

# グラファイト層間化合物の超伝導機構\*

## Mechanism of Superconductivity in Graphite Intercalation Compounds

高田 康民

Yasutami Takada

平成 21 年 5 月 4 日

### 概要

Based on the model that was successfully applied to  $KC_8$ ,  $RbC_8$ , and  $CsC_8$  in 1982, we have calculated the superconducting transition temperature  $T_c$  for  $CaC_6$  and  $YbC_6$  to find that the same model reproduces the observed  $T_c$  in those compounds as well, indicating that it is a standard model for superconductivity in the graphite intercalation compounds with  $T_c$  ranging over three orders of magnitude. Further enhancement of  $T_c$  well beyond 10 K is also predicted. The present method for calculating  $T_c$  from first principles is compared with that in the density functional theory for superconductors, with paying attention to the feature of determining  $T_c$  without resort to the concept of the Coulomb pseudopotential  $\mu^*$ .

## 1 はじめに

層状結晶の黒鉛に金属原子をその層間に挿入したグラファイト層間化合物 (GIC: Graphite Intercalation Compounds、その結晶構造は図 1(a) 参照) は物理や化学の観点からだけでなく、工学的にも大変に興味深い物質系で、その研究の歴史は長い。超伝導に関しては、1965 年の  $KC_8$  での発見以降 (その転移温度  $T_c$  は 0.15K) 特に 1980 年代に、より高い  $T_c$  を求めて GIC 超伝導体探索が盛んに行われた [1]。しかし、当時の最高の  $T_c$  は  $LiC_2$  での 1.9K に過ぎず [2]、沈滞した状況が長く続いた。

この探索研究は 2005 年に驚くべき急展開を遂げた。挿入原子をアルカリではなく、Ca などのアルカリ土類に代えると  $T_c$  の劇的な上昇が発見されたのである。例えば、

---

\* 「固体物理」解説

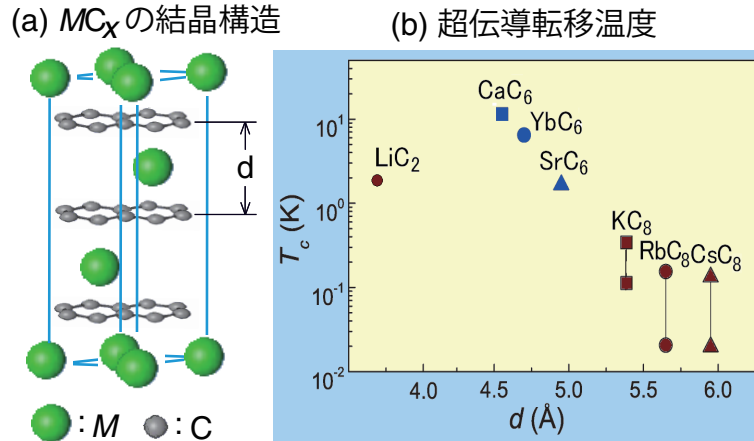


図 1: (a)  $MC_x$  ( $x = 2, 6, 8$ ) の結晶構造。この図は  $x = 6$  の場合で、一般に、金属原子  $M$  は  $(x/2)$  枚の炭素層ごとに蜂の巣格子上の同じ位置を占める。(b) アルカリ金属やアルカリ土類金属を挿入した GIC で観測されている超伝導転移温度  $T_c$  を炭素層の間隔  $d$  の関数としてプロットしたもの。

CaC<sub>6</sub> では  $T_c = 11.5\text{K}$  [3] (圧力下では更に上昇して  $15.1\text{K}$  [4]) である (図 1(b) 参照)。その後、CaC<sub>6</sub> や YbC<sub>6</sub> 等における超伝導物性は実験的にも [5, 6, 7, 8, 9] 理論的にも [10, 11, 12, 13] 精力的に調べられた。その結果、これは異方性はあるものの、基本的には s 波のシングレット対による超伝導であり、その電子対形成は主にアルカリ土類原子の振動に関連したフォノン媒介引力機構によるものという一般的なコンセンサスが得られている。そして、この結論は同位体効果の実験 (その指数  $\alpha \approx 0.5$ ) [14] から支持されている。

このように、CaC<sub>6</sub> 系の超伝導研究は一段落したように見えるが、しかしながら、これまでの研究では次のような重要な課題が未解決のままに残っている。

- 1)  $T_c \approx 0.01 - 1\text{K}$  のアルカリ挿入系と  $T_c \approx 1 - 10\text{K}$  のアルカリ土類挿入系を統一的に捉えられる模型 (“標準模型”) があるか?
- 2) K を (殆ど同じ原子質量を持つ) Ca に代えただけで  $T_c$  が約 100 倍に上昇したが、この急激な上昇をもたらした根本的な原因は何か? それは “標準模型” の観点からいえば、どのような物理量の変化といえるか?
- 3) GIC 系でより高い  $T_c$  が可能か? 可能とすれば、その最高値はどの程度か? そして、それはどのような原子を挿入した GIC か?

以上の課題に答えるためには、予言能力が十分にある  $T_c$  の第一原理的な理論計算が必須である。この点を含めて、最近、筆者は上記の 1)-3) の課題を解決した論文を公表した [15]。本解説はその紹介記事であるが、編集部からは単に GIC での超伝導機構の説明に止まらず、 $T_c$  の第一原理計算の現状と問題点についても解説するように要望された。そこで、第 2-4 節では、まず、後者について私見を述べ、その後、第 5-7 節で GIC 超伝導体の “標準模型” の解説とそれに基づく  $T_c$  の計算結果、そして、 $T_c$  の最高値の理論予測を記す。そして、最後に第 8 節は本稿のまとめである。

## 2 $T_c$ の第一原理計算

超伝導体の構成元素の情報のみで超伝導転移温度  $T_c$  を予測することは物性理論の最重要課題の一つといえる [16] が、そこまでいなくても、微視的なハミルトニアンを規定する物理量のみで  $T_c$  が高精度に計算できれば、超伝導機構（特に、電子間に働く引力と斥力の競合関係）の詳細や物性科学における大きな夢である室温超伝導体合成に向けての重要な示唆が得られよう。このような視点から、長年、 $T_c$  の第一原理計算手法の開発に向けた努力が続けられている。

