

## A03高田班

# 第一原理系励起状態の多体論と 高転移温度超伝導物質デザイン

代表：高田康民（東大物性研）

分担：白井光雲（阪大産研）

前園涼（北陸先端大情報科学）

前橋英明（東大物性研）

吉澤香奈子（上智大理工）

連携：斎藤晋（東工大理工）

大野かおる（横国大工）

是常隆（東工大理工）

秋光純（青学大理工）

春山純志（青学大理工）

上田寛（東大物性研）

廣井善二（東大物性研）

2010年9月18日16:00-16:30 於東大工6号館63号講義室

電子サイドから見た第一原理のハミルトニアン

→ (フォノンとの相互作用も含めて) 不均一密度の電子ガス系

物質の多様性 ← 多彩な不均一性

## 基本認識

- ◎ 多彩な不均一性を統一的に取り扱う手法 → 密度汎関数法
- ◎ 特定の物理量 ( $n(\mathbf{r})$  や  $T_c$ ) を(他の物理量の精度とは関係なく)  
形式上厳密に決定できる。(→ 物理量ごとのスキーム構成)  
← (実験と似た側面があり、) 他の手法とは際だって違う特徴

たとえば、DFTでは基底状態エネルギー  $E_0$  や対応する電子密度  $n(\mathbf{r})$  は密度相関関数  $g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  を全く知らなくても厳密に決められる。(たとえLDAでも原子間結合長は1%程度の精度で決まる。)一方、グリーン関数法では  $n(\mathbf{r})$  と  $g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  はお互いに密接な関連がある(いわゆる BBGKY階層構造の存在)故に、 $g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  のよい近似解が求まらない限り、精度のよい(それでも近似に過ぎない)  $n(\mathbf{r})$  は求められない。

## 基本戦略

- ◎ DFTで鍵となる物理量( $V_{xc}$  や  $f_{xc}$  など)の汎関数形が必要  
→ 主として均一密度系での種々の物理量をグリーン関数法  
や量子モンテカルロ計算などの多様な多体理論で研究  
→ **適切な汎関数形の考案**
- ◎ 考案された汎関数形を“典型的な”(モデル化した)不均一系に適用する。そして、他の手法で計算された結果と比較して、その汎関数形の評価・改良を行う。
- ◎ 適切と判断された汎関数形を多彩な不均一系に適用して、得られた結果を関連する実験と比較・検討する。  
→ **高  $T_c$  物質開発へのヒントを得る**

## 具体的な目標

- ◎  $V_{xc}$  に関する、電子ガス中の1原子系の物理(精度のよい  $n(r)$ )の決定と逆KS法による精度の高い  $V_{xc}$  の構成:  
DMC(前園)、STLS(吉澤)、EPX(高田)
- ◎  $f_{xc}$  に関する、ラッティンジャー流体を含む均一密度電子系や弱非均一密度電子系での1電子スペクトルや動的相関関数:  
GW $\Gamma$ (前橋)、GWなどの関連する研究(斎藤、大野)
- ◎  $T_c$  に関する、均一密度電子系での弱結合超伝導機構:  
 $G_0W_0$ 近似(吉澤、高田)
- ◎  $T_c$  に関する、短コヒーレンス長強結合超伝導機構:  
クラスター計算(高田)、エリアシュバーグ理論計算の関連する研究(是常)、関連する理論予測(白井)、および、関連する実験研究(秋光、春山、上田、廣井)

- 超伝導体の成分元素の情報 →  $T_c$  の高精度予測
- 超伝導体をよく記述する微視的な電子格子モデル  
ハミルトニアンから（擬クーロンポテンシャル  $\mu^*$  等の現象論的なパラメータを一切導入しない）直接的な  $T_c$  の高精度予測

正常状態の物性や他の秩序状態との競合を始めとする諸々の難しいことを解決した後でなければ、高精度の  $T_c$  計算など出来ないはずではなかったか？  
→ この観念に捕らわれていると、いつまで経っても信頼性の高い  $T_c$  計算はできない！従って、高温超伝導体の問題解決は（その一番重要な性質は  $T_c$  が高いことなので）絶望的！

他の物理量には注目せず、超伝導転移するとすれば少なくともその $T_c$ は正確に計算できる定式化を考える。

→ 超伝導を取り扱うようにDFTを拡張 (SCDFT)

基本変数 :  $n(\mathbf{r})$  と  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

*cf.* Oliveira, Gross & Kohn, PRL**60**, 2430 (1988).

- Electron Pair Density :  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ( $\equiv \langle \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') \rangle$ )
- Exchange-Correlation Energy Functional:  $F_{xc}[n(\mathbf{r}), \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]$
- Exchange-Correlation Pair Potential:  $\Delta_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta F_{xc}[n, \chi]/\delta \chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$\Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} \mathcal{K}_{ij}$$

$\varepsilon_i$  : Kohn-Sham level

$\Delta_i$  : Gap function for KS orbital  $i$

$\mathcal{K}_{ij}$  : **Pairing interaction** (Second functional derivative of  $F_{xc}[n, \chi]$  with respect to  $\chi^*$  and  $\chi$ )

2005年に $K_{ij}$ の実用的な汎関数形が提案された (Hardy Gross)  
cf. Lüders *et al.*, PRB72, 024545 (2005)

- エリアシュバーグ理論と同程度までにフォノン媒介引力を取り込めた。
- $\mu^*$ の概念を用いずにクーロン斥力の効果を第一原理的に取り込んで $T_c$ が計算できた。
- ✗ 強結合ポーラロン効果が入らない。
- ✗ クーロン斥力とフォノン媒介引力の取り扱いが同等ではない。
- ✗ スピン揺らぎを含む如何なる機構であれ、クーロン斥力起源の超伝導機構が議論出来ない。

もっとよい $K_{ij}$ の汎関数形を探そう!!

実用的で有用な汎関数形の構築には均一密度電子ガス系は大変有効: たとえば、 $V_{xc}(\mathbf{r};[n(\mathbf{r})])$ におけるLDAやGGA同じ系を使って弱結合系における  $K_{ij}$  の汎関数形を構築しよう。

cf. YT, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 786 (1978); **49**, 1267 (1980).

