

多軌道系における超伝導発現機構の  
微視的有効モデルに基づく解析

鈴木 雄大

電気通信大学情報理工学研究科  
博士(理学)の学位申請論文

2014年3月24日

多軌道系における超伝導発現機構の  
微視的有効モデルに基づく解析

博士論文審査委員会

主査 尾関 之康

委員 黒木 和彦

委員 伏屋 雄紀

委員 斎藤 弘樹

委員 島田 宏

著作権所有者

鈴木 雄大

2014



# The analysis of mechanisms of superconducting in multi-orbital systems

Katsuhiro Suzuki

## Abstract

The study of the newly discovered iron-based superconductors has brought up various physical viewpoints in multi-orbital systems. In the present thesis, I focus on two effects in multi-orbital superconductors, one is the orbital component distribution on the Fermi surfaces, and the other is the doping effect. As for the former effect, I study  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{LaNiBN}$ . I find that the orbital component distribution on the Fermi surfaces gives various unique properties. Namely, the origin of the superconducting gap node in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  and  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  is found to be the Fe  $3d_{3z^2-r^2}$  orbital distribution on the Fermi surfaces. I find that the partial distribution of Ni dxy orbital component causes spin fluctuation in  $\text{LaNiBN}$ , which can give rise to sign reversing superconducting gap.

As for the doping effect, I studied  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  (Ln=La, Ce, Sm, Gd), where a large amount of electrons are doped into the FeAs layers. It is found that electron doping induces a peculiar real space motion of electrons, in which the next nearest neighbor hoppings dominate over the nearest neighbor ones. This results in a large variation in the band structure, as opposed to a simple rigid band picture, and enables us to give a consistent understanding of the experimentally observed phase diagram of these materials.

The present study shows the importance of considering realistic model Hamiltonians in the study of multi-orbital unconventional superconductivity.



# 多軌道系における超伝導発現機構の 微視的有効モデルに基づく解析

鈴木 雄大

## 概要

新しい高温超伝導体である鉄系超伝導体の研究は、多軌道系における超伝導発現機構の理解を深めるのに重要な役割を果たしている。本研究では、多軌道系における様々な特徴が、電子相関に起因する非従来型超伝導に対して与える効果を調べた。特にフェルミ面上において複数の異なる軌道成分が分布する効果と、元素置換によってバンド構造が変形する効果に着目し、研究を行った。具体的な対象物質としては  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{LaNiBN}$  においてフェルミ面上の軌道成分分布に関する研究を行い、元素置換の効果については  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  ( $\text{Ln}=\text{La, Ce, Sm, Gd}$ ) を扱った。特に元素置換によるバンド変形の効果は著しく、ドーピング量毎に第一原理バンド計算を行い、60 個 (10 種類のドーピング量, 6 種類の仮想物質) に及ぶ有効モデルを構築する手法によって初めて実験結果を理解することができた。多軌道系超伝導体の理論研究を行う上で、現実的なモデルを考慮することの重要性が示され、今後の理論研究に向けた新しい知見が得られたといえる。





# 目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	研究手法	5
2.1	第二量子化 . . . . .	5
2.1.1	多体問題における波動関数と対称性 . . . . .	5
2.1.2	第二量子化 . . . . .	6
2.1.3	演算子の第二量子化表現 . . . . .	7
2.2	第一原理バンド計算 . . . . .	8
2.2.1	Born-Oppenheimer 近似 . . . . .	8
2.2.2	Hohenberg-Kohn の定理 . . . . .	9
2.2.3	Kohn-Sham 方程式 . . . . .	12
2.2.4	交換相関汎関数 . . . . .	16
2.2.5	擬ポテンシャル法 . . . . .	17
2.2.6	射影演算子補強波 (PAW) 法 . . . . .	19
2.2.7	APW 法とその発展系 . . . . .	21
2.3	有効模型の構築 . . . . .	23
2.3.1	強束縛模型 . . . . .	23
2.3.2	多軌道ハバード模型 . . . . .	23
2.3.3	Wannier 関数 . . . . .	24
2.3.4	最局在 Wannier 関数 . . . . .	25
2.4	有効模型に基づく多体計算 . . . . .	30
2.4.1	Green 関数 . . . . .	30
2.4.2	熱力学ポテンシャル . . . . .	30
2.4.3	ファインマンダイアグラム . . . . .	31
2.4.4	Green 関数に対する摂動論 . . . . .	33
2.4.5	BCS 理論 . . . . .	35
2.4.6	Eliashberg 方程式 . . . . .	37
2.4.7	超伝導ギャップの対称性 . . . . .	39
2.4.8	Baym-Kadanoff 理論 . . . . .	40

2.4.9	乱雑位相近似 (RPA)	42
2.4.10	ゆらぎ交換近似 (FLEX 近似)	45
2.4.11	ネスティング	47
<b>第 3 章</b>	<b>先行研究</b>	<b>49</b>
3.1	鉄系超伝導体	49
3.1.1	鉄系超伝導体の歴史	49
3.1.2	鉄系超伝導体の性質	51
3.1.3	鉄系超伝導体における超伝導発現機構	53
3.1.4	鉄系超伝導体における結晶構造とバンド構造の関係	57
3.1.5	他の視点からの理論	62
3.2	窒(炭)化ホウ化物系超伝導体	65
3.2.1	窒(炭)化ホウ化物超伝導体概要	65
3.2.2	結晶構造	65
3.2.3	超伝導発現機構	65
3.2.4	理論による理解	66
<b>第 4 章</b>	<b>リン置換型 122 系鉄系超伝導体 <math>\text{BaFe}_2(\text{As}_2\text{P})_2</math> における超伝導対称性の理論研究</b>	<b>69</b>
4.1	Introduction	70
4.2	計算手法	71
4.3	バンド構造のリンドープ依存性	73
4.3.1	スピン感受率	73
4.3.2	超伝導ギャップ構造	74
4.4	結論	75
4.5	その後の状況	77
<b>第 5 章</b>	<b>鉄系超伝導体における電子ホール非対称性と <math>\text{KFe}_2\text{As}_2</math> における超伝導ギャップ構造</b>	<b>79</b>
5.1	Introduction	80
5.2	計算手法	81
5.3	5 軌道模型と 10 軌道模型の比較	82
5.4	スピン感受率のドーピング依存性	85
5.5	$\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ構造	87
5.6	まとめ	88
<b>第 6 章</b>	<b>水素置換型 1111 系超伝導体 <math>\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x</math> (<math>\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}</math>) における超伝導発現機構</b>	<b>91</b>
6.1	Introduction	91
6.2	計算手法	94

---

6.3	バンド構造のドーブ依存性 . . . . .	95
6.4	スピン感受率 . . . . .	98
6.5	超伝導対称性と転移温度 . . . . .	100
6.6	ゆらぎ交換近似を用いた自己エネルギーを考慮したドーブ依存性の計算 . . . . .	102
6.6.1	第一原理計算を用いた FLEX 近似における問題点 . . . . .	102
6.6.2	角度変化のみを考慮したモデルの構築 . . . . .	102
6.6.3	角度-ドーブ量の変化による超伝導固有関数 $\lambda$ の変化 . . . . .	104
6.7	結論 . . . . .	108
第 7 章	窒化ホウ素化合物 LaNiBN における超伝導発現機構	111
7.1	Introduction . . . . .	111
7.2	計算手法 . . . . .	112
7.3	モデル構築 . . . . .	112
7.4	スピン感受率 . . . . .	115
7.5	超伝導 . . . . .	116
7.6	結論 . . . . .	116
第 8 章	結論	119
付録 A	RPA-FLEX 計算プログラムにおけるフローチャート	123
参考文献		125



# 第 1 章

## 序論

人類史において、新物質の発見は人類の文化発展に大きな貢献を果たしてきた。有史以前の青銅、鉄の発見、そして中世、近世の錬金術における新物質発見ラッシュ、近代における半導体トランジスタの発見など、技術・文化の転換期には必ず新物質、既存物質の新利用法の発見が影響している。

新物質の発見は従来錬金術の流れをくんでおり、化学がその主流であった。しかし、量子力学と統計力学の登場によって、前世紀には物理学の範囲でも物質の性質を扱えるようになり、物性物理学という新しい分野が興った。物性物理学は物質という身近に有り、実生活に関係する物を取り扱いながら、多体系という最も複雑で興味を持たれる物理現象の一つを扱うことができる面白い分野である。また物質設計の指針や新特性の解析などの重要性はこれまで以上に増し、これらをより知るためにも、物性物理学は今後も発達していく分野で有り続けるだろう。

本研究で扱う超伝導は、巨視的に見える量子現象として、現在も盛んに研究が行われている現象の一つである。超伝導の発見は 100 年前の Onnes によるヘリウムの液化から始まる [1]。Onnes は当時議論されていた低温における電気抵抗の振る舞い、絶対零度において電子が止まるので抵抗が無限になるのか、それとも格子振動が止まるために抵抗が 0 になるのかを調べるために、水銀を液体ヘリウムで冷やしたところ、4.2K で突然電気抵抗が 0 になることを発見した。これが人類初の超伝導の発見である。その後、すぐに現象論的な解析が行われたが、より微視的な方向からの理解は、量子力学の発見まで待たなくてはならなかった。その後、超伝導現象はフェルミ粒子である電子が、フォノン等のボーズ粒子を媒介として対を組み、これがボーズ-アインシュタイン凝縮を起こすことで発現する現象であると理解された。これが後に言う BCS 理論であり、超伝導の基本理論として現在知られている [2]。

また超伝導界における大事件と言え、前世紀最大の発見の一つである銅酸化物高温超伝導体が挙げられる。銅酸化物超伝導体は 1986 年に Bednorz と Müller によって発見された [3]。銅酸化物超伝導体は共通の構造として酸素に囲まれた銅が正方格子を組む、2 次元的な  $\text{CuO}_2$  層を持っている。また、母物質が Mott 絶縁体になっており、電荷ドーピングを施すことで絶縁相が消えて超伝導相が出現する。銅酸化物における超伝導発現機構は 30 年近くたった現在でも、未だに議論が行われている。主な超伝導の起源としては、フェルミ液体を始点とした、スピンゆらぎをクーパー対形成の起源とするスピンゆらぎ理論と、強相関効果によって、スピンと電荷の自由度が分離した非

フェルミ液体が実現するという立場を始点とする, RVB 理論などが提案されている。どちらの理論も反強磁性的なスピン相互作用が, 銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構において重要な役目を果たしていることを示しており, 磁性と高温超伝導体との関係に注目が集まっている。

また近年, 新たな高温超伝導体として, 鉄系超伝導体が注目を集めている。これは 2008 年に神原らによって, 鉄を含む化合物  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  において超伝導転移温度が  $T_c = 26\text{K}$  なることが発見された [4] 後に, 研究が盛んに行われるようになった物質群で, 現在最高  $55\text{K}$  [5] と銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い転移温度を持つ物質群として知られている。こちらの物質群も, 磁気秩序が超伝導相近傍に存在しており, スピンゆらぎが超伝導の発現機構にどのような影響を与えているのか興味は尽きない。また多種多様な結晶構造の物質が作られており, 物質によって超伝導ギャップ構造が異なることが実験によって観測されている。このような多様性ゆえに, この物質群における普遍的な理解に注目が集まっている。

鉄と銅, 二つの高温超伝導体の共通点として, 層状物質であること, 超伝導近傍に反強磁性相が存在することが挙げられる。特に層状物質であることは, 新しい高温超伝導体を発見するに当たって重要な要因であるように思われる。実際に層状の超伝導物質は多く,  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  に代表される窒(炭)化ホウ化物超伝導体や, 最近発見された  $\text{BiS}_2$  層を共通部分として持つ超伝導体群などが知られている [6, 7]。他にも最近ではトポロジカル超伝導体や, マヨラナフェルミオン等, 超伝導を取り巻く物理における興味深い現象が近年も続々と現れている。

また超伝導体は, ゼロ抵抗や完全反磁性などの工業的利用に関しても注目されている。例としては, 近年環境問題への解決手段の一つとして注目を集めている高温超伝導体を用いたゼロ抵抗導線や, 核融合炉や医療現場における MRI, さらに高速リニアモーターカー等に必要となる強磁場発生用の超伝導コイルなど, 超伝導体が果たす役割は大きい。他にも SQUID など超伝導現象の工業的価値は高く, 高温で使用可能な低コストの超伝導材料の開発は, 今後も盛んに行われるであろう。

しかし何よりも興味を持たれるのは, 高温超伝導体における超伝導発現機構そのものや, 超伝導近傍における量子臨界現象, 及び近傍での物理量の振る舞いであり, これらに対する理解を深めることは, より物性物理を彩ってくれるだろう。

本論文では上述した物質の 1 つ, 鉄系超伝導体に焦点を当てつつ, 多軌道系における超伝導発現機構についての研究を行った。研究手法としては, 第一原理バンド計算と, 最局在 Wannier 関数を用いて, 経験的手法によらない物質に沿った有効モデルを構築し, 理論解析を行った。第一原理バンド計算を用いた有効モデルのメリットとしては, 複雑なバンド構造の中から物性の理解に必要な最小部分のみを抽出し, 物理現象に本質的な部分のみで議論できる部分にある。またバンド構造の変化を, 物質構造の変化と対応づけてモデルを構築することができるので, 物理現象に影響を与えるパラメーターとして, 結晶構造を用いることができ, 従来の理論研究と比べて, より現実の物質に沿った理論的予想を提供することが可能となっている。

本研究では鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造と結晶構造, 構成物質の違いの対応について調べることで, この系において見られる様々な超伝導ギャップ構造について議論を行う。特に, その超伝導ギャップ構造について議論の激しい物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  と, 高電子ドープ物質

$LnFeAsO_{1-x}H_x$  ( $Ln=La, Sm$ ) を対象として、スピンゆらぎ機構に基づいた理論解析を行った。鉄系超伝導体以外の物質では、窒 (炭) 化ホウ化超伝導体  $LaNiBN$  において、スピン感受率がどのようなピーク構造を持ちうるのかについて調べるとともに、スピンゆらぎ機構であったときにどのような超伝導ギャップ構造を持つのかについて理論解析を行った。

最後に本論文の構成について触れたいと思う。本論文では、次章で本研究において用いられた計算手法について述べる。具体的には第一原理計算と最局在 Wannier 関数, そして多体問題を解くのに使用した, 乱雑位相近似 (RPA) とゆらぎ交換 (FLEX) 近似の原理についての説明を行う。第 3 章では, 研究対象である鉄系超伝導体及び窒 (炭) 化ホウ化物超伝導体の, 現在までに行われている先行研究について述べ, 第 4~7 章において各研究における結果と考察, 第 8 章で以上の研究の総まとめを行った。



## 第 2 章

# 研究手法

この章では, 研究で使用した物理理論と手法について説明する。本研究で用いた第一原理バンド計算と最局在 Wannier 関数を用いた模型構築は, 経験的なパラメーターによらずに現実の物質に沿った模型を作ることができる, 非常に強力な手法である。また, 多体計算に用いた乱雑位相近似 (RPA) とゆらぎ交換 (FLEX) 近似も, 非常に簡単な寄与のみを扱っているにもかかわらず, 多くの物質において有効な手法である。

章の流れとしては, はじめに多体問題を扱うに当たって重要な表記法である第二量子化について簡単に触れた後, 模型構築に用いられている, 第一原理バンド計算と最局在 Wannier 関数についての説明を行う。その後, 本研究において特に重要な寄与をしめる多体効果を取り入れた計算について説明する。

### 2.1 第二量子化

量子力学における多体問題を扱う際に, これを困難にする要因の一つとして, 粒子の対称性が上げられる。しかし節題の第二量子化という手法を用いると, 粒子の対称性の扱いが容易になり便利である。また本論文の原理の説明では, この第二量子化の表記を多々用いるので, まず始めにこれについて触れたいと思う。

#### 2.1.1 多体問題における波動関数と対称性

多体問題における最も重要な関係は, 粒子の対称性の取り扱いである。通常  $N$  体の系の問題を解くときは, 粒子の対称性を考慮して, 一体の波動関数の積の和として波動関数を表記する。例えば 2 体の波動関数は

$$\Psi(x_1, x_2)_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{\mu_1}(x_1) \psi_{\mu_2}(x_2) \pm \psi_{\mu_1}(x_2) \psi_{\mu_2}(x_1) \} \quad (2.1)$$

と表せる。ここで+のときがボゾンの場合-のときがフェルミオンの場合を表す。これを Dirac のブラケット表記を用いてより一般的に書き表すと、

$$|\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\mu=0}^{\infty} n_{\mu}!}} \left\{ \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{(1-\text{sgn}(\mathcal{P}))} |\mu_{\mathcal{P}_1}\rangle \otimes |\mu_{\mathcal{P}_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\mu_{\mathcal{P}_N}\rangle \right\} \quad (2.2)$$

のようになる。このように  $N$  体の波動関数は、粒子の対称性を考慮した一体の波動関数の積の和として表される。この表記は系全体の対称性を考慮するために、系における粒子の数  $N$  の定義が必要な、カノニカルな表記になっている。しかし物性における多体問題では ( $\mathcal{O}^{23}$ ) のような大きな系を扱うため、このようなカノニカルな表記は不便である。特に超伝導現象のように、系の粒子数自体が不確定になるような現象を扱うには、 $N$  のゆらぎが許されるグランドカノニカルな表記を得たい。

そこで波動関数がカノニカルな表記になっている原因について考える。まず重要な要因として、そもそも波動関数が粒子数  $N$  で表記される形式になっていることが、この原因になっている。

これは  $N$  個の粒子一つ一つの量子状態を表しているために起きており、各状態を基準にすることで解決することができる。例えば上記の表記では、ある状態の波動関数は、 $|1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, \dots\rangle$  (ここでの数字は各々の粒子が占めている状態の番号) というように表せる。これを各状態の占有数で表すと、 $|n_1, n_2, n_3, n_4, \dots\rangle = |2, 2, 2, 1, \dots\rangle$  のように表すことができる。ここで束縛条件として  $\sum_{i=0}^{\infty} n_i = N$  を考慮すると、 $N$  体問題における任意の状態  $|\Phi\rangle$  は

$$|\Phi\rangle = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \sum_{i=0}^{\infty} n_i = N}} c_{n_1, n_2, \dots} |n_1, n_2, \dots\rangle \quad (2.3)$$

のように書き表すことができる。このような表記を用いることによって、 $N$  を基底の表現から取り除くことができた。

しかし上記の表現は、実際には係数  $c_{n_1, n_2, \dots}$  に、式 (2.2) で表れるような粒子の交換による対称性の影響を押しつけただけであり、根本的な問題の解決には至っていない。しかしこの表式をあらゆる  $N$  の状態が混ざった表記に書き換えるのは容易で、 $\sum_{i=0}^{\infty} n_i = N$  という条件を取り除いて、 $N$  体問題においては、条件を満たさない  $c_{n_1, n_2, \dots}$  を 0 にとってやればよい。すると  $|\Phi\rangle$  は、 $N = 0$  から  $N = \infty$  までの状態が混ざった状態を表現できるようになる。

### 2.1.2 第二量子化

前節では、多体波動関数を粒子数  $N$  に対する表記から、占有数に対する表記へと書き換えて、 $N$  に依存しない表記へと変化させたが、粒子の対称性は係数  $c_{n_i}$  に押しつけただけなので取り扱いにくさは変わらなかった。この節では更にこれを発展させて、対称性を演算子に押しつけることで多体系を扱いやすくした第二量子化について触れたいと思う。

前節のような粒子数  $N$  に依存しない、占有数表記された多体の波動関数を基底とするような空間  $\mathcal{F}$  を考える。この空間  $\mathcal{F}$  の中において、 $N$  粒子系から  $N - 1$  粒子系へと移るような演算子として、消滅演算子  $\hat{a}_i$  を定義しよう。これは状態  $n_i$  にいる粒子を減らす操作を表す演算子であり、

粒子が減らせない場合 0 を返す。今  $\mathcal{F}$  は Hilbert 空間なので、消滅演算子にエルミート共役な演算子  $a_i^\dagger$  も存在する。これは逆に粒子を増やす生成演算子になっており、フェルミ粒子の場合には、同じ状態の粒子数に制限があるため、粒子を増やせない場合は 0 を返す。これらの演算子は粒子の対称性に対応する (反) 交換則を持っており、

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger]_{\mp} = \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger \mp \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = \delta_{ij} \quad (2.4)$$

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j]_{\mp} = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_{\mp} = 0 \quad (2.5)$$

を満たす。交換関係を満たすとき粒子はボーズ粒子、反交換則を満たすとき粒子はフェルミ粒子となる。また反交換関係は  $[\ ]_+$  の他に  $\{ \}$  と書き表されることが多い。またこれらの演算子を作用させると

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (2.6)$$

$$a |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (2.7)$$

のようになる。またこれらを用いると  $n_i$  における粒子の数を与える数演算子

$$\hat{n}_i |n_1, n_2, \dots\rangle = a_i^\dagger a_i |n_1, n_2, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots\rangle \quad (2.8)$$

を定義することができる。このとき重要なこととして、 $\mathcal{F}$  は全ての  $N$  の状態を含んでいるので、粒子が全く存在しない真空の状態  $|0\rangle$  も含んでいる。つまり多体問題における波動関数は、真空状態  $|0\rangle$  に生成演算子を粒子の数だけ作用させることで、次の式のように表すことができる。

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \prod_i \frac{1}{(n_i!)^{\frac{1}{2}}} (a_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle \quad (2.9)$$

このような表記を使う最大の利点としては、今まで問題になっていた、粒子の対称性の影響を生成消滅演算子に押しつけることができるということである。これにより多体の波動関数の表記と粒子の対称性の扱いが非常に容易になるため、多体問題の取り扱う際の強力な手法となっている。

### 2.1.3 演算子の第二量子化表現

前節においては第二量子化を用いることで、粒子の対称性の影響を生成消滅演算子に押しつけることに成功したが、第二量子化における最大の利点としては、演算子を生成消滅演算子で表記することで、演算子そのものに粒子の対称性を扱わせることができる点にある。少し天下りの的になるがこの節ではその過程をしてみる。

ある  $N$  粒子系における一体の演算子  $\hat{O}$  は、 $n$  番目の粒子に作用する演算子を  $\hat{o}_n$  とおくと、

$$\hat{O} = \sum_{n=1}^N \hat{o}_n \quad (2.10)$$

と表すことができる。今この演算子の固有関数を作用させたとき、

$$\hat{O} = \sum_{\mu} \sum_{n=1}^N |\mu\rangle \langle \mu | \hat{o}_n | \mu \rangle \langle \mu | = \sum_{\mu} o_{n_{\mu}} n_{\mu} \quad (2.11)$$

と表せる。ここで  $\hat{O}$  の固有状態の占有数で表記した多体の波動関数を用いて期待値を求めると、

$$\begin{aligned} \langle n_1, n_2, \dots | \hat{O} | n_1, n_2, \dots \rangle &= \sum_i o_{n_i} n_i \langle n_1, n_2, \dots | n_1, n_2, \dots \rangle \\ &= \langle n_1, n_2, \dots | \sum_i o_{n_i} \hat{n}_i | n_1, n_2, \dots \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

のようになる。数演算子  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  を任意の基底に変換することでより一般的な形に書き換えると、一体の演算子の第二量子化表現は一般的に

$$\hat{O} = \sum_{i,j} \hat{o}_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad (2.13)$$

のように書き表すことができる。同様に二体の演算子は

$$\hat{O} = \sum_{i,j,k,l} \hat{o}_{ijkl} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_k \hat{c}_l \quad (2.14)$$

と書き表せる。これによって粒子の対称性の影響を演算子に押しつけて扱うことが可能になった。

## 2.2 第一原理バンド計算

今日の物性物理において、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理バンド計算は物質の性質を知る上で非常に有効な手法の一つである。この節では [8,9] などを参考にしながら、第一原理計算の原理について説明する。

### 2.2.1 Born-Oppenheimer 近似

量子力学においてある系の性質を理解しようとするならば、まずその系におけるハミルトニアンを知る必要がある。物質中における系全体のエネルギーを与えるハミルトニアンは、CGS-ガウス系で次の式のようになる。

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_e} + \sum_{i \neq j} \frac{-e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\ &\quad + \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_{a,i}} + \sum_{i \neq j} \frac{-e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-a} + \hat{T}_a + \hat{V}_{a-a} \end{aligned} \quad (2.15)$$

ここで  $\hat{T}$  は運動エネルギー、 $\hat{V}_{A-B}$  は  $A, B$  間の相互作用を表し、 $e, a$  はそれぞれ電子、原子の意味で用いた。これを解くことでこの系におけるエネルギーを知ることができるが、このままだと電子と原子核双方の自由度を扱わなくてはならず、計算自体が困難である。ここで原子核と電子との間の速度と質量の差を考慮すると、原子は電子に対して静止していると見なすことができる。これを Born-Oppenheimer 近似といい、これを施すことで、原子殻を静的なポテンシャルとみなし

て、電子のみに注目した議論を行うことができる。この近似を行うと、式 (2.15) は次のような形となる。

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m_e} + \sum_{i \neq j} \frac{-e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}}\end{aligned}\quad (2.16)$$

この近似の範囲では、原子の位置は固定なので、各電子が原子から受ける寄与は一定である。そこで電子-原子間相互作用を単純な電子が受ける外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  に置き換えた。また  $\sum_i$  を積分に置き換えて、これを第二量子化の表現で表すと、以下の式で書き表せる。

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2m_e} \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \frac{-e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.17)$$

この式の形は、物質中の電子における重要な性質を表している。この3項の内、前の2項は電子のみに依存するため、複雑な物質であろうが、自由な電子ガスであろうが変わらない。言い換えれば物質中の電子の振る舞いは、第3項の外場からの寄与のみに依存し、外場  $V_{\text{ext}}$  さえ求まれば、その系の性質が理解できるということである。この哲学を元に密度汎関数理論は構築される。

## 2.2.2 Hohenberg-Kohn の定理

しかし、外場さえ分かれば波動関数が分かるといっても、波動関数を用いた  $N$  体問題においては  $\mathcal{O}(N^3)$  の自由度を扱わなくてはならず、これを解くことは困難である。この困難の起源は、波動関数を直接扱うことから来ており、これをより簡便な密度という形式で書き表すことで容易にしようとしたのが Hohenberg-Kohn の定理である。これは二つの定理

- エネルギー密度汎関数と外場  $V_{\text{ext}}$  の対応関係
- エネルギー密度汎関数における密度変分原理

から成り立っており、密度汎関数理論における根源をなしている。以下でこの二つの定理について述べたいと思う。まず定理の説明に行く前に、ハミルトニアンからエネルギー密度汎関数が、どのようにできるのかを見ていきたい。任意の多体の波動関数  $|\Phi\rangle$  を考える。一体問題においては、波動関数のノルムは粒子の存在確率を表していたが、多体問題においては、ノルムは密度を表すので場の演算子を用いて  $\mathbf{r}$  成分のみを取り出すと

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_{\sigma} \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \quad (2.18)$$

と定義できる。この多体の波動関数を用いたハミルトニアンの期待値を、次のような密度の汎関数として書けると定義する。

$$\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle = \mathcal{H}[\rho(\mathbf{r})] \equiv E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

このエネルギー汎関数をより詳しく見ていくと、次式のような電子のみ寄与の部分と外場からの寄与の部分で表されていることが分かる。

$$\begin{aligned} E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Phi \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.20)$$

この電子のみの部分  $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$  は、外場の影響によらずあらゆる物質において表れる汎関数であり、この部分を普遍汎関数と呼ぶ。このエネルギー汎関数は、真の基底エネルギー  $E_0$  と比べると

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (2.21)$$

が常に成り立つ。この不等号が等号で成り立つのは  $|\Phi\rangle$  が真の基底状態のときのみであり、このときの波動関数は、密度汎関数の変分原理に付随する停留条件から求めることができる。この関係を Schrödinger-Ritz の変分原理という。

### 第一定理

第一定理における命題は次のような物である。

■  $\rho(\mathbf{r})$  を  $\mathcal{H}$  の基底電子密度とするような外場  $V_{\text{ext}}$  は、定数差を除いて一意に決められる。これは言い換えると、 $V_{\text{ext}} \rightarrow n(\mathbf{r})$  の射影は一意に決まることを示す定理である。それではこの定理の証明を見ていきたいと思う。この証明では大前提として、 $N$  電子系における基底状態が縮退していないこと（非縮退基底状態の仮定）と、任意の密度  $\rho(\mathbf{r})$  を与えたときに、それに対応する  $V_{\text{ext}}$  が一つは存在すること（ $V$  表示可能性の仮定）を仮定しよう。現在では基底状態が縮退してても、第一定理の証明には問題がないことが知られている。 $V$  表記可能性については、1970年代頃に問題視されて、電子数  $N$  に注目した  $N$  表示可能性を条件に、この第一定理が再証明されたが、ここでは初期の  $V$  表示可能性にのっとった証明を行う。

まず始めに基底状態における密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とし、これに対応する外場ポテンシャルとして、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  の二つが存在し、定数以上の差があるとする。このとき  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  に対応する波動関数を  $|\Phi_0\rangle$ 、 $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  に対応する物を  $|\Phi'_0\rangle$  とし、対応する基底エネルギーを  $E_0, E'_0$  とする。このとき  $|\Phi_0\rangle$  と  $|\Phi'_0\rangle$  が異なることを証明する。もしこれらが一致するならば

$$(\hat{T} + \hat{V}_{e-e}) |\Phi_0\rangle + \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle \quad (2.22)$$

かつ

$$(\hat{T} + \hat{V}_{e-e}) |\Phi'_0\rangle + \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Phi'_0\rangle = E'_0 |\Phi'_0\rangle \quad (2.23)$$

となるので、これらの差分をとると

$$\sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - E_0 + E'_0] \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Phi\rangle = 0 \quad (2.24)$$

が得られる。この式から

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = E_0 - E'_0 \quad (2.25)$$

が結論され、これは  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  と  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  の間に定数差以上の差があるという前提と矛盾する。ゆえに  $|\Phi_0\rangle, |\Phi'_0\rangle$  が異なることが証明された。

次に Schrödinger-Ritz の変分原理から  $E_0$  の波動関数依存性を思い出すことで、 $E_0 = E_0(V_{\text{ext}} : [\Phi_0]) < E_0(V_{\text{ext}} : [\Phi'_0])$  が成り立つ。このとき  $|\Phi_0\rangle, |\Phi'_0\rangle$  は双方とも密度  $\rho(\mathbf{r})$  に対応することを考慮すると、

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Phi_0 \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &< \langle \Phi'_0 | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Phi'_0 \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &= E'_0 + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

これを变形すると、

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} [V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

が得られる。この式 (2.27) に式 (2.25) を代入すると、 $E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0$  となり矛盾する。このことから最初に仮定した、 $\rho(\mathbf{r})$  に対応する外場ポテンシャルが、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  の二つ存在するという仮定が否定されるので、外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  と密度  $\rho(\mathbf{r})$  が一対一対応することが証明された。

## 第二定理

■基底エネルギーの密度汎関数  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  は、真の密度  $\rho(\mathbf{r})$  以外においては真の基底エネルギー  $E_0$  より大きい というのが第二定理であり、密度汎関数の変分問題を解けば、基底状態の密度が求まることを表している。

それではこの証明を見てみよう。この証明は第一定理を導いた議論を用いれば容易に行える。まず  $\rho(\mathbf{r})$  に対応するポテンシャルを  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) = V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  と置き、これに対応する波動関数を、 $|\Phi_0(\rho(\mathbf{r}))\rangle = |\Phi'_0\rangle$  とする。

もし  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ならば、 $|\Phi'_0\rangle$  は基底状態の波動関数  $|\Phi_0\rangle$  に他ならず、このときのエネルギー密度関数  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  は真の基底状態のエネルギーを与え、密度  $\rho(\mathbf{r})$  は基底状態の密度となる。一方  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \neq V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ならば、 $|\Phi'_0\rangle$  は  $|\Phi_0\rangle$  と決して一致しない。このとき  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  は  $E(V_{\text{ext}} : [\Phi])$  に対する Schrödinger-Ritz の変分原理を用いると、

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = E(V_{\text{ext}} : [\Phi'_0]) > E(V_{\text{ext}} : [\Phi_0]) = E_0 \quad (2.28)$$

が成り立つ。ゆえに真のエネルギー密度汎関数は、密度に対する変分問題から求まることが証明された。

以上の二つの定理を用いることで、多体問題をエネルギー汎関数の変分問題に書き直すことができた。

### 2.2.3 Kohn-Sham 方程式

Hohenberg-Kohn の定理から、厳密に多体 Schrödinger 方程式を密度汎関数の密度に対する変分問題に置き直すことができたが、実際には、厳密な普遍汎関数  $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$  を求めるのは不可能である。ゆえに、 $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$  の具体的な近似形を与えて処理する方法がとられた。しかし、この方法では原子核近傍において運動エネルギー演算子を量子力学的に扱うことができず、おおざっぱな定性的な議論しかできなかった。この問題を解決したのが、この節で触れる Kohn-Sham 方程式であり、普遍汎関数  $F[\rho(\mathbf{r})]$  から相互作用のない参照系における電子の運動エネルギー汎関数  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  を抜き出すことで、この問題を解決した。これによって、多体問題において重要な位置を占める交換相関効果を、すべて交換相関汎関数  $E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  という形で形式化が可能となり、式の厳密さを保ちながら、近似の精度を  $E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  のみに押しつけることに成功した。

まず電子間相互作用の寄与を調整するパラメーターとして  $\lambda$  を定義して、多体のハミルトニアンを

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ext}} + \lambda \hat{V}_{e-e} \quad (2.29)$$

のように書き表す。 $\hat{T}_e, V_{e-e}$  は前に出た電子の運動エネルギーと相互作用演算子で、 $\hat{V}_{\text{ext}}$  は外部ポテンシャル演算子となる。電子ガスにおける多体効果の議論で良く行われるように、 $\rho(\mathbf{r})$  を一定に保ちながら、 $\lambda = 0$  からゆっくり増加させて  $\lambda = 1$  へ持って行くことで、断熱接続するときを考える。 $\lambda = 1$  における化学ポテンシャル  $\mu_1$  は、定義より

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\delta E_{\lambda=1}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta F_{\lambda=1}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

ここで  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は交換相関ポテンシャルで

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.31)$$

と定義される。次に  $\lambda = 0$  のときの化学ポテンシャル  $\mu_0$  は、普遍汎関数  $F_{\lambda=0}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})]$  と表されることと、 $\lambda = 0$  において相互作用系と同じ密度  $\rho(\mathbf{r})$  を与えるような外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0; [\rho(\mathbf{r})])$  を定義することで、

$$\mu_0 = \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0; [\rho(\mathbf{r})]) \quad (2.32)$$

と与えることができる。ここで式 (2.31) と (2.32) の差分を考えると

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0; [\rho(\mathbf{r})]) &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu_1 + \mu_0 \\ &= V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \mu_0 - \mu_1 \end{aligned} \quad (2.33)$$

と書くことができる。 $\mu_0 - \mu_1$  は定数であることを考慮すると、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0; [\rho(\mathbf{r})])$  と  $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  が同じ  $\rho(\mathbf{r})$  を与えることが容易に分かる。更に相互作用のない参照系の外部ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0; [\rho(\mathbf{r})])$  として、 $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  を用いると、必然的に  $\mu_0 - \mu_1 = 0$  を満たすこととなり、 $\mu_0 = \mu_1$  が成り立つ。よって相互作用のない参照系を解くだけで、相互作用のある系の化学ポテンシャルまでもが導かれることとなる。以上から相互作用のない参照系において  $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  を外部ポテンシャルに持つ 1 粒子問題

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} &= \hat{T}_s + \hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}} + \hat{V}_{\text{ext}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.34)$$

を解けば、相互作用系における密度、化学ポテンシャルの双方が分かることとなり、これは相互作用のある多体問題を解くことと同義であることが証明された。

### Kohn-Sham 軌道準位の物理的意味

Kohn-Sham 方程式を解くことで固有関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  を求め、その和

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.35)$$

をとることで実際の系における密度は求められる。

一方 Kohn-Sham(KS) 方程式の固有値  $\varepsilon_i$  には物理的意味はあるのだろうか? この  $\varepsilon_i$  に物理的意味を与えたのが、これから触れる Janak の定理である。初期の Kohn-Sham(KS) 方程式は、粒子数を固定しながら密度を変化させる立場で変分を行ってきたが、これを拡張して、KS 軌道における占有数  $n_i$  を取り入れることにより、電子密度を変えても成り立つようにしたのが Janak である。元の KS 方程式では、 $N$  粒子系の  $i$  番目の KS 軌道の粒子数  $n_i$  を、 $0 < i < N$  では  $n_i = 1$ 、 $N < i$  では  $n_i = 0$  としていたのを、Janack は  $n_i$  を  $0 < n_i < 1$  の範囲で変分によって最適化されるパラメーターとして定義した。これによって KS 方程式の固有関数と密度との対応は拡張され、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.36)$$

のようになる。このように拡張すると、運動エネルギーを少し拡張するだけで、元の密度汎関数をそのまま用いることができる。またこの拡張により、粒子数  $N$  が一定という条件を用いる代わりに、熱力学ポテンシャルに

$$\Omega[\{n_i\}; \rho(\mathbf{r})] = E_0[\{n_i\}; \rho(\mathbf{r})] - \mu_1 N \quad (2.37)$$

のようにラグランジュの未定係数として  $\mu_1$  を導入し、 $\Omega$  が最小の値となるように決定する。このような手続きを踏むと、基底状態のエネルギー汎関数は

$$\left. \frac{\partial E_0}{\partial n_i} \right|_{\rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_i \quad (2.38)$$

という条件を満たすようになる。これを Janak の定理といい、この式から KS 方程式の固有値  $\varepsilon_i$  は、 $i$  番目の KS 軌道における、電子のエネルギーであることが分かる。これによって KS 方程式の固有値の意味を定義することができた。また KS 状態は、結晶場中の電子の一体問題の固有状態であるゆえに、ブロッホ波の形をとる。これらの条件から、実際の電子もこれらを満たす固有状態に近い振る舞いをするを仮定して、この固有値  $\varepsilon_i$  と  $\psi_i(\mathbf{r})$  を物質中の電子の固有値と固有関数として扱う。

以上のようなプロセスを踏むことで、密度汎関数理論において、物質中の電子の状態を自己無撞着に解くことができることが分かった。最後にここまでの計算の流れをフローチャートで表した物を図 2.1 に載せてこの小節をおわりにしたい。

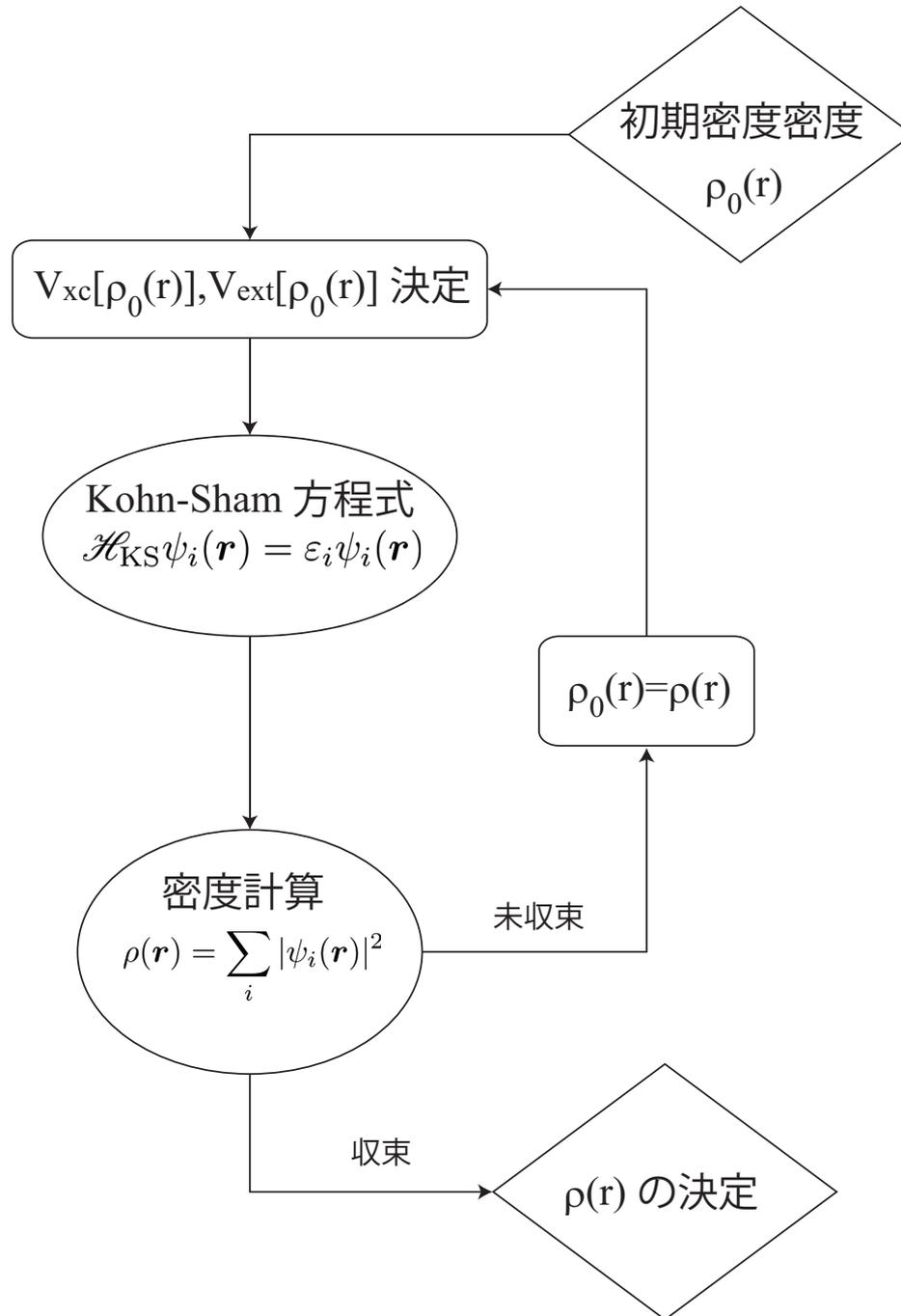


図 2.1 密度汎関数理論における計算手順のフローチャート

### 2.2.4 交換相関汎関数

前節の Kohn-Sham 方程式を用いることで、近似の精度を交換相関汎関数のみに押しつけることができた。この節ではこの相関交換汎関数にしばし用いられる近似手法について述べる。

#### 局所密度近似 (LDA)

局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) は密度の変化が緩やかであると仮定して、系全体で見ると密度は位置によって変化するが、局所的に見ると密度は一定であると仮定する近似法である。この密度を一定とみなせる領域を  $\Omega_j$  と置き、これが交換相関効果が影響する範囲よりも十分大きいと仮定する。この仮定により、領域  $\Omega_j$  内における積分を、全空間における積分に近似することができる。これは密度  $\rho_j$  の電子ガスにおける交換相関エネルギー

$$\varepsilon_{xc}(\rho_j) = \frac{\rho_j}{8} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{e^2}{r} [g_{\sigma\sigma'}(r; \lambda; \rho_j) - 1] \quad (2.39)$$

を用いて良いことに相当し、交換相関エネルギーの積分を

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \sum_j \Omega_j \rho(\mathbf{r}_j) \varepsilon_{xc}(\rho_j) \quad (2.40)$$

のような形で書くことができる。また、このとき電子が受ける相関交換ポテンシャル  $V_{xc}$  は、

$$V_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(\varepsilon^{\text{LDA}}(\rho)\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}} + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))}{d\rho} \quad (2.41)$$

のように書くことができる。

交換相関エネルギーの形式からも分かるように、LDA は電子ガス模型が適応できるような高密度極限においては、厳密な手法となっている。LDA は非常に大胆な近似ながらも、多くの系において実験結果と整合する結果を与える。これはクーロン相互作用は長距離力であり、角度方向に余り強く依存しないことに起因している。

#### 一般化された勾配近似 (GGA)

LDA 密度変化の激しい系では不十分であり、より精度の高い近似手法が求められた。そこで LDA を改良し、電子密度の勾配も考慮に入れることで、より精度の良い近似を得ようとしたのが、この節で述べる一般化された勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) である [10]。GGA においては局所交換相関エネルギー  $\varepsilon_{ex}$  を密度  $\rho(\mathbf{r})$  だけでなく、密度の勾配  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  にも依存した関数として交換相関汎関数を次の式のように書き表す。

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{GGA}} &= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) + H(r_s, \zeta, t)] \end{aligned} \quad (2.42)$$

ここで  $s, t$  は密度勾配に比例する無次元量,  $F_x(s), H(r_s, \zeta, t)$  は一意に決まる物でなく GGA の種類によって関数系が異なっている。LDA においてはその表記は一意に決まっていたが, GGA においては自由度が増えた分その表記に幾つかのパターンが存在する。本研究では GGA の表現の中でも手法開発者 3 人の頭文字をとって, PBE [11, 12] と呼ばれている手法を用いた。

### GGA を超えた交換相関汎関数

現在では GGA をより改良した交換相関汎関数も幾つか登場している。本研究ではその中の一つ前小節で述べた PBE をより物質中の電子状態の再現に最適化した PBE-Sol と呼ばれる手法を用いたので, これについて少し触れたいと思う。PBE-Sol では  $F, H$  を決定するパラメーター  $\mu, \beta$  が PBE と比べてより物質中の電子状態を再現するように最適化されている [13]。PBE-Sol は PBE に比べると, 構造最適化時の格子定数などがより実験に近づくと言われている。一方分子結合の破壊エネルギー等, 結合を破壊するときのエネルギーについては精度が悪くなっている。

### 2.2.5 擬ポテンシャル法

交換相関汎関数における近似の程度を決めてしまえば, 適当な初期密度から Kohn-Sham ハミルトニアンを構築し, 図 2.1 のように自己無撞着にエネルギー密度汎関数を解くことで, 基底状態における, 物質中の電子の状態を求めることができる。この過程の大半は密度汎関数の変分問題なので一意に表されるが, Kohn-Sham 方程式の解法だけは, 一体粒子の固有値問題を解くために, その固有関数の表現には任意性が存在する。通常固有関数  $\Phi$  を, 平面波のような扱いやすい基底空間  $\{\phi\}$  に射影して

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\phi_m\rangle \quad (2.43)$$

のように表し, 固有値問題を解くことで係数  $c_m$  を求める。しかし, 固有関数が複雑だと表現に必要な基底が大量に必要となるために, 計算が困難になってしまう。この複雑になる原因としては, 原子核近傍において価電子波動関数が内殻電子の状態と直交する関係上, 原子核近傍で複雑に変化することが上げられる。一方原子核近傍以外では電子はほぼ自由な粒子として振る舞うために, 波動関数は平面波として書き表すことができる。つまりは原子核近傍以外は低いエネルギーの波数のみで電子の波動関数は表すことができる。

擬ポテンシャル法では, この原子核近傍の複雑なポテンシャルを, より単純な形に近似した擬ポテンシャルと呼ばれる物に置き換えることで, 平面波の数を減らしている。

#### ノルム保存型擬ポテンシャル

第一原理的な擬ポテンシャルの製作方法は 1979 年に Hamann らにより提案された [14]。更にこれは Troullier と Martin によって改良され, より最小限の平面波による計算が可能となった [15]。これをノルム保存型擬ポテンシャルといい, 次の 4 つの条件

- カットオフ半径より内部のコア領域ではポテンシャルを滑らかにする。
- コア領域の外では擬波動関数は真の波動関数と一致する。

- 真のポテンシャルと同じ散乱性質を持つ。
- 得られる固有値が真の値と一致する。

を満たすように擬ポテンシャルを制作する。この中の一つ、散乱の性質を一致させるには、コア領域における擬波動関数と真の波動関数の動径部分  $R_l^{PP}, R_l^{AE}$  のノルムが

$$\int_0^{r_c} r^2 |R_l^{PP}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.44)$$

のように一致することが条件となっている。このように、ノルムが保存するように擬ポテンシャルを制作することから、ノルム保存型擬ポテンシャルと呼ばれている。

ノルム保存型擬ポテンシャルは、球面調和関数と方位量子数  $l$  に依存する擬イオンポテンシャルの非局所項  $\delta V_l$  を用いて、

$$v_{\text{ion}}^{PP}(\mathbf{r}) = v_{\text{local}}(r) + \sum_l |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (2.45)$$

のように表すことができる。この式における第一項は角度依存しない局所ポテンシャル、一方第二項は角度成分に依存する非局所ポテンシャルを表している。非局所部分はこのままでは計算量が多くなるため、近似的な分離型ポテンシャル

$$v_{\text{ion}}^{PP}(\mathbf{r}) = v_{\text{local}}(r) + \sum_l \frac{|\delta V_l \psi_{lm}^{pw}\rangle \langle \delta V_l \psi_{lm}^{pw}|}{\langle \psi_{lm}^{pw} | \delta V_l | \psi_{lm}^{pw} \rangle} \quad (2.46)$$

が使われる。ここで  $\psi_{lm}^{pw}$  は角度運動量  $(l, m)$  を持つ孤立系の擬波動関数で、この擬ポテンシャルは孤立系原子の極限で厳密に等しい。

### ウルトラソフト擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャルの登場によって、第一原理的に擬ポテンシャルを制作することが可能になったが、そのノルムを保存するという制約のために、カットオフ半径内のポテンシャルの単純化に限度があり、物質によってはこれでも必要な平面波が多いということがしばしばあった。Vanderbilt はこの制約を外すことによって、より単純なポテンシャルを作れるようにした [16]。

