

擬 1 次元系とみなした  
 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  系の超伝導転移温度



平成 21 年度修士論文  
三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 物理工学専攻

独孤 海英

# 目次

|    |  |      |
|----|--|------|
| 1  | 序論   |      |
|    | はじめに   | (1)  |
| 2  | 朝永-ラッテエンジャー流体論                                   |      |
| 1. | 1 ハバードモデル  | (3)  |
| 2. | 2 1次元電子系   | (4)  |
| 2. | 3 朝永-ラッティンジャー流体論                                 | (7)  |
| 3  | 解析方法と数値計算  |      |
| 2. | 1 モデルの設定   | (14) |
| 3. | 2 $K_p$ の解析的な計算                                  | (16) |
| 3. | 3 超伝導転移温度 $T_c$ の計算                              | (18) |
| 3. | 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系についての計算比較 | (21) |
| 3. | 5 $K_p$ の近似の検討                                   | (22) |
| 4  | まとめ  | (23) |
| 5  | 謝辞   | (24) |
| 6  | 参考文献   | (25) |

# 1 序論

## はじめに

超伝導現象は 1911 年にカマリング・オンネス(Kamerlingh Onnes)[1]によって発見されて以来、固体物理学の中心的なテーマとして研究されてきた。現在までに様々な金属材料が極低温で超伝導現象を示すことが明らかにされ、より高い転移温度を示す材料の探索が進められてきた。金属系材料としては、現時点でも 2001 年に秋光らによって発見された  $\text{MgB}_2$  (2 ホウ化マグネシウム) の示す 39K が最高の転移温度であるが、これに対して、1986 年にベドノルツとミュラーが発見した銅系酸化物系は、セラミックスという通常絶縁体であると考えられる材料が、約 30K という高い転移温度を示したことにより驚きをもって受け入れられ、さらにごく短期間に物質探索が進み、YBCO 系や BSCCO 系という転移温度が液体窒素温度 (77K) を越える物質が連続して発見され、超伝導フィーバとも呼べる現象を引き起こした。その結果、室温超伝導も夢ではないのではないかと思われた時期もあったが、1993 年の銅水銀系酸化物での転移温度 (130K 常圧力、160K 高圧) を最後に、転移温度上昇の更新は止まっているのが現状である。

超伝導状態では、電気抵抗がなくなるため、強力な電磁石や低損失送電、低損失電子デバイスとしての実現が可能であるなど、その応用は計り知れない広がりを持つものと期待されているが、現在実用化されているものは依然として動作温度領域が低温にとどまっており、応用面ではまだ制約が多いため、より高い転移温度で使える素材の開発が期待されている。

超伝導現象は上記に述べたように応用面で重要であるばかりでなく、純粋に物理現象の観点からも大変興味深いものである。超伝導の本質はマクロな量子現象であり、単に電気抵抗がゼロになるということだけではなく、電子がクーパー対を形成しボーズ凝縮という相転移を起こすことにある。

高温超伝導体においても従来型の超伝導体と同様にクーパー対が形成されていることがわかっている。従来型超伝導では、BCS 理論[2]により、フォノンを媒介とするクーパー対の形成機構が解明されているのに対し、高温超伝導におけるクーパー対の形成機構に関しては、まだ完全なコンセンサスは得られていない。ただ高温超伝導物質中のある  $\text{CuO}_2$  2 次元面内の電子系における反強磁性的なスピンの揺らぎを媒介にしたクーパー対形成機構により、高温超伝導のメカニズムが理解できるという立場が、現在では主流となっている。

ごく最近、銅酸化物高温超伝導体的一种である  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  (以下プラセオ系と略称) で一次元的な超伝導現象が発見され注目を集めている。普通の高温

超伝導体では銅酸化物  $\text{CuO}_2$  面が超伝導に主な寄与を与えているが、プラセオ系では Pr 原子のため  $\text{CuO}_2$  面が絶縁化され電気伝導には寄与していないと考えられており、むしろ  $\text{CuO}_2$  面に挟まれた  $\text{CuO}$  2 重鎖の寄与が大きいものとみられている [3, 4]。

この 1 次元的な  $\text{CuO}$  2 重鎖により実験的な超伝導転移温度が理論的にどこまで説明できるのか、またどのようにすれば、この物質で高い転移温度が出せるかを調べるために、この研究を行った。

## 2 朝永-ラッテエンジャー流体論

### 2. 1 ハバードモデル

世の中の物質はすべて原子からなっているが、原子はさらに原子核と電子に分けてみることができる。物質の性質を決めるのは主に原子核の周りを回る最外殻電子である。原子どうしが互いに十分離れていれば、最外殻電子はイオン（ここでは、仮想的に原子から最外殻電子を除いたものをイオンと呼ぶことにする）に束縛されているが、二つの原子を十分近づけると電子軌道が重なり電子は隣のイオンに移動することが可能となる。これを以下では電子のホッピング又はトランスファーと呼ぶことにする。（図2. 1）

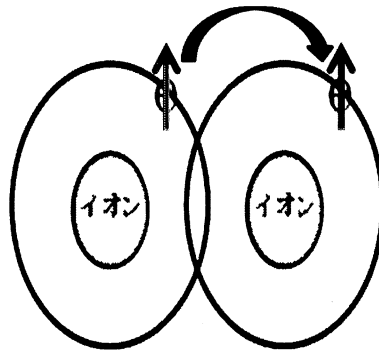


図2. 1 最隣接のイオンにホッピングする電子

ホッピングする電子はイオン間を自由に移動することができ、電気伝導を担うことができる。この電子のことを伝導電子と呼び、伝導電子を持つ系は金属的な振る舞いを示す。

伝導電子のホッピングにより、瞬間的にある一つのイオン上の伝導電子数が平均値より多くなりうる。この時、伝導電子間には強いクーロン斥力が働く。この効果が特に大きいとき、斥力は電子の運動に大きな影響を与えるが、このことを電子相関が強いという。またこのような電子系を強相関電子系という。

強相関電子系を記述する最も基本的なモデルはハバードモデルと呼ばれている。以下ではまずこのハバードモデルについて述べる。ハバードモデルは電子のホッピング項と電子間クーロン相互作用項の2つから成り立っており、それぞれ演算子で表現することができる。

たとえば、二つの原子があり各原子には一つの電子がある（水素原子）。1番目の原子にはスピン up の電子が、2番目の原子にはスピン down の電子があるとする。電子ホッピングのため1番目のスピン up の電子が2番目の原子に移動し、この時電子のホッピングを演算子  $C_{2\uparrow}^+ C_{1\uparrow}$  で表現する。 $C_{1\uparrow}$  は1番目のサイト

の up 電子を消すのを意味し、 $C_{2\uparrow}^+$  は 2 番目のサイトに down 電子を生成したのを意味するため、それぞれの消滅演算子、生成演算子と呼ぶ。ハバードモデルは離散的なモデルであるが、長波長の極限で連続体モデルと同等となる。ここで最隣接サイトの電子ホッピングだけを考えているので運動エネルギー項のハミルトニアンは次のように書ける。

$$H_0 = -t[(C_{i\uparrow}^+ C_{j\uparrow} + C_{j\uparrow}^+ C_{i\uparrow}) + (C_{i\downarrow}^+ C_{j\downarrow} + C_{j\downarrow}^+ C_{i\downarrow})] \quad (2.1)$$

ここで  $t$  は電子のホッピングの強さを表すトランスファーであり、電子波のオーバーラップの大きさで決まる。ここまでは運動エネルギー項だけ考えたが、実際電子間にはクーロン相互作用も働いている。離れたサイト間の相互作用は無視し、同じサイトに電子が 2 つある時のみ相互作用が働くと近似すると相互作用項のハミルトニアンは

$$H' = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.2)$$

となる。 $U$  は相互作用ポテンシャルを表し、 $n_{i\uparrow}$  は  $n_{i\uparrow} = C_{i\uparrow}^+ C_{i\uparrow}$  で、 $i$  サイト上にいる電子の個数を表す電子数演算子である。

