

特異なバンド構造を持つ強相関電子系における
非従来型超伝導の発現機構

中野 諭人

電気通信大学大学院電気通信学研究科
博士(理学)の学位申請論文

2008年3月

特異なバンド構造を持つ強相関電子系における

非従来型超伝導の発現機構

博士論文審査委員会

主査	黒木 和彦	教授
委員	尾関 之康	准教授
委員	浅井 吉蔵	教授
委員	大淵 泰司	准教授
委員	斎藤 弘樹	准教授

著作権所有者
中野 諭人

2008年

Unconventional superconducting mechanism in strongly correlated systems with peculiar band structures

Tsuguhito Nakano

Abstract

The band structure strongly governs the electronic properties of solids. This fact holds even in strongly correlated electron systems, where the focus tends to be laid on the electron-electron interaction. In the present study, we investigate unconventional superconductivity of two strongly correlated materials. We adopt models which have realistic band structures that reproduce the first principles band calculations, and apply a many-body method called FLEX, which takes into account the spin fluctuations appropriately.

The first one is a pressure-induced superconductor β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂, which has the highest T_c among organic superconductors. This material is essentially a two-band system due to the dimerization of molecules. Applying FLEX to the two band model with realistic band structure, superconductivity with $T_c = 10\text{K}$ is obtained in a certain pressure regime, which is consistent with the experimental results. Also, this result is similar to that of the previous single band model study, where strong dimerization is assumed. We find that although the dimerization is actually not so strong, the characteristic band structure peculiar to this material makes the single band theory work well. Moreover, this very character of the band structure is found to be the origin of the high T_c of this material.

The second one is Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} , which exhibits superconductivity with $T_c = 15\text{K}$ from $\delta = 0.2$ to 0.5. Unlike other cuprates, the superconductivity occurs in the CuO double-chain structure, which has a double-well band structure. A previous purely one-dimensional study has suggested that as the band filling is increased with increasing δ , the number of Fermi points changes from two to four due to the double-well band structure,

and this induces superconductivity. However, based on a detailed analysis of the band structure, we find that the number of Fermi points is four and does not change due to the slight two dimensionality present in the actual material. Thus, the reason of the disappearance of superconductivity in the low δ regime is not clear, and also the application of a purely one-dimensional theory is questionable. Here we adopt a quasi-one-dimensional model that takes into account the two dimensional band structure, and apply FLEX that takes into account the nearest neighbor repulsion. We find that the superconductivity with $T_c = 10\text{K}$ occurs in a certain band filling range due to spin fluctuations arising from the double well band structure, while a suppression of the superconductivity occurs around $1/4$ filling due to the effect of the nearest neighbor repulsion. Assuming $\delta = 0$ corresponds to $1/4$ filling, this result explains the experimentally observed δ dependence of the T_c . Also, auxiliary field quantum Monte Carlo, which is an exact numerical method, is performed on a simplified one-dimensional model to verify the FLEX results.

特異なバンド構造を持つ強相関電子系における 非従来型超伝導の発現機構

中野 諭人

概要

一般的に物性物理において、電子がそもそもどのような舞台にいるのか、すなわちエネルギーバンドは非常に重要である。強相関電子系というと電子相関だけに目を奪われがちだが、その効果の現れ方もエネルギーバンドによって決まってくるので、これを無視した議論はできない。理論研究においても単純なモデルによる一般的な議論をすることはもちろん重要だがそれだけでは個々の物質についての理解が進まないこともあり、相補的な立場の研究も必要である。

本研究は、以下にあげる2つの強相関と考えられる超伝導体について、その物質の持つエネルギーバンドの特殊性に着目するために第一原理バンド計算を正確に再現するモデルを用い、スピンの揺らぎを取り込む多体論的手法 (FLEX 近似) を適用して、非従来型超伝導の可能性、および超伝導とバンド構造との関連性を調べた。

1. 有機導体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の超伝導圧力相図の2バンドハバードモデルによる研究

表題の物質は常圧で反強磁性、高圧 (8GPa 以上) では最大 $T_c = 14.2\text{K}$ の超伝導相が現れる。これは電荷移動型の有機導体中最高の T_c である。反強磁性相に隣接して超伝導相が現れることで、反強磁性的スピン揺らぎを媒介とした超伝導であるといわれていた。伝導に寄与する BEDT-TTF 分子面は単位胞に二つの分子を有しているが、常圧では分子が強いダイマーを形成するために、1 ホール/ダイマーの Mott 絶縁体になる。第一原理バンド計算により分子面内のホッピングパラメーターが圧力の関数として定められ、ダイマー

が圧力とともに弱まることで伝導が現れることが示されたが、最初に行われた理論研究ではダイマー化が強い極限を仮定した単一バンドハバード模型(ダイマー模型)でこの物質を扱っている。第一原理バンド計算の結果をみるとダイマー化に伴うバンドギャップはそれほど大きくなり、高圧ではダイマー化が弱いこと、およびダイマー化の強い別の有機導体 (κ -(BEDT-TTF)₂X, X=Cu(NCS)₂ 等) でダイマー極限を仮定するか否かで超伝導転移、ギャップ対称性に差異が生じた前例があることから、本研究ではダイマー極限を仮定しない2バンドハバード模型上でFLEX近似を用いてスピン揺らぎによる超伝導転移の圧力依存性を調べた。その結果、実験よりも高圧側であったがスピン揺らぎを媒介としたシングレット超伝導相が10K程度で現れ、理論的研究としてはかなり定量的に実験に近い結果が得られた。ところで、この結果はほぼダイマー模型と変わりが無い結果である。そこでさらにその理由を考察した。 β' -(BEDT-TTF)₂Xの理論研究の結果との比較から、この物質のエネルギーバンドにはダイマー化によるバンドギャップがそれほど大きくなり、反結合バンド内に存在する状態密度の高い部分を結ぶベクトルによるフェルミ面のネスティングが存在するなど、反結合バンドのみを考えれば十分となるようなエネルギーバンドの特徴が存在することが確認された。また、このバンドの特徴が有機導体としては高い T_c の起源にもなっていることを突きとめた。

2. 二重鎖構造を持つ銅酸化物 Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} (Pr247) の多重フェルミ面に起因するスピン揺らぎ超伝導機構の可能性

表題の物質 Pr247 は、有名な銅酸化物超伝導体 Y₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} (Y247) で Y が Pr に置換された物質であるが通常の銅酸化物超伝導体とは異なり CuO₂ 面は絶縁体のままで超伝導に寄与しない。最近、この物質が $\delta = 0.2 \sim 0.5$ の酸素還元により $T_c = 15\text{K}$ 程度の超伝導転移することが確認され、様々な実験の結果この物質の1次元的な二重鎖構造で超伝導が引き起こされることが分かってきた。このような二重鎖構造のエネルギーバンドは特徴的な一次元二重井戸構造を持つ。理論研究では二重鎖構造を一次元模型で扱った理論が多く、特に朝永 ラッティンジャー液体論に基づいた研究では、 δ の増大による電子数の増加に

よって二重井戸バンドの二つの極小の深さの違いに起因して、フェルミ点の数が二点から四点へ変化することによって超伝導相関が発達することがこの物質の超伝導の起源だとされている。しかし本研究において、第一原理バンド計算による二重鎖部分のエネルギーバンドを再現するような擬一次元二重鎖模型を作り、詳細に調べたところ、二重鎖間の弱い飛び移りによる二次元性のために、特定の二重鎖方向に垂直な波数で見ない限りフェルミ点の変化はかなり低電子数でなければ起こらず、このシナリオによる実験の理解は困難でありそうであることがわかった。

そこで二次元性を考慮した擬一次元二重鎖模型においてオフサイトの相互作用までも考慮できる FLEX 近似を適用し、スピン揺らぎによる超伝導の可能性を調べた。まずオンサイト斥力のみを考慮すると、二重鎖のそれぞれの鎖に起因するバンド間を跨ぐ電子散乱に起因するシングレット超伝導が非常に幅広いバンドフィリングで得られた。得られた T_c は 20K 程度で実験に近い値になっている。さらに二重鎖の鎖内方向に最隣接サイト間の斥力が働くと、 $\delta = 0$ 付近に相当すると考えられている $1/4$ フィリング付近で T_c の抑制があることを見いだした。これはバンドフィリングの増大に伴う実空間でのペアリングの変化で理解できる。

さらに後半では、この様なペアの変化が起こりうるか否か、有限サイズクラスターに対して厳密な手法である量子モンテカルロ法を純一次元二重鎖模型に適用して超伝導感受率を計算し、FLEX で得られた研究との整合性を調べた。とくに $1/4$ フィリングでは FLEX と良い対応が得られたほか、ハーフフィリングでは FLEX と異なり Mott 絶縁体になっていることが確認され、さらにこの近傍で T_c が減少する可能性が見られた。この結果と実験で確認されている δ の高い領域での T_c の減少との対応に興味を持たれる。

以上の本論文の研究により、強相関電子系における超伝導において、バンド構造が果たす役割の重要性があらためて示された。

目次

第1章	はじめに	1
第2章	計算手法	5
2.1	Hubbard 模型	5
2.2	Hubbard 模型における揺らぎ交換 (FLEX) 近似	7
2.3	Eliashberg 方程式における超伝導ギャップの対称性と Fermi 面の関係	20
2.4	2バンド Hubbard 模型における FLEX 近似	23
2.5	拡張 Hubbard 模型における FLEX 近似	29
2.6	有限温度補助場量子 Monte Carlo 法 (AFQMC)	37
第3章	有機導体 β' -(BEDT-TTF) ₂ ICl ₂ の超伝導圧力相図の2バンド Hubbard 模型による研究	43
3.1	概要	43
3.2	背景と研究動機	43
3.2.1	β' -(BEDT-TTF) ₂ の実験と構造的特徴	44
3.2.2	ダイマー模型と理論的研究の流れ	50
3.2.3	研究動機	54

3.3	モデル	57
3.4	結果	59
3.5	考察	61
3.5.1	U を固定したときの議論	61
3.5.2	T_c の最大値の変化	65
3.5.3	高い T_c の起源	68
3.6	まとめと今後の課題	70
第4章	二重鎖構造をもつ銅酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の多重フェルミ面に起因するスピン揺らぎ機構超伝導の可能性	74
4.1	概要	74
4.2	研究背景	75
4.2.1	$\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ およびその周辺物質に関する実験	75
4.2.2	Pr247 の超伝導に関する理論研究の流れ	82
4.3	Pr247 のバンド構造と擬一次元二重鎖模型および研究の動機	89
4.3.1	強束縛模型バンドのフィッティングによる議論	89
4.3.2	研究動機	97
4.3.3	モデルと計算条件	97
4.4	FLEX 近似による計算・解析結果と考察	99
4.4.1	オンサイト相互作用のみの場合	99
4.4.2	隣接サイト間斥力 V_1 の効果	104
4.4.3	核磁気緩和率の実験との比較	112
4.4.4	4.4 節のまとめ	116

4.5	有限温度補助場 Monte Carlo 法を用いた FLEX 近似の結果 の検証	116
4.5.1	模型	117
4.5.2	超伝導感受率	120
4.5.3	量子 Monte Carlo 法による計算結果と考察	123
4.6	まとめと今後の課題	136
第5章	おわりに	139

目 次

2.1	(拡張)Hubbard 模型の概念図.	7
2.2	Green 関数と熱力学的ポテンシャルの摂動展開の 1 次 $G^{(1)}, \Omega^{(1)}$ のダイアグラム.	10
2.3	Green 関数の 2 次の摂動展開に表れる自己エネルギーのダイアグラムの例.	10
2.4	Dyson 方程式のダイアグラム.	11
2.5	bubble 型, ladder 型の Feynman ダイアグラム.	12
2.6	RPA による自己エネルギーのダイアグラム.	12
2.7	RPA による $\chi^{\sigma\sigma}, \chi^{\sigma-\sigma}, \chi_s^{\pm}$ のダイアグラム.	14
2.8	FLEX 近似の流れ.	16
2.9	異常グリーン関数に対する Dyson 方程式.	19
2.10	異常自己エネルギーに表れる有効電子間相互作用 $V^{(2)}$ のダイアグラム.	19
2.11	正方格子ハーフフィリングのネスティングと $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップ, およびその他の ギャップ.	22
2.12	Green 関数と Dyson 方程式のダイアグラム.	25
2.13	FLEX 近似の下でのスピン, 電荷揺らぎによる自己エネルギー.	26
2.14	異常グリーン関数とペアリング相互作用 $V^{(2)}$	27
2.15	異常グリーン関数の Dyson 方程式と Eliashberg 方程式.	28
2.16	相互作用行列 V^{dir}, V^{exc}	31
2.17	波数空間での V^{dir}, V^{exc} と自己エネルギーの一次の項.	33
2.18	既約感受率と自己エネルギーの高次項.	36
3.1	BEDT-TTF 分子と β' -(ET) ₂ ICl ₂	45
3.2	β' -(ET) ₂ ICl ₂ の温度圧力相図.	47
3.3	さまざまな ET 分子の配列 (polytype).	48

3.4	β 型および β' 型の ET 分子の並び方とバンド計算で得られる Fermi 面.	49
3.5	2 バンドモデル, ダイマー-近似モデルとそのエネルギーバンドの模式図.	51
3.6	第一原理バンド計算で得られた β' -(ET) ₂ ICl ₂ の Fermi 面とバンドの圧力による変化.	53
3.7	現実的なホッピングパラメーターを持つダイマー-模型上で得られた超伝導の圧力相図と Fermi 面上のギャップ.	55
3.8	κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂ の研究で用いられたモデルと FLEX 近似を適用した結果.	56
3.9	得られた Eliashberg 方程式の固有値の温度依存性の例.	59
3.10	T_c の圧力依存性.	60
3.11	$U = 0.9\text{eV}$ の時の Fermi 面と超伝導ギャップ関数の圧力依存性.	62
3.12	$U = 0.9\text{eV}$ の時のスピン感受率の圧力依存性.	63
3.13	$U = 0.7\text{eV}$, $T = 10\text{K}$ の $\chi_s(q)$ の最大値と Fermi 面の圧力変化.	64
3.14	$p = 14.1, 15.5, 16.8\text{GPa}$, $T = T_c^{max}$ での Fermi 面と超伝導ギャップのノードおよびスピン感受率.	66
3.15	$g(\delta)$ の圧力による変化と実空間ペアリングの模式図.	67
3.16	$\phi(k)\phi(k+Q) < 0$ を満たさない部分を持つ Fermi 面と超伝導ギャップのノード.	68
3.17	β' -(ET) ₂ ICl ₂ と銅酸化物超伝導体のバンドの共通した特徴.	71
3.18	オフサイト相互作用を考慮したダイマー-模型の Eliashberg 方程式の固有値の温度依存性.	73
4.1	CuO ₂ 面, 梯子, 一本鎖, 二重鎖の構造の模式図.	76
4.2	Pr ₂ Ba ₄ Cu ₇ O _{15-δ} の結晶構造.	77
4.3	Pr247 の T_c の δ 依存性.	78
4.4	CuO ₂ 面内の Cu サイトの NQR スペクトル.	80
4.5	Pr124 の a 軸, c 軸抵抗の温度依存性.	83
4.6	一般的な二重鎖構造におけるキャリアの飛び移りの例.	84
4.7	二重鎖を扱う際に使われる理論模型.	86
4.8	文献 [79] による Pr247 の二重鎖のエネルギーバンド.	87

4.9 t - J 模型で得られた twist 演算子の符号の t_2/t_1 およびバンドフィリングに対する相図.	89
4.10 DMRG による二重鎖 Hubbard 模型のスピンギャップ.	90
4.11 LDA による Y124 のエネルギーバンド.	91
4.12 擬一次元二重鎖模型.	92
4.13 CuO 二重鎖のエネルギーバンドのフィッティング結果.	94
4.14 フィッティングで得られたエネルギーバンドの Fermi 面のバンドフィリング依存性.	96
4.15 T_c のバンドフィリング依存と Eliashberg 方程式の最大固有値.	100
4.16 $U = 2.0\text{eV}$ の時の Fermi 面とギャップ関数のノードおよびスピン感受率.	102
4.17 鎖間ホッピングと結合, 反結合バンドの関係.	103
4.18 $n = 0.3$ の時の Fermi 面と超伝導ギャップのノードおよびスピン感受率.	104
4.19 オフサイト相互作用 V_1 を導入したときの Eliashberg 方程式の最大固有値.	105
4.20 オフサイト相互作用 V_1 を導入したときの Fermi 面と超伝導ギャップのノード, スピン感受率および電荷感受率.	106
4.21 オフサイト相互作用 V_1 を導入したときの概算された T_c のバンドフィリング依存性.	107
4.22 $U = 2.0\text{eV}$ での V_1 による Fermi 面の変化と $U = 2.0, 3.0\text{eV}$, $V_1 = 0\text{eV}$ の時の Fermi 面.	109
4.23 FLEX で得られた実空間のペアの描像.	110
4.24 $V_1 = 0.7\text{eV}$ のときの実空間でのペアの描像.	112
4.25 FLEX で得られたギャップを用いて計算した核磁気緩和率.	115
4.26 厳密一次元二重鎖模型と比較の為に FLEX で用いた模型.	119
4.27 使用したモデルの位置づけ.	119
4.28 厳密一次元, 擬一次元模型の温度による性質の違いの概念図.	119
4.29 超伝導感受率 $P(T)$ のダイアグラム.	121
4.30 擬一次元二重鎖模型において FLEX で得られる実空間でのペアの重み, Fermi 面と超伝導ギャップのノード.	122
4.31 超伝導感受率を計算したギャップの形.	124
4.32 $n = 0.5$ のときの超伝導感受率とスピン感受率.	126
4.33 $n = 0.8$ のときの超伝導感受率とスピン感受率.	127

4.34	QMC と FLEX で計算した $n = 0.5, 0.8$ の時のスピン感受率と松原 Green 関数.	128
4.35	$n = 1.0$ の時の超伝導感受率.	130
4.36	$n = 1.0$ での松原 Green 関数, 化学ポテンシャルのバンドフィリング依存性とスピン感受率.	131
4.37	近距離の電子の飛び移りの期待値のバンドフィリング依存性.	132
4.38	FLEX による近距離の電子の飛び移りの期待値.	133
4.39	$U = 4, t_1/t_2 = -0.25$ の模型と, $U = 0$ で t_1/t_2 を変化させた模型での鎖間および鎖内サイト間の電子の飛び移りの期待値.	134
4.40	t_1/t_2 の値を変化させた模型上での Eliashberg 方程式の固有値.	135

表 目 次

3.1 第一原理計算より決定された β' -(ET) ₂ ICl ₂ のホッピングパラメーターの圧力依存性.	54
--------------------------------------------------------------------------------------------	----

第1章 はじめに

物性物理学において、電子がどのような舞台に置かれているか、すなわちエネルギーバンドは非常に重要な情報である。言うまでもなく絶縁体、半導体、金属の違いはバンドに起因する。その他の輸送特性などについても単純な場合にはバンドで説明がつくことが多い。

一方、強相関電子系、すなわち通常のバンド計算では平均場近似のレベルでしか考慮されない電子間同士の相互作用が運動エネルギー（これはバンド幅で考える）と同程度以上になった系ではバンド理論では説明できないことが現れ始める。たとえば正方格子を考えた場合、Mott 絶縁体は、バンド理論だけならば金属であるはずのハーフフィリングで生じる。隣接サイト間の電子間斥力があれば $1/4$ フィリングでも Mott 絶縁体のような状況が生じる可能性もある。ただ強相関電子系というと電子相関だけに目が行きがちになるが、強相関電子系といえども、バンド構造をまったく無視して強相関効果が現れるのではなく、元々のバンドという舞台の上にこの効果が現れる。そもそも電子の運動エネルギーと電子間相互作用が拮抗するために強相関電子系は多彩な物理を生み出すのだから、エネルギーバンドと電子間相互作用は同じように重要なのである。

複雑なバンド構造を考えない単純なモデルによる一般的基礎論的な研究は当然重要であるが、個々の物質の個性が結晶構造から生じる以上、その物質の物性についての研究するには現実的なバンド構造を考慮した研究も重要で、その両輪がうまく回ることで初めて物質の理解が進むはずである。

ここで本論文のテーマである超伝導に焦点を当てて、その研究の歴史的経緯を振り返ってみる。超伝導は 1911 年の水銀における超伝導で最初に発見され、転移温度 $T_c = 4.2\text{K}$ であった。その後、約 70 年にわたり、金属を中心に超伝導物質が見つかったが転移温度は 10K 程度で低いものであった。これらの物質における超伝導は 1957 年に提唱された BCS 理論によって理論的に解明された。BCS 理論では電子-格子相互作用による二次の摂動論から生じる電子間の引力が遮蔽されたクーロン斥力に勝った場合に、Fermi 面上の電子が

ペアを組み, Fermi 面上にギャップが開くことで超伝導が起きることが示された. BCS 理論においては電子-格子相互作用の強さと, それに寄与する電子状態の数が重要であり, 格子のエネルギースケールに Debye 温度という制限がある以上, Fermi 準位ごく近傍の電子だけがギャップ形成による組み替えを受ける. したがって Fermi 準位付近の状態密度が転移温度を左右し, 個々の物質の詳細なバンドの形状 (波数依存性) によらない. 通常電子-フォノン結合による電子間相互作用は波数に依存して符号変化することがなく, このとき BCS ギャップ方程式に従うと超伝導ギャップ関数の符号に異方性が要請されない.

1986 年に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導を皮切りに銅酸化物において高温超伝導体が相継いで発見され, 超伝導が一気に注目を浴びることになった [1]. これらの銅酸化物高温超伝導体は $T_c = 35 \sim 150\text{K}$ という高い転移温度を持ち, さらに異方的な (ギャップの符号が波数に依存する) という特徴を持つ. 従来の BCS 機構では, デバイ温度という足枷があるために, このような高い T_c は実現できず, またギャップの異方性も説明できない.

実はこの発見以前に ^3He における超流動や, 3 次元 Fermi 液体の低密度極限において (BCS 理論のようなフォノンではなく), 強磁性的なパラマグノンを媒介とした p 波対称性のギャップの可能性が指摘されていた [3, 4, 5]. さらに反強磁性的なパラマグノンによる d 波ギャップ超伝導の可能性が示されるなど, クーパー対が高い相対角運動量をもつ (ギャップ関数が強い波数依存性を持つ) 異方的超伝導 (超流動) の可能性が指摘されていたが [6, 7], 母物質が反強磁性絶縁体である銅酸化物高温超伝導体の発見によりこれらの理論, すなわち反強磁性スピン揺らぎを媒介とした超伝導発現機構が, 非従来型の発現機構を説明するものとして, 注目を集めることになる.

一方, 強い電子相関による絶縁体を出発点とする銅酸化物では既に Fermi 流体的アプローチは破綻し, 電荷とスピンの自由度が分離しているという非摂動的アプローチの理論が登場した. この理論でも超伝導ギャップは反強磁性的相互作用を起源にした d 波ギャップが得られるという点では, スピン揺らぎによる理論と共通である. しかしスピン揺らぎ媒介の理論は Fermi 面のネスティングに起因する反強磁性を出発点にしているのに対し, この理論ではエネルギーバンドではなく, より実空的な描象でのスピン相関を出発点としている. この場合は Fermi 面にネスティングが存在しない場合でも, 超伝導が起こりうる事になる.

その他にも, 非従来型の超伝導の発現機構として非常に多彩な理論が存在するが, 結局

現在まで、現実の超伝導体のメカニズムとしてこれらの発現機構が正しいということが確定されないままである。その後に見つかった超伝導体についてもそれぞれの立場から研究が進められている。また特に最近では、三角格子やパイロクロア構造のような系で見られる幾何学的構造から引き起こされるスピンや電荷のフラストレーション、あるいは d 電子系の t_{2g} 軌道や e_g 軌道など軌道自由度のある系における多軌道系特有の電子間相互作用などから生み出される特異な金属-絶縁体転移、超伝導あるいは磁性に関心が集まっていて、比較的実空間的な描像を重視する色彩が強く、バンド構造の特徴があまり重視されない傾向が見受けられる。

本研究は、特に揺らぎ媒介の超伝導発現機構の立場に立ち、バンドの詳細を考慮すべきであるという冒頭に述べた観点から、個々の物質においてバンド構造が与える非従来型超伝導発現への寄与の重要性を調べたものである。その目的で、特に特徴的なバンド構造を持つ超伝導体の電子数や圧力依存性の実験を通して、そのバンド構造や Fermi 面の変化と超伝導との関連を調べ実験との整合性を検証してきた。

具体的には、有機超伝導体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の研究では、第一原理バンド計算から決定されたホッピングパラメーターを使用し、圧力によって変化する Fermi 面のネスティングと、それに起因するスピン揺らぎを媒介とした超伝導転移温度およびギャップ関数の対称性の関係を調べた。また、銅酸化物高温超伝導体のケースとの比較を行うことによって、この物質の持つ高い超伝導転移温度についてもこの物質のエネルギーバンドが持つ特殊な状況と関連していることを示した。

Pr $_2$ Ba $_4$ Cu $_7$ O $_{15-\delta}$ についての研究では二重鎖構造と呼ばれる構造を持ち、それに特有の二重井戸型エネルギーバンドを持つ本物質について、二重井戸バンド構造に特有の複数の Fermi 面の中のネスティングとスピン揺らぎ機構の超伝導の関係を、特に δ の変化によってもたらされる Fermi 面の変化に注目しながら調べ、実験との整合性を調べた。

以上の二つの研究を通じて、バンド構造の特異性は非従来型超伝導の発現にとって重要な要素の一つになり得るという例を紹介する。

論文の構成を説明すると、まず 2 章で使用したモデルおよび計算手法について説明する。3 章では有機超伝導体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の研究を、4 章では Pr $_2$ Ba $_4$ Cu $_7$ O $_{15-\delta}$ について現実的なモデルで研究した結果の他、用いた手法に対する妥当性の確認をするために単純なモデルでの厳密な手法との比較を行った結果を紹介する。最後に 5 章をまとめとした。参考

文献は最後に掲載した.

第2章 計算手法

2.1 Hubbard 模型

本研究では電子間相互作用を考慮した模型として, Hubbard 模型を使用する. 通常のハミルトニアンを $H = \mathcal{K} + \mathcal{V}$ と運動エネルギー部分と相互作用の部分に分けて表す. 単位胞 i の電子の軌道を $\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ (α は軌道あるいはサイト) と書くと場の演算子は,

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) c_{i\sigma}^\alpha \quad (2.1)$$

$$\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} \phi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) c_{i\sigma}^{\alpha\dagger} \quad (2.2)$$

となる. $c_{i\sigma}^\alpha$ ($c_{i\sigma}^{\alpha\dagger}$) は単位胞 i の α 軌道にスピン σ の電子を消滅 (生成) させる演算子である. これを用いて第二量子化をすると運動エネルギー部分は

$$\mathcal{K} = - \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\sigma}^{\alpha\dagger} c_{j\sigma}^\beta \quad (2.3)$$

ただし,

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = - \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} \phi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H_0(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.4)$$

は, 単位胞 i の α 軌道と j の β 軌道のトランスファー (ホッピング) 積分である. 相互作用部分は,

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijj'\sigma,\sigma'} \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} V_{ijj'\sigma,\sigma'}^{\alpha\alpha'\beta\beta'} c_{i\sigma}^{\alpha\dagger} c_{j\sigma'}^{\beta\dagger} c_{j'\sigma'}^{\beta'} c_{i'\sigma}^{\alpha'} \quad (2.5)$$

$$V_{ijj'\sigma,\sigma'}^{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\beta^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \phi_{\beta'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{j'}) \quad (2.6)$$

となる。通常の Hubbard 模型の場合は単一種類の軌道を持ち ($\alpha = \alpha' = \beta = \beta'$), 短距離クーロン斥力として同一サイト内の相互作用のみを考慮 ($V_{ij'j'} = U\delta_{ij}\delta_{jj'}\delta_{ii'}$) した模型で

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.7)$$

となる。 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ である。本論文の β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ に関する研究のように単位胞に複数の軌道あるいはサイトを考慮する場合は, サイト内電子間斥力を U^α として

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\sigma}^{\alpha\dagger} c_{j\sigma}^\beta + \sum_i \sum_{\alpha} U^\alpha n_{i\uparrow}^\alpha n_{i\downarrow}^\alpha \quad (2.8)$$

であたえられる。

2次元 Hubbard 模型上での摂動論的研究ではスピン揺らぎによる超伝導転移を見ることができ [9]。また, 有限系における数値計算の観点からも超伝導の可能性が議論されており [10, 11, 12], この問題については未だに議論がなされているものの, 基底状態モンテカルロ法や動的クラスター近似 (DCA) などを用いた手法により超伝導の長距離相関が発達することを示唆する結果も得られてきている [13, 14]。現在では銅酸化物超伝導体の模型として広く利用されており, また2次元性の強いさまざまな超伝導体の研究に用いられている。

しかし, 有機超伝導体 TMTSF₂X, θ -(BEDT-TTF)₂X や本論文での研究対象である Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} (Pr247) など, バンドフィリング (\equiv (電子数)/(サイト数)) が 1/4 フィリングであったり, 構造の幾何学的観点などから, 隣接サイト (オフサイト) 間の電子間クーロン斥力が重要になる場合がある。このような物質を扱う場合はオフサイトの電子間相互作用も取り入れた模型 (拡張 Hubbard 模型) が用いられる。本論文中の Pr247 の研究において, 単一バンドの拡張 Hubbard 模型,

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i \sum_{\alpha} U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\sigma,\sigma'} V_{ij} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (2.9)$$

を用いて研究を行った。

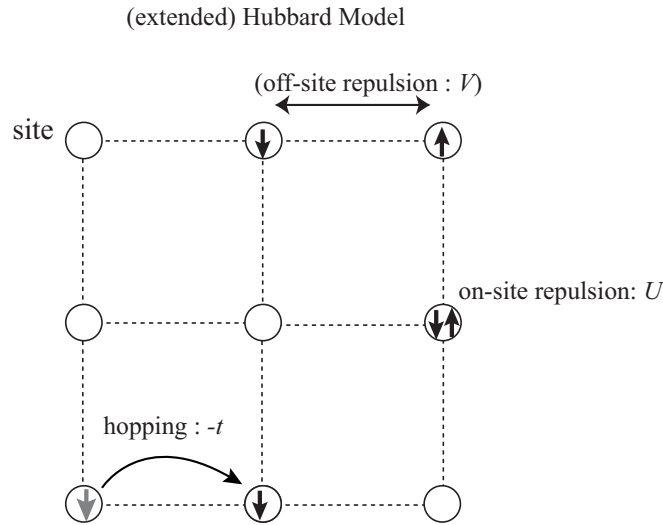


図 2.1: (拡張)Hubbard 模型の概念図.

2.2 Hubbard 模型における揺らぎ交換 (FLEX) 近似

本研究では, 多体系の Green 関数を計算するために揺らぎ交換近似 (FLEX ; FLuctua-tional EXchange approximation) を使用した [9, 15].

FLEX は RPA(Random Phase Approximation) 的な bubble 型, ladder 型から構成される Feynman ダイアグラムのみを Luttinger-Ward の熱力学的ポテンシャルに取り込む近似を行い, Green 関数の汎関数の形に自己エネルギーを求め, これを用いて Dyson 方程式を自己無撞着 (self-consistent) に解いて Green 関数を求める方法 (Baym-Kadanoff の保存近似) である. 熱力学的ポテンシャルに取り込んだダイアグラムの範囲内で, 粒子数, 運動量, エネルギーの保存が満足される [16, 17]. ダイアグラムは限定されるが, これによりスピン, 電荷の揺らぎが等比級数的になり, 無限次の摂動までとることが可能で, また RPA では考慮されない異なる波数の揺らぎの間の結合が考慮されるので, 強いスピン揺らぎのある系では比較的定量性のよい結果が得られることが経験的に知られている. ここではまず, 単一バンド Hubbard 模型における FLEX 近似およびその基本となる乱雑位相近似 (RPA; Random Phase Approximation) について紹介する.

Hubbard 模型の Hamiltonian の Fourier 変換は,

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}' \sigma'} c_{\mathbf{k} \sigma} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (2.10)$$

と書ける. オンサイト斥力のみ存在するときは $V(\mathbf{q}) = U/N$ であり, $\xi(\mathbf{k})$ は化学ポテンシャルから計ったバンド分散である.

相互作用を摂動的に扱う摂動展開では, 分配関数を

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) = e^{-\beta \Omega} = \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_0} U(\beta)) = e^{-\beta \Omega_0} \langle U(\beta) \rangle_0 \quad (2.11)$$

と書いて, 多体相互作用の効果を考慮する $U(\beta)$ を導入し, これを展開する. ただし $\beta = 1/T$, $\langle \dots \rangle_0$ は自由粒子系に対する統計熱力学的平均を, Ω, Ω_0 は電子間相互作用のある系, および自由粒子系に対する熱力学ポテンシャルである. ここで,

$$U(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} \mathcal{T} \mathcal{H}_1(u_1) \mathcal{H}_1(u_2) \cdots \mathcal{H}_1(u_n) du_1 du_2 \cdots du_n \quad (2.12)$$

である. $\langle U(\beta) \rangle_0 = e^{-\beta \Omega}$ が求まれば多体問題の分配関数が得られる. $\mathcal{H}_1(u_n)$ は H_1 の相互作用表示 $e^{u \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_1 e^{-u \mathcal{H}_0}$ である. \mathcal{T} は時刻 u に対して大きな順に Fermion の演算子を並び替え, その置換数 p に対して $(-1)^p$ を付ける時間順序化演算子である.

温度 Green 関数は,

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, u - u') = -\langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\sigma}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(u') \rangle \quad (2.13)$$

で定義される. ここで $c(u) = e^{u \mathcal{H}_1} c e^{-u \mathcal{H}_1}$, $c^{\dagger}(u) = e^{u \mathcal{H}_1} c^{\dagger} e^{-u \mathcal{H}_1}$ は演算子 c, c^{\dagger} の Heisenberg 表示である. この関数は $u - u'$ の関数で,

$$G_{\sigma}(\mathbf{k}, u) = -\langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\sigma}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \rangle \quad (2.14)$$

で書ける. Green 関数は β の反周期性 $G(\mathbf{k}, \beta + u) = -G(\mathbf{k}, u)$ を持つことから, Fourier 変換が

$$G(\mathbf{k}, u) = \frac{1}{\beta} \sum_{\varepsilon_n} G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) e^{-i\varepsilon_n u} \quad (2.15)$$

$$G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \int_0^{\beta} G(\mathbf{k}, u) e^{i\varepsilon_n u} du \quad (2.16)$$

と書ける. ただし $\varepsilon_n = (2n + 1)\pi T$ ($n \in \mathbf{Z}$) は Fermi 粒子に関する松原周波数である. $V(\mathbf{q}) = 0$ では,

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}}(u) c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 \quad (2.17)$$

$$= \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi_{\mathbf{k}}} \quad (2.18)$$

となる. Green 関数も熱力学的期待値で定義されるので, Ω と事情は同じで $U(\beta)$ による展開ができる. 熱力学的ポテンシャル, Green 関数に対する摂動論的な表現は

$$\Omega - \Omega_0 = \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle \mathcal{T} \mathcal{H}_1(u_1) \mathcal{H}_1(u_2) \cdots \mathcal{H}_1(u_n) \rangle_{0c} du_1 du_2 \cdots du_n \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} G_\sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= - \int_0^\beta du \langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\sigma}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle e^{iu\varepsilon_n} \\ &= - \int_0^\beta du \langle \mathcal{T} U(\beta) c_{\mathbf{k}}(u) c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_{0c} e^{iu\varepsilon_n} \end{aligned} \quad (2.20)$$

となる. ただし, $c(u), c^\dagger(u)$ は相互作用表示の演算子である. また, $\langle \cdots \rangle_{0c}$ という表記における 0 は自由電子系に対する熱力学的期待値を表し, このときは演算子の積に関する期待値を Bloch - De Dominicis の定理を使うことで非摂動 Green 関数の積として表すことができる. また c は得られたダイアグラムの内, 連結したダイアグラムのみを考慮することを表していて, このようなダイアグラムのみ考慮すれば十分であることが知られている.

(2.19), (2.20) 式に (2.12) 式を代入して展開すれば熱力学的ポテンシャルや Green 関数が得られる. Green 関数の一次の展開では,

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}'' n'' \sigma''} V(0) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_{\sigma''}^{(0)}(\mathbf{k}'', i\varepsilon_{n''}) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}''} 0} \\ &\quad - V(\mathbf{k} - \mathbf{k}'') G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_{\sigma''}^{(0)}(\mathbf{k}'', i\varepsilon_{n''}) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) e^{i\varepsilon_{\mathbf{k}''} 0} \\ &= G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma^{(1)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \end{aligned} \quad (2.21)$$

となり, 対応するダイアグラムは図 2.2 となっていて, 同時に示した熱力学的ポテンシャルの 1 次の寄与のダイアグラムで Green 関数を一つ切断して, Green 関数の始点と終点に結びつけた (この線を外線と呼ぶ) ものであるという対応関係がある.

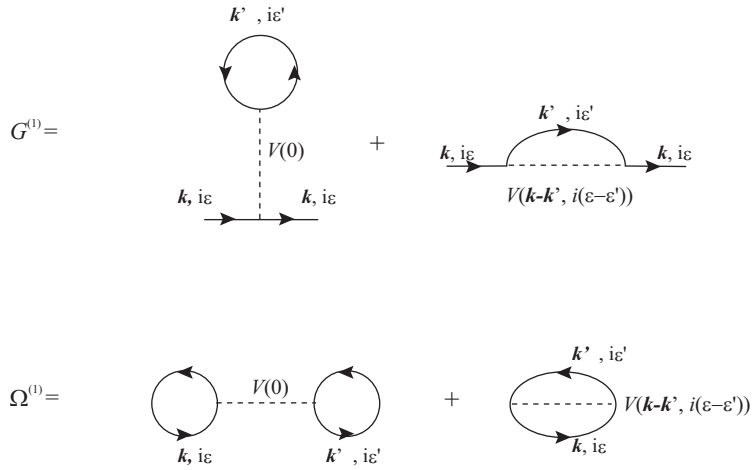


図 2.2: Green 関数と熱力学的ポテンシャルの摂動展開の 1 次 $G^{(1)}, \Omega^{(1)}$ のダイアグラム. 実線が無摂動状態の Green 関数 $G^{(0)}$, 点線が相互作用 $V(q)$ に対応する.

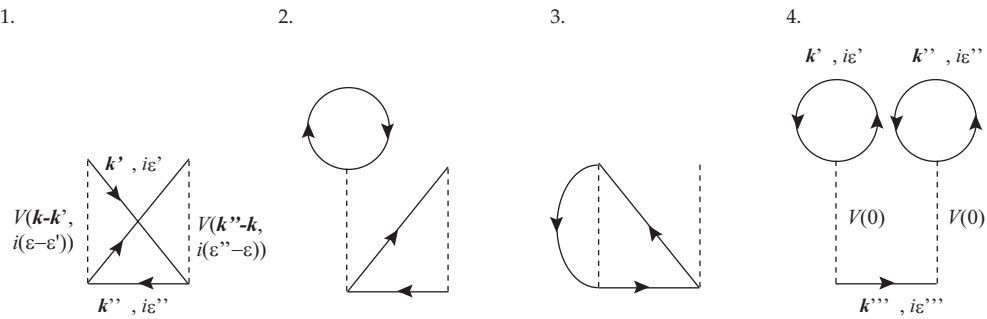


図 2.3: Green 関数の 2 次の摂動展開に表れる自己エネルギーのダイアグラムの例.

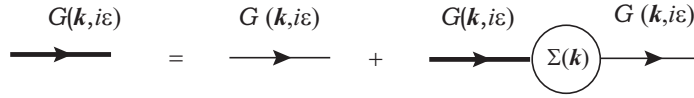


図 2.4: Dyson 方程式. 図中の太線は電子間相互作用があるときの Green 関数.

n 次の寄与は $G^{(n)} = G^{(0)}\Sigma^{(n)}G^{(0)}$ の形になる. 図 2.3 には $\Sigma^{(2)}$ に含まれるダイアグラムの一部を示したが, このうち 1, 2, 3 の様なダイアグラムはどこかの Green 関数 $G^{(0)}$ の線を一本切っても二つにわかれないうが, 4 のダイアグラムでは 2 つに分れ, $\Sigma^{(1)}$ に現れたダイアグラムが二つ並んだだけになる. このようなダイアグラムをそれぞれ固有, 非固有と言うが, 各次数で固有なダイアグラムを集めれば高次の非固有な図形は表せる. 自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ は全ての固有な図形を集めたもので表され, これを用いると Green 関数は

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= G^{(0)} + G^{(0)}\Sigma G^{(0)} + G^{(0)}\Sigma G^{(0)}\Sigma G^{(0)} + \dots \\
 &= G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) + G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \\
 &= \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

という Dyson 方程式に従うことがわかる (図 2.4). 自由電子系の Green 関数との比較から, エネルギーバンドに自己エネルギーを通じた電子間相互作用の効果が繰り込まれた形になっていることがわかる.

全てのダイアグラムを無限次までとることができれば, 厳密に Green 関数を求めることができるが, これは不可能であり, 何らかの近似に頼ることになる. RPA(Random Phase Approximation) では全てのダイアグラムを計算するのではなく図 2.5 に示した, bubble 型のみ, あるいは ladder 型のみ Feynman ダイアグラムから構成される電子間相互作用が重要だと考えて, この図形により構成される自己エネルギーのみを考慮する. その利点は, 単純なダイアグラムのみを考える代わりに無限次まで摂動を考えることができるため, 後で示すようにスピンの強い揺らぎが表れる系では, その発散的振舞を記述できることにある.

bubble 型, ladder 型ダイアグラムに対応する式は既約感受率,

$$\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_m) = -\frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}, n} G^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\omega_m)G^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (2.23)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\xi(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\xi(\mathbf{k}))}{i\omega_m - [\xi(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \xi(\mathbf{k})]} \quad (2.24)$$

で書ける. ここで $\omega_m = 2\pi mT$ ($m \in \mathbf{Z}$) は Bose 粒子の松原周波数で, f はフェルミ分布関数である. この二つの図形は運動量 \mathbf{q} , エネルギー $i\omega_m$ を運ぶ電子-ホール揺らぎを記述する最も単純なダイアグラムである.

Hubbard 模型ではオンサイト斥力しか存在しないため, 相互作用線の両端の Green 関数のスピンは反転していなければならない. これにより自己エネルギーは図 2.6 に示したダイアグラムで表すことができる (bubble が偶数個の図形はスピンが整合しない). 図に現れた揺らぎを媒介とした電子間相互作用 $V^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$ は,

$$\begin{aligned} \Sigma(k) &= \frac{1}{\beta N} \sum_{k'} V^{(1)}(k') G^{(0)}(k - k') \quad (2.25) \\ V^{(1)}(q) &= U^2 \left[\frac{\chi_0(q)}{1 - U^2 \chi_0^2(q)} \right] + U^2 \left[\frac{\chi_0(q)}{1 - U \chi_0(q)} \right] - U^2 \chi_0(q) \\ &= \frac{3}{2} U^2 \left[\frac{\chi_0(q)}{1 - U \chi_0(q)} \right] + \frac{1}{2} U^2 \left[\frac{\chi_0(q)}{1 + U \chi_0(q)} \right] - U^2 \chi_0(q) \quad (2.26) \end{aligned}$$

と書ける. ただし $k \equiv (\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$, $q \equiv (\mathbf{q}, i\omega_m)$ という表記を用いた. 以降適宜この表記を用いる. ladder 型の 1 次の項と bubble 型の 1 次の項は同値であるが, 第二項の等比級数に 1 次を含めたため, それを最後の項で差し引いている. また, Hatree-Fock 的なダイアグラムは単純にバンドをシフトする効果しかないため, 一体部分に吸収できるのでここでは採り入れない.

$V^{(1)}$ はスピンと電荷の揺らぎを媒介したものであることが次のようにして示される. スピン, 電荷の感受率は線型応答理論により,

$$\chi_s^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta du e^{i\omega_m u} \langle S^+(\mathbf{q}, u) S^-(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.27)$$

$$\chi_s^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta du e^{i\omega_m u} \langle S^z(\mathbf{q}, u) S^z(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.28)$$

$$\chi_c(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{2N} \int_0^\beta du e^{i\omega_m u} \langle \rho(\mathbf{q}, u) \rho(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.29)$$

で与えられる. ただし,

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, s_1, s_2} c_{\mathbf{k} s_1}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{s_1, s_2} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} s_2} \quad (2.30)$$

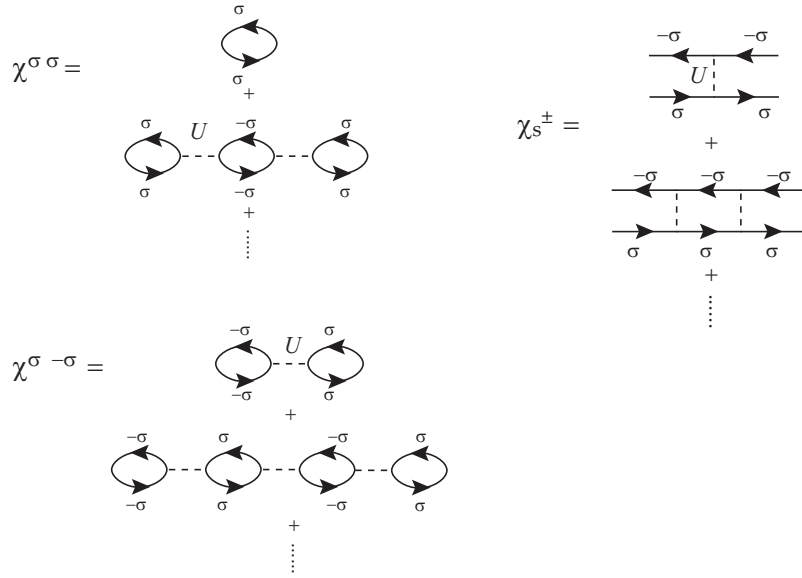


図 2.7: RPA による $\chi^{\sigma\sigma}, \chi^{\sigma-\sigma}, \chi_s^{\pm}$ のダイアグラム.

$$S^+(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \quad S^-(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2.31)$$

$$S^z(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) \quad (2.32)$$

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) \quad (2.33)$$

で σ は Pauli 行列である. 常磁性で外場もない状況では $2\chi_s^{zz} = \chi_s^{\pm} \equiv \chi_s$. これらの式より,

$$\chi_s^{zz}(q) = \frac{1}{4} [\chi^{\uparrow\uparrow}(q) + \chi^{\downarrow\downarrow}(q) - \chi^{\uparrow\downarrow}(q) - \chi^{\downarrow\uparrow}(q)] = \frac{1}{2} [\chi^{\uparrow\uparrow}(q) - \chi^{\uparrow\downarrow}(q)] \quad (2.34)$$

$$\chi_c(q) = \frac{1}{2} [\chi^{\uparrow\uparrow}(q) + \chi^{\downarrow\downarrow}(q) + \chi^{\uparrow\downarrow}(q) + \chi^{\downarrow\uparrow}(q)] = [\chi^{\uparrow\uparrow}(q) + \chi^{\uparrow\downarrow}(q)] \quad (2.35)$$

ただし,

$$\chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{q}, i\omega_m) = \frac{1}{N} \int_0^\beta du e^{i\omega_m u} \sum_{k,k'} \langle c_{k,\sigma}^\dagger(u) c_{k+q\sigma}(u) c_{k'+q\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} \rangle \quad (2.36)$$

$$= \frac{1}{N} \int_0^\beta du e^{i\omega_m u} \sum_{k,k'} \langle U(\beta) c_{k,\sigma}^\dagger(u) c_{k+q\sigma}(u) c_{k'+q\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} \rangle_{0c} \quad (2.37)$$

であり, $\chi^{\uparrow\downarrow} = \chi^{\downarrow\uparrow}$, $\chi^{\uparrow\uparrow} = \chi^{\downarrow\downarrow}$ という対称性を利用した. Green 関数と同様に bubble 型, ladder 型のダイアグラムでこれらを摂動展開した結果が図 2.7 の様になる. スピンの整合を考えると奇数個の bubble が存在するダイアグラムは $\chi^{\sigma\sigma}$ のみに, 偶数個の bubble を持つダイアグラムは $\chi^{\sigma-\sigma}$ のみに寄与する. 一方, χ_s^\pm は, スピンの制限が無いので全ての次数が寄与する. したがって,

$$\chi_s(q) = \chi^{\sigma\sigma} - \chi^{\sigma-\sigma} = \frac{\chi_0(q)}{1 - U\chi_0(q)} \quad (2.38)$$

$$\chi_c(q) = \chi^{\sigma\sigma} + \chi^{\sigma-\sigma} = \frac{\chi_0(q)}{1 + U\chi_0(q)} \quad (2.39)$$

となる. これらを (2.26) 式に代入すれば,

$$V^{(1)}(q) = \frac{3}{2}U^2\chi_s(q) + \frac{1}{2}U^2\chi_c(q) - U^2\chi_0(q) \quad (2.40)$$

となり, $V^{(1)}$ がスピンおよび電荷の揺らぎを媒介として運動量, エネルギーを伝搬する相互作用であることがわかる. 自己エネルギーが (2.25) 式で与えられるので, Dyson 方程式 (2.22) 式を用いて電子間相互作用を考慮した Green 関数が得られる.

bubble, ladder 型のダイアグラムをとることで, スピン及び電荷の感受率が (2.38), (2.39) で表された. 特にスピン揺らぎの強い系では, $U\chi_0 \rightarrow 1$ となるのでスピン感受率の発散的な振舞を記述することが可能になる. ただし, 自己エネルギーの電子間の相互作用には異なる波数の揺らぎの間の結合が存在せず, 酸化物高温超伝導体など電子相関の強い系では有効ではない.