たとえば、フォノン機構の超伝導ではエリアシュバーク理論 [17] に基礎をおいたマクミラン公式 [18] やその改良版であるアレン・ダインス公式 [19] がある。この枠組みでは、 $T_c$  の計算はいわゆるエリアシュバーク関数  $\alpha^2F(\omega)$  の第一原理的な計算に還元され、そして、その関数を使って電子格子相互作用定数  $\lambda$  と平均的なフォノンエネルギー  $\omega_0$  を評価し、同時に、擬クーロンポテンシャル  $\mu^*$  [20] と呼ばれる現象論パラメータで ( $T_c$  に対する) 電子間斥力効果の大きさを見積もることで、一応、 $T_c$  の“第一原理予測”が出来る。今日、何の但し書きもなく「 $T_c$  の第一原理予測」といえば、この枠組みのことを指し、実際、数多くの既知の（特に、俗に弱相関系と呼ばれている通常の）超伝導体の  $T_c$  がこの枠組みで“定量的に”再現され、その際、超伝導出現の鍵になったフォノンモードの特定がなされたと信じられている。ちなみに、この方向に沿った最近の研究事例としては  $T_c = 39\text{K}$  の  $\text{MgB}_2$  超伝導体 [21] を挙げることが出来る。また、 $\text{CaC}_6$  系もこのアプローチで調べられた。

しかしながら、この枠組みによる  $T_c$  予測には（たとえフォノン機構に限定しても）不満が残る。とりわけ、現象論パラメータ  $\mu^*$  の存在が問題で、これを既知の  $T_c$  を再現するように適当に決めるのであれば、本当の意味での  $T_c$  予測ではない。また、 $\mu^*$  に頼っている限りは電子間斥力効果の詳細に触れないので、強相関物質の超伝導体ではもちろんのこと、一般の超伝導体でも（プラズモン機構 [22] を含む）電荷ゆらぎやスピンゆらぎに起因する斥力起源の超伝導機構を正しく取り扱えないことになる。そして、これらの機構とフォノン機構との競合や共存、さらにはそれらの間の協奏（とそこで期待される高度に量子力学的な相互干渉効果）が全く議論できない。

実は、この  $\mu^*$  という概念の出自はエリアシュバーク理論の妥当性それ自体と密接に結びついている。そもそも、エリアシュバーク理論は超伝導を担う電子系のフェルミエネルギー  $E_F$  が  $\omega_0$  よりも桁違いに大きい場合にのみ、その正当性を主張できる。この条件下ではフォノンを媒介とした引力の動的反応時間 ( $\approx \omega_0^{-1}$ ) はクーロン斥力のそれ ( $\approx E_F^{-1}$ ) と大きく違うので、物理的にはこれらを分離して取り扱う方がよい。そして、この分離後、クーパー対形成に能動的な役割を全く果たさない（と思われていた）クーロン斥力の部分は単に  $\mu^*$  という形で簡単に処理・評価されているのである。したがって、クーロン斥力の役割をより能動的に考える場合、 $\mu^*$  という概念ははじめから物理的に意味をなさないものである。

ちなみに、フォノン機構でこの条件  $E_F \gg \omega_0$  が満たされないとき ( $T_c$  が約 30K のフラーレン超伝導体 [23] をはじめとして、最近の興味ある超伝導体のいくつかがこれに該当するが) 一般にはいわゆるバーテックス補正の導入が不可避である。する

と、複数のフォノン全体の効果をそれぞれのフォノンの効果の和と見なすこと（すなわち、 $\lambda$ が各フォノンの寄与 $\lambda_i$ の和であること）すら（フォノン間の干渉効果のため）正しくなくなるので、 $\alpha^2 F(\omega)$ という関数だけでフォノン媒介引力効果の全容を取り扱うことは出来なくなる。ただ、もしも各 $\lambda_i$ が小さくて電子格子相互作用の2次摂動でフォノン媒介引力が取り扱える場合、このバーテックス補正を無視してもよいが、それでも $E_F \approx \omega_0$ であれば、 $\alpha^2 F(\omega)$ の計算に際して電子系の遮蔽効果を（普通の第一原理計算で採用されるような）静的に取り扱うことは適当でない。

この（クーパー対形成時における）電子系の動的遮蔽の問題を何の曖昧さもなく解決し、かつ、 $\mu^*$ の概念を借りずに $T_c$ を第一原理的に決定するためには、理想をいえば、まず、フォノン媒介引力とクーロン斥力の両者を対等に取り込んだ微視的な動的電子間有効相互作用 $V$ を運動量空間とエネルギー空間全域にわたって求め、次に、その $V$ の振る舞いを反映した超伝導ギャップ関数をやはり運動量空間とエネルギー空間全域にわたって決定しつつ、 $V$ から直接的に $T_c$ を評価する手法の開発が必要ということになる。このような手法を用いると、 $\mu^*$ で表現される物理を微視的立場から定量的に正しく評価できるだけでなく、クーロン斥力起源の機構やそれとフォノン機構との競合・共存・協奏が初めて正しく議論できることになる。

### 3 $G_0W_0$ 近似レベルの $T_c$ 計算

さて、この理想手法の開発は $T_c$ を予測する超伝導理論の王道に沿ったものとはいえず、多体問題の難しさが凝縮した大変に困難な課題である。筆者は30数年前の大学院生の頃に、これがそれ程の難問とは意識せず、（というよりも、経験不足のためにその困難ささえも全く察知できないままに、）ほぼ孤立無援の状態でのこの課題に取り組んだ。そして、理想手法からはまだ程遠く、基本的に弱結合領域からのアプローチであるが、 $V$ から $\mu^*$ を経ずに直接的に $T_c$ が評価でき、また、広い汎用性のある数値計算手法を考案した [22, 24] ので、その紹介から始めよう。なお、これは現在の第一原理計算コミュニティの言葉で言えば、「 $G_0W_0$  近似（あるいは、ワンショット GW 近似）」レベルの $T_c$  計算というべきものである。ちなみに、エリアシュバーク理論というのは GW 近似レベルの $T_c$  計算である。

簡単のために3次元電子ガス系を想定しよう。そして、 $c_{p\sigma}$ を運動量 $p$ 、スピン $\sigma$ の電子消滅演算子とすれば、異常温度グリーン関数 $F(\mathbf{p}, i\omega_p)$ は

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

のように定義される。ここで、 $\omega_p$ はフェルミオンの松原振動数である。 $T = T_c$ （2次相転移点）でこの関数が満たすべき厳密に正しいギャップ方程式は

$$F(\mathbf{p}, i\omega_p) = -G(\mathbf{p}, i\omega_p) G(-\mathbf{p}, -i\omega_p) T_c \sum_{\omega_{p'}} \sum_{\mathbf{p}'} \tilde{I}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'}) F(\mathbf{p}', i\omega_{p'}) \quad (2)$$