Anomalous Green's Function

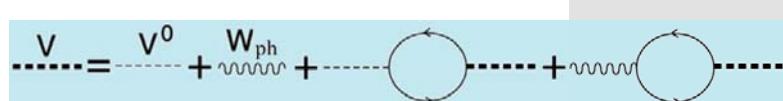
$$F(\mathbf{p}, i\omega_p) = - \int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_p \tau} \langle T_\tau c_{\mathbf{p}\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{p}\downarrow} \rangle$$

$$F(\mathbf{p}, i\omega_p) = -G(\mathbf{p}, i\omega_p)G(-\mathbf{p}, -i\omega_p) T \sum_{\omega_{p'}} \sum_{\mathbf{p}'} \tilde{J}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'}) F(\mathbf{p}', i\omega_{p'})$$

← 対関数の異方性も入っている

$G_0W_0$  approximation

$$G \rightarrow G_0 \quad \tilde{J} \rightarrow V$$



$$\Delta(\mathbf{p}) \equiv 2|\varepsilon_{\mathbf{p}}| \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \text{Im } F^R(\mathbf{p}, \omega)$$

At  $T=T_c$

$$\Delta(\mathbf{p}) = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta(\mathbf{p}')}{2\varepsilon_{\mathbf{p}'}} \tanh \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{2T_c} V_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$$

←  $T_c$  を不变に保ちながら  $\omega$  变数で積分する。

Pairing Interaction:

$$V_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = V^0(\mathbf{p}-\mathbf{p}') + \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im } V^R(\mathbf{p}-\mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|}{\Omega^2 + (|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|)^2} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\Omega)$$

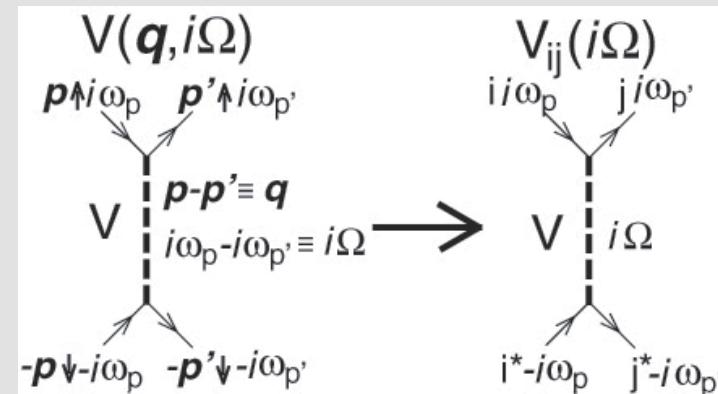
すばらしい対応関係!

$$\Delta(\mathbf{p}) = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta(\mathbf{p}')}{2\varepsilon_{\mathbf{p}'}} \tanh \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{2T_c} V_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$$

$$\Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} \mathcal{K}_{ij}$$

$$V_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} = V^0(\mathbf{p}-\mathbf{p}') + \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im } V^R(\mathbf{p}-\mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|}{\Omega^2 + (|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}|)^2} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\Omega)$$

→  $\mathcal{K}_{ij} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|}{\Omega^2 + (|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|)^2} V_{ij}(i\Omega)$



$i^*$ : time-reversed orbital of the KS orbital  $i$

弱結合領域の不均一密度系における $T_c$  決定のスキーム

# 動的対相関関数

$$Q_{sc}(\mathbf{q}, \omega)$$

$$Q_{sc}(\mathbf{q}, \omega) = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [e^{iHt} \Phi_\mathbf{q} e^{-iHt}, \Phi_\mathbf{q}^+] \rangle$$

$$\Phi_\mathbf{q} \equiv \sum_p c_{p+\mathbf{q}\uparrow} c_{-p\downarrow}$$

At  $T=T_c$ ,

$$Q_{sc}(\mathbf{q}=0, \omega \rightarrow 0) \rightarrow \infty$$

## 従来のアプローチ

$$Q_{sc} = \Pi_{sc} + \tilde{J} + \tilde{J} \tilde{J} + \cdots$$

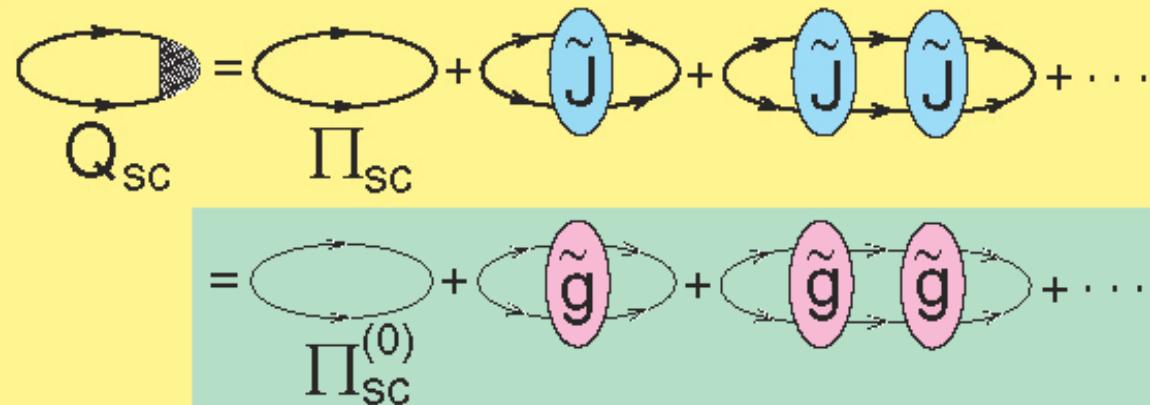
$Q_{sc}$  : Pairing Correlation Function

$\Pi_{sc}$  : Pairing Polarization Function

$\tilde{J}$  : Irreducible Electron-Electron  
Effective Interaction

$$F(\mathbf{p}, i\omega_p) = -G(\mathbf{p}, i\omega_p)G(-\mathbf{p}, -i\omega_p) T \sum_{\omega_{p'}} \sum_{\mathbf{p}'} \tilde{f}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'}) F(\mathbf{p}', i\omega_{p'})$$

# $Q_{sc}(q,\omega)$ の再定式化



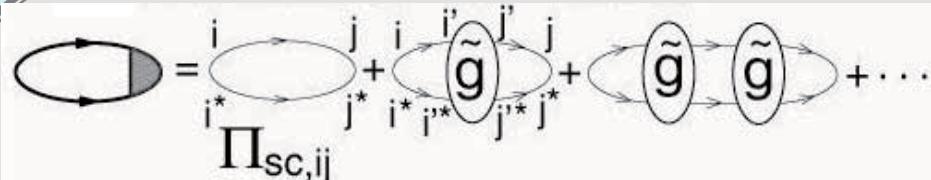
$\Pi_{sc}^{(0)}$ : Pairing Polarization Function  
in the noninteracting system

$$\tilde{g} \equiv \tilde{J} + \Pi_{sc}^{-1} - \Pi_{sc}^{(0)-1}$$

$$Q_{sc} = -\frac{\Pi_{sc}}{1 + \tilde{J} \Pi_{sc}} \rightarrow Q_{sc} = -\frac{\Pi_{sc}^{(0)}}{1 + \tilde{g} \Pi_{sc}^{(0)}}$$