まずノルム保存型の場合と同様に、カットオフ半径  $r_c$  で擬波動関数  $\phi_i$  と真の波動関数  $\psi_i$  が滑らかにつながるという条件が成り立つとして、

$$\phi_i(r) = \psi_i(r) \quad (r > r_c) \quad (2.47)$$

が満たされると仮定する。

次に上記の分離型ポテンシャルの議論を少し変形すると、

$$|\chi_i\rangle = \left( \varepsilon_i + \frac{1}{2} \nabla^2 - v_{\text{loc}}^{PP} \right) |\phi_i\rangle \quad (2.48)$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle \quad (2.49)$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.50)$$

のような定義から、非局所ポテンシャルを

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.51)$$

と書くことができる。

ここまではノルム保存型と同じだが、ここで、 $r_c$  以内のノルムに対する保存則を適用しない代わりに、真の波動関数と擬波動関数とのノルム差を不足電荷 (Deficit Charge) として

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_{r_c} - \langle\phi_i|\phi_j\rangle_{r_c} \quad (2.52)$$

のように定義する。そうすると、

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij} \quad (2.53)$$

を用いて非局所ポテンシャルを

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.54)$$

のように再定義することができる。

ここで重なり演算子

$$\hat{S} = \mathbf{1} + \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.55)$$

を定義すると、任意の擬波動関数  $\phi_k$  は

$$\left[ \hat{\mathcal{H}} - \hat{S} \right] \phi_k = 0 \quad (2.56)$$

を解くことで、固有値を得ることができる。これらの条件からウルトラソフト擬ポテンシャル  $v^{\text{US-PP}}$  は、

$$v^{\text{US-PP}} = v_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \quad (2.57)$$

のように書き表される。ウルトラソフト擬ポテンシャルでは不足電荷  $Q_{ij}$  を定義することによって、ノルムを保存しなくても真の波動関数と同じ散乱の性質を持つことが可能となるので、精度を保ったまま、必要な平面波をノルム保存型擬ポテンシャルに比べて減らすことができる。

## 2.2.6 射影演算子補強波 (PAW) 法

擬ポテンシャル法のデメリットとしては、カットオフ半径より内側を近似的なポテンシャルに置き換えてしまうために、内殻電子の振る舞いが影響を及ぼすような計算には不適であることが挙げられる。射影演算子補強波 (PAW) 法では、擬ポテンシャルにおける簡便さを持ちながらも、内殻の情報を保持する全電子計算としての拡張が行われている。

まず始めに、全電子関数  $|\psi\rangle$  と擬ポテンシャルで求めた滑らかな全電子関数 (全電子擬関数)  $|\tilde{\psi}\rangle$  の間に、一次変換

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle \quad (2.58)$$

が成り立つと仮定しよう。この一次変換  $\mathcal{T}$  は  $r_c$  より外では 1 となる。ここで全電子擬関数を角運動量  $l$  の部分波  $|\tilde{\psi}_l\rangle$  を用いて展開すると、

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_l c_l |\tilde{\psi}_l\rangle \quad (2.59)$$

と表せる。これに対応する全電子関数は上記の変換を用いて、

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_l c_l \mathcal{T}|\tilde{\psi}_l\rangle = \sum_l c_l |\psi_l\rangle \quad (2.60)$$

と表現できる。したがって全空間における全電子関数は以下のように書き表せる。

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_l c_l (|\psi_l\rangle - |\tilde{\psi}_l\rangle) \quad (2.61)$$

$\mathcal{T}$  が一次変換であるという仮定から、射影演算子  $\tilde{p}$  を用いて係数  $c_l$  は

$$c_l = \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.62)$$

と表すことができる。

この射影演算子  $\tilde{p}$  は、前小節で扱った擬ポテンシャル法における、擬ポテンシャル演算子の分離形式 (2.46) に対応している。擬ポテンシャル法との大きな違いとしては、変換  $\mathcal{T}$  が全電子関数を保つ変換

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_l \left\{ |\psi_l\rangle - |\tilde{\psi}_l\rangle \right\} \langle \tilde{p}_l | \quad (2.63)$$

になっており、擬ポテンシャル法と異なり内殻電子の情報も得ることができる。PAW 法における一般的な形式は  $\mathcal{T}$  を用いて表される。任意の演算子  $\hat{A}$  に対するなめらかな演算子への変換  $\tilde{A}$  は

$$\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T} = \hat{A} + \sum_{l,m} |\tilde{p}_l\rangle \left\{ \langle \psi_l | \hat{A} | \psi_m \rangle - \langle \tilde{\psi}_l | \hat{A} | \tilde{\psi}_m \rangle \right\} \langle \tilde{p}_m | \quad (2.64)$$

のように表せる。またこの式の右辺は任意の演算子

$$\hat{B} - \sum_{l,m} |\tilde{p}_l\rangle \langle \tilde{\psi}_l | \hat{B} | \tilde{\psi}_m \rangle \langle \tilde{p}_m | \quad (2.65)$$

を期待値を変えることなく加えることができる。 $\hat{A}$  がポテンシャル演算子  $\hat{V}$  のとき、この  $\hat{B}$  を原子核近傍の特異点を打ち消すように取ることでポテンシャル演算子を

$$\tilde{V} = \hat{V}_{\text{local}} + \sum_{l,m} |\tilde{p}_l\rangle \left\{ \langle \psi_l | \hat{V} | \psi_m \rangle - \langle \tilde{\psi}_l | \hat{V}_{\text{local}} | \tilde{\psi}_m \rangle \right\} \langle \tilde{p}_m | \quad (2.66)$$

のように変形することができる。ここで  $\hat{V}_{\text{local}}$  は、演算子  $\hat{B}$  を加えてポテンシャルの局所部分のみを残した項  $\hat{V} + \hat{B}$  を表している。この形は擬ポテンシャル演算子の分離型に対応しており、実際に PAW 法における物理量の定式化は、擬ポテンシャル法と同様の定式化を行うことができる。そのため擬ポテンシャル法のプログラムを拡張することで全電子計算を行うことができる。

### 2.2.7 APW 法とその発展系

擬ポテンシャル法及び PAW 法においては、原子核近傍の振る舞いを平面波で表そうすると困難なので、滑らかな関数に置き換えていたが、これとは別に、原子核近傍の電子の振る舞いを球面調和関数で表し、原子核から十分遠くは平面波の関数で表す方法が存在する。これらは拡張された平面波 (Augmented Plane Wave: APW) 法及びその発展系として知られている。

#### APW 法

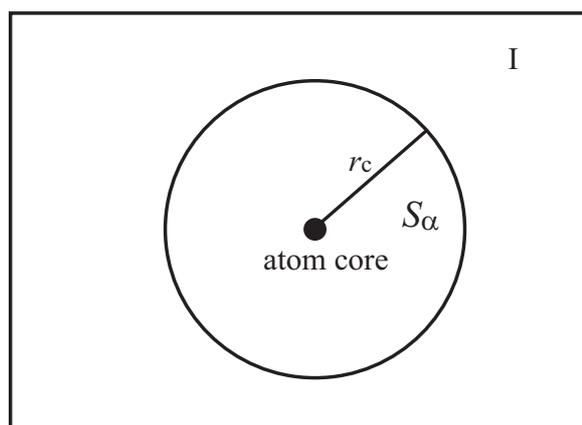


図 2.2 マフィンティン半径

APW 法では図 2.2 のような原子を中心とした半径  $r_c$  の球を仮定して、これより中と外で関数が変わるような関数を基底関数として扱う。この球をマフィンティン球といい、 $r_c$  をマフィンティン半径という。このマフィンティン球の中を  $S_\alpha$ , 外を  $I$  と定義すると、基底関数は次の式で表される。

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.67)$$

ここで  $u_l^\alpha$  は自由原子のシュレディンガー方程式の解における動径部分、 $r'$  はマフィンティン球の中心  $\mathbf{r}_\alpha$  からの距離  $r' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|$  とした。また  $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$  は、マフィンティン半径  $r_c$  上において、マフィンティン球内外の波動関数の値が一致するように選ばれる。これを見ると分かるように、この基底関数はエネルギーに依存しており、厳密には固有エネルギーが求まらなると基底関数を得ることができない。そのため単純な固有値問題としてこれを解くことはできない。

#### LAPW(+LO) 法

このような困難の原因は  $u_l^\alpha$  のエネルギー依存性にある。そこで  $u_l^\alpha(r', E)$  をエネルギー  $E_0$  周りでテイラー展開することで、この困難を取り除いたのが線形化された APW(Linerized Augmented Plane Wave: LAPW) 法と呼ばれる手法である。LAPW 法では基底関数を次のように

書き表せる。

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.68)$$

ここで係数  $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$  と  $B_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$  は,  $u_l^\alpha(r', E)$  を線形化したために生じている。また,  $\dot{u}_l^\alpha(r', E)$  は  $u_l^\alpha(r', E)$  のエネルギー微分を表している。これらの係数はマフィンティン半径  $r_c$  で, 波動関数とその微分が連続であるという条件から決めることができる。また  $E_0$  を一般的にどのように選べば良いのかは定まっていないが, 通常は角運動量に依存する値  $E_{1,l}^\alpha$  を使用する。

この  $E_{1,l}^\alpha$  は角運動量  $l$  のみに依存するため, 例えば体心構造の鉄のように,  $4p$  軌道と  $3p$  軌道の双方が価電子状態に効いている場合, どちらのエネルギーを選ぶのが最適なのか決めることは難しい。このような状態に対応するために, マフィンティン球内のみで局所軌道 (Local Orbital :LO) の効果として, 次のような基底関数を用いて取り入れたのが LAPW+LO 法である。

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \notin S_\alpha \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.69)$$

$E_{1,l}^\alpha, E_{2,l}^\alpha$  は, 価電子状態に対する寄与を持つ軌道のエネルギーであり, 係数  $A, B, C$  は規格化条件と, マフィンティン半径  $r_c$  で値と微分が 0 になるという条件から決定することができる。

### APW+lo 法

LAPW+LO で用いたような局所軌道を用いることで, 元の APW 法においてもエネルギー依存性をなくし, より容易に扱える形に変更することができる。この手法を APW+lo 法という。LO ではなく lo なのは, 局所軌道関数の形が LAPW+LO とは異なるため, 区別を付けるためである。

APW+lo 法ではエネルギーを固定した APW の基底関数

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.70)$$

の他に, マフィンティン球内でのみ局所軌道関数として

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \notin S_\alpha \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.71)$$

を考慮する。 $A_{lm}^{\alpha,lo}, B_{lm}^{\alpha,lo}$  は規格化と, マフィンティン半径  $r_c$  において値が 0 になるという境界条件から得られる。

APW+lo 法のメリットとしては, 同程度の精度の LAPW 法と比べると, より少ない波数で計算を行うことができる。しかし APW+lo 法では局所軌道のみで基底が増えるので, 場合によっては LAPW 法の方が必要な基底が少なくなる場合がある。そのため, 本研究で使用した第一原理計算コード Wien2k では, この APW+lo と LAPW(+LO) 法を適材適所で使い分けた計算を行っている。

## 2.3 有効模型の構築

現在フェルミ液体を基点とする多体系の理論においては二つの大きな流れが存在している。一つは第一原理計算におけるハミルトニアンに対して自己エネルギーの補正を加える GW 近似及びその拡張, そしてもう一つは相互作用を考慮した有効模型を構築し, 多体問題を解く方法である。この有効模型の構築の仕方も, 最近では第一原理計算の結果を第 0 近似として非相互作用部分を第一原理計算の結果から直接構築できるような手法も開発されており, 注目を集めている。この節では本研究で用いられている強束縛模型, 及びハバード模型について触れた後, 強束縛模型を第一原理計算の結果から直接求める方法として, 結局在 Wannier 関数について触れる。

### 2.3.1 強束縛模型

物質中の電子の描写方法としては 2 つの異なる描像を始点とする方法が考えられる。一つは平面波を基底とする自由電子が周期ポテンシャルの影響を受けることで, バンド構造が表れるという表現。もう一つは原子軌道を基点とした, 原子に束縛された電子が, ある期待値で原子間を飛び移るという表現である。今小節では後者について説明を行いたい。

銅酸化物高温超伝導体における銅や, 鉄系超伝導体における鉄のように, 主に物性に寄与する軌道が  $3d$  軌道のような原子に強く束縛され, 電子の波動関数の重なりが希薄な場合を考える。この時の電子の振る舞いは, 図 2.3 のように通常は原子に束縛されているが, たまに他の原子へと飛び移るという模型に置き直す事ができる。このような模型を強束縛模型と言い, 遷移金属が物性に寄与するような系において良く用いられる。

強束縛模型においては原子  $j$  から原子  $i$  への飛び移りを各々にいる状態  $|i\rangle, |j\rangle$  とこれらの重なり積分  $\langle i|\mathcal{H}|j\rangle = t_{ij}$  を用いて, 第二量子化表記のハミルトニアンを次のように書くことができる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \sum_{i,j} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \quad (2.72)$$

強束縛模型における基底状態は通常後で説明する Wannier 基底になる。

### 2.3.2 多軌道ハバード模型

強束縛模型においては前出のハミルトニアンを見て分かるように, 一体問題の効果までを有効に取り込んでいる。しかし現実の系では多体効果が重要であり, より現実に即した模型を扱いたい。そこで強束縛模型を改良して, 同サイトに電子がいる場合のみ相互作用が働くとする仮定を行う。このような仮定を用いた模型が Hubbard 模型である。本研究で扱う系は, 多軌道系なので同じサイトにおいても軌道が異なる場合は相互作用が異なってくる。そこで, Hubbard 模型を多

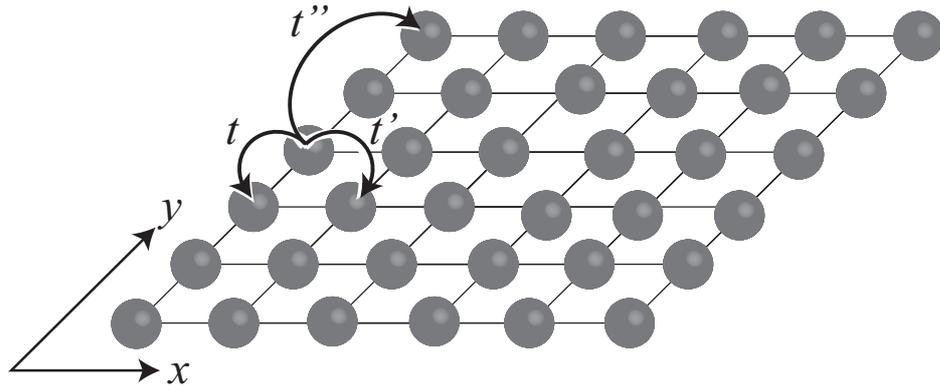


図 2.3 強束縛模型の概念図

軌道に拡張するとその相互作用部分は次のように書くことができる。

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \left[ U_{\mu\mu} \hat{n}_{i\uparrow}^{\mu} \hat{n}_{i\downarrow}^{\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\sigma \sigma'} U'_{\mu\nu} \hat{n}_{i\sigma}^{\mu} \hat{n}_{i\sigma'}^{\nu} + \sum_{\mu, \nu} J_{\mu, \nu} \hat{\mathbf{S}}_i^{\mu} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i^{\nu} + \sum_{\mu\nu} J'_{\mu, \nu} \hat{c}_{i\uparrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^{\nu} \hat{c}_{i\uparrow}^{\nu} \right] \quad (2.73)$$

ここで  $i$  はサイト  $\mu, \nu$  は軌道,  $\sigma, \sigma'$  はスピンの足を表している。また  $U, U', J, J'$  はそれぞれ軌道内相互作用  $U$ , 軌道間相互作用  $U'$ , フント則  $J$ , ペアホッピング  $J'$  を表しており, 図 2.4 で表されているような同原子内の相互作用を意味している。

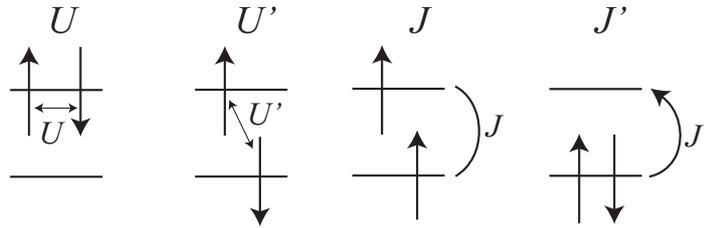


図 2.4 多軌道ハバード模型における相互作用

### 2.3.3 Wannier 関数

Wannier 関数は実空間における完全系基底の一つで, 実空間における離散値  $\mathbf{R}$  を中心として分布する関数として表される。Wannier 関数は第一 Brillouin zone 内の Bloch 波

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.74)$$

の逆フーリエ変換で定義されており次式のように表すことができる。

$$|w_{\mathbf{R}n}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} \sum_m^{\text{B.Z.}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} U_{mn}(\mathbf{k}) |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.75)$$

$$w_{\mathbf{R}n}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | w_{\mathbf{R}n} \rangle \quad (2.76)$$

ここでユニタリ行列  $U^{(\mathbf{k})}$  は波数  $\mathbf{k}$  におけるバンド基底から軌道基底への変換を表す。この Wannier 関数は原子が局在するような系すなわち外場  $V_{\text{ext}}$  が孤立原子のポテンシャルの単純な和で表されるような系においては原子軌道に収束する。

### 2.3.4 最局在 Wannier 関数

前節で触れたように Wannier 関数は孤立原子の極限で原子軌道へと収束する。孤立原子の原子軌道においては原子に電子が束縛されるため、Wannier 関数自身も原子に局在すると考えられる。これは逆説的に Wannier 関数はもっとも局在するような場合において、原子軌道様関数として振る舞うであろうことを表している。

この関係を用いることで、第一原理計算から求めた Bloch 関数を用いて、Wannier 関数が十分局在するような  $U^{(\mathbf{k})}$  を選ぶと、軌道混成の寄与を含んだ軌道様関数を得ることができる。このようにして求めた軌道様関数は、元の軌道の寄与を多く持っており、これを基底に用いることで原子軌道間の飛び移りを考慮した強束縛模型を構築することができる [17]。

それでは Wannier 関数を局在する方法について以下で説明したいと思う。まず始めに Wannier 関数の実空間における分散を考える。Wannier 関数の中心位置  $\mathbf{R}$  を原点に置くと、分散は以下の式のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\Omega &= \sum_n \left[ \langle w_{0n} | r^2 | w_{0n} \rangle - \langle w_{0n} | \mathbf{r} | w_{0n} \rangle^2 \right] \\ &= \sum_n \left[ \langle r^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2 \right]\end{aligned}\quad (2.77)$$

この式が最小となるような Wannier 基底を求めるのが、最終的な目標である。ここで  $\Omega$  を基底によらないユニタリ不変である部分と、その他に分割することを考えると次の式のように書くことができる。

$$\Omega = \Omega_{\text{I}} + \tilde{\Omega} = \Omega_{\text{I}} + \Omega_{\text{OD}} + \Omega_{\text{D}}\quad (2.78)$$

ここで

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{I}} &= \sum_n \left[ \langle r^2 \rangle_n - \sum_{\mathbf{R}m} |\langle w_{\mathbf{R}m} | \mathbf{r} | w_{0n} \rangle|^2 \right] \\ &= \sum_{\alpha} \text{tr}_c [P r_{\alpha} Q r_{\alpha}]\end{aligned}\quad (2.79)$$

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\mathbf{R}m \neq 0n} |\langle w_{\mathbf{R}m} | \mathbf{r} | w_{0n} \rangle|^2\quad (2.80)$$

$$\Omega_{\text{OD}} = \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} |\langle w_{\mathbf{R}m} | \mathbf{r} | w_{0n} \rangle|^2\quad (2.81)$$

$$\Omega_{\text{D}} = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} |\langle w_{\mathbf{R}n} | \mathbf{r} | w_{0n} \rangle|^2\quad (2.82)$$

$P$  は射影演算子  $P = \sum_{\mathbf{R}n} |w_{\mathbf{R}n}\rangle \langle w_{\mathbf{R}n}|$ , また  $Q = 1 - P$ 。この内  $\Omega_{\text{I}}$  はトレースで書き表されることから分かるようにユニタリ不変量である。つまり  $\Omega$  を最小にするためには、 $\tilde{\Omega}$  が最小になるような Wannier 関数を求めてやればよい。

ここで  $\Omega$  内の成分  $\langle w_{\mathbf{R}n} | \mathbf{r} | w_{\mathbf{0}n} \rangle$  に注目しよう。今十分大きな系を考えることで波数  $\mathbf{k}$  を連続量であると近似し,  $U_{mn}^{(\mathbf{k})} = \delta_{mn}$  と仮定すると<sup>1</sup>, これは Bloch 波を用いて,

$$\langle w_{\mathbf{R}n} | \mathbf{r} | w_{\mathbf{0}n} \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{B.Z.}} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (2.83)$$

$$\langle w_{\mathbf{R}n} | r^2 | w_{\mathbf{0}n} \rangle = - \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{B.Z.}} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (2.84)$$

と書き表すことができる。しかし波数  $\mathbf{k}$  は離散数であるから,  $\nabla_{\mathbf{k}}$  をそのまま処理することはできない。そこで  $\nabla$  に対する有限差分法

$$\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})] \quad (2.85)$$

$$\langle f(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | f(\mathbf{k}) \rangle = |\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})|^2 = \sum_{\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})]^2 \quad (2.86)$$

を用いると,  $\langle \mathbf{r}_n \rangle = \bar{\mathbf{r}}_n$  と  $\langle r^2 \rangle_n$  は

$$\bar{\mathbf{r}}_n = - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \mathbf{b} \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \quad (2.87)$$

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \left\{ [1 - |M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2] + [\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}]^2 \right\} \quad (2.88)$$

と書き直すことができる。ここで

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k} + \mathbf{b}} \rangle \quad (2.89)$$

であり,  $N$  は波数  $\mathbf{k}$  の数  $N = (2\pi)^3/V$  とした。

これらを用いると  $\Omega$  は次のように書き直すことができる。

$$\Omega_{\text{I}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_{m=1} \left[ 1 - \sum_{n=1} |M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 \right] \quad (2.90)$$

$$\Omega_{\text{OD}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 \quad (2.91)$$

$$\Omega_{\text{D}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_n \left( -\text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} - \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n \right)^2 \quad (2.92)$$

$$(2.93)$$

次に Bloch 波  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  のバンドの足を変化させることを考えよう。  $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$  を

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \rightarrow \sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.94)$$

のように  $n$  に対してユニタリー変換するとき, この変化が微小なゲージ変換であったならば, ユニタリー行列  $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$  は

$$U_{mn}^{(\mathbf{k})} = \delta_{mn} + dW_{mn}^{(\mathbf{k})} \quad (2.95)$$

<sup>1</sup> この扱いは後に触れる

のように変化する。ここで  $dW$  は反エルミート行列で,  $dW^\dagger = -dW$  を満たす。これを用いると式 (2.94) は

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow |u_{nk}\rangle + \sum_m dW_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{mk}\rangle \quad (2.96)$$

となる。 $\Omega$  を最小とするためにはこの  $dW_{nm}$  に対する傾きが 0 になるような場合を考えればよい。そこで

$$\left( \frac{d\Omega}{dW} \right)_{nm} = \frac{d\Omega}{dW_{mn}} \quad (2.97)$$

として、これを解くことを考える。ここで簡単のため

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{I,OD}} &= \Omega_{\text{I}} + \Omega_{\text{OD}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_b \sum_n \left[ 1 - |M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}|^2 \right] \end{aligned} \quad (2.98)$$

を定義すると、微小ゲージ変換による変化  $d\Omega_{\text{I,OD}}$  は

$$R_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})*} \quad (2.99)$$

を用いて、

$$d\Omega_{\text{I,OD}} = \frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_b \text{Re} \left[ \text{tr}[dW^{(\mathbf{k})} R^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] \right] \quad (2.100)$$

と書くことができる。次に同様に  $d\Omega_{\text{D}}$  を求めると、

$$\tilde{R}_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \frac{M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}}{M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}} \quad (2.101)$$

$$q_n^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \text{Im} \ln M_{nn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} + \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n \quad (2.102)$$

$$T_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \tilde{R}_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} q_n^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} \quad (2.103)$$

を用いて、

$$d\Omega_{\text{D}} = -\frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_b \text{Im} \left[ \text{tr}[dW^{(\mathbf{k})} T^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] \right] \quad (2.104)$$

と表せる。ここで超演算子  $\mathcal{A}[B] = (B - B^\dagger)/2$ ,  $\mathcal{S}[B] = (B + B^\dagger)/2i$  を定義すると、

$$\frac{d\text{Re}[\text{tr}[dWB]]}{dW} = \mathcal{A}[B] \quad (2.105)$$

$$\frac{d\text{Im}[\text{tr}[dWB]]}{dW} = \mathcal{S}[B] \quad (2.106)$$

から分散勾配関数を

$$G^{(\mathbf{k})} = \frac{d\Omega}{dW^{(\mathbf{k})}} = 4 \sum_{\mathbf{b}} \omega_b (\mathcal{A}[R^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}] - \mathcal{S}[T^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})}]) \quad (2.107)$$

のように定義することができる。

実際に  $\Omega$  を求める際には、より収束をよくするために、式 (2.94) のユニタリ行列の内

$$dW^{(\mathbf{k})} = \epsilon G^{(\mathbf{k})} \quad (2.108)$$

のような場合を選ぶようにする。こうすると  $\epsilon$  の 1 次をにおいて

$$\begin{aligned} d\Omega &= \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \left[ G^{(\mathbf{k})} dW^{(\mathbf{k})} \right] \\ &= -\epsilon \sum_{\mathbf{k}} \sum_{mn} |G_{mn}^{(\mathbf{k})}|^2 \end{aligned} \quad (2.109)$$

となるので、 $d\Omega$  が 0 になるように、 $dW$  に関する自己無撞着式を解いていけばよいことが分かる。

実際には数値計算なので有限の微量  $\Delta W$  を用いた計算を行くこととなる。ここで  $\Delta W$  がエルミート行列なことを考慮すると、 $\exp(\Delta W)$  は自明的にユニタリ行列になる。このことと  $\Delta W$  が微小なことを用いると  $\exp(\Delta W) \sim 1 + \Delta W$  と近似することができるので、式 (2.95) を

$$U^{(\mathbf{k})} \rightarrow U^{(\mathbf{k})} \exp(\Delta W) \quad (2.110)$$

と置き換えることができる。

以上を用いて計算手順を考えると、まず第一原理計算から求めた Bloch 波  $|u_{m\mathbf{k}}^{(0)}\rangle$  から求めた初期関数

$$M_{mn}^{(0)(\mathbf{k},\mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}}^{(0)} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}}^{(0)} \rangle \quad (2.111)$$

を用いて  $d\Omega$  を求め、そこから求めた  $\Delta W$  を用いて  $U^{(\mathbf{k})}$  を更新し、 $M$  行列を

$$M_{mn}^{(\mathbf{k},\mathbf{b})} = U^{(\mathbf{k})\dagger} M_{mn}^{(0)(\mathbf{k},\mathbf{b})} U^{(\mathbf{k}+\mathbf{b})} \quad (2.112)$$

と求める。これを自己無撞着に繰り返すことによって最小となるような  $\Omega$  を求めていく。

しかし実際には物理的に意味のないところで収束してしまう可能性が存在する。そこでそのような事態を防ぐために、軌道  $g_n(\mathbf{r})$  を用いて初期関数  $|u_{n\mathbf{k}}^{(0)}\rangle$  にプロジェクションをかけておく。まず始めに第一原理計算から求めた Bloch 波  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  を用いて

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_m A_{mn} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle A_{mn} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle \quad (2.113)$$

を求める。これに Lowdin 変換を用いて正規直交化すると

$$|\tilde{\phi}_{n\mathbf{k}}\rangle = (S^{1/2})_{mn} |\phi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.114)$$

となる。また  $S_{mn} = \langle \phi_{m\mathbf{k}} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle$  で与えられる。このようにして求めた  $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$  を用いて初期関数を

$$u_{n\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\phi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.115)$$

と与えることで、物理的に意味のある形で最局在 Wannier 関数を得ることができる。

### バンドが絡み合った系における最局在 Wannier 関数

上述した話の中では、抜き出したいバンド以外は十分にエネルギーが離れているような、孤立したバンド帯のバンドから最局在 Wannier 関数を作る議論をしていた。しかし実際にフェルミ面近傍を構築するバンド構造を抜き出そうとすると、それらのバンドは様々な軌道成分が絡み合っているため、上述の議論をそのまま適用することができない。そこでこのような絡まったバンド構造から必要なバンドのみを取り出すために、今までの議論を拡張する必要がある [18]。

最局在 Wannier 関数を用いて任意のバンドを抜き出すということは、第一原理バンド計算によって得られた Bloch 波で張られた空間  $\mathcal{T}$  から任意のバンドを抜き出した後、そのバンドに対応する Bloch 波を用いて副空間  $\mathcal{S}$  を張ることに相当する。バンドが絡み合っていないならば、他のバンドからの寄与は 0 となるので、 $\mathcal{T}$  と同様の分散  $\Omega_{\mathbf{I}}$  を得ることができる。しかし絡み合っている場合は副空間  $\mathcal{S}$  の取り方によって  $\Omega_{\mathbf{I}}$  が変化する。 $\Omega_{\mathbf{I}}$  はユニタリー不変量なので  $\mathcal{S}$  内部では変化しないため、Wannier 関数を最局在させるならば、 $\Omega_{\mathbf{I}}$  が最小になるような  $\mathcal{S}$  を選んでやる必要が生じてくる。そこで以下ではこの  $\mathcal{S}$  の選び方について説明を行う。

まずはじめに取り出したいバンド構造を含むエネルギー範囲を決め、その中のある  $\mathbf{k}$  点において  $N_{\text{win}}$  個の状態のうち、 $N_{\text{band}}$  個を取り出したい場合を考える。このとき Wannier 関数を作るのに用いる Bloch 波  $|u_{n\mathbf{k}}^{\text{opt}}\rangle$  は、 $N_{\text{band}}$  次元の副空間  $\mathcal{S}(\mathbf{k})$  へ、エネルギー範囲中の実際の Bloch 波  $|u_{m\mathbf{k}}\rangle$  を写像した物となるので、

$$|u_{n\mathbf{k}}^{\text{opt}}\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}} U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.116)$$

と定義することができる。

ここで  $\Omega_{\mathbf{I}}$  を書き直すと、 $\mathcal{S}(\mathbf{k})$  への写像演算子

$$P_{\mathbf{k}} = \sum_n |u_{n\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n\mathbf{k}}| \quad (2.117)$$

$$Q_{\mathbf{k}} = 1 - P_{\mathbf{k}} \quad (2.118)$$

から

$$\Omega_{\mathbf{I}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{b\text{tr}} [P_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}+\mathbf{b}}] \quad (2.119)$$

と書くことができる。

$\Omega_{\mathbf{I}}$  は  $\mathcal{S}(\mathbf{k})$  に依存しているため、最小の  $\Omega_{\mathbf{I}}$  が求まるような  $\mathcal{S}(\mathbf{k})$  への写像、 $U_{mn}^{\text{dis}(\mathbf{k})}$  を求める必要がある。

こうして  $\Omega_{\mathbf{I}}$  を求めた後に、前述の過程を用いて  $\Omega$  が最小になるような  $U^{(\mathbf{k})}$  を求め、ここからこの副空間における  $N_{\text{band}} \times N_{\text{band}}$  ハミルトニアン

$$\mathcal{H}^{(W)}(\mathbf{k}) = (U^{(\mathbf{k})})^\dagger (U^{\text{dis}(\mathbf{k})})^\dagger \mathcal{H}(\mathbf{k}) U^{\text{dis}(\mathbf{k})} U^{(\mathbf{k})} \quad (2.120)$$

を求めることができる。これをフーリエ変換することで、

$$\mathcal{H}_{nm}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathcal{H}_{nm}^{(W)}(\mathbf{k}) \quad (2.121)$$

のような行列成分を持つ実空間のハミルトニアンを得ることができる。

このようにして求めた Wannier 基底で表記された、実空間のハミルトニアンの形をよく見ると、これは  $\mathbf{R}' = 0$  から  $\mathbf{R}$  へのホッピング積分  $t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \varepsilon_{\mathbf{k}}$  に対応することが分かる、そこでこの実空間のハミルトニアンをホッピング積分として用いることで第一原理的な強束縛模型を構築することができる。

## 2.4 有効模型に基づく多体計算

### 2.4.1 Green 関数

多体問題においては、しばしば Green 関数を導入するのが有用である。本節では、温度 Green 関数について述べる。温度 Green 関数は以下のような式で表すことができる。

$$G_{AB}(\tau, \tau') = -\langle TA(\tau)B(\tau') \rangle \quad (2.122)$$

ここで  $\langle \dots \rangle$  はある温度における熱平衡状態の統計平均を示しており、次節で述べる熱力学ポテンシャル  $\Xi$  を用いて  $\langle \dots \rangle = \text{tr}(\dots e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)})/\Xi$  と表せる。また変数  $\tau$  は温度の逆数  $\beta = 1/k_B T$  に対応し、時間  $t$  との対応から  $\tau$  を虚時間と呼ぶこともある。また  $A(\tau)$  は演算子  $A$  を温度  $\tau$  に対する Heisenberg 表示で表したもので、プロパゲーター演算子  $e^{-\tau\mathcal{H}}$  を用いて

$$A(\tau) = e^{\tau\mathcal{H}} A e^{-\tau\mathcal{H}} \quad (2.123)$$

と表すことができる。 $T$  は Wick 記号と呼ばれ、演算子  $A(\tau), B(\tau')$  を虚時間が大きい順に左から並び替え、交換関係に合わせて置換の回数の偶奇に合わせて符号を変化させることを示している。この表式では Green 関数は二つの虚時間に依存しているように見えるが、実際にはその差  $\tau - \tau'$  にのみ依存するとともに、 $-\beta \leq \tau \leq \beta$  で周期的な関数になっており、フーリエ級数の形に展開することができる。このとき虚時間に対応する松原周波数  $i\omega_n$  を定義する。Green 関数の松原周波数は粒子の対称性によってとれる値が異なっており、

$$\omega_l = \begin{cases} 2\pi l/\beta & (l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (\text{ボーズ粒子}) \\ (2l+1)\pi/\beta & (l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (\text{フェルミ粒子}) \end{cases} \quad (2.124)$$

のようになっている。このようにボーズ粒子では偶数、フェルミ粒子では奇数の松原周波数のみをとることができる。

最終的に自由粒子に対する Green 関数は自由電子における波数  $\mathbf{k}$  におけるハミルトニアン  $\mathcal{H}'(\mathbf{k})$  を用いて

$$G_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = [i\omega_n - (\mathcal{H}'(\mathbf{k}) - \mu)]^{-1} \quad (2.125)$$

と書き表せる。

### 2.4.2 熱力学ポテンシャル

まず熱力学ポテンシャルについて考える。統計力学では、熱力学ポテンシャルは

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (2.126)$$

によって求めることができる。ここで  $\Xi$  は大分配関数

$$\Xi = \text{tr}[e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu N)}] \quad (2.127)$$

である。相互作用する多体系においては、熱力学ポテンシャルを厳密に計算するのは不可能であるので、物理的意味のある近似の範囲で扱うことが多い。

そのために、まず二体の相互作用を考慮した

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (2.128)$$

を用いて

$$F(\beta) = e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1)} = e^{-\beta\mathcal{H}_0} U(\beta) \quad (2.129)$$

と  $U(\beta)$  を定義しよう。ここで  $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1$  はハミルトニアン一体及び二体の寄与の部分を表し、化学ポテンシャルの寄与は  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0' - \mu N$  に繰り込んで表した。すると大分配関数  $\Xi$  は自由電子における統計平均  $\langle \dots \rangle = \text{tr}(\dots e^{-\beta\mathcal{H}_0}) / \text{tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})$  を用いることで、

$$\Xi = \text{tr}[e^{-\beta\mathcal{H}_0} U(\beta)] = e^{-\beta\Omega_0} \langle U(\beta) \rangle_0 \quad (2.130)$$

と書き表すことができる。ここで自由電子における熱力学ポテンシャル  $\Omega_0$  を用いた。また、 $\langle U(\beta) \rangle_0$  は次のように書き表せる。

$$\langle U(\beta) \rangle_0 = e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} \quad (2.131)$$

以上から、 $U(\beta)$  を求めれば熱力学ポテンシャルが求まることが理解されたが、厳密に  $U(\beta)$  を得るのは不可能であり、摂動を用いた定式化が行われる。この摂動を用いた定式化を行うと、 $U(\beta)$  は Wick 記号  $T$  を用いて次のように表すことができる。

$$\langle U(\beta) \rangle_0 = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} T[\mathcal{H}_1(\tau_1) \cdots \mathcal{H}_1(\tau_n)] d\tau_1 \cdots d\tau_n \quad (2.132)$$

ここで  $\mathcal{H}_1(\tau_1)$  は 2 体のハミルトニアンの相互作用表示を表している。

### 2.4.3 ファインマンダイアグラム

二体の相互作用としてクーロン相互作用を考えると、ハミルトニアンは通常

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma\sigma'} V(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.133)$$

のように書き表せる。このことから熱力学ポテンシャルを求めるには、生成消滅演算子  $C$  の積の平均  $\langle TC \cdots C \rangle_0$  を計算する必要があることが分かる。これは Bloch-de Dominics の定理より  $\langle TCC \rangle_0$  の積の和に書き直すことができる。このような分解を行うと、多くの項が表れることとなるが、これらの項を図で表すことで、取り扱いを容易にする方法がファインマンによって考えられた。これらの図をファインマンダイアグラムと呼ぶ。例えば摂動の 1 次を考えよう。この

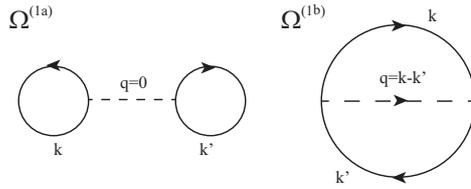


図 2.5 1 次のダイアグラム

時  $\langle TCCCC \rangle_0$  を  $\langle TCC \rangle_0$  に分解すると, 図 2.5 の二つのダイアグラムとして書き表すことができる。

この図における点線が二体の相互作用  $V(q)$ , 実線は  $\langle TCC \rangle_0$  であり, これは自由粒子の Green 関数に対応している。このようにファイマンダイアグラムを考えていくと, 高次に行けば行くほどより低次のダイアグラムの組み合わせで表される, 一つの図形としてつながっていないダイアグラムが出てくるが, これについては以下のように考慮することができる。今右辺をダイアグラムで書くと, 図 2.6 のように指数関数の肩につながっているダイアグラムを載せた物に書き直すことができる。これを連結クラスター定理という。

$$\begin{aligned}
 & \left( \text{1次} \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots \right) + \frac{1}{2!} \left( \text{2次} \left( \text{circle with } \dots + \dots \right) + \dots \right) \\
 &= \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots \right) + \frac{1}{2!} \left[ \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots \right)^2 + \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots + \dots \right) \right] + \dots \\
 &= \exp \left\{ \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots \right) + \frac{1}{2!} \left( \text{circle with } \dots + \text{circle with } \dots + \dots \right) + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

図 2.6 連結クラスター定理

今左辺も  $e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)}$  と書けることから, 両辺  $\log$  を取ることで  $\Omega$  を容易に求めることができる。このことから  $\Omega$  を求めるには, つながったダイアグラム  $\Omega^{(n)}$  のみを考慮すればよいことが分かり,

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \Omega^{(n)} \tag{2.134}$$

のように定式化することができる。更に Green 関数を自由粒子ではなく, 次の小節で扱う自己エネルギーの寄与を考慮した Green 関数に置換することで, 形式上の扱うダイアグラムをより少なくすることができる。これを Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルと言い, 詳しいことは Baym-Kadanoff の保存則に関する節で述べる。

### 2.4.4 Green 関数に対する摂動論

次に粒子間相互作用の効果を検討した Green 関数について考える。Green 関数は前小節の  $U(\beta)$  を用いると次のように書くことができる。

$$G(\tau, \tau') = \frac{\langle TU(\beta)c(\tau)c^\dagger(\tau') \rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \quad (2.135)$$

この時の分子をダイアグラムで表すと、図 2.7 (a), (b) のような自由粒子の Green 関数に対応する外線と繋がらないダイアグラムと、(c), (d) のような繋がるダイアグラムに分類することができる。連結クラスター定理で用いたのと同じ手法を用いると、分子の寄与は「(外線を含む、繋がったダイアグラムの寄与)  $\times$  (外線を含まないダイアグラムからの寄与)」のように書き換えることができる。外線を含まないダイアグラムは、前節から  $\langle U(\beta) \rangle_0$  に等しいことが分かっているので、分母と打ち消し合い、最終的に外線に繋がったダイアグラムのみを考慮すれば良いことが分かる。

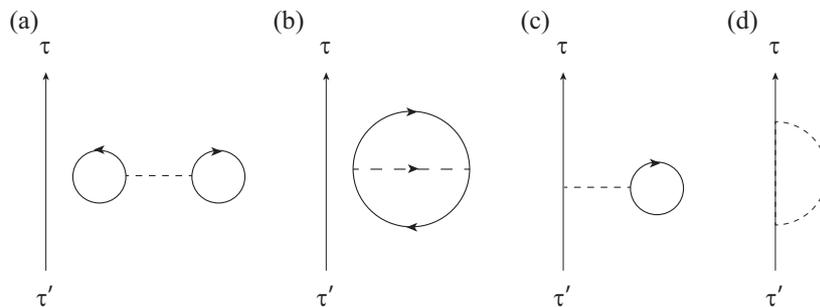


図 2.7 Green 関数

この外線に繋がったダイアグラムをより一般的なダイアグラムとして表すと、図 2.8(a) のような形になる。ダイアグラムの中の  $\Sigma$  は自己エネルギーと呼ばれ、粒子自身が相互作用によって受ける効果が繰り返されている。

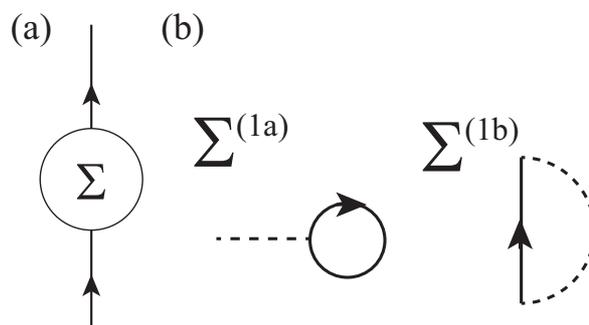


図 2.8 (a) 自己エネルギーの定義の概図, (b) 一次の自己エネルギー

図 2.8(b) は 1 次における自己エネルギーのダイアグラムで、これを見ると図 2.8(b) におけるダイアグラムの Green 関数 (実線部分) を一本取り除いた形になっていることが分かる。これは

Green 関数による汎関数微分に対応しており, このことから自己エネルギーは Green 関数による汎関数微分を用いて

$$\Sigma^{(n)} = \frac{\delta\Omega^{(n)}}{\delta G} \quad (2.136)$$

と表すことができる。

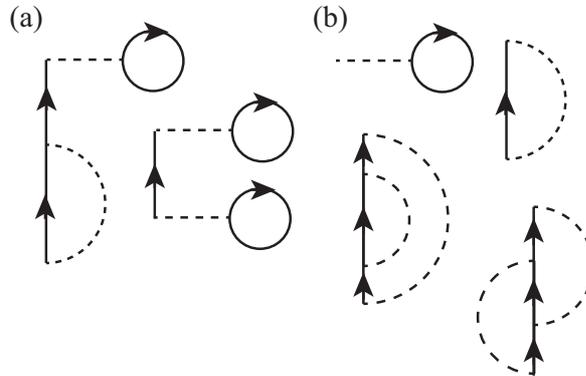


図 2.9 (a) 自己エネルギーの定義の概図, (b) 一次の自己エネルギー

更に式を変形するために自己エネルギーをより細かく分類する。自己エネルギー  $\Sigma$  の内, 図 2.9(a) のように, 構成する Green 関数を一本取り除いたときに二つのダイアグラムに分裂する場合をインプロパー, しない図 2.9(b) のような場合をプロパーな自己エネルギーとする。このように分類すると, インプロパーな部分はプロパーな自己エネルギーと Green 関数を用いて書き表すことができるので, Green 関数は次のような等比数列

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = G_0(\mathbf{k}, i\omega) + G_0(\mathbf{k}, i\omega)\Sigma(\mathbf{k}, i\omega)G_0(\mathbf{k}, i\omega) + \dots \quad (2.137)$$

で表され, 最終的に Dyson 方程式

$$G^{-1}(\mathbf{k}, i\omega) = G_0^{-1}(\mathbf{k}, i\omega) + \Sigma(\mathbf{k}, i\omega) \quad (2.138)$$

$$G(\mathbf{k}, i\omega) = [i\omega - (\mathcal{H}'(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, i\omega) - \mu)]^{-1} \quad (2.139)$$

で表すことができる。この式をダイアグラムで表すと図 2.10 のようになる。自己エネルギーは Green 関数に依存するため, この式は自己無撞着な式になっている。

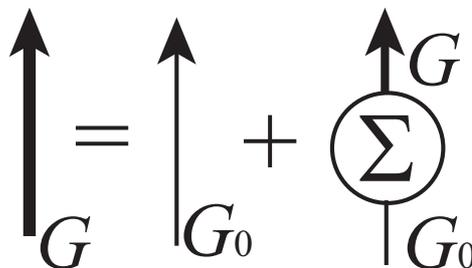


図 2.10 ダイアグラムで表した Dyson 方程式

### 2.4.5 BCS 理論

超伝導理論における、ミクロな視点からの理論は Bardeen-Cooper-Schrieffer<sup>2</sup> らによって初めて理解された [2]。この理論は 3 人の頭文字を取って BCS 理論と呼ばれている。

この小節ではこの BCS 理論について簡単に触れたいと思う。BCS 理論では、電子-フォノン間の相互作用が、電子-電子間に有効引力を発生させて、これが電子対を形成し超伝導が発現する。この有効引力がどのようにして出てくるのかを考えよう。電子フォノン間相互作用

$$\mathcal{H}_{\text{e-ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q})(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger})c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.140)$$

の摂動を考える。まず 1 次の摂動を考えると、これは波数  $-\mathbf{q}(\mathbf{q})$  のフォノンを生成 (消滅) する励起過程となり、 $\mathbf{q}$  に対する和を取ると 0 になる。次に 2 次摂動を考えると、ある電子が波数  $\mathbf{q}$  のフォノンはき出して系を励起させた後に、これが電子に吸収されて元の状態に戻るような過程を表している。このような 2 次摂動は遷移振幅  $\alpha(\mathbf{q})$  の 2 乗を摂動の中間状態と、元の状態との差  $\omega(\mathbf{q})$  で割った分だけエネルギーの得が生じ、これが有効引力として働く。この有効引力を考慮すると電子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k})c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} \frac{\alpha^2(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (2.141)$$

と書くことができる。次に簡単のために、この相互作用によって反平行スピンを持つ全運動量が 0 である電子対が

$$\begin{pmatrix} k_{\uparrow} \\ -k_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k'_{\uparrow} \\ -k'_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.142)$$

となるような過程のみが働くと仮定して、その他の散乱の効果を見捨てる。本研究で考慮したようなスピン、運動量が 0 になるような電子対を、スピン singlet のクーパー対と呼ぶ。

以上の仮定を行うと、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k})c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')c_{\mathbf{k}'_{\uparrow}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}'_{\downarrow}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}, \downarrow}c_{\mathbf{k}, \uparrow} \quad (2.143)$$

のように書くことができる。ここで  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')/\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  とした。このままでは二体の相互作用を含むために厳密な解析解を求めるのは不可能であるので、この式 (2.143) に対して平均場近似を適用する。ここで重要なこととして、通常の電子系における、いわゆる Hartree-Fock 近似では、 $\langle c^{\dagger}c \rangle$  という平均を取り、 $\langle cc \rangle$  のような平均は 0 と取るが、BCS 理論ではクーパー対の生成によって電子が消滅するために  $\langle cc \rangle$  が 0 でないと仮定する。そうすると式 (2.143) は

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k})c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \left( \Delta(\mathbf{k})c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} + \text{h.c.} \right) - \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} \rangle \quad (2.144)$$

<sup>2</sup> Bardeen はトランジスタの発明者 3 人の内の一人としても有名である

と書くことができる。ここで  $\Delta(\mathbf{k})$  はギャップ関数と呼ばれ、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}', \uparrow} c_{-\mathbf{k}', \downarrow} \rangle \quad (2.145)$$

と表される。この  $\Delta(\mathbf{k})$  は超伝導のオーダーパラメーターになっており、これが有限の値になるときに超伝導が発現する。

さてこの式 (2.144) は2次形式で表されているので、容易に対角化することができる。対角化したときの固有関数を固有状態に持つような準粒子を仮定して、この準粒子の生成消滅演算子を次のように定義する。

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.146)$$

この変換行列がユニタリーである条件から

$$u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (2.147)$$

が成り立つ。また式 (2.144) の固有エネルギーは、次のように書くことができる。

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\xi(\mathbf{k}) + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (2.148)$$

これを用いて式 (2.144) を書き直すと

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} = E_{\text{GS}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \left[ \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \right] \quad (2.149)$$