FLEX 近似では自己エネルギーが, 電子間相互作用を考慮した Green 関数の汎関数 $\Sigma[G]$ になっている事を利用する. 例えば, 図 2.3 の 2 や 3 のダイアグラムは, 1 次の自己エネルギーを取り込んだ Green 関数で書き表すと図 2.2 に現れた $G^{(1)}$ の図形で外線ではない Green 関数を太線の Green 関数に置き換えたもので表現できる. ところが 1 の図形ではそのような表現ができない. このような図形を骨格ダイアグラムというが, 結局自己エネルギーは G_0 ではなく, G を用いて描いた骨格ダイアグラムの集合であり, また熱力学ポテンシャルは骨格ダイアグラムに G を付け加えて, 閉じた形にすることで得られる. これを Luttinger-Ward の熱力学的ポテンシャル $\Omega^{LW}[G]$ とよぶ. したがって, 自己エネルギー $\Sigma[G]$ は $\Omega^{LW}[G]$ を G で汎関数微分するという形になっている [16].

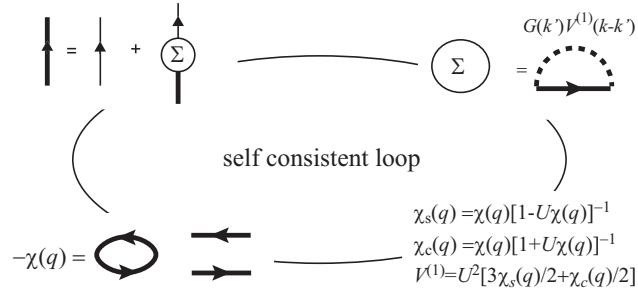


図 2.8: FLEX 近似の流れ.

そこで、重要だと考えられる骨格ダイアグラムのみを $\Omega^{LW}[G]$ に取り込めば、これより得られた自己エネルギーを Dyson 方程式に代入することで、取り込んだダイアグラムの範囲内で粒子数、運動量、エネルギーが保存された形で、自己無撞着 (self-consistent) に Green 関数を決定することができる (Baym-Kadanoff の保存近似)[17].

FLEX 近似では骨格ダイアグラムとして、RPA で採用した bubble 型、ladder 型より構成される自己エネルギーにおいて $G_0(q) \rightarrow G(q)$ としたものを採用する。これにより RPA で求めた既約感受率や自己エネルギーのダイアグラムは全て $G^{(0)}$ を G に置き換えることになり、

$$\chi(q) = -\frac{1}{\beta N} \sum_k G(k+q)G(k) \quad (2.41)$$

$$\chi_{s,c}(q) = \frac{\chi(q)}{1 \mp U\chi(q)} \quad (2.42)$$

$$\Sigma(k) = \frac{1}{\beta N} \sum_{k'} V^{(1)}(k-k')G(k') \quad (2.43)$$

$$V^{(1)} = \frac{3}{2}U^2\chi_s(q) + \frac{1}{2}U^2\chi_c(q) - U^2\chi(q) \quad (2.44)$$

となる (図 2.8). self-consistent に Green 関数を解くことにより、感受率 $\chi(q)$, $\chi_{s,c}(q)$, および自己エネルギーの相互作用部分 $V^{(1)}(q)$ には q のみでなく異なった波数の揺らぎとの結合も考慮され、大きなスピン揺らぎが期待される系では RPA よりも有効な手法である。特に RPA と異なり、Dyson 方程式 (2.22) 式を解くので Green 関数に電子間相互作用が考慮され、電子相関の効果によるエネルギーバンドの変化が記述できる。

超伝導状態では異常 Green 関数,

$$F_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, u - u') = \langle T c_{\mathbf{k}\sigma}(u) c_{-\mathbf{k}\sigma'}(u') \rangle \quad (2.45)$$

が有限になる. 正常, 異常 Green 関数は Eliashberg 方程式,

$$G(k) = G^{(0)}(k) + G^{(0)}(k) [\Sigma(k)G(k) - \phi(k)F^\dagger(k)] \quad (2.46)$$

$$F^\dagger(k) = G^{(0)}(-k) [\Sigma(-k)F^\dagger(k) + \phi(-k)G(k)] \quad (2.47)$$

に従う. ここで $\phi(k)$ は異常自己エネルギー (超伝導ギャップ関数) で

$$\phi(k) = \begin{pmatrix} \phi_{\uparrow\uparrow}(k) & \phi_{\uparrow\downarrow}(k) \\ \phi_{\downarrow\uparrow}(k) & \phi_{\downarrow\downarrow}(k) \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

$$\phi(k) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{k'} V^{(2)}(k - k') F(k') \quad (2.49)$$

で定義される. 有効電子間相互作用 $V^{(2)}$ がペアリング相互作用である. 本研究では超伝導転移温度 T_c 近傍が重要なので, F, ϕ はまだ発達していないとして 2 次の項を無視すると, (2.46) 式は Dyson 方程式に帰着し, これを (2.47) 式に代入すると, 異常 Green 関数の Dyson 方程式

$$F^\dagger(k) = G(-k)\phi(-k)G(k) \quad (2.50)$$

あるいは, 時間反転対称性を用いて

$$F(k) = G(k)\phi(k)G(-k) \quad (2.51)$$

に帰着する. (2.51) 式を (2.49) 式に代入することで, 線形 Eliashberg 方程式

$$\phi(k) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{k'} V^{(2)}(k - k') G(k') G(-k') \phi(k') \quad (2.52)$$

が得られ (図 2.9), この線型方程式の非自明解が初めて得られる温度が T_c となる.

超伝導ギャップ関数は対称性により, スピンシングレット (一重項) とスピントリプレット (三重項) に分類され, 異なるペアリング相互作用を持つ.

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \phi(-k) && \text{for singlet} \\ \phi(k) &= -\phi(-k) && \text{for triplet} \end{aligned} \quad (2.53)$$

でクーパー対のスピンはシングレットでは $S = 0, S^z = 0$, トリプレットでは $S = 1, S^z = -1, 0, 1$ である. また, Pauli の排他律より

$$\phi(k) = -\phi^T(-k) \quad (2.54)$$

である. シングレットペアリングと $S^z = 0$ のトリプレットペアリングに注目して説明すると (本研究の範囲内では, $S^z = 0, \pm 1$ のスピン三重項は縮退している), (2.53), (2.54) 式, さらにトリプレットの場合は $S^z = 0$ から, (2.48) 式の非対角項のみが残り,

$$\begin{aligned} \phi_{\uparrow\downarrow}(k) &= -\phi_{\downarrow\uparrow}(k) && \text{for singlet} \\ \phi_{\uparrow\downarrow}(k) &= \phi_{\downarrow\uparrow}(k) && \text{for triplet} \end{aligned} \quad (2.55)$$

が要請される.

超伝導状態では異常 Green 関数が有限になるために, $F(k), F^\dagger(k)$ で表されるダイアグラムも骨格ダイアグラムもとりにくむ必要が生じるが T_c 近傍での線形近似を行っているので, F の 2 次で表されるダイアグラムは無視され, $\chi, \chi_{s,c}, \Sigma$ は常伝導状態と変わらない. このときの異常自己エネルギーの非対角項は図 2.10 のダイアグラムで表すことができ,

$$\phi_{\sigma -\sigma}(k) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{k'} V^{(2,\text{bubble})}(k-k')F_{\sigma -\sigma}(k') + V^{(2,\text{ladder})}(k-k')F_{\sigma -\sigma}(-k') \quad (2.56)$$

となるが, ここで (2.54), (2.55) 式を用いると, シングレットのとき $F(k) = F(-k)$, トリプレットのとき $F(k) = -F(-k)$ である事が分かる. この性質を用いてペアリング相互作用は,

$$\begin{aligned} V^{(2);\text{singlet}}(q) &= U + \left[U^3 \frac{\chi^2(q)}{1 - (U\chi(q))^2} \right] + \left[U^2 \frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right] \\ &= U + \frac{3}{2}U^2\chi_s(q) - \frac{1}{2}U^2\chi_c(q) \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} V^{(2);\text{triplet}}(q) &= U + \left[U^3 \frac{\chi^2(q)}{1 - (U\chi(q))^2} \right] - \left[U^2 \frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right] \\ &= U - \frac{1}{2}U^2\chi_s(q) - \frac{1}{2}U^2\chi_c(q) \end{aligned} \quad (2.58)$$

と書き直す事ができる. これらを (2.52) 式に代入して, 固有関数を解けば良い.

実際の計算では T_c を決定する際, 線形 Eliashberg 方程式に固有値 λ を導入し,

$$\lambda\phi(k) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{k'} V^{(2)}(k-k')G(k')G(-k')\phi(k') \quad (2.59)$$

$$\begin{array}{c} F(k) \\ \rightleftarrows \end{array} = \begin{array}{c} G(k) \quad G(-k) \\ \rightleftarrows \quad \circlearrowleft \phi(k) \quad \rightleftarrows \end{array}$$

図 2.9: 異常グリーン関数に対する Dyson 方程式. 二つの矢印を持つ線が異常 Green 関数を表す.

$$\begin{array}{c} \phi(k) \\ \circlearrowleft \end{array} = \begin{array}{c} V^{(2, \text{bubble})}(k-k') \\ \text{---} \\ \begin{array}{c} \text{---} \\ \rightleftarrows \\ \text{---} \\ F(k') \end{array} \end{array} + \begin{array}{c} V^{(2, \text{ladder})}(k+k') \\ \text{---} \\ \begin{array}{c} \text{---} \\ \rightleftarrows \\ \text{---} \\ F(k') \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} V^{(2, \text{bubble})}(q) \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \\ + \\ \begin{array}{c} \text{---} \\ \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \\ \text{---} \\ \sigma \quad -\sigma \\ \sigma \quad -\sigma \end{array} \\ + \\ \begin{array}{c} \text{---} \\ \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \\ \text{---} \\ \sigma \quad -\sigma \quad \sigma \quad -\sigma \\ \sigma \quad -\sigma \quad \sigma \quad -\sigma \end{array} \\ + \\ \vdots \end{array}$$

$$\begin{array}{c} V^{(2, \text{ladder})}(q) \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \\ \rightleftarrows \\ \text{---} \\ \sigma \\ -\sigma \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \\ \rightleftarrows \quad \rightleftarrows \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \sigma \quad \sigma \\ -\sigma \quad -\sigma \end{array} + \dots$$

図 2.10: 異常自己エネルギーに表れる有効電子間相互作用 $V^{(2)}$ のダイアグラム.

として $\lambda = 1$ を満たす温度を T_c とする. また T_c が得られない場合は λ の値自体を用いて, 超伝導の可能性の評価をすることも多い.

2.3 Eliashberg 方程式における超伝導ギャップの対称性と Fermi 面の関係

Hubbard 模型においては, スピン揺らぎが大きくこれを媒介とした, 波数に依存するシングレット超伝導のギャップ関数が Eliashberg 方程式の最大固有値を持つ傾向がある. ここでは, Fermi 面の形状に起因するスピン揺らぎを媒介としたペアリング相互作用と超伝導ギャップの波数依存性との関係を説明する. 例として銅酸化物超伝導体を表す最も単純な模型である, シングルバンドの正方格子ハーフフィリングの Hubbard 模型について説明する. この模型の Fermi 面は図 2.11(a) で, Fermi 面のネスティングベクトルは $\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$ である.

既約感受率 (2.24) 式は, $\chi_0(q)$ はネスティングベクトル \mathbf{Q} で大きな値を持つ. FLEX における既約感受率 $\chi(q)$ も電子間の相互作用を考慮した Green 関数の積の形をしていて ((2.41) 式), Green 関数が Fermi 面上で大きくなる ((2.22) 式) ので,

$$U\chi(q) \rightarrow 1 \quad (\text{for } \mathbf{q} = \mathbf{Q}) \quad (2.60)$$

となる. 従って (2.42) 式より,

$$\chi^s(q) \rightarrow \text{large}. \quad (\text{for } \mathbf{q} = \mathbf{Q}) \quad (2.61)$$

である. また, $\chi_s(\mathbf{Q}) \gg \chi_c(\mathbf{Q})$ である.

このようにスピンの揺らぎが強い場合, ペアリング相互作用 (2.57), (2.58) 式でスピン揺らぎの項に注目すると,

$$V^{(2;\text{singlet})}(q) \sim \frac{3}{2}U^2\chi_s(q) \quad (2.62)$$

$$V^{(2;\text{triplet})}(q) \sim -\frac{1}{2}U^2\chi_s(q) \quad (2.63)$$

となるので, $q = Q$ で係数の比較からシングレット超伝導の有効相互作用が斥力的で大きくなる.

一方, Eliashberg 方程式 (2.59) 式がギャップ関数の波数依存性にどのような条件を要請するかを見てみる. (2.59) 式の両辺に $\phi(k)$ を掛けて k について和を取る. Green 関数は Fermi 面上で大きな値を取るなので, 和を寄与の大きい Fermi 波数のみに制限し,

$$\lambda \sim -\frac{T \sum_{k,k' \in FS} V^{(2)}(k-k')\phi(k')\phi(k)}{N \sum_k \phi^2(k)} \quad (2.64)$$

さらに, (2.62) 式より $k - k' = Q$ に限定して和をとることで,

$$\sim -\frac{T \sum_{k \in FS} V^{(2)}(Q)\phi(k_{FS})\phi(k+Q)}{N \sum_k \phi^2(k)} \quad (2.65)$$

λ が 1 に到達するためには,

$$V^{(2)}(Q)\phi(k)\phi(k+Q) < 0 \quad \text{for } k \in \text{Fermi Surface} \quad (2.66)$$

で絶対値がある程度大きいことが必要である.

ここでは $V^{(2;\text{singlet})}(Q) > 0$ であるから, シングレット超伝導が実現するにはベクトル Q の両端の Fermi 面上の符号が反転 ($\phi(k)\phi(k+Q) < 0$) するという条件を満たしている必要がある. この結果, 図 2.11(b) の様に $d_{x^2-y^2}$ 波の対称性を持った超伝導ギャップが最も有利な波数依存性を持ったギャップとして現れることになる.

$d_{x^2-y^2}$ 波という名前は実空間での水素原子の波動関数の角度部分の符号変化と同じ変化をすることに由来する. たとえば d_{xy} 波ならば, x, y 軸に沿って $\phi(k) = 0$ (ノードという) の線が通るような符号変化をする (図 2.11(c)). また, Fermi 面上でギャップの符号反転がなく, Fermi 面と同じ対称性を持ち, 動径方向にのみノードが存在するギャップは拡張 s 波と呼ばれている (図 2.11(d)). ただし, このようなギャップ関数の名前は厳密な定義が存在するわけではなく, ギャップ関数の (Fermi 面上での) 波数依存性を指定するために便宜上用いられている.

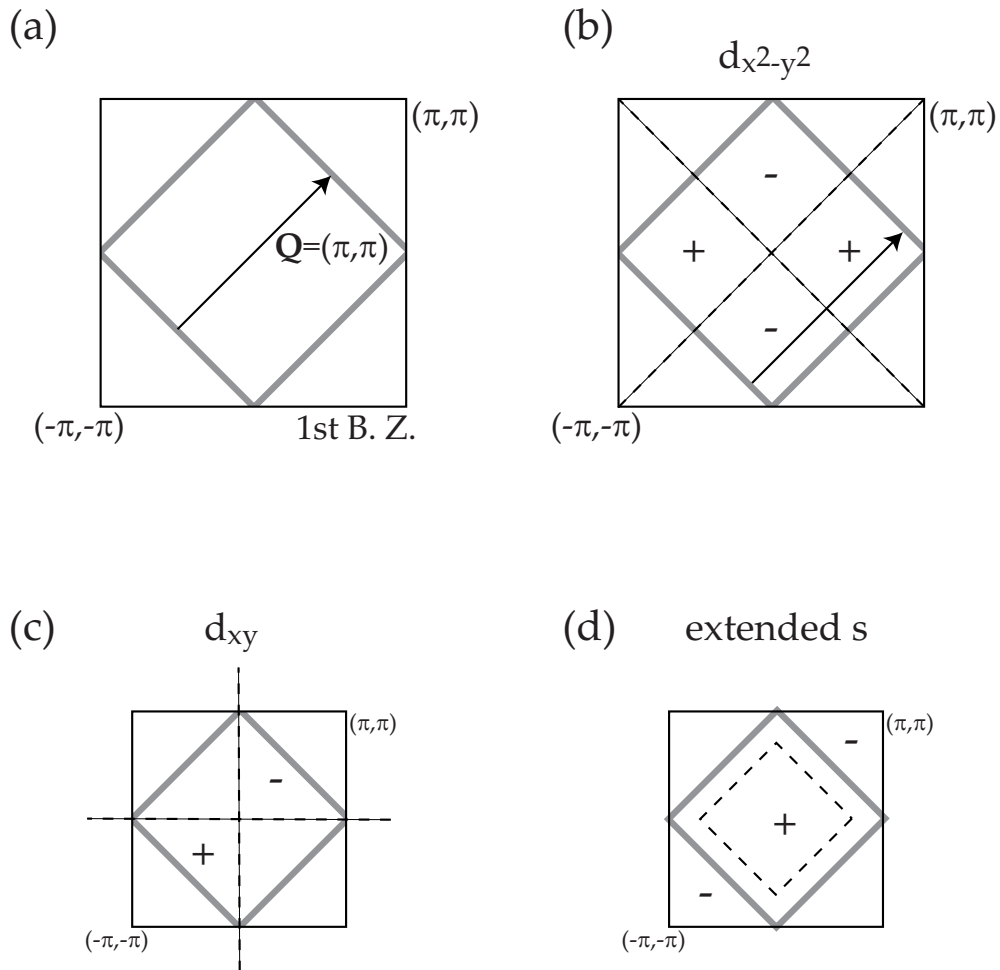


図 2.11: (a) 正方格子ハーフフィリングの Fermi 面とネスティング. (b) $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ギャップ. (c) d_{xy} 波ギャップ, (d) 拡張 s 波ギャップ.

2.4 2バンド Hubbard 模型における FLEX 近似

β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の超伝導の研究においては, 2バンドの Hubbard 模型に対して揺らぎ交換近似 (FLEX) が使用された [18, 19]

2バンド Hubbard 模型は 2.1 節より,

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j, \sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\sigma}^{\alpha\dagger} c_{j\sigma}^{\beta} + \sum_{i\alpha} U^{\alpha} n_{i\uparrow}^{\alpha} n_{i\downarrow}^{\alpha} \quad (2.67)$$

である. ここでは単位胞 i 内の軌道あるいはサイト α のオンサイト斥力がサイトや軌道の種類によらず $U^{\alpha} = U(\text{const.})$ となる場合を考える.

軌道 β から α への 1 粒子温度 Green 関数は

$$G_{\alpha\beta}(k, u) = - \left\langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta\dagger} \right\rangle \quad (2.68)$$

u は虚時間, \mathcal{T} は虚時間の時間順序演算子である. あるいは, Fermi 粒子による松原周波数 $\varepsilon_n = (2n + 1)\pi T$ ($n \in \mathcal{Z}$) を導入すれば,

$$G_{\alpha\beta}(k, i\varepsilon) = - \int_0^{1/T} e^{i\varepsilon_n u} \left\langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha}(u) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\beta\dagger} \right\rangle du \quad (2.69)$$

となる. 常伝導状態では, グリーン関数は Dyson 方程式,

$$[G^{-1}(k)]_{\alpha\beta} = [G_0^{-1}(k)]_{\alpha\beta} - [\Sigma(k)]_{\alpha\beta} \quad (2.70)$$

に従う (図 2.12). これまでと同様 $k \equiv (\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ としている. また, $G_0(k)$ は相互作用がないときのグリーン関数で,

$$G_{\alpha\beta}^0(k) = \left[\frac{1}{i\varepsilon_n + \mu - \epsilon_{\mathbf{k}}} \right]_{\alpha\beta} \quad (2.71)$$

ここで, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は電子のエネルギーバンド, μ は化学ポテンシャルである.

正常自己エネルギー $\Sigma(k)$ は,

$$\Sigma_{\alpha\beta}(k) = \frac{T}{N} \sum_{q, m} G_{\alpha\beta}(k - q) V_{\alpha\beta}^{(1)}(q) \quad (2.72)$$

であたえられる. ただし, $q \equiv (\mathbf{q}, i\omega_m)$ で $\omega_m = 2\pi m T$, $m \in \mathcal{Z}$ は boson に対する松原周波数である.

$V^{(1)}(q)$ は bubble と ladder のダイアグラムによって表された, 電子-ホールの揺らぎ交換による相互作用 (図 2.13) で,

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^{(1)}(q) &= U^2 \left[\frac{\chi(q)}{I - U^2 \chi^2(q)} \right]_{\alpha\beta} + U^2 \left[\frac{\chi(q)}{I - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} - U^2 \chi_{\alpha\beta}(q) \\ &= \frac{3}{2} U^2 \left[\frac{\chi(q)}{I - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} U^2 \left[\frac{\chi(q)}{I + U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} - U^2 \chi_{\alpha\beta}(q) \end{aligned} \quad (2.73)$$

となる. ladder 型, bubble 型で表される既約感受率 $\chi_{\alpha\beta}(q)$ は

$$\chi_{\alpha\beta}(q) = -\frac{T}{N} \sum_{k,n} G_{\alpha\beta}(k+q) G_{\beta\alpha}(k) \quad (2.74)$$

である. これが揺らぎを媒介とした運動量とエネルギーの移行を引き起こす.

線型応答理論よりスピン, 電荷感受率は

$$\chi_{\alpha\beta}^{s,\pm}(q) = \frac{1}{N} \int_0^{1/T} du e^{i\omega_m u} \langle S_{\alpha}^{+}(\mathbf{q}, u) S_{\beta}^{-}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.75)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{s,zz}(q) = \frac{1}{N} \int_0^{1/T} du e^{i\omega_m u} \langle S_{\alpha}^z(\mathbf{q}, u) S_{\beta}^z(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.76)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^c(q) = \frac{1}{2N} \int_0^{1/T} du e^{i\omega_m u} \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{q}, u) \rho_{\beta}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (2.77)$$

$$(2.78)$$

ただし,

$$S_{\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma'}^{\alpha} \quad (2.79)$$

$$S_{\alpha}^{\pm}(\mathbf{q}) = S_{\alpha}^x(\mathbf{q}) \pm i S_{\alpha}^y(\mathbf{q}) \quad (2.80)$$

$$\rho_{\alpha}(q) = \sum_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^{\alpha} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^{\alpha} \right) \quad (2.81)$$

で常磁性状態では $\chi_{\alpha\beta}^{s,\pm} = 2\chi_{\alpha\beta}^{s,zz} = \chi_{\alpha\beta}^s$ である. 摂動展開を bubble, ladder 型のダイアグラムのみ取り入れて行くと,

$$\chi_{\alpha\beta}^s(q) = \left[\frac{\chi(q)}{I - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \quad (2.82)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^c(q) = \left[\frac{\chi(q)}{I + U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \quad (2.83)$$

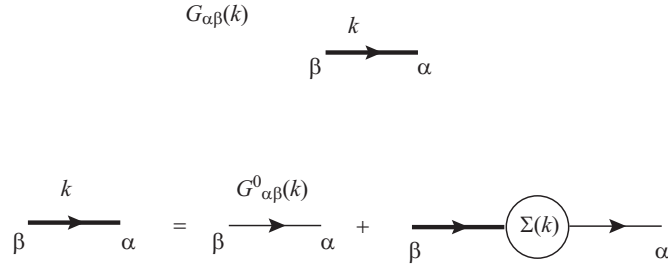


図 2.12: Green 関数と Dyson 方程式のダイアグラム.

が得られ, (2.73) 式は

$$V_{\alpha\beta}^{(1)}(q) = \frac{3}{2}U^2\chi_{\alpha\beta}^s(q) + \frac{1}{2}U^2\chi_{\alpha\beta}^c(q) - U^2\chi_{\alpha\beta}(q) \quad (2.84)$$

となる. (2.70) 式から (2.84) 式までをセルフコンシステントに解くことで Green 関数を得ることができる.

異常 Green 関数は,

$$F_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, u - u') = \langle \mathcal{T} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\alpha(u) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\beta(u') \rangle \quad (2.85)$$

でシングレットでは $F_{\alpha\beta}(k) = F_{\beta\alpha}(-k)$, トリプレットでは $F_{\alpha\beta}(k) = -F_{\beta\alpha}(-k)$ である. (前節と同様, トリプレットは $S^z = 0$ の場合に注目する).

これを用いて異常自己エネルギー (超伝導ギャップ関数) は

$$\phi_{\alpha\beta}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} V_{\alpha\beta}^{(2)}(k - k') F_{\alpha\beta}(k') \quad (2.86)$$

ただし, ペアリング相互作用 $V^{(2)}$ は,

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^{(2;\text{singlet})} &= U\delta_{\alpha\beta} + U^3 \left[\frac{\chi(q)^2}{1 - (U\chi(q))^2} \right]_{\alpha\beta} + U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \\ &= U\delta_{\alpha\beta} + \frac{3}{2}U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 + U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \\ &= U\delta_{\alpha\beta} + \frac{3}{2}U^2\chi_{\alpha\beta}^s(q) - \frac{1}{2}U^2\chi_{\alpha\beta}^c(q) \quad (\text{for singlet}) \\ V_{\alpha\beta}^{(2;\text{triplet})} &= U\delta_{\alpha\beta} + U^3 \left[\frac{\chi(q)^2}{1 - (U\chi(q))^2} \right]_{\alpha\beta} - U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.87)$$

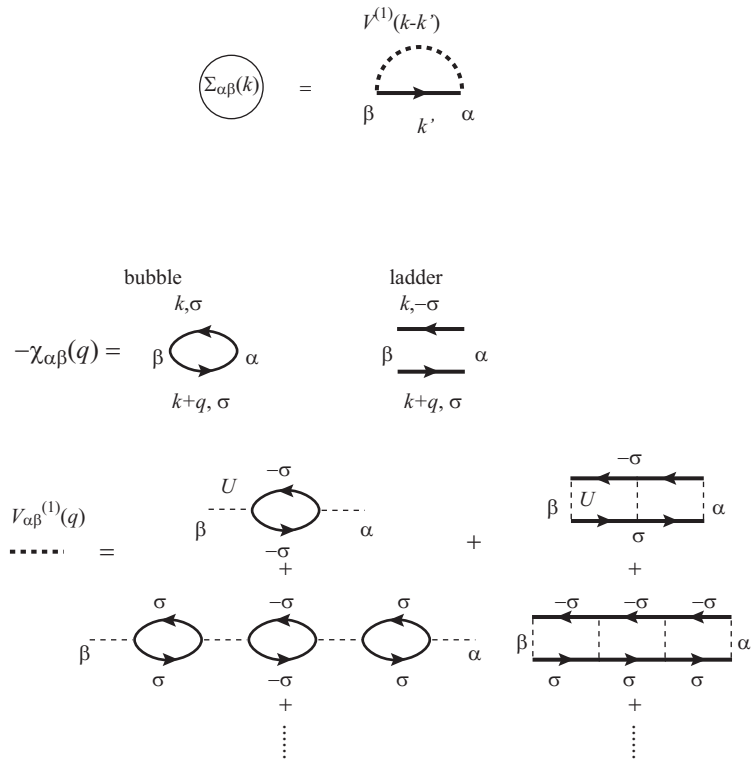


図 2.13: FLEX 近似の下でのスピン, 電荷揺らぎによる自己エネルギー.

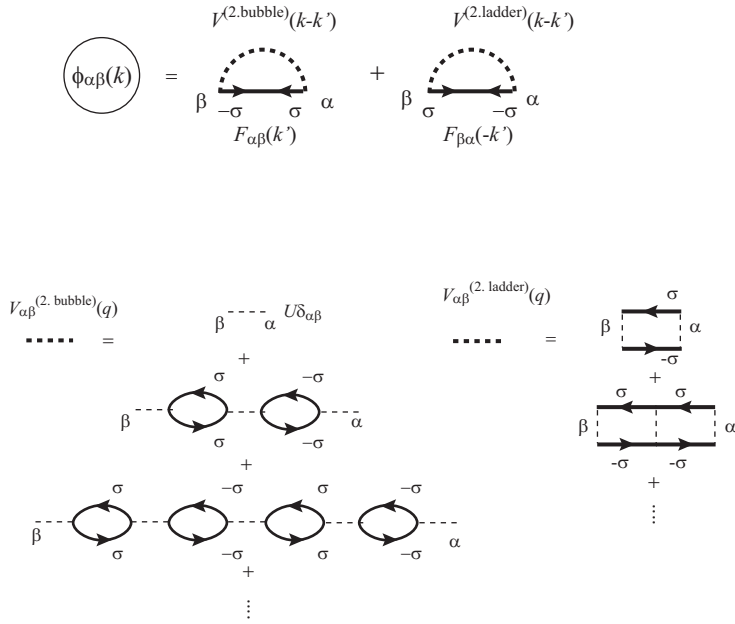


図 2.14: 異常グリーン関数とペアリング相互作用 $V^{(2)}$.

$$\begin{aligned}
 &= U\delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 - U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}U^2 \left[\frac{\chi(q)}{1 + U\chi(q)} \right]_{\alpha\beta} \\
 &= U\delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}U^2 \chi_{\alpha\beta}^s(q) - \frac{1}{2}U^2 \chi_{\alpha\beta}^c(q) \quad (\text{for triplet}) \quad (2.88)
 \end{aligned}$$

となる (図 2.14).

異常グリーン関数に対する Dyson 方程式と (2.86) 式より線形 Eliashberg 方程式,

$$\phi_{\alpha\beta}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k', \alpha', \beta'} V_{\alpha\beta}^{(2)}(k - k') G_{\alpha\alpha'}(k') G_{\beta\beta'}(-k') \phi_{\alpha'\beta'}(k') \quad (2.89)$$

を得る (図 2.15). 転移温度の決定には固有値 λ を導入し,

$$\lambda \phi_{\alpha\beta}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k', \alpha', \beta'} V_{\alpha\beta}^{(2)}(k - k') G_{\alpha\alpha'}(k') G_{\beta\beta'}(-k') \phi_{\alpha'\beta'}(k') \quad (2.90)$$

として $T_c \equiv T(\lambda = 1)$ で転移温度を決定した. 手法は power method を利用した.

上記の定式化では全て, 実空間における軌道 α, β に関する行列になっているが, 得られた超伝導ギャップ, Green 関数はユニタリー変換することで, バンド γ に対するギャップ

$$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \longrightarrow \longleftarrow \\ F_{\alpha\beta}(k) \end{array} = \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \xrightarrow{k} \alpha' \quad \beta' \xleftarrow{-k} \\ \text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k)$}} \end{array}$$

$$\text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k)$}} = \begin{array}{c} V_{\alpha\beta}^{(2)}(k-k') \\ \text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k)$}} \\ \xrightarrow{\quad} \beta \\ \text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k')$}} \\ \xrightarrow{\quad} \alpha \end{array}$$

Eliashberg e.q.

$$\text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k)$}} = \begin{array}{c} \alpha \quad \alpha' \\ \xrightarrow{k'} \quad \xrightarrow{k'} \\ \text{\textcircled{\scriptsize $\phi_{\alpha\beta}(k')$}} \\ \xleftarrow{-k'} \quad \xleftarrow{-k'} \\ \beta \quad \beta' \end{array} V_{\alpha\beta}^{(2)}(k-k')$$

図 2.15: 異常グリーン関数の Dyson 方程式と Eliashberg 方程式.

$\phi_\gamma(k)$, Green 関数 $G_\gamma(k)$ が得られる. またスピン, 電荷感受率, 既約感受率などを参照する場合は $\chi_{\alpha\beta}^{s,c}(q)$, $\chi_{\alpha\beta}^0(q)$ の最大固有値 χ_s, χ_c および χ_0 を見た.

2.5 拡張 Hubbard 模型における FLEX 近似

$\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Pr247) の研究ではオフサイト相互作用を考慮した単一バンドの Hubbard 模型 (拡張 Hubbard 模型) を用いた. 拡張 Hubbard 模型のハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (2.91)$$

であたえられる. 拡張 Hubbard 模型に関しては FLEX, RPA, 量子モンテカルロ法や繰り込み群など [22, 25, 26, 27, 28, 29] などさまざまな手法で研究が行われている. 本研究では以下に概要を示す Esirgen らによって定式化された拡張 Hubbard 模型上の FLEX [22, 25] を用いて, Pr247 の超伝導がスピンや電荷揺らぎを媒介とした超伝導である可能性を探った.

超伝導転移温度 T_c および超伝導ギャップ関数 $\phi(k)$ を求めるにあたっては, Dyson 方程式,

$$G^{-1}(k) = G_0^{-1}(k) - \Sigma(k) \quad (2.92)$$

をセルフコンシステントに解いて得られた Green 関数を用いて, 線形 Eliashberg 方程式

$$\lambda\phi(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} V^{(2)}(k-k') G(k') G(-k') \phi(k') \quad (2.93)$$

を解くという流れは変わらない.

前節と異なる点はオフサイトの電子間相互作用が入るために揺らぎのダイアグラムが変更されるところである. そこでハミルトニアンを (2.91) 式に限定せず, より一般的な二体の相互作用の項として場の演算子で記述する形からはじめる. このとき相互作用部分は 2 種類の散乱の寄与があることが次の等価の 2 つの形式で記述するとわかる. 一つ目は,

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') : \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_d} V^{dir}(\mathbf{R}_a \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c \mathbf{R}_d) : c_{\mathbf{R}_a\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{R}_b\sigma} c_{\mathbf{R}_d\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{R}_c\sigma'} : \end{aligned} \quad (2.94)$$

$$V^{dir}(\mathbf{R}_a \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c \mathbf{R}_d) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_d) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_c) \quad (2.95)$$

もう一方は,

$$\mathcal{V} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_d} V^{exc}(\mathbf{R}_a \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c \mathbf{R}_d) : c_{\mathbf{R}_a \sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}_b \sigma'} c_{\mathbf{R}_d \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{R}_c \sigma} : \quad (2.96)$$

$$V^{exc}(\mathbf{R}_a \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c \mathbf{R}_d) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_d) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_b) \quad (2.97)$$

ただし: ... : は正規積である. 空間の並進対称性があるので,

$$V^{dir}(\mathbf{R}_a \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c \mathbf{R}_d) = V^{dir}(\Delta \mathbf{R}; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \quad (2.98)$$

として3つの変位で表すことができる. また,

$$V^{dir}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c; \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b, \mathbf{R}_c - \mathbf{R}_d) = V^{exc}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b; \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c, \mathbf{R}_b - \mathbf{R}_d) \quad (2.99)$$

という関係がある. これらがダイアグラムを描く際に結節点として現れる (図 2.16).

タイトバインディング模型 (Hubbard 模型の運動エネルギー項のみを考慮する模型) は電子の波動関数が距離に関して指数関数的に減衰するような, 比較的局在した電子系を扱うため, $\phi^*(r - \mathbf{R}_a) \phi(r - \mathbf{R}_b)$ のような波動関数のオーバーラップは基本的に小さいので, 相互作用に関しては散乱前後で電子はサイトを変えないとする. すなわち (2.91) 式のハミルトニアンで許される散乱のみを考慮する事に相当する.

例えば正方格子でオンサイト電子間相互作用 U , オフサイト相互作用 V_x および V_y がある場合, 許される相互作用は $V^{dir}(0; 0, 0) = U$, $V^{exc}(0; 0, 0) = U$, $V^{dir}(\hat{x}; 0, 0) = V_x$, $V^{dir}(-\hat{x}; 0, 0) = V_x$, $V^{exc}(0; \hat{x}, \hat{x}) = V^{exc}(0; -\hat{x}, -\hat{x}) = V_x$, ($x \rightarrow y$) のみである.

$$V^{dir,exc}(\mathbf{Q}; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') = \sum_{\Delta \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \Delta \mathbf{R}} V^{dir,exc}(\Delta \mathbf{R}; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \quad (2.100)$$

を用いて $\Delta \mathbf{R}$ について Fourier 変換を行うと,

$$V^{dir}(\mathbf{Q}; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') = \begin{cases} U + 2[V_x \cos(Q_x) + V_y \cos(Q_y)] & \text{for } \Delta \mathbf{r} = \Delta \mathbf{r}' = 0 \\ 0 & \text{for } \Delta \mathbf{r} = \Delta \mathbf{r}' = \pm \hat{x}, \pm \hat{y} \end{cases} \quad (2.101)$$

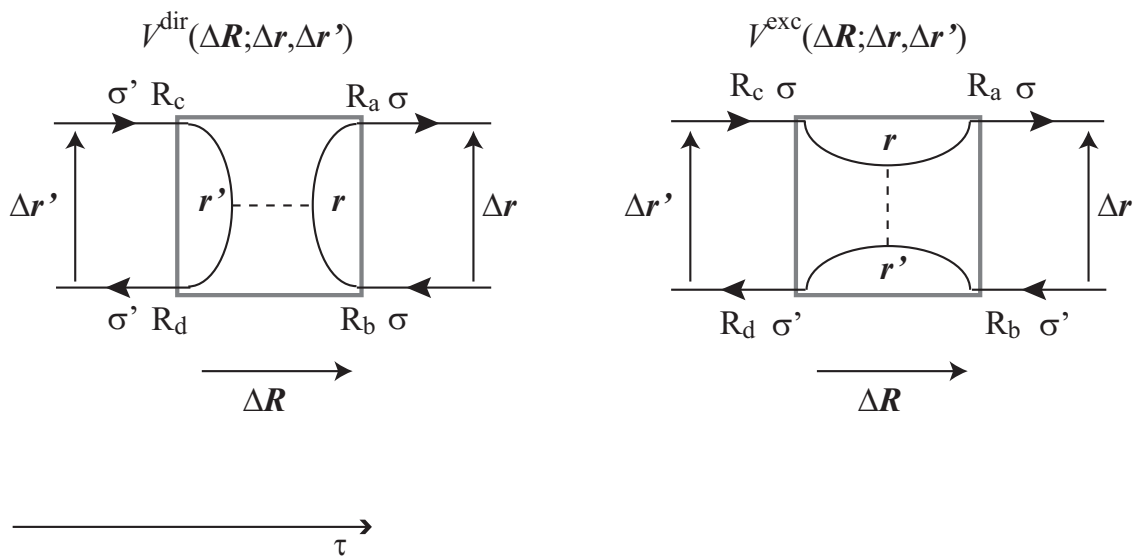


图 2.16: 相互作用行列 V^{dir} , V^{exc} .

$$V^{exc}(\mathbf{Q}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') = \begin{cases} U & \text{for } \Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = 0 \\ V_x & \text{for } \Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{x} \\ V_y & \text{for } \Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{y} \end{cases} \quad (2.102)$$

として $\Delta\mathbf{r}(\Delta\mathbf{r}') = 0, \pm\hat{x}, \pm\hat{y}$ を index とした行列で表わされる. ハミルトニアン (2.94), (2.96) 式の演算子も Fourier 変換すると,

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q}} V^{dir}(\mathbf{Q}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{r} + i\mathbf{k}'\cdot\Delta\mathbf{r}'} \\ &\quad \times : c_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) c_{\sigma}(\mathbf{k}) c_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{k}') c_{\sigma'}(\mathbf{k}' + \mathbf{Q}) : \end{aligned} \quad (2.103)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q}} V^{exc}(\mathbf{Q}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{r} + i\mathbf{k}'\cdot\Delta\mathbf{r}'} \\ &\quad \times : c_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) c_{\sigma'}(\mathbf{k}) c_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{k}') c_{\sigma}(\mathbf{k}' + \mathbf{Q}) : \end{aligned} \quad (2.104)$$

が得られる. 位相部分の和を取ることが可能だが, ここで残しておくことで後で $\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}'$ を index とした行列として統一的にダイアグラムを扱えるようになる.

Green 関数の摂動展開を行うと, 自己エネルギーの一次の項 $\Sigma^{(1)}$ は

$$\Sigma^{(1)}(k) = \frac{T}{N} \sum_{\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{r}} V_d(\mathbf{Q} = 0; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') \sum_{k'} e^{i\Delta\mathbf{k}'\cdot\Delta\mathbf{r}'} G(k') e^{i\varepsilon_n 0^+} \quad (2.105)$$

ただし,

$$V_d = 2V^{dir} - V^{exc} \quad (2.106)$$

である. ここでも Fermion の波数と松原周波数に対して $k \equiv (\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ という表記を用いた. これをダイアグラムで書くと図 2.17 の様になり結局, Hartree 項と Fock 項に相当するものである. 二次の項は,

$$\Sigma^{(2)}(k) = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{Q}, \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}'} G(k - \mathbf{Q}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{Q})\cdot(\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}')} \{V_d \bar{\chi} V^{dir}\}(\mathbf{Q}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') \quad (2.107)$$

となる. $V_d \bar{\chi} V_d$ とならないのは通常の FLEX で bubble 型一つのダイアグラムと ladder 型一つのダイアグラムによるダブルカウントを除いている事に相当する. また, 既約感受率を

$$\bar{\chi}(\mathbf{Q}; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') = -\frac{T}{N} \sum_{k'} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}')} G(k' + \mathbf{Q}) G(k'), \quad (2.108)$$

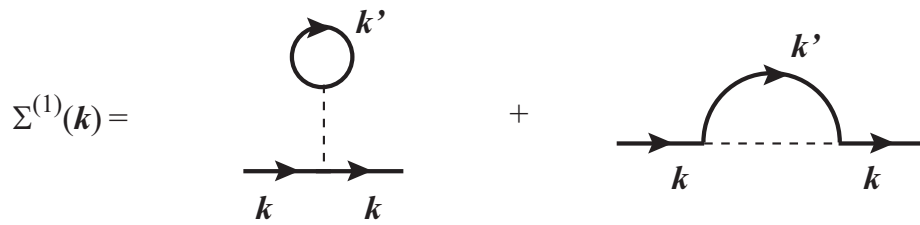
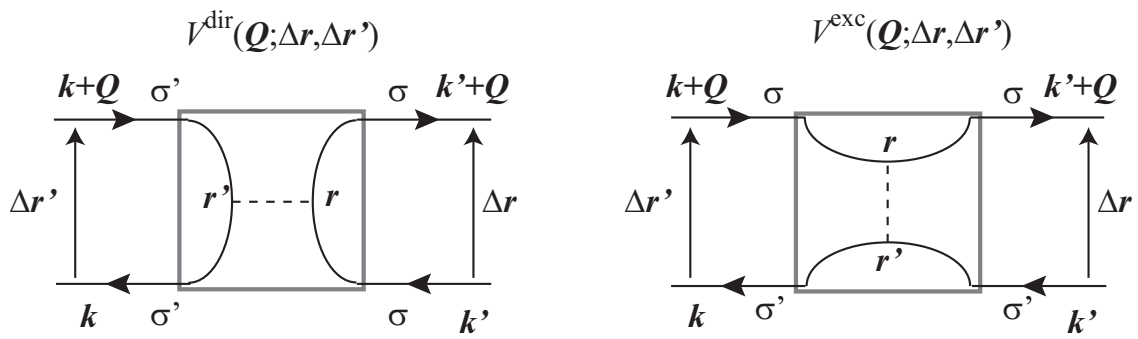


図 2.17: 波数空間での V^{dir} , V^{exc} と自己エネルギーの一次の項.

で定義している. また $Q \equiv (Q, i\omega_n)$ は boson の波数と松原周波数を表す. Hubbard 模型上 FLEX の時と異なり, 既約感受率に位相の factor が存在する.

他のダイアグラムは無視し, 三次以降は級数展開的に扱い,

$$\begin{aligned} \Sigma^{(3+)}(k) &= \frac{T}{N} \sum_{Q, \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{Q}) \cdot (\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}')} G(k - Q) \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} V_d (\bar{\chi}_c - \bar{\chi}) V_d + \frac{3}{2} V_m (\bar{\chi}_s - \bar{\chi}) V_m \right\} (Q; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.109)$$

ただし,

$$\bar{\chi}_{s,c}(Q; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') = \bar{\chi} [I + V_{m,d} \bar{\chi}]^{-1} (Q; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \quad (2.110)$$

$$V_m(Q) = -V^{exc}(Q) \quad (2.111)$$

はスピンと電荷の感受率である. 図 2.18 に二次以降の自己エネルギーのダイアグラムを示した. 以上より自己エネルギーは,

$$\Sigma(k) = \Sigma^{(1)}(k) + \Sigma^{(2)}(k) + \Sigma^{(3+)}(k) \quad (2.112)$$

となる. 計算した自己エネルギーを用いて Dyson 方程式をセルフコンシステントに解き Green 関数を得る.

スピン, 電荷揺らぎを媒介とした電子間の相互作用が (2.109) 式の形で与えられたので, ペアリング相互作用も基本的には同じ形で作ることができる. Esirgen らによると $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}') \rightarrow (\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ の電子対散乱を引き起こすペアリング相互作用は,

$$\begin{aligned} \Gamma_s(k, k') &= \sum_{\Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}'} \left[\frac{3}{2} V_m \bar{\chi}_s V_m - \frac{1}{2} V_d \bar{\chi}_c V_d \right] (k - k'; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \\ &\times e^{i(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r} + \mathbf{k}' \cdot \Delta \mathbf{r}')} \\ &+ \frac{1}{2} V_s(0; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}' - \mathbf{k}' \cdot \Delta \mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.113)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_t(k, k') &= \sum_{\Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}'} \left[-\frac{1}{2} V_m \bar{\chi}_s V_m - \frac{1}{2} V_d \bar{\chi}_c V_d \right] (k - k'; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') \\ &\times e^{i(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r} + \mathbf{k}' \cdot \Delta \mathbf{r}')} \\ &+ \frac{1}{2} V_t(0; \Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}' - \mathbf{k}' \cdot \Delta \mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.114)$$

で与えられ, 形式上は通常の Hubbard 模型における FLEX と何も変わらない. $V_{s,t}$ は摂動のゼロ次項で, singlet, triplet のペアリング相互作用で先ほどの正方格子の例ならば

$$V_s(0; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') = \begin{cases} 2U & (\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = 0) \\ V_x & (\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{x}) \\ V_x & (\Delta\mathbf{r} = -\Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{x}) \\ V_y & (\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{y}) \\ V_y & (\Delta\mathbf{r} = -\Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{y}) \end{cases} \quad (2.115)$$

$$V_t(0; \Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{r}') = \begin{cases} V_x & (\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{x}) \\ -V_x & (\Delta\mathbf{r} = -\Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{x}) \\ V_y & (\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{y}) \\ -V_y & (\Delta\mathbf{r} = -\Delta\mathbf{r}' = \pm\hat{y}) \end{cases} \quad (2.116)$$

となる.

FLEX においては, 超伝導が起こるような低温で十分な計算精度を得るには, 大きなシステムサイズとある程度の数の松原周波数をとる必要がある. 格子の形にもよるが, 経験的には $T \sim 0.005t$ 程度では, k -点の数は 64×64 点, 松原周波数の数は $n = -8192 \sim 8192$ の 16384 個程度必要である. 本手法ではそれに加え $\chi, \chi_{s,c}, V_m, V_d, V_s, V_t$ はすべて [(オフサイト相互作用するコーディネーションの数)+1]² に対応するサイズの行列になっている. すなわち正方格子の隣接サイト間の相互作用をいれただけで 5×5 の行列となる.

そのために計算量および必要となるメモリ容量が巨大化する. 特に 4 章で紹介する Pr247 の研究では, 超伝導ギャップのノードと Fermi 面の位置が接近したため波数空間での分解能が重要になった. このため特に隣接サイトの相互作用を導入した場合, 256×16 サイト, 16384 個の松原周波数を導入すると約 30GB 以上のメモリを同時に使用するため, これ以上の計算は使用した計算機 (東京大学物性研究所 system A, 使用可能メモリ 55GB) では不可能となった. そのため温度領域はある程度制限され, 絶対値が最大のホッピングパラメータを t として $T > 0.004t$ の領域で計算を行った. 一回の計算時間はノード内並列を有効にした 16CPU シングルノードで計算し約 8 時間程度である. なお本研究においても, スピン, 電荷感受率を参照するにあたってはそれぞれの行列の最大固有値を見ている.