(2.1) 式と (2.2) 式を合わせると全体のハミルトニアンである。

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H' \\ &= -t[(C_{i\uparrow}^+ C_{j\uparrow} + C_{j\uparrow}^+ C_{i\uparrow}) + (C_{i\downarrow}^+ C_{j\downarrow} + C_{j\downarrow}^+ C_{i\downarrow})] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \end{aligned} \quad (2.3)$$

## 2. 2 1 次元電子系

### 2. 2. 1 低次元とは

通常、私たちが考えているのは 3 次元系—  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸の世界である。そこに時間軸も加えれば 4 次元系的になるが、物質によって 1 次元系か 2 次元系として取り扱うことも多い。1 次元 (2 次元) 系を低次元系と呼ぶ。低次元系にすることによって問題の取り扱いが簡単になったりする。以下に低次元にみなせる例をいくつか挙げてみよう。薄い板 (図 2. 2)、細長い棒 (図 2. 3) などは 3 次元だが、薄膜形成や微細加工技術の発展とともに十分薄く、十分細

く作成することができるので普通に2次元系、1次元系に扱ってもよい。

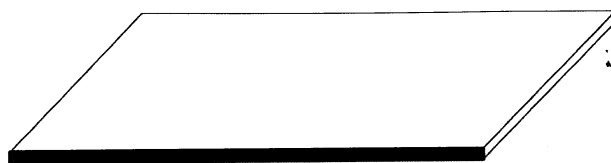


図2.2 2次元系とみなせる薄い板



図2.3 1次元系とみなせる細長い棒

他にも絶縁体と伝導体からなっているサンドイッチ（図2.4）、多数の細長い伝導体が絶縁体に埋め込まれたもの（図2.5）、一見3次元に見えるが電子の振る舞いに注目すればそれぞれ2次元系、1次元系であることが容易にわかる。これらは擬2（1）次元系と言うこともある。

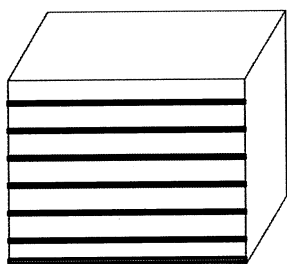


図2.4 擬2次元系とみなせる絶縁体と伝導体のサンドイッチ

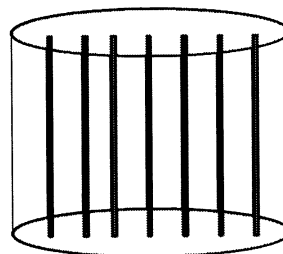


図2.5 擬1次元系とみなせる絶縁体に埋め込まれた多数の細長い伝導体

これ以外も、特定の方向のみ良い電気伝導性を持つ化合物などがある。以下の話は1次元電子系に限ることにする。

## 2.2.2 1次元電子系の特徴

まず、相互作用のない自由電子系（フェルミ粒子）を考える。この時のエネルギーと波数の関係は $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ であり、図2.6のようにグラフで示す。

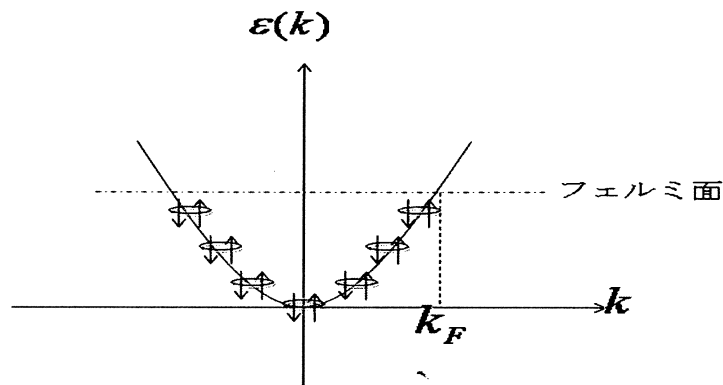


図2. 6 相互作用のない電子系で電子がフェルミ面まで詰まった時の波数とエネルギーのグラフ

電子は基底状態から詰まり始め、フェルミ面まで電子が詰まったとする。 $k_F$ はフェルミ波数を表す。運動量分布 $\langle n_{k\sigma} \rangle$ と波数 $k$ に関するグラフは図2. 7のようである。

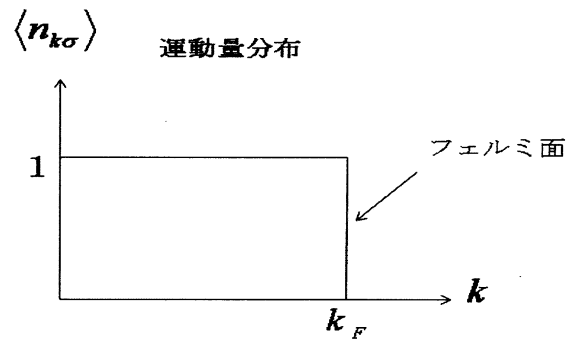


図2. 7 相互作用のない時の運動量分布

低温（低エネルギー）での電子系の性質の中でフェルミ面は重要である。図2. 7では相互作用のない場合を考えているが、非常に面白いのはクーロン相互作用（斥力 $U$ ）を入れたときにフェルミ面が変化することである。しかし、フェルミ面の変化の仕方は次元によって違う。図2. 8は高次元と1次元を分けてフェルミ面の変化を考察したものである。

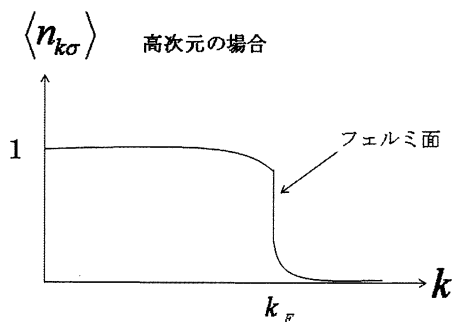


図2. 8 (a) 相互作用を入れたとき、高次元でのフェルミ面変化

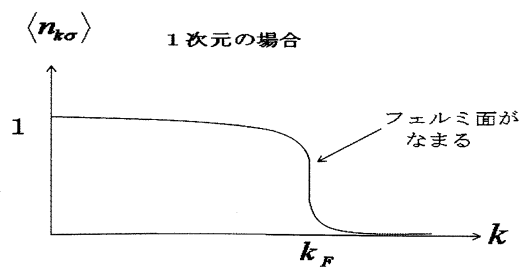


図2. 8 (b) 相互作用を入れたとき、1次元でのフェルミ面変化



図 2. 8 の (a) と (b) を比較してみると、高次元の時はフェルミ面上で運動量分布に飛びは残ってあるが、電子状態は  $U=0$  の時と連続的につながっている。つまりフェルミ液体であることが分かる。それに対して 1 次元の場合はフェルミ面で飛びが消えて滑らかな変化に変わる。 $U=0$  のときと連続的につながっていない。これは高次元時のフェルミ液体とは違い、ラッティンジャー流体ということを示している [5, 6, 7, ]。原因としては 1 次元では相互作用  $U$  の効果が大きく、電子が互いに避けにくいからだと思われる。

## 2. 3 朝永-ラッティンジャー流体論

### 2. 3. 1 1 本鎖ハバードモデル

まず運動エネルギー項から考えることにする。1 本鎖のハバードモデルを例としての朝永-ラッティンジャー理論を説明しよう。弱く相互作用する 1 次元系の基底状態の近傍では、フェルミ面近くの電子励起のみ考えればよい。ハミルトニアンは

$$H = -t \sum_{j,\sigma} (C_{j,\sigma}^+ C_{j+1,\sigma} + C_{j+1,\sigma}^+ C_{j,\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (2. 4)$$

と書き、前の項は運動エネルギー項  $H_0$  とし、後ろの項は相互作用項  $H'$  とする。

まず、運動エネルギー項  $H_0$  を考えよう。

$$H_0 = -t \sum_{j,\sigma} (C_{j,\sigma}^+ C_{j+1,\sigma} + C_{j+1,\sigma}^+ C_{j,\sigma}) \quad (2. 5)$$