この $\tilde{g}$ には自己エネルギーの繰り込み効果  
とバーテックス補正の両方が含まれる。

# 強結合領域での $K_{ij}$

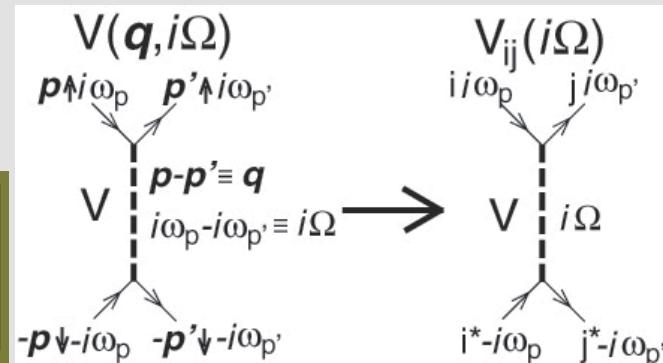


KS軌道を使った $Q_{sc}$

$$\Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} \mathcal{K}_{ij}$$

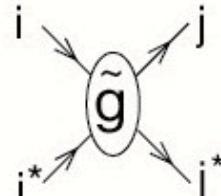
## 弱結合領域

$$\mathcal{K}_{ij} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|}{\Omega^2 + (|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|)^2} V_{ij}(i\Omega)$$



強結合領域では $V_{ij}$  の代わりに  $\tilde{g}_{ij}$  を使う！

$\tilde{g}_{ij}$  in terms of KS orbitals



(注) 強結合領域では、  
 $\tilde{g}$  の  $\Omega$ 依存性は弱い。

### 3ステップ戦略

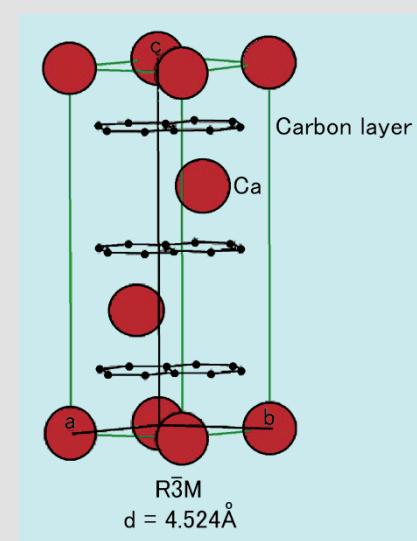
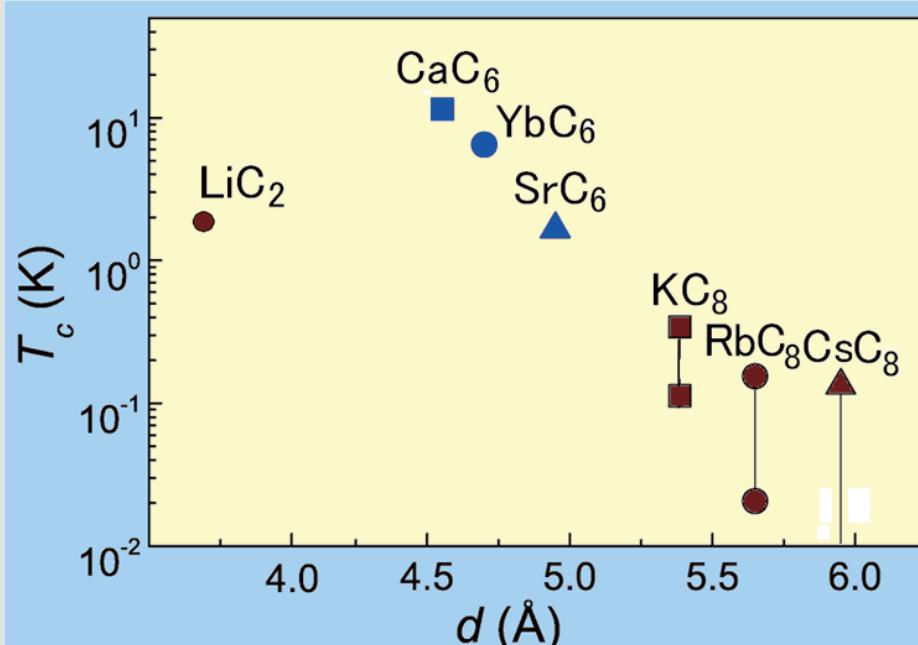
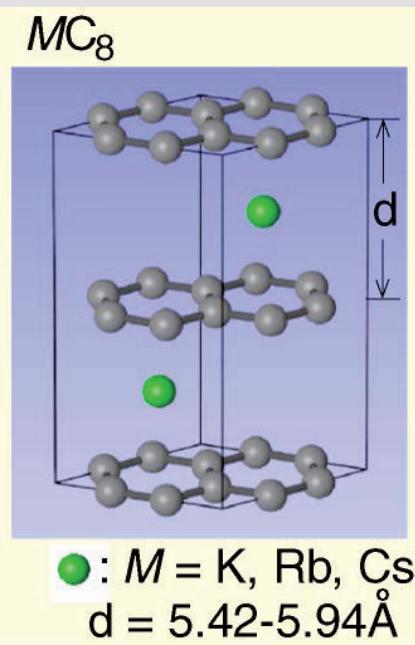
1. LDA や GGA 計算を参考にして、適切な **微視的モデルハミルトン** $H$  を構築する。この  $H$  には、一電子分散関係や電子電子/電子フォノン相互作用を決める基本定数が含まれる。
2. この  $H$  に我々の  $T_c$  決定スキームを適用して、 $H$  に含まれる基本定数のうちで **鍵になる基本定数** を特定し、その  **$T_c$  制御の詳細** を明確にする。
3. 得られた結果を実験値と比較すると共に、鍵になる基本定数をスイープして  $T_c$  の変化域を調べ、 **$T_c$  の最大値を予測** する。

# 例1: グラファイト層間化合物

$KC_8$ :  $T_c = 0.14K$  [Hannay *et al.*, *PRL*14, 225(1965)]

$CaC_6$ :  $T_c = 11.5K$  [Weller *et al.*, *Nature Phys.* 1, 39(2005);  
Emery *et al.*, *PRL*95, 087003(2005)]