である。ここで、 $G(\mathbf{p}, i\omega_p)$ は1電子グリーン関数、 $\tilde{I}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'})$ は既約電子電子有効相互作用である。

そこで、今、 $G_0W_0$  近似の精神で、 $G(\mathbf{p}, i\omega_p)$  は裸の 1 電子グリーン関数  $G_0(\mathbf{p}, i\omega_p) \equiv (i\omega_p - \varepsilon_{\mathbf{p}})^{-1}$  と取り、また、 $\tilde{I}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'})$  は乱雑位相近似 (RPA) のときのように  $(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega_p - i\omega_{p'})$  だけの関数であるとして、(しかし、必ずしも RPA に限らずに)  $\tilde{I}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; i\omega_p, i\omega_{p'}) = V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega_p - i\omega_{p'})$  と書き、式 (2) に代入しよう。そして、 $F(\mathbf{p}, i\omega_p)$  を  $\omega$  平面上で実軸上に解析接続して遅延関数  $F^R(\mathbf{p}, \omega)$  に対する方程式に変換し、両辺の虚部を取ってから変数  $\omega$  で積分すると、方程式としては運動量  $\mathbf{p}$  だけに依存する形に還元される。具体的には、次のような BCS 型ギャップ方程式

$$\Delta_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2\varepsilon_{\mathbf{p}'}} \tanh \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{2T_c} \mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \quad (3)$$

が得られる。(ただし、BCS 理論とは違って、ここでは人工的なカットオフは何ら導入されていない。) ここで、“ギャップ関数”  $\Delta_{\mathbf{p}}$  は

$$\Delta_{\mathbf{p}} \equiv 2|\varepsilon_{\mathbf{p}}| \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} F^R(\mathbf{p}, \omega) \quad (4)$$

のように (その異方性は何も仮定せずに) 定義された。また、“対相互作用”  $\mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$  は

$$\mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{\Omega^2 + (|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'})^2} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\Omega). \quad (5)$$

で与えられる。そして、 $T_c$  は式 (3) の“固有値”として決定される。このように、式 (3) と式 (5) を基礎にすると、微視的な 1 電子分散関係  $\varepsilon_{\mathbf{p}}$  と電子間有効相互作用  $V(\mathbf{q}, i\Omega)$  の情報から (しかも、クーロン斥力部分とフォノン媒介引力部分を分離する必要もなく) 直接的に  $T_c$  を求める定式化が確立されたことになる。

この定式化における注目点は、 $\Delta_{\mathbf{p}}$  は (弱結合極限を除けば) 観測されるエネルギーギャップに直接的には対応せず、同様に、 $\mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$  も物理的な実体ではないということである。これらは式 (2) で決定されるべき  $T_c$  が式 (3) から得られる  $T_c$  と全く同じになることを保証しながら式変形した結果、数学的な便宜上から導入されたものに過ぎない。重要なことは、 $T_c$  の決定のためには、必ずしも式 (2) そのものを完全に解く必要はなく、それよりも簡単な式 (3) を解けばよいということである。ただ、この簡単化の代償として、エネルギーギャップなどの物理量が直接得られず、それを求めようとすれば、得られた  $T_c$  を式 (2) に代入してこれを解く必要が生じる。

この定式化の有効性を調べるために、これを  $\text{SrTiO}_3$  に適用して実験との比較を試みた [25]。  $\text{SrTiO}_3$  は約 1.6kbar の 1 軸性圧力を [100] 方向に印加すると強誘電体化する絶縁体であるが、Nbドープ、あるいは、酸素欠損の導入で  $n$  型の縮退半導体になる。その際、伝導電子は Ti の 3d バンドの  $\Gamma$  点を中心としてその近傍に溜まり、その有効質量  $m^*$  は  $1.8m_e$  程度 ( $m_e$ : 自由電子質量) である。そして、低温ではこれは超伝導体になり、その  $T_c$  は電子密度  $n$  が  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  で約 0.1K 程度とはいえ、特徴的な電子密度依存性や 1 軸性圧力では  $T_c$  は上昇し、静水圧では低下するという独特の圧力依存性を持つことが知られている。

以上のことを考慮して、圧力誘起強誘電転移に伴う極性結合フォノンを考え、そのフォノンを媒介とした長距離引力とクーロン斥力を対等に取り込んだ裸の微視的

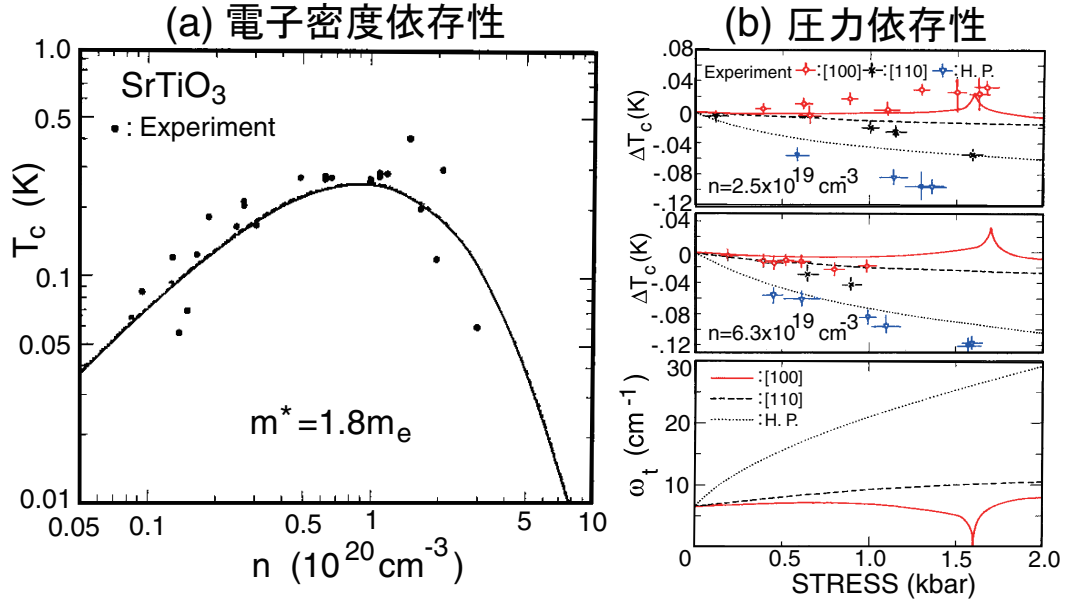


図 2: (a) SrTiO<sub>3</sub> の超伝導転移温度  $T_c$  の電子密度依存性。(b) [100] や [110] の 1 軸圧力下や静水圧 (H.P.) 下での  $T_c$  の変化、 $\Delta T_c$ 、をプロットしたもの。極性横フォノンモードのエネルギー  $\omega_t$  の圧力依存性も示してある。

