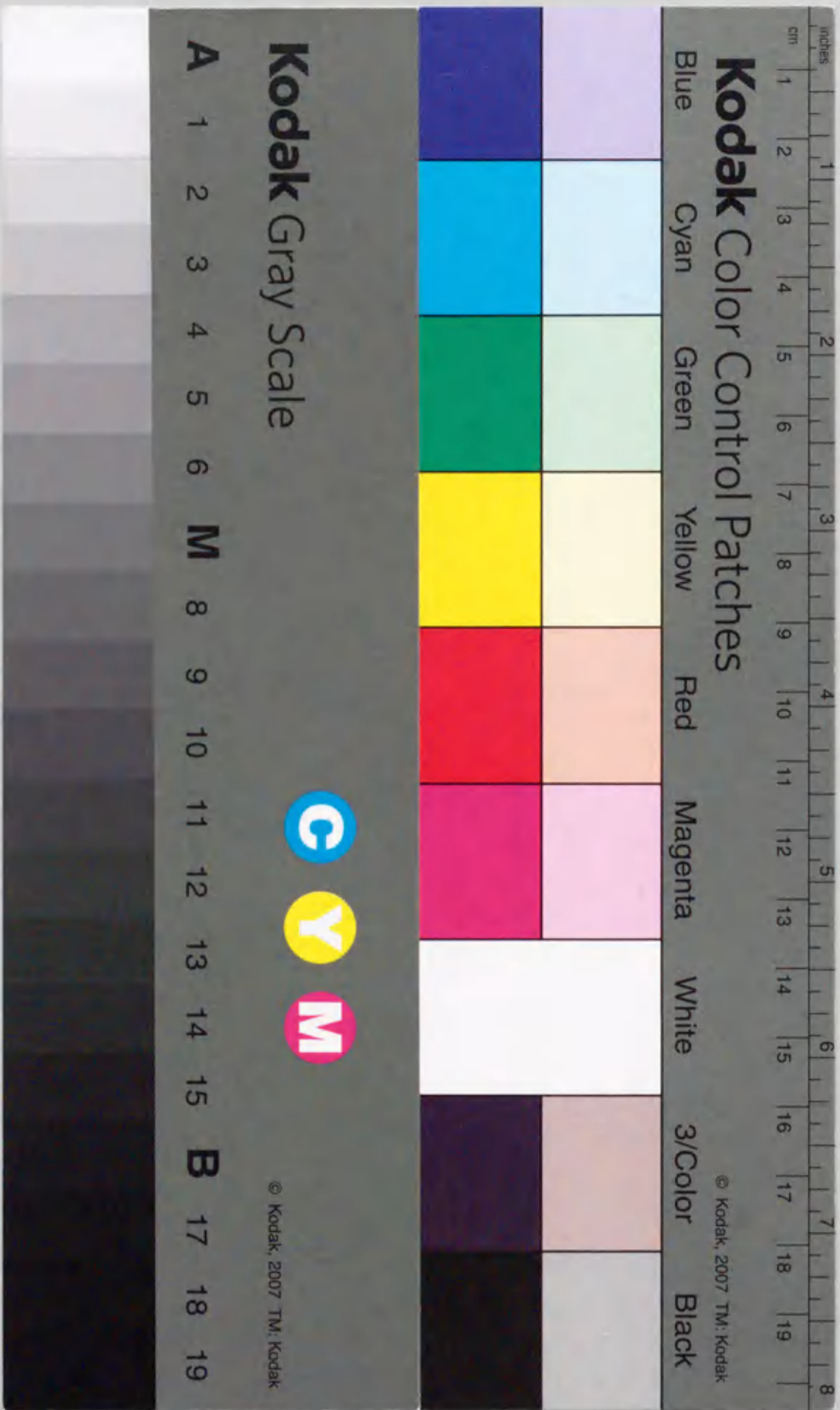


銅酸化物高温超伝導体の
多体的電子状態の理論

遠山 貴己



報告番号 甲第 2453 号

關於二維晶體中任意體積多體的電子狀態之理論

山 田 己

5429

①

銅酸化物高温超伝導体の多体的電子状態の理論

遠山 貴己

銅酸化物高温超伝導体の多体的電子状態の理論

目次

第1章 序論	1
1.1 銅酸化物高温超伝導体の特徴	1
1.2 本研究の目的および概要	9
第2章 イオン結晶模型とクラスター模型	12
2.1 イオン結晶模型	12
2.2 クラスター模型	15
2.3 クラスター模型を用いた物理量の計算	18
2.3.1 超交換相互作用	18
2.3.2 光学伝導度	19
2.3.3 光電子分光スペクトル	23
2.4 まとめ	25
第3章 銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相の電子状態	26
3.1 エネルギー・ギャップの物質依存性	26
3.2 超交換相互作用の物質依存性	32
3.3 電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体	34
3.4 まとめ	37
第4章 銅酸化物高温超伝導体の金属相の電子状態	38
4.1 p型超伝導体	38
4.2.1 超伝導転移温度と ΔV_A	39
4.2.2 超伝導転移温度と局所一重項の安定性	46
4.2.3 n型超伝導体	63
4.3 まとめ	71
第5章 光吸収および光電子分光からみた電子状態	73

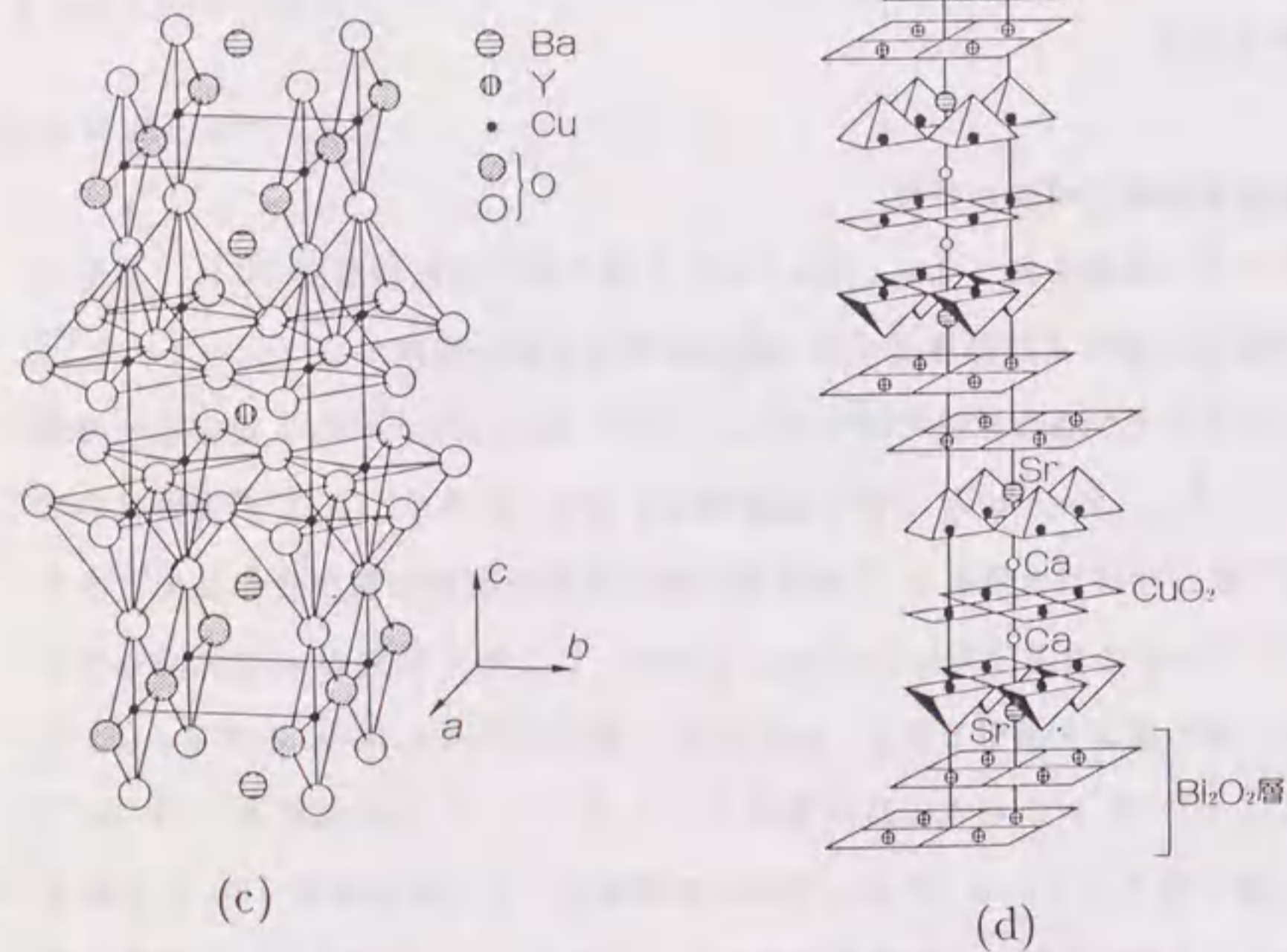
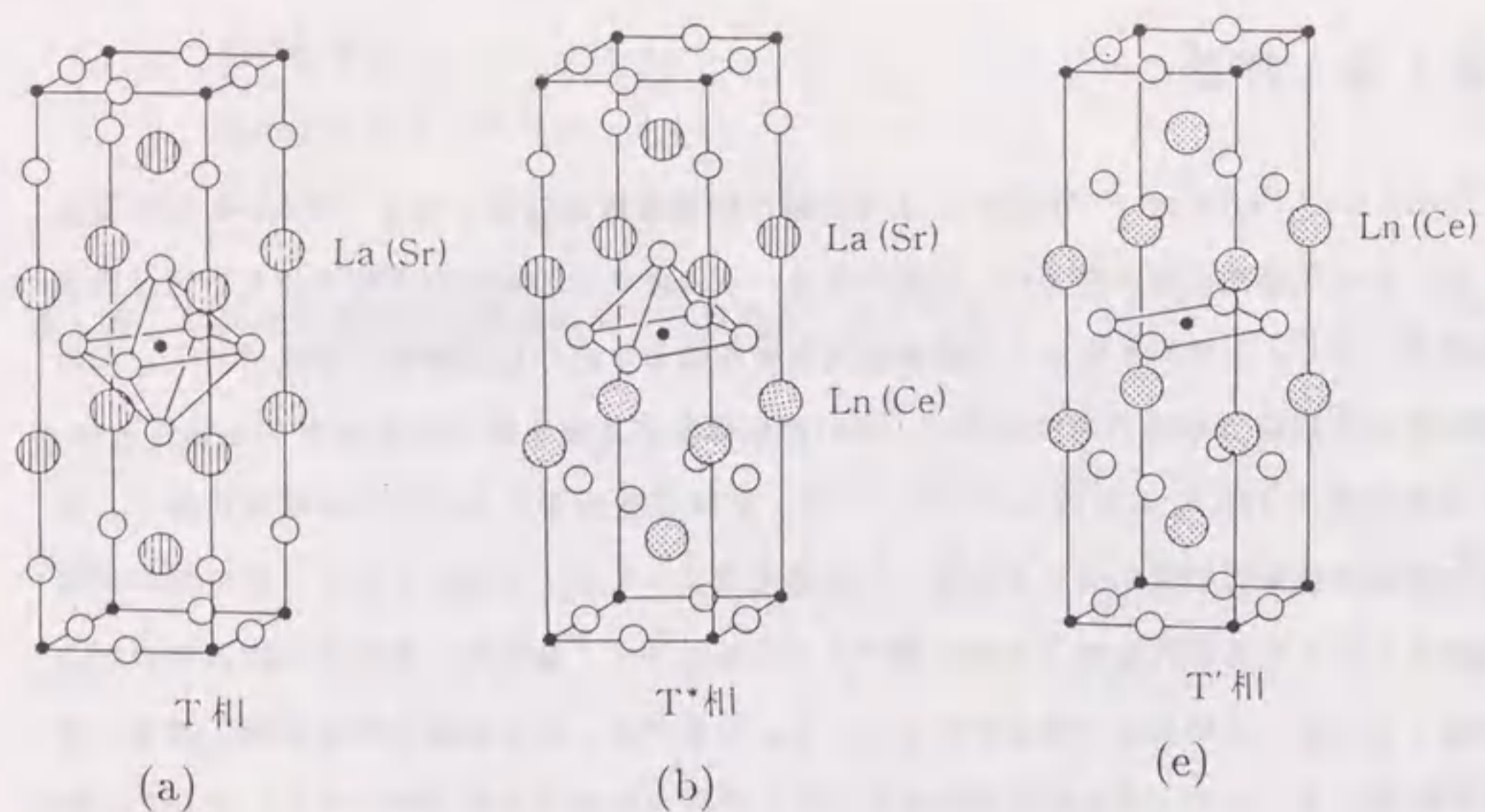
5. 1	光学伝導度	73
5. 2	光電子分光スペクトル	79
5. 3	まとめ	82
第6章	銅酸化物高温超伝導体に対する有効ハミルトニアン	83
第7章	結論	92
	謝辞	95
	付録	96
	参考文献	105
	本研究に関する発表	113
	他の研究に関する発表	114

第1章 序論

1986年のBednorzとMüllerによる銅酸化物高温超伝導体の発見¹⁾以来、4年が経過した。この高温超伝導の魅力は、学問的見地からは従来の理論では理解できない超伝導発現機構であり、実用的見地からは液体窒素温度を越える高い超伝導転移温度である。この間の世界的規模での精力的な研究で、高い超伝導転移温度を持つ物質が次々と発見され、その最大値は125 Kにも達している。一方、実験理論両面からの研究の積み重ねで、銅酸化物高温超伝導物質に対する基礎的な理解も深まってきている。しかし、超伝導の発現機構はもとより基礎的な電子状態の面でも未だ謎は多く、高温超伝導は固体物理学の中心課題として多くの研究者の関心を集めている。本章では、まず銅酸化物高温超伝導体の特徴を概観することで、高温超伝導研究における問題点の所在を明らかにする。そして、その特徴、問題点をふまえた上で銅酸化物高温超伝導体の電子状態に対する本研究の意義、目的および概要を示す。

1. 1 銅酸化物高温超伝導体の特徴

層状ペロブスカイト構造を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (最大超伝導転移温度 30 K) の発見¹⁾以来、数十種類もの異なる結晶構造を持つ銅酸化物高温超伝導体が見つかった²⁾。第1.1図には、代表的な物質の結晶構造を示す。(a)は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (最大超伝導転移温度 38 K) で、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と同じ結晶構造を持ち La 系または T 相と呼ばれている。(b)は T* 相と呼ばれる物質で T 相の単位胞下半分の酸素位置が変化してできている。(c)は、Y 系と呼ばれる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ である。ここで δ は図の a 軸に沿って存在している Cu-O 鎖の酸素欠損量を示し、 $\delta=0.0$ では最大転移温度 90 K となる。(d)は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi 系) で最大転移温度は 110 K である。この結晶構造で Bi を Tl に、Sr を Ba に置き換えたものは Tl 系と呼ばれる物質で、その転移温度 125 K は現在までに発見されている最大の超伝導転移温度である。以上 (a)-(d) に代表される物質の電流を担うキャリアはホールであることが、ホール効果等の実験から明らかとなっている。以下、このような物質を p 型超伝導体と呼ぶことにする。これに対し、電子をキャリアとする物質 (n 型超伝導体) も発見されている³⁾。それを第1.1 (e) 図に示す。この物質の最大転移温度は 27 K で T' 相または Nd 系と呼ばれている。

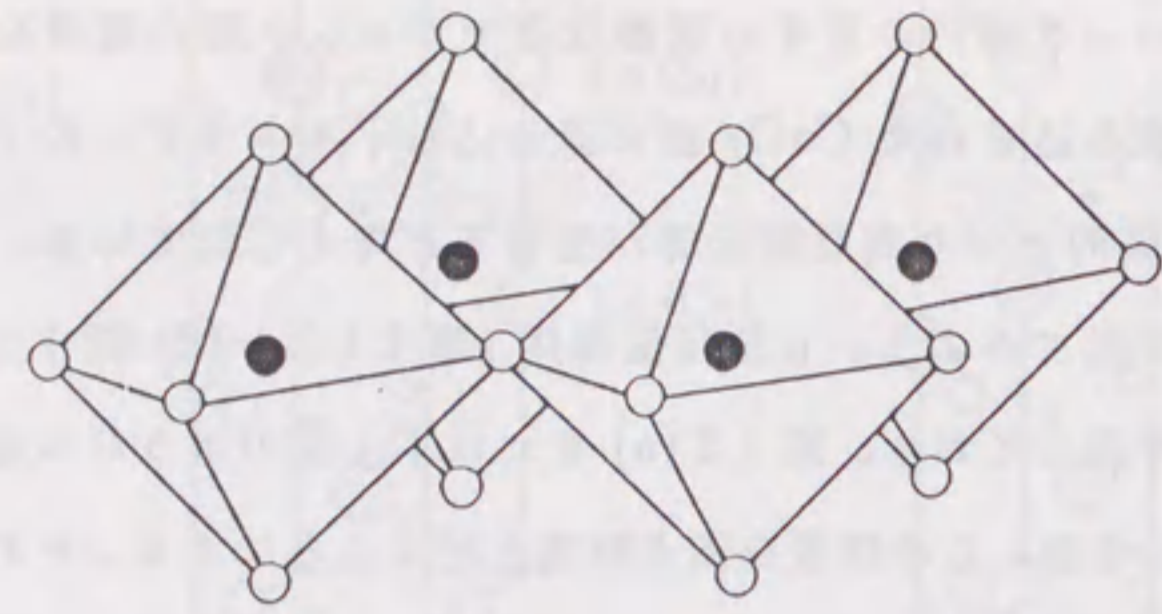


第 1.1 図

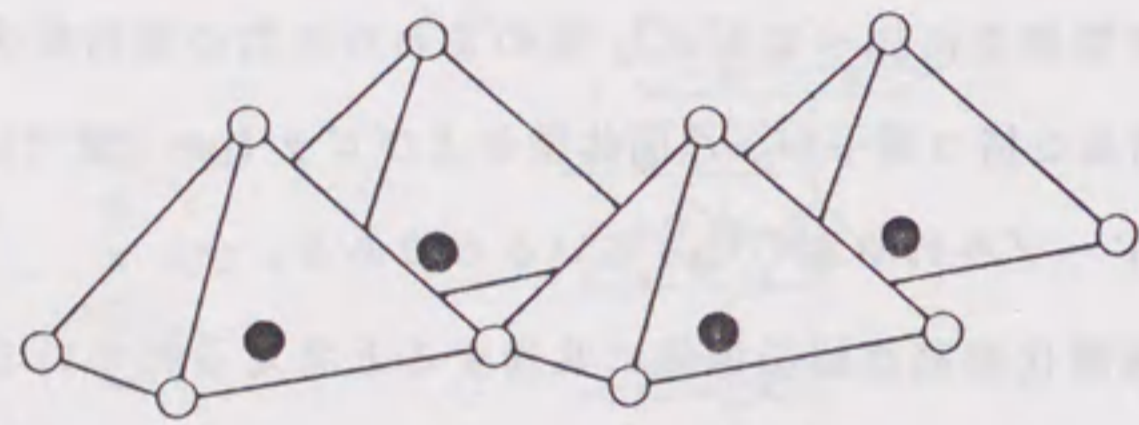
銅酸化物高温超伝導体の結晶構造。(a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (T 相),
 (b) $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_{1+x-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) (T* 相), (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,
 (d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$; (e) $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu) (T' 相)