加圧下では15.1Kまで上昇 [Gauzzi *et al.*, *PRL*98, 067002(2007)]



単にKをCaに変えただけで、どうして  $T_c$  が100倍になったかという理由を知ることが最関心事である。

## バンド計算:

$KC_8$ :

[Ohno *et al.*, *JPSJ47*, 1125(1979); Wang *et al.*, *PRB44*, 8294(1991)]

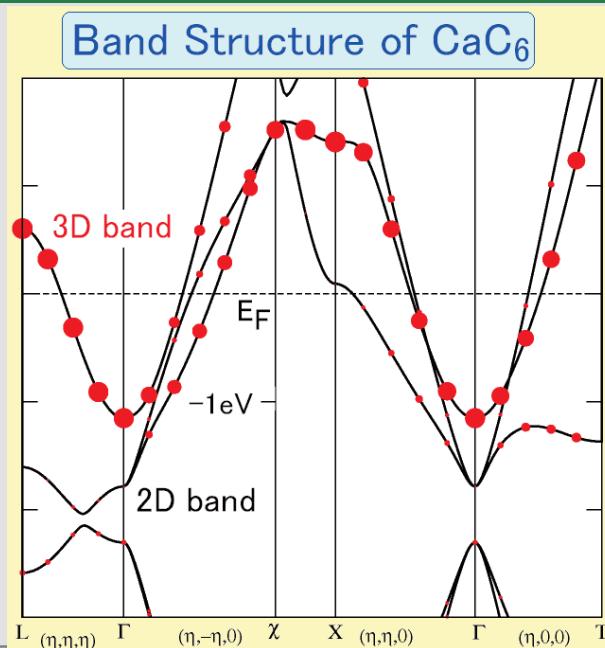
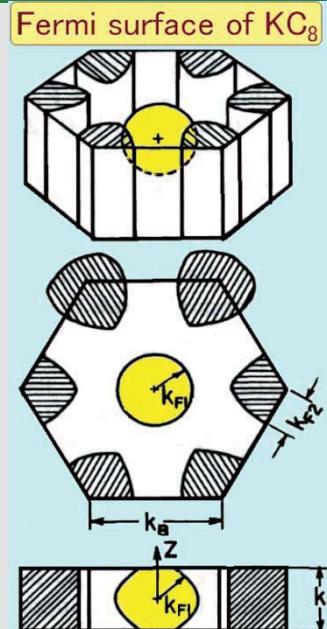
$LiC_2$ :

[Csanyi *et al.*, *Nature Phys.1*, 42 (2005)]

$CaC_6, YbC_6$ : [Mazin, *PRL95*, 227001(2005); Calandra & Mauri, *PRL95*, 237002(2005)]

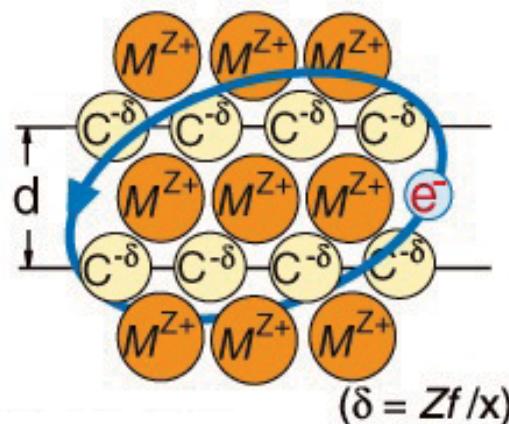
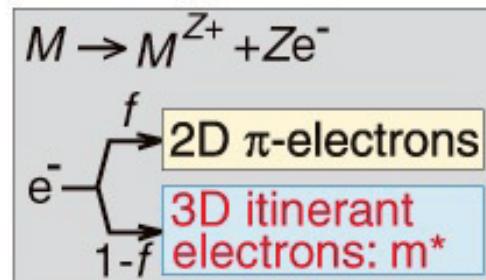
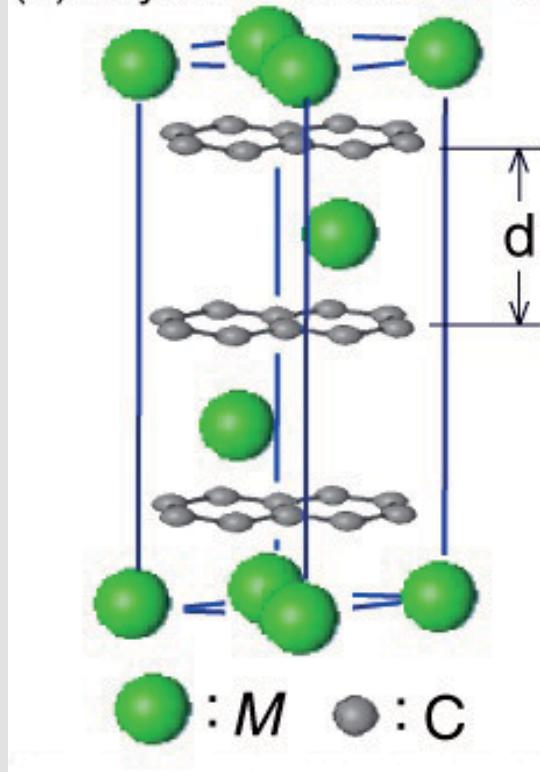
## 重要な共通の性質

- 1) 2次元電子系と3次元電子系の共存
- 2) Interlayer状態の3次元電子系 (これは**バンド質量が $m^*$ の3次元均一電子ガス**でよく近似できる) だけが超伝導になる。



