

銅酸化物高温超伝導体における
結晶構造と転移温度の相関メカニズム

榑原寛史

電気通信大学大学院
情報理工学研究科
博士（理学）の学位申請論文
2014年3月

銅酸化物高温超伝導体における結晶 構造と転移温度の相関メカニズム

博士論文審査委員会

主査	中村淳	教授
委員	大淵泰司	准教授
委員	中村仁	准教授
委員	村中隆弘	准教授
委員	黒木和彦	教授(大阪大学)

著作権所有者

榊原 寛史

2014年

Study on the correlation between the transition temperature and the crystal structure in the cuprate superconductors

Hirofumi Sakakibara

Abstract

The material dependence of T_c in the cuprates has attracted much interest. This issue is often studied from the viewpoint of the correlation with the shape of the Fermi surface. Experimentally, it is well known that the cuprates with warped Fermi surface tend to have higher T_c . However, a number of calculations based on the single-orbital Hubbard model give results that contradict with this observation. This contradiction remains as a big puzzle in this field of research. To solve this problem, we have introduced a two-orbital model which takes into account the $d_{3z^2-r^2}$ orbital explicitly on top of the conventional $d_{x^2-y^2}$ orbital. The two-orbital model is constructed from the results of the first-principles calculation by constructing maximally localized Wannier orbitals. The results of first-principles calculation contain huge amount of information, and in order to simplify the problem and to extract the most essential parameters, construction of effective model is often useful. By applying the fluctuation exchange approximation (FLEX) to this model, we obtain calculation results that agree with the experimental observations. Analyzing the calculation results, we find that the $d_{3z^2-r^2}$ orbital mixture works destructively against d -wave superconductivity, while reducing the warping of the Fermi surface. From this fact, we have concluded that the level offset between the $d_{x^2-y^2}$ and the $d_{3z^2-r^2}$ Wannier orbitals is a key parameter for the material dependence of T_c in the cuprates. Based on this two-orbital model, we have also studied the pressure effect on T_c . By applying FLEX to this two-orbital model, it has been revealed that the $4s$ orbital mixture, which makes the Fermi surface warped and hence degrades superconductivity, has also to

be considered to understand the pressure effect on T_c . From this fact, we have found that there exists a room of improvement of T_c by reducing the 4s orbital mixture.

銅酸化物高温超伝導体における結晶構造と転移温度の相関メカニズム

榊原寛史

概要

銅酸化物高温超伝導体は発見されて以降、多大な関心を集めてきた。その最も顕著な特徴の一つは、無論、現在知られている物質中最高の超伝導転移温度 (T_c) であるが、その要因を理解する上で、 T_c の物質や結晶構造に対する依存性は、重要な手がかりを与えると考えられる。実際、銅酸化物の T_c は物質によって 30K から 135K の間で大きく変動することが知られている。これまで T_c の物質依存性はしばしばフェルミ面の湾曲度合との相関関係に着目して議論されてきた。実験的には、フェルミ面が湾曲した物質において高い T_c が観測される傾向が良く知られている。一方、理論的には、フェルミ面を形成するバンドの主成分である $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみを考慮する模型を用いるのが一般的であるが、これらの模型を用いた計算結果からは、フェルミ面の湾曲度合が小さい場合に T_c が高くなる傾向があることが知られており、長年の謎であった。本博士論文では、この問題を解決し、 T_c の物質依存性のメカニズムを理解することを研究の目的とした。そのために、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と混成することが知られている、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の効果に着目した。過去の理論的研究から、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道はフェルミ面の湾曲度合を抑える効果を持つことが知られている。この効果を議論するために本博士論文の研究では、通常考慮される $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道に加え、 $d_{3z^2-r^2}$ ワニエ軌道をも露わに考慮した 2 軌道模型を導入した。研究に用いた 2 軌道模型は、第一原理バンド計算の結果を基に導出した。第一原理バンド計算の結果は一般に膨大な情報を含んでいるが、近年提案された最局在ワニエ軌道を構築することで、第一原理バンド計算の結果を高い精度で再現する有効模型を構築することが可能である。有効模型を導出することは、物性に関わる情報を絞り込みやすくし、物理現象の本質を理解する上で有用である。また、有効模型は固体の電子物性に大きく関わると考えられる電子状態のみを考慮するため、一般に膨大になる電子相関効果の計算規模を抑えることができる。

電子相関を取り扱う方法として、本博士論文では揺らぎ交換近似 (FLEX) を用いている。FLEX 近似とは、電子間相互作用から生じるファインマンダイアグラムのうち、バブル型及びラダー型と呼ばれるダイアグラムのみを考慮し、ダイソン方程式をセルフコンシステントに解く方法である。本博士論文では第一原理的に構築した 2 軌道模型に対して FLEX 近似を適用することで電子相関効果を考慮したグリーン関数を得た。それをエリアシュベルグ方程式に代入し T_c の評価を行った結果、実験と整合する傾向を持つ計算結果が得られ、単一軌道理論の枠内で長らく未解決であった問題に解答を与えた。また、2 軌道模型に対する計算結果の解析から、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道が、銅酸化物超伝導に取って重要なフェルミ準位近傍の $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分を「侵食」することで転移温度が低下するというメカニズムが存在していることが分かった。この事実から、二つの軌道の準位差 ΔE が銅酸化物の物質依存性を理解する上で鍵となるパラメータであると結論付けた。

T_c の物質依存性の起源をよりミクロな観点から理解するために、パラメータ ΔE と結晶構造の関係について調べた。方法としては、 ΔE を決定している因子を、銅の d 軌道及び酸素の p 軌道から成る原子軌道模型を用いて調べた。その結果、銅の $d_{x^2-y^2}$ と $d_{3z^2-r^2}$ 原子軌道の準位差 ΔE_d 、及びそれらとそれぞれ σ 結合を形成している平面酸素の p_σ 軌道と頂点酸素の p_z 軌道との準位差 ΔE_p が重要であることが分かった。前者は銅の位置から測った頂点酸素の高さ h_O 、後者は CuO_2 層間の距離 d が大きくなるほど増大することが分かった。

また、この 2 軌道模型に立脚し、 T_c に対する圧力の効果についても調べた。多くの実験結果は銅酸化物に対する圧力印加によって T_c が上昇する傾向を示している。この原因を理解するために、第一原理バンド計算によって得られた圧力下の結晶構造から 2 軌道模型を構築した。この模型を用いて FLEX 近似による計算を行った結果、圧力効果を理解するためには $d_{3z^2-r^2}$ 軌道だけでなく $4s$ 軌道の混成効果もまた重要であることが明らかになった。すなわち、 $4s$ 軌道はフェルミ面の湾曲度合いを制御しており、 $4s$ 軌道混成が大きいほど高温超伝導にとって重要なスピンの揺らぎが抑制され、これによって T_c が低下する。圧力下では、広がった $4s$ 波動関数に酸素イオンが接近してその準位が上昇することで混成効果が弱められ、 T_c が上昇することがわかった。本博士論文で得られた結果を総合すると、銅酸化物の T_c は $d_{3z^2-r^2}$ 軌道及び $4s$ 軌道の両方の軌道混成が抑制されればされるほど、より高い T_c が得られるという結論を得ることができる。これを軌道純化作用と定義し、高い T_c を得るための一つの設計指針であると結論づけた。

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	研究の背景	7
2.1	超伝導の概論	7
2.1.1	超伝導の発見	7
2.1.2	従来型超伝導	7
2.2	銅酸化物高温超伝導	8
2.2.1	銅酸化物高温超伝導の発見	8
2.2.2	非従来型超伝導	9
2.2.3	銅酸化物の結晶構造と呼称	10
2.2.4	銅酸化物におけるキャリア数-温度相図	11
2.2.5	結晶構造の特徴とフェルミ面	14
2.3	ハバード型模型による銅酸化物のこれまでの理論的研究	15
2.3.1	銅酸化物に対する dp 模型による理解	15
2.3.2	単一軌道ハバード模型	19
2.3.3	電子ドーピング系における超伝導とキャリア位置の関係	22
2.3.4	ハバード模型におけるモット転移の描像	23
2.3.5	絶縁体相における反強磁性秩序の発達	23
2.3.6	超交換相互作用と単一軌道模型におけるスピンの揺らぎ	24
2.3.7	電子間相互作用とスピンの揺らぎと超伝導	24
2.3.8	斥力起源の有効相互作用 V と $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導	26
2.3.9	フェルミ面のネスティングと磁性、超伝導の関係	28
2.4	問題提起：フェルミ面の形状と超伝導転移温度の間関係	30
2.4.1	単一軌道ハバード模型による計算結果と実験事実の対応関係	30
2.4.2	フェルミ面の形状の物質依存性	31
第 3 章	有効模型の導出と多体効果	33
3.1	第一原理バンド計算に基づく有効模型の導出	33
3.2	第一原理バンド計算	33
3.2.1	結晶のハミルトニアンとボルン・オッペンハイマー近似	34

3.2.2	密度汎関数	36
3.2.3	基底の取り方の問題	47
3.2.4	擬ポテンシャル法	48
3.2.5	FLAPW 法	50
3.2.6	得られたコーン-シャム軌道の物理的意味	53
3.3	最局在ワニエ軌道を用いた第一原理バンド計算に基づく有効模型の構築	55
3.3.1	模型構築	55
3.3.2	強束縛模型に対する第二量子化表示	64
3.3.3	多軌道模型	66
3.4	電子間相互作用と多体効果	66
3.4.1	第二量子化による電子間相互作用	67
3.4.2	多軌道ハバード模型	67
3.4.3	多体効果の摂動論	68
3.5	強結合理論に基づく超伝導の特性方程式とスピン揺らぎを媒介とする非 従来型超伝導	87
3.5.1	BCS 理論	87
3.5.2	強結合理論によるフォノンの超伝導	89
3.5.3	スピン揺らぎの超伝導	90
3.5.4	線形化エリアシュベルグ方程式の固有値 λ と T_c	91
第 4 章	転移温度とフェルミ面形状の関係に対する 2 軌道模型を用いた解析	95
4.1	2 軌道模型の構築	95
4.1.1	多軌道ハバード模型	95
4.1.2	2 軌道模型のバンド構造と軌道成分、及びフェルミ面	97
4.1.3	ホッピング積分の従来型単一軌道模型との比較	98
4.1.4	軌道混成度合 ΔE	99
4.1.5	第二第三ホッピングの打消しとフェルミ面形状の関係	100
4.2	FLEX 近似による T_c の評価	100
4.2.1	軌道混成の度合と T_c の関係	102
4.2.2	T_c 抑制のメカニズム	103
4.2.3	3 軌道模型	108
4.3	結晶構造と転移温度の関係	114
4.3.1	2 軌道模型の「起源」	114
4.3.2	原子軌道模型の構築と ΔE_d 、 ΔE_p の定義	116
4.3.3	ΔV_A と ΔE_p の関係	119
第 5 章	銅酸化物の転移温度の圧力効果	123
5.1	圧力効果と d_{z^2} 軌道混成	123

5.2	常圧下結晶構造の評価	124
5.2.1	バーチ-マーナハンの式によるフィッティング	124
5.2.2	実験値との比較	125
5.3	a 軸圧力と c 軸圧力の超伝導に対する効果の計算結果及び考察	125
5.3.1	圧力効果の起源となる電子のバンド構造上のパラメータ	127
5.3.2	4s 軌道の効果とフェルミ面形状の関係	128
5.3.3	バンド幅 W と λ の関係	129
5.4	静水圧力効果による T_c の上昇	130
5.4.1	La 系及び Hg 系の圧力下結晶構造の比較	131
5.4.2	La_2CuO_4 の固有値 λ の計算結果と考察	131
5.4.3	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の固有値 λ の計算結果と考察	132
5.5	多軌道模型におけるバンド幅 W と電子間相互作用 U 及び T_c の関係	134
5.5.1	Hg 系におけるバンド幅増大による T_c 上昇メカニズム	134
5.5.2	La 系と Hg 系の違い	135
5.5.3	La 系のバンド幅増大による T_c 低下のメカニズム	136
5.6	圧力効果による T_c の変化オーダーの見積もり	138
5.7	一層系圧力効果まとめ	139
5.8	多層系銅酸化物における ΔE の問題	139
第 6 章	銅酸化物における「軌道純化作用」と物質設計指針の構築	143
6.1	軌道純化作用	143
6.2	3 軌道模型による T_c の上昇の可能性の追究	144
6.3	3 軌道模型における 4s 軌道の効果のパラメータ	145
6.4	4s 軌道と結晶構造の関係	145
第 7 章	総括	149
	参考文献	153

第1章

序論

物性物理学上、最大の驚愕と共に発見された現象の一つに、超伝導現象がある。超伝導現象とは、永久電流の発生や完全反磁性などの異常な観測事実を伴う物理現象である。超伝導現象が歴史上初めて観測されてから100年余りが経過したが、超伝導が発見される以前にも、極低温での固体の性質は一定の興味が持たれており、例えば有名な話として、初代ケルヴィン卿（ウィリアム・トムソン、1824~1907）は極低温では電子の運動エネルギーは0になることによって、金属は絶縁体になるとの考察の記録がある。すなわち、低温に行けばいくほど電子の持つエネルギーは減っていくわけだから、少なくとも固体中の電子運動論的には漠然と、冷やしたところで面白いことにはならないだろうと考えていたのである。一方において、金属において温度低下に伴い電気抵抗は低下することもよく知られていたから、その結果電気抵抗は極低温では0になるのではないかという考えを持った一派も居たと言われている。その代表格が、超伝導を発見したヘイケ・カマリング・オネス（1853~1926）であった [1]。彼は助手時代にファンデルワールス（1837~1923）との議論を通じて低温に興味を持ち、低温の物性を実験的観測から調べようとした。固体を低温に冷却することは（現在でも簡単ではないが）当時としては並大抵のことではなかったため、実験を行って確かめることは、何も得られなかった時のリスクを考えると勇気のいる行為だったのかもしれない。

オネスの発見から75年後の1986年、銅酸化物高温超伝導体がベドノルツ、ミュラーによって発見された [2]。当時超伝導現象は低温の金属においてのみ観測されていたという背景の中、彼らは（反強磁性）絶縁体である銅酸化物にキャリアをドーピングし、金属化することで超伝導体を得ることに成功した。その後、銅酸化物の超伝導転移温度が液体窒素の沸点を超えたことである種の「超伝導フィーバー」が起こったと今も伝えられている。また、銅酸化物は電子同士が強く相互作用し、電子の間の運動に強い相関が生まれる所謂強相関電子系である。銅酸化物の発見までの間、強相関電子系は、 f 電子系などを始めとする重い電子系を代表として、低い転移温度を持つ物質群の典型として見られていた。そのような概念を覆し、物理学的興味の新たな扉を開いたという意味でも、銅酸化物超伝導の発見は大きなブレイクスルーだった。当初、ベドノルツとミュラーはペロブスカイト構造という、強誘電転移を引き起こす効果のある構造が超伝導に対しても有利なのではな

いかという観点から研究を始めた。現在の主流の理解においては必ずしもこの効果は銅酸化物高温超伝導に必要ではないとされている。しかしながら、ペロブスカイト構造が超伝導に本質的に重要であることは色々な角度から確かめられており、また超伝導は金属的であるほど転移しやすい（実際に、転移温度さえ問題にしなければ絶縁転移や磁性転移がない限りほとんどの場合超伝導転移するのではないかというマティアスの予想もある）という風潮もあった中、敢えて絶縁体にキャリアをドーピングすることで超伝導を発現させるという全く新しい風を吹き込んだことに物理学的価値がある。

銅酸化物の発見の経験から得られた「絶縁体にキャリアをドーピングすれば高温超伝導が得られる可能性がある」という考えを基に後に多くの合成実験が行われた。例えば、2004年に発見されたホウ素をドーピングされたダイヤモンド超伝導体は、母物質が絶縁体という意味で銅酸化物に似ている [3]。その後 2008 年に神原、細野らによってフッ素ドーピングされた鉄砒素化合物超伝導体 LaFeAsO が $T_c \sim 26\text{K}$ になることが発見され [4]、続く研究により同様の結晶構造を持つ SmFeAsO が 55K の T_c を持つことが示された。鉄砒素化合物もまた電子相関が強い系であり、キャリアドーピングによって超伝導が発現する点において、銅酸化物高温超伝導との類似性に興味を持たれている。ただ、鉄砒素化合物はドーピング前の母物質において反強磁性「金属」であり、この事実は高温超伝導体との比較において大きな意外性を持って受け止められた。このことを根拠に、鉄砒素超伝導体は銅酸化物の半分程度の低い T_c を持つため、両者はまったくの別物とする見解もある。鉄は典型的な強磁性体であるため、一般には超伝導転移とは相容れないイメージが持たれていたが、この発見により、化合物は必ずしも構成元素の単体における性質を反映しないということを改めて確認できたと言える。上記のような、既成概念を何度も覆す意外性に溢れる発見が超伝導分野においては複数回断続的に起こっており、この分野の物理的好奇心という意味での魅力を象徴している。

このような大ブレイクスルーは、実験的アプローチが主体となって牽引してきたが、高温超伝導分野における理論的アプローチもまた、実験的に観測された事実の原因を理解し、新しい物理的概念を開拓するという点において実験物理学を下支えしてきた。後に述べるように、金属単体のような従来型の超伝導においては、電子とフォノンの引力相互作用が超伝導発現の起源であると考えられているが、銅酸化物高温超伝導においてはこのフォノンの代わりに電子間の斥力相互作用から生まれてくるスピン密度波のモードが担うという提案が理論的になされた [5–9]。スピンの揺らぎを媒介として超伝導が発生する可能性は、銅酸化物高温超伝導が発見される以前から重い電子系において指摘されていた [10, 11]。また、銅酸化物、重い電子系のような「強相関電子系」は一般に理論的取扱いが非常に難しいが、自由に運動する一体の電子 (Free particle) に対する考察からは素直には導かれないようなドラマティックな結果を導くこともあり、理論的興味を掻き立てる。このような強相関物質について、近年その電子物性をできるだけ正確に記述するための手法の開発が精力的に行われている。強相関電子系においてはその名の通り、電子相関の効果が重要である。例えば銅酸化物の場合、母物質において第一原理バンド計算を行うと、フェルミ面が存在するという結果が得られ、そこから金属的性質を持つと理論的には

予想されるが、前述のとおり実験的には母物質は絶縁体である。銅酸化物は第一原理バンド計算では考慮しきれない電子相関の効果で絶縁体になっていると考えられている。このような絶縁体は(広い意味での)モット絶縁体と呼ばれている。そのため、銅酸化物を理論的に議論をする場合、電子間斥力が強い極限を考え、オンサイト斥力のみを考えた系を出発点にとり、電子のホッピング積分を摂動的に考慮したモデルに対する考察が数多く行われた [12-20]。一方において、第一原理バンド計算で得られるような、遍歴電子描像に軸足を置いた模型(例えばハバード模型等)でも高温超伝導を理解できるかという疑問も長らく持たれ続けてきた [21]。

先述したように、高温超伝導は二つの点で物理学上の興味を持たれている。一つは反強磁性絶縁体にドーピングするという、超伝導に対するイメージ上の意外性である。もう一つの興味はもっとシンプルに、その高い超伝導転移温度の原因である。本博士論文では、これまでの長年の研究を背景にして、特に後者を興味を持って追及している。その問題の解決によって演繹される命題の一つとして、「結局超伝導転移温度はどれくらいが最高なのか」がある。その興味は純粋に学術的な興味と、我々の生活に関わる工学応用的な興味の両方を包含する。後者は特に、超伝導転移温度が我々が生活する室温を超えるのかという疑問が(恐らく、あまり学術上の議論に興味がない人々まで含めても)かなり一般的な興味を惹きつけると思われる。

転移温度の最高値を理論的に考察するための手掛かりとして、銅酸化物の枠内での超伝導転移温度の物質依存性がある。超伝導転移する銅酸化物には数種類の異なる結晶構造を持つ物質が存在しているが、その中でフェルミ面の形状と超伝導転移温度の間に相関があることが知られている。一般に、銅酸化物のフェルミ面の形状はその結晶構造の2次元性を背景として縦に伸びた筒のような形状をしているが、その断面が円形であるか角ばっているかによって超伝導転移温度は変化する。一般に角ばったフェルミ面のほうが転移温度が低い [22]。遷移金属化合物中の電子を記述する模型として、ハバード模型がある。これは、遍歴電子描像を基礎とし、もっともシンプルな種類の相互作用のみを考慮したモデルである。ハバード模型を用いた理論的解析によると、一般にこの角ばったフェルミ面を仮定した場合に高い転移温度が得られることが知られており、これは実験結果と矛盾している。この事実は銅酸化物の長年の研究において、大きな謎だった [23]。そういった中で、本博士論文では、この問題に対して新たなアプローチを行い、この実験と理論模型の間に存在する矛盾を解決した [24, 25]。後に述べるように、銅酸化物は一般に単一軌道性が高いと信じられているが、意外なことに一部の銅酸化物では軌道混成によって単一軌道性が低下し、それが転移温度を変化させ、また同時にフェルミ面の形状にも影響を与えているという重大な事実を突き止めた。また、この発見を足掛かりに、銅酸化物一般に存在する超伝導転移温度に対する静水圧力の効果についても議論を行った [26]。その結果、やはり圧力印加の状況においても軌道混成の効果が重要であることが分かった。そこから、超伝導転移温度をコントロールしている主要な三つのパラメータを抽出することに成功した。その理論的研究の結果として、現在観測されている最高の転移温度を持つ物質が(銅酸化物のカテゴリーの範疇で起こり得る)超伝導にとってかなり理想的な状況から近い位置に

いることが分かってきた。そのようにして得られた知見を元に、転移温度のわずかに残った上昇の余地についても、本博士論文では結晶構造という観点からその改善策の可能性について模索を行った [27]。

また、本博士論文に記されている研究から得られる派生的な興味として、銅酸化物と同じ「タイプ」の超伝導体が、銅酸化物以外でも得られるかという疑問が存在する。前述のとおり、少なくとも銅酸化物の枠組みの中で物質設計を行ったとしても、超伝導転移温度はこれ以上劇的に上昇することはないだろうと予想される。そのため、銅酸化物と似た超伝導発生メカニズムを持ちながら、銅酸化物高温超伝導体以外の物質を発見することは、超伝導転移温度の記録更新という意味で有効であると考えられる。現時点で考えられている最も有力な説として、銅酸化物は電子間相互作用を原動力とする、スピンの「揺らぎ」がクーパー対形成を促すと考えられており、従来型のフォノン媒介の超伝導が、フォノン振動数のエネルギーのオーダーから考えて、高々 100K が限界であるということとは対照的に、理論上、電子のエネルギーのスケールである 10000K オーダーまでの温度において超伝導転移は起こっても、理論上不思議ではない。例えば、本博士論文とは直接には関係しないが、銅酸化物という枠組みを離れ、ある種のダイマー系やはしご系を考えた場合、電子の大きなエネルギースケールを十分に活用することができ、少なくとも 300K 以上の温度で転移する可能性が示唆されている [28–30]。つまり、ここから先、超伝導転移が室温以上で絶対に起こらないという保証はどこにもない。著者の銅酸化物超伝導体の研究の究極的な目的として、常温以上での転移温度を持つ物質の手掛かりを得ることを目指しているが、本博士論文の研究においてはまず、現実に存在する物質の中では最も転移温度の高い銅酸化物において、現時点で得られる理解をより深めることを最初のゴールとしている。

技術的な話になるが、近年の第一原理バンド計算の手法の発展により、化合物の構成元素の種類と結晶構造の対称性さえ仮定すれば、数値的評価から格子定数の長さや原子間距離を求めることができるようになっている。本研究でも、現実に存在する物質の結晶構造と、数値的に得られた物質の結晶構造を比較し、大変よく一致する結果を得ている。またそれを応用し、固体に圧力を加えた場合の電子状態も計算可能であり、圧力効果の議論を実験のパラメータを一切使わずに行っている。実験のパラメータを一切使わずに結晶構造を得られるということはすなわち、未知の物質についても研究対象を広げられるということである。つまり、未知の物質が銅酸化物型の超伝導に成り得るかどうかを、第一原理バンド計算の結果を元に予想・評価することが原理的には可能である。近年の研究の現場において、少なくとも従来型の、フォノンを対形成の媒介とする超伝導については第一原理的に転移温度まである程度予言することが出来る手法が開発されつつある [31]。しかしながら、例えば銅酸化物や鉄砒素化合物などの超伝導の発生の起源とされる、スピンの揺らぎを媒介とする非従来型の超伝導においては、一般に電子相関の効果が強いため、純粋な第一原理バンド計算のみによる転移温度の評価は現時点では難しいとされる。そのため、高温超伝導の「本質」を宿したモデルを用いた議論が行われるが、本博士論文における研究においては、第一原理バンド計算の結果に基づいてモデルを導出した。具体的には、近年

ヴァンダービルトらによって開発された最局在ワニエ軌道 [32] の構築を行うことで、全体のバンド構造のうち、電子物性に関わる部分のみからなる強束縛モデルを得ることができた。第一原理バンド計算を用いることのメリットとして、固体中の電子のバンド構造の物質依存性をなるべく主観に依ることなく取り込むことができる。得られたモデルについて電子の多体効果を計算することが可能であり、これによって超伝導転移温度の評価を行った。

本博士論文の構成としては、まず 2 章でこれまで行われてきた銅酸化物に対する研究の背景をまとめ、そこから生まれてきた研究の動機について述べる。3 章では本博士論文で用いた研究手法を述べる。つまり、第一原理バンド計算の方法、その結果を用いた有効モデルの導出、及び有効モデルを用いた多体効果の計算方法について説明する。4 章では本博士論文の中心部分である、銅酸化物高温超伝導における軌道混成の効果について記述している。5 章には、高温超伝導の研究で良く知られた実験事実である T_c に対する圧力効果について、有効モデルを用いた計算結果を元に理論的な考察を行った結果を示す。6 章では、4,5 章で得られた知見を元に、銅酸化物の T_c 上昇の余地について議論を行い、高い T_c を持つ物質の設計指針を考察する。

第 2 章

研究の背景

超伝導の発見の歴史について概観する。それを踏まえた上で、銅酸化物高温超伝導の発見は物理学的にどう位置付けられているかを記述する。また、銅酸化物高温超伝導の一般的な知識についても触れる。

2.1 超伝導の概論

2.1.1 超伝導の発見

超伝導現象とは相転移現象の一つであり、超伝導相では電気抵抗の突然の消失（完全伝導性）や完全反磁性（マイスナー効果）などが起こる。一般に超伝導現象は常温（室温）では発現せず、比較的高温で超伝導転移する物質でも液体窒素による冷却が必要である。超伝導の発現する温度は超伝導転移温度や超伝導臨界温度などと呼ばれ、本博士論文では T_c と略記する。現象自体はカメルリング・オネスにより 1911 年に始めて観測され [1]、その時の T_c は Hg の単体のもので 4.2K であった。

2.1.2 従来型超伝導

超伝導現象について、現在最も広く知られている微視的な理論は 1957 年にバーディン、クーパー、シュリーファーらによって提案された [33]。それによれば、超伝導発現の原因は、電子間に働く有効相互作用によって引き起こされる対形成であるとされる。この 2 電子からなる電子対はクーパー対と呼ばれる。つまり、高温では固体結晶中を伝導する電子たちはエントロピーを得するために独立粒子として運動するが、低温では結合エネルギーを得するために対形成をすると考えられる。この電子対形成を認めることで完全伝導性やマイスナー効果を自然に理解することができる。電子間引力の起源として、フォノンを媒介とする引力説が提唱された。その証明として、超伝導体に対して質量の違う同位体の間での T_c の比較が調べられた。これを同位体効果という。物理的描像としては、電子散乱過程においてフォノンが励起され、これが引力の起源になっていると考えられている。すなわち、フォノンが発生した状態を中間状態とする 2 次の摂動過程を考慮すると、これに

より有効的な引力が生じると考えられる。中間状態と基底状態のエネルギー差が大きいほど T_c は高くなるため、フォノンの散乱振幅を $\alpha(\mathbf{q})$ 、イオンの質量を M 、振動数を ω とすると、 $\alpha(\mathbf{q}) \propto |\mathbf{q}|/\sqrt{M\omega(\mathbf{q})}$ となり、 M と T_c は (反) 相関するため、 T_c に対する同位体効果が観測される。ほとんどすべての単体金属では T_c と原子質量の間に有意な同位体効果が観測され、フォノン起源説が確立された。

以上の事実を背景とし、フォノン媒介の超伝導の枠内において、実現しうる T_c の値の最大値が理論的に予想された。BCS 理論を、電子フォノン相互作用が強い状況下でも適用可能にした方法を用いて [34]、マクミランらは

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (2.1)$$

という式が得られることを示した [35]。ここで $\langle \omega \rangle$ はフォノンの平均振動数、 λ は電子間の有効相互作用

$$\lambda = \frac{D(E_F) \langle I_{\text{el-ph}}^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (2.2)$$

である。また、

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \log \frac{\varepsilon_F}{\omega_D}} \quad (2.3)$$

であり、 ε_F, ω_D はそれぞれフェルミエネルギー、デバイ振動数である。但しここで $\langle I_{\text{el-ph}}^2 \rangle$ は電子格子相互作用に比例する量をフェルミ面上で平均した値、 $D(E_F)$ はフェルミ準位近傍の状態密度である。式 (2.1) から λ の値に対し T_c は単調に増加するため、式の上では電子フォノン結合定数を強くすれば際限なく高い T_c を得られると一見思ってしまう。実際には、有効相互作用を十分に強くすると、フォノンとの強い結合によって電子が自己エネルギーの繰り込みを受けて

$$\lambda \rightarrow \frac{\lambda}{1 + \lambda} \quad (2.4)$$

となってしまう、 T_c は飽和する。 T_c が漸近する値は、デバイ温度の 10% 程度であることが分かっている。デバイ温度は一般の物質で数百 K のオーダーの大きさを持つため、フォノン媒介の超伝導を考える限りにおいて、100K 以上での超伝導転移はまず起きないと思われていた。

2.2 銅酸化物高温超伝導

2.2.1 銅酸化物高温超伝導の発見

しかしながら、この理論で説明が付かない実験結果が、1986 年にベドノルツとミュラーより報告された。彼らによって La_2CuO_4 を母物質とする銅の酸化物で 30K 程度の

T_c が観測された [2]。当初観測された T_c 自体ははまだ BCS 理論でもなんとか説明できているように思えたが、その後 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (δ は微小な酸素欠損の量を表す) で約 90K の T_c が観測され、従来の BCS 理論の枠組みを外れた超伝導であることが強く示唆された。現在銅酸化物の中において常圧下での最高の T_c を持つ物は、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ という組成式で表される水銀原子を含む銅酸化物であり、この物質の T_c は約 135K であることが実験から確かめられている。

2.2.2 非従来型超伝導

超伝導状態とはすなわちクーパー対が形成されている状態を意味するが、対を組む 2 電子の相対的な運動の種類によって分類がなされる。従来型超伝導に於いては、二つの電子の相対運動の形は球対称であり、これを s 波超伝導と呼ぶ。 s 波超伝導に於いては 2 電子の相対角運動量は 0 になる。金属単体や、比較的高温で超伝導転移する MgB_2 ($T_c \sim 39\text{K}$) などこの s 波超伝導に分類される。クーパーペアを 2 電子波動関数で記述する場合、電子はフェルミ粒子であるため、2 電子交換によって符号が反転する必要がある (反対称性)。 s 波等球対称の波動関数は、相対座標を反転することによる 2 電子交換によって符号を変えないため、スピン波動関数が反対称である必要がある。そのため

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.5)$$

というスピン・シングレット状態が実現している。理論的には、超伝導対称性は必ず s 波であるという必要はない。クーパーペアを形成する 2 電子の相対角運動量が 1, 2, ... となった場合、超伝導対称性は原子に対する電子の相対的な運動 (原子軌道) になぞらえて p, d, \dots 波超伝導という名前と呼ばれる。これらは s 波超伝導を従来型超伝導と呼ぶのに対して非従来型超伝導、または異方的超伝導と呼ばれる。実際、銅酸化物高温超伝導は d 波スピンシングレット超伝導であるということが様々な実験結果から示されている。

銅酸化物における超伝導対称性

以下、銅酸化物の超伝導対称性が非従来型であるという根拠になっている実験結果を列挙する。

- NMR でコヒーレンスピークが見えない [36–38]
- 磁場侵入長の観測による超流動密度の見積り [39]
- 角度分解光電子分光で観測される超伝導ギャップのノードの存在 [40, 41]
- 磁場依存性 [42]
- 走査型トンネル分光によるゼロバイアス異常 [43]
- 接合電流による位相差 [44]

電子機構の超伝導

銅酸化物が発見される以前に、 ^3He の超流動について研究が行われた。ヘリウムは球対称な波動関数をしており、ヘリウム原子同士の間にはハードコア相互作用と呼ばれる斥力相互作用が働いている。低温で ^3He は超流動状態になるが、やはりこのとき超伝導と同じように二つの ^3He がクーパーペアを形成している。この時のペアリング対称性は p 波であり、異方的である。 ^3He 原子はハードコア相互作用によって反発しつつ運動しているが、これとクーロン斥力を互いに及ぼしあいながら運動する電子と類推可能であるとする、超伝導 (電子の超流動) が発生する可能性があると分かる。この場合の対形成の引力の起源はフォノンではなく、電子間クーロン相互作用ということになる。しかしながら、BCS 理論によって導かれる超伝導ギャップ方程式 (波数空間表示)

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (2.6)$$

を思い出すと、超伝導の有効相互作用 V が正、すなわち斥力相互作用が超伝導ギャップの起源である場合は、波数 \mathbf{k} と \mathbf{k}' でギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ の符号が反転する必要がでてくる。ここで β は逆温度、 E は超伝導準粒子のエネルギー分散である。符号反転したギャップ関数は異方的である。このことから、異方的超伝導ギャップ関数が実験的に観測される物質においては、有効相互作用が斥力的であると言える。

超伝導の種類の違いと結合引力の強さ

対形成引力の起源が異なれば、それによって生み出される結合の強さもまた違ってくる。電子間斥力相互作用による超伝導の場合、1 電子のエネルギーを特徴づける単位である 1eV が約 10000K に相当するから、従来型超伝導の T_c の最大値がデバイエネルギーの 10 分の 1 程度であることと類推すれば、非従来型では 1000K 以下で超伝導転移が起こり得る。銅酸化物超伝導体の実験で得られている転移温度は 100K オーダーであるから、対形成機構が電子間斥力相互作用起源であると仮定すれば、 T_c の値を説明可能である。 T_c の値以外の他の実験観測結果もその説を後押しする結果が多く存在し (節 2.2.2)、現在では多くの理論及び実験物理学者の間で、銅酸化物高温超伝導の起源は電子間の斥力であると信じられている。

2.2.3 銅酸化物の結晶構造と呼称

$T_c > 30\text{K}$ の銅酸化物は、全て銅原子と酸素原子が結合したクラスターが 2 次的に配列した部分を持つ。詳細に言うと、銅原子の周りの酸素原子は八面体、またはピラミッド構造を形成している (図 2.3 の $n = 2$ の場合など)。このような遷移金属化合物の構造を一般にペロブスカイト構造という。2 次的に配列したクラスターが作る平面は絶縁性のブロック層で隔てられている (図 2.1)。このブロック層に含まれる原子の種類で各銅

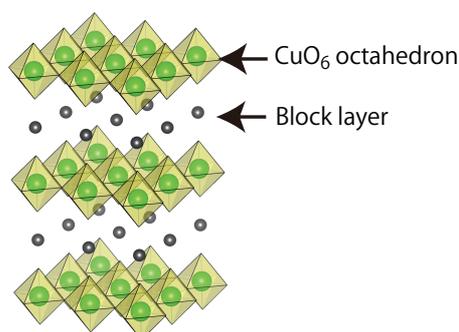


図 2.1 銅酸化物の結晶構造の概略図。緑の球が銅原子、八面体の角に酸素がある。黒丸は任意の原子または分子で構成されるブロック層。

酸化物は区別されている。例えば、 La_2CuO_4 は La を絶縁層に含むため La 系と呼ばれる。絶縁性ブロック層部分を形成する元素としては、La、Hg、Y、Bi、Tl、Pb 等複数存在している (図 2.2)。また、ブロック層同士の間には挟まる銅-酸素クラスター平面の枚数をもって、物質の俗称とする場合がある。例えば、Hg 系銅酸化物は、層の枚数を n として $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)}$ と一般に書かれる構造を持つが (図 2.3)、 $n = 2$ の物質を「2層系の水銀系」あるいは「Hg1212 系 [45]」などと呼称する。

2.2.4 銅酸化物におけるキャリア数-温度相図

高い T_c を持つ銅酸化物において、銅原子は全て Cu^{2+} に価数がほぼ近い状況にあるため、 $3d$ 軌道に電子が 9 個だけ入る所謂 $4d^9 4s^0$ 状態 (1 正孔状態) が実現しており、開殻になっている。この銅原子に属する電子が電気伝導に関わっていることが実験的に確かめられている。銅酸化物は一般的に、母物質に対してドーピングされたキャリア密度の量に対し、図 2.4 で表される相図を持つことが知られている。この節では、各相についての現在までに得られている理解を述べる。 La_2CuO_4 など銅原子の価数が厳密に +2 価になっている物質を母物質とすることが多いが、通常ここからのホールドーピング量を p と定義する。具体的なドーピングの方法としては、 La_2CuO_4 のようにブロック層部分の原子を価数の違うもので置換し $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とすることで銅原子にホールを導入する場合と (x は置換率)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のようにブロック層部分での酸素欠損量 δ によって銅原子にホールを導入するという方法の二つが代表的である。

モット絶縁体

一般の銅酸化物は元素置換や酸素欠損などが全く無い状況では電気伝導性を示さず、絶縁体になる。これは、先ほど述べた銅の d 軌道が開殻であること、及び多くの第一原理バンド計算の結果から得られる金属的なバンド構造から導かれる結果と定性的に矛盾する。実は、銅酸化物は $p \sim 0$ において、電子間相互作用によって電気伝導性が失われる所謂

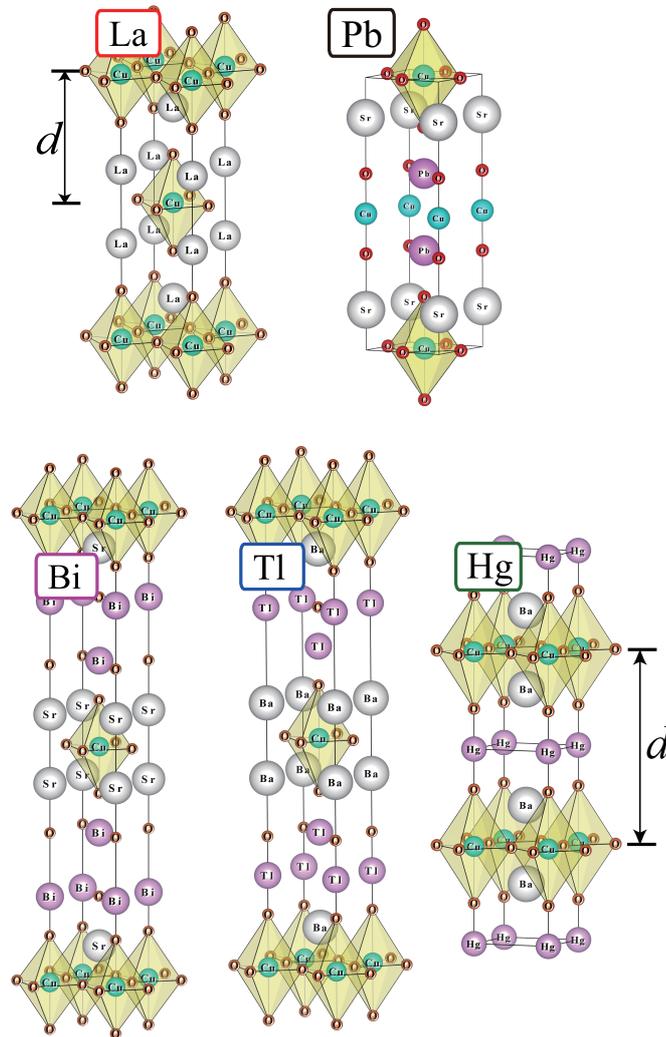


図 2.2 様々な一層系銅酸化物の実際の結晶構造。それぞれ La_2CuO_4 、 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 、及び $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の結晶構造を示す [46-50]。 d は CuO_2 平面の面間距離の定義を示す。

モット絶縁体になっている [51]。モット絶縁体とは、電子間相互作用による電子同士の反発のために電子同士の「睨み合い」が発生し、伝導電子が全て局在することで起きる。言い換えれば、モット転移近傍に於いては、電子が運動せずに局在している状態の自由エネルギーが金属状態のそれより低くなっている。

反強磁性

銅酸化物は $p \sim 0$ の領域で絶縁体であることは述べたが、これを低温にすると反強磁性転移が生じる。これは、隣接する銅原子の軌道に属する電子間に超交換相互作用が働くことが原因である。ここでの超交換相互作用は酸素原子軌道に居る電子のスピンを媒介とする。銅酸化物では次隣接サイトよりも最隣接サイトへのホッピングが大きいためにスピン

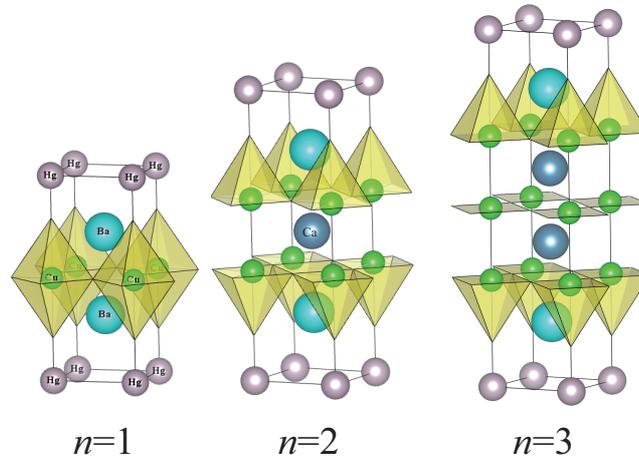


図 2.3 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)}$ の $n = 1, 2, 3$ における結晶構造。八面体及びピラミッド型の頂点に酸素原子が配置する。

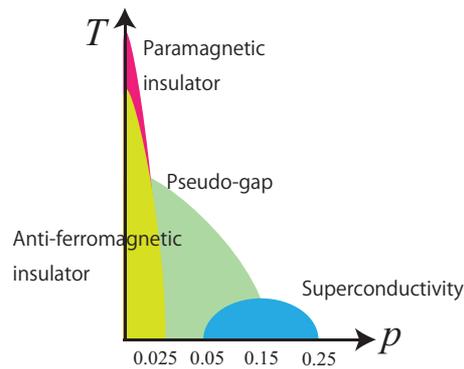


図 2.4 銅酸化物の一般的な相図の概略図。横軸はホールドーピング量 p 、縦軸は温度 T 。

の配置はチェッカーボード型と呼ばれる、最隣接サイト同士に反平行スピン、第二隣接サイト同士に平行スピンの並ぶ長距離秩序が実現している。その様子を図 2.5 に示す。

擬ギャップ

$0.025 < p < 0.05$ の領域及び $0.05 < p < 0.25$ の高温領域では「擬ギャップ」と呼ばれる特異な実験結果が観測される。観測される領域を図 2.4 において緑色で示す。角度分解光電子分光の実験結果から、通常超伝導転移が起きた場合にブリルアンゾーン内の $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ にて電子のエネルギーにギャップが観測される。これは所謂超伝導ギャップであり、この時マイスナー効果やゼロ抵抗が得られる。しかし、この緑色の領域では、マイスナー効果やゼロ抵抗が観測される温度 T_c よりも高い温度で $(k_x, k_y = \pm\pi, 0)$ 近傍にギャップが観測される [52]。この現象が擬ギャップである。これ

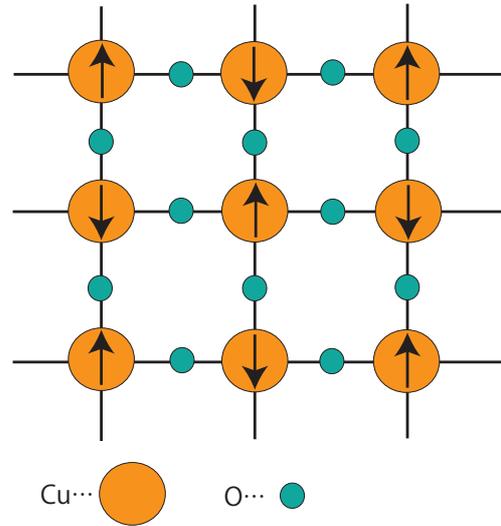


図 2.5 反強磁性相における銅酸化物のスピンの配列。矢印はホールのスピンの向きを表す。

は、核磁気共鳴実験において観測される、スピンギャップに対応すると考えられている。スピンギャップとは、以下のような現象である。核磁気緩和時間を T_1 、温度を T とすると、積 T_1T は特に高温超伝導体では $p \simeq 0.15$ よりも p が多い領域において温度の低下と共に上昇し、超伝導状態において電子対が形成されることが原因となって T_c の近傍でピークを持つことが知られている [53]。 p がより少ない $0.025 < p < 0.15$ の物質ではこのピークが T_c よりもかなり高い温度で観測され、これがスピンギャップと呼ばれる。擬ギャップ及びスピンギャップは超伝導転移、または反強磁性転移の前駆現象と考えられているが、まだはっきりとした結論は得られていない。

スピンの揺らぎと $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導

$0.05 < p < 0.25$ の低温領域では超伝導が発生する。この領域では、反強磁性の長距離秩序は出ないが、代わりに反強磁性のスピンの「揺らぎ」が発生している。すなわち、反強磁性秩序がドーピングによってかき乱されたために低温でも長距離秩序が発達しにくくなる。この時にも、反強磁性になろうという傾向は残るため、これがスピンの揺らぎとして観測される。

2.2.5 結晶構造の特徴とフェルミ面

高い T_c を持つ銅酸化物は共通して層状の構造を持つため、結果として2次元性の高い CuO_2 平面を持っており（擬2次元と呼ばれ、厳密な2次元ではない）、それ故フェルミ面も2次元性の高い形状になっている（図 2.6）。また、フェルミ面を構成している主役が $\text{Cu}-d_{x^2-y^2}$ 軌道という2次元性の高い軌道であることも同時に原因である。また、格子の対称性という観点からは、高い T_c の物質では CuO_2 平面が正方格子を組んでいること

も共通している。例えば、梯子格子を組む物質においては、正方格子の場合に比べると低い T_c が実験的に観測されている [54]。一般的にフェルミ面の形状は、母物質であればブリルアンゾーン内の $\mathbf{k} = (\pi, \pi, z)$ の点を繋いだ線 (ここで $-\pi < z < \pi$) の周りで閉じている。このとき、(擬)2次元性のためフェルミ面は筒状になっているが、切り口の形には物質依存性がある [55]。Hg 系や Y 系など、銅酸化物の中で比較的 T_c の高い物質は切り口が円形になっているが、 T_c が低い La 系などの物質はその形状がかなり四角に近づいている。このことから、パバリーニらは T_c の物質依存性はこのフェルミ面の形状に何らかの原因があるのではないかと考えた [22]。

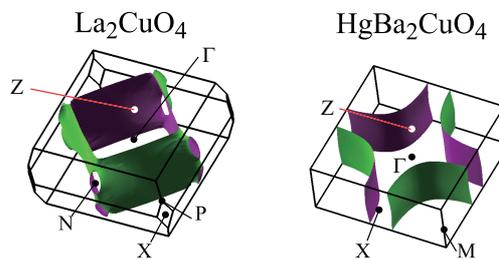


図 2.6 第一原理バンド計算から求めた La_2CuO_4 (左) 及び $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (右) のフェルミ面

2.3 ハバード型模型による銅酸化物のこれまでの理論的研究

ここでは、銅酸化物の理論研究で一般的に用いられる微視的な模型について述べる。それを用いて、銅原子 (及び酸素原子) の軌道に存在する電子について、超交換相互作用及びスピンの揺らぎ発生の微視的な描像を説明する。一般的な理論研究では、以下に述べる銅と酸素の一部の軌道を取り出して考える dp 模型、及びそれをさらに簡略化した単一軌道ハバード模型が用いられるため、それぞれを紹介する。

2.3.1 銅酸化物に対する dp 模型による理解

典型的な一層系の銅酸化物においては、単位胞あたり 1 個の銅原子、4 個の酸素原子が含まれる。フェルミ準位近傍の銅酸化物の軌道は、磁気量子数の違いを考えると銅の $3d$ 軌道が計 $1 \times 5 = 5$ 軌道、酸素の $2p$ 軌道が計 $3 \times 4 = 12$ 軌道ある。銅酸化物は 2 次元性が強いため、 a, b 軸方向に配位する酸素と頂点方向に配位する酸素の軌道は準位が異なる。今、 CuO_2 が作る 2 次元平面に位置する酸素を O_{plane} 、銅原子の頂点方向に配位する酸素を O_{apical} と定義する。また、前者 (後者) において銅原子の方向に向かって伸びる軌道を $p_\sigma (p_{z\sigma})$ 軌道と定義する。前者 (後者) において銅原子と酸素原子を結ぶ線とは直交する方向に伸びる軌道を $p_\pi (p_{z\pi})$ 軌道と定義する。 $\text{Cu-}d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{O-}p_\sigma$ 軌道は σ 結合をしており、 σ 結合は π 結合より強い結合であるため、この違いが大きな結晶場分裂を生み出す。その結果、図 2.7 を見れば分かるように、正孔はそのほとんどが結晶場分裂に

よって最もエネルギーが上昇した $d_{x^2-y^2}$ 軌道に入ることが分かる。第一原理バンド計算の結果からも、フェルミ面を形成しているのは主に銅原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道であることが確認されている。前述の通り、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道は p_σ 軌道と強く結合しているため、フェルミ面を形成しているバンドに多くの量の酸素軌道の成分が混成することになる。キャリアは銅と酸素の反結合性軌道による電子のバンド構造に従って運動していると言える (図 2.8)。この事実を背景に、銅酸化物の理論的モデルでは、Cu- $d_{x^2-y^2}$ 軌道と O- p_σ 軌道以外の軌道の効果が無視される事が多い。そのため、次節で述べる dp 模型に於いては、Cu- $d_{x^2-y^2}$ 軌道と O- p_σ 軌道二つの、計三つの軌道が考慮される。

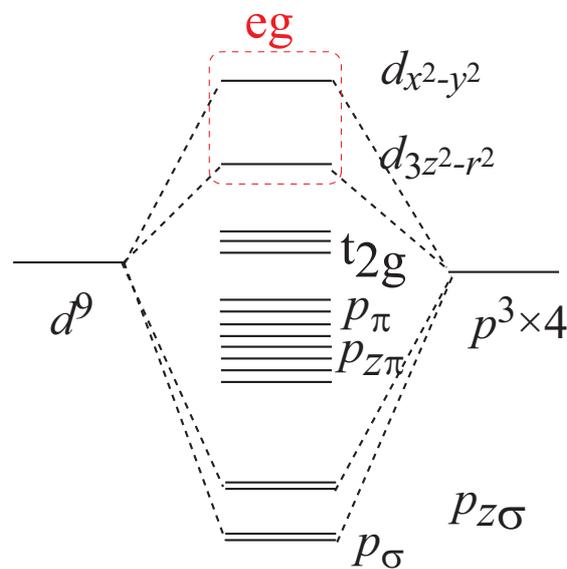


図 2.7 銅酸化物における Cu-d 軌道及び O-p 軌道の準位の分裂の概念図

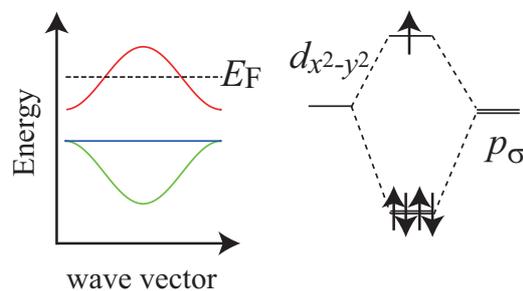


図 2.8 dp 模型において $U_d = U_p = 0$ としたときの電子の波数-エネルギーバンド分散の概念図。左図の 3 本のバンド分散 (実線) は上から順に反結合バンド (赤)、ノンボンドバンド (完全に平坦なバンド分散、青)、結合バンド (緑) である。破線はフェルミ準位を示す。右図は電子配置を示す。

dp 模型のハミルトニアン

銅の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道は空間的な広がりが小さい軌道であり、なおかつ酸化物中では格子間距離がそこそこに大きくなるため、電子の運動の描像は強束縛模型でよく近似される。実際、遠くのサイトへのホッピング積分は近くのサイトへのホッピング積分に比べて十分小さな値になることが第一原理バンド計算や光電子分光実験の結果から示唆されている。

dp 模型のハミルトニアンは

$$H = t_{dp} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + \text{h.c.}) + t_{pp} \sum_{\langle j,j' \rangle \sigma} (p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} + \text{h.c.}) + \Delta\varepsilon \sum_{j\sigma} n_{j\sigma}^p + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで、 t_{dp} は隣接する $d-p$ 軌道間のホッピング積分、 t_{pp} は隣接する p 軌道間のホッピング積分、 d, p は d 及び p 電子の消滅演算子、 n^d, n^p は d 及び p 電子の数演算子、 i, j はサイト番号、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ はスピンの向き、 $\Delta\varepsilon$ は d 軌道の準位 ε_d と p 軌道の準位 ε_p の差 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ 、 U_d 及び U_p はそれぞれ d 及び p 軌道に二つの電子が占有しているときに働く斥力相互作用である (図 2.9)。通常クーロン斥力は長距離力であるが、ここでは電子の運動による遮蔽効果があることを念頭に置いて、最も短距離の力のみを考えるとという近似をしている。第一原理バンド計算による見積もりからは、