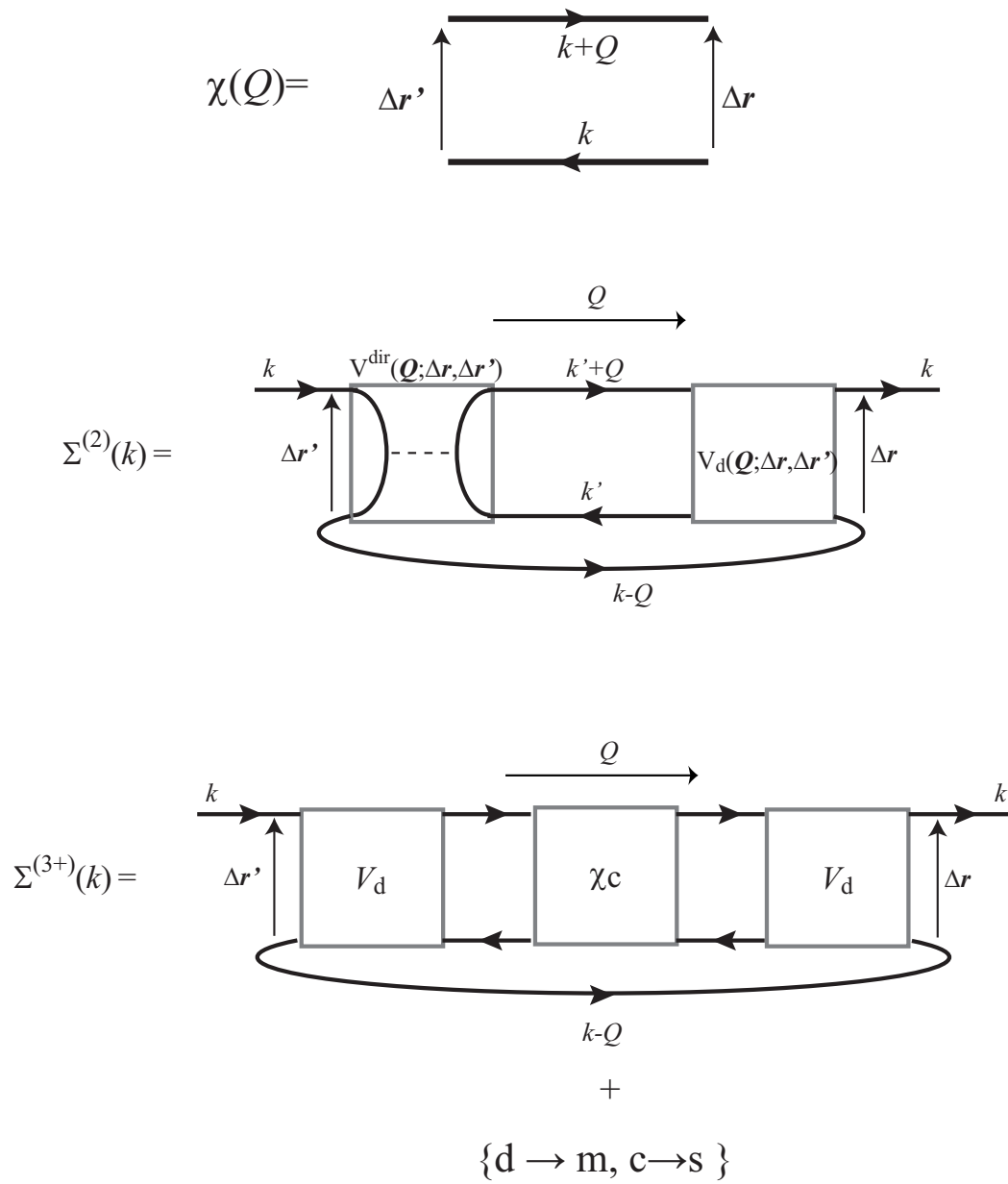


図 2.18: 既約感受率と自己エネルギーの高次項.

2.6 有限温度補助場量子 Monte Carlo 法 (AFQMC)

Pr247 は強い一次元性を持つ系であり, このような系に対し FLEX の様な Fermi 液体論的なアプローチを行って得られた結果の妥当性を検討する為に, 相補的な方法として有限サイズの系に対する, 有限温度補助場量子 Monte Carlo 法 (finite temperature Auxiliary Field Quantum Monte Carlo method ; AFQMC) を使用した [10, 30].

AFQMC では物理量の期待値の計算において相互作用の部分を, 虚時間とサイトで決まる Hubbard-Stratonovich 変数の配列によって生成される補助的な場の中の自由粒子の運動に焼き直し, その配列に付いて重要な寄与を及ぼすものだけ和を取る Monte Carlo 法を使用する. このため, 十分なサンプリングをすれば厳密な計算が可能になる. FLEX が揺らぎのダイアグラムだけを抜き出した近似であるために強い電子相関がある場合にその寄与を取り込めず, 例えば正方格子のハーフフィリングの絶縁体が記述できないのとは異なり, モデルの範囲で全ての電子相関を取り込めるが, 100 サイト程度のクラスター系での計算に限られてしまう. また, 電子正孔対称性のある系のハーフフィリングでは後に示す負符号が無いが, ハーフフィリングから離れたり, この対称性がない系では Hubbard-Stratonovich 変数の配列によっては Boltzmann 因子に相当する量が負になることがあるために期待値を取る上で干渉が起こり, この結果 0/0 の評価をすることが生じ, 負付号問題として知られる大きな誤差を生み出すという弱点もある.

化学ポテンシャルを μ として, Hubbard 模型のハミルトニアンは,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} \\ &= H_0 + H_1 \end{aligned} \quad (2.117)$$

である. 物理量の統計力学的平均値 $\langle O \rangle$ は,

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr} O \exp(-\beta \mathcal{H})}{\text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H})} \quad (2.118)$$

この計算を可能にするためには, 電子間相互作用部分を bilinear な形に変換する必要がある. Trotter 分割 (分割数 L) を行い

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = \text{Tr} (e^{-\Delta\tau \mathcal{H}})^L$$

$$= \text{Tr} \prod_l^L (e^{-\Delta\tau H_1} e^{-\Delta\tau H_0}) + O(\tau^2) \quad (2.119)$$

すなわち各 time-slice(虚時間) において $\Delta\tau H_1$ と $\Delta\tau H_0$ が τ^2 の誤差をのぞいて近似的に可換にする .

Hubbard-Stratonovich 変換は Stratonovich 変数とよばれる変数 s を導入し,

$$e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} \exp \left[\lambda s (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) - \frac{\Delta\tau U}{2} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) \right] \quad (2.120)$$

という変換を可能にし, 2 体問題を 1 体の問題に変換する. ただし,

$$\lambda = 2 \arctan \sqrt{\tanh\left(\frac{\Delta\tau U}{4}\right)} \quad (2.121)$$

これにより bilinear な形で分配関数が書けて,

$$\begin{aligned} Z = \text{Tr} \sum_{s_{il}} & \left[\prod_{l=1}^L \frac{1}{2^N} e^{-\Delta\tau H_{0l}} \exp \left\{ \sum_i [\lambda s_{il} + \Delta\tau(\mu - U/2)] n_{i\uparrow} \right\} \right] \\ & \times \left[\prod_{l=1}^L \frac{1}{2^N} e^{-\Delta\tau H_{0l}} \exp \left\{ \sum_i [-\lambda s_{il} + \Delta\tau(\mu - U/2)] n_{i\downarrow} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.122)$$

となるが代償として全てのサイトと time slice に対する補助場に付いての和を取る必要が生じる.

次のように演算子とその行列表示を定義する. 例えば, 隣接サイト間のみ電子の飛び移りがある場合は,

$$D_{l\sigma} = \exp \left[\sum_i c_{i\sigma}^\dagger \mathcal{V}^\sigma(l)_{ii} c_{i\sigma} \right] \exp \left[-\Delta\tau \sum_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger \mathcal{K}_{ij} c_{j\sigma} \right] \quad (2.123)$$

$$\mathcal{K}_{ij} = \begin{cases} -t & \text{for nearest neighbors} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.124)$$

$$\mathcal{V}^\sigma(l)_{ij} = \delta_{ij} [\sigma \lambda s_{il} + \Delta\tau(\mu - U/2)] \quad (2.125)$$

$$B_l^\sigma = e^{-\Delta\tau \mathcal{K}} e^{\mathcal{V}^\sigma(l)} = b_0 b^\sigma(l) \quad (2.126)$$

$$b_0 = e^{-\Delta\tau \mathcal{K}}, \quad b^\sigma(l) = e^{\mathcal{V}^\sigma(l)} \quad (2.127)$$

と定義する. (2.123) 式を用いて分配関数は,

$$Z = \text{Tr} \sum_{s_{il}} \prod_l^L D_{l\uparrow} D_{l\downarrow} \quad (2.128)$$

となる ($\frac{1}{2NL}$ は省略). すでに分配関数は bilinear な形になっているのでトレースを Fermi 粒子系の固有状態を用いて実行可能になる. ここで, 任意の行列 A, B に対し行列 $e^{-A}e^{-B}$ の固有値を e^{-l_ν} で定義すると,

$$e^{\sum_{ij} -c_i^\dagger A_{ij} c_j} e^{\sum_{ij} -c_i^\dagger B_{ij} c_j} = e^{-\sum_\nu c_b^\dagger l_\nu c_\nu} \quad (2.129)$$

となることを示す事ができ, 3つ以上の行列の積についてもこの関係は成立する [10]. (2.129) 式を使うと,

$$\begin{aligned} \text{Tr} e^{\sum_{ij} -c_i^\dagger A_{ij} c_j} e^{\sum_{ij} -c_i^\dagger B_{ij} c_j} &= \text{Tr} e^{-\sum_\nu c_b^\dagger l_\nu c_\nu} \\ &= \sum_{\{n_{\nu'}\}} \langle \{n_{\nu'}\} | \prod_\nu e^{-c_b^\dagger l_\nu c_\nu} | \{n_{\nu'}\} \rangle \\ &= \prod_\nu (1 + e^{-l_\nu}) \\ &= \det(I + e^{-A}e^{-B}) \end{aligned} \quad (2.130)$$

が示される. 恒等式 (2.130) 式を用いれば, (2.128) 式は (2.126) 式を使って,

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_{il}} \prod_\sigma \det[I + B_L^\sigma B_{L-1}^\sigma \cdots B_1^\sigma] \\ &= \sum_{s_{il}} \det M_\uparrow \det M_\downarrow \end{aligned} \quad (2.131)$$

と行列式の積で表す事ができる.

Stratonovich 変数 s_{il} の配列 (configurations) $\{s_{il}\}$ が作る補助場 (Auxiliary Field) について和を取る必要がある. この式から $\det M_\uparrow \det M_\downarrow$ は Boltzmann weight に対応することが分かるので, 任意の物理量の統計平均 $\langle\langle O \rangle\rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle\langle O \rangle\rangle &= \frac{\sum_{s_{il}} \text{Tr} O \prod_l D_{l\uparrow} D_{l\downarrow}}{Z} \\ &= \frac{\sum_{s_{il}} \text{Tr} \langle O \rangle \det M_\uparrow \det M_\downarrow}{Z} \end{aligned} \quad (2.132)$$

で得られる. ここで $\langle O \rangle$ はある s_{il} に対する O の期待値で

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr} O \prod_l D_{l\uparrow} D_{l\downarrow}}{\det M_{\uparrow} \det M_{\downarrow}} \quad (2.133)$$

特に同時刻のグリーン関数については, (2.129) 式および (2.130) 式を用い, さらに $c_i = \sum_{\mu} \langle i|\mu \rangle c_{\mu}$, $c_i^{\dagger} = \sum_{\mu} \langle \mu|i \rangle c_{\mu}^{\dagger}$ と変換することで,

$$\langle c_{i\sigma}(l) c_{j\sigma}^{\dagger}(l) \rangle = \left[\frac{I}{I + A^{\sigma}(l)} \right]_{ij} \quad (2.134)$$

$$\begin{aligned} \langle c_{i\sigma}^{\dagger}(l) c_{j\sigma}(l) \rangle &= \delta_{ij} - \langle c_{j\sigma}(l) c_{i\sigma}^{\dagger}(l) \rangle \\ &= \left[A^{\sigma}(l) \frac{I}{I + A^{\sigma}(l)} \right]_{ji} \end{aligned} \quad (2.135)$$

が得られる. ただし,

$$A^{\sigma}(l) = B_l^{\sigma} B_{l-1}^{\sigma} \cdots B_1^{\sigma} B_L^{\sigma} \cdots B_{l+1}^{\sigma} \quad (2.136)$$

である. 従って, 次の時刻のグリーン関数は,

$$G(l+1) = B_{l+1} G(l) B_{l+1}^{-1} \quad (2.137)$$

で計算ができる. また, 時間依存するグリーン関数は $l_1 > l_2$ として,

$$\langle c_i(l_1) c_j^{\dagger}(l_2) \rangle = \left[B_{l_1} B_{l_1-1} \cdots B_{l_2+1} \frac{I}{I + A(l_2)} \right]_{ij} \quad (2.138)$$

$$\langle c_i^{\dagger}(l_1) c_j(l_2) \rangle = \left[\frac{I}{I + A(l_2)} B_{l_2} B_{l_2-1} \cdots B_1 B_L \cdots B_{l_1+1} \right]_{ji} \quad (2.139)$$

であたえられる. (2.131) 式は自由 Fermi 粒子系で経路積分で計算した密度行列のトレースを取ったものと同じ形である. また, 行列 $B(l)$ はプロパゲーターの役割を果たしている.

二体の物理量に関しても, 同じ configuration の下では Wick の定理 (Bloch - De Dominicis の定理) を用いて計算が可能であるから, Stratonovich 変数に関する和が取れば, 任意の物理量に対しての統計平均を取ることができるが膨大な計算量になる. そこで全ての configuration に渡って和を取る代わりに, ある配列 $\{s_{il}\}$ から別の配列 $\{s_{il}\}'$ へ移り変わる確率を計算し, 重要な配列のみ採用する. ある配列 $\{s_{il}\}$ から, $s_{il} \rightarrow -s_{il}$ のように1つだけ変数が反転した別の配列 $\{s_{il}\}'$ に移り変わるときの重みの比は,

$$R = \frac{\det M'_{\uparrow} \det M'_{\downarrow}}{\det M_{\uparrow} \det M_{\downarrow}} \quad (2.140)$$

で計算できるので, 配列 $\{s_{il}\}$ に対する確率 (Boltzmann 因子) を

$$\det M_{\uparrow} \det M_{\downarrow} = P(\{s_{il}\}) \text{sign} P(\{s_{il}\}) \quad (2.141)$$

$$P(\{s_{il}\}) = |\det M_{\uparrow} \det M_{\downarrow}| \quad (2.142)$$

で定義すれば, 詳細釣り合い条件を満たす遷移確率を Metropolis 法

$$p(\{s_{il}\} \rightarrow \{s_{il}'\}) = \min \left\{ 1, \frac{P(\{s_{il}'\})}{P(\{s_{il}\})} \right\} \quad (2.143)$$

$$= \min \{1, R\} \quad (2.144)$$

あるいは熱浴法などを用いて計算し, アクセプトする configuration を決定することができる. 選んだされた N_s 個のサンプルに付いて和をとればいいので, (2.132) 式は

$$\frac{\sum_i^{N_s} \text{sign}\{P(\{s_{il}\})\} \langle O \rangle}{\sum_i^{N_s} \text{sign}\{P(\{s_{il}\})\}} \quad (2.145)$$

という計算をすればいいことになる. $\det M_{\uparrow} \det M_{\downarrow}$ は負の値もとりにうるため, 仮に $\text{sign} P$ が正, 負同程度になってくると, (2.145) 式は $0/0$ の評価を行うことになり誤差が増大する. これが負符号問題である.

Stratonovich 変数 s_{il} の反転を引き起こす行列 $\Delta(i, l)$ を用いると, $s_{il} \rightarrow -s_{il}$ に対して,

$$A(l) \rightarrow A^{\sigma}(l)' = [I + \Delta^{\sigma}(i, l)] A^{\sigma}(l) \quad (2.146)$$

$$\Delta^{\sigma}(i, l)_{jk} = \delta_{ji} \delta_{ki} (e^{-2\lambda s_{il}} - 1) \quad (2.147)$$

とかけるので, (2.140) 式は

$$R = 1 + [1 - G^{\sigma}(l)_{ii}] \Delta^{\sigma}(i, l)_{ii} \quad (2.148)$$

このとき, Green 関数は,

$$\begin{aligned} G(l)' &= G(l) - G(l) \Delta(i, l) A(l) G(l)' \\ &= G(l) - \frac{G(l) \Delta(i, l) [I - G(l)]}{1 + [1 - G(l)_{ii}] \Delta(i, l)_{ii}} \end{aligned} \quad (2.149)$$

で更新される.

配列の変化 $\{s_{il}\} \rightarrow \{s_{il}'\}$ に対する遷移確率を (2.144) 式と (2.148) 式によって計算し、アクセプトされたら、その配列に対して (2.134)~(2.139) 式、あるいは (2.149) 式を用いてグリーン関数を計算し、物理量の期待値を (2.145) 式に従って計算する。(2.149) 式の方が、計算は楽であるが前のグリーン関数の誤差が伝搬するため、適当な割合で (2.134), (2.135) 式による計算をすることで精度を保つようにする。実際は $\exp(-\beta\mathcal{H})$ は \mathcal{H} のバンド幅に応じて幅広い値をとるため、特に β が大きい (すなわち低温の) 時は (2.135) 式をそのまま計算すると、大きな値に、小さな値がマスクされてしまうという現象が生じ、計算精度に支障が出る。これを避けるため行列積 $B_L B_{L-1} \cdots B_1$ を特異点分解し、あるカットオフが働くように計算する E. Y. Loh らにより示された方法を用いた [31].

また Trotter 分解は (2.119) 式では $O(\Delta\tau^2)$ の精度である。しかし実際は、

$$Z = \text{Tr} e^{-\Delta\tau H_0/2} e^{-\Delta\tau H_1} e^{-\Delta\tau H_0/2} + O(\Delta\tau^3) \quad (2.150)$$

を用いて計算を行った。このため、(2.126) 式は

$$B_l^\sigma = e^{-\Delta\tau\mathcal{K}/2} e^{\mathcal{V}(l)} e^{-\Delta\tau\mathcal{K}/2} \quad (2.151)$$

$$= b_0' b^\sigma(l) b_0' \quad (2.152)$$

となる。アップデートに必要な (2.146), (2.148), (2.149) 式を用いる際は、

$$G(l) = b_0'^{-1} G^m(l) b_0' \quad (2.153)$$

として、(2.126) 式の形に戻した。ここで G^m は (2.152) 式で計算した Green 関数である。

第3章 有機導体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の超伝導圧力相図の2バンド Hubbard 模型による研究

3.1 概要

本研究は高圧低温下で超伝導転移が発見された表題の物質について、FLEX 近似を用いてスピン揺らぎを媒介とした超伝導の可能性を探ったものである。モデルは第一原理バンド計算に基づいて決定されたホッピングパラメーターを持つ 2 バンド $3/4$ フィリングの Hubbard 模型に、2.4 節で紹介した 2 バンド版の FLEX 近似を適用し、超伝導転移温度 T_c と超伝導ギャップ対称性を計算した。超伝導相は実験に比べて高圧力領域で得られたが、転移温度は定量的に実験に近いものが得られた。また既に行われていた、単一バンド近似での Hubbard 模型上の FLEX による研究の結果との整合性から、本物質において単一バンド近似が有用であることを確認し、適度なダイマー性に加え、Fermi 面の比較的よいネスティング、Fermi 面近傍の高い状態密度といった本物質のバンドの特殊性が単一バンド近似の有用性と関連していることを議論し、さらに本物質の高い超伝導転移温度との関連について考察した [32]。

3.2 背景と研究動機

これまで、数十年に渡り非常に多くの有機伝導物質、とりわけ電荷移動型錯体と呼ばれる一連の物質が理論的実験的に研究されてきている。

後で具体例を見ながら説明するが、一般的な電荷移動型錯体の特徴をあげると、

- 分子内の結合のエネルギースケールは分子間の結合のエネルギースケールに比べ非常に大きいので低励起状態を議論する上では分子内の詳細な部分に立ち入る必要はない。
- 分子間の結合は π 結合であるため異方性, 低次元性をもちやすい。
- 分子間の結合力が弱く, 圧力により格子定数や構造, バンド幅などのコントロールができる。
- 分子間の電子の飛び移りが弱く, 相対的に分子内の電子間斥力は大きい強相関電子系である。
- 錯体を構成するアニオンの種類を変えることにより, 有機分子の分子間の飛び移りなどを簡単にコントロール出来, 電子構造に多彩な異方性, 低次元性をもたらすことができる。

などがあげられる [33, 34, 35, 36]. 人為的操作を行いやすい強相関電子系であるという特徴のため, 最近は無機物の強相関電子系と同様に研究が進み, また無機物の強相関系と同様に超伝導, スピン, 電荷秩序, Mott 絶縁体など豊富な現象が観測されている. 特に非従来型超伝導の研究はこの分野でも非常に魅力的な研究対象になっている. ここではまず研究の対象となる β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ に関する物質の説明と実験的事実を紹介し, その後に有機物質で扱われるモデルとこれまでなされてきた理論的研究の流れを説明し, 研究動機を述べる.

3.2.1 β' -(BEDT-TTF)₂ の実験と構造的特徴

本研究の研究対象である β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の結晶構造を図 3.1 に示す. 本物質は一価のアニオン (陰イオン) である無機物質 ICl₂ 分子と図 3.1(a) に示した有機分子のカチオン (陽イオン) BEDT-TTF 分子 ((bis)ethylenedithio-tetrathiafulvalene ; BEDT-TTF あるいは ET と略す) から構成される積層構造を有している. 一つのアニオンと二つのカチオンの間で電荷のやりとりが行われる 2:1 型電荷移動型錯体と呼ばれる仲間の一つである.

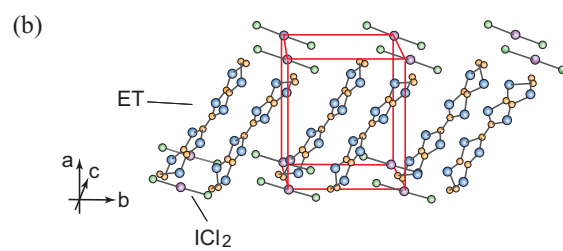
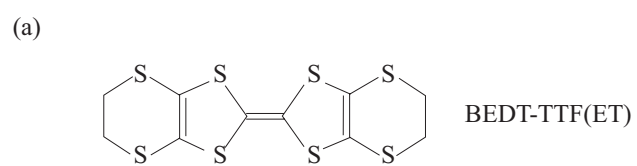


図 3.1: BEDT-TTF 分子 (a) と β' -(ET)₂ICl₂(b).

この物質は常圧では22K以下では反強磁性絶縁体, それ以上の温度で絶縁体であることが知られている. 類似した構造である β 型構造を持つ物質 β -(BEDT-TTF)₂X(X=I₃, IBr₂, AuI₂)は常圧に金属, 超伝導になる(それぞれ $T_c = 1.5, 2.7, 3.8\text{K}$)がそれとは対照的である(これら β 型の物質との違いの原因は後述). また常圧での磁気構造は中性子回折実験より $(\pi, \pm\pi, 0)$ で強い磁気反射が観測されている.

近年になって, この物質の超高压下での電気伝導が測定された結果, 高压領域において金属絶縁体転移および超伝導が発見された[37]. 図3.2に谷口らによって得られた温度-圧力相図を示す. 圧力 p が8.2GPaで金属絶縁体転移が起こり, 超伝導転移温度は最大で $T_c^{max} = 14.2\text{K}(@p = 8.2\text{GPa})$ である. これは今まで見つかった電荷移動型有機超伝導体の中では最高の T_c である. 常圧22Kに観測されているNéel温度 T_N は, 少なくとも3GPa程度までは存在していることがESRを用いた研究でわかってきている[38]. そのことから, 銅酸化物超伝導と同様に反強磁性相に隣接して超伝導相が存在することが予測される. 後述するが有機導体は銅酸化物に比べればエネルギースケールは小さいが電子間相互作用と電子の運動エネルギーが拮抗した強相関電子系であり, 銅酸化物高温超伝導体と同じような反強磁性的スピン揺らぎを媒介とした超伝導が発現機構の有力な候補にあげられている.

この相図を理解するには, (BEDT-TTF)₂X(Xはアニオン)の構造的な特徴を把握することが重要であるのでこれについて若干説明する. 錯体を作る際, アニオンXは二個のBEDT-TTF分子から平均0.5個の電子を受け取り, X分子の電子状態は完全に占有され電気伝導に寄与しなくなる. 一方BEDT-TTFは単体では電子が完全に占有されていたので, 錯体を作ることで電子をアニオンに引きわたした結果, ET分子のHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)に平均0.5個のホールが導入され3/4-フィリング系を形成する. またET分子の層内では, ET分子から分子面に対して垂直に伸びた π 軌道が重なり合い, 導入されたホールはこの軌道を通じて二次元的にひろがったET分子のHOMOの間を飛び移る. さらにそれぞれがアニオンの層で隔てられているので, 3/4-フィリングのバンドをもつ擬二次元電子系を形成する. このため多くのBEDT-TTF錯体がET分子層に起因する電気伝導性を示す. ET分子自体は非常に複雑な構造をしているが上述の分子間の結合と分子内の結合はエネルギースケールが全く異なり, いま問題にしている低励起状態を議論する上では, 分子内の事は全く意識する必要がない.

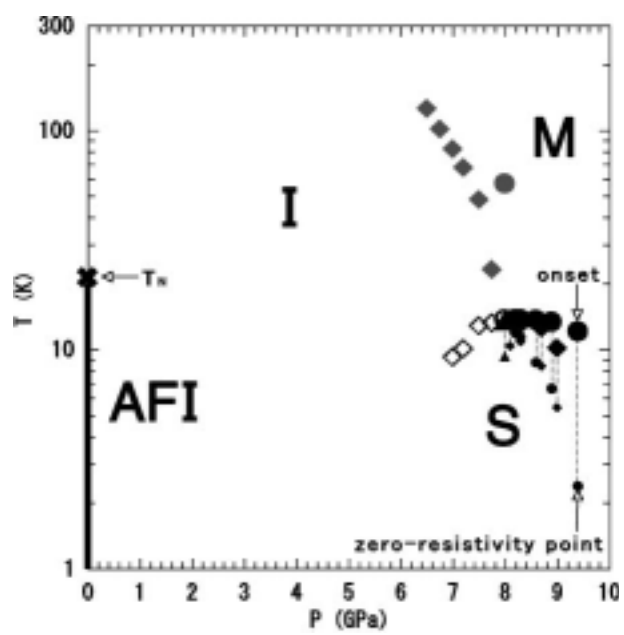


図 3.2: β' -(ET)₂ICl₂ の温度圧力相図 (文献 [37] より引用.)

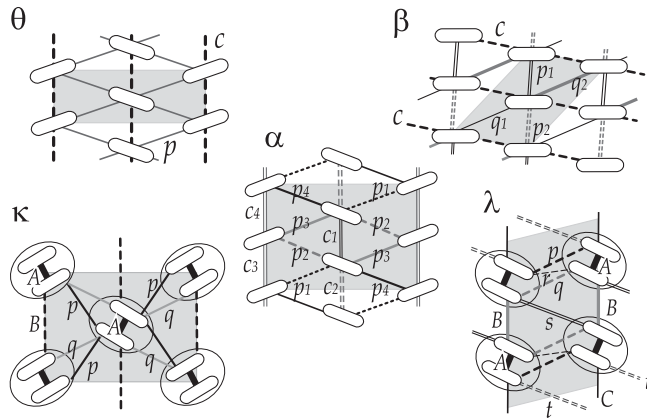


図 3.3: さまざまな ET 分子の配列 (polytype). 白抜き楕円が一つの ET 分子を表す. 文献 [35] より

アニオンの種類を変えると、アニオンのサイズに伴い ET 分子の配列の仕方が変わる。ET 分子間の結合は異方性の強い π 軌道によるため、ET 分子の配列の仕方が変わるとドラスティックに伝導方向に異方性が生じる。また単位胞に内包される ET 分子の数も変化するため、バンドの数も変化する。この様にアニオンの種類を変えるだけでも物性に豊富な変化をもたらす事ができる。このため、ET 分子を用いた錯体は膨大な種類が合成され盛んに研究されている。図 3.3 に ET 分子の配列の仕方 (polytype) を示した。それぞれ α , β , κ , θ , λ という名前が付けられていて、単位胞に属する ET 分子の数や分子間の結合の方向が異なっている。本研究の対象とする β' -(ET)₂ICl₂ は β 型の派生型に属する。

β 型は単位胞に 2 個の ET 分子を有しているので 2 バンドの 3/4 フィリング系になっている。図中の p_1 , p_2 で結ばれた方向で分子面が向かい合っていて、 p_1 と p_2 の電子の飛び移りやすさは同じ程度である。また計算されている Fermi 面は二次元的な閉じた Fermi 面で ET 分子層内で比較的等方的な伝導が許されていることが知られている [41]。これは先ほど述べた β 型の物質が常圧で超伝導になることを裏付けている。 β 型の構造と第一原理バンド計算で得られる β -(ET)₂I₃ の Fermi 面を図 3.4(a) に示した [43]。

一方、アニオンを ICl₂ にするとアニオンのサイズが他のアニオンよりも小さいことで β 型の構造を保持することが出来なくなり、 β' 型の構造を取る事になる。図 3.4(b) に β' 型の構造と第一原理バンド計算により得られる Fermi 面を示した [43]。この β' 構造は二量体

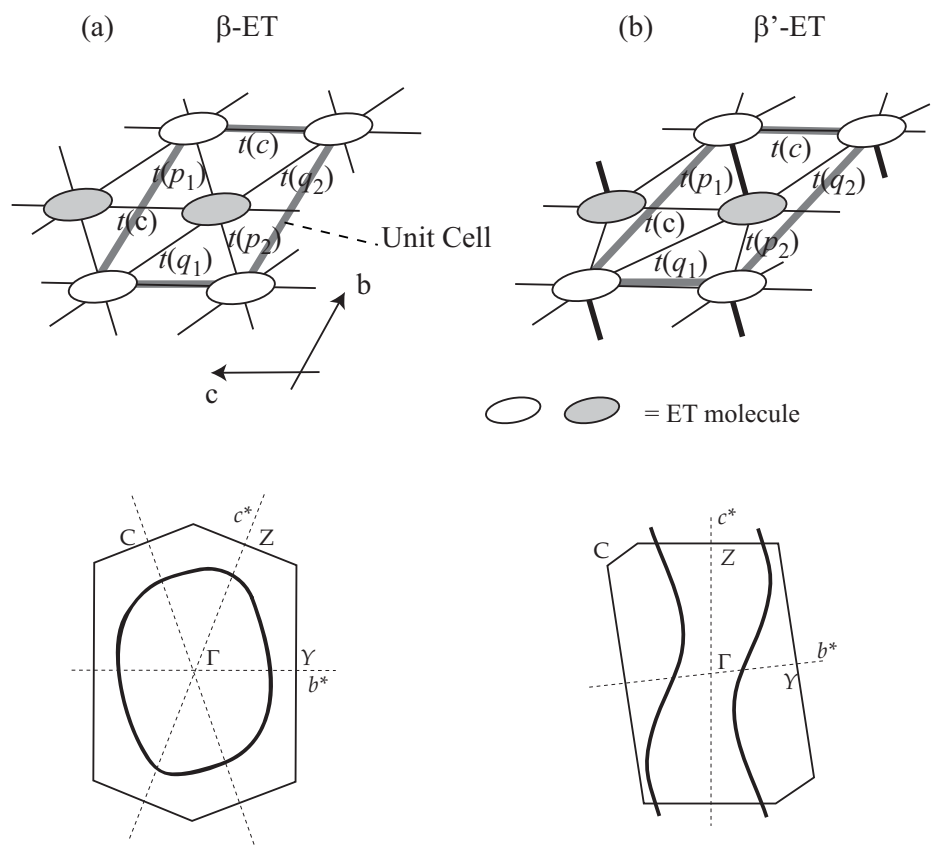


図 3.4: β 型および β' 型の ET 分子の並び方およびそれぞれの場合にバンド計算によって得られる Fermi 面. β' 型では π 軌道の重なりが p_1 方向と p_2 方向で大きく異なり Fermi 面に違いが生まれる. Fermi 面は β -(ET) $_2$ I $_3$ と β' -(ET) $_2$ ICl $_2$ の第一原理計算の結果. 文献 [43]

(ダイマー)の構造を持つ。その結果、ダイマー内の電子のホッピング $t(p_1)$ の絶対値が他よりも大きくなり、電子構造は異方的になっているのが Fermi 面から理解できる。ここで仮に極端にダイマー化が強い場合、ダイマーを一つの単位、すなわちサイトとしてみなす描像が有効である。このときダイマーには平均1つのホールが存在する事になる。ダイマー内の電子間斥力がある程度存在すれば、ホールはダイマー間を移動しないほうがエネルギー的には得であるから各ダイマーに局在し、系は絶縁体になる。本来は $3/4$ フィリングで金属的であるかのようにだが、電子相関の為に絶縁化してしまう。すなわち Mott 絶縁体である。特に、この分野ではダイマー Mott 絶縁体と呼ばれている。常圧において β' -(ET)₂ICl₂ が絶縁体になるのはまさしくこの状況が実現しているからであると考えられている。(図 3.4(b) に示した Fermi 面は第一原理バンド計算によって得られたものであり、このような計算では電子間相互作用の効果は平均場近似レベルでしか扱わず、Mott 絶縁体化に伴うギャップの形成は記述できないために得られたものである。)

実際、谷口らがこの物質に圧力をかけた動機は、分子間の結合が弱い有機分子では圧力によって構造が比較的容易に変えることができるので、圧力によってダイマー Mott 状態を破壊すれば金属状態が表れるのではないかという事であった。

3.2.2 ダイマー模型と理論的研究の流れ

次にダイマー系で比較的良好に使われるダイマー模型の概要を β' -(ET)₂ICl₂ を例にとつて説明し、ダイマー Mott 状態について、もう少し詳しく説明し、この模型を用いて β' -(ET)₂ICl₂ の超伝導の理論研究を行った例を含め、これまで行われてきた理論的研究を紹介する。

前節で紹介したように、 β' -(ET)₂ICl₂ は本来は単位胞に2個の ET 分子が存在し、強いホッピング $t(p_1)$ と弱いホッピング $t(p_2)$ を持つ模型として扱われるべきである(図 3.5(a) の下段)。このとき ET 分子を一つのサイトとして扱えるのは、分子内の結合のエネルギースケールが分子間に比べはるかに強く、分子の HOMO 軌道のみを考えれば良い事は前に述べた通りである。また分子内に二つの電子が存在するときには、電子間の斥力的相互作用 U が働く。有機分子自体は、銅酸化物の銅原子とは異なりサイズが大きいために電子間斥力の絶対値は銅酸化物に比べればはるかに小さいが、分子間同士の距離も離れているた

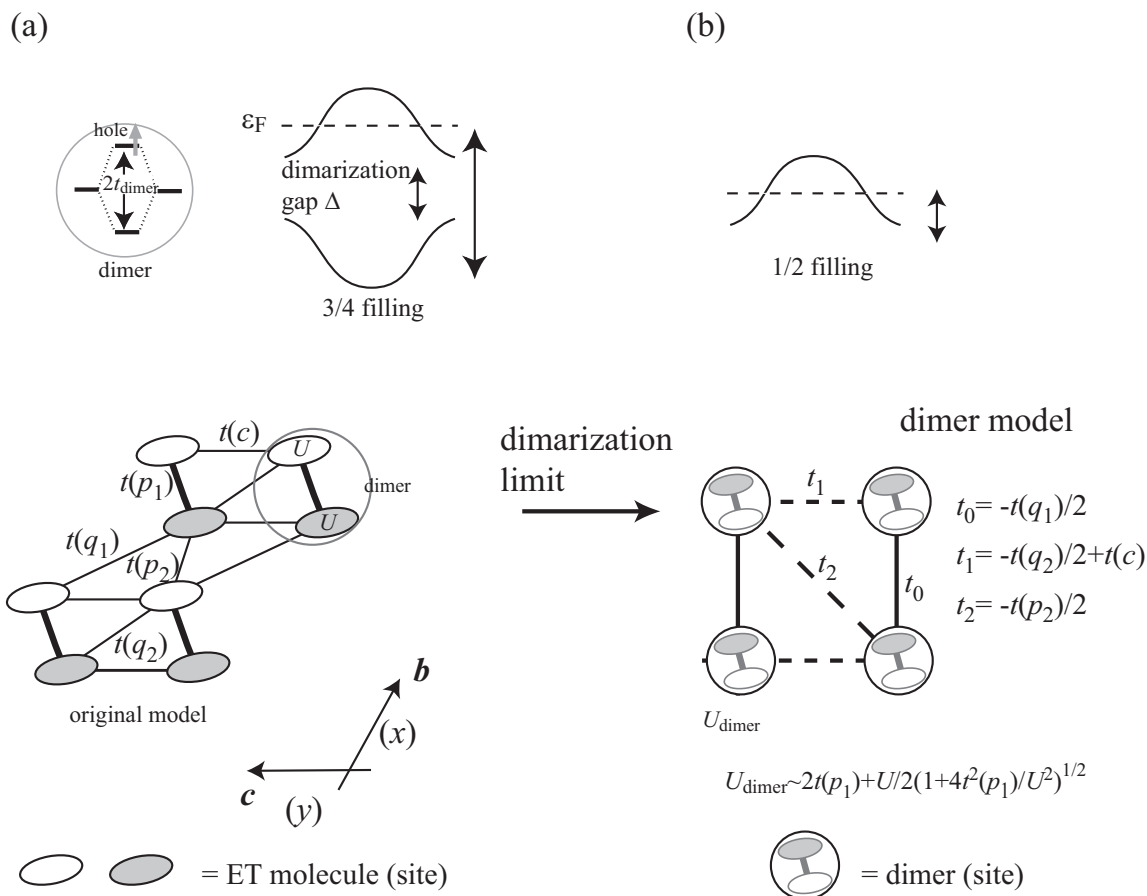


図 3.5: 2 バンドモデル, ダイマー近似モデルとそのエネルギーバンドの模式図.

めに飛び移りも同じように小さく, 相対的に見ればこの U は強相関効果を生み出す. このときダイマーを形成する分子のエネルギー準位の縮退が, ダイマー内の二つの分子間のホッピングのために解けるので 1 つのバンドの間にギャップ (ダイマーギャップ) が生じる (図 3.5(a) の上段).

ここで強いダイマー極限を仮定する. すると図 3.5(b) の下段のようにホッピング $t(p_1)$ が非常に大きいので, ダイマーを一つのサイトとしてみなすことができる. またダイマーギャップが非常に大きいのでエネルギーバンドの上側 (反結合バンド) だけを抜き出す近似を行うことにより, ダイマーを一つのサイトとした異方的三角格子模型にマッピングす

ることができる [35]. さらに2サイトで構成され, その間のホッピングを t_{dimer} としたハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -t(c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.1)$$

より得られるエネルギー固有値からダイマー内の斥力の大きさはおよそ $U_{dimer} = 2t_{dimer} + U/2(1 + 4t_{dimer}^2/U^2)^{1/2}$ と見積もられる. この近似によってエネルギーバンドは反結合バンドだけになり, 本来2バンド3/4フィリングの状況に合ったものが, 単一バンドの1/2フィリングの状況になる. 従って U_{dimer} によって, Mott 絶縁体が起こる可能性があることが理解できる. この模型をダイマー模型, あるいは提唱者の名前をとって木野-福山模型と呼び, β' -(ET)₂ICl₂ の他, 強いダイマー系として知られている κ -(ET)₂X などの研究において良く用いられている [39].

それでは理論的研究の流れを振り返ってみる. 最初の超伝導に関する研究は紺谷により行われた. この研究では常圧で超伝導が表れる β 型と常圧で絶縁体である β' 型の違いに着目し, 圧力の印加に伴い結晶構造が β 型から β' 型に変化しているという仮定を立てた. この考え方はこの分野では chemical pressure と呼び, アニオンによる構造の違いを相当する圧力に見立てて考える事が行われる.

そこで, β' -(ET)₂ICl₂ と β -(ET)₂I₃ 型の常圧下のホッピングパラメーターを線形に接続し圧力の関数としてのホッピングパラメーターを作った. このとき用いられたホッピングパラメーターは拡張 Huckel 法と呼ばれる分子軌道法を用いて見積もられたものを使用している. 得られたホッピングパラメーターを用いてダイマー模型を考え, 超伝導転移温度および超伝導ギャップの対称性を FLEX 近似を用いて調べた. その結果, 常圧で $(q_b, q_c) = (\pi, \pi)$ 方向の Fermi 面間の良いネスティングにより強いスピン感受率のピークが現れたものが, 圧力の上昇に伴い β 型の二次元的な Fermi 面に近付きネスティングが弱まり (図 3.4 の Fermi 面を参照), 実験に見られるような反強磁性状態に隣接して, シングレット超伝導相が現れた. 計算された転移温度は $T_c = 18\text{K}$ 程度である. 超伝導対称性は $d_{x^2-y^2}$ 波的ギャップが得られ, 反強磁性スピン揺らぎによる超伝導であることが示唆された [40, 41, 42].

次に木野, 宮崎により圧力効果を考慮した詳細な第一原理バンド計算が行われた. 図 3.6 に計算された圧力によるバンドと Fermi 面の変化を示す. 圧力により複雑な変化を示すことが分かったが, 常圧下では1次元的であった Fermi 面が 8GPa 程度の高圧力下では, バ

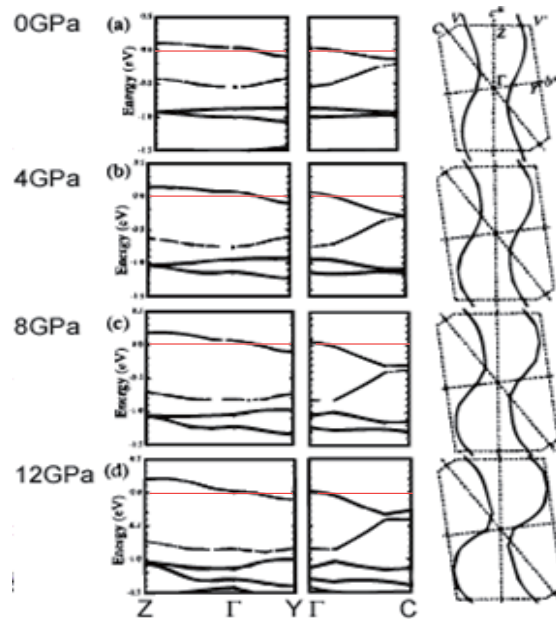


図 3.6: 第一原理バンド計算で得られた β' -(ET)₂ICl₂ の Fermi 面とバンドの圧力による変化. 文献 [43] より.

バンド幅が増大しダイマー化の弱まりで β 型的な Fermi 面に近付いていく傾向がみられる. しかし当初紺谷が予想した β -(ET)₂I₃ のような等方的で閉じた Fermi 面は, 超伝導の現れる 8GPa でも表れず, ネスティングは $(q_b, q_c) = (\pi, \pi)$ 方向よりもむしろ $(q_b, q_c) = (\pi, 0)$ 方向の方が良いことがわかった. また, この研究では, 第一原理計算の結果から, タイティング模型 (Hubbard 模型の運動エネルギー部分のみを考慮する模型) における分子間のホッピングパラメーターを決定している [43]. 表 3.1 にその値を掲載した (ただし 16GPa の値は高圧側で圧力に対してホッピングパラメーターが線形に振る舞うことから線形外挿して求めた値である). 圧力の増大に伴ってダイマー化を担うホッピング $t(p_1)$ と反対方向のホッピング $t(p_2)$ が増大している.

第一原理バンド計算によって高圧側の Fermi 面のネスティングが当初紺谷により予測されたものと違う事がわかり, また, 圧力も定量的に議論することが可能になったので, 木野, 宮崎, 紺谷により, 表 3.1 のホッピングパラメーターを用いて再度ダイマー模型上で FLEX 計算が行われた. ダイマー内の斥力は $U = 0.25 \sim 0.35\text{eV}$ の値に定めている. 今度

表 3.1: 第一原理計算より決定された β' -(ET)₂ICl₂ のホッピングパラメーターの圧力依存性. 16GPa 以降の値は直線外挿値. (文献 [43] より)

(単位 : eV)

P (GPa)	$t(p_1)$	$t(p_2)$	$t(q_1)$	$t(q_2)$	$t(c)$
0	-0.181	0.0330	-0.106	-0.0481	-0.0252
4	-0.268	0.0681	-0.155	-0.0947	-0.0291
8	-0.306	0.0961	-0.174	-0.120	-0.0399
12	-0.313	0.142	-0.195	-0.122	-0.0347
16	-0.320	0.188	-0.216	-0.124	-0.0295

も反強磁性相に隣接して超伝導相が現れた. 超伝導相は 14 ~ 18GPa 付近に現れ, 実験で超伝導が観測された領域に比べると 2 倍程度になったが, 転移温度は 20K のオーダーで実験結果をほぼ再現している. 高压側でも Fermi 面は β 型程は二次元性が強くはないために, $(k_b, k_c) = (\pi, 0)$ のネスティングによるスピン揺らぎが効いて d_{xy} 波的な対称性をもつギャップが得られた [44]. 図 3.7 に彼らが得た超伝導の圧力相図と Fermi 面, ギャップ関数を掲載した.

3.2.3 研究動機

以上, これまでなされてきた β' -(ET)₂ICl₂ に関する理論的研究の流れを見てきたが, 理論的にはかなり進展していて, ほぼ実験の結果を説明できているように見える. それにもかかわらず我々がこの研究に取り組んだのは以下の理由があるからである.

- 上記の FLEX を用いた研究ではすべてダイマー模型を使用している. ところが, 先の第一原理計算から見積もられたタイトバインディング模型のホッピングパラメーターは表 3.1 で示したように, 高压ではダイマーが弱まっていることを示している. 主にダイマー化を担う $t(p_1)$ は常圧では $t(p_2)$ に比べ絶対値が 5.5 倍あったものが, 超伝導転移温度が得られた 16GPa 付近では $t(p_2)$ が成長して 1.7 倍にまでなっている.

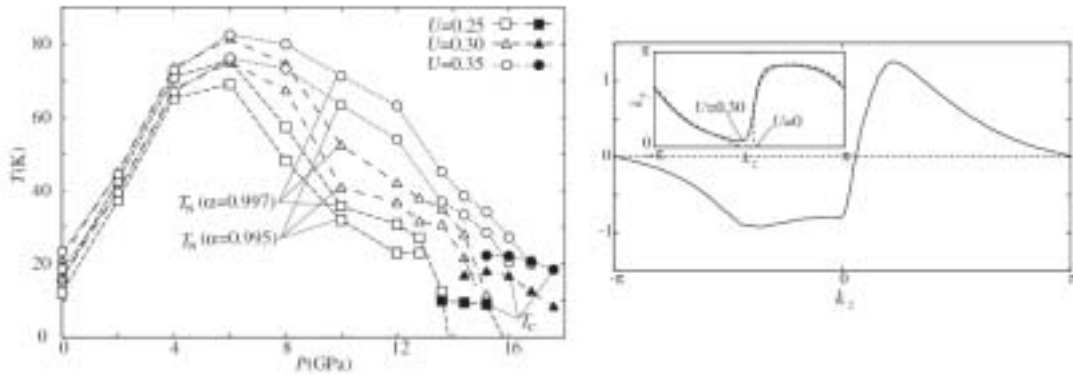


図 3.7: 現実的なホッピングパラメーターを用いたダイマー模型上で得られた超伝導の圧力相図 (左図) と Fermi 面上のギャップ関数 (右図). インセットは Fermi 面で k_z 軸は b 軸, k_y 軸は c 軸方向に対応. (文献 [44] より)

- ダイマー模型による研究ではダイマー内での電子間のクーロン斥力 U_{dimer} を固定して計算しているが, 本来はダイマー化の強さを担う $t(p_1)$ と分子内の電子間斥力 U によって決まるものである. したがって圧力依存性を議論する場合, ダイマー模型におけるオンサイト斥力は $U_{dimer}(t(p_1))$ となっていないなければならない.
- ダイマーを持つ系として良く知られている κ -(ET) $_2$ Cu(CNS) $_2$ の超伝導に関する研究において, ダイマーモデルを用いた研究とダイマー化の強い極限をとらない本来のモデルを用いた研究で結果が異なったという事例がある.
- この物質が電荷移動型有機導体の中で (現在のところ) 最も高い T_c を持つ起源を解明する.

3 番目の項目について説明する. κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ は, 図 3.3 に示したように本来単位胞に 4 個の ET 分子を内包しているが, このうち正面を向き合っている分子同士は強いダイマーを形成しているため, 単位胞に 2 個のダイマーが存在する. 4 つのバンドのうち, それぞれのダイマーの反結合軌道に起因する 2 本のバンドは Fermi 準位を横切っていて 2 種類の Fermi 面を形成し, 結合バンドに起因する二本のバンドが常圧時のダイマーギャップを挟んで下側に存在する [35, 45]. 実験では $T_c = 12.8\text{K}$ の超伝導が観測されている. 図

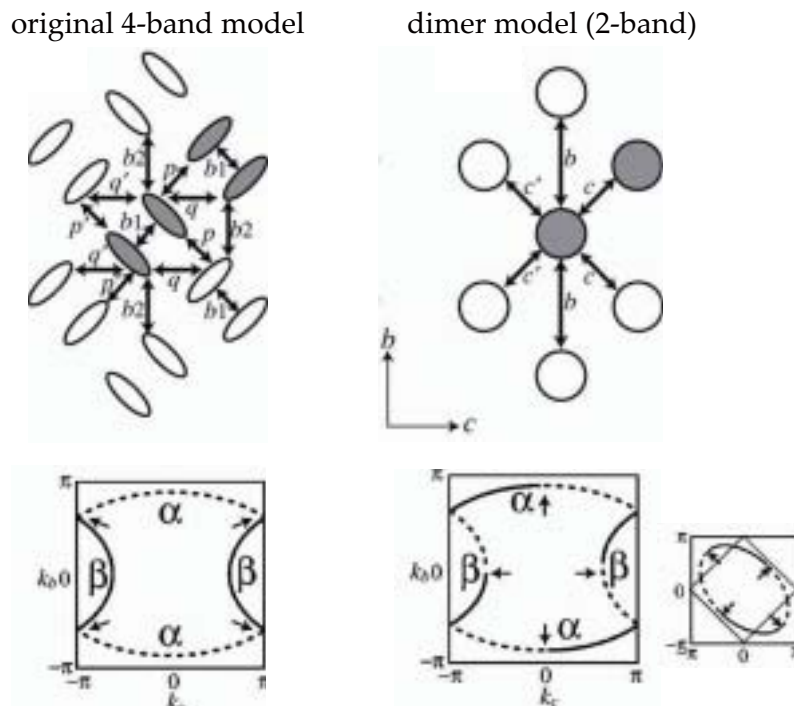


図 3.8: κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の超伝導の研究で用いられたモデル (上段) とそれに FLEX 近似を適用して得られた結果 (下段). 一つの単位胞内のサイト (4 バンド模型ならば分子, ダイマー模型ではダイマー) が網掛けで表されていて, 分子間の矢印はホッピングを表す. α , β は Fermi 準位を横切る 2 つのバンドの Fermi 面. Fermi 面上の超伝導ギャップの符号によって実線と点線で描かれている. 一番右側の図は unfold したブリルアンゾーンでダイマー模型の結果を描いたもの. (文献 [50] より)

3.8 に示したのはダイマー模型とダイマー極限を仮定しなかった模型で FLEX 近似を用いなかった場合に得られた超伝導ギャップの対称性を示したものであるが, 図のようにダイマー模型では d_{xy} 波動的なギャップで $T_c = 7 \sim 15\text{K}$ 程度の超伝導転移が得られたのに対し [46, 47, 48, 49], 4 バンド模型では超伝導ギャップのノードが 45° 回転した $d_{x^2-y^2}$ 波動的ギャップが得られたが, バンド幅の増大による電子相関の減少のため T_c は計算できない程度に低いという結果が得られている [50](この超伝導対称性の名前の由来は図に示した unfold したブリルアンゾーンで Fermi 面を見た場合の対称性から来ている). また, 比較的新しい実験では後者の超伝導対称性を支持している [51, 52].

