Theoretical studies on electronic state, magnetic property, and reaction of substances in condensed phase

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Kato, Nobuhiko メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16719

氏　　名	加藤　信彦
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	博甲第 697 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 22 日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第４条第１項）
学位授与の題目	Theoretical studies on electronic state, magnetic property, and reaction of substances in condensed phase （凝縮系における物質の電子状態，磁性及び反応の理論的研究）
論文審査委員(主査)	遠藤　一央（自然科学研究科・教授）
論文審査委員(副査)	西川　　清（自然科学研究科・教授），斎藤　峯雄（自然科学研究科・教授），水野　元博（自然科学研究科・助教授），長尾　秀実（自然科学研究科・助教授）

学 位 論 文 要 旨

Abstract

Part I　Possibility of superconductivity in intercalation compound related to MgB_2

We investigate the electronic structure of MgB_2 and intercalation compounds, MgBX (X=Li, Be, C) with fully relaxed crystal structure by using the density functional theory. The compounds, MgBLi and MgBBe could be similar two-band superconductors to MgB_2, since the Fermi surface crosses σ and π bands. Our results indicate that changing the lattice constants, hole or electron doping, and stacking of B-X effect the energy levels of the σ and π bands in MgBX compounds.

Part II Ab initio study of the magnetic interactions in the spin-ladder compound $SrCu_2O_3$

We investigate the magnetic interactions in the two-dimensional spin-ladder plane of $SrCu_2O_3$ using an *ab initio* molecular orbital method. The compound $SrCu_2O_3$ is composed of the two- dimensional spin-ladder planes of the Cu-O bonds, and there are interactions of the leg ($J_{\parallel}$) and rung ($J_{\perp}$) to the ladder structure among spins on the Cu atoms. We know that $SrCu_2O_3$ is an anti-ferromagnetic substance, since the J values have negative. We, thus, aim to determine the reasonable values of $J_{\parallel}$ and $J_{\perp}$ for the ladder structure from the *ab initio* MO calculations. We use the alternant MO (AMO) for one-dimensional Cu_2O and Cu_3O_2, and two-dimensional Cu_4O_4 cluster models to obtain the accurate electronic states of the anti-ferromagnetic compound. Furthermore, we will discuss anisotropies of J values from the results.

Part I 「MgB_2 に関連する層間化合物における超伝導性の可能性」

超伝導物質 MgB_2 は転移温度(T_C)が 39K と高く、金属間化合物で最高の T_C を示すことで注目されている。また、その転移温度は従来の BCS 理論から予想される値を大

きく上回っており、MgB_2 における超伝導性の発現機構解明のために、実験的、理論的に多くの研究がなされている。最近 MgB_2 の超伝導発現の機構として 2 バンドモデルの可能性が考えられている。2 バンドモデルはバンド間の対遷移が原因で超伝導が起こるとするモデルである。トンネルスペクトルの測定などから、MgB_2 における B－B 結合の σ バンドと π バンドによる 2 バンド型の超伝導性が観測されている。また、多くのバンド計算による結果では、MgB_2 の Fermi 面は B_2 面の σ 及び π バンドを横切っている(Fig.1)。このように 2 バンドモデルによる超伝導発現の可能性を考えると、元素置換による結合環境の変化や格子定数の変化によって MgB_2 の σ 及び π バンドが受ける影響調べることはその超伝導性を調べるにあたり、化学的、物理的に興味深いと考えられる。

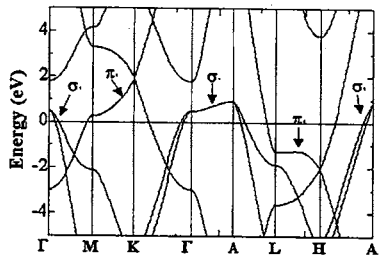

Fig.1 Band structure of MgB_2

本研究では、MgB_2 の B－B 結合を B－X 結合(X＝Li、Be、C)に変えた結晶を考え(Fig.2)、そのバンド構造から 2 バンドモデルによる超伝導発現の可能性を調べることを目的としている。MgBX のように元素置換した場合、結晶構造は元の MgB_2 と比べて当然変化しているため、結晶構造そのものを構造最適化する必要がある。本研究では、共役勾配法を用いて各結晶構造を最適化し、得られた結晶構造(Table 1)を使って、バンド計算を行った。全ての計算には密度汎関数法を用いた。

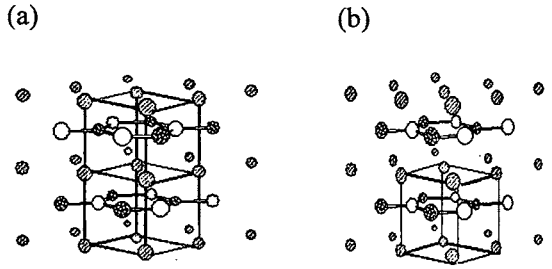

Fig.2 Crystal structure of (a)A-A stacking (b)A-B stacking.