ここで、生成消滅演算子についてフーリエ変換

$$C_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k C_k e^{ik \cdot r_j} \quad (2. 6)$$

を行い、式 (2. 6) を (2. 5) に入れると

$$H_0 = -t \frac{1}{N} \sum_{j,k,k'} (C_{k'}^+ e^{-ik' \cdot r_j} \cdot C_k e^{ik \cdot r_{j+1}} + C_k^+ e^{-ik \cdot r_{j+1}} \cdot C_{k'} e^{ik' \cdot r_j}) \quad (2. 7)$$

このとき、 $k=k'$  のときだけゼロでなく、ほかはゼロであるため

$$\begin{aligned} H_0 &= -t \frac{1}{N} \sum_{j,k} C_k^+ C_k e^{ik \cdot (r_{j+1} - r_j)} + C_k^+ C_k e^{-ik \cdot (r_{j+1} - r_j)} \\ &= -t \frac{1}{N} \sum_{j,k} C_k^+ C_k \left[ e^{ik \cdot (r_{j+1} - r_j)} + e^{-ik \cdot (r_{j+1} - r_j)} \right] \end{aligned} \quad (2. 8)$$

$r_j, r_{j+1}$  は電子の位置を表す演算子でイオン間距離を  $a$  とすると  $r_j - r_{j+1} = a$  となり、

公式  $\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$  を用いると

$$\begin{aligned}
 H_0 &= -2t \frac{1}{N} \sum_{j,k} C_k^+ C_k \cos(ka) \\
 &= -2t \sum_k C_k^+ C_k \cos(ka) \\
 &= \sum_k \varepsilon(k) C_k^+ C_k
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

相互作用を除いて運動エネルギー項のみ考えているので自由電子系（フェルミ粒子）と同じく考えればよい。自由電子モデルではエネルギー固有値  $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  が成り立つ。 $m$  は電子の質量、 $\hbar$  はプランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったもの、 $k$  は波数である。エネルギー  $\varepsilon(k)$  は波数  $k$  の2次関数であるので図2.9のように書ける。

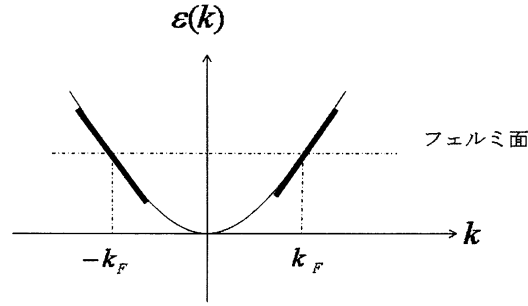


図2.9 1次元電子系のスペクトル  $\varepsilon(k)$  はフェルミ波数  $\pm k_F$  近くでは直線で近似できる

フェルミ面近傍での電子励起のみに注目しているので電子スペクトルはフェルミ面近くで直線と近似できる。すると1次元系ではフェルミエネルギー近傍での状態を左側 ( $-k_F$  近く) と右側 ( $k_F$  近く) の二つの部分に分けて考えることができる。 $\pm k_F$  の十分近くで  $\varepsilon(k)$  は直線で

$$\varepsilon(k) = \begin{cases} -v_F \hbar(k + k_F) + \varepsilon_F \\ v_F \hbar(k - k_F) + \varepsilon_F \end{cases} \tag{2.10}$$

と近似できる。 $v_F$  はフェルミ速度で図ではフェルミ面での直線の傾きである。 $\varepsilon_F$  はフェルミエネルギーを表す。運動エネルギー項を左側と右側のフェルミ速度  $-v_F$  と  $v_F$  に対応する部分に分けて書くと

$$H_0 = \sum_{k\sigma} v_F k (C_{k,\sigma}^+ C_{k,\sigma} - d_{k,\sigma}^+ d_{k,\sigma}) \tag{2.11}$$

となる。演算子  $C^+ C$  と  $d^+ d$  はそれぞれ左側と右側の生成消滅演算子である。

上のよう運動エネルギー項は2次形式で書けたが、相互作用の項

$H' = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j+1\downarrow}$  は演算子が 4 つかかっているため解けない。これからは相互作用

用の項をボソン化して 2 次形式の形に書けるようにする。

まず、相互作用の項を 4 つ場合の電子ホッピング項で分けて考えることにする。一つはウムクラップ効果の項であり、バンドが半分詰まった half-filled 状態を除くとウムクラップ項はフェルミエネルギーに十分近いところでは無視できる。他にまた普通の電子ホッピング項  $H''$  と後方散乱の項  $H'''$  がある。後方散乱の項  $H'''$  は電子が左側の  $-k_F$  近傍と右側の  $k_F$  近傍の間を飛び移る項でまずは無視することにする。すると電子間の相互作用が  $H''$  で与えられ、朝永-ラッティンジャーモデルとして朝永-ラッティンジャー流体論に従う。

弱く相互作用している電子系を考えているのでフェルミ面まで電子が詰まったとし、電子スペクトルはフェルミ面近傍で直線として置き換えるので、密度演算子を左側と右側に分けて考え、ここでは式 (2. 1 2) のように電荷密度演算子  $\rho_j(k)$  とスピン密度演算子  $\sigma_j(k)$  を規格化して定義する。

$$\rho_i(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{i\uparrow}(k) + \rho_{i\downarrow}(k)), \quad \sigma_i(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{i\uparrow}(k) - \rho_{i\downarrow}(k)) \quad (2. 1 2)$$

ただし、 $i = \Gamma(\text{left})$  or  $i = \Lambda(\text{Right})$  を表し、密度演算子  $\rho_{i\sigma}(k)$  は式 (2. 1 3) のような定義である。

$$\rho_{\Gamma\sigma}(k) = \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} C_{p+k,\sigma}^+ C_{p,\sigma}, \quad \rho_{\Lambda\sigma}(k) = \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} d_{p+k,\sigma}^+ d_{p,\sigma} \quad (2. 1 3)$$

ここでまず  $\rho_{\Gamma}(-k)$  を計算してみよう。

$$\begin{aligned} \rho_{\Gamma}(-k) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{\Gamma\uparrow} + \rho_{\Gamma\downarrow}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p=-K_c}^{K_c+k} (C_{p-k,\uparrow}^+ C_{p,\uparrow} + C_{p-k,\downarrow}^+ C_{p,\downarrow}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p'=-K_c-k}^{K_c} (C_{p',\uparrow}^+ C_{p'+k,\uparrow} + C_{p',\downarrow}^+ C_{p'+k,\downarrow}) \end{aligned} \quad (2. 1 4)$$

$$\begin{aligned}
\rho_{\Gamma}^+(k) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\rho_{\Gamma\uparrow}^+ + \rho_{\Gamma\downarrow}^+) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} (C_{p,\uparrow}^+ C_{p+k,\uparrow} + C_{p,\downarrow}^+ C_{p+k,\downarrow}) \quad (2.15)
\end{aligned}$$