結晶構造から明らかな点は、全ての物質に存在している CuO_2 面が、例えば $[\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_2]$ のような原子ブロック層で挟み込まれ、孤立した状態になっていることである。このブロック層内の原子の置換などでブロック層内電荷を変化させると、生じた余分な電荷は挟み込まれた CuO_2 面に流れ込む (キャリアのドーピング)。その結果 CuO_2 面は金属的となり高温超伝導が生じると考えられている。もう少し詳しくこの CuO_2 面の特徴を見てみよう。p 型超伝導体 (第 1.1 (a)-(d) 図) では、Cu の上または下に必ず酸素が存在しており、第 1.2 (a) または (b) 図のような八面体型、ピラミッド型を形成している。今後、この酸素を頂点酸素と呼ぶことにする。それに対して n 型超伝導体 (第 1.1 (e) 図) には頂点酸素はなく、第 1.2 (c) 図のような四面体型となっている。このような構造とキャリアの種類の関係は、頂点酸素を負の電荷をもったイオンと考えることで次のように定性的に理解できる。頂点酸素を持たない四面体型構造では、八面体型およびピラミッド型構造に比べて CuO_2 面のまわりの負の電荷が少ない。そのため、四面体型では負の電荷を持つ電子が、八面体型およびピラミッド型では正の電荷を持つホールが CuO_2 面にドーピングされやすくなっているのである。

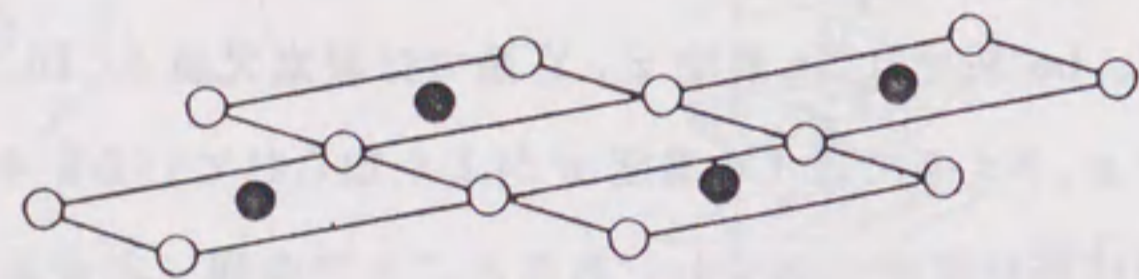
第 1.3 図は、銅酸化物高温超伝導体に共通すると考えられている相図を模式的に示したものである。具体的な物質の例としては、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を考えよう。図の左端の物質 (La_2CuO_4) は反強磁性絶縁体である。イオン結晶を仮定すると、それぞれの原子は La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-} のイオンとなる。この La^{3+} を Sr^{2+} に置換することによって結晶中にホールを注入 (ドーピング) することができる。ドーピングされたホールは CuO_2 面に入ると考えられている。図の横軸はそのときのホール濃度である。キャリア濃度をコントロールするパラメータは、La 系では Sr 濃度 x , Y 系では酸素欠損 δ , Bi 系では Ca を Y に置換したときの濃度 x , Nd 系では Ce 濃度 x がよく知られている。キャリア濃度が増加するにつれて反強磁性転移温度は減少し、あるところで金属-非金属転移が起こり超伝導相が現れる。反強磁性絶縁体相のとなりに超伝導相が存在していることが銅酸化物高温超伝導体の最大の特徴である。図からも明らかなように、超伝導転移温度 T_c はキャリア濃度と関係しており、La 系では $x=0.15$ のとき最大となる。その他の物質でも CuO_2 面内の Cu 当りのキャリア数が $0.15 \sim 0.20$ 個のとき T_c が最大になると考えられている。ここで、上述したように最大の T_c は物質ごとに異なっていることに注意しよう。この事実、 T_c を支配するキャリア濃度以外の変数の存在を示唆しており、その変数を見つける



(a)



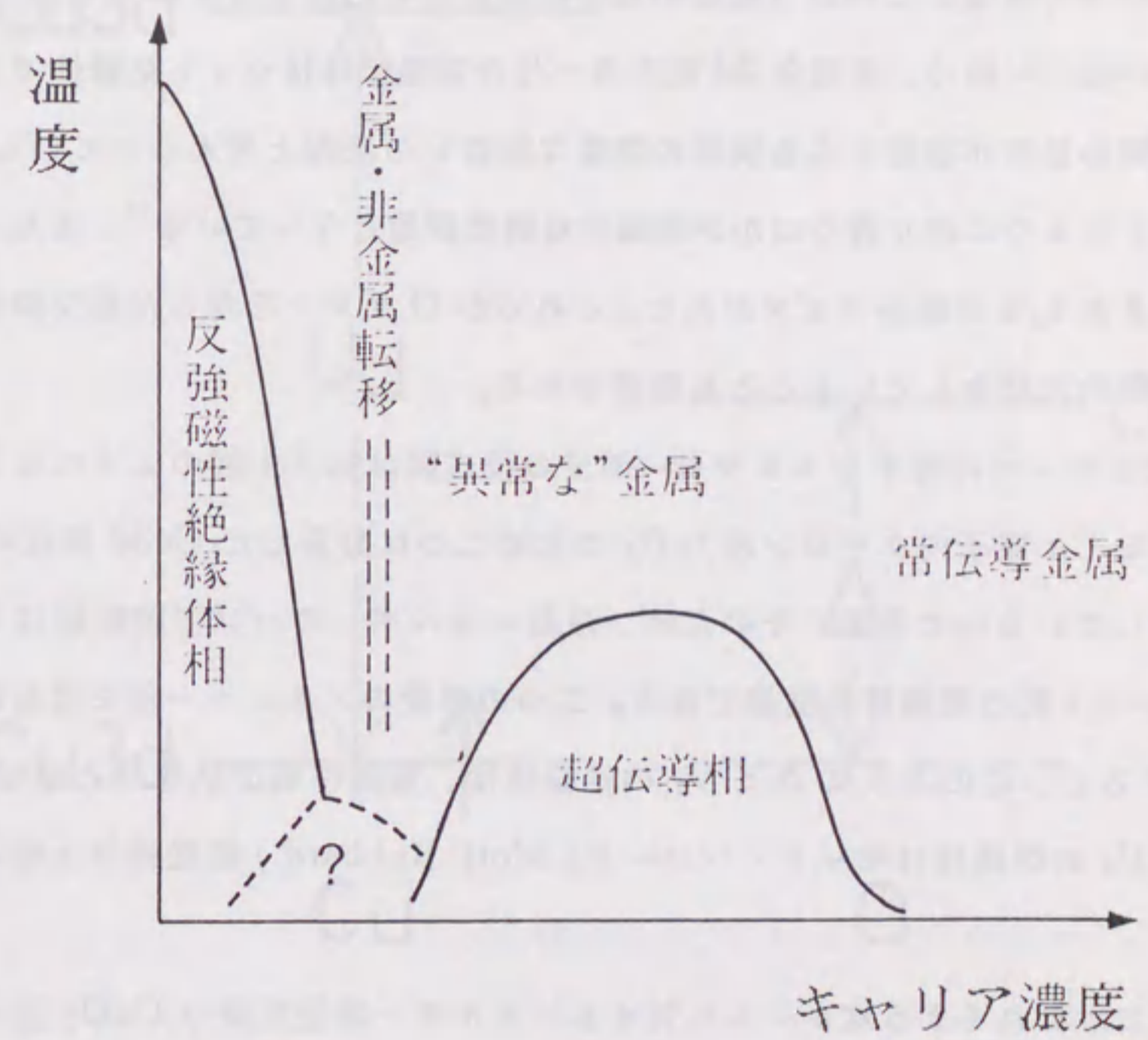
(b)



(c)

第 1.2 図

銅酸化物高温超伝導体の基本となる Cu-O 平面構造。白丸は O イオン、黒丸は Cu イオンを示す。(a) 八面体型、(b) ピラミッド型、(c) 四面体型



第 1.3 図

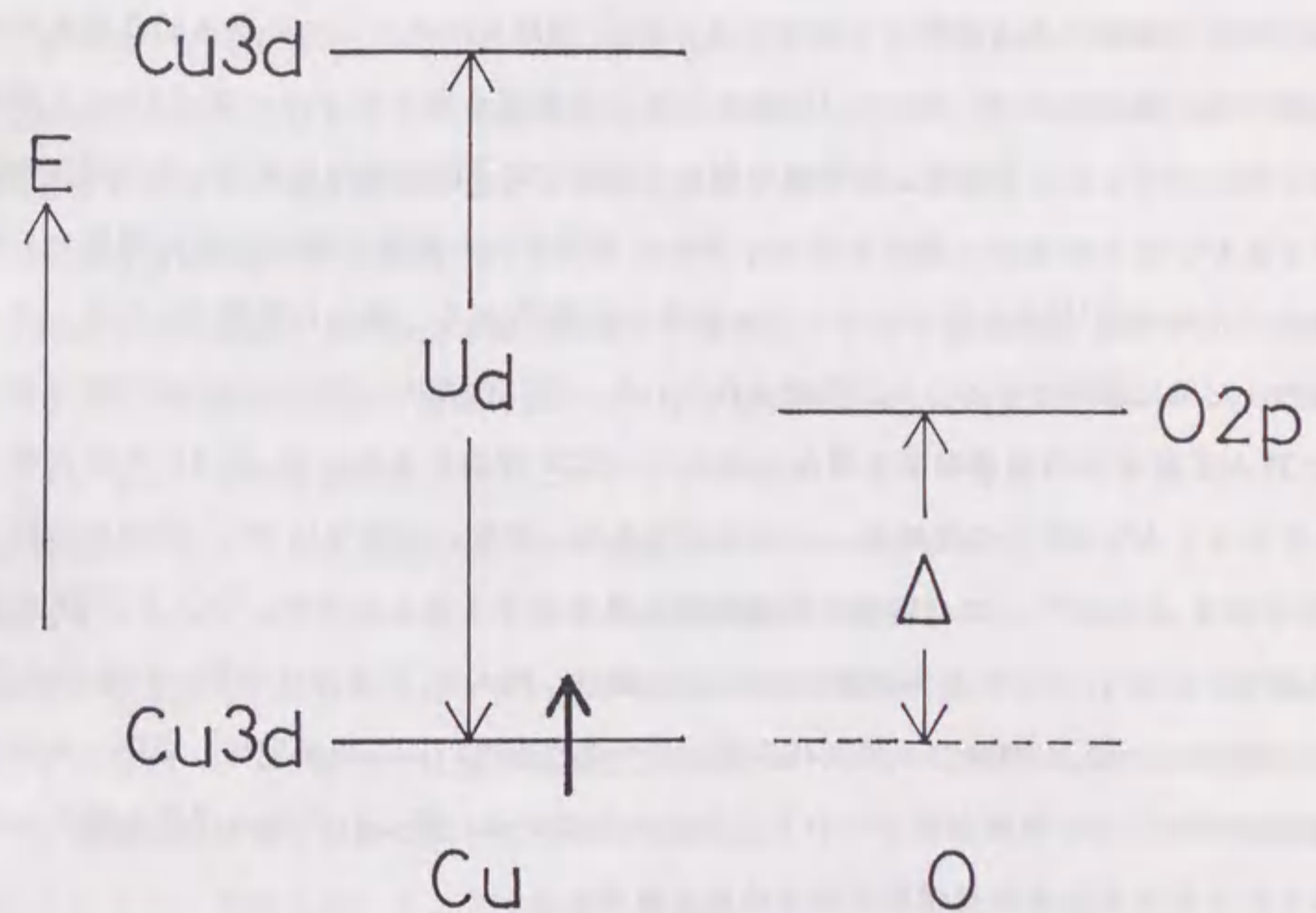
銅酸化物高温超伝導体に共通すると考えられている相図。

ことが高温超伝導の発現機構を明らかにする上でも重要と考えられている。

まず、反強磁性絶縁体相の CuO_2 面の電子状態を概観しよう。Cu は 2 価のイオンとなるため $3d$ 軌道には 9 個の電子が詰まっている (これを $3d^9$ と書く)。つまり $3d$ 軌道には 1 個のホールが存在していることになる。そのホールは Cu のまわりの O イオンの配置から $3d(x^2-y^2)$ 軌道にあると考えられる。通常のバンド描像からすると、これは $3d(x^2-y^2)$ バンドが半分詰まった状態に対応するので金属であるはずであるが、現実の物質は絶縁体となっている。これは、大きな Cu 原子内クーロン斥力つまり強い電子相関のため、 $3d(x^2-y^2)$ 軌道からなるバンドには 1 原子あたり 1 個しか電子またはホールが入れないからである。このような強い電子相関による絶縁体はモット (Mott) 絶縁体と呼ばれている。一般に、不完全 $3d$ 殻を持つ化合物絶縁体はモット絶縁体である。この強い電子相関の効果が後述する金属相の異常な振舞いの原因と考えられている。そして、この効果をどのように取り扱うのかが理論的な研究課題となっている⁴⁾。また、各 Cu イオンには大きさ $1/2$ の局在スピンの存在があり、これらが O イオンを介した超交換相互作用により反強磁性的に結合していることも重要である。

CuO_2 面のホールに対するエネルギー準位の模式図は第 1.4 図のようになる。その特徴は、大きな Cu 原子内クーロン斥力 U_d のため二つに分裂した $\text{Cu}3d$ 準位の間に $\text{O}2p$ 準位が存在している点である。そのため、最低エネルギーのバンド間励起は $\text{Cu}3d$ バンドと $\text{O}2p$ バンド間の電荷移動励起である。二つの準位のエネルギー差を電荷移動エネルギー Δ とすると、このような $\Delta < U_d$ の絶縁体は、電荷移動型絶縁体と呼ばれている。一方、 $\Delta > U_d$ の絶縁体はモット・ハバード (Mott-Hubbard) 型絶縁体と呼ばれている⁵⁾。

第 1.4 図に示されるようなホールに対するエネルギー準位を持つ CuO_2 面にホールをドープすると、 $\text{Cu}3d$ 軌道ではなく $\text{O}2p$ 軌道に入ることが分かる。この事実は、光電子分光実験からも確認されている⁶⁻⁸⁾。光電子分光実験ではホールの入る $2p$ 軌道の対称性までは区別できない。しかし、アンダーソン (Anderson) 模型による解析⁹⁾では $2p_\sigma$ 軌道に入ると結論されている。また、電子をドープすると図から明らかのように、 $\text{Cu}3d$ 軌道のホールがなくなることになる。しかし、光電子分光の実験による解釈は一致していない (4.2 節で詳述)。そこで、電子はどの軌道に入るのかを明らかにすることが重要な課題となっている。



第 1.4 図

CuO_2 面のホールに対するエネルギー準位の模式図。下部 $\text{Cu}3d$ 準位の矢印は絶縁体相に存在するホールを表す。 $\Delta < U_d$ の電荷移動型絶縁体である。

次に、キャリアを導入してできる状態、すなわち金属相について概観する。

まず $T > T_c$ の温度範囲での常伝導状態の物性を眺めてみよう。すると、標準的な金属の描像から外れている異常な振る舞いが多数みられる。例えば、電気抵抗が非常に広い範囲で温度に比例していること、ホール効果が顕著な温度依存性を示すこと、熱起電力の温度依存性が通常の金属とは異なること、光学伝導度が単純な Drude の式では説明できないこと等⁴⁾である。これらの事実は、電気伝導を担う CuO_2 面には、強い電子間相互作用が働くという特徴に起因しているものと考えられている。

では、超伝導状態はどのようになっているのだろうか。従来の超伝導体は BCS 理論¹⁰⁾ではほぼ完全に理解できると考えられている。BCS 理論には次の二つの基本的な要素がある。第一は、電子対 (クーパー (Cooper) 対) が形成されそれがボーズ (Bose) 凝縮を起こすということ、第二は、対形成のために必要な電子間の引力は電子・格子相互作用によるということである。第一の点は、新たに発見された銅酸化物高温超伝導体でも磁束の量子化の実験¹¹⁾や交流ジョセフソン効果の実験¹²⁾から、確かに電荷 $2e$ のクーパー対をもった超伝導体であることが確認されている。第二の点は、原子を同位体で置き換えると T_c が変化する同位体効果を調べればよい。BCS 理論によると T_c は $M^{-\alpha}$ に比例する。ここで、 M は原子の質量数、 α は 0.5 である。実際、水銀では BCS 理論の予測どおり $\alpha=0.5$ となる¹³⁾。では銅酸化物高温超伝導体はどうであろうか。 ^{16}O を ^{18}O に置き換えて生じる T_c の下降から評価された α の値は、例えば Y 系では 0.03~0.16 程度¹⁴⁾ となっており、BCS 理論で予想される値よりかなり小さい。この事実は、電子・格子相互作用以外の引力の機構が働いていることを示している。新しい引力の機構を明らかにすることが高温超伝導の機構解明の中心点である。