得られたバンド構造(Fig.3,4,5)より、MgBC の Fermi 面は Mg の s バンドと B－C 結合の π バンドを横切っており、MgB_2 のような σ－π バンドの 2 バンド状態とならなかった。一方で、MgBLi と MgBBe は Fermi 面が σ バンドと π バンドを横切っており、MgB_2 のような 2 バンド型の超伝導性を示す可能性があることが分かった。2 バンド型のバンド構造になる原因として B-X 結合の stacking の効果が考えられる。Fig.2 に示す B-X 結合の stacking の仕方は MgBX のバンド構造に大きな影響を与えており、特に stacking が A-B 型となることで、π バンドが大きく Fermi 面の近傍にずれることが分かった。Table 1 より X=Be、Li では A-B 型の stacking のほうがエネルギー的に安定であるため MgBLi と MgBBe は 2 バンド型のバンド構造になりやすいと考えられる。

Table 1 Calculated lattice constants and total energy.

Compound	Stackig fashion*	a (Å)	c (Å)	Total energy (eV)
MgB2		3.03	3.47	
MgBC	A-A	2.82	3.61	-39.07
	A-B	2.81	3.69	-39.05
MgBBe	A-A	3.44	3.02	-25.24
	A-B	3.44	2.98	-25.32
MgBLi	A-A	3.86	2.74	-19.59
	A-B	3.85	2.85	-19.74

* We calculated total energy of MgBX in A-A stacking using a 1×1×1 supercell

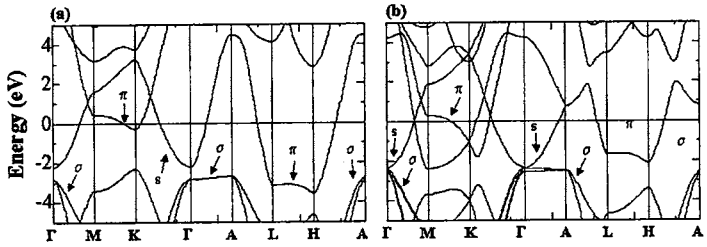

Fig.3 Band structure of MbBC

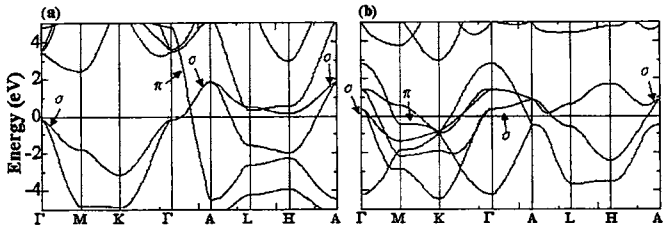

Fig.4 Band structure of MbBBe

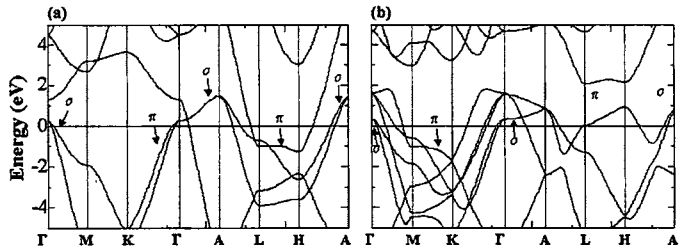

Fig.5 Band structure of MbBLi

Part Ⅱ　ab initio MO 計算による spin-ladder 化合物 $SrCu_2O_3$ の磁気的相互作用の解析

ランタン・バリウム系($La_{2-x}BaCuO_4$)に代表されるように、銅酸化物は高温超電導体として注目されている。一方で一連の銅酸化物は Cu－O－Cu の銅－酸素結合を介して銅原子上のスピンが２次元的な反強磁性相互作用をしていることが知られており、実験的、理論的に多くの研究がなされている。今回、銅酸化物として $SrCu_2$