(2.14) と (2.15) から  $-k$  の演算子は  $\rho_{\Gamma}(-k) = \rho_{\Gamma}(k)^+$  のようにエルミート共役関係であることが容易にわかる。右側とスピン演算子も同様に計算できる。

$$\rho_i(-k) = \rho_i^+(k), \quad \sigma_i(-k) = \sigma_i^+(k) \quad (2.16)$$

ここで、先に密度演算子の交換関係を確認するために  $[\rho_{\Gamma\sigma}(-k), \rho_{\Gamma\sigma'}(k')]$  を計算してみる。

$$\begin{aligned}
[\rho_{\Gamma\sigma}(-k), \rho_{\Gamma\sigma'}(k')] &= \rho_{\Gamma,\sigma}(-k) \rho_{\Gamma,\sigma'}(k') - \rho_{\Gamma,\sigma'}(k') \rho_{\Gamma,\sigma}(-k) \\
&= \rho_{\Gamma,\sigma}^+(k) \rho_{\Gamma,\sigma'}(k') - \rho_{\Gamma,\sigma'}(k') \rho_{\Gamma,\sigma}^+(k) \\
&= \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} \sum_{p'=-K_c}^{K_c-k'} (C_{p,\sigma}^+ C_{p+k,\sigma} \cdot C_{p'+k',\sigma'}^+ C_{p',\sigma'} - C_{p'+k',\sigma'}^+ C_{p',\sigma'} \cdot C_{p,\sigma}^+ C_{p+k,\sigma}) \\
&= \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} \sum_{p'=-K_c}^{K_c-k'} (C_{p,\sigma}^+ C_{p+k,\sigma} \cdot C_{p'+k',\sigma}^+ C_{p',\sigma} - C_{p'+k',\sigma}^+ C_{p',\sigma} \cdot C_{p,\sigma}^+ C_{p+k,\sigma}) \delta_{\sigma\sigma'} \\
&= \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} \sum_{p'=-K_c}^{K_c-k'} (C_{p,\sigma}^+ C_{p+k-k',\sigma} \delta_{p+k,p'+k'} - C_{p+k',\sigma}^+ C_{p+k,\sigma} \delta_{pp'}) \delta_{\sigma\sigma'} \\
&= \sum_{p=-K_c}^{K_c-k} (C_{p,\sigma}^+ C_{p,\sigma} - C_{p+k,\sigma}^+ C_{p+k,\sigma}) \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'} \\
&= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'} \sum_{p=-K_c}^{-K_c+k} 1 \\
&= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'} \frac{Lk}{2\pi} \quad (2.17)
\end{aligned}$$

(2. 17) [8]から右辺が演算子ではなく個数になっているのが非常に重要である。このような関係から次の交換関係は以下のように導かれる。

$$[\rho_i(k), \rho_j(k')] = [\sigma_i(k), \sigma_j(k')] = 0 \quad (2. 18)$$

$$[\rho_i(-k), \rho_j(-k')] = [\sigma_i(-k), \sigma_j(-k')] = 0 \quad (2. 19)$$

式(2. 18)と(2. 19)から見るとボーズ系の交換関係を満たしていることが分かる。本来のフェルミ系が密度演算子の変換によってボーズ系になったことを意味する。これで係数を除くと電子間相互作用項はもともと4つかかった演算子が電荷密度演算子とスピン密度演算子の2次形式の形で書ける。

$$\begin{aligned} H'' = & \sum_k [\rho_\Gamma(k) \rho_\Lambda(-k) - \sigma_\Gamma(k) \sigma_\Lambda(-k)] \\ & + \sum_k [\rho_\Gamma(k) \rho_\Gamma(-k) - \sigma_\Gamma(k) \sigma_\Gamma(-k) + \rho_\Lambda(k) \rho_\Lambda(-k) - \sigma_\Lambda(k) \sigma_\Lambda(-k)] \end{aligned} \quad (2. 20)$$

運動エネルギー項の $H_0$ も係数と定数項を除けば

$$H_0 = \sum_k [\rho_\Gamma(k) \rho_\Gamma(-k) + \rho_\Lambda(-k) \rho_\Lambda(k) + \sigma_\Gamma(k) \sigma_\Gamma(-k) + \sigma_\Lambda(-k) \sigma_\Lambda(k)] \quad (2. 21)$$

の形で書ける。

しかしながら、後方散乱の項を考えれば、右側と左側の演算子が混ざっているためハミルトニアン全体は2次形式の形に書けることはない。

ここで、さらに密度演算子を

$$\begin{cases} \rho_\Gamma(k) = \cosh \lambda \hat{\rho}_\Gamma(k) + \sinh \lambda \hat{\rho}_\Lambda(k) \\ \rho_\Lambda(k) = \cosh \lambda \hat{\rho}_\Lambda(k) + \sinh \lambda \hat{\rho}_\Gamma(k) \end{cases} \quad (2. 22)$$

(2. 22) 式のように1次変換で対角化する。 $\lambda$ は $\hat{\rho}_\Gamma(k) \hat{\rho}_\Lambda(-k)$ が消えるように定義し、交換関係が普通のボーズ演算子になるように規格化しなおす。すると有効ハミルトニアン $H$ は定数を除いて式(2. 23)のように書ける。

$$H = \sum_k u_\rho |k| \hat{\rho}_{i,\sigma}^+(k) \hat{\rho}_{i,\sigma}(k) + u_\sigma |k| \hat{\sigma}_{i,\sigma}^+(k) \hat{\sigma}_{i,\sigma}(k) + \Theta \quad (2. 23)$$

ただし、 $u_\rho$ は電荷速度を表し、 $u_\sigma$ はスピン速度を表す。式(2. 23)から見

ると電子の演算子が2つセットになっている。1次変換によって電荷密度励起とスピン密度励起が分離され、お互いに独立し、ともにボーズ統計に従い1次元弾性体の振動に対応する。つまり、電子系が完全にボソン化されたことを意味する。朝永-ラッティンジャー理論ではさまざまな電子間相関関数 $\Theta$ がべき乗則に従って減衰し、指数パラメータ $K_\rho$ と $K_\sigma$ によって定まることが非常に重要である。 $K_\sigma$ はハバードモデルがスピン空間で回転対称性を持つため $K_\sigma=1$ になる。パラメータ $K_\rho$ は電子系の性質が特徴づけられ、超伝導現象の相転移にも極めて重要な役割をする。1次元系でボソン化されたときに決められたパラメータ $K_\rho$ は式(2.24)のようである。

$$K_\rho = \left[ \frac{\pi v_F}{\pi v_F + U} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

### 2.3.2 2本鎖梯子

今までの1本鎖ハバードモデル理論を2本の鎖が結合している場合に拡張してみよう。ここではオンサイト斥力と最隣接サイト間のホッピングのみのハバードモデルを考え、1次元と同様にまずは相互作用のない場合のバンドから出発する。

$$\varepsilon(k)_\pm = -[2t \cos(k) \pm t'] \quad (2.25)$$

$t$ は1本鎖と同じく鎖内のトランスファーで、 $t'$ は鎖間のである。2本の鎖の間には結合と反結合が存在するためトランスファー $t'$ の前に $\pm$ 符号が付く。結合バンドの時を符号 $+$ 、反結合バンドの時を符号 $-$ にとると2本鎖梯子モデルのバンドは上下にずれた2本のコサインバンドで描ける。(図2.10)

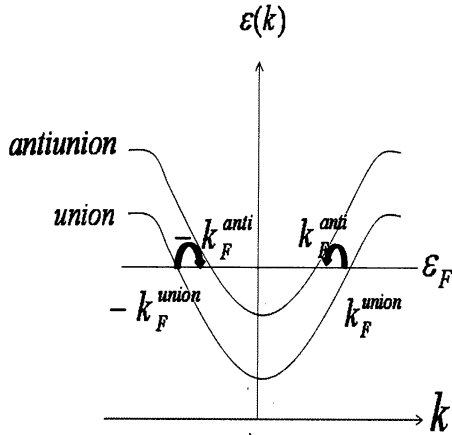


図2. 10 2本鎖梯子のバンド間電子ホッピング

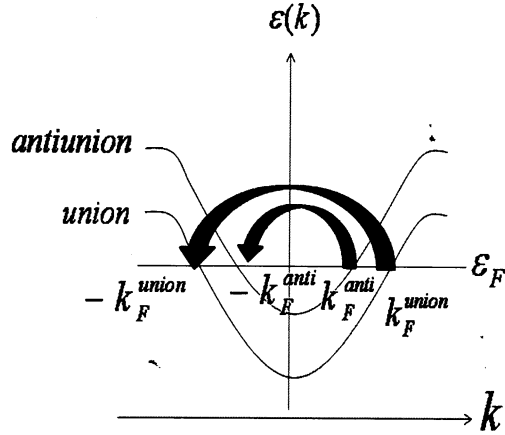


図2. 11 ウムクラップ散乱

フェルミ面が1本のバンドにかかった時は1本鎖と同じで、2本鎖にかかった時は4つのフェルミ点近傍での相互作用を考慮しなければならない。これらがどのように繰り込まれるかは弱結合摂動での繰り込み群によって調べればよい。バレンツ-フィッシャーらはウムクラップ散乱(図2. 11)がある場合とない場合に分けて調べた結果、繰り込みの流れ方に応じてスピンモードのうちギャップレスになる本数が変わることが分かった[9, 10, 11]。また、 $m$ 個の電荷モードギャップレスと $n$ 個のスピンモードギャップレスを持つ相を $C_m S_n$ で表した。注目される相は $C1S0$ 相で、この相ではすべてのスピンモードにギャップが開き、ひとつの電荷モードにもギャップが開いている。つまり $C1S0$ 相はスピンギャップをもつ金属になって、超伝導が期待される領域である。そして $C1S0$ 相においては、有効ハミルトニアンが1本鎖と同じ形で書けるはずである。これから計算された超伝導相関関数は式(2. 26)のように表す。