このように、従来の固体電子論の枠組みでは説明できない現象が起こっているのが銅酸化物高温超伝導体である。これは、 CuO_2 面には強い電子間相互作用が働くという特徴に起因しているのであろう。したがって、強相関電子系をいかに取り扱うのかという難しい理論問題と結びついている。このような状況のもとで、異常な常伝導状態を理解し高温超伝導に対する新理論を構築するためには、まず強い電子相関を持つ CuO_2 面の電子状態を研究し十分理解することが不可欠である。

1.2 本研究の目的および概要

1.1 節で述べた特徴 (i) 反強磁性絶縁体相と超伝導相が隣合っている、(ii) CuO_2 面内では電子間相互作用が強い) を持つ銅酸化物高温超伝導体の電子状態を調べることは、高温超伝導の機構を解明するための第一歩である。とりわけ、実験結果と対比しながら電子状態を特徴づける変数を抽出することは、低エネルギー領域の記述に有効なハミルトニアンを構築するためには必要不可欠である。更に、超伝導機構解明への手がかりだけでなく物質設計に対しても重要な指針を与えるであろう。電子状態の記述の際には、一電子近似に基づくバンド理論は破綻しており電子相関の効果を正確に取り入れる模型が必要なことは言うまでもない。したがって、本研究の目的は、(i) 現在までに発見されている全ての銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相および金属相の CuO_2 面内の多体的電子状態を調べることで、電子相関の強いこの系の特徴を統一的に理解すること、(ii) 低エネルギー領域の物性を記述できる有効ハミルトニアンに対する情報を与えることである。

上記の目的を達成するために本研究で用いた模型は、イオン結晶模型とクラスター模型である。イオン結晶模型は、絶縁体相ではイオン結晶性が強いという事実によって正当化される。また、この模型を用いることによって Y 系のキャリア分布¹⁵⁾等が説明されており、金属相であっても結晶全体のイオン結晶性は良いと考えられる。クラスター模型は、有限サイズのクラスターの多体ハミルトニアンを厳密に対角化することによって電子状態を決定する手法で、共有結合性と強い電子相関の効果を同時に取り込むことができる。その結果として、バンド模型では説明不可能な光電子スペクトルの形状を見事に説明するため¹⁶⁾、強相関系の電子状態を調べる有用な手段となっている。したがって、イオン結晶模型とクラスター模型を用いることで銅酸化物高温超伝導体の特徴を考慮できると考える。

CuO_2 面の電子状態の研究をすすめる際の視点は次の通りである。まず絶縁体相では、エネルギー・ギャップの大きさ (E_g) および Cu スピン間の超交換相互作用の大きさ (J) が、それぞれ光吸収の実験、ラマン散乱の実験から系統的に調べられるようになり^{17,18)}、物質依存性の議論の土台ができたという点に注目する。そして、実際にこれらの量の物質依存性を調べることで絶縁体相の特徴を明らかにする。また p 型超伝導体の金属相では、 T_c を決めるホール濃度以外の要因は何かという問題を考える。そして、 CuO_2 面が共通であるにも関わらず、得られる最大の T_c に大きなばらつきがあること、結晶の三次元性が CuO_2 面の電子状態に何らかの寄与を与えているであろうこと、圧力をかけ

ると p 型超伝導体の T_c は上昇するけれど n 型超伝導体では変化しないこと¹⁹⁾等を考慮して、 CuO_2 面内の電子状態に対する頂点酸素の影響に注目する。n 型超伝導体に対しては、電子ドーピングに伴って生じる新たな状態について考える。とりわけ $\text{Cu}4s$ 軌道が及ぼす効果に注目する。また、光学伝導度や光電子分光スペクトルがキャリアのドーピングに伴う電子状態の変化を捉えることに注目する。そして、これらの量を計算することで CuO_2 面の電子状態の変化を明らかにする。

このような目的、視点に基づいた電子状態の研究を一步一步積み重ねることが、1.1 節で述べた銅酸化物高温超伝導体の常伝導相および超伝導相の特異性を理解する上での最も着実な道筋と考える。

本論文の構成は次の通りである。

第 2 章ではイオン結晶模型とクラスター模型について述べる。まず、 Cu^{2+} , O^{2-} イオン内の軌道に対するエネルギー準位がイオン結晶模型から決定されることを示す。その際、最も大切な量は静電ポテンシャル (マードルング (Madelung)・ポテンシャル) である。また、クラスター模型を用いると、 Cu と O からなるクラスター内の電子状態の決定とともに、いくつかの物理量の評価も可能であることを示す。特に、超交換相互作用、光学伝導度、光電子分光スペクトルについて詳解する。

第 3 章では絶縁体相の電子状態について議論する。特にエネルギー・ギャップと Cu スピン間の超交換相互作用の物質依存性の考察から、 $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $\text{O}2p_\sigma$ 軌道間のエネルギー準位差 (電荷移動エネルギー) の重要性を指摘する。更に、銅酸化物に代表される電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体の違いを明確にして、今後の研究方向の指針を与える。

第 4 章は金属相の電子状態の考察である。p 型超伝導体に対しては上述の視点から、とりわけ CuO_2 面の電子状態に対する頂点酸素の寄与について議論する。まず、イオン結晶模型で、頂点酸素上のホールに働くマードルング・ポテンシャルと面内酸素上のホールに働くマードルング・ポテンシャルとの差を全ての物質に対して計算する。そして、この値と各物質の最大の T_c との間に明確な相関があることを示す。更に、このマードルング・ポテンシャルの差で決まる頂点酸素と面内酸素のエネルギー準位差が CuO_2 面内にできる局所一重項状態の安定性を支配していること、その安定性が最大の T_c と関係あることを示す。ここで、局所一重項とは、主に CuO_2 面の $\text{O}2p_\sigma$ 軌道にホールが入り Cu^{2+} イ

オンのホールとスピン一重項を作った状態²⁰⁾である。第 3 章の結果と同様、この事実は、銅酸化物高温超伝導体の物性に対するエネルギー準位構造の重要性を示している。 $\text{Cu}4s$ 軌道を考慮した n 型超伝導体に対する議論からは、電子ドーピングで生じる状態として複合一重項状態が提案される。これは、 $\text{Cu}3d$, $\text{Cu}4s$, $\text{O}2p$ 軌道が全て関与した一重項状態である。

第 5 章では、光学伝導度および光電子分光スペクトル (価電子帯光電子分光および逆光電子分光スペクトル) の計算を通してキャリアのドーピングに伴う CuO_2 面の電子状態の変化について議論する。

第 6 章では、第 4 章でその重要性が明らかとなった局所一重項に基づく有効ハミルトニアン (t - J 模型^{20,21)}) について議論する。そして、この有効ハミルトニアンのパラメータの大きさを具体的に評価する。また、この模型による超伝導の可能性も議論される。

第 7 章では本研究の結論を述べる。

第2章 イオン結晶模型とクラスター模型

銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相（以下では親物質と呼ぶ）は電荷移動型絶縁体である。この物質の絶縁性は、Cu イオン内の強いクーロン斥力に起因するものと理解されている。この考えのもとには、親物質はイオン結晶性の強い物質であるという前提がある。したがって、イオン結晶模型を銅酸化物高温超伝導体に適用することは良い出発点と考えられる。本研究では、まずイオン結晶模型を用いることにより、注目している Cu と O イオンの軌道のホールに対するエネルギー準位を決定する。そして、共有結合性とイオン内のクーロン斥力を同時に取り入れることができるクラスター模型を用いて電子状態を議論していく。本章では、まずエネルギー準位を決定するイオン結晶模型について述べ、次にクラスター模型の説明を行なう。そして最後にクラスター模型を用いて評価できる物理量の計算方法について述べる。

2.1 イオン結晶模型

親物質では Cu イオンの 3d 軌道に 9 個、O イオンの 2p 軌道には 6 個の電子が詰まっている。これをホール描像でみると 3d 軌道に 1 個のホールが存在していることになる。電子描像で得られる電子状態とホール描像で得られる電子状態は同じである。したがって、以下の議論ではホール描像を採用することにする。

イオン結晶模型では、各格子点にイオンの価数に応じた点電荷を配置した結晶を考える。そのとき i サイト上のホールに対するマードルング・ポテンシャルは、自分自身以外のイオンからのクーロン・エネルギーの和として次のように表される。

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.1)$$

ここで、 \vec{r}_j は j 番目のイオンの位置ベクトル、 $Z_j e$ はそのイオンの電荷を表す。このとき、格子の周期性と結晶内の電荷の中性 ($\sum_j Z_j = 0$) が仮定されている。格子和に対してはエwald (Ewald) 法²²⁾を用いる。 V_i は無限遠方から i サイトに 1 個のホールを持って来る際に要するエネルギーである。ただし、イオン化エネルギーや電子親和力といった i サイト自身のエネルギーは含まれていない。

CuO₂ 面と頂点酸素に注目する。そして、Cu および O イオンの軌道に対するエネルギー準位構造を調べる。今後、CuO₂ 面内の酸素と頂点酸素を区別するため、それぞれ O(P), O(A) という記号を用いる。Cu²⁺ イオンのホールを O(P) イオンに移すのに要するエネルギー（電荷移動エネルギー Δ ）は、

$$\Delta = \Delta V_M / \epsilon(\infty) + \Delta_0 \quad (2.2)$$

と定義される。第一項はまわりのイオンのクーロン・ポテンシャルからの寄与で、

$$\Delta V_M = V_{O(P)} - V_{Cu} \quad (2.3)$$

である。これは、無限遠方から O(P) サイトにホールを持って来るのに要するエネルギーと Cu サイトに電子を持って来るのに要するエネルギーの和である。 $\epsilon(\infty)$ はまわりのイオン核の分極による高周波数誘電率である。(2.2) 式の第二項 Δ_0 は、Cu, O(P) イオン自身の電荷の変化に伴うエネルギーを表す。 Δ_0 の中には Cu の第二イオン化エネルギー ($I_{Cu}(2)$) と O の第二電子親和力 ($A_O(2)$) の和に対応する量と、ホールの移動に伴う Cu と O(P) イオン間の引力エネルギーが含まれる。

O(A) サイトと O(P) サイトのエネルギー差 $\Delta \epsilon_A$ は

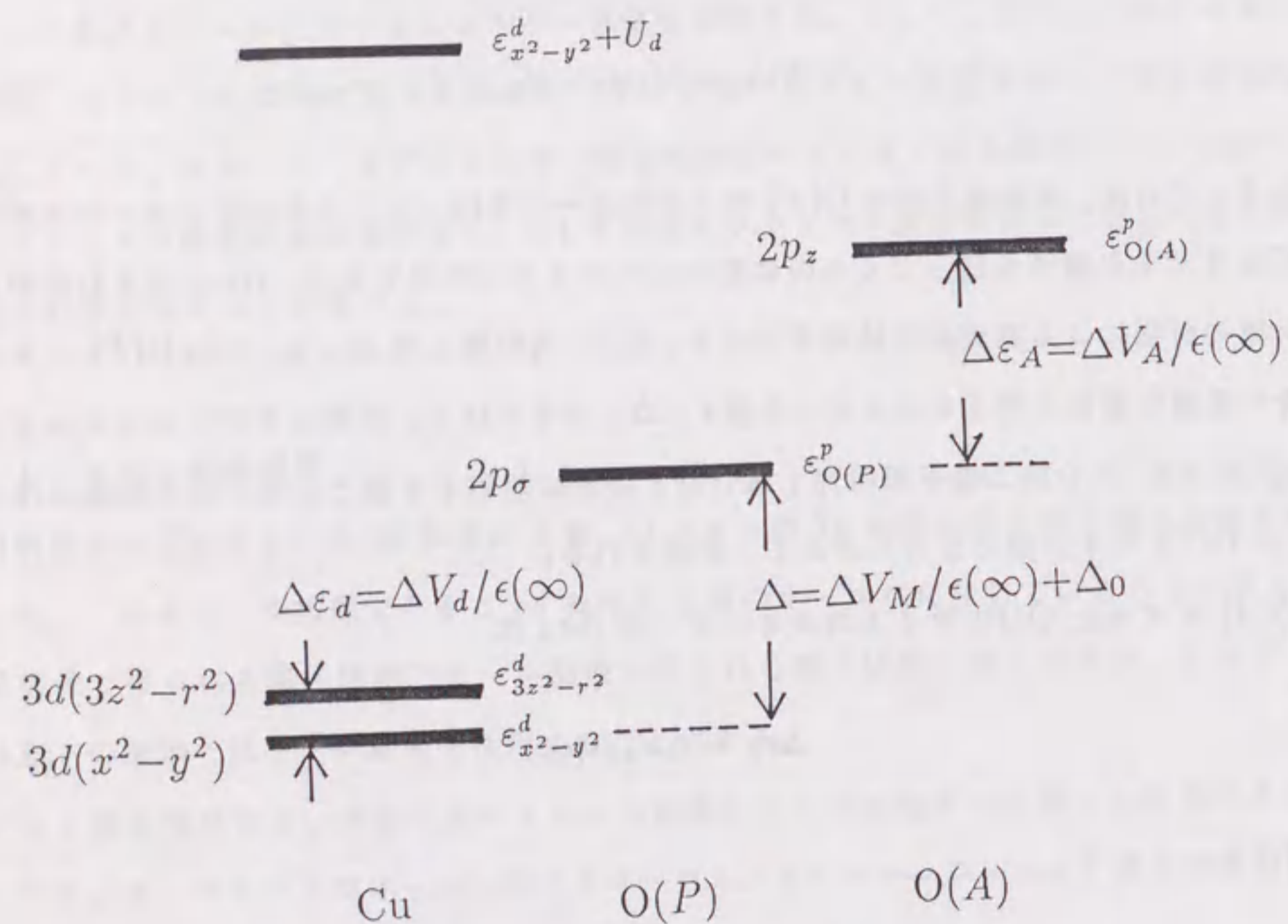
$$\Delta \epsilon_A = \Delta V_A / \epsilon(\infty) \quad (2.4)$$

と書ける。ここで、

$$\Delta V_A = V_{O(A)} - V_{O(P)} \quad (2.5)$$

である。

第 2.1 図には Cu, O(P), O(A) イオンの軌道に対するホールのエネルギー準位構造を示す。ホールが存在する $x^2 - y^2$ 対称性の軌道と結合可能な軌道を考慮して、Cu イオンでは $3d(x^2 - y^2)$ と $3d(3z^2 - r^2)$ 軌道を、O(P) イオンでは $Cu 3d(x^2 - y^2)$ 軌道と σ 結合をする $2p_\sigma$ 軌道を、O(A) イオンでは CuO₂ 面を向いている $2p_z$ 軌道を採用する。これらの軌道のエネルギー準位を、それぞれ $\epsilon_{x^2-y^2}^d, \epsilon_{3z^2-r^2}^d, \epsilon_{O(P)}^p, \epsilon_{O(A)}^p$ と書くと、



第 2.1 図

イオン結晶模型から得られるホールに対するエネルギー準位の模式図。CuO₂ 面内の酸素を O(P)、頂点酸素を O(A) と書く。Cu イオンでは $3d(x^2-y^2)$, $3d(3z^2-r^2)$ 軌道、O(P) イオンでは $2p_\sigma$ 軌道、O(A) イオンでは $2p_z$ 軌道を考える。

$$\Delta = \epsilon_{O(P)}^p - \epsilon_{x^2-y^2}^d \quad (2.6)$$

$$\Delta \epsilon_A = \epsilon_{O(A)}^p - \epsilon_{O(P)}^p \quad (2.7)$$

と与えられる。また、 $3d(x^2-y^2)$ と $3d(3z^2-r^2)$ 軌道のエネルギー準位差は結晶場分裂によるもので、

$$\Delta \epsilon_d = \epsilon_{3z^2-r^2}^d - \epsilon_{x^2-y^2}^d = \Delta V_d / \epsilon(\infty) \quad (2.8)$$