このようにダイマー系と呼ばれる系においても、ダイマーモデルを使うか否かでドラステックに結果が変わることがあった。 β' -(ET) $_2$ ICl $_2$ は常圧ではしっかりとダイマーを形成しているが、圧力を印加し金属化した状況では、ダイマーモデルを使用することの妥当性は定かでなく、本来の模型で計算する意義は大きい。

以上の動機から、我々は文献 [43] によるホッピングパラメーターを用いて単位胞に 2 サイトを有する 2 バンド Hubbard 模型上 (図 3.5(b) の左側の模型) で FLEX 近似を行い、超伝導転移温度 T_c の圧力依存性および超伝導ギャップの対称性を調べた。

3.3 モデル

図 3.5(a) にあるように便宜上 x, y 軸をとると、モデルハミルトニアン¹の運動エネルギー部分は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{kin}} = \sum_{i,\sigma} & \left[t(c) \left(c_{(i_x, i_y+1), \sigma}^\dagger c_{(i_x, i_y), \sigma} + d_{(i_x, i_y+1), \sigma}^\dagger d_{(i_x, i_y), \sigma} \right) \right. \\ & + t(q_2) d_{(i_x, i_y), \sigma}^\dagger c_{(i_x, i_y), \sigma} + t(p_1) d_{(i_x, i_y+1), \sigma}^\dagger c_{(i_x, i_y), \sigma} \\ & + t(q_1) d_{(i_x-1, i_y+1), \sigma}^\dagger c_{(i_x, i_y), \sigma} + t(p_2) d_{(i_x-1, i_y), \sigma}^\dagger c_{(i_x, i_y), \sigma} \\ & \left. + \text{h.c.} \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。 $c_{i\sigma}, d_{i\sigma}$ は単位胞 i の中のそれぞれのサイトにおけるスピン σ の電子の消滅演算子である。 h.c. は Hermite 共役を表す。 相互作用の部分は、

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = U \sum_{i,\sigma} (n_{i,\sigma}^c n_{i,\sigma}^c + n_{i,\sigma}^d n_{i,\sigma}^d), \quad (3.3)$$

U は ET 分子内の電子間相互作用で、単位胞内の二つの ET 分子でホッピング以外の状況が変わらないので、共通の U を用いる。 また、単位胞内の 2 つのサイトで同じ状況にあるために、サイト上の平均電子数は等しく、電子間相互作用のうち Hatree-Fock 項からの寄与は 2 つのバンドに等しくシフトする効果をもたらすのみであるため、本研究では FLEX にこれらの項を導入していない。 $n_{i,\sigma}^c = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ などは数演算子である。 分子内斥力 U の値は具体的に実験等より決定するのは難しいが、おおよそバンド幅と同程度 $\sim 1\text{eV}$ のオーダーで

あると考えられ, この付近の値で計算を行った. このモデルではホッピングパラメーターを通してのみ圧力の効果が入ることになる. 文献 [43] で決定されたホッピングパラメーターは 12GPa までであり, それ以上高圧側では文献 [44] 同様, 直線による外挿を行って得たホッピングパラメーターを使用した.

本研究では酸化物超伝導体と同様に反強磁性絶縁体相に隣接した超伝導を扱うのでスピン感受率が重要になる. (2.82) 式のスピン感受率は $U\chi_0 \rightarrow 1$ で発散し磁気秩序が表れることを意味するが, 低次元の Hubbard 模型上の FLEX 計算では Mermin-Wagner の定理に従い $U\chi_0 < 1$ が満たされる [53]. しかし, これは厳密な二次元の模型を使用したために得られる結果であり現実の物質は擬二次元であると考えべきなので感受率が発散に近づく指標として, 既約感受率 (2.74) 式の最大固有値 $\chi(q)$ を用いて,

$$\{U\chi(q) > 0.995\} \wedge \{\lambda < 1\} \quad (3.4)$$

を満たすとき, 反強磁性 (金属) 相にあるとしてそれ以下の温度の計算をしていない. ここで λ は Eliashberg 方程式 (2.90) 式の固有値である. ダイマー模型による研究 [44] ではこの条件が満たされた温度を Néel 点として扱っている. FLEX でも三次元性があれば反強磁性的秩序による絶縁体 (すなわち副格子構造による Brillouin ゾーンの折り畳みに起因するバンド絶縁体) は記述できる. しかし磁氣的秩序ではなく単に電子間斥力のみで起因する Mott 絶縁体は記述できない. 実際の物質では反強磁性相は, 高温から存在する Mott 絶縁相の低温域で観測されており, 既に高温で FLEX は破綻しているはずである. したがって弱い三次元性を考慮して, 上記の条件を満たしたときを反強磁性転移かつ絶縁体転移とみなしても, これが実験的に観測されている T_N とすることには問題があると考えたため, 我々はこの議論は行わなかった.

実際の計算にあたっては k -点の数は 64×64 点, 松原周波数の数は $\varepsilon_n = (2n - 1)\pi T$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots, 8192$) の 16384 個とった. 計算精度を保証するため, 計算する温度領域は $T > 5\text{K}$ に限って計算を行った. 計算には東大物性研のスーパーコンピューター SR8800 および, SR11000 を使用した.

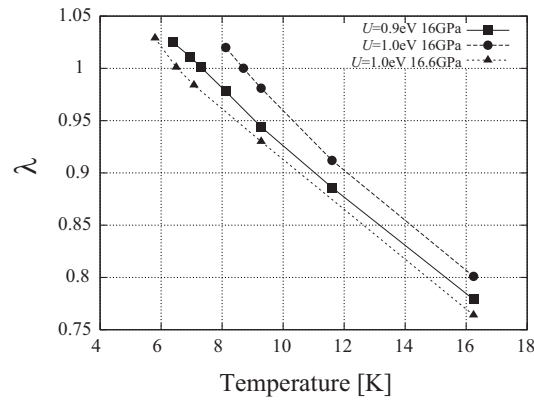


図 3.9: 得られた Eliashberg 方程式の固有値の温度依存性の例. $p = 16.0\text{GPa}$ および 16.6GPa .

3.4 結果

図 3.9 に示したのは 16GPa , 16.6GPa のときに超伝導転移温度 T_c が得られたときの Eliashberg 方程式の最大固有値の温度依存性である. 温度の低下と共に λ が増大し, ある温度で 1 に到達している. このときの温度が T_c である. 16GPa の時は U が減少すると T_c も減少し $U \leq 0.8\text{eV}$ では計算した温度内では λ は 1 に到達しない. 一方 $U \geq 1.1\text{eV}$ でも $\lambda = 1$ は得られるがそれより高い温度で $U\chi > 0.995$ となってしまう. また圧力を上げると同じ U でも T_c は減少している. このようにして求めた, U ごとの T_c の圧力依存性が図 3.10 である. 各 U において, T_c 曲線よりも低圧側は (3.4) 式の基準から反強磁性相になっていると判断した部分である. T_c の最大値は $U = 0.9\text{eV}$, $p = 15.5\text{GPa}$ および $U = 1.0\text{eV}$, $p = 16.0\text{GPa}$ における $T_c^{\text{max}} = 8.7\text{K}$ であった. 実験値に比べると若干低い値ではあるが, 理論研究としては十分な定量性であると考えて良いだろう.

各 U における圧力に対する超伝導相の変化をみると, 反強磁性に隣接して超伝導相が出現し, この時の転移温度がそれぞれの U において比較的高く, 圧力の増大とともに T_c が減少していく振舞が見られた. このような振舞は定性的に実験結果と整合していると言える. ただし, 超伝導が表れる圧力領域は $14\text{GPa} \sim 17\text{GPa}$ 付近で, これは実験に比べて 2 倍程度の圧力である.

またこの結果は, ダイマー模型アプローチにより超伝導転移が確認された圧力領域と,

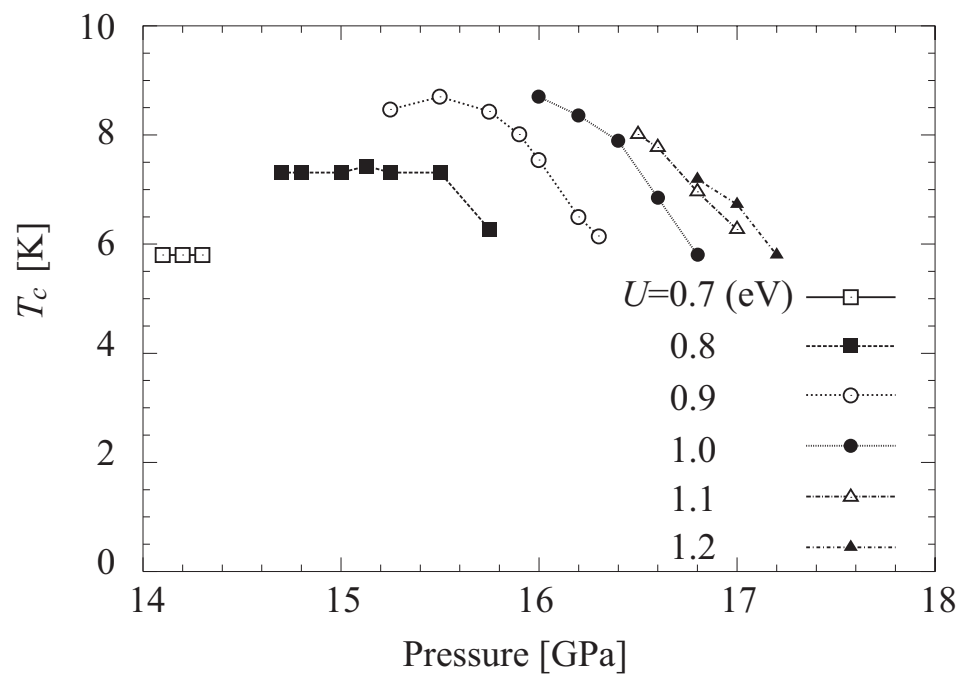


図 3.10: T_c の圧力依存性. T_c 曲線より低圧側は反強磁性と見なした領域.

ほぼ同じある。当初は2バンド化により臨界圧力に変化が起こることを期待したが(単純に考えると2バンド化による電子相関の弱まりがスピン感受率の低下を招くことから臨界圧力が低下する可能性を考えたのだが), 残念ながらそのような事は確認できなかった。ただし, 圧力に対する T_c の減衰はダイマー模型のそれよりも急激であり, 実験結果に近くなっている。これはダイマー模型の研究で U_{dimer} を圧力の関数としなかった事による。

図 3.11 には, 本研究の中では最大の転移温度が得られた $U = 0.9\text{eV}$ の場合について, Fermi 面上に形成された超伝導ギャップ $\phi(k)$ のノード ($\phi(k) = 0$ となっている波数) および, その前後でのギャップの符号と Green 関数の絶対値 $|G(k)|$ の等高線プロットの圧力による変化を示した。Green 関数は Dyson 方程式より, $G(k) = [i\varepsilon_n - \xi(k) - \Sigma(k)]^{-1}$ であたえられるから, この値の発散する波数は電子相関が自己エネルギー Σ を通して繰り込まれたバンド $\xi(k) + \Sigma(k)$ がゼロになる波数, すなわち繰り込まれたバンドの Fermi 面を見ていることに相当する。したがってこの等高線が集まって分厚くなっている所は Fermi 面付近での状態密度が高いことを表す。以後このプロットを, 単に Fermi 面と呼ぶ。Fermi 面を見ると, 15.25GPa では k_c 方向に伸びた Fermi 面 (b 軸方向に 1 次元的) だったものが, 16.0GPa 付近でトポロジーが変化し, $\mathbf{k} = (0, \pi)$ を中心にして二次元的な閉じた Fermi 面になっており, 圧力による次元性の変化が見られる。

超伝導ギャップについては, 時計回りに Fermi 面上のギャップの符号が $- + - +$ と変化し, ノードが Fermi 面を横切るときに x 軸および y 軸に沿って入っている。この状況が水素原子の d_{xy} 軌道と似ているので, Fermi 面上のみに注目した場合に xy 波のギャップと呼ばれるものである。この結果も単一バンド模型において報告されている結果と同じであった。

3.5 考察

3.5.1 U を固定したときの議論

d_{xy} 波のギャップ発現の起源と圧力の増加による T_c の減少について議論する。図 3.11 中の矢印は Fermi 面のネスティングベクトル Q で, 図 3.12 に示したスピン感受率の等高線プロットから決定された。 χ_s のピークでの波数は $Q = (\pi, \pi/4)$ で, このためペアリング相互作用 $V^{(2)}(Q = (\pi, \pi/4))$ が斥力的で大きな値をとる。このネスティングベクトル Q

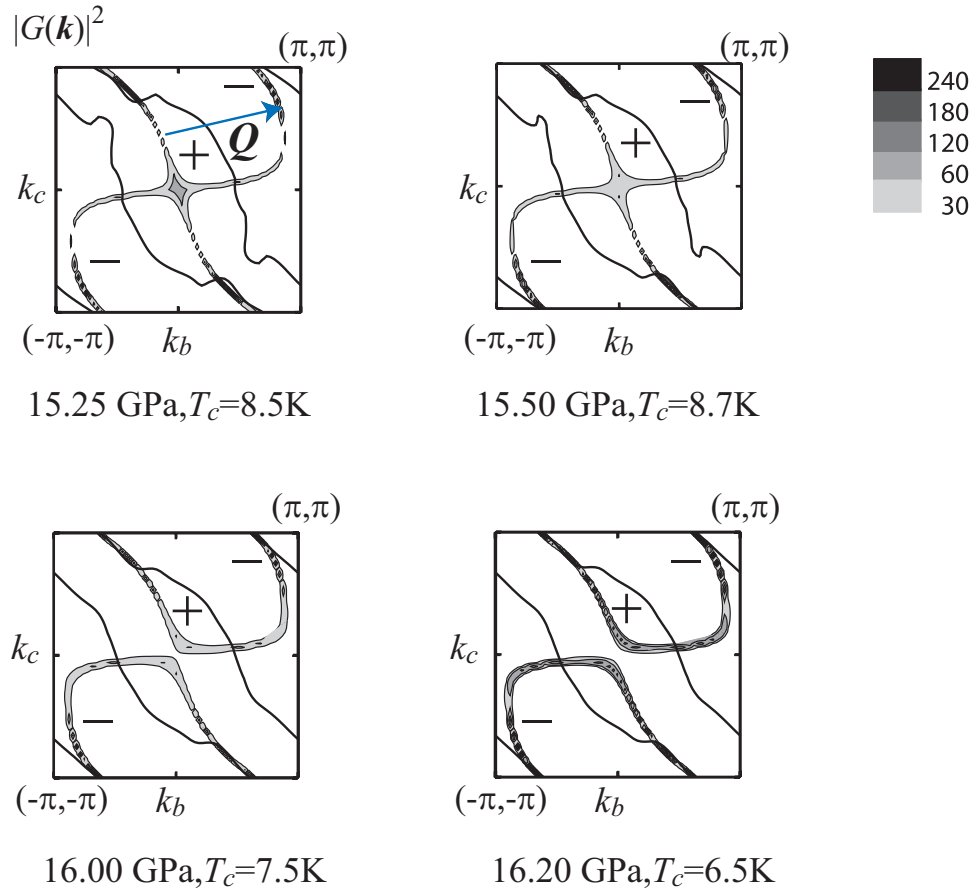


図 3.11: $|G(\mathbf{k})|^2$ の等高線プロットと超伝導ギャップ関数 $\phi(k)$. $U = 0.9\text{eV}$ でいくつかの圧力での結果. 図中の符号は超伝導ギャップ関数の符号を表す. Q は図 3.12 によって決められたネスティングベクトル

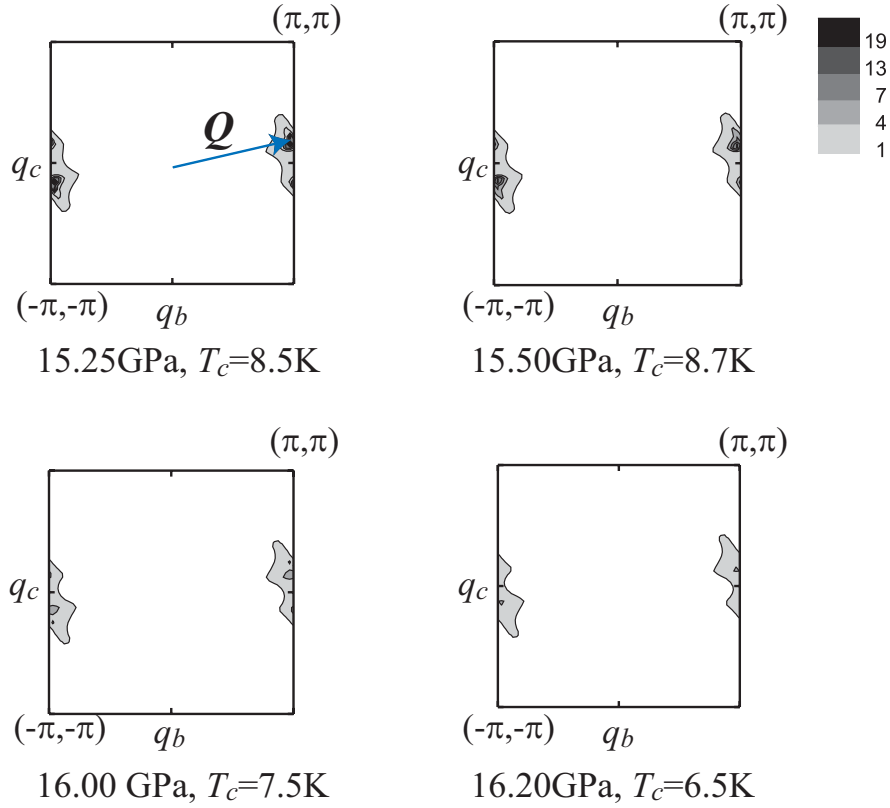


図 3.12: スピン感受率の最大固有値 $\chi_s(q)$ の等高線プロット. $U = 0.9\text{eV}$, p の値は図 3.11 に示したものと同一.

の両端の Fermi 面上で, $\phi(k)\phi(k+Q) < 0$ となっており (2.66) 式を満たしている. これが d_{xy} 波動的ギャップの起源である. 圧力によるネスティングベクトルの位置の変化はほとんど見られず, 超伝導ギャップの対称性は変化しないが, スピン感受率のピーク値は圧力の増加とともに徐々に小さくなっている. これは主に, 圧力の増加により次元性が増した結果, Fermi 面のネスティングが弱くなっていくことによる. 結果としてペアリング相互作用 $V^{(2)}$ が減少し, 圧力増加によって T_c が減少する.

圧力が増大するとスピン感受率が減少する原因として, 状態密度の変化も考えられ得る. 図 3.13(a)(b) はそれぞれ, スピン感受率のピーク値の圧力依存性といくつかの圧力に

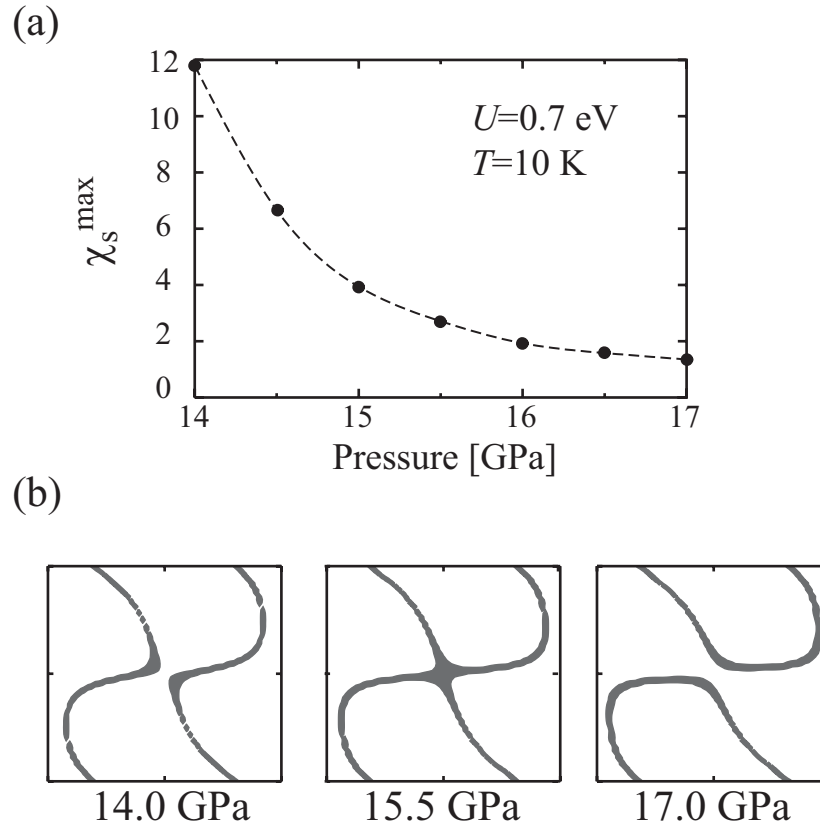


図 3.13: $\chi_s(q)$ の最大値 (χ_s^{\max}) の圧力による変化 (a) と Fermi 面の变化 (b). $U = 0.7\text{eV}$, $T = 10\text{K}$.

における Fermi 面の变化である。スピン感受率は圧力に対して単調減少するが、Fermi 面は 15 ~ 16GPa 付近で次元性のクロスオーバーに伴う Γ 点付近の鞍点が表れ、状態密度が極大をとる。したがってスピン感受率が圧力に対して減少する主な要因はネスティングの悪化であると考えられる。ただし、状態密度は Eliashberg 方程式の和にも寄与するので T_c を左右する可能性がある [54]。この点については 3.5.3 節で述べる。

3.5.2 T_c の最大値の変化

次に各 U に対して得られる T_c の最大値 $T_c^{\max}(U)$ の変化について考察する. 最大値 $T_c^{\max}(U)$ は 15 ~ 16GPa 付近で $U \sim 0.9, 1.0\text{eV}$ あたりで最も高くなり, 最適の圧力, 電子間相互作用になっている.

これより圧力が低いと, 図 3.14 の左側に示した様に Fermi 面の一次元性が強く, 非常にネスティングが良い ($\chi(Q)$ が大きい). したがって, (3.4) 式を満たすためには U が小さい必要になる. (2.87) 式よりペアリング相互作用は U^2 の factor があるから, 結果として U の減少が強く効いて T_c が減少する. 逆に, 最適圧力より高い圧力である 17GPa 付近の圧力領域では Fermi 面のネスティングが悪くなるので, $\chi(Q)$ が小さくなる. このため T_c が得られるようなペアリング相互作用を生み出すには U を大きくする必要があるが, この場合自己エネルギーの増大を招く. 実際, 図 3.14 に示した高圧側の結果をみると $G(k)$ の絶対値が自己エネルギーの効果によって落ち込んで等高線が疎になっているのが見られる. このためペアリング相互作用が存在しても電子が動きにくく, 低い T_c^{\max} が得られたと考察できる. 以上が 15 ~ 16GPa でもっとも高い T_c^{\max} が得られた理由である.

全体にノードはわずかに圧力とともに変化していて, 徐々に $k_b + k_c$ 方向に傾いていく. このギャップの形の変化を理解するために, 超伝導オーダーパラメーターを実空間に変換して表示した. すなわち, 超伝導のオーダーパラメーターの演算子を O として,

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \sum_k \langle \phi(k) c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \rangle \\ &= \sum_{i,\delta} \langle g(\delta) (c_{i\uparrow} c_{i+\delta\downarrow} - c_{i\downarrow} c_{i+\delta\uparrow}) \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

であり, $g(\delta)$ はサイト i とサイト $i + \delta$ でシングレットペアリングを組んでいるときのペアの重みに相当する成分である (ここでは超伝導ギャップ関数は Fermi 準位のかかっているバンドに関して見ているから, ここからは単位胞内の情報は得られない. この時のサイトというのは単位胞を表していることに注意). すなわち FLEX で得られたギャップの Fourier 変換である. 図 3.15 に得られた $g(\delta)$ の等高線プロットと, 実空間でのペアリングの変化を模式的に表したものを示した. 圧力の増加に伴って, b 方向から $b + c$ の方向に支配的なペアの成分が移っていることがわかる. また, わずかに高圧側の方が c 方向の重みも増え, やや等方的になっている. この変化は圧力によるホッピングパラメーターの変化,

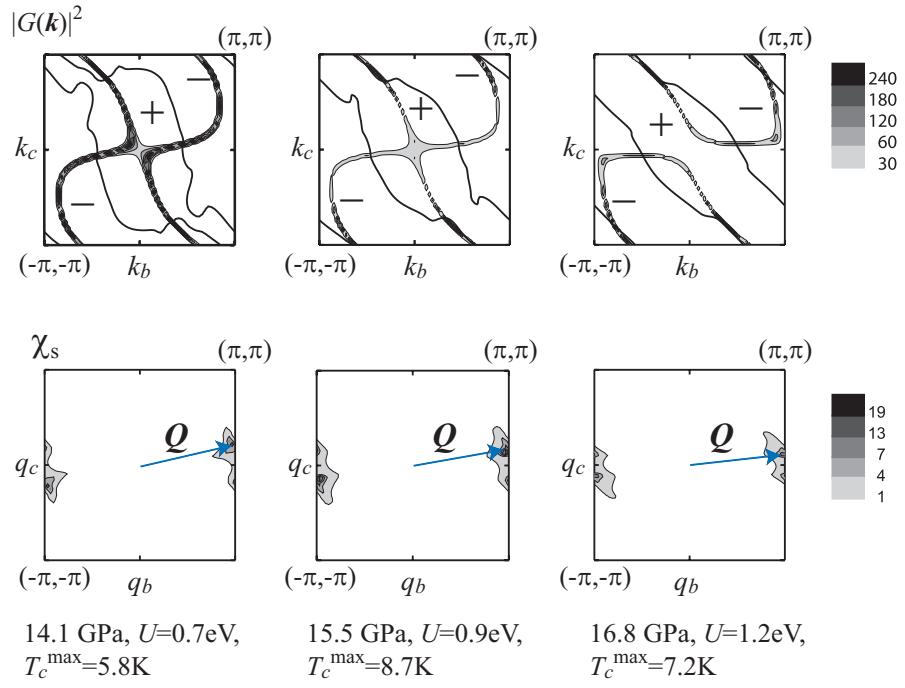


図 3.14: $p = 14.1, 15.5, 16.8$ GPa, $T = T_c^{\max}$ での Fermi 面と超伝導ギャップのノードおよびスピ
ン感受率.

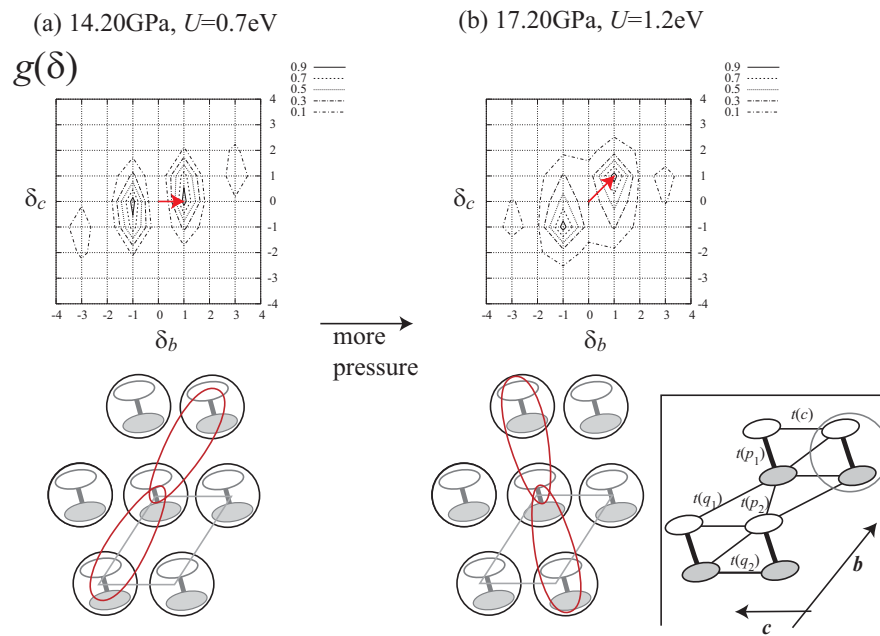


図 3.15: $\phi(k)$ から得られた $g(\delta)$ とそこから描いた実空間でのペアの重みの圧力による変化を模式的に描いた図.

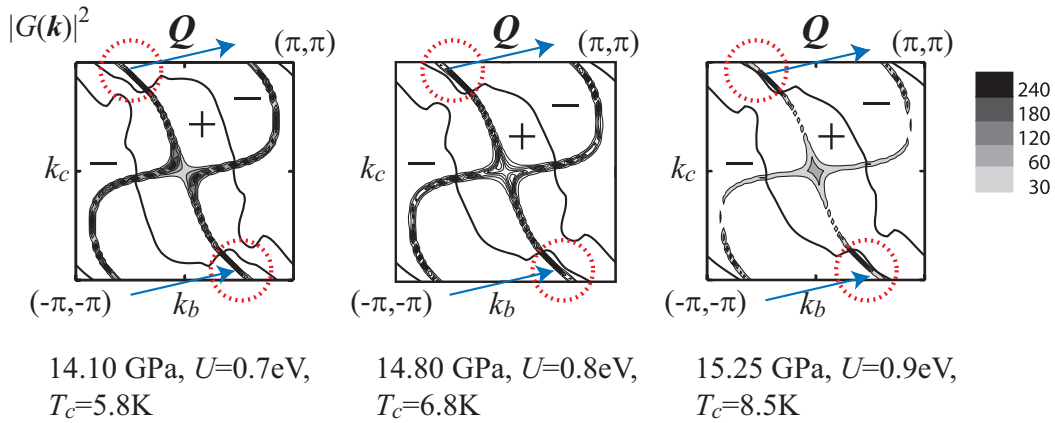


図 3.16: $\phi(k)\phi(k+Q) < 0$ を満たさない部分を持つ Fermi 面と超伝導ギャップのノード.

すなわち $t(p_2)$ の増大による $b+c$ 方向への次元性の増大と対応していて、これに連動する形で、実空間でのペアの組み方が変化した結果、圧力によるギャップ関数の変化が起こることが分かった.

14 ~ 15GPa 付近では各 $U = 0.7, 0.8\text{eV}$ において圧力が低い時でも T_c の上昇が見られず、 $U = 0.9\text{eV}$ では 15.25GPa と 15.0GPa で T_c の逆転が見られた. このような状況での Fermi 面とノードの関係を図 3.16 に示した. これらは図中に円で示した領域においてシングレットペアリングの条件 (2.66) 式を満たしていない, すなわちネスティングベクトルの両端の Fermi 面上のギャップが同符号になっている領域があり, これが Eliashberg 方程式の固有値を下げる要因になっている. この領域が現れるのは比較的低压側であり圧力の増大とともに Fermi 面上にノードが入ることによってこの領域は見られなくなる. 圧力の増大による実空間でのペアの組み方の変化と関連があると考えられるが, この点についてはさらなる解析が必要である.

3.5.3 高い T_c の起源

最後に, この物質についてのオリジナルのモデルがダイマー近似モデルとほぼ同じ結果を与えた原因について議論し, それに関連して, なぜこの物質のモデルがハバードモデルの枠組の

中において比較的高い T_c が得られ、さらに言えば本物質自身がなぜ電荷移動型有機導体の中で最高の T_c を持つのかという疑問に対し、ひとつの考え方を提案する。

本研究の結果はほぼダイマー模型の結果を踏襲するもので、これは先に述べた κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ においてダイマーアプローチとオリジナル模型によるアプローチで超伝導転移温度と対称性に大きな違いが表れたことと決定的に異なる。

ある程度のダイマー化が存在する、この二つの物質に関する最も大きな違いは、Fermi 面のネスティングにある。β'-(ET)₂ICl₂ は次元性のクロスオーバーがあるとはいえ、基本的に擬 1 次元に近いネスティングの良い Fermi 面を持っているため、強いスピン揺らぎによる、しっかりとしたペアリング相互作用を生み出す。一方、 κ 型の場合、全部で 4 バンドあるうち 2 バンドが Fermi 面として顔を出す、これらは二次元的な閉じた Fermi 面で、そのネスティングは弱い。

しかし、ネスティングだけで β'-ET に対するふたつの模型における結果の一致を説明することはできない。ダイマー化が非常に弱い擬 1 次元系有機物質 (TMTSF)₂X に関し 1/4 フィリングの模型で FLEX を行った研究では、強い 1 次元性により、ネスティングの非常に良い Fermi 面を持つが、スピン揺らぎは弱いことが既に知られている [55]。ここで、もうひとつ重要な要素になるのが本物質に特有の Fermi 面近傍の状態密度である。図 3.17(a) は 17GPa の時にタイトバインディング模型で得られた $U = 0$ での状態密度と反結合エネルギーバンドである。Γ 点、Y 点 ($k = (\pi, 0)$) に存在するバンドの鞍点による、状態密度のピークが Fermi 準位より少し下に存在する。このため、Fermi 準位のみでなくそこから有限のエネルギー範囲も含めた状態も取り込んで描いた“Fermi 面”は図 3.17(b) の様に Γ 点、Y 点が少し厚みを持ったものになる。この傾向は既に図 3.14 等でも見られている。最も重要なのはこの状態密度の高い領域をつなぐようにネスティングベクトルが存在していることである。このためペアリング相互作用に寄与する状態数が多くなる。このような状態密度の高い点は κ -(ET)₂X にも存在するが、そのネスティングは前述のように良くはない。またネスティングの良い (TMTSF)₂X は、状態密度とダイマーギャップは非常に小さい。

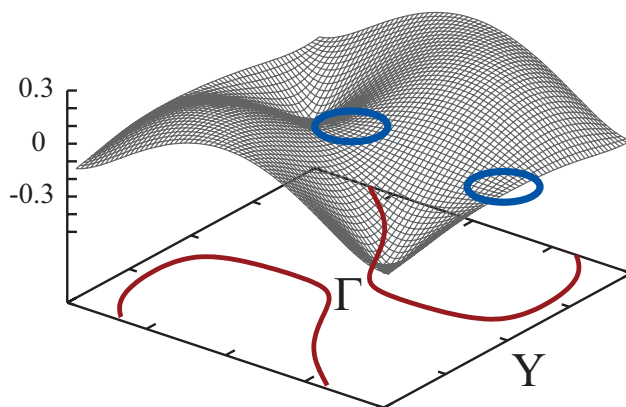
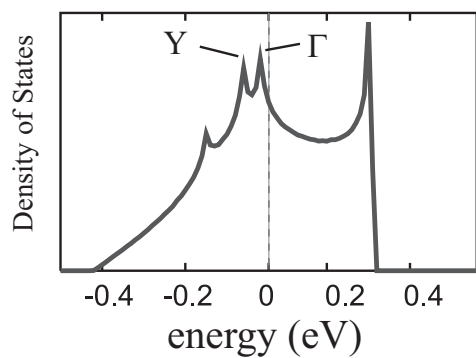
以上の議論から、適度なダイマーギャップがあるのに加え、強いネスティング、ネスティングベクトル両端の Fermi 面およびその近傍の状態密度が反結合バンドに存在するときバンド内の電子相関が協力的に強められ、結合バンドの効果を無視したダイマー模型に近い結果が、元々の模型でも得られると考えられる。

さらに本研究で得られた T_c は最高でバンド幅 $W \sim 1.3\text{eV}$ (16GPa) に対し, $T_c \sim 0.0006W$ である. 有田らは, 単一バンドの一般的な Hubbard 模型上で FLEX と Eliashberg 方程式を用いて得られる最大級の T_c は二次元の正方格子のハーフフィリング (すなわち銅酸化物高温超伝導体の模型) で得られる $T_c \sim 0.001W$ 程度である事を示しているが [56], 本研究結果はオーダ的にそれに迫る結果である. 実際, 以下に述べるように β' -(ET) $_2$ ICl $_2$ は酸化物高温超伝導体との類似点が多い. 銅酸化物高温超伝導体の CuO $_2$ 面は d 軌道, p_x, p_y 軌道を持っているので d - p 模型と呼ばれる 3 バンド模型で記述できるが, $d-p$ 混成軌道は結合, 非結合, 反結合軌道に別れ, p 軌道と d 軌道の準位差が数 eV に及ぶため, Fermi 準位の存在する反結合軌道のみ抜き出した Hubbard 模型を用いる. つまり d, p_x, p_y からなるユニットをひとつのサイトとして扱う. その結果, 斜めのホッピングの入った正方格子ハーフフィリングの模型で記述でき, 前述のように Fermi 準位から有限のエネルギー幅を含めた時の “Fermi 面” は図 3.17(c) の様になり, 状態密度の高い $(\pi, 0), (0, \pi)$ を結ぶベクトルの波数のスピン揺らぎが発達し, あたかもネスティングが起きている様な状況が存在する. この結果ペアリング相互作用が強い発達をして, Hubbard 模型としては最大級の T_c を出すのみならず, 現実の物質も全ての超伝導体の中で最大級の T_c を持つ. このことは同様な状況にある β' -(ET) $_2$ ICl $_2$ が電荷移動型錯体中最高の T_c を持つこととの関連を示唆している可能性があり, さらなる研究が期待される.

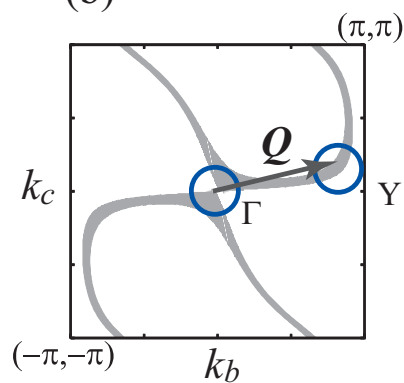
3.6 まとめと今後の課題

本研究では, 電荷移動型有機錯体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ をダイマー近似を用いず, 本来の 2 バンド模型で扱い, FLEX を適用し Eliashberg 方程式を解くことにより, 超伝導転移温度の圧力依存性と超伝導ギャップの発現機構および対称性を議論した. ホッピングパラメーターは第一原理バンド計算に基づいたものを使用したため, 半定量的な議論が可能であった. その結果, 超伝導の発現する臨界圧力は実験の 2 倍近くなってしまったが, 比較的現実的な転移温度を持つ d_{xy} 波動的ギャップのシングレット超伝導相を得た. また, ある程度の大きさのダイマーギャップ, Fermi 面近傍の状態密度が高い領域を結ぶようなネスティングベクトル, 比較的良い Fermi 面のネスティングというこの物質特有の 3 つの要素が電子相関を上昇させて, ダイマー模型の結果に近い結果をあたえることを議論し, 本物質の

(a)



(b)



(c)

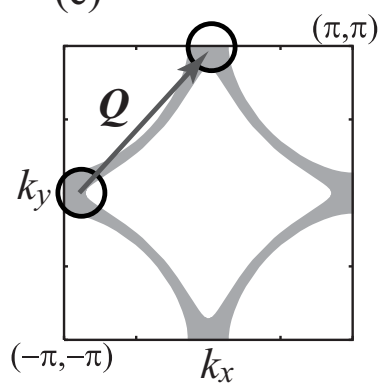


図 3.17: (a) 反結合バンド (右) とその状態密度 ($U = 0, p = 17\text{GPa}$). バンドの円印は鞍点を表す. (b) $E_F \pm \delta E_F$ の間の状態を取り入れて描いた Fermi 面. $\delta E_F = 0.015\text{eV}$. (c) 銅酸化物超伝導体に対する同様のプロット.

高い T_c の起源を探った。

実験との相異点として、超伝導相の圧力領域の違いが残る。この点に付いていくつかの要因が考えられる。まず、反強磁性を判断する (3.4) 式はダイマーアプローチの研究 [44] で用いられたものをそのまま採用したものであり、これは人為的な判断規準であり定量的な研究結果に基づいたものでない。もし $U\chi > 0.999$ という様な基準を取れば、超伝導相はより低圧側まで存在することになるはずである。しかし、この場合は本研究と同じ程度の U を用いると超伝導相が現実的な領域で現れた後高圧側まで消えずに残ってしまうことになり、ここに実験との差異が生まれることになる。逆に U を小さくした場合、 T_c は非現実的に小さくなるだろう。

もうひとつの可能性はバンド計算から見積もられたホッピングパラメーターの値に関するものである。これはバンド計算を行った宮崎氏もコメントしているが [58]、第一原理計算の結果は圧力領域に付いて2倍程度の任意性はある可能性は十分にあるという。

さらに本研究では考慮していない分子間のクーロン斥力を考慮するというのもひとつの可能性として考えられる。そこでオフサイト相互作用が考慮できる FLEX を用いて、分子間のクーロン斥力が超伝導に影響している可能性があるか調べた。ただし、サイト間斥力を考慮した FLEX を2バンドで行うことは困難なので、ダイマー模型を使用して8GPaでダイマー間の斥力が存在する場合に、Eliashberg 方程式の固有値を調べた (図 3.18)。結果は、斥力が増大すると超伝導に不利になった。これは、ハーフフィリングにオフサイト相互作用を導入した形なので、電子が動きにくくなってしまったためであると考えられる。今後、2バンドでダイマー内の分子間に斥力が働く模型での計算が望まれる。

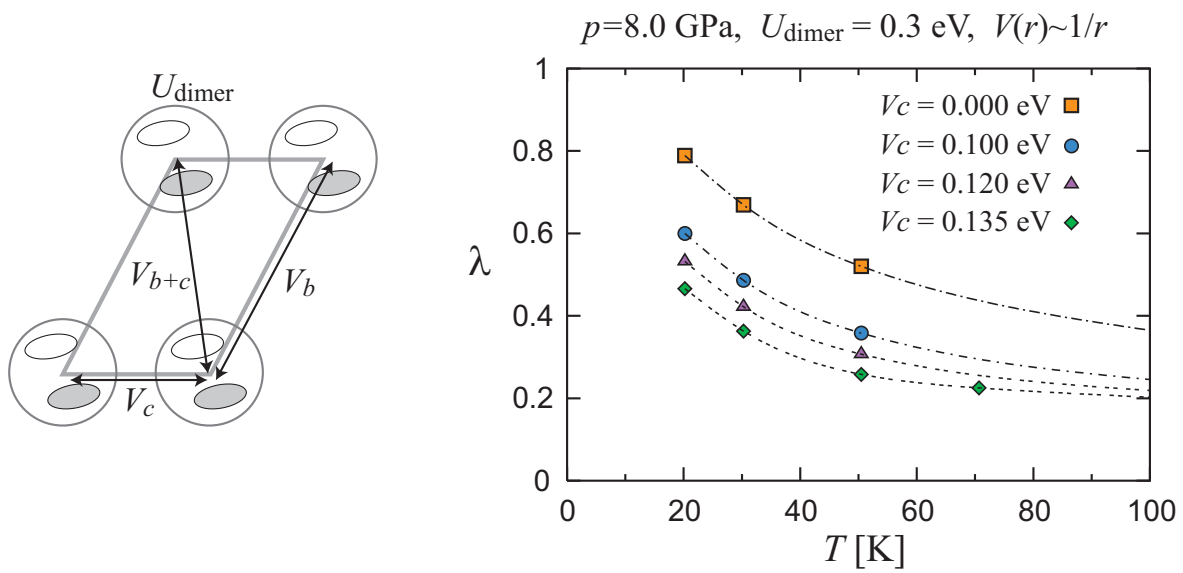


図 3.18: ダイマー模型にオフサイト相互作用を入れた時の Eliashberg 方程式の固有値の温度依存性. $p = 8 \text{ GPa}$

第4章 二重鎖構造をもつ銅酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の多重フェル ミ面に起因するスピン揺らぎ機構 超伝導の可能性

4.1 概要

数年前に超伝導相が発見された $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ はこれまで見つかった銅酸化物超伝導とは異なり, この物質のもつ一次元二重鎖構造が超伝導起源の可能性があると注目されている物質である.

本章の前半では, 第一原理バンド計算の結果に基づく議論より判明した, 二重鎖のバンドが持つわずかな二次元性に着目し, それを基にしてバンド計算の結果を再現する擬一次元 Hubbard 模型のホッピングパラメーターを定めた. この模型上で, スピン揺らぎ起源の超伝導の可能性を FLEX 近似を用いて調べたところ, 二重鎖構造に特有の多重 Fermi 面の間のネスティングに起因するスピン揺らぎを媒介として, 比較的実験と近い超伝導転移温度 T_c を持つシングレット超伝導が発現する可能性があることを示した. また, 隣接サイト間の電子間の斥力を考慮すると $1/4$ フィリングの T_c の値が抑えられることがわかり, これが実験的に観測されている酸素還元量 δ 依存性を説明している可能性があることを示した [59].

本章の後半では一次元性が強い本模型における摂動論的アプローチである FLEX 近似を用いた結果について検証すべく, 物質との対応を忘れ, より単純化した一次元模型において有限温度量子 Monte Carlo 法 (AFQMC) を用いた議論を行った.

4.2 研究背景

4.2.1 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ およびその周辺物質に関する実験

1980年代の後半から相継いで発見された、銅酸化物高温超伝導体 [1, 2] は従来のBCS理論の枠組では高い T_c を説明できず、現在ではスピン揺らぎを媒介とした超伝導が銅と酸素が正方格子状に並んだ、 CuO_2 平面上で引き起こされる事によって発現するという考え方はある程度受け入れられている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を例にとると、 $\delta = 0$ で CuO_2 面内の銅は2価であり、面内方向を向いた酸素の $2p_{x,y}$ 軌道と銅の $3d_{x^2-y^2}$ の混成軌道を形成している。この中で銅の $3d_{x^2-y^2}$ が主要な成分である軌道が最も高い準位にあり、ここに電子が1つ占有されている。このとき電子はd軌道内の電子間斥力を避けて、各 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に局在している。単位胞で一番上の軌道のみ注目し一つのサイトとして扱うと、サイトに電子が1つずつ存在している状態なのでバンドフィリング(電子数/サイト数) $n = 1$ のハーフフィリングになっている。また隣り合うd軌道の電子間には酸素軌道を介したd軌道内正孔間の超交換相互作用が働き反強磁性Mott絶縁体になっている。

$\delta > 0$ となると、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道から電子が抜かれて正孔(ホール)が導入され、 δ が増大するにつれてMott絶縁体であったものが、電気伝導を示すようになる。(ホールという言葉は通常半導体で使われている言葉で、この場合は価電子帯の電子が励起されて抜けた後に残された正に帯電した孔を意味し、今の様にハーフフィリングが出発点である場合とは厳密には異なるが、ともに絶縁体の状況に電子が抜けてドーピングされたキャリアであるという考え方からこのように呼ばれている)。この金属相の低温下において反強磁性の揺らぎを用いた超伝導が生じるのである。

また、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に代表される CuO_2 の梯子型構造を持つ物質でも非従来型の超伝導が起こることが知られている [60]。梯子構造における超伝導は CuO_2 面での超伝導のようなスピン揺らぎによるものだとする理論 [20] と Balentz-Fisher [61] による厳密な次元の弱結合理論で説明できるという理論が存在し、未だその決着には至っていない。

最近、これらとは別の構造である CuO の二重鎖構造が本質的に重要な役割を果たしていると考えられる表題の物質が発見され、注目を集め始めている [62]。これら銅酸化物に見ら

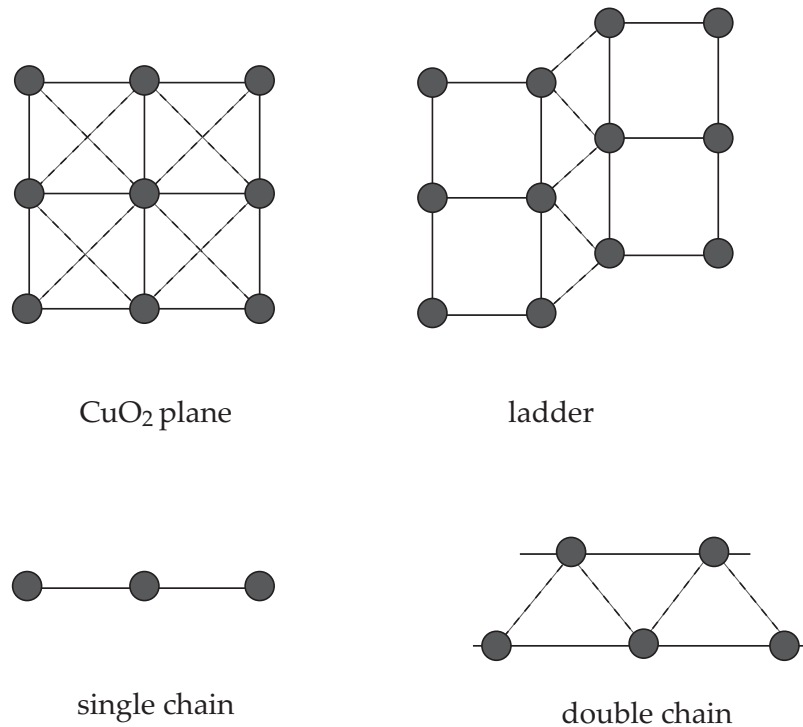


図 4.1: 一般的な CuO₂ 面, 梯子, 一本鎖, 二重鎖の構造のうち銅原子を抜き出した模式図. 実線は電子の飛び移りの強い事を, 破線は電子の飛び移りが弱いことを表している.