$$C(r) \propto \frac{1}{r^{\frac{1}{2K_\rho}} \rho} \quad (2. 26)$$

このように、鎖間シングレット超伝導相関のべき $(2K_\rho)^{-1}$ は1本鎖の相関べき $(K_\rho)^{-1}$ と比べ長距離相関であることがわかる。2本鎖では1本鎖の時( $K_\rho > 1$ )と違いパラメータ $K_\rho$ が $K_\rho > 0.5$ を満たせば鎖間のシングレット超伝導が支配的になるが、 $C1S0$ 相では相互作用 $U$ が小さい時に限って超伝導が支配的である。

### 3 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 系の解析

#### 3. 1 モデルの設定

物質  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  系の構造は図 3. 1 で示している。

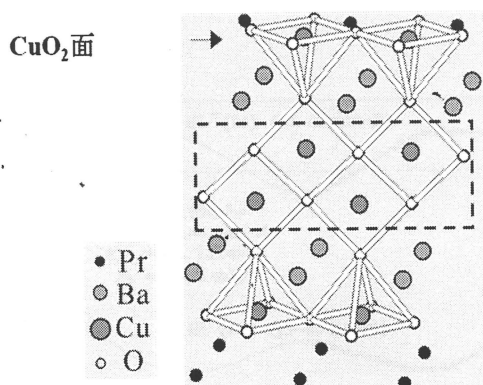


図 3. 1 物質  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  の構造

銅酸化物系の超伝導現象についてはすでに研究されているが、Pr 系は少し特別である。通常の高温超伝導体では図の上と下にある  $\text{CuO}_2$  面が超伝導現象に主な役割をするが、Pr 系の物質では Pr 原子の存在により  $\text{CuO}_2$  面が絶縁化され [12]、上記の図で破線に囲まれている部分が超伝導に大きな寄与を与えている。よく見ると、破線で囲まれた部分は  $\text{CuO}$  の 2 重鎖になっていることが容易にわかる。この物質は、2 次元的な超伝導体ではなく、1 次元的な超伝導体ということになる。

図 3. 2 は図 3. 1 の破線の  $\text{CuO}$  鎖部分だけを取り出し、銅原子の d 軌道と酸素原子の p 軌道の繋がりに注目する。d 電子と p 電子の相互作用に注目しているので図 3. 3 の d-p モデルに簡単化する [13]。

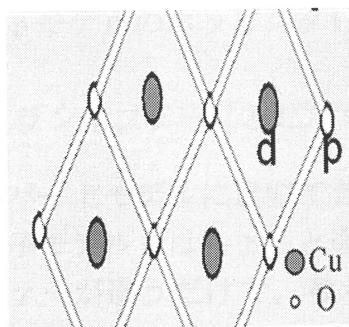


図 3. 2 物質  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  の構造で取り出した  $\text{CuO}$  鎖部分 (図 3. 1 の破線の部分)

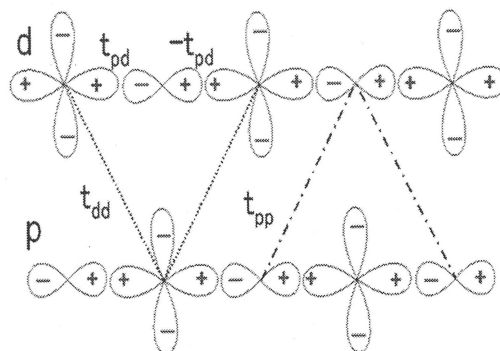


図 3. 3 d-p 電子の相互作用に注目した d-p モデル



$\pm t_{pd}$  は銅原子の d 軌道と酸素原子の p 軌道での電子のホッピングを表し、 $t_{dd}, t_{pp}$  はそれぞれ d 軌道と d 軌道、p 軌道と p 軌道の間の電子ホッピングを表している。電子のホッピングの強さは電子軌道の重なり部分によって決まる。図 3. 3 でわかるように d-p 軌道が d-d、p-p 軌道より重なりやすい、 $t_{pd} > t_{dd}(t_{pp})$  と予想できる。

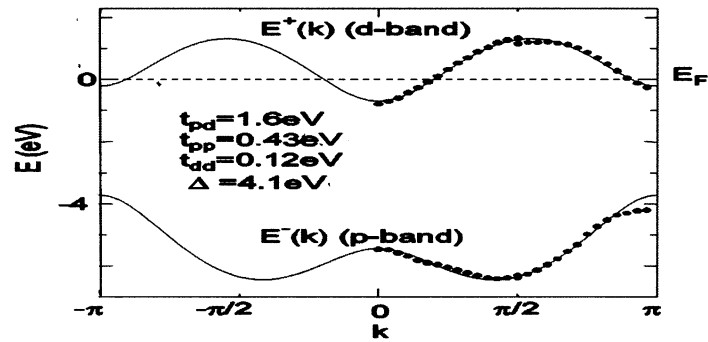


図 3. 4 d-p モデルのバンド計算で得られたバンド図

ここでは、d-band と p-band を分けて比較する。物質  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  は複雑で計算結果は後にする。ここでは物質  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  を例に取る。図 3. 4 は d-p モデルのバンド計算で得られたバンド図である。図の黒丸線が物質  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のバンドを表し、実線が d-p モデルのバンドを表している。比較してみると  $0 \sim \pi$  の間はほぼ一致している。 $-\pi \sim 0$  間も同じようにほぼ一致するはずである。これで、d-p モデルとしてみなしてもよいだろう。

d-p モデルのホッピング  $t_{pd}$  と  $-t_{pd}$  をトランスファー  $t_2$  としてまとめ、 $t_{dd}$  と  $t_{pp}$  をトランスファー  $t_1$  としてまとめると d-p モデルはさらに簡単化され、有名なハバードモデルに近似できる (図 3. 5)。ここでは、2. 3 で紹介した 2 本鎖梯子モデルとはちょっと違った Zigzag ハバードモデルになる。ただ、トランスファーが違うだけで、考え方は梯子モデルと同じである。つまり、2 本鎖梯子で使った理論が Zigzag ハバードモデルでも成り立つ。

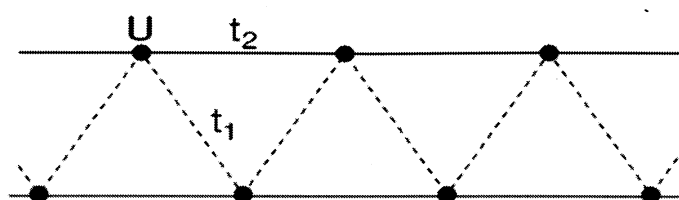


図 3. 5 Zigzagハバードモデル

ここで、 $U$ はクーロン相互作用を表す。

モデル簡単化について正しいのかを検討してみよう。本来複雑な物質を簡単な Zigzag ハバードモデルとしてもいいのか。ここでは、Zigzag ハバードのバンドと物質  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のバンドを比較してみよう。簡単のためここでは d バンドだけを考える。