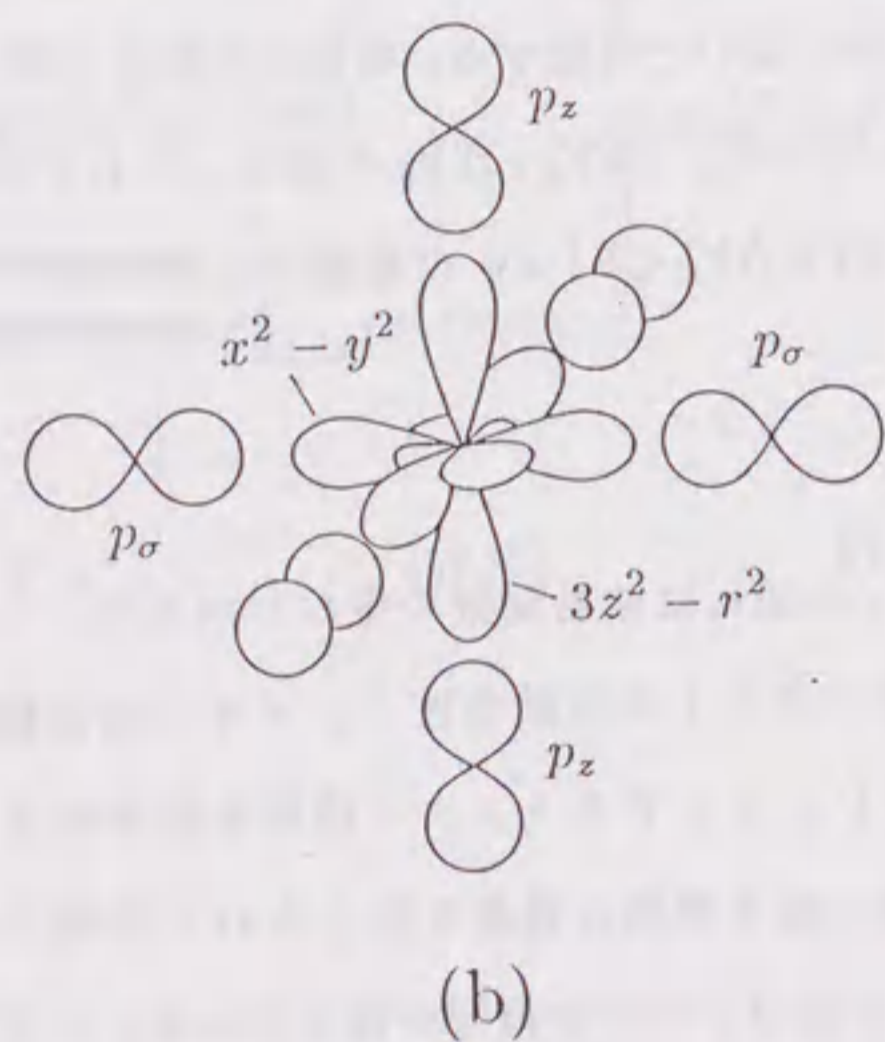
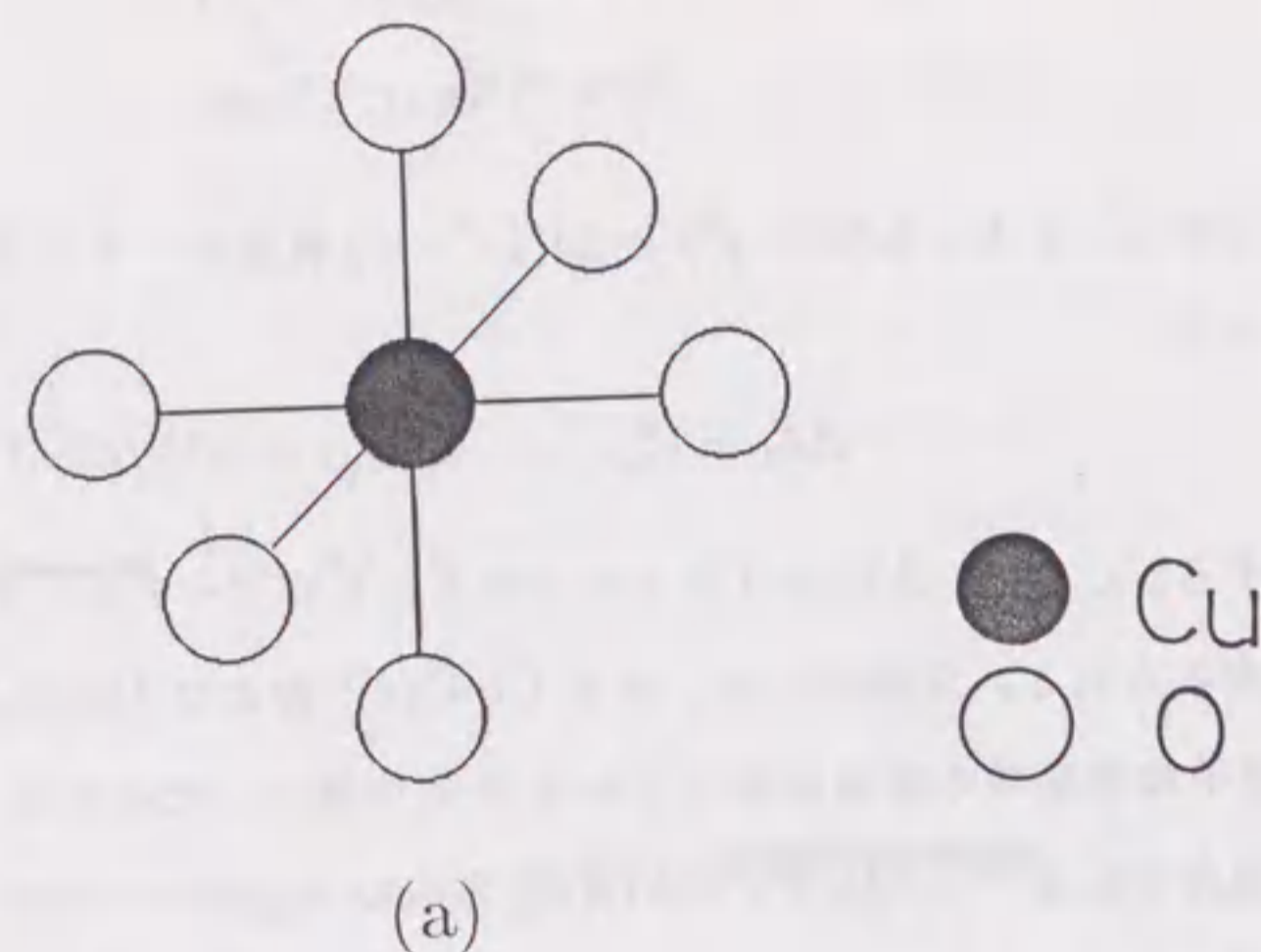
と定義する。ここで、 ΔV_d は Cu イオンのまわりのマードルング・ポテンシャルの空間変化から求められる。具体的には、まず Cu-O(P) および Cu-O(A) の結合方向に沿って、Cu $3d$ 原子波動関数の振幅が最大となる 6 点を選ぶ。それらは、Cu サイトから 0.32 Å 離れた地点である²³⁾。そして、Cu-O(P) 方向の 4 点のマードルング・ポテンシャルの平均値と Cu-O(A) 方向の 2 点の平均値との差を ΔV_d と定義する。

このようにして、親物質の結晶構造の情報からその物質の CuO₂ 面および O(A) に対するエネルギー準位を求めることができる。ただし、(2.2), (2.4), (2.8) 式の $\epsilon(\infty)$ および Δ_0 の値は、親物質の種類に依存しないと仮定する。具体的な数値は第 3 章で与えられる。様々な親物質に対して計算された ΔV_M , ΔV_A , ΔV_d の値は、それぞれ $46 \text{ eV} < \Delta V_M < 50 \text{ eV}$, $-3 \text{ eV} < \Delta V_A < 13 \text{ eV}$, $0.6 \text{ eV} < \Delta V_d < 1.1 \text{ eV}$ の範囲内にある。

2.2 クラスタ模型

結晶中の Cu と O イオンの間には波動関数の重なりがあり、ホールは Cu イオンから O イオンへ飛び移ることができる (共有結合性)。イオン結晶模型ではこの共有結合性を取り入れることはできない。そこでクラスタ模型を採用することにする。この模型は、共有結合性ととも強い電子相関の効果を取り入れて多電子系の電子状態を決定できる。その点で一電子近似に基づくバンド模型を越えている。ただし、取り扱う系のサイズが有限であることによる効果に対して常に注意を払う必要がある。

クラスタ模型の手法の概要は以下の通りである。まず、第 2.2 (a) 図のような Cu と O イオンからなる適当な大きさのクラスタを結晶中から取り出す。次に、第 2.2 (b) 図のように各イオンに対して必要な数の軌道を割り当てる。そして、クラスタ中に存在す



第 2.2 図

クラスター模型で用いたクラスターの一例。(a) 結晶中から取り出したクラスター。白丸は O イオン、黒丸は Cu イオンを示す。(b) 各イオンに対して割り当てられた軌道。

るホールに対するハミルトニアンを対角化して、エネルギー固有値と固有関数を決定する。例えば、第 2.2 (b) 図に与えられたクラスターの場合を考えよう。絶縁体相では Cu イオン当り 1 個のホールが存在する。したがって、このクラスターには 1 個のホールが存在する。このときのホールに対するハミルトニアンは、割り当てた軌道に対応した 8 個の基底からなる 8 行 8 列の行列となる。また、ホールをドーピングした状態ではクラスター内に 2 個のホールが存在する。全スピンの z 成分が 0 の空間を考えると、ハミルトニアンは $(8C_1)^2=64$ 個の基底からなる行列となる。クラスターの持つ対称性を利用すれば、行列の大きさを縮小することは当然可能である。このようにして得られた行列の対角化は、ハウスホルダー (Householder) 法と逆反復法を用いて数値的に行なう。この手法では、名古屋大学大型計算機センターの FACOM VP-200 を利用して約 2000 行 2000 列までの行列の全ての固有値、固有ベクトルを求めることが可能である。これ以上の配列をもつ大行列に対する対角化は、基底状態のエネルギー固有値と固有関数のみ求めることが可能な修正ランチョス (modified Lanczos) 法²⁴⁾を用いる。

ホールに対するハミルトニアンとして次のような形を仮定する。

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i,j} \sum_m \sum_s T_{pd}(m:i,j)(d_{ims}^\dagger p_{js} + h.c.) - \sum_{i,j} \sum_s T_{pp}(i,j)p_{is}^\dagger p_{js} \\
 & + U_d \sum_i \sum_m n_{im\uparrow}^d n_{im\downarrow}^d + J_d \sum_i \sum_{s,s'} n_{ix^2-y^2}^d n_{i3z^2-r^2}^d s' \\
 & - K \sum_i \sum_s n_{ix^2-y^2}^d n_{i3z^2-r^2}^d + U_p \sum_i n_{i\uparrow}^p n_{i\downarrow}^p \\
 & + \sum_i \sum_s \epsilon_i^p n_{is}^p + \sum_i \sum_m \sum_s \epsilon_m^d n_{ims}^d
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

ここで、 d_{ims}^\dagger, p_{js} は、それぞれ i サイトの $\text{Cu}3d(m)$ 軌道に対するスピン s のホールの生成演算子、 j サイトの $\text{O}2p$ 軌道に対するスピン s のホールの消滅演算子を表す。また、 $n_{ims}^d = d_{ims}^\dagger d_{ims}$ 、 $n_{is}^p = p_{is}^\dagger p_{is}$ である。第一項、第二項は混成相互作用を表す。 $T_{pd}(m:i,j)$ は j サイトの $\text{O}2p$ 軌道と i サイトの $\text{Cu}3d(m)$ 軌道間の混成相互作用の大きさ、 $T_{pp}(i,j)$ は i と j サイトの $\text{O}2p$ 軌道間の混成相互作用の大きさを表す。 T_{pd}, T_{pp} は、移行積分パラメータ $V_{pd\sigma}$ ($\text{Cu-O}(P)$ 間), $V'_{pd\sigma}$ ($\text{Cu-O}(A)$ 間), $V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$ ($\text{O}(P)\text{-O}(P)$ 間), $V'_{pp\sigma}, V'_{pp\pi}$ ($\text{O}(P)\text{-O}(A)$ 間) を用いて次のように表される²⁵⁾。 $T_{pd}(x^2-y^2;\text{Cu-O}(P)) = \sqrt{3}V_{pd\sigma}/2$, $T_{pd}(3z^2-r^2;\text{Cu-O}(P)) = V_{pd\sigma}/2$, $T_{pd}(3z^2-r^2;\text{Cu-O}(A)) = V'_{pd\sigma}$, $T_{pp}(\text{O}(P)\text{-O}(P)) = (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma})/2$, $T_{pp}(\text{O}(P)\text{-O}(A)) = (V'_{pp\pi} - V'_{pp\sigma})(r'/r)/(1+r'^2/r^2)$ 。ここで、 r, r' はそれぞれ

Cu-O(P), Cu-O(A) 間距離である。移行積分パラメータの値は波動関数の重なり程度に依存する²⁵⁾。したがって、銅酸化物高温超伝導体の種類が違えばパラメータの値は変化することになる。その値は関係する2個のイオン間距離(ボンド長)にのみ依存すると考え、 $V_{pd\sigma}$, $V'_{pd\sigma}$ は距離の -4 乗に、 $V_{pp\sigma(\pi)}$, $V'_{pp\sigma(\pi)}$ は距離の -3 乗に比例すると仮定する²⁶⁾。この仮定から $V'_{pd\sigma} = (r'/r)^{-4}V_{pd\sigma}$, $V'_{pp\sigma(\pi)} = (\sqrt{(1+r'^2/r^2)}/2)^{-3}V_{pp\sigma(\pi)}$ と、この仮定から $V'_{pd\sigma} = (r'/r)^{-4}V_{pd\sigma}$, $V'_{pp\sigma(\pi)} = (\sqrt{(1+r'^2/r^2)}/2)^{-3}V_{pp\sigma(\pi)}$ という関係式も得られる。第三項から第六項は各イオン内のクーロン相互作用を表す。 U_d , J_d , K_d はそれぞれ Cu イオンの軌道内クーロン斥力、軌道間クーロン斥力、軌道間のフント結合の大きさを表す。 U_p は O イオンの軌道内クーロン斥力を表す。これらの量は各イオン内で定義される量であり、まわりのイオンからの影響は小さいと考えられる。そのため、物質に依存しないと仮定する。(2.9) 式の最後の二項は、2.1 節で定義した軌道エネルギーを表す(第(2.6)-(2.8)式参照)。これらの量の物質依存性は、結晶構造の違いによるマードルング・ポテンシャルの違いを通じて考慮される。

ハミルトニアン(2.9)式の各項の具体的な数値は第3章以降で与えられる。それらの値は、いくつかの物理量を再現するようになっている。また、他の文献²⁷⁻³²⁾で与えられた値とも良い一致を示している。

2.3 クラスタモデルを用いた物理量の計算

クラスタモデルを用いると、実験結果と比較可能ないくつかの物理量が計算できる。本節では、本研究に関連する物理量の計算方法を紹介する。

2.3.1 超交換相互作用

銅酸化物高温超伝導体絶縁体相の Cu スピン間には、中間の O(P) イオンを介して超交換相互作用が働く。その結果、Cu スピンは反強磁性的に整列している。この超交換相互作用の大きさ J を、 U_d , $\Delta \gg T_{pd} \equiv T_{pd}(x^2-y^2:Cu-O(P))$, $T_{pp}=0$ の条件のもとで摂動計算すると

$$J = \frac{4T_{pd}^4}{\Delta^2} \left(\frac{1}{U_d} + \frac{2}{2\Delta + U_p} \right), \quad (2.10)$$

となる。しかし、この表式で J の定量的な議論を行なうことは危険である。なぜなら、 $\Delta \gg T_{pd}$, $T_{pp}=0$ という条件は現実の系には当てはまらないからである(3.1節)。

クラスタモデルを用いると J の値を正確に決定できる。 J は隣接する Cu スピン間の相互作用であるという点に注目して、第2.3図のような Cu_2O_7 クラスタを用いる。絶縁体相を考えているのでこのクラスタ内には2個のホールが存在している。ここで、 $Cu3d(3z^2-r^2)$ 軌道および $O(A)2p_z$ 軌道の寄与は小さいので無視する。このとき、 J は次式で与えられる。

$$J = E(\text{triplet}) - E(\text{singlet}) \quad (2.11)$$

ここで、 $E(\text{triplet})$, $E(\text{siglet})$ は、それぞれこのクラスタに対するハミルトニアンを対角化して得られるスピン三重項状態の最低エネルギー固有値、スピン一重項状態の最低エネルギー固有値を表す。実際、3.1節で示す適当なパラメータを用いると、Cu スピン間の反強磁性相互作用を反映して基底状態はスピン一重項、第一励起状態はスピン三重項となっていることが分かる。

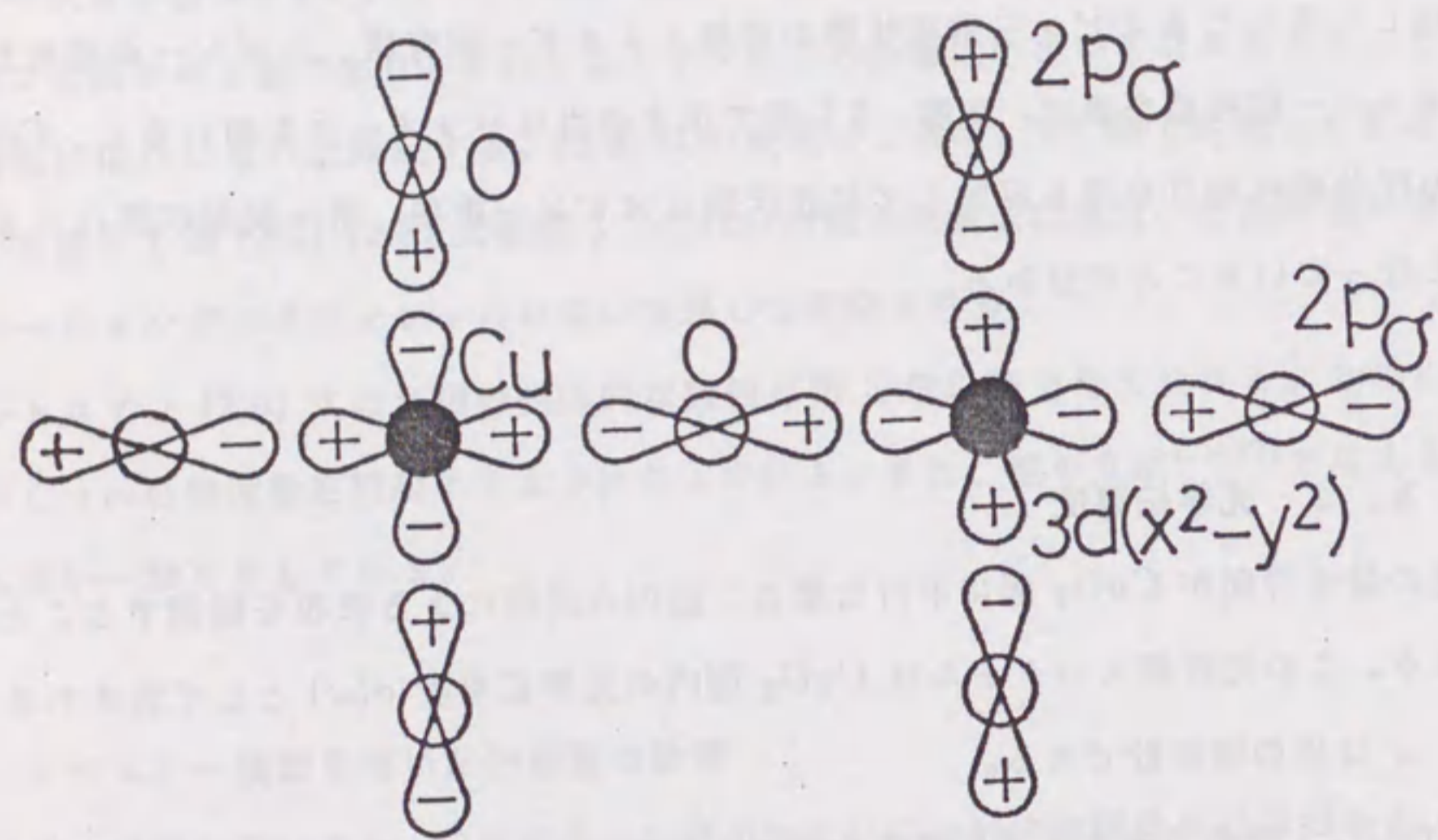
2.3.2 光学伝導度

光の偏光方向が CuO_2 面に平行な場合、面内の励起による吸収を観測することが可能である。この光吸収スペクトルは CuO_2 面内の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ として表される。ここで、 ω は光の周波数である。