れる CuO₂ 面, 梯子構造, 一本鎖, 二重鎖構造の模式図を図 4.1 に示した.

Pr ドープした銅酸化物はこれまでの高温超伝導体の研究の歴史において「Pr 問題」として何度か注目を浴びてきた. 70K 程度の超伝導転移温度を持つ YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y123/δ) は, 超伝導の発現を担う CuO₂ 面の他に一本鎖を有しているが, この物質において Y を Pr に置換すると, その置換量に応じて超伝導転移温度が減少し, 100% 置換した PrBa₂Cu₃O_{7-δ} では超伝導は消失する. 同様の現象は CuO₂ 面と二重鎖を持つ超伝導体 YBa₂Cu₄O₈(Y124) の Pr 置換体 PrBa₂Cu₄O₈(Pr124) においても確認されていて, Pr 問題と呼ばれていた.

この原因は Pr の 4f 軌道の存在にあると考えられている. CuO₂ 平面の酸素原子の p_π 軌道と Pr の 4f 軌道が混成軌道を作るが, その混成軌道のうちの反結合軌道が, CuO 平面内の Cu の 3d_{x²-y²} と O の 2p_{x,y} 軌道の混成軌道よりも高い準位を持つ. 先に述べたように CuO₂ 面内は酸素の欠損により電子を d_{x²-y²} 軌道から引き抜くことで伝導性を示すが, いまの場

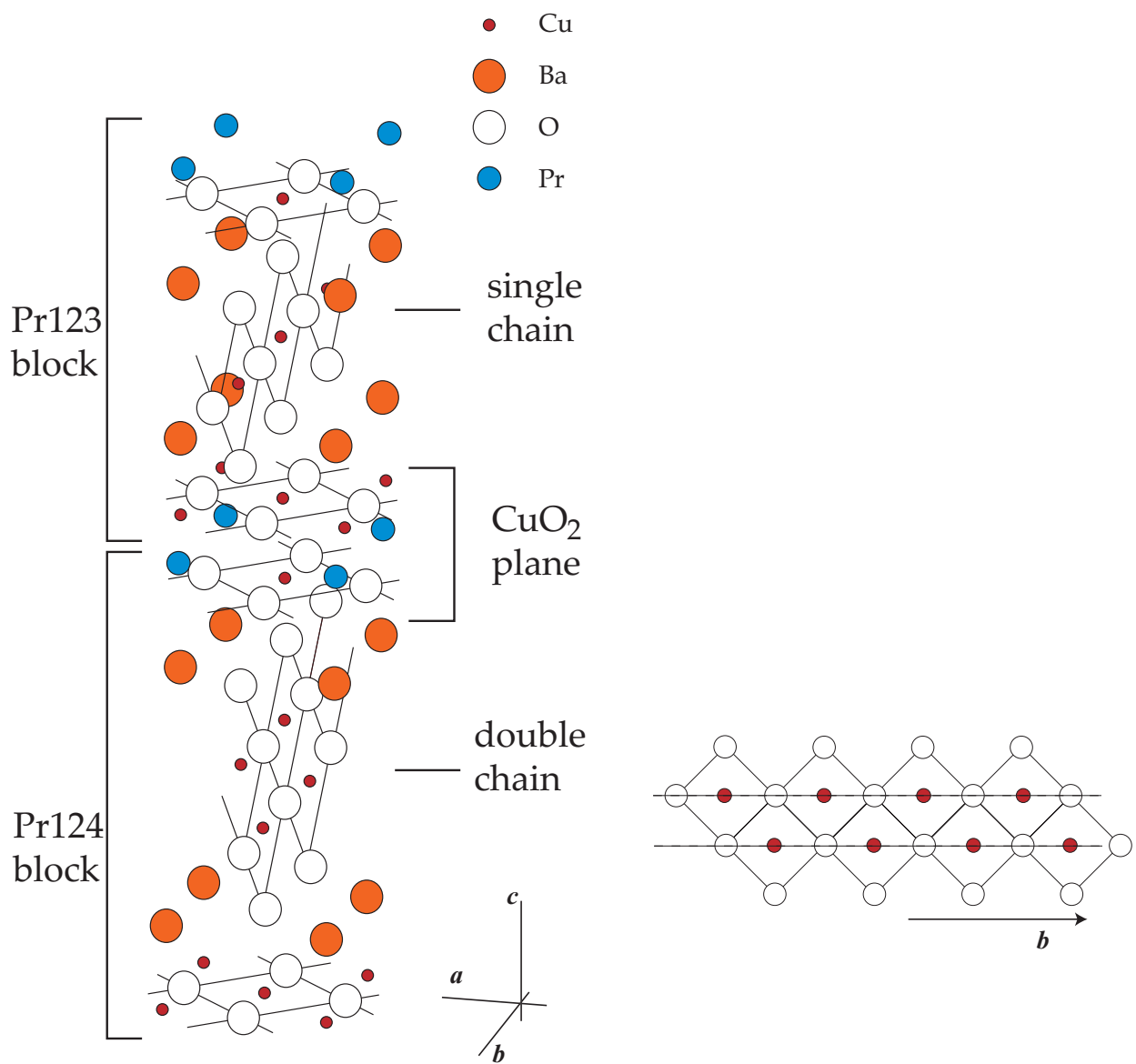


図 4.2: $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の結晶構造と CuO 二重鎖部分の構造を抜き出して描いたもの. 二重鎖は *b* 軸方向に伸びていて, この方向の伝導性がよい.

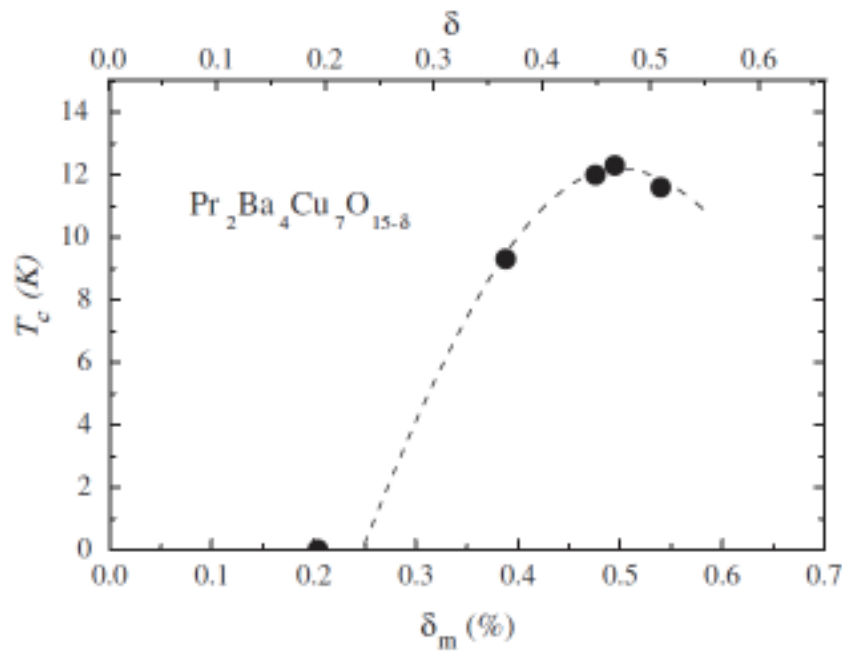


図 4.3: Pr247 の超伝導転移温度 T_c の酸素還元量 δ 依存性. 上の横軸が酸素欠損量 δ . 下の横軸は還元により減少した質量の割合 (文献 [63] より).

合は先に Pr-O の混成軌道に正孔が導入されてしまい, CuO 平面内にキャリアが入らず, d 軌道に一つホールが入ったままの状態なので反強磁性絶縁状態 (AFI) になってしまう. このため CuO 平面内で超伝導が起こらない. したがって, Pr123, Pr124 で電気抵抗を測定すると, 結晶内の別の構造の電気伝導を知ることができる. こうして Pr123 の一本鎖は半導体的な電気伝導を, Pr124 の二重鎖は金属的伝導を示すことが分かっていた [68, 69, 70].

表題の物質 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Pr247) は Pr123 と Pr124 が積層した結晶構造を持つ物質で (図 4.2), $\delta = 0$ では二重鎖構造に起因するとみられる, Pr124 に良く似た電気抵抗の温度依存性が観測されている. 本物質を合成するのは難しく, 酸素還元を行った研究は最近になるまで存在しなかった. 2004 年に新潟大, 岩手大を中心としたグループにより, 高压下のアニールにより酸素還元量をコントロールした試料の合成に成功し, 酸素還元量と電気抵抗の温度依存性の関係を測定したところ, $\delta \gtrsim 0.2$ の領域で T_c の最大値が 15K 程度の超伝導が表れることを発見した (図 4.3) [62, 63]. また, ごく最近の別のグループによる研究でも常圧における別の合成法 (citrate pyrolysis 法) による試料合成に成功し, $T_c = 15\text{K}$ 程度の超伝導が得られている [64, 65]. 酸素還元量 δ の増大とともに, 一本鎖において酸素欠損が生じてキャリアとして電子が二重鎖構造に入っていることが X 線構造解析に基づき, 酸化数を決定する手法である BVS (Bond Valence Sum) から予言された [63].

さらに最近, NQR 測定も行われている [71, 72]. 300K において面内の Cu の強いスペクトルが 30MHz 付近に観測され, 285K 以下で核磁気緩和時間 T_1 が急激に短くなる. このことは, ホールをドーピングしていない Y123 でも観測されている. また低温では面内の Cu は反強磁性になるために 300K で観測された 30MHz 付近のスペクトルはその内部磁場の影響で 100MHz 付近のスペクトルとして観測され, このとき 30MHz 付近のスペクトルは観測されない (図 4.4). このことから, 超伝導になる試料においても CuO_2 面は反強磁性絶縁状態にあることが示唆されている. 一方二重鎖部分については, 超伝導を示さない試料では核磁気緩和率 $1/T_1$ は Pr124 に非常によく似た温度依存性を示すのに対し, 超伝導試料では T_c 以下で $1/T_1$ が二重鎖部分で T^2 で減衰する事がわかった. (当初文献 [71] では $1/T_1$ の減衰は T^2 より緩やかであるという報告であったが, その後の同じグループによる測定では T^2 の減衰であることが文献 [72] で報告された). 超伝導状態では超伝導ギャップの形成の為に励起された核スピンは電子系にエネルギーを引きわたしても, 電子が励起しにくくなるため緩和時間 T_1 は増大し, 通常 Fermi 面上にノードがある場合は T_c 以下では

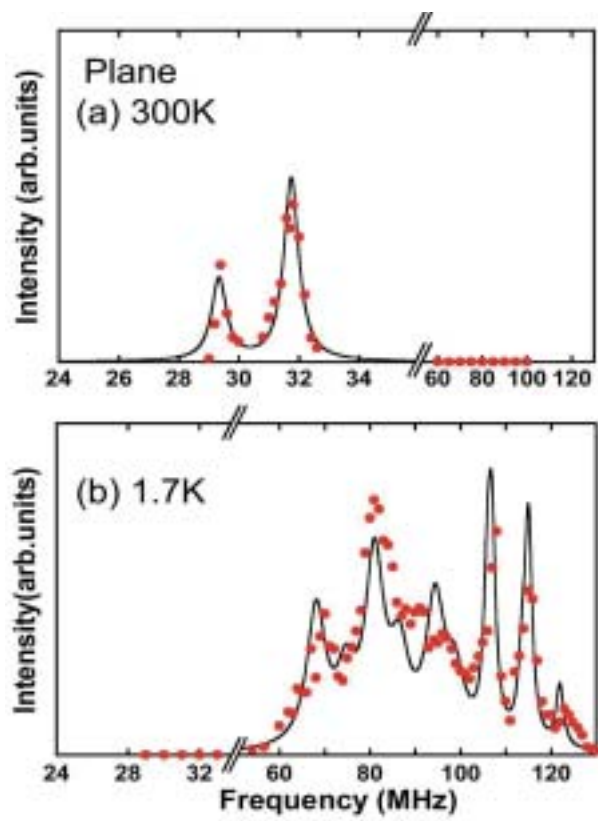


図 4.4: CuO₂ 面内の Cu サイトの NQR スペクトル (文献 [72] より)

$1/T_1 \propto T^3$ で減衰する。これらの結果から、二重鎖は $\delta = 0$ では Pr124 の二重鎖と同じ状況にあり、酸素還元により電子が入ることで超伝導が発現したと考えられている。

Pr247 に関する実験は、試料合成の難しさゆえ現状では研究しているグループも限定されているため、二重鎖構造における平均電子数と酸素欠損量 δ との関係すら現在のところは分かっていないが、先ほど述べたように Pr247/ $\delta = 0$ および Pr124 二重鎖での $1/T_1$ は非常によく似た結果を示す。両者には 110K 付近に特徴的な構造が表れるが、この緩和は伝導電子の電場勾配の揺らぎと核スピンの相互作用によるものであることがわかっている。このことは一番上の d 軌道がオフサイト相互作用の効果が表れやすい 1/4-フィリングの状況（実空間でみると、一つおきに d 軌道に電子が存在する状況）に近いことを示している [73, 74]。

さらに Pr124 に関するいくつかの実験を、特に温度との関連に注目して見てみると興味深いことがわかる。光学伝導度の実験が常温 295K で測定が行われており、光学伝導度スペクトルの積分より見積もられた銅の価数は +2.4 価、これはバンドフィリングで 0.6 程度でありこれも 1/4 フィリングに近いことを示唆している。またスペクトルは Drude 応答の他に、電荷ギャップの存在も示しており、二重鎖に垂直方向（図の a 方向）の伝導がほとんど見られないことから、朝永-Luttinger 流体に基づいた解析により電荷ギャップの大きさを説明している [76]。

一方、10K で行われた角度分解型光電子分光 (ARPES) の実験では、測定されたエネルギーバンドの Fermi 波数の値が $\pi/4$ のあたりに観測され、やはり二重鎖のバンドフィリングは 1/4 フィリング付近にあることを示している。また朝永-Luttinger 流体ではスピンと電荷のそれぞれが自由度をもち（スピノンとホロン）、バンド分散が 2 本見られるはずであるが、実験ではこの分離が観測されなかった。ちなみに、同時に測定された Pr123 の一本鎖では明確なスピノンとホロンの分離が見られている [75]。

二つの実験結果は矛盾しているようにみえる。しかしホール係数、熱起電力を温度の関数としての測定した実験が行われ、 ~ 150 K 付近を堺にして輸送特性に変化が表れることがわかった。 ~ 150 K 以上では一次元的な輸送特性の為に、ホール係数は小さく熱起電力は高い値を持つ。一方、 ~ 150 K 以下では a 方向の二重鎖間（今後単に二重鎖間という）の電子のホッピングの存在により二次元性が増したことを反映しホール係数の増大、熱起電力の減少がみられる。このことから一見矛盾するかに見える光学伝導度と ARPES の実験

の実験結果は温度による次元性の違いによって理解できる [77].

さらに最近, 電気抵抗を温度, 磁場, 不純物など乱れの関数として詳細に測定した実験が行われた [78]. 不純物のない試料で磁場が存在しないときは電気抵抗は 70K 以下で $\rho_{a,c} \propto T^2$ という明確な Fermi 流体の電気抵抗を示し, それ以上の温度では T^2 から徐々にずれていく (図 4.5). また, 磁場により a 軸, c 軸方向の飛び移りを抑制して電気抵抗を計るとゼロ磁場のときと抵抗 - 温度特性が逆転し低温の方が抵抗が高くなる. また非磁性不純物 (Mg) を導入すると, $\rho_b \propto T^2$ 則からずれて低温で抵抗の極小が見られ, 濃度が高いと低温で急激に抵抗が増大する (この理由はまだ分かっていないがアンダーソン局在の可能性が考えられる). このことから, この報告では Pr124 は温度, 磁場, 人為的に導入した不純物の影響で壊れやすい Fermi 流体である, すなわち 3D-1D クロスオーバーが存在すると結論付けている.

以上の実験結果を総合すると Pr247 の二重鎖は少なくとも $\delta = 0$ では Pr124 の二重鎖とほぼ同じ 1/4 フィリングに近い系であり, 磁場がなく不純物の少ない状況では, 100K 付近を堺にしてそれ以上の温度で Tomonaga-Luttinger 流体的, それ以下では Fermi 流体的な性質を持つ. また $\delta > 0$ になると二重鎖部分の電子数が増大することで超伝導が発現するという描像が成立していると期待できる.

4.2.2 Pr247 の超伝導に関する理論研究の流れ

二重鎖構造の特徴とモデル

まず, 二重鎖構造の特徴とそれを理論的に扱う際によく使われるモデルについて整理しておく. 銅酸化物の二重鎖構造は図 4.6 のように一次的に p 軌道と d 軌道が交互にならんだ鎖が 2 本並んだ構造である.

今後の話を簡単にするためにホールが移動する場合を考えていく. 鎖内は比較的局在した隣の d 軌道間を広がった p 軌道の重なりを利用して, ホールが移動する. 一方, 鎖間の d 軌道間を移動する場合, 波動関数の位相の相殺と d 軌道の局在のため直接 d 軌道間を飛び移る事はできない. また隣接した p 軌道からも位相の相殺で飛び移りは小さい. このため, p 軌道を二回経由した飛び移りが主な飛び移りになる. この経路は 3 つ存在するが, その

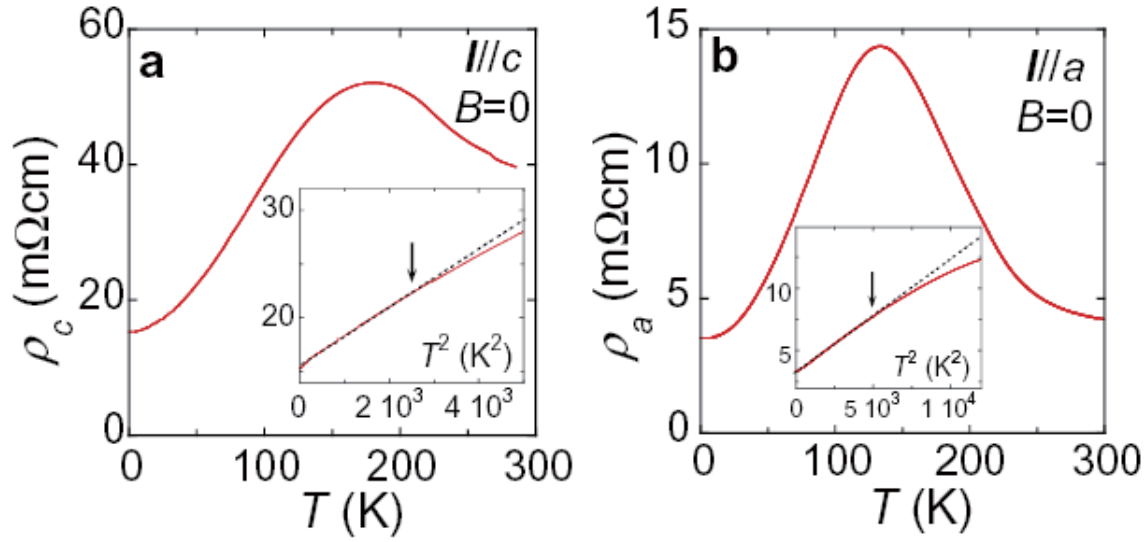


図 4.5: Pr124 の a 軸, c 軸抵抗の温度依存性とそれを T^2 でスケールしたプロット (文献 [78] より).

うち 2 つは位相が逆転してしまうため, 結果的に鎖間の d 軌道間の飛び移りは鎖内の飛び移りに比べると小さい.

この二重鎖構造を忠実に記述するモデルが d 軌道, p 軌道を考慮した dp 模型 (図 4.7(a)) である. 本来は zig-zag 形状を表現するのに単位胞に二個ずつ d , p 軌道が必要になる 4 バンド系だが, これは一次元的に引きのばした左側の模型とトポロジカルに等価である. このとき隣り合った d , p 軌道をひとつ含むユニットセル i に対し, 最も近くにある鎖間および鎖内の d , p 軌道を含むユニットセルはそれぞれ $i+1$, $i+2$ 番目となる. ただしこれによって unit cell が半分になるのでブリルアンゾーンの unfold が生じ 2 バンド系になる. パラメーターとして主に考慮するのは d - p 軌道間ホッピング, p - p 軌道間ホッピング, d 軌道内斥力, p 軌道内斥力, および dp 軌道間の準位差 Δ で,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & t_{dp} \sum_{i,\sigma} (p_{i\sigma}^\dagger d_{i+1\sigma} + \text{h.c.}) + t_{pp} \sum_{i,\sigma} (p_{i\sigma}^\dagger p_{i+1\sigma} + \text{h.c.}) \\ & + U_d \sum_i (n_{di\uparrow} n_{di\downarrow}) + U_p \sum_i (n_{pi\uparrow} n_{pi\downarrow}) + \epsilon_p \sum_{i\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + \epsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \end{aligned} \quad (4.1)$$

となる. p, d 等は $p(d)$ 軌道のホールの消滅演算子である. h.c. はエルミート共役である.

dp 模型は複雑な模型になってしまうため, 比較的扱いやすい単一バンド化した Hubbard

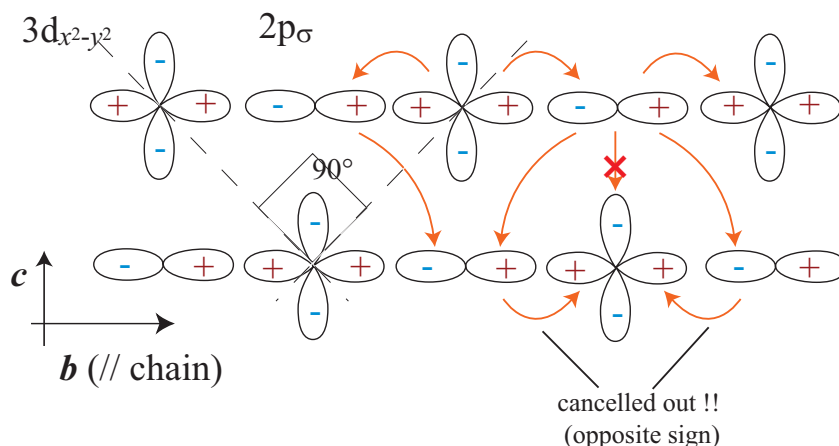


図 4.6: 一般的な二重鎖構造におけるキャリアの飛び移りの例.

模型や t - J 模型が用いられる場合が多い. dp 模型では p 軌道を媒介して d 軌道間をホールが移動した. そこで例えば鎖内の d 軌道間を p 軌道を介してホールが飛び移る過程を, 図 4.7(b) の様に p 軌道でエネルギーが Δ だけ上昇する中間状態だとする 2 次の摂動で扱うと, p 軌道の効果を有効的に取り込んだサイト間のホールのホッピングが $t_{eff}^h \sim -t_{dp}^2/(-\Delta)$ になる (したがって電子描像では $t_2 = t_{eff} \sim -t_{dp}^2/\Delta$). 同様に鎖間の最も近い d 軌道への電子のホッピングに対応する t_1 を定めることで, オンサイト斥力 U を持った Hubbard 模型,

$$\mathcal{H} = \sum_{i\sigma} t_1 \left\{ c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + \text{h.c.} \right\} + t_2 \left\{ c_{i\sigma}^\dagger c_{i+2\sigma} + \text{h.c.} \right\} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (4.2)$$

に帰着する. この場合も実際はチェーンをトポロジ的に等価な一次元系に伸ばした右の図の模型を使用している. 鎖間ホッピング t_1 が小さく, 第二隣接サイト間ホッピングパラメーター $t_2 (< 0)$ が大きいのでエネルギーバンド

$$\sim t_1 \cos(k) + t_2 \cos(2k) \quad (4.3)$$

の形は, 図のような特徴的な二重井戸型 (double well) のバンドになる.

Hubbard 模型では図 4.7(c) の inset に示したように様に隣り合ったサイト間のホールのスピンの反並行の時, 図に示すような中間状態を考えると $J = 4t^2/(-U)$ という運動エネルギーの利得がある. すなわちサイト間の (超) 交換相互作用である. さらに Hubbard 模

型において $U \rightarrow \infty$ の極限を考えてひとつのサイト内の二重占有を禁止した系は、ホッピング t と J で系を記述する t - J 模型で記述できる。強相関電子系でよく用いられる。ホッピングが存在すれば J が存在するので図のように二重鎖は t_1 - t_2 - J_1 - J_2 で記述でき、

$$\mathcal{H} = t_1 \sum_{i\sigma} \left(\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i+1\sigma} + \text{h.c.} \right) + t_2 \sum_{i\sigma} \left(\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i+2\sigma} + \text{h.c.} \right) \\ + J_1 \sum_{i\sigma} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \frac{1}{4} n_i n_{i+1} \right) + J_2 \sum_{i\sigma} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{1}{4} n_i n_{i+2} \right) \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

となる。ここで $\tilde{c}_{i\sigma} = c_i(1 - n_{i\sigma})$, $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2} \tilde{c}_{is_1}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{s_1, s_2} \tilde{c}_{is_2}$ で二重占有を排除したヒルベルト空間を考えている事に相当する。またハーフフィリングでは第 1 項が消え、Heisenberg 模型に帰着する。

Pr247 の超伝導に関する一次元アプローチによる理論研究

Pr247 の超伝導に関しては理論的研究においても新潟大のグループが精力的に進めている。最初の理論研究は佐野, 大野らによる純一次元の dp 模型における Tomonaga-Luttinger 弱結合理論 (TL 理論) に基づいた研究である [79]。彼らは純一次元 dp 二重鎖模型で d 軌道間の直接のホッピングも考慮にいれ、同じ二重鎖構造をもつ Y124 の第一原理バンド計算を再現するように t_{dp}, t_{pp}, t_{dd} および $\Delta (\equiv \varepsilon_d - \varepsilon_p)$ の値を定めた (現在まで Pr247 に関する第一原理バンド計算で出版された論文は存在しない)。フィッティングによって得られたエネルギーバンドが図 4.8(a) である。主に d 軌道から構成される反結合バンドは $k = 0, \pm\pi$ に底の深さが異なる極小点が存在し、前説で紹介した double well 型の構造をしている。

厳密一次元では長距離秩序は存在しないので、秩序変数の相関関数の減衰の巾で支配的な秩序を決定する。特に相互作用が弱い時に Fermi 点近傍のみを考えてバンドを線形化する朝永-Luttinger 理論 (TL 理論) の枠組では各物理量の相関関数が計算されており、特に厳密一次元二重鎖模型における超伝導やスピン、電荷密度波の相関関数の振舞いについては Fabrizio によって詳細に調べられている [80]。

Fermi 点が $\pm k_F$ の 2 個存在する場合、朝永-Luttinger 領域にある場合すなわち、電荷と

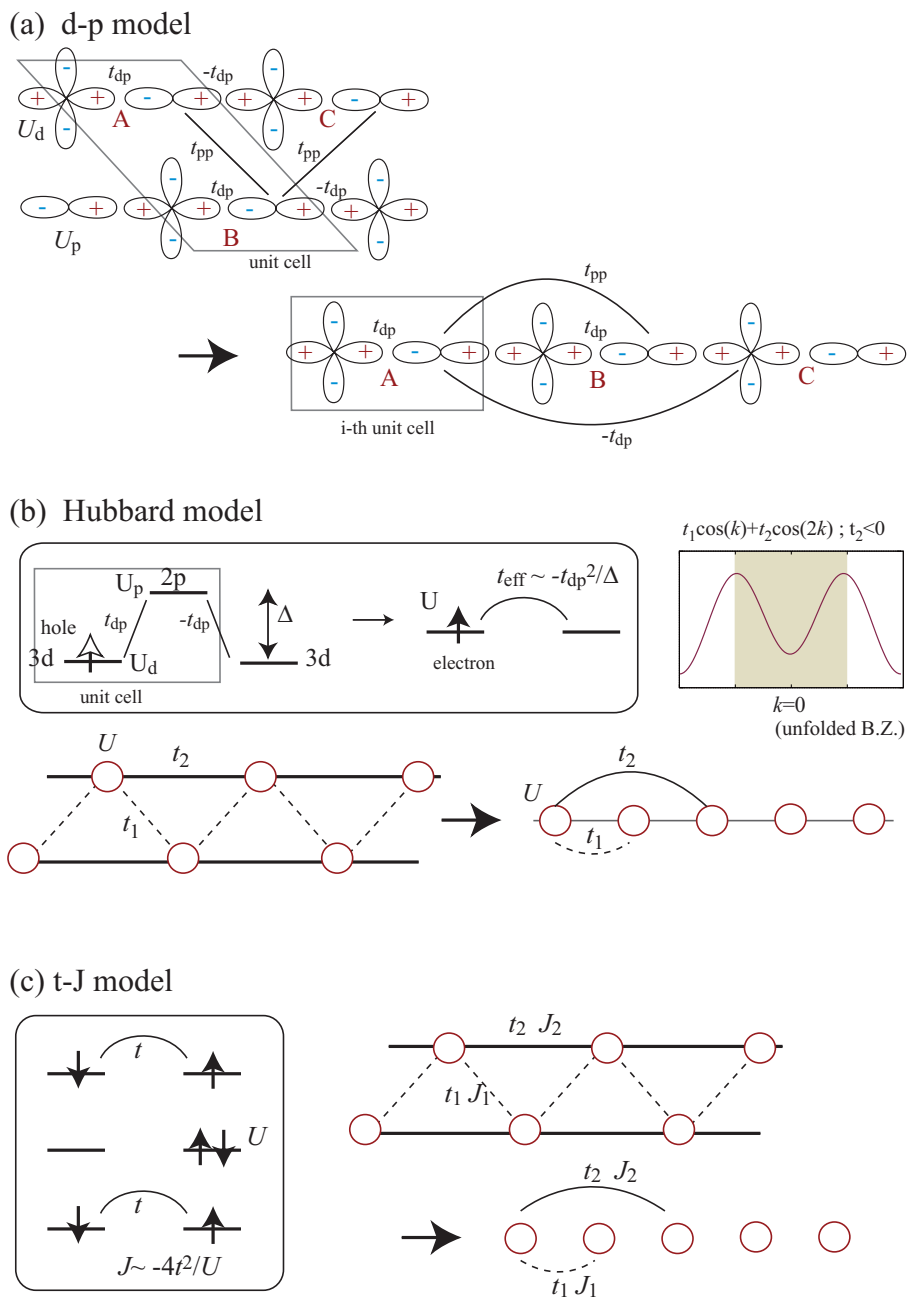


図 4.7: 二重鎖を扱う際に使われる理論模型. (a)d-p 模型, 一次元的に引きのばした時に対応する部分を A, B, C で表した. (b)Hubbard 模型. 囲いの中は 2 次摂動過程を示した, また対応するエネルギーバンドを unfold したブリルアンゾーンで示した. (c)t-J 模型. 囲いの中は交換相互作用を導く摂動過程.

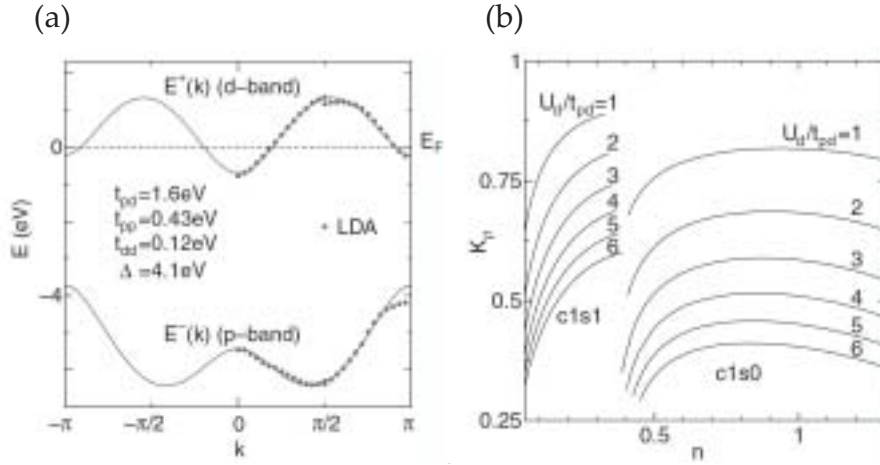


図 4.8: (a) 佐野, 大野による相互作用がないときの dp 模型の Pr247 の二重鎖のエネルギーバンド. (b) K_ρ のバンドフィリング依存性. (どちらも文献 [79] より)

スピンのどちらの励起に関してもギャップレスな場合, 超伝導, および SDW, CDW 相関は

$$C_{SC}(r) \sim r^{-[1+(1/K_\rho)]} \quad (4.6)$$

$$C_{SDW,CDW}(r) \sim \cos(2k_{FR})r^{-(1+K_\rho)} \quad (4.7)$$

で減衰するので $K_\rho > 1$ で超伝導相関の減衰が緩やかになり系において支配的になる. ここで Luttinger パラメータ K_ρ は,

$$K_\rho = \left(\frac{2\pi v_F + g_4 + g_\rho}{2\pi v_F + g_4 - g_\rho} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

で, g_ρ, g_4 などは Fermi 点近傍の電子間の散乱過程の種類に応じた相互作用の強さである. Hubbard 模型との対応で言うと $g_\rho = U$ であることが分かっており, $K_\rho = 1$ は $g_\rho = 0$, すなわち $U \rightarrow 0$ の弱結合極限で実現する. 一方, Fermi 点が 4 点 ($\pm k_{F1}, \pm k_{F2}$) 存在する場合は, スピンの励起にギャップ (スピンギャップ) が開く. このとき,

$$C_{SC}(r) \sim r^{-1/2K_\rho} \quad (4.9)$$

$$C_{CDW}(r) \sim \cos(2(k_{F2} - k_{F1})r)r^{-2K_\rho} \quad (4.10)$$

となり, $K_\rho > 0.5$ で超伝導が有利になる. このため $U \rightarrow 0$ でなくても超伝導が支配的になり得る. 特に超伝導が支配的になるときは, それぞれ二つずつある電荷とスピンのモードのうち電荷励起は1つはギャップレスで, スピン励起はギャップレスがない状態であり c1s0 相と呼ばれている. そこで佐野, 大野は図 4.8(a) のバンドが $1/4$ フィリング付近で Fermi 点の数が 2 点から 4 点に増えることに注目し, Fabrizio メカニズムによる超伝導の可能性を, 平均場近似を用いて K_ρ を計算して探った. その結果, 図 4.8(b) に示したように d 軌道内の電子間斥力が $U_d = 6.0\text{eV}$ では $n > 0.6$ 付近で $K_\rho > 0.5$ になる領域が表れることを示し, $\delta = 0$ の時が $n \sim 0.5$ 付近であるとすれば, 電子ドーピングに伴う Fermi 点の数の変化が超伝導を引き起こすという理論を提唱した.

また, 同じく佐野, 大野により t_1 - t_2 - J_1 - J_2 模型においてハミルトニアンを厳密対角化による, スピンギャップの検出が試みられた [81]. 朝永-Luttinger 理論で言う超伝導相関が発達する領域は, スピン励起にギャップが存在し, 電荷励起がギャップレスすなわち金属の状態 (c1s0) であるのでこれが超伝導相を表している (あるいはそれに関連している) と考えられているからである. 彼らは Hubbard 模型との対応から $J_2/J_1 = (t_2/t_1)^2$, $t_1 = 1$ として t_2/t_1 の関数としてスピンギャップの有無を調べた. ただし, スピンギャップを数値的に計算するのはスピンギャップが小さいときには困難であるという問題があるので, 彼らは twist 演算子とよばれる以下で定義される演算子,

$$Z_\sigma = \exp \left[\frac{2\pi i}{N} \sum_{j=1}^N j(n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}) \right] \quad (4.11)$$

の基底状態での期待値を計算した. この演算子はサイン - ゴルドン模型で反平行スピン間の後方散乱を考慮したときに, スピンギャップを生み出す項と関連していることが示されており, $\langle Z_\sigma \rangle > 0 (< 0)$ がスピンギャップが開いている (閉じている) 状態を表す [82]. 図 4.9 に得られた twist 演算子の符号をバンドフィリング n と t_2/t_1 に対して求めた結果を示した. スピンギャップは $t_2/t_1 \lesssim -0.5$ の領域に表れ, この領域に Pr247 が存在するとしている. また, $|t_1/t_2| = 0.22$, としたときに K_ρ を厳密対角化で計算しており, $n = 0.3 \sim 0.8$ 付近で $K_\rho > 0.5$ が得られ, 超伝導が出現することを報告している.

一方, Hubbard 模型においても奥西により密度行列繰り込み群 (DMRG) を用いてスピンギャップ $E(N, 1) - E(N, 0)$ の計算が試みられた [83]. $E(N, S^z)$ は電子数 N , 全スピンの z 成分 S^z のときの基底エネルギーである. 図 4.10 は $U = 8|t_2|$, $t_2 < 0$ の時にホッピングパ

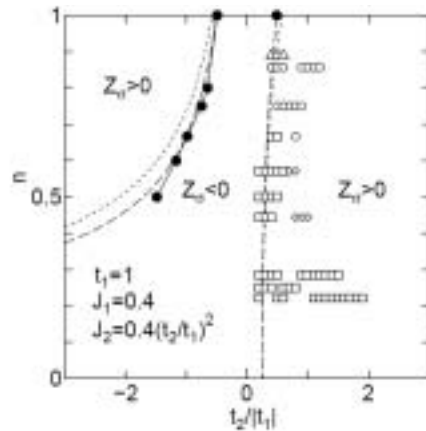


図 4.9: t - J 模型で得られた twist 演算子の符号の t_2/t_1 およびバンドフィリングに対する相図. 図中の点線は Fermi 点の変化するバンドフィリングを表す. (文献 [81] より)

ラメータの比 $\alpha = |t_1/t_2|$ とバンドフィリング ρ に対するスピンギャップの有無を計算した結果である. 図中の三角のプロットは計算限界外のためにスピンギャップがあるとしても小さいと考えられる領域とギャップが得られた領域を大まかに分けた線である. $\alpha \gtrsim 0.3$ 付近からスピンギャップがハーフフィリング付近に表れはじめ, $\alpha = 1$ を中心に, バンドフィリングが $\rho = 0.7 \sim 1$ で明確なスピンギャップが開いていることが分かる. 一方, 鎖間のホッピング t_1 が小さい領域ではスピンギャップが存在しないか, あるとしても小さいことを伺わせている.

4.3 Pr247のバンド構造と擬一次元二重鎖模型および研究の動機

4.3.1 強束縛模型バンドのフィッティングによる議論

以上, Pr247 の超伝導に関する一次元アプローチの理論研究の流れを見てきた. dp 模型でのスピンギャップ金属状態 (c1s0 状態) の結果をサポートするように, 二重鎖模型で $|t_1/t_2|$ - n 平面の特定の領域ではスピンギャップの存在を示唆するような結果が報告されて

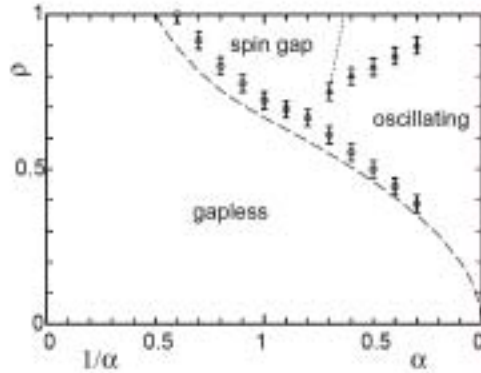


図 4.10: DMRG による二重鎖 Hubbard 模型のスピングャップ. スピングャップ領域にある点線は状態密度の高い点, すなわち double well バンドの極小点にあたる地点を表す. (文献 [83] より)

いた. またスピングャップの存在と Fermi 点の数の変化が密接にかかわっていることもわかった.

それでは, 実際の Pr247 のバンド構造はこれらの理論が妥当な領域にあるのだろうか.

図 4.11 は Pr247 と同じく二重鎖構造を有する Y124 の第一原理バンド計算の結果である [84]. 二重鎖の電子のエネルギーバンドにあたる部分を色を付けて示した (この計算では, 本来の単位胞をとっているのので, これまで見てきたバンドと違ってブリルアンゾーンが半分に折り畳まれている). 二重鎖に垂直方向の波数が $k_a = 0$ に相当する Γ -Y 点間, および $k_a = \pi$ に相当する X-S 点間に二重鎖に起因するバンドがあり Y 点および S 点を中心にバンドを広げれば double well 構造になる. ここで X-S 点間のバンドを見ると X 点の 2 つのバンドの底にエネルギー差があり, ほぼ同程度の差が dp 模型の研究で用いられたバンドでも見られることから, dp 模型で使われたバンドが X-S 間のバンドであることが分かる. 一方, Γ -Y 点間に見られる二重鎖のバンドはほとんどエネルギー差が存在しない. すなわち, Γ -Y 点間を見ている限りは平均電子数が少ない時でも, Fermi 点は 4 点存在している可能性がある. これはブリルアンゾーン全体で見ると, $n \sim 0.5$ のときでも Γ 点の回りには Fermi 面が存在している可能性があるということである.

これを受けて, 我々は超伝導の議論をする前に, 弱い二次元性を考慮した擬一次元の二重鎖 Hubbard 模型で相互作用がない場合 (強束縛近似模型) において現実的なホッピング

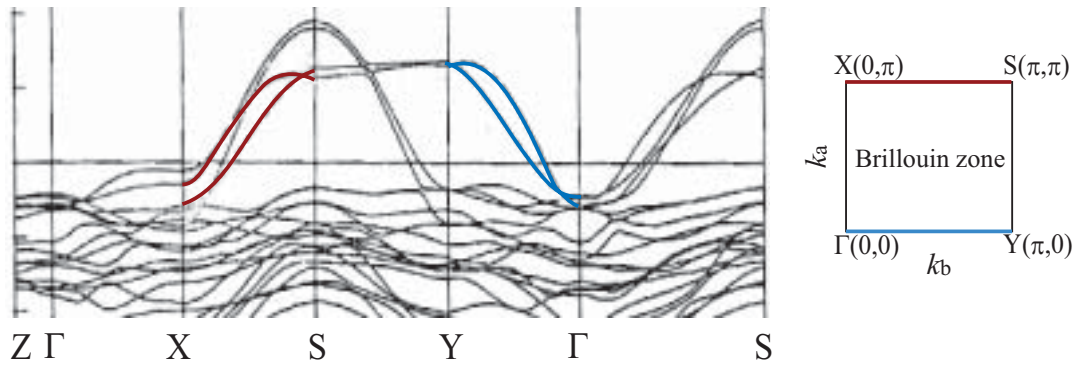


図 4.11: LDA による Y124 のエネルギーバンド. 二重差の分散が重要な所に色を付けた. [84] より

パラメーターを定め、この物質のエネルギーバンドを再現し、上述の予測が正しいか否かを判断することにした. 第一原理バンド計算には、平均場近似レベルの電子間相互作用は考慮されるが、これはバンドのシフトを生み出すだけでバンド幅の変化をもたらさない. 従って電子間相互作用を考慮しない強束縛近似模型で十分議論できる.

図 4.12 に擬一次元二重鎖模型を示した. 図 4.12 の 1 の模型はもともとの 1 次元二重鎖模型であり、これはホッピング t_1, t_2 を持つ図中の 2 の模型とトポロジカルに等価であり、こちらの方が扱いやすいのでこの模型で一本の二重鎖を取り扱う (ただし、unit cell は半分になるためブリルアンゾーンは倍になる). さらに a 方向の二重鎖間の飛び移りを考慮して、2 の模型を a 方向に並べ、それらを弱い二重鎖間のホッピング $t_{a0} \sim t_{a3}$ で結んだ模型 (図中の 3 の模型) が我々の用いた擬一次元の二重鎖模型である. ホッピングパラメーターの数については以下に説明するフィッティングの過程の中で必要になった分だけを取っている.

エネルギーバンドのフィットの手順を大まかに説明すると、

- まず、 Γ -Y, X-S のそれぞれのバンドを一次元エネルギーバンド

$$\varepsilon(k_b, k_a = 0, \pi) = \sum_n A_{n, k_a=0, \pi} \cos(nk_b) + \text{const.} \quad (4.12)$$

で最小 2 乗法を用いてフィットした. 実際のフィッティングでは一次元方向に $\cos(3k_b)$ のホッピングまで考慮した. これはバンドの底の部分が急激な変化をしているのを再現するのに必要になったからである.

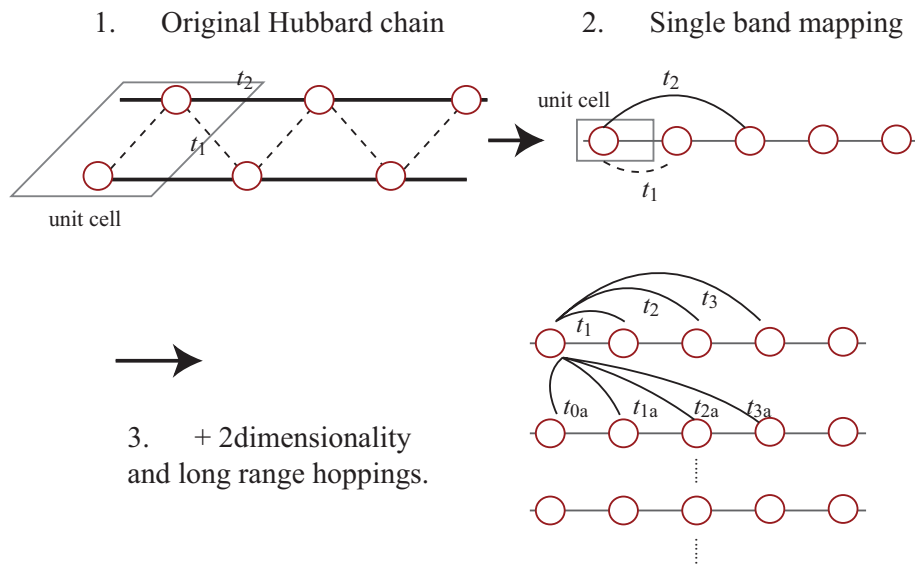


图 4.12: 擬一次元二重鎖模型.

- 最終的には $\varepsilon(\mathbf{k}) = 2(t_1 \cos(k_b) + t_1 \cos(2k_b) \cdots + t_{0a} \cos(k_a) + 2t_{1a} \cos(k_b) \cos(k_a) + \cdots)$ というバンド分散が欲しいので、得られたパラメーターの組 $A_{n,k_a=0}, A_{n,k_a=\pi}$ と $\varepsilon(k_b, k_a = 0, \pi)$ の係数を比較し $t_1, t_2, \cdots, t_{0a}, \cdots, t_{3a}$ を求めた.
- 得られたバンドと実際のバンドを比較して、なるべく遠距離のホッピングが小さくなるように trial&error で修正する.

前述のように、一次元的に引きのばした模型を使うのでブリルアンゾーンは図 4.11 の表示の倍になる. バンドの折り返しかたによって 4 パターンの可能性があるが、これは $A(k_a = 0, \pi)$ の符号により、バンドの極小点のうちどちらかを $k_b = 0, \pi$ のどちらに持っていくかという変化しか生み出さない. つまり、

$$c_m \rightarrow c_m \exp(i\pi m) \quad (4.13)$$

で関係付けられ、どちらのバンドでも実際の結果には影響しない. $k_a = 0, \pi$ での一次元バンドは、それぞれ

$$k_a = 0(\Gamma-Y) ; A_1 = 0.071, A_2 = -0.46, A_3 = -0.083$$

$$k_a = \pi(X-S) ; A_1 = 0.12, A_2 = -0.39, A_3 = -0.029$$

となった (単位は eV). $|A_1/A_2|$ が小さくなっている事が鎖間の電子の飛び移りが小さいことを反映している. ここから上記の手順を行い、最終的に得られたパラメーターが

$$t_1 = 0.095, t_2 = -0.43, t_3 = -0.056$$

$$t_{0a} = 0.015, t_{1a} = -0.012, t_{2a} = -0.015, t_{3a} = -0.008 \quad (4.14)$$

となった (eV 単位). このホッピングパラメータを用いて得たエネルギーバンドを第一原理計算による結果とともに図 4.13 に示した. ほぼ第一原理計算の結果を再現している.