相互作用  $V_0(\mathbf{q}, i\Omega)$  から出発して伝導電子の遮蔽効果を RPA で評価して有効電子間相互作用  $V(\mathbf{q}, i\Omega)$  を構成した。そして、その  $V(\mathbf{q}, i\Omega)$  を式 (5) に代入して得られた  $T_c$  の計算結果が図 2 に示されているが、実験との一致は驚くほどよい。このように、この系の微視的モデルから直接的に  $T_c$  の電子密度依存性や圧力依存性を定量的に再現したが、この成功によって、少なくとも極性結合フォノン機構に対しては、RPA の妥当性も含めて今の定式化が有効に働くことが確認された。

## 4 密度汎関数超伝導理論

最近、 $\mu^*$  を導入せずに  $T_c$  を第一原理計算する別の手法として、密度汎関数法の超伝導体への拡張理論が注目を浴びているので、簡単にその解説をしておこう。

密度汎関数理論では、全物理情報は基底状態の電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与えれば一意的に決まるという定理に基づいて、交換相関エネルギー  $F_{xc}$  を始めとしてあらゆる物理量を  $n(\mathbf{r})$  の汎関数として捉えることから出発する。そして、 $n(\mathbf{r})$  自身はコーン・シャム方程式と呼ばれる 1 体シュレディンガー方程式の基底電子密度から決定される。このコーン・シャム方程式を規定する 1 体ポテンシャルの中核は交換相関ポテンシャル  $V_{xc}(\mathbf{r})$  で、これは交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n(\mathbf{r})]$  の汎関数微分として定義される： $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta F_{xc}[n]/\delta n(\mathbf{r})$ 。なお、 $V_{xc}(\mathbf{r})$  及びコーン・シャム方程式の各 1 電子準位  $i$  のエネルギー固有値  $\varepsilon_i$  は基本的には物理的に意味のあるものではなく、正確な  $n(\mathbf{r})$  を 1 体問題に射影して解く際に数学的な便宜上から導入されたものである。

この基本理論は秩序変数自体も  $n(\mathbf{r})$  の汎関数と考えれば秩序基底状態にも適用できるが、 $F_{xc}[n]$  に何らかの近似汎関数形を与える場合、その秩序変数も  $n(\mathbf{r})$  と同等の地位を持たせる方が便利である。例えば、磁気秩序のある系を取り扱う場合には  $n(\mathbf{r})$  ではなく、スピン成分に分解した  $n_\sigma(\mathbf{r})$  を基本変数としてスピンに依存した交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n_\sigma]$  を出発点にしたスキームがよく使われる。

同様に、超伝導状態を取り扱う際には  $n(\mathbf{r})$  の他に  $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$  を電子場消滅演算子として電子対密度  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\equiv \langle \Psi_\uparrow(\mathbf{r}) \Psi_\downarrow(\mathbf{r}') \rangle)$  も基本変数に加えて交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n(\mathbf{r}), \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] を構成した方がよい [26, 27]。そして、これに伴って、コーン・シャム方程式 (今の場合はボゴリューボフ・ドゥジャン方程式に似た形) には  $V_{xc}(\mathbf{r})$  の他に交換相関対ポテンシャル  $\Delta_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta F_{xc}[n, \chi] / \delta \chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  が現れる。この  $\Delta_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  も  $V_{xc}(\mathbf{r})$  と同様に直接的な物理的意味を持たないが、 $F_{xc}[n, \chi]$  が正しく与えられた場合、原則上、 $\mu^*$  の概念で捉えられる効果を含めてクーロン斥力が起源の全ての効果を取り込んで正確な  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  を再現することになり、その結果、ゼロでない  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  が得られる最高温度としての  $T_c$  も正確に得られるというわけである。$

このように定式化された場合、 $T_c$  を厳密に決定する基本のギャップ方程式は

$$\Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} \mathcal{K}_{ij} \quad (6)$$

のように書き下せる。ここで、コーン・シャム準位  $i$  におけるギャップ関数  $\Delta_i$  は  $\varepsilon_i$  (このエネルギーの基点はフェルミ準位) と同様に物理的に観測される量ではなく、BCS 型の方程式を解きながらも正確な  $T_c$  が得られるように便宜上導入されたものである。また、対相互作用  $\mathcal{K}_{ij}$  は基本的に  $F_{xc}[n, \chi]$  の  $\chi^*$  と  $\chi$  に関する 2 階汎関数微分に関連した量であり、これも物理的な実体ではない。なお、第 3 節での議論とは基本的に全く異なった道筋を辿ったにもかかわらず、最終的に得られるギャップ方程式 (6) が式 (3) と同一形に還元されたことは大変な感銘を受けると同時に、 $\mathcal{K}_{ij}$  が適切に選択されてさえいれば、少なくとも第 3 節で紹介した理論と同程度のレベルで  $\mu^*$  の概念に伴う物理が記述されているものと判断される。

さて、その後、2005 年にこの密度汎関数超伝導理論はフォノン媒介機構を取り入れる形に拡張され [28]、現在、いろいろな超伝導体への応用が進んでいる [13, 29]。この応用研究のためには  $F_{xc}[n, \chi]$  を具体的に与える必要が生じるが、筆者の判断では、今のところ、フォノン媒介引力部分に関してはエリアシュバーク理論と同等のものであり、また、クーロン斥力に関する部分は RPA のレベルよりも更に簡略化して、トーマス・フェルミの静的遮蔽近似 (すなわち、静的な RPA の長波長極限形) に過ぎないもので、あまり精度があるとは思えない。ちなみに、精度のことをいえば、そもそも、局所密度近似 (LDA) や一般化された密度勾配近似 (GGA) で正常状態の物理量を計算する際に一般的に想定されている誤差は、前者では 1eV、後者では 0.3eV であり、これらは量子化学で要望されている誤差 (いわゆる chemical accuracy) である 0.05eV よりもずっと大きい。しかるに、密度汎関数超伝導理論ではこの正常状態の計算と (基本的に 0.001eV 程度の量である)  $T_c$  の計算を同時に遂行しているので、得られる  $T_c$  の精度に相応の誤差は避けられないと考えるべきであ