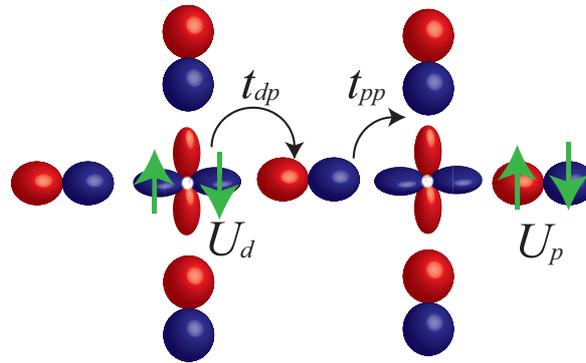
- $t_{dp} = 1 \sim 1.6\text{eV}$
- $t_{pp} = 0.5 \sim 0.7\text{eV}$
- $\Delta\varepsilon = 2 \sim 4\text{eV}$
- $U_d = 7 \sim 10\text{eV}$
- $U_p = 3 \sim 6\text{eV}$

のようになると言われている。この結果は光電子分光実験をクラスター計算でフィットする方法と同程度になる [56]。

モット・ハバード絶縁体と電荷移動型絶縁体

節 2.2.4 で述べた、電子相関効果による絶縁転移を dp 模型の範囲内で理解することを考える。以下、議論を正孔描像で行う。

正孔描像では p 軌道の正孔準位は d 軌道より $\Delta\varepsilon$ だけエネルギーが高いため、平均的には正孔は d 軌道に居ることが多い。母物質中の銅原子は厳密に +2 価だから、仮に全ての正孔が d 軌道に居るとすると、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道の平均のサイト占有率は厳密に半分になる。これを、ハーフフィールド状態と呼ぶ。電気伝導は d 軌道の正孔が p 軌道を介して隣のサイトの d 軌道へ飛び移る摂動過程によって起こる。この時、飛び移ることによって運動エネルギーを得するよりも、正孔が d 軌道に局在することで $\Delta\varepsilon$ 及び U_d を得した方がより

図 2.9 dp 模型の概念図

安定になる場合に系は絶縁体になる。つまり、 $\Delta\varepsilon$ 、 U_d と t_{dp} の大小関係が系の局在性・遍歴性のバランスを決める。ここで金属-絶縁体の閾値を考える。電荷ギャップという物理量を、正孔を一つ追加するときのエネルギーと一つ取り去るときのエネルギー差と定義する。正孔は d 軌道に単独でいると考えられるから、取り去るために必要なエネルギーは 0 である。一方、ハーフフィールド状態に正孔を一つ加える場合は d 軌道または p 軌道に新たに加えることになるが、前者の場合は U_d 、後者の場合は $\Delta\varepsilon$ を損する。ここで両者の大小関係によって、よりエネルギー的損の少ない正孔の加え方が決定される。すなわち、 $U_d > \Delta\varepsilon$ であれば正孔は p 軌道に入るから、電荷ギャップは $\Delta\varepsilon$ になる。このような dp 軌道間準位差 $\Delta\varepsilon$ が電荷ギャップの値を決めている物質を電荷移動型絶縁体と呼ぶ。前節で示した、文献 [56] において実験結果から見積もられた値からすれば、銅酸化物は電荷移動型絶縁体ということになる。一方、 $U_d < \Delta\varepsilon$ であれば正孔は d 軌道に入るから、電荷ギャップは U_d になる。このような絶縁体をモットハバード型絶縁体と呼び、チタン酸化物 TiO 等が該当する。いずれにしても、これらの系における絶縁性は電子相関効果が起源であるため、これらの二つの絶縁体を合わせて、「(広い意味での) モット絶縁体」と呼ぶ場合が多い。第一原理バンド計算では、このような強い電子相関効果を考慮することが難しいため、銅酸化物の母物質において第一原理バンド計算が予言する金属性と実験結果が定性的に矛盾するのである。

dp 模型における超交換相互作用の理解

モット絶縁体に於いては、電荷移動型にしるモット・ハバード型にしる、正孔は主に d 軌道にて局在する。この時、正孔が隣接する酸素の p 軌道に遷移した状態を中間状態とする摂動過程が生じる。この摂動過程は、互いに同じ酸素を挟んで位置する銅原子の d 軌道に存在する二つの正孔同士の間相互作用 J を発生させる。この相互作用 J の値は、図 2.10 で表される 4 次の摂動を計算することで

$$J = 4 \frac{(t_{dp})^4}{(\Delta\varepsilon)^2} \left(\frac{1}{U_d} + \frac{2}{2\Delta\varepsilon + U_p} \right) \quad (2.8)$$

となる。この J は酸素を介した交換相互作用なので、超交換相互作用である。図 2.4 に反強磁性相が存在するのは、この力が原因である。

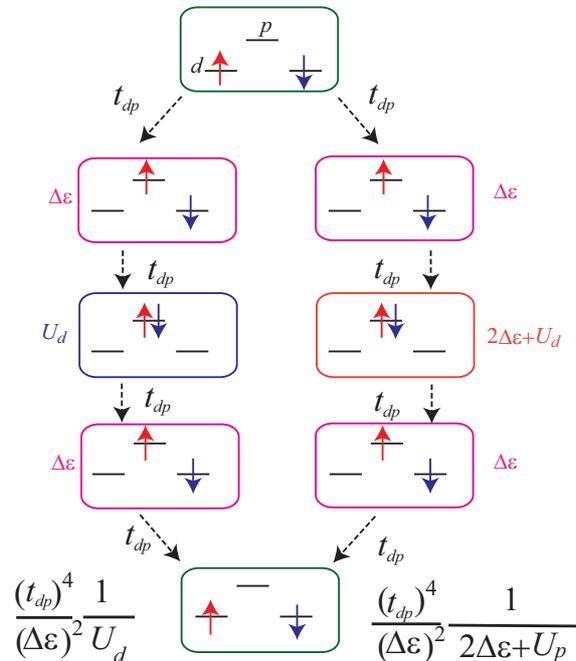


図 2.10 超交換相互作用を発生させる摂動過程。四角い枠の隣にある数式はエネルギー分母。左側（右側）の過程は式 (2.8) の第一項（第二項）に対応する。

2.3.2 単一軌道ハバード模型

物質を理解する上で重要なことは、溢れる情報量のうち本質的に重要な情報のみを抽出することである。その手段として、物性に重要な情報を失わない限りにおいて、できるだけ単純な模型を構築することに成功することで、観測される物理現象に対する直感的な理解を助けることができる。また、前述のように銅酸化物においては電子相関効果が重要であるが、電子相関効果は主に運動する電子同士の間働く電子間相互作用に起因する。計算資源の制約上、電子間相互作用を考慮した模型を構築するためにはできるだけ小さな模型がより便利である。この節では、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道及び p_σ 軌道を考慮した $dp-3$ 軌道模型をより単純な $d_{x^2-y^2}$ 単一軌道模型に焼直することが可能であるかどうかについて述べる。

ツァン-ライスシングレットと正孔ドーピング系におけるキャリア位置

電子相関が強い系においては、第一原理バンド計算で得られる反結合バンドの軌道成分の量をもって、正孔が銅原子または酸素原子のどちらに長い時間いるかを評価できる。計算結果からは、銅酸化物の母物質において、酸素原子に入るものよりも銅原子に入る正孔数の方が多いと予想される。では、現実にはドーピングされた正孔はどちらの軌道

に優先的に入るのだろうか？実験的にはドーパされた正孔の多くは酸素の p 軌道の中に入っていることが示唆されている (図 2.11(a))。この原因として、銅酸化物が母物質が電荷移動型絶縁体であることから分かるように、 U_d が約 10eV と大きいため、正孔が $\text{Cu}-d_{x^2-y^2}$ 軌道内で電子の二重占有を嫌って酸素軌道に入ると考えられる。

このようなメカニズムで、ドーパされたキャリアの多くは p 軌道に存在するが、節 2.3.1 で述べたように、銅の d 軌道と酸素の p 軌道の間では約 1eV の大きなホッピング積分が存在し、二つの軌道は強く混成している。その結果、 d 軌道と p 軌道の間を正孔が互に行き来するという摂動過程が生じる。このとき、パウリの排他律から平行スピンの二重占有は禁止されているため、摂動エネルギーを得するためには d 軌道と p 軌道正孔のスピンは反平行になる。すなわち、 d 軌道正孔と p 軌道正孔がスピン・シングレット状態を形成していると考えられる。これを「ツァン-ライスシングレット」と呼ぶ [57]。

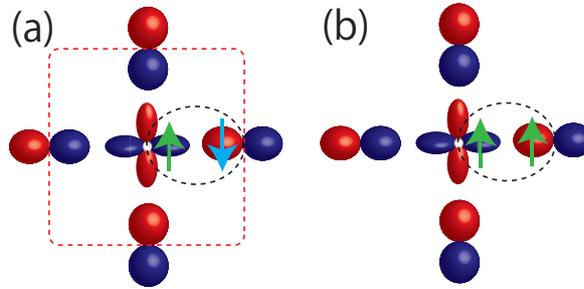


図 2.11 (a) dp 模型における反平行スピンキャリアの位置関係。点線はツァン-ライスシングレット。(b) 平行スピンキャリアの位置関係。点線はツァン-ライストリプレット。

ツァン-ライスシングレットと単一軌道ハバード模型

dp 模型において再現されていたバンドの内、フェルミ面を形成している反結合バンドのみからなる模型を考える。すなわち、 dp 模型のハミルトニアンを単一軌道ハバード模型

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.9)$$

にダウンフォールドすることを考える。ただし、 c は消滅演算子、 U はオンサイトクーロン斥力、 n は電子の数演算子、 σ はスピンの向きを表す。

ダウンフォールドした結果、電子及び正孔の運動はワニエ軌道の間を一定の遷移確率で飛び移るという描像として得られる。ワニエ軌道とはワニエ関数 w_n で記述される軌道であり、 w_n はブロッホ関数 $\psi_{\mathbf{k}}$ の、実空間の各座標に対する重みの総和である。感覚的には、ブロッホ関数を原子の周りに局在した関数になるように変換したもの、と考えて差し支えない。

現在考えているブロッホ関数は、 dp 模型の反結合性バンドに対応するものであるとす

る。そのため、 t_{ij} は「ワニエ軌道間の」ホッピング積分であり、 U は「ワニエ軌道内の」電子間相互作用である。ワニエ関数は具体的には、以下の式で書ける。

$$w_n = \frac{V}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (2.10)$$

ここで、ダウンフォールド前後における正孔の対応関係を考える。図 2.12(a) に描かれている手順から、ツァン-ライスシングレットは単一軌道模型においてはスピンの存在しない空の準位として表現されていることが分かる。すなわち、単一軌道模型とは、ドーパされ p 軌道に入った正孔は必ず d 軌道正孔と反平行になるという条件が課された部分空間をに相当することが分かる。ダウンフォールドによって得たワニエ軌道上の粒子もフェルミ粒子として記述できるから、パウリの排他律から軌道内の平行スピンのによる二重占有は禁止される。そのため、 dp 模型における図 2.12(b) のような状況は単一軌道模型には変換できない。

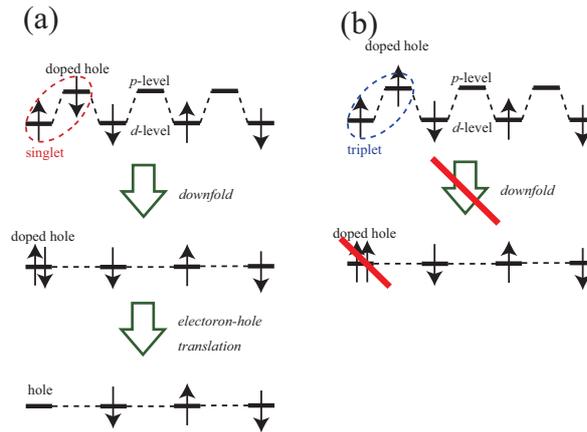


図 2.12 dp 模型における正孔と単一軌道模型における正孔の対応関係。反平行スピンの位置関係。点線はツァン-ライスシングレット

ここで、このダウンフォールディングの過程で図 2.12(b) を無視することの妥当性を議論する。このように、 d 軌道と p 軌道の電子のスピンの平行になっている状況をツァン-ライストリプレットと定義する。 dp 模型における、シングレットとトリプレットのエネルギー差 Δ は、2次摂動を用いて

$$\Delta = 2t_{dp}^2 \left(\frac{1}{\Delta\varepsilon + U_p} + \frac{1}{U_d - \Delta\varepsilon} \right) \quad (2.11)$$

となる。この式は、節 2.3.1 の値 ($U_d = 10, U_p = 6, t_{dp} = 1, \Delta\varepsilon = 4$, 単位は eV) を代入すると 0.73eV となり、約 1eV のオーダーである。すなわち、それ以下の低エネルギーの問題を議論する場合は、この近似でも問題はないと考えられるが、これについては異論もある [58]。

単一軌道模型でのホッピングパラメータ

この節では、前述のダウンフォールディングにはある一定の正当性があるとして、節 2.3.1 で用いられたパラメータが単一軌道には如何に反映されるかを議論する。ハイパートセンらは、節 2.3.1 で表される値と同値のパラメータを持つ dp 模型の有限系を厳密に対角化して、多体系の低エネルギースペクトルを求め、それを単一軌道ハバード模型のホッピング積分をパラメータとして dp 模型のスペクトルに対するフィッティングを行った。その結果、大体

- $t_1 \simeq -0.4\text{eV}$
- $t_2 \simeq 0.07\text{eV}$
- $U \simeq 5\text{eV}$

の程度になるということが分かった [59]。但し t_n は第 n 近接サイトへのホッピング積分である。 dp 模型と単一軌道模型における電子の運動の描像の違いは図 2.13 で表される。単一軌道模型における最近接サイトへの飛び移りの過程は、 dp 模型における酸素を介した 2 次の過程が主な起源である。しかしながら、 $t \sim 0.45\text{eV}$ (単一軌道模型) 及び $t_{dp}^2/\Delta\varepsilon \sim 0.25$ であり、値に差があることから、2 次の摂動から導かれる近似式 $t \simeq t_{dp}^2/\Delta\varepsilon$ が適応できるほど dp 軌道間準位差 $\Delta\varepsilon$ の値は必ずしも大きいというわけではないことが分かる。ここで注意したいのは、銅酸化物は 2 次元性の強い結晶構造を持ち、且つ、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道は 2 次元的に広がる軌道であるため、 z 方向のホッピングはどのサイトに対してもほとんど 0 に近い。また、 $3d$ 軌道は原子に強く束縛された軌道であるため、遠方のサイトへのホッピング積分は小さい。このことから、銅酸化物の運動エネルギー部分は通常、第 3 近接までを考慮した 2 次元正方格子強束縛模型

$$\varepsilon(k_x, k_y) = 2t_1(\cos k_x + \cos k_y) + 4t_2 \cos k_x \cos k_y + 2t_3(\cos 2k_x + \cos 2k_y) \quad (2.12)$$

で大雑把に近似される。

2.3.3 電子ドーピング系における超伝導とキャリア位置の関係

電子ドーピング系においては、キャリアの種類が電子であるために酸素にはキャリアが入らない。なぜならば、系に電子ドーピングしたとしても酸素の p 軌道が元々電子で完全に埋まった軌道であるために、パウリの排他原理に基づき、電子は酸素の軌道に入ることができない。そのため、電子ドーピング銅酸化物では上記のような少々複雑な議論を介することなく、単一軌道ハバード模型に帰着することが可能である。電子ドーピング系の例として、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では 30K 程度の T_c が観測されている [60]。この場合、価数が 4+ である Ce 原子が電子キャリアを供給していると考えられている。この時超伝導ギャップ関数の対称性もまた、正孔ドーピング系と同じ $d_{x^2-y^2}$ 波であり、本質的な部分に於いて正孔ドー

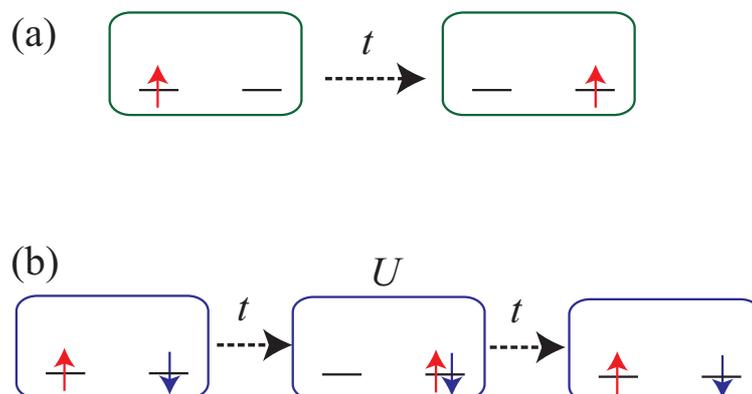


図 2.13 単一軌道ハバード模型における電子の描像。(a) サイト間ホッピングによる電気伝導 (b) 反強磁性的スピン揺らぎを発生させる摂動過程。dp 模型における超交換相互作用に相当する。

プ系との共通点があると推察される。このことが、少なくとも定性的な議論に於いては、正孔ドープ系においても単一軌道模型を用いることを正当化していると考えられる。

2.3.4 ハバード模型におけるモット転移の描像

銅酸化物の絶縁性の起源を改めて単一軌道ハバード模型ではどういう描像で理解できるかを述べる。単一軌道ハバード模型のような、軌道の自由度が 1 の状況では、モット絶縁体への転移が dp 模型の場合に比べ起こりやすくなる。ここで、 U が t に比べ大きい状況を考える。前述のように、銅が +2 価の場合はユニットセルあたりの平均電子数は 1 であり、今考えている模型ではユニットセルあたりの軌道自由度は 1 だから、(厳密な意味での) ハーフフィールド状態になっている。ハーフフィールドの場合、電子が各サイト間を飛び移るためには必ずどこかで電子の同サイト 2 重占有が起こる。そのため、電子が運動するためには U を損することが必要になるが、 $U/t \rightarrow \infty$ ではその損が大きくなるために、キャリアはサイトに局在する方がエネルギー的に安定になる。結果として電子がサイト間を飛び移ることができなくなるため、系は絶縁体になる。

2.3.5 絶縁体相における反強磁性秩序の発達

次に、常磁性-反強磁性転移についても、単一軌道模型の観点から説明する。前述したように、銅酸化物において観測される反強磁性転移の物理的起源は、酸素を介した銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道電子同士の超交換相互作用によるものであるとされている。モット絶縁体に転移している状況では、電子は基本的に最近接サイトへのホッピングのみが許されるが、正孔ドープがされていない場合には必ず二重占有を起こすため、電子間斥力相互作用 U を受けて元に居たサイトへ戻る。この過程を 2 重占有を中間状態とする摂動過程と解釈すると、得することのできる摂動エネルギーは t^2/U となる。この過程を、図 2.13(b) に表

示している。この摂動過程が生じるためには隣接するサイトのスピンの向きが反平行になっていることが条件になる。隣り合ったサイトの電子の向きが平行であれば、パウリの排他律のために隣に電子が飛び移ることはできなくなるため、摂動エネルギー t^2/U を得することはできない。従って、系を安定化させるために反強磁性的スピン相関が発達する。低温に行くにしたがって自由エネルギーに対するスピン結合のエネルギーの割合は増大し、ネール温度 T_N で反強磁性転移する。銅酸化物の場合、この反強磁性転移は金属-絶縁体転移と共にキャリアドーピングによって抑えることができる。有限温度における反強磁性転移が消失するドーピング量と、金属-絶縁体転移が起こるドーピング量はほぼ同じであるが、この原因として、絶縁体であることが反強磁性を安定化していることが考えられる。なぜならば、電子が局在した場合に磁性の長距離秩序がより発生しやすくなるからである。

2.3.6 超交換相互作用と単一軌道模型におけるスピンの揺らぎ

絶縁転移・反強磁性転移が抑えられるほどにキャリアをドーピングすると金属的な大きなフェルミ面が観測されることは節 2.2.4 で既に述べた。この場合には空の軌道という「逃げ道」が多く確保されるため、電子は運動によってエントロピーを得しようとするため多くのキャリアが遍歴的になる。このような遍歴的なキャリアがフェルミ面を発生させていると考えられるが、一方に於いて銅酸化物では U がある程度大きいため、遍歴的ではありながらも電子間相互作用によるポテンシャルエネルギーを損しないために運動する電子の間には強い相関が働いている。つまり電子間相互作用は遍歴的な系においても未だに反強磁性的なスピンの相関を発達させるが、もはや長距離の反強磁性秩序は壊された状況だから、系全体が反強磁性相の近傍で「揺らぐ」ことになる。感覚的には、スピンのスナップショットを撮った時に系全体としてはスピンの向きに秩序は存在しないが、写真を拡大し近距離のミクロな様子を見ると、反強磁性的な秩序ができかけている、というような状況になっている。この証拠は中性子散乱実験において、非弾性散乱ピークとして観測されている [61]。これは、ドーピングされていない母物質においてネール温度以下で鋭いブラッグピークが出ることははっきりと区別される [62]。非弾性散乱ピークとして観測される反強磁性的揺らぎの起源も、これまで述べてきたのと同じ最近接サイトへの摂動過程である。

2.3.7 電子間相互作用とスピンの揺らぎと超伝導

この反強磁性的スピンの揺らぎが超伝導の有効相互作用の起源ではないかという指摘が過去の多くの研究からなされている。斥力相互作用を起源とする超流動については節 2.2.2 で説明したが、よりミクロなメカニズムとしては、 ^3He の持つ強磁性的スピンの揺らぎが超流動発生のために必要な相互作用を媒介しているというモデルが提案されている [63, 64]。固体中の電子が起こす超流動が超伝導であるから、スピンの揺らぎを媒介とした超伝導が存在してもよく、実際重い電子系などに於いてその存在が指摘されてき

た [10, 11]。

ここでは、銅酸化物高温超伝導におけるスピンの揺らぎと超伝導の関係を数式の上で詳しく見ていく。乱雑位相近似と呼ばれる一種の平均場近似によれば [10]、電子間相互作用によるシングレット超伝導の有効相互作用 Γ は

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_m) &= U - \frac{1}{2}U^2\chi_c(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) + \\ &\frac{1}{2}U^2\chi_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) + U^2\chi_s(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (2.13)$$

と書ける [65]。ただし U はオンサイトに電子が来たときに働くクーロン斥力、 χ_s はスピン感受率、 χ_c は電荷の感受率で、 ε_m はフェルミオンの松原周波数 $\varepsilon_m = (2m+1)\pi k_B T$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$) である。それぞれの定義は、線形応答理論によれば

$$\chi_s^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle S_{\mathbf{q}}^+(\tau) S_{-\mathbf{q}}^-(0) \rangle \quad (2.14)$$

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle S_{\mathbf{q}}^z(\tau) S_{-\mathbf{q}}^z(0) \rangle \quad (2.15)$$

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{2N} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle \rho_{\mathbf{q}}(\tau) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.16)$$

であり、常磁性状態であれば系の対称性から

$$\chi_s^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = 2\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) \equiv \chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (2.17)$$

である。ただし ω はボソンの松原周波数 $\varepsilon_m = 2m\pi k_B T$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$) である。ただし $S_{\mathbf{q}}^\pm$ はスピンの昇降演算子、 $S_{\mathbf{q}}^z$ はスピンの z 成分である。単一軌道ハバード模型においては

$$\chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (2.18)$$

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 + U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (2.19)$$

が導かれるから、 $U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \simeq 1$ の近傍ではスピンの感受率による寄与が電荷の感受率に比べ十分大きくなる。遷移金属酸化物のように電子間相互作用 U が大きい場合には $\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)$ がある程度大きければ $U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)$ が大きくなりやすい。銅酸化物の場合には電子のバンド構造が原因で低温での $\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)$ の発達が起こるため、物性を議論する上で主にスピンの感受率が問題になる [66]。

以上の式は、スピンの感受率が大きければ大きいほど超伝導の有効引力の絶対値が大きくなること意味する。この理論のことを「スピン揺らぎの理論」と呼ぶ。スピン揺らぎ理論の仮定に基づけば、銅酸化物高温超伝導では超伝導引力は「スピンの揺らぎ」という一種のボゾン（起源は電子間斥力 U ）がクーパー対の「のり」になっているという描像が得

られる。つまり、スピンの揺らぎが従来型超伝導でのフォノンの代わりをしている。

銅酸化物のフェルミ面と散乱ベクトル \mathbf{q}

既約感受率 χ_0 の表式を見てみると、フェルミ準位近傍の電子のバンド構造がスピン感受率及び超伝導引力にとって重要であることを推察できる。 χ_0 は

$$\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{i\omega_m - [\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})]} \quad (2.20)$$

という形をしているため、フェルミ準位近傍の電子の状態と正孔の状態の間で起こる散乱が χ_0 にとっては支配的になる。例えば $\omega_m = 0$ の場合について両方ともフェルミ準位近傍の状態を使って起こる散乱なら分母が 0 に近づく。このとき、波数 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ と波数 \mathbf{k} の状態を占める準粒子がそれぞれ電子（正孔）及び正孔（電子）であれば、分子の引き算が有限となる。これにより、フェルミ準位近傍の正孔と電子の間に起こる散乱 \mathbf{q} についての $\chi_0(\mathbf{q})$ が発散的に大きくなる。先ほどの χ_s の表式を見る限り、 χ_0 が大きい方が χ_s が大きくなるから、スピン揺らぎが媒介する超伝導引力はフェルミ準位近傍の電子と正孔の間で発生することが分かる。

銅酸化物のフェルミ面は、典型的には図 2.14 の (a) または (b) で表される。(a) 及び (b) の違いは次の節で詳しく説明するが、両者ともにスピン感受率がピークを持つ散乱ベクトルが $(q_x, q_y) = (\pi \pm \delta, \pi \pm \delta)$ になることが知られている。ここで δ は微小量であり、感受率のピークが非整合の位置に出ていることを意味している [61]。図の赤及び青い扇形は、第一近接へのホッピング積分 t_1 が他の全てのホッピング積分よりも大きい場合の 2 次元単一軌道強束縛模型に典型的に現れる、電子のバンド構造が鞍状になっている部分を表す。この鞍状部分をファン・ホーフ特異点 (vHS) という。vHS は $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ にある。vHS 近傍の鞍状領域では電子の状態密度が発散的に大きくなっているため、低エネルギーの物理量に対する寄与が大きい。逆に同じくフェルミ面上であっても $(k_x, k_y) = (\pi/2, \pi/2)$ 近傍の領域等は相対的に物理量に対する寄与が小さい。銅酸化物はこれまで述べてきたように結晶構造と軌道の対称性から 2 次元性、単一軌道性が強い強束縛模型に近似される電子構造を持つが、この状況において銅が 2 価になることでバンドの電子数がほぼハーフフィルドになるという二つ目の条件が出そろふことにより、フェルミ準位近傍にちょうど vHS が来ることになる。これが結果的に vHS 近傍で $(q_x, q_y) = (\pi \pm \delta, \pi \pm \delta)$ の散乱を発生させている。

2.3.8 斥力起源の有効相互作用 V と $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導

電子間の斥力を起源とする有効引力の場合には、ペアを組む正孔と電子の波数の組み合わせには制限が生じると節 2.2.2 で述べた。改めて、銅酸化物型のスピンの揺らぎを考えたときに、 T_c 近傍で線形化されたギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2\varepsilon(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\varepsilon(\mathbf{k}')\right) \quad (2.21)$$

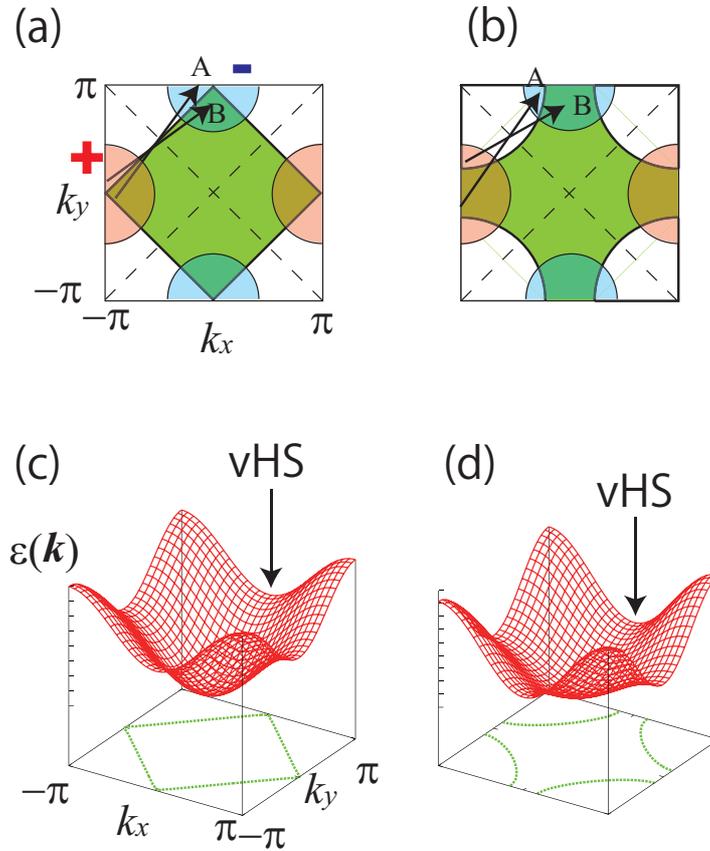


図 2.14 (a)(b) 銅酸化物における典型的な 2 次元表示したフェルミ面。緑の領域は 0K において電子が占有している波数を表し、白の領域は正孔が占有している波数を示している。矢印はスピンの揺らぎを発生させる散乱ベクトルを表す。また、赤及び青い扇形は van Hove 特異点を中心とした鞍状バンドの範囲である。赤と青で色分けされているのはギャップ関数の符号の区別であり、対角の点線はギャップ関数のノードである。(c)(d) それぞれのフェルミ面形状に対応する強束縛模型における電子の波数-バンド分散 $\epsilon(\mathbf{k})$ 。緑の点線は $\epsilon(\mathbf{k}) = 0$ の等高線、すなわち (2 次元系における) フェルミ面。van Hove 特異点がフェルミ準位を基準として深いところにある (d) の方がフェルミ面が湾曲していることが分かる。

を考える。 V の符号は波数 \mathbf{k} および \mathbf{k}' 間の相互作用が引力の場合は負、斥力の場合は正である。例えばフォノン媒介超伝導の様に電子間に引力が生じている場合には波数空間上のどの電子ともペアリングを生じさせることが可能である。しかしながら、電子間斥力を起源とする超伝導ギャップが生じるにはギャップ関数 Δ の符号が波数 \mathbf{k} および \mathbf{k}' 間で反転する必要がある。図 2.14 に於いて、ギャップ関数の正負を鞍状バンド領域の色で区別した。また、ブリルアンゾーン内で電子が埋まっている状態を緑で示し、正孔で埋まっている状態を白で表現する。この図では、ギャップ方程式が成立し、 Δ が有限の値を持つことで超伝導が発現する場合には、緑 \times 赤-白 \times 青 (図の矢印 A) の間または白 \times 赤-緑 \times 青の間 (図の矢印 B) で有効相互作用が働く必要がある。このギャップ関数の符号反転は

ブリルアンゾーンの対角線上でギャップ関数が0になるような「節（ノード）」を結果として生み出す。このようなギャップ対称性は通常、 $d_{x^2-y^2}$ 波対称性と形容される。実験的にも、このようなギャップ関数の存在と矛盾しない結果が多く観測されている（節2.2.2参照）。

2.3.9 フェルミ面のネスティングと磁性、超伝導の関係

vHSの位置と磁性、超伝導の関係

さて、ここで図2.14の(a)及び(b)の違いについて改めて説明する。図2.14(a)のようなフェルミ面は、散乱ベクトル \mathbf{q} だけずらした時によく重なることから、「フェルミ面のネスティングが良い」と形容される。反対に、図2.14(b)のようなフェルミ面はネスティングが悪いと形容される。

この違いをまずスピン感受率のピークの大きさの違いから考える。ネスティングが良い場合は感受率ピークの値が大きい散乱ベクトルのパターンが限られてくる。図で言うと、(a)における矢印Aと矢印Bで表される散乱ベクトルは角度、絶対値共にかなり近い値を取るが、(b)においては散乱ベクトルA、Bはかなり異なる。(a)の場合、始点を異にする多くの散乱ベクトルが同じ \mathbf{q} の値で縮退するので、スピン感受率のピークは急峻かつ絶対値が大きくなる。例えば波数 $(k_x, k_y) = (\pi/2, \pi/2)$ と $(k_x, k_y) = (-\pi/2, -\pi/2)$ という二つの点を結ぶネスティングベクトルが存在し、このネスティングベクトルが発生させる散乱の寄与によっても $(q_x, q_y) = (\pi, \pi)$ における感受率は大きくなる。これは、超伝導ギャップ関数の”腹”部分を始点または終点にしている散乱ではないため、超伝導ギャップの発生には寄与しない。その結果、感受率の $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ における値が大きいことそのものをもって超伝導に有利であるとは必ずしも言えない。

超伝導にとって重要なことは、vHSの位置がフェルミ準位にどれだけ近いかである。式(2.20)においてここでもやはり $\omega_m = 0$ の寄与について考えれば

$$\chi_0(\mathbf{q}, 0) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})} \quad (2.22)$$

であり、フェルミ準位近傍同士の波数について起こる散乱 $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}$ におけるエネルギー分母 $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})$ を Δ_f とする。分母 Δ_f からの寄与はフェルミ準位近傍で起こる散乱のみからなるため、フェルミ準位に限りなく近いエネルギー $\varepsilon(\mathbf{k})$ を持つ波数についてだけ和を取る記号、 $\sum_{\mathbf{k}, \text{FS}}$ を便宜的に定義する。さらにvHSのような、状態密度の高い領域で起こる散乱によるエネルギー分母を Δ_v と定義し、同様にvHSの周りについてだけ和を取る記号を $\sum_{\mathbf{k}, \text{vHS}}$ と定義する。これにより、上式は

$$\chi_0(\mathbf{q}, 0) \simeq \frac{1}{N} \left[\sum_{\mathbf{k}, \text{FS}} \frac{1}{\Delta_f} + \sum_{\mathbf{k}, \text{vHS}} \frac{1}{\Delta_v} \right] \quad (2.23)$$

と近似される。ここでもしvHSがフェルミ準位から十分離れている場合には第二項は無

視できるが、vHS がフェルミ準位からそう遠くない場合には簡単ではない。例えばバンド鞍点にブリルアンゾーン内での広がりがある場合には、 $\sum_{\mathbf{k}, \text{vHS}}$ によってカウントされる \mathbf{k} の数が多くなる。このため $1/\Delta_f > 1/\Delta_v$ ではあるものの、 $\sum_{\mathbf{k}, \text{FS}} < \sum_{\mathbf{k}, \text{vHS}}$ となって第二項は無視できない量に成り得る。物理的には、波数空間において状態密度の高い領域は、十分接近していればそれなりの寄与を持つと理解できる。すなわち、vHS 等がフェルミ準位近くに存在する系においては、フェルミ面の見た目の形状だけでは読み解けない物理現象が発生し得る。特に銅酸化物の場合には図 2.14(a)(b) にもあるように、超伝導ギャップ関数の”腹”の位置が vHS の周りに存在しているため、上式第二項が稼ぎ出したスピンの感受率は全て d 波超伝導に対して有利に働く。第二項は $1/\Delta_v$ に比例するが、その中でも $\Delta_v \simeq \varepsilon_F - \varepsilon_{\text{vHS}}$ という項が基本的には大きな寄与を持つはずである。この寄与に着目すれば、銅酸化物の場合は vHS の位置がフェルミ準位に接近しているほど T_c が高くなることが分かる。

vHS の位置とフェルミ面形状の関係

フェルミ面の見た目のネスティングが良くなっている状況では、vHS がフェルミ準位に近づいていると言える理由について述べる。節 2.3.2 で述べたように、銅酸化物高温超伝導体の模型としてよく用いられる 2 次元正方格子の単一軌道強束縛模型のバンド構造は、第一近接 t_1 及び第二、第三近接 t_2, t_3 ホッピング積分まで考慮する場合に

$$\varepsilon(k_x, k_y) = 2t_1(\cos k_x + \cos k_y) + 4t_2 \cos k_x \cos k_y + 2t_3(\cos 2k_x + \cos 2k_y) \quad (2.24)$$

である。この書き方は $\varepsilon = 0$ がハーフフィルドの時のフェルミ準位とちょうど一致する。一般的な銅酸化物では、第一原理バンド計算の結果からおよそ $t_1 \simeq -0.4\text{eV}$ 、 $t_2, -t_3 \simeq 0.03 - 0.07\text{eV}$ である。強束縛模型に於いて t_2 及び t_3 が厳密に 0 である場合は、ちょうどハーフフィルドの状況で図 2.14(a) と同じフェルミ面が得られる。 $k_x \pm k_y = \pm\pi$ の式で表される波数において、式 (2.24) の右辺第一項は打ち消し合い 0 となるから、 t_2, t_3 が 0 であるならば、フェルミ面は $k_x \pm k_y = \pm\pi$ という式で表現される図形になる。しかしながら、 t_2 及び t_3 を含めた場合には $\varepsilon = -4t_2 + 4t_3$ となるため、 t_2 及び t_3 の絶対値が大きいほど vHS がフェルミ準位を基準としたときに沈んでいく。vHS が深い位置に沈んでいくと、図 2.14(c)(d) における $k_y = \pi$ 面で電子のバンドとフェルミ準位が交差する点が $(k_x, k_y) = (0, \pi)$ から $(k_x, k_y) = (\pm\pi, \pi)$ に向かって t_2, t_3 の絶対値の増大に伴いシフトする。電子数が一定であるためフェルミ面が囲む体積は保存するから、 $t_2 = t_3 = 0$ で $(k_x, k_y) = (\pi/2, \pi/2)$ にあったフェルミ面の欠片が t_2, t_3 の絶対値の増大に伴いどんどん $(k_x, k_y) = (0, 0)$ にずれていき、フェルミ面は湾曲する。

以上、銅酸化物高温超伝導にとってフェルミ面の湾曲度合、及び t_2, t_3 の値が超伝導 T_c の物質依存性に直結する重要な要素である理論的理由を述べた。

2.4 問題提起：フェルミ面の形状と超伝導転移温度の間の関係

2.4.1 単一軌道ハバード模型による計算結果と実験事実の対応関係

前章で述べたように、銅酸化物については単一軌道ハバード模型を数値的に解くことによる T_c の物質依存性の議論がこれまで多くなされてきた。節 2.3.9 で述べたように、銅酸化物のフェルミ面の湾曲度合いは vHS の深さで決まるが、vHS の深さは $\epsilon^{\text{vHS}} = -4t_2 + 4t_3$ であることから、湾曲の度合い r は、バンド幅を決めているパラメータ t_1 を用いて

$$r = \frac{|t_2| + |t_3|}{|t_1|} \quad (2.25)$$

で表されることが分かる。通常、銅酸化物の湾曲の度合いはこの r 、または第二近接だけを考えた場合の $r' = t_2/t_1$ などを指標として扱う。この指標 r を変化させながら、揺らぎ交換近似 (FLEX 近似) [67] と呼ばれる手法を用いて多体効果を計算し T_c を評価した場合の結果を図 2.15 に示す。計算条件としては、 $t_1 = 1\text{eV}$ 、 $t_2 = -t_3$ 、温度 $T/t = 0.03$ 、オンサイトクーロン斥力 $U/t = 6$ 、電子数は (1 をハーフフィロドとして) $n = 0.85$ とした。この値は銅酸化物における T_c に対する最適ドーブ量に相当する。縦軸の λ の意味は後に詳しく述べるが、ここでは超伝導 T_c の定性的指標として扱う。図 2.15 を見れば分かるように、フェルミ面の湾曲度合いが大きくなって行くほど T_c は低下する [23]。この理由は、節 2.3.9 で行った議論を思い出せば理解できる。すなわち、フェルミ面の湾曲度合いが大きいときは vHS がフェルミ準位基準で深い位置にあるため、フェルミ準位近傍の状態密度が低下している。これによってスピンの揺らぎが弱められ、有効相互作用の強さが低下し、 T_c が低下する。FLEX 近似よりも強相関効果を正確に考慮できると考えられている動的クラスター近似 (DCA) の結果もハバード模型 [68, 69] 及び dp 模型 [70] に於いて同様の傾向を持つ。

しかしながら、このような数値計算から得られる傾向は実験結果と矛盾することが過去の研究から知られていた。パバリーニらは、先ほど述べた $r' = t_2/t_1$ という指標を用いて、ほとんど全ての銅酸化物の T_c の物質依存性を整理できることを示した [22]。その分析によれば、フェルミ面の湾曲度合いが大きい (ネスティングの悪い) 銅酸化物の方が一般に T_c が高いことになる。それ以前からも、一層系に限定した話でも、 La_2CuO_4 (以下、La 系) は四角い (ネスティングの良い) フェルミ面を持つ典型的な物質であるが、これが約 40K の T_c を持つのに対し、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (以下、Hg 系) は丸い (ネスティングの悪い) フェルミ面を持ち且つ、約 90K の T_c を持つことが知られてきた。この理論と実験の間にある”矛盾”を解決している理論として、例えば [71] やハバード模型における $U/t \rightarrow \infty$ での有効ハミルトニアンである $t-J$ 模型を用いた研究 [72, 73] 等が存在する。 $t-J$ 模

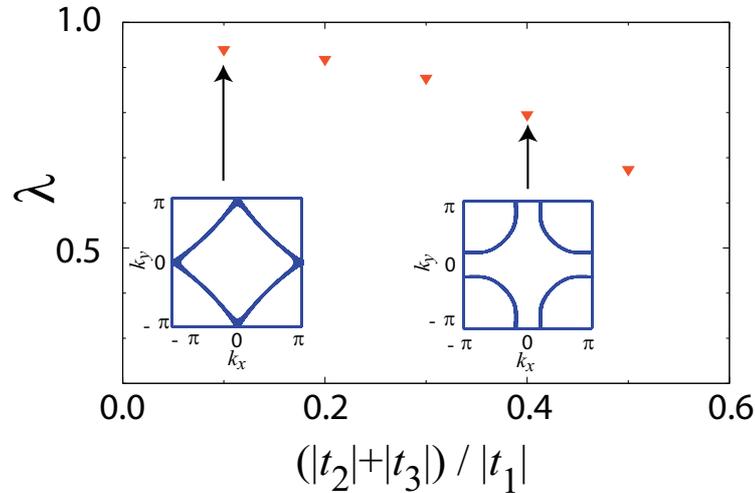


図 2.15 FLEX 近似によって計算した単一軌道ハバード模型におけるフェルミ面の湾曲度合いと T_c の関係。縦軸はエリアシュベルグ方程式の固有値 λ であり、 T_c の定性的指標。

型では電子の二重占有が禁止されるため、母物質の時のように $d_{x^2-y^2}$ 軌道のサイト数と電子数が厳密に一致するときはハイゼンベルク模型に帰着する。しかしながら、第一原理バンド計算から推測されるクーロン相互作用の値は単一軌道ハバード模型で言う $U \sim 3 - 5\text{eV}$ 程度であり、ホッピング積分 $t \sim 0.4\text{eV}$ に対しても十分大きいとは思えない。そのため、ハバード”型”模型でこの問題を理解することは、これらの強相関極限等の理論を用いた理解とは別の意味を持つ。このハバード型模型による理論計算と実験の間に存在する矛盾は、銅酸化物高温超伝導体の研究における長年の重大な謎として残っていた。

2.4.2 フェルミ面の形状の物質依存性

矛盾を解決する手がかりを探すために、まず始めに、フェルミ面の形状が物質依存性を持つ理由を理解することから研究はスタートした。図 2.16 に第一原理バンド計算の結果を示す。図は波数-エネルギー分散を示している。ここで、横軸はブリルアンゾーンの各点を意味するが、名称の付け方は結晶学的定義に基づく。図 2.6 にその位置を記す。

これによれば、La 系及び Hg 系のバンド形状は、主に $\mathbf{k} = (\pm\pi, 0, 0)(0, \pm\pi, 0)$ (La 系では N、Hg 系では X) で大きく異なる。すなわち、La 系は vHS がフェルミ準位近傍まで接近しているのに対し、Hg 系はフェルミ準位より大分離れている。また、La 系においては vHS 周りで $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道 (以下、 d_{z^2} 軌道と略す) 成分が強く混成していることが分かる一方、Hg 系は vHS 周りをほぼ $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分のみが占めている。アンデルセンらは過去に、 d_{z^2} 軌道成分量のフェルミ準位近傍のバンド構造の割合がフェルミ面形状を決定していることを示した [74]。また、江藤らはこの d_{z^2} 軌道がフェルミ面

の形状だけでなく超伝導にも強い影響を与える可能性を早い段階で指摘している [75]。他にも、 d_{z^2} 軌道及びそれと結合する頂点酸素の p_z 軌道の効果を調べた研究がなされている [17, 76–85]。この d_{z^2} 軌道の効果は、通常考えられる 2 次元ハバード模型に於いては、 t_2 及び t_3 の値を小さくすることで、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に「有効的に」取り込まれているという扱いになっている。しかしながら、バンド構造を見て分かるように、とりわけ La 系に於いては軌道の混成度合が大きく、単一軌道模型に d_{z^2} 軌道の効果が有効的に取り込めるかどうかは非自明であると考えた。そのため、この d_{z^2} 軌道の効果に着目し、研究を行うことにした。

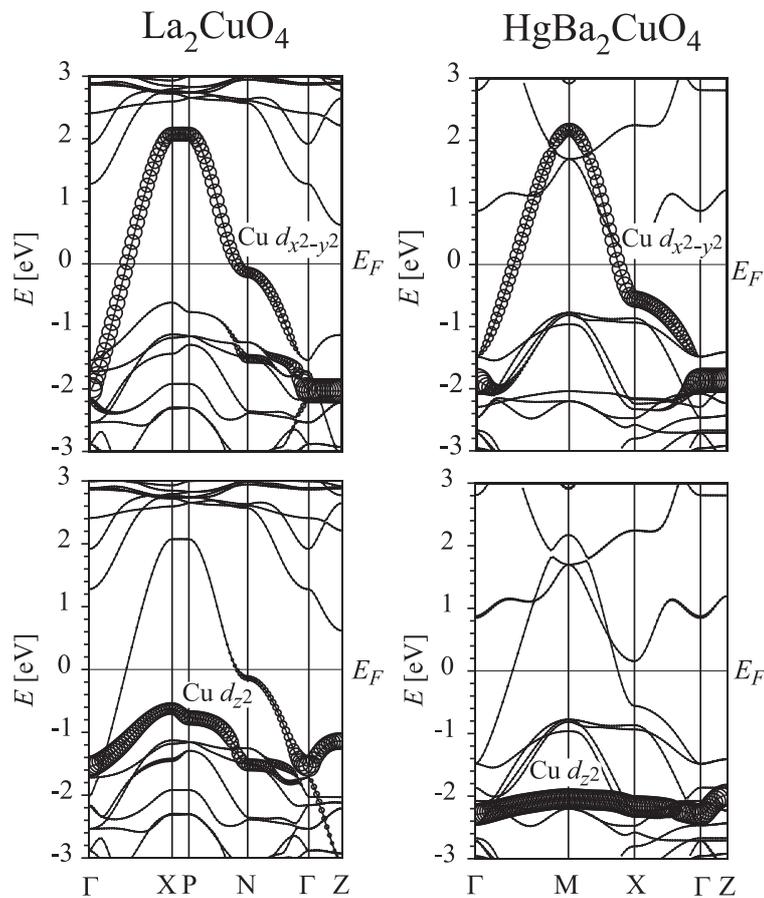


図 2.16 一層系の La 系 (左) 及び Hg 系 (右) における第一原理バンド計算の結果。丸の大きさは軌道成分の量を示す。上の 2 枚のパネルが銅原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道、下の 2 枚のパネルが銅原子 d_{z^2} 軌道の成分を表す。

第3章

有効模型の導出と多体効果

3.1 第一原理バンド計算に基づく有効模型の導出

結晶は、原子や分子が並進対称性を持って周期的に配置し結合したものから成る。固体結晶中の電子は周期的に配置した原子や分子からのポテンシャルを受けるため、電子状態は波数 \mathbf{k} で指定される。そのような状況下では、固体の電氣的性質は電子の波数 - エネルギー分散 $\varepsilon(\mathbf{k})$ に含まれる情報が重要になる。銅酸化物もまた結晶の一種であり、その電子状態を調べることは銅酸化物高温超伝導の発生メカニズムや、物質依存性を議論する上で有意義である。固体の電子のバンド構造は第一原理バンド計算を用いることで計算することが可能である。本研究では、Quantum-ESPRESSO package [86] 及び wien2k package [87, 88] を用いて、第一原理バンド計算を行った。以下の節では、第一原理バンド計算の方法論と、その運用方法について記述する。また、第一原理バンド計算の原理を書くにあたって参考文献として [89–91] を参照した。

3.2 第一原理バンド計算

原理的に考えれば、系の性質は系の構成要素のみから決定されるはずである。すなわち、系を構成する全ての原子と電子の運動を記述するハミルトニアンについて、シュレディンガー方程式が解ければ、電子のバンド構造が得られるはずである。固体中の電子に働くポテンシャルの中で最も主要な項は、原子及び電子から受けるクーロン相互作用である。第一原理バンド計算においては、電子の運動エネルギーに加え、これらの相互作用を考慮したハミルトニアンを仮定する。このようなハミルトニアンで記述される問題を解き、固体についての電子のバンド分散を得ることを第一原理バンド計算と呼ぶ。第一原理バンド計算の入力パラメータは、結晶中の原子の位置とその陽子の数 (原子の種別)、及び系全体の電子数のみである。そこからシュレディンガー方程式を解くことで、原子「たち」が最終的に構成する静電ポテンシャルを計算し、多体電子の波動関数を求める。この方法論の強みとして、非経験的に電子のバンド構造を決定できるという点が挙げられる。

原理的には、このハミルトン行列を対角化することが可能であれば、厳密に固体の電子

状態を求めることができる。しかしながら、巨視的な結晶は所謂クラスターなどのように10や100のような有限個数の構成要素しか持たないわけでは全くなく、構成要素はアボガドロ数のオーダーであり、むしろ無限個数であると捉えたほうがイメージとしては正しい。従って、固体中の多体の波動関数を厳密に取り扱うのは極めて特殊な系を仮定した場合を除けば不可能である。取り扱う問題によっては固体を小さなクラスターの系で代用することもしばし行われ、成功を収める場合もあるが、そのような手法で巨視的な物理量を評価しようとする、一般に運動エネルギーの項がおかしくなるなど種々の不具合があることが知られているため、一般的な物質について一つの方法で議論することはできない。よって現実的には何らかの近似手法を用いて、多体電子の波動関数を求めることになる。そのために、第一原理バンド計算は密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) という理論に基づき、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) を適応することで多体系の問題を一体で運動する電子問題に帰着し、波動関数を求める。方法論の詳細については続く節に譲るが、密度汎関数理論の最大のメリットとして、電子の位置を変数とする波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$ の代わりに、電子密度 $n(\mathbf{r})$ を変数とする汎関数を求める、という問題に置き換えることが出来る。これにより、本来 N 電子系であれば N 個の変数を用いた計算を行わなくてはならなかったものが、電子密度は3次元空間では3個の変数 (例えば、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$) での計算を行えばよいことになり、計算上のコストが軽くなった。この密度汎関数理論による問題の置き換えは元の問題に対して厳密に対応する。一方、局所密度近似は現在第一原理バンド計算によって電子状態を計算する場合に広く用いられているが、局所密度近似を用いて計算を行う場合、電子相関が強く働く系 (強相関電子系) においては計算結果が実験と定性的に一致しない場合があることが知られている。強相関電子系には本研究で対象とする銅酸化物も含まれる。本研究ではその解決策の一例として、第一原理バンド計算の結果に電子間相互作用の項を「後から」追加して計算することで多体効果をできるだけ厳密に取り込む、というアプローチを行うが、その詳細については後の節にて議論する。

3.2.1 結晶のハミルトニアンとボルン・オッペンハイマー近似

結晶のハミルトニアンは、 T は運動エネルギー、 V をポテンシャルエネルギーとすると

$$H = T_{\text{el}} + T_{\text{ion}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-ion}} + V_{\text{ion-ion}} \quad (3.1)$$

となる。ただし添え字 ion は原子、添え字 el は電子のものであることを表す。例えば $V_{\text{el-ion}}$ は電子格子相互作用を意味する。第一原理バンド計算の哲学として、非経験論的に、すなわち実験観測から得られる結果を入力パラメータとして用いずに結論を導くことを目的とするため、具体的な表式としては、運動エネルギーは特にバイアスなく自由電子または自由原子の項と同様の形式

$$T_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{el}}} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.2)$$

$$T_{\text{ion}} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\text{ion}}} \sum_I \nabla_I^2 \quad (3.3)$$

となり、またポテンシャルエネルギーも単純なクーロンポテンシャルで書かれ

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.4)$$

$$V_{\text{el-ion}} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.5)$$

$$V_{\text{ion-ion}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.6)$$

となる。ここで e は電気素量であり、 Z_I は I 番目の原子が持つ正電荷の大きさである。また、分かりやすくするために、電子の添え字は小文字で、原子の添え字は大文字で表している。

電子の運動エネルギーと原子の運動エネルギーが同一のハミルトニアンに含まれており、またそれらがクーロンポテンシャルによって相互作用するため、このハミルトニアンに基づいて問題を解く過程で電子と原子の間の運動の相関を真面目に議論しなければならないことに気づく。この事実は、例えばコンピュータなどを用いて上記ハミルトニアンを仮定したシュレディンガー方程式を数値的に解く場合の計算資源上の大きな問題になるだけでなく、いたずらに問題を複雑化させ、物理的理解を得る上での障害にもなる。そのため、良く用いられる近似として、 $m_{\text{el}}/M_{\text{ion}}$ が限りなく小さいと仮定して、原子の運動を無視する。(比としてはおよそ数千分の一から数万分の一である。但し、この近似が成り立たない場合も存在する)。これをボルン-オッペンハイマー近似と呼ぶ [92]。原子の運動を無視するとは、各原子が結晶の重心に対して静止していると仮定することである。そのような近似が適用できる場合、ハミルトニアンは

$$H = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{el-ion}} \quad (3.7)$$