Cu-O(P) 結合方向の光学伝導度を調べるためには、少なくとも2個の Cu イオンと1個の O(P) イオンが必要である。更に、O(P)-O(P) イオン間の励起も考慮すべきである。そこで、 Cu_nO_{3n+1} ($n \geq 2$) クラスタを考える。本研究では、Cu-O(P) 結合方向の吸収スペクトルに対するサイズ依存性を考慮して、第2.4図に示される Cu_4O_{13} クラスタを採用することにする。 $Cu3d(3z^2-r^2)$ 軌道や $O(A)2p_z$ 軌道等の吸収スペクトルへの寄与は小さいと考えられる(3.1節参照)。したがって、本研究ではこれらの軌道は無視する。

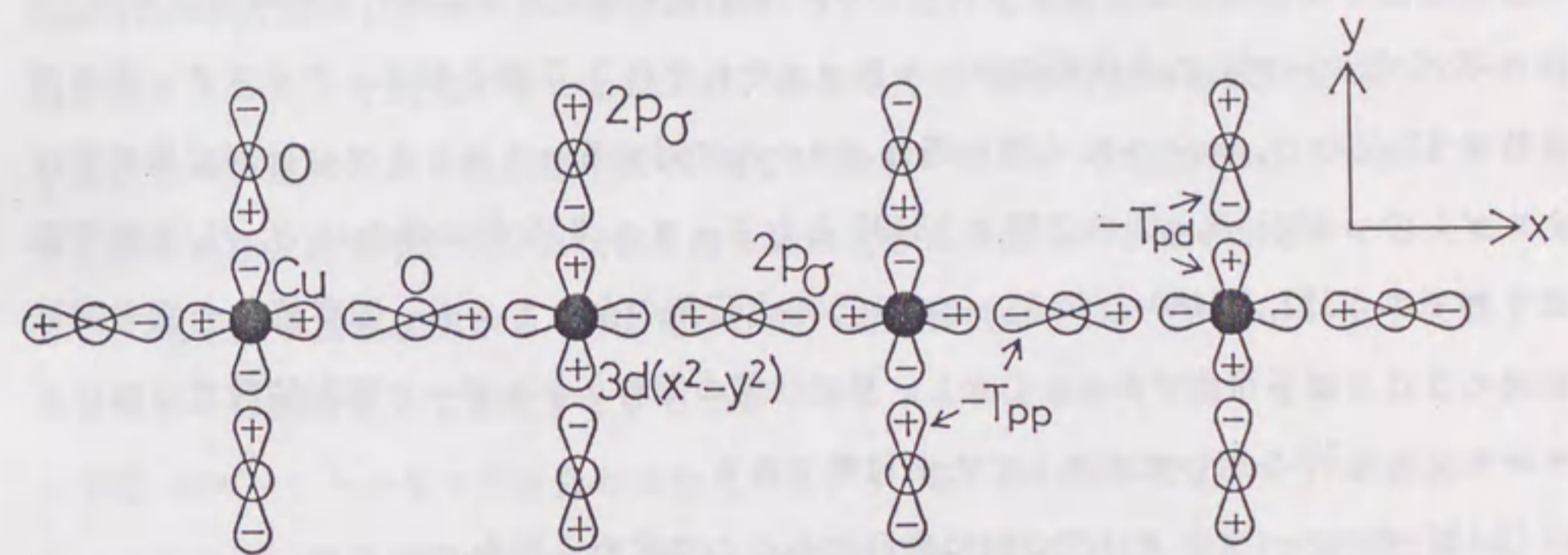
第2.4図の x 方向に電場をかけたときの x 方向の光学伝導度の実数部を $\sigma(\omega)$ とすると、久保公式³³⁾より $\hbar=1$ として、

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega} \sum_n |\langle \psi_n | J_x | \psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_n + E_0) \quad (2.12)$$



第 2.3 図

超交換相互作用の大きさ J を計算するために用いた Cu_2O_7 クラスタ。図中の符号は波動関数の位相を示す。



第 2.4 図

周波数に依存した光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を計算するために用いた Cu_4O_{13} クラスタ。図中の符号は波動関数の位相を示す。 T_{pd} , T_{pp} はそれぞれ $\text{Cu}3d(x^2-y^2)-\text{O}(P)2p_\sigma$, $\text{O}(P)2p_\sigma-\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道間の混成相互作用を示す。

となる。ここで、 $|\psi_0\rangle$ はエネルギー E_0 を持つ基底状態、 $|\psi_n\rangle$ はエネルギー E_n を持つ励起状態である。 J_x は x 方向の流れの演算子 \vec{J} の x 成分である。ここで、

$$\vec{J} = iea \left[T_{pd} \sum_{i\delta_s} \vec{\delta} (p_{i+a\delta_s}^\dagger d_{is} - d_{is}^\dagger p_{i+a\delta_s}) + T_{pp} \sum_{j\delta'_s} \sqrt{2}\delta'_s p_{j+\sqrt{2}a\delta'_s}^\dagger p_{js} \right] \quad (2.13)$$

e は電荷、 a は Cu-O(P) イオン間距離、 $\vec{\delta}, \vec{\delta}'$ はそれぞれ Cu-O(P), O(P)-O(P) イオン間の単位ベクトルを表す。 $d_{is}^\dagger, p_{js}^\dagger$ は、それぞれ i サイトの $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道、 j サイトの $\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道に対するスピン s のホールの生成演算子である。

絶縁体相では Cu_4O_{13} クラスタ内のホール数は 4 個である。電子またはホールを Cu 当たり 0.25 個ドーブした金属相のホール数は、それぞれ 3, 5 個となる。クラスタ内の軌道数は 17 なので、ホール数 4 個の場合、ホールに対するハミルトニアン行列の基底数は全スピンの z 成分 $S_z=0$ の空間で 18496 となる。また 3, 5 個の場合は $S_z=1/2$ の空間でそれぞれ 2312, 92480 となる。このような大行列の全エネルギー固有値、全固有関数を求めることは不可能である。しかし、基底状態の固有エネルギーと固有関数だけは修正ランチョス法²⁴⁾を用いて求めることが可能である。

(2.12) 式のスペクトルは次の形に変形することで求められる。

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\omega} \text{Im} G(\omega + i\gamma) \quad (2.14)$$

$$G(z) = \langle \psi_0 | J_x^\dagger \frac{1}{z + E_0 - H} J_x | \psi_0 \rangle \\ = \frac{\langle \psi_0 | J_x^\dagger J_x | \psi_0 \rangle}{z - a_1 + \frac{b_2^2}{z - a_2 + \frac{b_3^2}{z - a_3 + \dots}}} \quad (2.15)$$

ここで、 γ は微小な正の値である。これが有限の場合は、 δ 関数はローレンツ型の広がりを持ち、その値は半値幅に対応する。(2.15) 式の連分数の係数 a_i, b_i ($i \geq 1$) は次の漸化式から得られる。

$$|i+1\rangle = H|i\rangle - a_i|i\rangle - b_i|i-1\rangle \\ a_i = \frac{\langle i | H | i \rangle}{\langle i | i \rangle} \\ b_i = \frac{\langle i-1 | H | i \rangle}{\langle i-1 | i-1 \rangle} \quad (2.16)$$

ここで、 $|1\rangle = J_x|\psi_0\rangle$, $b_1=0$ である。このように漸化式から連分数の係数を求める手法はリカーゾン (recursion) 法³⁴⁾と呼ばれる。実際の数値計算では、連分数の数は 200

までとし、それ以上を 0 と置く。なぜなら、注目している低エネルギーのスペクトルはこの程度の連分数の数で十分収束しているからである。

2. 3. 3 光電子分光スペクトル

フェルミ準位以下の価電子の占有状態は価電子帯光電子分光 (valence band photoemission spectroscopy; VB-PES または単に PES) スペクトルに反映する。また、非占有状態は逆光電子分光 (inverse photoemission spectroscopy または bresstrahlung isochromat spectroscopy; BIS) スペクトルに現われる。PES では光を吸収して物質から放出される電子のエネルギーを測定することにより、多電子 (N 電子) 系の基底状態から $N-1$ 電子系状態への遷移確率を終状態 ($N-1$ 電子状態) エネルギーの関数として測定する。一方、BIS では入射電子が空いた状態に落ち込むときに放出される光を測定することによって、 N 電子系の基底状態から $N+1$ 電子状態への遷移確率を終状態 ($N+1$ 電子状態) のエネルギーの関数として測定する。したがって、フェルミ準位 (E_F) を境として、PES と BIS のスペクトルをつなぎ合わせたものは、 N 電子系の状態密度 (一粒子励起スペクトル) となる。電子相関が弱い系、例えば通常の金属などの PES, BIS の実験結果は、局所密度近似に基づくバンド理論から得られた状態密度とよく一致する。しかし、銅酸化物高温超伝導体のような電子相関が強い系では、バンド理論から得られた状態密度と PES, BIS の実験値とは一般に一致しない。そこで、電子相関の強い系における PES, BIS の解析に対しては、電子相関効果を正確に取り込むことが可能なクラスタモデルが用いられる¹⁶⁾。

通常、銅酸化物高温超伝導体の PES の解析には CuO_4 , CuO_5 ³⁵⁾, CuO_6 ³⁶⁾ クラスタが用いられる。このとき、Cu イオンおよび O イオンの全ての軌道が考慮される。特に、 $3d$ 電子間の相互作用を正確に取り扱うことで、PES の実験結果との詳細な比較が可能となる。

一方、本研究では、光学伝導度スペクトルと一粒子励起スペクトルを比較するため、第 2.4 図の Cu_4O_{13} クラスタを用いる。したがって、一粒子励起スペクトルの計算結果を PES および BIS の実験結果の解析に用いることは不可能である。なぜなら、 Cu_4O_{13} クラスタには $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 、 $\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道のみ含まれているからである。ただし、5.2 節で議論するように実験結果と対応するいくつかの特徴は与えられる。

i サイトの PES および BIS スペクトルは、突然近似 (sudden approximation) のもとでは次式で与えられる。

$$I_i^{PES}(E) = \sum_{fs} |\langle \psi_f | c_{is}^\dagger | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_0) \quad (2.17)$$

$$I_i^{BIS}(E) = \sum_{fs} |\langle \psi_f | c_{is} | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_0) \quad (2.18)$$

ここで、 $|\psi_0\rangle$ は始状態、 $|\psi_f\rangle$ は終状態を、 s はスピンを表す。 c_{is}^\dagger は i サイトにおけるスピン s のホールの生成演算子である。例えば、Cu サイトでは $c_{is}^\dagger = d_{is}^\dagger$ となる。したがって、 $|\psi_0\rangle$ は N ホール系の基底状態、 $|\psi_f\rangle$ は PES, BIS に対して、それぞれ $N+1$, $N-1$ ホール系の状態である。(2.17) 式は (2.12) 式と同様、連分数を用いて次のように書ける。

$$I_i^{PES} = -\frac{1}{\omega} \sum_s \text{Im} G_{is}^{PES}(\omega + i\gamma) \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} G_{is}^{PES}(z) &= \langle \psi_0 | c_{is} \frac{1}{z + E_0 - H} c_{is}^\dagger | \psi_0 \rangle \\ &= \frac{\langle \psi_0 | c_{is} c_{is}^\dagger | \psi_0 \rangle}{z - a_1 + \frac{b_2^2}{z - a_2 + \frac{b_3^2}{z - a_3 + \dots}}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

連分数の係数は、(2.16) 式の漸化式で与えられる。ただし、 $|1\rangle = c_{i1}^\dagger | \psi_0 \rangle$ 。また、 H には $N+1$ ホール系に対するハミルトニアンを用いる。(2.18) 式も同様に变形される。

i サイトの一粒子励起スペクトル $I_i(E)$ は、

$$I_i(E) = I_i^{PES}(-E) + I_i^{BIS}(E) \quad (2.21)$$

と定義される。フェルミ準位 E_F の位置は、

$$I_i^{PES}(-E) = 0 \quad (-E > E_F)$$

$$I_i^{BIS}(E) = 0 \quad (E < E_F)$$

の関係を満たすエネルギーとして求められる。

2.4 まとめ

本章においては、イオン結晶模型とクラスター模型を用いた CuO_2 面の電子状態の記述方法について述べた。イオン結晶模型を用いると、様々な銅酸化物高温超伝導体に対する CuO_2 面および頂点酸素のエネルギー準位構造を決定できる。第 3, 4 章でも示されるように、このエネルギー準位が CuO_2 面の電子状態を特徴づける量となっている。クラスター模型は (i) イオン結晶模型では考慮されない共有結合性の効果を取り入れることができる、(ii) バンド模型では不適切な取り扱いをしている電子間相互作用の効果を正確に取り入れることができる、という利点を持っている。また、クラスターを記述するハミルトニアンに対するパラメータの値もほぼ確定しており²⁷⁻³²⁾、電子状態の正確な記述が可能な模型として確立している。ただし、クラスターのサイズが有限であることによる効果に常に注意を払う必要があることは言うまでもない。

第3章 銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相の電子状態

第1章で述べたように銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相(親物質)は電荷移動型絶縁体である。したがって、エネルギー・ギャップ E_g を決定する励起は、ホール描像では $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ バンドから $\text{O}2p$ バンドへの励起であり、その値は光吸収の実験から決定される。また、隣接する Cu スピンは CuO_2 面内酸素 ($\text{O}(P)$) を介した超交換相互作用 J により反強磁性的に整列する。その結果、絶縁体相は反強磁性体となる。 J の値はラマン散乱の実験から求められる。このように、 E_g, J は絶縁体相における CuO_2 面の電子状態を反映している。最近、 n 型超伝導体の親物質である Ln_2CuO_4 (T' 相) ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) の E_g や J が系統的に測定されるようになり^{17,18)}、 CuO_2 面の電子状態の物質依存性を議論できる土台が整った。本章では、 E_g および J の物質依存性をイオン模型およびクラスター模型を用いて調べることにより絶縁体相の特徴を明らかにする。とりわけ、マードルング・ポテンシャルから決定される電荷移動エネルギーの重要性を指摘する。更に、その結果に基づいて電荷移動 (charge-transfer) 型絶縁体とモット・ハバード (Mott-Hubbard) 型絶縁体の電子状態の比較を行う。

3.1 エネルギー・ギャップの物質依存性

エネルギー・ギャップ E_g は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ バンドのホールを $\text{O}2p_\sigma$ バンドに励起するのに要する最低エネルギーである。この値は、光の偏光方向が CuO_2 面に平行な場合の光吸収 (光学伝導度) スペクトルに現れるピーク (電荷移動ピーク) の位置から決定される。実験では、反射スペクトルを測定し、クラマース・クローニヒ (Kramers-Kronig) 変換して光学伝導度 (吸収係数に比例する量) を求める。様々な親物質に共通する電荷移動ピークは $1.5 \sim 2.0$ eV の範囲内にある^{17,18)}。

第1.4図のホールに対するエネルギー準位図からも明らかのように、混成相互作用を考慮しない極限、つまりイオン結晶模型の範囲では、

$$E_g = \Delta = \Delta V_M / \epsilon(\infty) + \Delta_0 \quad (3.1)$$

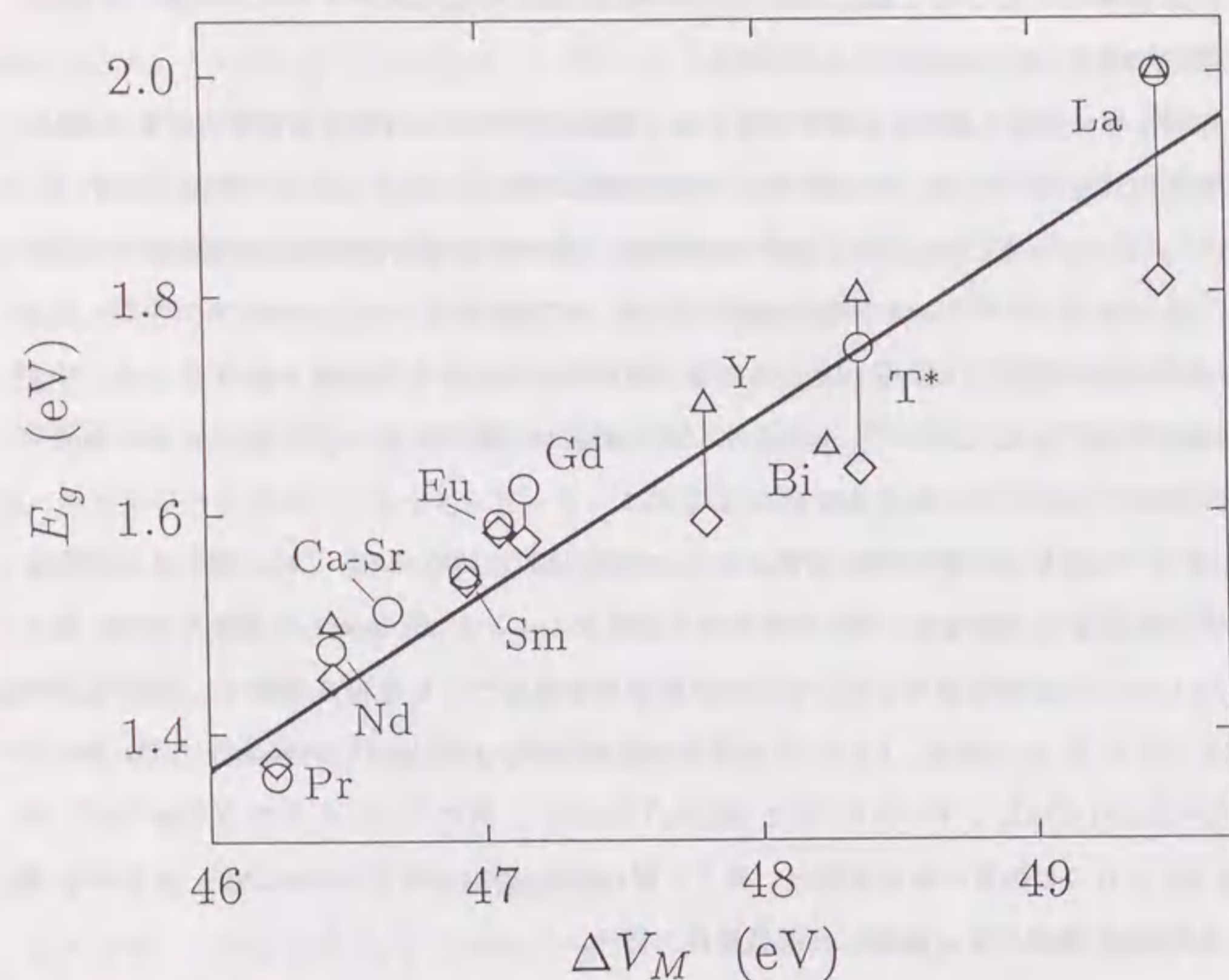
となる ((2.2), (2.3) 式参照)。ここで、 Δ は (2.6) 式で定義した $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道間のエネルギー準位差である。また、 ΔV_M は $\text{O}(P)$ サイトと Cu サイトのホールに