る。また、今のレベルの  $F_{xc}[n, \chi]$  の近似汎関数形ではクーロン斥力起源の超伝導機構（例えば、プラズモン機構やスピンゆらぎ機構）には全く無力である。更にいえば、そもそも、 $F_{xc}[n, \chi]$  の 2 階汎関数微分がきちんと定義された量として存在するかどうかの証明もない [30]。いずれにしても、基礎理論のより一層の検討と同時に、 $F_{xc}[n, \chi]$  のよりよい近似汎関数形の提案が待たれる。

## 5 GIC 超伝導体の“標準模型”

この節から GIC における超伝導機構に関する話題に戻ろう。基本的に“強相関系”でない GIC 系の電子状態は通常のバンド計算でその本質はよく捉えられる。そのバンド計算によれば、アルカリ挿入系とアルカリ土類挿入系の定性的な違いは全くなく（図 3 参照）GIC 超伝導体  $MC_x$  に関する重要なポイントは次の通りである。

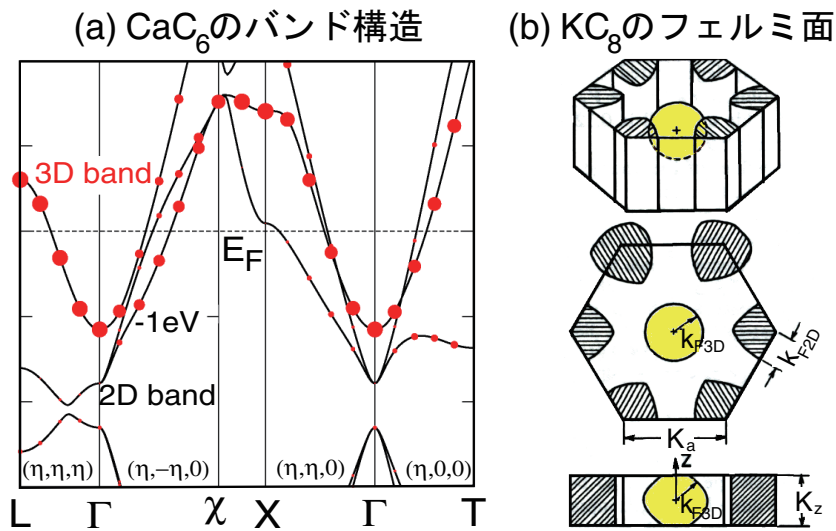


図 3: (a)CaC<sub>6</sub> のバンド構造 [12]。 (b)KC<sub>8</sub> のフェルミ面 [31]。両者とも  $\pi$  バンドの 2D 電子系とインターレイヤーバンドの 3D 電子ガス系の複合系であることを示す。

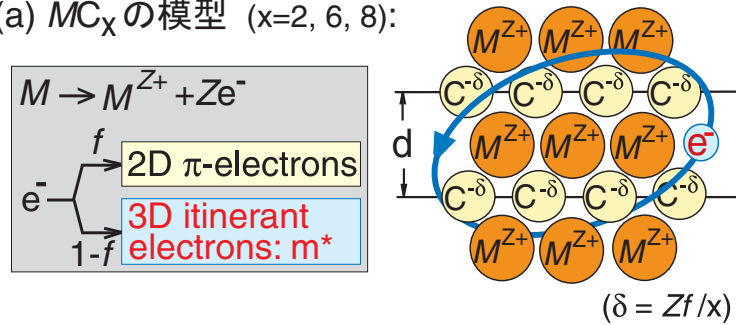
- 金属原子  $M$  は完全にイオン化する。そのイオン価数を  $Z$  とすると、 $M^{Z+}$  イオンの形でグラファイトの層間に存在することになる。
- このイオン化に伴い、1 金属原子あたり  $Z$  個の電子が伝導電子となるが、このうち、 $Zf$  個がグラファイトの  $\pi$  バンドに入り、残りの  $Z(1-f)$  個がインターレイヤーバンドに入る。
- $\pi$  バンドは炭素層に沿って広がる 2 次元 (2D) バンドで、その分散関係は (グラフェンにおけるディラックコーンとして知られる) 線形である。
- インターレイヤーバンドは元々のグラファイト中では 3 次元 (3D) 自由電子的な状態 [11] であり、そのため、炭素上での存在確率は小さいのでその準位はフェルミ準位よりもずっと高い位置にある。GIC となって層間に  $M^{Z+}$  が入ると、その正イオンの引力効果でインターレイヤーバンドの準位がフェルミ準位よりも



下に下がってきたものである。このバンドは基本的に 3D 電子ガスのな状態であり、 $\varepsilon_p = p^2/2m^* - E_F$  の分散関係を想定してよい。ここで、 $m^*$  は有効質量で、 $M^{Z+}$  の電子準位の状況によって変化を受ける。例えば、アルカリ挿入系では s 電子との混成になるので、 $m^* = m_e$  と考えてよい。それに対して、アルカリ土類挿入系では d 電子の混成が大きくなり、 $\text{CaC}_6$  や  $\text{YbC}_6$  では  $m^* \approx 3m_e$  であることがバンド計算から分かっている [10, 12]。

- e) 伝導電子の分岐比、 $f : (1 - f)$ 、を決める  $f$  の値は自己無撞着なバンド計算によって決定される。例えば、 $\text{KC}_8$  では  $f \approx 0.6$  [32] であるのに対し、 $\text{CaC}_6$  では  $f \approx 0.16$  [12] で、3D 電子密度  $n$  がずっと増えている。これは  $\text{K}^+$  よりも  $\text{Ca}^{2+}$  の方がインターレイヤーバンドの準位をより大きく下げるためである。具体的には、 $\text{KC}_8$  では  $n = 3.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  であったものが  $\text{CaC}_6$  では炭素層の層間距離  $d$  や  $x$  が小さくなったこともあって、 $n = 2.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  にまで増えている。
- f) 超伝導は 3D 電子系にのみ起こっていて、全般的な物性がよく似ているもののインターレイヤーバンドに電子が入っていない  $\text{LiC}_6$  では超伝導が出現しない [11]。

(a)  $\text{MC}_x$  の模型 ( $x=2, 6, 8$ ):



(b) 電子間有効相互作用 :  $V(\mathbf{q}, i\Omega)$

$$V = V_0 + W_0 + \Pi_{2D}, \Pi_{3D}$$

図 4: (a)  $\text{MC}_x$  超伝導体の簡単化された模型。インターレイヤーバンドに入った 3D 電子は  $M^{Z+}$  イオンと  $\text{C}^{-\delta}$  イオンのゆらぎに起因する極性フォノン媒介引力を感じて電子対を組む機構を考える。(b) 式 (5) に代入する電子間有効相互作用  $V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\Omega)$  を RPA で計算するダイアグラム表現。