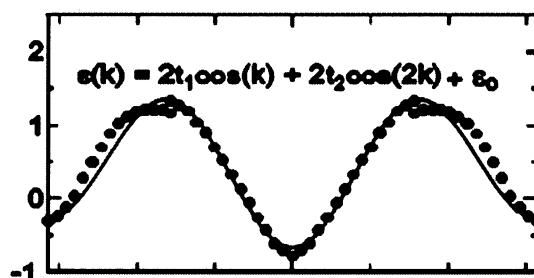


図 3. 6 Zigzagハバードモデルのバンド図

図 3. 6 は横軸を波数  $k$ 、縦軸をエネルギー  $\varepsilon(k) = 2t_1 \cos(k) + 2t_2 \cos(2k) + \varepsilon_0$  としたバンド図である。式  $\varepsilon(k) = 2t_1 \cos(k) + 2t_2 \cos(2k) + \varepsilon_0$  は (2. 9) と同じように導かれた 2 本鎖モデルのエネルギーと波数の式である。実線は簡単化された Zigzag ハバードモデルのバンドを表し、黒丸線はの物質  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のバンド計算の結果を表す。図 3. 6 から実線と黒丸線がよく一致していることがわかる。

### 3. 2 $K_F$ の解析的な計算

フェルミ面近くでの励起のみに限って考えているのでフェルミ面近傍でのバンドだけに注目する。

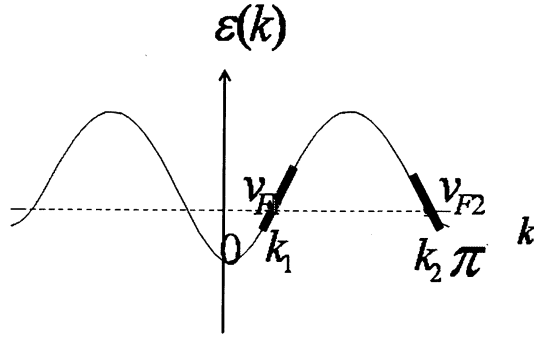


図3. 7 フェルミ面近くだけ注目したバンド図

図3. 7の点線はフェルミ面を表し、 $k_1, k_2$ はフェルミ波数、 $v_{F1}, v_{F2}$ はフェルミ速度を表している。図で分かるようにフェルミ速度 $v_{F1}, v_{F2}$ はフェルミ波数での傾きであり、エネルギー $\varepsilon(k)$ をそれぞれフェルミ波数 $k_1, k_2$ で微分することで求められる。フェルミ面でのエネルギー $\varepsilon(k_1)$ と $\varepsilon(k_2)$ は等しい。 $(\varepsilon(k_1) = \varepsilon(k_2))$ 。電子がフェルミ面まで詰まり、電子密度を $n$ とすると波数との関係は $k_1 + (\pi - k_2) = \frac{n}{2}\pi$ を満たす。この二つの条件から $k_1$ と $k_2$ に関する正弦の余弦の値を計算する。

$$\cos(k_1) = -\frac{t_1}{2t_2} + \frac{\frac{t_1}{t_2}(1 + \cos a) - \sqrt{\Delta}}{4(1 + \cos a)}, \cos(k_2) = \frac{-\frac{t_1}{t_2}(1 + \cos a) - \sqrt{\Delta}}{4(1 + \cos a)} \quad (3.1)$$

$$\sin(k_1) = \frac{\{A\}}{4(1 + \cos a)} \quad \sin(k_2) = \frac{\{B\}}{4(1 + \cos a)} \quad (3.2)$$

ただし、

$$a = \left(\frac{n}{2} - 1\right)\pi$$

$$\Delta = \frac{t_1^2}{t_2^2}(1 + \cos a)^2 - 8(1 + \cos a)\left(\frac{t_1^2}{4t_2^2} - \sin^2 a\right)$$

$$A = \frac{\left[(16 - \frac{2t_1^2}{t_2^2})(1 + \cos a)^2 + 8(1 + \cos a)\left(\frac{t_1^2}{4t_2^2} - \sin^2 a\right) + 2\frac{t_1}{t_2}(1 + \cos a) \cdot \sqrt{\Delta}\right]^{1/2}}{4(1 + \cos a)}$$

$$B = \frac{\left[ \left( 16 - \frac{2t_1^2}{t_2^2} \right) (1 + \cos a)^2 + 8(1 + \cos a) \left( \frac{t_1^2}{4t_2^2} - \sin^2 a \right) - \frac{2t_1}{t_2} (1 + \cos a) \cdot \sqrt{\Delta} \right]^{\frac{1}{2}}}{4(1 + \cos a)}$$

フェルミ速度はエネルギーを波数で微分したものと等しいので

$$v(k) = \frac{\partial E(k)}{\partial k} = 2t_1 \sin k + 4t_2 \sin 2k \quad (3.3)$$

である。

$$\begin{aligned} v_{F1} &= 2t_1 \sin k_1 + 4t_2 \sin 2k_1 \\ &= 2t_1 \sin k_1 + 8t_2 \sin k_1 \cos k_1 \\ v_{F2} &= 2t_1 \sin k_2 + 4t_2 \sin 2k_2 \\ &= 2t_1 \sin k_2 + 8t_2 \sin k_2 \cos k_2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

式 (3.1) と (3.2) を式 (3.4) に代入することでフェルミ速度  $v_{F1}, v_{F2}$  が解析的に計算できる。

擬1次元系の Luttinger-liquid パラメータ  $K_\rho$  についてはすでに式 (3.5)

のように与えられた[14]。

$$K_\rho = \left[ \frac{\pi v_F^*}{\pi v_F^* + U} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

ただし、 $v_F^*$  は四つのフェルミ面での有効値であり、有効フェルミ速度と呼ぶ。有効フェルミ速度は式 (3.6) で示している。

$$v_F^* \equiv \frac{|v_{F1} v_{F2}|}{|v_{F1}| + |v_{F2}|} \quad (3.6)$$

式 (3.4) (3.5) (3.6) からパラメータ  $K_\rho$  が解析的に計算される。

### 3.3 超伝導転移温度 $T_c$ の計算

今まで議論したのは1次元系の話で実際純粋な1次元系は世の中には存在しない。現実の物質は3次元系が多い。3次元系を鎖間に結合を取り入れた擬1次元系と見なし、擬1次元系で与えられた超伝導転移温度の式 (3.7) に当てはめて  $T_c$  を解析的に計算する[15]。

$$T_c = \frac{v}{2\pi\alpha} \left[ \frac{\lambda}{4\pi} B^2 \left\{ \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2} \right\} \tan \frac{\pi\gamma}{2} \right]^{1/(2-2\gamma)} \quad (3.7)$$

ただし、 $v$ は電荷速度、 $\alpha^{-1}$ は短波長のカットオフ、 $V_j$ は鎖間のトランスファーである。

$$\lambda = \frac{4\alpha^2}{vv_F} \sum V_j^2 \quad B[x, y] = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)}, \quad \gamma = \frac{1}{2K_\rho}$$

式(3.7)から転移温度 $T_c$ は Luttinger-liquid パラメータ $K_\rho$ の関数である

ことが容易にわかる。1次元系の鎖に鎖間の結合 $V_j$ を取り入れ擬1次元系とした図が図3.8のようである。

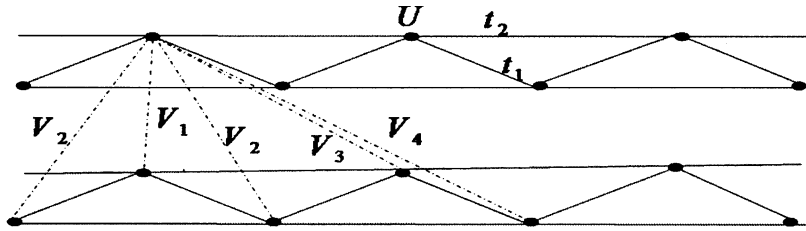


図3.8 1次元系に鎖間の結合を取り入れた擬1次元系モデル

ここで必要なパラメータはPr系のバンド計算の結果を使用した[16]。鎖内のホッピングトランスファー $t_1 = -0.12273\text{eV}$ ,  $t_2 = -0.49075\text{eV}$ 、鎖間のトランスファー $V_1 = -0.020335\text{eV}$ ,  $V_2 = 0.0060401\text{eV}$ ,  $V_3 = -0.0097281\text{eV}$ ,  $V_4 = 0.0026418\text{eV}$ 。