対するマードルング・ポテンシャルの差である。銅酸化物では高周波数誘電率 $\epsilon(\infty)$ は一定と仮定する。更に、 Δ_0 は Cu イオンのイオン化エネルギーおよび O イオンの電子親和力に関係した量なので銅酸化物の種類に依存しないと仮定する。したがって、 ΔV_M の物質依存性が Δ に反映することになる。

まず、実験で得られている格子定数と各イオンの位置を用いて様々な物質に対する ΔV_M を計算する。 T' 相を持つ物質の中性子回折実験は Nd_2CuO_4 に対してのみ行なわれている³⁷⁾。したがって、 Nd_2CuO_4 以外の物質の各イオンの位置は格子定数の変化から類推することにする。 Nd^{3+} イオンを他の希土類イオンで置き換えると、そのイオン半径に応じて格子定数が変化する。その変化の割合は、 c 軸の方が a, b 軸よりも約2倍大きいのが特徴である³⁸⁾。したがって、得られる ΔV_M の値は Nd_2CuO_4 の値を単に a 軸の格子定数の逆数でスケールしたものにはならない。

第3.1図には、計算された ΔV_M と E_g の実験値の相関を示す。二つの量はよい相関を示している。この結果は、マードルング・ポテンシャルが E_g に対して重要な役割を果たしていることを示唆している。ここで、図中の物質について説明しておく。Pr, Nd, Sm, Eu, Gd は T' 相の物質、La は T 相を持つ La_2CuO_4 、 T^* は $(\text{La-Ca-Sr})_2\text{CuO}_4$ および $(\text{La-Tb-Sr})_2\text{CuO}_4$ 、Bi は Bi 系で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ 、更に Y は Y 系で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ を表す。これらの物質の結晶構造は、第1.1図に示されている。 $(\text{Ca-Sr})\text{CuO}_2$ は CuO_2 層と (Ca-Sr) 層が交互に積層した結晶構造を持つ。

次に、混成相互作用を取り入れて E_g を定量的に評価する。 E_g の値は2.3.2節で述べた光学伝導度 $\sigma(\omega)$ の最低エネルギーのピーク位置から求められる。この定義は実験で決定される E_g と同じである。計算には $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道からなる Cu_4O_{13} クラスタ (第2.4図参照) を採用する。その理由は、 E_g のクラスターサイズ依存性および数値計算の計算時間等の事項を考慮した結果、 E_g の物質依存性を議論するのに十分な大きさのクラスターであると判断したからである。ここで、 $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道および $\text{O}(A)2p_z$ 軌道は無視している。これらの軌道は、 x^2-y^2 (b_1) 対称性を持つ軌道と直交している。更に、 b_1 対称性の光学的許容遷移状態である b_2, e 対称性を持つ軌道とも直交している。したがって、連結された Cu_4O_{13} クラスタであっても E_g に対する $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$, $\text{O}(A)2p_z$ 軌道の寄与は小さいと予想される。実際、 $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$, $\text{O}(A)2p_z$ 軌道を取り入れた計算結果は、 E_g の値を3%程度変化させるだけである。また、 e 対称性を構成す



第 3.1 図

親物質に対する ΔV_M とエネルギー・ギャップ E_g の実験値との相関。 ΔV_M は、 $O(P)$ サイトと Cu サイトのホールに対するマデルング・ポテンシャルの差である。図示された物質は次の通り。T' 相の Ln_2CuO_4 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), T 相の La_2CuO_4 , T* 相の $(\text{La-Ca-Sr})_2\text{CuO}_4$ および $(\text{La-Tb-Sr})_2\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $(\text{Ca-Sr})\text{CuO}_2$ 。実験値は◇: 文献 17、○: 文献 18、△: 文献 39 内の Tokura *et al.*, Tajima *et al.*, Terasaki *et al.* から引用。実線は相関を強調するために描いた線。

る $O(P)2p_\pi$ 軌道も無視している。なぜなら、これらの軌道は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道とは直交し、 $O(P)2p_\sigma$ 軌道との混成も小さいからである。

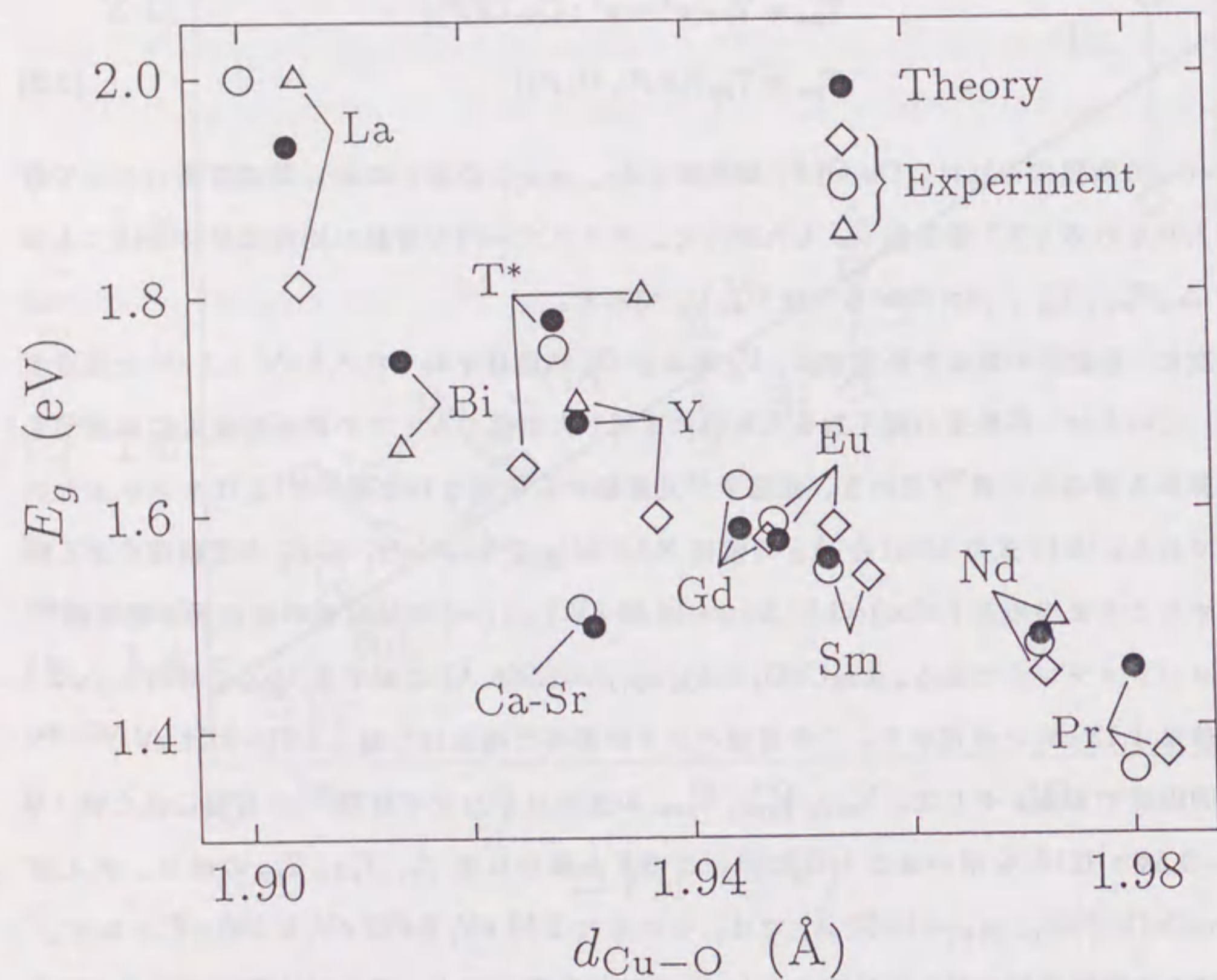
Cu_4O_{13} クラスタに含まれる混成相互作用は次の二つである (第 2.4 図参照)。

$$\begin{aligned} T_{pd} &= T_{pd}(x^2 - y^2 : \text{Cu}, O(P)) \\ T_{pp} &= T_{pp}(O(P), O(P)) \end{aligned} \quad (3.2)$$

これらの物質依存性は、 $\text{Cu-O}(P)$ 間距離 ($d_{\text{Cu-O}(P)}$) の違いによる混成の違いとして取り入れられる (2.2 節参照)。したがって、クラスター内の変数で物質依存性を持つものは Δ, T_{pd}, T_{pp} 、持たないものは U_d, U_p である。

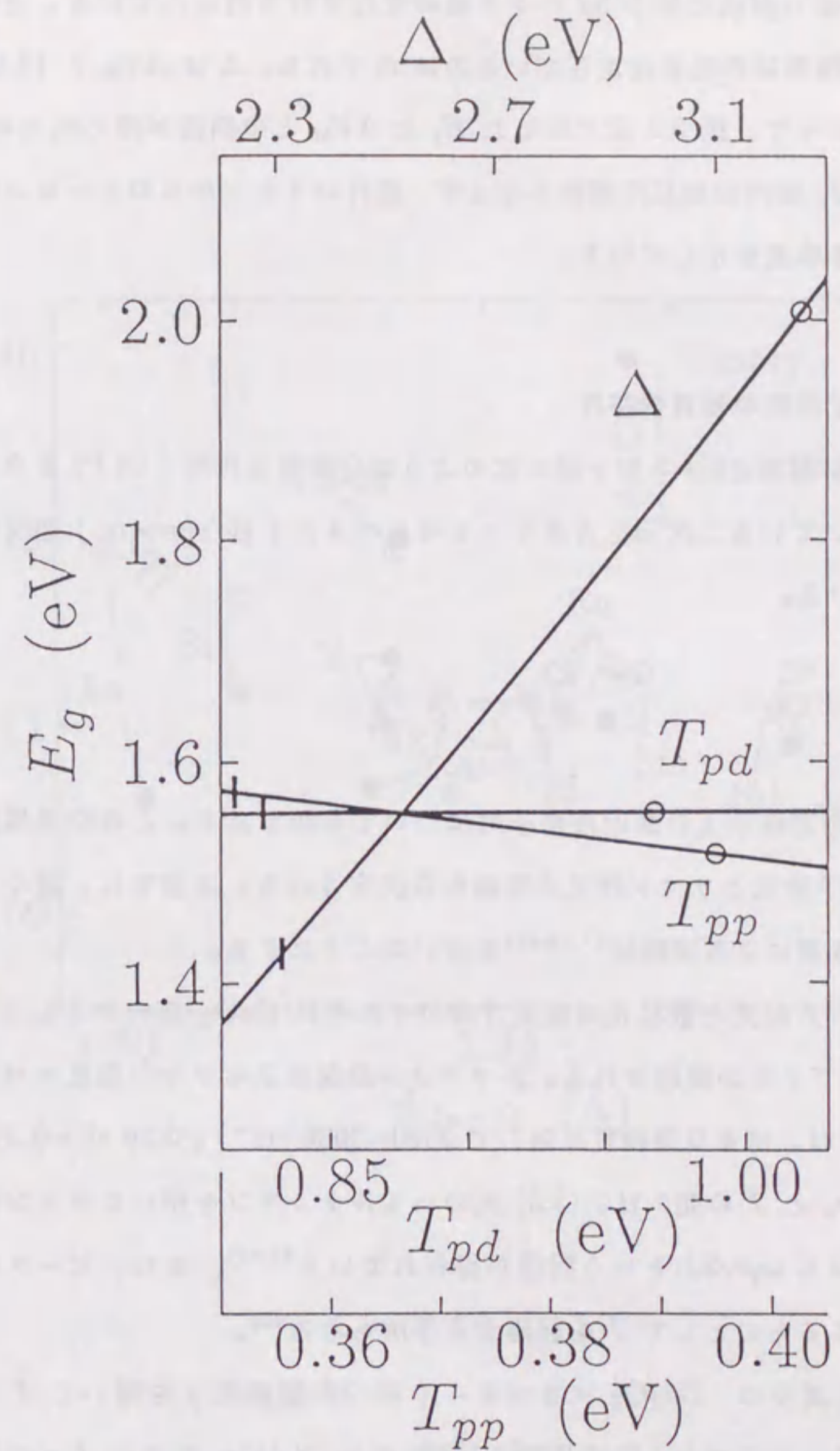
次に、各変数の数値を決定する。 U_d および U_p の値はそれぞれ 8.5 eV, 4.1 eV と仮定する。これらは、各軌道の電子数を人為的に束縛した条件のもとでの局所密度近似に基づく計算から得られた値²⁸⁾であり、光電子分光実験から決定された値^{27,29)}とはコンシステントである。(3.1) 式の $\epsilon(\infty)$ と Δ_0 の値は Nd_2CuO_4 と La_2CuO_4 の E_g の実験値をよく再現するように決める ($\epsilon(\infty)=3.5, \Delta_0=-10.88$ eV)。 $\epsilon(\infty)$ の値は他の酸化物の実験値⁴⁰⁾とコンシステントである。 La_2CuO_4 ($d_{\text{Cu-O}(P)}=1.905$ Å) に対する $V_{pd\sigma}$ ($\equiv 2T_{pd}/\sqrt{3}$) の値は 1.12 eV と仮定する。この値はバンド計算等で得られた値 (1.85~1.24 eV)²⁷⁻³²⁾と同程度である。そして、 $V_{pd\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}$ の比には、バンド計算²⁸⁾から得られた値 1.0 : -0.54 : 0.16 を用いることにする。このとき得られる Δ, T_{pd}, T_{pp} の値は、例えば Sm_2CuO_4 ($d_{\text{Cu-O}(P)}=1.935$ Å) では、それぞれ 2.53 eV, 0.873 eV, 0.366 eV となる。

様々な絶縁体相に対して計算された E_g を第 3.2 図に示す。黒丸が計算値である。比較のため実験値も図示した。理論値は実験値の変化の傾向をよく再現している。特に、四面体型の CuO_2 面を持つ物質の中で最も小さな $d_{\text{Cu-O}(P)}$ を持つ $(\text{Sr-Ca})_2\text{CuO}_2$ の相対的に小さな値が説明されている。物質依存性を更に詳しく調べるため、3 個の変数 Δ, T_{pd}, T_{pp} の E_g への寄与を調べたのが第 3.3 図である。まず、変数を Sm_2CuO_4 の値にとる。この物質の E_g の値は図中の交点である。そして、それぞれの変数を独立に変化させて E_g の値を求めたのが 3 本の曲線である。線上の |, ○ は、それぞれ $\text{Pr}_2\text{CuO}_4, \text{La}_2\text{CuO}_4$ に対する変数の値を示している。 T_{pp} が増加すると $2p$ バンド幅が増大して E_g は減少する。しかし、図から明らかなようにその寄与は小さい。また、 E_g の T_{pd} 依存性も小さい。これは、 $O(P)2p_\sigma$ 軌道と $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道の強い混成による準位分裂の効果が間接的



第 3.2 図

親物質に対するエネルギー・ギャップ E_g の理論値と実験値との比較。図示された物質は第 3.1 図と同じ。実験値は◇：文献 17、○：文献 18、△：文献 39 内の Tokura *et al.*, Tajima *et al.*, Terasaki *et al.* から引用。理論値（黒丸）は実験値の傾向をよく再現している。



第 3.3 図

エネルギー・ギャップ E_g の Δ , T_{pd} , T_{pp} 依存性の計算値。曲線の交点は Sm_2CuO_4 に対応する。曲線上の |, ○ は、それぞれ Pr_2CuO_4 , La_2CuO_4 に対する変数の値を示す。 E_g は Δ に最も強く依存している。

な $3d(x^2-y^2)$ 軌道間の混成に伴う $3d$ バンド幅の変化で打ち消されていることを示している。結局、 E_g の物質依存性を決定しているのは Δ である。 Δ は ΔV_M と (3.1) 式で結ばれている。したがって、第 3.1 図に示した E_g と ΔV_M との相関が得られたのである。これは、 E_g が CuO_2 面内の相互作用のみならず、面外のイオンからのクーロン相互作用にも支配されている事実を示している。