となり、 $E_{\text{GS}}$  が基底状態を表し、準粒子による励起によって基底状態から励起するには、 $E(\mathbf{k})$  の形から  $\Delta(\mathbf{k})$  のエネルギーが必要であることが分かる。またこの基底状態の波動関数は準粒子に対する真空状態を意味しており、 $\alpha |\Phi_{\text{BCS}}\rangle = 0$  が成り立つ。この基底状態は電子の生成消滅演算子を用いて

$$|\Phi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left( u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (2.150)$$

と表される。これが有名な超伝導の BCS 状態を表している。

このときのギャップ関数  $\Delta(\mathbf{k})$  は次のように求めることができる。 $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger$  で生成される準粒子は、フェルミ粒子の性質を電子から受け継いでいるので、相互作用しない場合の数演算子の統計平均はフェルミ分布関数

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(E(\mathbf{k})) \quad (2.151)$$

になる。これと式 (2.146), (2.145) を用いると、ギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left( \frac{1}{2} \beta E(\mathbf{k}') \right) \quad (2.152)$$

を得ることができる。

### 2.4.6 Eliashberg 方程式

BCS 理論においては、フォノンの寄与を単純な電子間の引力相互作用として扱ったが、電子とフォノンがより強く結合する系においては、フォノンの扱いをより正確に行わないと、定量的な結果を得ることができない。そこでこの節では、フォノンの寄与をより動的に取り込んだ強結合理論について述べる<sup>3</sup>。

まず電子フォノン間相互作用を考慮したハミルトニアンを考えると次の式のようにになる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^\dagger) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.153)$$

ここで  $a_{\mathbf{q}}^\dagger, a_{\mathbf{q}}$  は、フォノンの生成消滅演算子  $\omega$  はフォノンのエネルギーを表す。

このときの電子グリーン関数  $G(\mathbf{k}, \tau - \tau')$  の運動方程式は

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau') \quad (2.154)$$

と表される。ここで

$$\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau') = - \left\langle T \phi_{\mathbf{q}}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle \quad (2.155)$$

$$\phi_{\mathbf{q}}(\tau) \equiv a_{\mathbf{q}}^\dagger(\tau) + a_{-\mathbf{q}}(\tau) \quad (2.156)$$

と定義した。この  $\Gamma$  に対しても運動方程式が成り立ち、以下の式のようにになる。

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau') = \\ - \frac{2\omega(\mathbf{q})\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \sum_{l, \sigma} \left\langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle \end{aligned} \quad (2.157)$$

次にフォノンのグリーン関数を

$$D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = - \langle T \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \rangle \quad (2.158)$$

と定義して、この振る舞いを考える。フォノンはボーズ粒子なので  $T$  はボーズ粒子における振る舞いをする。電子との相互作用を無視した自由なフォノンにおいては、これは次の運動方程式を満たす。

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = 2\omega(\mathbf{q}) \delta(\tau - \tau') \quad (2.159)$$

ここで式 (2.159), (2.157) から

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau') = - \int_0^\beta d\tau_1 \frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \\ \times \sum_{l, \sigma} \left\langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle \end{aligned} \quad (2.160)$$

<sup>3</sup> ここでいう強結合とはフェルミ液体の理論として強結合という意味であり、フェルミ液体の理論が通用しない、いわゆる強結合系ではないので注意が必要である

となることが分かる。この式 (2.160) を式 (2.154) を代入することで、次の式が得られる。

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\beta d\tau_1 \alpha^2(\mathbf{q}) D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \times \sum_{l, \sigma} \left\langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \right\rangle \quad (2.161)$$

同様の手順を異常 Green 関数  $F(\mathbf{k}, \tau - \tau')$  でも行い、これらに平均場近似を施した後、正常及び異常自己エネルギーを

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_m) G(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (2.162)$$

$$\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_m) F(\mathbf{q}, i\omega_m) \quad (2.163)$$

と置くことによって、

$$[i\omega_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)] G(\mathbf{k}, i\omega_n) - \Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) F^*(\mathbf{k}, i\omega_n) = 1 \quad (2.164)$$

$$[i\omega_n + \xi(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, -i\omega_n)] F^*(\mathbf{k}, i\omega_n) - \Delta^*(\mathbf{k}, i\omega_n) G(\mathbf{k}, i\omega_n) = 0 \quad (2.165)$$

という式を得ることができる。この式 (2.162) から (2.165) までを Eliashberg 方程式といい、常伝導状態における Dyson 方程式を超伝導状態に拡張した式になっている。Dyson 方程式と同様に、この式もダイアグラムで表記することができ、図 2.11 のように書き表される。 $T_c$  直上において

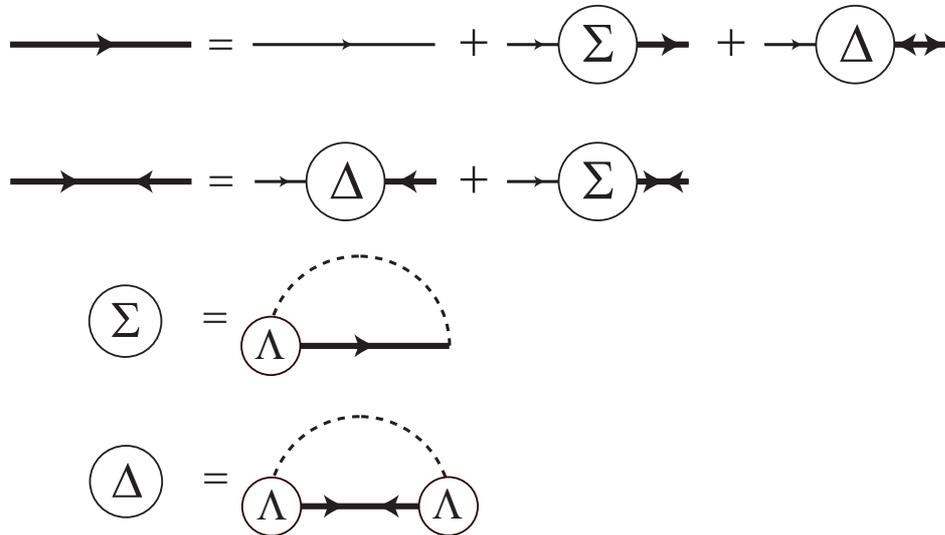


図 2.11 ダイアグラムによる Eliashberg 方程式の概図

は、超伝導ギャップも、異常 Green 関数も現れ始めたばかりなので十分小さい値をとると考えられる。そこで正常 Green 関数の中の、ギャップ関数と異常グリーン関数の積を無視すると、

$$G_{lm}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = G_{lm}^{(0)}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) + G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \quad (2.166)$$

のように常伝導状態の Green 関数に近似することができる。さらに、式 (2.166) を用いて異常 Green 関数の式を書き直すと、次のように表すことができる。

$$F(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)G(-\mathbf{k}, -i\varepsilon_n) \quad (2.167)$$

このように異常 Green 関数を置き直すと式 (2.163) よりギャップ方程式は

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} V_{\Sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) \Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) G(-\mathbf{k}, -i\varepsilon_m) \quad (2.168)$$

のように書くことができる。これを線形化 Eliashberg 方程式といい、図で表すと図 2.12 のように表される。

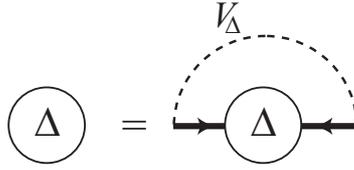


図 2.12 ダイアグラムによる線形 Eliashberg 方程式の概図

この式は固有ベクトル  $\Delta$  に対する固有値問題

$$\lambda \Delta = A \Delta \quad (2.169)$$

の形になっている。式 (2.168) は  $T = T_c$  のときのみ成り立つ式なので、固有値  $\lambda$  は  $T = T_c$  で 1 になる。実際の計算において、 $\lambda = 1$  に達する低温において、計算を行うことは、多くの波数と松原周波数をとる必要とするため、 $T_c$  よりも高温の固定された温度において固有値  $\lambda$  を計算し、異なる物質やドーパ量に対して比較することで、 $T_c$  の定性的な大小関係の目安とする。

### 2.4.7 超伝導ギャップの対称性

前 2 小節で扱った、超伝導における基礎理論である BCS 理論と、その発展である Eliashberg 方程式は、ペアリング相互作用をフォノンによる引力相互作用以外の相互作用に置き換えても成立する。このとき相互作用  $V$  の正負、引力相互作用か斥力相互作用かによって、ギャップ関数の形が決定されることが、これらの式からわかる。

まず式 (2.152) の両辺に  $\Delta(\mathbf{k})^*$  をかけ  $\mathbf{k}$  で両辺和を取ると

$$\sum_{\mathbf{k}} |\Delta(\mathbf{k})|^2 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta^*(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k}')\right) \quad (2.170)$$

のように表すことができる。ここで、後述するスピンゆらぎ機構による超伝導体のように、この相互作用  $V$  が特定の波数  $\mathbf{q}$  周りでのみ大きくなる場合を考え、 $\mathbf{q}$  における寄与のみに注目すると  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$  と置き直すことができる。すると上の式は

$$\sum_{\mathbf{k}} |\Delta(\mathbf{k})|^2 = \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{q}) \frac{\Delta^*(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{2E(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k} + \mathbf{q})\right) \quad (2.171)$$

となる。このとき各  $\mathbf{k}$  における値を比較すると、左辺は絶対値の二乗なので確実に正であることが分かる。一方右辺を見てみると、 $\tanh$  と  $E(\mathbf{k}')$  は正の値しか取らないために、左辺と同じく正の数になるには  $V(\mathbf{q})\Delta^*(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{q})$  の符号が正になる必要がある。もし  $V(\mathbf{q})$  が引力相互作用で負の値を持つときは、二つの  $\Delta$  は同じ符号になることが要請される。一方  $V(\mathbf{q})$  が正の斥力相互作用となる場合は、相互作用  $V(\mathbf{q})$  による散乱の前後で  $\Delta$  の符号が反転することが要請される。本研究で扱うスピン singlet のスピンゆらぎを起源とする超伝導発現機構においては、 $V(\mathbf{q})$  は斥力であるために、図 2.13 のように超伝導ギャップ関数の符号反転がおこる。

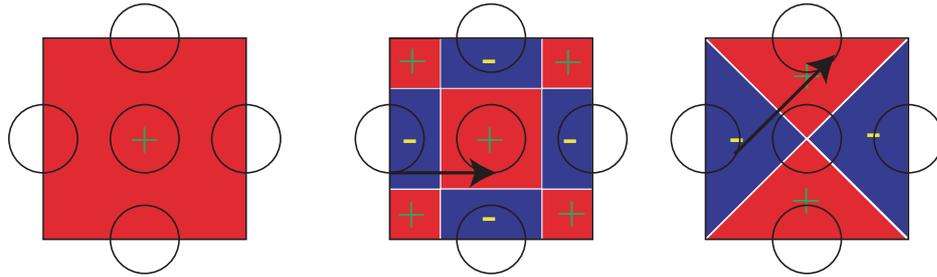


図 2.13 スピン singlet 超伝導における、斥力相互作用を媒介とした超伝導ギャップ関数が取り得る対称性の例

このように超伝導ギャップ関数が符号反転を起こすとき、超伝導ギャップ関数の値が 0 になる部分が存在することになる。この値が 0 になる部分が、フェルミ面上にかかるとき、その部分をノードと呼ぶ。このノードが存在するときは、ノード近傍では超伝導ギャップが十分に発達しないために、転移温度が低くなる傾向があることが知られている。またノード部分では超伝導ギャップが閉じているため、ノードの有無によって低エネルギーにおける励起の振る舞いが異なる。

#### 2.4.8 Baym-Kadanoff 理論

多体問題においては、どのような自己エネルギーやバーテックス補正を考慮するかが重要となる。

##### Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャル

2.4.3 小節で少し触れたように、熱力学ポテンシャルを構成するダイアグラムの内、自由粒子の Green 関数  $G_0$  を、自己エネルギーを考慮した  $G$  に置き換えたときに、自動的に考慮されないダイアグラムを骨格ダイアグラムという。またこのような骨格ダイアグラムだけを無限次まで集めた熱力学ポテンシャルを、Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルという。

例として、図 2.14 に幾つかのダイアグラムを載せる。 $\Omega^{(2a)}$  は矢印の右側のように書き直すことができるように、1 次のダイアグラム  $\Omega^{(1b)}$  の  $G_0$  を、 $G = G_0 \Sigma^{(1b)} G_0$  に置き換えると自動的に考慮される。すなわち  $\Omega^{(2a)}$  を与えるダイアグラムは骨格ダイアグラムには含まれない。一方  $\Omega^{(2b)}$  は 1 次のダイアグラム  $\Omega^{(1)}$  の  $G_0$  を  $G$  に置き換えても考慮されないため骨格ダイアグラムであ

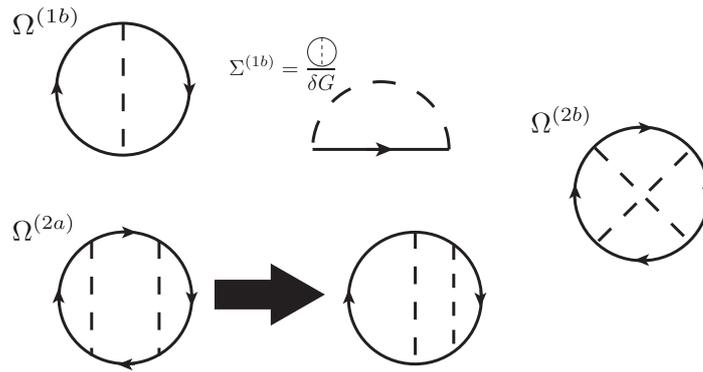


図 2.14 骨格ダイアグラムの例  $\Omega^{(1b)}$  や  $\Omega^{(2b)}$  のような自由粒子の Green 関数  $G_0$  を、自己エネルギーを考慮した  $G$  の置換しても考慮されない物が骨格ダイアグラムである

る。このような骨格ダイアグラムを全て集めることで Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルが得られ、これを Green 関数の汎関数として  $\Phi[G]$  と置くと、図 2.15 のような式となる。このように書くことで骨格ダイアグラムを全て考慮し、自己無撞着に Green 関数を決定すると全ダイアグラムが考慮できるため、より考慮するダイアグラムを減らすことができる。

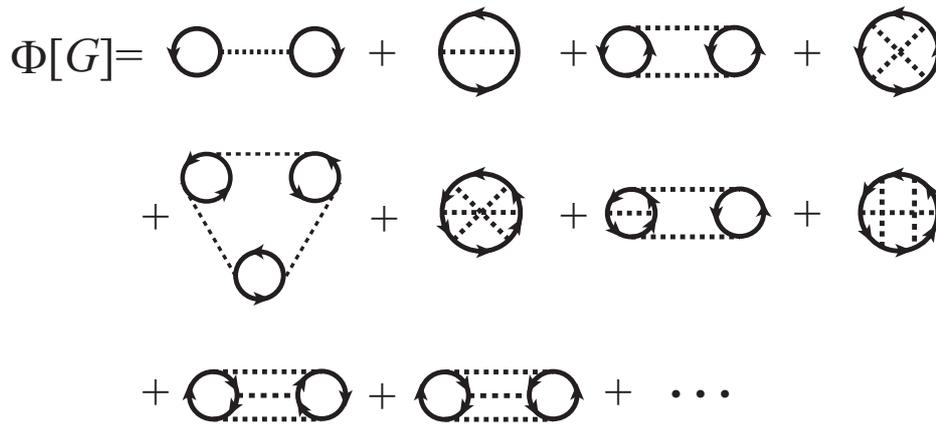


図 2.15 LW の熱力学ポテンシャル

### Baym-Kadanoff の保存近似

Luttinger-Ward の熱力学ポテンシャルを使うことで、考慮すべきダイアグラムの数を減らすことができたが、実際には無限次まで足しあげる必要があるので、全てを取り込むことは不可能であり、これらの骨格ダイアグラムの内どれを考慮するかが重要である。このときどのような骨格ダイアグラムをとっても、エネルギー保存則等の各種保存則が成り立つことを保証する理論として、Baym-Kadanoff の保存則が存在する。この保存則は、「真の Luttinger-Ward ポテンシャルを構成する骨格ダイアグラムの内、任意のダイアグラムのみを考慮した部分空間を考えて、その中で完結するように、図 2.16 のように自己無撞着に自己エネルギーとグリーン関数を求めることで、各種保存則の成立が保証される」事を示している。

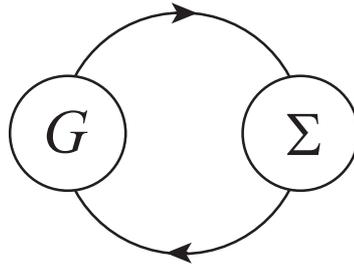


図 2.16 Baym-Kadanoff の保存近似における自己エネルギー  $\Sigma$  と Green 関数を導出する自己無撞着式概念図

後述するゆらぎ交換 (Fluctuation Exchange: FLEX) 近似は, この Baym-Kadanoff の保存近似を用いており, 図 2.17 のような Bubble 型と Ladder 型のダイアグラムのみを考慮している。一方次節で述べる乱雑位相近似 (Random Phase approximation: RPA) でも同じように Bubble ダイアグラムと Ladder ダイアグラムを考慮するが, Green 関数部分を自己エネルギーの寄与を考慮した  $G$  ではなく, 自由電子における  $G_0$  で代用している。そのため RPA では Baym-Kadanoff の保存近似は成立しない。

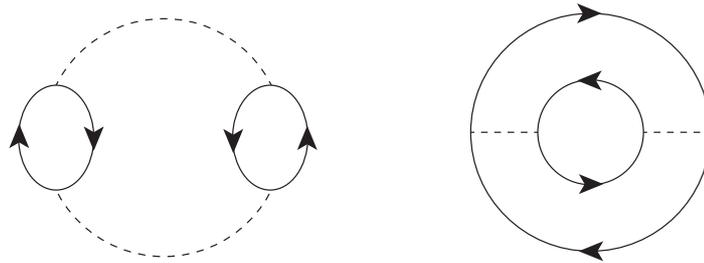


図 2.17 2 次のダイアグラムにおける Bubble ダイアグラムと Ladder ダイアグラム

#### 2.4.9 乱雑位相近似 (RPA)

乱雑位相近似 (Random Phase approximation: RPA) は, 物性分野において単純かつ強力な手法の一つである。この近似では求めたい物理量が大きな値を持つ特定の波数, 松原周波数以外の部分は積分をとると乱雑ゆえに 0 になると仮定して, 時間や空間方向のゆらぎによるモード-モードカップリングを無視する近似である。ここではこの近似を用いたときのスピン (電荷) 感受率がどのように振る舞うのかを見ていきたい。

線形応答理論から, スピンの横方向, 縦方向の感受率  $\chi_S^\pm, \chi_S^{zz}$  及び電荷感受率  $\chi_C$  はスピン及び

密度演算子  $\hat{S}, \hat{\rho}$  を用いて

$$\chi_S^\pm(\mathbf{q}, i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau \exp(i\omega_m \tau) \frac{1}{N} \langle S_{\mathbf{q}}^+(\tau) S_{-\mathbf{q}}^-(0) \rangle \quad (2.172)$$

$$\begin{aligned} \chi_S^{zz}(\mathbf{q}, i\omega_m) &= \int_0^\beta d\tau \exp(i\omega_m \tau) \frac{1}{N} \langle S_{\mathbf{q}}^z(\tau) S_{-\mathbf{q}}^z(0) \rangle \\ &= \frac{1}{4} [\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m)] \end{aligned} \quad (2.173)$$

$$\begin{aligned} \chi_C(\mathbf{q}, i\omega_m) &= \int_0^\beta d\tau \exp(i\omega_m \tau) \frac{1}{2N} \langle \rho_{\mathbf{q}}(\tau) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\chi^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{q}, i\omega_m) + \chi^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{q}, i\omega_m)] \end{aligned} \quad (2.174)$$

と書き表される。

以下簡略化のため松原周波数  $i\omega_m$  を  $\mathbf{q}$  にまとめて表すと、常磁性状態においてはスピンの平均は等方的なので、対称性から

$$\chi_S^\pm(\mathbf{q}) = 2\chi_S^{zz}(\mathbf{q}) = \chi_S(\mathbf{q}) \quad (2.175)$$

$$\chi^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = \chi^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) \quad (2.176)$$

$$\chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) = \chi^{\bar{\sigma}\sigma}(\mathbf{q}) \quad (2.177)$$

が成り立つ。このとき  $\chi_S, \chi_C$  は

$$\chi_S(\mathbf{q}) = \chi^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) - \chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) \quad (2.178)$$

$$\chi_C(\mathbf{q}) = \chi^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) + \chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) \quad (2.179)$$

のように書き表すことができる。これを厳密に求めようとすると、全てのファイマンダイアグラムを考慮しなくてはならなくなり、計算は不可能である。そのためどのダイアグラムを取り込むべきかを考えなければならない。

ここで本研究で考慮する模型について考えたいと思う。電子が原子に強く束縛されている系では節 2.3.2 で触れた多軌道ハバード模型

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \left[ U_{\mu\mu} \hat{n}_{i\uparrow}^\mu \hat{n}_{i\downarrow}^\mu + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\sigma\sigma'} U'_{\mu\nu} \hat{n}_{i\sigma}^\mu \hat{n}_{i\sigma'}^\nu + \sum_{\mu,\nu} J_{\mu,\nu} \hat{S}_i^\mu \cdot \hat{S}_i^\nu + \sum_{\mu\nu} J'_{\mu,\nu} \hat{c}_{i\uparrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^{\mu\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}^\nu \hat{c}_{i\uparrow}^\nu \right] \quad (2.180)$$

が多くの物性を説明するのに有効である。今この相互作用をスピンに対する寄与と電荷に対する寄与に分離すると、次の式のように書き直すことができる [19]。

$$\mathcal{H}_1 = \Gamma_{l_1, l_2, l_3, l_4} c_{l_1}^\dagger c_{l_4}^\dagger c_{l_3} c_{l_2} \quad (2.181)$$

$$\Gamma_{l_1, l_2, l_3, l_4} = -\frac{1}{2} S_{l_1, l_2, l_3, l_4} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma_1 \sigma_2} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma_4 \sigma_3} + \frac{1}{2} C_{l_1, l_2, l_3, l_4} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\sigma_4 \sigma_3} \quad (2.182)$$

ここで  $\hat{S}, \hat{C}$  はスピン及び電荷に対するバーテックス補正で

$$S_{l_1, l_2, l_3, l_4} = \begin{cases} U & (l_1 = l_2 = l_3 = l_4) \\ U' & (l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4) \\ J & (l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4) \\ J' & (l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3) \end{cases} \quad (2.183)$$

$$C_{l_1, l_2, l_3, l_4} = \begin{cases} U & (l_1 = l_2 = l_3 = l_4) \\ 2J - U' & (l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4) \\ 2U' - J & (l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4) \\ J' & (l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3) \end{cases} \quad (2.184)$$

と書き表すことができる。RPA においては既約感受率を

$$\chi_{l_1, l_2, l_3, l_4}^{(0)}(\mathbf{q}) = -\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{l_1, l_3}^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) G_{l_4, l_2}^{(0)}(\mathbf{k}) \quad (2.185)$$

のように定義し、図 2.17 のような Bubble 型と Ladder 型のダイアグラムのみを無限次まで考慮する。式 (2.182) より、Ladder における相互作用は  $\hat{S}$ 、Bubble 内の同スピン及び異スピン間相互作用は

$$\hat{V}_{\sigma\sigma} = \frac{1}{2} (\hat{C} - \hat{S}) \quad (2.186)$$

$$\hat{V}_{\sigma\bar{\sigma}} = \frac{1}{2} (\hat{C} + \hat{S}) \quad (2.187)$$

と書き表すことができる。これらを用いると、同スピン及び異スピン間の感受率は

$$\hat{\chi}^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) = \hat{\chi}_0(\mathbf{q}) + \hat{\chi}_0(\mathbf{q}) V_{\sigma\sigma} \hat{\chi}^{\sigma\sigma}(\mathbf{q}) + \hat{\chi}_0(\mathbf{q}) V_{\sigma\bar{\sigma}} \hat{\chi}^{\bar{\sigma}\sigma}(\mathbf{q}) \quad (2.188)$$

$$\chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) = \chi_0(\mathbf{q}) V_{\sigma\bar{\sigma}} \chi^{\bar{\sigma}\sigma}(\mathbf{q}) + \chi_0(\mathbf{q}) V_{\sigma\sigma} \chi^{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{q}) \quad (2.189)$$

という形で表される。これらをダイアグラムで表すと、式 (2.179) は図 2.18 のように表すことができる。

これを式 (2.179) に代入すると、スピン及び電荷感受率は

$$\hat{\chi}_s(\mathbf{q}) = \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}) \left[ 1 - \hat{S} \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}) \right]^{-1} \quad (2.190)$$

$$\hat{\chi}_c(\mathbf{q}) = \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}) \left[ 1 + \hat{C} \hat{\chi}^{(0)}(\mathbf{q}) \right]^{-1} \quad (2.191)$$

と書くことができる。

次に、スピン及び電荷ゆらぎを媒介としたスピン単重項及び自己エネルギーの有効相互作用  $V_{\Delta}^s, V_{\Sigma}$  は、図 2.19 のように表すことができ、これを整理すると次式のように表せる。

$$\hat{V}_{\Delta}^s(\mathbf{q}) = \frac{3}{2} \hat{S} \hat{\chi}_s(\mathbf{q}) \hat{S} - \frac{1}{2} \hat{C} \hat{\chi}_c(\mathbf{q}) \hat{C} + \frac{1}{2} [\hat{S} + \hat{C}] \quad (2.192)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\Sigma}(\mathbf{q}) &= \frac{3}{2} \hat{S} \hat{\chi}_s(\mathbf{q}) \hat{S} + \frac{1}{2} \hat{C} \hat{\chi}_c(\mathbf{q}) \hat{C} \\ &\quad - \frac{1}{4} (\hat{S} + \hat{C}) \hat{\chi}_0(\mathbf{q}) (\hat{S} + \hat{C}) + \frac{3}{2} \hat{S} - \frac{1}{2} \hat{C} \end{aligned} \quad (2.193)$$

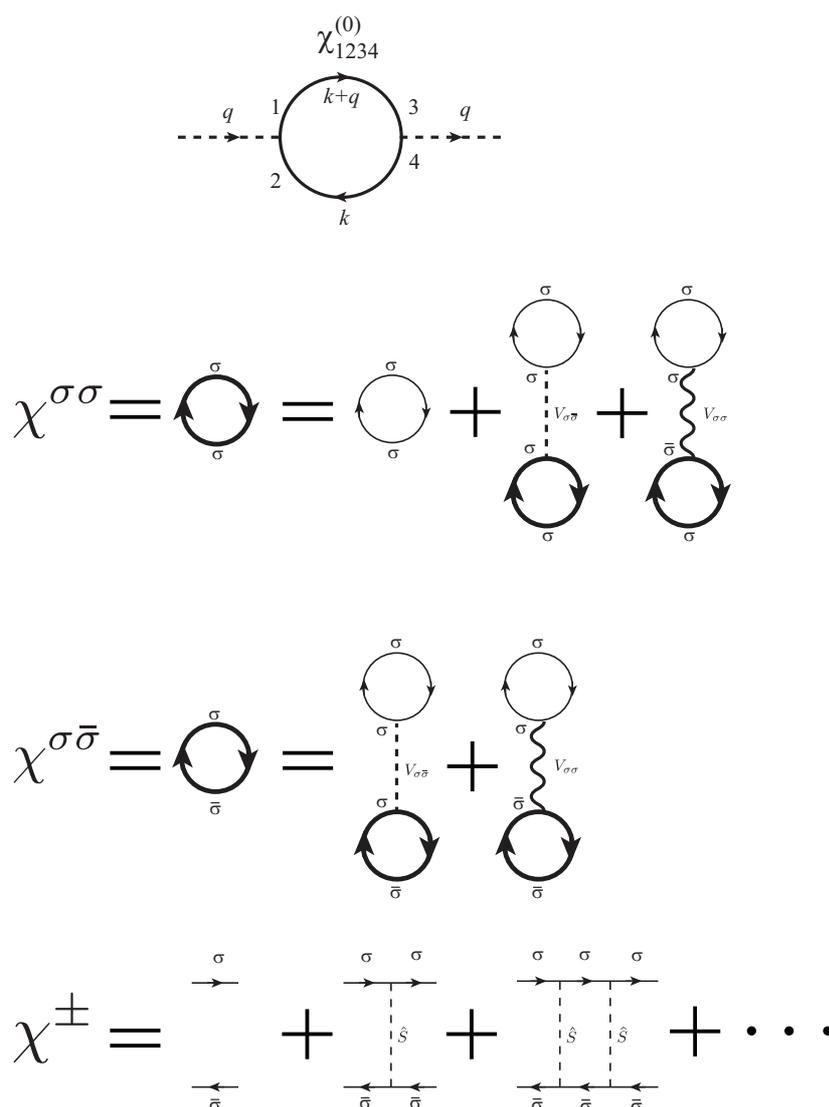


図 2.18 既約感受率  $\chi_0$  及び同スピン間の感受率  $\chi^{\sigma\sigma}$  及び逆スピン間の感受率  $\chi^{\sigma\bar{\sigma}}$  とスピンの横感受率  $\chi^{\pm}$  のダイアグラム表記

これらの相互作用を用いて線形 Eliashberg 方程式を解くことで、超伝導対称性や転移温度の指標となる固有値  $\lambda$  について議論することができる。RPA においては、自己エネルギー補正を過剰に評価するため、実際よりも  $\lambda$  を過小評価する傾向がある。本研究ではこれを避けるために、自己エネルギーの寄与を無視した計算を行う。

#### 2.4.10 ゆらぎ交換近似 (FLEX 近似)

RPA は非常に有効な手法だが、ゆらぎの寄与を過剰に取り込むために、ゆらぎが強い系では定量的な議論は難しい。そのようなゆらぎが強い系では、RPA を拡張した近似としてゆらぎ交換 (Fluctuation Exchange: FLEX) 近似がしばしば用いられる。FLEX 近似は Bickers らによって開発

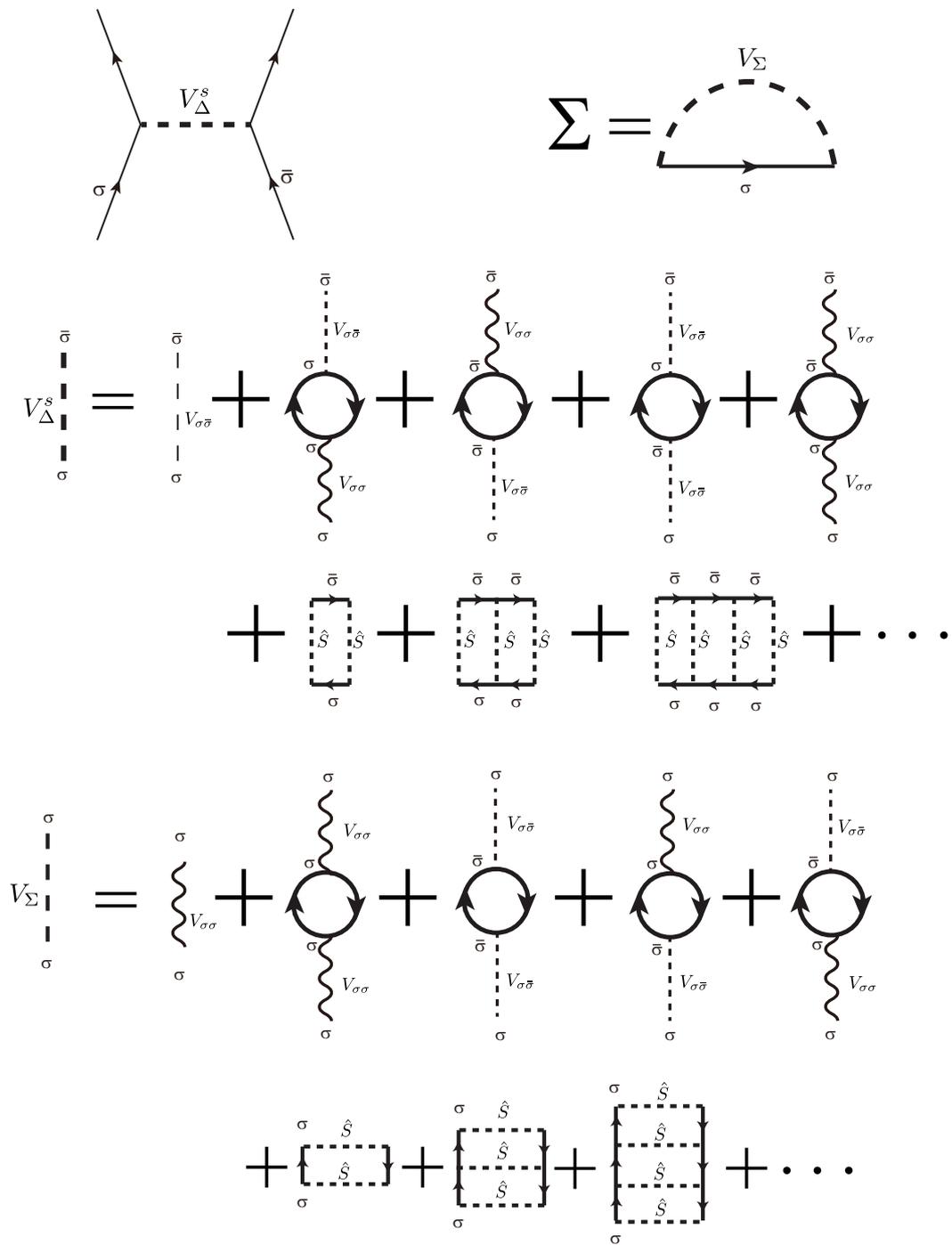


図 2.19 RPA 及び FLEX における singlet ペアリング相互作用  $V_{\Delta}^s$  及び自己エネルギーにおける有効相互作用  $V_{\Sigma}$

された近似手法で [20], RPA においては自由粒子の Green 関数を用いていた既約感受率を次の式のように拡張する。

$$\chi_{l_1, l_2, l_3, l_4}^{(0)}(q) = -\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{l_1, l_3}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) G_{l_4, l_2}(\mathbf{k}) \quad (2.194)$$

既約感受率をこのように拡張することで, Dyson 方程式を  $\chi_0$  まで含めた自己無撞着方程式として解くことになる。すると, 波数間のモード-モードカップリングの効果を取り込めるため, RPA が破綻するような, よりゆらぎが強い系においても有効な計算が可能となる。

また FLEX 近似は前出のように, Baym-Kadanoff の保存近似を満たす近似法であり, LW の熱力学ポテンシャルとして, Bubble 型のダイアグラムと Ladder 型のダイアグラムのみを扱った近似と言い換えることもできる。これは平均場の寄与の他に, 電荷ゆらぎ及びスピンの縦ゆらぎと横ゆらぎ, そしてクーパー対の超伝導ゆらぎという, 通常考えられる代表的なゆらぎを取り込んだとも言えることができ, ゆらぎ交換近似という名称の起源ともなっている。

### 2.4.11 ネスティング

スピンゆらぎ機構による超伝導においては, その名の通りスピンゆらぎが強いほど超伝導は強く表れる。このとき, どのような波数  $\mathbf{q}$  を持つスピンゆらぎが発達するのかを, フェルミ面の形状から理解する方法がネスティングである。

スピンゆらぎが大きいということは, 揺動散逸定理からスピン感受率が大きいということでもある。スピン感受率の式は (2.191) にあるように,  $\hat{S}\hat{\chi}_0$  の最大固有値が 1 に漸近するとき大きくくなる。つまりは既約感受率が大きければスピンゆらぎも発達する。そこで既約感受率が大きくなる条件について調べてみよう。簡単化のために 1 軌道模型に RPA を適用した場合の既約感受率  $\chi^{(0)}$  を考える。1 軌道模型においては既約感受率は次の形に容易に書き直すことができる。

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_m) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(\varepsilon(\mathbf{k}))}{i\omega_m + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \quad (2.195)$$

既約感受率が大きくなるのは分母のエネルギー差が小さく, 分子のフェルミ分布の差が 1 に近いときであるのはこの式から容易に分かる。ゆえにこの条件を満たすようなフェルミ面近傍における電子-ホール散乱が既約感受率に強い影響を与えているのが分かる。このような散乱は, フェルミ面を波数  $\mathbf{Q}$  だけ動かしたときに, 元のフェルミ面との重なりが大きいと強くなる。この重なりが大きいときを, フェルミ面のネスティングが良いといい,  $\mathbf{Q}$  をネスティングベクトルという。例として図 2.20 に正方格子のハーフフィリング時のフェルミ面を載せる。これは  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$  で非常にネスティングが良いことが知られている。

ネスティングベクトルを用いることで, スピンゆらぎが大きくなる波数をおおまかに知ることができる。しかし実際の感受率は有限温度の積分で決まるので, ネスティングが悪いからといってスピンゆらぎが弱いわけではないので注意が必要である。また多軌道ハバード模型におけるスピンゆらぎは, 軌道内相互作用  $U$  による同軌道内の散乱の方が, 軌道間相互作用  $U'$  よりも影響が強いので, たとえフェルミ面のネスティングがよくても, ネストする箇所が同じ軌道を持たないとスピンゆらぎは発達しない。

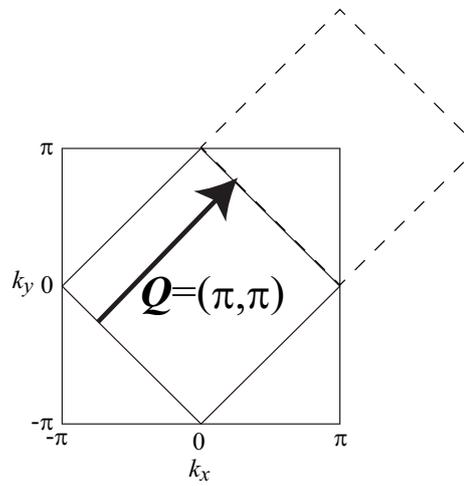


図 2.20 正方格子ハーフフィールドにおけるフェルミ面とネスティングベクトル。ネスティングベクトルだけずらしたフェルミ面を点線で表した。このようにネスティングベクトルだけずらす前と後でフェルミ面が良く重なっているのが分かる。

## 第 3 章

# 先行研究

この章では本研究の対象物質である、鉄系超伝導体及び窒(炭)化ホウ化物超伝導体における、これまでに行われてきた研究について述べていく。

本研究のメインテーマとなる鉄系超伝導体は、発見から 5 年以上たった現在でも、理論実験双方において多くの研究がなされており、その発現機構、物理的性質について多くの注目を集めている。また、この鉄系超伝導体における重要な要素として、多軌道系であることがあげられる。鉄系超伝導体の発見によって、超伝導発現機構における多軌道効果や非連結フェルミ面の重要性について注目されることとなり、多軌道系における物理現象の理解に、大きな貢献をもたらしている。

もう一つの対象物質である、 $\text{LaNiBN}$  が含まれる窒(炭)化ホウ化物超伝導体も、鉄系超伝導体と同様に、遷移金属とホウ素が四面体構造を取る層を共通部分として持っており、共通構造が超伝導の起源となっていることが期待できる。またこの系も鉄系超伝導体に及ばないが、 $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  において  $T_c = 23\text{K}$  と比較的高い転移温度を持ち、 $\text{Y}(\text{NiB})_2\text{C}$  においては角度分解光電子法の実験において、点で超伝導ギャップが消失するポイントノードと見られる部分が観測されていることから、非従来型超伝導体であり、スピンゆらぎが超伝導に重要な寄与をもたらしている可能性が示唆されている。

### 3.1 鉄系超伝導体

#### 3.1.1 鉄系超伝導体の歴史

##### 発見

鉄系超伝導体自体の発見は、2006 年に東工大の細野グループによって発見された、 $\text{LaFePO}$  が初めてであったが、転移温度が  $5\text{K}$  と余り高くないために、その時点では大きな関心を集めなかった [21]。しかし 2008 年 2 月に同グループによって、 $\text{LaFeAsO}$  の酸素の一部をフッ素に置換することで、 $T_c = 27\text{K}$  という比較的高い転移温度を持つことが発見されたことを発端として注目を浴びるようになった [4]。

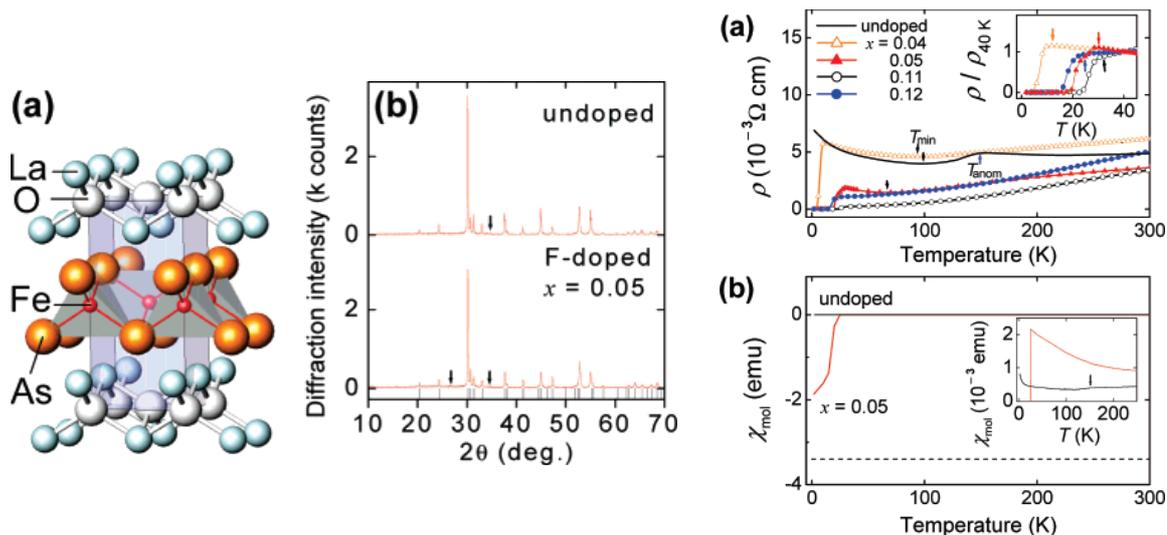


図 3.1 左図 (a) LaFeAsO の結晶構造と (b) X 線回折における、ピーク位置の実験結果。右図 実験における (a) 抵抗と (b) 磁気感受率の温度依存性 [4]

その後 La を他の希土類に置換することで  $T_c$  が上昇し [5, 22], 現在  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  において  $T_c = 55\text{K}$  という、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ転移温度が観測されている [23]。

また鉄系超伝導体は、その種類の多様性も特徴の一つであり、超伝導層である FeAs 層を共通に保ったまま、絶縁層である  $\text{LnO}$  ( $\text{Ln} = \text{レアアース}$ ) 層を、ペロブスカイトやアルカリ金属などに変えても、超伝導状態になることが知られている。この多様性に対応して、キャリアドーピングの種類も豊富である。最初に高い転移温度が発見された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  は、フッ素置換により、FeAs 層に電子がドーピングされた例である。その後ホールドーピングによって超伝導になる物質や、ヒ素を等価数のリンで置換することで、電子量が変わらないにもかかわらず超伝導を示す物質なども発見されており、その種類の多さは特筆に値する。

更に、フェルミ面上で超伝導ギャップ関数が 0 になるノードと呼ばれる部分が、同じ母物質を起点とする物質でも、置換する元素の種類によって、表れたり消えたりするのも鉄系超伝導体の特徴であり、この多様性の起源を理解するために、現在も多くの研究が行われている。

### 鉄系超伝導体における理論研究

鉄という今まで磁性が強いために超伝導が起きるとは考えられていなかった原子が超伝導の起源であること、また、スピン密度波 (SDW) という磁気秩序が超伝導相隣傍に存在することから、鉄系超伝導体は、非従来型超伝導体である可能性が非常に高いと考えられ、発見間もない時期から多くの理論研究が行われてきた。

最初に Mazin らによる超伝導対称性について扱った論文において、第一原理計算から求めたフェルミ面の形状と、簡単な既約感受率の計算から、電子フェルミ面 (電子面) とホールフェルミ面 (ホール面) との間の電子散乱が、各フェルミ面間で超伝導ギャップの符号が変化する、 $s_{\pm}$  波と呼ばれるペアリングを引き起こしているのではないかと提唱された [24]。

Mazin らの研究の直後に、それとは独立に黒木らにより、第一原理バンド計算から、複雑に絡み合った鉄の  $3d$  軌道由来のバンド構造を取り出すことで最小模型として有効 5 軌道模型が構築され、乱雑位相近似 (RPA) による計算が行われた [25]。その結果、 $s_{\pm}$  波が微視的な計算から得られることが示された。その後もいろいろな理論研究が行われ、超伝導ギャップ関数の対称性やノードの位置について、いろいろ議論がなされている。

### 3.1.2 鉄系超伝導体の性質

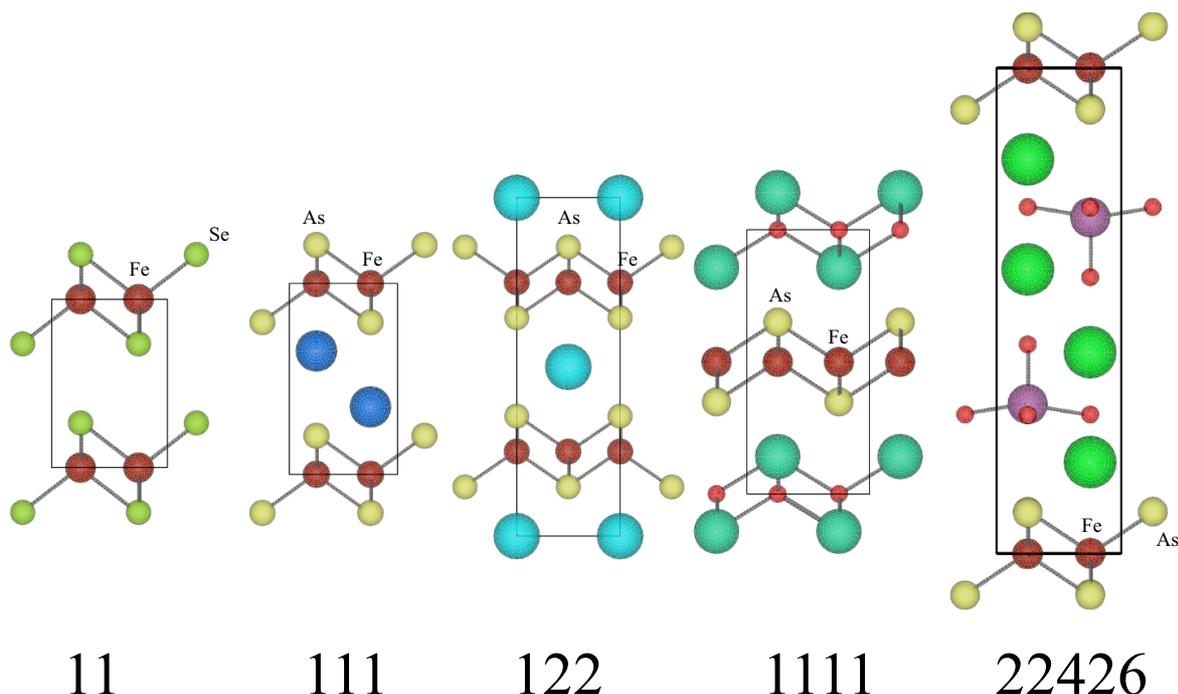


図 3.2 鉄系超伝導体で見られる、主な結晶構造の種類、鉄ニクタイト (図中では As) 及び鉄カルコゲナイド (図中では Se) 層の間にある絶縁層の違いによってグループ分けが成されている。左から 11 系, 111 系, 122 系, 1111 系, 22426(42622) 系と呼ばれている

鉄系超伝導体の特徴として、様々な物質が存在することが知られている。図 3.2 に鉄系超伝導体の様々な結晶構造を示す。鉄ニクトゲン (カルコゲン) 層の間に挿入される絶縁層の違いによって、このように分類されている。これらの構造は、構成されている原子比を用いて、左から 11 系, 111 系, 122 系, 1111 系, 22426 系と呼ばれており、右に行くほど 3 次元性が弱くなっている。

11 系は他の鉄系超伝導体と異なり、ヒ素やリン等のニクトゲンが Se や Te 等のカルコゲンに変わっており、他の鉄系超伝導体と比べると、より強相関系に近い振る舞いが見られている。また最近 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に FeSe 薄膜を一層生成したときに転移温度が 60K 近くになるとの報告があり、注目を集めている [26,27]。

122 系は体心正方格子構造を取るとともに、3 次元性が強いことが知られている。また 122 系においてもカルコゲンを含む超伝導体が見つかっており、注目を集めている [28]。