となり、単純化が可能になる。また、 $V_{\text{el-ion}}$ は純粋な電子系から見れば固定された外場 V_{ext} と見なすことができるから、上式を

$$H = T + V_{\text{int}} + V_{\text{ext}} \quad (3.8)$$

と書き直す。但し、ここで V_{int} は電子間相互作用 $V_{\text{el-el}}$ である。各項は、ハートリー原子単位

$$\hbar = m_{\text{el}} = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1, \quad (3.9)$$

を採用すれば、

$$T_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.10)$$

$$V_{\text{el-ion}} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.11)$$

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.12)$$

$$(3.13)$$

となる。

3.2.2 密度汎関数

上記の議論によりハミルトニアン的大幅な簡略化に成功した。先述したように、計算コストを軽減することでコンピュータを用いた計算の実践を可能にするために、密度汎関数理論を用いる。密度汎関数理論の起源は、トーマスとフェルミが1927年に提案した、量子系の密度汎関数にまでさかのぼる。トーマス-フェルミの密度汎関数は、多体電子系を記述するための模型として当初は導出された。その模型とは、無限の高さを持つ三次元井戸型ポテンシャル内の電子系に対するものあり、そのため状態密度 g が

$$g(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

で表されるから、これを用いて電子の運動エネルギーは

$$E = 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

となる。但しここで f はフェルミ分布関数であり、 n は電子密度であり、 $C_F = 3/10 \times (3\pi^2)^{2/3}$ である。この式から、 E は密度の汎関数になっていることが分かる。また、電子-電子相互作用や電子-格子相互作用も電子密度で表現することができ、結局エネルギーは密度の汎関数

$$E_{\text{TF}}[n] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

となる。これがトーマス-フェルミモデルにおけるエネルギー汎関数である。但し v は格子からのポテンシャルを略記したものである。第二項が電子-電子相互作用、第三項が電

子-格子相互作用の項である。また、この表式に加え、電子間相互作用の項のうち非古典的な部分、すなわち電子についての交換と相関についての項が存在するが、それらをディラックが 1930 年にこのモデルに加え、上記理論を拡張した。非古典的な部分を含むエネルギー汎関数については議論しないが、ここではまずエネルギーが電子密度の汎関数として表記できるということそのものを示すことを目的とした。

ホーヘンベルグ、コーンの定理

再び式 (3.8) に戻り、これを密度汎関数論に基づいて解くことを考える。ホーヘンベルグ、コーンらは 1964 年に、現在の密度汎関数論について、最も基礎的な定理を示した。彼らが提唱した二つの定理を示す。

多体波動関数 Ψ は、縮退がない場合に

- (1) 基底状態の電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ は、定数部分を除き、一意の外部ポテンシャル V_{ext} を決定する (図 3.1 に概念図を示した)。
- (2) 外部ポテンシャル V_{ext} がどんな関数であったとしても、密度汎関数 $\bar{n}(\mathbf{r})$ を変数とするエネルギー汎関数 $E[\bar{n}]$ を一意に定義することが可能である。従って、系の基底状態のエネルギー E_0 は、既に一意に決定しているエネルギー汎関数について

$$E_0 \leq E[\bar{n}] \quad (3.17)$$

となる。すなわち、エネルギー汎関数の極小値が厳密に基底状態のエネルギーに一致し、 $E[\bar{n}]$ の極小値を与える電子密度が基底状態の電子密度 n_0 に等しい。

定理 (1) の証明

背理法による証明を行う。二つの異なる外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ と $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ が同一の基底状態の電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ を与えると仮定する。 V_{ext} が異なるから、これらが与えるハミルトニアンはそれぞれ $H^{(1)}$ 、 $H^{(2)}$ となる。故に、シュレディンガー方程式を解いた結果得られる波動関数も $\Psi^{(1)}$ 、 $\Psi^{(2)}$ となり、両者は異なる。ここで、 $\Psi^{(2)}$ は $H^{(1)}$ の基底状態ではないから、

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.18)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる。ただし上式の最後の等号では、 H に含まれる項の V_{ext} 以外の部分については、 V_{ext} の値に依らず一定であることを用いた。なぜならば、 $H^{(1)}$ 、 $H^{(2)}$ は同じ基底状態の密度 $n_0(\mathbf{r})$ を与え、且つ、 V_{ext} 以外の部分が密度の汎関数で記述できるからである。この

事実の物理的背景としては、結晶固体中の電子の多体問題において唯一物質依存性が存在するのが原子位置のみであり、従ってこれは純粋な電子系にとっては外場であると考えられる。その結果ハミルトニアンとしては純粋な電子系の部分、すなわち V_{ext} の項を除く部分であるが、これらは一定になる。従って、式 (3.18) に (3.19) を代入することで

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int \left[V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

を得る。ここで、(1) と (2) を入れ替えた仮定も原理上可能でその結果

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int \left[V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

となる。これら二つの式を辺々足し合わせると

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (3.22)$$

となり、矛盾が生じる。故に、基底状態の密度が異なった二つ以上の外部ポテンシャル V_{ext} を許容するということはない。すなわち、基底状態の電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ が決まれば、外部ポテンシャル V_{ext} が一意に決まる。(証明終わり)

定理 (2) の証明

まず、任意の V_{ext} に対してエネルギー汎関数 $E[n]$ を一意に定義することが可能であるということを示す。ボルン・オッペンハイマー近似の範囲においては、ハミルトニアンは式 (3.8) で表されるが、その期待値は密度汎関数で表され、

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= F_{\text{HK}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.23)$$

というように汎関数 F_{HK} を定義すると、これは相互作用する電子系の内部エネルギーと呼べるものである。よって、 V_{ext} に依存しない、普遍的な密度汎関数でなくてはならない。従って、 V_{ext} が決まればエネルギー汎関数 $E_{\text{HK}}[n]$ が一意に定義される。

次に、基底状態の電子密度 n_0 がエネルギー汎関数にとって最小値を与えることを証明する。まず、問題とする V_{ext} を一意に定める。これにより原理的には、シュレディンガー方程式を解いた場合に得られる基底状態の電子密度 n_0 が一意に定まる。その電子密度を与える多体波動関数を Ψ としよう。 V_{ext} を定めることで一意に定まるハミルトニアンを H とし、その期待値を E_0 とすれば、これは基底状態のエネルギーであり、定義上、

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.24)$$

となる。ここで、 Ψ とは異なる任意の多体波動関数 $\bar{\Psi} (\neq \Psi)$ を定義すると、これは n_0 とは異なる電子密度 \bar{n} を与える。先ほどの議論から、「ある特定の V_{ext} に対して、エネルギー汎関数 $E[n]$ は一意に定義されて」いることが分かっているから、多体波動関数 $\bar{\Psi}$ から得られるエネルギー汎関数は Ψ のものと同じ $E[n]$ に対して、 \bar{n} を代入したものになる。故に、 Ψ が固有関数となるハミルトニアン H を用いて

$$E[\bar{n}] = \langle \bar{\Psi} | H | \bar{\Psi} \rangle \quad (3.25)$$

となる。 $\bar{\Psi}$ は固有状態ではないから、

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \bar{\Psi} | H | \bar{\Psi} \rangle \quad (3.26)$$

となる。式 (3.24) と式 (3.25) を式 (3.26) に代入することで $E[\bar{n}] > E_0$ が示される。式 (3.24) から得られる等号と合わせて、 $E[\bar{n}] \geq E_0$ が示された。(証明終わり)

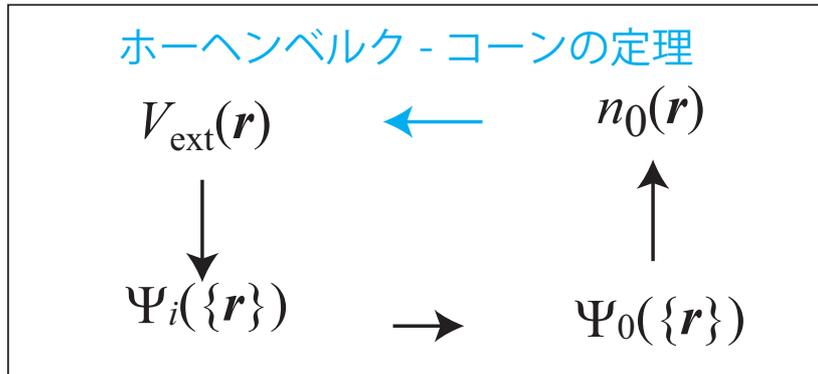


図 3.1 ホーエンベルク-コーンの定理の概念図。 V_{ext} は基底状態 $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ を含むすべての状態 $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ を決める。水色矢印で示した、ホーエンベルク-コーンの定理によって回路が完成する。

コーン-シャム理論と補助系

これまでの議論から、基底状態の全ての物理量は、その電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ が分かりさえすれば、求めることができると分かった。また、その電子密度を求めるためにはエネルギー汎関数

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= F_{\text{HK}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.27)$$

の変分問題を、考えたい N 電子系において

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

という制限の下、解けばよいことも分かる。しかしながら、このエネルギー汎関数における変分問題を実際に解くのは容易ではない。そのため、前述の二つの定理の実践上の価値は長らく不明であったが、1965年にコーン-シャムが電子密度を求めるための、具体的な指針を示したことによってその状況は一変した。コーン-シャムらは相互作用する多体系の問題を、有効ポテンシャルを受けて運動する独立粒子系の問題に置き換えるという哲学で指針を立てた。この問題の置き換えは近似的ではあるが精度は高く、後にこの方法を用いることで多くの実験結果を再現できることが分かり、現在では固体の電子構造を求める上で最も広く使われている方法の一つになった。

コーン-シャムの補助系は以下の二つの仮定に基づく。

1. 厳密な基底状態の密度 n_{HK} と相互作用のない粒子でできた補助系の基底状態の密度 n_{KS} は一対一に対応する (図 3.2 に概念図を示す)。
2. 補助系のハミルトニアンは運動エネルギー演算子と有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を持つように選ぶ。

重要なことは、補助系においてもホーヘンベルク-コーンの定理が適用できるということである。また、実際の計算は全て、補助的な独立粒子系について行われる。つまり、補助系のハミルトニアン H_{KS} をハートリー単位系で

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

とする。この表式を取ることによって、解くべき問題は相互作用する多体系というものから、有効ポテンシャルを受けて運動する一体系に置き換わった。 $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ の適切な表式は以下の汎関数を用いた議論によって求めていく。また、本博士論文ではスピン分極を考慮した第一原理バンド計算は行わないため、今回の導出にあたりスピン自由度は無視する。このハミルトニアンに従う N 個の独立粒子系について、基底状態は式 (3.29) のハミルトニアンから得られる最低固有値 ε を持つ N 個のコーン-シャム軌道 $\psi_i(\mathbf{r})$ の各々に一個の電子を入れた状況になる。よって補助系の電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.30)$$

で与えられる。

交換相関汎関数

コーンシャムハミルトニアンから、補助系の独立粒子の運動エネルギー項の期待値は

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.31)$$

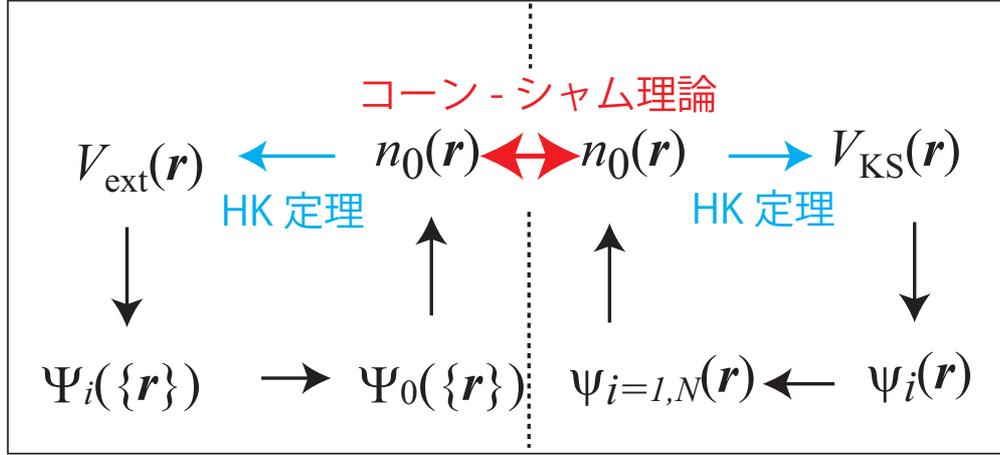


図 3.2 コーン-シャム理論の概念図。HK 定理とはホーヘンベルク-コーンの定理を意味する。

となる。ここで、式 (3.27) の汎関数 F_{HK} を、 T_s を使って上手く書き換えてやると、

$$\begin{aligned}
 F_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] \\
 &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + (T_s[n] - T_s[n]) + (E_{\text{Hartree}}[n] - E_{\text{Hartree}}[n]) \\
 &= T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + F_{\text{HK}}[n] - (T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n]) \\
 &= T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n]
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

となる。但し $E_{\text{Hartree}}[n]$ はハートリーエネルギー汎関数

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{3.33}$$

であり、ハミルトニアンハートリー項に対応する。また、 $E_{\text{xc}}[n]$ は交換相関エネルギーの汎関数である。この交換相関エネルギーが、独立粒子系に問題を置き換えた場合に有効的に考慮されるべき電子相関の効果を表している。

変分原理に基づくコーン-シャム有効ポテンシャルの導出

コーン-シャムの補助系の基底状態に対する解を求めることは密度 n に対するエネルギーの最小値問題と見なすことができる。まず、補助系に行く前に元の多体系を考える。

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{3.34}$$

の条件のもとで

$$E_{\text{HK}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{3.35}$$

の変分方程式は

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E_{\text{HK}}[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (3.36)$$

となる。ここで、 μ はラグランジュの未定係数である。先ほど議論した F_{HK} の表式

$$F_{\text{HK}}[n] = T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (3.37)$$

を用いて、式 (3.36) は

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (3.38)$$

となる。第三項は式 (3.33) から計算することができて、

$$\frac{\delta E_{\text{Hartree}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.39)$$

となる。ここで、 $\delta T_s / \delta n(\mathbf{r})$ をコーン-シャムハミルトニアンから求める。コーン-シャムハミルトニアンは

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

だから、シュレディンガー型方程式で書けば

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (3.41)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 |\psi_i\rangle = [\varepsilon_i - V_{\text{KS}}(\mathbf{r})] |\psi_i\rangle \quad (3.42)$$

となる。これを用いれば、補助系における N 電子の運動エネルギー $T_s[n]$ は、

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.43)$$

となる。但し式 (3.30) を用いた。ここで、 $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ はポテンシャルの演算子であるから微分演算子を含まないとした。後は、この式の汎関数微分を行えばよい。

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta n(\mathbf{r})} - \int \frac{\delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

ここで、式 (3.44) の第一項と第二項が打ち消し合って消えることを示す。式 (3.41) において、

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &\rightarrow n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \\ V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) &\rightarrow V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \\ \psi_i(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \psi_i(\mathbf{r}) \\ \varepsilon_i &\rightarrow \varepsilon_i + \delta \varepsilon_i \end{aligned}$$

を考え、一次の変化だけを残すと

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \delta \psi_i(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \delta \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

だから、左から ψ_i^* をかけて空間積分をすると

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \int \psi_i(\mathbf{r})^* \delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ = \varepsilon_i \int \psi_i(\mathbf{r})^* \delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \delta \varepsilon_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.46)$$

故に

$$\int \delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \delta \varepsilon_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

となり、これを両辺 $i = 1$ から $i = N$ までの和を取れば

$$\int \delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \delta \varepsilon_i \quad (3.48)$$

これを式 (3.44) に代入して、結局

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = -V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.49)$$

が示される。これを式 (3.38) に代入し、 V_{KS} を得る。

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \quad (3.50)$$

となる。

式 (3.50) を式 (3.41) に代入して

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] |\psi_i\rangle = (\varepsilon_i + \mu) |\psi_i\rangle. \quad (3.51)$$

ここで、新たな演算子及び固有値

$$V_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.52)$$

$$V_{\text{xc}}[n] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.53)$$

$$\varepsilon_i + \mu = \varepsilon' \quad (3.54)$$

を導入すれば、方程式は

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{\text{xc}}[n] \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon' |\psi_i\rangle \quad (3.55)$$

となる。この式と以下の式

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.56)$$

をセルフコンシステントに解くことで、 ψ_i を求め、 $n(\mathbf{r})$ を求める。

その過程を図 3.3 に示す。方法としては、まず試行密度関数 $n_I(\mathbf{r})$ を定義し、その初期値 $n_1(\mathbf{r})$ を適当に決める。その初期値を使い、有効ポテンシャルを式 (3.50) から求める。求めた有効ポテンシャルを方程式 (3.55) に代入し、波動関数 ψ_i を求め、式 (3.30) から電子密度 $n(\mathbf{r})$ を求める。得られた密度が元の密度 $n_I(\mathbf{r})$ と数値誤差の範囲で一致していなければ、電子密度を以下の式

$$n_{I+1}(\mathbf{r}) = (1 - \alpha)n_I(\mathbf{r}) + \alpha n(\mathbf{r}) \quad (3.57)$$

によって、更新する。この α をミキシングファクターと呼ぶ。 $n_I(\mathbf{r})$ と $n(\mathbf{r})$ が数値誤差の範囲で一致していれば、セルフコンシステント計算を終了し各種物理量を求める。

局所密度近似

セルフコンシステントにコーン-シャム方程式を解くことで各種物理量が得られることがよくわかった。現状、電子の運動エネルギー、及びハートリー項は表式が厳密に分かっている。しかしながら、 E_{xc} についてはその表式はわかっていない。この E_{xc} の一般表式が分かれば、全ての系のエネルギーが厳密に計算できることになるが、残念ながら一般的な表式は知られていない。そのため、この部分に対して、何らかの近似を施すことが必要

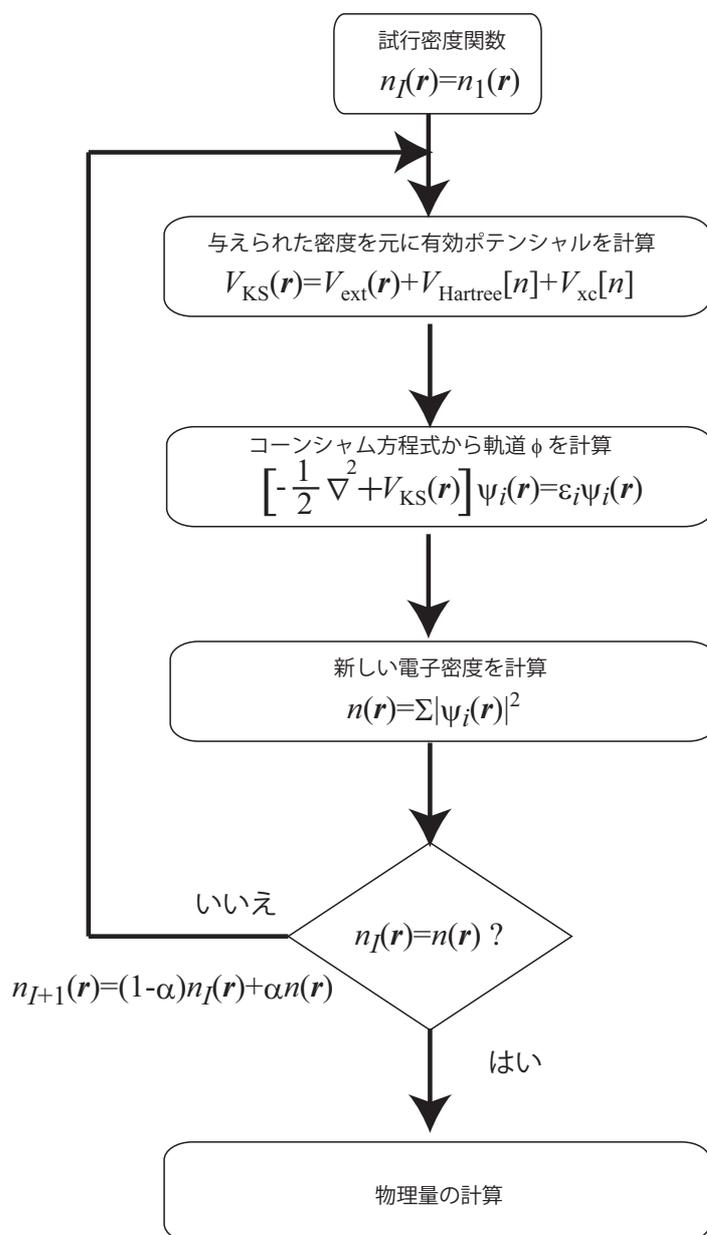


図 3.3 コーン-シャム方程式の解を求めるためのセルフコンシステントループの模式図。

になる。コーン-シャム理論を採用することによる最も素晴らしいメリットとして、上記 E_{xc} は

$$E_{xc}[n] \simeq \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.58)$$

と書き下すことができる。ここで、 $E_{xc}[n]$ からは既に古典的長距離力の項であるハートリー項を除いている点が、この近似をある程度正当化する根拠になっている。また、 ε_{xc} は交換相関エネルギー密度と呼ばれるもので、電子の密度のみで決定される。上記表式で

は、この交換相関エネルギー密度を、局所的な電子の密度にしか依らない関数であると近似している。このような近似を局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) と呼ぶ。これにより、交換相関エネルギーの汎関数の汎関数微分は局所的な表式

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(\varepsilon_{xc}(n)n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (3.59)$$

で書くことができる。

長距離ハートリー項を除いたからと言って、なぜ LDA 近似が一般に良いと言われている結果を与えるのであろうか？電子が運動するとき、電子の周りには他の電子がそれ以上近づくことのできない領域が存在する。これを交換相関正孔と呼ぶ。座標 \mathbf{r} に存在する電子に付随する交換相関正孔の密度は、交換相関正孔の座標 \mathbf{r}' を用いて $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と定義される。これの全空間での積分は

$$\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 \quad (3.60)$$

である。角度積分 $\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, R)$ は、相対座標 $\mathbf{R} = (R, \phi, \theta)$ を用いて

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, R) = \frac{1}{4\pi} \int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) R \sin\theta d\phi d\theta \quad (3.61)$$

となる。1 粒子あたりの交換相関エネルギーは前述の交換相関エネルギー密度に等しく、それは

$$\varepsilon_{xc} = \int d\mathbf{r}' \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.62)$$

である。よって、式 (3.58) より

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, R) 4\pi dR \quad (3.63)$$

となる。この式は、交換相関エネルギーが交換相関正孔密度分布の詳細な形状には直接依らず、その角度平均が重要であることを示している。この事実は、クーロン相互作用が長距離力であることを背景としている。つまり、相互作用する粒子の分布の形状は両者が十分に長距離な場合、あまり意味がないという事情がある。

また、図 3.4 にネオン原子の交換相関正孔の密度分布について、ハートリー-フォック計算による厳密な結果と LDA との比較を示している。厳密な交換相関正孔の分布は原子核の位置に鋭いピークを持ち、また原子に局在している。LDA から求められる結果は電子の周りに球対称であり、広がっている。しかし、先ほどの議論から重要であると考えられ

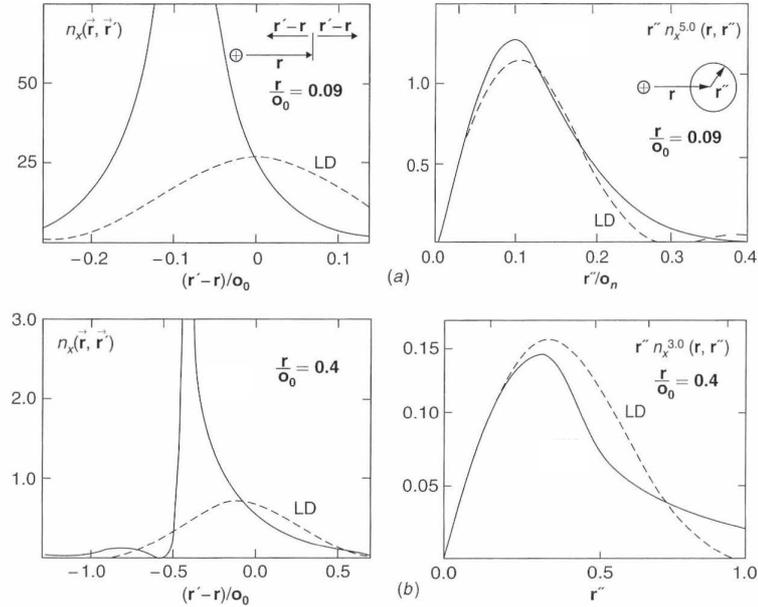


図 3.4 グナラッソンらによるネオン原子の交換正孔密度 [93]。左図：2 個の $|\mathbf{r}|$ の値に対して $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を、核を結ぶ線に沿って $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ の関数として描いたもの。局所密度近似の結果 (破線) と比較している。原点は $|\mathbf{r}|$ にある原子である。全ての量はボーア半径を単位としている。右図：相対距離の関数として示した角度平均。

る角度依存を見る限りでは両者の結果は良く似ている。このことが、LDA が一般の系に良い近似を与えることの原因であると考えられている。

LDA と GGA

前述のとおり、LDA は交換相関汎関数を密度の空間分布のみの関数として近似する手法であるが、近年ではこれに加えて密度の傾きも考慮に入れた、一般化勾配近似 (General Gradient Approximation, GGA) もよく用いられる。一般には、LDA より GGA の方が高い計算精度を与えていると言われているが、さらに GGA よりも考慮する変数を増やした場合、計算精度は必ずしも向上するわけではないと考えられている。LDA の様式は密度分布のみに依存するという原理上、一通りの表式しかいないが、GGA の場合は複数の表式が存在する。本論文では PBE と呼ばれる形式を用いる [94]。

3.2.3 基底の取り方の問題

これまでの議論から、原理的にはコーン-シャム軌道を計算することで電子密度を求め、そこから物理量を求めることができるということが分かった。残る問題は、波動関数をどのような基底で表現するかという問題である。計算機の性質上、完全系を取ることが不可能であるが、一方において波動関数を表現するために十分な基底を取らなくてはならない。その上で、できるだけ基底の数を少なくするという「工夫」が必要になる。その工夫の方法として現在、擬ポテンシャル (PP) 法、全電子線形化 APW(Full-

potential Linearized Augmented plane wave, FLAPW) 法、線形化マフィンティン軌道 (Linearized Muffin-Tin Orbital) 法 [95]、KKR(J. Korringa, W. Kohn, N. Rostoker) 法 [96]、PAW(Projector Augmented Wave) 法 [97] などが存在する。今回の研究では、PP 法と FLAPW 法を用いた。

3.2.4 擬ポテンシャル法

固体の電氣的性質に大きく関わる軌道は無数にあるわけではなく、一部の電子はあまり物性に影響しない。波動関数の基底を減らそうとすると、大抵の場合内殻電子の効果を「上手く」取り込むことで内殻電子の露わな計算を避け、計算コストを下げようとする。その一つの方法として、内殻電子を露わに考慮した場合と同じ散乱特性を与える擬似的なポテンシャルを受けて運動する電子の問題を解く、という方法論がある。これにより、露わに内殻電子を計算する方法よりも、遙かに計算コストは軽くなる。その原理上、内殻励起などの問題を議論することはできないが、少なくとも外殻の、フェルミ準位に近いバンド構造の議論についてはそれで十分である、という仮定に基づき計算を行う。

波動関数の基底の取り方は複数存在するが、その中で最も人間の主観に依らない取り方は、平面波基底を取ることである。平面波基底は、波数の異なる指数関数の重ね合わせで書くことができ、ここには物理的意味合いは全く含まれない。それはつまり、内殻電子と価電子の重みを常に、1対1の比重で計算し続けることと同様である。これでは、輸送現象などの低エネルギーの物理現象を議論する上では、贅沢である。そこで、あるエネルギー $E_{\text{cutoff}} = \hbar^2 K^2 / 2m$ を最大値として、それ以下のエネルギーを与える波数 K を持つ基底のみを考える。通常は内殻電子によって遮蔽を受けている外殻電子のポテンシャルが、内殻電子を無視することで大きく変わってしまうという危惧があるはずだが、擬ポテンシャルを外殻の電子に関して結果が正しくなるようにあらかじめ作っておけば基底を減らすことによって生じる問題を小さくすることができる。つまり、擬ポテンシャル法による計算を如何に精度よく行うことができるかは、擬ポテンシャルの質に大きく依存する。擬ポテンシャルは通常、原子を単位として作成される。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ という化合物の計算を行いたい場合は、Y、Ba、Cu そして O のそれぞれの擬ポテンシャルが得られていれば計算が可能である。ここで使われたポテンシャルを使って、今度は Y_2O_3 や CuO などの計算を行うこともできるわけだが、この時それぞれの化合物での計算結果が正しいかどうかは完全に独立の命題である。つまり、ある特定の擬ポテンシャルを用いてどれだけ多くの化合物を正しく計算できるかがその擬ポテンシャルの質の高さを意味し、これを擬ポテンシャルの移植性 (Transferability) と呼ぶ。

擬ポテンシャルの作成方法は大きく分けて二つある、(1) 実験結果を元に経験的に作る (2) 第一原理計算を用いて作る。当然、(2) の方が前述の移植性が断然高いため、通常は後者が用いられる。(1) はもはや第一原理とは言えない。(2) の作成方法の具体的な方法論としては、(a) ノルム保存型擬ポテンシャルと (b) ウルトラソフト擬ポテンシャルが有名である。本博士論文にて行われている研究は全て、(b) ウルトラソフト擬ポテンシャル

を用いた計算を元に議論を行うが、歴史的、原理的背景からまず (a) ノルム保存型ポテンシャルについて議論する。

ノルム保存型擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャル作成哲学は、ハマシ、シュリューターとチーアングによる次のような条件を満たすように作ることである。これにより、「良い」非経験的擬ポテンシャルが得られるとされる。その条件は、文献 [98] によれば

1. 全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルで、価電子の固有値が原子の選ばれた基準配置に対して一致する。
2. 価電子の擬波動関数は決められた内殻半径 R_c (カットオフ半径) の外では、全電子波動関数と一致する。
3. 価電子の擬波動関数の R_c での対数微分が全電子のものと同じである。
4. 両方の波動関数について R_c 内の電荷の積分が一致する (ノルム保存)。
5. 全電子波動関数と擬波動関数のエネルギーに対する 1 次の対数微分が R_c で一致する。(このため、上記要請 3. を踏まえれば内殻半径の外領域 $r \geq R_c$ で一致することが必要になる)

となっている。一言でいうと、カットオフ半径 R_c の外側の領域では擬ポテンシャルが全電子計算による結果と一致するようにし、カットオフ半径 R_c の内側では波動関数そのものの代わりに全電子計算による結果と波動関数のノルムが一致するという条件を課すと、良い擬ポテンシャルが得られるということである。

ウルトラソフト擬ポテンシャル

擬ポテンシャルを作成する際、一般には以下のような 2 つの競合する要素がある。

1. 精度と転用性の良さを求める場合には「硬い」ポテンシャルを選ぶことになる。ここで言う「硬さ」というのは、波動関数がどれだけイオン芯に対して局在しているかという意味である。硬い場合には、原子の近傍の波動関数をできる限り正確に再現するため、計算精度という意味ではよい擬ポテンシャルである。
2. 上記のような「硬い」擬ポテンシャルは結果的に原子に近い位置に局在し、それ故急峻な形状を持つ。その結果、基底の数は大きくなってしまふ。波動関数をできるだけ「滑らか」にすることで、このような問題を防ぐことができるが、その場合は波動関数の形状のいずれかの部分に置いて再現を諦める。

全電子計算を行った場合、一般にポテンシャルは原子に近い位置に局在し、それ故急峻な形状を持つ。文献 [99] に示されている、酸素原子に対する全電子計算の結果と、ノルム保存型の結果の比較を図 3.5 に示す。図から、ノルム保存型擬ポテンシャルは全電子計算の結果をかなり正確に再現していることが分かる。すなわち、ノルム保存型擬ポテンシャルは相当に「硬い」ポテンシャルであり、計算には相当数の基底が必要になる。計算コスト

を減らすために、基底を減らしつつ計算精度を保つテクニックがヴァンダービルトによって示された [99]。その方針の中では、ノルム保存という制限をなくし、問題をノルム保存型擬ポテンシャルで考えるときによりも滑らかな関数 ψ_{US} を用いて

$$[H - \varepsilon S] \psi_{\text{US}} = 0 \quad (3.64)$$

とする。但し、 S は重なり演算子

$$S = 1 + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \quad (3.65)$$

である。 $\Delta Q_{s,s'}$ はノルム保存関数による電荷積分の差であり、カットオフ半径 R_c の内側でのみ 1 と異なる。但し

$$\beta_s = \sum_{s'} B_{s',s}^{-1} \chi_{s'} \quad (3.66)$$

$$B_{s,s'} = \langle \psi_s | \chi_{s'} \rangle \quad (3.67)$$

$$\chi_s = \left[\varepsilon - \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{local}}(r) \right\} \right] \psi^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad (3.68)$$

である。 $V_{\text{local}}(r)$ は擬ポテンシャルの局所部分であり、 $\psi^{\text{PS}}(\mathbf{r})$ は擬波動関数である。ノルム保存条件 $\Delta Q_{s,s'} = 0$ を緩めることで、カットオフ半径 R_c で関数の値が一致するという条件を守り、それによって計算精度を保証しつつ、他の条件は関数が滑らかになるように変えることができる。そのようにして得た擬ポテンシャルを図 3.5 に示している。カットオフ半径の外側の領域では全電子計算から得た波動関数（またはノルム保存型ポテンシャル）の形状をよく再現しつつ、必要な基底の数が抑えられていることが分かる。このようなつじつま合わせは重なり演算子 S を導入したことで可能になっている。今回の研究で用いた擬ポテンシャルは全て、このウルトラソフト擬ポテンシャルになっている。擬ポテンシャル法は pwscf パッケージにおける計算で用いた [86]。

3.2.5 FLAPW 法

基底の取り方の別の方法論として、全電子線形化 APW 法 [100](Full-potential Linearized Augmented plane wave, FLAPW) というものが存在し、本博士論文の研究でもこれを用いている。この基底の取り方もやはり、擬ポテンシャル法と同じく平面波法に根差しているが、ポテンシャルの近似の仕方が異なる。FLAPW 法を説明するために、まずその基礎である APW 法 [101]、次いでそれを線形化した LAPW 法 [102]、最後にフルポテンシャル化した FLAPW 法について順を追って説明する。

APW 法

一般的に、金属結晶中の 1 電子に対するポテンシャルは通常、原子周りではほぼ球対称な形をしている。また、格子間領域 (interstitial region, IR) では多くの場合空間座標に対

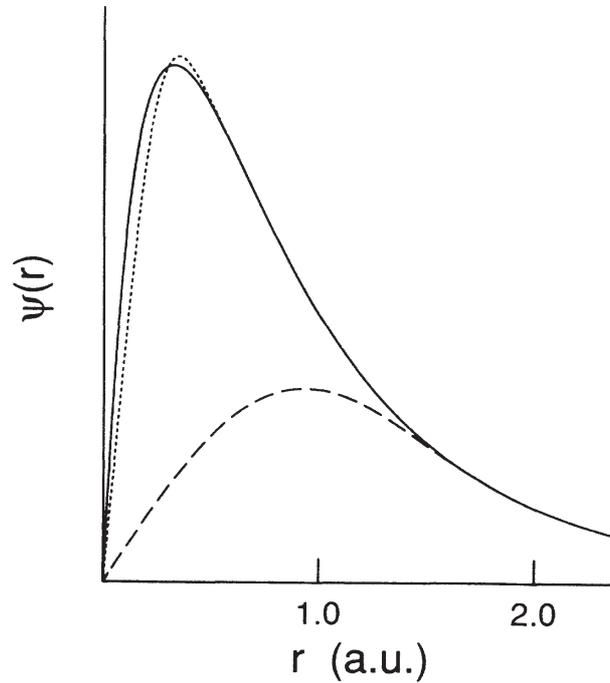


図 3.5 文献 [99] に示されている、酸素 $2p$ 軌道の波動関数の形状。縦軸の ψ は波動関数の絶対値を示し、その最大値が必要な基底関数の数に比例する。全電子計算 (実線)、ノルム保存型擬ポテンシャル (点線)、ウルトラソフト擬ポテンシャル (破線) の結果を比較している。

して定数的になっている。この性質を利用し、位置 \mathbf{r} における 1 電子が受けるポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を

$$V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \leq S) \quad (3.69)$$

$$= \text{const.} \quad (\text{IR}) \quad (3.70)$$

と近似する (図 3.6)。ここで、 \mathbf{R} は原子の位置座標である。長さ S はマフィンティン半径と呼ばれるものである。補強された平面波法 (APW 法) では、格子間領域での計算は平面波基底を用いて行うが、マフィンティン半径内のポテンシャルについては別途固有関数を用いて計算し、その計算結果を用いて平面波基底を「補強 (augmentation)」する。この時のマフィンティン半径内の波動関数は球対称ポテンシャルの問題として解く。すなわち、 α 番目の原子の周りの基底関数は、球面調和関数 Y と動径関数 R に変数分離できて

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} F_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|, E) Y_{l,m}(\Theta) \quad (|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \leq S) \quad (3.71)$$

となる。但し l, m はそれぞれ方位量子数、磁気量子数である。また、 Θ はベクトル $(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ の角度成分である。格子間領域では平面波基底

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{IR}) \quad (3.72)$$

を取る。 F はマフィンティン境界で上手く二つの領域の波動関数が一致するように決定され、以下の式で書ける。

$$F_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} = 4\pi j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}|) R_i^{-1}(S; E) Y_{l,m}^*(\Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}) \quad (3.73)$$

ここで j_l は球ベッセル関数である。この得られた APW 基底関数 $\phi_i^{\mathbf{k}}$ を用いて波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}$ を展開する。

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (3.74)$$

この波動関数 $\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が 1 電子ハミルトニアン H の固有解となるためには APW 基底関数に関する行列式が 0 になればよいため、

$$\det \left\| \left\langle \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}'} \left| H - E \right| \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \right\rangle \right\| = 0 \quad (3.75)$$

を解く。

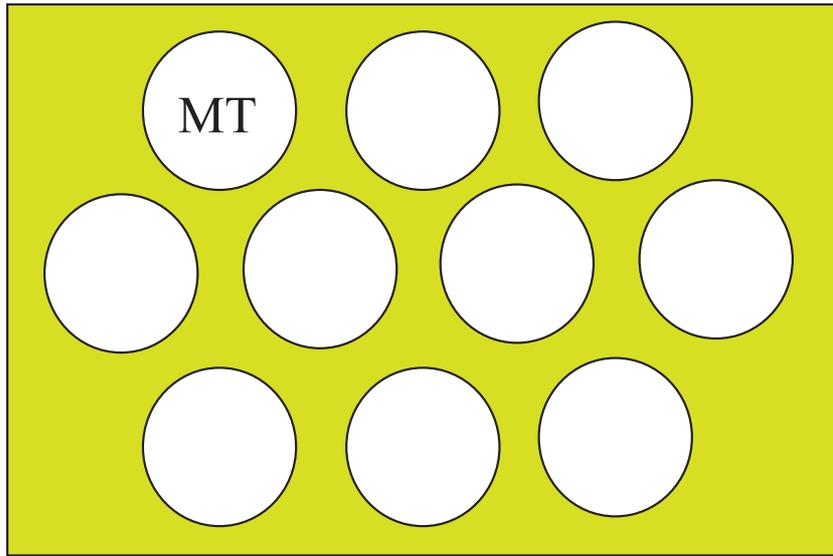


図 3.6 APW 法における、固体中のマフィンティン領域 (白) と格子間領域 (黄) の概念図。図は三角格子上に原子が配置されている場合の例を示している。

LAPW 法

式 (3.75) を解く場合、動径関数 R_l がエネルギーの関数になっているため、ある波数 \mathbf{k} におけるエネルギー E について行列式が 0 となる点を探していくことになるが、これは非線形方程式を解くことになり、現実的には大変な労力を要する。なぜなら、行列式 (3.75) は一般に、エネルギーについて急激に変化するからである。この困難を避けるために、 R についての、あるエネルギー E_0 におけるエネルギー微分 \dot{R} を考慮して、方程式を線形化する。そのために、マフィンティン半径内の基底関数は

$$\phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} F_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} R_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|, E_{0,l}) Y_{l,m}(\Theta) + G_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{R}_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|, E_{0,l}) Y_{l,m}(\Theta) \quad (3.76)$$

となる。APW 法の場合と比べ新たな未知変数 G が導入されているが、その導入コストよりも非線形方程式を解く労力の方が上回っているため、計算が実行しやすくなっている。この $E_{0,l}$ の値は軌道角運動量ごとに異なる値であるが、この値を物質に合わせて適切にサーチする方法論は既に確立している。この基底の取り方を、線形化された APW 法 (LAPW 法) と呼ぶ。

FLAPW 法

LAPW 法では球対称なポテンシャルを仮定して波動関数を計算する。しかし、現実存在する物質、例えば化合物中などではポテンシャルがもはや球対称とは言えない場合も多く、その場合、精度の良い計算を行うためにはポテンシャルが球対称になるという制限をかけてはならない。計算時間は長くなるが、原理上、球対称になるという制限をかける必要はない。このような計算方法を全電子線形化 APW (FLAPW) 法と呼ぶ。本博士論文の研究では、wien2k パッケージ [87] によって FLAPW 法で第一原理バンド計算を行っている。

3.2.6 得られたコーン-シャム軌道の物理的意味

最後に、コーン-シャム軌道の物理的意味について考察する。まず、コーン-シャム方程式を解いた結果得られる固有値に注目する。この固有値は数学的には、変分問題を解くために導入されたラグランジュの未定係数であるから、本来特に物理的意味はない。しかしながら、角度分解光電子分光 (ARPES) などによって実験的に観測されている準粒子のバンド構造と、一般によく対応することが知られている。この理由を以下に述べる。系の全エネルギー E_{total} は E_{HK} に等しいから、式 (3.35)(3.37) から

$$E_{\text{total}} = T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.77)$$

となる。この式の電子数による微分を考える。 $T_s[n]$ の電子数による微分は式(3.43)及び式(3.50)から

$$\frac{\partial T_s}{\partial n_i} = \varepsilon_i - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) \quad (3.78)$$

であるから、式(3.77)を両辺微分したものに代入すれば

$$\frac{dE_{\text{total}}}{dn_i} = \varepsilon_i \quad (3.79)$$

が導かれる。この式はヤナックの定理と呼ばれる [103]。ヤナックの定理は多体波動関数のクーブマンズの定理 [104] に相当するもので、クーブマンズの定理は N 個の多体系の電子から j 番目の軌道の準粒子を1つ抜き出した時のエネルギー変化がハートリー方程式の固有エネルギー ε_j に等しいというものであった。但し、この電子を取り出す過程において多体波動関数の変化は無視できると仮定している。

クーブマンズの定理との相似性からコーンシャム固有値の物理的意味を考察するために、金属状態の N 電子系を考える。金属の場合、最高占有状態は最低非占有状態と連続的に繋がっているはずだから、化学ポテンシャル μ をすれば

$$\mu = \frac{dE}{dN} \quad (3.80)$$

となる。基底状態では μ はフェルミエネルギー ε_F に一致する。よって $\mu = \varepsilon_F$ となり、

$$\varepsilon_F = \frac{dE}{dN} \quad (3.81)$$

となる。これを式(3.79)と比較すれば、コーン-シャム方程式の最大固有値とフェルミエネルギーは同一の物理的意味を持つことが分かる。すなわち、コーン-シャム方程式の固有値は、最大占有状態のものに限定すれば準粒子のエネルギーと一致する。また、最大のもの以外についても、コーン-シャム方程式の固有値は ARPES など観測される電子のエネルギーバンド分散と近い値になることが経験的に知られている。第一原理バンド計算によって得られた電子のバンド構造と呼ばれているものは、基本的にコーン-シャム方程式の固有値をプロットしたものである。原理上、第一原理バンド計算から得られる結果はフェルミ準位から離れるほど実験結果との一致が悪くなるはずである。また、次節以降で説明するが、本博士論文においては固有値だけでなく、第一原理バンド計算から得られる波動関数についても、物理的意味を持たせる。すなわち、実験結果と一致するバンド分散を与える波動関数を真の波動関数に対して近似できると仮定する。そうすることで、電子の軌道を近似的に求め、固体結晶中の電子の振る舞いを微視的に再現し、それによって物理的考察を行う。

3.3 最局在ワニエ軌道を用いた第一原理バンド計算に基づく有効模型の構築

第一原理バンド計算の結果は、固体中に存在する全ての電子を考慮するため、対称性の良い結晶構造を仮定した場合でも、化合物では 50 以上のエネルギー固有値、及びそれに対応する電子状態を含む。物理的考察を行う上で、電子物性の本質にかかわる部分のみを抽出した有効模型を構築することは、議論を単純化するためには有用な手段の一つであると考えられる。すなわち、第一原理バンド計算の結果から得られるフェルミ準位近傍のバンド構造を再現し且つ、少数の基底から成る模型を構築することができれば、固体の性質の分析が格段に容易になる。方法としては、ヴァンダービルトらが提案した、最局在ワニエ軌道を用いることで、第一原理的に強束縛模型を導出することができ [32]、この節ではその方法論について述べる。

3.3.1 模型構築

銅酸化物の議論に用いられてきた模型は、第一原理バンド計算の結果から得られるフェルミ面を再現するように構築するのが一般的である。具体的には、フェルミ面を構成する一本のバンドの主成分である $d_{x^2-y^2}$ 軌道を想定した単一軌道模型を仮定し、正方格子上で第一近接のホッピング t_1 、および第二近接 t_2 第三近接 t_3 などの大きさを適切に決める、という手法が用いられてきた。その際、第一原理バンド計算の結果と見比べながら大体の t_1, t_2, t_3 を「目で見て」フィッティングすることで模型を決めてきた。しかしながら、今回議論しようとしている軌道混成の効果は、最低でも 2 つ以上の軌道を考慮しなくてはならないため、フィットしなくてはならないパラメータが多く、模型構築の労力が爆発的に増える。そこで、最局在ワニエ軌道を使った方法論を用いれば、模型によって再現したい電子のバンド構造がどんなに複雑であっても、原理的にはバンド構造を正確に再現する模型を構築することができる。

ワニエ関数

格子ベクトルを

$$\mathbf{R} = l\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3 \quad (3.82)$$

とする。但し l, m, n は整数、 $\mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3)$ は基本並進ベクトルである。粒子の一体問題のシュレディンガー方程式

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.83)$$

の固有関数は、ブロッホの定理により

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (3.84)$$

を満たすから、格子の周期性を持つ関数

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.85)$$

を用いて波動関数は、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.86)$$

と書ける。これはまさに、ブロッホ波と呼ばれるものである。 \mathbf{r} の位置におけるブロッホ波の重ね合わせをワニエ関数と定義する。 n 番目のエネルギーバンドのブロッホ関数に対応する、格子点 \mathbf{R} を中心とするワニエ関数は、 N 原子系において

$$w_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.87)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.88)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.89)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.90)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.91)$$

となり、ブロッホ波をフーリエ変換した物と一致する。

また、この式からワニエ関数は中心とする格子点ごとに区別されることが分かり、直交性

$$\int w_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) w_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \int \psi_{n',\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.92)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \delta_{n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'} \quad (3.93)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = \delta_{i,j} \quad (3.94)$$

が示される。

ワニエ関数は中心位置 \mathbf{R} と、対応するブロッホ波を指定する整数 n のみで区別されるため、連続空間でのワニエ関数を

$$w_{n\mathbf{R}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \equiv |\mathbf{R}, n\rangle \quad (3.95)$$

と表記する。但し V は実空間における基本単位格子 (primitive cell) の体積であり、積分は第一ブリルアンゾーン内で行う。

局在基底と最局在ワニエ関数

ワニエ関数は直交性さえ満足すれば、関数の表現には任意性を持つ。すなわち、ブロッホ関数に含まれる周期関数

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (3.96)$$

について、任意のユニタリ変換が可能である。そのため、我々はユニタリ変換で得られる基底の内、何れかの基底を選ばなくてはならない。

有用な基底の取り方の一つとしてワニエ軌道が原子に最も局在するような基底 (局在基底) を選ぶ、というやり方がある。局在基底を選ぶことの意義として、ワニエ軌道が原子軌道、または分子軌道的に原子に局在していれば、考えるワニエ基底が、具体的にどの原子の、どの軌道を起源とするかが判別しやすくなり、物理的意味を考察する上で大きな助けとなる。特に、フェルミ準位近傍に少数のバンドが存在する場合は、軌道の種類を判別できることによって、フェルミ面形成には直接かかわらない不必要な軌道を区別し排除することが容易になる。

また、ワニエ軌道を局在させるもう一つの意義は、最低限考慮すべき電子間相互作用の種類が少なくなるということである。ワニエ関数が局在している基底の場合、電子間相互作用のうち近距離相互作用の項の重みが増す。そのため、局在しているワニエ関数から得られるホッピング積分は、近距離相互作用のみを考える近似的模型、つまりハバード模型のことであるが、これに用いるホッピング積分として一定の正当性を持つと考えられる。ワニエ軌道の局在度合はワニエ分散の値で定義することができ、これが任意のユニタリ変換を行って得られる関数の中で、最も値が小さくなる基底を選ぶことで、強束縛模型、そしてそれを基にしたハバード模型を構築することができる。

ワニエ分散

ワニエ関数の広がりやワニエ関数の分散 Ω が指標になる。すなわち、

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_n \left[\langle r^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2 \right] \\ &= \sum_n \left[\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \left| \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle \right|^2 \right] \end{aligned} \quad (3.97)$$

である。ここで $\langle r^2 \rangle_n$ はワニエ関数の位置ベクトルの 2 乗の平均、 $\langle \mathbf{r} \rangle_n^2$ はワニエ関数の位置ベクトルの平均の 2 乗である。 Ω に含まれる項の中に、ユニタリー変換に対して不変量となる部分が存在する。これらを Ω_I と定義すると

$$\Omega_I = \sum_n \left[\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \sum_{\mathbf{R}m} \left| \langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle \right|^2 \right] \quad (3.98)$$

となる。つまり、 Ω を最小にするためには、

$$\tilde{\Omega} = \Omega - \Omega_I = \sum_n \sum_{m, \mathbf{R} \neq \mathbf{0}_n} \left| \langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle \right|^2 \quad (3.99)$$

を最小にするようなユニタリ変換を行えばよい。 $\tilde{\Omega}$ はバンド対角な項 Ω_D とバンド非対角な項 Ω_{OD} に分けることができ

$$\Omega_D = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \left| \langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle \right|^2 \quad (3.100)$$

$$\Omega_{OD} = \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} \left| \langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle \right|^2 \quad (3.101)$$

である。

ブローントらによれば [105]、ワニエ関数に位置演算子を作用させたときの逆格子空間での式は

$$\langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}m \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (3.102)$$

及び、

$$\langle \mathbf{R}n | r^2 | \mathbf{0}m \rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{m\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (3.103)$$

となる。これらを用いて $\langle \mathbf{r} \rangle_n$ や $\langle r^2 \rangle_n$ は

$$\langle \mathbf{r} \rangle_n = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (3.104)$$

$$\langle r^2 \rangle_n = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (3.105)$$

となる。これらを用いて Ω_D などを計算したいが、コンピュータ上では波数空間の点は離散的になる。そのため、有限差分近似を用いて

$$\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})] \quad (3.106)$$

$$\langle f(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | f(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})]^2 \quad (3.107)$$

となることを利用する。ここで f は一般の関数であり、 \mathbf{b} はある波数 \mathbf{k} に接している波空間上での最隣接点のベクトルで、 $\omega_{\mathbf{b}}$ は隣接数 b で決まる重みである。重みの式は

$$\sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} b_i b_j = \delta_{ij} \quad (3.108)$$

を満たすようにとる。以上により、

$$\langle \mathbf{Rn} | \mathbf{r} | \mathbf{0m} \rangle = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{kb}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle] \quad (3.109)$$

$$\langle \mathbf{r} \rangle_n = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle - 1] \quad (3.110)$$

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} [2 - 2\text{Re} \langle u_{n\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle] \quad (3.111)$$

となる。ここで N はモンクホルスト-パックらによって生成方法が提案された、 k 点の数である [106]。

続いて、上式の中にある $\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$ を以下の式

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle \quad (3.112)$$

で定義する。これは重なり行列と呼ばれるものである。文献 [32] に記述されている代数的計算を行えば、 M を用いて

$$\langle \mathbf{r} \rangle_n = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \quad (3.113)$$

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} [1 - |M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 + (\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})})^2] \quad (3.114)$$

$$\Omega_{\text{I}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} \left[N_{\mathbf{b}} - \sum_{mn} |M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 \right] \quad (3.115)$$

$$\Omega_{\text{D}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} \sum_n \left[-\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} - \mathbf{b} \cdot \langle \mathbf{r} \rangle_n \right]^2 \quad (3.116)$$

$$\Omega_{\text{OD}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kb}} w_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 \quad (3.117)$$

となる。但し $N_{\mathbf{b}}$ はバンドの本数である。ユニタリ行列を用いて、ブロッホ波に含まれる周期関数を

$$|u_{n\mathbf{k}} \rangle \rightarrow \sum_m U_{mn}^{\mathbf{k}} |u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (3.118)$$

