

Title	Electric Field Gradients Calculated by the Full Potential KKR Green's Function Method
Author(s)	小倉, 昌子
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/45629">http://hdl.handle.net/11094/45629</a>
DOI	
rights	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

氏 名	小 倉 昌 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 9 2 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 6 月 17 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	Electric Field Gradients Calculated by the Full Potential KKR Green's Function Method (フルポテンシャル KKR グリーン関数法による電場勾配の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 赤 井 久 純  (副査) 教 授 岸 本 忠 史    教 授 久 野 良 孝    教 授 下 田 正 助教授 松多 健策    教 授 吉 田 博

### 論 文 内 容 の 要 旨

結晶中の電場勾配 (EFG) は結晶中の微視的な電子状態を反映する重要な性質であるとともに、四重極共鳴を通じて原子核の四重極モーメントを決定するために必要な物理量である。四重極共鳴において実験的に測定されるのは原子核の電気四重極モーメント  $eQ$  と電場勾配  $q$  の積  $eqQ$  であり、電場勾配を直接測定する手段はない。従って、電場勾配が何らかの信頼性のある方法で計算できることが不可欠である。従来、結晶中の電場勾配は適当なモデルや第一原理に基づくバンド計算等を用いて計算されてきた。第一原理計算はある程度の信頼性があると考えられているが、それらは通常、電子の感じるポテンシャルの形状に関して特定のポテンシャルモデルを用いている。ポテンシャルの形状に関して特定のモデルを用いない方法はフルポテンシャル法と呼ばれている。有名なものとして FLAPW 法があるが、この方法も原子核近傍の波動関数は球対称ポテンシャルを用いており、文字通りのフルポテンシャル法とは言えない。

本論分では、特定のポテンシャルモデルには基づかないフルポテンシャル KKR グリーン関数法を開発し、その手法を用いて電場勾配の研究を行った。この手法においては電子状態がグリーン関数を求めることによって計算される。このため、不純物問題、不規則系などに直接応用できるとともに、高速、高精度、コンパクトネスなどの良い性質を持っている。

フルポテンシャル KKR 法では結晶をボロノイセルという各原子核を中心にした多面体で分割し埋めつく。各セルによる散乱を散乱体の形状に特別な仮定を置かないで取り扱い、それらのセルからの多重散乱を厳密に取り扱うことによって電子状態を計算する。この手法の開発において最も困難な部分は個々のセルからの散乱を正しく取り扱う点である。この方法についてはユーリッヒのグループにより、ポテンシャルの非球対称部分を球対称部分に対する摂動とみなして、非対称部分による散乱をボルン級数として計算する方法が提案されている。本論分においてもこの手法を採用した。ただし、ボルン級数の和を逐次的に繰り込んでいく過程は、必ずしも収束しない。特に共鳴状態や摂動が大きい場合には確実に発散する。そのため、ボルン級数を表す積分方程式をフレドホルム型からボルテラ型に変形することによって克服した。また、グリーン関数法にとっての宿命であり、かつ原子核付近での局所電子状態計算の精度を著しく劣化させる、非正則な波動関数の存在を、物理量の計算からは完全に消去することができた。これらの

工夫によって最終的に完全な電子状態計算を実行することができるようになった。

フルポテンシャル KKR 法を用いて計算された EFG を実験と比較することによって、10%程度の系統誤差で EFG を計算によって決定できることが分かった。この手法を用いて、 $\text{MGF}_2$ 、 $\text{MnF}_2$ 、 $\text{CoF}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$  中の F 位置での電場勾配を精密に計算し、実験的に知られている結合定数を用いることによって F アイソトープの四重極モーメントを決定した。得られた  $^{17}\text{F}$  の四重極モーメントは  $-68 \pm 9 \text{ mb}$  となりシェルモデルによる計算よりかなり小さな値となる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の Si および  $\text{CaCO}_3$  中の Ca についても電場勾配をもとめ、Si および Cs アイソトープの四重極モーメントを決定した。これらはいずれもシェルモデルによる結果と矛盾のない値となった。

## 論文審査の結果の要旨

結晶中の電場勾配 (EFG) は結晶中の微視的な電子状態を反映する重要な性質であるとともに、四重極共鳴を通じて原子核の四重極モーメントを決定するために必要な物理量である。四重極共鳴において実験的に測定されるのは原子核の電気四重極モーメント  $eQ$  と電場勾配  $q$  の積  $eqQ$  であり、電場勾配を直接測定する手段はない。従って、電場勾配が何らかの信頼性のある方法で計算できることが不可欠である。従来、結晶中の電場勾配は適当なモデルや第一原理に基づくバンド計算等を用いて計算されてきた。第一原理計算はある程度の信頼性があると考えられているが、それらは通常、電子の感じるポテンシャルの形状に関して特定のポテンシャルモデルを用いているため、結果が特定のモデルの性質に敏感に依る場合が大きな問題となってきた。小倉昌子さんは、特定のポテンシャルモデルには基づかないフルポテンシャル KKR グリーン関数法とその計算機コードを単独で開発し、その手法を用いて電場勾配の研究を行った。この手法においては電子状態がグリーン関数を求めることによって計算される。このため、不純物問題、不規則系などに直接応用できるとともに、高速、高精度、コンパクトネスなどの良い性質を持っている。この手法の開発において最も困難な部分は個々のセルからの散乱を正しく取り扱う点である。ポテンシャルの非球対称部分を球対称部分に対する摂動とみなして、非対称部分による散乱をボルン級数として計算する方法を採用しているが、ボルン級数の和を逐次的に繰り込んでいく過程は、必ずしも収束しない。特に共鳴状態や摂動が大きい場合には確実に発散する。この問題は、ボルン級数を表す積分方程式をフレドホルム型からボルテラ型に変形することによって克服されている。また、グリーン関数法にとっての宿命であり、かつ原子核付近での局所電子状態計算の精度を著しく劣化させる、非正則な波動関数の存在を、物理量の計算からは完全に消去することに成功している。これらの工夫によって最終的に完全な電子状態計算を実行することができるようになった。この方法を用いて計算された EFG を実験と比較することによって、10%程度の系統誤差で EFG を第一原理計算によって決定できることが明らかになった。これは従来の計算手法に比べて精度を著しく向上させた結果となっている。本研究は、それにとどまらず、フルポテンシャル KKR 法という物性理論における強力な手法を実用化したという意味でも高く評価される。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。