また、幅口、佐野、大野により市販の第一原理計算プログラム Wien2K を用いて Pr247 のエネルギーバンドの第一原理計算が行われ、ホッピングパラメータを最小二乗法でフィットして、

$$t_1 = -0.099, t_2 = -0.434, t_3 = 0.072, t_4 = -0.038$$

$$t_{0a} = 0.0133, t_{1a} = 0, t_{2a} = -0.034, t_{3a} = 0.008 \quad (4.15)$$

Energy (eV)

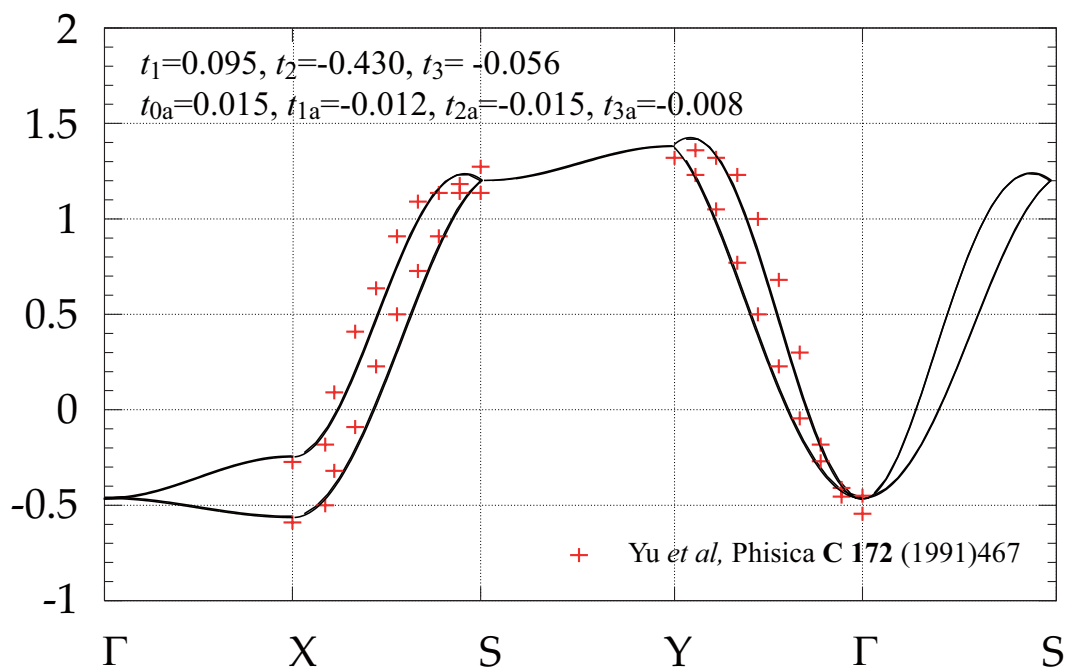


図 4.13: CuO 二重鎖のエネルギーバンドのフィッティング結果 ($n = 0.7$ のとき). 二重鎖部分に付いては文献 [84] の LDA の結果を赤点で示した.

というパラメーターが得られていて、我々の得たパラメーターとほとんど違いはない。 t_1 , t_3 の符号が我々の符号と反転しているが、これは (4.13) 式に対応する違いを生み出すだけで、本質的には変わらない [85].

我々の結果において、鎖に垂直方向 (a 方向) のホッピングパラメーターが $O(10\text{meV}) \sim O(100\text{K})$ 程度であるが、Pr124 のホール係数、熱起電力の測定で $T \sim 150\text{K}$ で a 方向のホッピングの効果による次元性のクロスオーバーが見られた事を考えると、オーダーとしては実験結果に整合する [77]. つまり a 軸方向の電子の運動エネルギーよりも高温では電子は熱エネルギーによる障壁を越えられず、輸送係数などが一次元的な振舞を示すが、低温になると電子がこの障壁を飛び越えることが可能になり二次元性が現れるので、このバンドは低温領域では二次元性を持つという実験結果を説明できる.

以上の結果より、我々はこのバンドを採用して研究を進めることにした. 電子数の増大と Fermi 面の变化を調べた. 図 4.14 はいくつかのバンドフィリングでの Fermi 面を unfold した Brillouin ゾーンにおいてプロットしたもので、反結合バンド (図 4.13 の二重鎖の分散のうち上側のバンド) を元の第一 Brillouin ゾーン (図 4.14 中の Brillouin ゾーンの中で網掛けになっている部分) に残す形にしてある. 当初の予測どおり、 $0.4 \lesssim n \lesssim 0.5$ で Γ を中心とした内側の Fermi 面のトポロジーが変化している. このため、X-S 点間でバンドを見れば、 $n \sim 0.4$ で Fermi 点は 2 点であるが、電子数が増大するとともに X 点付近で $n \sim 0.5$ で Fermi 点が 2 点から 4 点に変化する. ところが、 Γ 点近傍のバンドの極小は深く $n \sim 0.3$ でもまだ存在している. 完全に内側のバンドの Fermi 面が消えるのは $n \sim 0.1$ 付近まで電子数を下げなければならなかった. このため X-S 点間のバンドでは電子数の増大による Fermi 点の数の変化は $\delta \gtrsim 0.2$ でも存在せず、仮に $\delta = 0$ のとき $n \sim 0.4$ だとすると、最初から 4 点存在することがわかった.

ARPES により Pr124 の X-S 点の観測では一本のバンド分散が、折り畳まれた Brillouin ゾーンにおいて $\pi/4$ の位置に Fermi 波数が確認されている. そこで X-S 点間の結合バンド (我々の結果を元の Brillouin ゾーンに還元して書いたときに下側に方にあるバンド) の Fermi 波数がこの位置になるようにバンドフィリングを調節すると $n \sim 0.4$ 程度になった. またこの時、反結合バンドは Fermi 準位より上側になりバンドが 1 本しか見えないことと整合する. Pr124 が $n \sim 0.5$ というのは NQR [73], 光学伝導度 [76] の結果とも整合する. 以上から Pr247 $\delta = 0$ は $1/4$ フィリング付近にあると考えた.

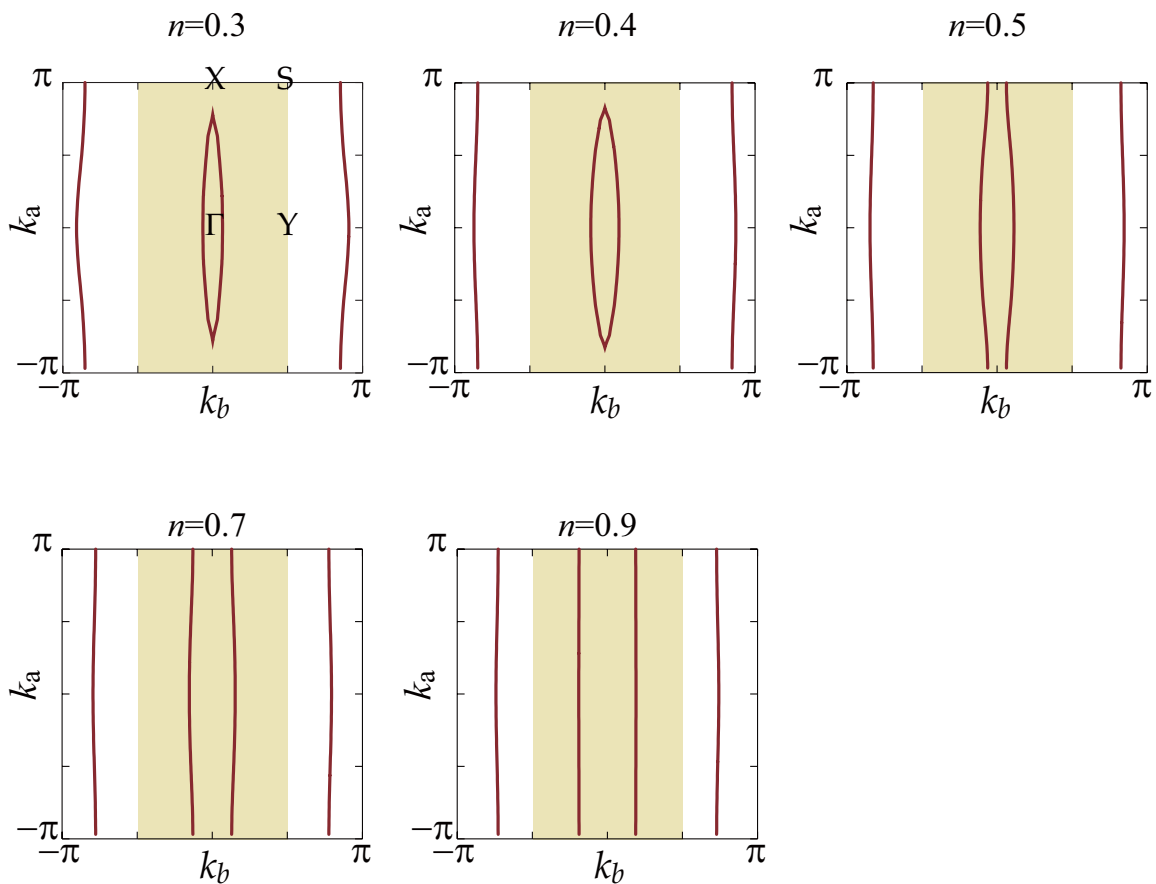


図 4.14: フィッティングで得られたエネルギーバンドの Fermi 面のバンドフィリング依存性.

我々や幅口らの結果から考えて, Pr247 は鎖間と鎖内のホッピングパラメーターの比は $0.22 \lesssim |t_1/t_2| \lesssim 0.3$ 程度であり, バンドフィリングは $\delta = 0$ で $n \sim 0.4$ 程度であると考えられる. ここでもう一度 t - J 模型, Hubbard 模型のスピングャップの研究をしてみると, t - J 模型の研究の図 4.9 は横軸が t_2/t_1 となっていて, 我々が得たパラメーター領域はこの表の枠内にないことがわかる. また奥西による DMRG の結果の図 4.10 からは計算の不安定な領域にあり, スピングャップがあるとしても非常に小さいことを示唆しているように見える.

4.3.2 研究動機

これまでに述べた実験結果と前節の議論を総合すると、本研究の動機は以下のようになる。

- 第一原理バンド計算の結果はバンドに二次元性が存在することを示しており、このバンドを再現するようにホッピングパラメーターをフィットした擬一次元二重鎖模型の $1/4$ フィリング近傍は Fermi 面は二次元的である。そのため、純一次元理論に基づく研究において超伝導-非超伝導の転移に重要だとされる Fermi 点の数の変化が Brillouin ゾーンの一部の領域でしか起こり得ない可能性があり、擬一次元模型で研究を行う必要がある。
- Pr124 の二重鎖における実験は、Pr247 の超伝導が表れるような低温では Fermi 流体的な性質を示しているため、Tomonaga-Luttinger 理論によるアプローチではなく Fermi 流体的なアプローチにより超伝導の発現の有無を調べる必要がある。
- 純一次元模型における DMRG では、存在を判断できる程エネルギースケールの大きなスピンギャップは存在せず、仮にあるとしてもギャップは小さく T_c を説明できない。

以上の理由から Pr247 の超伝導を一次元のスピンギャップ的なアプローチ以外の方法で調べる事の意義は大きいと言える。そこで本研究では Fermi 流体的アプローチの手法を擬一次元二重鎖模型に適用し、スピン揺らぎを媒介とした超伝導の可能性を探った。

4.3.3 モデルと計算条件

使用したモデルは、フィッティングにより得たホッピングパラメーターの値をもつ擬一次元の二重鎖拡張 Hubbard 模型である。電子間相互作用はオンサイト相互作用および最隣接サイト間のオフサイト相互作用を導入した。拡張 Hubbard 模型を用いたのは $\delta = 0$ ではオフサイト相互作用も何らかの効果を及ぼしている可能性があるため、この効果についても調べるためである [72, 73]。

Fermi 流体的なアプローチの計算手法として 2.5 節で紹介した、拡張 Hubbard 模型 (オフサイト相互作用も考慮した Hubbard 模型) における FLEX 近似を採用した。dp 模型で

はなくハバード模型を使用した理由は、この手法を低温まで実行するためにはより多くのメモリが必要であったということもあるが、p 軌道と d 軌道のエネルギー準位の差は d 軌道のバンドのバンド幅よりも大きいことを考えると、下のバンドを無視した単一バンド模型でも問題ないと考えられる。これは実空間で言うと CuO に対して 1 つのサイトを割り振ったことに対応する。

ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_i n_j, \quad (4.16)$$

となる。 $c_{i\sigma}$ はサイト i スピン σ の消滅演算子、 t_{ij} はサイト i と j の間のホッピングパラメータ、 U はオンサイトの電子間斥力、 V_{ij} はサイト i とサイト j の間の電子間斥力である。ホッピングパラメータは前節で得た値を使用し、 $t = |t_2| = 0.43\text{eV}$ をエネルギーの単位として計算した。

オンサイト相互作用 U の値を実験的に測定するのは難しいが、強相関電子系では少なくともバンド幅と同程度あたりのオーダー (数 eV) を持つと考えられる。そこで、本研究では主に $U = 2.0\text{eV}$ に固定して計算を行った。なお、この U は dp 模型の U_d とは異なり、CuO 単位胞内の有効的な斥力であるので、 U_d よりも小さくなる。

オフサイト V_{ij} は主に最隣接サイト間を考慮した。本模型においては、最隣接サイトはチェーン間のオフサイト相互作用 V_1 である。第二隣接サイトすなわちチェーン内の隣り合ったサイトはチェーン間の $\sqrt{2}$ 倍の距離で比較的近くにある。しかしながらこれと同距離に二重鎖間 (a 方向) のサイトが存在する。2.5 節で述べたように、揺らぎを媒介とした電子間相互作用を見るための重要な物理量である既約感受率、スピン感受率および電荷感受率 $\bar{\chi}$, $\bar{\chi}_s$, $\bar{\chi}_c$ はこの手法ではオフサイトの相互作用があると、オフサイト相互作用が働いているサイトの数に応じた行列になる。このために第二隣接サイト間の相互作用を導入した場合、これらの感受率は 7×7 の行列になり、低温領域でより多くの松原周波数が必要な時は、実質的には計算できない。このため本研究では、最隣接サイトの効果にしぼって研究を行った。また、これらの感受率を参照する際は行列の最大固有値を参照した。ここではそれらの量を単に χ , χ_s , χ_c とよぶ。

FLEX ではスピン感受率の値は、おもに Fermi 面のネスティングの状態に左右されるが、本研究で用いた模型は基本的に次元性が強く、ネスティングはかなり良い状態にあるた

めスピン感受率も高い値を持っている。通常 FLEX を用いた二次元系の研究では、3 章の β' -ET の研究の時のように U_{χ_0} が人為的なある限界値（たとえば 0.995 など）を導入することで弱い三次元性があると見なし、この値を越えたときをスピン秩序が存在すると見なしている。しかし本研究ではその点は考慮せず、一次元性の強い系を使用したこと、特に三次元性は c 軸長の長い Pr247 では弱いことを念頭において、低次元系では U_{χ_0} が 1 に到達しないという FLEX の性質のみに従うことにし、スピンの秩序については取り扱わない。

システムサイズについては U のみを考えた場合 512×16 サイトで松原周波数の数を 16384 個（一部は 32768 個）、隣接サイト間の相互作用をいれた場合は 256×16 サイトで松原周波数を 16384 個とった。これは、今回使用した計算機で計算できる最大サイズである。松原周波数は $T \lesssim 0.01$ の領域では 16384 個程度は一般的によくとられる値である。システムサイズが小さい場合 U のみのモデルでも低温では、Eliashberg 方程式の固有値 λ が変化してしまう場合があることが確認されたので、オフサイト相互作用を入れた場合は $\lambda = 1$ となる温度までは計算をせず、 $T \gtrsim 0.004t$ 程度の温度領域にとどめることにした。

また、以下の結果を通してブリルアンゾーンは第一原理計算で見られるゾーンを unfold して表記している。

4.4 FLEX 近似による計算・解析結果と考察

FLEX 近似により得られた結果をオフサイト相互作用 V_1 を考慮しない場合と考慮する場合に分けて見ていく。

4.4.1 オンサイト相互作用のみの場合

まず、オンサイト相互作用のみが存在すると過程した場合に FLEX 近似と Eliashberg 方程式を解いて得た結果を示す。図 4.15 の右側は、 $U = 2.0\text{eV}$ のときに得られた Eliashberg 方程式のシングレット超伝導のギャップ関数に対する最大固有値の温度依存性を対数プロットしたものである。今回得られた λ - T 曲線は対数プロットで表示すると、比較的良好に直線に乗ったので、わかりやすさの為にこのようなプロットで表示した。

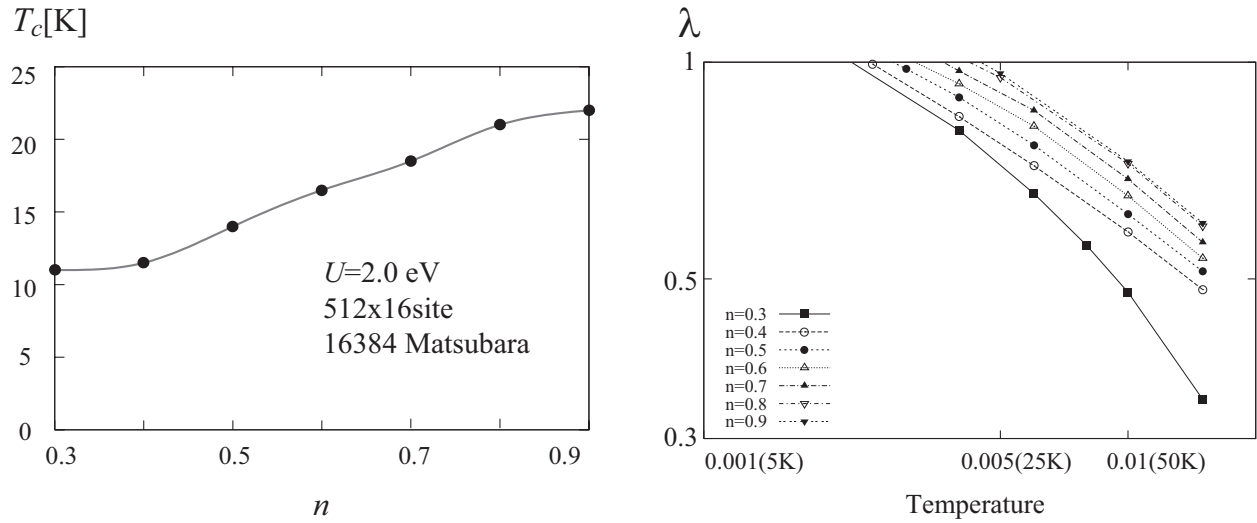


図 4.15: (左) 得られた超伝導転移温度 T_c のバンドフィリング依存性 (右). さまざまなバンドフィリングにおける Eliashberg 方程式の最大固有値の温度変化 (対数プロット).

温度の減少とともに λ が上昇し, 幅広いバンドフィリングで $T \sim 0.005t \sim 25\text{K}$ 付近から λ が 1 に到達している. このときの温度が T_c である. また, バンドフィリング増大するにつれて, 転移温度が上昇してきている. 図 4.15 の左側は T_c をバンドフィリングの関数としてプロットしたものである. 非常に幅広いバンドフィリング領域で T_c が表れ, バンドフィリングの増大とともに T_c が緩やかに上昇しているのがわかる. 得られた転移温度は 10K のオーダーで, 実験での T_c の最大値 15K とほぼ同程度の T_c を得ることが出来た.

$T = 0.01t$ の時に得られた Fermi 面と超伝導ギャップ関数のノード, およびスピン感受率 χ_s をチェーン方向の波数に沿ってプロットしたものが図 4.16 である ($T = 0.01t$ は T_c よりも高温であるがギャップの対称性や Fermi 面は $T = T_c$ の時と大きな違いはない, またスピン感受率や自己エネルギーを参照する時に温度の効果を除外できる). 3 章の研究では Fermi 面を Green 関数の絶対値を等高線プロットして見ていたが, 本研究では視認性を高

めるために Green 関数の分母に相当する部分がゼロになる波数, すなわち

$$\varepsilon(k) - \mu + \text{Re}\{\Sigma(k)\} = 0 \quad (4.17)$$

となる波数をプロットした. $U = 0$ の時と同様, 二重鎖構造による double well 型のバンドにより内側と外側の 2 枚の Fermi 面が存在している. 三種類の Fermi 面のネスティング Q_1, Q_2 および Q_3 がスピン感受率 χ_s でピークを作っている. このうち, 内側と外側の Fermi 面間のネスティング Q_1 はスピン感受率の強いピークを生み出して dominant なネスティングになっている. 一方, 内側同士, 外側同士の Fermi 面のネスティング Q_2, Q_3 についてはその寄与は非常に弱い. $n = 0.5$ の時のみ Q_1, Q_2 および Q_3 に対応するスピン感受率のピークに矢印を付けた. Q_1 は電子数 (バンドフィリング) の増大による Fermi 面の変化に応じて, 支配的なネスティングの値は $Q_1 \sim (3/4\pi, q_a)$ から $\sim (\pi/2, q_a)$ と変化した (一次元性が強いことを反映し q_a 方向にはあまり変化しない). さらに, バンドフィリングの増大とともに Fermi 面の k_a 方向の依存性は弱まり, 直線的になることでネスティングの状態がよくなる. このため χ_s のピーク値はバンドフィリングの増大とともに上昇している.

超伝導ギャップは複雑な形をしているが以下のような特徴をもっている.

- Fermi 面上をノードが横切ることはない.
- dominant なネスティング Q_1 によるスピン感受率がペアリング相互作用の Q_1 成分に斥力的で大きな寄与を及ぼす. このためギャップ関数の符号がネスティングベクトルの両端で反転していて, このスピン揺らぎを媒介とした電子間相互作用によるシングレット超伝導が実現しているのが分かる.
- 一方, Q_2, Q_3 の立場で見ると Q_1 に比べてペアリング相互作用への寄与が弱いので, ネスティングベクトルの両端の Fermi 面上で符号が反転せずこのネスティングに起因するシングレット超伝導はむしろ不利に働いてしまう. そこで, その影響を最小限にとどめるために Fermi 面上に超伝導ギャップのノードを通して同符号になるのを避けようとしている. 結局は Q_1 の寄与が大きくなるが, このネスティングの競合の影響のため Fermi 面のすぐ近くをノードが走っている.

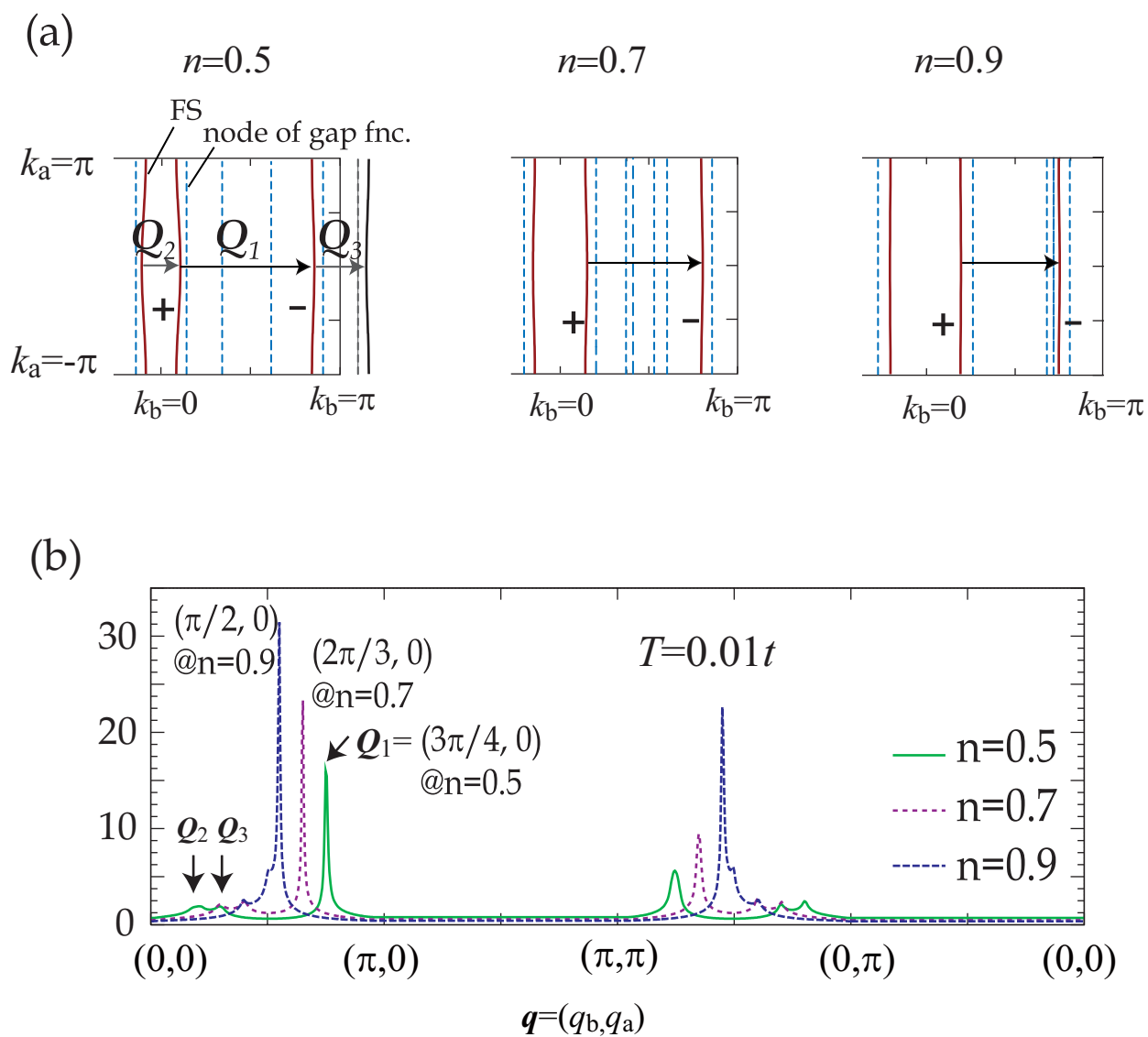


図 4.16: $U = 2.0\text{eV}$ の時のいくつかのバンドフィリングにおける Fermi 面とギャップ関数のノード (a), およびそのときのスピン感受率 (b).

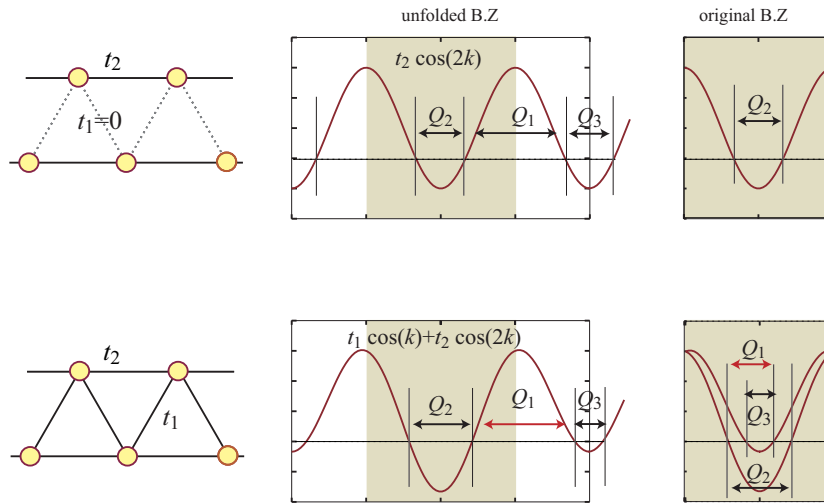


図 4.17: 鎖間ホッピングと結合, 反結合バンドの関係.

図 4.17 を見ると分かるように, 内側同士, 外側同士の Fermi 面のネスティング Q_2, Q_3 というのは, 折り返したブリルアンゾーンで考えると結合バンド内, 反結合バンド内の Fermi 面同士のネスティングである. 一方, 内側-外側ネスティング Q_1 は結合バンドと反結合バンド同士のネスティングである. もし, 二重鎖において鎖間のホッピングがないとすると, 二本の独立した一本鎖になるが, この時はバンドは単純な $\cos(2k)$ の形になり, バンドが結合, 反結合バンドに分裂することはない. 従ってこの時は Q_1 のようなバンド同士のネスティングは生じないことになる. すなわち, ここで得られた超伝導は二重鎖構造に本質をおいた超伝導である. 現時点では, スピン感受率の δ 依存性の実験などの報告がなく, ここで得られた $n \gtrsim 0.5$ 以上の結果が現実の物質で実現しているかは分からない. この点が明らかになれば本結果の妥当か否かが判断できる. 実験と理論ともに今後さらなる進展に期待したい.

この結果でもうひとつ注目すべき点は, $n \sim 0.3$ 付近でも有限の T_c が得られたことである. この時の Fermi 面とノードの関係は図 4.18 の様になっている. X 点 ($k = (0, \pi)$) で既に Fermi 面は存在せず, 内側の Fermi 面は Γ 点 ($k = (0, 0)$) を中心とした二次元的 Fermi 面になっている. したがって, 本研究のアプローチの範囲内では U のみを考えた場合 Fermi 面のトポロジーの変化 (すなわち, X-S 点間で見たとときの Fermi 点の数の変化) は超伝導に

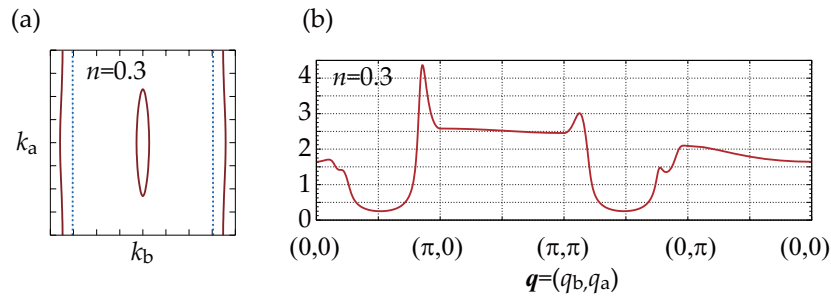


図 4.18: (a) $n = 0.3$ の時の Fermi 面とノードの位置. (b) スピン感受率.

対して劇的な変化はもたらさないことが分かり、一次元アプローチとは異なる結果が得られた。低フィリング領域では Fermi 面の弯曲のためネスティングは弱いが、先に述べたようなネスティング間の競合も生じないために、Fermi 面から離れた所にノードが入ることによって超伝導に不利な状況が生じないという利点がある。また Γ 点のバンドの極小が Fermi 準位に近く状態密度が高いことも超伝導に有利に働く。この為に超伝導転移が得られたと考えられる。

しかし、 $\delta = 0$ が $n \sim 0.4$ という仮定のもとでは有限の T_c が得られたことは、実験との対応で考えれば整合していない。したがって、Fermi 点の変化ではない何か別の要因によって超伝導の有無が決められていることになる。

4.4.2 隣接サイト間斥力 V_1 の効果

U のみを考えたモデルでは、実験に近い転移温度が得られたが $1/4$ フィリング付近にあると思われる $\delta = 0$ で超伝導が表れないと言う事実が説明できない。そこで $1/4$ フィリング付近では隣接するサイト間での電子間斥力が影響しやすいという考えのもとに、オフサイト相互作用の効果を調べることにした。

図 4.19 は $V_1 = 0.5, 0.7\text{eV}$ の時の Eliashberg 方程式の最大固有値 λ の温度依存性を先ほどと同様に対数グラフで表示したものである。 $\lambda = 1$ になるまで計算することはできなかったが、明らかに U のみの時よりも固有値の値が減少しているのが分かる。また特に V_1 が大きくなると $1/4$ フィリング付近の傾きが減少し、この傾向が低温まで続くとしたら、

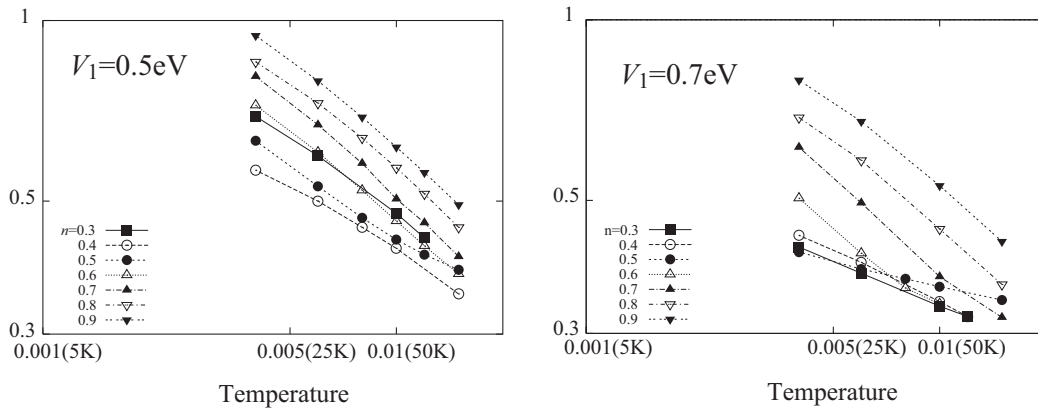


図 4.19: オフサイト相互作用 V_1 を導入したときの Eliashberg 方程式の最大固有値.

$V_1 = 0.7\text{eV}$ の時は $1/4$ フィリングの λ は低温でも 1 に到達するようには見えない.

図 4.20 に $V_1 = 0.7\text{eV}$ の時の Fermi 面と超伝導ギャップのノード, スピン感受率および電荷感受率を示した. $V_1 = 0$ の時と大きく異なるのは $n = 0.5$ で Fermi 面上にノードが入っていることである. 一次元性の強い Fermi 面にノードが入ったことによって, Fermi 面上でギャップを持つ部分はほとんど無くなっている. またスピン感受率のピークの位置は $V_1 = 0$ の時とほとんど変わらないが, その値は $V_1 = 0$ の時とのピーク値と比べると, 特に $1/4$ フィリング付近で減少している. $1/4$ フィリング付近で見られた超伝導の抑制とこれらの感受率の結果との関係は後で議論する.

温度に対する固有値 λ の変化はオンサイト相互作用の時と同じように対数グラフ上でプロットすると比較的直線的な振舞をしている. そこで, 非常に大まかな見積りではあるが, この直線を $\lambda = 1$ の所まで外挿してどの程度の T_c が得られるかを調べた. 外挿した結果が図 4.21 である. V_1 の増大により $1/4$ フィリング付近の T_c が減少し, バンドフィリングの増大に伴って T_c が有限の値を持ち始めることが分かった. $n \sim 0.4$ 付近に $\delta = 0$ があるとすれば, この振舞は実験で得られた T_c の δ 依存性に近い形になっている.

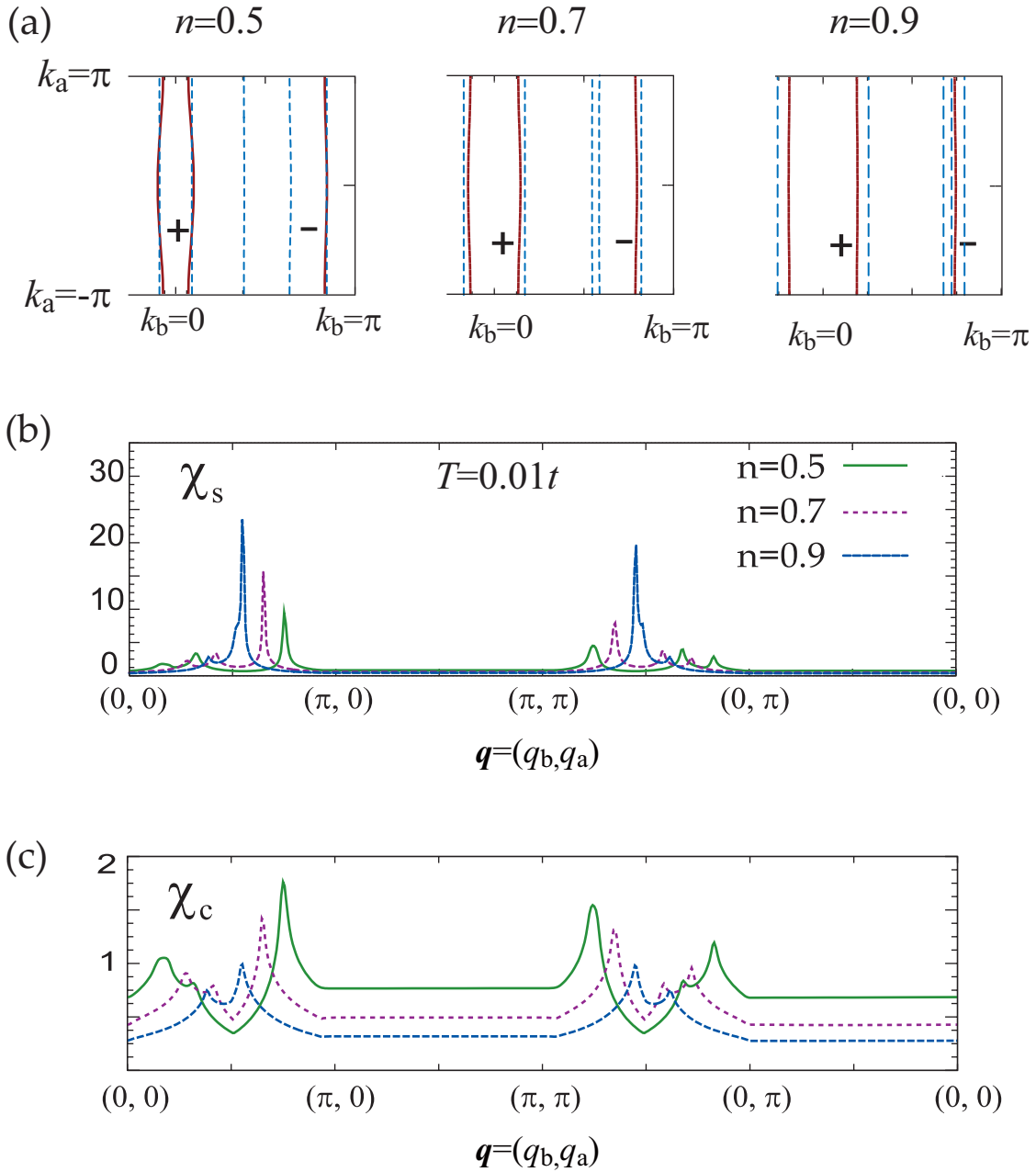


図 4.20: オフサイト相互作用 V_1 を導入したときの Fermi 面と超伝導ギャップのノード (a), スピン感受率 (b), 電荷感受率 (c). $U = 2.0\text{eV}$, $V_1 = 0.7\text{eV}$, $T=0.01t$.

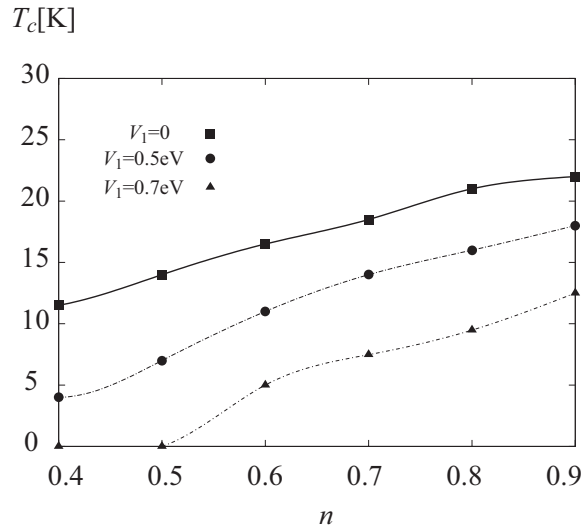


図 4.21: オフサイト相互作用 V_1 を導入したときに見積もられた、およその T_c のバンドフィリング依存性.

電荷感受率の寄与

なぜ $1/4$ フィリング付近の超伝導が消えたのか、その理由をいくつかの観点から議論する. FLEX では電荷感受率が增大するとシングレットペアリングのペアリング相互作用 (2.113) 式の二次項は,

$$\Gamma_s(k, k') = \sum_{\Delta r, \Delta r'} \left[\frac{3}{2} V_m \bar{\chi}_s V_m - \frac{1}{2} V_d \bar{\chi}_c V_d \right] (k - k'; \Delta r, \Delta r') \times e^{i(\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r} + \mathbf{k}' \cdot \Delta \mathbf{r}')} \quad (4.18)$$

で与えられていて、同じ波数で電荷とスピンの感受率がピークを持つ場合、電荷の項はスピン揺らぎの項による寄与を打ち消す働きがある. このため電荷感受率が特に増大していれば、スピン揺らぎによる超伝導を抑えることが出来る. しかし、今回得られた結果では電荷の揺らぎはスピンの揺らぎに比べてかなり小さく、その寄与は小さいと考えられる.

自己エネルギーの効果

そこで注目したのが、 V_1 を導入したことによるスピン感受率のピークの減少である。これはネスティングの状態が弱くなった事を意味する。スピン感受率 (2.110) 式, $\chi_s(Q; \Delta r, \Delta r') = \frac{\chi(Q; \Delta r, \Delta r')}{1 + V_m \chi(Q; \Delta r, \Delta r')}$ には V_1 が入っているが、現在のパラメーターでの最大固有値を調べると $\frac{\chi_{11}(Q)}{1 - U \chi_{11}(Q)}$ となるので V_1 が直接スピン感受率を小さくしたのではなく、自己エネルギーを通して Green 関数、既約感受率に影響を与えた結果だと考えられる。図 4.22(a) には図 4.16(a), 図 4.20(a) に示した $V_1 = 0\text{eV}, 0.7\text{eV}$ の時の Fermi 面を第一象限のみ拡大してプロットしたものであるが、自己エネルギーによるバンドの改変によってわずかに $n = 0.5$ で Fermi 面が弯曲し、このあたりで特にネスティングが弱められている。一方、オンサイト相互作用を増やした場合でも自己エネルギーが増大するが、 $U = 3.0\text{eV}$ の Fermi 面を見ると $U = 2.0\text{eV}$ の時とほとんど変化しないのでネスティングの状態は $U = 2.0\text{eV}$ の時とそれほど変わらない (図 4.22(b))。これを反映してスピン感受率の最大固有値の大きさを決定する因子 $U \chi_{11}(Q_1)$ のバンドフィリング依存性 (図 4.22(c)) は $U = 2$ と $U = 3$ の時で比較するとほとんど変化せず、スピン感受率が特定のバンドフィリングで弱まる事はないのに対し、 V_1 が入ったときは $1/4$ フィリング付近では自己エネルギーの効果によるネスティングの悪化により $U \chi_{11}$ が落ち込んでいる。このことから自己エネルギーの影響による Fermi 面の弯曲が、 $1/4$ フィリング付近の超伝導を特に減少させた一つの原因であると考えられる。しかしながら、スピン感受率の低下がどの程度 T_c の減少に寄与しているのかはわかりにくい。

実空間の描象

前述の議論では、オフサイト相互作用がどのように超伝導の消失に効いているのかわかりにくい。より直感的にこの結果を理解するため、(3.5) 式を用いて、オフサイト相互作用がないときの超伝導ギャップから実空間でのペアリングの重み $g(\delta)$ を計算した。

図 4.23 がその結果である。実際はフィリングによってギャップ関数が連続的に変化していく為に、常に格子点に整合する位置に最大のピークが表れるわけではないので、比較的明確なピークが現れたフィリングにおいて議論する。

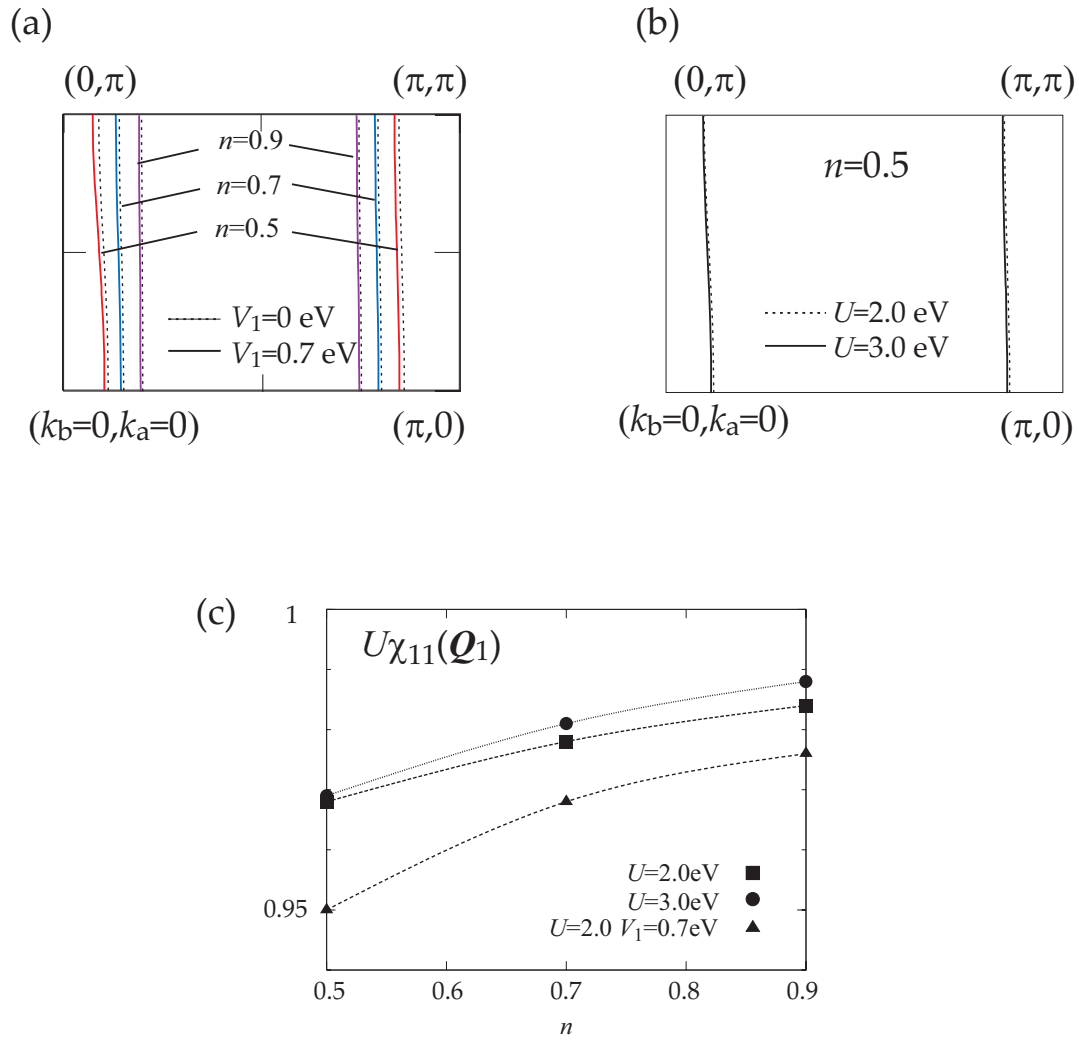


図 4.22: (a) $U = 2.0 \text{ eV}$ の時の V_1 による Fermi 面の変化. (b) $U = 2.0, 3.0 \text{ eV}$ の時の Fermi 面の比較. $T = 0.01t$

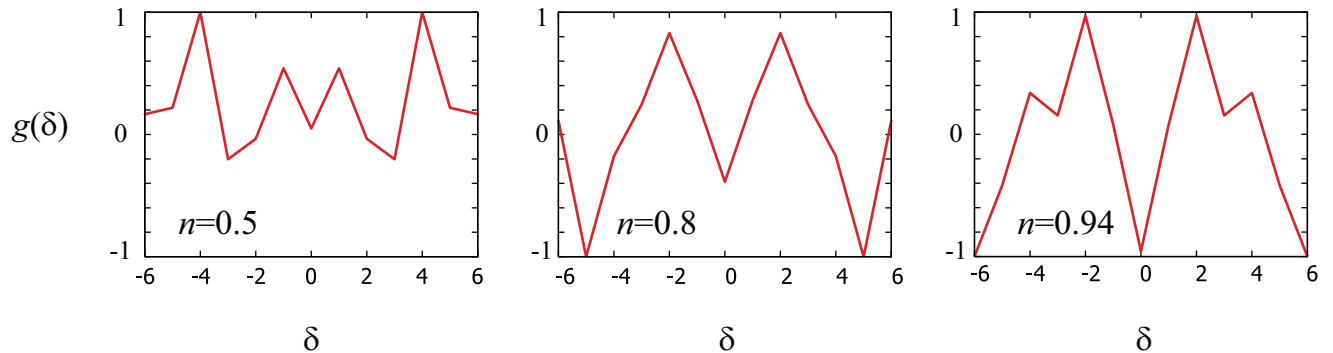


図 4.23: FLEX で得られた超伝導ギャップから得た, サイト i とサイト $i + \delta$ の間のペアの重み.

$n = 0.5$ では $\delta = 1, 4$, $n = 0.8$ では $\delta = 2, 5$, $n = 0.94$ では $\delta = 0, 2, 6$ という位置にペアの重みが大きく現れた. サイト i の電子とサイト $i + \delta$ のスピンの逆向きの電子がペアを組む重みを見ているが, たしかにスピン感受率のピークの波数 Q_1 は $n = 0.5, 0.8, 0.94$ で $Q_1 \sim \pi/4, 3\pi/5, \pi/2$ なので, ごく単純に考えてスピン相関が $\exp(iQ_1(r_j - r_i))$ という位相を持っていると考えれば, 逆向き電子とのスピン相関が強いサイトでペアの重みは大きくなっている.