と定義する。ユニタリ行列 U の一次変化は

$$U_{mn}^{(\mathbf{k})} = \delta_{mn} + dW_{mn}^{(\mathbf{k})} \quad (3.119)$$

となる。すなわち、第一原理バンド計算から得られる結果は $U_{mn}^{(\mathbf{k})} = \delta_{mn}$ であり、 $|u_{m\mathbf{k}}^{(0)} \rangle$ を出発点として、重なり行列をユニタリ変換の表式

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = U_{mn}^\dagger(\mathbf{k}) M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} U_{mn}^{(\mathbf{k}+\mathbf{b})} \quad (3.120)$$

で表現し、最急降下 (steepest-descent) 法によって重なり行列 M を更新していく。ここで、 dW は微小のアンチエルミート行列 $dW^\dagger = -dW$ としておくことと便利である。これにより一次変化による u の変化は

$$U_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}^{(0)}\rangle + \sum_m dW_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}^{(0)}\rangle \quad (3.121)$$

となる。 Ω の変化量は、 $G = d\Omega/dW$ を用いて

$$d\Omega = \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \left[\frac{d\Omega}{dW^{(\mathbf{k})}} dW^{(\mathbf{k})} \right] = \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \left[G^{(\mathbf{k})} dW^{(\mathbf{k})} \right] \quad (3.122)$$

となるから、微小量 ϵ を用いて

$$dW^{(\mathbf{k})} = \epsilon G^{(\mathbf{k})} \quad (3.123)$$

とすれば、代入して

$$d\Omega = \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \left[G^{(\mathbf{k})} dW^{(\mathbf{k})} \right] = \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \left[G^{(\mathbf{k})} \left(-dW^{(\mathbf{k})} \right)^\dagger \right] = -\epsilon \sum_{\mathbf{k}} \|G^{(\mathbf{k})}\|^2 \quad (3.124)$$

となり、微小量の一次の変化を追いかけていくことで $d\Omega$ の値は単調に減少する。式 (3.120) の行列 M について、この過程で U が

$$U^{\mathbf{k}} \rightarrow U^{\mathbf{k}} \exp \left[\Delta W^{(\mathbf{k})} \right] \quad (3.125)$$

に更新されていき、最終的に $d\Omega = 0$ となる U (及び M) が得られる。これによって、分散が最少化されたワニエ関数が得られる。 G の具体的な表式を求めるために、

$$q_n^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} = \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} + \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n \quad (3.126)$$

$$R_{mn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} = M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \left(M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right)^* \quad (3.127)$$

$$\tilde{R}_{mn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} = \frac{M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}}{M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}} \quad (3.128)$$

$$T_{m,n}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} = \tilde{R}_{mn}^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} q_n^{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \quad (3.129)$$

を定義する。また、超演算子 \mathcal{A}, \mathcal{S} を、

$$\mathcal{A}[B] = \frac{B - B^\dagger}{2} \quad (3.130)$$

$$\mathcal{S}[B] = \frac{B + B^\dagger}{2i} \quad (3.131)$$

と定義する。文献 [32] に書かれている式変形を行えば、

$$G^{(\mathbf{k})} = \frac{d\Omega}{dW^{(\mathbf{k})}} = 4 \sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \left(\mathcal{A} \left[R^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right] - \mathcal{S} \left[T^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \right] \right) \quad (3.132)$$

となる。

試行軌道の構築

数値的に Ω の極小値を求めようとする場合、物理的に意味のない場所で極小を得る場合がある。それを避けるために試行ワニエ関数 $|u_n^{(0)}\rangle$ を、最終形に近いと予想される形に指定することで物理的に意味のある結果にたどりつきやすくする必要がある。通常、原子軌道に近い値を指定するのが無難であるが、軌道の混成が強い場合、ワニエ軌道が原子軌道とかけ離れた広がりを持つ場合があり、ワニエ関数を最局在させる計算において収束が遅くなり精度も落ちる場合がある。

物理的に意味のある試行ワニエ関数 $|u_n^{(0)}\rangle$ を求めるには、以下の手順を踏む。まず構築したいワニエ軌道に”おおよそ”近い形の軌道 $|g_n\rangle$ を用意する。これを、ブロッホ関数に射影すると以下のようになる。

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle \quad (3.133)$$

この関数は必ずしも正規直交化されていないため、ローディン変換を用いて

$$|\tilde{\phi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \left(S^{\frac{1}{2}} \right)_{mn} |\phi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (3.134)$$

$$S_{mn} = \langle \phi_{m\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (3.135)$$

とする。このようにして得たブロッホ関数の周期部分は、 $\tilde{\phi}$ を用いて、

$$|u_{n\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\tilde{\phi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (3.136)$$

となる。これを試行ワニエ関数に用いることで、適切なワニエ関数を構築することが出来る。初期関数は最終的なワニエ関数から極端に離れていなければかなりラフなもので良く、前述の一次変化による最急降下法のプロセスによって適切なものに近づいていく。通常、 $|g_n\rangle$ は抽出したいバンドを主成分とする軌道と対応する角運動量の球面調和関数を用いる。

エンタングルしたバンドの分離

第一原理バンド計算の結果として、通常、起源とする軌道が異なる二つ以上のバンドが交差している。このような状況を「バンドがエンタングルしている」と表現し、抽出し

たいバンド構造にこのようなエンタングルメントがある場合、模型を構築する際の障害になる。それを解消するために、ユニタリ行列の大きさをあらかじめ制限しておく。すなわち、

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \in \text{window}} U_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}^{(0)}\rangle \quad (3.137)$$

と定義し、この範囲内で $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ の一次変化を考える。このとき、模型に取り込むバンドのエネルギーがすべて指定したウィンドウの中に入るようにする必要がある。このようなウィンドウをアウターウィンドウと呼ぶ。オンサイトエネルギーがアウターウィンドウの外側にある軌道の効果は、内側にある軌道への混成効果として「有効的に」取り込まれる。例えば銅酸化物などは、フェルミ面を構成するバンドの主成分である軌道は銅原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道であるが、これは銅に配位する酸素の p 軌道と強く混成している。このときアウターウィンドウ内に酸素の p 軌道のメインバンドが含まれないようにウィンドウのエネルギー範囲を設定することで、酸素による混成効果を考慮したバンド形状を生み出す $d_{x^2-y^2}$ ワニエ関数を得る。この時、実空間でのワニエ関数の形状は銅原子の $d_{x^2-y^2}$ と酸素原子の p_x, p_y 軌道との線形結合のような形状 (すなわち CuO_2 分子軌道) になる。

軌道混成が存在する場合には、ワニエ関数を最局在させた場合に第一原理バンド計算から得られるバンド構造の一部が無視される場合がある。ところで、輸送現象などの低エネルギーの物理量を議論する場合にはワニエ関数の実空間上での局在度合よりも、フェルミ準位近傍のバンド形状の再現度合が重要である場合がある。バンド形状の再現度合を優先させるためには、最急降下法でユニタリ変換を行う過程において、特定のエネルギー領域を指定し、そこに含まれるバンド形状を必ず再現するという制限を掛けることで得られる模型のバンド形状を適切にすることができる。このエネルギー領域をインナーウィンドウと言う。多くの場合インナーウィンドウを取ったとしてもワニエ分散自体大きく変化せず、そのため最局在させた場合に比べ相互作用の取り扱いが大きく変わらないことが多いが、インナーウィンドウの有無でワニエ分散が大きく異なる場合には得られたワニエ軌道の広がりや中心位置などから物理的意味を吟味する必要がある。

実際の模型構築

特定の軌道から成る模型を構築する動機は既に述べたように、物質の本質にかかわる軌道のみを含む模型を構築することで物理的理解を得やすくすることである。だが、先ほど述べたバンドのエンタングルメントというものの存在によって、アウターウィンドウの内部のバンド本数をワニエ軌道の数と一致させることができない場合が多々ある。ここで言うワニエ軌道の数とは、最終的にできあがった模型におけるワニエ軌道の数のことであり、また、初期軌道 $|g_n\rangle$ の数に等しい。バンド本数とワニエ軌道の数が異なる場合、ユニタリ行列が正方行列ではなくなるため、 Ω_I はもはやユニタリ不変量ではない。そのため、ラグランジュの未定係数法

$$\frac{\delta\Omega_I}{\delta u_{m\mathbf{k}}^*} + \sum_n \mu_{mn} \frac{\delta}{\delta u_{m\mathbf{k}}} \left[M_{mn}^{(\mathbf{k},0)} - \delta_{mn} \right] = 0 \quad (3.138)$$

によって、適切な Ω_I を数値的に決定する。ここで、 μ_{mn} は定数行列である。このように未定係数法を用いて Ω_I を最適にした模型は、当然のことながら元のバンド形状を完全に再現できるとは限らない。例として、図 3.7 に鉄砒素化合物超伝導体 LaFeAsO [4] という物質について、最局在ワニエ軌道を用いて構築した 10 軌道模型 [107, 108] のバンド構造を重ねた図を示す。10 軌道模型はユニットセルに二つある Fe 原子の 5 つの d 軌道を初期関数として構築した。フェルミ準位近傍ではよく第一原理バンド計算の結果を再現している。しかしながら、 Γ 点や Z 点近傍において、エネルギーが $E = 1\text{eV}$ となる付近でバンド形状が一致しなくなっている。物理的背景としては、La 原子由来の一部の軌道が Fe の d 軌道に接近し、鉄のワニエ軌道に取り込むことができないほど強く混成していることが挙げられる。このずれた部分を完全に一致させたい場合は La 原子のワニエ軌道を初期関数として頭わに考える必要がある。本博士論文のメインテーマである銅酸化物でもこれと似たような状況が存在し、本研究の動機にも関わる重要な部分となっている。逆に、ワニエ関数の数とアウターウィンドウ内のバンド数が一致する場合は、前述のプロセスでワニエ関数を最局在させることで第一原理バンド計算の結果をほぼ完全に再現する模型を構築できる場合が多い。

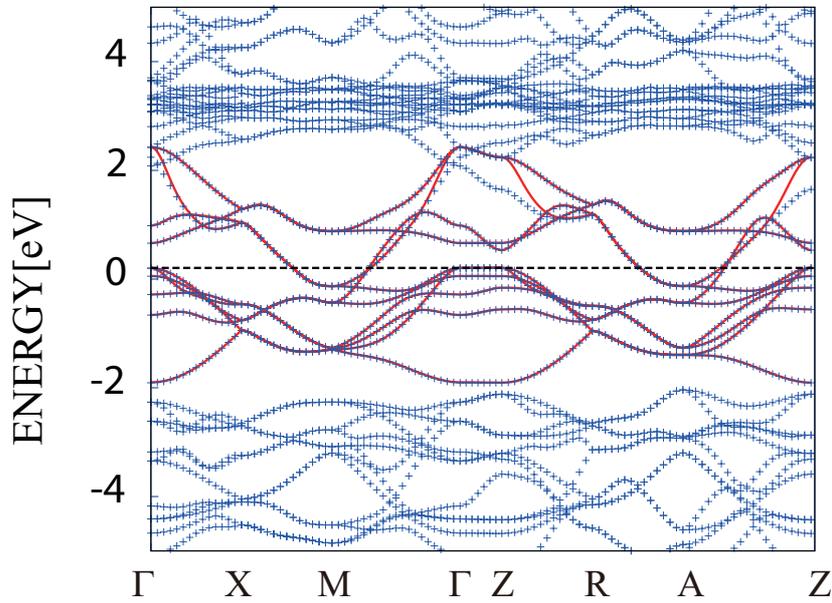


図 3.7 鉄砒素系超伝導体 LaFeAsO の電子のバンド構造 (青) と最局在ワニエ軌道により構築した 10 軌道模型のバンド構造 (赤)。

3.3.2 強束縛模型に対する第二量子化表示

ワニエ分散を最小にした結果、フェルミ準位近傍の一部のバンド構造を再現する模型を、少数のワニエ関数を用いて構築することができた。以下、ワニエ軌道が強束縛模型の基底になっていることを確認する(そもそもワニエ関数とは元来そのためのものである。教科書で扱われている、原子軌道からの強束縛模型の導出はあくまで概念の説明のためのもので、簡略化されている。実際は、軌道混成が存在する場合は当然、原子軌道とワニエ軌道は一致しなくなる)。ワニエ基底がブロッホ基底のフーリエ変換であるという背景を思い出せば、完全系であればブロッホ波を厳密に再現することができる。この事実は、仮に、あるエネルギーウィンドウ内のバンドに寄与するすべての軌道に対応するワニエ基底を漏れなく用意できれば、得られる模型のバンド構造が厳密に第一原理バンド計算と一致する、という命題と数学的に等価である。現実には、計算機上で完全系を取ることは不可能であるが、ワニエ関数を最局在させ原子軌道に形状を近づけることで、遠方のホッピングを0に収束させることができるため、計算機上でも限りなく完全系に近い基底を取ることができる。これが、ワニエ関数を最局在させることによって、模型の持つバンド構造と第一原理バンド計算の一致する度合(精度とも言える)を高めることのできる理由である。

整数 i による原子の順序付けを定義する。強束縛近似模型の運動エネルギー部分の第二量子化表示は、1原子あたりに1つの軌道しか考えない場合

$$H = \sum_{ij} t(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) c_i^\dagger c_j = \sum_j \sum_{\mathbf{r}} t(\mathbf{R}) c_i^\dagger c_j \quad (3.139)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (3.140)$$

である。但し $c(c^\dagger)$ は消滅(生成)演算子である。 $t(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ は i 番目の軌道から j 番目の軌道へのホッピング積分を意味し、 $t(\mathbf{R})$ はホッピングの生じる原子間を結ぶベクトル $\mathbf{R} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ の関数として置きなおしたものである。上式は消滅演算子のフーリエ変換

$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}} \quad (3.141)$$

を用いて

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (3.142)$$

となる。ただし、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} t(\mathbf{R}) \quad (3.143)$$

$$(3.144)$$

である。ここで、式 (3.91) の逆フーリエ変換から、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \quad (3.145)$$

であることが分かるが、これを用いて $\varepsilon(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int w^*(\mathbf{R} + \mathbf{R}_j) H w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{R}_j) H w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \frac{1}{N} \sum_j \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{R}_j) H w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.146)$$

となる。格子の並進対称性より

$$\int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{R}_j) H w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} = \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H w(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (3.147)$$

だから、

$$\frac{1}{N} \sum_j \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{R}_j) H w(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} = \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H w(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (3.148)$$

となる。故に、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H w(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (3.149)$$

よって、これと式 (3.143) を比較すれば

$$t(\mathbf{R}) = \int w^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H w(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (3.150)$$

である。これをホッピング積分と言う。物理的には、ホッピング積分は電子による軌道間の移動のし易さを表している。

例として、2次元正方格子に於いて最隣接軌道へのホッピングのみ有限の場合を考える。すなわち、 $t(0) = E_0$ 、 $t(\pm a, 0, 0) = t(0, \pm a, 0) = t$ とする。 E_0 は**オンサイトエネルギー**と呼ばれ、単一軌道模型では物理的意味を持たない。その場合の電子のバンド構造は

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} t(\mathbf{R}) \\ &= E_0 + 2t (\cos k_x a + \cos k_y a) \end{aligned} \quad (3.151)$$

となる。これは、銅酸化物の模型としてよく用いられる。

3.3.3 多軌道模型

強束縛模型の簡単な拡張で多軌道模型も表現することができる。すなわち、ホッピング積分を

$$t(\mathbf{R}) \rightarrow t_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \langle w_\mu(\mathbf{R}) | H | w_\nu(0) \rangle \quad (3.152)$$

と書き直す。ここで、 μ, ν はホッピングの終点と始点の軌道を指定する。注意しておきたいのは、オンサイトエネルギー $t_{\mu\mu}(0) = E_{0\mu}$ は単一軌道模型の場合と違い、軌道間の相対的な値が物理的意味を持つ。

式 (3.152) を用いて、

$$h^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} t_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \quad (3.153)$$

を定義すれば、式 (3.149) の代わりにこれを行列要素とする行列 $H(\mathbf{k})$ を用いることができる。

$$H(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \times \begin{pmatrix} \langle w_1(\mathbf{R}) | H | w_1(0) \rangle & \langle w_1(\mathbf{R}) | H | w_2(0) \rangle & \langle w_1(\mathbf{R}) | H | w_3(0) \rangle & \dots \\ \langle w_2(\mathbf{R}) | H | w_1(0) \rangle & \langle w_2(\mathbf{R}) | H | w_2(0) \rangle & \langle w_2(\mathbf{R}) | H | w_3(0) \rangle & \dots \\ \langle w_3(\mathbf{R}) | H | w_1(0) \rangle & \langle w_3(\mathbf{R}) | H | w_2(0) \rangle & \langle w_3(\mathbf{R}) | H | w_3(0) \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.154)$$

これを対角化して得られる固有値が多軌道模型におけるエネルギーバンドである。

$$E(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1(\mathbf{k}) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \varepsilon_2(\mathbf{k}) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \varepsilon_3(\mathbf{k}) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.155)$$

$$H = \sum_{n\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}}^\dagger c_{n\mathbf{k}} \quad (3.156)$$

3.4 電子間相互作用と多体効果

固体結晶中の電子の数は、一般にアボガドロ数のオーダーになる。つまり凝縮系物理の問題においては実質的に、相互作用する無限個数の電子を扱うことになるが、多くの場合

何らかの近似を施しているというのが実情であり、前章で述べた第一原理バンド計算においても局所密度近似という近似を用いていた。多くの実験結果からも、銅酸化物においては電子相関効果が超伝導を始めとした電子物性に与える影響が大きいと考えられている。

局所密度近似を用いる場合、この電子相関効果が一般に小さく見積もられる傾向がある。例えば、キャリアをドーピングした銅酸化物において、バンド幅は角度分解光電子分光による実験結果の方が第一原理バンド計算から得られる計算結果より一般に狭くなる。しかしながら、フェルミ面の形状は実験観測事実とよい一致を見せるため [109, 110]、第一原理バンド計算の結果に新たに電子間相互作用を加えることで、銅酸化物超伝導に対するより正確な議論が可能になると期待される。電子間相互作用を露わな項として取り扱うことは、電子間相互作用によって引き起こされる現象の物理的描像への理解を深める手助けにもなると考えられる。具体的手法としては、最局在ワニエ軌道から構築した強束縛模型のハミルトニアンに対して、摂動的に電子間相互作用を加えることを考える。以下の節では、多軌道強束縛模型を元にした多軌道ハバード模型の構築と、電子相関を考慮するために用いた揺らぎ交換近似について説明する。

3.4.1 第二量子化による電子間相互作用

第二量子化したハミルトニアンに置いて、電子間相互作用は

$$H_{\text{interaction}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} v_{\mu\nu}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) n_{\mu i \sigma} n_{\nu j \sigma'} \quad (3.157)$$

となる。但し n は電子の数演算子 $n_i = c_i^\dagger c_i$ である。また、 μ, ν は同原子における軌道の自由度を表す。フーリエ変換を用いて式 (3.157) は

$$H_{\text{interaction}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma\sigma'} V_{\mu\nu}(\mathbf{q}) c_{\mu\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\nu\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\nu\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mu\mathbf{k}\sigma} \quad (3.158)$$

$$V_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} v_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.159)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad (3.160)$$

となる。電子間相互作用は基本的に生成消滅演算子を 4 つ含む。

3.4.2 多軌道ハバード模型

銅酸化物などを始めとする、電子間相互作用が強い遷移金属化合物を記述するための模型として、単一軌道ハバード模型 (2.9) がよく用いられる。本研究では銅酸化物における軌道混成の効果に着目しているため、これを多軌道に拡張する必要がある [111]。多軌道ハバード模型のハミルトニアンは、前章で構築したハミルトニアン $H_{\text{tight-binding}}$ と式 (3.158) のうち、同じサイト (同じ位置座標を持つ原子) に居合わせた電子の間での相互作用

用を考えると

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{tight-binding}} + H_{\text{interaction}} \\
 &= \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\mu} n_{i\mu\sigma} + \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu\sigma}^{\dagger} c_{j\nu\sigma} \\
 &\quad + \sum_i \left(U \sum_{\mu} n_{i\mu\uparrow} n_{i\mu\downarrow} + U' \sum_{\mu > \nu} \sum_{\sigma, \sigma'} n_{i\mu\sigma} n_{i\nu\sigma'} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{J}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\mu\sigma}^{\dagger} c_{i\mu\sigma'} c_{i\nu\sigma'}^{\dagger} c_{i\nu\sigma} + J' \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu\uparrow}^{\dagger} c_{i\mu\downarrow}^{\dagger} c_{i\nu\downarrow} c_{i\nu\uparrow} \right), \quad (3.161)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 U は同一軌道内で働くオンサイトクーロン相互作用、 U' は別軌道間で働くオンサイトクーロン相互作用、 J はフント結合の係数、 J' はペアホッピングの係数である。また、 σ はスピン自由度、 μ, ν は軌道の自由度を表す。各相互作用の概念図を図3.8に示す

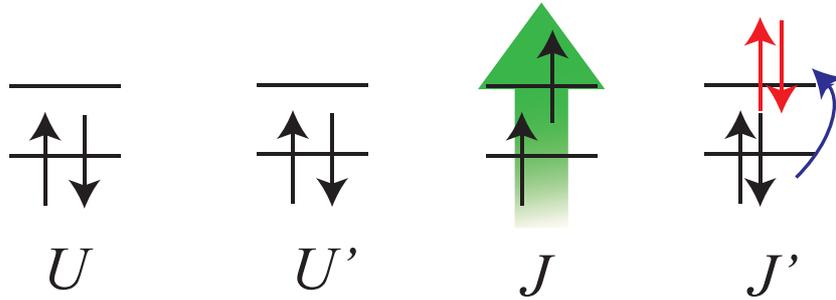


図 3.8 多軌道ハバード模型における、電子間相互作用の概念図

3.4.3 多体効果の摂動論

電子の運動エネルギーに電子間相互作用を加えたハミルトニアン

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{tight-binding}} + H_{\text{interaction}} \\
 &= H_0 + H_1 \quad (3.162)
 \end{aligned}$$

について、 $H_0 = H_{\text{tight-binding}}$ に対し $H_1 = H_{\text{interaction}}$ を摂動的に加える。つまり、 $H_{\text{interaction}}$ によって生まれる電子の自己エネルギーを $H_{\text{tight-binding}}$ に繰り込むことで、電子のグリーン関数を計算する。

以下、その具体的な方法について述べる。まず、量子統計力学における大分配関数は

$$\Xi = \text{Tr}[e^{-\beta(H-\mu N)}] \quad (3.163)$$

である。 N は電子数の演算子、 $\beta = 1/(k_B T)$ は逆温度、 μ は化学ポテンシャルである。

ここで熱力学ポテンシャル Ω を

$$\Xi = e^{-\beta\Omega(T,\mu)} \quad (3.164)$$

と定義する。ここで、 $H_0 \rightarrow H_0 - \mu N$ と書き直す。その上で、

$$F(\beta) = e^{-\beta H} = e^{-\beta(H_0+H_1)} \quad (3.165)$$

という演算子を定義する。

ここで

$$U(\beta) = e^{\beta H_0} F(\beta) \quad (3.166)$$

となるように、 U を定義する。これを用いて、大分配関数は

$$\Xi = \text{Tr}F(\beta) = \text{Tr}[e^{-\beta H_0} U(\beta)] = \text{Tr}e^{-\beta H_0} \frac{\text{Tr}[e^{-\beta H_0} U(\beta)]}{\text{Tr}e^{-\beta H_0}} \equiv e^{-\beta\Omega_0} \langle U(\beta) \rangle_0 \quad (3.167)$$

となる。 Ω_0 は非摂動項の熱力学ポテンシャルであると理解できる。ここで $\langle A \rangle_0$ は系のハミルトニアンが H_0 となる極限における、演算子 A の統計力学的平均値である。 Ω_0 は数であり、 $\exp[\Omega_0]$ は 0 でないことから両辺割って

$$\langle U(\beta) \rangle_0 = e^{\beta\Omega_0} \Xi = e^{-\beta(\Omega-\Omega_0)} \quad (3.168)$$

となる。式 (3.166) の両辺を β で微分することで

$$\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} = -H_1(\beta)U(\beta) \quad (3.169)$$

が導ける。ただし、

$$H_1(\beta) = e^{\beta H_0} H_1 e^{-\beta H_0} \quad (3.170)$$

であり、 $H_1(\beta)$ とは H_1 の相互作用表示を意味している。

定義より $U(0) = 1$ であるから、(3.169) を積分すれば

$$U(\beta) = 1 - \int_0^\beta H_1(u)U(u)du \quad (3.171)$$

という式が得られる。これを式 (3.171) 自身に繰り返し代入することで

$$U(\beta) = 1 - \int_0^\beta H_1(u_1) du_1 + \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} H_1(u_1) H_2(u_2) du_2 - \dots \quad (3.172)$$

となる。ここで例として、2次の項（2つの H からなる積が含まれている項）に着目する。2次の項で積分の順序を入れ換えることで

$$\int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 = \int_0^\beta du_2 \int_{u_2}^\beta du_1 \quad (3.173)$$

となる。右辺についてのみ u_1 と u_2 を入れ換えると、

$$\int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 H_1(u_1) H_1(u_2) = \int_0^\beta du_1 \int_{u_1}^\beta du_2 H_1(u_2) H_1(u_1) \quad (3.174)$$

となる。ここで T_u を、 u の小さいものから順に左から並べ替え並べ替えを実行した回数だけ全体に (-1) をかける演算子として定義する。 u_2 の積分範囲が左辺は $[0, u_1]$ 、右辺は $[u_1, \beta]$ であるから、

$$\begin{aligned} \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 H_1(u_1) H_1(u_2) + \int_0^\beta du_1 \int_{u_1}^\beta du_2 H_1(u_2) H_1(u_1) \\ = \int_0^\beta du_1 \int_0^\beta du_2 T_u [H_1(u_1) H_1(u_2)] \\ = 2 \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 H_1(u_1) H_1(u_2) \end{aligned} \quad (3.175)$$

故に

$$\int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 H_1(u_1) H_1(u_2) = \frac{1}{2} \int_0^\beta du_1 \int_0^\beta du_2 T_u [H_1(u_1) H_1(u_2)] \quad (3.176)$$

となる。以上を n 次の項に拡張してまとめると

$$U(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta T_u [H_1(u_1) H_1(u_2) \cdots H_1(u_n)] du_1 \cdots du_n \quad (3.177)$$

この式の両辺の H_0 に対する平均値を取って

$$e^{\beta(\Omega - \Omega_0)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_u [H_1(u_1) H_1(u_2) \cdots H_1(u_n)] \rangle_0 du_1 \cdots du_n \quad (3.178)$$

となる。この式はすなわち、 H_1 を含めた分配関数を求めるには、ハミルトニアンが H_0 の極限ときの H_1 の積の統計力学的平均値を定義し、その無限級数の和を計算すればよいことを意味する。

温度グリーン関数

ブロッホ・ド・ドミニシスの定理によれば、 C を c 、 c^\dagger などと想定して

$$\langle C_1 C_2 \cdots C_{2n} \rangle_0 = \sum (-1)^{\delta(P)} \langle C_{i_1} C_{i_2} \rangle_0 \langle C_{i_3} C_{i_4} \rangle_0 \cdots \langle C_{i_{2n-1}} C_{i_{2n}} \rangle_0 \quad (3.179)$$

と書くことができる。ここで n は自然数である。 C の下付き文字を自然数 m を用いて定義すると、任意の奇数 $m = 2n - 1$ 及び偶数 $m + 1 = 2n$ 番目の下付き文字を i_m, i_{m+1} とする。ここでの \sum は、 $i_m < i_{m+1}$ という条件を満たす項についてのみ和を取ることを意味する。これを用いれば、先ほどの (3.178) の式が $\langle CC \rangle_0$ の積で書けることが分かる。一つ一つの $\langle CC \rangle_0$ を縮約と呼ぶ。

ここで、ハイゼンベルグ形式の生成消滅演算子を

$$c_{i\sigma}(u) = e^{uH} c_{i\sigma} e^{-uH} \quad (3.180)$$

$$c_{i\sigma}^\dagger(u) = e^{uH} c_{i\sigma}^\dagger e^{-uH} \quad (3.181)$$

と書き表す。これを波数表示したものは（ここで u は虚時間を表していることに注意する）

$$c_{\mathbf{k}\sigma}(u) = e^{uH} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{-uH} \quad (3.182)$$

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u) = e^{uH} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-uH} \quad (3.183)$$

となる。これを用いて、温度グリーン関数 G を

$$G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') = - \left\langle T_u c_{\mathbf{k}\sigma}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u') \right\rangle \quad (3.184)$$

と定義する。

$u' > u$ のときを考えれば、

$$H|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle \quad (3.185)$$

となるから、

$$\begin{aligned} G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') &= \text{Tr}[e^{\beta(\Omega-H)} e^{uH} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{-uH} e^{u'H} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{-u'H}] \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} \exp[\beta(\Omega - E) - (E - E')(u - u')] \langle \alpha | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | \alpha' \rangle \langle \alpha' | c_{\mathbf{k}\sigma} | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (3.186)$$

となることが分かる。この式から G は $u - u'$ のみの関数になると分かる。また、電子のグリーン関数はフェルミ粒子の反周期性を持つ。

以上をまとめると、温度グリーン関数の性質は

1 G は $u - u'$ のみの関数

$$2 \ G(\mathbf{k}; u + \beta) = -G(\mathbf{k}; u)$$

となる。性質 (1) より $u - u' \rightarrow u$ と置く。性質 (2) より、グリーン関数は周期 2β の周期関数であるから、虚時間に対するフーリエ変換を行えば

$$G(\mathbf{k}, u) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) e^{-i\varepsilon_n u} \quad (3.187)$$

となる。但し

$$\varepsilon_n = \frac{2\pi n + 1}{\beta} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.188)$$

と定義する。逆変換の式は

$$G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} G(\mathbf{k}; u) e^{i\varepsilon_n u} du = \frac{1}{2} (1 - e^{-i\pi n}) \int_0^{\beta} G(\mathbf{k}; u) e^{i\varepsilon_n u} du \quad (3.189)$$

となる。但し 2 番目の等号はグリーン関数の性質 (2) を用いた。これにより、 $G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ は n が偶数だと 0 になることが分かる。そのため、

$$\varepsilon_l = \frac{(2l + 1)\pi}{\beta} \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.190)$$

と定義する。これはフェルミ粒子に対する松原周波数と呼ばれる。

特に自由電子の場合、化学ポテンシャルを基準とした電子のバンドエネルギーを ξ とすると、 $c_{\mathbf{k}}(u) = c_{\mathbf{k}} e^{-u\xi(\mathbf{k})}$ であるから、

$$\begin{aligned} G^{(0)}(\mathbf{k}; u) &= -\{1 - f[\xi(\mathbf{k})]\} e^{-u\xi(\mathbf{k})} & (u - u' > 0) \\ &= f[\xi(\mathbf{k})] e^{-u\xi(\mathbf{k})} & (u - u' < 0) \end{aligned} \quad (3.191)$$

となる。これを式 (3.189) に代入して

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) = \frac{1}{i\varepsilon_l - \xi(\mathbf{k})} \quad (3.192)$$

を得る。

ファインマン・ダイアグラム

摂動展開およびブロッホ-ド・ドミニシスによって得られた各項を全て計算することで電子間の相互作用が求まる。ここで、

$$\begin{aligned} \langle C_1 C_2 \rangle_0 &= \frac{\text{Tr} [e^{\beta H_0} C_1 C_2]}{\text{Tr} e^{\beta H_0}} \\ &= \frac{\sum_i \langle \phi_i | e^{\beta H_0} C_1 C_2 | \phi_i \rangle}{\text{Tr} e^{\beta H_0}} \\ &= \frac{\sum_i e^{\beta \lambda_i} \langle \phi_i | C_1 C_2 | \phi_i \rangle}{\text{Tr} e^{\beta H_0}} \quad (H | \phi_i \rangle = \lambda | \phi_i \rangle) \end{aligned} \quad (3.193)$$

となるから、 $\langle C_1 C_2 \rangle_0 \neq 0$ が成り立つのは $C_1 = C_2^\dagger$ の時である。故に、 C_1 と C_2 の波数及びスピンの添字が一致するときのみ 0 ではなくなる。よって、 cc や $c^\dagger c^\dagger$ などの平均は常伝導状態では必ず 0 である (フェルミ粒子のパウリの排他原理)。そのため、数えなくても良い項が大量に出てくる。数え上げる必要がある項には一定の規則性があり、その規則を反映した図形を描くことで上手く整理しながら数え上げを行うことができる。数えなくてはならない項のパターンを表す図形をファインマン・ダイアグラムと呼び、その例を図 3.9 に示す。図の実線は $\langle CC \rangle$ の 1 組ごとを 1 本の線で表現し、電子線と呼ぶ。図の点線は電子間相互作用 $V(\mathbf{k})$ を顕わし、相互作用線と呼ぶ。ダイアグラムの次数は相互作用線の本数で定義される。

ファインマン・ダイアグラムを構成する規則は、

1. 空いた電子線を作らない (必ずループする)
2. 切れた相互作用線を作らない (必ずいずれかの電子線と結節する)
3. 電子線と相互作用線の結節点で波数と松原周波数が保存する (キルヒホフの法則)

であり、制限を満たす図形に対応する項のみが 0 にならない。

また、 n 次のダイアグラムの中には、互いに連結しない複数の n 未満の次数のダイアグラムで構成されるダイアグラムが含まれる。例えば、独立な 1 次項二つから成り、全体としては 2 次の項になるものなどである (図 3.10)。これらの低い次数の和で表される高次のダイアグラムは、連結しているダイアグラムを \exp の肩に乗せてしまうことで自動的に考慮される。例えば、 x, y という二種類の繋がったダイアグラムに対応する縮約の和を \exp の肩に乗せ、これのテイラー展開を考えると

$$e^{x+y} = e^x e^y = (1+x+x^2 \cdots)(1+y+y^2 \cdots) = 1+x+y+xy+x^2+y^2+\cdots \quad (3.194)$$

となるから、ここで言う x^2, xy, y^2 などが前述のつながらないダイアグラムからなる寄与

である。連結した n 次のダイアグラムの和を $\Omega^{(n)}$ とすると (図 3.11 参照)、式 (3.178) は

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta(\Omega-\Omega_0)} &= e^{\sum_n \Omega^{(n)}} \\
 &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_u [H_1(u_1)H_1(u_2)\cdots H_1(u_n)] \rangle_0 du_1 \cdots du_n \\
 &= \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_u [H_1(u_1)H_1(u_2)\cdots H_1(u_n)] \rangle_{0,\text{connected}} du_1 \cdots du_n \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.195}$$

となる。これを連結クラスター定理と呼ぶ。この両辺に対し自然対数の底 \ln を取って熱力学ポテンシャル

$$\Omega - \Omega_0 = -k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle T_u [H_1(u_1)H_1(u_2)\cdots H_1(u_n)] \rangle_{0,\text{connected}} du_1 \cdots du_n
 \tag{3.196}$$

を得る。原理的には、全てのダイアグラムの摂動展開を無限次まで行うことができれば、電子間相互作用の効果を厳密に取り込んだ分配関数を得ることができる。それをを用いて物理量を求めることができる。しかしながら、全ての種類のダイアグラムを計算することは現実には不可能であり、何らかの近似が必要になる。具体的には、できるだけ次数の高い項までのダイアグラムを数えて計算する高次摂動展開法 [112–114] や、特定のダイアグラムのみを考慮することで和の公式を使って無限次まで取る乱雑位相近似法 (RPA) [?]、及びそれと同じ種類のダイアグラムに対し自己エネルギーの効果を電子のグリーン関数に繰込む手法である揺らぎ交換近似法 (FLEX) [67] などがある。本博士論文で報告する研究を行うにあたって、揺らぎ交換近似法を用いた。

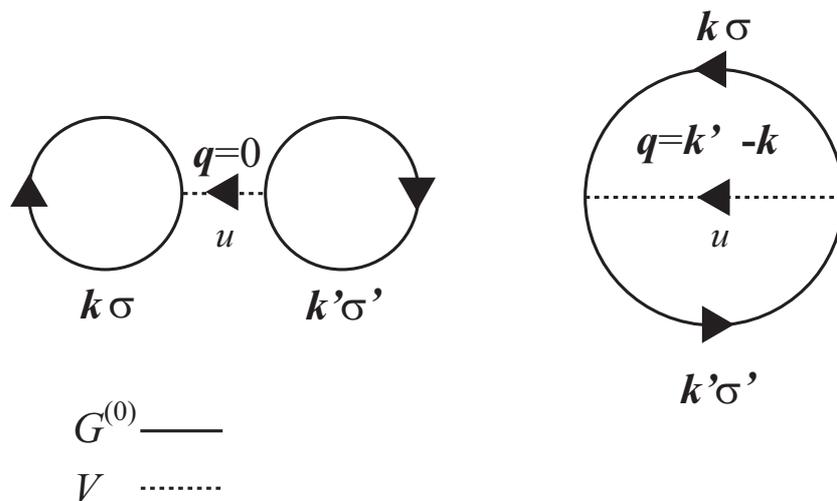


図 3.9 ファインマンダイアグラムの概念図。

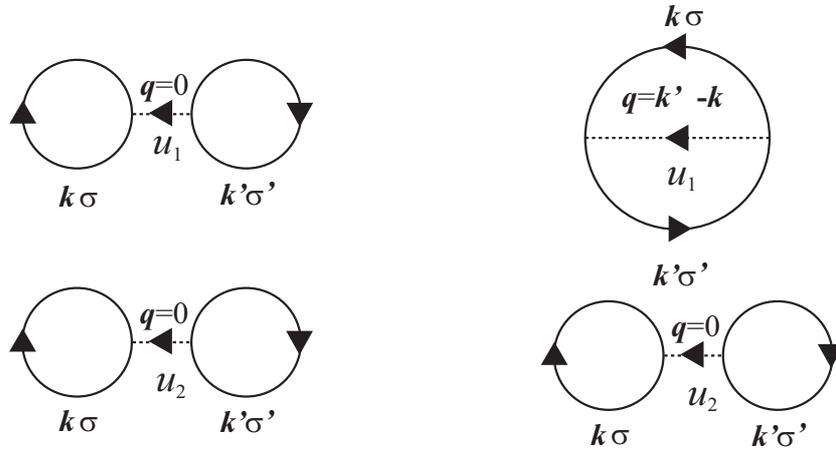


図 3.10 非連結な複数のダイアグラムから成る高次のダイアグラム。図は二つの 1 次項から成る全体として 2 次になる項の例。

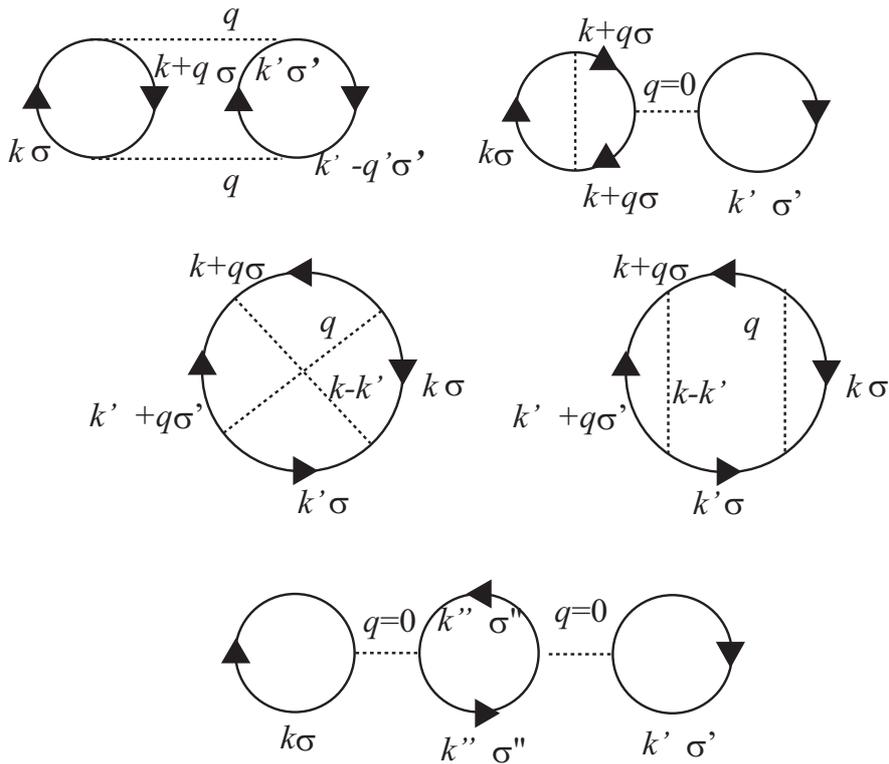


図 3.11 $\Omega^{(2)}$ の内訳。位相幾何学的に等価な図形のみ描写している。

グリーン関数に対する自己エネルギーの繰り込み

今度は逆温度 β の代わりに虚時間 u を変数として $U(u)$ を定義する。式 (3.177) をテイラー展開だと見なせば

$$U(u) = T_u \exp \left[- \int_0^u H_1(\tau) d\tau \right] \tag{3.197}$$

と書くことができる。ここで

$$S(u, u') = U(u)U^{-1}(u') \quad (3.198)$$

という演算子 S を導入すれば、 u で微分して

$$\frac{\partial S(u, u')}{\partial u} = -H_1(u)S(u, u') \quad (3.199)$$

が成り立つ。 $S(u', u') = 1$ を利用して $[u', u]$ で積分すれば、

$$S(u, u') = T_u \exp \left[- \int_u^{u'} H_1(u_1) du_1 \right] \quad (3.200)$$

となる。

ところで、式 (3.166) において $\beta \rightarrow u$ とすれば、

$$e^{-uH} = e^{-uH_0}U(u) \quad (3.201)$$

$$U(u) = e^{uH_0}F(u) = e^{u(-H+H_0)} \quad (3.202)$$

である。一行目の式の逆数は

$$\begin{aligned} e^{uH} &= e^{u(H+H_0-H_0)} \\ &= \left(e^{-u(H-H_0)} \right)^{-1} e^{-uH_0} \\ &= U^{-1}(u)e^{-uH_0} \end{aligned} \quad (3.203)$$

である。これらを、

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) = e^{uH_0}c_{\mathbf{k}\sigma}e^{-uH_0} \quad (3.204)$$

という相互作用表示された生成消滅演算子に導入すれば

$$c_{\mathbf{k}\sigma}(u) = U^{-1}(u)c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u)U(u) \quad (3.205)$$

となる。これを用いて

$$\begin{aligned} G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') &= -\langle T_u \{ c_{\mathbf{k}\sigma}(u)c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u') \} \rangle \\ &= -\frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H} T_u \{ c_{\mathbf{k}\sigma}(u)c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u') \} \right]}{\Xi} \\ &= -\frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} U(\beta) T_u \left\{ U^{-1}(u)c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u)U(u)U^{-1}(u')c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u')U(u') \right\} \right]}{\Xi(U(\beta))_0} \end{aligned} \quad (3.206)$$

この式の分子のトレース部分について

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} T_u \left\{ U(\beta) U^{-1}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) U(u) U^{-1}(u') c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u') U(u') U^{-1}(0) \right\} \right] \\
&= \text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} T_u \left\{ S(\beta, u) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) S(u, u') c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u') S(u', 0) \right\} \right] \\
&= \text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} T_u \left\{ S(\beta, u) S(u, u') S(u', 0) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u') \right\} \right] \\
&\stackrel{(3.198)}{=} \text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} T_u \left\{ U(\beta) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u') \right\} \right] \tag{3.207}
\end{aligned}$$

ただし 1 番目の等号は、(3.200) の積分範囲のいずれかの u において、 $c(u)$ と S 内の du は非可換であるが、 du は微小なので交換子が微小になるため無視できるという仮定に基づく。

これを (3.206) に入れ直せば

$$G_\sigma(\mathbf{k}; u, u') = - \frac{\langle T_u U(\beta) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(u') \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \tag{3.208}$$

$u - u' \rightarrow u$ と置き換えて、これを虚時間に対してフーリエ変換すれば

$$G_\sigma(\mathbf{k}; i\omega_n) = - \int_0^\beta du e^{i\omega_n u} \frac{\langle T_u U(\beta) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(0) \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \tag{3.209}$$

となる。

ブロッホ-ド・ドミニシスの定理を使って分子を展開することを考える。数式の形から、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)$ で生み出された粒子が最終的に $c_{\mathbf{k}\sigma}(u)$ で消滅するという条件を満たさない項は 0 になってしまうことが分かる。消滅演算子の $u(=0)$ と生成演算子の $u(=u)$ が異なることから、この条件を満たす図形は、開いた線で表現される。このような開いた線を外線と呼ぶ (図 3.12)。

次に括弧内の $U(\beta)$ に注目する。これまで議論してきたように、 $U(\beta)$ に含まれる各項の内、有限の寄与を持つ項については、ファインマン・ダイアグラムの作図のルールに乗って描かれる。その時、先ほど述べた $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)$ で生み出された粒子が最終的に $c_{\mathbf{k}\sigma}(u)$ で消滅するという条件を満たす必要があるため、 $u=0$ の生成演算子 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0)$ との $\langle C^\dagger C \rangle_0$ が非ゼロで且つ、 $u=u$ の消滅演算子 $c_{\mathbf{k}\sigma}(u)$ との $\langle C^\dagger C \rangle_0$ が非ゼロであるということが必要になる。分子は取りうる全ての $\langle C^\dagger C \rangle_0$ の組み合わせからなる項を含んでいるが、自明に非ゼロとなる縮約の取り方は、上記の二つの生成消滅演算子で $\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) c_{\mathbf{k}\sigma}(u) \rangle_0$ という縮約を形成する場合である。この場合、外線は結節点を持たない一本の線になり、 $U(\beta)$ に含まれる他のファインマンダイアグラムは全て外線とは切り離されている。このようにして得られる、外線とはつながっていない部分のダイアグラムをまとめて、外線とつながらないダイアグラムと呼ぶ。図 3.12 においては、(a)(b)(c) が該当する。それ以外の非ゼロ項が発生する場合として、 $u=0$ (始点) の生成演算子と $U(\beta)$ 由来の消滅演算子

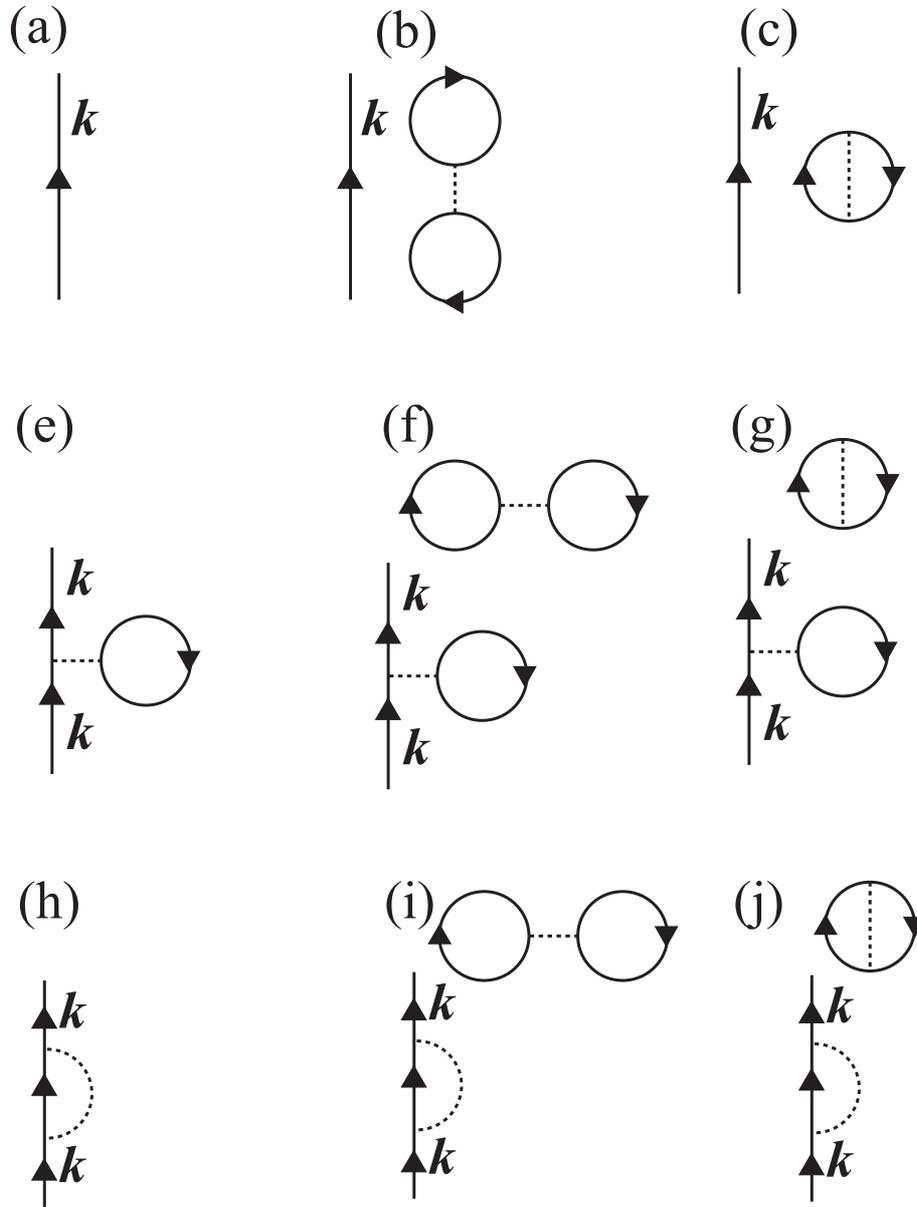


図 3.12 グリーン関数の外線とファインマンダイアグラム。

が縮約を取る場合が考えられる。このとき、始点の演算子の波数 \mathbf{k} が消滅演算子の波数 \mathbf{k} と一致する。また、項全体が非ゼロになるためには $u = u$ (終点) の消滅演算子にも縮約を取ったときに非ゼロになる相手 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u)$ が必要になる。結果、 n 次項の縮約部分は

$$\langle c_{\mathbf{k}\sigma}(u)c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u_n) \rangle_0 \dots \langle c_{\mathbf{k}\sigma}(u_2)c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(u_1) \rangle_0 \langle c_{\mathbf{k}\sigma}(u_1)c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(0) \rangle_0 \quad (3.210)$$

となる。但し $u > u_n > \dots > u_2 > u_1 > 0$ である。このようなダイアグラムを、外線と繋がったダイアグラムと呼ぶ。図 3.12 で言えば (e)(f)(g)(h)(i)(j) が該当する。その中

で、(e)(h) 以外は外線とつながらない部分もまた含んでいる。すなわち、分子に含まれる一般の $n+m$ 次のダイアグラムは、 n 次の外線と繋がったダイアグラムと、 m 次の外線と繋がっていないダイアグラムの積で表現できる。

ここで分母に着目する。分母は外線と繋がっていない全てのダイアグラムを意味する。そのため分子に存在する、外線と繋がっていないダイアグラムからの寄与と互いに打ち消す。つまり、分子の $n+m$ 次のダイアグラム (そのうち繋がったダイアグラムは n 次) に含まれる m 次の外線とつながらないダイアグラムと、分母の m 次のダイアグラムが打ち消す。その結果、外線と繋がった n 次のダイアグラムが残る。このような打ち消しが起こるとき、一般に (分子の次数 $n+m$) > (分母の次数 m) であるが、ダイアグラムは無限次まで存在するため、分母が余るということはなく、打ち消しは全ての項についてきちんと起こる。この事実を式としてまとめると、

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}; i\varepsilon_n) = - \int_0^{\beta} du e^{i\varepsilon_n u} \left\langle T_u U(\beta) c_{\mathbf{k}\sigma}^0(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{0\dagger}(0) \right\rangle_{0, \text{CWO}} \quad (3.211)$$

となる。CWO(Connected With Outer line) は外線と繋がったダイアグラムのみ考慮することを示している。

ダイソン方程式

電子線の始点になる演算子が含まれる縮約 $\langle C^{\dagger} C \rangle_0$ と終点になる演算子が含まれる縮約 $\langle C^{\dagger} C \rangle_0$ は自由粒子のグリーン関数 $G^{(0)}$ に成ることが分かる。すなわち、一般のグリーン関数 G は $G^{(0)}$ 二つと何らかの関数の積で書ける。その積の部分を Σ と一くくりにして書いてしまえば、 n 次のグリーン関数は

$$G_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) = G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \Sigma_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \quad (3.212)$$

となるから、これを Σ の和を使って表現すると

$$\begin{aligned} G_{\sigma}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) &= \sum_{n=0}^{\infty} G_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \\ &= G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \Sigma_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \right) G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \\ &= G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) + G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \left(\sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \right) G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}; i\varepsilon_l) \end{aligned} \quad (3.213)$$

となる。ここで $\sum_{n=0}^{\infty} \Sigma^{(n)}$ を考える。 $\Sigma^{(n)}$ を表す図形の中には、外線以外の電子線を切ってしまうと二つに分裂するものとしめないものが存在する。前者をインプロパー、後者をプロパーなダイアグラムと呼ぶ。すなわち、インプロパー部分というのは複数の低次のプロパー部分を G^0 で繋いだものに過ぎないから、結局全部のインプロパーは

$$\Sigma^{(m;p)} G^{(0)} \Sigma^{(l;p)} \quad (3.214)$$

や

$$\Sigma^{(m;p)} G^{(0)} \Sigma^{(l;p)} G^{(0)} \Sigma^{(k;p)} \quad (3.215)$$

と言った形をしているはずである。ただし $\Sigma^{(n;p)}$ というのは n 次のプロパーを表す。故に、インプロパー $\Sigma^{(n;p)}$ の無限次までの和は

$$\sum_n \Sigma^{(n;ip)} = \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} + \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} G^{(0)} \sum_n \Sigma^{(n;p)} + \dots \quad (3.216)$$