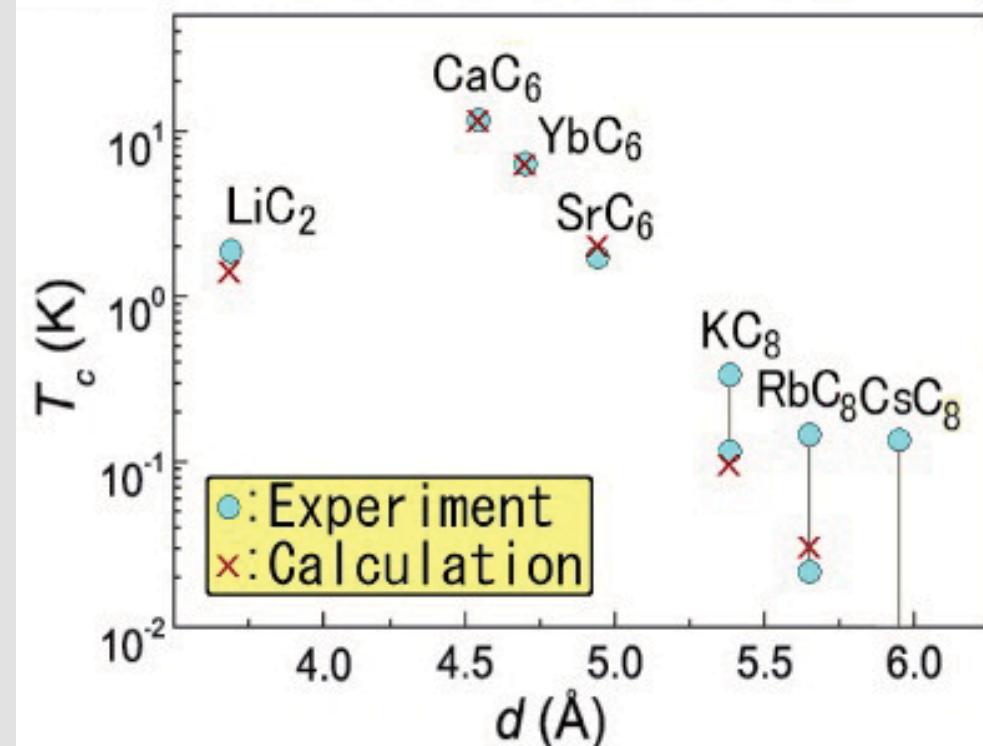
# グラファイト層間化合物の微視的モデル

(a) Crystal structure of  $MC_x$  (b) Model for  $MC_x$  ( $x=2, 6, 8$ )



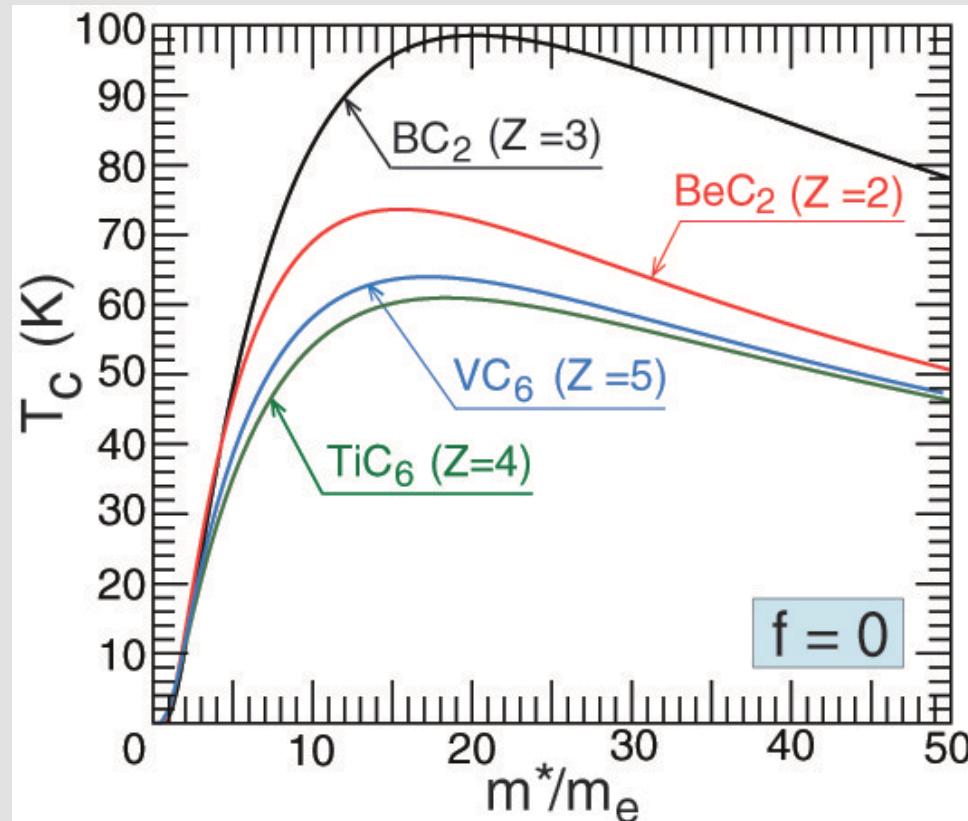
実際はこの模型は1982年に $KC_8$ の超伝導を説明するために導入されていた[YT, JPSJ 51, 63 (1982)]。2009年に全く同じ模型が $T_c$ が100倍違うにも拘わらず $CaC_6$ にも適用されることを見出した[YT, JPSJ 78, 013703 (2009)]。

# $T_c$ の計算結果



	K	Ca
電子価	Z	1
層間距離	$d$	~ 5.5 Å
分割比	$f$	~ 0.6
バンド質量	$m^*$	~ $m_e$ (s-like) ~ $3m_e$ (d-like)
<i>cf.</i> 原子質量 $m_M$ は殆ど同じ。		

# $T_c$ の最大値予測



- ◎  $Z$  と  $m^*$  の 2 つが 鍵になる 基本定数
- ◎  $T_c$  の 最大値はまだ 数倍には 出来るが、  
決して 100K を 越えない であろう。

# BCS理論における $\xi_0$

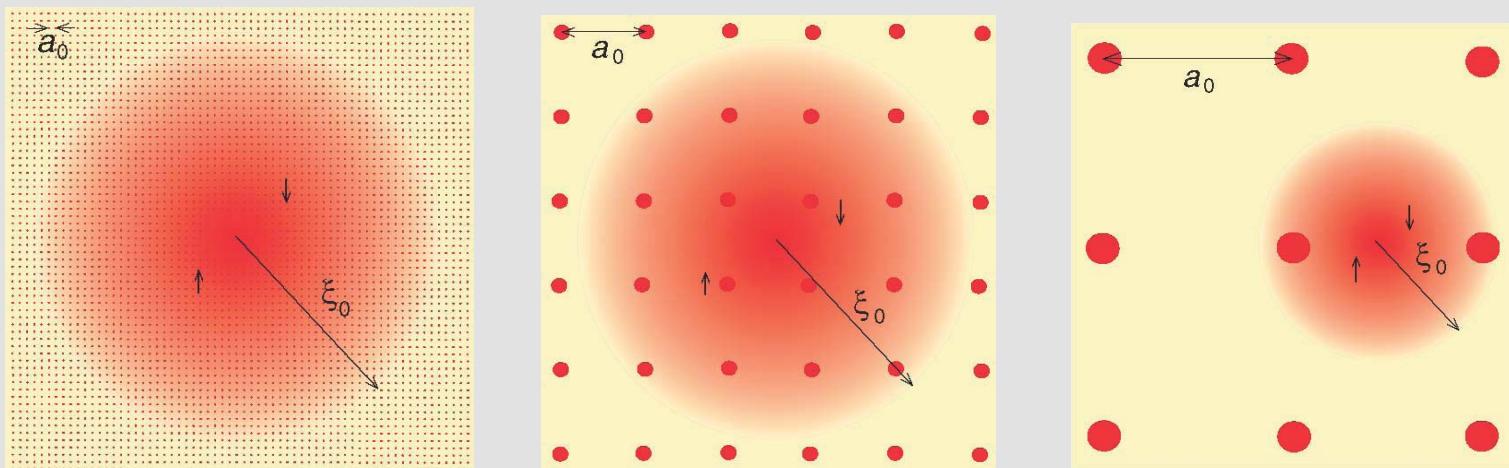
$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= \frac{v_F}{\pi \Delta_0} \\ \frac{2 \Delta_0}{T_c} &= 3.53 \end{aligned} \right\} \quad \frac{T_c}{E_F} = \frac{0.361}{p_F \xi_0}$$