図 4(a) には、このような状況を捉えて簡単化された模型が記されている。実は、筆者は既に 1982 年に GIC 超伝導体に対してこの模型を提唱していた [33]。そして、3D 電子間に働く引力機構としては正イオンの  $M^{Z+}$  と平均として負に帯電した炭素イオン  $\text{C}^{-\delta}$  (ここで、 $\delta \equiv Zf/x$ ) が相互に揺らぐ極性フォノン媒介機構を考えた。このフォノン媒介引力ポテンシャル  $W_0(\mathbf{q}, i\Omega)$  と裸のクーロン斥力  $V_0(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$  を対等に取り扱い、2D 電子系と 3D 電子系の双方の遮蔽効果を RPA で取り込んで電子間有効相互作用  $V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\Omega)$  を計算し (図 4(b) 参照) その結果を式 (5) に代入して、第 3 節で説明したような手法で  $T_c$  を第一原理計算した。その計算結果は図 5

に  $f$  の関数として示してあるが、実験でみられる  $\text{LiC}_2$ 、 $\text{KC}_8$ 、 $\text{RbC}_8$ 、 $\text{CsC}_8$  の  $T_c$  の大きさの違いを定量的にもうまく説明している。

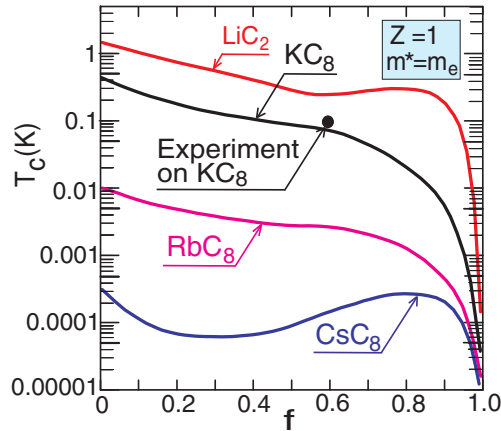


図 5: アルカリ挿入 GIC 超伝導体 ( $Z = 1$ ,  $m^* = m_e$ ) に対する  $T_c$  の計算結果。

この成功によって、アルカリ挿入 GIC における超伝導は「層間に挿入された金属原子がイオン化し、それによって供給された伝導電子の一部から成る 3D 電子ガス系（インターレイヤーバンドに入った電子系）が主に金属イオンの振動による極性フォノン機構で超伝導転移したもの」という描像の正当性を証明した。

## 6 アルカリ土類挿入 GIC 超伝導体

前節で解説した筆者の 1982 年の模型・描像を（その計算手法も含めて）新規のアルカリ土類挿入 GIC 超伝導体に全くそのまま適用して、以前のアルカリ挿入系で成功していた模型・描像がこの場合にもよく当てはまるかどうかを調べた [15]。例えば、 $\text{CaC}_6$  を想定すると、 $\text{KC}_8$  と比べて筆者の模型を規定するパラメータは次のように変化する。

- イオン価  $Z$  は 1 から 2 に変わるので、 $Z^2$  に比例する  $W_0$  におけるフォノン媒介引力ポテンシャルは 4 倍になる。
- 層間距離  $d$  は  $5.42\text{\AA}$  から  $4.524\text{\AA}$  に変わる。
- 電子の分岐比を決める  $f$  は 0.6 から 0.16 に変わる。
- 3D 電子系の有効質量  $m^*$  は  $m_e$  から約  $3m_e$  に変わる。
- イオンの質量数は殆ど変化がなく、39.1 が 40.1 にかわる程度である。

これらの変化に注意しながら、 $\text{CaC}_6$  を想定して  $f$  の関数としての  $T_c$  を  $m^*$  を変化させながら計算した。図 6 はその計算結果をプロットしたものである。これから、次のようなことが分かる。

- 概略的にいえば、 $f$  が小さい方が  $T_c$  は高いが、これは  $f$  が小さい方が極性結合を弱める 2D 電子系の遮蔽効果が小さくなるためである。

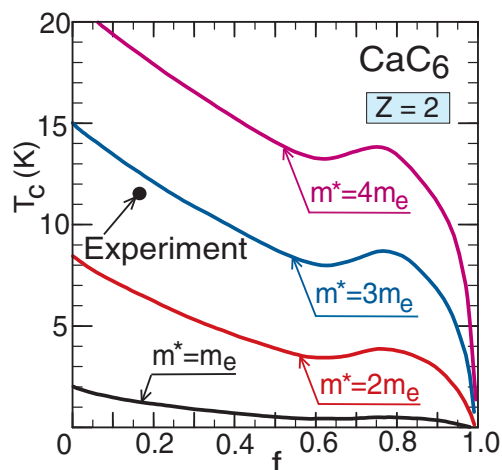


図 6:  $\text{CaC}_6$  に対する  $f$  の関数としての  $T_c$  の計算結果。3D 電子の有効質量  $m^*$  は  $m_e - 4m_e$  の範囲で変化させている。

- 2)  $Z$  が 2 倍になった効果は同じ  $m^*$  なら約 10 倍の  $T_c$  上昇がもたらされるということであった。
- 3)  $m^*$  が約  $3m_e$  になった効果は  $m^* = m_e$  の場合に比べて約 10 倍の  $T_c$  上昇がもたらされるということであった。

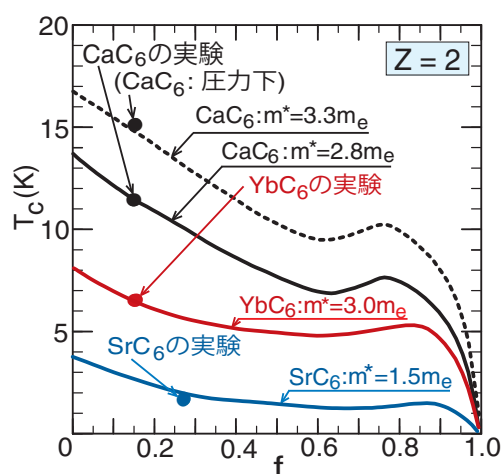


図 7: アルカリ土類挿入 GIC 超伝導体に対する  $f$  の関数としての  $T_c$  の計算結果。それぞれの系の有効質量  $m^*$  はバンド計算による  $E_F$  の結果を参照して決められた。