3.2 超交換相互作用の物質依存性

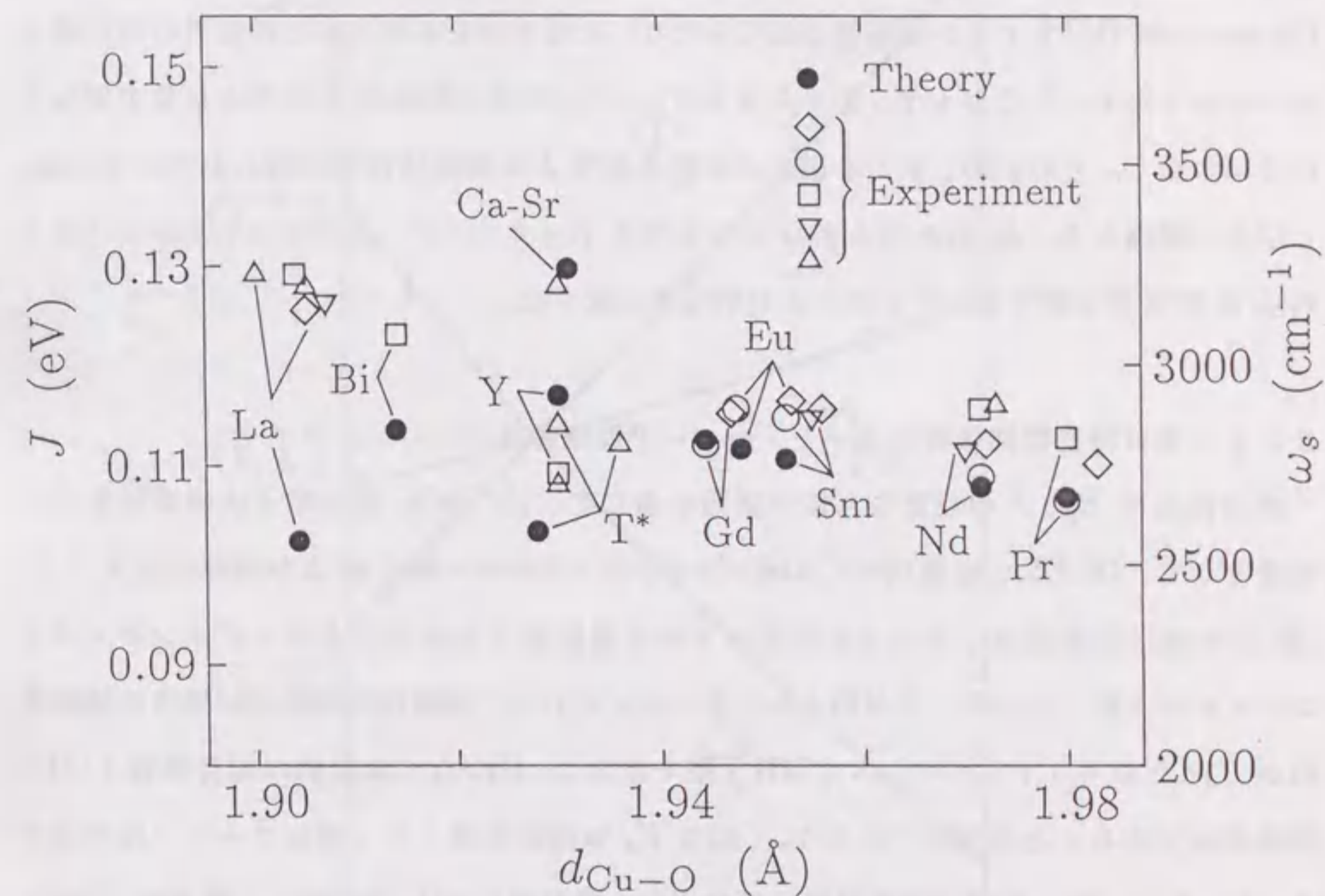
絶縁体相の CuO_2 面は、Cu スピン間に次のような交換相互作用 ($O(P)$ を介した超交換相互作用) が働いている二次元正方格子ハイゼンベルグ (Heisenberg) 型反強磁性体として理解されている。

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.3)$$

ここで、 $\langle i,j \rangle$ は正方格子最上層の最近接格子対についての和である。この交換相互作用の大きさ J は、中性子散乱とラマン散乱の実験から決定される。本節では、様々な物質に対して測定された後者による実験値^{17,18,39})を用いることにする。

ラマン散乱では、入射光と散乱光の偏光方向がそれぞれ CuO_2 面内の $[1, 1]$, $[1, -1]$ 方向の場合、2-マグノンが励起される。2-マグノン励起によるラマン散乱スペクトルのピークの振動数 ω_s は、様々な親物質に対して $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.30 \text{ eV} \sim 0.37 \text{ eV}$) の範囲に存在する。 ω_s と J の間には、(3.3) 式のハミルトニアンを用いたラマン散乱スペクトルの数値計算から $\omega_s \sim 3J$ という関係が得られている^{41,42})。また、ピークの幅を量子スピン揺らぎによるものとして J を評価する手法もある⁴³)。

2.3.1 節で述べたように、 Cu_2O_7 クラスタ (第 2.3 図参照) を用いて J を評価することが可能である。ここでも、 $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道と $\text{O}(A)2p_z$ 軌道の J への寄与は小さく、その値を約 3% 変化させるだけである。したがって、これらの軌道は無視することにする。第 3.4 図に様々な物質に対する計算された J を示す。黒丸が計算値で、比較のため実験値 ω_s を同時に示す。理論値は実験値の変化の傾向をよく再現している。特に、 $(\text{Sr-Ca})_2\text{CuO}_2$ の相対的に大きな値が説明されている。ただし、これらの物質の中で La_2CuO_4 の ω_s が最も大きいという実験事実は再現できていない。この理由は今のところ



第 3.4 図

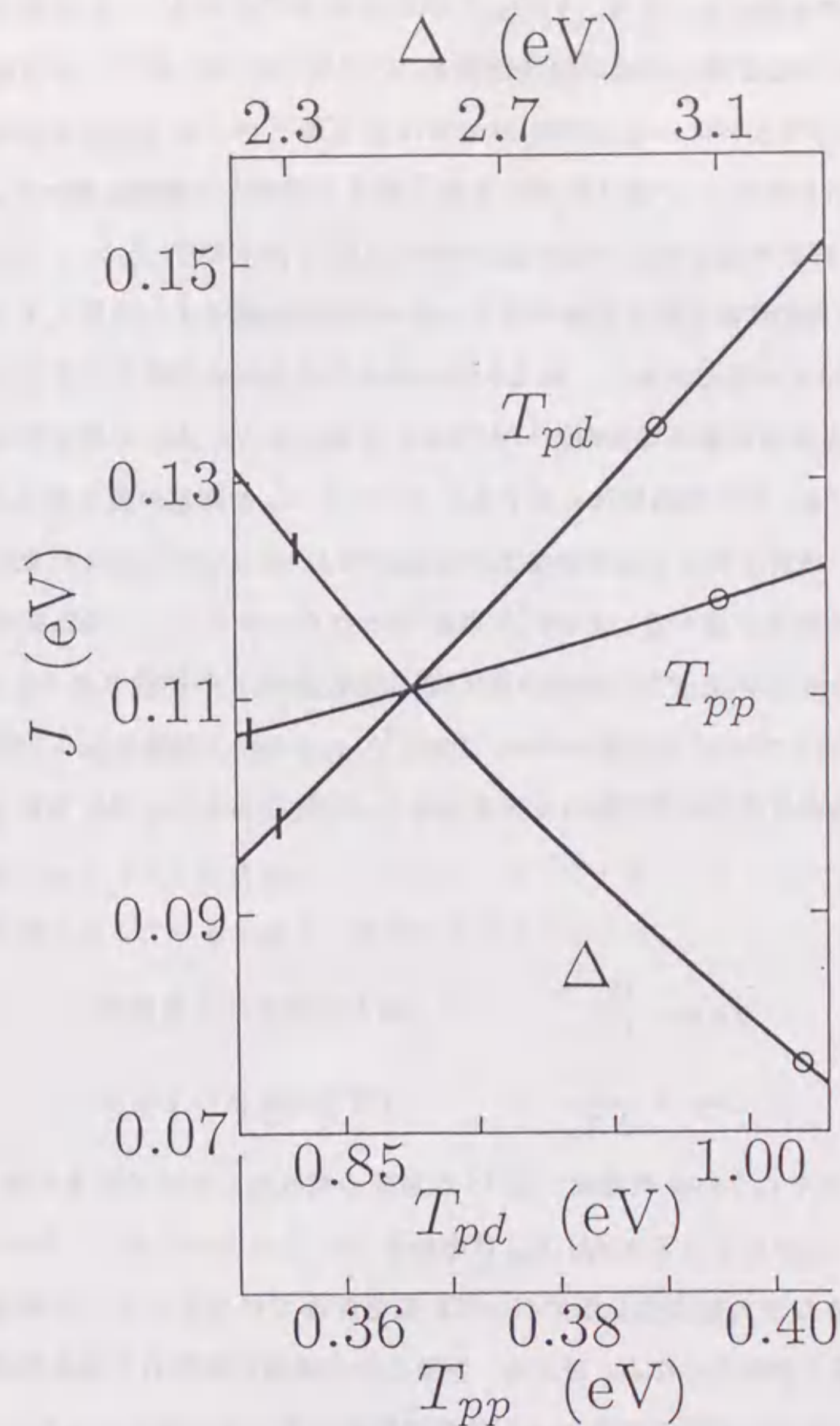
親物質に対する超交換相互作用 J の理論値と、2-マグノン励起によるラマン散乱ピーク位置 ω_s の実験値との比較。左右のスケールは $\hbar\omega_s = 3.1J$ で結びついている。図示された物質は第 3.1 図と同じ。実験値は◇: 文献 17、○: 文献 18、△: 文献 39 内の Sugai *et al.*, Tokura *et al.*, Tajima *et al.* から引用。理論値 (黒丸) は実験値の傾向を再現している。また、 J の物質依存性が小さいことも分かる。

る不明である。 J の物質依存性が小さいことも大きな特徴である。物質依存性を更に詳しく調べるため、 E_g の場合と同様に 3 個の変数 Δ , T_{pd} , T_{pp} の J への寄与を調べたのが第 3.5 図である。図中の記号は第 3.3 図と同じである。 T_{pd} , T_{pp} が増加すると J も増加する。これは、混成相互作用が増大すると Cu ホール間の間接的な相互作用も増大することを示している。一方、 Δ が増加すると J は減少する。これは、 Δ の増大とともに Cu ホールが $O(P)$ イオンに移動しにくくなり、となりの Cu ホールとの相互作用が減少するからである。したがって、 J に対する T_{pd} , T_{pp} の正の寄与は Δ の大きな負の寄与と打ち消し合う。そのため、第 3.4 図のような小さな J の物質依存性が得られたのである。

以上の議論から、 E_g のみならず J に対してもマードルング・ポテンシャルから決定される Δ が重要な寄与をしていることが明らかとなった。

3.3 電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体

絶縁体相の E_g , J の物質依存性の議論を通じて、(i) CuO_2 面の電子状態を特徴づける量として、 $O(P)2p_\sigma$ 軌道間と $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ のエネルギー準位差 Δ が重要であること、(ii) Δ の値は結晶構造 (イオンの位置やイオン間距離) に依存するマードルング・ポテンシャルが支配していることが明らかとなった。これは、銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相が $U_d < \Delta$ のモット・ハバード (MH) 型ではなく、 $U_d > \Delta$ の典型的な電荷移動 (CT) 型絶縁体であることの反映であろう。(以後 U_d は遷移金属イオン内のクーロン斥力とする。) したがって、銅酸化物高温超伝導体以外の典型的な CT 型絶縁体 (例えば CuCl_2 , CuBr_2 , NiI_2 等⁵⁾) でも、その電子状態はマードルング・ポテンシャルに支配されている電荷移動エネルギー Δ で特徴づけられていると予想される。CT 型絶縁体と同様に、異なるイオン間の電荷移動でギャップが決まっている絶縁体として、 NaCl に代表される I-VIII 化合物絶縁体が知られている⁴⁴⁾。この化合物は典型的なイオン結晶であって、電荷移動エネルギーまたはエネルギー・ギャップがマードルング・ポテンシャルに支配されていることはよく知られている⁴⁴⁾。したがって、 $3d$ 遷移金属を含む CT 型絶縁体でも、イオン結晶性が強ければ電荷移動エネルギー Δ はマードルング・ポテンシャルに支配されると考えられる。本節では、このような特徴を持つと考えられる CT 型絶縁体を MH 型絶縁体と比較することで CT 型絶縁体に対する新たな知見を得る。具体的には、 E_g と J の圧力依存性の比較を行なう。



第 3.5 図

超交換相互作用 J の Δ , T_{pd} , T_{pp} 依存性の計算値。曲線の交点は Sm_2CuO_4 に対応する。曲線上の $|$, o は、それぞれ Pr_2CuO_4 , La_2CuO_4 に対する変数の値を示す。 T_{pd} , T_{pp} の J に対する寄与は Δ と逆である。

MH 型絶縁体に属する物質としては、 V_2O_3 , Ti_2O_3 等が挙げられる⁵⁾。この型の物質は、圧力 (P) をかけると金属-絶縁体転移を示すことが知られている⁴⁵⁾。これは圧力に伴う $3d$ 軌道間混成の増加によって、占有 $3d$ バンド (下部ハバード・バンド) と非占有 $3d$ バンド (上部ハバード・バンド) のバンド幅 (W) が増大した結果、 $W \sim U_d$ となり E_g が消失したと理解される (モット転移)。つまり $dE_g^{MH}/dP < 0$ である。一方、CT 型絶縁体では、圧力の増加に伴う格子定数の減少に伴って遷移金属イオンと陰イオンのポテンシャルの差 Δ が増大するであろう。第 3.3 図に示されたように混成相互作用による E_g の変化は小さいと考えられるので、 $dE_g^{CT}/dP > 0$ と予想される。MH 型絶縁体との区別を明らかにする上でも、CT 型絶縁体に対する圧力下での E_g の測定が望まれる。

MH 型絶縁体の J は大きな圧力依存性を示すことが知られている⁴⁶⁾。これを圧力に伴うボンド長 (d) の変化で表すと、 $J \propto d^{-12}$ 程度⁴⁶⁾となる。一方、CT 型絶縁体では CuO_2 面で調べたような小さなボンド長依存性 (第 3.4 図参照) が期待される。実際、 La_2CuO_4 に対する圧力下での J の測定からは、 $J \propto d_{Cu-O}^{-6}$ という報告もある⁴⁷⁾。 J の圧力変化は次の摂動による評価式で定性的に理解できる (CT 型絶縁体に対しては (2.10) 式参照)。

$$J_{MH} \propto \frac{t_{dd}^2}{U_d} \quad (MH \text{ 型絶縁体の主要項})$$

$$J_{CT} \propto \frac{t_{pd}^4}{\Delta^2 U_d} \quad (CT \text{ 型絶縁体の主要項})$$

ここで、 t_{dd} , t_{pd} はそれぞれ $3d-3d$ 軌道間, $2p-3d$ 軌道間の混成相互作用の大きさを表す。圧力が増加してボンド長が短くなると t_{dd} , t_{pd} は増加するが Δ は減少する。したがって、MH 型絶縁体では大きな圧力依存性を示すが、CT 型絶縁体では分母と分子の寄与が打ち消し合って小さな圧力依存性となる。後者は、銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相の物質依存性の議論と同じである。MH 型絶縁体と CT 型絶縁体の違いを明確にするためには、この視点からの J の圧力 (ボンド長) 依存性の実験が必要である⁴⁸⁾。

CT 型絶縁体を特徴づける量は Δ である。これは、結晶構造を反映したマーデルング・ポテンシャルと結びついている。一方、MH 型絶縁体を特徴づける量は U_d であり、マーデルング・ポテンシャルとは結びつかない量である。これを実験的に明らかにするためにも、 E_g および J の圧力効果の測定が望まれる。

3.4 まとめ

本章においては、第一にイオン結晶模型とクラスター模型を用いて銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相における CuO_2 面の電子状態を調べた。特に、 E_g と J の物質依存性を計算して実験結果を再現した。この一致は、 E_g および J の評価に用いた仮定が正しいことを示している。その結果、(i) E_g の物質依存性は電荷移動エネルギー Δ に支配されていること、(ii) J の物質依存性は小さく、それは T_{pd} , T_{pp} の効果と Δ の効果の打ち消し合いの結果であることが明らかにされた。また、 Δ はマーデルング・ポテンシャルに支配されていることから、絶縁体相ではイオン結晶模型が電子状態を記述するよい出発点であることが結論される。

第二に、上述の結果に基づいて電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体の特徴の違いを明らかにした。その特徴の違いは E_g および J の圧力依存性に現われる。予想される振舞いは、 $dE_g^{CT}/dP > 0$, $dE_g^{MH}/dP < 0$ および $|dJ_{MH}/dP| > |dJ_{CT}/dP|$ である。この予想は、電荷移動型絶縁体の Δ の値がマーデルング・ポテンシャルに強く依存しているもとで得られる。これが実験的にも確認されれば、電荷移動型絶縁体は、典型的なイオン結晶である I-VII 化合物のようにマーデルング・ポテンシャルがエネルギー・ギャップを作る源となっている物質として確立されるであろう。

第4章 銅酸化物高温超伝導体の金属相の電子状態

絶縁体相の CuO_2 面になんらかの手段でキャリアをドーブすると、あるキャリア濃度で金属相に転移して超伝導状態が出現する。超伝導転移温度 T_c はキャリア濃度 p に依存しており、Cu イオン当り $p=0.15\sim 0.20$ で T_c が最大となることが知られている。しかし、p型超伝導体では、 CuO_2 面内のホール濃度が最適であっても最大の T_c は物質に依存しており 35 K \sim 125 K の幅がある。このことは、ホール濃度以外に T_c を決める要因が存在することを示している。本章の一つの目的はこの要因を見つけることである。その際、p型超伝導体では圧力とともに T_c は上昇するがn型超伝導体では変化しないという T_c の圧力効果の実験¹⁹⁾に注目する。この実験結果は、頂点酸素 $O(A)$ が金属相の電子状態に寄与していることを物語っている。そこで、 CuO_2 面の電子状態に対する $O(A)$ の寄与をイオン結晶モデルとクラスターモデルを用いて議論する。そして、マードルング・ポテンシャルから決まる $O(A)$ のエネルギー準位が局所一重項状態の安定性を通じて最大の T_c を支配していること、つまり、 $O(A)$ のエネルギー準位が T_c を決定する要因となっていることを示す。

n型超伝導体では、絶縁体相にドーブされた電子が CuO_2 面のどの軌道に入るのかは実験的に確定されていない。そこで、電子の入る軌道を明らかにするため、本研究では $\text{Cu}4s$ 軌道を新たに取り入れた CuO_4 クラスタを用いて電子状態を調べる。そして、 $\text{Cu}4s$ 軌道の効果を取り込んだ複合一重項状態を提案する。この状態の存在は光電子分光の実験からも提案されている⁴⁹⁾。