となる。ここで、各 \mathbf{k} について

$$\Sigma = \sum_n \Sigma^{(n;p)} \quad (3.217)$$

と置くことで

$$\begin{aligned} G &= G^{(0)} + G^{(0)} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \Sigma^{(n)} \right) G^{(0)} \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (\Sigma^{(n;p)} + \Sigma^{(n;ip)}) \right\} G^{(0)} \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G^{(0)} \Sigma G^{(0)} + \dots \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma \left(G_0 + G_0 \Sigma G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G^{(0)} \Sigma G^{(0)} + \dots \right) \\ &= G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G \end{aligned} \quad (3.218)$$

となる。このときの Σ を自己エネルギーと呼び、この G に対する方程式をダイソン方程式と呼ぶ (図 3.13)。これを G について解くことで

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{1}{\left\{ G_{\sigma}^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega_n) \right\}^{-1} - \Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} = \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (3.219)$$

を得る。これは、 G が $G^{(0)}$ の時と比べて $\xi \rightarrow \xi + \Sigma$ となっており、電子間相互作用によって電子バンド分散が自己エネルギーの繰り込みを受けたことを意味している。

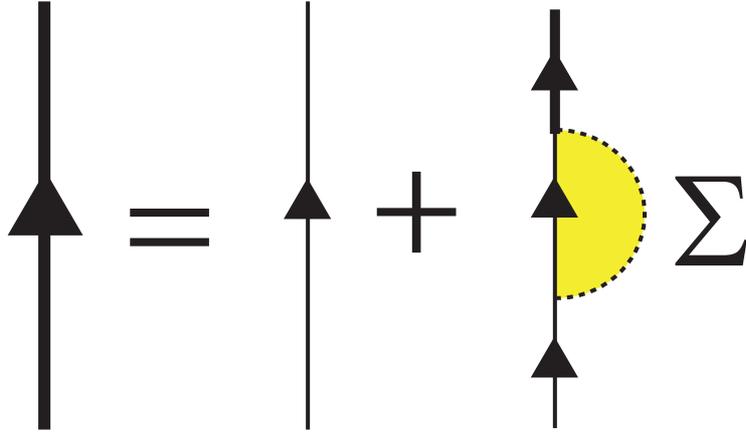


図 3.13 ダイソン方程式のダイアグラム。

自己エネルギーと汎関数微分

式 (3.196) 熱力学ポテンシャル $\Omega - \Omega_0$ は n 次の連結したダイアグラム $O^{(n)}$ の $n = 1$ から $n = \infty$ までの和であることが分かる。ここで、それぞれの次数 n におけるファインマンダイアグラムの和を $\Omega^{(n)}$ と定義する。これは、形式上

$$\Omega - \Omega_0 = \sum_n \Omega^{(n)} = \sum_n O^{(n)} \quad (3.220)$$

となる。ところで、 n 次の自己エネルギーは n 次のファインマンダイアグラムから電子線を一本取り除いたものである。例として、図 3.9 に対応する、1 次の自己エネルギーを図 3.14 に示す。これを数式で表現すると、汎関数微分を用いて

$$\Sigma_\sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) = \beta \frac{\delta \Omega^{(1)}}{\delta G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)} \quad (3.221)$$

となる。一般の次数 n について、

$$\Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) = \beta \frac{\delta \Omega^{(n)}}{\delta G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)} \quad (3.222)$$

となる。逆に、式 (3.222) を $G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l)$ で汎関数積分することで、熱力学ポテンシャルに対する n 次の寄与

$$\Omega^{(n)} = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\varepsilon_l, \sigma} \frac{1}{2n} G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) \Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) \quad (3.223)$$

$$\Omega - \Omega_0 = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\varepsilon_l, \sigma} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) \Sigma_\sigma^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) \quad (3.224)$$

が得られる。

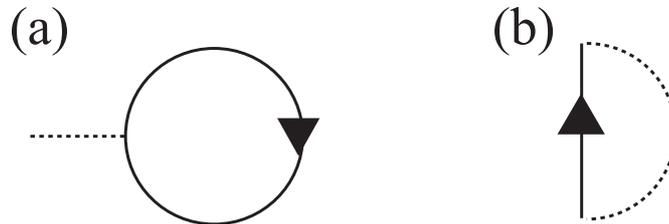


図 3.14 1 次の自己エネルギーのダイアグラム。

ラッティンジャー-ワードの熱力学ポテンシャル

プロパーなダイアグラムから成る自己エネルギーのうち、2 次の一部の寄与は、1 次の寄与の自己エネルギーの外線を $G^{(0)} \rightarrow G^{(0)}\Sigma G^{(0)} = G$ と置き換えることで得られる。それ以外のダイアグラムは各次数に固有のダイアグラムであり、それを骨格ダイアグラムと呼ぶ。 n 次の骨格ダイアグラムを

$$\Sigma_{\sigma}^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l; [G^{(0)}]) \quad (3.225)$$

と定義する。骨格ダイアグラム自体は自由電子のグリーン関数 $G^{(0)}$ の汎関数として得られるが、同じ形式の汎関数を G の汎関数として定義し直すことで（つまり、骨格ダイアグラムを形成する $G^{(0)}$ を $G^{(0)} \rightarrow G$ と置き換えることで）骨格ダイアグラム以外のものも考慮できる。その性質から、自己エネルギーの総和は

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) = \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma_{\sigma}^{(n;sk)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l; [G]) \quad (3.226)$$

という、繰込まれたグリーン関数 G の汎関数として得られる。これを汎関数積分して

$$\Phi[G] = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\varepsilon_l, \sigma} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} G(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) \Sigma_{\sigma}^{(n)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l; [G]) \quad (3.227)$$

を得る。これは、ラッティンジャー-ワードの熱力学ポテンシャルと呼ばれているものである。これを $G(G^0$ ではない) で汎関数微分することで、各次数の自己エネルギーを得ることができる。

ベイム・カダノフの保存近似法

全ての種類のダイアグラムを考慮することが仮にできたとすれば、式 (3.217) と式 (3.219) からグリーン関数は厳密に求まる。しかし、現時点では全てのダイアグラムを厳密に考慮した場合のグリーン関数の一般形は知られていない。そこで汎関数 $\Phi[G]$ を、一部のダイアグラムのみを考慮した汎関数 $\Phi'[G]$ で代用する、という近似を考える。

式 (3.226) から、自己エネルギーはグリーン関数の汎関数であることが分かったが、式 (3.219) から、グリーン関数は自己エネルギーの関数であることが分かる。すなわち、

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_l) = \frac{1}{i\varepsilon_l - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_l; [G])} \quad (3.228)$$

であるが、これは両辺に G が入っているため、 G に対するセルフコンシステント方程式である。この方程式をセルフコンシステントに解くことで G を得る。(仮に全てのダイアグラムを取り込んだ場合においては、このセルフコンシステント方程式は一回の代入によって厳密に収束する) このような方法を、ベイム-カダノフの方法と言う [115]。この方法の有用性は、一部のダイアグラムを無視することで得られる汎関数 $\Phi'[G]$ を汎関数微分することで得られる自己エネルギーを、単に式 (3.219) に代入しただけの結果と異なり、全電子数保存則、全運動量保存則など各種保存則が守られた状況での結果が得られるという点である。また、 $\Phi'[G]$ においてどのような種類のダイアグラムを無視してもその保存則は守られるという点も重要である。

揺らぎ交換近似 (Fluctuation Exchange Approximation, FLEX)

では具体的に、ベイム-カダノフの方法を使ってグリーン関数を求める手法の例を示す。

乱雑位相近似法 [?] とよばれる方法によれば、バブル型ダイアグラム及びラダー型ダイアグラムの寄与による自己エネルギーは和の公式を用いることで解析的に求まる。まず、単純のために単一軌道のハバード模型を例にとる。この場合、散乱ベクトル \mathbf{q} の散乱で

$$V_{\Sigma}(\mathbf{q}) = \frac{U}{N} \quad (3.229)$$

のような電子間相互作用が働くため、自己エネルギーを

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}' \in \varepsilon_n'} V_{\Sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') G_{\sigma}(\mathbf{k}', i\varepsilon_n) \quad (3.230)$$

と書くことができる。ここで、バブル型及びラダー型のダイアグラムの和を考える。図 (3.15) にバブル型とラダー型のダイアグラムの例を示す。この図から、摂動の次数を上げていくごとに両者とも等比数列的に $U\chi_0$ が掛けられていくことが分かる。単一軌道ハバード模型の場合、反並行スピンの間のみでしか電子間相互作用は生じないため、バブル型のダイアグラムは奇数次数は存在しない。その結果、バブル型ダイアグラムによる寄与は2次の寄与を初項として、初項 $U^2\chi_0$ 公比 $(U\chi_0)^2$ の無限等比級数になる。これは、部分分数に分解することで

$$U^2\chi_0 \frac{1}{1 - (U\chi_0)^2} = \frac{U^2\chi_0}{2} \left\{ \frac{1}{1 - U\chi_0} + \frac{1}{1 + U\chi_0} \right\} \quad (3.231)$$

と書き直せる。一方、ラダーの方の公比は $U\chi_0$ である。自己エネルギーを発生させる相互作用は、

$$V_\Sigma = V_{\text{bubble}} + V_{\text{ladder}} \quad (3.232)$$

$$= \frac{U^2\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{2} \left\{ \frac{1}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} + \frac{1}{1 + U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \right\}$$

$$+ \frac{U^2\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}$$

$$= \frac{3}{2}U^2\chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) + \frac{1}{2}U^2\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (3.233)$$

$$\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_n} G_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\varepsilon_m) G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (3.234)$$

$$\chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (3.235)$$

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{1 + U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)} \quad (3.236)$$

となる。ただし、 χ_0 は既約感受率、 χ_s はスピン感受率、 χ_c は電荷感受率である。また、 $\omega_m = 2m\pi k_B T$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) はボゾンに対する松原周波数である。ここで、2次のバブルダイアグラムと2次のラダーダイアグラムは互いに一致するため、重複を避けるためにあらかじめ引いておく。また得られた式から、既約感受率のピークが大きくなった場合に $U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) \simeq 1$ となる状況では、スピン感受率が発散的に増大することが分かる。これが磁性転移近傍など、系の揺らぎが大きいと考えられる領域でバブル型及びラダー型ダイアグラムのみを考慮することを正当化していると考えられる。

この単一軌道ハバード模型の結果を多軌道模型に拡張する。すなわち、

$$S = \begin{pmatrix} U \\ U' \\ J \\ J' \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} U \\ -U' + 2J \\ 2U' - J \\ J' \end{pmatrix} \begin{matrix} (\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4) \\ (\mu_1 = \mu_3 \neq \mu_2 = \mu_4) \\ (\mu_1 = \mu_4 \neq \mu_2 = \mu_3) \\ (\mu_1 = \mu_2 \neq \mu_3 = \mu_4) \end{matrix} \quad (3.237)$$

を用いて、式(3.235)、(3.236)は

$$\chi_{0\mu\nu\mu'\nu'}(\mathbf{q}, i\omega_m) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_n} G_{0\mu'\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\varepsilon_m) G_{0\nu'\nu}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (3.238)$$

$$\chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{I - U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)S} \quad (3.239)$$

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)}{I + U\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m)C} \quad (3.240)$$

となる。但し I は単位行列である。これを用いて、自己エネルギーを発生させる有効相互作用を表す行列は

$$V_{\Sigma} = \frac{3}{2}S\chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m)S + \frac{1}{2}C\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m)C \quad (3.241)$$

と書くことができる。但し上式では一次の項は除いている。

このようにして、多軌道ハバード模型の乱雑位相近似の範囲内で自己エネルギーを定義することができる。さらに、揺らぎ交換近似 [67] では式 (3.219) から得られる G を用いて自己エネルギーを定義し直す。すなわち、式 (3.238) において、 $G_0 \rightarrow G$ として

$$\chi_{0\mu\nu\mu'\nu'}(\mathbf{q}, i\omega_m) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_n} G_{\mu'\mu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\varepsilon_m) G_{\nu'\nu}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (3.242)$$

のように既約感受率を再定義する。その結果、セルフコンシステント方程式が導かれ、これを解くことで自己エネルギーが得られる。手順として

- (i) 式 (3.241) より V_{Σ} を得る。 V_{Σ} を用いて $G = G_0$ として自己エネルギー Σ を得る。
- (ii) 式 (3.219) より G を得る。
- (iii) 得られた G を用いて既約感受率を再定義する。
- (iv) 新しい既約感受率を用いて V_{Σ} 、 Σ を得る。
- (v) (iii) に戻る。

という行程を経る。その概念図を図 (3.16) に示す。計算機を使った数値的解法を用いることで、最終的に自己エネルギーが収束し、自己エネルギーの効果で変形したバンド構造を得ることができる。

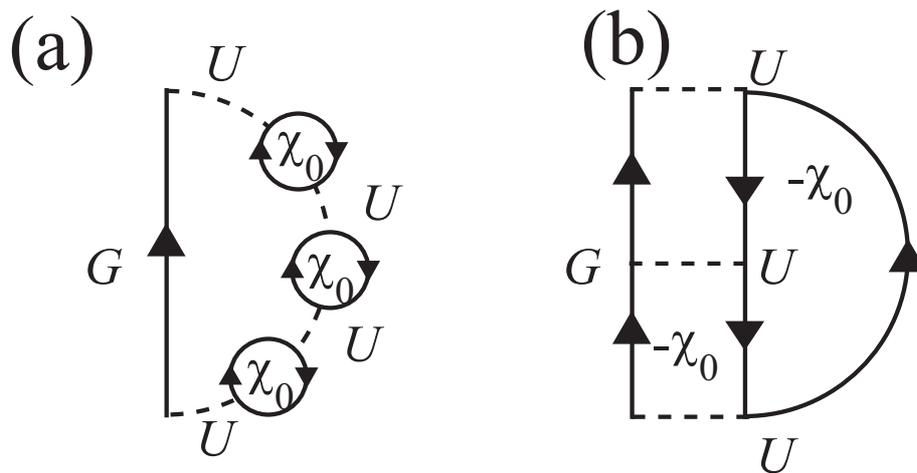


図 3.15 (a) バブル型 (b) ラダー型ダイアグラムが生じさせる自己エネルギー。(a) は 4 次、(b) は 3 次のダイアグラムの例を示す。

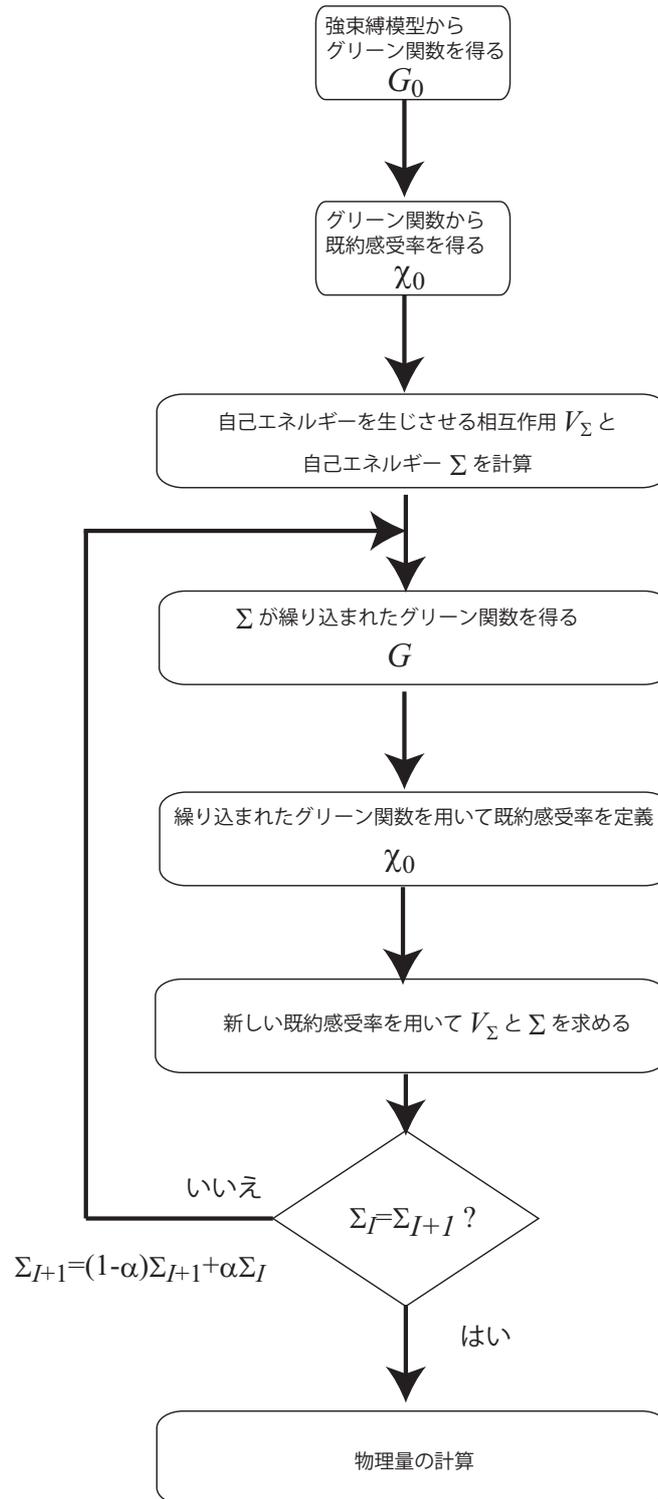


図 3.16 揺らぎ交換近似によるセルフコンシステント方程式の概念図

揺らぎ交換近似におけるドーブ量依存性

揺らぎ交換近似では、自己エネルギーの繰り込みによって運動エネルギーに対する電子相関効果が考慮される一方、二体の効果に対する電子相関効果であるバーテックス補正は

考慮されていない。また、ドーピング量 $p = 0$ における計算結果がモット絶縁体への転移を再現せず、 $p < 0.15$ での擬ギャップも揺らぎ交換近似を用いて解析することが可能であるかどうかは議論がある。この原因として、バーテックス補正が考慮されていないことが一つの可能性として示唆される。このように、低ドーピング領域での揺らぎ交換近似適用にはその妥当性に議論の余地があるため、本博士論文においては超伝導転移温度が最大となるドーピング量 $p = 0.15$ に固定し、その条件下で得られる計算結果のみを用いることで、超伝導転移温度の物質間の依存性の議論に集中することにする。

3.5 強結合理論に基づく超伝導の特性方程式とスピン揺らぎを媒介とする非従来型超伝導

BCS 理論は世界で初めて超伝導発現の微視的な起源を記述した理論である [33]。BCS 理論ではまず格子の自由度を消去することによって電子の自由度のみを持つ有効ハミルトニアンを導き、それを平均場近似の出発点とした。しかし、鉛や水銀のように電子格子相互作用が強い系では、この近似は定量的に正しい結果を与えない。さらに銅酸化物高温超伝導においては、その高い転移温度 T_c から分かるように、クーパー対は強固な引力によって形成される。従来型の超伝導においてはこの有効引力の起源はフォノンであるとされている。しかし現在、銅酸化物においては電子間相互作用が有効引力の起源であるという説が広く信じられている。そのため、BCS 理論の延長で銅酸化物高温超伝導を理解するためには、まず BCS 理論を強結合状態でも破綻しないように拡張し、さらに電子間相互作用起源の引力も記述できるようにする必要がある。以降の節では、まず BCS 理論を概観した後、これまでの節で述べたダイソン方程式に対する、超伝導状態への拡張であるエリアシュベルグ方程式を導出する。さらに、得られた方程式を用いて超伝導転移温度 T_c を数値的に評価する方法について記述する。

3.5.1 BCS 理論

BCS 理論においては、ペアリング相互作用の起源は電子とフォノンの相互作用であるとされている。電子とフォノンの相互作用は

$$H_{\text{el-ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q})(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (3.243)$$

である。但し、 $\alpha(\mathbf{q}) \propto |\mathbf{q}|/\sqrt{M\omega(\mathbf{q})}$ で、 $\alpha(\mathbf{q})$ は電子フォノン結合定数、 $a_{\mathbf{q}}$ はフォノンの消滅演算子、 $\omega(\mathbf{q})$ はフォノン分散、 M はイオン質量である。 \mathbf{q} は散乱ベクトルを表す。

$\alpha(\mathbf{q})$ が摂動的に小さい場合における超伝導発生の物理的描像を述べる。フェルミ面上で波数 \mathbf{k} を持った電子が遷移振幅 $\alpha(\mathbf{q})$ で波数 \mathbf{q} を持つフォノンを励起し、 $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ に遷移する。この状態を中間状態とし、2 次の摂動過程を考えることで系のエネルギーが低下するが、これが有効引力の起源である。すなわち、有効引力をハミルトニアンで表現すると

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} \frac{\alpha^2(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (3.244)$$

となる。簡単のために、反平行スピン（スピンシングレット）を持つ全角運動量0の（s波）クーパー対についてのみ関係ある電子散乱を考える。その場合の電子系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (3.245)$$

となる。ただし、 $\xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu$ であり、 $\varepsilon(\mathbf{k})$ は電子のバンド分散、 μ は化学ポテンシャルである。このハミルトニアンに平均場近似を施す。具体的には、上式の相互作用部分の $CCCC$ を CC (CC) であると近似する。これにより、BCS ハミルトニアンは

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \text{h.c.} \right] + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \quad (3.246)$$

となる。ここで $\Delta(\mathbf{k})$ はギャップ関数と呼ばれ、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \quad (3.247)$$

で与えられる。この関数の絶対値が実験的に観測される超伝導ギャップである。一般に、超伝導ギャップ関数は波数に依存する。ボゴリューボフ変換という一種の線形変換を用いて、上記 BCS ハミルトニアンを対角化できる。ボゴリューボフ変換は

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (3.248)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (3.249)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (3.250)$$

という式で表され、得られる対角化されたハミルトニアンは

$$H = E_{\text{GS}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \left(\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (3.251)$$

となる。ここで E_{GS} は基底状態のエネルギーであり、

$$E_{\text{GS}} = \sum_{\mathbf{k}} \left[2\xi(\mathbf{k}) |v_{\mathbf{k}}|^2 + 2\Delta(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* + \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \right] \quad (3.252)$$

である。ここで、 $E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}$ であり、これは準粒子励起の分散と呼ばれる。準粒子励起の分散にはギャップが存在する。このハミルトニアンにおける基底状態は、所謂 BCS 基底状態と呼ばれ、 $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}|\Phi_{\text{BCS}}\rangle = \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}|\Phi_{\text{BCS}}\rangle = 0$ を満たす準粒子に対する真空である。BCS 基底状態を生成消滅演算子を用いて書くと

$$|\Phi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \quad (3.253)$$

となる。 $|0\rangle$ は電子に対する真空である。準粒子が相互作用しないフェルミ粒子であることを考えると、フェルミ分布関数を用いて

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta E(\mathbf{k})}} \quad (3.254)$$

となる。これを用いてギャップ関数に対する方程式は、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right] \quad (3.255)$$

となる。ここで有効相互作用 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ をフェルミ面上の平均値 $-V$ で置き換えてやれば

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right) \quad (3.256)$$

となり、ギャップ関数の波数依存性はなくなる。ここで両辺を定数 Δ で割った後、 $\Delta \rightarrow 0$ の極限を考えると、 T_c の決定方程式

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2\xi(\mathbf{k}')} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta_c \xi(\mathbf{k}') \right) \quad (3.257)$$

となり、 $T = 1/\beta_c$ が超伝導転移温度 T_c となる。

3.5.2 強結合理論によるフォノンの超伝導

BCS 理論では、フォノンの起源である格子の自由度が考慮されていなかったが、今度はこれを頭わに考えたハミルトニアン

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) \left(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.258)$$

を考える。ここで、電子のグリーン関数 G 及びフォノンのグリーン関数 D を

$$G(\mathbf{k}, \sigma, \tau - \tau') = - \left\langle T c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau') \right\rangle \quad (3.259)$$

$$D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = - \langle T \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \rangle \quad (3.260)$$

と定義する。ここで τ は虚時間であり、 T はウィックの記号である。ここでもう一度平均場近似を用いて、それぞれのグリーン関数の運動方程式を書き直すと

$$[i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)] G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 1 \quad (3.261)$$

$$[i\varepsilon_n + \xi(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n)] F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 0 \quad (3.262)$$

となる。但し、 F は異常グリーン関数であり、

$$F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau') = - \left\langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle \quad (3.263)$$

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = - \frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{q}m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (3.264)$$

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{q}m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) F(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (3.265)$$

である。式 (3.261)(3.262)(3.264)(3.265) をエリアシュベルグ方程式と呼ぶ。エリアシュベルグ方程式は図 3.17 のようなダイアグラムで表される。ここで、 $T = T_c$ 近傍において、 Δ と F が十分小さいとして方程式を線形化する。得られる方程式は

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = - \frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{q}m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_n) G(-\mathbf{q}, -i\varepsilon_n) \Delta(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (3.266)$$

である。これは、線形化エリアシュベルグ方程式と呼ばれている。

3.5.3 スピン揺らぎの超伝導

銅酸化物超伝導体ではフォノンの寄与はあまり大きくないことが実験的観測から示唆されている。代わりに、電子間相互作用が強く働き、結果として電子は反強磁性的なスピンの「揺らぎ」を持つことになる。多くの実験結果から、この反強磁性的スピンの揺らぎがクーパー対の形成を媒介していることが示唆されているが、ここではスピン揺らぎによる超伝導の方程式を書き下す。式 (3.266) において、 $\alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m)$ を電子間相互作用起源の有効相互作用 V_Δ に置き換える。その結果、線形化エリアシュベルグ方程式は、単一軌道の場合

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = - \frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}'m} V_\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(-\mathbf{k}', -i\varepsilon_m) G(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \Delta(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \quad (3.267)$$

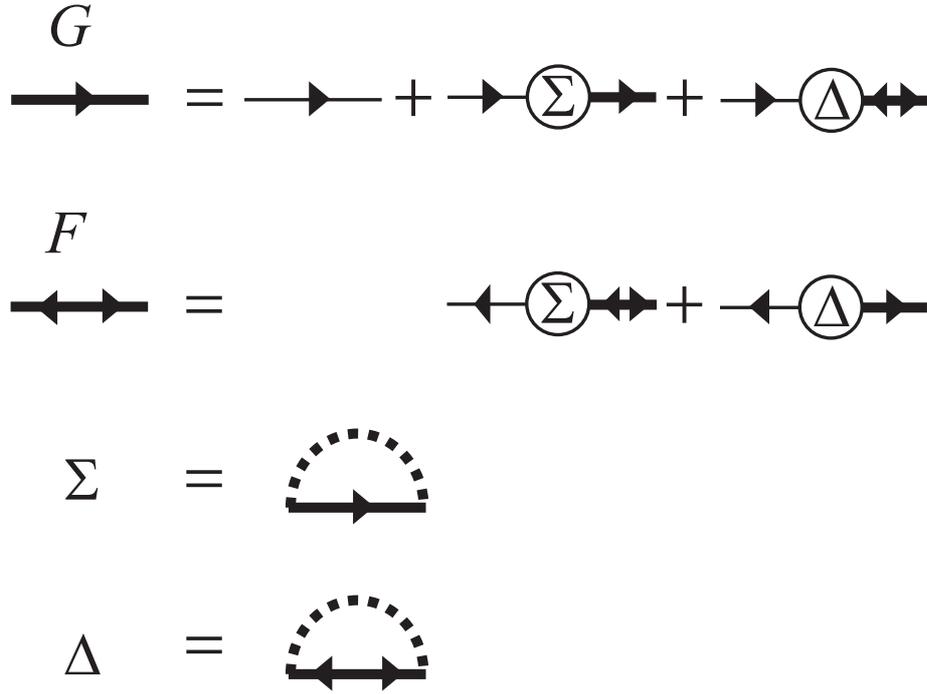


図 3.17 エリアシュベルグ方程式のファインマンダイアグラム。細い線は自由電子、太い線は自己エネルギーが繰り返り込まれた電子のグリーン関数を意味する。

となる。但しここでは $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ で置き換えている。これを多軌道の場合に拡張すると、

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = & -\frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}' m \mu' \nu'} V_{\Delta\mu\nu\mu'\nu'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \\ & \times G_{\mu\mu'}(-\mathbf{k}', -i\varepsilon_m) G_{\nu'\nu}(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \Delta_{\mu'\nu'}(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (3.268)$$

となる。

スピンの揺らぎが媒介する超伝導を考えるには、有効相互作用の値を

$$V_{\Delta} = V_{1st} + \frac{3}{2} S \chi_s(\mathbf{q}, i\omega_m) S - \frac{1}{2} C \chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) C \quad (3.269)$$

とすればよい。但し、ここで V_{1st} は一次の相互作用テンソルである。実験結果から、銅酸化物超伝導はスピンシングレット超伝導であることが示唆されているため、ここではスピンシングレットの場合の式を書いている。 χ_s, χ_c, S, C は節 3.4.3 で定義している物をそのまま用いている。

3.5.4 線形化エリアシュベルグ方程式の固有値 λ と T_c

エリアシュベルグ方程式を用いて T_c を評価するためには、温度に依存する数 λ を用いて方程式を

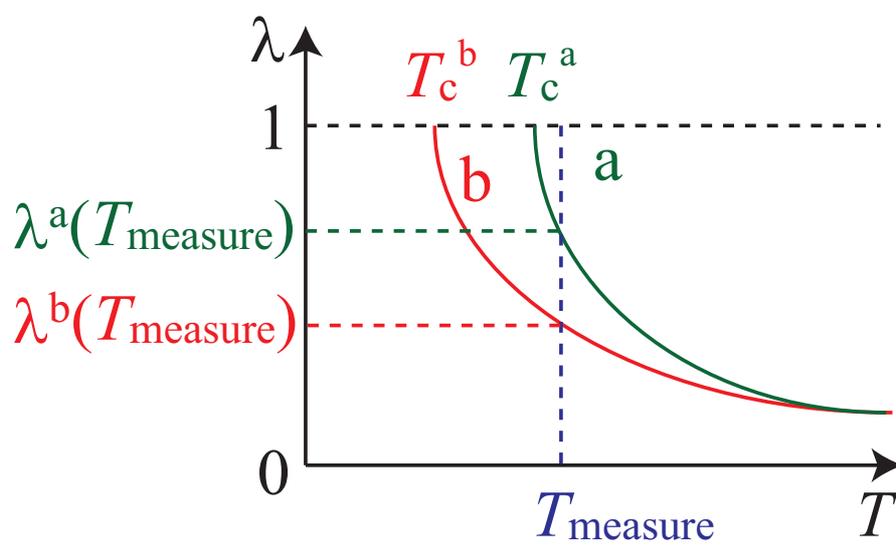
$$\begin{aligned} \lambda(T)\Delta_{\mu\nu}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = & -\frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}'m} \sum_{\mu'\nu'} V_{\Delta\mu\nu\mu'\nu'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \\ & \times G_{\mu\mu'}(-\mathbf{k}', -i\varepsilon_m) G_{\nu'\nu}(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \Delta_{\mu'\nu'}(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (3.270)$$

と書き換える。これを線形化エリアシュベルグ方程式と呼ぶ。また、 λ を線形化エリアシュベルグ方程式の固有値と呼ぶ。この式において、 $T = T_c$ で $\lambda(T_c) = 1$ となる時、エリアシュベルグ方程式が Δ についての非自明な解を持つ。つまり、 $T = T_c$ で Δ が 0 の値から有限の値に変化する。これは超伝導転移が起きたことを意味する。この温度をグリーン関数 G 、及びペアリング相互作用 V_Δ を数値計算することで求める。だが $\lambda = 1$ となる温度は、計算資源の関係上現実には計算できる温度よりも、低温である場合も多い。なぜなら、低温に行くにしたがって、一般に計算に必要な波数及び松原周波数のメッシュの数は増加するため、計算にに必要なメモリ量が増大していくからである。そこで、 λ の温度低下に対し単調に増加するという性質を用いて、超伝導転移温度の定性的な議論を行う。すなわち、 $T = T_c$ よりも高い特定の温度 T_{measure} において、物質 A と物質 B のそれぞれの λ を計算より求める。これらを $\lambda^a(T_{\text{measure}})$ 、 $\lambda^b(T_{\text{measure}})$ とする。この時、 $(1 >) \lambda^a(T_{\text{measure}}) > \lambda^b(T_{\text{measure}}) (> 0)$ であれば $T_c^a > T_c^b$ と定性的に評価する。この概念図を図 3.18 に示す。概念図から分かるように、 λ が小さい部分ではその差は見えにくいため、 $T_c^a > T_c^b$ ならば $\lambda^a(T_{\text{measure}}) \simeq 1$ となるように温度 T_{measure} を設定する必要がある。

また、求める λ はべき乗法によって計算する。すなわち、試行ベクトル Δ_0 に対して行列

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = & -\frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}'m} \sum_{\mu'\nu'} V_{\Delta\mu\nu\mu'\nu'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \\ & \times G_{\mu\mu'}(-\mathbf{k}', -i\varepsilon_m) G_{\nu'\nu}(\mathbf{k}', i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (3.271)$$

を何度もかけることによって、最大固有値に対応する固有ベクトル Δ を計算し、その時の固有値を λ と定義する。 $\lambda\Delta(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} A(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\Delta(\mathbf{k}')$ となることから、 λ がエリアシュベルグ方程式の固有値と呼ばれる所以である。

図 3.18 線形化エリヤシュベルグ方程式の固有値 λ と T_c の関係。

第 4 章

転移温度とフェルミ面形状の関係に 対する 2 軌道模型を用いた解析

この章では、単一軌道ハバード模型を用いた銅酸化物の理論的研究において発生した矛盾点の原因を、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の効果という観点から解析する。但し、以下の文章では簡単のために $d_{3z^2-r^2}$ 軌道を d_{z^2} 軌道と記号を省略して書くことにする。また、本研究における第一原理計算の結果から最局在ワニエ軌道を構築する過程において、臼井秀知氏が作成した自動化プログラムを使用している [116]。

4.1 2 軌道模型の構築

まず、多体効果の計算を行うための模型を構築する。最局在ワニエ軌道を構築するために、まず一層 La 系 (La_2CuO_4) 及び一層 Hg 系 ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$) に対して、第一原理バンド計算を行った。結晶構造のパラメータとして、La 系、Hg 系についてはそれぞれ文献 [46]、[48] で示されている実験的に観測されたデータを用いた。その計算結果を元に、銅の原子軌道のうち $d_{x^2-y^2}$ 軌道及び d_{z^2} 軌道の二つを初期軌道（初期ワニエ関数）として最局在ワニエ軌道を構築した。得られたワニエ軌道は銅と σ 結合している酸素の効果自身の中に取り込むため、原子軌道的な銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道及び d_{z^2} 軌道と比べ広がっている。銅酸化物のサイト間のホッピングはそのほとんどが酸素を介した経路由来のものであるが、今回構築した模型においては、そのような経路によるホッピングはワニエ軌道間の直接のホッピングとして勘定される (図 2.12 参照)。また、2 軌道模型の概念図を図 4.1 に示した。この図において、ワニエ軌道は青及びオレンジ色の網掛け部分で表される。また、実線で描かれた軌道はワニエ軌道の主起源である原子軌道を意味する。

4.1.1 多軌道ハバード模型

最局在ワニエ軌道から得た 2 軌道強束縛模型のハミルトニアン H_0 に対して、電子間相互作用 H_1 を摂動的に加える。導入のところで述べたように、同じ原子（以下、同サイト

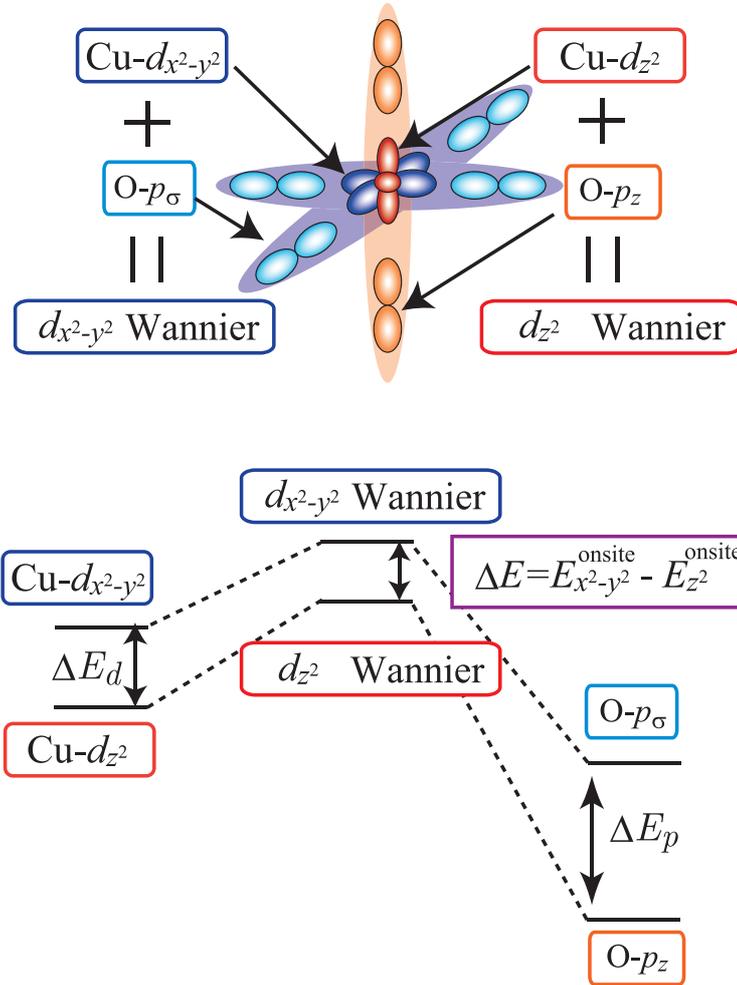


図 4.1 2 軌道模型の概念図。上のパネルは銅の d 軌道と σ 結合する酸素の p 軌道がワニエ軌道に混成し有効的に取り込まれる様子を示す。下のパネルは銅の軌道同士の準位差 ΔE_d と σ 結合する酸素同士の準位差 ΔE_p が、2 軌道模型のワニエ軌道の準位差 ΔE の起源になっていることを示している。

と呼ぶ) にスピンの来た場合のみクーロン相互作用が働くという模型をハバード模型と言う。しかしながら、動機のところでも述べたように今回は $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道が同じサイトにあるような状況を考えなくてはならないため、ハバード模型も多軌道に拡張する必要がでてくる。すなわち、ハバード模型のハミルニアン $H = H_0 + H_1$ は、

$$H_0 = \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu\sigma}^{\dagger} c_{j\nu\sigma} + \sum_{i\mu\sigma} \epsilon n_{i\mu\sigma} \quad (4.1)$$

$$H_1 = \sum_i \left[U \sum_{\mu} n_{i\mu\uparrow} n_{i\mu\downarrow} + U' \sum_{\mu>\nu} n_{i\mu\sigma} n_{i\nu\sigma} + J \sum_{\mu\neq\nu} S_{i\mu} \cdot S_{i\nu} + J' \sum_{\mu\neq\nu} c_{i\mu\uparrow}^{\dagger} c_{i\mu\downarrow}^{\dagger} c_{i\nu\downarrow} c_{i\nu\uparrow} \right] \quad (4.2)$$

に書き換わる。 H_0 は運動エネルギーの項であり、左がサイト間ホッピングによる寄与、右が各ワニエ軌道のオンサイトエネルギーである。このとき i はスピンの飛び移る先のインデックス、 j は元居た原子のインデックス、 μ, ν はそれぞれ i, j に居るときに実際に入っている軌道のインデックス、 σ はスピン自由度である。 H_1 の第一項は軌道内クーロン相互作用、第二項は軌道間クーロン相互作用、第三項はフント結合による寄与、第四項はペアホッピングによる寄与である。パウリの排他原理が働くため、軌道内のクーロン相互作用は上スピンと下スピンの間でしか起こらないことに注意する。また、スピンの反転しながら飛び移るという動きは考えない。 H_1 第二項での不等号は、 μ と ν のダブルカウントを防いでいる。また、軌道の回転対称性から $U - U' = 2J$ という関係が導かれる。今回得られているワニエ軌道の広がり $d_{x^2-y^2}$ 軌道及び d_{z^2} 軌道において大体同程度ということで、この対称性を遵守している。また、遷移金属化合物では多くの場合 $U/J = 10$ 程度であることが知られている。今回の研究ではこれらの法則に乗っ取り $U = 3.0$ 、 $U' = 2.4$ 、 $-J = J' = 0.3$ (単位はいずれも eV) と設定して計算した。この値は銅酸化物に対する計算から第一原理的に決定される値と同程度である [59]。

本博士論文では、模型のワニエ軌道と銅や酸素などの原子軌道を厳密に区別する。前節で述べた、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道を初期関数とするワニエ関数を $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道、 d_{z^2} 軌道を初期関数とするワニエ軌道を d_{z^2} ワニエ軌道と呼ぶことにする。ワニエ軌道ではない原子軌道は例えば $\text{Cu-}d_{x^2-y^2}$ 等と呼ぶ。また、二つのワニエ軌道のオンサイト準位差を $\Delta E = \varepsilon_{x^2-y^2}^{\text{onsite}} - \varepsilon_{z^2}^{\text{onsite}}$ と定義する。単一軌道模型の場合は、オンサイトエネルギーが任意の値の場合について計算結果は一定になるが、多軌道模型の場合は別の軌道間の差が物性に対して影響を与えるパラメータになっている。この ΔE という値は本博士論文で最も重要なパラメータである。

4.1.2 2 軌道模型のバンド構造と軌道成分、及びフェルミ面

図 4.2 に La 系、及び Hg 系の 2 軌道模型のバンド構造及びフェルミ面を示す。ここで、X 点 (La 系) または M 点 (Hg 系) でエネルギー固有値が上のバンドをメインバンド、下のバンドをサブバンドと定義する。また、各ワニエ軌道の成分量を青 ($d_{x^2-y^2}$) 及び緑 (d_{z^2}) の線の太さで示している。ここで軌道成分量とは、2 本ある各バンドの規格化された固有ベクトルをワニエ基底で表示した時の第一成分 ($d_{x^2-y^2}$) 及び第二成分 (d_{z^2}) の量である。ワニエ軌道の成分の分布が、図 2.16 に示されていた第一原理バンド計算から得られた原子軌道の成分とよく対応する。La 系では $\mathbf{k} = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ 近傍での d_{z^2} 軌道成分のメインバンドへの混成が大きい一方、Hg 系ではほとんど混成は見られないという、第一原理バンド計算の結果を再現する模型になっている。また、フェルミ面の形状も第一原理バンド計算の結果 (図 2.6) を再現しており、La 系のフェルミ面は Hg 系に比べ四角くなっている。

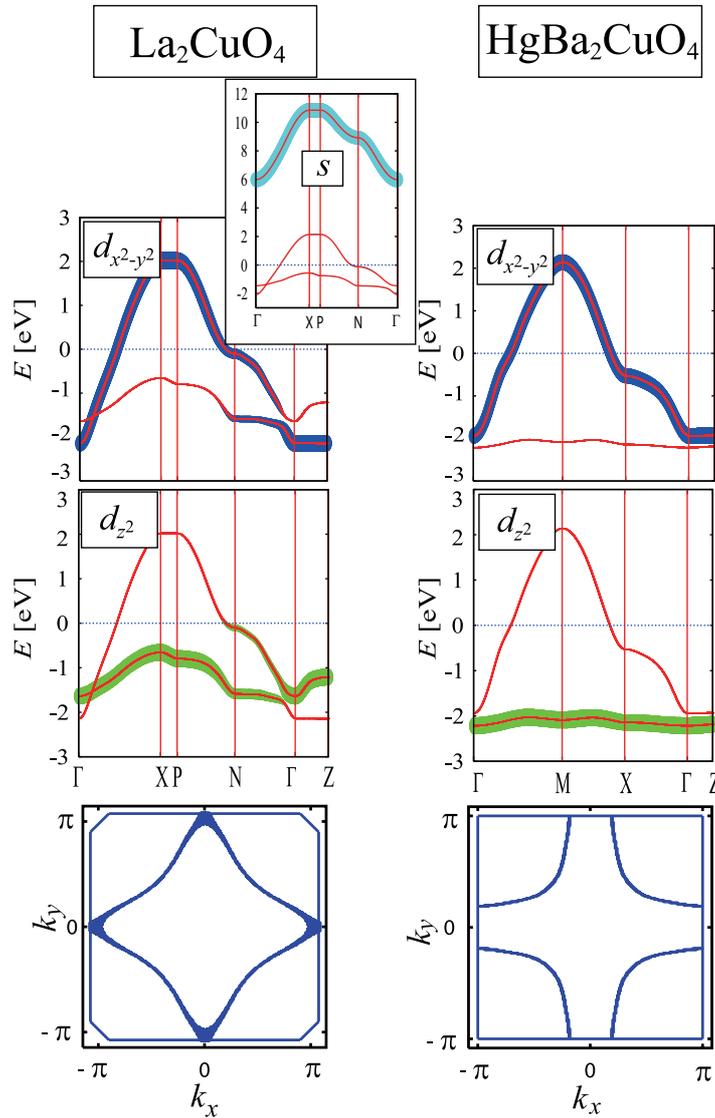


図 4.2 一層 La 系 (La_2CuO_4) 及び一層 Hg 系 ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$) の実験的に観測される結晶構造を用いて行った第一原理バンド計算の結果から構築した 2 軌道模型のバンド構造及びフェルミ面。一段目 (二段目) のパネルの青 (緑) 色の線の太さは $d_{x^2-y^2}$ (d_{z^2}) 軌道成分を示す。三段目は $d_{x^2-y^2}$ 軌道がハーフフィルドの状態からホールを 15% ドープした場合のフェルミ面の形状。

4.1.3 ホッピング積分の従来型単一軌道模型との比較

表 4.1 に最局在ワニエ軌道を用いて構築した強束縛模型のホッピング積分を示す。左側、1-orbital と書いてある部分に表示されている値は、今回 2 軌道模型を構築する手法と全く同じ手法で、但し初期軌道として $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみを設定することで得た 1 軌道模型のホッピング積分である。これは、章 2.3.2 等で述べた過去の研究と整合する値になっ

ている。ここで復習すると、 t_2, t_3 が大きいほどフェルミ面の湾曲は大きくなる（詳しい理由は節 2.3.9 にて既に説明済み）。やはり過去の研究と同様に、La 系に於いては t_2, t_3 らの値が小さくなっており、La 系においてフェルミ面形状が四角いという事実を反映している。右側、2-orbital と書いてある部分には、今回構築した 2 軌道模型のホッピング積分を表示している。これらの結果から分かるのは、Hg 系の 1 軌道模型と 2 軌道模型の $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道のホッピング積分に大差がないのとは対照的に、La 系の場合は 1 軌道模型に比べ 2 軌道模型の t_2, t_3 の値が大きくなっていることが分かる。少なくとも現在合成されている常圧下の物質については一般的に、フェルミ面の形状が四角い物質においてこのような 1 軌道模型と 2 軌道模型の t_2, t_3 の値の違いが存在するが、その理由については後ほど述べる。また、La 系と Hg 系の 2 軌道模型における t_2, t_3 の値はほぼ同等である点にもここで触れておく。

表 4.1 単一軌道模型と二軌道模型の場合の $d_{x^2-y^2}$ 軌道のホッピング積分 (上半分)、及び軌道間ホッピング (下半分) 及び $\Delta E \equiv E_{x^2-y^2} - E_{z^2}$ (一番下)。

	1-orbital		2-orbital	
	La	Hg	La	Hg
$t(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{x^2-y^2})$				
t_1 [eV]	-0.444	-0.453	-0.471	-0.456
t_2 [eV]	0.0284	0.0874	0.0932	0.0993
t_3 [eV]	-0.0357	-0.0825	-0.0734	-0.0897
$(t_2 + t_3)/ t_1 $	0.14	0.37	0.35	0.41
$t(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2})$				
t_1 [eV]	-	-	0.178	0.105
t_2 [eV]	-	-	small	small
t_3 [eV]	-	-	0.0258	0.0149
ΔE [eV]	-	-	0.91	2.19

4.1.4 軌道混成度合 ΔE

d_{z^2} 軌道のフェルミ面への寄与の大きさは、 $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道と d_{z^2} ワニエ軌道の混成度合で決まる。この混成度合の指標としては、二つのワニエ軌道の準位差 ΔE を用いることができる。 ΔE は軌道混成の度合いとは負の相関を持ち、すなわち ΔE が大きいほど軌道混成の度合は小さい。感覚的な説明として、軌道混成というのは電子が別の種類の軌道を互いに行き来することで起きるわけだから、オンサイト準位差が小さい方が電子が互いの軌道を行き来しやすくなると理解できる。表 4.1 によれば、La 系で 0.91、Hg 系で 2.19 と約 1eV 程度の差であるが、この差が超伝導転移温度にどれほど影響があるかは FLEX 近似による計算結果から調べる必要がある。

4.1.5 第二第三ホッピングの打消しとフェルミ面形状の関係

FLEX 近似の結果を示す前に、 d_{z^2} 軌道混成の効果によって、La 系の単一軌道模型における t_2, t_3 の値が小さくなる理由を述べる [117]。図 4.3 には、単一軌道模型と 2 軌道模型の第一及び第二近接へのホッピングを模式的に表している。単一軌道に於いては、第二第三近接サイトへのホッピングの経路は一つしかないため、フェルミ面形状と t_2, t_3 の値の大きさが一対一に対応する。一方 2 軌道模型に於いては、図 4.3(b) の左側で表されるような $d_{x^2-y^2}$ 軌道間の直接的な斜めのホッピング積分 $t_2^{x^2-y^2}$ に加え、図 4.3(b) の右側で表されるような、途中で d_{z^2} 軌道を経由した $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ という経路が可能になる。これは t_3 の経路も同様である。従って、必ずしも $t_2^{x^2-y^2}, t_3^{x^2-y^2}$ の値の大きさとフェルミ面形状は必ずしも対応しなくなる。フェルミ面の形状を決定しているのはこれらの総和 $t_{2,3}^{\text{total}}$ であり、これは

$$t_{2,3}^{\text{total}} = t_{2,3} \quad (\text{single - orbital - model}) \quad (4.3)$$

$$= t_{2,3}^{x^2-y^2} + t_{2,3}^{z^2, \text{eff}}(\Delta E) \quad (\text{two - orbital - model}) \quad (4.4)$$

と定義される。ここで $t_{2,3}^{z^2, \text{eff}}$ とは前述の d_{z^2} 軌道を経由した有効的な第二、第三近接の $d_{x^2-y^2}$ 軌道間ホッピングである。この $t_{2,3}^{z^2, \text{eff}}$ はワニエ軌道間の準位差 ΔE の関数になる。 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} の間の最隣接サイト間でのホッピングを t_1^z と定義すると (表 1 の $t(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2})$ の内の t_1 、及び図 4.3 の点線矢印に対応)、 $\Delta E \gg t_1^z$ の極限で $t_{2,3}^{z^2, \text{eff}} \sim |t_1^z|^2 / \Delta E$ となる。一般に、 $t_{2,3}^{z^2, \text{eff}}$ は $t_2^{x^2-y^2}$ と逆の符号を持つことが軌道の対称性から分かっている。この詳しい理由については、この章の後半で詳しく述べる。

4.2 FLEX 近似による T_c の評価

FLEX 近似を用いた計算により超伝導の T_c の指標である線形化エリアシュベルグ方程式の固有値 λ を求めた。この λ という値は 1 の時にちょうど T_c となり、同一温度で比較した場合は大きい方が T_c が高いと評価することが可能である。キャリア密度は実際に銅酸化物で最大の T_c が発現する量に設定した。具体的には、単位胞あたり 2.85 個、すなわちメインバンドに電子が 0.85 個入っている状況を想定して計算を行った。正孔ドーブ量は母物質基準では 15% ドープされたことになる。この正孔ドーブは、通常結晶構造のブロック層部分に於ける置換ドーブによって行われる (節 2.2.4 参照)。原子置換量が 15% というそこそこ大きな量であるため、この置換された原子が電子に及ぼすポテンシャルによって、母物質に比べバンド形状が変形する可能性がある。第一原理バンド計算において仮想結晶構造近似 (Virtual Crystal Approximation, VCA) という手法を用いてこの効果を計算することも可能である。VCA に於いては、置換の効果を原子の電荷の平均値及び系の電子数を仮想的に変化させることで再現しようとする。しかしながら、今回の模型計

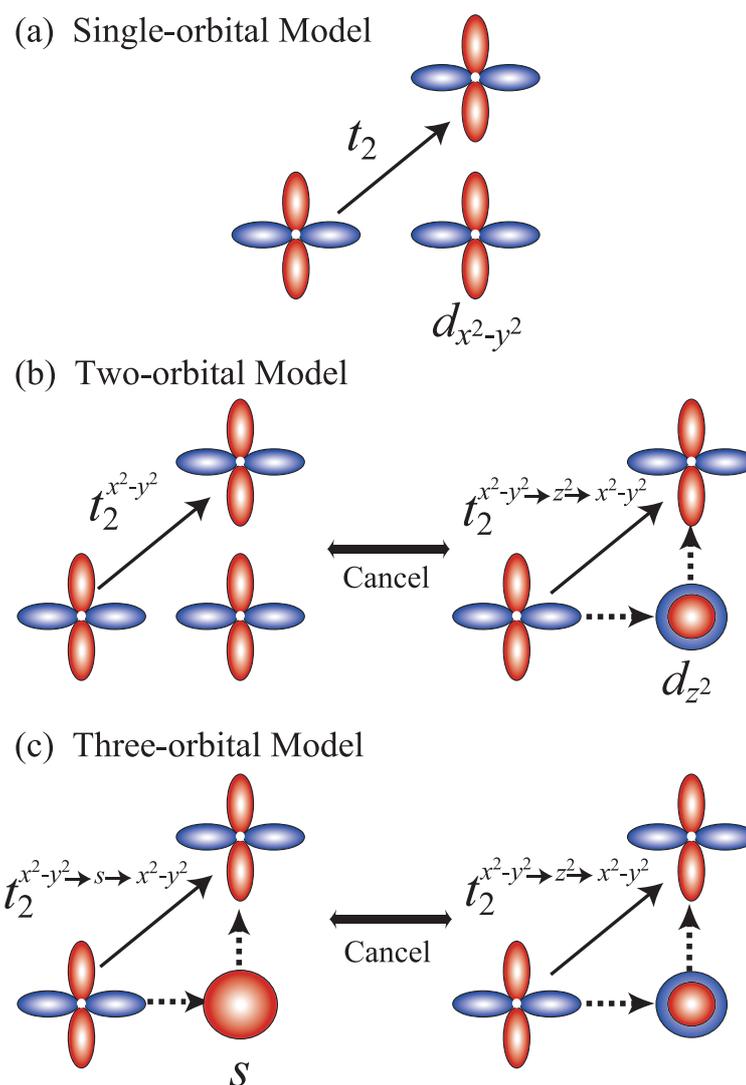


図 4.3 (a)1 軌道模型、(b)2 軌道模型、及び (c)3 軌道模型のホッピングパラメータの違いの概念図

算では先ず置換ドーブを考えない母物質について第一原理バンド計算を行い、ドーブ量変化によるバンド変形の効果を見逃し、模型計算を行う段階における入力パラメータとして電子数を 15% 置換に相当する量に設定した。このような近似を固定バンド模型 (Rigid Band Model, RBM) と一般に呼ぶ。今回は、La 系と Hg 系の約 2 ~ 3 倍程度違う T_c の大きさを議論するため、定性的な議論の上では RBM を用いることによる影響は小さいと考えられる。RBM では電子のバンド構造はドーブ量に対して固定され、系の変化はフェルミ準位の高低のみに反映される。また、温度は $k_B T = 0.01$ [eV] に固定した。システムサイズは波数のメッシュについて $k_x = k_y = 32$, $k_z = 4$ とし、松原周波数は 1024 個とした。