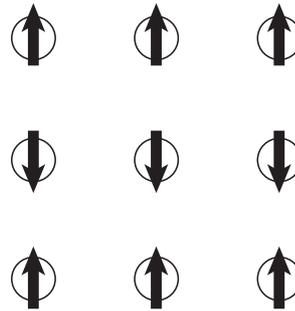


図 3.3 鉄系超伝導体において母物質近傍で見られる stripe 型反強磁性秩序の概念図

鉄系超伝導体の重要な特徴の一つとして、銅氧化物高温超伝導体と同様に、超伝導相と隣接して磁性秩序層が存在することがあげられる。多くの鉄系超伝導体の母物質近傍においては、鉄の面内方向にスピンの向くような、ストライプ型の反強磁性相が存在している。ストライプ型反強磁性は一つの方向に強磁性的、それとは垂直な方向に反強磁性的にスピンの並んだ磁気秩序であり、結晶構造が 4 回対称を維持したままでは  $x$  軸方向に反強磁性的になる状態と、 $y$  軸方向のそれとの間に競合 (フラストレーション) が生じる。しかし実際には、磁気転移直上の温度で構造相転移を起こし、2 回対称に對称性を落とした後、磁気相転移を起こしている。この構造相転移に伴い、幾つかの実験で  $d_{XZ/YZ}$  軌道の縮退が解けている可能性が指摘され、元来縮退している軌道の占有率に差が生じる「強軌道秩序」の可能性が議論されている。また、これを用いた超伝導発現機構も提唱されている [29]。

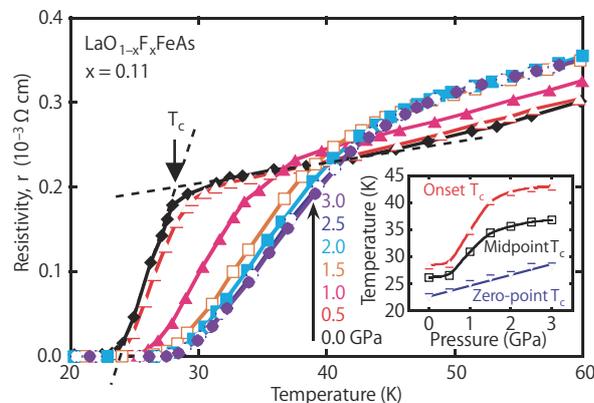


図 3.4  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  における圧力による転移温度の変化 [30] 各々の色が違う線はそれぞれ図中で示されているように圧力の違いを表している。

また鉄系超伝導体は、圧力印加によっても大きく転移温度が変化することが知られている。図 3.4 に、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の静水圧印加実験の結果を示す。3GPa の圧力印加により、47K まで  $T_c$  が上昇しているのが分かる [30]。面白いことに、常圧下では超伝導が出ない母物質  $\text{LaFeAsO}$  でも、圧力下では超伝導が発現している事が確認されている [31]。また 11 系物質  $\text{FeSe}$  においても同様に圧力印加によって転移温度が上昇しており、常圧下では 8K の  $T_c$  が圧力印加によって、オンセットの値ではあるが、37K まで上昇することが分かっている [32,33]。

### 超伝導対称性

実験研究においても、鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造については、精力的に議論が行われてきた。鉄系超伝導体の面白い特徴の一つとして、物質によって超伝導ギャップが0になるノードの有無が異なることが知られている。例えば  $T_c = 40 \sim 50\text{K}$  近傍の転移温度の高い物質、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  や  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ではフェルミ面上のあらゆる所で超伝導ギャップが開いた(フルギャップという)超伝導であることが知られているが [34,35], 10K 未満の低い転移温度を持つ  $\text{LaFePO}$  や  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{LiFeP}$  等はノードがあることが知られている [36–40]。

問題はその中間, 10 ~ 30K 程度の転移温度を持つ超伝導体で, これらについてはノードがあるもの, ないものが混在しており, ノードがあるものについては, フェルミ面上のどこにノードがあるのかが, しばしば議論の対称となる。例として,  $T_c = 23\text{K}$  の電子ドープ型 122 系超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  においては, ラマン散乱の結果とその理論解析から, 電子面にノードが入っている可能性が高いとされている [41]。一方同じ母物質に対して, 異なる元素置換を行った  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  においては, 後に本論文で触れるように, ノードの位置は未だに議論が続いている。

### 3.1.3 鉄系超伝導体における超伝導発現機構

鉄系超伝導体における超伝導発現機構はいまだに完全なる決着は付いてないが, 3.1.1 小節で述べたように, 電子-ホール面間の散乱によるスピンゆらぎを媒介とした  $s_{\pm}$  波の可能性が指摘されている。この小節では黒木らによって説明された鉄系超伝導体における  $s_{\pm}$  波の発現機構について述べる [25]。

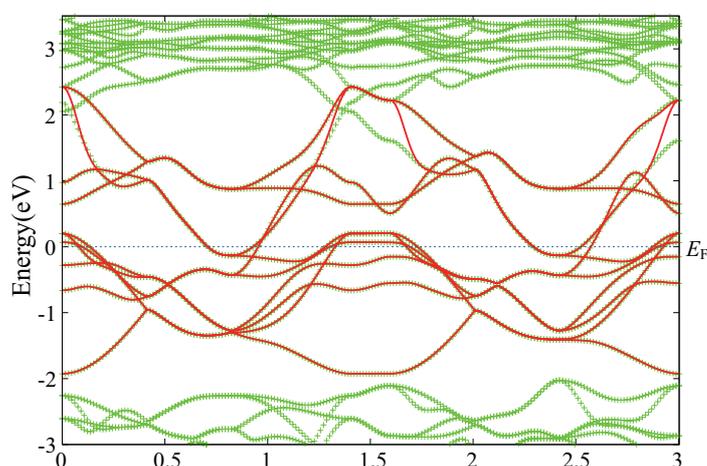


図 3.5 LaFeAsO に第一原理計算の結果 (緑点) と 10 軌道模型 (赤線)

まず始めに鉄系超伝導体のバンド構造を見ていこう。最初に発見された鉄系超伝導体  $\text{LaFeAsO}$  のバンド構造は, 図 3.5 のようになっている。フェルミ準位近傍には, 鉄の  $3d$  軌道を起源とする 10 本のバンドが存在している。これはヒ素と鉄からなる四面体構造が, 単位胞内に二つ存在することが原因である。鉄一つに対して  $3d$  軌道は 5 つ存在するため, これらを全て扱おうと計 10 本

のバンドを扱わなくてはならなくなる。これら 10 本のバンドをそのまま考慮した模型を用いた超伝導の多体計算を展開することは、当時としては、非常にハードルの高いことであった。計算リソースも困難な理由の一つであったが、より本質を突いた有効模型はできるだけ簡潔であるべき、という理念に基づくには、10 軌道模型は巨大であり、よりバンド数が少ない模型の構築が考えられた。そこで単位胞内に二つ存在する鉄の重なり積分を比較すると、片方の鉄のゲージを変換することで、この二つの鉄は等価なものとして扱えることが分かった。これはある種のユニタリー変換なので、近似を行うことなく施すことができる操作である。

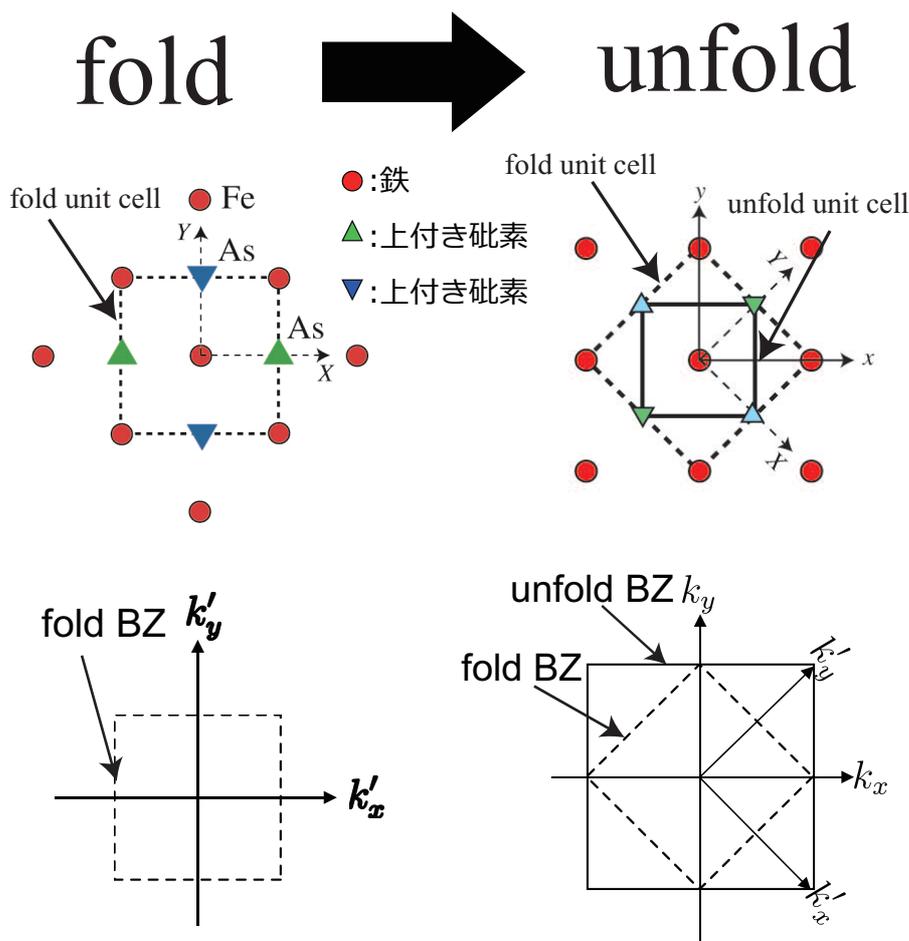


図 3.6 1111 系超伝導体における鉄原子に注目した unfold の概念図

このように二つの鉄の区別をなくすことで、図 3.6 上段のように、鉄を一つしか含まない新たな単位胞を取り直すことができる。これは波数空間で考えると、図 3.6 下段のように折りたたまれていた、fold されていたブリルアンゾーンを展開すること、unfold することに相当しており、これを行うことにより、元来 10 軌道あったフェルミ準位近傍のバンド構造を 5 軌道にまで減らすことが可能となった。このとき、元の単位胞で用いた軸と、新しい単位胞の軸は  $45^\circ$  回転している。本論文では、元の単位胞の軸を大文字の  $X, Y, Z$  で表し、軌道の表記に用いている。

このようにして構築された 5 軌道模型における、フェルミ面とバンド構造は、図 3.7 のように

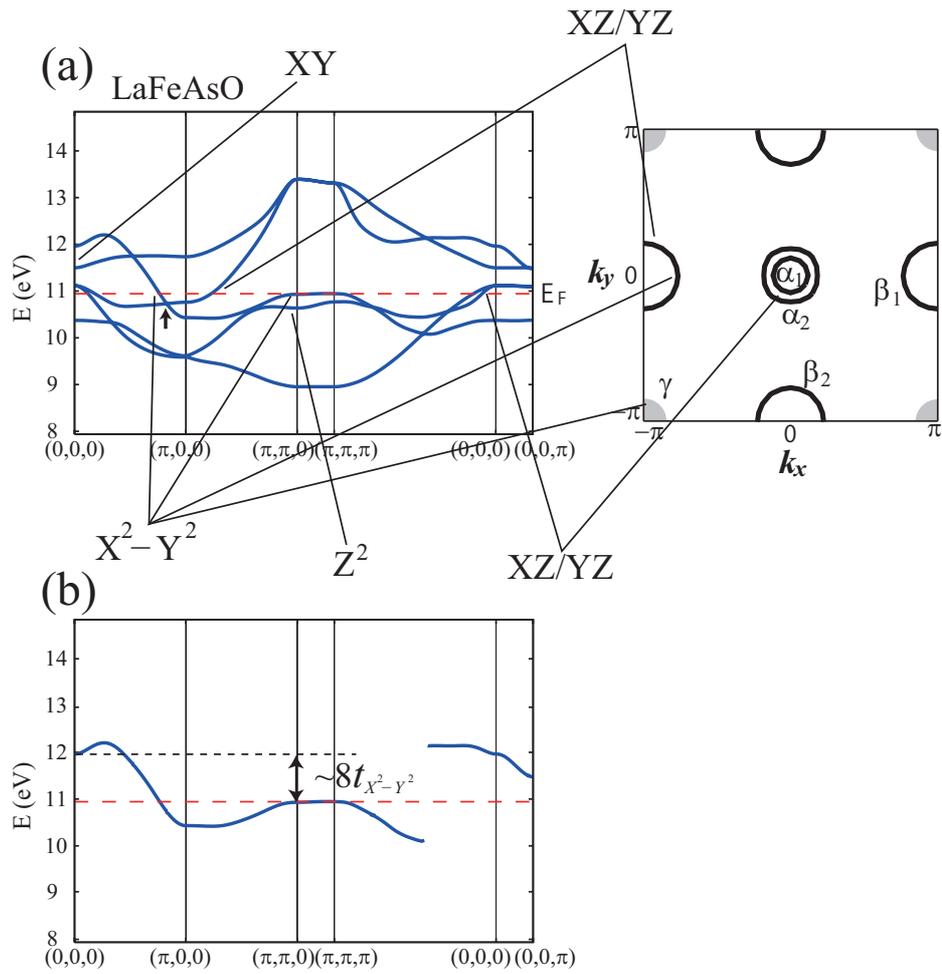


図 3.7 (a)LaFeAsO における 5 軌道模型のバンド構造とフェルミ面。(b) $d_{X^2-Y^2}$  軌道起源のバンド構造部分 [42]

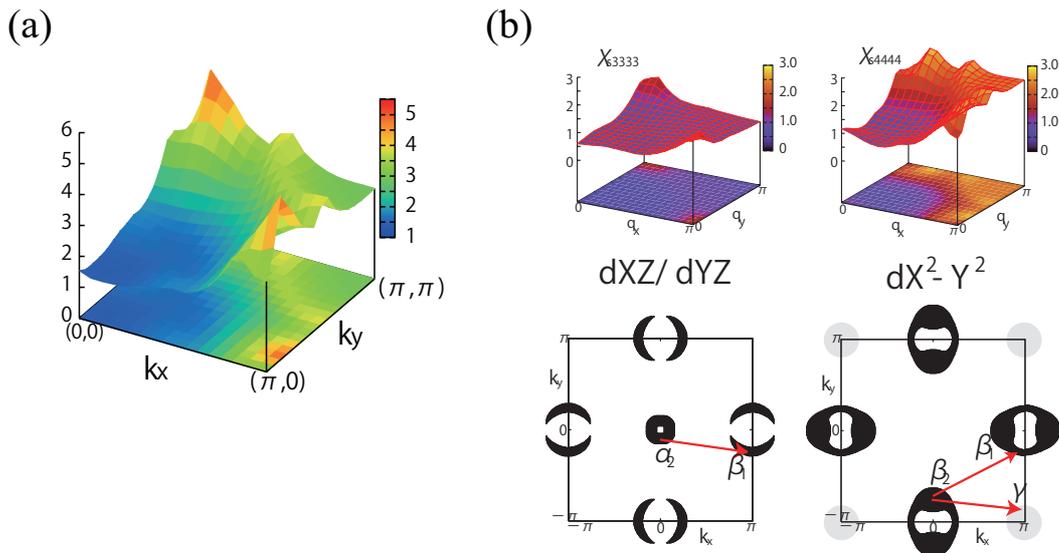


図 3.8 (a)LaFeAsO におけるスピン感受率 [25]. (b)LaFeAsO における軌道別のスピン感受率 (上段) とフェルミ面上の軌道分布 (下段) [42]

なっている。このフェルミ面に注目すると、鉄系超伝導体におけるフェルミ面の基本構造が理解できる。中心の  $(0,0)$  点近傍に  $d_{XZ/YZ}$  軌道由来のホールフェルミ面 (ホール面) (ここでは  $\alpha_1, \alpha_2$  面と呼ぶ) が存在している。そして  $(\pi, 0), (0, \pi)$  点周りに  $d_{XZ/YZ}$  と  $d_{X^2-Y^2}$  軌道から構成される電子フェルミ面 (電子面),  $\beta$  面が各 1 枚,  $(\pi, \pi)$  点近傍に  $d_{X^2-Y^2}$  軌道が主な成分となっているホール面 ( $\gamma$  面) が 1 枚存在している。

この LaFeAsO の模型に対して乱雑位相近似 (RPA) を適用して求めたスピン感受率は、図 3.8(a) のように、 $(\pi, 0), (0, \pi)$  にピークを持った形になっている。これは次のように理解された。まず、フェルミ面上の軌道成分分布は図 3.8(b) のようになっている。スピン感受率は異なるスピンの間に働く軌道内相互作用  $U$  によって増強されるため、同じ軌道成分を持つフェルミ面間を結ぶようなネスティングベクトルで大きく発達する傾向がある。

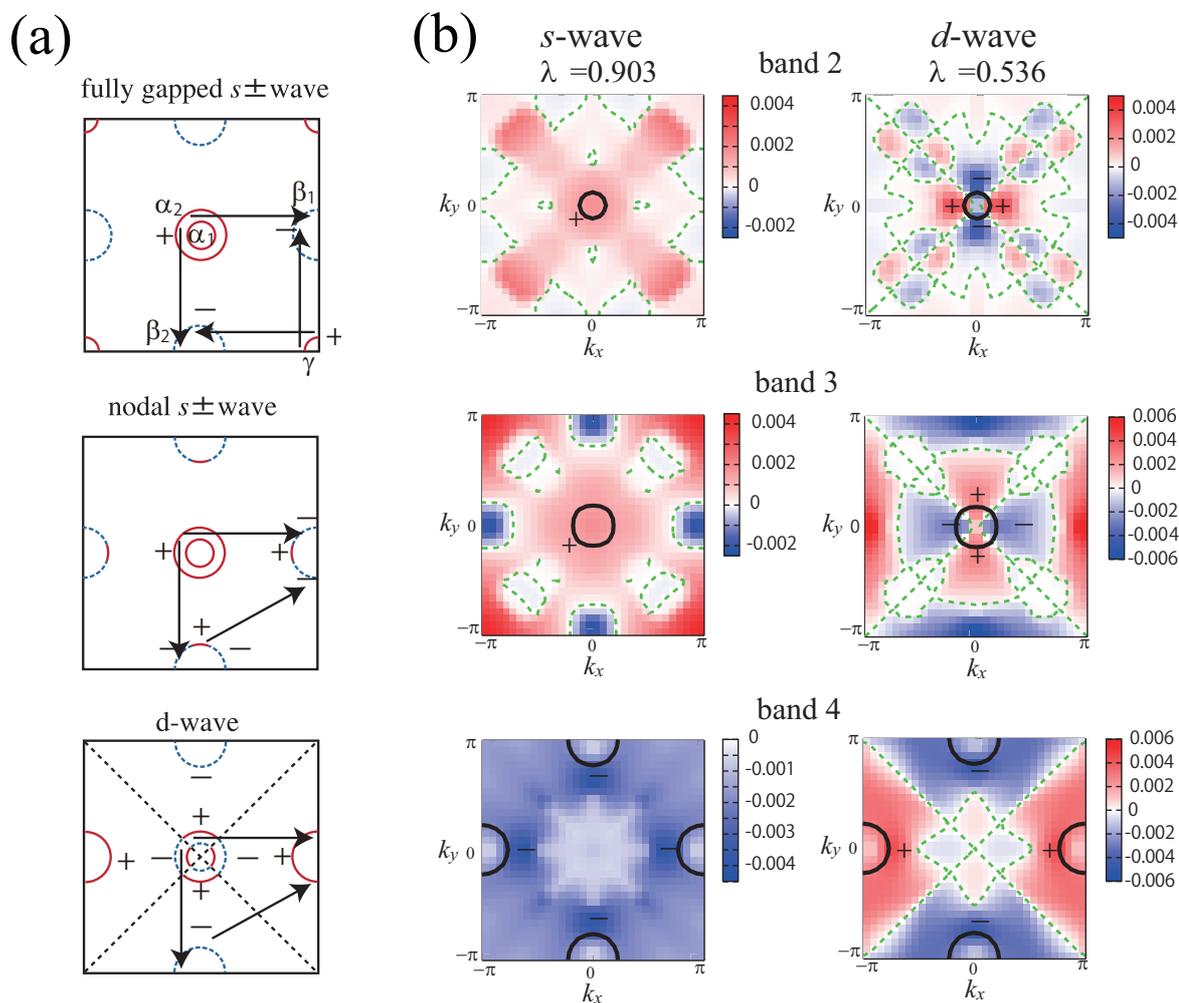


図 3.9 (a) LaFeAsO において可能性のある超伝導体ギャップ構造と、それを増強するネスティングベクトルとの対応。(b) RPA によって求められた超伝導ギャップと超伝導固有値  $\lambda$  の大きさから  $s_{\pm}$  波が有利であることが分かる。

このときのネスティングベクトルは 2 種類ある。一つは電子面とホール面を結ぶもの、もう一

つは電子面間を結ぶようなものである。なお、ネスティングという言葉は、狭義にはフェルミ面があるベクトルだけずらしたときに、元のフェルミ面と重なることを意味するが、ここでは、重なりが余り良くない場合も含めた広義の意味で用いている。また実際にはフェルミ面の重なりだけでなく、フェルミ面をずらしたときに、電子が詰まっている領域と、詰まっていない(ホール)領域の重なりが大きくなるようなベクトルにおいて、スピン感受率は大きいため、電子面間のネスティングは図 3.8 (b) のように、内側と外側を繋ぐような形となることに注意が必要である。スピンゆらぎが媒介する超伝導においては、式 (2.171) を見ると分かるように、スピンゆらぎが発達する波数ベクトルの前後で超伝導ギャップが符号反転を起こす。上記の 2 種類のネスティングベクトルの内、前者は電子面とホール面間の超伝導ギャップの符号反転、後者は電子面間の符号反転を引き起こすペアリング相互作用を誘起する。また、後者の電子面間相互作用が重要になるのは、 $\gamma$  フェルミ面が存在しない場合であることが分かり、 $\gamma$  フェルミ面が存在する場合はフルギャップの  $s_{\pm}$  波超伝導、一方存在しない場合は電子面にノードが入る nodal  $s_{\pm}$  波超伝導と、ホール面にノードが入る  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導が拮抗することが分かった。乱雑位相近似 (RPA) によって得られた転移温度の指標となる超伝導固有値  $\lambda$  と、超伝導ギャップの形状は図 3.9(b) のようになっている。 $s_{\pm}$  波の対称性を仮定した場合の方が、 $d_{x^2-y^2}$  波を仮定した場合より  $\lambda$  の値が倍程度大きいことから、LaFeAsO では  $s_{\pm}$  波超伝導が有利であることが理解された。

$s_{\pm}$  波超伝導は実験研究においても観測されている。十分大きな試料において、STM による準粒子干渉 (QPI) を細かく観測し、これを  $q$  空間にフーリエ変換することで、直接超伝導ギャップの符号反転を見ることが可能である。 $T_c = 13 \sim 14.5\text{K}$  である Fe(Se,Te) においてこの QPI の観測が行われており、図 3.10 のような結果になっている。図 3.10 の右端の図の色の違いが、超伝導ギャップに符号反転を観測していることを表している [43]。

### 3.1.4 鉄系超伝導体における結晶構造とバンド構造の関係

この章で度々言及されているように、鉄系超伝導体では様々な転移温度、超伝導ギャップ構造の物質が存在している。実際に図 3.11 に見られるように、転移温度が鉄ニクトゲン (カルコゲン) 層の構造に依存していることが示唆されており、Fe-As-Fe 角度やニクトゲンの鉄層からの高さ等をパラメーターとした、転移温度の一元的な理解の可能性が提唱されてきた。また、このような鉄近傍の局所構造に対して、フェルミ面が非常に繊細に変化することが知られており、これらの構造依存性の起源である可能性が理論的に指摘されている。ここでは結晶構造、バンド構造、スピンゆらぎ、超伝導の相関関係について、現在までに理論的に理解されていることについて述べたいと思う。

前小節でも述べたように、多くの鉄系超伝導体は  $d_{XZ/YZ}$  及び  $d_{X^2-Y^2}$  軌道を主成分とする 2 ~ 3 枚のホール面と、これらの軌道が混成している 2 枚の電子面を持っている。前小節で述べたように、電子面とホール面をつなぐような波数においてスピンゆらぎが発達することで、 $s_{\pm}$  波超伝導が発現していると考えられている。これらのフェルミ面の枚数、大小の変化、軌道成分の変化等が鉄系超伝導体における、多彩な性質の起源となっている。

それではこれらのフェルミ面が結晶構造によってどのように変化していくのかについて述べたいと思う。

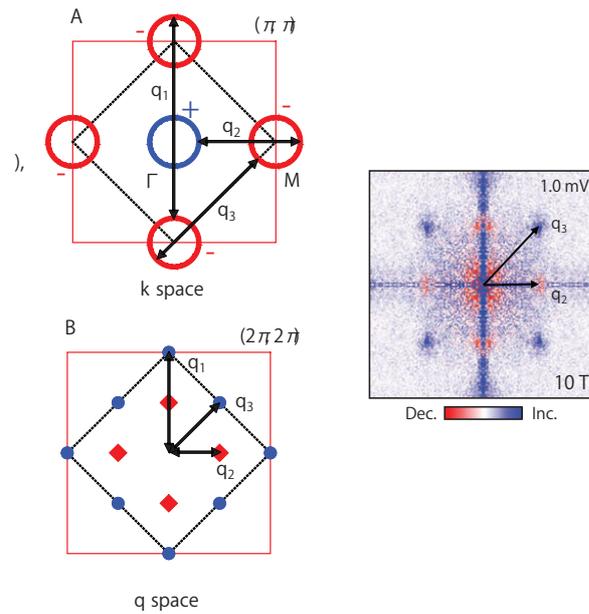


図 3.10  $k$  波数空間におけるフェルミ面間散乱と、これの  $q$  波数空間における対応及び QPI における超伝導ギャップの符号反転。電子面-ホール面間の電子散乱を表している波数  $q_2$  と、電子面間の散乱を表している  $q_3$  における超伝導ギャップの符号が反転している。これは電子面とホール面の間で符号が変化することを表している。[43]

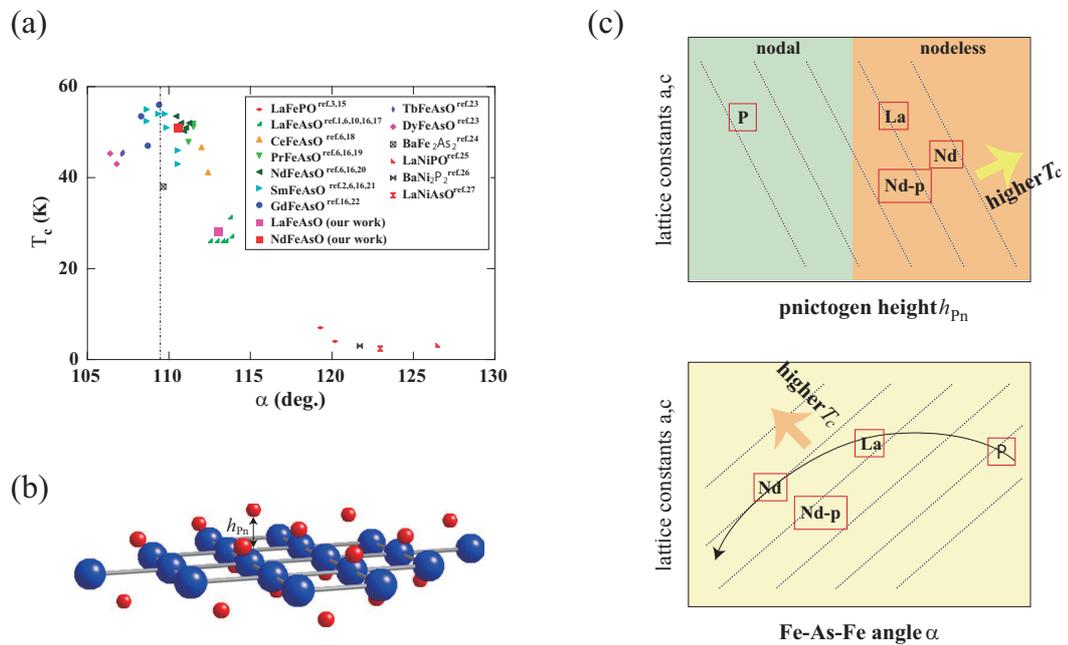


図 3.11 (a) 鉄系超伝導体における鉄-ヒ素-鉄結合角  $\alpha$  と転移温度との関係を示した相図 [44]。(b) ニクトゲン高さ  $h_{Pn}$  の概図。(c) 鉄系超伝導体におけるニクタイド高さ  $h_{Pn}$  と転移温度の相図 [42]。

- キャリアドーピング依存性

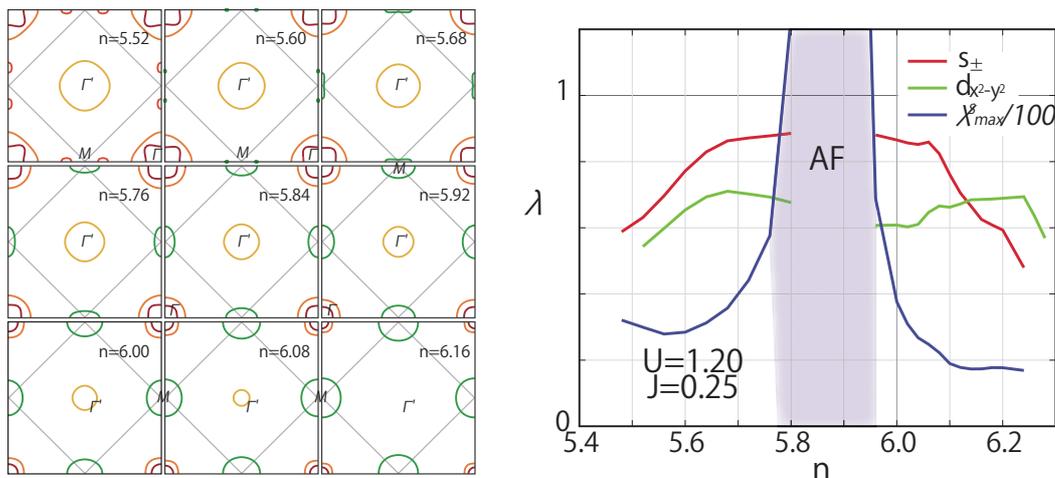


図 3.12 LaFeAsO におけるフェルミ面のドーピング依存性 (左) と超伝導固有値のドーピング依存性 (右) [45]

まず始めに、ドーピングによる結晶構造や FeAs 層にかかる層間電場の変化を無視して、電子量のみを変化させたときのフェルミ面の変化について述べる。LaFeAsO(母物質)の結晶構造を用いて得た有効模型における、超伝導のドーピング依存性は、池田らによって調べられている [45]。図 3.12 左図はフェルミ面のドーピング依存性を表しており、電子量の変化によって、単調に電子面とホール面の体積の比が変化している。 $n$  は電子量を表しており、 $n = 6.0$  のときが母物質に対応している。

電子を増やしていくと、ホール面が徐々に小さくなり、最終的に消失する。一方電子面は大きくなる。またホール面の消え方に関しても順番が決まっており、まず始めに  $\Gamma'$  点 ( $(\pi, \pi)$  点) 近傍に存在するホール面 ( $\gamma$  面) が消失し、次に  $\Gamma$  点 ( $(0, 0)$  点) 周りに存在する 2 つのホール面 ( $\alpha_1$  面,  $\alpha_2$  面) が消滅する。他方ホールドーピング時は、逆にホール面が大きくなり、 $(\pi, 0)$  周りの電子面は、 $n = 5.6$  辺りで消滅し、代わりに小さなホール面が現れる。

ドーピングによる超伝導への影響も見てみると、図 3.12 右図のように、母物質近傍に存在する反強磁性相から離れると、スピンゆらぎの発達が急速に衰え、それに伴って超伝導も減衰していくのが見えている。

また電子量が増えると  $\gamma$  面が消滅する影響を受けて  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導が有利になっている。

- ニクトゲン高さ  $h_{Pn}$

次にフェルミ面に影響を及ぼす要因として、図 3.11(c) のようなヒ素等ニクトゲンの鉄面からの高さ、 $h_{Pn}$  があげられる。理論的に  $h_{Pn}$  を変化させたときの計算が、黒木らにより行われている [42]。これによると、 $h_{Pn}$  が高くなると  $d_{X^2-Y^2}$  軌道がより局在するために電子の飛び移りが小さくなり、図 3.7(b) のように  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のバンド幅が全体的に狭くなる。これによって、 $(\pi, \pi)$  近傍のバンドが上昇し、 $\gamma$  フェルミ面と呼ばれるホール面が表れることが分かっている。この  $\gamma$  フェルミ面の有無は、超伝導に強く影響し、RPA の計算によると、 $h_{Pn}$  の高さが高くなるほど  $(\pi, 0)/(0, \pi)$  のスピンゆらぎが発達し  $s_{\pm}$  波超伝導

に有利に働く。逆に  $h_{Pn}$  が低い場合は、電子面-電子面間の散乱が効くために、これを起源とする  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導が  $s_{\pm}$  波超伝導と競合を起こすようになる。この2つの対称性の競合が、図 3.13 のような波数空間におけるフラストレーションとなってしまうため、超伝導には不利に働く。一方  $h_{Pn}$  が高いときには  $\gamma$  フェルミ面がはっきりと表れることで、 $s_{\pm}$  波超伝導が有利となり、波数空間フラストレーションが緩和されるために  $T_c$  が高くなると考えられる。しかし実際には  $h_{Pn}$  が高くなりすぎると、スピンゆらぎは強くなるが、超伝導転移温度は下がってしまう。そこで、より高い転移温度を持つ物質を合成するための指針として、 $h_{Pn}$  を変化させる2つの要因、鉄-ヒ素-鉄の結合角と、鉄-ヒ素結合長に分けて議論することが、白井らによって行われている [46]。

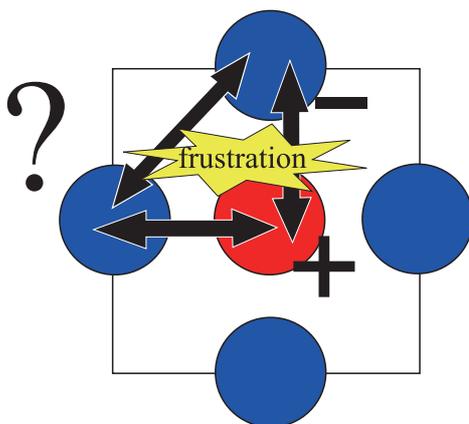


図 3.13 ヒ素高さ  $h_{Pn}$  が低いために、 $\gamma$  フェルミ面が表れないときに表れる波数空間フラストレーション電子面と電子面との符号反転と電子面とホール面との間の符号反転が、競合を起こしている。

- 鉄ヒ素結合長

鉄ヒ素間の結合長が長くなると、鉄の  $3d$  軌道は全体的に局在するため、バンド幅が狭まる傾向が見えているが、フェルミ面に対する影響はほとんどないことが知られている [46]。またスピン感受率と超伝導への影響としては、図 3.14 下段のように、結合長が長いと超伝導、スピン感受率ともに、増大することが知られている。

- Fe-As-Fe 結合角  $\alpha$

鉄ヒ素間の結合角  $\alpha$  が変化すると、フェルミ面が大きく変化することが知られている。角度を変化させたときのフェルミ面とバンド構造の変化を、図 6.10 (a) に示した。これを見ると結合角  $\alpha = 112^\circ$ 、すなわち鉄を取り囲む4つのヒ素が形成する四面体が、正四面体になるような角度近傍においてホール面の枚数が3枚になるが、この角度から離れるとホール面が2枚に減少する。この原因は次のように理解されている。 $\alpha$  が大きいときは  $h_{Pn}$  が低いときに相当し、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来の  $(\pi, \pi)$  点付近のホール面 ( $\gamma$  面) が消失するためにホール面が2枚になる。一方角度が小さい場合、図 3.15 (b) に見られるように、 $(0, 0)$  点近傍のフェルミ準位直上に存在する  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のバンド構造が下がってくる。これが  $(0, 0)$  点周りに存在するホール面、 $\alpha_1, \alpha_2$  面を構成する  $d_{XZ/YZ}$  由来のバンド構造と混成

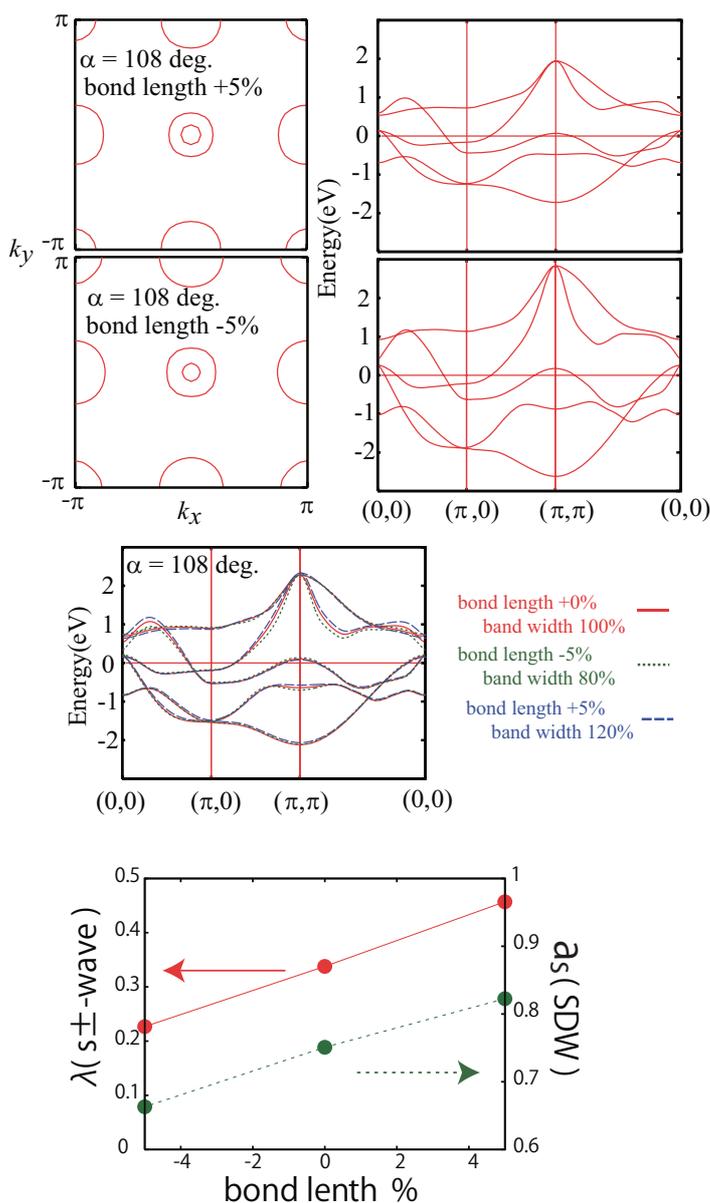


図 3.14 上図: 鉄ヒ素間の角度  $\alpha = 108^\circ$  における鉄-ヒ素間の結合長を変化させたときのバンド構造とフェルミ面への影響。下図: 鉄-ヒ素間の結合長を変化させたときの、転移温度の指標になる値  $\lambda$  とスピン感受率の発達の指標になる値  $\alpha_s$  の変化 [46]。

することにより、バンドの再構成が起こり、その結果  $\alpha_1$  面が消滅しフェルミ面が 2 枚になる。このような結合角の変化に対して、転移温度の指標となる  $\lambda$  は、ちょうどフェルミ面が 3 枚になる結合角  $\alpha = 112^\circ$  の辺りで最大となることが知られている。 $\lambda$  は超伝導の固有方程式である線形 Eliashberg 方程式の固有値を表している。

一方、スピン感受率については、同じく結合角  $112^\circ$  近傍で増大し、そこから角度を小さくすると一度減少するが、さらに結合角を小さくすると、再び増大する傾向が得られている。結合角が小さくなることで再びスピンゆらぎが回復する理由は、 $(0,0)$  点周りに存在する

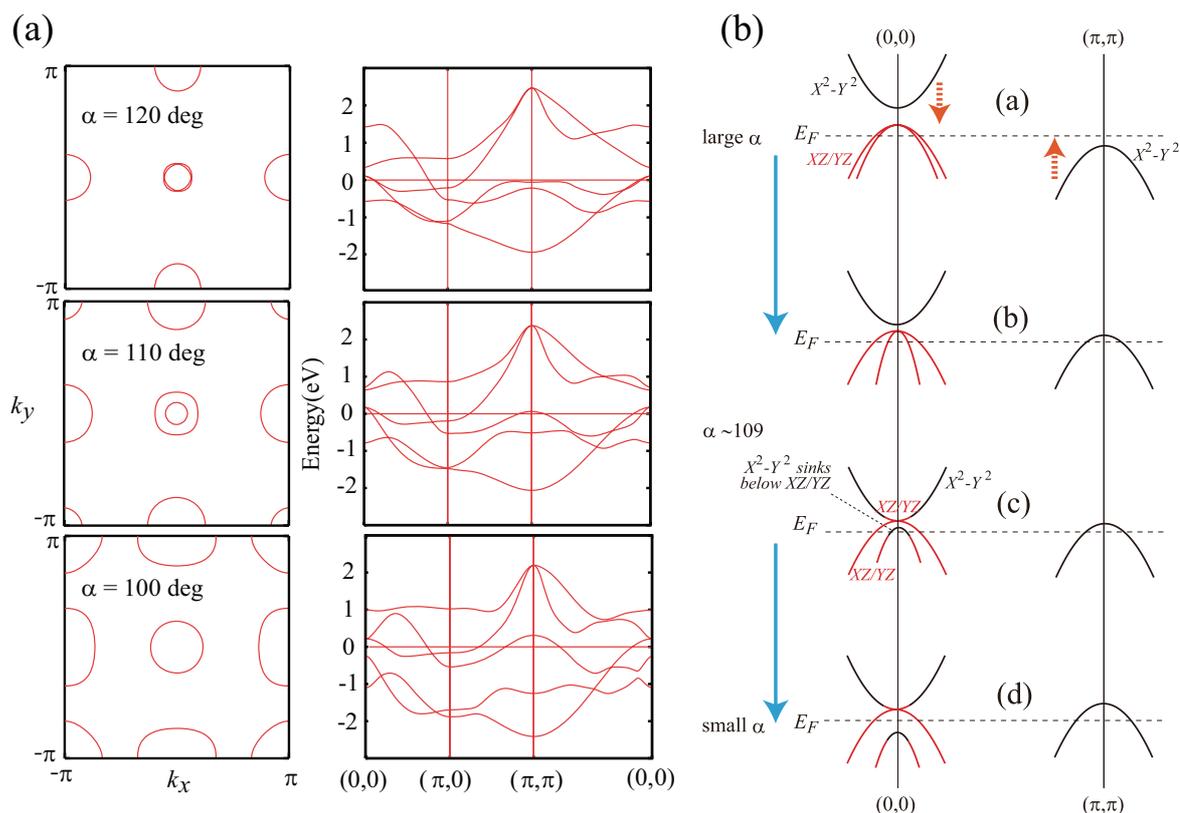


図 3.15 (a) 鉄ヒ素間の角度を変化させたときのバンド構造とフェルミ面への影響 [46]。(b) 鉄ヒ素間の結合角を変化させたときのホールフェルミ面近傍における、軌道混成によるバンド構造の変化 [47]

$d_{XZ/YZ}$  軌道由来のホール面の内、内側の  $\alpha_1$  面が消失することで、電子面とホール面の枚数が同じになり、ネスティングが良くなるためと考えられている。

またこのように  $\alpha_1$  フェルミ面が消える寸前においては、図 3.15 (b) で見られるように、 $\alpha_1$  フェルミ面上に  $d_{X^2-Y^2}$  軌道の混成が起こる。これによって、図 3.16 のようなフラストレーションが波数空間において起きているために、転移温度が下がっている可能性が提唱されている。

このようなフラストレーションによる超伝導ギャップ構造の競合を受けず、フェルミ面の枚数が最大になることで、状態密度の効果を最大限に利用できることから  $\alpha \sim 112^\circ$  において高い転移温度が出ている可能性が、現在まで理論的に提唱されている。

### 3.1.5 他の視点からの理論

前小節までは本論文と関係の深い、スピンゆらぎを起源とするフェルミ液体理論について説明してきたが、この小節では現在鉄系超伝導体において議論されている他の理論についても少し触れたいと思う。

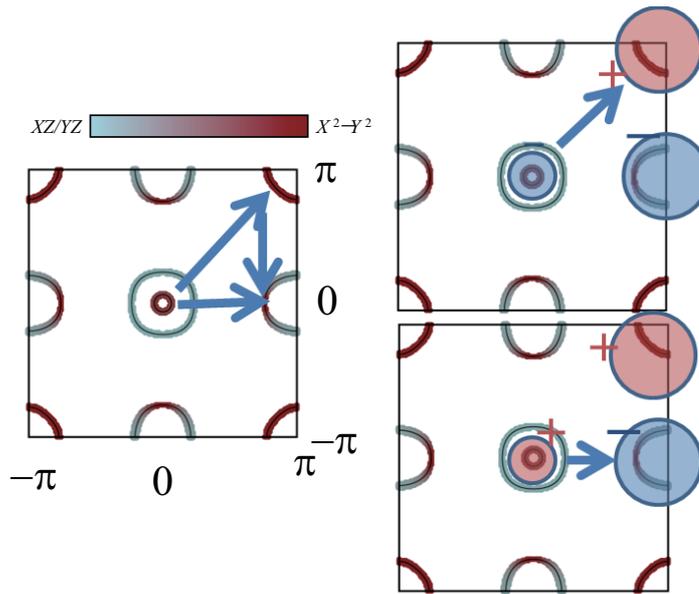


図 3.16 Fe-As-Fe 結合角  $\alpha$  が小さい場合に表れる可能性が示唆されている波数空間フラストレーション

#### 軌道ゆらぎを起源とした $s_{++}$ 型超伝導体

鉄系超伝導体においては、符号反転を伴う  $s_{\pm}$  波超伝導を仮定した場合と比べると、実験における不純物効果が小さいことが知られている。これを理解するための理論として、軌道ゆらぎを起源とする引力相互作用をペアリングの起源とする  $s_{++}$  波超伝導体の可能性が、紺谷らによって提唱されている [29, 48]。

軌道ゆらぎ理論においては  $d_{XZ/YZ}$  軌道の反強軌道ゆらぎが反強磁性揺らぎに打ち勝って、電子面とホール面間で符号反転の起こらない  $s_{++}$  波超伝導が発現していると考えられる。具体的には式 (2.180) のような通常の高軌道ハバード模型に対して、四重分極間相互作用

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = -g(\omega_l) \sum_i \sum_{\Gamma}^{xz, yz, xy} \hat{O}_{\Gamma}^i \hat{O}_{\Gamma}^i \quad (3.1)$$

を考慮した、多軌道ハバード-ホルシュタイン模型を解くことで、軌道ゆらぎの効果を取り入れている。この理論によると、 $g(\omega_l)$  と  $U, J$  の比率によって、 $s_{++}$  波と  $s_{\pm}$  波のクロスオーバーが起きる可能性が示されている。

#### $J_1 - J_2$ 模型を用いた理論

ここまで述べてきた理論は、あくまでフェルミ液体を始点とした、遍歴電子の立場を取る理論であった。一方において強相関の立場から、実空間的な描像に基づく模型による理解を行おうとする研究も数多く行われている。 $J_1 - J_2$  模型はそのような模型の 1 つであり、最近接原子間の交

換相互作用  $J_1$  と、第二近接原子間の交換相互作用  $J_2$  を考慮したハミルトニアン

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.2)$$

を用いて、解析を行う。他にも更に第三近接や、 $z$  方向への交換相互作用を考慮した、 $J_1 - J_2 - J_3$  や  $J_1 - J_2 - J_c$  モデルも存在しており、 $\mathbf{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  や  $\text{FeTe}$  の磁性秩序や相図を理解するのに用いられている [49–52]。

## 3.2 窒(炭)化ホウ化物系超伝導体

### 3.2.1 窒(炭)化ホウ化物超伝導体概要

1993年に  $\text{YNiB}_4$  において、12K 付近で超伝導起源と思われる比熱や感受率の異常が観測された [53]。そこでこの物質に炭素を加えたところ、 $\text{YNi}_2\text{B}_3\text{C}_{0.2}$  や  $\text{YNi}_4\text{BC}_{0.2}$  等が超伝導転移温度  $T_c = 12\text{K}$  の超伝導物質であることが発見された [54]。更に類似物質である  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  において、組成が  $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.35}$  のとき、比較的高い超伝導転移温度  $T_c = 23\text{K}$  が観測され [55]、ホウ素と遷移金属を含む超伝導体に注目が集まった。その後、これらの物質の基本構造が解析された結果、同構造の遷移金属ホウ素層を持つ事が分かった。また、 $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Tm, Er, Ho or Lu}$ ) [56] や、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$  [57] 等も、10K~15K 前後の超伝導転移温度を持つことが発見され、共通構造を持つ層状超伝導体として注目を集めた。

### 3.2.2 結晶構造

窒(炭)化ホウ化物超伝導体は、共通の構造として、遷移金属ホウ素層  $T_M\text{B}$  ( $T_M = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) を持っている。この層を局所的に見ると、鉄系超伝導体同様に、ホウ素が四面体状に遷移金属を囲んだ構造になっており、これらの類似性が期待される。

窒(炭)化ホウ化物超伝導体の結晶構造は、絶縁層  $(\text{LnN})_n$  及び  $(\text{LnC})_n$  ( $\text{Ln} = \text{希土類, Y}$ ) の枚数によって、主に3種類に分類することができる。図 3.17 は各  $n$  のおける、窒(炭)化ホウ化物超伝導体の結晶構造を表している。 $n$  の値は  $T_M\text{B}$  層間の  $\text{LnN}(\text{C})$  の数を表しており、 $n = 1, 3$  では体心正方格子、 $n = 2$  では単純正方格子構造をとる。また結晶構造の特徴として、ホウ素と窒素及び炭素が非常に接近していることが上げられる。

