

論文名：第一原理分子動力学と光電子分光測定を用いた流体水銀の電子状態転移と長周期構造を持つ結晶中不純物クラスターに関する研究（要約）

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 小林 健太郎

本申請論文はマルチフラクタル解析の枠組みを利用した、金属絶縁体転移領域の流体水銀の遍歴局在転移に関する研究とシンクロ型長周期積層構造を持つ Mg-Zn-Y 合金の電子構造と不純物クラスターの状態の研究についてまとめたものである。

流体水銀は単純液体として Landau-Zeldovich、Mott による研究以来長い歴史がある。Mott の興味は電子の局在化による金属-絶縁体転移であり、この現象は、サイズ依存性そのものに注目して取り扱われた。遍歴局在転移の臨界点における価電子帯の波動関数のフラクタル的な観点による分析が有意義な結果を残している。また、逆に波動関数のフラクタル解析によって臨界点を探索する研究も行われている。遍歴局在転移に関連したフラクタル解析の研究は、第一原理計算ソフトウェアの普及に伴いごく最近、現実系におけるシミュレーションにも取り入れられた。流体水銀について言えば電子の遍歴局在転移に対するスケール不変性に基づいた考察は著者の知る限り行われておらず、方法論的には非自明な臨界点が得られるわけであり、数値的計算を試す価値があると思われる。本研究では、純粋に第一原理分子動力学シミュレーションの範囲の中で、局在化理論をとらえようとした。この内容を第一部にまとめた。

無限系を調べるために複数のサイズでシミュレーションを行うことは今回のように本質的に重要である場合や、有限サイズ効果を調べる方法として用いられる。最近 20 年、構造材料として研究が行われている長周期積層構造(long-period stacking ordered, LPSO)を持つ Mg 合金は、製法によって積層の周期が変えられまた実験的に周期性を識別可能である興味深い系である。しかし、豊富な機械的・原子構造的な研究がある一方で、LPSO の電子構造はこれまで明らかにされてこなかった。本研究では、LPSO 中の不純物クラスターの存在をもとにして光電子分光、逆光電子分光のスペクトルを分析した。また、第一原理計算による結果とも比較した。この内容を第二部にまとめた。

本研究の構成は次のようである。1.1 章では流体水銀の金属絶縁体転移について実験的な知見を述べ、また理論的研究をまとめる。そのあと近年の実験的興味について言及し、サイズ依存性の点から課題を指摘する。1.1 章の後半ではサイズ依存性に注目した方法論の構築を行う。主に、正則格子状に並べたランダムポテンシャル上の電子軌道についての理論、数値的研究の成果を確認し、マルチフラクタル解析の枠組みを利用した臨界点の探索方法の有用性を指摘する。

1.2 章では、方法として第一原理分子動力学の手順を説明する。また、マルチフラクタルメジャーの計算における統計についても説明する。

1.3 章の結果では第一原理分子動力学から得られる原子構造について X 線回折と比較し電

子状態密度について過去の第一原理分子動力学と比較する。

1.4 章ではマルチフラクタルメジャーのサイズ依存性について示す。まず、密度 12.40 g cm^{-3} と 8.26 g cm^{-3} の間でサイズ依存性の反転が観測されたことを示す。次に 12 の密度についてサイズ依存性を調べ、それが連続的であることを示す。そのあと、エネルギー準位についても -1 eV から $+1 \text{ eV}$ の範囲に相当するものについて調べている。

得られた結果は、流体水銀の常温常圧から気液臨界点に至る密度減少の過程で遍歴局在転移が観測されるというものであった。また、エネルギー準位について見たものでも特に密度 8.26 g cm^{-3} ではフェルミエネルギーに近い状態と離れた状態でサイズ依存性が反転していて比較的明瞭な移動度端が存在することが示された。

以上の結果は、Mott に予言されていたものであるが、その後のスケール不変性を取り込んだ方法による遍歴局在転移の認識という意味では新しい結果である。また、第一原理分子動力学によるものでは特に転移や移動度端の明確な存在は初めて示されたといえる。

2.1 章では LPSO の構造学的研究を確認し、2.2 章では方法として $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 、 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 、 $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{10}\text{Y}_{15}$ の光電子・逆光電子分光 (photo emission spectroscopy, PES, inverse PES, IPES) について説明し、また、第一原理計算について説明する。2.3 章ではピークの同定を行い、2.4 章で PES・IPES 実験と第一原理計算の比較を試みる。また、光電子・逆光電子分光実験の示す化学的環境に関する結果を構造学的知見と比較する。

LPSO の二形態的な特徴については、今回の PES・IPES 実験は構造学的知見と矛盾しない結果を出しており、特に LPSO の内殻準位スペクトルの実験結果は信頼性がある。しかしながら、第一原理計算と PES・IPES の間の一致には課題がある。

無限系の電氣的性質に注目するときやはりフェルミエネルギー附近 (1 eV 程度) が重要であり、第一部で見たようにこの領域における遍歴局在転移という興味深い現象が示されたが、この領域を実験的に特に複数のサイズで調べるには、今回第二部で示されたようにフェルミエネルギー周辺の PES スペクトルと第一原理計算の一致が今後の課題である。そのためには第一原理計算の近似の精度を上げるほかに、PES のフェルミエネルギー附近のスペクトルの解釈の理論が必要である。一方、内殻準位は PES が比較的解釈しやすいものだった。この準位について全電子計算を行うことで、内殻準位について一致できれば、仮に内殻準位について遍歴局在転移などがシミュレーションとして得られた時に容易に実験で確かめることができると考えられる。