$$T_c = 10^{-4} - 10^{-3} E_F \rightarrow \xi_0 = 100 - 1000 \text{ nm}$$

$$T_c \approx 0.04 E_F \rightarrow \xi_0 \approx 2a_0$$

$a_0$ : lattice constant

高い $T_c$  → 必然的に短い $\xi_0$



実空間からのアプローチで $\xi_0$ がゼロの極限から対相互作用を計算する方法を考えよう!

$$Q_{sc} = -\frac{\Pi_{sc}^{(0)}}{1 + \tilde{g} \Pi_{sc}^{(0)}}$$

## N-site system

(1) Calculate  $Q_{sc}^{(N)}$  by exact diagonalization

(2) Obtain  $\tilde{g}_N$  by  $\tilde{g}_N = -Q_{sc}^{(N)} - \Pi_{sc}^{(0:N)}^{-1}$

$$Q_{sc}^{(N)} = -\frac{\Pi_{sc}^{(0:N)}}{1 + \tilde{g}_N \Pi_{sc}^{(0:N)}}$$

(3) Evaluate  $\tilde{g}$  by  $\lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{g}_N$  Take  $\tilde{g} = \tilde{g}_N$ .

**基本認識**：もし系のサイズが  $\xi_0$  よりも十分に大きければ、有限の  $N$  サイト系でも電子対形成の物理は捉えられるはず。

→ もし  $\xi_0$  が短ければ、 $N$  は大変小さく設定できる。

## 基本的な特徴

- 1)  $C_{60}$  分子を単位とする分子性結晶
- 2)  $T_c$  が18-38Kの超伝導が $C_{60}$  分子の3重縮重した  $t_{1u}$  準位に由来する狭い伝導帯に半分電子が詰まったときに出現在する (バンド幅  $W \sim 0.5\text{eV}$ )。
- 3) 高いエネルギー ( $\omega_0 \sim 0.2\text{eV}$ ) を持つ分子内フォノン機構と考えられている。ただし、分子内クーロン斥力  $U$  も強くて、その大きさはフォノン媒介引力  $-2\alpha\omega_0$  と同程度。ここで、 $\alpha$  は無次元化された電子フォノン結合定数 ( $\alpha \sim 2$ )。 →  $U \sim 2\alpha\omega_0$

*cf.* O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).

## バンド多重性

モット絶縁相との競争を考えるときには重要 [Han, Koch, & Gunnarsson, PRL84, 1276 (2000)]だが、超伝導自体を論ずるときにはそれほど重要でない[Cappelluti, Paci, Grimaldi, & Pietronero, PRB72, 054521 (2005)]。

## この系を記述する最小模型：

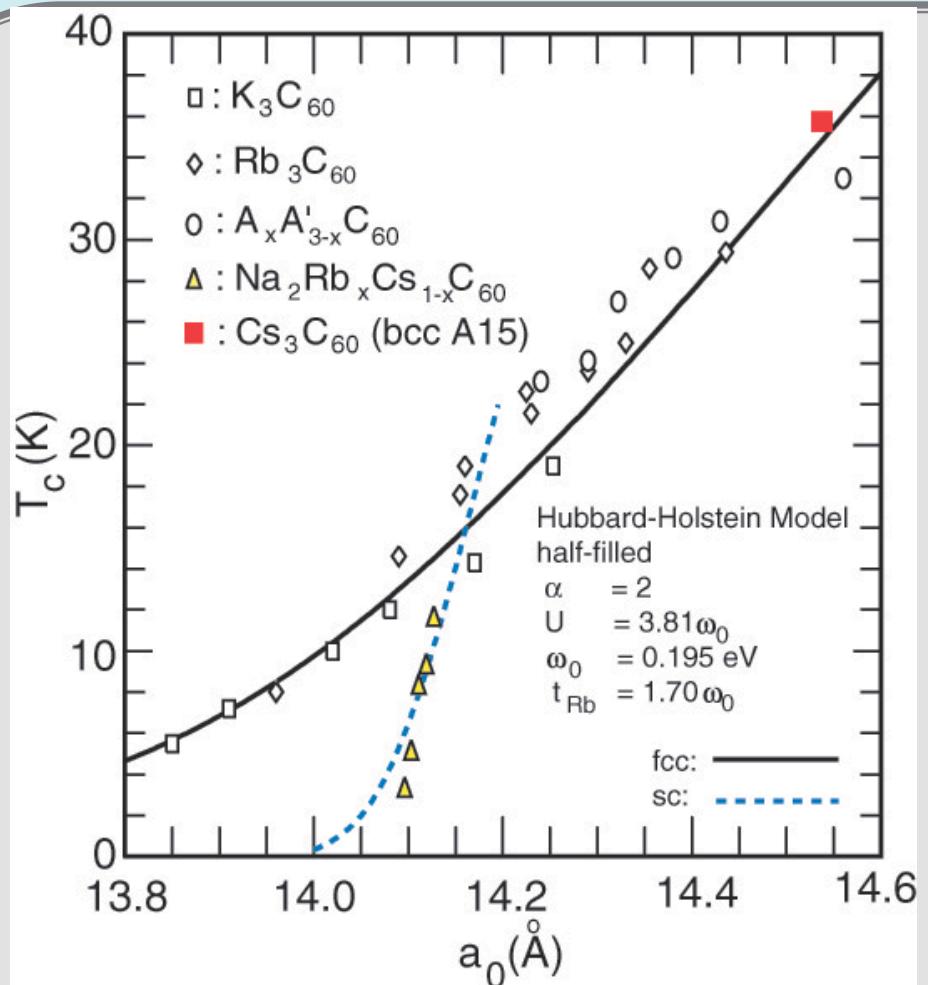
### Hubbard-Holstein Model

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i H_i$$

$$H_i = -\mu \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + \omega_0 a_i^\dagger a_i + \sqrt{\alpha} \omega_0 \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} (a_i + a_i^\dagger)$$

Assume  $\tilde{g} = \tilde{g}_2$  : 2-site calculation なぜなら、 $\xi_0$  は大変短い。(2a<sub>0</sub>以下) cf. YT, JPSJ65, 1544, 3134 (1996).