### 3.2.3 超伝導発現機構

#### 実験による理解

窒(炭)化ホウ化物超伝導体の超伝導発現機構については、いまだ議論が行われており、従来型超伝導体の可能性や、スピンゆらぎが超伝導に影響を与えている可能性が指摘されている。窒化ホウ化物超伝導体は、反強磁性と超伝導の共存が観測されており [58]、また  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  や  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  では、超伝導ギャップの強い異方性が実験で観測されており [59–62]、非従来型超伝導体である可能性が指摘されている。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  は更に、NMR の実験も行われている。従来型のフォノン起源の超伝導においては、緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を観測したときに、超伝導転移温度近傍で、コヒーレンスピークと呼ばれるピークが観測されることが知られているが、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  においては、図 3.18 のように観測されていない。また核磁気緩和率  $1/T_1$  が温度の関数として  $T^3$  に比例する部分が見られ、ノードの存在が指摘されていることから非従来型超伝導体である可能性が高い [63]。

また、角度光電子分光法による超伝導ギャップの測定において、図 3.19 で見られるような、フェルミ面上で超伝導ギャップが 0 になる点、ポイントノードが観測されている [64]。超伝導ギャップ

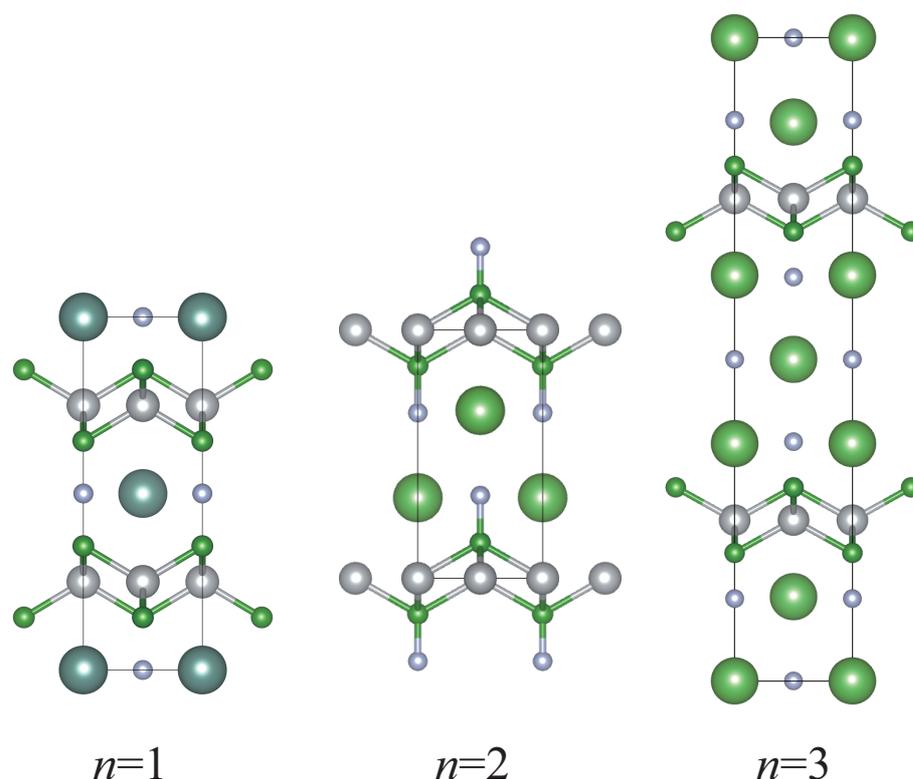


図 3.17 窒(炭)化ホウ化物超伝導体における結晶構造左から  $n = 1(\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C})$ ,  $n = 2(\text{LaNiBN})$ ,  $n = 3(\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_2)$

プにノードが有ると言うことは、クーパー対形成への斥力相互作用の寄与を表しており、非従来型超伝導機構を示している。

### 3.2.4 理論による理解

窒(炭)化ホウ化物超伝導体における、第一原理計算は幾つか行われているが [65–67]、これらのバンド構造を忠実に考慮した、微視的模型に基づく研究は、これまで行われてこなかったといえる。現在までに、非従来型超伝導体である可能性がある  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  を中心に、幾つかの理論計算が行われている。その中の一つとして、図 3.20 のような Ni の  $d_{xy}$  軌道に注目した 1 軌道模型が考案されている [68]。この論文においては、スピンゆらぎを起源とした  $d$  波超伝導体の可能性が指摘されている。

また 2002 年頃に真木らによって、図 3.21 のような異方性の強い  $(s+g)$  波対称性を持つ可能性が提案された [69]。その後、伊沢らによる熱伝導の測定から、実験からもこの  $(s+g)$  波対称性であることが確認された [70]。このような  $(s+g)$  波対称性の起源としては、紺谷らによって、強い電子-フォノン相互作用と、適度な反強磁性ゆらぎによって、発現しているという理論が提唱されている [71]。

鉄系超伝導体において、第一原理計算から導出された模型が、物質の理解に大きな役割を果たし

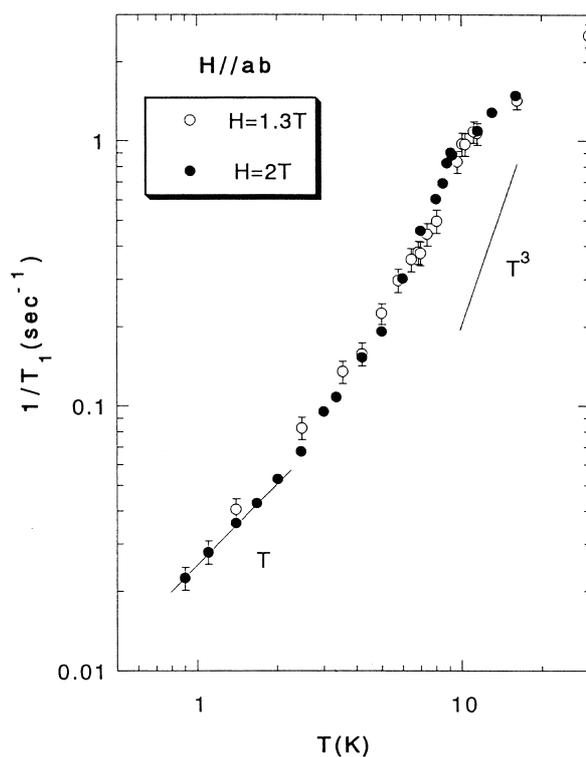


図 3.18  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における NMR の測定結果 [63]

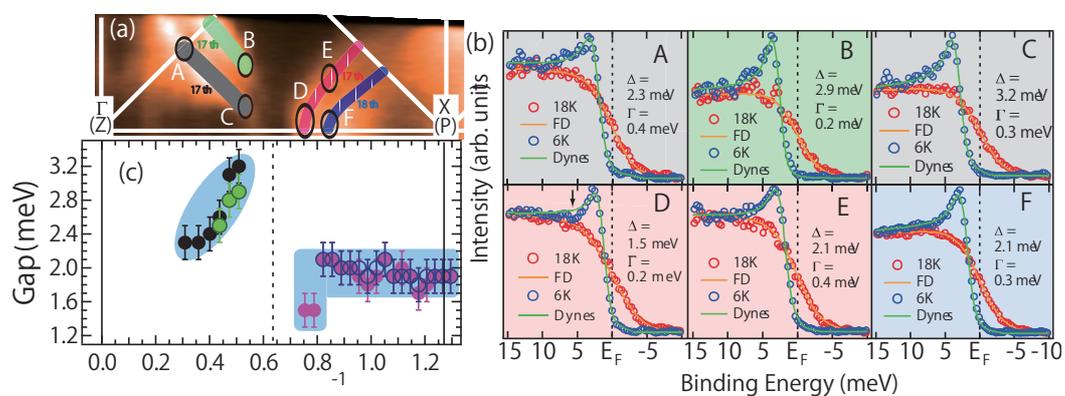


図 3.19 ARPES による測定結果 [64]。(a) のピンク色のフェルミ面上において、波数  $0.8\text{\AA}^{-1}$  で超伝導ギャップの値が点で減衰しているのが見える

た今、これらの物質に対しても、第一原理バンド計算から導出された有効模型に対する解析が待たれる状況となっている。

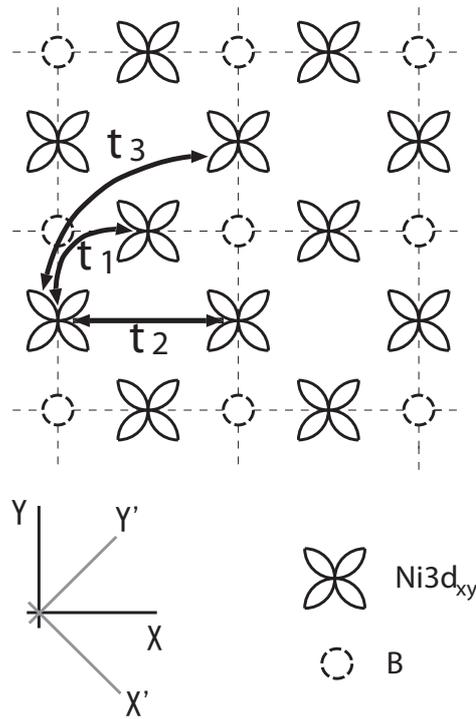


図 3.20 Ni の  $d_{xy}$  模型に注目した 1 軌道模型 [68]

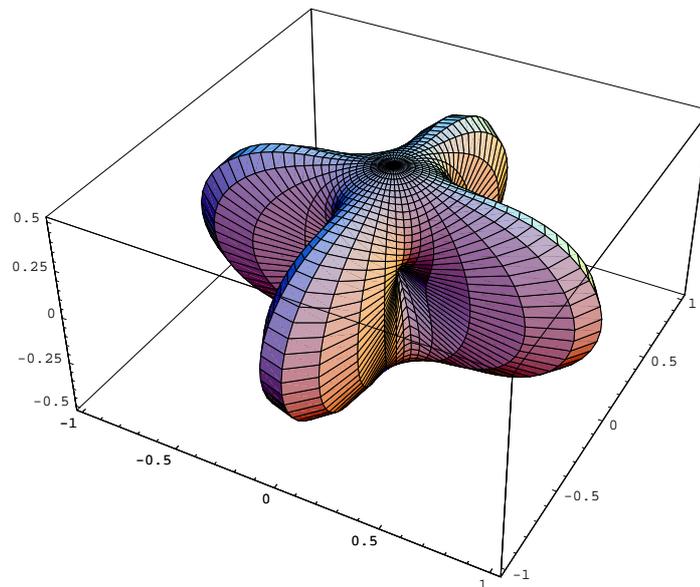


図 3.21  $s+g$  対称性を持つ超伝導ギャップ構造 [69]

## 第 4 章

# リン置換型 122 系鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ における超伝導対称性 の理論研究

この章では 122 系鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  理論研究の結果について述べる。122 系と呼ばれる物質群は、鉄系超伝導体の中でも比較的容易に合成でき、様々な元素置換が可能のために、多くの実験が行われてきた。しかし理論研究については、他の鉄系超伝導体と異なり体心正方構造を持っているために、厳密な 5 軌道模型の構築ができないことから余り盛んな研究が行われてこなかった。

しかし  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  にリンをドーピングした  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  において、 $T_c = 30\text{K}$  と鉄系超伝導体としてはかなり高い転移温度を持つにもかかわらず、超伝導ギャップがノードを持つことが発見されたことで、その状況は一転した。 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  のノードが現れる起源は、従来の鉄系超伝導体に理論では説明できず、これを理解するための理論研究が盛んに行われている。

本研究ではこの物質におけるギャップ構造がどのような構造を持っており、なぜ既存の理論に当てはまらないのかについて研究を行った。研究方法としては第一原理バンド構造から構築した 10 軌道強束縛模型を解析し、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  における超伝導対称性を議論した。その結果、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  においては、多くの鉄系超伝導体ではフェルミ面上に表れず、超伝導に寄与しない鉄の  $d_{3Z^2-R^2}$  軌道がフェルミ面に表れるために、これを起源にした 3 次元的なノードが表れる可能性を示した。また超伝導の主起源ではない軌道成分を多く含むフェルミ面上にギャップノードが入るために、超伝導が阻害されず転移温度が高いことと解釈することができた。

本研究は JPSJ [72] において発表された。また 2012 年における、JPSJ 内でもっとも引用された論文の 1 つに選ばれた。

## 4.1 Introduction

前章で述べたように、鉄系超伝導体においては、鉄面からのニクトゲンの高さ  $h_{\text{PN}}$  が低くなると、超伝導ギャップにノードが入り、転移温度が低くなることが理論的に示唆されている [42]。

実際に 1111 系においては、ヒ素をリンに置換した  $\text{LaFePO}$  は、確かに  $h_{\text{PN}}$  が低く、複数の実験から超伝導ギャップのノードの存在が示されている [36,37]。

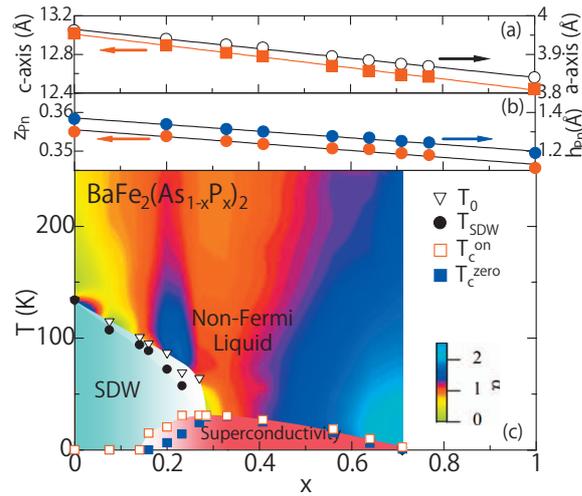


図 4.1  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  のドーピング転移温度相図 [73]

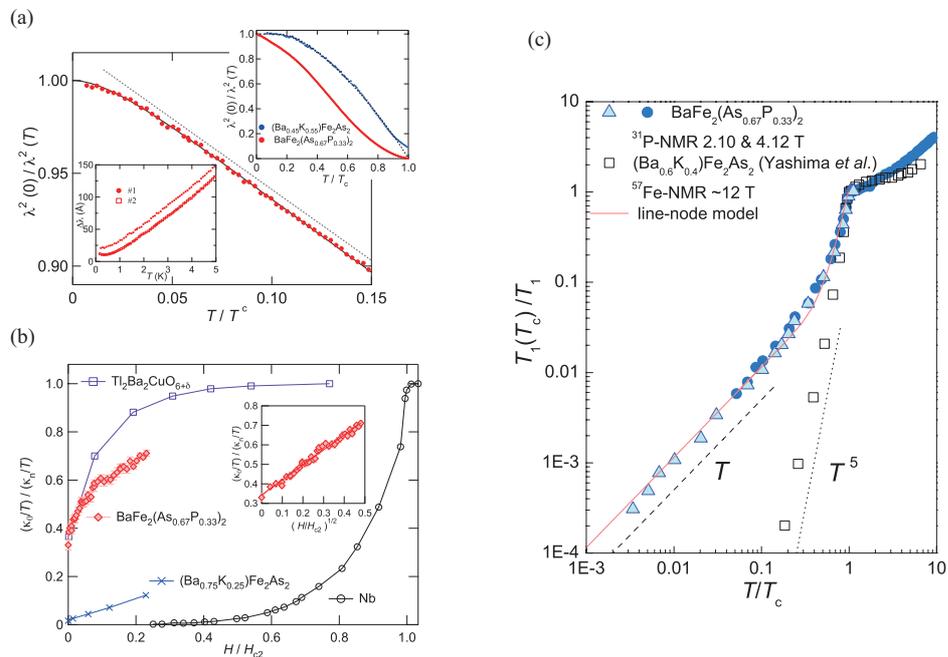


図 4.2  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  における (a) 磁場侵入長  $\lambda$  及び (b) 熱伝導度  $\kappa$  [74], (c) NMR [75] の実験。どの実験結果も、超伝導ギャップ中のノードの存在を示唆している。

ところが 122 系において、超伝導ギャップにノードがあるにもかかわらず、転移温度の高い物質

が発見された。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> を母物質として、ヒ素を部分的にリンで置換した BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> において、図 4.1 の相図で見られるように、リンの置換量  $x$  が、 $x = 0.33$  で転移温度が最大  $T_c = 30\text{K}$  になることが発見され [73] た。また、図 4.2 の NMR や磁場侵入長の実験から、超伝導ギャップにノードが入った超伝導体であることが分かった [74, 75]。

この実験事実は、上述の理論が予測する「超伝導ギャップ中にノードが存在する物質は  $T_c$  が低い」という規則に反する。ゆえに、この物質特有の超伝導ギャップ構造が現れている可能性をも示唆する。実際この物質における、鉄層からのニクトゲンの高さ  $h_{\text{Pn}}$  を見てみると、決して既存の理論において、nodal  $s_{\pm}$  波及び  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導が表れるほど低い値ではない。また、 $s_{\pm}$  波超伝導を有利にする  $(\pi, \pi)$  周りのホールフェルミ面 ( $\gamma$  フェルミ面) の存在も、第一原理計算バンド計算並びに角度分解光電子分光 (ARPES) などの実験から示されている [76]。

以上のような背景から、この物質における超伝導ギャップのノード構造の理論的解釈が求められているが、122 系の物質においては結晶構造が体心正方格子を取るために、他の 1111 系などと異なり、ブリルアンゾーンを unfold することができず、十分な理論研究が行われてこなかった。そこで本研究ではブリルアンゾーンを unfold することなく厳密な 10 軌道模型を構築し、この物質における超伝導ギャップの構造を調べた。

## 4.2 計算手法

本研究では Quantum ESPRESSO パッケージ [77] による擬ポテンシャル法を用いた第一原理バンド計算を行い、この結果から Wannier90 パッケージ [78] を用いて、鉄の 3d 軌道を取り出すことによって 10 軌道強束縛模型を構築した。またこのとき元素置換の効果を取り入れるために、次のような手続きを行った。始めに特定のリン置換量  $x$  における、実験的に決定された結晶構造を用いて BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> のバンド構造を計算し、それから 10 軌道模型を構築する (図 4.3(a))。次に同じ結晶構造を用いて、BaFe<sub>2</sub>P<sub>2</sub> の 10 軌道模型を構築する (図 4.3(b))。そして、これら二つの模型のホッピング積分を  $1-x : x$  の比で混ぜ合わせることで、最終的な 10 軌道模型を得る (図 4.3(c))。第一原理計算における交換相関汎関数には GGA(PBE) を用い、基底に用いた平面波の最高エネルギーは 40Ry、最局在 Wannier 関数を求めるときの  $k$  メッシュの数は  $8 \times 8 \times 8$  点取り計算を行った。本研究の計算における BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> の結晶構造は、京大低温物質科学研究センターの笠原 成氏から提供された、実験によって得られた結晶構造を用いた。表 4.1 に使用した結晶構造の値を掲載する。

このようにして求めた 10 軌道模型に対して、電子間相互作用を考慮して RPA 計算を行った。このときの計算条件としては、温度をエネルギー換算で 0.07eV、 $k$  メッシュを  $16 \times 16 \times 16$ 、松原周波数の数を 128 とし、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において、cRPA を用いて第一原理計算から求められた相互作用の値 [79] を用いた。この値を表 4.2, 4.3 に転載する。RPA においては、相互作用の効果が過大評価されるため、これらの値をそのまま用いると、温度を低温に下げなくても  $\chi_s$  が発散してしまい、物理的に正しくなくなってしまう。そのため、本研究では相互作用の比を一定に保ちつつ、その大きさを小さくするために全ての相互作用を定数  $f = 0.42$  倍して使用している。

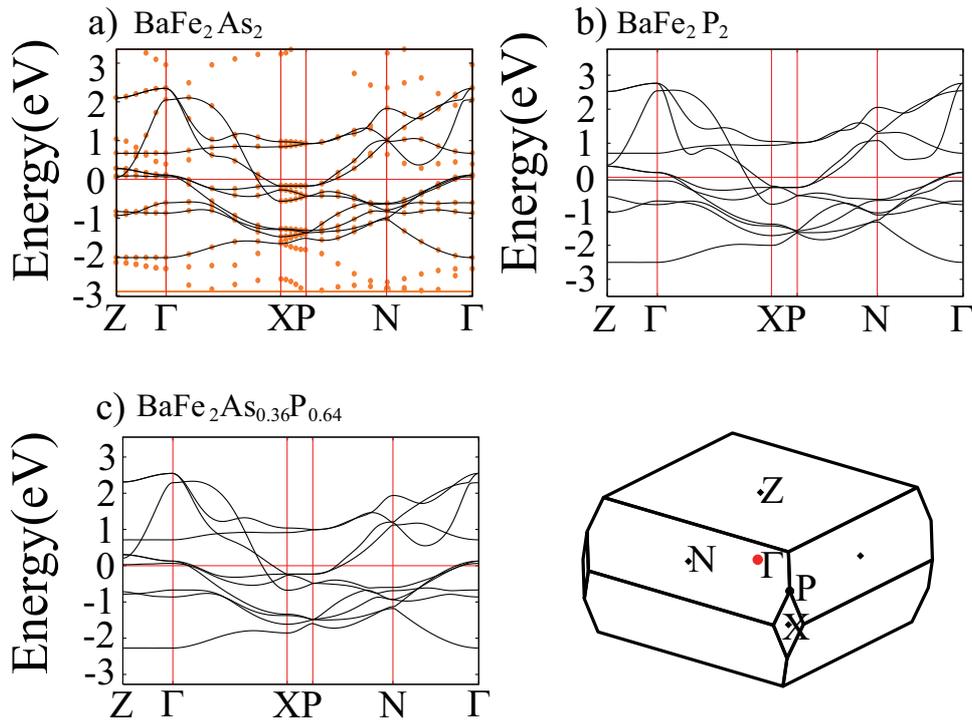


図 4.3  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  における  $x = 0.64$  のときの結晶構造を用いて計算を行った, (a)  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の 10 軌道模型 (実線) と第一原理計算によって得られてバンド構造 (点) (b) (a) と同様の結晶構造を用いて得られた  $\text{BaFe}_2\text{P}_2$  の 10 軌道有効模型。 (c) これらの有効模型のホッピングパラメーターを, ヒ素リンの比に合わせて線形結合することで元素置換の効果を考慮した,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.36}\text{P}_{0.64})_2$  の有効 10 軌道模型。

表 4.1 計算に用いた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の結晶構造

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$z_{\text{Pn}}$	$h_{\text{Pn}}$
0.00	3.9625	13.0168	0.3545	1.3603
0.33	3.9255	12.8150	0.35256	1.3143
0.64	3.8844	12.6271	0.35046	1.2685
0.77	3.8693	12.5691	0.34893	1.2435
1.00	3.8400	12.4420	0.3456	1.1895

表 4.2 使用した相互作用  $U, U'$  の値 [79]

	$3Z^2 - R^2$	$XZ$	$YZ$	$X^2 - Y^2$	$XY$
$3Z^2 - R^2$	2.84	1.97	1.97	1.51	1.78
$XZ$	1.97	2.43	1.62	1.52	1.80
$YZ$	1.97	1.62	2.43	1.52	1.80
$X^2 - Y^2$	1.51	1.52	1.52	1.91	1.91
$XY$	1.78	1.80	1.80	1.91	3.03

表 4.3 使用した相互作用  $J, J'$  の値 [79]

	$3Z^2 - R^2$	$XZ$	$YZ$	$X^2 - Y^2$	$XY$
$3Z^2 - R^2$	0.00	0.33	0.33	0.42	0.57
$XZ$	0.33	0.00	0.37	0.35	0.46
$YZ$	0.33	0.37	0.00	0.35	0.46
$X^2 - Y^2$	0.42	0.35	0.35	0.00	0.23
$XY$	0.57	0.46	0.46	0.23	0.00

### 4.3 バンド構造のリンドープ依存性

$\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  におけるフェルミ面のリン置換量依存性は、図 4.4 下段のようになっている。母物質である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  においては、電子フェルミ面 (電子面) が 2 枚、ホールフェルミ面 (ホール面) が 3 枚存在している。ヒ素をリンに置換すると、ニクトゲン高さ  $h_{\text{Pn}}$  が低くなるのに対応して、緑色の線で書かれた  $d_{X^2-Y^2}$  由来のホール面 ( $\gamma$  面) が、ドープとともに縮小していき、 $x = 1.0$  においては完全に消滅し、ホール面が 2 枚になっていることが見て取れる。一方 Z 点周りを見てみると、紫の線で書かれたホール面 ( $\alpha_1$  面) が、リンのドープ量が増えるにつれて大きくなっていくことが見て取れる。この原因としては、図 4.4 中段に示す軌道成分の分布を見ると分かるように、このホール面の  $d_{3Z^2-R^2}$  ( $d_{Z^2}$ ) 軌道を起源とする部分が、リンのドープ量の増加につれて強い 3 次元性を持つことに対応している。一方電子面に注目すると、ホール面の形状が大きく変化しているにもかかわらず、ほとんど変化していないことが分かる。これはリン置換が等価数置換であり、かつ  $\gamma$  フェルミ面の減少と Z 点周りのフェルミ面の増大が打ち消し合うことに起因している。

#### 4.3.1 スピン感受率

実際の  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  においては  $x = 0.33$  において  $T_c$  が最大となっている。このリン置換量の際の ARPES によるフェルミ面の観測が行われており、実験で観測される Z 点周りの 3 次元性の強いフェルミ面の大きさが、第一原理計算の結果と比べて大きいことが知られている。そこで今研究では実験で見られている 3 次元的なフェルミ面と、同程度の大きさである  $x = 0.64$  において計算を行った。

このときのスピン感受率の計算結果を図 4.5 (a) に示す。この図では他の鉄系超伝導体との比較を容易にするために、unfold された 5 軌道模型の軸を用いた。  $q_x - q_y$  面内におけるスピン感受率のピークを見てみると、波数  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  にピークを持つことが分かった。この原因としては、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道を主成分に持つホール面 ( $\gamma$  面) がはっきりと表れているため、他の多くの鉄系超伝導体と同じように、図 4.5 (b) のような、電子面-ホール面間をつなぐ散乱の影響が強く効いているからと考えられる。

また、リンドープ量  $x$  を変えていくと、スピン感受率の値は単調に小さくなる傾向が見られた。

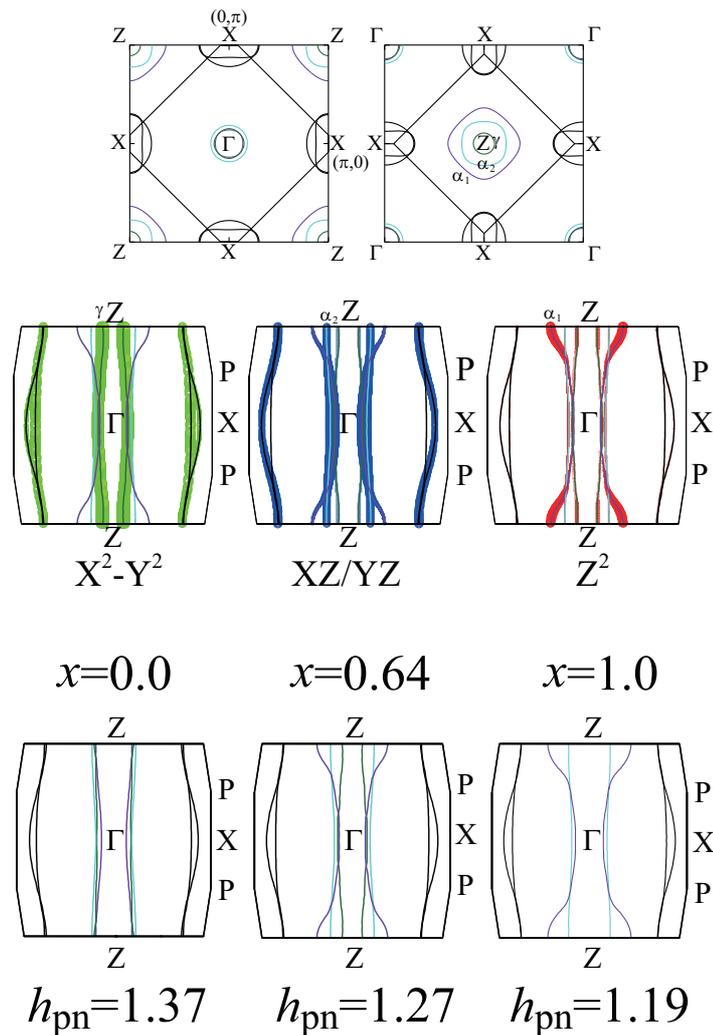


図 4.4 (上段) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.36}\text{P}_{0.64})_2$  の  $Z$  点及び  $\Gamma$  点周りのフェルミ面水平断面図。(中段) 同じく  $x = 0.64$  における、フェルミ面の垂直断面図及び軌道成分の分布。3次元性が強いホールフェルミ面 ( $\alpha_1$  面) において、 $Z$  点周りで  $d_{Z^2}$  軌道が強く混成していることが見て取れる。(下段) ドープ量  $x$  を変化させたときの垂直方向から見たフェルミ面の変化。リン比が増えるほど  $Z$  点近傍の  $\alpha_1$  面の  $d_{Z^2}$  成分部分が大きくなっていき、 $d_{X^2-Y^2}$  を主成分とするホールフェルミ面 ( $\gamma$  面) が消えていくのが見て取れる。

これはリンドープによってニクトゲン高さ  $h_{\text{Pn}}$  が低くなるために、スピン感受率の増大に大きな寄与を持つ  $\gamma$  フェルミ面が小さくなり、その寄与が減ったことが原因であると考えられる。

### 4.3.2 超伝導ギャップ構造

次に、このときの超伝導ギャップ構造を調べるために、線形化された Eliashberg 方程式を解いて、固有値とギャップ関数を求めた。その結果、ニクトゲン高さ  $h_{\text{Pn}}$  が高いことに対応して、1111系における理論の場合と同様に、 $d_{x^2-y^2}$  波よりも  $s_{\pm}$  波超伝導の方が固有値が大きくなることが示された。

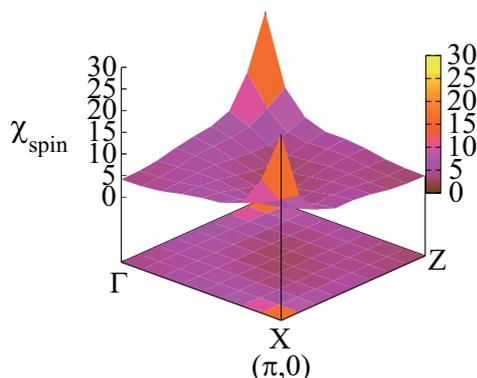


図 4.5 (a)  $x = 0.64$  における, unfold した 5 軌道模型の軸で表したときの,  $q_z = \pi$  面におけるスピン感受率の波数依存性。1111 系など他の鉄系超伝導体同様に  $\mathbf{q} = (\pi, 0), (0, \pi)$  に大きなピークを持つことが分かる。

一方 1111 系に対する計算と異なる点として,  $s_{\pm}$  波超伝導ギャップにおいて, 電子面にノードが入るのではなく, 3次元性の強いホール面 ( $\alpha_1$  面) の, Z 点周りの3次元性が強い部分で符号が反転することが分かった。この部分は  $d_{Z^2}$  軌道成分が多いことが知られており, このような符号反転の要因は, 以下のように理解される。主に超伝導に寄与する  $d_{X^2-Y^2}$  と  $d_{XZ/YZ}$  軌道成分は, 電子面, ホール面の双方において大きな寄与を持つので, 両フェルミ面間でギャップの符号が反転するように振る舞えばよい。他方  $d_{Z^2}$  軌道成分は  $\alpha_1$  フェルミ面の Z 点周りにのみ存在するため,  $d_{Z^2}$  軌道内での符号反転を行おうとすると, 図 4.6 下段に示すような符号反転をせざるを得ない。このような超伝導ギャップの符号反転は, 水平方向のノードを伴う。この研究以前にも  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の 5 軌道模型を用いた計算が行われ,  $J = 0$  において Z 点周りで符号が反転する可能性が示されているが, その模型では本研究で重要な要素と考えている  $d_{Z^2}$  軌道が Z 点周りに存在しない [80]。

もし実際にこの水平ノードが存在するならば, このノードの起源は主に超伝導に効いている  $d_{X^2-Y^2}, d_{XZ/YZ}$  軌道ではなく,  $d_{Z^2}$  軌道成分であるので, 超伝導をあまり阻害しないために, 高い転移温度になっていると解釈できる。

このような3次元性の強い  $d_{Z^2}$  軌道由来のフェルミ面の存在は, 他の 122 系物質  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$  や  $\text{SrFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$  においても見られており, これらの物質においても水平ノードが表れる可能性が考えられる。

## 4.4 結論

本研究では, 122 系鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$  における超伝導ギャップ構造について, 第一原理計算バンド計算から最局在 Wannier 関数を用いて構築した, 有効 10 軌道模型を用いて議論を行った。その結果, この物質においては  $d_{Z^2}$  軌道由来の, 3次元性の強いフェルミ面が存在するために, このフェルミ面の主成分である  $d_{Z^2}$  軌道内散乱を起源とする3次元的な水平ノードが存在する可能性を示した。

また, 超伝導に対して主要な寄与を及ぼす軌道ではない  $d_{Z^2}$  軌道がノードの起源であるために,

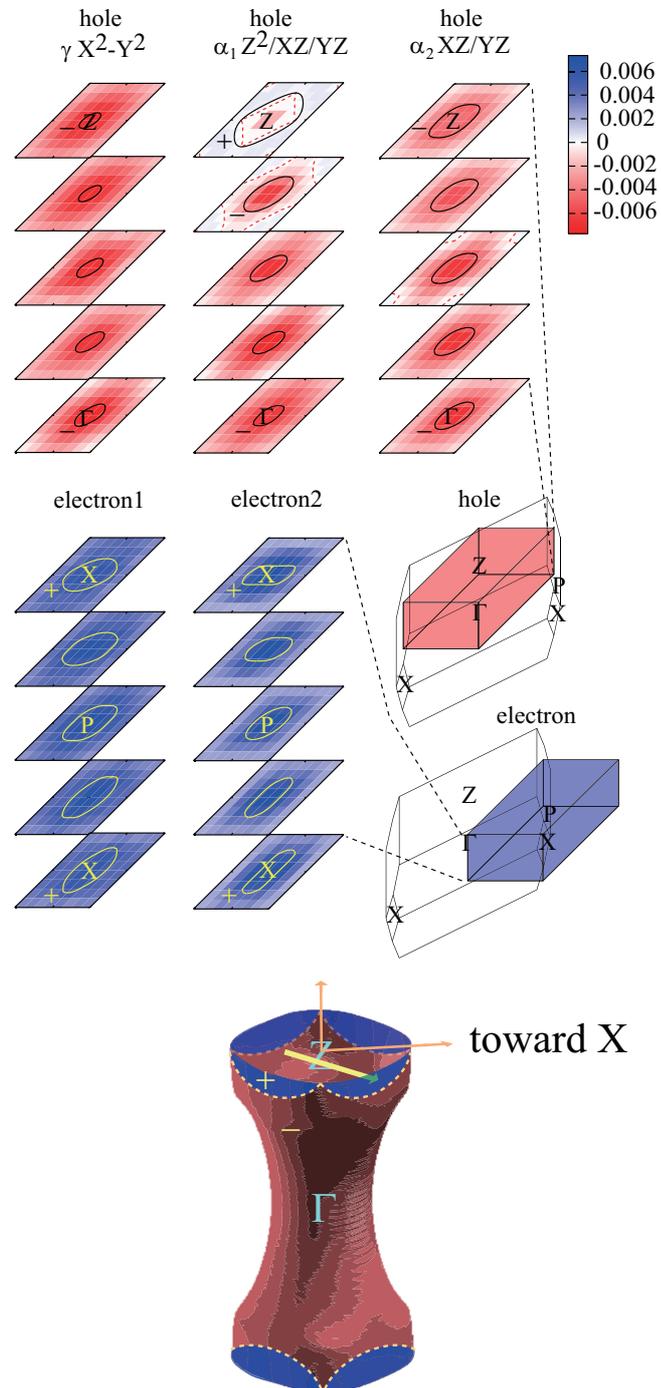


図 4.6  $x = 0.64$  における  $s_{\pm}$  波超伝導ギャップ。  $\alpha_1$  フェルミ面の Z 点周りに注目すると、その部分だけで符号反転を起こしていることが見て取れる。下段はこの系における、3 次元的な水平ノードの概念図

超伝導ギャップにノードがあるにもかかわらず、鉄系超伝導体の中でも高い転移温度を持つ原因になっているという実験に対する解釈を与えた。

## 4.5 その後の状況

本研究の後に、幾つかのグループによって  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  に対する角度分解光電子分光 (ARPES) が行われ、超伝導ギャップの観測が行われた。その結果、この物質における超伝導ギャップのノードの位置に関する議論は、更に激しくなった。この物質における ARPES は下志万らと Feng らによって行われており、下志万らによるレーザー ARPES の結果によると、 $k_z = \pi$  近傍ではホール面上のギャップはどれもはっきりと開いており、電子面にループノードが入っている可能性が示された [76]。一方 Feng らによる ARPES の結果では、本研究同様に 3 次元性が強いホール面において、3 次元方向に超伝導ギャップを見ていくとギャップが閉じている部分が見えており、水平ノードの可能性が示唆されている [81]。このような矛盾の原因は良く分かっておらず、今後の進展が期待される。

この様に本研究で示した水平ノードが実際に起こっているのかについては未だ議論があるが、フェルミ面上の軌道成分の分布が、偶発的な超伝導ノードの起源になっている可能性を示したことが、本研究の重要なところであり、今後の多軌道系の超伝導体における重要な視点を指摘している。



## 第 5 章

# 鉄系超伝導体における電子ホール非対称性と $\text{KFe}_2\text{As}_2$ における超伝導ギャップ構造

この章では鉄系超伝導体において、スピンゆらぎが発達する波数の電子濃度依存性と、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における超伝導対称性について述べる。

中性子散乱の実験結果によると、電子ドーブ物質  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  において、スピン感受率のピークが格子に対して整合な波数である  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  から  $(\pi, \pi)$  方向にずれることが観測されている。一方過剰ホールドーブ物質である  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、電子ドーブの場合と異なり  $(0, 0)$  方向へとピークがずれることが観測されている。

また  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は超伝導転移温度が低く、超伝導ギャップにノードが観測されていることから、 $d_{x^2-y^2}$  波超伝導である可能性が議論されている。一方磁束格子の実験から、 $d$  波超伝導体ならば必ず強く表れるはずの 4 回対称性が弱いことが分かっており、この物質においても今までの理論で指摘された以外のギャップ構造の可能性が指摘されている。

本研究ではこのスピン感受率の電子-ホール非対称性の起源と、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における超伝導ギャップ構造について研究を行った。その結果、この電子-ホール非対称性は、電子ドーブ時のホールフェルミ面 (ホール面) の縮小の仕方と、ホールドーブ時の電子フェルミ面 (電子面) の縮小の仕方の違いが起源になっていることが示された。また  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、 $d_{x^2-y^2}$  波と nodal  $s_{\pm}$  波の二つの超伝導対称性が強く競合していることが示された。更に前章の  $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$  同様に 3 次元的な水平ノードを持つ  $s_{\pm}$  波の可能性を示した。

本研究は PRB [82] において発表され、Editors' Suggestions に選ばれた。また、中性子散乱の実験論文の理論部分として PRL においても掲載された [83]。

## 5.1 Introduction

前章で述べた  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  の母物質である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  は、電子ドーピング、ホールドーピング及び、等価数ドーピングという3種類のドーピングが行えることが知られ、どのドーピングを行っても超伝導が観測されている。特にバリウムをカリウムに置換することでホールドーピングを行った、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  において、 $T_c = 38\text{K}$  と鉄系超伝導体の中でも比較的高い転移温度が見られている [84]。

このように多彩なドーピングの種類を持つために、この物質においては様々な物理量のドーピング依存性が調べられている。その中の一つ、中性子散乱の実験において、図 5.1 に示すような、電子-ホールの対称性が崩れるという面白い結果が得られている。鉄をコバルトに置換することで電子ドーピングを行った、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  において、母物質のときに格子と整合な波数  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  に表れるスピン感受率のピークが、電子ドーピングによって  $(\pi, \pi)$  方向へとずれることが見いだされた。一方バリウムをカリウムで 100% 置換をした、過剰ホールドーピング物質  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては、今度は  $(0, 0)$  方向へとずれるような非整合なピークが見いだされた。

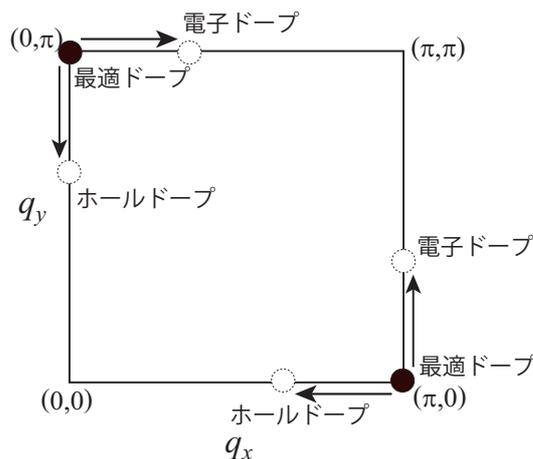


図 5.1 ドーピングによるスピン感受率のピーク位置の変化を、概念的に表した図

また  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  は転移温度は  $T_c = 3.5\text{K}$  と高いわけではないが、図 5.2 に示した比熱の実験から、フェルミ面の異なる箇所にもノードを持つ、いわゆるマルチノードの超伝導体である可能性が指摘されている [38]。さらに、角度分解光電子分光法における測定から、通常の鉄系超伝導体に存在する電子フェルミ面 (電子面) が消失し、ホールフェルミ面 (ホール面) に変化していることが分かっている [85]。電子面が消失しているために、他の鉄系超伝導体のような  $s_{\pm}$  波超伝導体ではなく、ホール面内のクーパー対散乱を利用した  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導の可能性が理論計算などで示されている [86, 87]。一方磁束格子実験によると、 $d_{x^2-y^2}$  波超伝導ならば、強く表れるはずの 4 回対称が図 5.2 左図のように余り見られないことから、前節で述べた水平ノードのような、他の対称性の可能性も示唆されている [88]。

本研究ではこのスピンゆらぎの電子-ホール非対称性の起源を調べるために、122 系における近似的な 5 軌道模型を構築して、スピン感受率の電子濃度依存性を調べた。また  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における

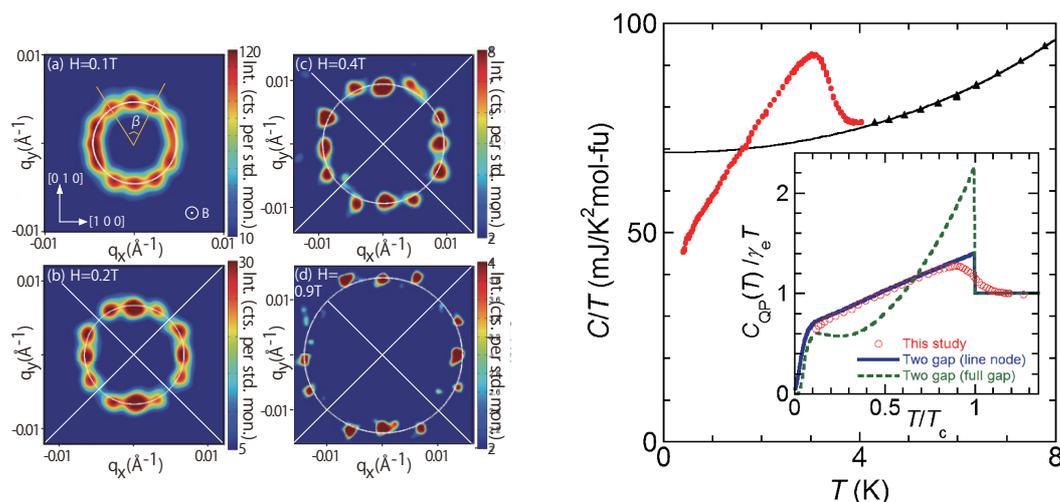


図 5.2  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における (左図) 磁束格子の実験による対称性の測定 [88] と (右図) 比熱測定の結果 [38]

超伝導ギャップ関数の構造を, 5 軌道模型及び 10 軌道模型を用いて調べた。

## 5.2 計算手法

本研究では前章と同様, に Quantum ESPRESSO パッケージ [77] による擬ポテンシャル法を用いた第一原理バンド計算を行い, この結果から Wannier90 パッケージ [78] を用いて, 鉄の  $3d$  軌道を取り出すことによって 10 軌道強束縛模型を構築した。また元素置換の効果を考慮するために, 実験的に決定された一つの結晶構造を用いて,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  と  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のバンド計算を行い 10 軌道模型を求め, これをドーパ量の比に合わせて線形結合することで有効模型を構築した。

更に本研究では, より高精度の計算条件で計算を行うために, 近似的ではあるが, 上記のようにして求めた 10 軌道模型から 5 軌道模型を構築して計算を行った。図 5.3(a) の左の図のように, 122 系の単位格子内には, 2 種類の鉄が存在しているが, これらを近似的に区別しないものとする。図 5.3(a) 右図のような, 単位胞内に鉄が 1 サイト存在するような単純正方格子模型へと変換することができる。このような変換を 122 系における *unfold* と呼び, この模型と元の 10 軌道模型におけるブリルアンゾーンの対応は, 図 5.3 (b) のようになっている。これを見ると 5 軌道模型における M 点と, 10 軌道模型における隣のブリルアンゾーンの Z 点に対応している。この M 点と Z 点の対応からも分かるように, 5 軌道模型のブリルアンゾーンを  $(\pi, \pi, \pi)$  ずらして得られるバンドと, 元のバンドを重ねることで, 10 軌道模型との対応を調べることができる。この操作を「5 軌道模型のブリルアンゾーンを 10 軌道模型のそれに *refold* する」という。

またこのようにして求めた模型に対して RPA 計算を行うことで, スピンゆらぎの発達と超伝導ギャップ構造を議論した。第一原理計算における交換相関汎関数には GGA(PBE) を用い, 基底に用いた平面波の最高エネルギーは  $40\text{Ry}$ , 最局在 Wannier 関数を求めるときの  $k$  メッシュの数は  $8 \times 8 \times 8$  点取り計算を行った。 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  及び  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の結晶構造は, それぞれ論文 [84, 89, 90] の値を用いた。これらの値については表 5.1 に値を掲載する。

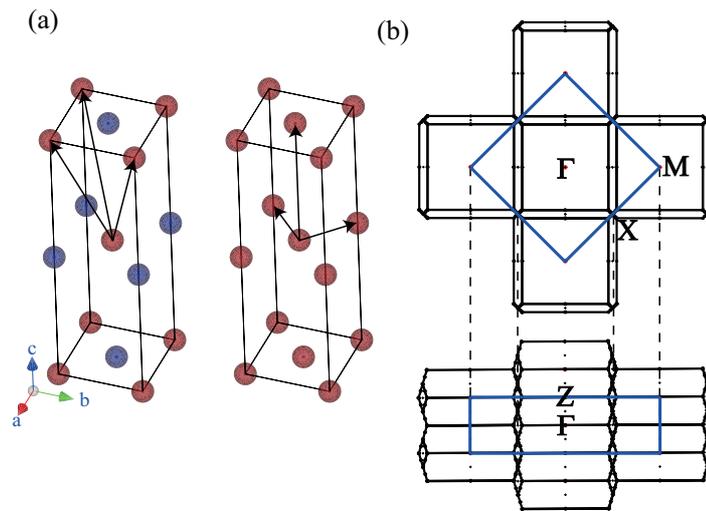


図 5.3 (a) 122 系の有効 5 軌道模型構築の概念図。色の異なる原子は単位胞内の 2 つの鉄原子を表しており、これらの区別をなくすことで、左のような単純正方格子へと焼き直している。(b) 5 軌道模型と 10 軌道模型の波数空間における対応の関係図。黒線が 10 軌道模型、青線が 5 軌道模型におけるブリルアンゾーンとなっている。

表 5.1 計算に用いた  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  の結晶構造 [84, 89, 90]

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$z_{\text{Pn}}$	$h_{\text{Pn}}$
0.0	3.9625	13.0168	0.3545	1.3603
0.4	3.9090	13.2122	0.3538	1.3714
1.0	3.842	13.861	0.3525	1.4208

### 5.3 5 軌道模型と 10 軌道模型の比較

本研究で構築した 5 軌道模型は、本来非等価な二つの鉄サイトを同一と見なすという意味で、近似的な模型であり、どの程度元々の 10 軌道模型との整合が取れているのかを理解することは重要である。5 軌道模型と 10 軌道模型のフェルミ面とバンド構造の比較を図 5.4 に示す。これを見ると分かるように、10 軌道模型で  $\Gamma$  点に存在する  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のホール面 ( $\gamma$  面) が 5 軌道模型では  $M$  点周りに表れている。次に図 5.5 上段に、5 軌道模型を refold したバンドと 10 軌道模型のバンド構造を重ねた図を載せる。これを見ると 5 軌道模型と 10 軌道模型の差はあまり大きくなく、主な違いとしては次の 2 つがあげられる。一つ目の違いは、図 5.4 のような、5 軌道模型と 10 軌道模型のバンド比較の図を見ると分かるように、本来 10 軌道模型において縮退していない P 点から N 点の間のバンドが、5 軌道模型では縮退している。本来厳密にブリルアンゾーンを unfold することが可能であるならば、unfold する際に折り返される線上で、10 個のバンドが 2 つずつ縮退して 5 バンドに見えなければならない。しかし、もともとの 10 軌道模型で縮退が解けていると言うことは、5 バンドへの unfold が近似的であるということを示している。しかし