ではまず、実験で観測される結晶構造を用いて構築した模型による計算で得られた λ の

値について述べる。 $T = 0.01\text{eV}$ において、La系は $\lambda = 0.28$ 、Hg系の $\lambda = 0.78$ となった。これは $T = 110\text{K}$ で計算したことに相当するから、Hg系の $\lambda = 0.78$ はおよそ1に近く、Hg系の実験で観測される $T_c \sim 90\text{K}$ をよく再現している。また、Hg系の方が λ が大きいことから、2軌道模型に於いてはLa系よりもHg系の方が定性的に T_c が高いことが示されている。この結果は単一軌道模型では得られなかった、フェルミ面の湾曲度合いと T_c の関係を再現しており、この分野の長年の課題を解決した。

4.2.1 軌道混成の度合いと T_c の関係

軌道混成の度合いという観点から今回の計算結果を理解するために、図4.4(a)に混成度合いの指標 ΔE と λ の関係を示した。図における、La系の”original”とは、第一原理バンド計算から得られた結果をそのまま用いていることを意味する。”original”以外の点は、第一原理バンド計算から得られた2軌道模型に於いて、 ΔE のみを「手で」変化させている。後述するように、 ΔE の値と結晶構造の関係を直感的に理解するには比較的多くの要素を考えなくてはならないため、 ΔE を手で変化させることの結晶構造上のイメージは述べないでおくこととし、ここでは単に ΔE に依存する軌道混成効果の度合いと T_c の関係について説明する。

まず、フェルミ面の形状について述べる。 d_{z^2} 軌道によるフェルミ面の湾曲度合いへの寄与は、摂動の式から $|t_z|^2/\Delta E$ に比例するから(但しここで t_z は $d_{x^2-y^2}$ 軌道と最隣接原子の d_{z^2} 軌道との間のホッピング積分である)、 ΔE を増大させることで、フェルミ面の形状はHg系のような湾曲した形状に近づいていく。次に、超伝導転移温度について述べる。 λ の計算結果を見ると、 ΔE を大きくし、すなわち d_{z^2} 軌道の効果を徐々に弱めていくことにより、 λ の値が急激に上昇していくことが分かる。さらに、 ΔE の値がHg系と値が同じになった時に、 λ の値が大体同じ大きさになっていることが分かる。この結果は、(1) d_{z^2} 軌道の効果は強烈に T_c を低下させ、(2)一層系における超伝導 T_c の物質依存性はほとんど ΔE の物質依存性で理解できる、ということの意味する。また、ここではブロック層の種類が異なるBi系銅酸化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($T_c \simeq 20 - 80$)K及びTl系銅酸化物 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ ($T_c \simeq 90$)K [49, 50]についても同じ方法で求めた λ を表示している。これらもやはりLa系よりは高い T_c とフェルミ面を持ち合わせ、 d_{z^2} 軌道の混成度合いという観点からはHg系との類似物質として理解することができる。また、 λ の上昇はHg系の ΔE と同程度の値の ΔE においてほぼ飽和している。つまり、Hg系に於いては既に、 d_{z^2} 軌道の効果がほとんど存在していないということの意味する。これはLa系における d_{z^2} 軌道効果の働きとは対照的である。すなわち、少なくとも d_{z^2} 軌道混成という観点からは、超伝導に理想的な状況がHg系で実現していると考えられる。実際、一層系の中で最も高い T_c を持つのはHg系であり、また、全ての物質の中で最も高い T_c を持つ物質はこの物質の亜種である三層系のHg系 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ($T_c \sim 135$: 常圧下、 $T_c \sim 160$: 圧力下)である。

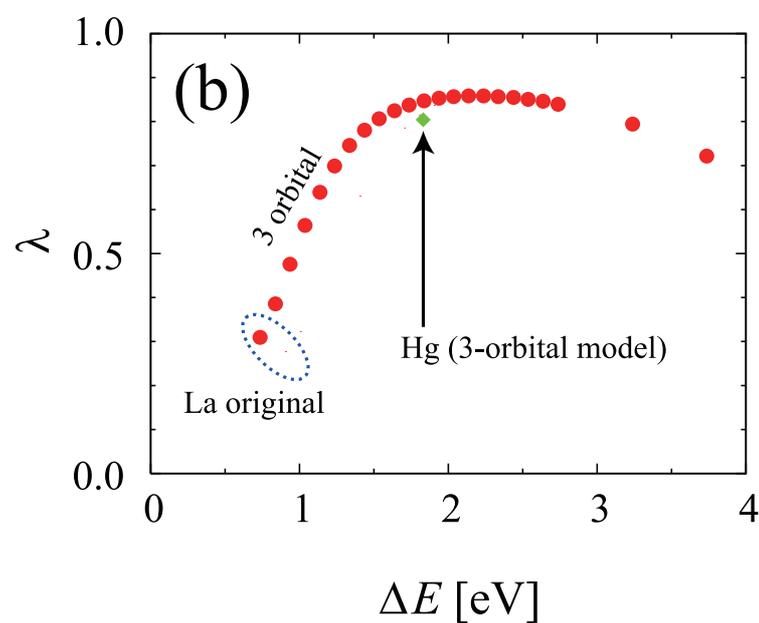
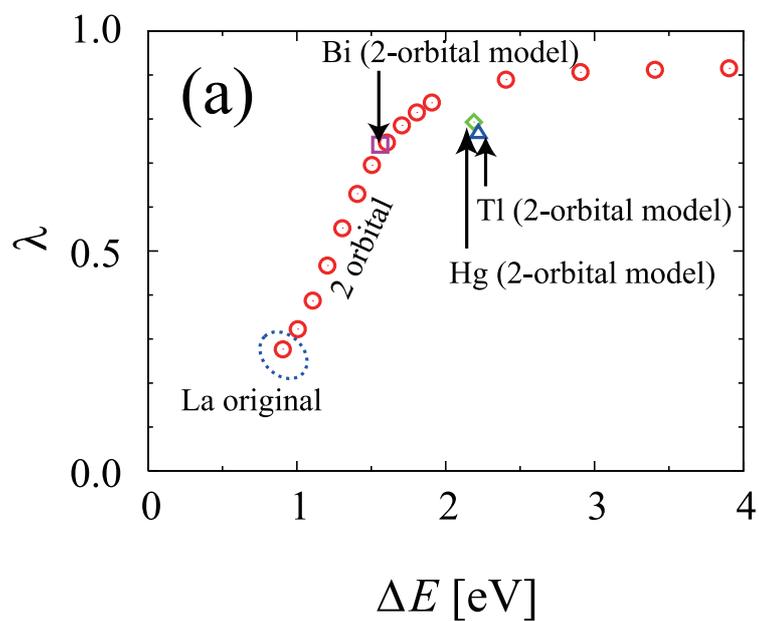


図 4.4 (a)2 軌道模型 (b)3 軌道模型における FLEX 近似によって求めたエリアシュベルグ方程式の固有値 λ 。横軸は各物質の ΔE 。La については仮想的に値を変化させて計算しているが、青点線で囲った部分が現実の結晶構造から得られる模型をそのまま計算した時に得られる値である（本分参照）。

4.2.2 T_c 抑制のメカニズム

では、なぜ d_{z^2} 軌道の効果によって T_c が抑制されるのであろうか。以下、抑制のメカニズムについて考察する。

(1) スピンの揺らぎの抑制

軌道混成の効果は系全体の反強磁性的なスピンの揺らぎを減少させる。今、考えやすくするために2軌道模型において正孔描像で考える。その場合、電子描像とは逆に、 d_{z^2} 軌道正孔準位が $d_{x^2-y^2}$ 軌道正孔準位より ΔE だけ高くなる。まず、 ΔE が十分大きな極限を考える。このときは d_{z^2} 軌道は電子でほぼ埋まった軌道なので、正孔としてはほぼ空の軌道である。また、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道はほぼハーフフィルドの状態なので、正孔描像でもほぼハーフフィルドと近似できる(若干正孔の方が多くなる)。このような状況では、これまで議論してきたように $d_{x^2-y^2}$ 軌道内で摂動過程により反強磁性的なスピンの揺らぎが発達しペアリング相互作用を生み出す。次に、 ΔE を徐々に小さくした場合を考える。ある程度 ΔE が小さくなったところで、 d_{z^2} 軌道に正孔が入りだすと考えられる。ここで j 番目のサイトの d_{z^2} 軌道正孔と i 番目のサイトの $d_{x^2-y^2}$ 軌道のスピン相関を考える。その模式図を図 4.5 に示す。簡単のために j 番目サイトの $d_{x^2-y^2}$ 軌道正孔を無視すると、 i サイトからのホッピングは j サイトの正孔スピンの向きによって禁止される、という描像ではないことに気付く。これは単一軌道ハーフフィルド系の特徴であった、オンサイトクーロン相互作用とパウリの排他原理の組み合わせが反強磁性相関を生み出すという描像とは大きく異なる。さらに極端な例として、 ΔE が 0 の極限を考えると、系はクォーターフィルド (1/4 だけ電子で埋まった状態) の縮退した 2 軌道模型に帰着する。この場合も当然スピン相関は強くなり、結果ペアリング相互作用は抑制される。すなわち、2 軌道模型に於いては d_{z^2} 軌道が接近してくるほど、隣接サイトとの反強磁性的スピンの相関は発生しにくくなる。

このような多軌道効果によるスピン相関の抑制を調べるために、磁性の揺らぎの強さの指標として反強磁性のストーナー因子 $U\chi_0$ を計算し、両者について比較を行った。結果は La 系で 0.98、Hg 系で 0.96 となる。これをスピン感受率の式 $1/(1-U\chi_0)$ へ代入したとしても、スピン感受率は La 系の方が若干大きくなる程度である(図 4.7)。これは、La 系のフェルミ面のネスティングが圧倒的によく、van Hove 特異点も浅い位置にいる事を考えると、La 系においては相当なスピン揺らぎの抑制が起きていることが分かる。実際、La 系の 1 軌道模型と 2 軌道模型を比較しても、1 軌道模型の方が圧倒的にストーナー因子が大きくなることが計算結果から分かっており、この意味については後ほど述べる。これは、Hg 系においてスピン揺らぎの発達度合いが 1 軌道模型と 2 軌道模型でほとんど変わらないのとは対照的である。

(2) 軌道間相互作用

軌道混成がどれ程スピン感受率を低下させるかを軌道間相互作用の観点から調べた。そのために、 $U = 3.0[\text{eV}]$ に固定したまま、(オンサイト) 軌道間相互作用 U' やフント結合強さ J を変化させて行った。計算結果を表 4.2 に表示している。超伝導 T_c の指標としてエリアシュベルグ λ 、スピン感受率の強さ指標としてストーナー因子を表示している。RPA または FLEX におけるストーナー因子は $U\chi_0$ の散乱ベクトルにおける最大値で評価される。この計算結果は大雑把に言って、 U' や J の値が変化した程

度では、 T_c の大きな変化はないことを意味している。細かいことを言えば、(1) U' が低下することで寧ろ電子の伝導を阻害している電子相関効果が抑えられ、 T_c が上昇する、(2) フント結合を抑えることで T_c が上昇する、という結果は得られているものの、これらによる T_c 上昇幅は小さい。ちなみにフント結合は電子の間にトリプレットペアリングを生じさせ、スピンシングレット超伝導を壊す働きを持つため T_c を抑制する (図 4.6)。この効果は既に文献 [118] など $t-J$ 模型を用いて議論されている。すなわち、La 系と Hg 系の T_c の物質依存性を U' や J に求めることは難しいと言える。

(3) 状態密度の軌道成分の効果

La 系において何らかの原因のためにスピンの揺らぎが抑制されていることは既に述べた。しかし、スピン揺らぎの強さの値を La 系と Hg 系で比較した場合、2 軌道模型でもまだ同程度 (あるいは La 系のほうがやや有利) である。つまり、このままでは La 系と Hg 系は同程度の T_c が得られないとおかしいことになり、 T_c (運用上は λ) はスピン揺らぎだけでなく他にも因子が存在していることが予想される。

この問題を理解するため、 λ の方程式であるエリアシュベルグ方程式の形に立ち返る。エリアシュベルグ方程式は

$$\lambda \Delta_{ll'}(k) = -\frac{T}{N} \sum_q \sum_{l_1 l_2 l_3 l_4} V_{ll_1 l_2 l'}(q) \times G_{l_1 l_3}(k-q) \Delta_{l_3 l_4}(k-q) G_{l_2 l_4}(q-k). \quad (4.5)$$

であるから、 λ が大きくなるためには VGG が大きくなる必要がある。先ほどの議論より、La 系と Hg 系においては有効相互作用 V についての大きな違いがないから、グリーン関数 G についての違いがあると考えられる。ただ、図 4.2 のフェルミ面を思い出せば分かるが、メインバンド部分について当然 La 系の方が状態密度及びグリーン関数の絶対値は大きい。よって仮に V が軌道成分に依らない値を持つのであれば、やはり La 系の方が T_c が高くなるはずである。そこで、 V の軌道成分を調べることにした。図 4.8 に、La 系のグリーン関数の絶対値の 2 乗を軌道成分表示で示している。ここで、 G の下付き文字の 1(2) は $d_{x^2-y^2}$ (d_{z^2}) ワニエ軌道のインデックスである。上側のパネルは、第一原理バンド計算の結果から得られた模型をそのまま用いた場合の計算結果を示している。この結果と合わせて、図 4.9 にペアリング相互作用の軌道成分を示した。インデックスの付け方は図 4.8 と同じであるが、足が 4 本のテンソル量になっている。では、この結果を詳しく見ていく。図 4.8 の上側において、非対角項 G_{12} 及び d_{z^2} 軌道の対角項 G_{22} らの値がギャップ関数の振幅の”腹”(以下、アンチノードと呼ぶ) の部分 $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ で大きくなっていることが分かる。これは、軌道成分の混成が $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ で起きていることを意味し、自己エネルギーを考慮する前のバンド構造 (図 4.2) と対応する。Hg 系に於いては、 ΔE が大きいために軌道混成はほとんどなく、このような d_{z^2} 軌道に関わる項は

値がほぼ0になっている。La系に於ける高い状態密度は、このような d_{z^2} 軌道由来の成分によって高く保たれていることになるが、問題は d_{z^2} 軌道の成分に生じるペアリリング相互作用が d 波超伝導に生かされているかどうかである。図4.9の上側のパネルの左から2番目と3番目は、 d_{z^2} 軌道成分が関わる有効相互作用だが、 V_{1221} は $(q_x, q_x) = (0, 0)$ にピークを持つため強磁性的であり、 V_{2222} は波数依存性が無いように見える。左から一番目は $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分同士の有効相互作用で、 $(q_x, q_x) = (0, 0)$ を持ち、反強磁性的である。ここから、La系においてギャップ関数の最大の成分への主要な寄与はおおよそ

$$\begin{aligned} & \lambda\Delta_{11}(k) \sim \\ & -V_{1111}(Q)G_{11}(k-Q)\Delta_{11}(k-Q)G_{11}(Q-k) \\ & -V_{1221}(0,0)G_{21}(k)\Delta_{11}(k)G_{21}(-k) \\ & -\sum_q V_{2222}(q)G_{22}(k-q)\Delta_{22}(k-q)G_{22}(q-k) \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。但しここで、 k, q は波数 \mathbf{k} と松原周波数 ω_m の4元ベクトルである。また、 Q の波数部分は定ベクトル (π, π, z) である(但し $-\pi < z < \pi$)。この最大成分 $\lambda\Delta_{11}$ が T_c を決めている値だと考えられる。ここでもう一度超伝導ギャップ方程式の形から導かれる、非従来型超伝導ではギャップの符号が散乱前と後で反転していなければならないという原則を思い出して欲しい。すなわち、 $V_{1221}(0, 0)$ はブリルアンゾーン内で波数が同じ部分で働く、強磁性的なスピンの揺らぎが起源の相互作用になっているため、当然ギャップ関数の符号は反転できない。そのためギャップの符号反転を阻害し、 $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップ関数の発達を抑制する。ちなみに強磁性的なスピンの揺らぎが発生しているのは、 d_{z^2} 軌道が、ホールが希薄な軌道になっているためであると考えられる。電子ガス模型では、希薄な系を考えた場合強磁性的なスピンの揺らぎが発生するということがよく知られている。また、 V_{2222} は波数依存性がないため、 $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップ関数にとっては特に有利にはならない。よって、 d_{z^2} 軌道成分は見た目のグリーン関数の大きさを水増ししたとしても、実効的には超伝導の助けにはならないことが分かる。結局のところ、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分である $|G_{11}|^2$ のみが $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップ関数を発達させる。

では、これまでの議論はHg系との比較に於いてどういう位置づけられるか。Hg系に於ける計算では、 G 及び V について、 d_{z^2} 軌道成分由来の量はほとんど0に等しかった。 V の $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分についてはほとんど同じであることから、 $|G_{11}|^2$ の値がLa系よりも相対的に大きくなることで λ が大きくなったと考えられる。しかし、La系とのバンド構造の違いを反映して、Hg系の $|G|^2$ のピーク形状はLa系とは大分形状が異なる。そのため、La系とHg系の間ではピーク高さの比較が正当な評価にならない。そこで、正当な比較を行うために、以下の手順で仮想的な模型を作った。まず、La-originalの模型から得られるフェルミ面の湾曲度合い(すなわちバンド

形状)を保ったまま ΔE を Hg 系並に「手で」大きくするという仮想的な模型を考えた。これにより、La-original の模型と比べ、 d_{z^2} 軌道成分だけを取り除いた状況に相当する模型を得た。実際上は、La 系の 2 軌道模型において単に ΔE だけを手で減少させてしまうとフェルミ面の湾曲度合いが Hg 系のようにになってしまうから、それを t_2, t_3 を用いて調整しながら ΔE だけを減らした。すなわち、一応 2 軌道模型ではあるものの、湾曲の少ない 1 軌道模型と似たような状況で計算を行っている。但し 1 軌道模型に於いて単にフェルミ面の湾曲度合いを小さくしてしまうと、ネスティング状況の改善によってペアリング相互作用が大きくなってしまう。ペアリング相互作用が大きいと、自己エネルギーによるグリーン関数への繰り込みが増大し、グリーン関数の値が目減りするため、La 系の original とのフェアな比較ができない。そこで、ペアリング相互作用が La 系と同じになるように U を 2.1eV まで小さくした。この際 $U' = U - 2J, J = U/10$ の関係は一定に保った。こうすることで、 $|G_{11}|^2$ のピーク形状は一定に保たれ、エリアシュベルグ方程式におけるグリーン関数の寄与 GG について、混成がある場合とない場合の間でのフェアな比較が可能になった。その模型による計算結果は、図 4.8 及び図 4.9 の下側のパネルに於いてそれぞれ表示されている。計算結果から、 d_{z^2} 混成が弱まるにつれて、アンチノード $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)(0, \pm\pi)$ 付近での $|G_{11}|^2$ のピークが高くなるという描像が得られた。このとき V は人工的に同じにそろえたわけだから、この $|G_{11}|^2$ の値の違いが、 λ に反映されているはずである。 λ は original で 0.28、仮想模型 (hypothetical) で 0.88 となり、特に後者は Hg 系の値 0.78 とかなり近い値であることが分かる。このことから、 d_{z^2} 軌道による T_c 抑制効果のほとんどが $|G_{11}|^2$ の値の低下であることが分かる。感覚的には、 $|G_{11}|^2$ の低下は、 d_{z^2} 軌道成分が $d_{x^2-y^2}$ 成分になり替わったことによって引き起こされたと理解できる。

表 4.2 $U = 3.0\text{eV}$ および $J' = 0.30\text{eV}$ に固定したときの FLEX の結果。超伝導の指標 λ と磁性の指標ストナー因子を示している。共に転移温度で 1 に到達し、現在温度を固定して計算しているため、対応する値が大きい秩序の転移温度が高いということになる。

U' [eV]	J [eV]	ストナー因子	λ
2.4	0.3	0.9791	0.2789
2.4	0.0	0.9777	0.3352
0.0	0.3	0.9252	0.2913
0.0	0.0	0.9581	0.3091

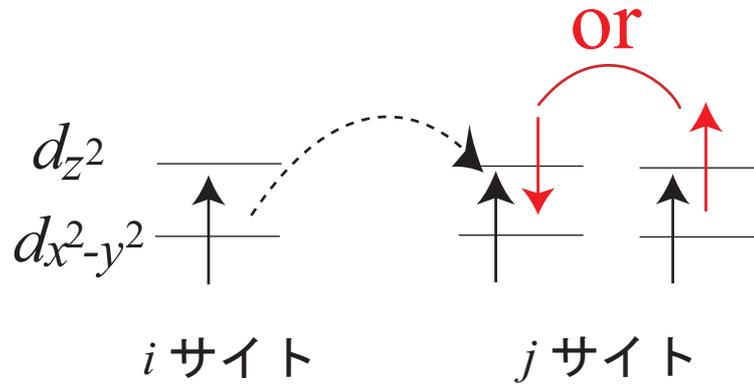


図 4.5 ホール表示した2軌道模型におけるスピン相関の抑制の概念図。

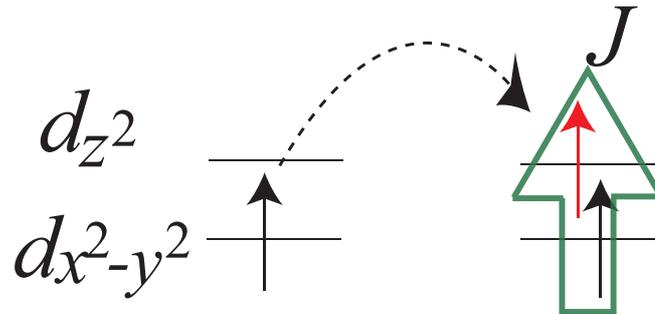


図 4.6 ホール表示した2軌道模型におけるフント結合によるシングレット超伝導阻害の概念図。

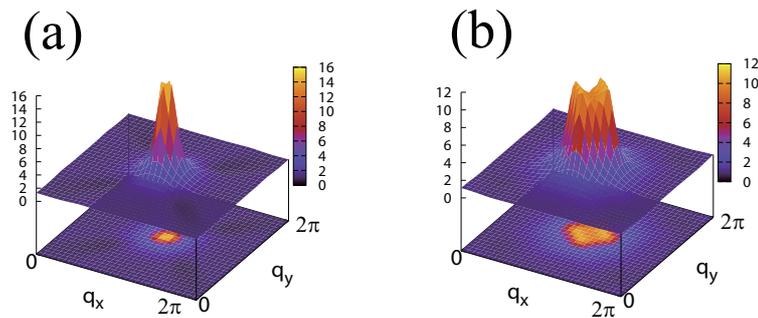


図 4.7 La系 (a) 及び Hg系 (b) におけるスピン感受率。

4.2.3 3軌道模型

では、単一軌道模型の計算結果から得られる、フェルミ面のネスティングが良くなるほどスピン感受率とペアリング相互作用が共に上昇し T_c が上昇するという描像は、現実の銅酸化物高温超伝導体では全くの机上の空論であるかということ、結論から言えばそういう

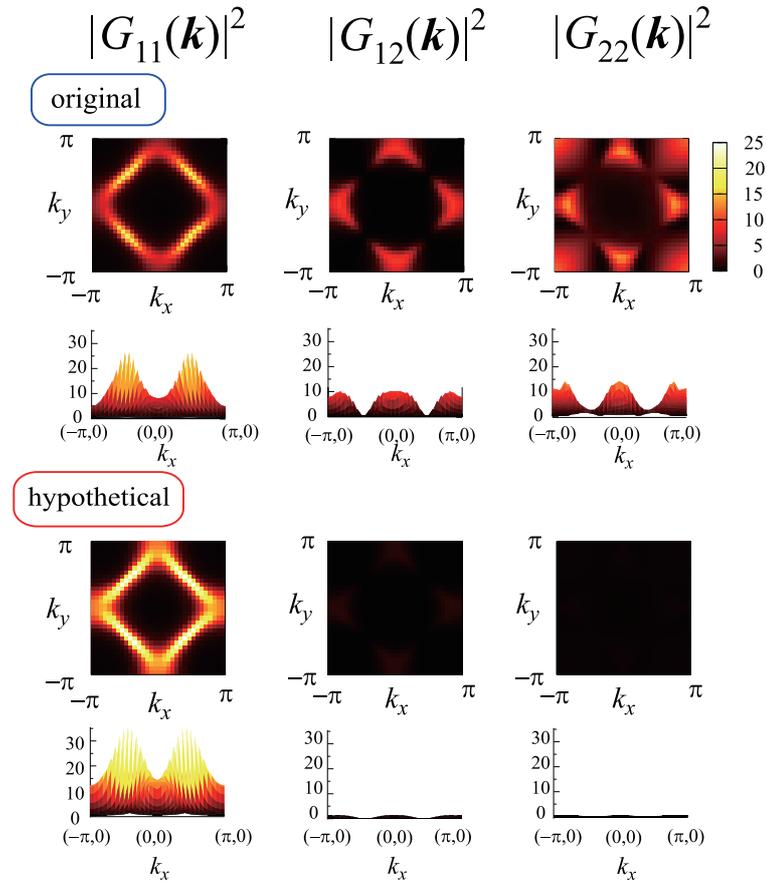


図 4.8 軌道成分表示したグリーン関数の絶対値の 2 乗。下付き文字 1、及び 2 はそれぞれ $d_{x^2-y^2}$ 軌道、 d_{z^2} 軌道の成分であることを表す。また、original は La 系についての第一原理バンド計算から得られた 2 軌道模型をそのまま用いて計算している。hypothetical はその 2 軌道模型から d_{z^2} 軌道の成分をフェルミ面の形状を維持しながら取り除いている (本分参照)。

わけではない。単一軌道模型で得られた描像は d_{z^2} 軌道の効果には適用できないが、それよりもエネルギー的に離れた軌道の効果を考える場合に適用できることを以下に述べる。

節 4.1.3 で、 d_{z^2} 軌道の効果の物質依存性を本来の意味で無視した時、すなわち、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道をきちんと区別する模型において比較を行う時、全ての銅酸化物において $d_{x^2-y^2}$ 軌道の t_2 、 t_3 が大きいということを述べた。アンデルセンらによれば、この大きな $t_2^{x^2-y^2}$ 、 $t_3^{x^2-y^2}$ の起源は、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道よりもずっとエネルギー的に高い位置にいる Cu-4s 軌道であるという [74]。これまで述べてきたように、 d_{z^2} 軌道は第二、第三近接の $d_{x^2-y^2}$ 軌道に飛び移る過程の中継地点として働くが、それと同じ作用を 4s 軌道は持っているのである。すなわち、 d_{z^2} 軌道の効果が単一軌道模型に取り込まれたのと同じように、4s 軌道の効果は 2 軌道模型の $t_2^{x^2-y^2}$ 、 $t_3^{x^2-y^2}$ の値に有効的に取り込まれている。この時、4s 軌道を頭わに考えるかどうかが多体計算の結果に影響するかどうかは少なくとも 2 軌道模型の計算結果からは分からない。そのため、Cu-4s をもあらわに考慮した模型

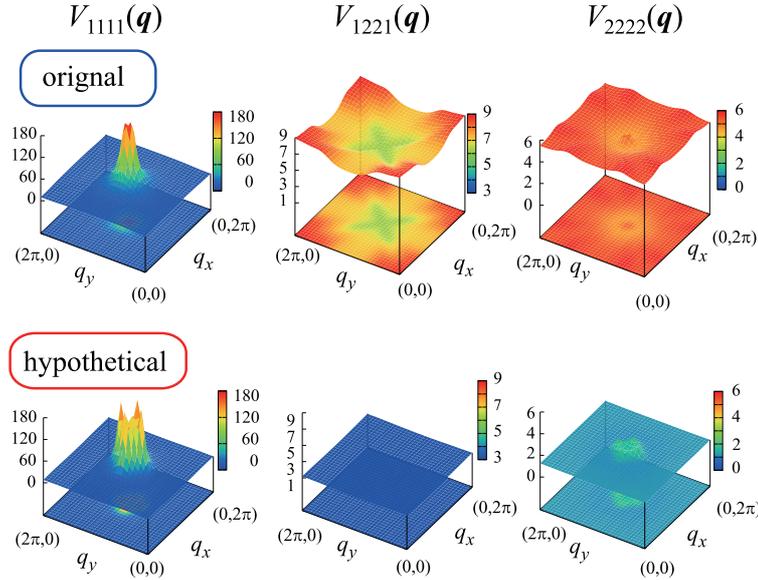


図 4.9 軌道成分表示した超伝導の有効相互作用。下付き文字 1、及び 2 はそれぞれ $d_{x^2-y^2}$ 軌道、 d_{z^2} 軌道の成分であることを表す。また、original は La 系についての第一原理バンド計算から得られた 2 軌道模型をそのまま用いて計算している。hypothetical はその 2 軌道模型から d_{z^2} 軌道の成分をフェルミ面の形状を維持しながら取り除いている (本分参照)。

を作り議論することは価値がある。

3 軌道模型におけるホッピング積分の値とフェルミ面の湾曲

3 軌道模型における $4s$ の効果が生まれる描像を、図 4.3(c) に示す。また、3 軌道模型における $4s$ 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の準位差を $\Delta E_s = \varepsilon_{4s}^{\text{onsite}} - \varepsilon_{x^2-y^2}^{\text{onsite}}$ で定義する。すなわち、2 軌道模型における $t_2^{x^2-y^2, 2\text{orbital}}$ は、

$$t_2^{x^2-y^2, 2\text{orbital}} = t_2^{x^2-y^2, 3\text{orbital}} + t_{4s}^{\text{eff}}(\Delta E_s) \quad (4.7)$$

となる。但し図では $t_2^{4s, \text{eff}}(\Delta E_s) = t_2^{x^2-y^2 \rightarrow s \rightarrow x^2-y^2}$ である。

以上より、フェルミ面の湾曲を決めているトータルのホッピング積分は、第二近接について書けば

$$t_2^{\text{total}} = t_2^{x^2-y^2, 1\text{orbital}} \quad (1\text{orbital} - \text{model})$$

$$\simeq t_2^{x^2-y^2, 2\text{orbital}} + t_2^{z^2, \text{eff}}(\Delta E) \quad (2\text{orbital} - \text{model}) \quad (4.8)$$

$$\simeq t_2^{x^2-y^2, 3\text{orbital}} + t_2^{z^2, \text{eff}}(\Delta E) + t_2^{4s, \text{eff}}(\Delta E_s) \quad (3\text{orbital} - \text{model}) \quad (4.9)$$

となる。これは第三近接についても同様である。この式の 2 行目と 3 行目の $t_2^{x^2-y^2}$ は有効的に取り込んでいる軌道が異なるため、値が異なる。ここで、各多軌道模型における

$d_{x^2-y^2}$ 軌道のみホッピングの値の比 $r_{x^2-y^2} = (|t_2| + |t_3|)/(|t_1|)$ を定義すると、La 系の 2 軌道模型では 0.35 で 3 軌道模型では 0.10 である。この値の違いの意味は、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が本来持つ直接的な t_2 、 t_3 の値は小さく、大きな t_2 、 t_3 の大部分は 4s 軌道を経由する過程が生み出していると解釈できる。

ここで $t_2^{z^2, \text{eff}}(\Delta E)$ と $t_2^{4s, \text{eff}}(\Delta E_s)$ の符号が必ず逆になる理由について述べる。先述のように、正孔表示で $d_{x^2-y^2}$ 軌道を基準にして考えるとき、 d_{z^2} 軌道はエネルギー的に上、4s 軌道はエネルギー的に下にあり、この様子を図 4.10 に示す。この図では正孔の占有率をスピンの本数で示しており、スピナー本当たりが軌道の半分の量だけ正孔で埋まっていることを意味する。ホールの摂動過程を考えるとき、 d_{z^2} 軌道はホールにとって空軌道でありエネルギーが高いため、 d_{z^2} 軌道を経由する有効的なホッピングは 2 次摂動の式から得られる値 $-|t_1^z|^2/(\Delta E - 0) = -|t_1^z|^2/\Delta E$ と符合は一致する (図 4.10(a))*¹。一方において 4s 軌道を中間状態とする遷移を考える場合は、実際に 4s 軌道が正孔で満たされていることから、正孔描像をまず電子正孔変換して問題を焼き直す必要がある (図 4.10(b))。焼き直した問題の 2 次摂動のエネルギーは d_{z^2} 軌道の場合と同様に $-|t_s|^2/\Delta E$ だが、一度電子正孔変換しているのを戻さなくてはならないため全体にマイナスを掛け $|t_s|^2/\Delta E$ となる。この結果、 $t_2^{z^2, \text{eff}}(\Delta E)$ と $t_2^{4s, \text{eff}}(\Delta E_s)$ の符号が必ず逆になり、互いに打ち消し合う。それ故、フェルミ面の湾曲度合いというのは、 d_{z^2} 軌道と 4s 軌道の寄与の強さの「綱引き」で決まる。Hg 系などを始めとする多くの銅酸化物高温超伝導体では湾曲したフェルミ面が得られ、La 系等の d_{z^2} 軌道が良く効いた物質では四角いフェルミ面が観測される。理論的には、 d_{z^2} 軌道の効果が過剰に強くなることによって Hg 系とは逆の曲率のフェルミ面が得られる可能性があるが、現実にはそういう物質は発見されていない。

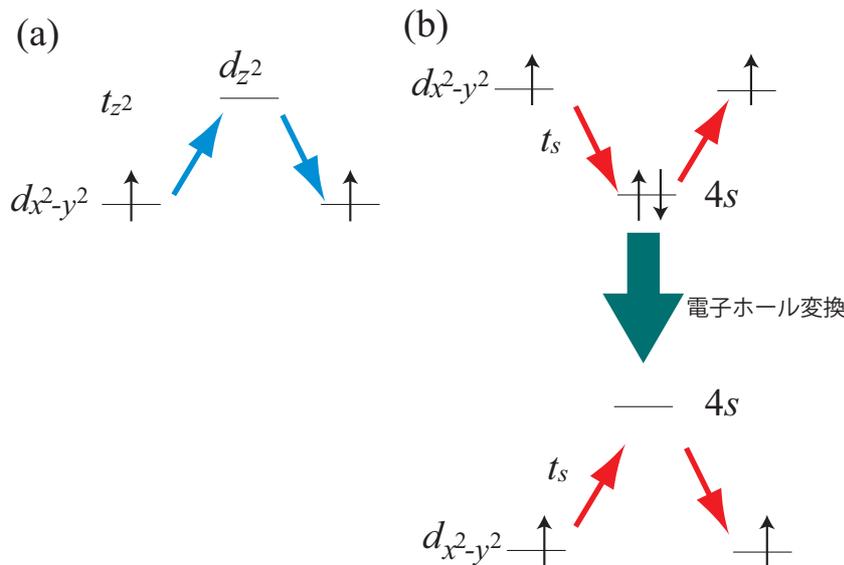


図 4.10 3 軌道模型における摂動過程

*¹ 但し ΔE が小さいため定量的には一致しない

3 軌道模型における超伝導の計算結果

図4.2の左の図のインセット部分に3軌道模型の4s軌道を主成分とするバンドを描いている。また、図4.4(b)に構築した3軌道模型を用いて2軌道模型と同様に揺らぎ交換近似を用いてエリアシュベルグ固有値 λ を計算した結果をプロットしている。横軸の値 ΔE は3軌道模型でも $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道のオンサイトエネルギーの差であることは変わらないのだが、La系とHg系の d_{z^2} 軌道と4s軌道の準位差が大体同じであるという事実を考慮して $\Delta E_{4s,z^2} = \varepsilon_{4s} - \varepsilon_{d_{z^2}}$ は人工的に一定に保っている。結果を2軌道模型と3軌道模型の間で比較すると、(1)3軌道模型は横軸左方向にプロット点が全体的にずれるものの、やはり d_{z^2} 軌道の混成の減少に伴い λ (それ故 T_c)は上昇している、(2)2軌道模型では飽和曲線を描いていた ΔE が十分大きい領域での振舞が減少に転じている、という2点の違いがある。

2 軌道模型との計算結果の違いの原因

- (1) 2軌道模型と3軌道模型では4s軌道の取扱いが変わっているため、2軌道模型ではそれを有効的に取り込んでいた $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道の物理的意味が多少変わっている。そのため、 ΔE の値が定量的には変わっている。2軌道模型と3軌道模型のプロットは ΔE の値が現実的な物質の領域($\Delta E \sim 2\text{eV}$ より小さい)では平行移動すれば上手く重なるような結果になっている。つまり、 ΔE の値の額面上の変化は物理的描像を変化させない、定数的な変化であると考えられる。
- (2) $\Delta E_{4s,z^2} = \varepsilon_{4s} - \varepsilon_{d_{z^2}} = \text{const.}$, $\varepsilon_{d_{x^2-y^2}} = \text{const.}$ としているために ΔE が大きい領域では $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と4s軌道が接近する。4s軌道は電子にとって空の軌道であるから、接近に伴い T_c が抑制される傾向にある。これは正孔にとって空の軌道である d_{z^2} 軌道混成と同じ効果である。また、今回の場合はフェルミ面の形状も超伝導を阻害していると考えられる。すなわち、 $t_{2,3}^{4s,\text{eff}}(\Delta E_s)$ が増加することでフェルミ面の湾曲が増大しフェルミ面のネスティングが悪くなることでスピン感受率が低下し、ペア形成のための有効相互作用が低下して T_c が減少する。つまり、Hg系などと同等の ΔE の領域では2軌道模型の結果で見たように既に d_{z^2} 軌道はほぼ無効化されているため湾曲すればするほど T_c が上昇するという「異常な」状況ではなくなっている。このため、湾曲度合いを低下させていけば、ネスティングの改善による有効引力の増大に対して「素直に」 T_c は上昇する。これがまさに、単一軌道模型の計算結果が示していた描像である。

4s軌道が d_{z^2} 軌道程には強力に超伝導を阻害しないのはなぜか

図4.4(b)の結果を見ると、 d_{z^2} 軌道の効果による T_c の変化は3軌道模型でも相変わらず準位差の変化に対し急激である一方、4s軌道の効果はそれに比べると緩やかである。この理由は、第一隣接サイト間における軌道間ホッピング t_1^2, t_1^{4s} の値の違いで理解できる。

この違いがフェルミ面の湾曲度合いに与える影響を考えるために、単純な2準位系を考える。エネルギー差が $\Delta\varepsilon$ であり、軌道間ホッピングが x 方向と y 方向で符号が逆で絶対

値が t だとすると、その行列は波数 $\mathbf{k} = (0, 0), (\pi, 0)$ においてそれぞれ

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\Delta\varepsilon \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & t \\ t & -\Delta\varepsilon \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

となる。ここで t は t_1^2 または t_1^{4s} 、 $\Delta\varepsilon$ は ΔE または ΔE_s を想定している。簡単のために t は実数とすれば、固有値 λ は簡単に求まり、特に後者の固有値は

$$\lambda = \frac{-\Delta\varepsilon \pm \sqrt{\Delta\varepsilon^2 + 4t^2}}{2} \quad (4.11)$$

となるから、上から一番目に高い固有エネルギーの固有ベクトルを (a, b) とすれば、その成分の比は

$$\frac{b}{a} = \frac{\lambda}{t} \quad (4.12)$$

である。

この固有値に対応する固有ベクトルは

$$(a, b) = (a, \lambda a/t) \propto (1, \lambda_1/t) \quad (4.13)$$

である。ここでは、一番目に高い固有エネルギー λ_1 をメインバンドの van Hove 特異点だと思ってほしい。今、フェルミ面の湾曲度合いを固定した状況を考える。すなわち、 $\lambda_1 = \text{const.}$ と仮定する。湾曲度合いが一定の状況に於いては、式 (4.13) から分かるように、メインバンドの van Hove 特異点を持つ第二軌道の成分量と t は反比例する。ここでは第一軌道を $d_{x^2-y^2}$ 軌道、第二軌道を d_{z^2} 軌道としよう。この t が軌道間ホッピング t_1^2 を想定していたことを思い出すと、 t_1^2 と d_{z^2} 軌道の成分量は反比例することになる。つまり、フェルミ面の湾曲度合いが同じであったとしても、片や軌道間ホッピングが大きいために軌道成分の混入が抑えられる状況と、片や軌道間ホッピングが小さいために軌道成分の混入も大きいという状況の二種類があり得るということである。言うまでもなく、前者が $4s$ 軌道の場合で後者が d_{z^2} 軌道の場合である。式 (4.13) は混成する軌道がメインの軌道よりエネルギー的に下にある場合、つまり d_{z^2} 混成を考えたと、電子正孔変換すれば $4s$ 軌道の場合にも適応できる。値を比較してみると、La 系に於いて、 t_1^2 は約 0.1eV 程度であり、一方 t_1^{4s} は約 0.5eV であり、5 倍程度違う。その変わり、 $\Delta E \simeq 1\text{eV}$ に対し、 $\Delta E_s \simeq 7\text{eV}$ となるため湾曲度合いへの寄与の大きさが二つの軌道の間で結果的に釣り合っている。そうなってくると、 $4s$ 軌道はフェルミ面への形状の寄与の割に van Hove 特異点近傍で状態密度は d_{z^2} 軌道に比べ小さくなるのが分かる。実際、図 4.2 のインセットを見れば分かるように、van Hove 特異点近傍のバンド構造への $4s$ 軌道成分の混入量は少ない。つまり、 $\Delta E_s \simeq 5 - 7\text{eV}$ 程度の領域では、ほとんどフェルミ面形状の変化で λ が低下していると考えられる。

まとめると、「現実の」銅酸化物の結晶構造から計算されるパラメータの変遷の範囲では、エネルギー準位差の変化の大きさを比較した時に d_{z^2} 軌道の方が $4s$ 軌道に比べ圧倒的に T_c を変化させる可能性が高い。その違いは、 d_{z^2} 軌道は主に状態密度の浸食で T_c を低下させ、 $4s$ 軌道はフェルミ面の変形効果で T_c を変化させるという T_c を変化させる物理的描像の違いに起因するものと考えられる。

以上の結論から、少なくとも現実的な銅酸化物の超伝導 T_c の物質依存性を議論するには ΔE の値をまず優先的に調べるべきであり、さらに詳細な T_c の物質依存性を議論するには ΔE_s の値が重要になってくる、と言える。

4.3 結晶構造と転移温度の関係

銅酸化物の電子状態は銅に配位する酸素が生じさせる結晶場による寄与が大きいことは既に述べた。 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ワニエ軌道の準位差 ΔE は銅の $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 原子軌道の準位差に比例すると考えられるから、銅を取り囲む酸素の作る八面体構造の形の変形によって原子軌道間の準位差が変れば ΔE 、及び T_c が変わるはずである。具体的には、八面体構造が縦長になればなるほど d_{z^2} 原子軌道と頂点方向の酸素の距離が遠くなるため、 $d_{x^2-y^2}$ 原子軌道との準位差が広がると考えられる。図 4.11 は頂点酸素の CuO_2 平面からの高さ h_O を La 系において仮想的に変化させながら計算を行った結果である。(a) は頂点酸素高さ h_O を変化させたときの λ の変化の様子を表す。確かに頂点酸素を上昇させていくに従い、 λ は上昇していくのだが、Hg 系と同じ程度の h_O になったところでの λ は Hg 系に比べると比較的小さい。これは、図 4.4 において仮想的に ΔE を上昇させ Hg 系の値に近づけていったときの λ の値が Hg 系とほぼ同じかやや上を通過していくという事実とは対照的である。この原因を調べるために、(b) では頂点酸素高さ h_O に対する ΔE の値をプロットしている。この図からは、Hg 系と同じ h_O を与えたとしても、 ΔE の値は La 系で低くなっていることがよくわかる。また、(c) においては ΔE を横軸に取りなおしたときの λ の変化を表示している。この図においては、 h_O は媒介変数として扱われる。この図と図 4.4 を比較すると、両者の間にほとんど差がなく、あるとすればそれはプロットしている ΔE の範囲が単純に狭いということである。すなわち、結局 ΔE で λ がほぼ決まっているという結論は何一つ変化しないが、一方において、 ΔE の値を決めている結晶構造上のパラメータは h_O 一つだけではないということである。現実の物質を見ても、Hg 系 Tl 系は h_O が 2.8\AA 程度の大きな値を持つことが知られているが、La 系 Bi 系は、両者共に h_O が 2.5\AA 以下の小さな値を持つ。このことを踏まえ、 ΔE の決定要因を第一原理バンド計算の結果から構築する強束縛模型に基づいて特定することを試みた。

4.3.1 2軌道模型の「起源」

2軌道模型は $d_{x^2-y^2}$ ワニエ軌道と、 d_{z^2} ワニエ軌道から成り立っているが、それぞれのワニエ軌道が銅原子の $d_{x^2-y^2}(d_{z^2})$ 軌道及びそれと σ 結合する平面 (頂点) 酸素の p 軌道

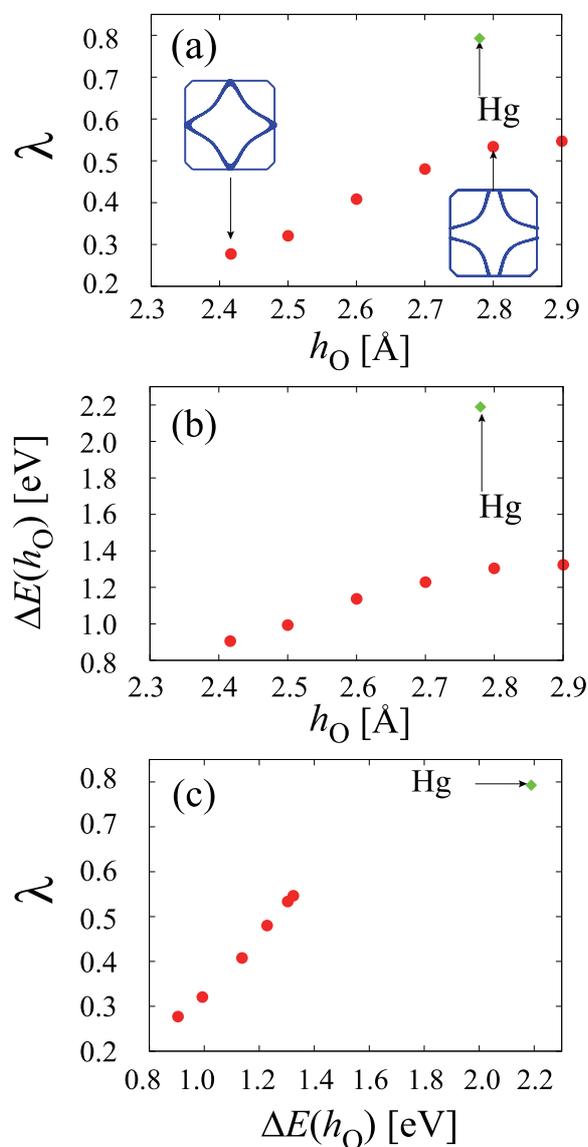


図 4.11 頂点酸素高さ h_O を変化させたときの (a) エリアシュベルグ固有値 λ の変化 (b) 軌道混成度合の指標 ΔE の変化。インセットの図形はそのときのフェルミ面形状。(c) は h_O が変化していったときに ΔE と λ の関係がどのように保たれているかを示している。

から成ることは既に述べた。図 4.1 の上側のパネルはその概念図である。一方下側のパネルは、それぞれのワニエ軌道が 2 種類の原子軌道によって構成される反結合性軌道であることを模式的に表している。その図において、銅原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道 (共に原子の軌道であり、ワニエ軌道のことを指していないことに注意) の準位差を ΔE_d 、 p_σ 軌道と p_z 軌道の準位差を ΔE_p と定義している。図 4.1 を見れば、 ΔE_d 及び ΔE_p が大きくなるにつれ、 ΔE の値が増加していくことが容易に分かる。また他の対称性を持つ軌道

については、混成しようとしても位相が打消しあってしまうため混成は弱い。よってこの2変数が ΔE の主要な変数である。ここでは単純に、何らかの関数 f を用いて

$$\Delta E = f(\Delta E_d, \Delta E_p) \quad (4.14)$$

と便宜的に書き表す。

4.3.2 原子軌道模型の構築と ΔE_d 、 ΔE_p の定義

では、 ΔE_d と ΔE_p の値を決めている結晶構造上の要素は一体なんだろうか。それを解析するために、2軌道模型を構築した時と同じ方法、すなわち最局在ワニエ軌道を用いて、フェルミ準位近傍の価電子帯に存在する全ての原子軌道をあらわな基底として考慮した模型を構築した。その模型において、銅原子の軌道については全ての d 軌道5本を考慮し、酸素原子の軌道については全ての p 軌道を考慮した。La系及びHg系では考慮する酸素の数は4つであり、Bi系およびTl系では6つである。 d 軌道は原子あたり5本、 p 軌道は原子あたり3本の軌道を持つため、合計の軌道の本数はLa及びHg系で17本、Bi系及びTl系では23本である。ここで ΔE_d と ΔE_p は、実空間上で $(0, 0, 0)$ 方向への軌道内遷移エネルギー E^{onsite} の差で定義され、

$$\Delta E_d = \varepsilon_{\text{Cu}-d_{x^2-y^2}}^{\text{onsite}} - \varepsilon_{\text{Cu}-d_{z^2}}^{\text{onsite}} \quad (4.15)$$

$$\Delta E_p = \varepsilon_{\text{O}-p_\sigma}^{\text{onsite}} - \varepsilon_{\text{O}-p_z}^{\text{onsite}} \quad (4.16)$$

である。但しここで、 $\text{Cu}-d_{x^2-y^2}$ 軌道と σ 結合する平面方向の酸素の軌道を p_σ 、 $\text{Cu}-d_{z^2}$ 軌道と σ 結合する頂点方向の酸素の軌道を p_z と定義している。基底の取り方が異なるため、この模型に置いて得られる ΔE_d は、2軌道模型の ΔE とは定義が異なることを改めて注意しておく。また、図4.12にLa系の原子軌道模型のバンド構造と、2軌道模型に主に取り込まれる軌道の成分を表示した。

準位差 ΔE_d の物質依存性

まず、 ΔE_d の値と h_{O} の関係について調べた。La系、Hg系、Bi系、Tl系について求めた結果を図4.13に示す。また、その図においてLa系の h_{O} を仮想的に変えた場合において第一原理バンド計算をやり直し再度模型構築をすることで求めた ΔE_d をプロットしている。La系のオリジナルの h_{O} の長さは 2.41\AA であり、図の中では一番左の点である。図から分かるように、 h_{O} と ΔE_d の間にほぼ比例の関係が得られた。結晶場の相対的な強さは厳密には頂点酸素 h_{O} と平面酸素の距離 l の比 h_{O}/l で与えられるはずであるが、このプロットから平面方向の距離の差（つまり a, b 軸の格子定数の差）は少なくともLa系、Hg系、Bi系、Tl系の間ではあまり大きな問題ではないように思われる。つまり、 ΔE_d の値がほとんど h_{O} で決まっているように見える。逆を言えば、図4.11に示された