バンド計算で得られた数値計算の値を見ると鎖間のトランスファーが鎖内のトランスファーよりかなり弱いことが分かる。これで物質 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ は擬1次元系として考えてもよい。

上の鎖内、鎖間のトランスファーを入れて計算された転移温度 $T_c$ のグラフは図3.9(b)のようである。

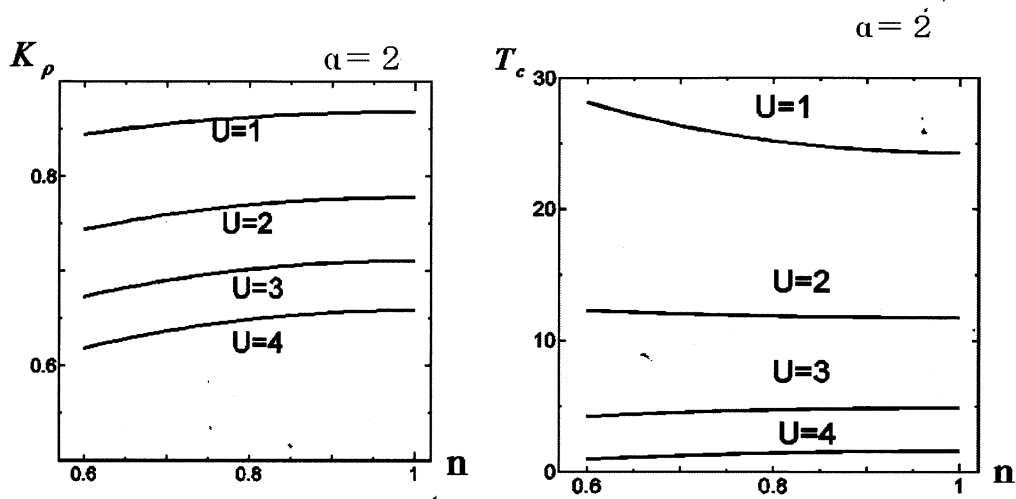


図3. 9 (a) cutoffを2にした時、電子密度とLiquidパラメータの関係

図3. 9 (b) cutoffを2にした時、電子密度と転移温度の関係

この計算では $t_1, t_2$ しかまで考えてないのだが、参考として $t_3, t_4$ まで入れて時の計算と比べると $n=0.6, \alpha=2$ を取った場合 $T_c = 24K (U=1), T_c = 12K (U=2)$ であり、特に $t_3, t_4$ を無視した結果と大差はない。

しかし、トランスファー $U$ と $\alpha$ の値を決めるのは非常に難しい。 $\alpha=3, \alpha=4$ のときの転移温度のグラフは図3. 10で示している。いろいろな値の計算結果から見ると $\alpha=2, U=2eV$ のとき、実験で得られた値 $T_c \sim 20K$ と近いことがわかる。 $U$ に関してはすでに $U=2$ のときが最適だと知られている。(図3. 12) Cutoff  $\alpha$ ははっきりとした値はないのだが、ボソンの広がり程度の値なので2以上だと予想される(図3. 11)。

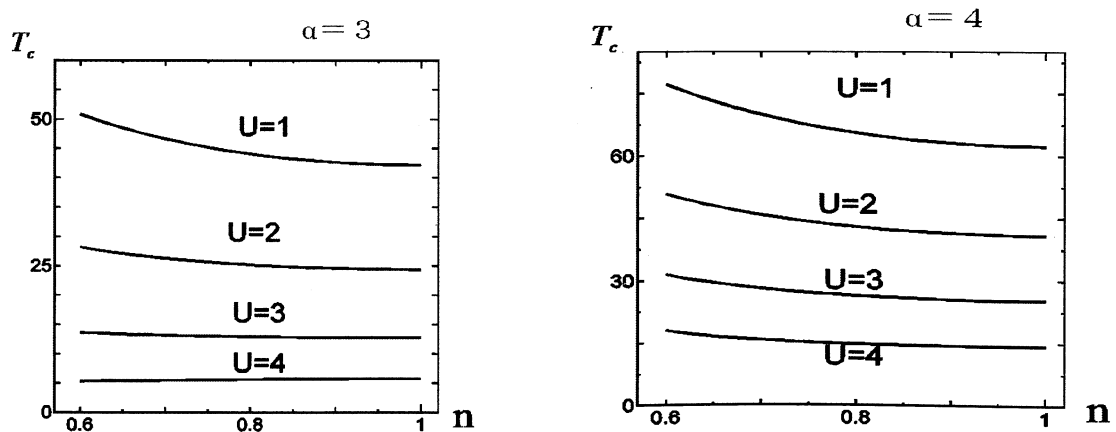


図3. 10 (a) cutoffを3にした時の転移温度グラフ

図3. 10 (b) cutoffを4にした時の転移温度グラフ

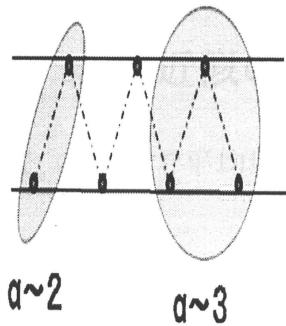


図3. 11 cutoffの値はボソンの広がりなので2以上だと予想される

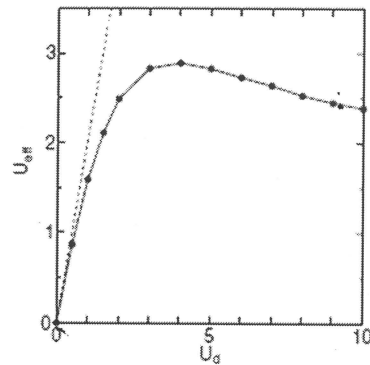


図3. 12  $U=2 \sim 2.5$ のときが最適である。

### 3. 5 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>系についての計算比較

Y系とPr系の物質は構造がよく似ていてほとんどほとんど同じだと思ってよい。ここでは物質 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> についての FLEX 近似計算結果[17]と平均場近似での計算結果を比較してみよう。

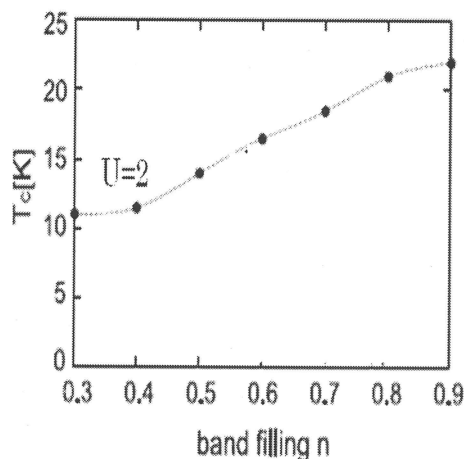


図3. 13 FLEX近似での計算結果

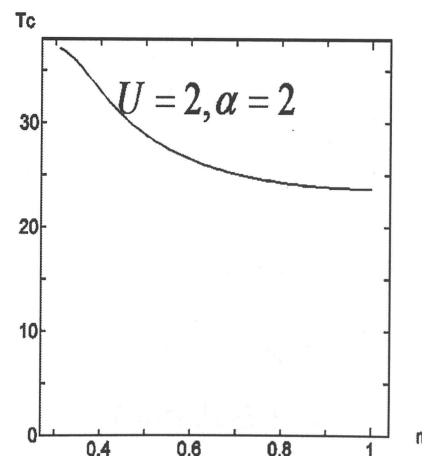


図3. 14 Y (124) 系の中に含まれる2重鎖部分のパラメータを使って計算

ここで使ったパラメータの値は  $t_1 = 0.095eV$ 、 $t_2 = -0.43eV$ 、 $V_1 = 0.015eV$ 、

$V_2 = -0.012eV$ 、 $V_3 = -0.015eV$ 、 $V_4 = -0.008eV$  である[17]。FLEX 近似で計算

された結果が図3. 13で、平均場近似で計算された結果が図3. 14で表わす。電子密度  $n=0.6$  の時を比較すると FLEX 近似の結果は17 Kであるが、平均場近似は26 Kである。本研究で使われたパラメータの値が上のパラメータの値より小さいため、これから予想されるのは本研究で使ったパラメータを