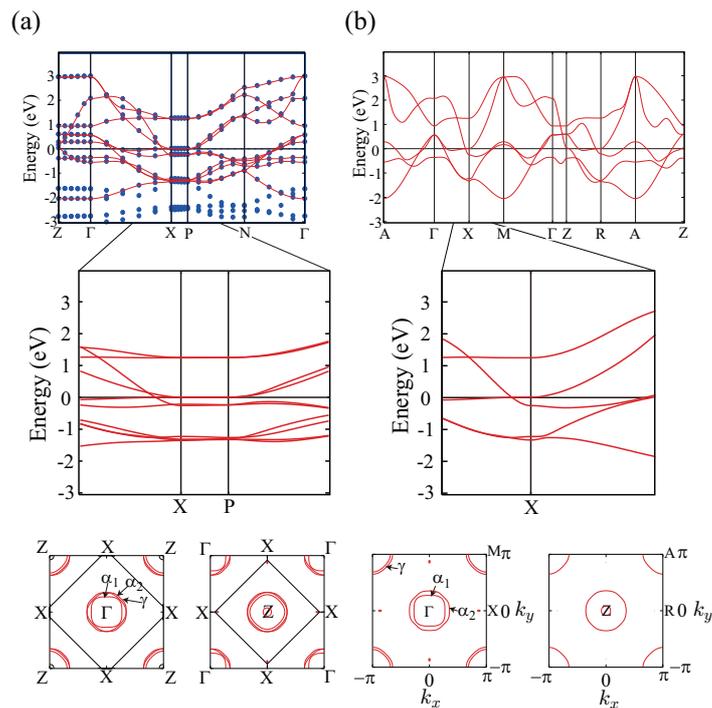


図 5.4 KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> における (a)10 軌道模型と (b)5 軌道模型のバンド構造とフェルミ面。10 軌道模型の方には、第一原理バンド計算における値を一緒に載せている

これによるフェルミ面の差異などは見られず、超伝導や磁性を議論するには問題ないと考えられる。もう一つの違いは、 $d_{3Z^2-R^2}$  ( $d_{Z^2}$  軌道) と  $d_{XZ/YZ}$  軌道から構成されるホール面 (通常  $\alpha_1$  面と呼ばれる) が、10 軌道模型においては 1 つのフェルミ面になっているのに対して、5 軌道模型においては図 5.5 (b) のように軌道ごとに分裂し、別々のフェルミ面を構築することである。一見これは大きな違いに見えるのだが、5 軌道模型を refold したフェルミ面と 10 軌道模型のフェルミ面で、軌道成分を比較すると、図 5.5(c) のように、軌道成分の分布自体は余り差異がないことが見て取れる。

実際に 10 軌道模型と 5 軌道模型の双方において、RPA を用いて同条件にてスピンの感受率の計算を行った結果を、図 5.6 に示す。計算条件としては、 $k$  メッシュを  $16 \times 16 \times 16$ 、松原周波数を 128、温度を  $T = 0.07\text{eV}$  とした。また相互作用については前章 4.2 に載せた軌道依存の相互作用 [79] 全てに定数  $f = 0.53$  を掛けた値を用いた。この図から分かるように、2 つの模型でスピンの感受率が最大となる波数 ( $q_x, q_y$ ) は一致しており、その大きさは近い。またどちらの模型においても  $q_z$  依存性は少なく、2 次元性が強いことが分かる。

超伝導においても同様で、5 軌道模型と 10 軌道模型のギャップを、同じ計算条件で比較すると図 5.7 のようになる。ホール面と電子面で符号反転が起こり、更に Z 点周りでギャップが小さくなるという傾向がよく似ていることが見て取れる。

以上の結果から 5 軌道模型は十分に 10 軌道模型の性質を再現できることが分かったので、以下ではこの 5 軌道模型を用いた解析を行った。

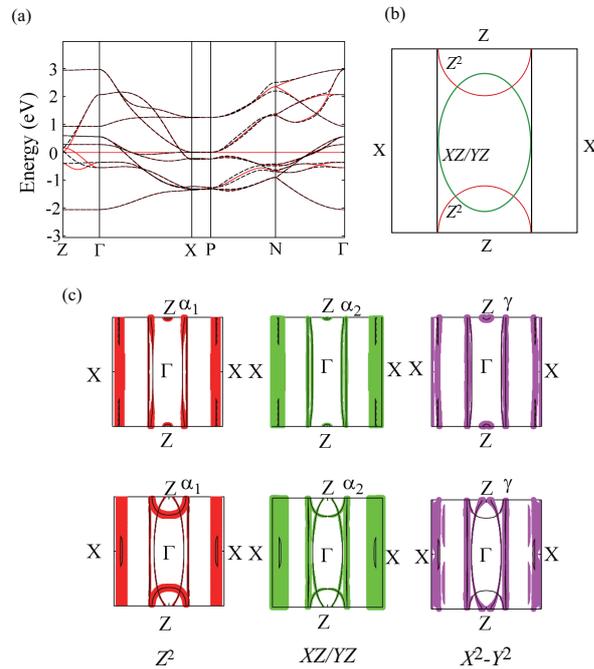


図 5.5 (a) refold した 5 軌道模型 (実線) と 10 軌道模型 (破線) の比較。(b) 10 軌道模型と 5 軌道模型における、フェルミ面の特徴的な違い。10 軌道模型においては、 $d_{XZ/YZ}$  と  $d_{3Z^2-R^2}$  軌道が混成して一つのフェルミ面 ( $\alpha_1$  面) を構成しているのに対して、5 軌道模型においては、 $d_{Z^2}$  と  $d_{XZ/YZ}$  軌道それぞれが別々のフェルミ面を作っている。(c) 垂直方向から見た (上段)10 軌道模型と (下段)refold した 5 軌道模型における、フェルミ面上の軌道分布。これらを比較すると、refold した 5 軌道模型と、10 軌道模型の軌道分布の差異は少ないことが分かる。

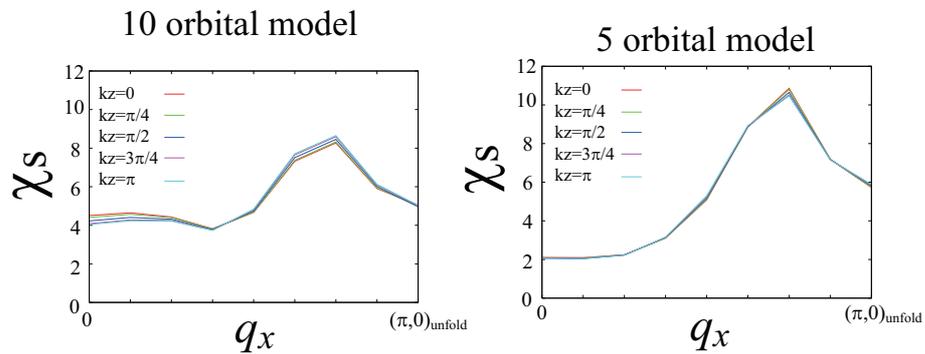


図 5.6  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における有効 5 軌道模型と 10 軌道模型における  $(0,0)$  から unfold 時の座標における、 $(\pi,0)$  方向まで描写したときのスピンス感受率の変化

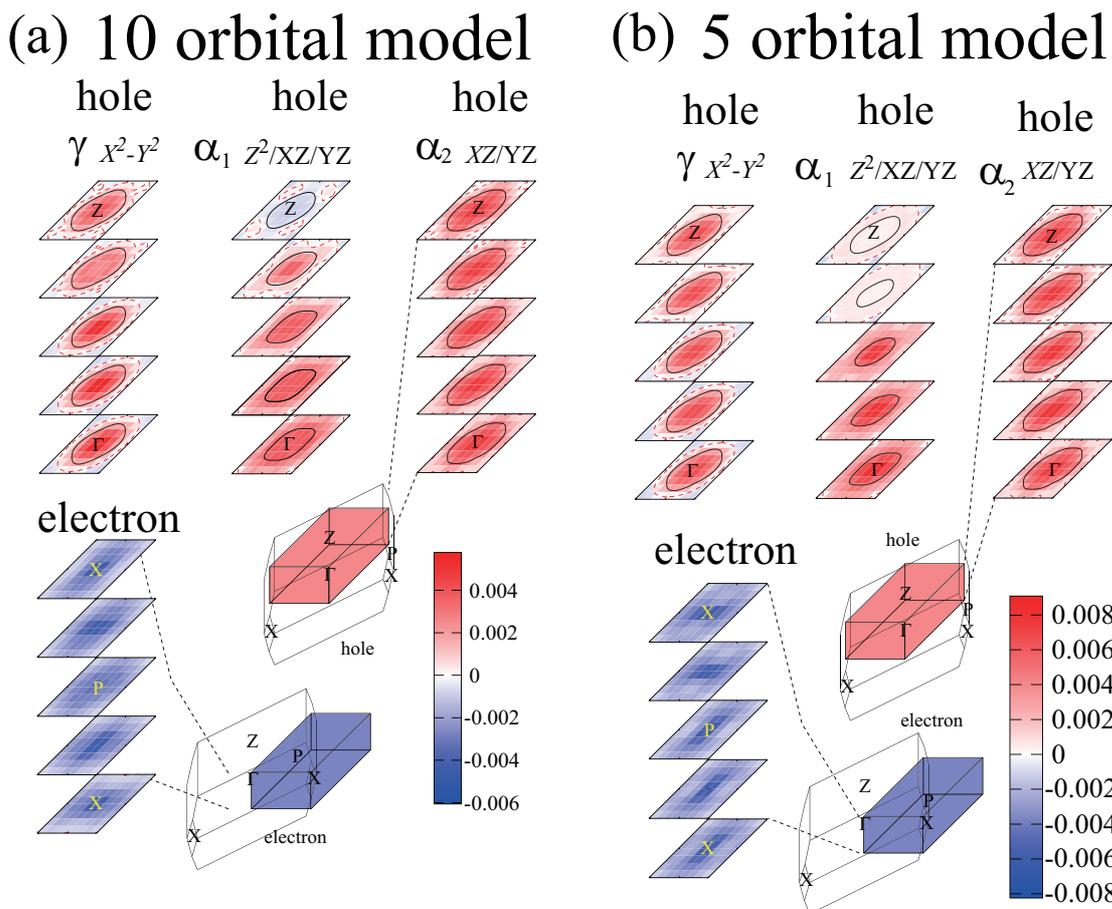


図 5.7  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における, (a) 10 軌道模型と (b) 5 軌道模型で求めた  $s_{\pm}$  波超伝導における, 超伝導ギャップの 3 次元方向への依存性

## 5.4 スピン感受率のドーピング依存性

前節で扱った 5 軌道模型を,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  に対して構築し, それぞれの物質に対応する電子数に対してスピン感受率を計算した結果が, 図 5.8(a)~(c) となった。本研究ではスピン感受率のピーク位置を詳しく見るために  $k$  メッシュ  $64 \times 64 \times 16$ , 松原周波数 512, 温度  $T = 0.04\text{eV}$  とした。また相互作用にかける定数を  $f = 0.40$  とした。

結果を見ると, 転移温度が最大となる  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  では,  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  に整合なスピンゆらぎのピークが見られる。一方過剰ホールドーピング物質  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  では  $(0, 0)$  方向, 電子ドーピングである  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  では  $(\pi, \pi)$  方向にずれた非整合なピークが得られ, 実験結果と良く対応する結果を得た。また各模型において, 電子量を連続的に変化させたときの, スピン感受率のピーク位置の変化も調べた。その結果,  $n = 5.8 \sim 6.0$  では整合な位置に表れていたスピン感受率のピークが, 電子量を減らすと  $(0, 0)$  の方向に, 電子量を増やすと  $(\pi, \pi)$  の方向に, 連続的に変化していくことが分かった。図 5.4 に載せたフェルミ面を見ると,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においては電子面が消失して

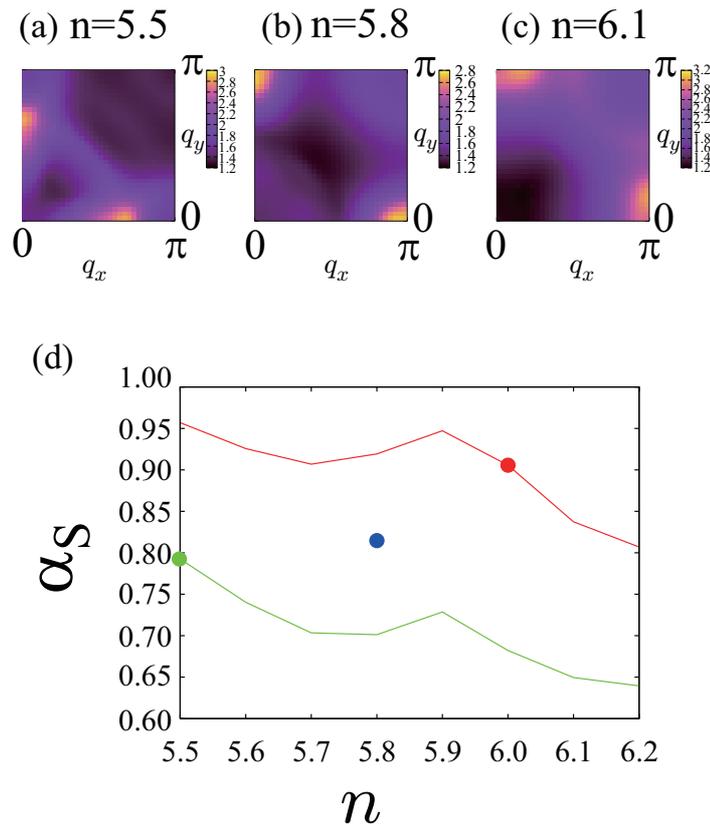


図 5.8 (a)  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ , (b)  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  及び (c)  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  の  $q_z = 0$  におけるスピン感受率の波数依存性。コバルトドーパのみ母物質である  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の結晶構造を用いた。(d) ストナー因子の電子量依存性。赤線が  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , 緑線が  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  のそれぞれの模型において、連続的に電子量を変化させた場合の結果を表し、各色点が実際の物質に相当する電子量における結果となっている

り、このピークはホール面内の相互作用による可能性も考えられる。しかし、図 5.4 に載せたバンド図を見ると、電子面が消えても X 点周りではフェルミ準位近傍に、大きな状態密度が存在するため、他の鉄系超伝導体と同様に、 $\Gamma$  点周りと X 点周りの相互作用による可能性も考えられる。この 2 つの可能性は、同程度の波数にスピンゆらぎを与えるため、区別するのが難しいが、連続的な変化から  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  におけるピークの起源としては、X 点周りの状態が重要であることが結論できる。また計算によって得られたスピン感受率のピーク波数  $((1 - 2\delta)\pi, 0)$ ,  $\delta = 0.17$  は中性子散乱で観測されるピーク波数と定量的に一致することが分かった [83]。

次にストナー因子の電子量依存性を図 5.8 (d) に示す。ストナー因子  $\alpha_s$  は以下の式で定義され、スピンゆらぎ強度の指標となる。

$$\chi_s = \frac{\chi_0}{1 - \alpha_s} \quad (5.1)$$

緑線及び赤線は、それぞれ  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  において、電子量  $n$  を変化させたときのストナー因子の変化を表している。それぞれの物質に実際の電子量における  $\alpha_s$  の値を点で強調した。一つの物質に対する模型内で  $n$  を変化させたとき、ストナー因子は  $n = 5.9$  及び  $n = 5.5$  にお

いて大きな値を持つことがわかった。また同じ電子量ならば、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の方が  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  よりスピンゆらぎが強いことが分かった。実際にはホールドープをするには  $\text{Ba} \rightarrow \text{K}$  の置換を行わなければならないので、スピンゆらぎはホールドープによって徐々に弱まりながら、終点の  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  において再び強くなるような、振る舞いをすると考えられる。

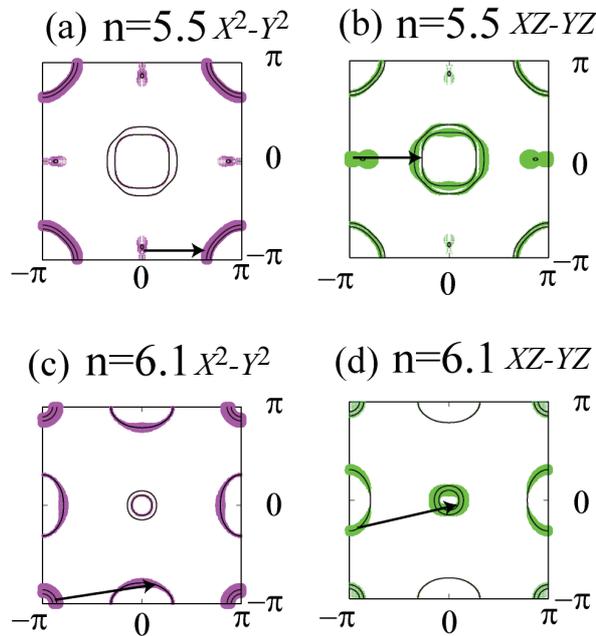


図 5.9 電子ドープ時とホールドープ時における軌道成分とネスティングの変化の違い

それでは、このような電子-ホール非対称なスピンゆらぎの変化は何が原因であろうか。その理由としては、図 5.9 で与えられるような、フェルミ面のホールドープ及び電子ドープにおける変化の傾向の違いと、フェルミ面上における軌道成分の分布が影響していると考えられる。スピンゆらぎは軌道内相互作用  $U$  を主起源として生じるため、スピン感受率は同じ軌道成分を持つフェルミ面間を結ぶネスティングベクトルにおいて、大きくなる傾向がある。図 5.9 は  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  ( $n = 5.5$ ) と  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  ( $n = 6.1$ ) における、フェルミ面上の  $d_{X^2-Y^2}$  軌道と  $d_{XZ-YZ}$  軌道 (鉄-鉄の方向を  $x, y$  とすると  $d_{yz}$  軌道) の分布を表している。ホール面を電子面上に移動させたとき、同じ軌道成分を持つ部分がかつとも良く重なるようなベクトルを、図 5.9 中に表している。これから分かるように、ホールドープ時は、このベクトルは  $(\pi, 0)$  から  $(0, 0)$  の方向へとずれていき、電子ドープ時は、 $(\pi, 0)$  から  $(\pi, \pi)$  方向へとずれていく事が分かる。

## 5.5 $\text{KFe}_2\text{As}_2$ の超伝導ギャップ構造

次に  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  の超伝導ギャップ構造を調べた。 $s_{\pm}$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波それぞれのギャップ対称性に対して、Eliashberg 方程式の固有値を計算したところ、 $s_{\pm}$  波のときは  $\lambda = 1.01$ 、 $d_{x^2-y^2}$  波のときは  $\lambda = 0.98$  となり、二つの超伝導対称性が拮抗している系であることが分かった。また、このように  $s_{\pm}$  波と  $d_{x^2-y^2}$  波が競合しているために、転移温度が非常に低いと考えられる。この計算か

らでは一概にどちらの超伝導が発現しているか断言はできないが、磁束格子の実験において明確な4回対称性が観測されないことから、 $s_{\pm}$  波の可能性が高いと考えられる。このときの超伝導ギャップは図 5.10 のようになり、 $s_{\pm}$  波においても  $d_{x^2-y^2}$  波においても超伝導ギャップにノードが入ることが見て取れる。特に  $s_{\pm}$  波においては、前章で扱った  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  と同様に、 $d_{XZ/YZ}$  軌道由来の  $\alpha_1$  フェルミ面に  $d_{Z^2}$  軌道が混成するために、図 5.10 (c) のような、 $d_{Z^2}$  軌道内の散乱を起源とした水平ノードが表れることが分かった。また  $d_{X^2-Y^2}$  軌道で構成されている  $\gamma$  フェルミ面上の超伝導ギャップが著しく小さくなっており、これがノードのように観測される可能性も考えられる。

## 5.6 まとめ

本章では、122 系物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  を母物質とする、電子及びホールドープ型超伝導体の 5 軌道有効モデルを構築し、スピン感受率の電子-ホール非対称性の起源を調べた。その結果、鉄系で見られるスピン感受率の電子-ホール非対称性の起源は、ドープ方向によってフェルミ面の変化の仕方が異なることが原因であることが分かった。また超伝導ギャップの対称性に関して議論がある、

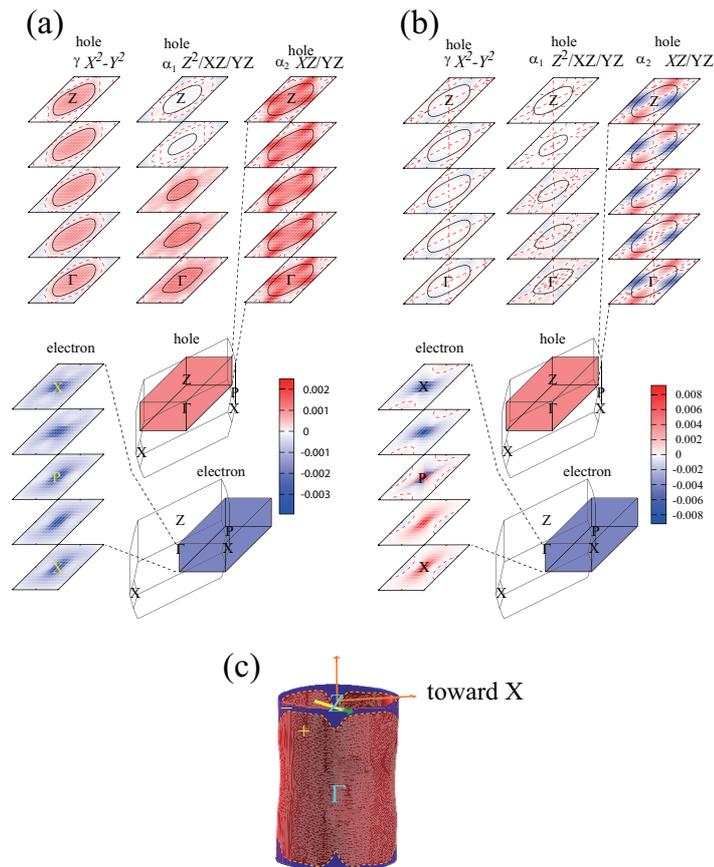


図 5.10  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における (a)  $s_{\pm}$  波及び (b)  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導を仮定したときのフェルミ面上におけるギャップ関数。(c)  $s_{\pm}$  波超伝導における水平ノードの概念図

KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における超伝導ギャップ構造を考察した結果, この系では  $s_{\pm}$  波と  $d_{x^2-y^2}$  波の競合が起きており, これが転移温度の低い原因の一つであると考えられる。また, どちらの対称性においてもフェルミ面上にノードが入ることが示された。実験において  $d_{x^2-y^2}$  で見られるはずの 4 回対称が見られないため [88], この系では水平ノードが入った  $s_{\pm}$  波の可能性が高いと考えられる。



## 第 6 章

# 水素置換型 1111 系超伝導体

## $LnFeAsO_{1-x}H_x$ ( $Ln=La, Sm$ ) における超伝導発現機構

この章では水素置換型 1111 系鉄系超伝導体における理論研究の結果について述べる。この物質は酸素を水素に置換することによって、今までの鉄系超伝導体と比較して非常に多くの電子をドーピングすることができる。また他の鉄系超伝導体では今まで見られなかった電子ドーピング量-転移温度相図において双山構造が表れることが知られており、現在注目を集めている。本研究ではドーピングによる層間物質置換効果を仮想結晶場近似を用いて有効的に取り込んだモデルを構築してスピンゆらぎ、超伝導対称性について議論した。その結果、転移温度の低い、低電子ドーピング域では、ネスティング起源の  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎが発達し、高電子ドーピング領域では  $d_{X^2-Y^2}$  軌道における最近接と第二近接ホッピングの大きさが入れ替わることで、バンド全体が  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎと、それを媒介とする  $s_{\pm}$  波超伝導に有利な方向へと変化することが示した。また 2 つのスピンゆらぎの重なりが、水素置換型 1111 系で見られる物質による電子ドーピング量-転移温度相図の違いの起源であることを示した。この研究は JPSJ において発表された [91]、また実験論文の理論部分として PRB の Rapid Commun. にも掲載された [92]。

### 6.1 Introduction

本研究の対象物質である、水素置換型 1111 系物質  $LnFeAsO_{1-x}H_x$  ( $Ln=La, Sm$ ) は、酸素をフッ素に置換した  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  同様に、ブロック層内に存在する酸素を、水素に置換することで電子ドーピングを行うことができる。フッ素置換との大きな違いは、フッ素置換では酸素との置換量は  $x \sim 0.2$  程度が限界であったが、水素置換では置換量が  $x \sim 0.5$  と、フッ素置換と比べて大量の電

子をドーピングできることである。

このような水素置換によって、従来の鉄系超伝導体では考えられなかった、興味深い現象が発見された。フッ素置換においては  $x = 0.2$  で超伝導転移温度が下がっており、より多くの電子ドーピングを行うと、超伝導が消失するだろうと考えられていた。しかし、水素置換により、更に多くの電子ドーピングを行った結果、実はより高ドーピング側において、超伝導転移温度は再び上昇し、 $x = 0.3$  近傍で最大となることが発見された。更に  $x \sim 0.4$  という、非常にドーピング量の多い領域においても、超伝導が発現することが確認されるとともに、更に水素置換を進めると、再び反強磁性相が現れることが発見された。面白いことに、ランタンをサマリウムのような、原子番号の大きいランタノイドに置換すると、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  において  $x \sim 0.2$  で見られた転移温度と置換量の相図の谷が消え、一山構造が表れる。またこの時、転移温度-置換量相図における  $T_c$  のピーク位置が、徐々に置換量が小さい方へと移っていくことが確認された。結晶構造との相関でいえば、鉄-ヒ素-鉄の結合角  $\alpha$  が大きい物質になるにつれ、 $T_c$  が極大をとるドーピングが大きくなり、 $T_c$  相図に双山構造が現れるようになることが分かっている。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  においては、水素置換をフッ素置換に置き換えられると仮定して、酸素の電荷を仮想的に変化させて、元素置換効果を取り込んだ、仮想結晶場近似 (VCA) を用いた第一原理バンド計算が行われている。単純に結晶構造のみを変化させた場合、バンド構造はほとんど変化せず、電子量を増やすと  $\Gamma$  点周りに存在するホールフェルミ面が消えることが知られていた。しかし VCA を用いると、図 6.2 のように、元素置換の効果によってバンド構造が大きく変化し、従来は高電子ドーピング時において消えると思われていたホールフェルミ面 (ホール面) が、元素置換の効果を検討すると、高ドーピング域でも存在する可能性が示唆された [93]。この結果は今までのモデルでは考慮されてこなかった、元素置換による層間物質の違いが、フェルミ面形状に重要な役目を果たしていることを示している。このことは、第3章で触れたような結晶構造とドーピングによるフェルミ面の変化だけではなく、更に元素置換によるバンド構造の変化も、超伝導発現機構を理解する上で重要な因子であることを示しており、元素置換の効果により正確に取り込んだ議論の必要性を提示している。

また  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  においては、中性子散乱の実験から、動的スピン感受率が調べられている。その結果によると、高ドーピング域においてもスピンゆらぎが発達していることが確認されている。またピーク位置を示す波数ベクトルの長さは  $|Q| \sim 1.18\text{\AA}^{-1}$  となっており、ちょうど電子フェルミ面 (電子面) 間のネステイングベクトルと、電子面-ホール面間のネステイングベクトル双方の可能性が示唆される結果となった [92]。

今までの理論では、母物質におけるバンド構造の電子量だけを変化させた、リジッドバンドモデルが用いられており、元素置換によるバンドの変化を考慮していないため、電子量が増えるとホール面が消失するためにスピンゆらぎが発達せず、超伝導が消失するという結果を示していた [94]。しかしこの中性子散乱の結果は、高電子ドーピング域でもスピンゆらぎが存在することを示しており、ドーピングによる元素置換の効果も、より詳細に考慮した理論構築の必要性が迫られることを示している。

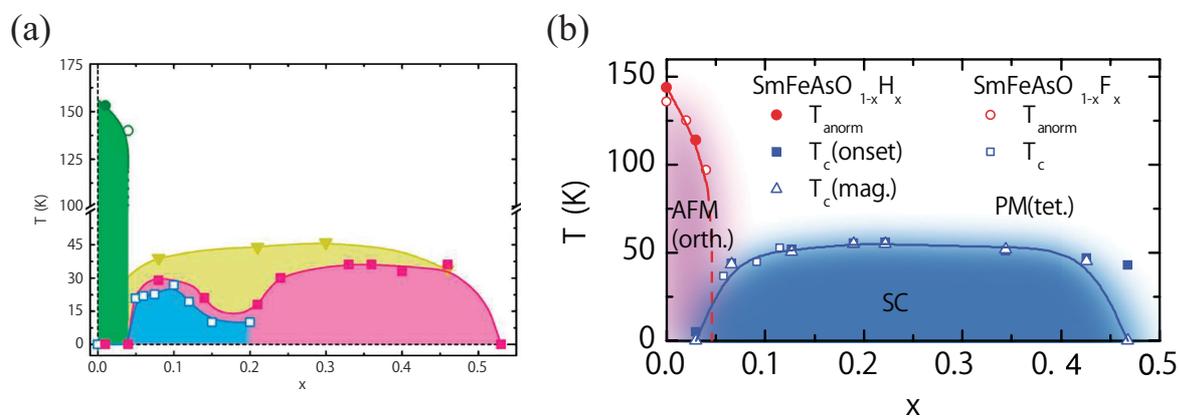


図 6.1 (a)LaFeAsO における転移温度-元素置換量相図。青い部分がフッ素置換による電子ドーピングにおける超伝導相, 赤い部分が常圧下における水素置換時の超伝導相, 黄色い部分が圧力下での水素置換時の超伝導相, 緑の部分反強磁性相を表している [93]。 (b)SmFeAsO における電子ドーピング時の相図 [95]

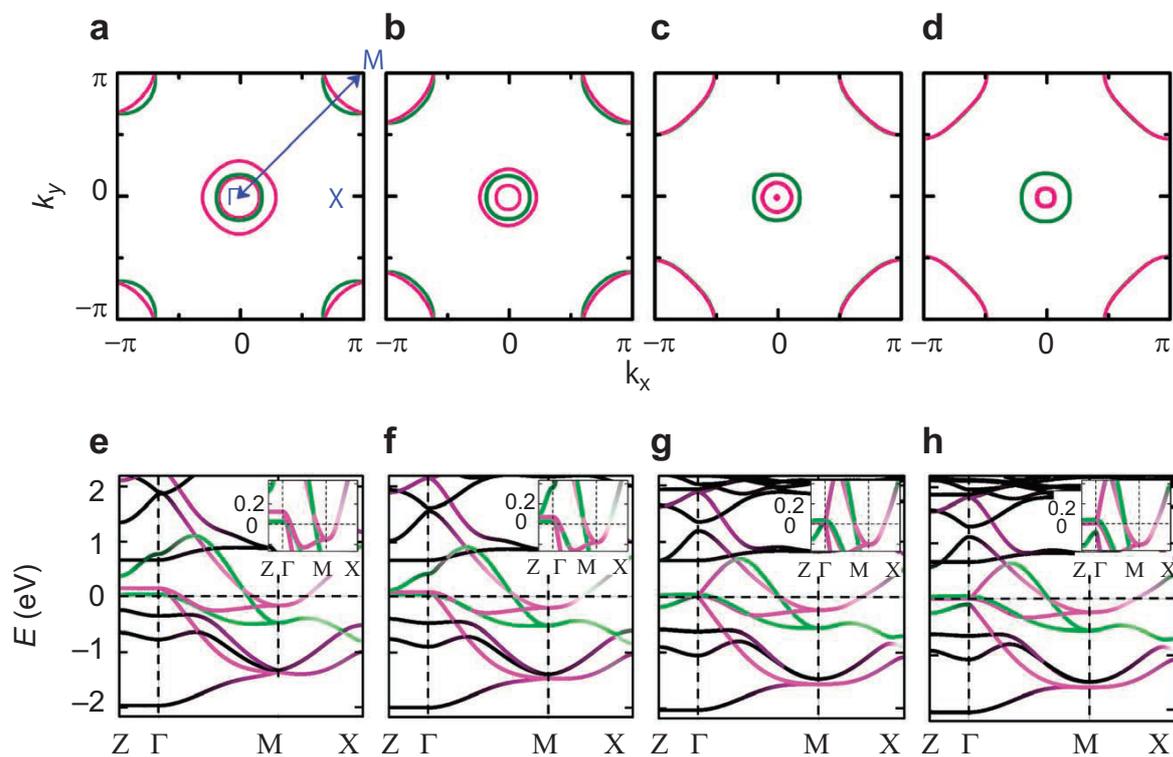


図 6.2 仮想結晶場近似を用いてドーピングによる効果を考慮した, 第一原理バンド計算によるフェルミ面 (上) とバンド構造 (下)。左から  $x = 0.08, x = 0.21, x = 0.36, x = 0.40$ 。 [93]  $\Gamma$  点周りの緑色のフェルミ面は  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のホール面であり, 大きさがドーピングに依存しないことが見て取れる。

そこで本研究では、この水素置換型の 1111 系における、ドーピング・スピンゆらぎ・超伝導の相関関係について研究を行った。特に、水素置換による電子ドーピングに伴って結合角が変化することに着目し、 $T_c$  相図の双山構造の起源に関して、スピンゆらぎ媒介超伝導発現機構の観点から理解を与えた。

## 6.2 計算手法

本研究では VASP パッケージによる PAW 法を用いて第一原理バンド計算を行った [96, 97]。また元素置換の効果をより正確に考慮するために、酸素の擬ポテンシャルと窒素の擬ポテンシャルを、ドーピングの比に合わせて混合する VCA を用いた。この第一原理バンド計算の結果から、最局在 Wannier 関数を用いて鉄の 3d 軌道由来のバンド構造を取り出すことで 10 軌道強束縛模型を構築した。第 3 章で述べたように、単位胞内に 2 サイト存在する鉄は、ある種のゲージ変換によって等価な原子として扱うができる。このことを利用し、fold されていたブリルアンゾーンを展開し、unfold することで、10 軌道模型から有効 5 軌道模型を求めた。この求めた模型に対して RPA 計算を行うことで、超伝導対称性とスピンゆらぎの発達を議論した。第一原理計算における交換相関汎関数には PBESol を用い、基底に用いた平面波の最高エネルギーは 550eV とし、最局在 Wannier 関数を求めるときの  $k$  メッシュの数としては  $8 \times 8 \times 8$  点使用した。バンド計算においては、共同研究者から提供された実験で得られた結晶構造を用いた。表 6.1, 6.2 に使用した結晶構造の値を掲載する。また RPA における計算条件としては、温度をエネルギー換算で 0.02eV、 $k$  メッシュを  $64 \times 64 \times 4$ 、松原周波数の数を 2048 とした。相互作用は Ref. [79] で与えられた  $\text{LaFeAsO}$  の相互作用の値を  $f = 0.42$  倍した物を使用した。

表 6.1  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における結晶構造

$x$	$a$	$c$	$z_{\text{As}}$	$z_{\text{La}}$	$h_{\text{Pn}}$
0.08	4.01564	8.67845	0.65093	0.1464	1.31
0.14	4.01015	8.66934	0.65249	0.14779	1.32
0.21	4.00258	8.65923	0.653276	0.149562	1.33
0.24	4.00034	8.65495	0.65442	0.15059	1.34
0.33	3.99244	8.65007	0.65528	0.15218	1.34
0.36	3.98775	8.64997	0.65648	0.15346	1.35
0.40	3.98371	8.64538	0.65778	0.15425	1.36

表 6.2 SmFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> における結晶構造

$x$	$a$	$c$	$z_{\text{As}}$	$z_{\text{La}}$	$h_{\text{Pn}}$
0.13	3.923914	8.42626	0.66168	0.141379	1.36
0.22	3.909805	8.40018	0.66349	0.145024	1.37
0.34	3.895162	8.38471	0.66552	0.147863	1.39
0.43	3.885391	8.37664	0.66794	0.15106	1.41
0.47	3.880809	8.36348	0.66851	0.15218	1.41

表 6.3 使用した相互作用  $U, U'$  の値 [79]

	$3Z^2 - R^2$	$XZ$	$YZ$	$X^2 - Y^2$	$XY$
$3Z^2 - R^2$	2.84	1.97	1.97	1.51	1.78
$XZ$	1.97	2.43	1.62	1.52	1.80
$YZ$	1.97	1.62	2.43	1.52	1.80
$X^2 - Y^2$	1.51	1.52	1.52	1.91	1.91
$XY$	1.78	1.80	1.80	1.91	3.03

表 6.4 使用した相互作用  $J, J'$  の値 [79]

	$3Z^2 - R^2$	$XZ$	$YZ$	$X^2 - Y^2$	$XY$
$3Z^2 - R^2$	0.00	0.33	0.33	0.42	0.57
$XZ$	0.33	0.00	0.37	0.35	0.46
$YZ$	0.33	0.37	0.00	0.35	0.46
$X^2 - Y^2$	0.42	0.35	0.35	0.00	0.23
$XY$	0.57	0.46	0.46	0.23	0.00

### 6.3 バンド構造のドーピング依存性

まず第一原理計算を行った後に、フェルミ面を構成する鉄の  $3d$  軌道を取りだして、10 軌道模型を構築した。LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> における、 $x = 0.08$  及び  $x = 0.40$  の場合の 10 軌道模型と、第一原理計算の対応関係を図 6.3 に示す。図 6.3 における緑の点が、第一原理計算によって得られたバンド構造を赤い実線が最局在 Wannier 関数を用いて構築した 10 軌道模型のバンド構造を示している。これらを比較すると、鉄の  $3d$  軌道を抽出することで得られた 10 軌道模型は、第一原理計算から求めたバンド構造のうち、フェルミ準位近傍における  $-2\text{eV} \sim 1\text{eV}$  のエネルギー幅に存在するバンド構造に関してはうまく再現することが出来ていることが分かる。

一方  $2\text{eV} \sim 3\text{eV}$  の範囲においては、一部第一原理計算と対応しない部分も存在するが、おおむね第一原理計算と対応している。この対応しない部分は、La 等の非伝導層の原子の軌道成分が大きな寄与を占めている部分であり、鉄の  $3d$  軌道の分布を再現しようとする第一原理計算によるバ

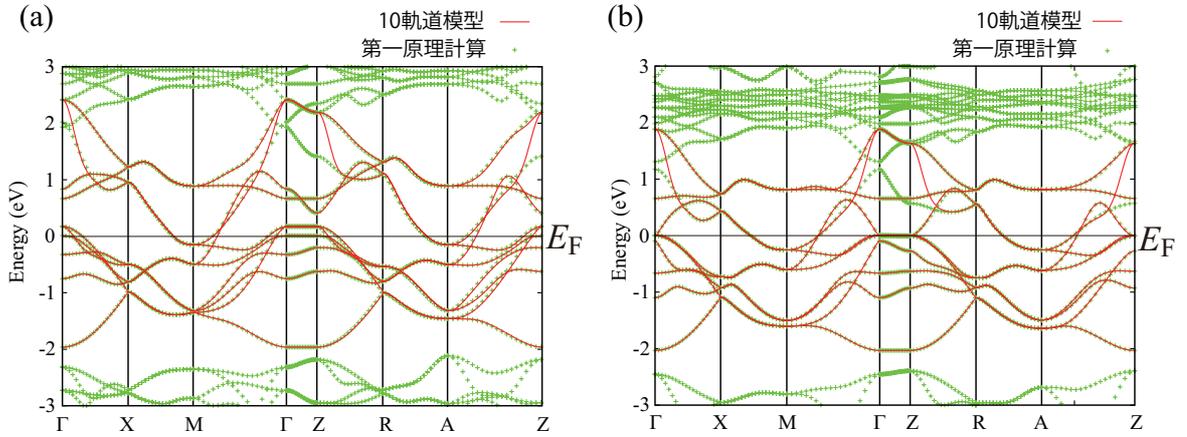


図 6.3 (a)  $x = 0.08$ , (b)  $x = 0.40$  における第一原理バンド計算と 10 軌道模型の比較

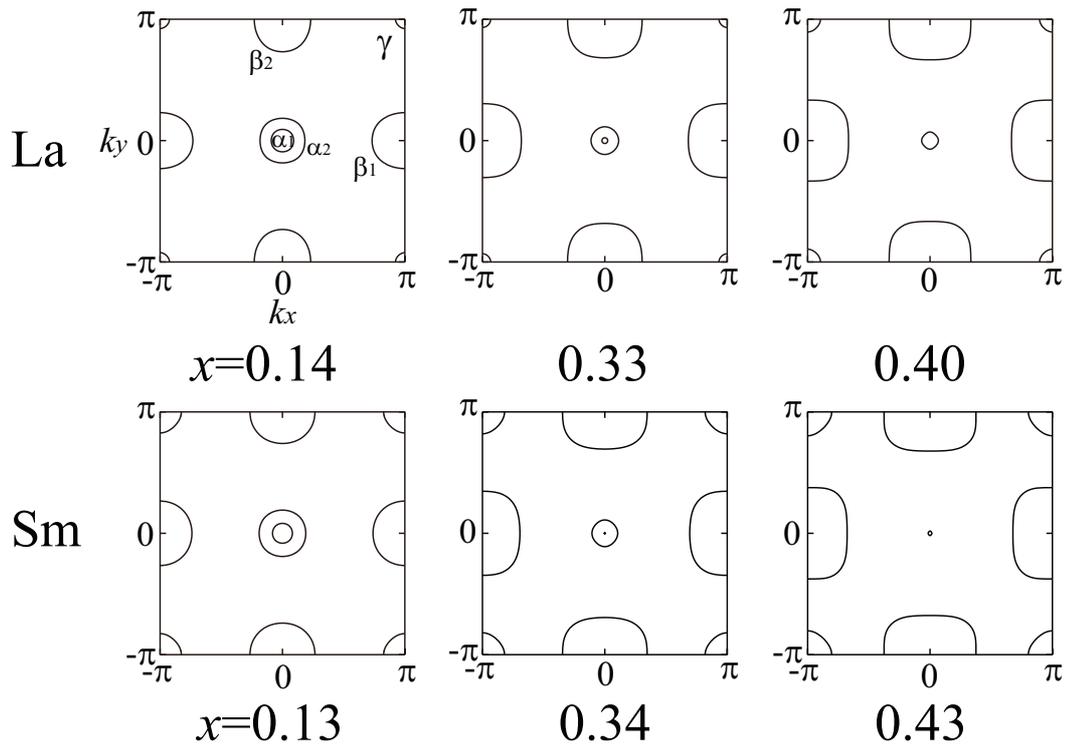


図 6.4  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  及び  $SmFeAsO_{1-x}H_x$  の 5 軌道有効模型における、フェルミ面のドーピング量による変化

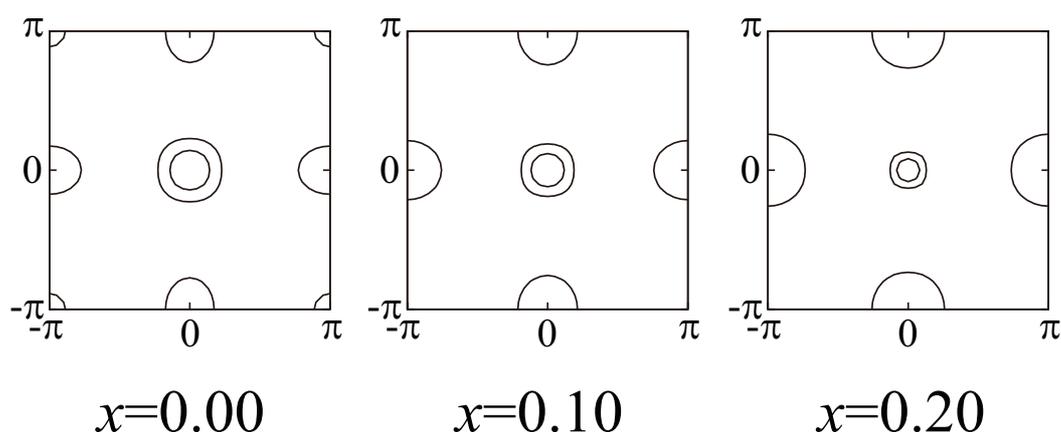


図 6.5 LaFeAsO のリジッド模型における、電子量を仮想的に変化させたときのフェルミ面の变化

ンド構造を再現できない。しかしこの物質において、超伝導に強い影響を及ぼしているのは主に鉄の  $3d$  軌道であり、第一原理計算によるバンド構造の再現より、鉄の  $3d$  軌道分布の再現の方が重要と考えられる為、赤線の 10 軌道模型を採用した。

次に fold されていたブリルアンゾーンを展開し、unfold することで、10 軌道模型から有効 5 軌道模型を構築した。この 5 軌道模型におけるフェルミ面のドーピング依存性は、図 6.4 に載せる。この図における上段が  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 、下段が  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  におけるフェルミ面の水素置換量依存性を示しており、左から右に行くほど置換量が増加している。ここで比較のために、LaFeAsO における電子量だけを変化させた、リジッドバンド模型におけるフェルミ面のドーピング依存性を図 6.5 に載せる。これらのフェルミ面を比較すると次のようなことが理解できる。(0, 0) 点 ( $\Gamma$  点) 近傍にある、 $d_{XZ/YZ}$  軌道由来のホール面 (しばしば  $\alpha$  面と呼ばれる) を見ると、このフェルミ面はリジッドバンド模型において電子量を変化させた場合と同様に、電子ドーピングが進むにつれて徐々に消滅していく傾向が現れている。一方  $(\pi, \pi)$  点近傍に有る  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のホール面、(しばしば  $\gamma$  面と呼ばれる) はリジッドバンド模型では、置換量  $x \sim 0.1$  相当の電子ドーピングによって消滅してしまうが、本研究で用いた、元素置換の効果を取り入れた模型では、元素を置換して電子ドーピングを行っても、大きさがほぼ変化していないのが分かる。また  $(\pi, 0), (0, \pi)$  点近傍にある電子面に関しては、双方とも電子量の増加とともに大きくなっている。リジッドバンドを用いた模型と、VCA を用いた模型で違いが生じた原因としては、ブロック層内の原子が置換されたことによる、鉄ニクトゲン層が受ける電場の変化が影響していると考えられる。図 6.6 (a) のように、ブロック層内の原子が置換されると、電荷の対称性が崩れるために伝導層である鉄ニクトゲン層にかかる内部電場の値が変化する。この時、ヒ素の波動関数が、ブロック層に引きつけられるため、鉄ヒ素間の軌道混成が弱くなり、鉄ヒ素面を起源とするフェルミ準位近傍のバンド構造に大きな変化を与えている。一方鉄ヒ素層に置換を施しても、このようにフェルミ面近傍のバンド構造に大きな変化は起こらない。例として、図 6.6 (b) に、鉄ヒ素層にドーピングを行う  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  を考え、鉄サイトに対して VCA を用いたバンド構造を載せた。これを見ると  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の結果と異なり、フェルミ準位近傍のバンド構造は変化せずに電子量のみが変化していることが分かる。

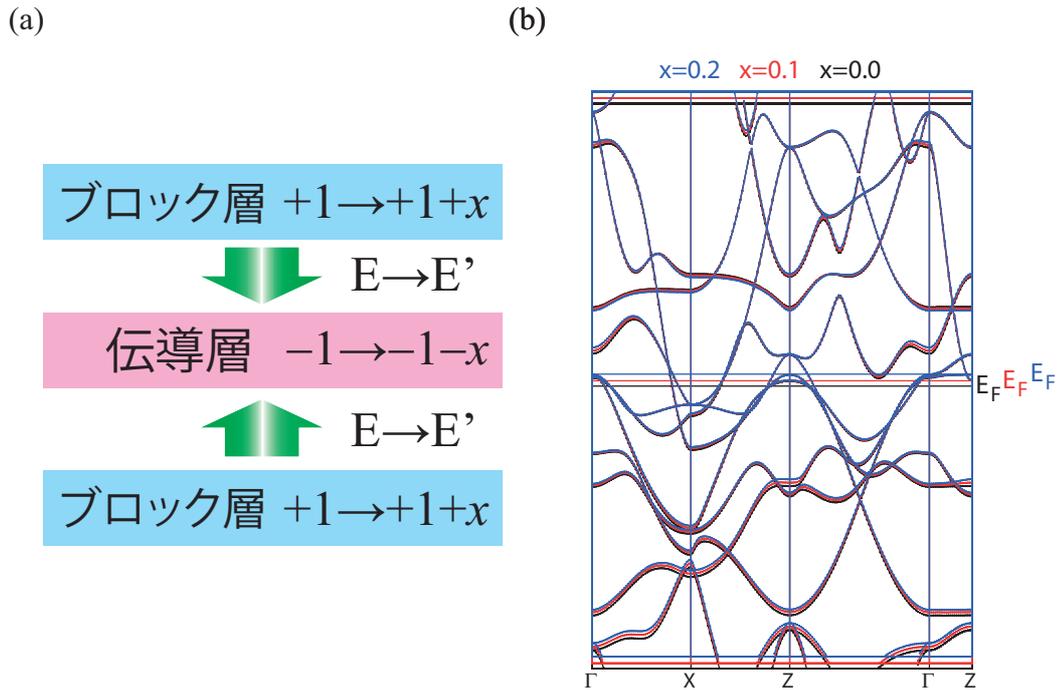


図 6.6 (a) ブロック層の元素を置換したときの伝導層に与える影響の概図, (b)  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  において、鉄をコバルトに置換した場合を仮定して VCA を行ったときの、バンド構造のドーピング依存性