O_3の２次元はしご型構造の磁気的相互作用を、分子軌道計算を用いて解析した。Fig. 2に示すように$SrCu_2O_3$はCu－O結合によるはしご構造が２次元的に続いており、Cu原子上のスピン間の相互作用としてleg型($J_{\parallel}$)とrung型($J_{\perp}$)の２種類が存在している。これらのＪ値は負で反強磁性的相互作用をしており、比率$J_{\perp}/J_{\parallel}\sim0.5$よりスピン間の相互作用に異方性がある。この２種類のＪ値をFig. 3に示すクラスターモデルを用いて求め、反強磁性相互作用の発現とＪ値の異方性について解析した。

【理論的背景】

１．有効交換積分値の計算

原子上に局在化した電子スピン間の相互作用を次のHeisenberg Hamiltonianを用いて表す。(Heisenberg Model)

$$\hat{H} = -\sum_{ab} 2J_{ab}\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \qquad (1)$$

$\hat{S}_a$、$\hat{S}_b$は原子上の全スピン、Σは隣接スピン間ついてとる。Jabはスピン間の相互作用を表す定数で有効交換積分値と呼ばれ、Jab>0のときは強磁性的相互作用、Jab<0のときは反強磁性的相互作用となる。今Fig. 1に示すようなsite数Ｎの一次元鎖を考えると式(1)より、highest－spin状態、|HS>のエネルギーは

$$E_{HS} = \langle HS|\hat{H}|HS\rangle = -2J\sum_{ab}\left\langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \right\rangle_{HS} = -2J(N-1)s^2 \qquad (2)$$

同様にしてlowest－spin状態|LS>のエネルギーは

$$E_{LS} = \langle LS|\hat{H}|LS\rangle_{LS} = 2J(N-1)s^2 \qquad (3)$$

となる。ここで隣接スピン相関$\left\langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \right\rangle$はスピンを古典的に取り扱った。(Ising model)ここでｓはスピンの大きさを表す。式(2)、(3)よりエネルギー差からＪは

$$J = \frac{E_{LS}-E_{HS}}{4(N-1)s^2} \qquad (4)$$

となる。

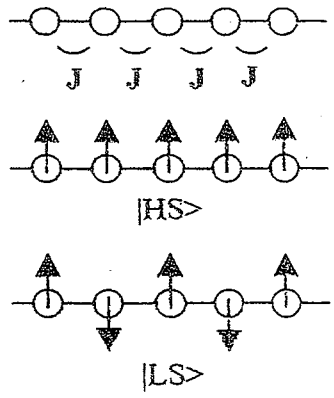

Fig. 1 Open spin chain model

２．分子の反強磁性状態

状態|HS>、|LS>を分子軌道法を用いて求める。反強磁性状態では隣り合うスピンは反平行に並んでおり、各原子上に局在化している。しかし、閉殻の場合、通常の制限型Hartree－Fock (RHF)法ではαスピンとβスピンは同じ空間軌道に属しており、局在化していない。そこで、αスピンとβスピンを各原子上に局在化した別々の空間軌道において計算する。今回、このような局在化した分子軌道を交替分子軌道(alternant MO：AMO)を用いて表す。反強磁性状態の分子軌道は以下のように２つの

subsystem Ⅰ、Ⅱに属する原子の原子軌道の和で表される。

$$\psi_k = \sum_{\mu}^{\mathrm{I}} \varphi_\mu C_{\mu k} + \sum_{\mu}^{\mathrm{II}} \varphi_\mu C_{\mu k} \qquad \psi_k^* = \sum_{\mu}^{\mathrm{I}} \varphi_\mu C_{\mu k} + \sum_{\mu}^{\mathrm{II}} \varphi_\mu C_{\mu k} \qquad (5)$$

ここでψはMO、φはAOである。和は各subsystemについてとる。(5)を用いてAMOは以下のように表される。

$$\chi_k = \cos\theta\psi_k + \sin\theta\psi_k^* \qquad \eta_k = \cos\theta\psi_k - \sin\theta\psi_k^* \qquad (6)$$