FLEX 近似で計算するともっと低い転移温度が得られる。

### 3. 5 $K_\rho$ の近似の検討

パラメータ  $K_\rho$  の計算で平均場近似を使ったが、どこまで正しいのか？

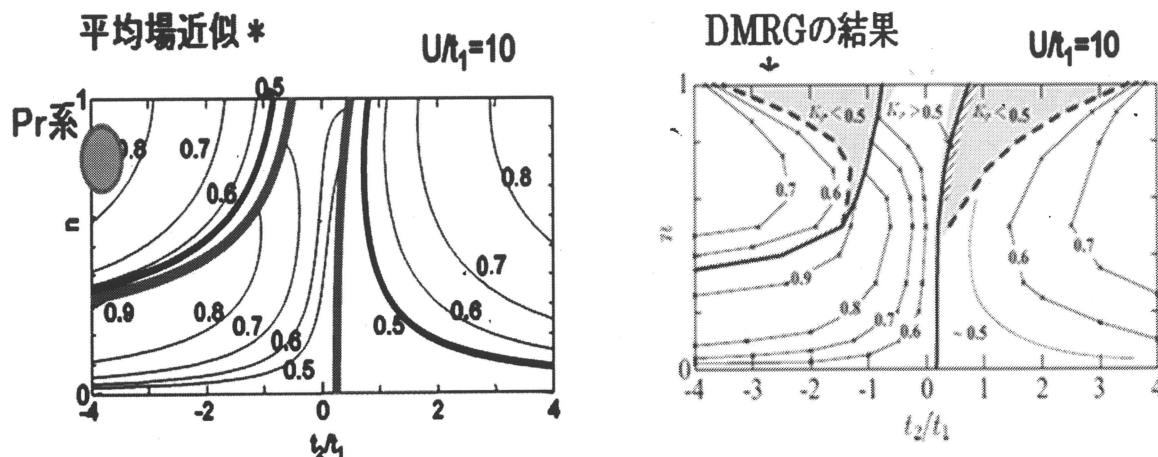


図 3. 1 5 平均場近似と数値計算結果の比較

図 3. 1 5 の左図は平均場近似を使った  $n, t_1/t_2, K_\rho$  の関係を示し、右図は数値計

算で計算された  $n, t_1/t_2, K_\rho$  の関係を示している[14]。今回の  $K_\rho$  の計算で使われた

トランスファーの値は  $t_1 = -0.12273, t_2 = -0.49075$  なので  $\frac{t_2}{t_1} \approx 4$  のときに相当する。

$\frac{t_2}{t_1} \approx 4$  のときの平均場近似と DMRG の結果との比較してみると  $n=1$  近くで  $K_\rho$  の

値がずれ、それ以外のところでは使えることがわかる。原因としては  $n=1$  近傍ではウムグラップ効果により絶縁化され、 $K_\rho$  の値がずれるとみられる。このと

きの平均場近似によって  $K_\rho$  の値は出されていたが、解析的ではなかった。図 3.

9 (b) で電子密度が  $0.6 \sim 0.8$  の間では平均場近似でき、ほぼ正しい値が得られるものと思われる。



## 4 まとめ

銅酸化物高温超伝導体の一種である  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  で超伝導現象に大きく寄与している 1 次元的な  $\text{CuO}$  の 2 重鎖構造から電子構造をあらわすモデルとして、銅原子 (d 軌道) と酸素原子 (p 軌道) の繋がりを単純化し、d 軌道だけからなる 1 次元 Zigzag 鎖ハバードモデルとして単純化した。その上、このモデルの電子状態を、一次元電子系の一般的な理論形式である Luttinger 流体論に基づき解析した。この理論形式では Luttinger liquid パラメータ  $K_\rho$  と呼ばれる値が電子状態を表す重要なパラメータとなっているが、この値は Zigzag 鎖ハバードモデルのエネルギーと波数の関係 (分散式) から、平均場近似を用いて計算した。さらに超伝導転移温度  $T_c$  を理論的に求めるため、バンド計算により得られている Zigzag 鎖間の結合も取り入れることにより擬 1 次元系として扱い、 $K_\rho$  の値により表されている擬 1 次元系に対する超伝導転移温度の式に当てはめて、 $T_c$  の値を解析的に求めた。電子密度  $n$  や d 軌道における電子間クーロン相互作用  $U$  の値は、現在の所バンド計算や実験結果からは得られておらず、高温超伝導の理論でよく使われる推定値を用いるしかないが、それらのパラメータの値はいろいろの数値を代入して計算した結果、 $\alpha=2, U=2$  のとき実験で得られたものと一番近いことがわかった。

今回の研究では Pr 系の転移温度を 1 次元 Zigzag ハバードモデルを使って計算し、実験結果を説明した。そして Y 系についても同様に転移温度を計算し、その結果が実験と矛盾しないことが分かった。最後に  $K_\rho$  の近似の検討を行い、Pr 系では平均場近似が使えることが分かった。

## 5 謝辞

本研究を進めるあたりご指導をいただいた佐野和博教授に心から深く感謝申し上げます。本研究をやり遂げることができたのも教授のご指導によるものだと思います。数値計算やプログラムなど普段の勉学でご指導を頂いた鳥飼正志先生にも感謝申し上げます。また、いつも助言を頂いた山下護教授にも感謝します。最後に、充実した修士課程を過ごすことができたのも、物性物理学研究室の皆様の支えのおかげだと思います。誠にありがとうございました。

## 6 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, No. 119, 120, 133 (1991).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [3] M. Matsukawa, Y. Yamada, M. Chiba, H. Ogasawara, T. Shibata, A. Matsushita, and Y. Takano: Physica C 411 (2004) 101.
- [4] Y. Yamada and A. Matsushita: Physica C 426- 431 (2005) 213.
- [5] V. J. Emery: in Highly Conducting One-Dimensional Solids, ed. J. T. Devreese, R. Evrand, and V. van Doren (Plenum, New York, 1979)p. 327.
- [6] J. Solymar: Adv. Phys. 28 (1979) 201.
- [7] J. Voit: Rep. Prog. Phys. 58 (1995) 977.
- [8] K. Terakura et al.: J. Phys. F12, 1661 (1982); 金森順次郎ほか: 岩波講座「現代の物理学」第7巻「固体—構造と物性」(岩波書店, 1994年), p. 109.
- [9] L. Balentz and M. P. A. Fisher: Phys. Rev. B 53 (1996) 12133.
- [10] M. Fabrizio: Phys. Rev. B 54 (1996) 10054.
- [11] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and O. Zachar: Phys. Rev. B 59 (1999) 15641.
- [12] R. Fehrenbacher and T. M. Rice: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3471.
- [13] K. Sano, Y. Ono, and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2885.
- [14] S. Nishimoto, K. Sano and Y. Ohta: Phys. Rev. B 77 (2008) 85119.
- [15] H. J. Schultz and C. Bourbonnais: Phys. Rev. B 27 (1983) 5856.
- [16] 幅口 et al. 日本物理学会発表(2006秋)
- [17] T. Nakano, K. Kuroki, and S. Onari: Phys. Rev. B 76 (2007) 014515.