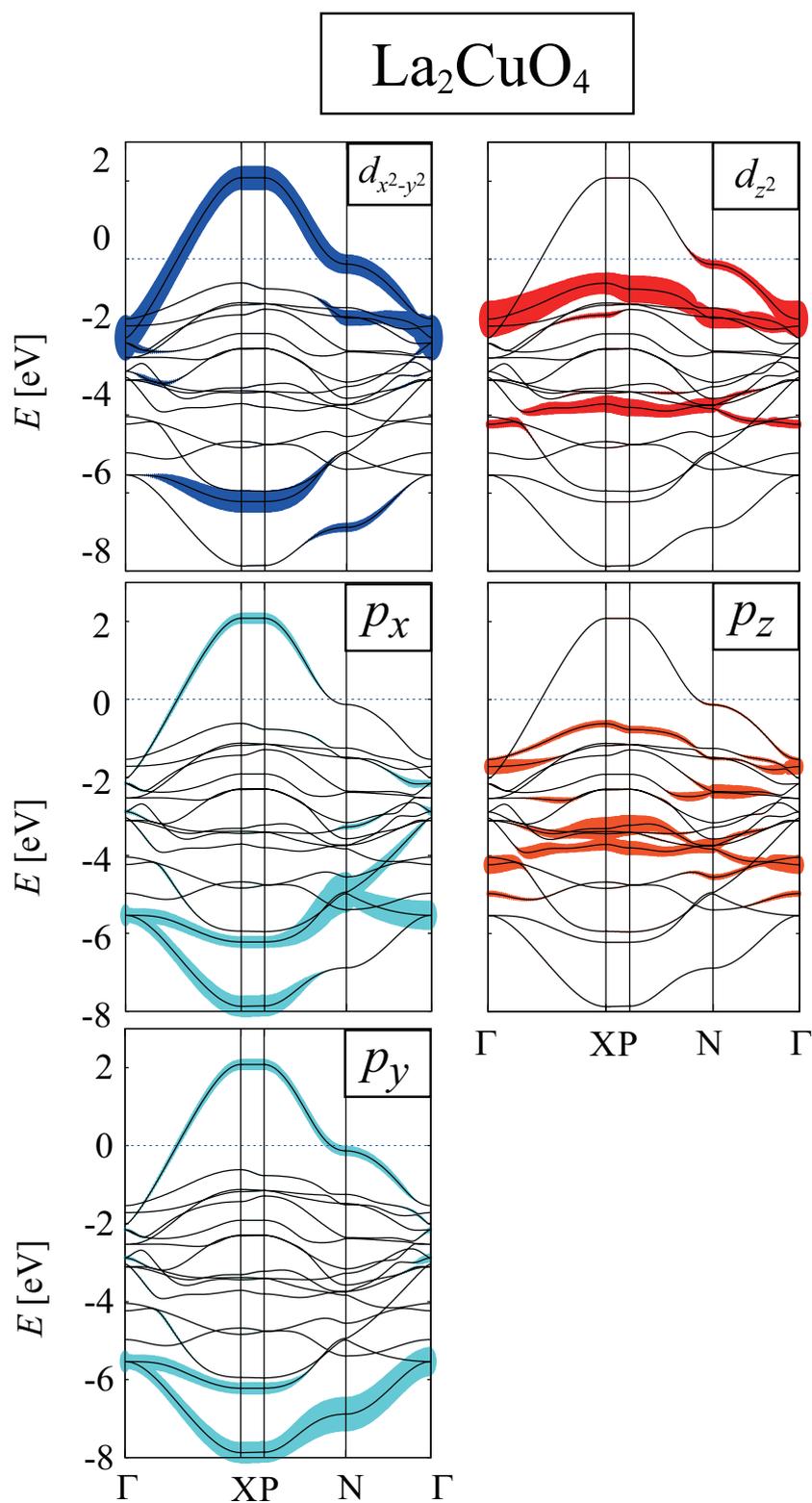


図 4.12 La_2CuO_4 の原子軌道模型のバンド構造。また、色づけされた太い線は軌道の成分を表す。

結果における疑問は、頂点酸素の高さを考えることでは理解できないということがはっきりと分かった。

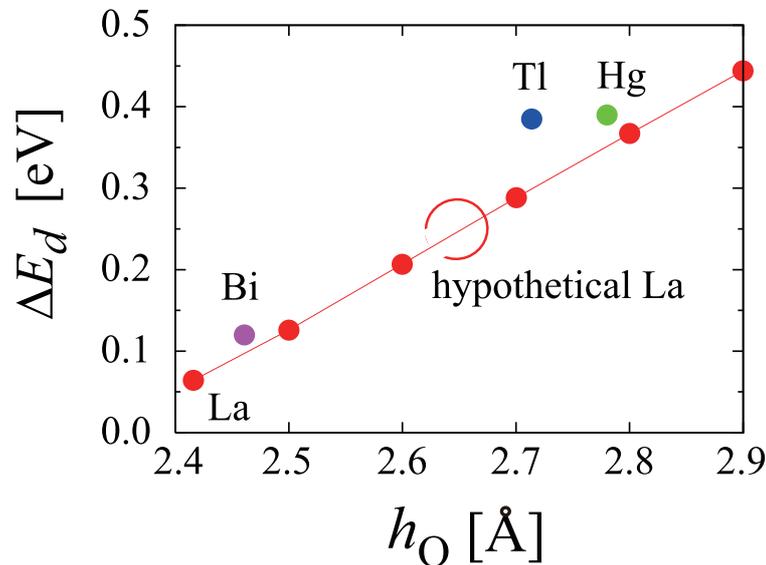


図 4.13 ΔE_d と h_O の関係。線は La 系について仮想的に h_O を変えた時の変化の様子を表す。

ΔE_p の物質依存性

ΔE_p についても調べるために、結晶構造の ΔE_p に対する寄与を考えた。

マーデルングサイトポテンシャルからのアプローチ

ΔE_p に関係すると思われる先行研究として、太田らは頂点酸素と平面酸素の静電ポテンシャル（マーデルングサイトポテンシャル）の差 $\Delta V_A = E_{O_{\text{plane}}} - E_{O_{\text{apical}}}$ が超伝導の物質依存性に寄与するという報告をしている [118]。 ΔE_p と ΔV_A の違いは (1) 後者には周囲の電子による遮蔽の効果が入っていないこと (2) 前者は酸素の p 軌道の異方性 (p_x, p_y, p_z) を考慮するが、後者はしない、などがある。しかしながら、原子軌道は結晶構造中の原子に存在しているため、当然マーデルングサイトポテンシャルが上昇すれば原子軌道の準位に影響があるはずである。そのため、これが ΔE_p と結晶構造の間にある関係を知るための糸口になるのではないかと考え、彼らの行った方法と同様の方法でマーデルングサイトポテンシャルを計算した。

頂点酸素同士の反発の効果

ここで銅酸化物にとってユニバーサルな「構造」というのは一体どのようなものだったかをもう一度考える。銅酸化物の共通構造は二次元的に整列した CuO_6 八面体クラスター（多層系の場合はピラミッド型になる）であることは導入のところでも述べた。二次元方向のボンド長は約 0.1\AA の範囲で同程度であるため、 CuO_6 クラスターの持てる長さの自由

度は頂点酸素高さ h_O 、および、各 CuO_6 クラスターの作る層の間の距離 d である。それぞれの一層系銅酸化物における d の定義は図 2.2 にて示されている。図から分かるように、共通部分 CuO_6 以外のブロック層部分の構成原子（または分子）の種類はバラエティに富んでいる。特に Tl 系や Bi 系では Tl、Bi 原子が酸素と結合することで分厚いブロック層を形成し、 CuO_6 構造をはっきりと仕切っているという特徴がある。ここでは、面間距離 d に焦点を当てて議論する。

マーデルングポテンシャルというのは原子による静電ポテンシャルなのだから、結晶中原子の位置関係にしか依らない。二次元方向には距離が固定されているから、銅酸化物の一般論として見たときには、 h_O および d という二つの自由度だけ考えればよいということになる。結論から言えば、これら二つの値が変わることで隣の層同士の頂点酸素間距離が変化し、酸素同士が近付けば近づくほどクーロン反発で頂点酸素の準位が相対的に上昇し、 ΔV_A が小さくなる。それを確かめるために今回、現実の物質の d の値を横軸に取り、 ΔV_A の値の分布を調べた。それを図 4.14(a) に示す。ダイヤ型のシンボルで表示されている値は全原子からの静電ポテンシャルの合計である。この値は d に対して強い相関関係があることが図から分かる。また、この結果と比較するために、頂点酸素のみの寄与の合計である $\Delta V_A^{(\text{O}_c)}$ という値を導入した。図から、 $\Delta V_A^{(\text{O}_c)}$ と ΔV_A の間にほとんど差がないことがよくわかる。これは、 ΔV_A の主要な項が $\Delta V_A^{(\text{O}_c)}$ であることが原因であることに他ならない。すなわち、頂点酸素同士の面間で働くクーロン反発がここでは主要な因子になっているということである。頂点酸素同士の距離は当然頂点酸素高さ h_O にも依存するが、 d の変化の幅は 1\AA のオーダーである一方 h_O の変化の幅は 0.1\AA のオーダーであるため計算結果は d の増加に対しておよそ綺麗にスケールされる。

4.3.3 ΔV_A と ΔE_p の関係

ここで、 ΔV_A を調べた本来の目的である、 ΔE_p との対応関係を見ていく。図 4.14(c) に ΔV_A と ΔE_p の関係をプロットした。このとき、 d は媒介変数になっている。図から、両者の間にはっきりとした相関がみられる。また、 ΔE_p を d でプロットしたときにも、 ΔV_A の時と似たような相関が得られる。以上より、 $d \rightarrow \Delta V_A \rightarrow \Delta E_p$ という経緯で d が ΔE_p の物質依存性を与えていることが分かる。

ΔE 物質依存性まとめ

図 4.15 に ΔE と ΔE_d 、 ΔE_p の関係をまとめた図を示す。この図は ΔE_d 、 ΔE_p を二次元軸、 ΔE を三次元軸に取っている。緑色の領域と赤色の領域の境界上に La、Bi、Hg、Tl 系の第一原理バンド計算の結果から得られる値が大体乗るように描いている。領域の境界は ΔE_d 、 ΔE_p が共に上昇するにしたがって高くなって行き、これは ΔE の値がこれら二つの変数の上昇に伴い上昇していくことを意味している。

以上を数式にまとめると、

$$\Delta E \simeq f(\Delta E_d(h_O), \Delta E_p(d)) \quad (4.17)$$

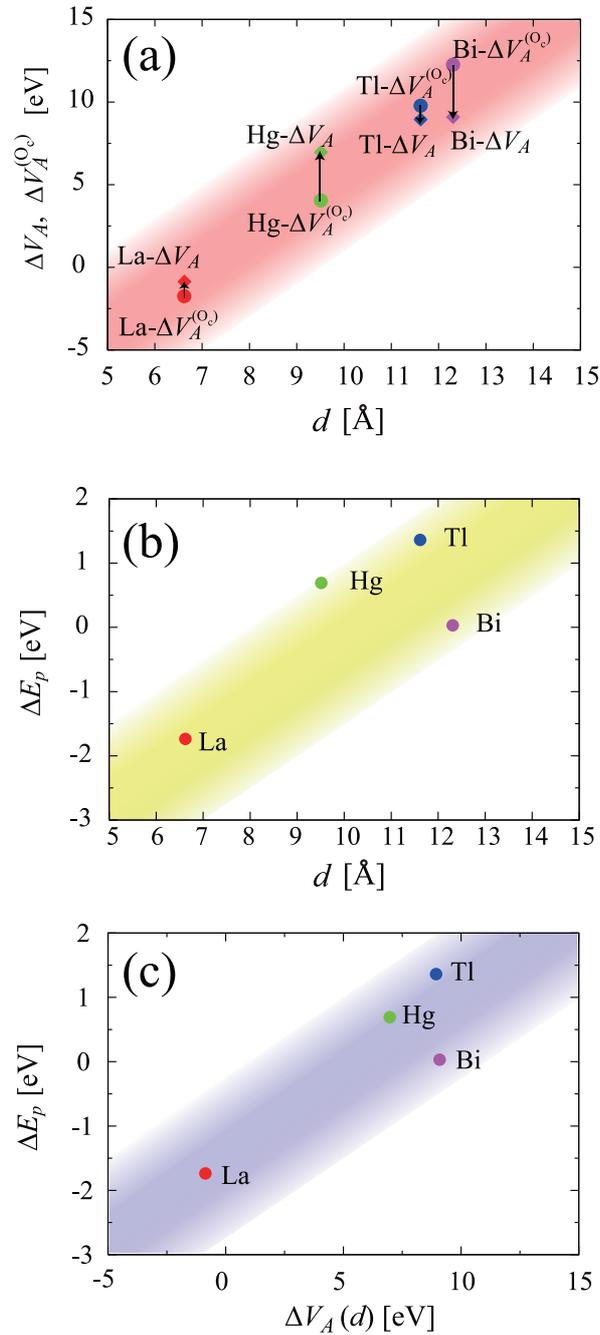


図 4.14 (a) ΔV_A と d の関係。ダイヤ型のシンボルはすべての原子からの寄与を考慮した計算結果。丸型のシンボルは頂点酸素同士の反発のみ考慮した場合の値。(b) ΔE_p と d の関係。(c) ΔV_A と ΔE_p の関係。このとき面間距離 d は両者の変化の間の媒介変数になっている。

となる。

また、現実の物質の計算結果は、頂点酸素の低い La 系と Bi 系、高い Hg 系 Tl 系に分かれるが、La 系と Bi 系の間でも、ブロック層の厚みの違いを起源とする面間距離 d の大

きな差が最終的な ΔE の差を生み出していることが分かる。このことが、頂点酸素の高さが La 系と大差ない Bi 系が La 系に比べ高い T_c を持つ原因であると考えられる。

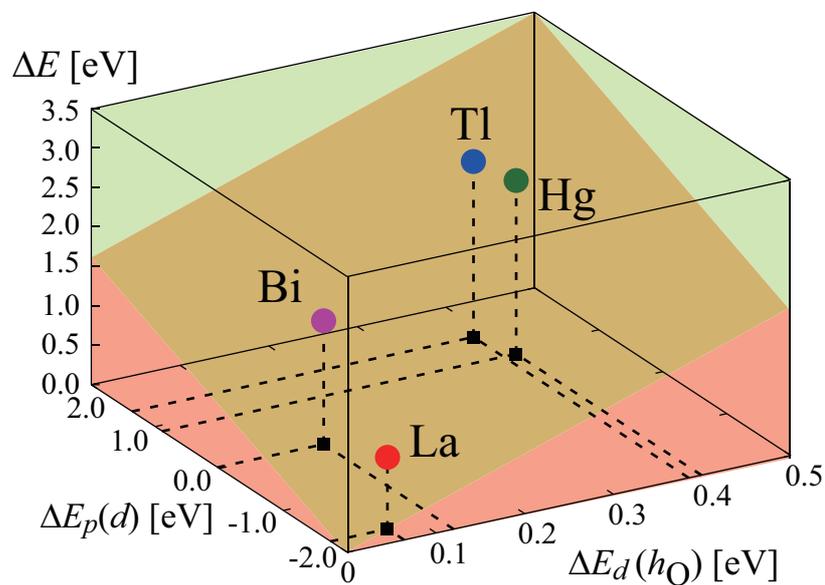


図 4.15 ΔE と ΔE_d 、 $\Delta E_p(d)$ の関係。それぞれのシンボルは、La、Bi、Hg、Tl 系の現実の物質の値。

第5章

銅酸化物の転移温度の圧力効果

多くの銅酸化物の超伝導転移温度 T_c は圧力を印加することによって上昇することが知られている。 T_c は多くの銅酸化物高温超伝導体において 30GPa 程度までの圧力では単調に増加する [119, 120]。現在全ての常圧下で最も高い T_c を持つ物質は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ だが、これに圧力印加することによって T_c が約 160K になるという報告もある [121]。また近年、熱膨張係数の実験結果から、銅酸化物の T_c に対する圧力効果には異方性が存在することが示唆されている [122–124]。具体的には、a(c) 軸方向の圧力 $P_a(P_c)$ による T_c の変化率を $\partial T_c/\partial P_a(\partial T_c/\partial P_c)$ とすると

$$\partial T_c/\partial P_a > 0 \quad (5.1)$$

$$\partial T_c/\partial P_c < 0 \quad (5.2)$$

である。また、図 5.1 によれば、その物質の T_c が高くなるにつれて a,c 軸圧が引き起こす T_c の変化率が共に小さくなる。

5.1 圧力効果と d_{z^2} 軌道混成

この原因を調べるために、本博士論文の研究では $d_{3z^2-r^2}$ (以下、 d_{z^2}) 軌道混成の効果に着目した。これまでの議論から、 d_{z^2} 軌道混成は T_c を低下させることが分かったが、a 軸 (c 軸) 圧力の効果によって軌道混成が弱まり (強まり)、 T_c が上昇 (低下) すると推測した。結晶構造との関係から言っても、a 軸 (c 軸) 圧力は銅原子に配位する頂点酸素との距離を、平面方向に配位する酸素との距離に対して相対的に拡大 (縮小) させる。つまり、頂点酸素高さ h_0 と CuO_2 平面内の Cu-O 間距離 l の相対的な比である h_0/l が CuO_2 平面方向及び頂点酸素方向の結晶場の強さの比率の指標になる。

研究のサンプルとして典型的に T_c が低い物質である La_2CuO_4 と、典型的に T_c が高い物質である $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ を選び、それぞれに対する圧力効果を計算により評価し、比較を行った。

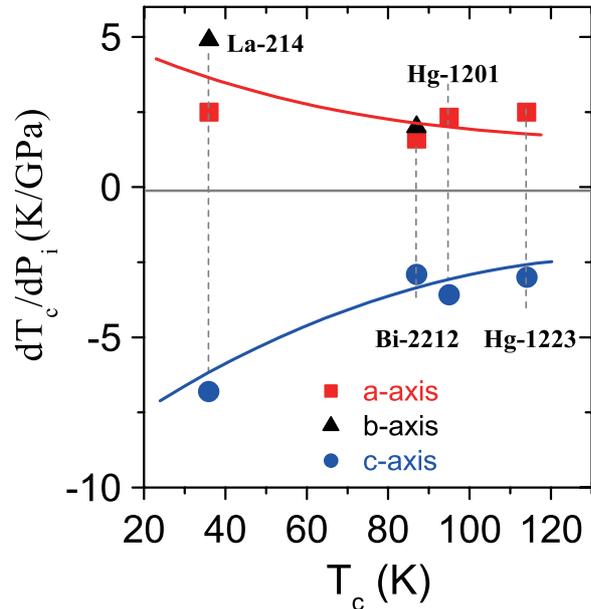


図 5.1 T_c に対する一軸性圧力効果の大きさと T_c の関係。文献 [122] より引用。

5.2 常圧下結晶構造の評価

まず第一原理バンド計算 [87] を用いて常圧下の La_2CuO_4 及び $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の結晶構造を見積もる、ということを一阶段とした。第一原理バンド計算を行うことで、結晶構造の全エネルギー E_{total} を計算することができる。また、結晶構造に於ける各原子の相対的な位置関係 (以下、内部座標) については準ニュートン法を用いて最安定位置を探ることができる。本研究では内部座標の収束の基準として、原子間に働くクーロン斥力の値を基準にした。これにより、任意の格子定数を仮定した場合の結晶構造について第一原理的に最安定エネルギーを求めることができる。

5.2.1 バーチ-マーナハンの式によるフィッティング

圧力 $P = 0$ の条件下においてエネルギー的に最安定な格子定数を決定する。また、本章では便宜的にこの $P = 0$ 状態を常圧下の結晶構造と呼ぶ。実際、超伝導 T_c の変化が実験的に観測可能になるのは GPa オーダーの圧力を印加した場合なので、1Pa はほとんど 0GPa であると近似できる。

まず、常圧下での格子定数を求めるために 2 次元方向の格子定数 a, b 、及び縦方向の格子定数 c を手動で変化させながら E_{total} を計算する。この時、問題を簡単化するために $a = b$ を仮定した。現実の物質においては $a \neq b$ となっていることも多いが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を初めとして、直方晶でも高い T_c を持つ物質も数多く存在するため、 $a = b$ と近似しても少なくとも T_c の定性的な議論においては大きな問題は発生しないと

考えられる。ちなみに La_2CuO_4 も $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ も実験的に観測される母物質の結晶構造の対称性は正方格子 (tetragonal) であるため、母物質との比較という意味でも $a = b$ の場合を考えることが正当化される。正方格子を仮定する場合、決定する必要がある格子定数が二つになるため、2 段階を踏む必要がある。まず a を適当な値 a_{test} に固定した上で c を振って第一原理バンド計算を行い、バーチ-マーナハンの式 [125] を用いて結果をフィットする。バーチ-マーナハンの式は体積と全エネルギーに対する式なので、 $V = a_{\text{test}}^2 c$ として $E_{\text{tot}} - V(c)$ 曲線を求め、最安定点 V^{c_0} を求める。そこから $c = V/a_{\text{test}}^2$ より c_0 を求める。この時 a_{test} を固定しているために、各 $E_{\text{tot}} - V(c)$ 曲線は実質的には $E_{\text{tot}} - c$ 曲線になる。当然、それぞれの a_{test} に対する最安定点の格子定数 $c = c_0$ は a_{test} の関数になるため、 $c_0 = c(a_{\text{test}})$ となる。このように 2 変数を独立に取り扱う物理的意味としては、結晶は a 軸方向に圧力が生じている場合は、常圧下に比べ c 軸に伸びた構造が安定であるため、 a_{test} が小さくなっていくにつれて c_0 は大きくなっていく。続いて、それぞれの a について最安定の $c_0 = c(a)$ を持つ結晶構造の体積 $V^{c_0}(a)$ は、 $V^{c_0} = a^2 c_0(a)$ となり、実質 a のみの一変数関数となる。ここから得られる $E_{\text{tot}} - V(a)$ 曲線に対して再び、バーチ-マーナハンの式を用いてフィットする。フィットする判断基準には最小二乗法を用いる。このフィッティングにおいて最下点の $V = V_0$ が求まれば、同時に最下点の $a = a_0$ が求まるため、 $c_0 = V_0/a_0^2$ から c_0 も求めることができる。得られた a_0 、及び c_0 を用いてもう一度第一原理バンド計算による内部座標の最適化を行うことで、最終的に最安定の結晶構造を一意に求めることができる。

5.2.2 実験値との比較

第一原理バンド計算から見積もられた、常圧下での結晶構造と実験値との比較を行う。表 5.1 の上四つは、結晶構造の理論値と実験値を示している。実験値は超伝導が発現する最適ドーピング量における結晶構造を示しているが、一般に銅酸化物では母物質と最適ドーピング量における結晶構造の違いは数パーセント以内であり、小さい。ここで、 $h_{\text{La,Ba}}$ というのは、La 系 (Hg 系) における CuO_2 平面からの La (Ba) 原子の高さを示している。表から、結晶構造の誤差は 1~2% 程度であることが分かり、実験結果と理論値が良く一致している。

5.3 a 軸圧力と c 軸圧力の超伝導に対する効果の計算結果及び考察

a 軸圧力及び c 軸圧力の効果を調べる。そのために、第一原理バンド計算の結果から得た常圧下の結晶構造を基準に、格子定数 a または c をそれぞれ縮めた場合の結晶構造を求める。但しこの場合、例えば a を小さくした場合に $c = c_0$ に固定してしまうと、c 軸方向に有効的な圧力が掛かってしまうため、 c に対してはやはり a の関数であるとして、もう一度バーチ-マーナハンの式を用いてフィッティングを行い、各 a に対する最安定点の c

表 5.1 第一原理バンド計算から見積もられる結晶構造と実験値から得られている結晶構造（上 5 つ）、及び電子のバンド構造の重要なパラメータ（下 3 つ）の比較。実験値は文献 [46, 48] の値を表示している。文献値の値は超伝導に対する最適ドーピング量のものである。

	La(実験)	La(理論)	Hg(実験)	Hg(理論)
a_0 [Å]	3.78	3.76	3.88	3.84
c_0 [Å]	13.2	13.1	9.51	9.58
h_O [Å]	2.42	2.41	2.78	2.81
$h_{La,Ba}$ [Å]	1.85	1.81	1.92	1.88
V_0 [Å ³]	189	184	143	141
ΔE [eV]	0.857	0.861	2.16	2.305
$r_{x^2-y^2}$	0.363	0.357	0.419	0.411
W [eV]	4.14	4.23	4.06	4.19

を計算しなおす。具体的には、 $a = 0.985a_0$ に固定し、 c の値を変化させながら第一原理バンド計算を行う。その結果得られた $E_{\text{tot}} - V(c)$ 曲線をフィッティングし、 $a = 0.985a_0$ に対する最安定点の c を得るのである。こうすることによって、応力テンソルの非対角成分及び c 軸対角成分が消失し、理想的な一軸圧力が得られる。

図 5.2 にそのようにして得られた結晶構造を元に構築した、 $d_{x^2-y^2} + d_{z^2}$ 軌道模型を用いた、FLEX 近似による計算結果を示す。縦軸はエリアシュベルグ方程式の固有値 λ であり、ここでも超伝導転移温度 T_c の定性的指標として用いている。また、今回は圧力効果による λ の変化の幅が重要であるため、La 系に比べ T_c が約 3 倍程度高い Hg 系の計算を行うにあたって、温度を 3 倍にしている。すなわち $T = 0.01\text{eV}$ (La)、 $T = 0.03\text{eV}$ (Hg) である。また、それ以外のパラメータについては節 4.2 で述べた値をそのまま使っており、 $k_x = k_y = 32$ 、 $k_z = 4$ とし、松原周波数は 1024 とし、電子数は単位格子あたり $n = 2.85$ とした。図 5.2 の上 (下) 側のパネルがそれぞれ $a(c)$ 軸方向に圧力を掛けた場合の計算結果を表示し、また、La(Hg) 系の結果をオレンジ色三角形 (赤丸) で示している。計算結果は、図 5.2 から見てわかる通り、

$$\partial\lambda/\partial P_a > 0 \quad (5.3)$$

$$\partial\lambda/\partial P_c < 0 \quad (5.4)$$

となっており、 T_c と λ は正の相関をするため、実験結果と定性的に整合する結果が得られている。また、La 系の方が λ の変化の割合が大きくなっている事も同時に分かる。本研究では圧力の強さは格子定数の収縮率で示しているが、体積弾性率は La 系と Hg 系の比較に於いて a 軸方向ではほぼ同程度、 c 軸方向では約 3 倍程度違う。すなわち $dc/dP_c|_{\text{Hg}} \simeq 3dc/dP_c|_{\text{La}}$ である、と実験的にわかっている [126, 127]。この違いを考慮してもなお、定性的に La 系の方が Hg 系の T_c の変化の大きさよりも大きいことが分かる。

これもまた図 5.1 にまとめられている実験事実と整合する。

5.3.1 圧力効果の起源となる電子のバンド構造上のパラメータ

La 系と Hg 系の間には存在する λ の変化率の違いの原因を調べるために、2 軌道模型の持つパラメータに注目した。La 系の結果を理解する上で最も重要なのは、 ΔE である。これは、これまでに説明してきたように、 d_{z^2} 軌道混成度合いの指標である。La 系の場合は圧力効果によって $a = 0.975a_0$ の時 ΔE の値は 1.31eV となり、常圧下に比べ増大している。この増大による λ の変化を調べるために、La 系の常圧下の模型について ΔE の値だけを $\Delta E = 1.31\text{eV}$ として計算を行った。図 5.2 の中に、計算した λ の値を青い矢印の終点で示している。つまり、矢印の始点を $a = a_0$ の場合の ΔE で計算した場合に揃えているため、この矢印の長さは ΔE の変化が引き起こす λ の変化の幅を示している。仮に、 λ の上昇がほぼ完全に ΔE の寄与に支配されている場合は、矢印の到達点と λ を表すオレンジ色の三角形が高さについて完全に一致する。図を見ると分かるように、矢印の終点と $a = 0.975a_0$ におけるオレンジ色の三角形がほぼ同じ位置に来ており、これは La 系における a 軸圧力の効果がほぼ d_{z^2} 軌道混成からの寄与で占められていることが分かる。同様の計算を $c = 0.975c_0$ ($\Delta E = 0.613\text{eV}$) の場合についても行った。その結果、 λ の変化の向きは前述のように a(c) 軸圧力の場合に正 (負) となる。なぜならば

$$\partial\Delta E/\partial P_a > 0 \quad (5.5)$$

$$\partial\Delta E/\partial P_c < 0 \quad (5.6)$$

だからである。こうなる理由は感覚的で、節 5.1 で予想したように、 h_0/l が a(c) 軸圧力で増加 (減少) し、結晶場分裂の大きさが増加 (減少) するのが原因である。これは圧力効果を考える上では ΔE が主に、前章の ΔE_d のみに依存しているということの意味する。なぜならば、 ΔE_d は h_0/l の小さな変化でも大きく ΔE_d を変化させるが、一方に於いて ΔE_p は数Å から十数Å 程度のかかなり大きな d の変化によってその効果が現れてくるからである。圧力効果に於いては格子定数は大きくとも 1\AA 以下の大きさで変化するため、 ΔE_p の効果はほぼ無視されるのである。

次に Hg 系の結果について考察を行う。図 5.2 の上側及び下側のパネルのインセットに、La 系で行ったものと同様の方式で求めた ΔE の λ に対する寄与の大きさを青色矢印で示す。Hg 系においても、 d_{z^2} 軌道の効果は働いていると考えられ、定性的に La 系と同じ傾向の λ の変化の向きを示している。しかしながら、La 系の場合とは違って、 ΔE の変化による λ の変化の大きさが、全体の λ の変化の大きさに比べかなり小さいことが分かる。これは、Hg 系の λ (それ故 T_c) の上昇の起源が、主に d_{z^2} 軌道混成の効果以外であることを意味する。この問題点を解決するために、圧力効果の研究では、 $4s$ 軌道混成の度合いを意味する $r_{x^2-y^2}$ 、及びバンド幅 W も考慮に入れた。

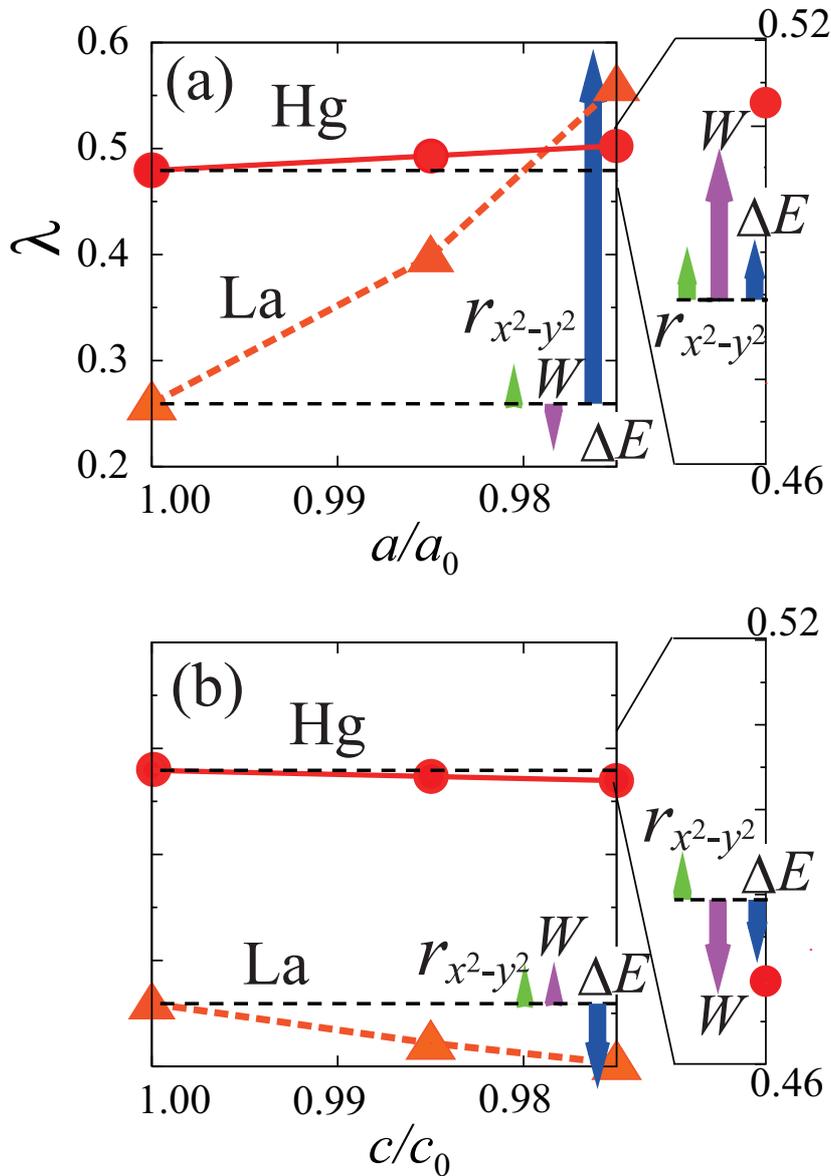


図 5.2 一軸圧力に対するエリアシュベルグ方程式の固有値 λ の変化の大きさ。上(下)のパネルは a 軸 (c 軸) 圧力を印加した場合の結果を示す。オレンジ三角 (赤丸) は La 系 (Hg 系) の結果を示す。黒い点線は常圧下の値をそれぞれの圧力下における値と比較するために示している。また、それぞれ指定された数式 (ΔE , W 及び $r_{x^2-y^2}$) がつけられた矢印の終点で、 λ に対するそれぞれの数式の表す物理量の変化による寄与を示している (詳しくは本文を参照)。矢印は上側 (下側) のパネルでは $a = 0.975a_0$ ($c = 0.975c_0$) の時の計算結果を示している。

5.3.2 $4s$ 軌道の効果とフェルミ面形状の関係

これまで述べてきたように、フェルミ面の湾曲は超伝導対形成の引力の起源であるスピンの「揺らぎ」を抑制するため、湾曲が抑えられるほど T_c は上昇するが、 $r_{x^2-y^2}$ は湾曲度

合いの指標であるためこの値が低下するほど T_c は上昇する。 $r_{x^2-y^2}$ とは、2 軌道模型における $d_{x^2-y^2}$ 軌道のみホッピングの値の比 $r_{x^2-y^2} = (|t_2^{x^2-y^2}| + |t_3^{x^2-y^2}|) / (|t_1^{x^2-y^2}|)$ である。この値を 4s 軌道混成度合いの指標とする根拠は、節 4.2.3 で既に述べたように、2 軌道模型における銅酸化物一般に大きい値の $t_2^{x^2-y^2}, t_3^{x^2-y^2}$ の起源が 4s 軌道の効果だからである。復習すると、4s 軌道を媒介とする摂動過程による寄与が $t_2^{x^2-y^2}, t_3^{x^2-y^2}$ の値のほとんどを占める。そのため、 $d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + 4s$ 3 軌道模型における $d_{x^2-y^2}$ と 4s 軌道の準位差 ΔE_s が大きくなるか、軌道間ホッピング t_1^{4s} の値が小さくなると、2 軌道模型における t_2, t_3 の値は小さくなり、 $r_{x^2-y^2}$ の値は小さくなる。図 5.3 には、3 軌道模型における電子のバンド構造と、4s 軌道と d_{z^2} 軌道の成分を示しており、 ΔE_s はこの図において、4s 軌道成分を主成分とする一番エネルギーの高いバンドと、フェルミ面を構成しているバンド同士のバンドエネルギーの重心の差である。また、図 5.4 において、Hg 系銅酸化物における、 ΔE_s を 6eV から 12eV まで変化させたときの $k_z = 0$ 面のフェルミ面の形状を示す。 ΔE_s の増大に伴って $r_{x^2-y^2}$ が低下し、フェルミ面の湾曲度合いが徐々に抑えられていることが分かる。a(c) 軸圧力を掛けた場合、この ΔE_s はどちらの場合も上昇する。なぜならば、4s 軌道は異方性なく全体的に広がっており、そのためどの方向の酸素の接近とも反発を起こす。加えて、4s 軌道の方が $3d_{x^2-y^2}$ 軌道よりも主量子数が大きいため、圧力によって接近する酸素との反発の度合いはより大きな幅で増加する。故に、準位差 ΔE_s は圧力で上昇するため、これが $r_{x^2-y^2}$ 低下を引き起こす。計算結果として、図 5.2 に緑の矢印で $r_{x^2-y^2}$ の λ に対する寄与を示しているが、4s の軌道の寄与は a 軸圧、c 軸圧いずれの場合にも T_c を上昇させる。

5.3.3 バンド幅 W と λ の関係

ΔE に $r_{x^2-y^2}$ の寄与を追加しただけでは依然として、Hg 系の c 軸圧力の効果の計算結果はむしろ実験結果と矛盾する傾向を持つ。そこでバンド幅 W の寄与についても考える。 W の定義は、2 軌道模型におけるメインバンドの頂点と底のエネルギー差である。ここでメインバンドとは、フェルミ面を構成しているバンドのことを意味する。メインバンドの主成分は $d_{x^2-y^2}$ 軌道であり、この軌道は a 軸方向に伸びているから、a 軸圧力によって格子定数 a が縮まることで最隣接サイトへのホッピング積分 $t_1^{x^2-y^2}$ が上昇するため、バンド幅は広がる。逆に c 軸圧力を掛けた場合は結晶が a 軸方向に伸びるため、バンド幅は縮まる。バンド幅の寄与は図 5.2 に紫色の矢印で示している。図から分かることは、

- (1) $\Delta E, W$ 及び $r_{x^2-y^2}$ の三つの寄与の合計がほぼ全体の λ の変化の幅と一致する
- (2) La 系と Hg 系で W の寄与の現れ方が逆になっている

ということである。(1) は $\Delta E, W$ 及び $r_{x^2-y^2}$ が圧力効果の良いパラメータになっていることを示している。(2) については多少複雑な事情があるため、節 5.5 で詳しく述べる。なお、バンド幅は $|t_1|$ に関連するため、 $r_{x^2-y^2} = (|t_2^{x^2-y^2}| + |t_3^{x^2-y^2}|) / (|t_1^{x^2-y^2}|)$ の値と相関関係が存在するが、今回の計算においては $r_{x^2-y^2}$ を変化させるときは $|t_1|$ は一定と

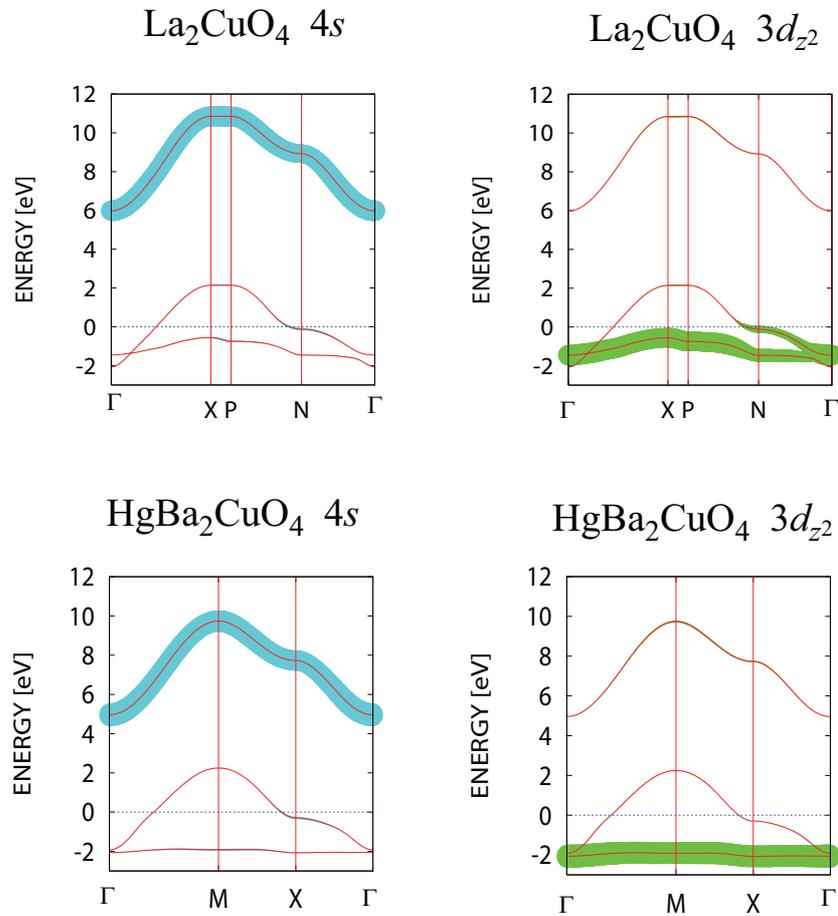


図 5.3 $d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + s$ 3 軌道強束縛模型の電子のバンド構造と、 $4s$ 軌道と d_{z^2} 軌道の成分量。

し、逆に W を変化させるときは $r_{x^2-y^2}$ が一定になるように、 $|t_2|, |t_3|$ を調整したことを述べておく。

5.4 静水圧力効果による T_c の上昇

静水圧力によって、La 系及び Hg 系の銅酸化物で T_c は上昇する [119, 120]。この効果は広く知られており、その原因はこの分野における長年のテーマである。この効果を調べるために、まず、静水圧力下の結晶構造を第一原理バンド計算から求める。そのためには、今度は体積 V を V_0 よりも小さい値に固定し、その上でエネルギーに対して最適のポアソン比 c/a を求める。但しこの場合、ポアソン比が変化しても体積は一定になるためバーチ-マーナハンの式を用いることはできない。そのため、 $E_{\text{tot}} - c/a$ 曲線は 3 次曲線でフィットした。やはりフィッティングにはこの場合もパラメータ収束の判断基準として最小二乗法を用いた。

5.4.1 La 系及び Hg 系の圧力下結晶構造の比較

この結果、体積が 10 パーセント減った状況を仮定した計算結果から、La 系で $a(V = 0.9V_0) = 3.63\text{\AA}$ 、 $c(V = 0.9V_0) = 12.6\text{\AA}$ となり、圧縮傾向はかなり等方的であり、それぞれ 3.5 パーセント程度縮んだことになる。Hg 系では $a(V = 0.9V_0) = 3.76\text{\AA}$ 、 $c(V = 0.9V_0) = 8.98\text{\AA}$ となり、圧縮率は a 軸方向で 2 パーセント程度、c 軸方向で 6 パーセント程度であるから、かなり異方性が強い。これは先述した、文献 [126, 127] で報告されている、Hg 系が La 系に比べ縦に縮みやすいという結果と整合する。この原因の一つとして考えられるのが、La 系と Hg 系の CuO_6 八面体構造 (ペロブスカイト構造) の形状の違いである。常圧下で比較した場合、 h_O/l は La 系で 1.28、Hg 系で 1.46 あり、双方とも縦長ではあるものの、Hg 系の方がより縦に長い。参考記録として、15GPa の圧力下の 2 層系の Hg 系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ において、頂点酸素高さ h_O が他の縦方向の結合長に比べ 10 倍ものストライドで縮んでいるという実験結果が示されている [128]。すなわち、Hg 系においては CuO_6 八面体構造が縦に長いため、圧力による内部エネルギーの増加は h_O の収縮に使われるが、一方 La 系の場合は CuO_6 八面体構造が比較的正八面体に近いため、縦方向と横方向の弾性率があまり変わらないという結果になったと考えられる。

5.4.2 La_2CuO_4 の固有値 λ の計算結果と考察

まず La 系の計算結果について考察する。図 5.5(a) の結果から、静水圧力下の計算結果に於いても、圧力効果によって T_c が上昇するという、実験結果と整合する結果が得られている。

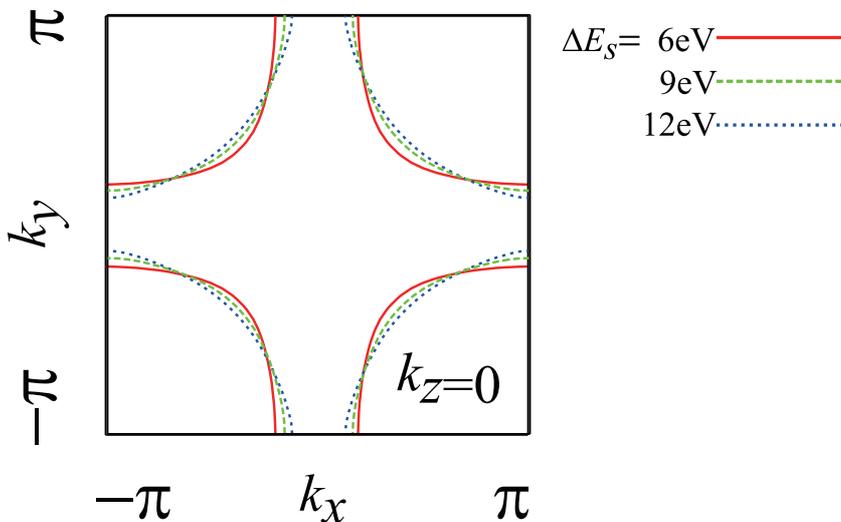


図 5.4 Hg 系銅酸化物における、 ΔE_s を 6eV から 12eV まで変化させたときの $k_z = 0$ 面のフェルミ面の形状。

ΔE の効果

La 系に於いては d_{z^2} 軌道の効果である、 ΔE の寄与が大きいことが分かる。その理由はもちろん、La 系に於いては d_{z^2} 軌道の効果が T_c を強く支配しているからである。しかしながら、その効果のパラメータである ΔE と結晶構造の関係は単純ではない。図 5.5(c) には、 h_O/l を水色四角で表現しているが、圧力をかけていくことで値が減少していくのが分かる。これはすなわち、静水圧力をかけることで、元々若干縦長に伸びていた CuO_6 八面体の形状が、より正八面体に近づいたと理解できる。それにも関わらず、 ΔE の値は上昇している。この原因は、 ΔE (より厳密には ΔE_d) という値が、 h_O/l という比だけでなく、 l の値そのものにも依存しているからであると考えられる。思考実験として、 CuO_6 八面体錯体が、 $h_O/l > 1$ 一定という条件において、極端に大きい場合と、小さい場合を考える。 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道の間と準位差 ΔE_d の起源は基本的に八面体の頂点に位置する酸素が発生させる結晶場である。イオン化した酸素の電荷は定数だから、錯体のサイズが大きい場合は、錯体が伸びる事によって生じる結晶場の絶対値は小さいであろう。逆に、サイズが小さい場合は、例えどんなに h_O/l が 1 より大きい範囲で小さくならうとも、厳密な正八面体にならない限り、結晶場の絶対値は大きいであろう。すなわち、La 系は静水圧力下に於いては、 h_O/l がわずかに低下しているものの、 l の絶対的大きさを考慮にいれた場合には、結晶場はむしろ強くなっていると考えることが出来る。

$r_{x^2-y^2}$ の効果

次に、 $4s$ 軌道の効果に目を向ける。一軸性圧力の結果のところでも述べたように、 $4s$ 軌道は $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に比べ大きく広がっている軌道であり、 3 軌道模型における ΔE_s の値は静水圧力によっても増大する。その様子を図 5.5(e) に青色のダイヤ型のシンボルで示している。その結果、節 5.3.2 などでも述べた理屈を背景に、「 2 軌道模型の」 $r_{x^2-y^2}$ の値が上昇する。図 5.5(e) にその様子を緑色の下向き三角形で示している。その結果、図 5.5(a) の緑色の矢印で示したように、 T_c を上昇させる寄与が生まれる。特に今回の静水圧のような条件下では平面方向の酸素も頂点方向の酸素も同時に銅原子に接近するため、一軸圧の時に比べ ΔE_s の上昇幅は格子定数の変化に対し大きくなる。別の言い方をすれば、 $r_{x^2-y^2}$ は a 軸圧及び c 軸圧を掛けた場合の両方で減少するから、両者の合計である静水圧は当然 $r_{x^2-y^2}$ (つまり $4s$ 軌道の寄与を) を減少させる。従って、 $4s$ 軌道による T_c 抑制効果はどちらの種類の高圧でも減少し、結果として T_c が上昇する。

5.4.3 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の固有値 λ の計算結果と考察

次に Hg 系の結果についても考察を行う。図 5.5(b) の結果から、静水圧力下の計算結果に於いても、圧力効果によって T_c が上昇するという、実験結果と整合する結果が得られている。

ΔE の効果

La 系の場合と逆に、Hg 系においては、 d_{z^2} 軌道の効果は静水圧力による T_c の上昇を助けない。すなわち、圧力の印加に伴って ΔE の値は減少する (5.5(d))。この理由は、La 系の場合とは違い、 h_O/l の減少幅が l の絶対的な値の変化に対して無視できないほど大きいからである。図 5.5(d) と図 5.5(c) の縦軸の目盛を比べれば、その違いが分かるであろう。この原因は、Hg 系の場合は常圧下の条件で h_O/l が大きいことが挙げられる。感覚的には、Hg 系のような h_O/l が大きい物質は頂点酸素が離れている分だけ縦方向に「柔らかく」、La 系のような物質は縦方向に「硬い」と捉えることができる。しかしながら、これによって起こる T_c の低下の絶対的な値は小さい。理由は二つある。

- (1) ΔE の変化がそもそもあまり大きくない。なぜならば、La 系の時に見られた、 l の減少による結晶場分裂の増加と h_O/l の低下による結晶場分裂の減少とが打ち消し合う

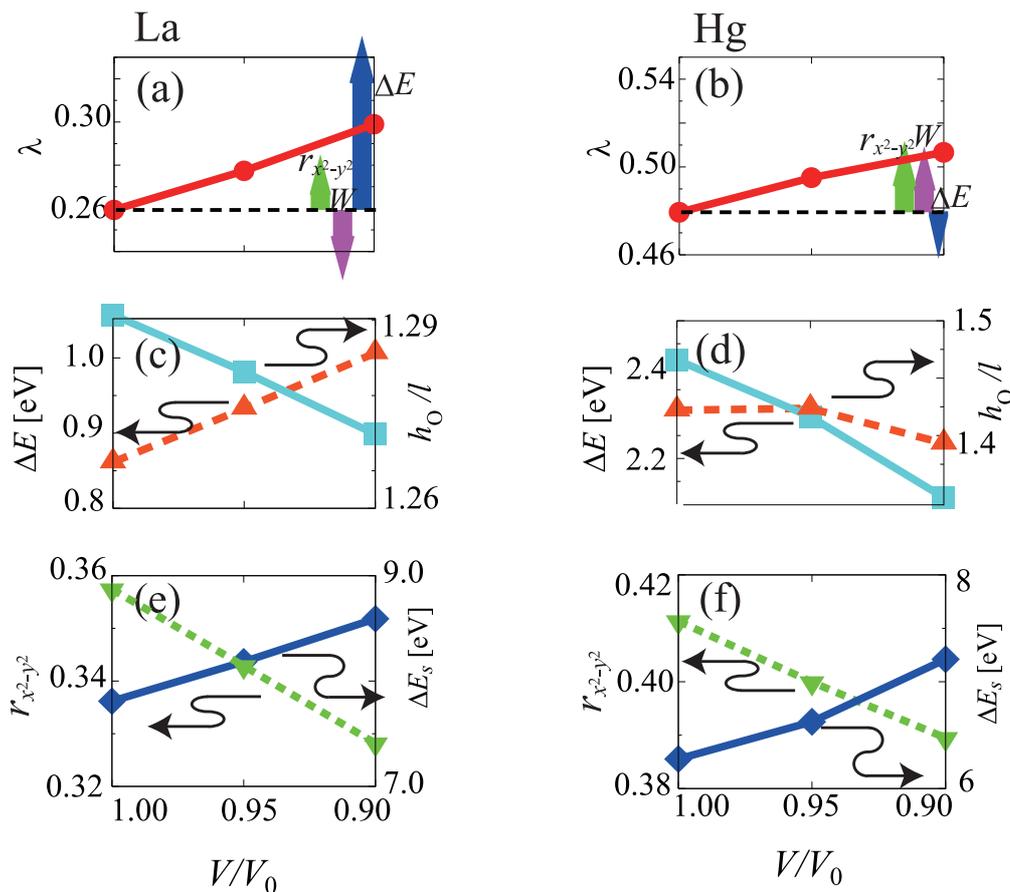


図 5.5 左 (右) 側のパネルたちがそれぞれ La(Hg) 系の計算結果を示す。(a)(b) 静水圧力下における、エリアシュベルグ方程式の固有値 λ の変化。各矢印は図 5.2 と同様の扱いで、 $V = 0.90V_0$ の計算結果を示している。(c)(d) ΔE (左軸：オレンジ三角形) と h_O/l (右軸：水色四角形) の変化。(e)(f) $r_{x^2-y^2}$ (左軸：緑三角形) と ΔE_s (右軸：青色ダイヤ形) の変化。

からである。

- (2) そもそも Hg 系は La 系と違って d_{z^2} 軌道の寄与の大きさが小さいので、多少 ΔE が小さくなったところで、 T_c の影響は大きくない、

このような状況が重なって、結局 ΔE の変化は Hg 系の T_c に対する静水圧力効果を説明しない。

$r_{x^2-y^2}$ の効果

次に、 $r_{x^2-y^2}$ の効果を考える。5.5 の (a)(b) の縦軸のスケールは揃えているが、Hg 系の方が La 系の場合よりも緑の矢印が心なしか長いことが分かる。理由としては、Hg 系における常圧下での ΔE_s の値が La 系に比べ 1eV 程度小さいから、というのが挙げられる。感覚的には、Hg 系においては ΔE_s の値が小さいため 4s によるフェルミ面変形効果が大きく、 ΔE_s 増大によるスピンの「揺らぎ」の復活が La 系に比べ著しいと考えられる。 ΔE_s の値が小さい原因はやはり、 h_O の値が Hg 系の場合には大きいため、頂点酸素と 4s 軌道の間働いているが反発力が弱いことが原因であると考えられる。

また、Hg 系ではバンド幅 W の効果が $r_{x^2-y^2}$ の効果と同程度あり、この和が Hg 系における圧力印加による T_c 上昇を説明するわけであるが、 W の効果については複雑なので、節 5.5 にて述べる。

5.5 多軌道模型におけるバンド幅 W と電子間相互作用 U 及び T_c の関係

この節では改めて、バンド幅 W の T_c に与える効果について考察する。一般にバンド幅は、ハバード模型の電子間相互作用 U の値の大きさを決定している。すなわち、バンド幅が小さく（大きく）なるほど電子間相互作用 U の値は増大（減少）する。なぜならば、バンド幅が小さくなると、電子の各軌道に対する局在性が強くなるため、周りの電子の移動による遮蔽の効果が弱くなるために、有効的に働く相互作用の大きさが強くなるのである。

5.5.1 Hg 系におけるバンド幅増大による T_c 上昇メカニズム

まず、Hg 系に於いて、 W の増大に伴って T_c が上昇するメカニズムを理解する。そのために、Hg 系について構築した模型に於いて、 U の値を変えながら計算した結果を図 5.6 示す。なお、ここで U と呼んでいる値はオンサイトクーロン相互作用の値であり、 U を変化させた時に、 U' や $J(=J')$ の値は U との比を一定に保っている。具体的には、 $J=J'=U/10$ 、 $U'=U-2J$ を維持することで U' 、 J 、 J' の値が決定される。左のパネルは波数-松原周波数の四元ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z, i\varepsilon_n) = (\pi, 0, 0, i\pi k_B T)$ におけるグリーン関数の絶対値の二乗を示す。 $\mathbf{k} = (\pi, 0, 0)$ の部分の値のみに着目しているのは、この部分が d 波超伝導にとって一番重要だからである。結晶構造の四回対称性及び二次元性