また  $(\pi, \pi)$  に存在するホール面,  $\gamma$  面の大きさが,  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  と  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  を比べると,  $\text{Sm}$  の場合の方が大きくなっていることも図 6.4 から分かる。この原因は表 6.1, 6.2 から理解することができる。鉄面からのヒ素の高さ  $h_{\text{Pn}}$  は,  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  と  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  では大きく異なっている。3.1 節で述べたように、この  $\gamma$  面の大きさは鉄-ヒ素-鉄間の結合角  $\alpha$  が小さいほどはっきりと現れる事が知られている。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  と  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  を比べると,  $\text{Sm}$  の場合の方が  $\text{La}$  よりイオン半径が小さいため結合角  $\alpha$  が小さく,  $\gamma$  面が大きくなっている。

## 6.4 スピン感受率

図 6.7 (a)-(d) は,  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  におけるスピン感受率の元素置換依存性を表している。図 6.4 から分かるように、低ドーピング域では  $\Gamma$  点近傍にあるホール面 ( $\alpha$  面) と電子面が同程度の大きさになり,  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  近傍に、ストライプ型の反強磁性ゆらぎが発達する。一方ドーピング量が増えると電子面が大きくなり、ホール面 ( $\alpha$  面) が小さくなるので、ピークの位置は  $(\pi, \pi)$  方向にずれた非整合な方向へと移動する。 $(\pi, \pi)$  周りにあるホール面 ( $\gamma$  面) と電子面を起源とするスピンゆらぎも同様に、電子面の増大とともに非整合な波数へとずれている。また  $x = 0.40$  の場合のスピン感受率のピークを実験における値と比較したところ,  $|\mathbf{Q}| \sim 1.2\text{\AA}$  と実験結果  $|\mathbf{Q}| \sim 1.18\text{\AA}$  と良く整合している事が分かった [92]。

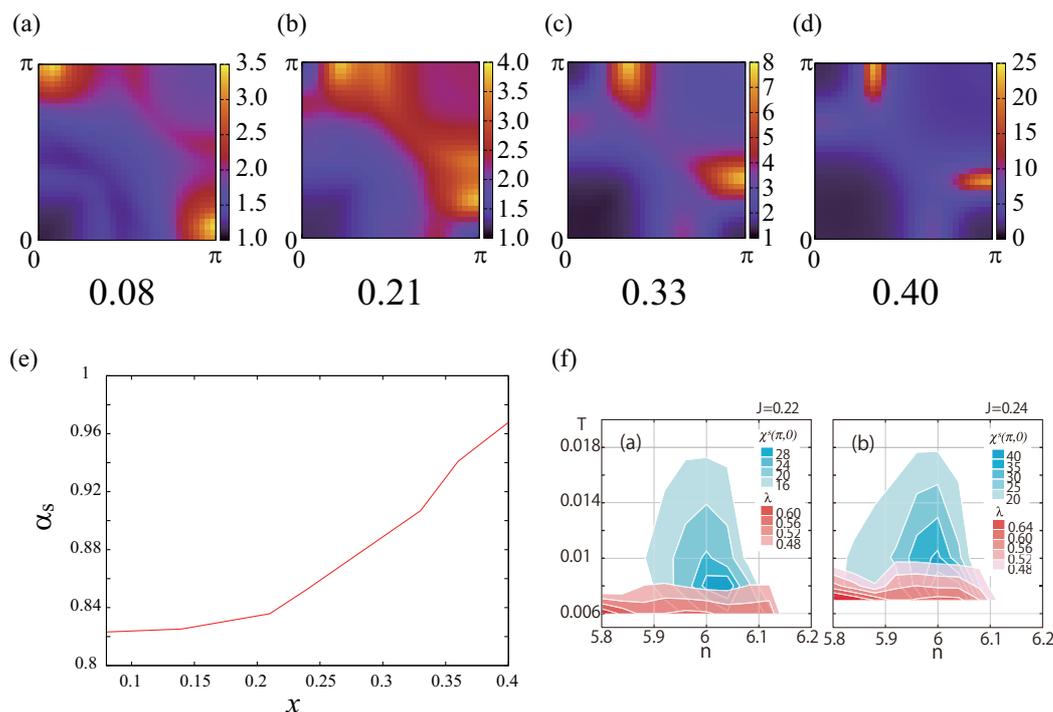


図 6.7 LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> における (a)  $x = 0.08$ , (b)  $x = 0.21$ , (c)  $x = 0.33$ , (d)  $x = 0.40$  のときの  $q_z = 0$  平面においてスピン感受率を二次元プロットした図。 (e) LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> におけるストナー因子  $\alpha_s$  のドーピング  $x$  依存性。 (f) リジッドバンド模型における, FLEX 計算によるスピン感受率の計算結果 [94]。

図 6.7 (e) は LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> におけるスピン感受率の変化を表すストナー因子  $\alpha_s$

$$\chi_s = \frac{\chi_0}{1 - \alpha_s} \quad (6.1)$$

の最大値のドーピング依存性を示している。これを見ると  $\alpha_s$  はドーピングによって単調増加しており, 高ドーピング域においてもスピンゆらぎが発達することがわかる。図 6.7 (f) に, 池田らによって行われたリジッドバンド模型における FLEX 近似を用いた計算を載せる [94]。これらを結果と比較してみると,  $x \sim 0.2$  程度の少ないドーピング量でスピン感受率がほぼ消滅することが分かる。これらの違いの原因としては次のことが考えられる。リジッドバンド模型においては,  $x \sim 0.2$  程度のドーピングで  $\gamma$  面が消失するために, スピンゆらぎが著しく減衰する。一方, 本研究で用いた, 元素置換によるバンド構造の変化を考慮した模型においては, ドーピングを変えてもスピンゆらぎに対する影響の大きい  $\gamma$  面が消滅しないため, スピンゆらぎの消失は起こらない。更にドーピング量の増加に伴いバンド幅が狭くなるために, 状態密度が増加し, これがスピン感受率に有利に働くために,  $\alpha_s$  は単調増加している。

次に LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> と SmFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> を比較すると, スピン感受率にどのような違いがあるのかについて調べた。この二つにおける大きな違いとしては, 前節で述べた  $(\pi, \pi)$  周りのホール面 ( $\gamma$  面) の大きさが上げられる。このホール面 ( $\gamma$  面) は  $d_{X^2-Y^2}$  軌道によって構成され, スピン感受率に大きな影響を与えている。ゆえに  $\gamma$  面の大きい SmFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub> の方が, LaFeAsO<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>

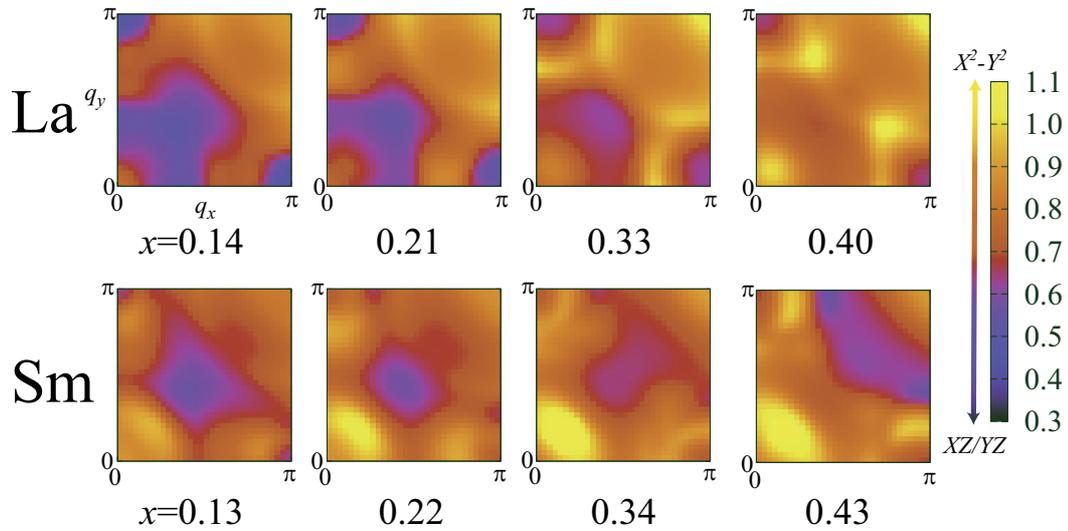


図 6.8  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  及び  $SmFeAsO_{1-x}H_x$  の有効 5 軌道有効模型における、スピン感受率のドーピング量による変化

より  $d_{X^2-Y^2}$  の寄与が大きいことが予想される。また鉄系超伝導体におけるスピンゆらぎの起源としては、 $d_{XZ/YZ}$  と  $d_{X^2-Y^2}$  の二つが重要であることが、先行研究から知られている [42]。そこで  $d_{XZ/YZ}$  軌道と  $d_{X^2-Y^2}$  軌道のスピン感受率における寄与の比に、物質の違いによる影響が現れているかどうかを調べた。図 6.8 はスピン感受率における  $d_{XZ/YZ}$  成分の  $\chi_{XZ/YZ}^s$  と、 $d_{X^2-Y^2}$  成分の  $\chi_{X^2-Y^2}^s$  の比をプロットした物である。 $LaFeAsO_{1-x}H_x$  においては  $(\pi, \pi)$  点近傍の、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道によって構成されるホール面 ( $\gamma$  面) が消えかけている。そのため  $d_{XZ/YZ}$  軌道によって構成される  $\Gamma$  点近傍のホール面 ( $\alpha$  面) が、存在する低ドーピング域においては、 $d_{XZ/YZ}$  軌道の寄与が全体的に強くなっているが、電子量が増え、 $\alpha$  面の寄与が減るのに伴って、 $d_{X^2-Y^2}$  の寄与が支配的になっていくのが分かる。一方  $SmFeAsO_{1-x}H_x$  においては、 $\gamma$  面が大きいため、低ドーピング域においても  $d_{X^2-Y^2}$  の寄与が支配的になっている。

## 6.5 超伝導対称性と転移温度

前節で述べたスピンゆらぎの寄与が物質において異なることが、超伝導にどのように効いてくるのかをこの節で議論する。計算によるスピン感受率の  $x \sim 0.40$  におけるピークの位置は実験と良く合うが、これだけだと電子-電子面間と電子-ホール面間のどちらが超伝導に有効であるのかを議論する事は困難となっている。そこで  $s_{\pm}$  波と  $d_{x^2-y^2}$  波ペアリング対称性に対して、超伝導の固有値方程式である線形 Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  の値を比較した。電子-ホール面間のネスティングは  $s_{\pm}$  波超伝導を增強し、電子-電子面間のネスティングは、 $d_{x^2-y^2}$  波超伝導を誘起する。そこで、これらの対称性を仮定したときの  $\lambda$  の値を比較することで、電子面-ホール面間と電子面-電子面間の相互作用の内、どちらがこの物質における超伝導発現機構に重要なのかを議論する事ができる。図 6.9 (a) は  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  における  $\lambda$  のドーピング依存性を示している。この図か

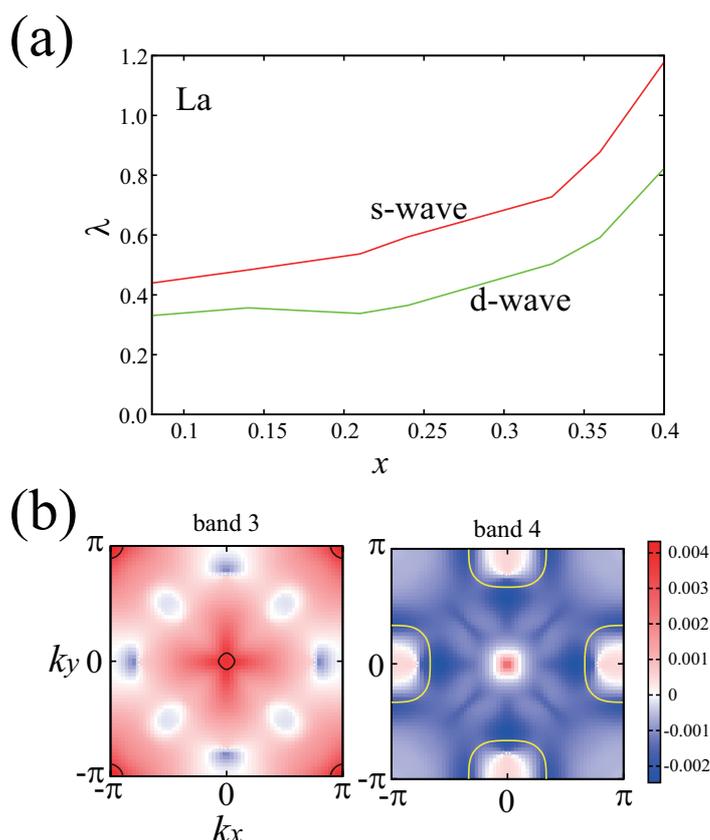


図 6.9 (a)  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における, 超伝導ギャップ対称性を仮定したときの超伝導固有値  $\lambda$  のドーピング依存性。全てのドーピングで  $s_{\pm}$  波が  $d_{x^2-y^2}$  波より  $\lambda$  の値が大きく,  $s_{\pm}$  波は有利であることが分かる。(b)  $x = 0.40$  における  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の  $s_{\pm}$  波を仮定したときのフェルミ面上における超伝導ギャップ関数。ホール面がほぼ消滅しているにもかかわらず, フェルミ面上でノードの入らないフルギャップの超伝導になっている。

ら全ドーピング域において,  $s_{\pm}$  波の方が  $d_{x^2-y^2}$  波より  $\lambda$  が大きくなっているのが分かる。この結果から, 電子-ホール面間のネスティングを起源とするゆらぎが, 超伝導に強い寄与を持つことが理解できた。

図 6.9 (b) に,  $x \sim 0.4$  におけるギャップ関数を 2 次元プロットしてみた結果を載せる。 $x \sim 0.4$  では, ほとんど  $\Gamma$  点周りのホール面 ( $\alpha$  面) が消失しているために,  $s_{\pm}$  波は不利と思われるが,  $(\pi, \pi)$  点周りのホール面 ( $\gamma$  面) がはっきりと表れているために, ホール面-電子面間のネスティング起源のゆらぎが  $s_{\pm}$  波を増強し, フェルミ面上で超伝導ギャップが 0 にならないフルギャップの超伝導が表れることが分かった。

しかし実験結果と異なり, 計算結果においては La, Sm 双方の場合において, 高ドーピングに行けば行くほど, 転移温度の指標となる  $\lambda$  の値が増大するという結果が得られた。この原因としては, RPA による計算においては状態密度の影響を強く受けることが原因であると考えられる。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ,  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  双方ともに, ドーピングが増えると鉄の  $d$  軌道のバンド幅が減少するために, 状態密度が増大する傾向が見られている。RPA においては自己エネルギーによる

フィードバックを無視しているため、状態密度の効果を過大評価する傾向があり、これがスピン感受率及び超伝導固有値  $\lambda$  のドーピングによる単調増加を引き起こしていると考えられる。

## 6.6 ゆらぎ交換近似を用いた自己エネルギーを考慮したドーピング依存性の計算

前節までに行った RPA による計算は、状態密度の効果を過剰評価する傾向がある。そのため、高ドーピング域の模型の方がバンド幅が小さくなるために状態密度が高くなり、ドーピングを増やすと転移温度が上昇するという実験とは異なる傾向が現れていた。本節では自己エネルギーの効果を考慮したゆらぎ交換 (FLEX) 近似を用いた計算を行い、実験におけるドーピング相転移相図の理解を試みた。

### 6.6.1 第一原理計算を用いた FLEX 近似における問題点

第一原理計算において求めた模型の中には交換相関エネルギーとして、GGA 相当の自己エネルギーが考慮されている。そのために、FLEX 近似で考慮した自己エネルギーとの間で、二重カウントが起きてしまう。単軌道の系においては全体的な底上げにしかならないので、この効果は無視することができるが、多軌道系においては軌道毎に寄与が変わるので、相互作用を強くすると無視できないほどに大きくなる。実際に大きな相互作用を用いたとき場合、自己エネルギーの寄与を考慮したフェルミ面の形状が、角度光電子分光などで見られているフェルミ面とは大きく異なってしまうことが知られている [94]。

本研究では第一原理計算で求めたフェルミ面が正確であると仮定して、FLEX 近似で求めた自己エネルギーの内、第一原理計算の中で既に考慮されているであろう、フェルミ準位における自己エネルギー  $\Sigma_0 = \Sigma(\omega = 0)$  の寄与を抜き取ることで、Green 関数を

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = [i\omega_n - \mathcal{H} + \mu - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega) - \Sigma_0(\mathbf{k})]^{-1} \quad (6.2)$$

と定義して計算を行った [45]。

また  $\Sigma_0(\mathbf{k})$  は近似値として  $i\omega = \pm\pi/\beta$  における値の平均、

$$\Sigma_0(\mathbf{k}) = [\Sigma(\mathbf{k}, \frac{\pi}{\beta}) + \Sigma(\mathbf{k}, -\frac{\pi}{\beta})]/2 \quad (6.3)$$

を用いた。

### 6.6.2 角度変化のみを考慮した模型の構築

本研究ではより細かく電子ドーピングによる変化を見るために、結合角  $\alpha$  とドーピング量の変化という二つのパラメーターに注目した模型を構築して FLEX 計算を行った。先行研究から、鉄ヒ素間の結合角  $\alpha$  は、鉄系超伝導体の物性に重要な影響を及ぼしていることが知られおり、この値の元素置換依存性を実験結果を参考にしながら線形近似した。

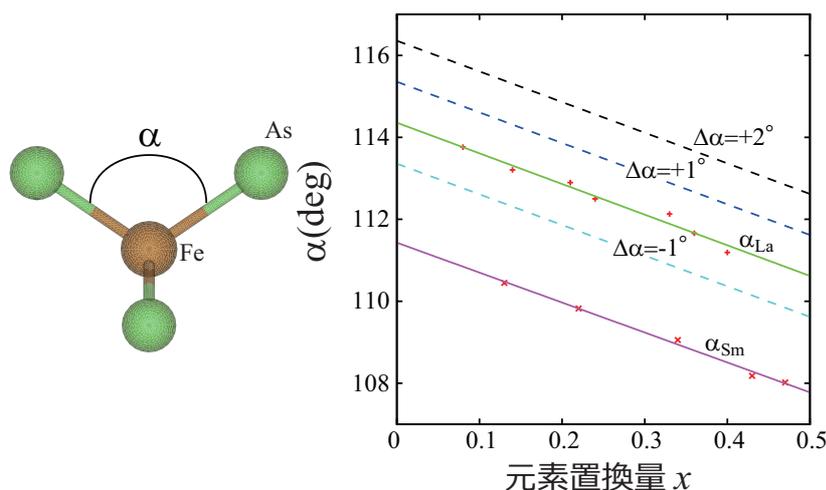


図 6.10 (左) 鉄-ヒ素-鉄四面体の構造と結合角  $\alpha$  の概念図。(右)  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  と  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における、鉄-ヒ素-鉄間の結合角の実験値 (赤点) と、それを元に線形関数でフィッティングした元素置換量依存の結合角 (実線) 及び本研究で用いた、仮想的に  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の角度を増減させた場合の元素置換依存性 (点線)

図 6.10 に結合角  $\alpha$  のドーピングによる変化と線形近似による関数を示す。これによると、La における角度と、Sm における結合角の差はほぼ平行移動させた物となっていることが分かった。そこで  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における結合角を基準とし (以下  $\alpha_{\text{La}}$  及び  $\Delta\alpha = 0$ )、結合角の大きさを  $1^\circ$  及び  $2^\circ$  小さくした場合 (以下  $\Delta\alpha = -1^\circ, \Delta\alpha = -2^\circ$  と表記) と、 $1^\circ$  及び  $+2, +3^\circ$  大きくした場合 (以下  $\Delta\alpha = +1^\circ, \Delta\alpha = +2^\circ, \Delta\alpha = +3^\circ$  と表記) において、ドーピングによって超伝導固有値  $\lambda$  がどのように変化するかについて調べた。結合角度以外の値については、鉄ヒ素間の結合長はほぼ変化が無かったため、結合長一定とし、格子定数  $a$  とヒ素の内部座標  $z_{\text{Pn}}$  を

$$a = 2l \sin(\alpha(x)/2) \quad (6.4)$$

$$z_{\text{Pn}} = \frac{l}{c} \cos(\alpha(x)/2) + z_{\text{Fe}} \quad (6.5)$$

のような角度依存の関数で与えた。ここで  $z_{\text{Fe}} = 0.5$  は鉄の内部座標、 $c, l$  は格子定数  $c$  と鉄ヒ素間の結合長で、これらとランタンの高さ  $h_{\text{La}}$  については、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における  $x = 0.08$  の値を用いた。

これらの値を元に、6.2 節同様の手法を用いて、元素置換の効果を取り入れた有効模型を、元素置換量が 0.00 から 0.50 まで 0.05 ごとに計 40 模型構築し、計算を行った。

計算条件は、 $k$  点の数は  $32 \times 32 \times 1$  点、松原周波数を 4096 温度を  $T = 0.005\text{eV}$ 、相互作用として軌道に依存しない相互作用として、軌道内相互作用  $U = 1.3\text{eV}$  軌道間相互作用  $U' = 0.86\text{eV}$ 、フント則とペアホッピングの値は  $J = J' = 0.22\text{eV}$  を用いた。

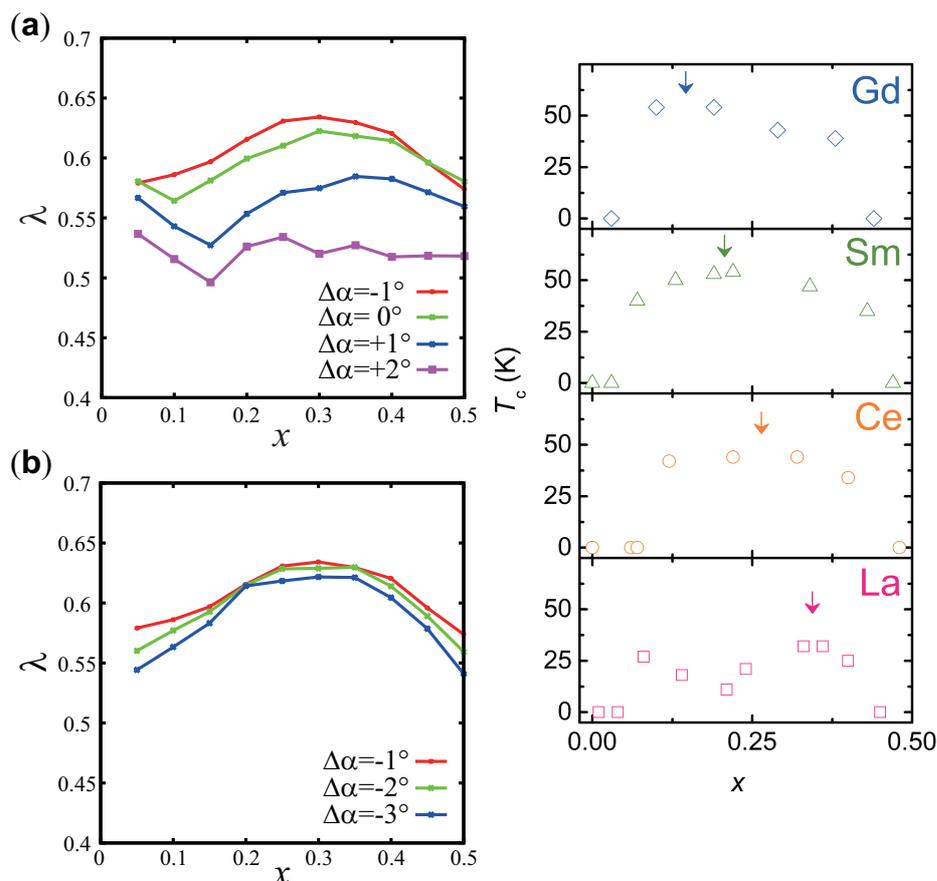


図 6.11 (左 a) 初期角度を  $\Delta\alpha = +1, +2, 0, -1^\circ$  と変化させたときの元素置換量と超伝導固有値  $\lambda$  の相図。(左 b) より結合角が大きい  $\Delta\alpha = -1, -2, -3^\circ$  の場合の元素置換量と超伝導固有値の相図。 $\delta\alpha = -1^\circ$  の時  $\lambda$  が最大となり、より小さい角度だと  $\lambda$  が小さくなるのが分かる。(右) 実験におけるランタノイドを Gd, Sm, Ce, La と変えたときの、ドーパ量と転移温度の変化上の物質から下の物質への変化は結合角が大きくなることに対応している。

### 6.6.3 角度-ドーパ量の変化による超伝導固有関数 $\lambda$ の変化

角度を変化させたときの超伝導固有値  $\lambda$  の結果を、図 6.11 (a) 及び (b) に示す。まずどの角度においても、RPA による計算とは異なり、元素置換によって電子ドーパが進むと、超伝導固有値  $\lambda$  が単調増加するという傾向は無くなったことが分かる。更に驚くべき事に、結合角が小さい  $\Delta\alpha = -1^\circ$  においては、超伝導固有値  $\lambda$  は  $x = 0.3$  近傍で最大となる一山構造になっていたが、結合角を大きくしていくと、 $x = 0.1 \sim 0.2$  の辺りで谷が表れてきて、一山構造から双山構造へと変化することが示された。結合角を大きくすることは、より原子番号の小さいランタノイドへの置換に対応し、図 6.11 左の実験結果とも非常に良い整合が取れている。

また、 $\Delta\alpha = -1$  より結合角を小さくすると  $\lambda$  は再び小さくなり、最適な結合角があることも分かった。これは実験における  $GdFeAsO_{1-x}H_x$  と  $SmFeAsO_{1-x}H_x$  関係と整合する。次にこのような  $\lambda$  の変化を理解するために、スピン感受率の変化を軌道毎に調べた。その結果を図 6.12 に示

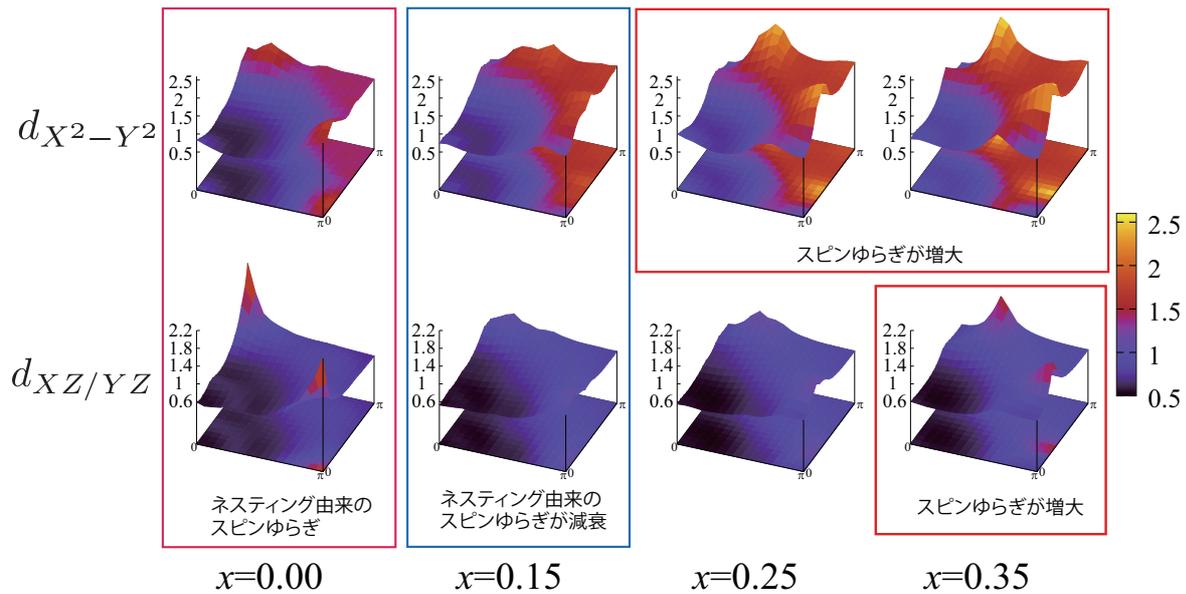


図 6.12  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における, FLEX 近似によって求めた軌道別スピン感受率のドーブ依存性。上段が  $d_{X^2-Y^2}$ , 下段が  $d_{XZ/YZ}$  軌道成分となっている。

す。始めに元素置換量が少ない母物質においては, 従来に理論で示されていた, フェルミ面のネスティングを由来とするスピンゆらぎが, どちらの軌道においても発達しており, 特に  $d_{XZ/YZ}$  においてははっきりとした  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  のピークを見ることができる。しかし元素置換によって電子ドーブが進んでいくと, 電子面とホール面の大きさが変わっていくために, ネスティングが悪くなり  $x = 0.15$  の結果にあるように, スピンゆらぎは減衰する。しかし更に元素置換を施していくと,  $d_{X^2-Y^2}$  軌道においては, スピン感受率のピークが再度大きくなっていくことが見て取れる。この  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のスピンゆらぎの発達, 超伝導固有値  $\lambda$  の相図における双山目の起源となっていると考えられる。

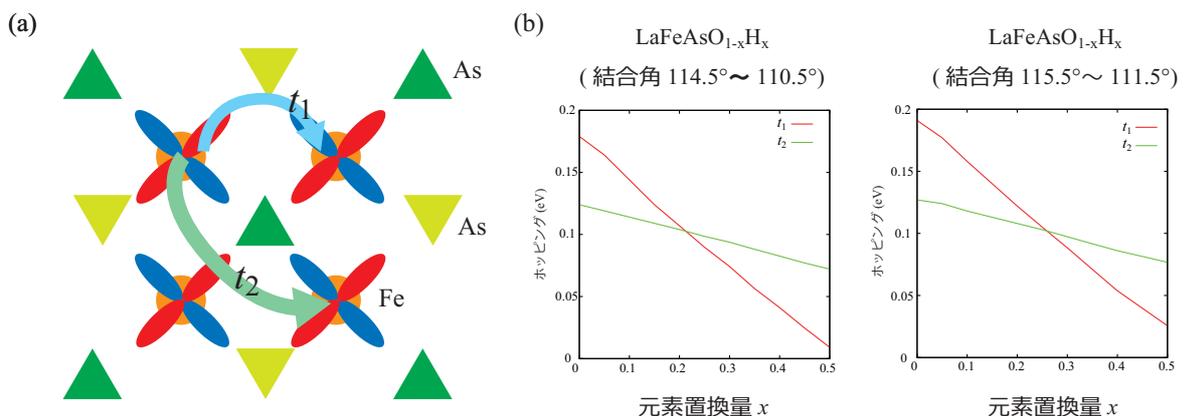


図 6.13 (a) 鉄の  $d_{X^2-Y^2}$  軌道における第一近接及び第二近接へのホッピング。(b)  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  と結合角を  $1^\circ$  広げた場合の最近接, 及び第二近接への飛び移り積分  $t_1, t_2$  の元素置換による変化。

何故、フェルミ面ネスティングが悪くなるにもかかわらず、より元素置換の進んだ高ドープ域において再びスピンゆらぎが発達するのであろうか。本研究ではその起源として、図 6.13(a) に示すような元素置換によって飛び移り積分、ホッピングの値が変化することに注目した。図 6.13 (b) に、 $\Delta\alpha = 0^\circ$  と  $\Delta\alpha = +1^\circ$  における、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道内の最近接及び第二近接のホッピング  $t_1, t_2$  が元素置換によってどのように変化していくのかを示した。元素置換が進むと、鉄-ヒ素-鉄間の結合角が小さくなるにつれて、 $t_1$  と  $t_2$  の大きさが逆転する。これらの大きさを比較したときに、 $t_1$  が大きい極限では、バンド構造は最近接のみの正方格子のように、 $\varepsilon(\mathbf{k}) = 2t_1(\cos k_x + \cos k_y)$  となり、 $(\pi, \pi)$  近傍のスピンゆらぎが立ちやすくなる。一方  $t_2$  が大きい極限では、バンド構造が  $\varepsilon(\mathbf{k}) = 8t_2 \cos k_x \cos k_y$  となり、 $(\pi, 0), (0, \pi)$  近傍にスピンが立ちやすくなる。高ドープ域において  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のスピンゆらぎが増える原因は、 $t_1$  と  $t_2$  の大きさが逆転することで、バンド全体が  $(\pi, 0), (0, \pi)$  近傍のスピンゆらぎが立ちやすくなる方向へ変化するためであることが、この結果から明らかになった。それでは何故、角度の変化によって  $t_1, t_2$  の大きさがこれほど変化したのだろうか。これは、ホッピング積分  $t_1, t_2$  には主に 2 種類の寄与が含まれていることに起因している。図 6.14 のように、 $t_1, t_2$  双方とも、元の Fe の 3d 軌道間の直接的な飛び移りと、モデル化の際に繰り込まれたヒ素の 4p 軌道などを經由した飛び移りが存在している。ドープ量が増えるに従って、結合角  $\alpha$  は小さくなりヒ素高さが高くなり、鉄ヒ素間の軌道混成が弱くなるために、ヒ素を媒介とした飛び移りは、徐々に小さくなっていく。一方鉄ヒ素間の結合長は変わらないために、結合角が狭まると、 $a$  軸が短くなるために直接の飛び移りが大きくなる。 $t_1$  には直接と間接の寄与があり、両者の符号は逆で打ち消し合っている。結合角が大きいときは間接飛びの寄与が勝っているが、結合角が小さくなるにつれて、両者の寄与が同程度になり、 $t_1$  は急速に減衰する。一方、 $t_2$  は鉄と鉄の距離が離れているため、直接の飛びの寄与はほとんどなく、間接飛びが支配的となる。そのため、直接と間接の打ち消しあいの効果は弱く、結合角の変化による減少は  $t_1$  に比べると少ない。ゆえに  $t_1$  と  $t_2$  の間に、このような大きさの変化の差が現れていると考えられる。結合角が大きくなるにつれて、 $t_1$  と  $t_2$  が逆転するドープ量は高ドープ側に移動する。そのために、低ドープ域で表れるネスティング由来の  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎを起源とする転移温度相図の低ドープ側の山と、高ドープ域で  $t_2$  が相対的に大きくなる事で発達し、低ドープ側のスピンゆらぎと同様に  $(\pi, 0)$  近傍にピークを持つスピンゆらぎを起源とする高ドープ側の山に分裂する。

このように結合角を大きな系においては、低ドープ域のネスティング由来のスピンゆらぎと、高ドープ域のバンド全体の効果として表れるスピンゆらぎが、2 つの山に分裂する。これによって、結合角が大きい物質になるにつれ、一山から双山へと変化することが理解された。

なお、実験的には、 $x = 0.50$  近傍の高ドープ域において、整合スピンを持った反強磁性層が表れている。FLEX 近似では非整合スピンゆらぎのみが得られているので、これがそのまま秩序化するとすれば、秩序状態の波数は実験と整合しない。実はドープの進行とともに、バンド幅が減少しており、電子相関が強くなっていると考えられるが、仮に強相関極限で考えると、 $x = 0.5$  近傍における  $t_2 \gg t_1$  の状況は、 $J_2 \gg J_1$  に対応する。このために  $(\pi, 0)$  の整合スピン秩序が実現していると考えられる。

一方  $d_{XZ/YZ}$  軌道においても、高ドープ域において  $x \sim 0.35$  近傍でスピンゆらぎが復活して

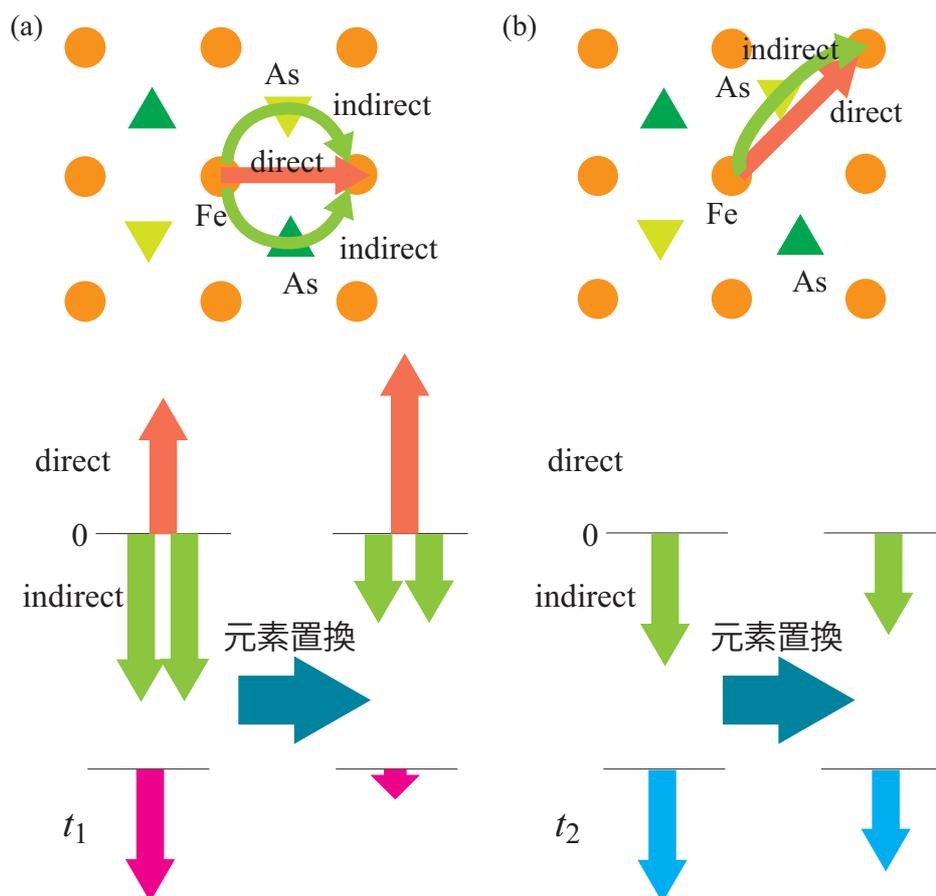


図 6.14 (a)  $t_1$  と (b)  $t_2$  における, 直接の飛び移りと direct 成分と, ヒ素を媒介とした飛び移り indirect 成分の関係

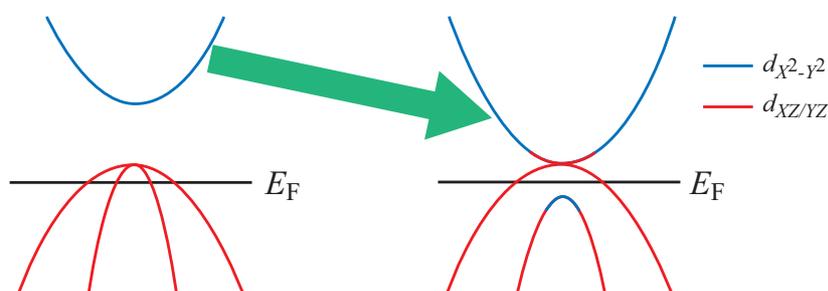


図 6.15 高ドーブ域でスピン感受率の  $d_{XZ/YZ}$  軌道成分が再び上昇する要因概念図

いる。この起源は, 結合角の変化によるバンドの再構成が影響している。図 6.15 は結合角を変化させたときの,  $\Gamma$  点近傍におけるバンド構造の変化を表している。(0, 0) 点には, フェルミ面を構成する 2 つの  $d_{XZ/YZ}$  軌道由来のバンド構造の直上に,  $d_{X^2-Y^2}$  軌道が存在している。先行研究から Fe-As-Fe の結合角  $\alpha$  を小さくしていくと, この  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のバンド構造が下がっていくことが知られている [47, 98]。この  $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のバンドと,  $d_{XZ/YZ}$  軌道由来のバンドが, 角度を小さくすることでバンドの再構成が起こり, 一部成分が交換され  $d_{XZ/YZ}$  軌道が二

重縮退を起こす部分が入れ替わる。この時元々縮退していた  $d_{XZ/YZ}$  軌道由来の下のバンドと、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のバンドでは、曲率が後のバンドの方が小さい。この入れ替わりによって、曲率が小さい方のバンドの下端が  $d_{XZ/YZ}$  軌道に入れ替わるので、フェルミ面近傍の  $d_{XZ/YZ}$  軌道の成分の割合が上昇する。この状態密度の上昇を利用して再びスピンゆらぎが上昇することが理解された。

以上のことを簡単な図にまとめると図 6.16 となる。このように、母物質に近いところのネスティング描像由来のスピンゆらぎと、高ドーパ域の実空間的な  $t_1, t_2$  描像のクロスオーバーが、この系において重要であることが示された。

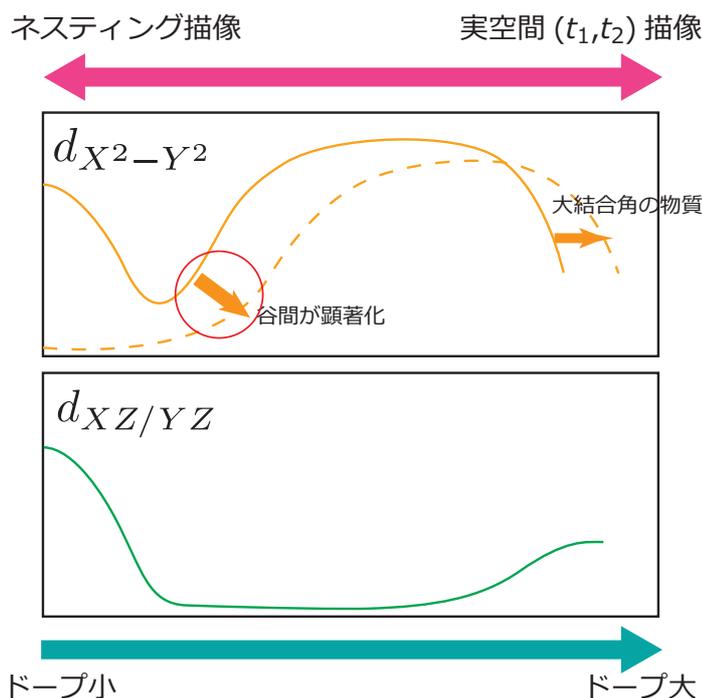


図 6.16 水素ドーパ系におけるスピンゆらぎの起源と超伝導転移温度の関係示した概念図

## 6.7 結論

本研究では水素置換型 1111 系における超伝導発現機構の研究を行った。その結果、伝導層にかかる内部電場の影響で高ドーパ域では今までは消失すると考えられていた、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道由来のホールフェルミ面が消失しないことが分かった。これによって、今までスピンゆらぎは発達しないと考えられてきたドーパ域においてもスピンゆらぎが存在し、これを起源にした  $s_{\pm}$  波超伝導が発現することが理解された。またこのスピンゆらぎの起源を調べた結果、鉄系超伝導体における高い転移温度の本質を理解する結果を得た。つまりは、低ドーパ域の比較的転移温度の低い領域では  $(\pi, 0)$  近傍のゆらぎはフェルミ面のネスティングを主起源とするが、高ドーパ域では、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道内の第二近接のホッピングが最近接ホッピングより小さくなることで、バンド全体が  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎとそれを媒介とする  $s_{\pm}$  波超伝導体にも有利になることが分かった。

また FLEX 近似を用いた計算から結合角の変化によって,  $d_{X^2-Y^2}$  軌道の最近接, 第二近接へのホッピング  $t_1, t_2$  の比が変化することが, この系における超伝導発現機構を理解する上で重要であり, 物質による違いの起源と成っていることを示した。

またこれらの結果から, 鉄系超伝導体における性質を定める要素としてドーピング量, 鉄ヒ素四面体の構造に続く, 第 3 の要素としてのブロック絶縁層内の元素置換重要性が理解された。



## 第 7 章

# 窒化ホウ素化合物 LaNiBN における超伝導発現機構

この節では窒化ホウ化物超伝導体 LaNiBN に関する理論研究について述べる。窒(炭)化ホウ化物超伝導体は、鉄系超伝導体のように、同じ構造の伝導層を持つ超伝導物質群である。その中の一つ  $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.35}$  において、 $T_c = 23\text{K}$  と他の物質と比べても高い転移温度を持ち、非従来型超伝導体の可能性が示唆されている。本研究では窒(炭)化ホウ化物超伝導体の一つ、LaNiBN におけるスピンゆらぎの性質と、スピンゆらぎ起源の超伝導を仮定したときの超伝導ギャップ構造の対称性を調べた。

本研究では第一原理バンド計算からフェルミ面を構成している原子軌道成分を決定し、最局在 Wannier 関数を用いて有効模型を構築した。このようにして求めた模型から多軌道ハバード模型を構築し、この系におけるスピンゆらぎ型超伝導体の可能性を議論した。その結果、この物質は La, N, B, Ni と各構成元素の軌道が入り交じった複雑なフェルミ面をしているが、Ni の  $d$  軌道のみがスピンゆらぎの起源として働いていることが示された。また超伝導ギャップ構造を計算した結果、スピンゆらぎが強いところのみで 3 次元的な符号反転をする水平ノード  $s_{\pm}$  波超伝導の可能性が示された。

### 7.1 Introduction

窒(炭)化ホウ素化合物超伝導体は、 $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.35}$  において、超伝導転移温度が  $T_c = 23\text{K}$  になることが知られており、非従来型超伝導の可能性が提唱されている [55]。実際にこの物質群の一つである  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における角度分解光電子分光の実験によると、超伝導ギャップがフェルミ面上の 1 点で 0 になる、ポイントノードが観測されており [64]、この系でどのような非従来型超伝導が表れるかに興味を持たれている。

本研究で扱う LaNiBN は、近年高圧合成によって合成された物質で、 $T_c = 4.1\text{K}$  で超伝導転移を起こすことが発見された [99]。この物質における超伝導転移温度は、窒(炭)化ホウ化物超伝導体

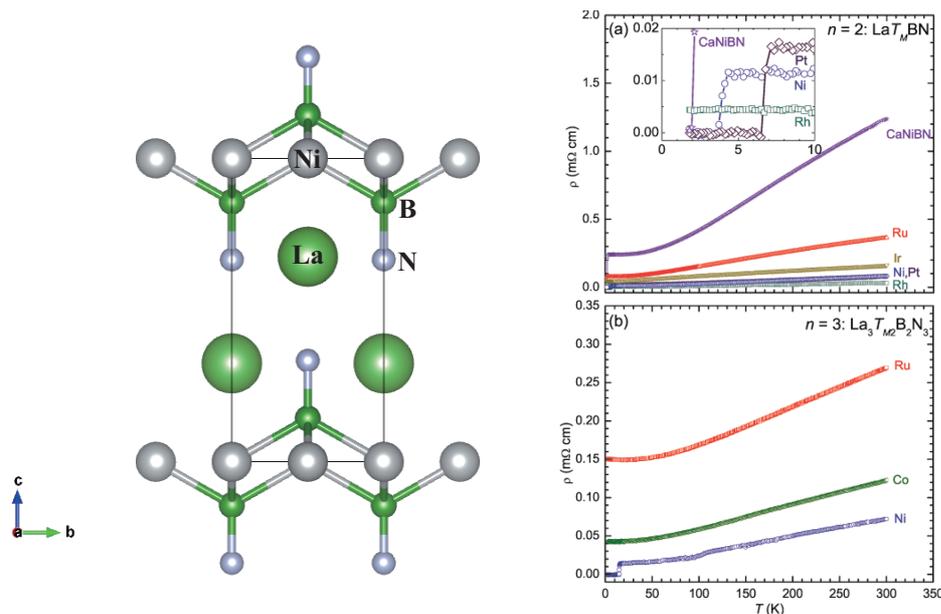


図 7.1 LaNiBN の結晶構造 (右) と電気抵抗 (左) [99]。

の中でも低い物に分類され、フォノンによる従来型の超伝導体である可能を示唆する論文も出ている [100]。しかし、他の窒化ホウ化合物と同様の伝導層を持つこの物質においても、非従来型超伝導体である可能性は否定できない。またこの物質群の特徴として、 $T_M\text{B}$  層 ( $T_M = \text{Ni, Pt, Rh}$ ) が、鉄系超伝導体における FeAs 層と同じ結晶構造をしていることが上げられる。またフェルミ面も同様に多バンドで構成されていることが知られており、鉄系超伝導体との類似性が期待される。この物質は、図 7.1 にあるように単純正方格子構造を取り、他の体心正方構造を持つ窒 (炭) 化ホウ化合物超伝導体と比べると、単純正方構造であるゆえに、鉄系超伝導体と同様の手法を用いて最小模型を構築できる可能性が高い。そこでこの物質に注目し理論研究を行った。

## 7.2 計算手法

本研究では Wien2k パッケージによる第一原理バンド計算の結果から、最局在 Wannier 関数を用いてフェルミ準位近傍のバンド構造を抜き出すことで、フェルミ面の再現するような有効模型を構築した。更に、この模型に相互作用を考慮し、RPA を用いてスピンゆらぎ媒介超伝導の可能性を議論した。