結局、 $\text{KC}_8$  から  $\text{CaC}_6$  に代わったときに  $T_c$  が約 100 倍になった根本原因は  $Z$  と  $m^*$  の上昇が相乗効果として働いたためと理解できる。また、その他のアルカリ土類挿入 GIC 超伝導体についても、それぞれ、バンド計算によって与えられた  $E_F$  を再現するように  $m^*$  を決定して  $T_c$  を  $f$  の関数としてプロットし、実験結果と比べたのが図 7 である。ほぼ完璧に実験結果を再現しており、それゆえ、筆者の 1982 年の模

型・描像はこの場合にも成り立つことが証明された。従って、この模型は GIC 超伝導体全般に適用される“標準模型”ということが出来る。なお、 $\text{YbC}_6$  を  $\text{CaC}_6$  と比べると、 $T_c$  は約半分であるが、Yb の質量数が 173.0 で Ca のその約 4 倍になっているため、この  $T_c$  の変化は指数  $\alpha \approx 0.5$  の同位体効果とも解釈できる [10]。

## 7 GIC 超伝導体の最高 $T_c$ 予測

前節でみたように、筆者の“標準模型”に従えば、1982 年の段階で  $\text{CaC}_6$  の  $T_c = 11.5\text{K}$  を予言できていたはずで、この模型による  $T_c$  の予測能力が高いと判断される。なお、その当時、 $\text{CaC}_6$  の計算をしなかった理由は、そのような GIC の可能性を知らなかったこともあるが、それ以上に重要なことはその当時の電子計算機環境はあまりよくなかったということである。すなわち、第 3 節の手法でこの GIC 超伝導体の“標準模型”で  $T_c$  を計算すると、1 点の結果を得るのに当時は約 30 日を要した。従って、 $\text{CaC}_6$  のような（その当時の）“仮想物質”を対象として計算することなどはとても考えられなかった。ちなみに、今回、全く同じプログラムコードを最新のワークステーションで走らせてみたところ、1 点の結果は約 2 秒程度で得られた。これはこの 30 年間で計算速度は約百万倍になったことを意味する。この計算環境の大幅な改善が第 3 節や第 4 節の手法による  $T_c$  の第一原理計算が可能になった最大の理由といえる。

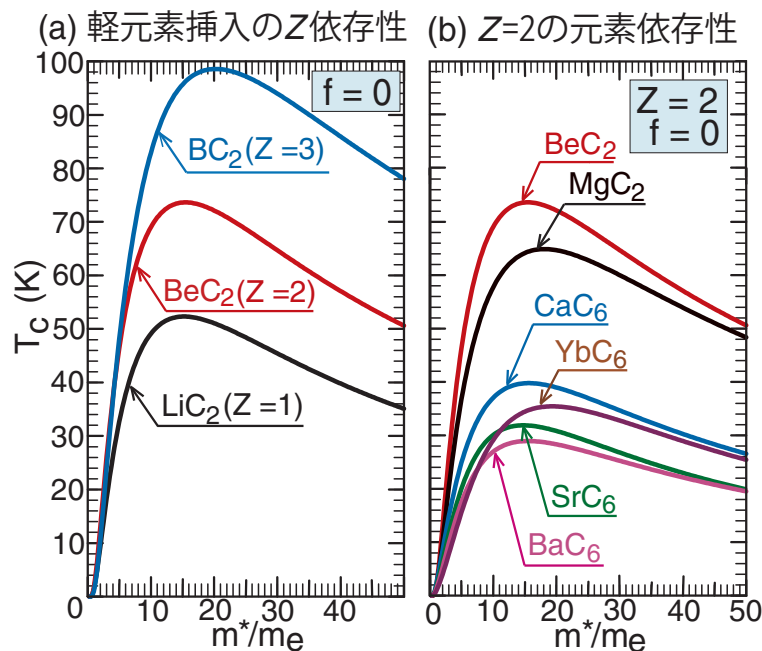


図 8: “標準模型”における  $T_c$  の最高値を探すために、いろいろな状況下での  $T_c$  を  $m^*$  の関数として描いたもの。なお、 $f=0$  を始めから想定している。

いずれにしても、この“標準模型”に基づいて、 $T_c$  の最高値はどれ位になるかを予

測してみることは興味深い。その試みの例が図 8 に示してある。これから分かるように、GIC 超伝導体における  $T_c$  の最高値は 50 – 100K まで高められると予測される。なお、もう少し細かくいうと、 $T_c$  を制御する最も重要なパラメータは  $m^*$  であり、 $T_c$  は  $m^*$  が  $10 - 20m_e$  のときに最大化される。その  $T_c$  の最大値は比較的大きな  $Z$  依存性があり、 $Z$  が大きければ大きいほどよい。また、極性フォノンのエネルギー  $\omega_t$  は大きい方がよいので、挿入原子は軽い方がよい。しかしながら、Be や B などの軽元素ではそのイオンの電子状態の中に d 波や f 波の成分が含まれないので、インターレイヤーバンドの  $m^*$  が大きくなり、従って、例えば、BeC<sub>2</sub> や BC<sub>2</sub> などの GIC は、たとえ合成できたとしても、その  $T_c$  は 10K よりも低いと考えられる。

以上の諸点を考慮すると、1 種類の原子を挿入した GIC を合成するのであれば、Ti や V 等の挿入で  $T_c$  が 10K を大きく上回るものと想像される。より高い  $T_c$  を求めるのであれば、2 種以上の原子の挿入を考えて、 $m^*$  を高める効果と  $Z$  や  $\omega_t$  を大きくする効果をそれぞれ別種の原子が果たすようにしなければならないと思われる。

## 8 さいごに

本稿では、GIC 超伝導体に対してバンド計算や物性測定から明らかになった正常状態の電子構造の特徴をよく捉えた“標準模型”を構築し、その模型を微視的に指定するパラメータから直接的に超伝導転移温度  $T_c$  を計算して GIC の超伝導機構を解明した。同時に、 $T_c$  の最大値は 50 – 100K まで高められると予測し、その際、その最高値を得るために必要な試料作成上の留意点を示唆した。

本研究における  $T_c$  の計算は  $G_0W_0$  近似レベルの第一原理計算であり、その際、擬クーロンポテンシャル  $\mu^*$  の概念を用いずにクーロン斥力の効果を微視的に考慮している。なお、本来、第一原理計算といえば、構成原子の種類だけで決定されるべきもので、この研究のように“標準模型”を経由するやり方を“第一原理計算”と呼ぶのは不適當でないかと思われるかもしれないが、構成原子からの直接の計算だけでは  $T_c$  を制御するパラメータを具体的に特定することは容易でない。それに対して、本研究のように“標準模型”を経由すれば、 $m^*$  や  $Z$  の重要性がより明確に分かることになり、結果として、超伝導機構の理論解明がより容易に、かつ、曖昧さがなくなるのである。しかも、第 4 節の最後でも触れたように、現在のバンド計算が持つ誤差の大きさを考えれば、適切な模型構築というワンクッションを置き、その模型に対して  $T_c$  を精度よく計算するという手順を踏む方が物理的にも数値計算上の誤差制御の観点からも望ましいことであろう。