$n = 0.5$ では 4 サイト先のペアの他に隣接サイト間のペアも重みを持つ. すなわち $\cos(k_b) + \cos(4k_b)$ に近いギャップを形成している事が分かる. この隣接サイトのペアは非常に重要な働きを持つ. $n = 0.5$ の時は, Fermi 面は $k_b \sim \pm\pi/8, \pm7\pi/8$ に存在するため $\cos(4k_b)$ 単独では Fermi 面付近にノードを作ってしまう. これは, 先に説明したように他のネスティング (内側-内側 Fermi 面間および外側-外側 Fermi 面間ネスティング Q_2, Q_3) との競合から必要な成分であるが, Fermi 面上のギャップが小さくなる. 逆に $\cos(k_b)$ は, 内側と外側の Fermi 面上に符号の反転したギャップを作るが, これのみでは他のネスティングとの競合を無視したギャップであるので, 両者の成分を持ったペアが現れた. ここで, 両者の成分を持ったペアが現れた.

フサイト相互作用 V_1 を導入してしまうと、隣接サイト間のペアには不利に働くことは直感的に理解できる。一方、バンドフィリングが上昇すると隣接サイト間のペアの重みは小さく V_1 の効果を避けることができる。図 4.24 に V_1 が入ったときの $g(\delta)$ の値を示した。重みが大きく変わるのは $n = 0.5$ の隣接サイトの重みだけであることが分かる。また V_1 の導入により $\cos(k_b)$ の成分が無くなったギャップは Fermi 面上にノードを作ったことが理解できる。

$n = 0.7$ では 2 サイト先と 5 サイト先にペアの重みがあるのでギャップは $\cos(2k_b) - \cos(5k_b)$ の形に近い。Fermi 面は $k_b \sim \pm\pi/5, \pm4\pi/5$ に存在するので $\cos(2k_b)$ の成分は Fermi 面の近くにノードを通す。一方、 $\cos(5k_b)$ は Fermi 面上に大きなギャップを作る。 $n = 0.5$ の時と同様、この二つのギャップの存在によりネスティングの競合に配慮したギャップがあらわれている。 $n = 0.94$ では Fermi 面は $k_b \sim \pm\pi/4 - 0.13, \pm3\pi/4 - 0.02$ にあり、2 サイト先および 6 サイト先に現れたペア ($\cos(2k_b)$ と $\cos(6k_b)$) では Fermi 面の近くにノードを作る。そこでオンサイト成分が大きな寄与で表れて、Fermi 面上にギャップを作っている。

しかしここで、注意しなければいけないことがある。ここまでハーフフィリング近傍でも有限の T_c が得られるとして議論してきたが、そもそも遍歴電子系での揺らぎを扱う FLEX は、それ以外の電子相関の効果による局在性を取り込めず、ハーフフィリングで本来起こるべきである Mott 絶縁体転移を記述する事ができない。このため例えば銅酸化物高温超伝導体の CuO_2 面の模型においてもハーフフィリングでネスティングがよいために高い転移温度が得られてしまう。本研究でもハーフフィリングに向かって T_c が増大したが、実際はハーフフィリング近傍で、強相関効果により T_c は減少に向かい消失する可能性が高い。さらに、 $n \sim 0.9$ 付近になると、Fermi 波数は $k^{inner} \sim \pm\pi/4, k^{outer} \sim \pm3\pi/4$ になるが、この時

$$|k^{outer} - k^{inner}| = \pi/2 \quad (4.19)$$

という Umklapp 散乱が許される。一次元の理論でもこのような場合に電荷励起にギャップが開くことが知られている [61, 80]。この事が実験で見られている $\delta \sim 0.6$ 付近の T_c の減少との間に何らかの関係していると期待されるが、 δ をこれ以上増大した試料での実験報告がされておらず、この点は今後期待したい。

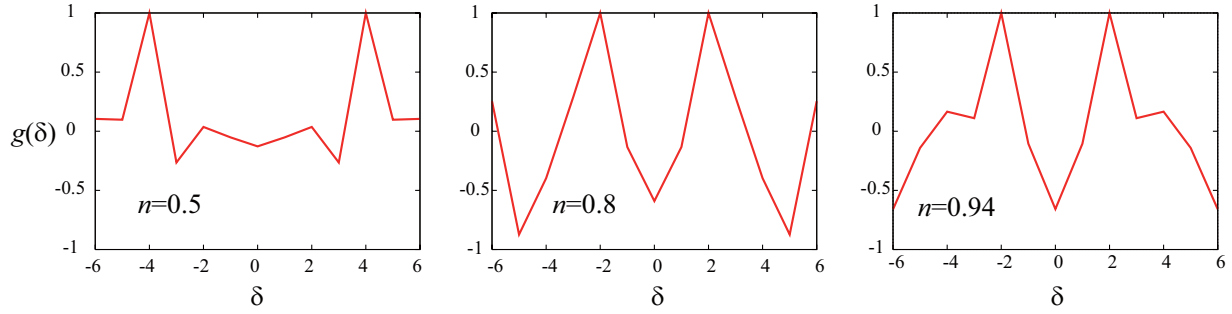


図 4.24: $V_1 = 0.7\text{eV}$ のときの図 4.23 と同様のプロット

4.4.3 核磁気緩和率の実験との比較

実験結果との対応についてさらに見ていくために、現象論的ではあるが FLEX で得られたギャップを用いて核磁気緩和率 $1/T_1$ を計算した。既に述べたように実験では $1/T_1$ は Hebel-Slichter ピークは見られず $T < T_c$ では比較的 T^2 に近い振舞を見せることが報告されている [72].

NMR では、静磁場中に置かれた試料の核スピンのゼーマン分裂しているところに、この準位差に共鳴する高周波磁場をかけて核スピンを励起させる。すなわちラーモアの歳差運動を起こす。ここから高周波磁場を取り除いたとき、核スピンは電子スピンおよび電子軌道角運動量との相互作用を通じて緩和する。この緩和の時定数が核磁気緩和時間 T_1 であり、核スピンの周りの電子系の状況に応じて緩和の仕方に変化が表れる。緩和過程として、電子スピンと核スピンの間の相互作用 $\mathcal{H}_{el-n} = A\mathbf{l} \cdot \mathbf{S}$ を仮定し (A は超微細構造定数とよばれる電子-核スピン相互作用をまとめた部分)、これを摂動としてフェルミの黄金率を求めると、

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle S^+(\mathbf{q}, t) S^-(\mathbf{-q}, 0) + S^-(\mathbf{q}, t) S^+(\mathbf{-q}, 0) \rangle e^{i\omega_0 t} \quad (4.20)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}} |A(\mathbf{q})|^2 \frac{k_B T}{\omega_0} \text{Im} \chi_s(\mathbf{q}, \omega_0) \quad (4.21)$$

となる。最後の関係は揺動散逸定理を用いている。 ω_0 は高周波磁場をかけていないときの核スピンの角周波数である。従って核磁気緩和率はスピン感受率と密接な関係がある。

低温に向かって磁気転移が近付くとスピン揺らぎが増大するので $1/T_1$ も増大する．また金属の低温ではスピン感受率は温度によらず一定になり, $1/T_1 \propto T$ (Korringa 則) である．

超伝導状態では感受率に異常 Green 関数の項も入る事に対応して超伝導状態 (S) と常伝導状態 (N) の比は

$$\begin{aligned} \frac{(T_1^{-1})_S}{(T_1^{-1})_N} &= \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [G(\mathbf{k}, \varepsilon)G(\mathbf{k}', \varepsilon) + F(\mathbf{k}, \varepsilon)F(\mathbf{k}', \varepsilon)] \quad (4.22) \\ &\sim \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \left[\left(\text{Im} \left\langle \frac{\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2(k, \varepsilon) - \varepsilon^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\text{Im} \left\langle \frac{\Delta(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\sqrt{\Delta^2(\mathbf{k}, \varepsilon) - \varepsilon^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}} \right)^2 \right] \quad (4.23) \end{aligned}$$

となる [87]. 最後の式では波数の和を Fermi 面上の平均値に置き換えている．この式で Δ に波数依存性がなく, $|\Delta|$ が小さいときには $\varepsilon \sim \Delta$ で積分が発散的になる．実際は準粒子の寿命により ε の虚部が存在し発散は抑えられるが, この傾向が T_c 直下のピークとして表れる (Hebel-Slichter ピーク). また T_c 以下ではギャップが開くことに対応して熱活性型 $\exp(-\Delta(T)/T)$ で減衰する．一方, Δ に波数依存性があり, Fermi 面上にノードが存在するときにはこの積分は $1/T_1 \propto T^3$ で振舞い Hebel-Slichter ピークは表れない．

堀田は現象論的に超伝導体に非磁性不純物や格子欠陥が導入された場合の定式化を行い, 不純物が入った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における石田による実験結果 $1/T_1 \propto T^2$ の振舞を説明した [86, 88]. その概要を説明すると, 対角項に正常 Green 関数, 非対角項に異常 Green 関数の成分を持つ南部表示での Green 関数,

$$\hat{G}^{-1}(\mathbf{k}, \tilde{\varepsilon}) = \tilde{\varepsilon}\sigma_0 - \tilde{\Delta}(\mathbf{k}, \tilde{\varepsilon})\sigma_1 - \xi(\mathbf{k})\sigma_3 \quad (4.24)$$

の Dyson 方程式を,

$$\hat{G}^{-1}(\mathbf{k}, \tilde{\varepsilon}) = \hat{G}_0^{-1}(\mathbf{k}, \tilde{\varepsilon}) - \hat{\Sigma}(\mathbf{k}, \tilde{\varepsilon}) \quad (4.25)$$

と書く． $\sigma_{0\sim 3}$ は単位行列と Pauli 行列, ε は松原周波数, Δ は超伝導ギャップ, ξ はバンド分散で, 不純物の効果を自己エネルギー $\hat{\Sigma} = \Sigma_0\sigma_0 + \Sigma_1\sigma_1$ で扱う． $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \Sigma_0$, $\tilde{\Delta} = \Delta + \Sigma_1$ である．

一つの不純物サイトから散乱ポテンシャル $\hat{U} = U\sigma_3$ が働くとして, 自己エネルギーは散乱総行列として与えられる. $\hat{t}(\varepsilon)$ を t-matrix として,

$$\hat{\Sigma}(\varepsilon) = c\hat{t}(\varepsilon) \quad (4.26)$$

$$= \hat{U} + \hat{U} \sum_k \hat{G}(\mathbf{k}, \varepsilon) \hat{t}(\varepsilon) \quad (4.27)$$

である. ただし c は不純物濃度である. 不純物による散乱が強い極限 (Unitarity limit) では常伝導状態の Fermi 面上での状態密度を $D_N(0)$ として $UD_N(0) \gg 1$ という条件が得られることで

$$\Sigma_0 = -\alpha \frac{g_0}{g_0^2 - g_1^2}, \Sigma_1 = \alpha \frac{g_1}{g_0^2 - g_1^2} \quad (4.28)$$

を得ることができる. ここで $\alpha = c/\pi D_N(0)$ はペア破壊パラメーターである. g_0, g_1 は (4.23) 式に現れた正常および異常 Green 関数に起因する部分に不純物効果が繰り込まれたもので,

$$g_0 = - \left\langle \frac{\tilde{\varepsilon}}{\sqrt{\tilde{\Delta}^2(\mathbf{k}, \varepsilon) - \tilde{\varepsilon}^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}}, \quad g_1 = - \left\langle \frac{\tilde{\Delta}}{\sqrt{\tilde{\Delta}^2(\mathbf{k}, \varepsilon) - \tilde{\varepsilon}^2}} \right\rangle_{\text{F.S.}} \quad (4.29)$$

(4.25)~(4.29) 式を self consistent に解くことで, 得られた (4.29) 式を (4.23) 式に代入して, 不純物が存在するときの T_1 を求めることができる.

本研究ではこの定式をそのまま用い, 不純物が T_1 にどのように影響するか定性的な議論を行った. ここでは超伝導ギャップの大きさと温度の依存性に付いて, BCS 理論から得られる値にほぼ近い $2\Delta_0/k_B T_c = 4$, $\Delta(\mathbf{k}, T) = \Delta_0 \phi(\mathbf{k}) \tanh(2\sqrt{\frac{T_c}{T}} - 1)$ を仮定した. $\phi(\mathbf{k})$ は超伝導ギャップの波数依存性を表し, ここでは FLEX で得られたギャップ関数をインプットとして用いた.

Pr247 の場合, 実験では $1/T_1$ は Hebel-Slichter ピークは見られず $T < T_c$ では比較的 T^2 に近い振舞を見せる. 図 4.25 に超伝導転移温度以下での核磁気緩和率を計算したものを実験結果とあわせて示した. 上述の通り, 何らかの不純物や欠陥が存在しない場合 ($\alpha/\Delta_0 = 0$), FLEX で得た結果が Fermi 面上にノードが入らない事を反映し, 図中の青線の様に T_c 直下で Hebel-Slichter ピークが表れた後, 低温で $\exp(-\Delta(T)/T)$ 的な振舞を見せており緩和に時間がかかっている様子が見られ, 実験結果と整合しない.

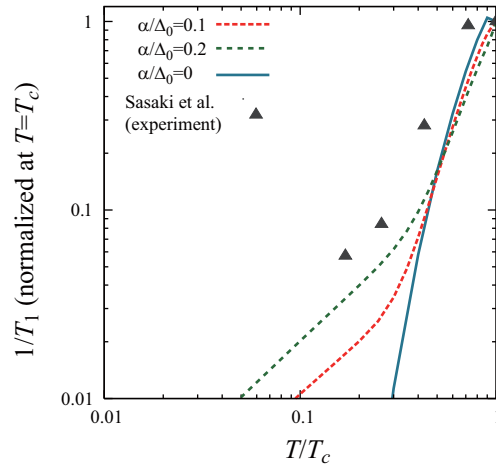


図 4.25: FLEX で得られたギャップを用いて計算した核磁気緩和率. $U = 2.0\text{eV}$, $V = 0.7\text{eV}$ の時を示した. バンドフィリングは $n = 0.7$.

そこで不純物や欠陥などが存在するとして仮定し, 不純物パラメーターを α/Δ_0 を有限にした場合の核磁気緩和率を計算した. $\alpha/\Delta_0 = 0.2$ 程度とすると, 実験で見られているような振舞に近づく事がわかった. すなわちこの物質に何らかの不可避な非磁性不純物が存在して, 実験で見られたような振舞が見られている可能性は否定できない. 今のところ超伝導に影響するような不純物が存在するか否かは不明であるが, 報告されている 2 つの NQR 測定論文のうち [71, 72], 後になって行われた超伝導の体積分率が向上した試料の方が緩和が遅くなっていることなども考慮すると, 少なくとも現段階では $1/T_1$ の結果は必ずしも我々の結果を否定するとは言い切れないと考えられる. この点については今後も実験と理論ともに研究を続けていく必要がある.

なお, 不純物による対破壊効果により T_c の減少が引き起こされる. この程度はディ・ガンマ関数 Ψ を用いて

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T_c}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4.30)$$

であたえられる [89]. 例えば, 不純物がないときに $2\Delta_0/k_B T_{c0} = 4$ とすると, $\alpha = 0.1, 0.2$ として数値的に T_c/T_{c0} を求めると $T_c/T_{c0} = 0.83, 0.67$ 程度であり, 選んだ α の値は超伝導が消失する程大きな値ではない.

4.4.4 4.4節のまとめ

以上, $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の超伝導について擬一次元二重鎖模型を用いて, 第一原理計算を再現するようなホッピングパラメーターを定め, 詳細にバンドの構造を調べることによって, 弱いながらも本物質が二次元性を持ち, 超伝導が必ずしも一次元のスピンギャップメカニズムで理解できるとは限らない可能性を示唆した.

その上で, スピン揺らぎによる超伝導の可能性を FLEX 近似を用いて調べ, オンサイト相互作用 U が存在するとスピン揺らぎを媒介とした超伝導が実験とほぼ同じ程度のオーダーの T_c で表れることが分かった. また, 仮にオフサイトの相互作用がある程度大きいとすれば, $1/4$ フィリング付近の超伝導は自己エネルギーの効果による Fermi 面の弯曲のため, スピン感受率が減少することにより抑えられ得ることを示した. 仮に $1/4$ フィリング付近に $\delta = 0$ が存在し, ハーフフィリング近傍で絶縁体になっていれば T_c のバンドフィリング依存性が説明できる可能性があることが分かった.

また, FLEX で得られたギャップに付いて核磁気緩和率を計算すると, クリーンリミットでは実験結果を説明することはできなかったが, 何らかの不純物などが存在すると仮定すれば, 実験で観測されている結果に近付くことがわかり, FLEX の結果と実験結果が整合しないとは言い切れないことを示した.

ここでは, 二次元性が存在するとはいえ基本的に一元性の強い系に対してスピン揺らぎの議論を用いて解析を進めた. しかし, 揺らぎの効果のみを考慮する FLEX 近似を用いて得た結果については, 別の厳密な手法によって確認する必要があると思われる. またハーフフィリングで絶縁体になっているのか否かも気になるところである.

これらの点に付いて, 次節ではより厳密な手法を有限サイズの系に対して用いて相補的な研究を行った結果を示す.

4.5 有限温度補助場 Monte Carlo 法を用いた FLEX 近似の結果の検証

前節までは Pr247 の超伝導を擬一次元模型上に FLEX 近似を適用して議論した. しかし, 二次元性は存在するがこの模型は一次元性が強いことは否めない.

厳密な一次元では、電子系は Fermi 流体ではなく Tomonaga-Luttinger 流体であり明確に異なる。このため Fermi 流体的なアプローチをする FLEX 近似を用いることはできない。その観点で言えば、一次元性の強い模型において FLEX を用いた前説までの議論の是非はよくわからない。

また、超伝導ギャップの波数依存性の理解は一つの興味の対象であるが、朝永-Luttinger 液体論では Fermi 点付近のみに注目して、そこを中心にバンドを線形化するため、格子定数が無限小になってしまい、実空間のペアリング構造はわからない。4.4.2 節で行った超伝導ギャップ関数の実空間描象による議論では、フィリングによるペアの変化がオフサイト相互作用の効果を考える上で重要であった。FLEX で得られたものと同様のペアリングが、厳密な手法でも確認されるかどうかは興味もたれる。

そこで本研究では、FLEX による研究と相補的な位置づけの研究として、有限サイズの系に対してではあるが、厳密な計算が可能な手法である有限温度補助場量子 Monte Carlo 法 (AFQMC) を用いて、起こりうる超伝導対称性を調べた。FLEX では揺らぎの効果のみを取り入れていたのに対し、AFQMC はあらゆる電子相関効果を取り入れた厳密な計算が可能であるので、特にハーフフィリングでの Mott 絶縁体およびその近傍での振舞いに違いが表れることが期待される。

4.5.1 模型

厳密に FLEX の結果の妥当性を議論するには擬一次元の二重鎖模型上で AFQMC と FLEX を適用する必要がある。理想的には (4.14) 式のホッピングを持つ模型上で AFQMC を適用し、同じ温度で 4.4 節で得られた結果と比較することが望ましい。

しかし非常に小さな二次元方向や長距離のホッピングを導入すると、 B_i^z 中の運動エネルギーの行列 K が疎な行列になりやすいため、Green 関数を計算する (2.134)~(2.139) 式の逆行列計算において計算上の困難が生じる。またシステムサイズの増大は Stratonovich 変数の配置の数を増やしてしまうため、計算量が増えるだけでなく誤差が増大する傾向に働く。さらに AFQMC の弱点として低温の計算が困難であるという問題がある。低温ではシステムサイズだけでなく、Trotter 分割数を大きく取る必要がありこれがさらに誤差の増大を招く。さらに低温では負符号問題が深刻化し、物理的な議論が可能な結果を得るのは

困難である.

以上の制約のため, AFQMC は図 4.26 の左側のような単純な鎖間, 鎖内方向のホッピング t_1, t_2 を持つ厳密一次元二重鎖模型で計算を行った. すなわち, ハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = \sum_{i\sigma} \left[t_1 \left\{ c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1\sigma} + \text{h.c.} \right\} + t_2 \left\{ c_{i\sigma}^\dagger c_{i+2\sigma} + \text{h.c.} \right\} \right] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (4.31)$$

である. 本研究ではホッピングパラメーターは $t_1/t_2 = -0.25$, オンサイトクーロン相互作用は $-t \equiv t_2$ を単位として $U = 4t$ とした. システムサイズは 56 サイトで周期的境界条件を取った. これを受けて FLEX を用いる模型は鎖間と鎖内のホッピングパラメーターの比が同じ $t_1/t_2 = -0.25$ で, 二重鎖間方向を y 方向として $t_{0y} = 0.05$ として二次元性をわずかに導入した擬一次元二重鎖模型である (図 4.26 の右側の模型).

これらの模型は必ずしも Pr247 の結果を再現するものではなく現実的な模型にするには $|t_1/t_2| = 0.22$ 程度にして, 長距離のホッピングも導入する必要がある (図 4.27) が, ここでは FLEX と QMC の対応関係を見たいので単純な模型で研究を行った.

図 4.28 に示したように, この二つの模型は基底状態では明確に異なる性格を持つ. すなわち AFQMC を用いる厳密一次元模型では低温で TL 流体の性格を持つが, FLEX を適用する擬一次元模型では 4.3.1 節でも述べたように, 鎖間方向のホッピングのエネルギー t_{0y} よりも低温では電子が熱エネルギーの障壁を飛び越えることができ, 二次元性の効果が表れるため電子系は Fermi 流体である [78]. しかし高温の領域では, 擬一次元模型に導入した二次元性は強く影響せず, 2 つのモデルの差異が小さく, 一次元模型での AFQMC の結果を擬一次元模型におけるほぼ厳密な結果として捉えて支障はない. このため擬一次元模型上で AFQMC が使えない以上, ある程度高温で計算する事が要求される.

一方で, あまりに高温の場合は擬 1 次元模型とはいえ全く TL 液体と変わらない性質を持つ可能性も考えられる (高温の擬 1 次元二重鎖における電子系が TL 液体であるという厳密な説明はなく, 低エネルギー励起のみを仮定して Fermi 点近傍を取り扱う TL 液体論を高温で議論する事の妥当性も確かではないが, Pr124 の光学伝導度の実験 [76] はその可能性を示唆している). この場合 FLEX を用いた結果に問題が生じる可能性も想定される. このことは FLEX を用いることができる温度に上限があることを意味する.

以上のような観点から, 比較を行う最適な温度領域は次元性のクロスオーバーが起きている領域が最も良い. 本研究において AFQMC で計算できた最低温度は $T = 0.1t$ であっ

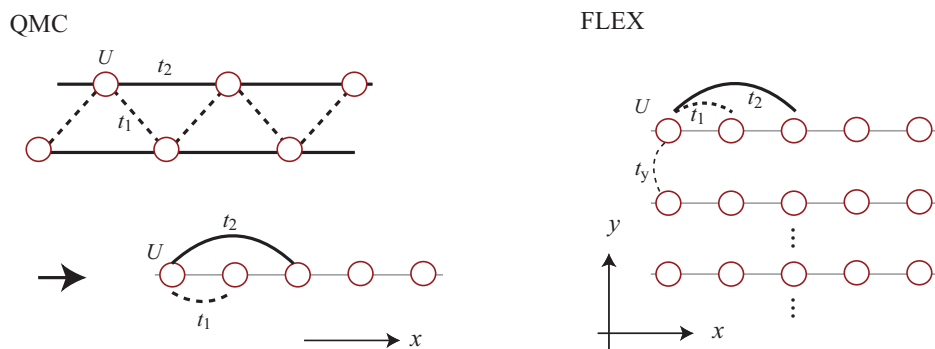


図 4.26: 厳密一次元二重鎖模型と比較の為に FLEX で用いた模型.

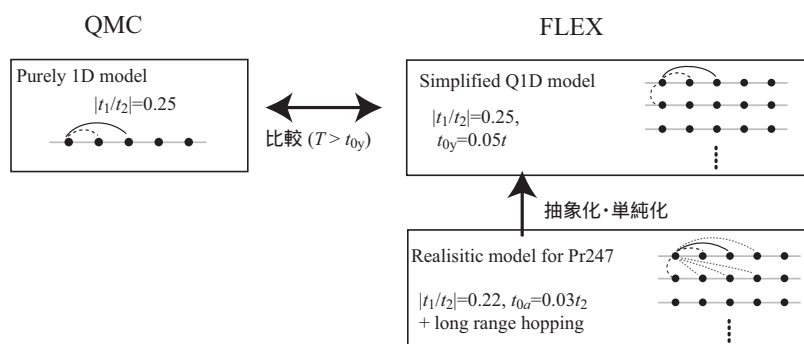


図 4.27: 使用したモデルの位置づけ.

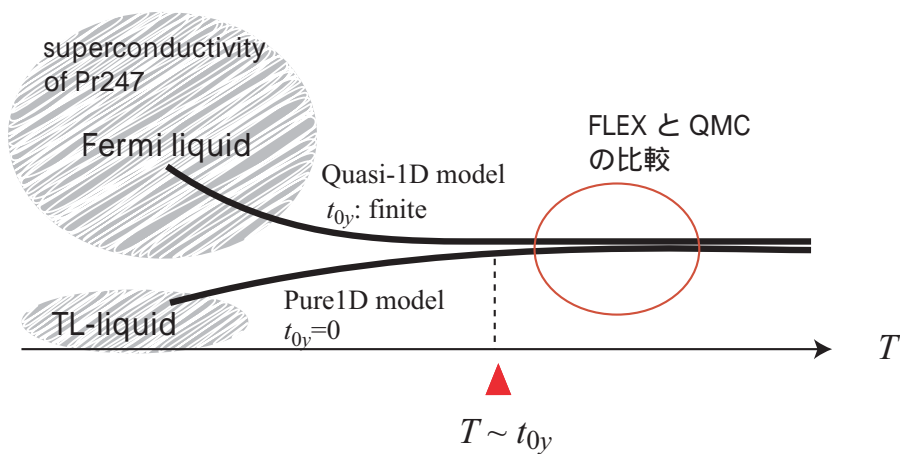


図 4.28: 厳密一次元, 擬一次元模型の温度による性質の違いの概念図.

た. 一方, 擬一次元模型の二重鎖間のホッピングは $t_{0y} = 0.05t$ であり, y 方向のバンド幅は $0.1t$ となり, 次元性のクロスオーバー領域に相当すると考えられる. しかし, このような粗い議論で決定的な判断をするのは危険である. また, クロスオーバー領域は電子数や電子相関の強さなどにも依存する可能性がある. したがって計算した温度領域において, 一次元模型上の AFQMC と擬一次元模型上の FLEX で得られる超伝導ギャップの波数依存性が整合しなかった場合, その原因は二つの可能性が考えられる.

1. そもそも温度に関係なく, 揺らぎのみを考慮しそれ以外の電子相関を考慮できない FLEX 近似が破綻している.
2. 計算した温度では擬一次元模型は厳密な一次元模型と同等の性質を持っていて, FLEX が妥当になる温度の上限を超えているため正しい結果が得られない.

しかし, 本研究の範囲内ではこれらを区別することはできないので, 単に FLEX と QMC の結果の整合性を調べる事にとどめた. この点についてさらに議論するためには, 擬一次元模型において QMC を実行する必要があるが, これは今後の課題とする.

4.5.2 超伝導感受率

ペアリング対称性は超伝導感受率,

$$P(T) = \frac{1}{N} \sum_{\{i,j\} | |i-j| > \Lambda} \int_0^\beta \langle \Delta_\alpha(\tau, i) \Delta_\alpha^\dagger(0, j) + \text{h.c.} \rangle d\tau \quad (4.32)$$

を計算して調べた. Δ_α は対称性が α の超伝導ギャップ

$$\Delta_\alpha(i) = \sum_\delta g_\alpha(\delta) (c_{i\uparrow} c_{i+\delta\downarrow} \mp c_{i\downarrow} c_{i+\delta\uparrow}) \quad (4.33)$$

でシングレットは $-$, トリプレットは $+$ である. $g_\alpha(\delta)$ は 4.4.2 節などで出てきた, 超伝導のペアの実空間の重みであり対称性を決定する. また Λ は近距離の超伝導相関の影響を取り除き, できるだけ長距離相関を調べるために導入した cutoff である. もし考慮している対称性 α の超伝導感受率が低温で発散すればその対称性の超伝導相関が強いことを意味

superconducting
susceptibility

$$P(T) \sim \langle c_i c_{i+\delta} c_j c_{j+\delta'}^\dagger \rangle = \delta \circ \delta' + \delta \circ \delta'$$

図 4.29: 超伝導感受率 $P(T)$ のダイアグラム. 第 1 項が一体部分からの寄与 (uncorrelated な超伝導感受率). ダイアグラム中の δ, δ' は超伝導ペアの相対座標.

する. しかし, この中には図 4.29 に示したように, 超伝導のペアリング相互作用にかかわらない, 単純な一体部分の寄与の項,

$$P_u(T) = \frac{1}{N} \sum_{\{i,j\} | |i-j| > \Lambda} \int_0^\beta \langle G_\sigma(\tau) G_\sigma(\tau) \rangle d\tau \quad (4.34)$$

が存在する (uncorrelated な超伝導感受率と呼ぶ). $G(\tau) = -\langle T c_i(\tau) c_j^\dagger(0) \rangle$ は実空間での温度 Green 関数である. 従って超伝導のペアリング相互作用の効果の有無は $P(T) - P_u(T)$ で見られる. $P(T) - P_u(T) > 0$ ならば, その対称性の電子対の生成に寄与するバーテックスの部分 (図中の青い部分) が有効になっていることを意味する [90]. (このことを, 準粒子間にこの対称性の引力が働いているということが多いので本論文でもこの表現を使う). なお本研究ではシングレットペアリングのみを考慮したが, この場合厳密一次元模型ではすべて C_2 対称性に属するので, ペアリング対称性というよりはむしろギャップの波数依存性というのが正しく, 以降はそのように呼ぶことにする.

FLEX の結果より $g_\alpha(\delta)$ が分かっているので, これを入力とすることで FLEX で得られたペアが有意なペアか否かを判断することができる. ここでは $n = 0.5, 0.8$ および 1.0 について考える. 計算したギャップは $n = 0.5, 0.8$ で FLEX で得られたギャップの形を単純化したものと, いくつかの単純な形のギャップについて調べた. ペアの形は最大 6 サイト先の間のペアまで及ぶので, これが重ならないように $\Lambda = 13$ とした.

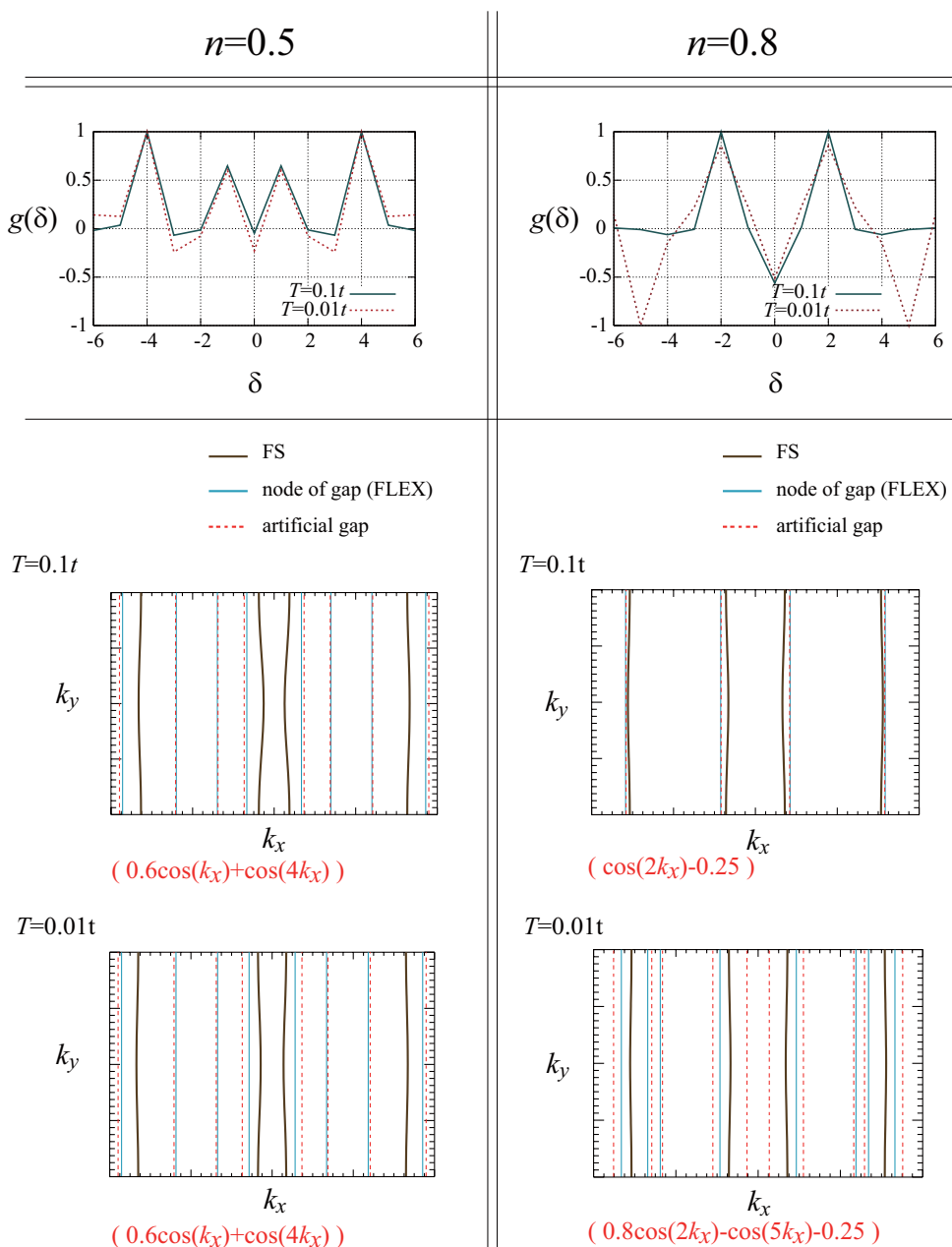


図 4.30: 擬一次元二重鎖模型において $T = 0.1t, 0.01t$ のときに FLEX を用いて得られる超伝導ギャップに対応する実空間でのペアの重み (上段) と Fermi 面と超伝導ギャップのノード (下段). 下段の図中の赤の点線 は得られたペアの重みのうち大きな成分のみ取り出して得られるギャップのノードと対応するギャップの式を示した.

4.5.3 量子 Monte Carlo 法による計算結果と考察

まず $T = 0.1t$ および $0.01t$ での FLEX で計算した $n = 0.5, 0.8$ のときの超伝導ギャップについて、実空間でのペアの重み $g(\delta)$ として表したものを図 4.30 の上段に、またそれぞれの時の Fermi 面とギャップ関数のノードを下段に示した。 $T = 0.01t$ での $g(\delta)$ は基本的には Pr247 の現実的な模型の結果 (図 4.23) と良く似た形になっていて、実空間のギャップ構造がほぼ同じであることがわかる。 $T = 0.1t$ のときは $n = 0.5$ では温度による違いは無い。一方 $n = 0.8$ の時は $T = 0.1t$ では $\delta = 5$ の成分は見えない。この点については AFQMC の結果も含めて後に議論する。

Eliashberg 方程式を解く時には、適当な初期関数を与えれば計算されたペアリング相互作用に応じて最適化されたギャップを計算することができるが、AFQMC で我々が行っているアプローチの範囲内ではインプットとしてギャップ関数を与え、そのギャップに対して温度の低下に対する超伝導感受率の発達を見ることで、そのギャップ構造が有意か否かを判断する。したがって、インプットに用いるギャップ関数を何らかの形で決めておく必要がある。本研究では特に FLEX の結果の確認をしたいので、まず図 4.30 の結果のうち、 $g(\delta)$ の大きな成分だけを抜き出し、単純なギャップをつくり出した。実際にはギャップはこの様な単純な形ではなく複雑な形をしているため、他にも多くの波数成分を含むが、図 4.30 の赤点線に示したように、ある程度ギャップの特徴が捉えられているのでこれらのギャップを採用し、対応する超伝導感受率を AFQMC により計算した。その他に図 4.31 に示した形のギャップについても計算を行った。全てのギャップは波数空間で規格化 $\frac{1}{N} \int dk |\Delta(k)|^2 = 1$ を行っている。

$n = 0.5$

図 4.32 は $n = 0.5$ の時に AFQMC で計算した超伝導感受率の温度依存性を示した。FLEX で得られたギャップの形である $\Delta(k_x) = 0.6 \cos(k_x) + \cos(4k_x)$ のペア、および $\cos(k_x)$, $\cos(4k_x)$ のペアが低温で $P(T) - P_u(T) > 0$ で相関関数自身も発達している。そのほかの単純なペアリングはどれも感受率自身が大きな発達を示さなかった。図 4.32 には、AFQMC と FLEX で計算したスピン感受率も示してある。最もドミナントなピークは $q_x = \pi/4$ に表れていて、AFQMC と FLEX の結果に整合性が見られた。以上、 $n = 0.5$ では FLEX と

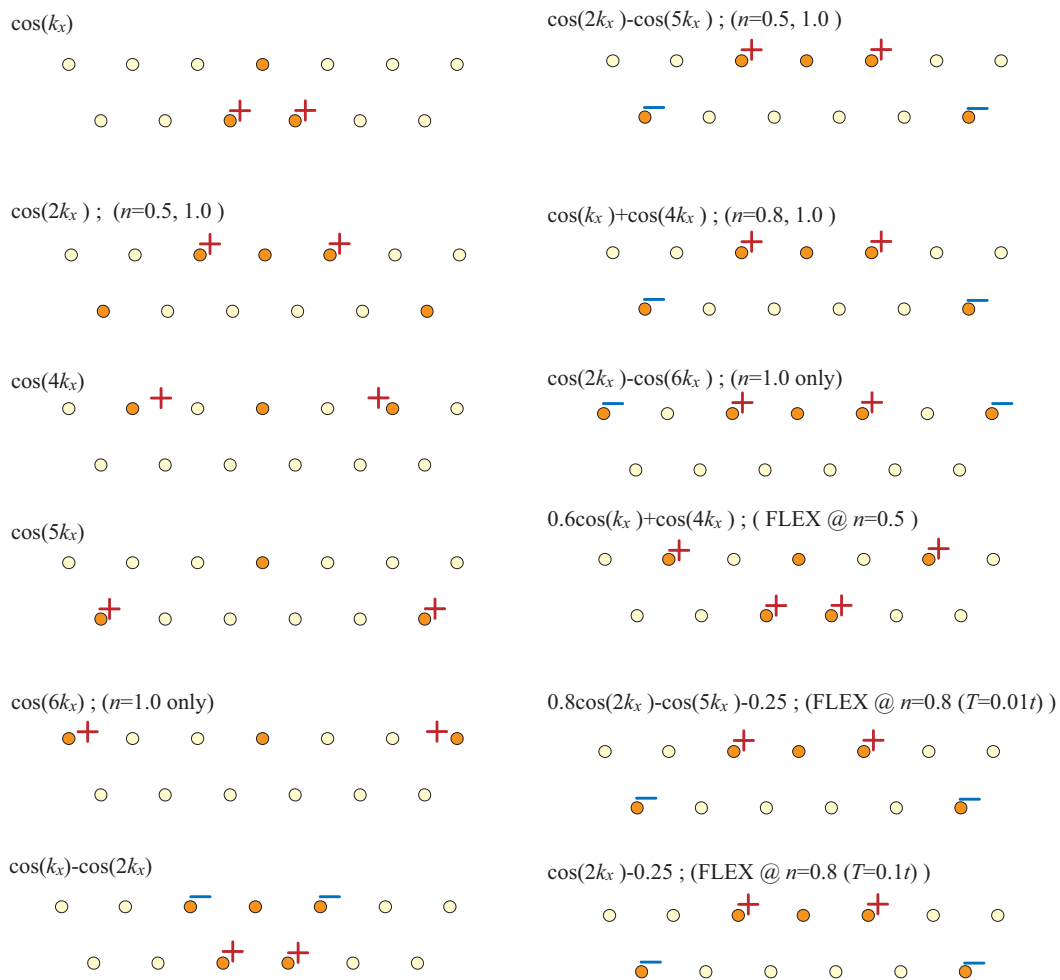


図 4.31: 超伝導感受率を計算した主なギャップの形.

基本的に整合する結果が得られ、FLEX では考慮されない強相関効果が存在しても結果的には FLEX の結果と大きな食い違いは表れないということが分かった。

$$n = 0.8$$

図 4.33 に $n = 0.8$ の時の結果を示す。このバンドフィリングでは FLEX で得られるギャップ自体に低温 ($T = 0.01t$) と高温 ($T = 0.1t$) に結果の違いが現れたが、それぞれのギャップの形について AFQMC で計算を行った。有意なペアとして表れたのは、FLEX で低温の時に現れたギャップである $\Delta(k_x) = 0.8 \cos(2k_x) - \cos(5k_x) - 0.25$ の他 $\Delta(k_x) = \cos(5k_x)$ が比較的強めの発散を見せた。またわずかではあるが、準粒子間に引力的な相互作用が生じている。さらに、 $n = 0.5$ で強い発散と引力的傾向を示していた $\Delta(k_x) = \cos(k_x), \cos(4k_x)$ の値が落ちた。 $\cos(k_x)$ は誤差が大きいので、断定的な事はいえないが少なくとも $n = 0.5$ の時に比べると感受率自体も、また (仮に存在するとしても) 引力も弱まっている。 $\cos(4k_x)$ は $P(T) - P_u(T)$ が負となった。一方で、高温 $T = 0.1t$ において FLEX で得られたギャップ $\Delta(k_x) = \cos(2k_x) - 0.25$ は全く発達していない。従って $T = 0.1t$ における比較という意味では、AFQMC と FLEX は整合していない。AFQMC で $T = 0.1t$ のときに得られた有意なギャップの波数依存性は、むしろ FLEX の $T = 0.01t$ の結果に近い。スピン感受率の比較では FLEX でも AFQMC でも最も大きなピークが $q_x = 3\pi/5$ に見られる。このことは、AFQMC の結果が $T = 0.01t$ の時の FLEX の結果のように $Q = 3\pi/5$ のスピン揺らぎを使った超伝導を示唆しているようである。

$T = 0.1t$ の FLEX の結果が AFQMC を用いると反映されなかった理由をスピン感受率の結果から考察する。図 4.34 に FLEX と AFQMC のそれぞれで得られたスピン感受率と Green 関数の絶対値 $|G(\mathbf{k} = (k_x, \pi/2), i\pi T)|$ を示した (Green 関数は Fermi 面上で大きな値をとる)。AFQMC でも FLEX でも内側-外側の Fermi 面 (点) の間の“ネスティング”ベクトル Q_1 (一次元では常にネスティングが存在するのでこのように表記した) に対応する波数でスピン感受率のピークが存在することはこれまでに述べた通りである。一方、内側の Fermi 面 (点) の間、あるいは外側の Fermi 面 (点) 間の“ネスティング”ベクトル Q_2, Q_3 のスピン感受率を見ると、FLEX ではそれらの波数のピークが広がっていて、また二つのピークが重なることで、 $n = 0.5$ のときは Q_2 と Q_3 から、少しずれた $q_x = \pi/4$ 付近にピーク

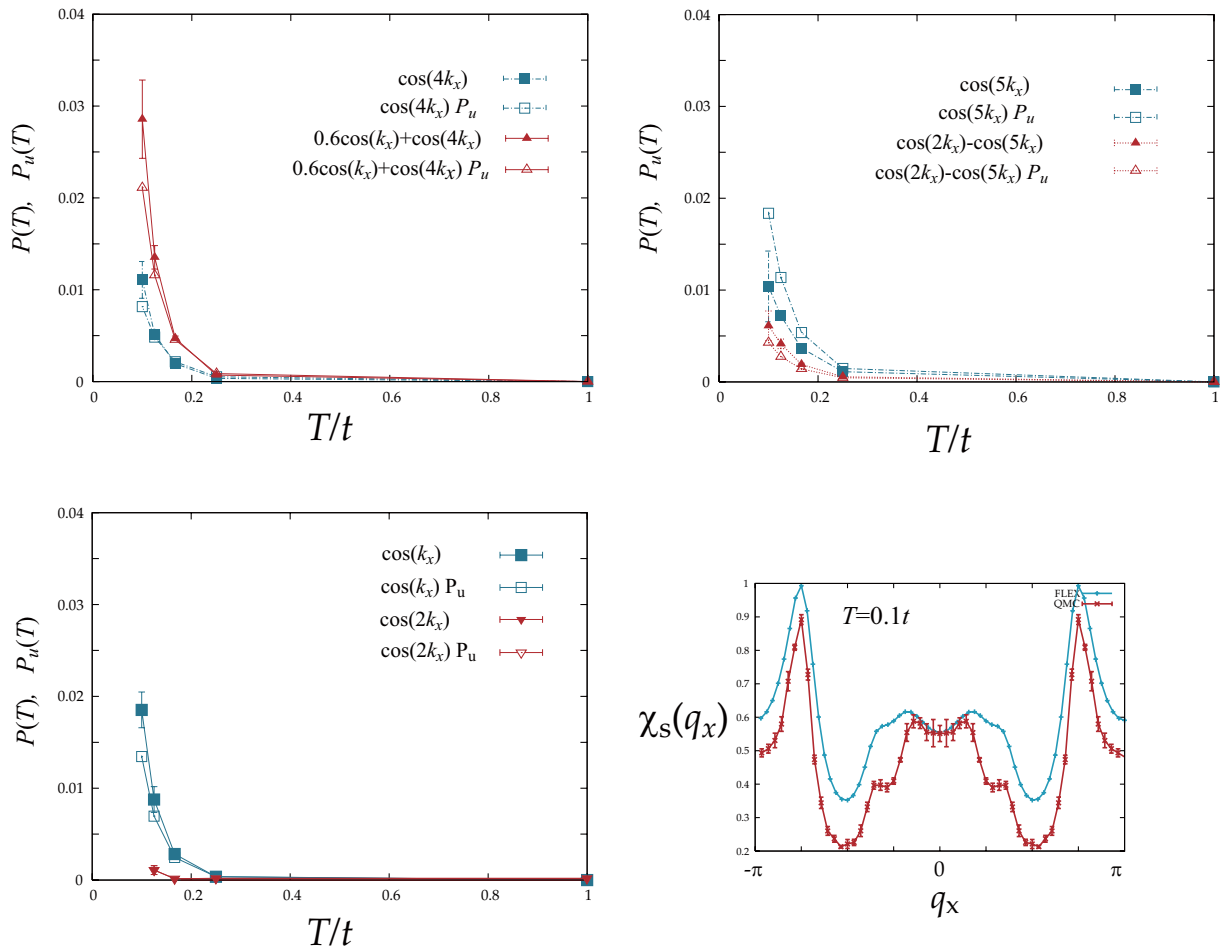


図 4.32: (a) 量子 Monte Carlo 法により計算した, $n = 0.5$ の時のさまざまな超伝導ギャップに対する超伝導感受率. (b) AFQMC と FLEX で得られたスピン感受率.

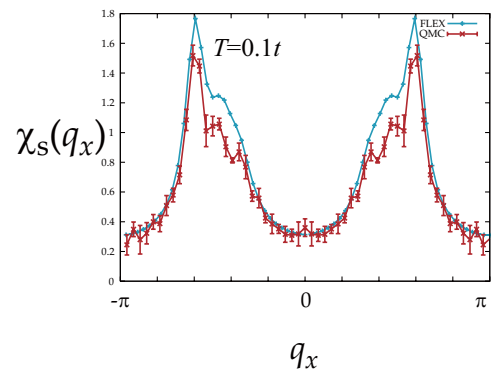
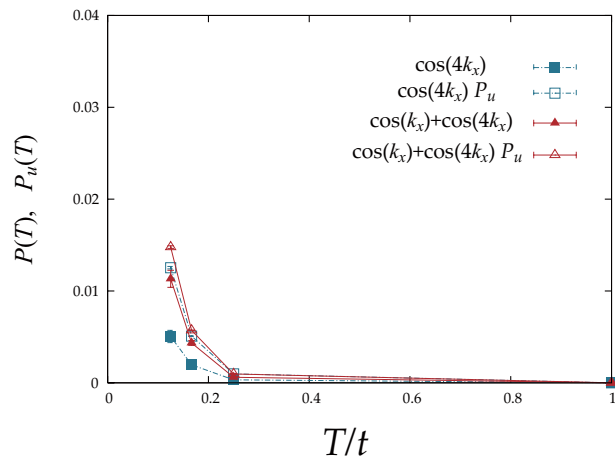
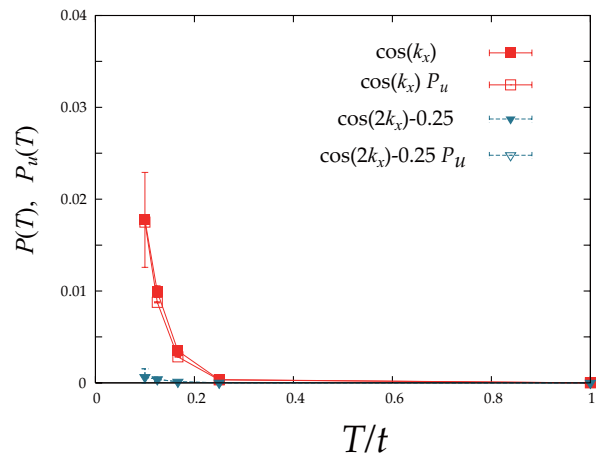
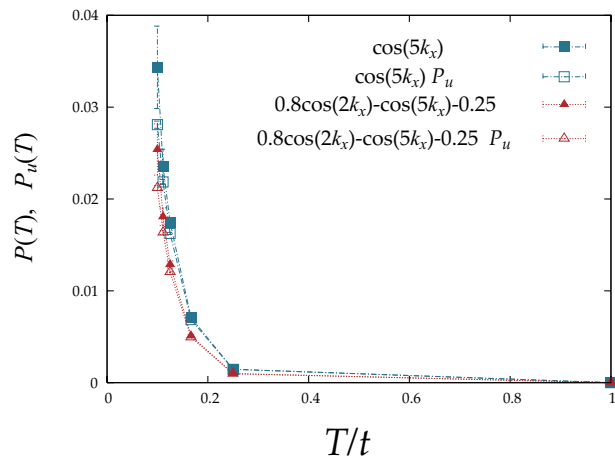
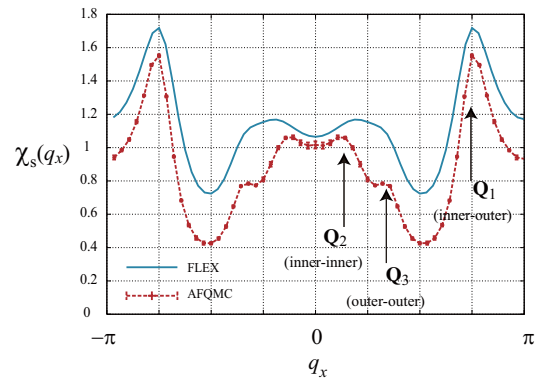
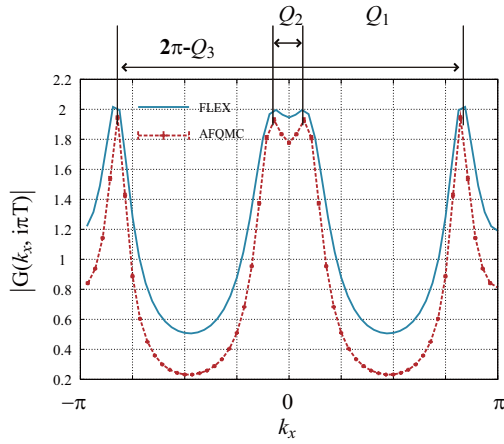


図 4.33: $n = 0.8$ の時の図 4.32 と同様のプロット.