LaNiBN の結晶構造は Ref. [99] の構造を用いて計算を行った。この値は表 7.1 に記載する。

## 7.3 模型構築

第一原理計算から求めたバンド構造と状態密度は、図 7.2(a) のような結果となった。状態密度だけに注目すると、ランタンの  $f$  軌道やニッケルの  $d$  軌道など、特徴的なピークがフェルミ準位に掛かっていないことが分かる。そこで次にフェルミ準位近傍における軌道成分の分布を見るこ

表 7.1 計算に用いた LaNiBN の結晶構造 [99]

空間群	P4/nmm
a	3.7878
c	7.6097
内部座標	
La (2c)	(0,1/2, $z_{La}$ )
Ni (2a)	(0,0,0)
B (2c)	(0,1/2, $z_B$ )
N (2c)	(0,1/2, $z_N$ )
$z_{La}$	0.67576
$z_B$	0.1430
$z_N$	0.3335

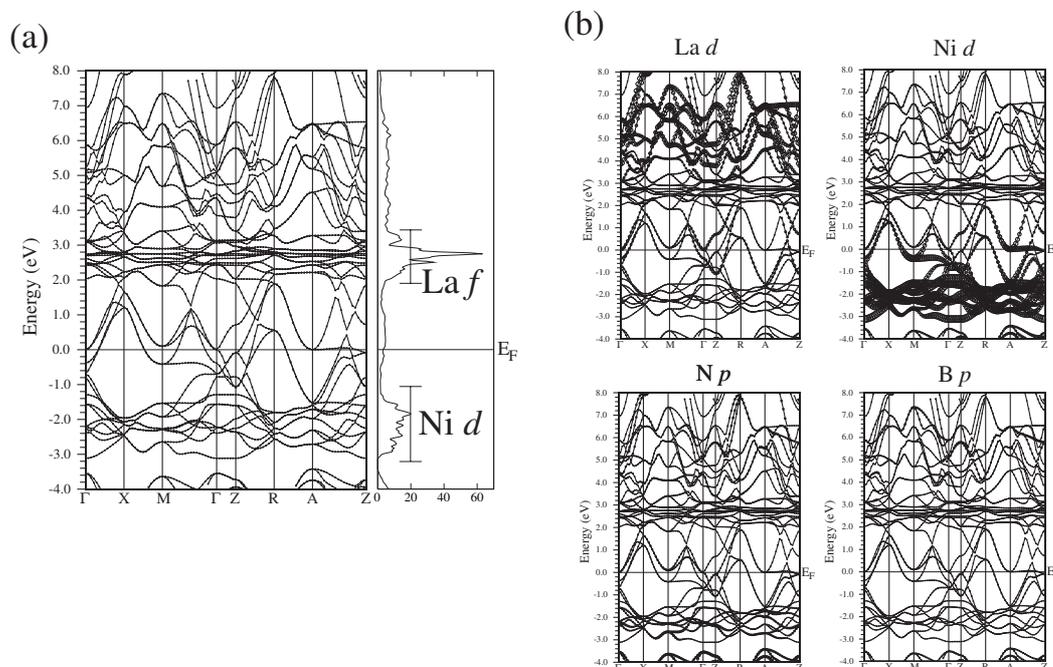


図 7.2 (a) 第一原理計算による LaNiBN のバンド構造と状態密度。(b) バンド構造内における、各原子の軌道成分の分布。状態が多い部分ほど太くなっている。

とで、フェルミ面を再現するのに重要と考えられる軌道を調べた。この結果は図 7.2(b) に載せる。これを見ると、磁性に効きそうなニッケルの  $d$  軌道の主な部分は、フェルミ準位よりも下に存在するが、一部はフェルミ準位近傍にまで伸びていることが分かる。また他の原子の軌道も見た結果、フェルミ準位近傍においてはニッケルの  $3d$ 、窒素の  $2p$ 、ランタンの  $5d$  軌道が強く混成していることが分かった。

次に、より詳しく軌道を見てたところ、窒素とランタンについては、主に  $2p_x/p_y$  と  $5d_{x^2-y^2}$  軌

道が、フェルミ面に寄与していることが理解された。そこで、これらとニッケルの 3d 軌道の計 8 軌道を考慮して模型を構築した。LaNiBN では、単位胞内に各原子が 2 つずつ存在するため、模型の大きさとしては 16 軌道模型となる。16 軌道模型と第一原理計算との比較を図 7.3 (a) に、軌道成分の分布を図 7.3 (b) に示す。しかし 16 軌道模型では、超伝導に関する解析を行うには大きいため、より小さい模型の構築が望まれる。そこで軌道成分を更に詳しく調べた。図 7.3(b) 下段に注目すると、ニッケルの 3d 軌道の内、青線で表された  $d_{xz/yz}$  軌道と緑線で表された  $d_{3z^2-r^2}$  軌道は、主に軌道が分布している部分が、フェルミ準位から 2eV 程離れており、フェルミ準位周りの影響を、他の軌道に繰り込める事が期待される事が理解された。そこで、これらの軌道を 16 軌道模型から寄与を抜き取り、10 軌道模型の構築を試みた結果、図 7.3(c) のようなフェルミ準位から -1eV ~ 1eV 程度の幅において、第一原理計算のバンド構造を再現するような模型を得ることに成功した。

この 10 軌道模型におけるフェルミ面を、図 7.4(a), (b) に示す。このフェルミ面の形状から、この物質は、強い 3 次元性を持っていることが分かった。またフェルミ面上の軌道成分の分布を、図 7.4 (c) に示した。

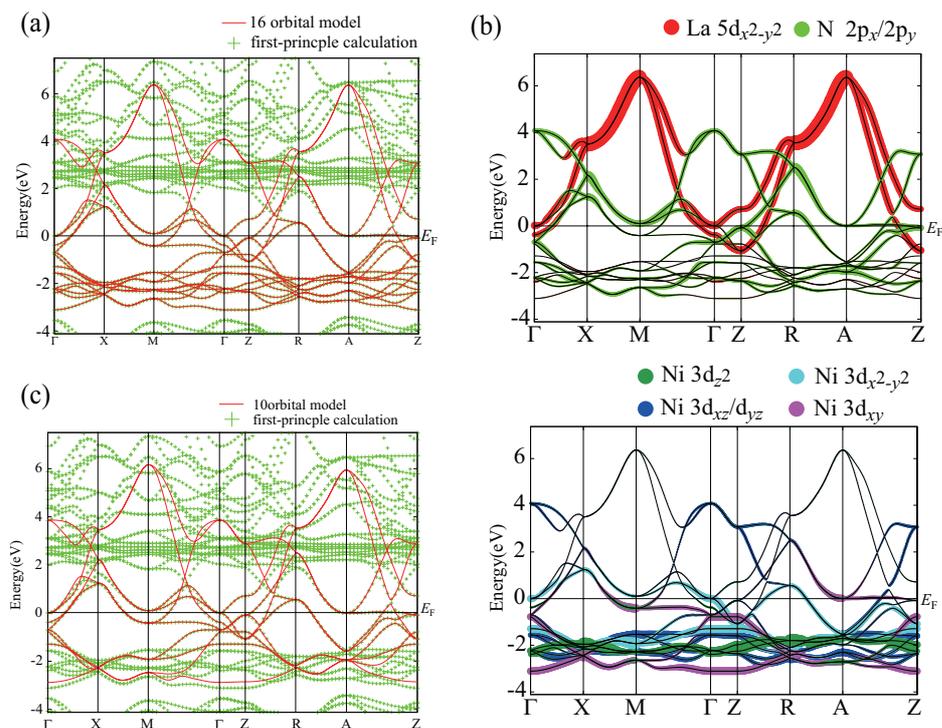


図 7.3 16 軌道模型における (a) 第一原理計算とのバンド構造の比較と (b) 考慮した各原子軌道の分布。(c) 10 軌道模型と第一原理計算におけるバンド構造の比較

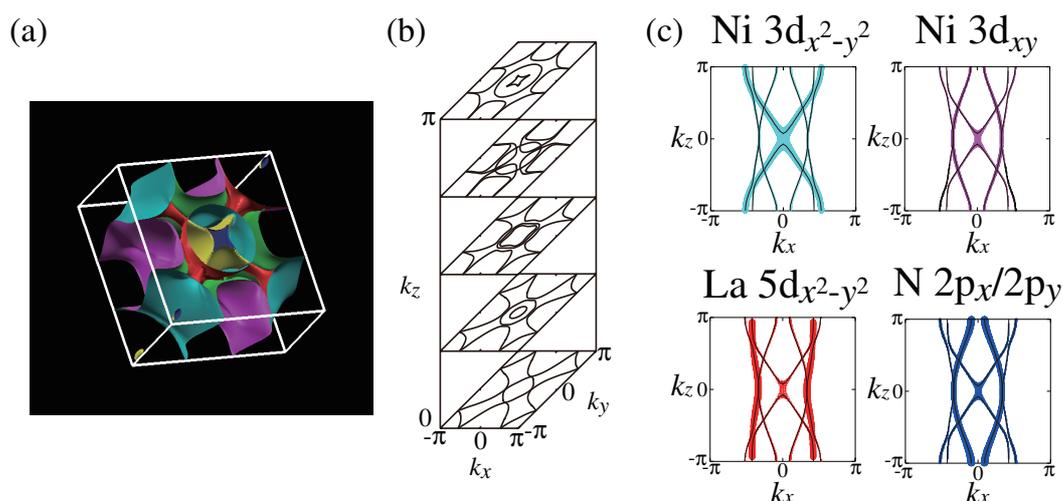


図 7.4 10 軌道模型におけるフェルミ面の 3 次元プロット (a), (b) とフェルミ面上の軌道成分の分布 (c)

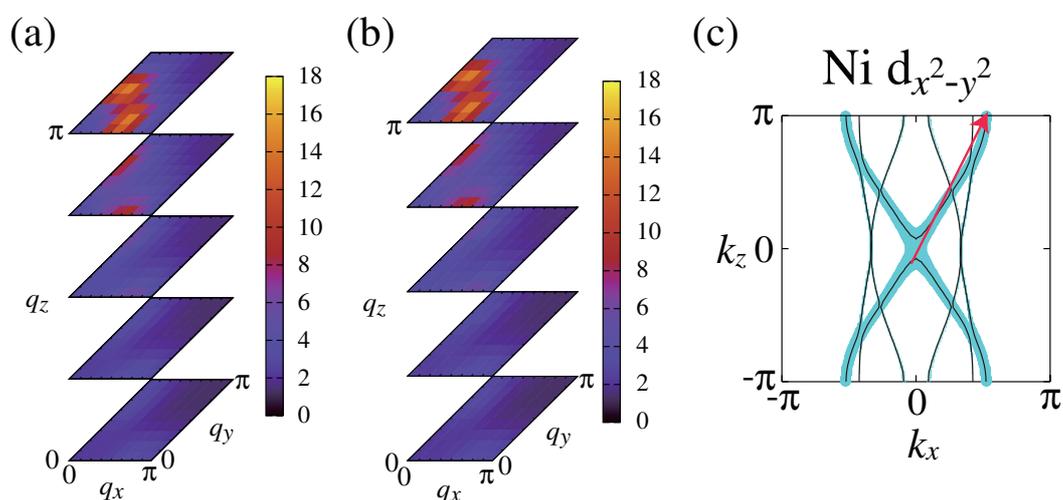


図 7.5 LaNiBN の 10 軌道模型のスピ感受率を、各  $q_z$  において 2 次元プロットを行い、 $q_z = 0$  から  $\pi$  まで 3 次元的に並べた図。右から (a)Ni の  $d$  軌道以外における相互作用の半分で計算した値と、(b)Ni の  $d$  軌道以外の軌道の相互作用を  $1/3$  にしたときの値。(c) この系における、スピンゆらぎを発達させるような 3 次元ネステイングと、これを引き起こすフェルミ面の軌道成分

## 7.4 スピン感受率

次に、このようにして得られた 10 軌道模型に対して、乱雑位相近似 (RPA) を適応し、この系においてスピンゆらぎがどの程度発達するのかを調べた。

計算条件としては、 $k$  点  $16 \times 16 \times 8$ 、松原周波数 1024 点、温度は  $T = 0.04\text{eV}$  とした。また相互作用の値は、それぞれの原子内では軌道によらない値を用いたが、Ni とそれ以外の原子では大きさを変えている。Ni とそれ以外の原子では、Wannier 基底の分散が倍程度となっているため、相

相互作用の値も半分程度と仮定し, Ni の軌道に対して半分の値を計算で用いた。Ni 原子内の相互作用の値は,  $U = 2.64\text{eV}$ ,  $U' = 1.98\text{eV}$ ,  $J = J' = 0.33\text{eV}$  とした。

計算から求めたスピン感受率の波数依存性を, 図 7.5(a) に示す。スピン感受率のピーク的位置は  $(\pi, \pi/4, \pi/2)$  となり, 3次元性が強いことが理解された。図 7.4 (c) を参考にして, このようなスピンゆらぎを生み出しうる軌道内のネスティングを考えると, 唯一 Ni の  $d_{x^2-y^2}$  軌道のみにおいて, 図 7.5 (c) のようなネスティングベクトルを考えることができる事が分かった。

また Ni 以外の原子における相互作用の値を半分から 1/3 に変えて, スピン感受率の計算を行ったところ, 図 7.5(b) のようにほとんど変化が見られなかった。このことからフェルミ面は多軌道混成によって構成されているが, スピンゆらぎに対する寄与は Ni の  $d$  軌道, 特に  $d_{x^2-y^2}$  軌道以外は弱く, 事実上, 単軌道の寄与しか存在しないことが分かった。

このことから Ni の  $3d$  軌道の主成分が, フェルミ準位から遠いところに存在し, フェルミ面を構成する主たる軌道でなくとも,  $3d$  軌道がスピンゆらぎの主成分になり得ることが示された。しかし本研究で使用した相互作用の値は, 前の章で扱った鉄系超伝導体で用いている値と比べると, 約 2 倍となっている。これははっきりとスピンゆらぎが観測されている物質に比べると, この系におけるスピンゆらぎはそれほど大きくないことを示唆している。

## 7.5 超伝導

スピンゆらぎ型の超伝導発現機構を仮定して, 超伝導ギャップ構造を求めた結果, 前節で述べたような強い 3次元構造を持つスピンゆらぎに対応して, 図 7.6 のような, 3次元的に符号反転を起こした  $s_{\pm}$  波超伝導が表れることが示された。スピンゆらぎがピーク以外ではほとんど発達していないのに対応して, この超伝導ギャップは, スピンゆらぎが発達している図 7.6 の丸で囲まれた部分以外では, 超伝導ギャップがほとんど閉じていることが分かった。しかし興味深いことに, 一部のフェルミ面以外の超伝導ギャップがほぼ 0 であるにもかかわらず, 超伝導固有値  $\lambda = 1$  と大きな値を得ている。

前節で述べたように, 本研究では相互作用の値をかなり大きめに取っているため, 実際にはたとえスピンゆらぎを起源とする超伝導であったとしても, かなり低い  $T_c$  になるであろうことが予想される。しかし, 得られた大きな超伝導固有値  $\lambda$  の値は, スピンゆらぎが超伝導に対して何らかの寄与をする可能性が高いことを示している。

窒(炭)化ホウ化物超伝導体では, 他の物質において, フォノンとスピンゆらぎの双方が合わさって, 超伝導を引き起こしている可能性も考えられており [71], 本研究の結果は, この物質においても超伝導に対してスピンゆらぎが, 重要な寄与を与えている可能性が強いことを示している。

## 7.6 結論

この章では窒化ホウ化合物 LaNiBN に対して, 第一原理バンド計算から有効モデルを導出し, スピンゆらぎの解析と, スピンゆらぎ媒介超伝導の可能性を議論した。この物質のフェルミ面を再現するような有効モデルとして, 第一原理計算を元にした 10 軌道強束縛モデルを構築し, RPA を用いた

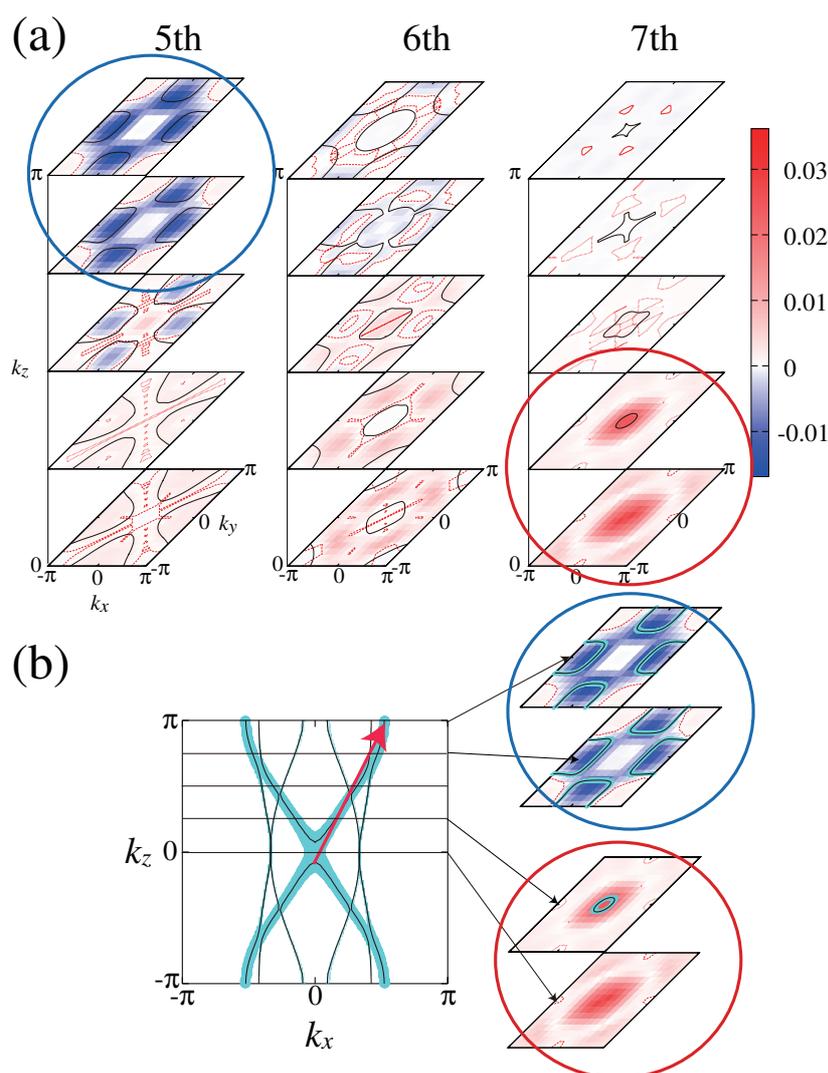


図 7.6 スピンゆらぎ機構を仮定したときの超伝導ギャップ, スピンゆらぎが強い部分でのみギャップが発達し, 3 次元的な符号反転を起こしているのが見て取れる

解析を行った。その結果, 主にフェルミ準位より離れたエネルギー領域に存在する Ni の  $3d$  軌道成分の一部が, フェルミ準位まで伸びてきており, 3 次元構造を持つスピンのゆらぎを引き起こし得ることが示された。

またスピンゆらぎ機構の超伝導を仮定し, 超伝導ギャップ構造を求めた結果, スピンゆらぎの発現に対して大きな効果を持つフェルミ面上のみ, 大きなギャップを持つ, 3 次元的な符号反転を起こした  $s_{\pm}$  波が現れる可能性が示された。大きめの相互作用を用いているとはいえ, 超伝導固有値  $\lambda$  が 1 に近いことから, この物質において, スピンゆらぎが超伝導に対して, 何らかの影響を及ぼし得る可能性が有ることが示された。



## 第 8 章

### 結論

本研究では鉄系超伝導体と窒化ホウ素化合物系超伝導体という二つの多軌道系超伝導体群に焦点をあて、研究を行った。その中でも 3 種類の鉄系超伝導体,  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  及び  $\text{LnFeAs}(\text{O,H})$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm}$ ) と窒化ホウ化物超伝導体  $\text{LaNiBN}$  においてスピンゆらぎ機構による非従来型超伝導の観点から、スピンゆらぎ及び超伝導の性質について解析を行った。

リン置換型超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  における超伝導ギャップ構造を調べた結果、この物質は他の鉄系超伝導体で議論されているように、電子フェルミ面とホールフェルミ面の間で符号反転を起こす  $s_{\pm}$  波超伝導ギャップを持つとともに、Z 点周りにある  $d_{Z^2}$  軌道由来のフェルミ面上に 3 次元の水平ノードが入る可能性が示された。超伝導発現に主たる役割を果たさない軌道を由来とするノードであるために、この物質は高い転移温度を持ち得ることを示した。

また、122 系における電子-ホールドーピング非対称性の起源を調べた結果、スピンゆらぎの電子-ホール非対称性はドーピング時のフェルミ面形状の変化が起源であることを示した。また  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  における超伝導ギャップ構造を調べた結果、 $\text{KFe}_2\text{As}_2$  においても  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  同様に、超伝導ギャップに水平ノードが入った  $s_{\pm}$  波超伝導体である可能性を示した。

水素置換型鉄系超伝導体  $\text{LnFeAs}(\text{O,H})$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm}$ ) における転移温度と電子ドーピング量依存性の関係を調べた結果、鉄系超伝導における高い転移温度を理解する上で、本質を得る結果を得た。すなわち、低ドーピング域の比較的転移温度の低い領域においては波数  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎがフェルミ面のネスティングを主起源とするのに対して、高ドーピング域においては  $d_{X^2-Y^2}$  軌道内の第二隣接ホッピングが、最近接ホッピングより大きくなり、フェルミ面だけでなく、バンド全体として  $(\pi, 0)$  近傍のスピンゆらぎと、それを媒介する  $s_{\pm}$  超伝導に有利になることが分かった。結合角の小さい物質においては、この「高ドーピング領域」は比較的電子ドーピング量の少ない領域から出現し、50K 超の超伝導を実現していると考えられる。従来の理論では高ドーピング域では消滅すると考えられていたスピンゆらぎが、元素置換の効果を検討することで、高ドーピング域においても十分に発達することが理解された。またゆらぎ交換近似を用いた計算から、元素置換による結合角の変化によって、 $d_{X^2-Y^2}$  軌道における第一近接と第二近接へのホッピング  $t_1, t_2$  の比が変化することが、この系における超伝導発現機構を理解する上で重要であることを示した。

また、鉄系超伝導体との関連にも関心が高まる窒化ホウ化物超伝導体  $\text{LaNiBN}$  に対して多軌道模型を構築し、スピンゆらぎの解析を行った。さらに、この物質における、スピンゆらぎ機構によ

る非従来型超伝導の可能性について議論を行った。その結果, この物質においてはスピンゆらぎは 3 次元的なピーク構造を持つことが分かった。またスピンゆらぎ機構を仮定して超伝導ギャップを計算した結果, 3 次元的な符号反転を起こす  $s_{\pm}$  波超伝導が発現することが分かった。また, 比較的大きな超伝導固有値が得られ, スピンゆらぎが超伝導に対して何らかの影響を及ぼす可能性が有ることが示された。

## 謝辞

本研究を行うに当たって、終始御指導、ご鞭撻していただくとともに、本博士論文を執筆の際に多くの御助言をしていただいた大阪大学理学研究科 黒木和彦教授に、心より感謝を申し上げます。また、黒木教授の御転任に伴い、博士3年という手数のかかる時期を迎えた著者の主任指導教員を引き受けてくださった先進理工学専攻 尾関之康教授、指導教員の先進理工学専攻 伏屋雄紀准教授にも、この場を借りて感謝を申し上げます。また本博士論文の審査委員をしてくださった斉藤弘樹准教授、島田宏准教授にもこの場を借りて感謝を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、有益な議論御指摘をしていただきました、産業技術総合研究所 李哲虎研究員、東京工業大学 応用セラミック研究所 飯村壮史助教、東京工業大学 元素戦略研究センター 松石聡准教授、及び東京工業大学 応用セラミック研究所、フロンティア研究センター 細野秀雄教授、カルフォルニア大学 物理学部 D. J. Scalapino 教授に感謝を申し上げます。また  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  の結晶構造を提供していただきました京都大学 理学研究科 笠原成助教にも感謝を申し上げます。

またこれまでの研究を進めるに当たって、多くのお世話をしていただいた先進理工学専攻の先生方にこの場を持って感謝を申し上げます。

最後になりますが、学部時代から、黒木教授と共お世話になっています大阪大学 理学研究科 白井秀知招へい研究員及び黒木研究室の皆様、電気通信大学、大阪大学における近隣研究室の皆様に感謝を申し上げます。ありがとうございました。



## 付録 A

# RPA-FLEX 計算プログラムにおける フローチャート

本研究において使用した RPA 及び FLEX 近似のプログラムにおけるフローチャートを付録として載せる。著者はこのプログラムを従来の環境から新しいベクトル型スーパーコンピューターへの移植と、高速化やコードの可読性の向上等を行った。このプログラムにおいては、既約感受率  $\chi_0$ , 自己エネルギー  $\Sigma$ , 超伝導固有値  $\lambda$  の式を解くのに畳み込み積分を用いた計算を行った。また超伝導固有値  $\lambda$  を求めるに当たってはべき乗法を用いて最大固有値を得ている。しかし多軌道モデルを解くに当たって、符号反転を伴う斥力相互作用を用いた場合にべき乗法を行うと、巨大な絶対値を持つ負の固有値が表れるため、一度この値を取り除くことで、真の最大固有値を得ている。

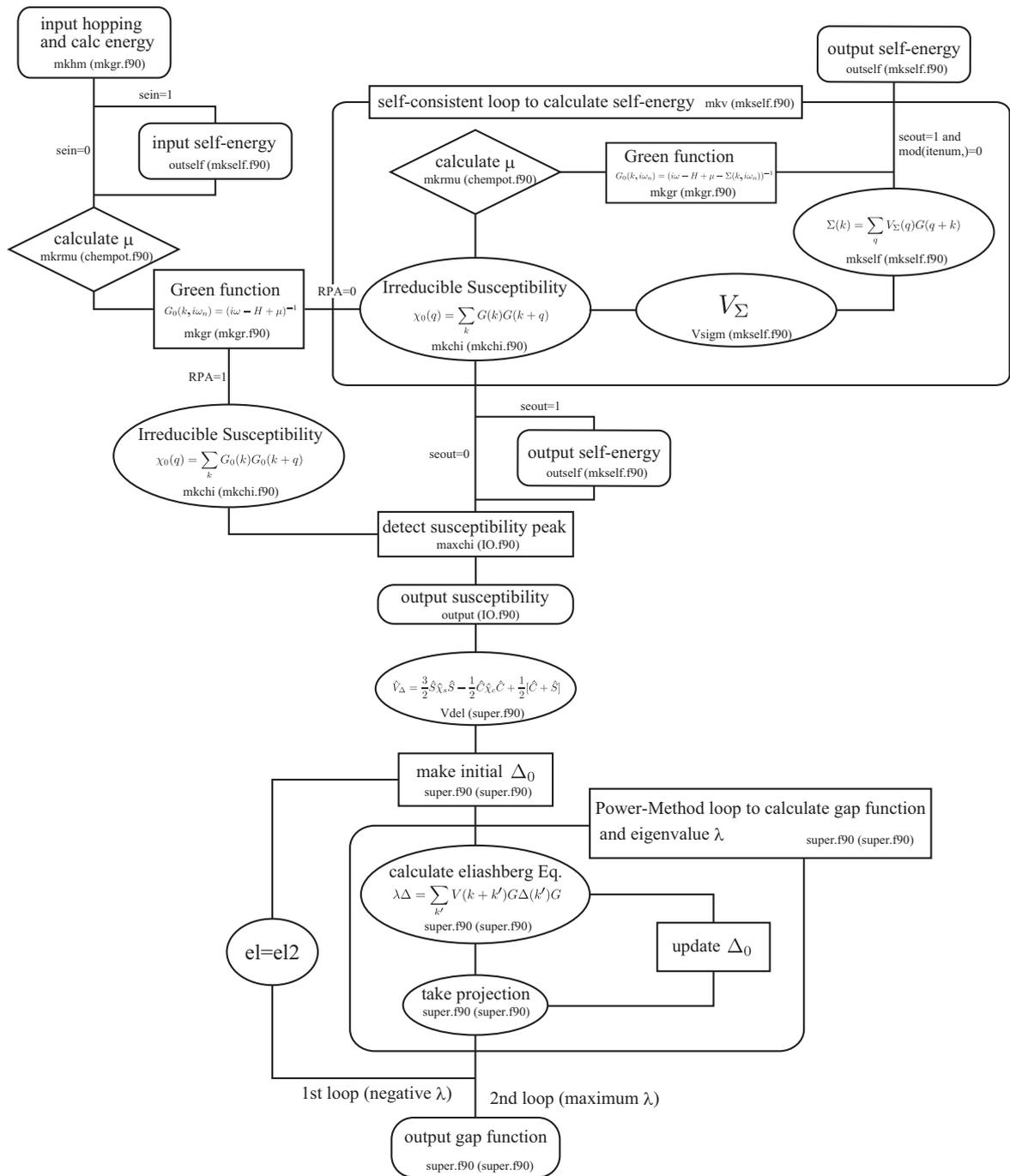


図 A.1 RPA, FLEX 計算プログラムにおける計算手順のフローチャート

## 参考文献

- [1] H. K. Onnes: Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **119**, **120**, **133** (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity. *Physical Review* **108** (1957) 1175.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Possible high $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64** (1986) 189.
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26\text{K}$ . *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 3296.
- [5] X. Chen, T. Wu, G. Wu, R. Liu, H. Chen, and D. Fang: Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Nature* **453** (2008) 761.
- [6] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura:  $\text{BiS}_2$ -based layered superconductor  $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ . *Physical Review B* **86** (2012) 220510(R).
- [7] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura: Superconductivity in Novel  $\text{BiS}_2$ -Based Layered Superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 114725.
- [8] S.Cottenier: *inDFT and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, ed. S.Cottenier (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2004).
- [9] 高田 康民 著: 多体問題特論 (朝倉書店, 2009).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang: Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* **54** (1996) 16533.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Generalized Gradient Approximation Made Simple [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters* **78** (1997) 1396.
- [13] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters* **100** (2008) 136406.
- [14] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang: Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters* **43** (1979) 1494.
- [15] N. Troullier and J. L. Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B* **43** (1991) 1993.
- [16] D. Vanderbilt: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **41** (1990) 7892.
- [17] N. Marzari and D. Vanderbilt: Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B* **56** (1997) 12847.
- [18] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt: Maximally localized Wannier functions for entangled energy

- bands. *Physical Review B* **65** (2001) 035109.
- [19] K. Yada and H. Kontani: Origin of Weak Pseudogap Behaviors in  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ : Absence of Small Hole Pockets. *Journal of the Physical Society of Japan* **74** (2005) 2161.
- [20] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, and S. R. White: Conserving Approximations for Strongly Correlated Electron Systems: Bethe-Salpeter Equation and Dynamics for the Two-Dimensional Hubbard Model. *Physical Review Letters* **62** (1989) 961.
- [21] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono: Iron-Based Layered Superconductor:  $\text{LaOFeP}$ . *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 10012. PMID: 16881620.
- [22] Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao: Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound  $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *EPL (Europhysics Letters)* **82** (2008) 57002.
- [23] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, Zheng-Cai, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang, and Z. Zhong-Xian: Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Chinese Physics Letters* **25** (2008) 2215.
- [24] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du: Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Physical Review Letters* **101** (2008) 057003.
- [25] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Physical Review Letters* **101** (2008) 087004.
- [26] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue: Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell  $\text{FeSe}$  Films on  $\text{SrTiO}_3$ . *Chinese Physics Letters* **29** (2012) 037402.
- [27] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. Zhou: Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer  $\text{FeSe}$  superconductor. *Nature Communications* **3** (2012) 931.
- [28] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen: Superconductivity in the iron selenide  $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). *Physical Review B* **82** (2010) 180520(R).
- [29] H. Kontani and S. Onari: Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model. *Physical Review Letters* **104** (2010) 157001.
- [30] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono: Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Nature* **453** (2008) 376.
- [31] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko: Superconductivity under High Pressure in  $\text{LaFeAsO}$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 113712.
- [32] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano: Superconductivity at 27 K in tetragonal  $\text{FeSe}$  under high pressure. *Applied Physics Letters* **93** (2008) 152505.
- [33] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides: Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor  $\text{FeSe}$  ( $T_c = 37\text{K}$ ). *Physical Review B* **80** (2009) 064506.
- [34] D. Daghero, M. Tortello, R. S. Gonnelli, V. A. Stepanov, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski: Evidence for two-gap nodeless superconductivity in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  from point-contact Andreev-reflection spectroscopy. *Physical Review B* **80** (2009) 060502(R).
- [35] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang,

- H. Ding, and T. Takahashi: Superconducting gap symmetry of  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *EPL (Europhysics Letters)* **85** (2009) 67002.
- [36] J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, and A. Carrington: Evidence for a Nodal-Line Superconducting State in  $\text{LaFePO}$ . *Physical Review Letters* **102** (2009) 147001.
- [37] C. W. Hicks, T. M. Lippman, M. E. Huber, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, and K. A. Moler: Evidence for a Nodal Energy Gap in the Iron-Pnictide Superconductor  $\text{LaFePO}$  from Penetration Depth Measurements by Scanning SQUID Susceptometry. *Physical Review Letters* **103** (2009) 127003.
- [38] H. Fukazawa, Y. Yamada, K. Kondo, T. Saito, Y. Kohori, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, H. Kito, P. M. Shirage, K. Kihou, N. Takeshita, C. H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki: Possible Multiple Gap Superconductivity with Line Nodes in Heavily Hole-Doped Superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  Studied by  $^{75}\text{As}$  Nuclear Quadrupole Resonance and Specific Heat. *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2009) 083712.
- [39] K. Hashimoto, A. Serafin, S. Tonegawa, R. Katsumata, R. Okazaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, Y. Matsuda, A. Carrington, and T. Shibauchi: Evidence for superconducting gap nodes in the zone-centered hole bands of  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  from magnetic penetration-depth measurements. *Physical Review B* **82** (2010) 014526.
- [40] K. Hashimoto, S. Kasahara, R. Katsumata, Y. Mizukami, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, A. Carrington, Y. Matsuda, and T. Shibauchi: Nodal versus Nodeless Behaviors of the Order Parameters of  $\text{LiFeP}$  and  $\text{LiFeAs}$  Superconductors from Magnetic Penetration-Depth Measurements. *Physical Review Letters* **108** (2012) 047003.
- [41] I. I. Mazin, T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, B. Muschler, and R. Hackl: Pinpointing gap minima in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$  via band-structure calculations and electronic Raman scattering. *Physical Review B* **82** (2010) 180502(R).
- [42] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki: Pnictogen height as a possible switch between high- $T_c$  nodeless and low- $T_c$  nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B* **79** (2009) 224511.
- [43] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi: Unconventional  $s$ -Wave Superconductivity in  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ . *Science* **328** (2010) 474.
- [44] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada: Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free  $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 083704.
- [45] H. Ikeda, R. Arita, and J. Kuneš: Phase diagram and gap anisotropy in iron-pnictide superconductors. *Physical Review B* **81** (2010) 054502.
- [46] H. Usui and K. Kuroki: Maximizing the Fermi-surface multiplicity optimizes the superconducting state of iron pnictide compounds. *Physical Review B* **84** (2011) 024505.
- [47] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki: Least momentum space frustration as a condition for a 'high  $T_c$  sweet spot' in iron-based superconductors. *Superconductor Science and Technology* **25** (2012) 084004.
- [48] S. Tatematsu, Y. Yasui, T. Moyoshi, K. Motoya, K. Kakurai, and M. Sato: Neutron Scattering Study of Magnetic Excitation Spectra of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 073703.
- [49] H.-M. Jiang: Theory of the interplay between the superconductivity and the blocked antiferromagnetic order in  $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 385702.
- [50] R. Yu, P. Goswami, and Q. Si: Magnetic phase diagram of an extended  $J_1 - J_2$  model on a modulated square lattice and its implications for the antiferromagnetic phase of  $\text{K}_y\text{Fe}_x\text{Se}_2$ . *Physical Review B* **84** (2011) 094451.
- [51] C. Fang, B. Xu, P. Dai, T. Xiang, and J. Hu: Magnetic frustration and iron-vacancy ordering in iron

- chalcogenide. *Physical Review B* **85** (2012) 134406.
- [52] O. J. Lipscombe, G. F. Chen, C. Fang, T. G. Perring, D. L. Abernathy, A. D. Christianson, T. Egami, N. Wang, J. Hu, and P. Dai: Spin Waves in the  $(\pi,0)$  Magnetically Ordered Iron Chalcogenide  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ . *Physical Review Letters* **106** (2011) 057004.
- [53] C. Mazumdar, R. Nagarajan, C. Godart, L. Gupta, M. Latroche, S. Dhar, C. Levy-Clement, B. Padalia, and R. Vijayaraghavan: Superconductivity at 12 K in Y-Ni-B system. *Solid State Communications* **87** (1993) 413.
- [54] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, and R. Vijayaraghavan: Bulk superconductivity at an elevated temperature ( $T_c \approx 12\text{K}$ ) in a nickel containing alloy system Y-Ni-B-C. *Physical Review Letters* **72** (1994) 274.
- [55] R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter, and S. Uchida: Superconductivity at 23 K in yttrium palladium boride carbide. *Nature* **367** (1994) 146.
- [56] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, and S. Uchida: Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Nature* **367** (1994) 252.
- [57] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, E. M. Gyorgy, and S. Uchida: Superconductivity in lanthanum nickel boro-nitride. *Nature* **372** (1994) 245.
- [58] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, K. Mizuhashi, J. O. Lee, and S. Uchida: Competition between magnetism and superconductivity in rare-earth nickel boride carbides. *Physical Review B* **50** (1994) 647.
- [59] M. Nohara, M. Isshiki, H. Takagi, and R. J. Cava: Magnetic Field Dependence of the Low-Temperature Specific Heat of the Borocarbide Superconductor  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **66** (1997) 1888.
- [60] T. Yokoya, T. Kiss, T. Watanabe, S. Shin, M. Nohara, H. Takagi, and T. Oguchi: Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of Ni Borocarbides: Direct Observation of the Superconducting Gap and a Change in Gap Anisotropy by Impurity. *Physical Review Letters* **85** (2000) 4952.
- [61] E. Boaknin, R. W. Hill, C. Proust, C. Lupien, L. Taillefer, and P. C. Canfield: Highly Anisotropic Gap Function in Borocarbide Superconductor  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review Letters* **87** (2001) 237001.
- [62] I.-S. Yang, M. V. Klein, S. L. Cooper, P. C. Canfield, B. K. Cho, and S.-I. Lee: Study of the superconducting gap in  $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $R = \text{Y, Lu}$ ) single crystals by inelastic light scattering. *Physical Review B* **62** (2000) 1291.
- [63] G. qing Zheng, Y. Wade, K. Hashimoto, Y. Kitaoka, K. Asayama, H. Takeya, and K. Kadowaki:  $^{11}\text{B}$  NMR OF  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  SINGLE CRYSTAL IN THE SUPERCONDUCTING STATE. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59** (1998) 2169.
- [64] T. Baba, T. Yokoya, S. Tsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, T. Oguchi, and S. Shin: Angle-resolved photoemission observation of the superconducting-gap minimum and its relation to the nesting vector in the phonon-mediated superconductor  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review B* **81** (2010) 180509(R).
- [65] J. I. Lee, T. S. Zhao, I. G. Kim, B. I. Min, and S. J. Youn: Electronic structure of Ni-based superconducting quaternary compounds:  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{B, C, N, and O}$ ). *Physical Review B* **50** (1994) 4030.
- [66] D. J. Singh and W. E. Pickett: Electronic and structural properties of  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$ . *Physical Review B* **51** (1995) 8668.
- [67] D. J. Singh: Electronic properties of  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Solid State Communications* **98** (1996) 899.
- [68] H. Fukazawa, T. Nomura, H. Ikeda, and K. Yamada: Study of Superconductivity in Borocarbides on the Basis of Perturbation Theory. *Journal of the Physical Society of Japan* **70** (2001) 3011.
- [69] K. Maki, P. Thalmeier, and H. Won: Anisotropic  $s$ -wave superconductivity in borocarbides  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

- and  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review B* **65** (2002) 140502(R).
- [70] K. Izawa, K. Kamata, Y. Nakajima, Y. Matsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, P. Thalmeier, and K. Maki: Gap Function with Point Nodes in Borocarbide Superconductor  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review Letters* **89** (2002) 137006.
- [71] H. Kontani: Theory of anisotropic  $s$ -wave superconductivity with point-node-like gap minima: Analysis of  $(\text{Y, Lu})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review B* **70** (2004) 054507.
- [72] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki: Possible Three-Dimensional Nodes in the  $s_{\pm}$  Superconducting Gap of  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 013710.
- [73] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda: Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  superconductors. *Physical Review B* **81** (2010) 184519.
- [74] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: Line nodes in the energy gap of superconducting  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  single crystals as seen via penetration depth and thermal conductivity. *Physical Review B* **81** (2010) 220501(R).
- [75] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima:  $^{31}\text{P}$  and  $^{75}\text{As}$  NMR evidence for a residual density of states at zero energy in superconducting  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ . *Physical Review B* **81** (2010) 020503(R).
- [76] T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani, and S. Shin: Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron Pnictides. *Science* **332** (2011) 564.
- [77] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502.
- [78] N. Marzari and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12847; I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **65** (2001) 035109. The Wannier functions are generated by the code developed by A. A. Mostofi, J. R. Yates, N. Marzari, I. Souza, and D. Vanderbilt, (<http://www.wannier.org/>).
- [79] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada: Comparison of *Ab initio* Low-Energy Models for  $\text{LaFePO}$ ,  $\text{LaFeAsO}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{LiFeAs}$ ,  $\text{FeSe}$ , and  $\text{FeTe}$ : Electron Correlation and Covalency. *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 044705.
- [80] S. Graser, A. F. Kemper, T. A. Maier, H.-P. Cheng, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino: Spin fluctuations and superconductivity in a three-dimensional tight-binding model for  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* **81** (2010) 214503.
- [81] Y. Zhang, Z. R. Ye, Q. Q. Ge, F. Chen, J. Jiang, M. Xu, B. P. Xie, and D. L. Feng: Nodal superconducting-gap structure in ferropnictide superconductor  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ . *Nature Physics* **8** (2012) 371.
- [82] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki: Spin fluctuations and unconventional pairing in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* **84** (2011) 144514.
- [83] C. H. Lee, K. Kihou, H. Kawano-Furukawa, T. Saito, A. Iyo, H. Eisaki, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, and K. Yamada: Incommensurate Spin Fluctuations in Hole-Overdoped Superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters* **106** (2011) 067003.
- [84] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt: Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters* **101** (2008) 107006.

- [85] T. Sato, K. Nakayama, Y. Sekiba, P. Richard, Y.-M. Xu, S. Souma, T. Takahashi, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and H. Ding: Band Structure and Fermi Surface of an Extremely Overdoped Iron-Based Superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters* **103** (2009) 047002.
- [86] R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, J. Hu, and B. A. Bernevig: Exotic  $d$ -Wave Superconducting State of Strongly Hole-Doped  $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters* **107** (2011) 117001.
- [87] S. Maiti, M. M. Korshunov, and A. V. Chubukov: Gap symmetry in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  and the  $\cos 4\theta$  gap component in  $\text{LiFeAs}$ . *Physical Review B* **85** (2012) 014511.
- [88] H. Kawano-Furukawa, C. J. Howell, J. S. White, R. W. Heslop, A. S. Cameron, E. M. Forgan, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, R. Cubitt, C. D. Dewhurst, J. L. Gavilano, and M. Zolliker: Gap in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  studied by small-angle neutron scattering observations of the magnetic vortex lattice. *Physical Review B* **84** (2011) 024507.
- [89] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen: Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review B* **78** (2008) 020503(R).
- [90] S. Rozsa and H. U. Schuster: Zur Struktur von  $\text{KFe}_2\text{As}_2, \text{KCo}_2\text{As}_2, \text{KRh}_2\text{As}_2$  und  $\text{KRh}_2\text{P}_2$ . *Zeitschrift für Naturforschung B* **36** (1981) 1668.
- [91] K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Iimura, Y. Sato, S. Matsuishi, and H. Hosono: Robust Spin Fluctuations and  $s\pm$  Pairing in the Heavily Electron Doped Iron-Based Superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 083702.
- [92] S. Iimura, S. Matsuishi, M. Miyakawa, T. Taniguchi, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Kajimoto, M. Nakamura, Y. Inamura, K. Ikeuchi, S. Ji, and H. Hosono: Switching of intra-orbital spin excitations in electron-doped iron pnictide superconductors. *Physical Review B* **88** (2013) 060501(R).
- [93] S. Iimura, S. Matsuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S. W. Kim, J. E. Kim, M. Takata, and H. Hosono: Two-dome structure in electron-doped iron arsenide superconductors. *Nat Commun* **3** (2012) 943.
- [94] H. Ikeda: Pseudogap and Superconductivity in Iron-Based Layered Superconductor Studied by Fluctuation-Exchange Approximation. *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 123707.
- [95] T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, N. Igawa, K. Kodama, S.-i. Shamoto, and H. Hosono: Hydrogen in layered iron arsenides: Indirect electron doping to induce superconductivity. *Physical Review B* **84** (2011) 024521.
- [96] G. Kresse and J. Furthmüller: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54** (1996) 11169.
- [97] G. Kresse and D. Joubert: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59** (1999) 1758.
- [98] H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, N. Takeshita, P. M. Shirage, H. Eisaki, and A. Iyo: Understanding the reentrant superconducting phase diagram of the iron pnictide  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ : First-principles calculations. *Physical Review B* **87** (2013) 174528.
- [99] N. Imamura, H. Mizoguchi, and H. Hosono: Superconductivity in  $\text{La}T_M\text{BN}$  and  $\text{La}_3T_{M2}\text{B}_2\text{N}_3$  ( $T_M$  = Transition Metal) Synthesized under High Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012) 2516.
- [100] M.-C. Jung, C.-J. Kang, B. I. Min, and K.-W. Lee: Electronic structures and phonon spectra in boronitride superconductors  $\text{La}M\text{BN}$  ( $M = \text{Ni, Pt}$ ). *Physical Review B* **87** (2013) 144509.
- [101] 黒木 和彦, 青木 秀夫 著: 多体電子論 II 超伝導, (東京大学出版会, 1999).
- [102] 阿部 龍蔵 著: 統計力学, (東京大学出版会, 1966).
- [103] 今田 正俊 著: 統計物理学, ed. 今田 正俊 (丸善, 2004).
- [104] R. マーティン 著, 寺倉 清之, 寺倉 侑子, 善甫 康成. 訳: 物質の電子状態上, 下, (シュプリンガー・ジャパン, 2010).

## 関連論文の印刷公表の方法及び時期

- (1) 全著者名: Katsuhiko Suzuki, Hidetomo Usui and Kazuhiko Kuroki  
論文題目: 「Possible Three-Dimensional Nodes in the  $s_{\pm}$  Superconducting Gap of  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 23 年 1 月 J. Phys. Soc. Jpn. 80 013710 (2011)
- (2) 全著者名: Katsuhiko Suzuki, Hidetomo Usui and Kazuhiko Kuroki  
論文題目: 「Spin fluctuations and unconventional pairing in  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ 」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 23 年 10 月 Physical Review B 84 144514 (2011)
- (3) 全著者名: Katsuhiko Suzuki, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Soshi Iimura, Yoshiyasu Sato, Satoru Matsuishi and Hideo Hosono  
論文題目: 「Robust Spin Fluctuations and  $s_{\pm}$  Pairing in the Heavily Electron Doped Iron-Based Superconductors」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 25 年 6 月 J. Phys. Soc. Jpn. 82 083702 (2013)

## 参考論文

### (共著論文)

- (1) 全著者名: C. H. Lee, K. Kihou, H. Kawano-Furukawa, T. Saito, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Kohori, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, and K. Yamada,  
論文題目: 「Incommensurate Spin Fluctuations in Hole-Overdoped Superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ 」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 23 年 2 月 Phys. Rev. Lett. 106 067003 (2011).
- (2) 全著者名: Soshi Iimura, Satoru Matsuishi, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Katsuhiko Suzuki, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Ryoichi Kajimoto, Mitsutaka Nakamura, Yasuhiro Inamura, Kazuhiko Ikeuchi, Sungdae Ji, and Hideo Hosono  
論文題目: 「Switching of intra-orbital spin excitations in electron-doped iron pnictide superconductors」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 25 年 8 月 Phys. Rev. B 88 060501 (2013)

### (国際会議プロシーディングス)

- (1) 全著者名: K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki  
論文題目: 「The origin of the electron-hole asymmetry of the spin fluctuation and its effect on superconductivity in iron-based superconductors」  
印刷公表の方法及び時期: 平成 24 年 12 月 Journal of Physics: Conference Series 400 022117 (2012)

【著者略歴】

鈴木 雄大

1986 年 神奈川県に生まれる

2009 年 電気通信大学量子物質工学科卒業

2011 年 電気通信大学大学院量子物質工学専攻博士前期課程修了

2014 年 電気通信大学大学院先進理工学研究科博士後期課程修了

---

## 多軌道系における超伝導発現機構の微視的有効モデルに基づく解析

---

2014 年 3 月 24 日初版発行

著 者 鈴木 雄大

〒182-8585

東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

---

©Katsuhiro Suzuki

本書の無断複写 (コピー) はご遠慮ください。