ここでθはmixing parameterである。AMOをAOで展開すると

$$\chi_k = (\cos\theta + \sin\theta)\sum_{\mu}^{\mathrm{I}} \varphi_\mu C_{\mu k} + (\cos\theta - \sin\theta)\sum_{\mu}^{\mathrm{II}} \varphi_\mu C_{\mu k} \qquad (7a)$$

$$\eta_k = (\cos\theta - \sin\theta)\sum_{\mu}^{\mathrm{I}} \varphi_\mu C_{\mu k} + (\cos\theta + \sin\theta)\sum_{\mu}^{\mathrm{II}} \varphi_\mu C_{\mu k} \qquad (7b)$$

となる。(7)よりθ=45°のとき、χはsubsystem Ⅰに、ηはsubsystem Ⅱに局在化した分子軌道を与える。今、χにαスピンを、ηにβスピンを置くと、全波動関数は非制限型(UHF)となる。

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\bar{\eta}_1\chi_2\bar{\eta}_2\chi_3\bar{\eta}_3\cdots\rangle \qquad (8)$$

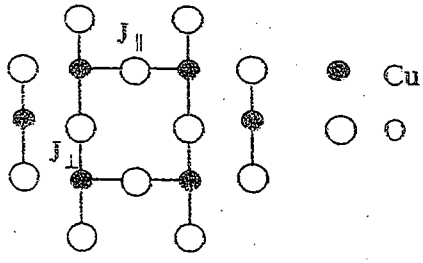

Fig. 2 Schematic view of the structure of $SrCu_2O_3$

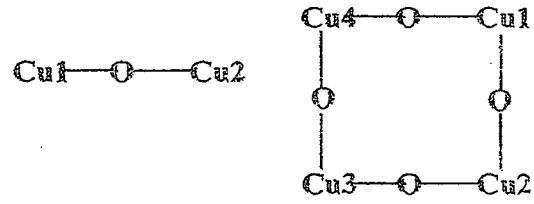

Fig. 3 The model clusters

【計算方法】

計算はUHF法および、電子相関の効果を調べるためにUMP２法を用いた。基底関数はCu原子には有効内閣ポテンシャルを用いたLANL２DZにHayのdiffuse関数を加えたものを用い、O原子には６－３１G＊を用いた。すべての計算はGaussian98プログラムを用いて行った。

【結果・考察】

Fig. 4 に各クラスターモデルのスピン配列およびその配列における式(1)のエネルギー期待値を示す。Cu_4O_4 は以下の 3 通りの方法により J 値を求めた。

Method 1	Method 2	Method 3
$E(LS2)-E(HS)=2J_{\perp}$	$E(LS2)-E(HS)=2J_{\perp}$	$E(LS1)-E(LS3)=2J_{\perp}$
$E(LS3)-E(HS)=2J_{\parallel}$	$E(LS1)-E(LS2)=2J_{\parallel}$	$E(LS3)-E(HS)=2J_{\parallel}$

Table. 1 には各状態におけるスピン密度を示す。これから Fig. 4 に示すスピン配列をスピン密度が反映していることが分かる。Table. 2 には各 J 値と比率、$J_{\perp}/J_{\parallel}$ を示す。これより、スピンは反強磁性的相互作用をしていることが分かる。また、Cu_4O_4 では method 3 で、実験に対応する J 値の異方性が得られた。これにより、LS 3 のような $J_{\perp}$ 方向に沿った高スピン相関の存在が、異方性の原因であると考えられる。

