

Title	ペロブスカイト型金属固体のモデルクラスターにおける磁氣的相互作用に関する理論的研究
Author(s)	大西, 拓
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44046">https://hdl.handle.net/11094/44046</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	大西拓
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17523 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	ペロブスカイト型金属固体のモデルクラスターにおける磁氣的相互作用に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 教授 川合 知二 教授 小林 光 教授 柳田 祥三

### 論文内容の要旨

金属固体中の電子状態は、主に物性物理の分野で扱われているバンド理論により計算されている。例えば、従来の金属や半導体の電導性は、バンド理論に基づいた、ひとつの電子の動きにより説明されている。しかしながら、この研究の対象としている強相関電子系の物質では、局在性と非局在性の両者の性質をもっている。すなわち、電子はモット絶縁体として振るまうことができるし、金属のように電気電導を引き起こすこともできる。局在化した状態は、遷移金属中の 3d 電子におけるクーロン反発に起因している。また非局在化した状態は、ドーピングすることにより実現している。このように強相関電子系では、磁性は電子の動きと非常に密接に関係しており、最近では第三の自由度として軌道の自由度にも研究が行われている。このような状況において、代表的な強相関電子系の物質であるペロブスカイト型金属固体に対して、適切な計算手法を確立をし、様々な物性を量子化学計算から明らかにすることを研究の目的とする。

第二章では、典型的なペロブスカイトである  $K_2NiF_4$  に着目をして、ハイブリッド密度汎関数法の有効性を検証した。磁氣的相互作用を表すパラメーターである有効交換積分値 ( $J$ ) を、さまざまなスキームで求めた。その結果、スピンプロジェクションしたスキームにおいて、実験値と比較して再現性がよいことがわかった。また、自然軌道解析、スピン密度解析、電荷密度解析によっても、この結果を指示していることがわかった。さらに、自然軌道における軌道占有数を用いて、様々なケミカルインデックスを求め、その有効性を確かめた。第三章では、高温超伝導体である銅酸化物のドーピングに着目した。実際の計算では、二次元平面上のモデルクラスターに対して、電子をひとつ取り除くホールドーピングと電子をひとつ加える電子ドーピングの計算を実行した。その結果、 $\sigma$ 型ではシングレットが安定であり、 $\pi$ 型ではトリプレットが安定であることがわかった。最後に、第四章では、三次元的なペロブスカイトである  $KNiF_3$  に着目し、層間の相互作用を検証することに成功した。

### 論文審査の結果の要旨

大西君の博士論文のテーマは、ペロブスカイト型金属固体における磁氣的相互作用の理論的説明を、モデルクラス

ターによる量子化学計算から明らかにすることである。最初に、強相関電子系であるペロブスカイト型ニッケルフッ化物 ( $K_2NiF_4$ ) に対して、有効交換積分値、自然軌道解析、化学指標等から、ハイブリッド密度汎関数法が有効な量子化学計算手法のひとつであることを明らかにした。次に、ペロブスカイト型銅フッ化物 ( $K_2CuF_4$ ) に対して、Jahn-Teller (JT) 効果による軌道の歪みを考慮に入れて、ハイブリッド密度汎関数法の計算を実行したところ、面内の強磁性的相互作用を、再現することができた。また、 $La_2CuO_4$  等のペロブスカイト型金属酸化物にも、同様の計算を行ったところ、有効な計算手法であることがわかった。さらに、絶縁体状態ばかりでなく、いまだかつて明らかにされていない超伝導状態の解明にも、この計算手法を適用した点も、大変ユニークである。このように、同君の研究内容は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。