# 電子ドープの $C_{60}$



バンド計算に依れば

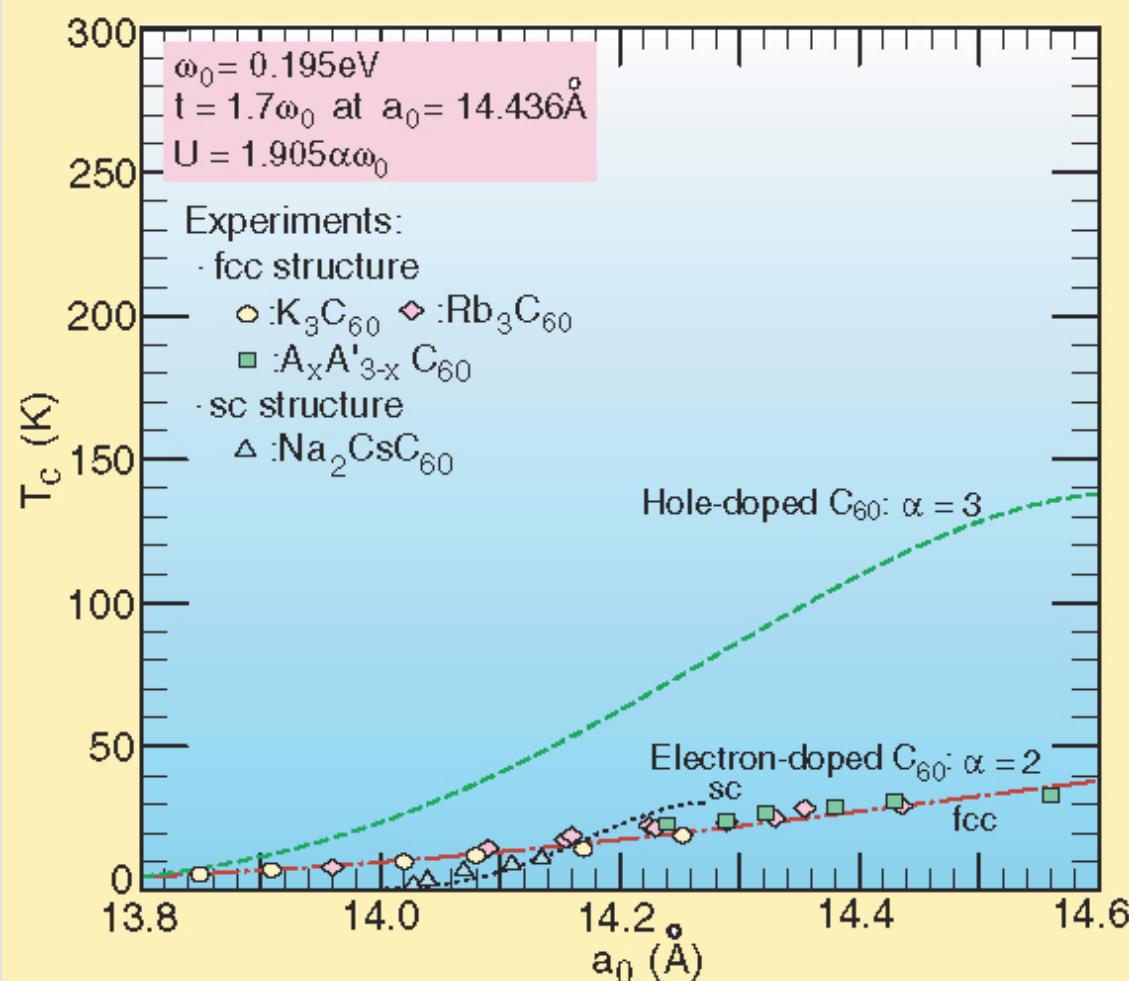
$$t = t_{Rb} \frac{d}{d_{Rb}} \exp \left( - \frac{d - d_{Rb}}{\Delta} \right)$$

$$d = a_0 / \sqrt{2} - 6.95 \text{ \AA}, \Delta = 0.55 \text{ \AA}$$

$\alpha=2$ では、通常の電子  
フォノン相互作用定数  
 $\lambda$ は約0.6になる。

加圧下の  $Cs_3 C_{60}$  [Takabayashi *et al.*, Science 323, 1589 (2009)] の結果を含め、結晶構造の違いによる  $\Pi_{sc}^{(0)}$  の違いで  $T_c$  の違いもうまく再現出来た。

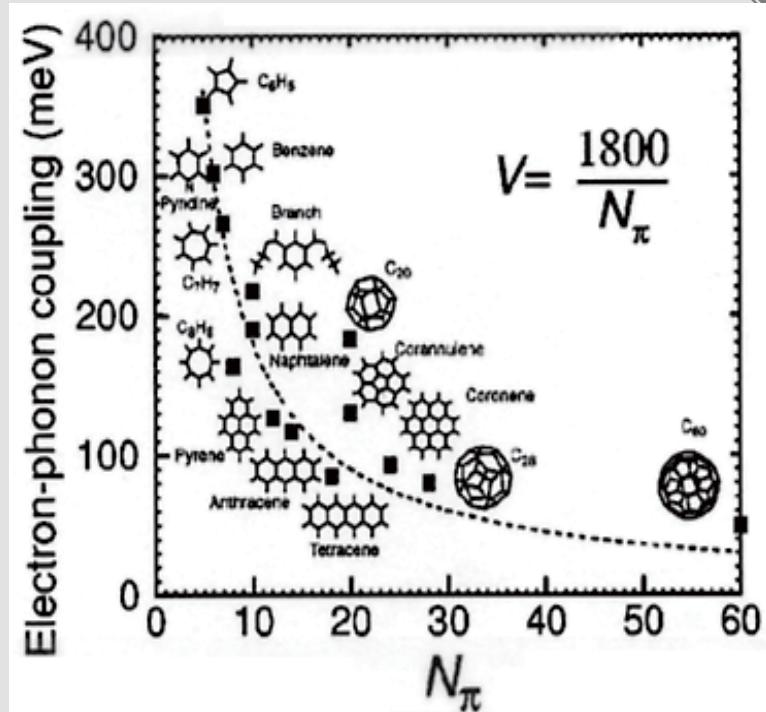
正孔ドープのC<sub>60</sub>: 5重縮重した  $h_u$  値電子  
帯における超伝導 →  $\alpha = 3$