から、 $\mathbf{k} = (0, \pi, 0)$ や $\mathbf{k} = (\pi, 0, -\pi < z < \pi)$ も同様の値を取る。グリーン関数の値は

1. 電子間相互作用から生じる自己エネルギーの効果を考慮する前の状態密度の増加に伴い増加する
2. 電子間相互作用から生じる自己エネルギーの増大によって減少する

また、中央のパネルに散乱ベクトル $q = (q_x, q_y, q_z, i\omega_n) = (\pi, \pi, 0, 0)$ におけるペアリング相互作用 V を示す。 V はその定義の式を見れば当然のように、

$$V_{\Delta} = U + \frac{3}{2} \frac{U^2 \chi_0^s}{1 - U \chi_0^s} - \frac{1}{2} \frac{U^2 \chi_0^c}{1 + U \chi_0^c} = U + \frac{3}{2} \chi_s - \frac{1}{2} \chi_c \quad (5.7)$$

となり、これは U の増大に対して増大する。超伝導 T_c に影響する因子としては、エリアシュベルグ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}' \omega_{n'}} V_{\Delta}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_n - i\omega_{n'}) G(-\mathbf{k}', -i\omega_{n'}) G(\mathbf{k}', i\omega_{n'}) \Delta(\mathbf{k}', i\omega_{n'}) \quad (5.8)$$

の形式から考えて、 $V|G|^2$ となることが分かる。右側のパネルにその値の U に対する依存性を示す。計算結果は U に対する上に凸の曲線になり、ピークを持つことが分かるが、この理由は以下のようなになる。まず、電子間相互作用が弱い領域、すなわち自由電子のような状況では、電子の間で起こるペアリングの強さが弱いので、 $V|G|^2$ が小さくなる。この領域では、グリーン関数による自己エネルギーの繰り込みが小さいため、 U を大きくすることによる V の増加が、 $|G|^2$ の低下を上回る。その結果、 T_c は上昇する。一方、電子間相互作用が強い場合においては逆に、電子の自己エネルギーによる $|G|^2$ に対する繰り込みの効果が V の上昇分に比べ大きくなる。電子のグリーン関数に対する自己エネルギーの繰り込みは、

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (5.9)$$

と書き表される。ここで、 ε_n は松原周波数であり、 $\xi(\mathbf{k})$ は波数 \mathbf{k} における電子のバンド分散を表し、 $\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ は電子の自己エネルギーを意味している。この場合、 Σ の増大が $|G|^2$ を減少させ、結果 $V|G|^2$ が小さくなり、超伝導に不利に働くという描像が得られる。

5.5.2 La 系と Hg 系の違い

次に、 W の T_c に対する効果について、La 系で Hg 系と逆の傾向が得られる原因について考察する。図 5.7 の左側のパネルは、La 系 (上) 及び Hg 系 (下) において、常圧下及び圧力下構造において計算したエリアシュベルグ固有値 λ の値を示している。温度条件は

これまでの圧力効果の議論と共通で、La系で $T = 0.01\text{eV}$ 、Hg系で $T = 0.03\text{eV}$ である。また、常圧下の計算結果を塗りつぶされたシンボル、圧力下構造の計算結果を枠だけのシンボルで示している。La系とHg系の結果を比較してまず気づくことは、相互作用 U の値に対する λ の変化が逆であることである。つまり、La系及びHg系のそれぞれに於いて λ が最大となる U の値を U_{optim} と定義すると、 $U_{\text{optim}}^{\text{La}} > 5$ かつ $U_{\text{optim}}^{\text{La}} < 3$ であることが分かる。この事実は、感覚的にはHg系の方がLa系よりもより強相関電子系としての傾向が強いと捉えたと理解しやすい。すなわち、Hg系は現実的な大きさの $U > 3\text{eV}$ に対し、例えば図5.6の一番右の図の $U = 5\text{eV}$ の点のように、電子相関効果が T_c を低下させるほどの強相関領域にあるが、La系は図5.6の一番右の図の $U = 2, 3\text{eV}$ などの状況のように、弱相関領域にあると思えば理解できる。このような両者の違いが生まれた根本的な原因もまた、 ΔE の値の違いで理解できる。すなわち、La系では ΔE の値が小さいため多軌道的性質が高くなっているが、多軌道系故に起こる軌道間の遷移が電子の運動の自由度を増加させ、電子相関の効果を弱めていると考えられる。

5.5.3 La系のバンド幅増大による T_c 低下のメカニズム

U 増大させたときに T_c が上昇するという事実から、La系は弱相関領域に存在していることは明らかである。しかしながら、一般の弱相関領域にある物質について、バンド幅 W を増大させた時に T_c 低下が必ず起こるかという、そうは言いきれない。図5.7の左上のパネルを見ると、 $U > 4\text{eV}$ では寧ろバンド幅増大によって T_c が上昇していることが分かる。つまり、図5.7の右のパネルは圧力印加による λ の変化率を表しているが、La系は $U > 4\text{eV}$ で $\Delta\lambda > 0$ となっている。この結果から、 $U > 4\text{eV}$ でLa系が「強相関領域」に転じたわけではないということがはっきりと分かる。これに注意して欲しい。右図で U を 4eV からさらに増加させて $U = 5\text{eV}$ としても λ の値そのものは上昇しているのである。この事実を理解するために、図5.8に U と T_c 、及びバンド幅 W の関係の概念図を示す。図の”pressure effect”の矢印は、圧力効果によって $U - T_c$ 曲線が変化している

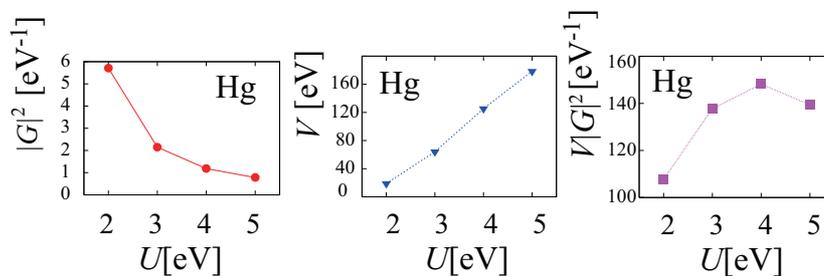


図5.6 FLEX近似を用いた計算から得られる、Hg系における物理量の U 依存性。左は波数-松原周波数の四元ベクトル $k = (k_x, k_y, k_z, i\varepsilon) = (\pi, 0, 0, i\pi k_B T)$ におけるグリーン関数の絶対値の二乗、中央は散乱ベクトル $q = (q_x, q_y, q_z, i\varepsilon) = (\pi, \pi, 0, 0)$ におけるペアリング相互作用 V 、右はそれらの積 $V|G|^2$ をそれぞれ示す。

ことを表し、矢印が進む向きに行くにしたがってバンド幅が大きくなっていくことを表している。図 5.6 の一番右の図で示したように、一般的に $U - T_c$ 曲線は上向き凸の曲線を描くが、このとき、

1. それぞれのバンド幅の値 W における λ が最大となる U の値 U_{optim} と定義すれば、この値は W の値が大きくなるにつれて増大し、
2. $U = U_{\text{optim}}$ の時の T_c を T_c^{optim} と定義すれば、 T_c^{optim} の値は W の値が大きくなるにつれて増大する。

1.、2. を式で表せば、 U と W が大体同程度になった状況で最大の値を持つ何らかの関数 f

$$\frac{df}{d(U/W)} > 0 \quad (U/W < 1), \quad (5.10)$$

$$\frac{df}{d(U/W)} < 0 \quad (U/W > 1) \quad (5.11)$$

を用いて、

$$T_c \propto W f(U/W) \quad (5.12)$$

と書くことができる。また、 W の因子がかかっているのは、 T_c は系の電子の運動エネルギー（つまり W ）でスケールされるものであるという事実に基づく。そのため、圧力を印

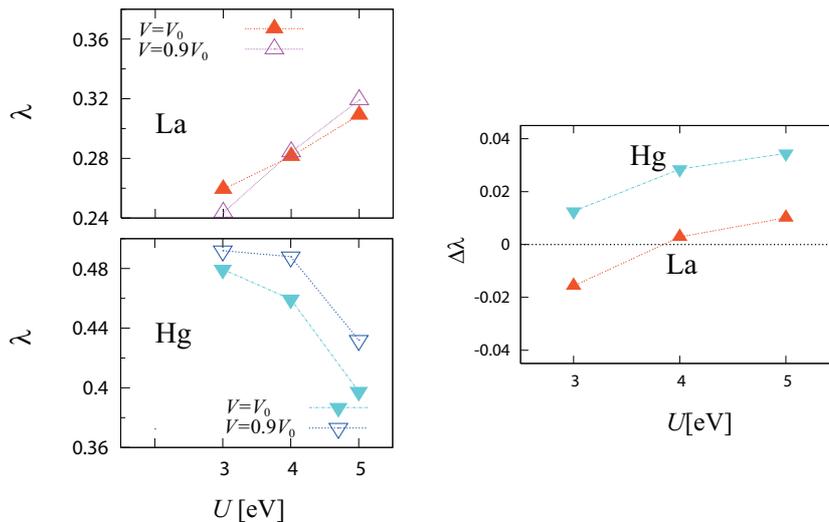


図 5.7 (左) 相互作用 U の値を変えた時のエアシュベルグ方程式の固有値 λ の値の変化。上側 (下側) パネルの上向き (下向き) の三角形はそれぞれ La(Hg) 系における計算結果を示す。塗りつぶされた (枠のみ色づけされた) 三角形はそれぞれ常圧下 (加圧下) の計算結果を示す。(右) 圧力印加による λ の値の変化量 $\Delta\lambda = \lambda(0.9V_0) - \lambda(V_0)$ 。点線は $\Delta\lambda = 0$ を示す。

加してバンド幅が広がって行くことで、 $U - T_c$ 曲線は U_{optim} が大きい方向にシフトしていくが、同時に曲線の持つ T_c の値が全体的に増大していく。結果として、図 5.8 のような変化が起こる。そのため、圧力効果における T_c あるいは λ の上昇と低下が入れ替わるのは強相関領域と弱相関領域の境目とは必ずしも一致しなくなる。図 5.8 から分かるように、弱相関領域 (つまり $dT_c/dU < 0$ または $d\lambda/dU < 0$) は、 $dT_c/dW < 0$ となる領域と $dT_c/dW > 0$ となる二つがあり、図 5.8 においては La 系では $U = 3\text{eV}$ が前者、 $U = 4, 5\text{eV}$ が後者に含まれる。

5.6 圧力効果による T_c の変化オーダーの見積もり

最後に、今まで議論してきた圧力効果による T_c の変化が、現実の物理量としてどれくらいのオーダーであるかを見積もり、実験結果と比較する。 $\lambda = 1$ となる温度 T がすなわち超伝導転移温度 T_c であるが、Hg 系の $V = 0.9V_0$ の結晶構造において行った計算から、温度 $T = 1.0 \times 10^{-2}\text{eV}$ の時に $\lambda = 0.86$ となるが、 $V = V_0$ の結晶構造から構築したモデルによる計算で、 $\lambda = 0.86$ となる温度を計算した結果、 $T = 0.88 \times 10^{-2}\text{eV}$ となることが分かった。 $\lambda = 0.86$ を 1 に十分近い値であると考え $T_c \sim T(\lambda = 0.86)$ と近似すると、圧力効果による温度上昇は $(1.0 - 0.88) \times 10^{-2} = 0.12 \times 10^{-2}\text{eV}$ となり、約 14K に相当する。実験結果から、Hg 系銅酸化物の圧縮率はおよそ 0.01GPa^{-1} であるから、体積を 90 パーセントに減らした条件下での計算は、約 10GPa の条件下での計算に相当する。すなわち、約 10GPa の圧力による T_c の上昇が $\sim 10\text{K}$ だから

$$\frac{dT_c}{dP} \sim \frac{1\text{K}}{\text{GPa}} \quad (5.13)$$

となる。これは、文献 [122] で示されている実験結果と同じオーダーの T_c の変化率である。

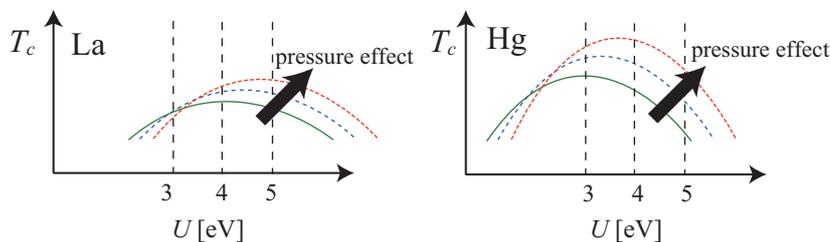


図 5.8 圧力印加による T_c 変化の概念図。全ての曲線は W 一定の元での U と T_c の関係を示している。 W が増大するに従って描く曲線は緑実線、青破線、赤点線と変わる。

5.7 一層系圧力効果まとめ

一層系の銅酸化物における圧力効果をまとめる。銅酸化物は大別して、 ΔE の大きさに2種類に分類できる。すなわち、La系などに典型的に ΔE が小さい物質においては、軌道混成の効果が強く T_c を支配しているため、圧力効果は静水圧及び一軸圧共に、ほぼ ΔE の増減で説明できる。一方、Hg系などの典型的に ΔE が大きい物質においては軌道混成の効果が弱いために、 ΔE の増減だけでは T_c の圧力効果を説明することは難しい。そのため、4s軌道の効果及びバンド幅 W の効果を考慮する必要があり、これらを導入することで静水圧力、一軸圧力の実験結果を素直に理解できる。また、この ΔE の違いが生み出す二つの物質群の間における圧力効果の描像の違いは、図5.1に示されている実験結果をよく説明する。すなわち、 ΔE が小さい領域は軌道混成が強く、 T_c の圧力効果における ΔE が占める割合が大きくなり、 $dT_c/d\Delta E$ も ΔE が小さくなるに従って急激に大きくなるため、結果的に圧力効果そのものが大きくなる。一方、 ΔE が大きく、それゆえ T_c が高い物質は、 $dT_c/d\Delta E$ がほとんど0になってしまうため、その分だけ圧力効果そのものが小さくなる。これが図5.1に示されている、 T_c が高いほど T_c に対する圧力効果が弱いという事実の原因であると考えられる。

5.8 多層系銅酸化物における ΔE の問題

これまでの議論は一層系の範囲に限定してきた。一層系の場合、銅原子と直接的に結合する頂点酸素の数が6個であり、多層系の場合の5個より多い。減った理由は、八面体型ペロブスカイト構造が多層系においてはピラミッド型になったことが原因である。図5.9に、銅元素近傍の原子の配置を、多層系(左上)と一層系(右下)の場合について示している。この違いが原因となって、多層系の場合には銅原子の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道の準位差 ΔE_d が h_O に対して大きくなる傾向がある。なぜならば、一層系で二つあるべき頂点酸素のうち一つが多層系においては銅元素に置き換わってしまうためである。多層系の場合、本来隣接すべきで合った頂点酸素はc軸方向に隣接する Cu^{2+} イオンの背後に回り込むことになる。従って、銅のd軌道に働く結晶場は弱まるため、準位差 ΔE_d が大きくなる。また図5.9は、一層系 La_2CuO_4 において頂点酸素高さ h_O を仮想的に変えた時の ΔE_d の値の変化を赤丸で表している。今回はそれに加え、二層系 $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ [129]という物質についても同様の計算を行った結果を、緑四角で示している。加えて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [130]や $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ [45]と言った他の二層系の、実験的に得られている構造を元にした計算結果も示している。やはり一層系の場合と同様に頂点酸素の高さと ΔE_d の値が良く相関していることが分かる。図5.9から、二層系における $h_O - \Delta E_d$ の線が一層系の線に比べると全体的に上側にシフトしていることが分かる。これは先ほど述べた、銅原子に対する配位数が変化し結晶場分裂の度合いが増加したことに起因する。また、二層系では線の傾きも減少していることが分かる。この原因として、一層系では頂点酸素が酸素が二つ配

位しているため頂点酸素高さの違いが ΔE_d に対して大きな寄与を持つが、二層系では片方の酸素の効果が弱められることで、 h_O 減少による頂点酸素接近の効果が薄れてしまい、 ΔE_d の変化が鈍くなってしまう。これが三層系になった場合、ほぼ完全に酸素一個が生み出す結晶場が ΔE_d を決める事になるため、 h_O による変化はさらに鈍くなると考えられる。

この事実は T_c に対する圧力効果にも影響を及ぼすと考えられる。例えば $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ などは、文献 [128] によれば、15GPa の圧力を印加場合に h_O が 2.79\AA から 2.25\AA にまで収縮 (約 20 パーセント減) することが示されている。この状況でもやはり、 T_c は上昇することが知られている。こうなってくると、 ΔE_d の減少が顕著であり、それ故 ΔE が減少し、2 軌道模型の観点からは T_c が低下するとイメージされ、理論が破綻するであろうと考えてしまいがちであるが、実際は先ほど述べた理由により、圧力印加による h_O の減少が結晶場に与える効果が薄れているから、軌道混成増加による T_c の減少はそこまで大きくないと考えられる。多層系における T_c の上昇を理解するためには、4s 軌道や W の効果を考える必要があると推察される。

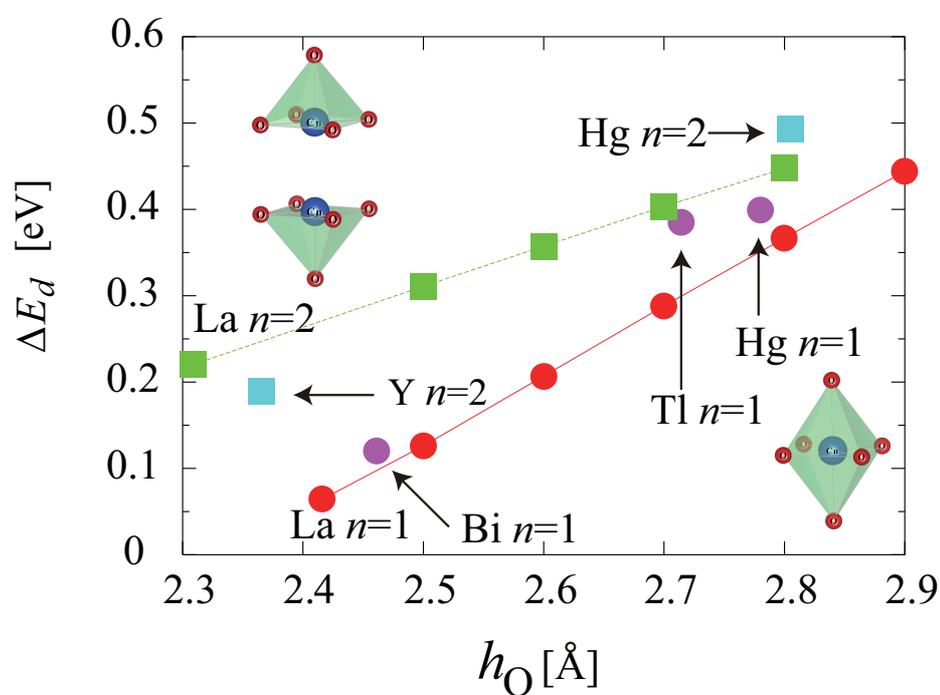


図 5.9 La 系の一層系 (赤丸) 及び二層系 (緑四角) の頂点酸素高さ h_O と銅原子の d 軌道準位差 ΔE_d の関係。また、他の元素 (Bi、Tl、Hg、Y など) を含む化合物についても計算を行った。一層系の結果は紫丸、二層系の結果は水色四角で示されており、元素名の横にある n は層の枚数を示している。2 軌道模型のワニエ軌道の準位差 ΔE とは違うことに注意。詳細は節 4.3 参照。

第 6 章

銅酸化物における「軌道純化作用」と物質設計指針の構築

6.1 軌道純化作用

これまでの圧力効果の議論から、銅酸化物の T_c を上昇させるためには

1. $d_{3z^2-r^2}$ 軌道 (以下、 d_{z^2} 軌道と略す) があまり T_c に影響しない程度に ΔE を大きく保った状況で、
2. フェルミ面の湾曲度合いをできるだけ小さくする。

という条件を満たすことが必要になる。

フェルミ面の湾曲度合いは、そのほとんどが $4s$ 軌道の効果が起源である。これらのことを総合すると、結局 d_{z^2} 軌道混成も $4s$ 軌道混成も超伝導を阻害することになり、フェルミ面を構成するバンド (メインバンド) が、できるだけ $d_{x^2-y^2}$ 軌道成分だけで占有されている方が最終的に T_c が高くなると結論づけられる。これを、「軌道純化作用」と定義する。また、この事概念図を図 6.1 に示す。図 6.1(a) は d_{z^2} 軌道混成は主に $d_{x^2-y^2}$ 軌道の状態密度を侵食することで、 $4s$ 軌道は主にフェルミ面の形状を変えてしまうことでそれぞれ T_c を低下させる効果があるということを意味している。また、図 6.1(b) は、フェルミ面の湾曲度合いのパラメータである斜め方向のホッピング積分の主な起源は、 d_{z^2} 軌道及び $4s$ 軌道を中間状態とした摂動過程であり、両者の軌道の寄与の大きさのバランスでフェルミ面形状が決まるということを示している。 d_{z^2} 軌道の効果があまり効いていない銅酸化物ではブリルアンゾーンの $(k_x, k_y) = (\pi, \pi)$ 周りで閉じた円筒形のフェルミ面になるが、La 系などの d_{z^2} 軌道の効果がちょうど $4s$ 軌道の効果と釣り合っている物質ではフェルミ面が四角くなることは、これまで述べてきた。Hg 系などで既に d_{z^2} 軌道の効果が抑えられている物質波得られているのだから、この状況を保ったまま、 $4s$ 軌道の効果を抑えフェルミ面の湾曲度合いを抑えることが、 T_c を上昇させるために必要である。 $4s$ 軌道の効果が抑えられた場合にフェルミ面の湾曲度合いが小さくなる理由は節 4.2.3 で既に述べている。

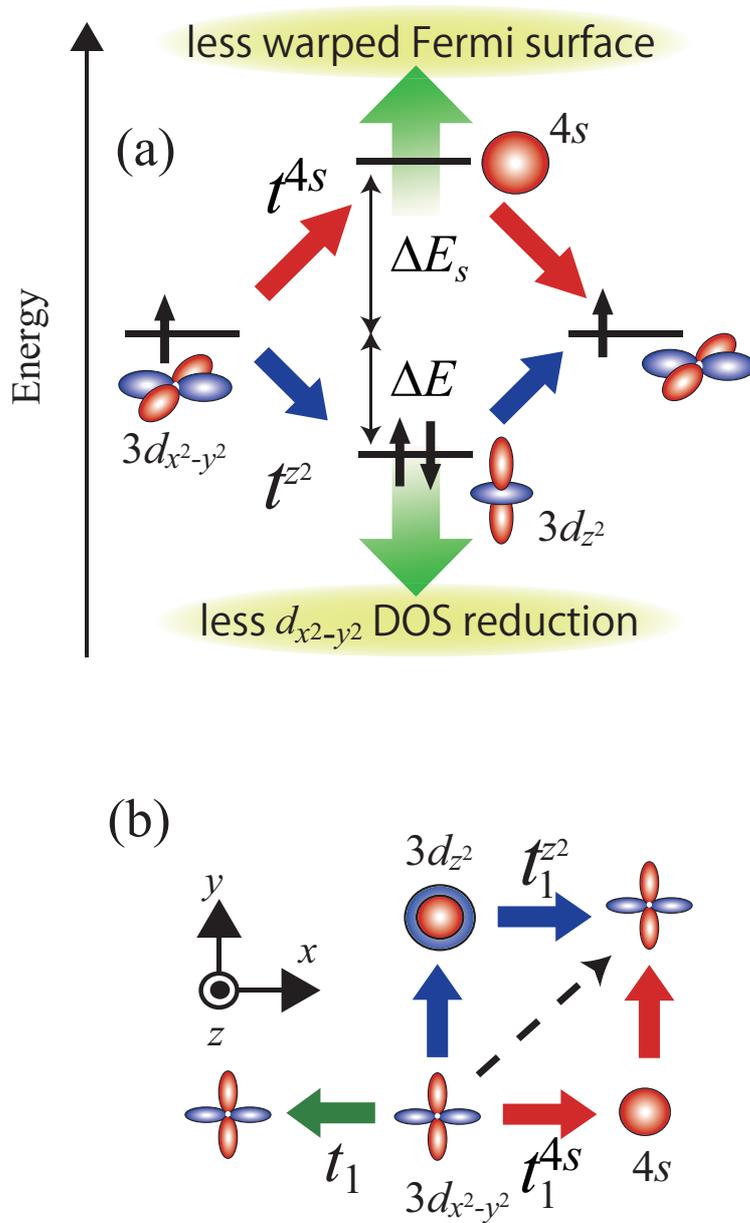


図 6.1 軌道純化作用の概念図

6.2 3軌道模型による T_c の上昇の可能性の追究

この章では、4s 軌道の効果をどのようにして抑えるかはさておき、4s 軌道の効果が仮に抑えられた時にどの程度 T_c の上昇が期待できるかを評価する。そのために、 d_{z^2} 軌道があまり T_c に影響しない $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ を対象物質に選んだ。結晶構造は第一原理バンド計算による最適化計算によって得られた常圧下の構造を用いた。この結晶構造を元に、例のごとく第一原理バンド計算を行い、最局在ワニエ軌道を構築した。それにより、

$d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + s$ 3 軌道強束縛模型のホッピング積分を得た [131]。すなわち、この模型は ΔE_s の評価に用いた物と同じものであり、図 5.3 の下段の図はこの計算に用いた模型のバンド構造と軌道成分を示している。

6.3 3 軌道模型における 4s 軌道の効果のパラメータ

3 軌道模型において、フェルミ面に対する 4s 軌道の寄与の大きさを変化させるパラメータは $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と 4s 軌道との準位差 ΔE_s 及び軌道間ホッピング t_1^{4s} である。ここで、 $\Delta E_s \simeq 6.4\text{eV}$ が $t_s \simeq 0.57\text{eV}$ に比べ十分大きいと近似すると、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道の 4s 軌道を介した有効的な斜めの飛びは、

$$t_{2,3}^{4s,\text{eff}}(\Delta E_s, t_s) = t_{2,3}^{3d_{x^2-y^2} \rightarrow 4s \rightarrow 3d_{x^2-y^2}} \simeq -\frac{|t_1^{4s}|^2}{\Delta E_s} \quad (6.1)$$

で与えられる。この有効的な斜めのホッピングが $d_{x^2-y^2}$ 軌道による単一軌道模型における t_2 になり、フェルミ面湾曲させている。今回は、この ΔE_s と t_1^{4s} の値を仮想的に変化させながら揺らぎ交換近似による計算を行い、フェルミ面の形状と λ の関係を調べた。計算条件は、温度以外は全て 4.2 のところで述べた値を用いているが、計算は λ の値が 1 を超えない範囲で行わなくてはならないため、 $T = 0.015\text{eV}$ とした。図 6.2 に計算結果を表示している。この計算において、 ΔE_s を変化させるときは t_1^{4s} を固定し、 t_1^{4s} を変化させるときは ΔE_s を固定している。図 6.2(a) 及び (b) において、 ΔE_s が増加、または t_1^{4s} が減少した時にフェルミ面が四角い形状になり、その結果 λ が上昇している。また、フェルミ面形状の変化に伴うペアリング相互作用の強さ V_{pair} の変化も並べて表示している。図を見てわかるとおり、フェルミ面の形状が四角くなるほど、すなわち、フェルミ面のネスティングが良くなるほど V_{pair} の値が上昇している (節 2.3.9 参照)。この V_{pair} の値の上昇が電子同士で起こるペアリング結合の強さを強化し、超伝導転移温度を上昇させているという描像が得られる。

6.4 4s 軌道と結晶構造の関係

ここでは得られた結果から、4s 軌道効果の抑制により T_c を上昇させる方法を考える。4s 軌道はかなり大きく広がった軌道であり、それ故 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道との間の準位差 ΔE_s が 6.4eV もあるにも関わらず、バンド形状に与える効果が大きい。この原因は、軌道間ホッピング積分の値が 0.54eV と大きいためであると考えられる。図 5.5 から、体積を 10 パーセント減少させる程の圧力 (約 10GPa 程度) を加えたとしても、 ΔE_s の変化は 1eV 程度であり、図 6.2(a) を見る限り λ に対する小さな変化しか与えない。そのため、高い T_c を得るための設計指針としては、結晶構造の変化により ΔE_s を増大させるという方策はかなり難しいと考えられる。

ここで、図 6.2(b) に目をやると、 t_s の変化量に対する λ の変化量が大きいことが分か

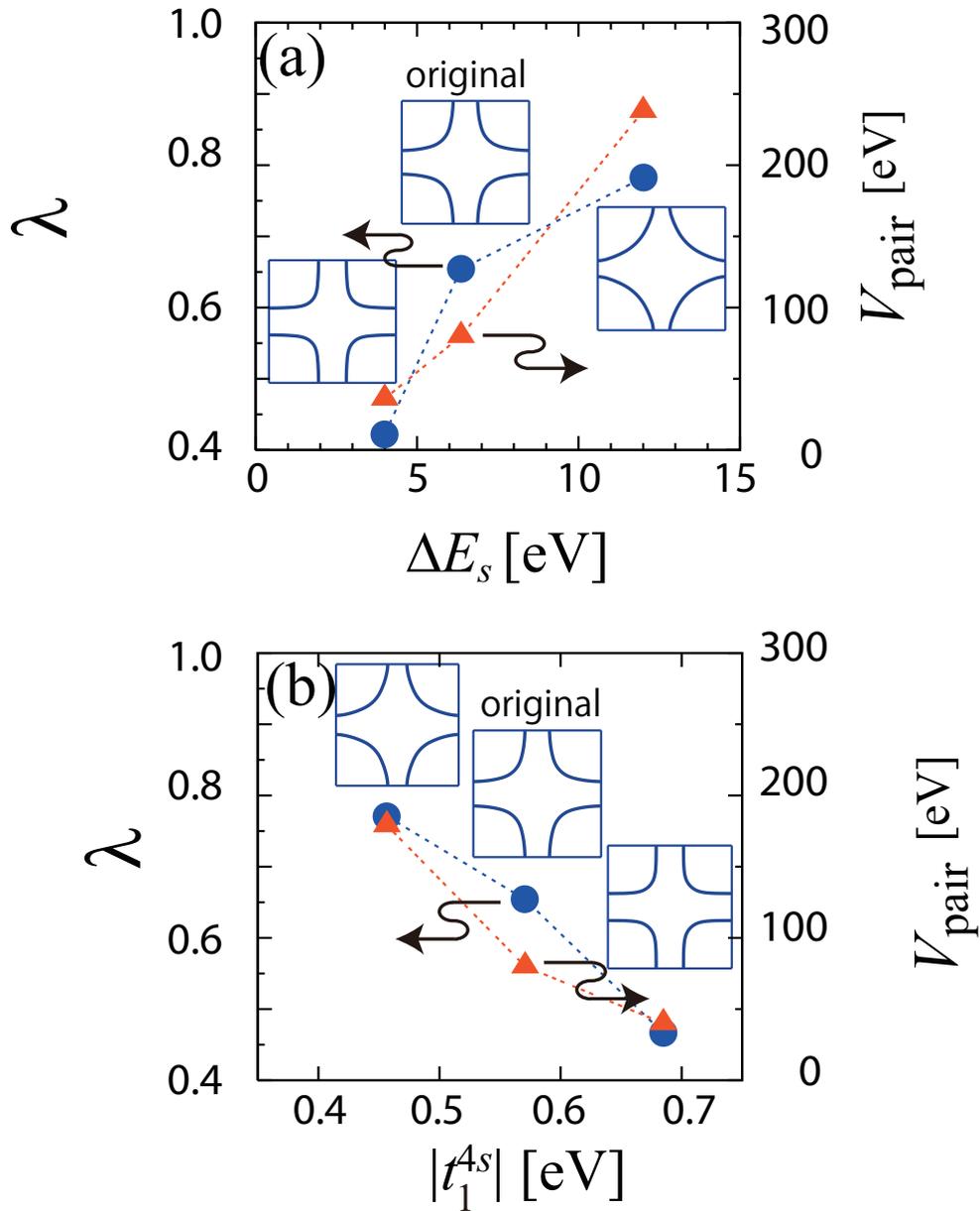


図 6.2 ΔE_s 及び t_1^{4s} を変化させたときのエリアシュベルグ固有値 λ (青丸) とペアリング相互作用の強さ (オレンジ色三角)、及びフェルミ面形状の変化。(a) ΔE_s を変化させるときは t_1^{4s} を固定し、(b) t_1^{4s} を変化させるときは ΔE_s を固定して計算した。また、計算に用いた温度は $T = 0.015\text{eV}$ である。

る。図 (a) において、 λ が大体 0.4 程度上昇するためには ΔE_s が 6eV から 12eV へ変化することが必要であり、この間 ΔE_s は 2 倍になっている。しかしながら、(b) の結果からは λ が 0.4 程度上昇するために必要な t_1^{4s} の変化量は、元の状態の約 20 パーセント程度であることが分かる。この原因は、有効的なホッピング積分 $t_{2,3}^{4s,\text{eff}}$ が、 ΔE_s の値に対しては一乗に反比例する一方、 t_1^{4s} の値に対しては二乗に比例するからである。そのため

T_c を上昇させるための設計指針としては、 t_s を低下させるという路線に比較的活路が見出しやすいと考えられる。具体的な方針としては、有効的なホッピング積分 t_{4s}^{eff} を発生させている経路を微視的に解析し、その一部を遮断するという方法があり得る。しかし、現時点では t_{4s}^{eff} を生じさせている微視的な経路が完全にわかっているわけではないため、具体的な結晶構造の予言は今のところできていない。4s 軌道の形状から、少なくとも頂点酸素との結合が強いことが予想されるため、この部分に着目した分析を行うことが今後の課題である。

第7章

総括

銅酸化物高温超伝導の転移温度を記述するための有効模型として、第一原理バンド計算から導出したハバード模型が適用可能かどうかを揺らぎ交換近似を用いて議論した。フェルミ面と T_c の関係を説明する上で考慮する必要性が生じてきた $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道は、銅酸化物の T_c の物質依存性の原因になっていることが分かった。さらに、軌道混成の度合は主に $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の準位差 ΔE で決まることが分かり、これを用いることで T_c の物質依存性を一つのパラメータで綺麗に整理できることが分かった。 ΔE は d 軌道の準位差 ΔE_d および平面酸素と頂点酸素の p 軌道の準位差 ΔE_p の二変数をパラメータとして持つことが分かり、前者は頂点酸素高さ h_O 、後者は CuO_2 平面の面間距離 d に強く依存することを突き止めた。実験的には T_c の低い La 系および Bi 系が低い h_O を持っており、逆に高い T_c を持つ Hg 系 Tl 系が高い h_O を持っており、定性的に理論と一致する。また、Bi 系ではこの ΔE_p の値が La 系に比べ大きくなっており、これが La 系よりは T_c が高くなる原因になっていると分かった。また、以上の研究より、Hg 系銅酸化物の ΔE は既にかなり理想的な値を取っていることが分かり、実験的に観測される銅酸化物高温超伝導の最大の T_c が Hg 系であることの原因であると理解される。

また、圧力印加による T_c 上昇の原因についても調べ、やはり第一原理バンド計算の結果から導出したハバード模型に揺らぎ交換近似を適用することで実験で観測される結果と定性的に一致する計算結果を得た。その結果の解析から、La 系のような典型的に T_c の低い物質では $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道の混成度合が、Hg 系のような典型的に T_c の高い物質については $4s$ 軌道の混成が重要であることが分かった。いずれの物質に於いても、軌道混成の度合いが低下することで T_c が上昇していくと理解することができ、このことを「軌道純化作用」と定義し、スピン揺らぎ媒介の超伝導の T_c の増強のための指針を得た。

謝辞

長年に渡り親身に研究を指導して下さった黒木和彦先生 (大阪大学教授) に深く御礼申し上げます。また、大変お忙しいにもかかわらず主任指導教員、及びこの博士論文の審査委員主査を引き受けていただいた中村淳先生に深く御礼申し上げます。指導教員になっていただいた大淵先生、審査委員になっていただいた中村仁先生、村中隆弘先生に感謝申し上げます。また、第一原理バンド計算や模型構築について助言及び計算結果についての議論をしていただいた有田亮太郎先生 (東京大学准教授)、幅広い知見から適切な助言をいただいた青木秀夫先生 (東京大学教授) に深く感謝いたします。圧力による T_c 上昇の原因について、様々なご提案、議論をしていただいたスカラピーノ先生 (カリフォルニア大学サンタバーバラ校教授) にも感謝申し上げます。

また、研究手法、研究生活において常に適切な助言を常にくださった臼井秀知先生 (大阪大学特任助教)、長きに渡り超伝導について有効な議論を交わしてくれた鈴木雄大氏 (電通大博士後期 3 年) に感謝申し上げます。第一原理バンド計算及び模型構築については、臼井先生からいただいたプログラムを本博士論文の研究の大部分で使用させていただきました。揺らぎ交換近似の計算に使ったプログラムについては、鈴木氏に高速化のための改良を行っていただきました。感謝申し上げます。

鈴木氏、臼井先生、黒木先生、有田先生、スカラピーノ先生、青木先生にはこの博士論文の基盤となっている論文 [24–26] の共著者にもなっただき、多大なご指導ご助力頂きました。重ねて感謝申し上げます。

本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, No.119,120,133 (1911).
- [2] J.G. Bednorz and K.A. Müller *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [3] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson and S.M. Stishov, *Nature* **428**, 542-545 (2004).
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [5] D.J. Scalapino, E. Loh and K.E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **34**, 8190 (1986).
- [6] I.E. Dzyaloshinskii, *Zh. Eksp. Theor. Phys.* **85**, 13 (1991).
- [7] H.J. Schulz, *Europhys. Lett.* **4**, 609 (1987).
- [8] D. Zanchi and H.J. Schulz, *Phys. Rev. B* **54**, 9509 (1996).
- [9] J.V. Alvarez, J. Gonzalez, F. Guinea and M.A.H. Vozmediano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1868 (1998).
- [10] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C.M. Varma, *Phys. Rev. B* **34**, 6554 (1986).
- [11] 上田和夫、大貫惇睦: 重い電子系の物理 (裳華房、1988).
- [12] G. Baskaran, Z. Zou and P. W. Anderson, *Solid State Comm.* **63**, 973 (1987).
- [13] H. Fukuyama and K. Yoshida, *Jpn. J Appl. Phys.* **26**, L371 (1987).
- [14] A.E. Ruckenstein, P. J. Hirschfield and J. Appel, *Phys. Rev. B* **36**, 857 (1987).
- [15] Y. Isawa, S. Maekawa and H. Ebisawa, *Physica B* **148**, 391 (1987).
- [16] Y. Suzumura, Y. Hasegawa and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 401 (1988).
- [17] G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **37**, 3664 (1988).
- [18] D. Yoshioka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1516 (1989).
- [19] N. Nagaosa and P.A. Lee, *Phys. Rev. B* **64**, 2450 (1990).
- [20] M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3375 (1997).
- [21] J.E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **31**, 4403 (1985).
- [22] E. Pavarini, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen and O.K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047003 (2001).
- [23] For a review, see D.J. Scalapino, *Handbook of High Temperature Superconductivity*, Chapter 13, Eds. J.R. Schrieffer and J.S. Brooks (Springer, New York, 2007).

- [24] H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **105**, 057003 (2010).
- [25] H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki, Phys. Rev. B **85**, 064501 (2012).
- [26] H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki, Phys. Rev. B **86**, 134520 (2012).
- [27] H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki, Physics Procedia, **45**, 13 (2013).
- [28] K. Kuroki and R. Arita, Phys. Rev. B **64**, 024501 (2001).
- [29] K. Kuroki, T. Kimura and R. Arita, Phys. Rev. B **66**, 184508 (2002).
- [30] T.A. Maier and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **84**, 180513(R) (2011).
- [31] R. Akashi, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, Phys. Rev. B **86**, 054513 (2012).
- [32] N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997); I. Souza, N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001). The Wannier functions are generated by the code developed by A.A. Mostofi, J.R. Yates, N. Marzari, I. Souza and D. Vanderbilt, (<http://www.wannier.org/>).
- [33] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [34] R.D. Parks ed., *Superconductivity*, Vol.1,2, (Marcel Dekker, 1969).
- [35] W.L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [36] K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Yoshitomi, N. Ogata, T. Kamino and K. Asayama, Physica C **179**, 29 (1991).
- [37] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 2280 (1988).
- [38] P.C. Hammel, M. Takigawa, R.H. Heffner, Z. Fisk and K.C. Ott, Phys. Rev. Lett. **63**, 1992 (1988).
- [39] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang and K. Zhang Phys. Rev. Lett. **70**, 3999 (1993).
- [40] Z.-X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser and C. H. Park Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993).
- [41] H. Ding, J.C. Campuzano, A.F. Bellman, T. Yokoya, M.R. Norman, M. Randeria, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki and G. Jennings, Phys. Rev. Lett. **74**, 2784 (1995).
- [42] S.K. Yip and J. Sauls, Phys. Rev. Lett. **69**, 2264 (1992).
- [43] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima and K. Kajimura, Phys. Rev. B **51**, 1350 (1995); *ibid.* **53**, 2667 (1996); Physica C **235-240**, 1911 (1994); Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995).

-
- [44] D.A. Wollman, D.J. Van Harlingen, W.C. Lee, D.M. Ginsberg and A.J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **71**, 2134 (1993).
- [45] B.A. Hunter, J.D. Jorgensen, J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, H. Shaked, and R.L. Hitterman and R.B. Von Dreele, Physica C **221**, 1 (1994).
- [46] J.D. Jorgensen, H.-B. Schüttler, D.G. Hinks, D.W. Capone II, K. Zhang and M.B. Brodsky and D.J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **58**, 1024 (1987).
- [47] H.W. Zandbergen, W.T. Fu, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, Physica C **159**, 81 (1989).
- [48] J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, G.S. Knapp, M.A. Beno, Physica C **210**, 447 (1993).
- [49] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippin, U. Chowdhry and A.W. Sleight, Phys. Rev. B **38**, 225 (1988).
- [50] H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomimoto and J. Akimitsu, Jap. J. Appl. Phys. **27**, L830 (1988).
- [51] J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985); 前川禎通: 固体物理 **25**, 659 (1990).
- [52] T. Yoshida, M. Hashimoto, S. Ideta, A. Fujimori, K. Tanaka, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Kubota, K. Ono, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **103**, 037004 (2009); T. Yoshida, X.J. Zhou, T. Sasagawa, W.L. Yang, P.V. Bogdanov, A. Lanzara, Z. Hussain, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, Z.-X. Shen, T. Kakeshita and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **91**, 027001 (2003).
- [53] H. Yasuoka, T. Imai and T. Shimizu, Strong Correlation and Superconductivity, ed. by H. Fukuyama, S. Maekawa and A.P. Malozemoff (Springer-Verlag, New York, 1989).
- [54] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando, J. Solid State Chem. **95**, 230 (1991).
- [55] K. Tanaka, T. Yoshida, A. Fujimori, D.H. Lu, Z.-X. Shen, X.-J. Zhou, H. Eisaki, Z. Hussain, S. Uchida, Y. Aiura, K. Ono, T. Sugaya, T. Mizuno and I. Terasaki, Phys. Rev. B **70**, 092503 (2004).
- [56] K. Okada and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1095 (1989).
- [57] F.C. Zhang and T.M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1989).
- [58] H. Kamimura, S. Matsuno, Y. Suwa and H. Ushio, Phys. Rev. Lett. **77**, 723 (1996); A. Sano, M. Eto and H. Kamimura, Int. J. Mod. Phys. B **11**, 3733 (1997); A. Sano, Y. Suwa and H. Kamimura, *ibid.* 3751; H. Ushio and H. Kamimura, *ibid.* 3759; *ibid.* 3797.
- [59] M.S. Hybertsen, E.B. Stechel, M. Schluter and D.R. Jennison, Phys. Rev. B **41**,

- 11068 (1990).
- [60] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [61] S-W. Cheong, G. Aeppli, T.E. Mason, H. Mook, S.M. Hayden, P.C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Clausen and J. L. Martinez *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1791 (1991); T.E. Mason, G. Aeppli, S.M. Hayden, A.P. Ramirez and H.A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 919 (1993).
- [62] R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Janssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, T.R. Thurston, G. Shirane, Y. Endoh, M. Sato, K. Yamada, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki and T. Murakami *Phys. Rev. B* **38**, 6614 (1988).
- [63] P.W. Anderson and W.F. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1108 (1973).
- [64] N.F. Berk and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433 (1966).
- [65] H. Shimahara and S. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1044 (1988).
- [66] S.K. Ma, M.T. Beal-Monod and D.R. Fredkin, *Phys. Rev.* **174**, 227 (1968).
- [67] N.E. Bickers, D.J. Scalapino and S.R. White, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 961 (1989).
- [68] T. Dahm and L. Tewordt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 793 (1995).
- [69] Th. Maier, M. Jarrell, Th. Pruschke and J. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1524 (2000).
- [70] P. R. C. Kent, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, O.K. Andersen, A. Macridin, T.A. Maier, M. Jarrell and T.C. Schulthess, *Phys. Rev. B* **78**, 035132 (2008).
- [71] T. Moriya and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1871 (1994).
- [72] C.T. Shih, T.K. Lee, R. Eder C.-Y. Mou and Y.C. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227002 (2004).
- [73] P. Prelovšek and A. Ramšak, *Phys. Rev. B* **72**, 012510 (2005).
- [74] O.K. Andersen, A.I. Liechtenstein, O. Jepsen and F. Paulsen, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1573 (1995).
- [75] H. Kamimura and M. Eto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3053 (1990); M. Eto and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2311 (1991).
- [76] K. Shiraishi, A. Oshiyama, N. Shima, T. Nakayama and H. Kamimura, *Solid State Commun.* **66**, 629-632 (1988).
- [77] A.J. Freeman and J. Yu, *Physica B* **150**, 50 (1988).
- [78] C. Weber, C. Yee, K. Haule and G. Kotliar, *Eur. Phys. Lett.* **100**, 37001 (2012).
- [79] C. Weber, K. Haule and G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **82**, 125107 (2010).
- [80] T. Takimoto, T. Hotta and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **69**, 104504 (2004).
- [81] X. Wang, H.T. Dang and A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **84**, 014530 (2011).
- [82] L. Hozoi, L. Siurakshina, P. Fulde and J. van den Brink, *Nature Sci. Rep.* **1**, 65 (2011).
- [83] S. Uebelacher and C. Honerkamp, *Phys. Rev. B* **85**, 155122 (2012).
- [84] M. Mori, G. Khaliullin, T. Tohyama and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **101**,

- 247003 (2008).
- [85] L.F. Feiner, J.H. Jefferson and R. Raimondi, Phys. Rev. Lett. **76**, 4939 (1996).
- [86] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj, <http://www.pwscf.org/>. Here we take the exchange correlation functional introduced by J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang [Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996)] and the wave functions are expanded by plane waves up to a cutoff energy of 60 Ry with 20^3 k -point meshes.
- [87] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Wien, 2001).
- [88] J. Kunes, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi, H. Ikeda and K. Held, Comp. Phys. Commun. **181**, 1888 (2010).
- [89] R. M. Martin 著、寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成訳: 物質の電子状態上 (シュプリンガー・ジャパン、2010).
- [90] 小口多美夫: バンド理論 物性科学の基礎として (内田老鶴園、1999).
- [91] R.G. Parr、W. Yang 著、狩野覚、関元、吉田元二訳: 原子・電子の密度汎関数法 (丸善出版、2011).
- [92] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [93] O. Gunnarsson, M. Jonson and B. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).
- [94] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [95] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [96] J. Korrynga, Physica, **13**, 392 (1947); W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [97] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [98] D. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**1494 (1979).
- [99] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [100] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S.B Trickey, Computer Phys. Commun. **59**(2) 399 (1990).
- [101] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [102] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [103] J. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [104] T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1933).
- [105] E. I. Blount, Solid State Physics ed. by F. Seits, D. Turnbull **13**, 305 (1962) (Academic Press, New York).
- [106] H. Monkhorst and J. Packm Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [107] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita and H. Aoki, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).

- [108] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [109] Z.-X. Shen, W.E. Spicer, D.M. King, D.S. Dessau and B.O. Wells, Science **267**, 343 (1995).
- [110] D.M. King, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, W.E. Spicer, A.J. Arko, D.S. Marshall, J. DiCarlo, A.G. Loeser, C.H. Park, E.R. Ratner, J.L. Peng, Z.Y. Li and R.L. Greene, Phys. Rev. Lett. **70**, 3159 (1993).
- [111] K. Yada and H. Kontani, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2161 (2005).
- [112] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 4125 (1994).
- [113] T. Jujo, S. Koikegami and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1331 (1999).
- [114] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3678 (2000).
- [115] G. Baym and L.P. Kadanoff, Phys. Rev. **124**, 287 (1961); G. Baym, Phys. Rev. **127**, 1391 (1962).
- [116] 臼井秀知氏の学位論文「第一原理バンド計算からの有効模型構築に基づく異常量子輸送現象の理論的研究」(電気通信大学、2012年3月)の付録D。
- [117] H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki, J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 022100 (2012).
- [118] Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1991).
- [119] A.-K. Klehe, A. K. Gangopadhyay, J. Diederichs and J.S. Schilling Physica **213C**, 266 (1993); **223C**, 121 (1994).
- [120] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez and C.W. Chu, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
- [121] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng and Y.Y. Xue, Nature **365**, 323 - 325 (1993).
- [122] F. Hardy, N.J. Hillier, C. Meingast, D. Colson, Y. Li, N. Barisic, G. Yu, X. Zhao, M. Greven and J.S. Schilling, Phys. Rev. Lett. **105**, 167002 (2010).
- [123] F. Gugenberger, C. Meingast, G. Roth, K. Grube, V. Breit, T. Weber and H. Wuhl, Phys. Rev. B **49**, 13137 (1994).
- [124] C. Meingast, A. Junod and E. Walker, Physica C **272**, 106 (1996).
- [125] F. Birch, Phys. Rev. B **71**, 809 (1947).
- [126] H. Takahashi, H. Shaked, B.A. Hunter, P.G. Radaelli, R.L. Hitterman, D.G. Hinks and J.D. Jorgensen, Phys. Rev. B **50**, 3221 (1994).
- [127] A.M. Balagurov, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, E.V. Antipov, S.N. Putilin, P.G. Radaelli and M. Marezio, Phys. Rev. B **59**, 7209 (1999).
- [128] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, O. Chmaissem, D.N. Argyiou, J.F. Mitchell and B. Dabrowski, in *Lecture Notes in Physics*, **475**, p.1 (1996).
- [129] R. J. Cava, A. Santoro, J.J. Krajewski, R.M. Fleming, J.V. Waszczak, W.F. Peck Jr. and P. Marsh, Physica (Amsterdam) **172C**, 138 (1990).

- [130] M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone. II, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J. D. Grace and I.K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57 (1987).
- [131] H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012021 (2013).

関連論文の印刷公表の方法及び時期

- (1) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki
論文題目：「Two-Orbital Model Explains the Higher Transition Temperature of the Single-Layer Hg-Cuprate Superconductor Compared to That of the La-Cuprate Superconductor」
印刷好評の方法及び時期：Physical Review Letters 誌 105 巻 5 号 057003 ページ 平成 22 年 7 月
- (2) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki
論文題目：「Origin of the material dependence of T_c in the single-layered cuprates」
印刷好評の方法及び時期：Physical Review B 誌 85 巻 6 号 064501 ページ 平成 24 年 2 月
- (3) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki
論文題目：「Multiorbital analysis of the effects of uniaxial and hydrostatic pressure on T_c in the single-layered cuprate superconductors」
印刷好評の方法及び時期：Physical Review B 誌 86 巻 13 号 134520 ページ 平成 24 年 10 月

参考論文の印刷公表の方法及び時期

(国際会議プロシーディングス)

- 1) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki
論文題目：「Two-orbital view on the origin of the material dependence of T_c in the single-layer cuprates」
印刷好評の方法及び時期：Journal of Physics: Conference Series 誌 400 巻 2 号 022100 ページ 平成 24 年 12 月
- 2) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki
論文題目：「First principles band structure and FLEX approach to the pressure effect on T_c of the cuprate superconductors」
印刷好評の方法及び時期：Journal of Physics: Conference Series 誌 454 巻 1 号 012021 ページ 平成 25 年 8 月
- 3) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino and H. Aoki
論文題目：「Three-orbital study on the orbital distillation effect in the high T_c cuprates」
印刷好評の方法及び時期：Physics Procedia 誌 45 巻 13 ページ 平成 25 年 5 月

著者略歴

榊原 寛史 (さかきばら ひろふみ)

- 1985年7月13日 福島県郡山市に生まれる
- 2001年3月 仙台市立桜丘中学校卒業
- 2001年4月 宮城県泉館山高等学校入学
- 2004年3月 宮城県泉館山高等学校卒業
- 2005年4月 電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科入学
- 2009年3月 電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科卒業
- 2009年4月 電気通信大学大学院電気通信学研究科
量子・物質工学専攻博士前期課程入学
- 2011年3月 電気通信大学大学院電気通信学研究科
量子・物質工学専攻博士前期課程修了
- 2011年4月 電気通信大学大学院情報理工学研究科
先進理工学専攻博士後期課程入学
- 2014年3月 電気通信大学大学院情報理工学研究科
先進理工学専攻博士後期課程修了