今後の問題としては、第 3 節の定式化を使って他の超伝導体の機構を調べると同時に、その定式化の一層の洗練と高度化、そして、第 4 節で触れた密度汎関数超伝導理論との統合が重要な課題になるとと思われる。

## 参考文献

- [1] この頃の様子を伝えるレビューとしては、例えば、H. Kamimura, Phys. Today **40** 12月号, 64 (1987) を挙げる事が出来る。
- [2] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O.V. Zharikov, and A.V. Pal'nichenko: Solid State Commun. **69**, 921 (1989).
- [3] T. E. Weller, M. Ellerby, A. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper, Nature Phys. **1**, 39 (2005).
- [4] A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, and G. Loupiau, Phys. Rev. Lett. **98**, 067002 (2007).
- [5] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, C. Bellin, J. F. Marêché, P. Lagrange, and G. Loupiau, Phys. Rev. Lett. **95**, 087003 (2005).
- [6] J. S. Kim, R. K. Kremer, L. Boeri, and F. S. Razavi, Phys. Rev. Lett. **96**, 217002 (2006).
- [7] J. S. Kim, L. Boeri, J. R. O'Brien, F. S. Razavi, and R. K. Kremer, Phys. Rev. Lett. **99**, 027001 (2007).
- [8] C. Kurter, L. Ozyuzer, D. Mazur, J. F. Zasadzinski, D. Rosenmann, H. Claus, D. G. Hinks, and K. E. Gray, Phys. Rev. B **76**, 220502 (2007).
- [9] K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, Nature Phys. **5**, 40 (2009).
- [10] I. I. Mazin, Phys. Rev. Lett. **95**, 227001 (2005).
- [11] G. Csanyi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard, and B. D. Simons, Nature Phys. **1**, 42 (2005).
- [12] M. Calandra and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **95**, 237002 (2005).
- [13] A. Sanna, G. Profeta, A. Floris, A. Marini, E. K. U. Gross, and S. Massidda, Phys. Rev. B **75**, 020511(R) (2007).
- [14] D. G. Hinks, D. Rosenmann, H. Claus, M. S. Bailey, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **75**, 014509 (2007).
- [15] Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013703 (2009).
- [16] 地球惑星科学関連学会では「地震発生予知」を“学問的に真面目に”追求するテーマと考えるかどうかで異論があるように、「 $T_c$  予測をする超伝導理論研究」が重要かどうかは自明でない。とりわけ、20年を超す銅酸化物高温超伝導体についての研究進展状況がそれを如実に示している。しかしながら、筆者は、逆に、この  $T_c$  予測理論の現状における不備とその理論を“正しい方向に”発展させようとする“真摯な”研究の遅れが高温超伝導理論研究の進展を妨げている真の要因ではないかと考えている。
- [17] G. M. Eliashberg, Sov. Phys.-JETP **11**, 696 (1960).
- [18] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [19] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1965).
- [20] P. Morel and P. W. Anderson, Phys. Rev. **125**, 1263 (1962).

- [21] K.-P. Bohnen, R. Heid, and B. renker, Phys. Rev. Lett. **86**, 5771 (2001); Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **64**, 020501(R) (2001); H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Nature **418**, 758 (2002); Phys. Rev. B **66**, 020513(R) (2002).
- [22] Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 786 (1978).
- [23] Y. Takada, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1779 (1993); O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997); Y. Takada and T. Hotta, Int. J. Mod. Phys. B **12**, 3042 (1998).
- [24] この手法開発のヒントは、D. A. Kirzhnits, E. G. Maksimov, and D. I. Khomskii, J. Low Temp. Phys. **10**, 79 (1973) の論文にあったが、彼らは  $T_c$  や  $\mu^*$  の数値的決定を目論んだものではなく、そのため、参考文献 [22] に示したようなプラズモン機構の超伝導を発見できなかった。なお、当時、筆者はこの定式化に現れる  $\Delta_p$  や  $\mathcal{K}_{p,p'}$  の意味を正しく理解していなかった。本稿で示したような正しい意味付けができたのは第4節で解説する密度汎関数超伝導理論が提出されてからである。
- [25] Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1267 (1980).
- [26] L. N. Oliveira, E. K. U. Gross, and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **60**, 2430 (1988).
- [27] S. Kurth, M. Marques, M. Lüders, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **83**, 2628 (1999).
- [28] M. Lüders, M. A. L. Marques, N. N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B **72**, 024545 (2005).
- [29] M. A. L. Marques, M. Lüders, N. N. Lathiotakis, G. Profeta, A. Floris, L. Fast, A. Continenza, E. K. U. Gross, and S. Massidda, Phys. Rev. B **72**, 024546 (2005); A. Floris, G. Profeta, N. N. Lathiotakis, M. Lüders, M. A. L. Marques, C. Franchini, E. K. U. Gross, A. Continenza, and S. Massidda, Phys. Rev. Lett. **94**, 037004 (2005); G. Profeta, C. Franchini, N. N. Lathiotakis, A. Floris, A. Sanna, M. A. L. Marques, M. Lüders, S. Massidda, E. K. U. Gross, and A. Continenza, Phys. Rev. Lett. **96**, 047003 (2006); A. Sanna, C. Franchini, A. Floris, G. Profeta, N. N. Lathiotakis, M. Lüders, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, A. Continenza, and S. Massidda, Phys. Rev. B **73**, 144512 (2006); A. Floris, A. Sanna, S. Massidda, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. B **75**, 054508 (2007).
- [30] 密度汎関数理論を展開していく上で汎関数微分の可能性が重要な争点となったものとして、半導体や絶縁体におけるバンドギャップ問題や時間依存密度汎関数理論における交換相関核  $f_{xc}$  の定義矛盾の問題などを挙げる事が出来る。従って、筆者は  $\mathcal{K}_{ij}$  の存在可能性、あるいは、その正確な定義に関して、将来、新展開があるものと予想している。
- [31] G. Wang, W. R. Datars, and P. K. Ummat, Phys. Rev. B **44**, 8294 (1991).
- [32] T. Ohno, K. Nakao, and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1125 (1979).
- [33] Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 63 (1982).