

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小林 正治

遷移金属酸化物が示す豊かな物性のためにその電子状態を解明しようという試みは実験的、理論的に永らく行われてきた。近年では、それに加えてエレクトロニクス産業においても遷移金属酸化物の物性を積極的に利用するようになってきており、新しい物質、新しい物性を検証したいという要求はますます高まるばかりである。電子状態を求めることが難しいのも遷移金属酸化物の特徴である。固体の電子状態を第一原理的に計算するための代表的な方法である密度汎関数法、及びその局所近似(LDA)は様々な物質に適用され、凝集エネルギーや核間距離など様々な量の評価に成功を収めてきたが、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が少なくない。この問題に対し、近年ではGW近似のように動的な遮蔽効果を取り入れた手法を用いる事ができるようになった。GW近似は多体摂動論に基づきでは励起エネルギーを求めるため、種々のスペクトル量を原理的に正しく扱え、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のように電子相関が強い系に対しては依然として正しい描像を与えないこともあり、必ずしも全ての問題に対して解決の道を与えるものではない。

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ことを第一の目的とし、さらにGW近似およびこれらの拡張した手法を用いて、遷移金属酸化物の電子構造の解析を行っている。論文は四部六章からなる。第一部は第一章序論、第二部は理論的基礎と手法の拡張を説明する二、三章、第三部は応用の四、五章、第四部はまとめの第六章である。

第一章序論では、研究の背景、目的と論文の構成を説明している。

第二章ではGW近似を説明したのち、エネルギー損失分光実験、複素誘電率の解析における電子波動関数対称性の分解や、特にプラズモンピークとバンド間遷移がエネルギー的に重なっているときのプラズモンピークのシフトなどに関する実際的な問題が指摘されている。

第三章は、本論文の中心となるU-GW近似の説明である。GW近似では、自己無撞着な計算を行うと問題が発生することが多いことが知られている。本研究では、一回計算(いわゆるワンショットGW)を行っている。従って、何を無摂動状態として出発するかによって結果が大きく依存する。本研究では、通常の方法、すなわちLDAを無摂動状態とせず、LDA+U法の基底状態から出発することを提案している。この方法のよりどころとして、LDA+U法がGW近似の静的極限であるということを取り上げ、また結果の吟味に対してもLDA+U法で採用するクーロン相互作用 U 、交換相互作用 J の値が、最後に求められる遮蔽されたクーロン相互作用の静的極限 $W(0)$ と矛盾しないことを挙げている。

第三部は応用で、第四章、第五章である。

第四章は ZrO_2 について、GW近似をもちいて電子構造の解析を行っている。 ZrO_2 はセラ

ミックスやセンサー、触媒、次世代のトランジスタのゲート酸化膜材料など、工業的に広く用いられている重要な物質であり、第一原理計算も多い。その多くは LDA によるものであり、バンドギャップを過小評価し、応用上重要な誘電率の解析も、バンド間遷移とプラズマ振動が複雑に重なり合っているため、明確な結論が得られていない。第二章で議論された波動関数成分に分解する手法により、電子バンドや状態密度、および EELS について、測定結果をよく再現し、さらにエネルギー損失分光スペクトルの構造を解析しこれまでの論争に決着をつけた。

第五章では U-GW 法を反強磁性絶縁相 V_2O_3 に応用している。 V_2O_3 はモット絶縁体転移を示す物質として知られているが、その電子構造については不明なことも多い。多くの理論研究も、異なるさまざまな結果を出して、明快な解析が必要な物質である。従来の GW 近似では反強磁性相も金属となり、これを無摂動状態として GW 近似の計算を行っても金属のままにとどまる。実際には、従来はこの系は GW 近似を行うには計算時間、記憶容量が大きすぎ、実際にこれまで GW 近似を用いて電子構造の計算を行った例もなかった。

本研究では LDA+U 法で反強磁性絶縁相を求め、それを無摂動状態として U-GW 法を行うため、 V_2O_3 の反強磁性絶縁相の電子構造を正しく取り扱うことに成功した。バンドギャップは 0.95eV と実験結果 (0.66eV) に近い結果を与えている。また、U-GW 法を適用することでバンドギャップが大きく開くことから、絶縁状態の形成に電子相関の効果が強く寄与していることも明らかにした。U-GW 法で行っている U や J の値の決定についても、動的に遮蔽された相互作用 W と静的なパラメータ U 、 J との議論がおこなわれている。

さらに常磁性金属相についても考察を行っている。そこでは、反強磁性絶縁相 V_2O_3 では交換相互作用によるギャップがあるために U-GW 法による計算が適切に行われている。一方、常磁性相ではハバードギャップが生じており、これは GW 近似ではどのように U を大きくしても生じないことを実際に示し、LDA、LDA+U および GW 近似や U-GW 法で常磁性金属相 V_2O_3 の電子状態を適切に記述出来ないことを明らかにした。

第六章はまとめである。

本研究では、GW 近似の意味を明確にし、その応用範囲を広げることに成功している。GW 近似は、常磁性状態での金属 - 絶縁体転移を取り扱うことはできないこと、またより本質的に自己無撞着 GW 近似が本当に問題があるかどうかというところの吟味をしていないなどの問題があり、これらは今後課題として残している。一方で無摂動状態を選択するという自由度を生かして応用の範囲を広げ U-GW 法という方法論を開拓した。これにより、強相関係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。