

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 野原 善郎

近年ではエレクトロニクス分野においても遷移金属酸化物を積極的に利用するようになっており、物質開発、新物性の開拓が強力に進められている。それに伴い、遷移金属酸化物の電子状態を理論的に明らかにする努力も行われてきた。

様々な物質の電子状態に対する第一原理計算法である密度汎関数法とその局所密度近似(LDA)は、凝集エネルギーや核間距離などの評価に成功を収めてきた。しかしこれらの方法では、遷移金属酸化物のように電子相関が強い系に対しては電子間相関効果を十分正確に記述することが出来ず、その結果として基底状態を正しく記述出来ないことも少なくない。Hedin の方程式は、多体摂動論に基づき、電子間クーロン相互作用に対する動的遮蔽効果を取り扱い、励起エネルギーなどを原理的に正しく扱う方法である。Hedin の方程式に対する最低次の取り扱いである GW 近似は、実際の物質に適用することができ、化合物半導体のバンドギャップの評価などには大きな成果を与えている。しかし遷移金属酸化物をはじめとする電子相関が強い系に対しては、具体的に適用された例も少ない。

本研究は、遷移金属酸化物における GW 近似の適用範囲の拡張を行うとともに、具体的に種々の遷移金属酸化物に対して適用し、系統的にその結果を検討しようというものである。論文は全部で 6 章および付録からなる。

第 1 章は序論であり、本論文の目的と構成が述べられている。そこでは、本論文の主要な部分を構成するペロブスカイト型遷移金属酸化物を計算することの問題と困難さが、物理的視点と数値計算上の立場から述べられている。

第 2 章では、GW 近似の説明および関連した LSDA+U 法、新たに開発された U+GWA について説明している。LSDA+U 法が、いくつかの近似に基づいてはいるが、GW 近似の静的極限であることが Anisimov らの方法に基づいて説明されている。また GW 近似を、波動関数は更新しない「固有値—自己無撞着法」に基づいて取り扱うこと、そのために出発の波動関数をなるべく正しいものから始める必要があることが説明されている。具体的には LSDA+U から出発し、そこで波動関数を決めて GW 近似を行う U+GWA が説明されている。またここでは、本論文の計算の方針が説明され、遮蔽効果が大きい場合には LSDA+U から出発すること、有効クーロン相互作用が大きく遮蔽効果が小さい場合には LSDA から波動関数を構成して充分であることが述べられている。また LSDA+U 法の補正項 E_{bc} の問題点についても述べられている。

第 3 章は、計算技術の説明である。本論文では線形マフィンティン軌道法に基づき、オフセット法、積基底の方法およびその系統的な近似、結晶の対称性の利用、相関項の計算に対する有利関数近似および数値的積分法、並列計算などの方法が具体的に説明され、全体の効果を、計算時間、ファイルサイズ、メモリサイズ、などの効果を計算各部について具体的に説明している。なお本論文による計算手法の改良によって大幅な計算機資源の節約を果たし、それによってはじめて遷移金属酸化物系の計算が現実的な時間内に実行できるようになったことをここに付記する。

第 4 章では、遷移金属酸化物の典型である NiO および MnO を取り上げている。NiO は LSDA+U から MnO は LSDA から出発する。このことは自己エネルギーに非対角成分および、その結果の波動関数

の混ざりの変化をもって解析されている。これは出発波動関数を得る方法が単に結果から判断されるのではなく、理論的に選択の基準を与えるもので本論文の中の重要な部分である。また MnO で LSDA を出発とするのは、電子-正孔対が異なる部分格子間で作られるため、遮蔽効果が弱いためであると説明されている。ここでは、固有値-自己無撞着法の収束性が具体的に示されている。スペクトル、バンドギャップ、磁気モーメントなどについて、これまでの LSDA、LSDA+U の結果に比べて、大きく実験結果に近づいている。

第 5 章はペロブスカイト型遷移金属酸化物 (LaMO_3 : $M=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) に対する系統的な計算結果である。遷移金属 M を変えることによって、3d 軌道の占有数が増え、遮蔽の行われ方も変わり動的に遮蔽されたクーロン相互作用 W の静的極限 $W(0)$ が変わる。 $W(0)$ は占有 d バンドと非占有 d バンドのエネルギーの差に対応し、スペクトルのピークの位置に関係する。これらの系の 3d 軌道および La5d 軌道はよく広がっており、LSDA 法を出発とする。一方、La4f 軌道は局在している。また LaMO_3 ($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$) においては t_{2g} 軌道が良く局在しており、また酸素 2p 軌道との混成も弱い。これらの結果、La の 4f 軌道および $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$ の 3d 軌道に対しては、LSDA+U 法を出発として用いることがまず説明される。またそれぞれクーロン相互作用 U としては Constrained LSDA による値および CI 計算による値を用いる。ただし LaMO_3 は計算量が多いので、NiO、MnO のように自己エネルギーの非対角成分でその取り扱いの正当性は評価せず、実験のスペクトルと比較して判断している。 LaTiO_3 については実験と異なる金属状態を与えるが、それ以外については実験のスペクトルと対応する結果を得ることができた。

第 6 章はまとめである。計算技術の工夫と系統的な計算および解析により、NiO と MnO でおおよそ LaTiO_3 以外の LaMO_3 ($M=\text{V}\sim\text{Cu}$) において、実験と対応するスペクトルを得たことが述べられている。また今後の課題として、正しい U を得ること、ポテンシャルの揺らぎの取り扱いの必要が強調されている。

付録においては、LSDA+U 法における E_{DC} に関する他の近似法とそれを用いたいくつかの計算結果、異なる U を用いた計算結果、などの結果が与えられている。

本研究では、GW 近似の意味とその中での遮蔽されたクーロン相互作用 $W(0)$ を深く検討し、その応用範囲を広げることに成功している。GW 近似は強相関係数での具体的な検討は十分ではない。本研究では、固有値-自己無撞着法、U+GWA などの新しい方法を駆使しつつ、GW 近似の限界を巧みに避けつつ、GW 近似がこれまで全く行われていなかったペロブスカイト型遷移金属酸化物に初めて適用し、より完全な理解に近づくことに成功している。これにより、強相関係数に対する第一原理電子構造手法の新たな道筋を拡大したものであり、物理学への貢献は大きい。なお本論文は藤原毅夫氏他との共同研究であるが、論文提出者が主体となって方法論の開発、計算、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格であると認められる。