討する必要がある。最後に、ポテンシャルの揺らぎをどのように取り入れるかも重要な課題である。(U+)GWA の無摂動状態を与える LSDA(+U) では、有効平均場 1 電子問題に射影して解かれる。しかし実際には、電子はそれ以外が作るポテンシャルを感じる。このような効果を取り入れる方法として動的平均場理論(DMFT)があり、DMFT と GW 近似の接続についても今後の課題である。

[参考文献]

- [1]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
W. Kohn and L. S. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 6062 (1979).
- [2]L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1969), Vol. **23**, p. 1.
- [3]M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34** 5390 (1986).
F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **46**, 13051 (1992).
- [4]F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3221 (1995).
- [5]V. I. Anisimov, Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
- [6]小林正治、東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 博士論文 (2007)。
S. Kobayashi, Y. Nohara, S. Yamamoto, and T. Fujiwara, in preparation.
- [7]M. P. Surh, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **43**, 9126 (1991).
- [8]V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).