$n=0.5$



$n=0.8$

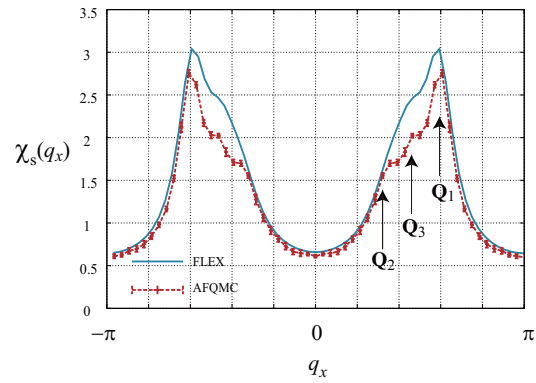
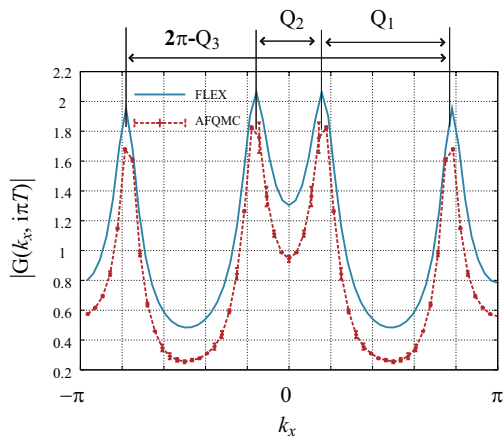


図 4.34: QMC と FLEX で計算した $n = 0.5, 0.8$ の時のスピン感受率と松原 Green 関数. $T = 0.125t$

クが表れ, $n = 0.8$ では Q_2, Q_3 の値が近い為に, 外側の Fermi 面同士のネスティングベクトルに近い波数付近に hump 構造を作っている. しかし AFQMC の方はそれぞれのピークは独立していて値自体も FLEX に比べて小さくなっている.

このことから, $n = 0.8$ では, FLEX はネスティング Q_2, Q_3 に近い波数のスピン感受率とそれによるペアリング相互作用を過大評価する為, Q_1 によるペアリング相互作用との競合が生じ, Fermi 面の近くにノードを入れようとして $\cos(2k_x) - 0.25$ というギャップが Eliashberg 方程式の解として得られたが, 電子相関効果を正しく取り込むと AFQMC の結果に見られるように Q_2, Q_3 の効果が抑えられ, “ネスティング” Q_1 により Fermi 点上に大きなギャップを作る $\cos(5k_x)$ というギャップの超伝導相関が発達したとみられる. FLEX でも十分に低温になれば内側と外側の Fermi 面のネスティングに起因するスピン感受率が発達し $\cos(5k_x)$ の成分が発達する. このために AFQMC と低温での FLEX の結果が整合したと考えられる. ただし 4.5.1 節で述べたように, $T = 0.1t$ という温度が, $n = 0.8$ の場合には既に TL 的性質が強くなってきており FLEX 近似がうまく行かなかったという可能性もありうるがここではこれ以上の議論はできない. 以上の様に, いくつかの問題点はあるが, 低温で見られた FLEX の結果が AFQMC で確認されたということは, 少なくとも FLEX で得られた結果は $n = 0.8$ のギャップの候補になり得ると考えられる.

$n = 1.0$

$n = 1.0$ では FLEX との比較は行わず, 代表的なペアリングに付いて計算を行った. その結果は図 4.35 に示すように超伝導感受率も uncorrelated な部分も全く発達しなかった. 松原 Green 関数をバンドフィリングごとにプロットすると, 図 4.36(a) の様にハーフフィリングで極端に背が低くなっていて, uncorrelated な感受率が発達しないことがわかる. すなわち絶縁体的になっている. 電荷ギャップが生じていることを反映して, 化学ポテンシャルを増大させても Fermi 準位付近ではバンドフィリングが上昇しない (図 4.36(b)). スピン感受率は $\pi/2$ に鋭いピークを持って表れ (図 4.36(c)), Fermi 波数の位置は $k_x = \pi/4, 3\pi/4$ にあるため, 一次元理論に従っても, umklapp 散乱によって絶縁体になる. uncorrelated な寄与が発達しないことは二次元正方格子のハーフフィリングにおいても見られる現象である [90].

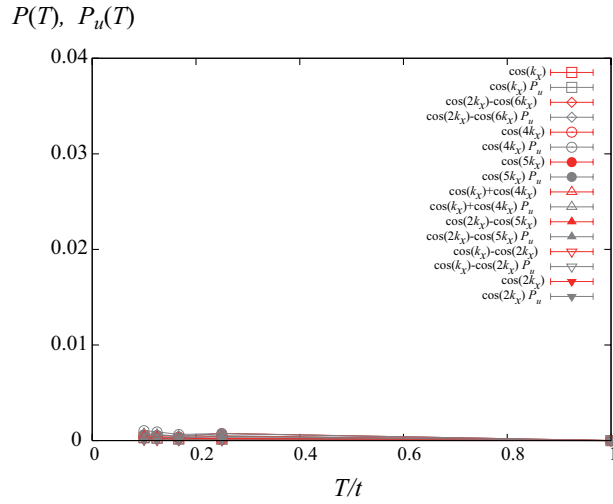


図 4.35: $n = 1.0$ の時の超伝導感受率.

このことに関連して我々は次の量を計算してみた.

$$\frac{\langle c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \rangle_{U=4}}{\langle c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \rangle_{U=0}} \quad (4.35)$$

すなわち, サイト i と j の間の電子の飛び移りの期待値が有限の U によってどれほど変化するかを示す. この量を $|i - j| = 1, 2$ (鎖間, 鎖内の最隣接サイト) のときにフィリング依存性としてプロットしたのが図 4.37(a) の右側である (左側の図は比を取らず (4.35) 式の分母, 分子をそのままプロットしたものである). $n = 0.9$ 付近からハーフフィリングになるに従い, (少なくともショートレンジでは) 特に鎖間の飛び移りの期待値が U によって減少していることが分かった.

比較として並行して並ぶ一次元鎖の間をそれに垂直方向 (横木方向) のホッピングで結んだ梯子型 (ladder) 模型 (図 4.1 参照) などでも同じ量を計算したところ, 基本的に小さなホッピングで結ばれているサイト間の期待値が, U によって抑制される現象が共通して見られ, この原因はまだ未解明であるが, 一般的に見られる傾向のようである (図 4.37(b)).

同じ量を FLEX で計算した結果を図 4.38 に示した. 全体的に FLEX では電子の飛び移りの期待値が AFQMC で計算したものの比で落ちている. ただし, バンドフィリングの依存性で見た場合, AFQMC と異なりハーフフィリングで特に鎖間の飛び移りの期待値に抑制

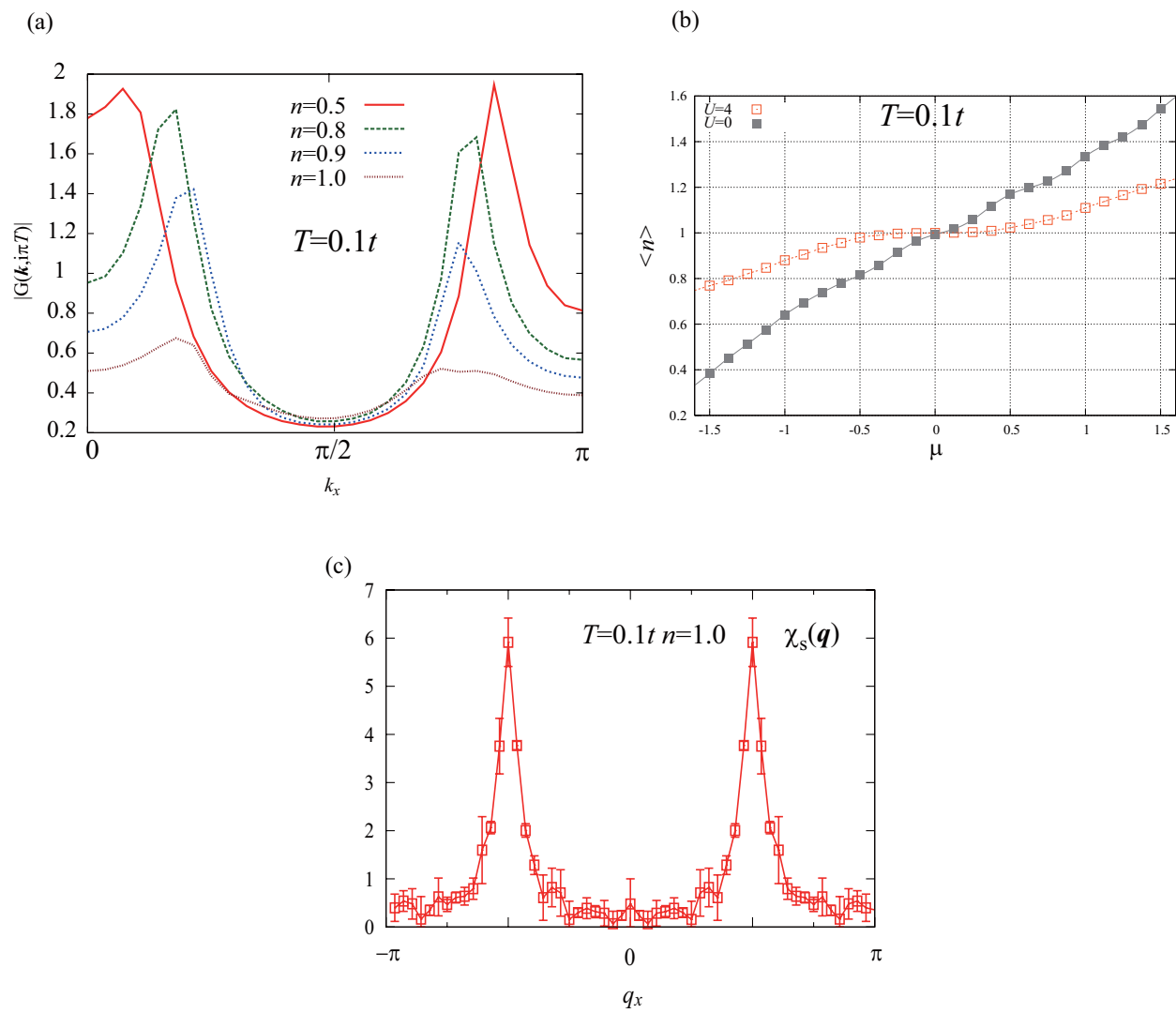


図 4.36: (a) 松原 Green 関数のバンドフィリング依存性. (b) $n = 1.0$ の時の化学ポテンシャルに対するバンドフィリングの変化の $U = 0$ と $U = 4$ のときの比較. (c) $n = 1.0$ の時のスピン感受率.

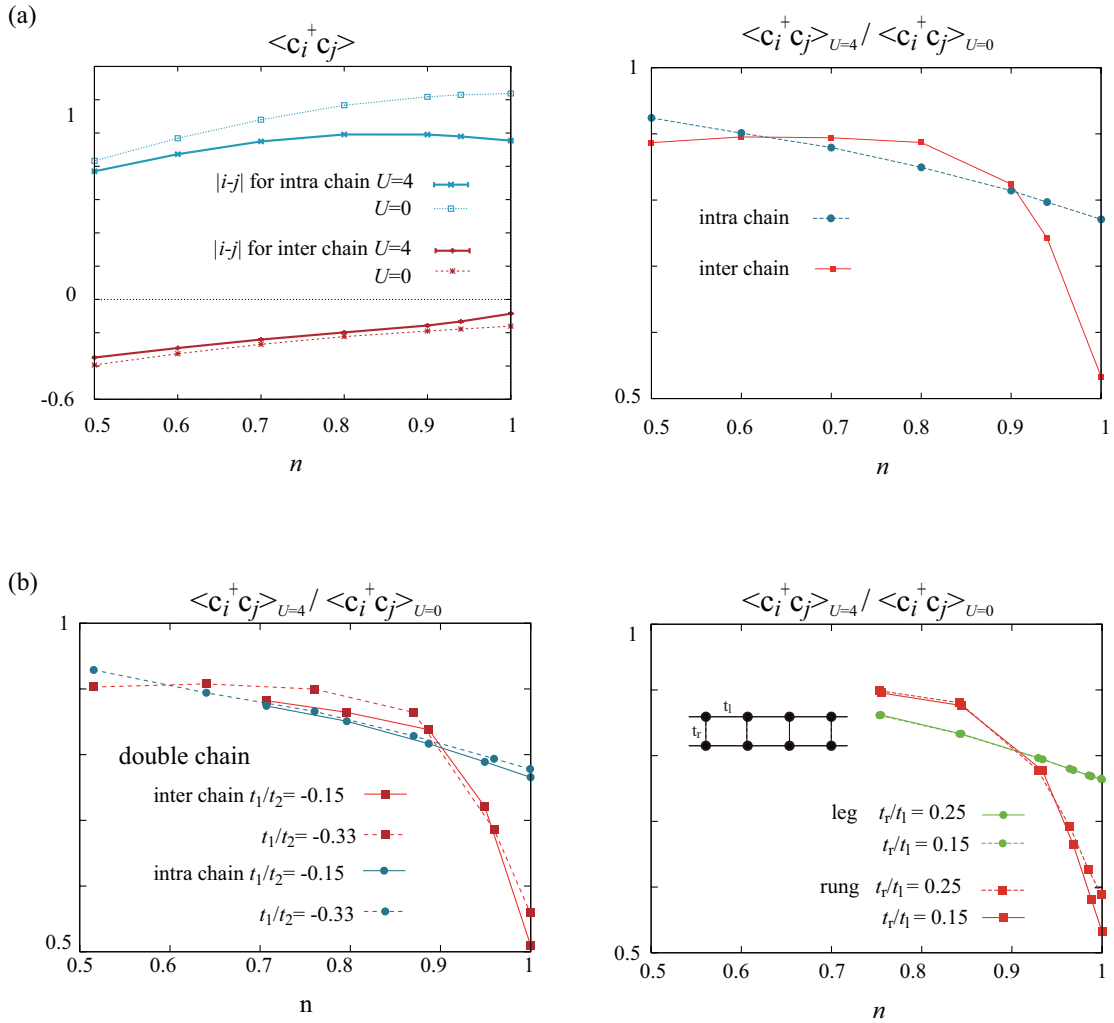


図 4.37: 近距離の電子の飛び移りの期待値のバンドフィリング依存性. (a) 二重鎖模型の最隣接鎖内, 鎖間の飛び移りを $U = 0$ と $U = 4$ で計算したもの (左) と $U = 4$ の時の値と $U = 0$ の値との比 (右). (b) 二重鎖模型の t_1/t_2 を変えた場合 (右) および梯子格子系で横木 (rung) 方向のホッピングを弱くした場合 (左) の (a) の右図と同じプロット. 梯子格子系は 32×2 サイトで計算. $\beta = 6$

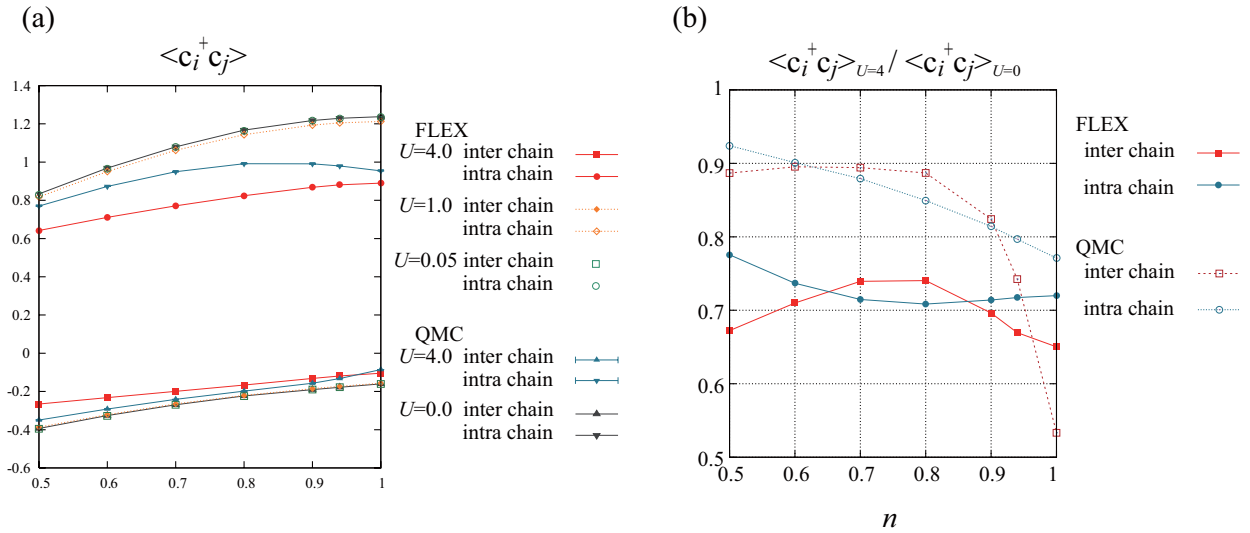


図 4.38: (a) FLEX を用いて計算した、鎖間および鎖内方向の電子の飛び移りの期待値をそのままプロットしたもの. (b) $U = 0$ に対する比でプロットしたもの. ハーフフィリング近傍で、鎖間の飛び移りは QMC では強く抑えられている.

が働くようなことはなく、また鎖内と鎖間で減衰のしかたに大きな差異が見られず、ハーフフィリング近傍の鎖間方向の急激な抑制は、ハーフフィリング近傍で強相関効果を正確に取り込めている AFQMC によって初めて得られる結果であることがわかる.

式 (4.35) のような短距離の量が系全体に対してどの程度の効果があるのかは明らかではない. そこで、現在の $|t_1/t_2| = 0.25, U = 4$ のモデルの鎖内、鎖間の電子の飛び移りの期待値が $\langle c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \rangle_{U=4}^{|t_1/t_2|=0.25}$ の他に、 t_1/t_2 をいくつかの値に定めた $U = 0$ のモデルにおける飛び移りの期待値 $\langle c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \rangle_{U=0}^{|t_1/t_2|}$ を計算しバンドフィリングの関数としてプロットしたものを図 4.39 に示した. この図から $|t_1/t_2| = 0.25, U = 4$ のモデルでの鎖間の電子の飛び移りの期待値が、 $n = 0.9$ の時は $U = 0$ の $|t_1/t_2| = 0.20$ のモデルでの鎖間の電子の飛び移りと、また $n = 1.0$ の時は $U = 0$ の $|t_1/t_2| = 0.15$ のモデルでのそれに相当することが分かった. そこで U の効果による短距離での飛び移りの期待値の変化を、ホッピングパラメーターの減少という系全体に対する変化で有効的に記述できると仮定する. この立場に立てば、 U の効果によってハーフフィリング近傍では系は 2 本の独立した一本鎖に近付いていると考えられ、これが $n = 1$ から離れた $n = 0.9$ 付近でも、まだ見られていることは、

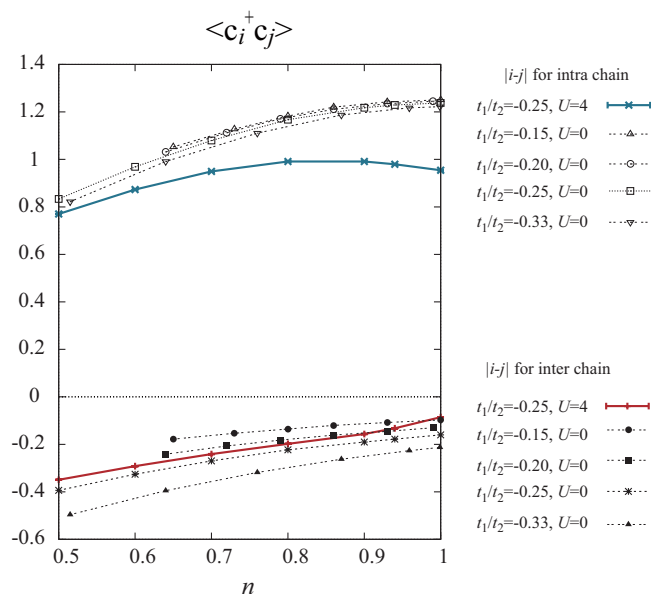


図 4.39: 鎖間および鎖内サイト間の電子の飛び移りの期待値のバンドフィリング依存性. $U = 4$, $t_1/t_2 = -0.25$ の模型での結果を赤 (鎖間) と青 (鎖内) で示した. 白黒の点線, 破線はいくつかの t_1/t_2 の値の $U = 0$ の模型における結果.

ハーフフィリング手前から, この系に特有の二重鎖間の電子散乱による超伝導の発現に不利な状況が生じている可能性を示唆している. 図 4.40 に FLEX でホッピングパラメータを $t_1/t_2 = 0.15, 0.20, 0.25$ と変化させていったときの Eliashberg 方程式の固有値を示した. t_1/t_2 の減少に伴い, λ が 1 に到達しにくくなっていて一般的に二重鎖模型において隣接サイト間ホッピングの減少が超伝導に不利に働くことを示している. (ただし, 今の場合には有限の U を導入したことで得られた鎖間の電子の飛び移りの減少を, $U = 0$ の模型におけるホッピングパラメータの変化に焼き直した上で, さらにこのホッピングパラメータを持つ模型に U を導入して FLEX 近似を行った事に相当するので, 正確な議論ではないが, 何らかの関連が期待される). 仮にこの効果が現実的に起こっているとすれば, Pr247 の δ が高い領域での超伝導転移温度の減少との関連に興味もたれる.

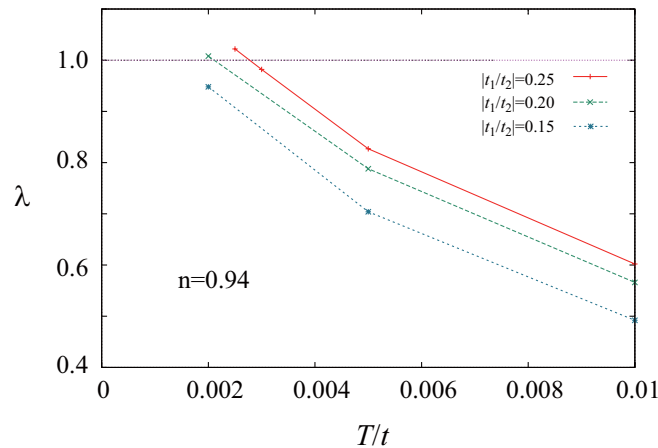


図 4.40: t_1/t_2 の値を変化させた模型上での Eliashberg 方程式の固有値.

以上, 厳密一次元二重鎖模型において有限温度補助場量子 Monte Carlo 法を用い, 起こりうる超伝導対称性を見ることで議論した. FLEX との対応で見れば

1. $n = 0.5$ では FLEX で得られたものと同じ対称性の超伝導感受率が増大し, 引力的な傾向が見られた.
2. $n = 0.8$ では FLEX の $T = 0.1t$ の時のギャップの波数依存性は確認できず, 揺らぎ以外の電子相関の効果を取り込めない FLEX ではドミナントなネスティング以外のネスティングも過大評価することで低温にならないと見えないギャップが, AFQMC では正確に電子相関効果を取り込むために高温から見えている可能性がある.
3. $n = 1.0$ では有意なペアは見当たらず, FLEX の様に超伝導が表れる可能性は低い. $P_u(T)$ も増大せず Mott 絶縁体を示唆している. またハーフフィリング手前から鎖間の電子の飛び移りが抑制され一本鎖に近付いている可能性がある. FLEX はハーフフィリングでの強い電子相関を無視しているため, ハーフフィリングでの絶縁体, さらにハーフフィリング手前からの鎖間の電子の飛び移りの減少が見られない.
4. ただし $n \gtrsim 0.8$ では $T = 0.1t$ という温度で既に TL 液体の性質が強すぎて FLEX を

行うことに問題がある可能性は否定できない。この点についてはさらなる研究が必要である。

ということになる。少なくともバンドフィリングの低い領域ではFLEXを踏襲するような結果が得られた。ハーフフィリングで絶縁体になる事は予想されていたが、三番目の項目で述べた U が鎖間の電子の飛び移りを抑制する効果が実際に超伝導に影響をあたえているとすれば、これは非常に興味深い。何らかの数値計算的手法を用いてより詳細に、この飛び移りの抑制の原因を追求していく必要がある。また実験的に δ の大きなところまで測定が進められ、どのように T_c が消失していくのか、そして消失した先にどのような相が存在するのか調べられることが望まれる。

4.6 まとめと今後の課題

本研究をまとめると、 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の超伝導機構の解明の為に、

- Y124の二重鎖部分の第一原理バンド計算の結果を詳細に議論し、二次元性を有する擬一次元二重鎖模型を構築し、一次元理論で重要なFermi点の数の変化はブリルアンゾーンの一部でしか起こらないことを示した。
- 上記の模型に、オンサイト電子間相互作用を導入しFLEX近似を適用した結果、幅広いバンドフィリング領域でスピン揺らぎを媒介としたシングレット超伝導が生じることが分かった。
- さらに隣接サイト間のオフサイト相互作用を入れると、 $n \sim 0.5$ 付近の超伝導が抑制されることを見つけ、 $\delta \sim 0$ が $n \sim 0.5$ 付近だという対応を仮定すれば、実験的に見られている δ の増大による超伝導の出現を説明できることを示した。実空間的なペアリング描像の議論から隣接サイト間のオフサイト相互作用が $n \sim 0.5$ でのペアリングに不利に働く事が分かった。
- 一次元性の強い系にFLEXを適用して得た上記の結果の検証として、単純化した厳密一次元二重鎖模型において、(高い温度での研究に限られるが)AFQMCを適応し、

擬一次元模型上で FLEX により得られたギャップに対する超伝導感受率を調べた。揺らぎ以外の電子相関を考慮しない FLEX がネスティングを過大評価することによる差異は認められたが、基本的に FLEX の結果を踏襲するペアリングが得られた。ただし、温度が高すぎるにより電子系が TL 液体になっている可能性による差異も否定できない。

- 特に、ハーフフィリングでは AFQMC では Mott 絶縁体になっていることが確認された。また、それより少し低いバンドフィリングから鎖間の電子の飛び移りの期待値が減少が確認され、有効的に $U = 0$ で鎖間ホッピングを 20 ~ 40% 減少させたモデルでの結果に相当し、二重鎖構造での超伝導発現に最も重要な要素が電子間相互作用により影響を受けることが分かった。

本研究は、Pr247 の超伝導を二次元的アプローチによって理解し得ることを示した。今後、中性子散乱や NMR などの側面から研究が進み T_c を説明できるようなスピンギャップの有無やスピン揺らぎの発達が調べられる事により、この物質の超伝導機構が解明されることを期待したい。また、専門家による第一原理バンド計算によるバンド構造の決定も望まれる。さらに理論的にはスピンギャップメカニズムでもスピン揺らぎでもない新たな発現機構の可能性への探索も興味深い [91]。

本研究における今後の課題として Y124, および Y247 での二重鎖部分での超伝導があげられる。本研究のエネルギーバンドは Y124 の二重鎖のバンドを使用しているからである。Y124 の二重鎖は Pr124 よりも Fermi 準位が高く、超伝導が起こっていても不思議ではない。一つには Y124 の二重鎖でも超伝導が起こっているが、 CuO_2 面の超伝導が非常に高いエネルギースケールで起こっているためにマスクされて観測されないという考え方があるが、正確な所は分かっておらず、この問題についても研究を進める必要がある。

AFQMC の議論では $T = 0.1t$ という高温での計算にとどまってしまったため、今後擬一次元模型で、低温での計算が実行できるように改良する必要がある。また超伝導ギャップを人為的に与えて感受率を計算するのではなく、全てのサイト間の組合せのギャップについて計算して最適なギャップを見付ける方法、Monte Carlo 法で二体 Green 関数を計算して Bethe-Salpeter 方程式を用いてペアリング相互作用を直接求める方法 [92] が存在し、その場合は最適化された超伝導ギャップが得られるので、今回よりもわかりやすい結

果が得られることが期待される。特に後者の方法では TL 理論とスピン揺らぎの理論の両方が存在する梯子型構造の超伝導の議論で用いられ、得られたペアリング相互作用を用いて Eliashberg 方程式の固有値を解くと FLEX で得られる結果と定量的によく似た固有値の温度依存性が得られることが確認されている。また、超伝導とスピン秩序の両者の Bethe-Salpeter 方程式を解くことができれば、両者の競合の議論が可能になり、本研究で $U\chi_0 < 1$ という条件のみに頼ったことに関する是非を知ることができるので、今後取り組んでゆくべき課題の一つである。

第5章 おわりに

本研究では、二つの物質を通じて、実際の物質に近いバンド構造をもつ模型上でのスピン揺らぎ機構での超伝導を議論することで、バンド構造の特異性と超伝導との関連を見てきた。再度、本研究の結論で重要な点を述べる。

- β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の研究

1. β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ を第一原理計算によって決定されたホッピングパラメーターを持つ2バンド Hubbard 模型で扱い FLEX 近似を適用した結果、ある臨界圧力以上で反強磁性相から Fermi 面のネスティングに起因するスピン揺らぎを媒介とした $T_c = 10\text{K}$ 程度のスピンシングレット超伝導相に転移し、さらに圧力を印加するとネスティングの悪化によって超伝導転移温度が減衰することを示し、定性的に実験で得られた温度-圧力相図に一致した。これらの結果はダイマー極限を仮定した単一バンド模型上で FLEX を適用した結果とほぼ同じである。
2. 適度なバンドギャップ (ダイマーギャップ) に加え、ネスティングが良く、さらに Fermi 準位近傍の状態密度の高い領域を結ぶネスティングベクトルが存在しているというバンドの特異性が、反結合バンド内での電子相関を重要にして、単一バンド模型と同じ結果をもたらした。またこのことが、この物質が電荷移動型有機導体中最高の T_c を持ち、模型と手法の範囲内で高い転移温度が得られた原因である。

- Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} の研究

1. 第一原理バンド計算を参考に Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} の模型として、低温でフェルミ液体の性質を持つ擬一次元二重鎖模型を構築し、オンサイト電子間相互作用を

導入して FLEX 近似を用いて、スピン揺らぎ媒介のシングレット超伝導が広いバンドフィリングで表れる事、さらに隣接サイト間 (鎖間) のオフサイト相互作用を入れると、 $n \sim 0.5$ 付近の超伝導が自己エネルギーの効果により抑制され、 $\delta \sim 0$ が $n \sim 0.5$ 付近と仮定すると、実験的に見られている T_c - δ 相図を定性的に説明できる事を示した。

2. 一次元性の強い系に FLEX を適用して得た結果の検証として純一次元二重鎖模型において AFQMC を適応した結果と擬一次元二重鎖模型に FLEX を適応した結果を模型の差異が表れないと考えられる温度領域で比較し、基本的に FLEX の結果を踏襲するペアリング相関が発達することを確認した。ハーフフィリングでは AFQMC では Mott 絶縁体になっていること、およびそれより少し低いバンドフィリングからハーフフィリングにかけての鎖間の電子の飛び移りの期待値の減少が確認された。

となる。両者とも圧力やキャリアドーピングによる Fermi 面の変化が実験と定性的に整合する超伝導転移温度の変化に重要な寄与を及ぼしていることから、バンドの特異性が超伝導の発現に重要なファクターであることを強く示唆する結果である。

二つの研究に共通する特徴として、比較的現実的な転移温度が得られたという事がある。実際 FLEX を用いて超伝導転移温度を計算した我々の研究以外で、このように定量性のよい T_c が得られた例は、銅酸化物での超伝導の研究 [9, 19, 18] の他、本論文で紹介した β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の単一バンド近似での研究などいくつか挙げられるが、常にこのような定量性の良い結果が得られるわけではない。上記の研究は全て現実的なバンド構造を考慮した模型を用いた研究であり、現実的なバンド構造を与えたときに、現実に近い超伝導転移温度が得られたことは、バンドの特異性が非従来型超伝導の発現に寄与し得るとする理論が、ある種の超伝導体においては正しいと考える一つの傍証になるであろう。

銅酸化物高温超伝導体が発見されて 20 年近いが、最近になって電子ドーピング型の超伝導体における ARPES を用いたギャップの観測において、Fermi 面上の超伝導がギャップ構造が従来より考えられていた $\Delta(k) \propto \cos(k_x) - \cos(k_y)$ というギャップから若干ずれたギャップであることが分かった。そこで当時卒研生だった丸子君が、CuO₂ の模型ではあまり考えない第三隣接サイト間のホッピングパラメーターを導入した模型で ARPES の Fermi 面

にフィットを行いスピン感受率のピークが変化する可能性を示したので、そのホッピングを用いたモデルで FLEX を行ったところ、実験で観測されたとほぼ同じ構造を持つ超伝導ギャップが得られた。非常に長い研究の歴史がある銅酸化物超伝導体においてすら、詳細なバンドの議論によって結果に変化が生まれるということは大変新鮮であり、また興味深い [93].

最近、本論文でも登場した第一原理バンド計算ソフト Wien2k を研究室でも導入した。Pr247 の研究ではバンドのフィットをするのに多くの時間を費したが、このようなソフトを用い、さらにその結果からホッピングパラメーターを合理的に計算するスキームができあがれば、効率的に詳細なバンドの効果を取り入れたモデルを作り、その上で電子相関の効果を議論することができるようになる。それが可能になったときにもう一度 Pr247 について得られたバンドで同じように超伝導が得られるか、是非知りたいところである。

謝辞

まず何より、いつも丁寧に真摯に私と接していただき、研究についてだけでなく人生の先輩として、ここまで導いて下さった黒木和彦先生に心よりお礼を申し上げたい。β⁺-(ET)₂ICl₂ の研究では、物質材料機構の宮崎剛先生から有意義な意見をいただいた。また、Pr247 の研究では、新潟大学の野義章先生と野先生の修士課程の幅口氏、三重大大学の佐野和博先生、新潟大の山田裕先生と何度も討論をさせていただいた。また退官された山田修義先生にはこの研究を始めるきっかけをいただいた。光電子分光の議論をさせていただいた東大の溝川貴司先生、Pr124 の第一原理バンド計算をしていただいた広島大の小口多美夫先生からも貴重な意見を伺わせていただいた。共同研究者の理研の有田亮太郎先生、名古屋大学の大成誠一郎先生にはさまざまな面で本当に御世話になった。これら多くの先生方に感謝を申し上げたい。在籍している間、苦しいときも楽しく生活を送れたのは黒木研究室、鈴木研究室の素晴らしいメンバーのおかげでありとても感謝している。最後に私の家族、恋人、そして祖母へ、拙いがこの論文を捧げたい。

参考文献

1 章

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [2] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Lacorre and J. B. Torrance: Nature **337** (1989) 345.
- [3] P. W. Anderson and W. F. Brinkman: Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 1108.
- [4] N. F. Berk and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 433.
- [5] W. Kohn and J. M. Luttinger: Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 524.
- [6] D. J. Scalapino, E. Y. Loh and J. E. Hirsch: Phys. Rev. B **34** (1986) 8190.
- [7] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma: Phys. Rev. B. **34** (1986) 6554.

2 章

- [8] V. J. Emery: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2794.
- [9] N. E. Bickers, D. J. Scalapino and S. R. White: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 961.
- [10] J. E. Hirsch: Phys. Rev. B **31** (1985) 4403.
- [11] M. Imada and Y. Hatsugai: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 3752.
- [12] G. Fano, F. Ortolani and A. Parola: Phys. Rev. B **46** (1992) 1048.
- [13] K. Kuroki and H. Aoki: Phys. Rev. B **56** (1997) 14287.

- [14] Th. Maier, M. Jarrell, Th. Pruschke and J. Keller: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 047005.
- [15] N. E. Bickers and S. R. White: Phys. Rev. B **43** (1991) 8044.
- [16] J. M. Luttinger and J. C. Ward: Phys. Rev. **118** (1960) 1417.
- [17] G. Baym and L. P. Kadanoff: Phys. Rev. **124** (1961) 287.
- [18] S. Koikegami, S. Fujimoto and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1438.
- [19] T. Takimoto and T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2459.
- [20] H. Kontani and K. Ueda: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5619.
- [21] H. Shimahara and S. Takada: J. Phys. Soc. Jpn **57** (1988) 1044.
- [22] G. Esirgen, H. -B. Schüttler and N. E. Bickers: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1217.
- [23] G. Esirgen and N. E. Bickers: Phys. Rev. B **55** (1997) 2122.
- [24] G. Esirgen and N. E. Bickers: Phys. Rev. B **57** (1998) 5376.
- [25] S. Onari, R. Arita, K. Kuroki and H. Aoki: Phys. Rev. B **70** (2004) 094523.
- [26] D. J. Scalapino, E. Loh, Jr. and J. E. Hirsch: Phys. Rev. **35** (1987) 6694.
- [27] Y. Zhang and J. Callaway: Phys. Rev. B **39** (1989) 9397.
- [28] J. Merino and R. H. McKenzie: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 237002.
- [29] K. Kuroki, K. Kusakabe and H. Aoki: Phys. Rev. B **50** (1994) 575.
- [30] S. R. White, D. J. Scalapino, R. L. Suger, E. Y. Loh, J. E. Gubernatis and R. T. Scalettar: Phys. Rev. B. **40** (1989) 506.
- [31] E. Y. Loh, Jr., J. E. Gubernatis, D. J. Scalapino, R. L. Suger, S. R. White and R. T. Scalettar: ”*Stable Simulations of Many Fermion Systems .*” Proceedings of Los Alamos workshop on quantum simulations of condensed matter (1989).

3章

- [32] T. Nakano and K. Kuroki: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034706.
- [33] 豊田直樹: 固体物理 **30** (1995) 225.
- [34] T. Ishiguro, K. Yamaji and G. Saito: “*Organic Superconductors*” 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [35] C. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn: **72** (2003) 840.
- [36] For a review, see e.g. H. Seo, C. Hotta and H. Fukuyama: Chem. Rev. **104** (2004) 5005.
- [37] H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mōri, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo and Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 486.
- [38] 坂本浩一 他、「 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の压力下 ESR IV」日本物理学会 2006 年秋季大会講演概要集 24aYB-5.
- [39] H. Kino and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2158.
- [40] H. Kontani: Phys. Rev. B **67** (2003) 180503.
- [41] H. Kobayashi, R. Kato and A. Kobayashi: Synth. Met. **19** (1987) 263.
- [42] T. Mori and H. Sasaki: Solid State Commun. **62** (1987) 525.
- [43] T. Miyazaki and H. Kino: Phys. Rev. B **68** (2003) 225011.
- [44] H. Kino, H. Kontani and T. Miyazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 25.
- [45] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue and G. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1340.
- [46] H. Kondo and T. Moriya: J. Phys: Condens. Matter **11** (1999) 363.

- [47] J. Schmalian: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4232.
- [48] H. Kino and H. Kontani: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3691.
- [49] K. Kuroki and H. Aoki: Phys. Rev. B **60** (1999) 3060.
- [50] K. Kuroki, T. Kimura, R. Arita, Y. Tanaka and Y. Matsuda: Phys. Rev. B **65** (2002) 100516.
- [51] T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Ymada, S. Nakatsuji and H. Anzai: Phys. Rev. B **63** (2001) 104518.
- [52] K. Izawa, H. Yamaguchi, T. Sasaki and Y. Matsuda: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 027002.
- [53] N. D. Mermin and H. Wagner: Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 1133.
- [54] K. Kuroki, T. Higashida and R. Arita: Phys. Rev. B **72** (2005) 212509.
- [55] H. Kino and H. Kontani: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1481.
- [56] R. Arita, K. Kuroki and H. Aoki: Phys. Rev. B **60** (1999) 14585.
- [57] この枠組を越える非常に高い T_c をあたえるいくつかの例外は存在する。K. Kuroki and R. Arita: Phys. Rev. B **64** (2001) 024501. 等を参照。
- [58] private communication with T. Miyazaki.

4 章

- [59] T. Nakano, K. Kuroki and S. Onari: Phys. Rev. B **76** (2007) 014515.
- [60] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri and K. Kinoshita: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2764.
- [61] L. Balentz and M. P. A. Fisher: Phys. Rev. B **53** (1996) 12133.

- [62] M. Matsukawa, Y. Yamada, M. Chiba, H. Ogasawara, T. Shibata, A. Matsushita and Y. Takano: *Physica C* **411** (2004) 101.
- [63] Y. Yamada and A. Matsushita: *Physica C* **426** (2005) 213.
- [64] M. Hagiwara, T. Shima, T. Sugano, K. Koyama and M. Matsuura: *Physica C* **445-448** (2006) 111.
- [65] K. Koyama, K. Yamashita, S. Kanada, T. Saito and K. Magishi: “*Magnetic Field Dependences of Linear and Nonlinear Resistivities at Successive Phase Transition in Superconductive $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ Ceramics*” Proceedings of Spectroscopies in Novel Superconductors, Sendai, Japan (2007).
- [66] R. Fehrenbacher and T. M. Rice: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3470.
- [67] Z. Guo, N. Yamada, K. Gondaira, T. Iri and K. Kohn: *Physica C* **220** (1994) 41.
- [68] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn and L. Bernardez: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 4515.
- [69] B. Grévin, Y. Berthier, G. Collin and P. Mendels: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2405.
- [70] S. Horii, U. Mizutani, H. Ikuta, Y. Yamada, J. H. Ye, A. Matsushita, N. E. Hussey, H. Takagi and I. Hirabayashi: *Phys. Rev.* **61** (2000) 6327.
- [71] S. Watanabe, Y. Yamada and S. Sasaki: *Physica C* **426** (2005) 473.
- [72] S. Sasaki, S. Watanabe, Y. Yamada, F. Ishikawa, K. Fukuda and S. Sekiya: arXiv:cond-mat/0603067.; see also, J. R. Schrieffer ed.: “*Handbook of High-Temperature Superconductivity*” (Springer-Verlag, New York, 2007) p336.
- [73] S. Fujiyama, M. Takigawa and S. Horii: *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 147004.
- [74] H. Seo and M. Ogata: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 113103.

- [75] T. Mizokawa, C. Kim, Z. -X. Shen, A. Ino, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Goto, H. Eisaki, S. Uchida, M. Tagami, K. Yoshida, A. I. Rykov, Y. Siohara, K. Tomimoto, S. Tajima, Yuh Yamada, S. Horii, N. Yamada, Yasuji Yamada and I. Hirabayashi: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4779.
- [76] K. Takenaka, K. Nakada, A. Osuka, S. Horii, H. Ikuta, I. Hirabayashi, S. Sugai and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5428.
- [77] I. Terasaki, N. Seiji, S. Adachi and H. Yamaguchi: Phys. Rev. B **54** (1996) 11993.
- [78] A. Narduzzo, A. Enayati-Rad, P. J. Heard, S. L. Kearns, S. Horii, F. F. Balakirev and N. E. Hussey: New J. Phys. **8** (2006) 172.
- [79] K. Sano, Y. Ōno and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2885.
- [80] M. Fabrizio: Phys. Rev. B **54** (1996) 10054.
- [81] K. Sano and Y. Ōno: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 113701.
- [82] M. Nakamura and J. Voit: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2845.
- [83] K. Okunishi: Phys. Rev. B **75** (2007) 174514.
- [84] J. Yu, K.T. Park and A.J. Freeman: Physica C **172** (1991) 467.
- [85] 幅口達朗, 大野義章, 佐野和博, 山田裕: 「擬 1 次元超伝導体 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の電子状態と超伝導機構」日本物理学会 2006 年秋季大会講演概要集 24aPS-5.
- [86] K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Yoshitomi, N. Ogata, T. Kamino and K. Asayama: Physica C **179** (1991) 29.
- [87] S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1991) 765.
- [88] T. Hotta: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1992) 274.

- [89] 伊達宗行 (監修), 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也: 「大学院物性物理 2 -強相関電子系」 p191-194.
- [90] S. R. White, D. J. Scalapino, R. L. Sugar, N. E. Bickers and R. T Scalettar: Phys. Rev. B **39** (1989) 839.
- [91] E. Berg, T. H. Geballe and S. A. Kivelson: Phys. Rev. B **76** (2007) 214505.
- [92] N. Bulut, D. J. Scalapino and S. R. White: Phys. Rev. B **47** (1993) 6157.; N. Bulut and S. Maekawa: Phys. Rev. B. **74** (2006) 132503 .

5章

- [93] K. Kuroki: “*Mechanism of high temperature superconductivity due to electron-electron interactions*”, 日本物理学会 2007 年春季大会 20pWK-8(シンポジウム講演).

「関連論文の印刷公表の方法及び時期」

1. 全著者名: Tsuguhito Nakano and Kazuhiko Kuroki
論文題目: Two-Band Fluctuation Exchange Study on Superconductivity of β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ under High Pressure
印刷公表の方法及び時期: Journal of the Physical Society of Japan **75**, 034706 (2006).
2. 全著者名: Tsuguhito Nakano, Kazuhiko Kuroki and Seiichiro Onari
論文題目: Superconductivity due to spin fluctuations originating from multiple Fermi surfaces in the double chain superconductor Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} ”
印刷公表の方法及び時期: Physical Review B **76**, 014515 (2007).

「参考論文の印刷公表の方法及び時期」

1. 全著者名: Tsuguhito Nakano and Kazuhiko Kuroki
論文題目: Quantum Monte Carlo study of the superconducting Kosterlitz-Thouless transition of the attractive Hubbard model on a triangular lattice
印刷公表の方法及び時期: Physical Review B **74**, 174502 (2006).

「学会発表」

1. T. Nakano, K. Kuroki and R. Arita: “Two band fluctuation exchange study on the superconductivity of β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂”, International Symposium on Molecular Conductors. 2005年7月18日(湘南国際村).
2. T. Nakano, K. Kuroki: “Two band fluctuation exchange study on the pressure dependence of the superconducting transition temperature of β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂”, 24th International Conference on Low Temperature Physics, 2005年8月12日(Hilton Hotel and Conference Center at Walt Disney World Resorts, Orlando, Florida). (レフェリーつきプロシーディングス有り)
3. 中野諭人, 黒木和彦, 大成誠一郎: 「Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} の有効的単一バンドモデルにおけるFLEX法を用いた超伝導の可能性の解析」日本物理学会第61回年次

大会 27aPS-13, 2006 年 3 月 27 日 (愛媛大学, 松山大学)

4. T. Nakano, K. Kuroki, S. Onari: “Possibility of superconductivity due to multiple quasi-1D Fermi surfaces in double-chain superconductor $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ”, International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2006 and The 5-th Asia-Pacific Workshop, 2006 年 6 月 24 日 (沖縄コンベンションセンター)
5. 中野諭人, 黒木和彦, 大成誠一郎: 「オフサイト相互作用を考慮した FLEX による $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の超伝導転移温度のフィリング依存性」日本物理学会 2006 年秋季大会 25aZL-10, 2006 年 9 月 25 日 (千葉大学)
6. 中野諭人, 黒木和彦: 「 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ のペアリング対称性に関する数値計算による評価」日本物理学会 2007 年春季大会 19aPS-1, 2007 年 3 月 19 日 (鹿児島大学)
7. T. Nakano, K. Kuroki, and S. Onari: “Fluctuation Exchange Study on the Superconductivity of $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2007 年 5 月 15 日 (Hilton-Americas, Houston, Texas) (レフェリー付きプロシーディングス有り)
8. 中野諭人, 黒木和彦: 「 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の二重鎖における超伝導に関する量子モンテカルロ法による研究」日本物理学会第 62 回年次大会 21aWF-3, 2007 年 9 月 21 日 (北海道大学)