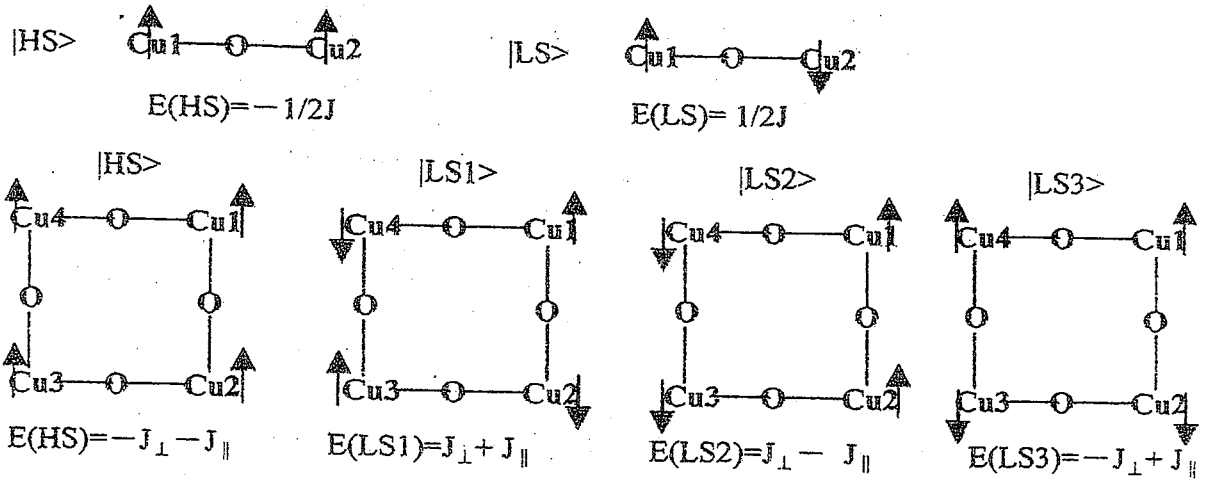

Fig. 4 Spin alignment and expectation value

Table.1 Spin density

Model	State	Site number			
		Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Cu_2O (leg)	HS	1.00	1.00		
	LS	−0.97	−0.97		
Cu_2O (rung)	HS	1.00	1.00		
	LS	−0.97	−0.97		
Cu_4O_4	HS	0.91	0.91	0.91	0.91
	LS1	0.98	−0.98	0.98	−0.98
	LS2	0.94	0.94	−0.94	−0.94
	LS3	0.96	−0.96	−0.96	0.96

Table. 2 Effective Exchange integrals

Model		$J_{\parallel}$(meV)		$J_{\perp}$(meV)		$J_{\perp}/J_{\parallel}$	
		UHF	UMP2	UHF	UMP2	UHF	UMP2
Cu2O		-8.82	-43.41	-10.59	-45.88	1.20	1.06
Cu4O4	Method1	-16.35	-22.19	-15.98	-31.90	0.98	1.44
	Method2	-11.67	-5.04	-15.98	-31.90	1.37	6.33
	Method3	-16.35	-22.19	-11.30	-14.75	0.69	0.66
obsd			−150±50		−79±25		0.5

学位論文審査結果の要旨

本審査委員会は，本論文に対する個別審査後，平成 17 年 1 月 25 日の口頭発表における質疑応答の結果を踏まえ，協議の結果，本学位論文に対して以下のように判定した。

本論文の第一の研究では MgB_2 の B-B 結合を B-X 結合（X=Li，Be，C）に変えた結晶を考え，そのバンド構造から 2 バンドモデルによる超伝導発現の可能性を調べた。第一原理分子動力学法で各結晶構造を最適化し，その結晶構造を用いて，密度汎関数法によるバンド計算を行った。MgBC の Fermi 面は Mg の s バンドと B-C 結合の π バンドを横切っており，MgB_2 のような $\sigma-\pi$ バンドの 2 バンド状態とならなかったが，MgBLi と MgBBe は Fermi 面が σ バンドと π バンドを横切っており，MgB_2 のような 2 バンド型の超伝導性を示す可能性があることを示唆した。この 2 バンド型のバンド構造になる原因として B-X 結合の stacking の効果が考え，特に stacking が A-B 型となることで，π バンドが大きく Fermi 面の近傍にずれることを見出した。

第二の研究では「ab initio MO 計算による spin-ladder 化合物 $SrCu_2O_3$ の磁気的相互作用の解析」では，$SrCu_2O_3$ における磁気的相互作用を解析するため，有効交換積分値（J 値）を ab initio MO 計算より決定した。$SrCu_2O_3$ は Cu-O 結合による 2 次元梯子型格子を持っており，その格子上で 2 種類の J 値（leg 型 $J_{\parallel}$，rung 型 $J_{\perp}$）が存在し，それぞれ反強磁性的相互作用を示す（J<0）。この J 値を計算するため，cluster model として，1 次元 model，Cu_2O，Cu_3O_2 および 2 次元 model，Cu_4O_4 を考え，交替分子軌道法を用いて反強磁性状態の電子状態を評価した。その結果，反強磁性的相互作用を予測でき，更に 2 次元 model を用いて，J 値の異方性も議論できた。

以上本論文では理論計算によって超伝導材料や磁気特性材料の電子状態の解析から MgBLi と MgBBe 超伝導材料としての可能性を示唆し，更に $SrCu_2O_3$ の磁気特性の評価を行うことができた。以上の結果から委員会は本論文が博士（理学）論文に値すると判定する。