# より大きな $\alpha$ の場合

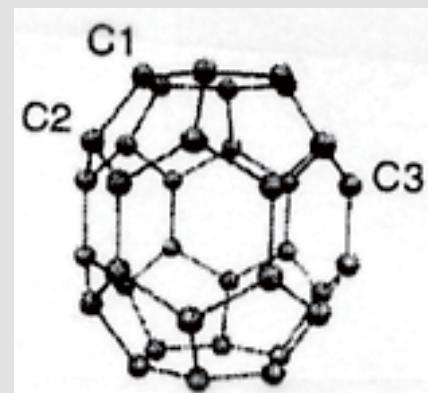
もし $\alpha$ が3より大きくなると、  
 $T_c$ はどうなるか？

より少ない数( $N_\pi$ )の $\pi$ 電子系では $\alpha$ はより大きくなると期待されている：A. Devos & M Lannoo, PRB**58**, 8236 (1998).



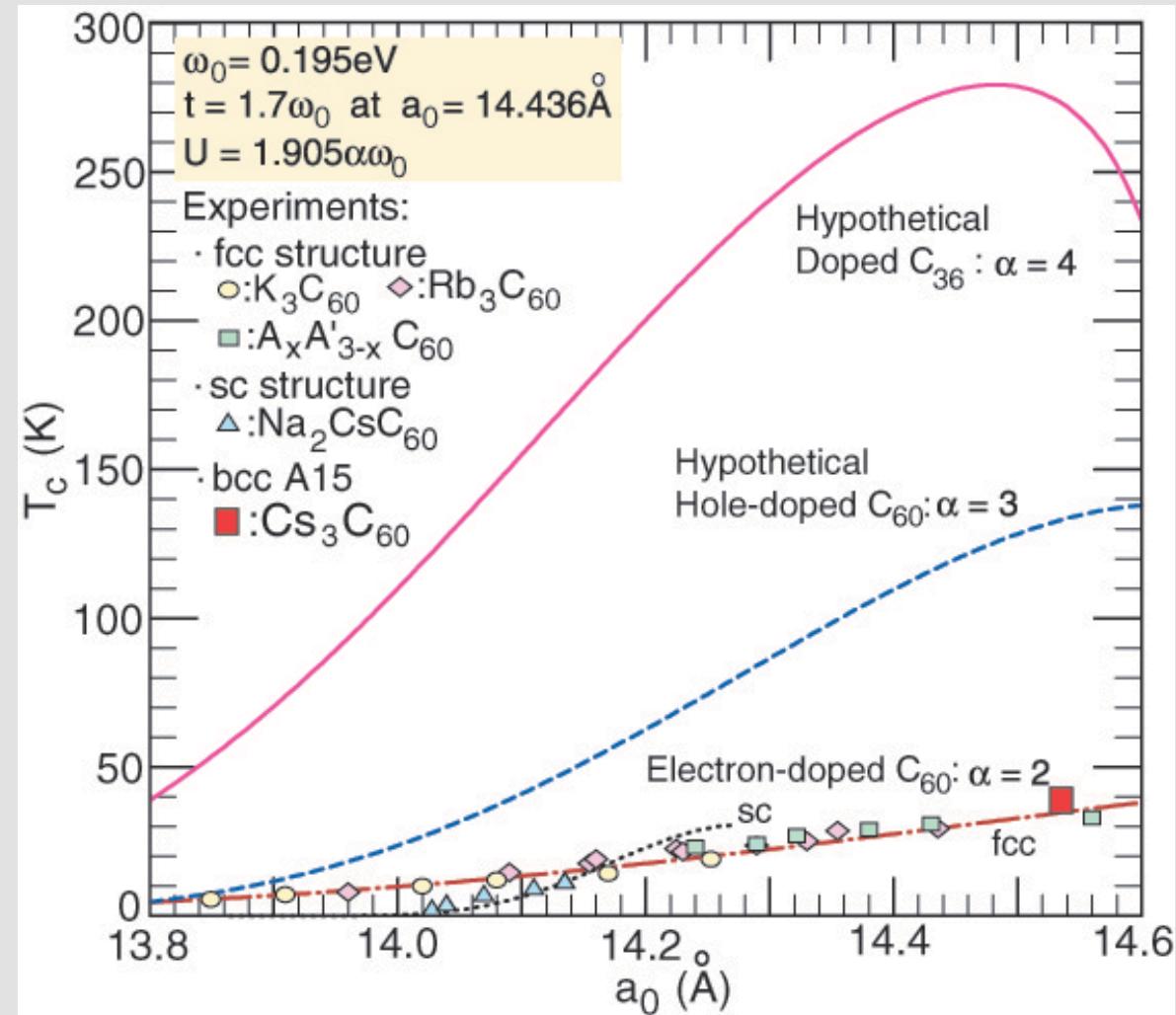
$C_{36}$ の場合が面白い： $\alpha=4$

$C_{36}$ 固体は既に合成されている：C. Piskoti, J. Yarger & A. Zettl, Nature **393**, 771 (1998); M. Cote, J.C. Grossman, M. L. Cohen, & S. G. Louie, PRL**81**, 697 (1998).



# 仮想上のC<sub>36</sub>固体

もしC<sub>36</sub>にうまくドープできたら、 $\alpha = 4$ の系が実現できる。



- 1<sup>0</sup> SCDFTのギャップ方程式における対相互作用に対する新しい汎関数形を提案した。
- 2<sup>0</sup> グラファイト層間化合物に適用して成功した。なお、 $T_c$  の最大値は100Kを越えないであろう。
- 3<sup>0</sup> フラレン超伝導体にも適用して、この物質群では100Kを越える $T_c$  が期待できるであろう。

### 今後の課題:

このスキームによる計算はまさに始まったばかりである。より多くの経験を重ねて、汎関数形の改良を図りつつ、室温超伝導体にふさわしい物理とそれを実現する物質群の開発に資したい。