4.1 p型超伝導体

本節では、 CuO_2 面の電子状態に対する $O(A)$ の寄与をイオン結晶モデルとクラスターモデルを用いて議論する。まず、p型超伝導体の親物質の ΔV_A ($O(A)$ と $O(P)$ のホールに対するマードルング・ポテンシャルの差) と T_c の特徴的な相関を示す。次に、ミクロな立場からこの相関を説明するため、クラスターモデルを用いて金属相の電子状態を調べる。まず、 CuO_6 クラスタを用いることによって、ホールをドーブしたときできる局所一重項状態を説明する。更に、 CuO_6 クラスタを連結した Cu_2O_{11} クラスタを用い

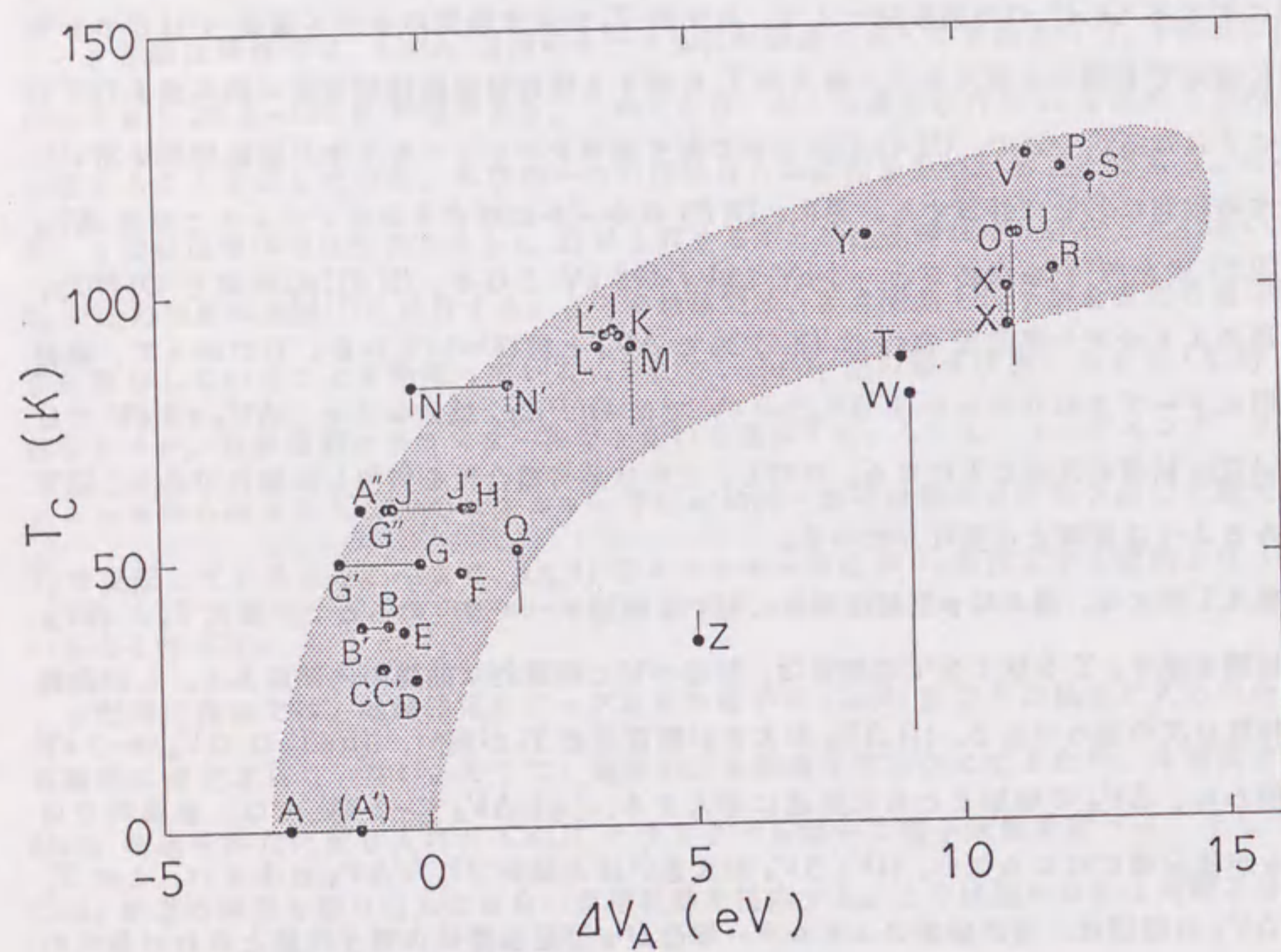
てこの局所一重項の運動について議論する。そして、 $O(A)$ のエネルギー準位と局所一重項の安定性および T_c との関係を示す。

4.1.1 超伝導転移温度と ΔV_A

超伝導状態の最も明確な指標となる T_c を支配する要因を探るため、 CuO_2 面の電子状態に対する $O(A)$ の効果を調べよう。最大の T_c を示す物質のホール濃度 p はどのp型超伝導体でも同じと考え、最大の T_c に関する情報は絶縁体相の中に既に含まれていることになる。そこで、 $O(A)$ のホールに対するポテンシャルをイオン結晶モデルを用いて全ての物質に対して計算する。更に、 $O(P)$ のホールに対するポテンシャルとの差 ΔV_A (2.5式参照) を求めると $-3\text{ eV} < \Delta V_A < 13\text{ eV}$ となる。 $O(A)2p_z$ 軌道と $O(P)2p_\sigma$ 軌道のエネルギー準位差 $\Delta\epsilon_A$ は(2.4)式で ΔV_A と結びついている。したがって、絶縁体相にドーブされたホールは $\Delta V_A > 0\text{ eV}$ では $O(P)2p_\sigma$ 軌道に入り、 $\Delta V_A < 0\text{ eV}$ では $O(A)2p_z$ 軌道に入るようになる。ただし、これは共有結合性を無視した場合であり、以下にみるように実際とは異なっている。

第4.1図には、様々なp型超伝導体に対する最適ホール濃度のもとでの最大 T_c と ΔV_A の相関を示す。Zを除く全ての物質は、影をつけた特徴的な曲線の内部にある。この曲線の特徴は次の通りである。(i) ΔV_A が大きい物質ほど T_c が高い、(ii) T_c は $\Delta V_A \simeq -2\text{ eV}$ で現われ、 ΔV_A の増加とともに急速に増大する、(iii) $\Delta V_A \leq -2\text{ eV}$ では、金属的ではあるが超伝導にはならない、(iv) ΔV_A が大きいほど傾き $dT_c/d\Delta V_A$ は小さい。この T_c 対 ΔV_A の相関は、頂点酸素のエネルギー準位がp型超伝導体の電子状態とりわけ最大の T_c を決定する要因となっていることを示している。特に、 ΔV_A と $\Delta\epsilon_A$ の関係(2.4)式から、 $O(A)2p_z$ 軌道の準位が $O(P)2p_\sigma$ 軌道の準位に比べて高ければ高いほど T_c は高いことが分かる。この相関の原因については4.1.2節で局所一重項の安定性と結びつけて議論する。

第4.1図に示された個々の物質の特徴を簡単に述べよう。物質名の一覧表は第4.1表に、より詳細な情報は付録に示される。物質 A: $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ は金属だが超伝導は示さない⁵⁰⁾。これは、4.1.2節で示されるように ΔV_A が小さいことにより局所一重項が不安定化した結果と理解される。A' は A と同じ構造を持つ $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ である。この物質は CuO_2 面にホールが入らず超伝導を示さないと考えられていた⁵¹⁾が、最近 La を



第 4.1 図

親物質の ΔV_A とその物質が示す最大の T_c の関係。 ΔV_A は、頂点酸素と CuO_2 面内酸素のホールに対するマデルング・ポテンシャルの差である。物質名は第 4.1 表にまとめられている。

第 4.1 表

第 4.1, 4.2, 4.3, 4.10, 4.11, 4.13 図に表示されている物質名。

ピラミッド型構造	
記号	物質
A	$\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$
A'	$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$
A''	$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$
D	$\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{0.205}\text{Ce}_{0.135}\text{CuO}_4$
E	$\text{Sm}_1\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.95}$
F	$(\text{Ba}_{0.67}\text{Eu}_{0.33})_2(\text{Eu}_{0.67}\text{Ce}_{0.33})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$
G, G', G''	$\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$
H	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$
I	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
J, J'	$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.53}$
K	$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
L, L'	$\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
M	$(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
N, N'	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$
O	$\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$
P	$\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
R	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$
S	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$
U	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
V	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$
X	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8.24}$
X'	$\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2+y}\text{Ca}_{1+z}\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta} (x+y+z \approx 0.1)$
Y	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$
Z	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Gd}_{0.82}\text{Ce}_{0.18})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10.24}$
八面体型構造	
記号	物質
B, B'	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$
C, C'	$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$
Q	$\text{Tl}(\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4})_2\text{CuO}_{5-\delta}$
T	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$
W	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$
四面体型構造	
記号	物質
a	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
b	$\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$
c	$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$
d	Sr_2CuO_3

Sr で部分的に置き換えることで超伝導になることが示された⁵²⁾。図中ではそれを A'' : $La_{1.6}Sr_{0.4}CaCu_2O_6$ とする。B, C は La 系 (T 相), D, E は T^* 相である。G, H, I は Y 系で、それぞれ $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.11}$, $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, $YBa_2Cu_3O_7$ である。G ($T_c=50$ K) は正方晶で Cu-O 鎖 (第 1.1 (c) 図参照) にはほとんど O がなく Cu^{1+} である。一方、I ($T_c=90$ K) は斜方晶でボンド長と格子定数は G とかなり違っている。この親物質は斜方晶の $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ とする。このとき、 Cu^{2+} , O^{2-} を持つ Cu-O 鎖ができています。G と I の T_c の違いは、このような構造の違いに起因すると考えられる。H は約 60 K の転移温度を持つ正方晶 Y 系である。この親物質としては、O がランダムに入り Cu-O 鎖を作らない $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ を採用する。H と I の T_c の違いも、このような構造に起因する ΔV_A の違いによるものと理解できる。R-V, X-Y はそれぞれ Tl 系, Bi 系である。これらの物質は大きな ΔV_A を示す。3 枚以上の CuO_2 面を持つ物質 (例えば $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, 第 1.1 (d) 図参照) では、2 枚のピラミッド型の CuO_2 面に挟まれた四面体型 CuO_2 面にはホールが供給されないという報告がある^{54,55)}。したがって、このような物質では超伝導に寄与する CuO_2 面としてピラミッド型を採用する。物質 R: $TlBa_2CaCu_2O_{7-\delta}$ ($T_c \sim 100$ K) の Tl^{3+} , Ca^{2+} サイトをそれぞれ Cu^{2+} , Y^{3+} で置き換えたのが物質 I である。二つの物質の T_c の違いは、このような陽イオンの価数の配置の違いで O(A) サイトのマーデルング・ポテンシャルが変化することによる ΔV_A の違いと考えられる。物質 Z: $Bi_2Sr_2(Gd_{1-x}Ce_x)Cu_2O_{10+y}$ の T_c は低く⁵⁶⁾、 T_c 対 ΔV_A の相関から大きくはずれている。これは、実験でドーブされているホール濃度がかなり小さいこと ($p \lesssim 0.1$)、 T_c 対 p 曲線内に谷が存在していること⁵⁷⁾等によるものと考えられる。更に実験が望まれる。物質 B, C, Q, T, W の CuO_2 面は八面体型構造をしている。これらの物質から明らかのように、Cu サイトのまわりの配位数と T_c の間には相関がない。 $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ と $Tl_2Ba_2CuO_6$ は、それぞれ低い T_c と高い T_c を持つ典型である。

高い T_c を持つ物質ほど ΔV_A が大きいという傾向は、局所密度近似に基づくバンド計算結果にも現われている。バンド計算は、イオン結晶性と共有結合性を同時に取り入れて基底状態の電荷密度を自己無撞着に決定する。いくつかの計算結果⁵⁸⁻⁶⁰⁾を調べると、電子に対する O(A) の局所状態密度は、 T_c の高い物質になればなるほど低エネルギーに移動していることに気づく。例えば、La-Y-Bi-Tl 系と変化するにつれて、約 2 eV 低エネルギーに移動する。これは、バンド計算においてもマーデルング・ポテンシャルによる

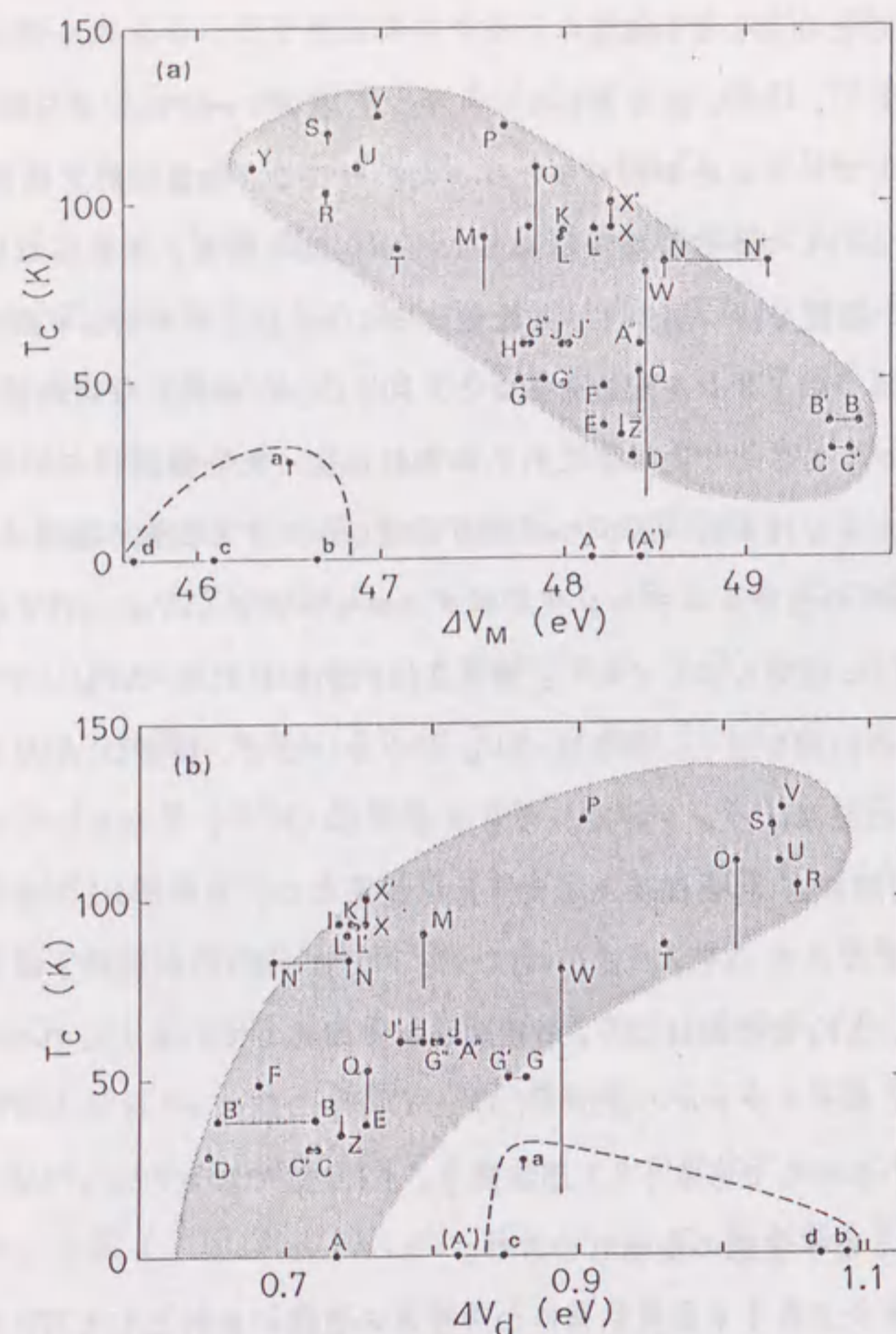
寄与が残っていることを示している。

以上の考察を通じて、 CuO_2 面のまわりのイオン配置がマーデルング・ポテンシャルに大きな寄与を及ぼしていることが明らかとなった。そこで、物質設計、特に高い T_c を持つ物質設計に対するいくつかの提案を行なうことが可能である。それらは、(i) O(A) のまわりに、より高い価数を持つ陽イオンを配置すること、(ii) ピラミッド型の CuO_2 面の下に小さな価数を持つ陽イオンを配置すること、(iii) O(A) を持たない四面体型の CuO_2 面にホールをドーブすることである。これらの指針に従った物質設計を期待する。また、 T_c 対 ΔV_A の相関にみられる広い広がりの原因を明らかにする実験が望まれる。

ここで、 ΔV_A 以外の他のマーデルング・ポテンシャルの差 ΔV_M , ΔV_d ((2.2), (2.3), (2.8) 式参照) と T_c の相関も示しておく。第 4.2 (a) 図には T_c と ΔV_M との相関、第 4.2 (b) 図には ΔV_d との相関を示す。前者は ΔV_M が小さいほど、後者は ΔV_d が大きいほど T_c が大きい。前者の関係はバンド計算からも示されていた⁵⁸⁾。しかし、ここで得られた相関は ΔV_A との相関ほど T_c と関係あるようには見えない。また、4.1.2 節で議論されるように、 Δ の変化すなわち ΔV_M の変化に伴う電子状態の変化は、 ΔV_A によるものよりも明らかに小さい。 ΔV_d の相関は ΔV_A の相関とよく対応している。これは、Cu サイトのまわりで得られるポテンシャルの差が O(A) と O(P) の間のマーデルング・ポテンシャルの差を反映しているからである (2.1 節参照)。4.1.2 節で示されるように ΔV_d すなわち $\Delta \epsilon_d$ の変化に伴う電子状態の変化も小さい。

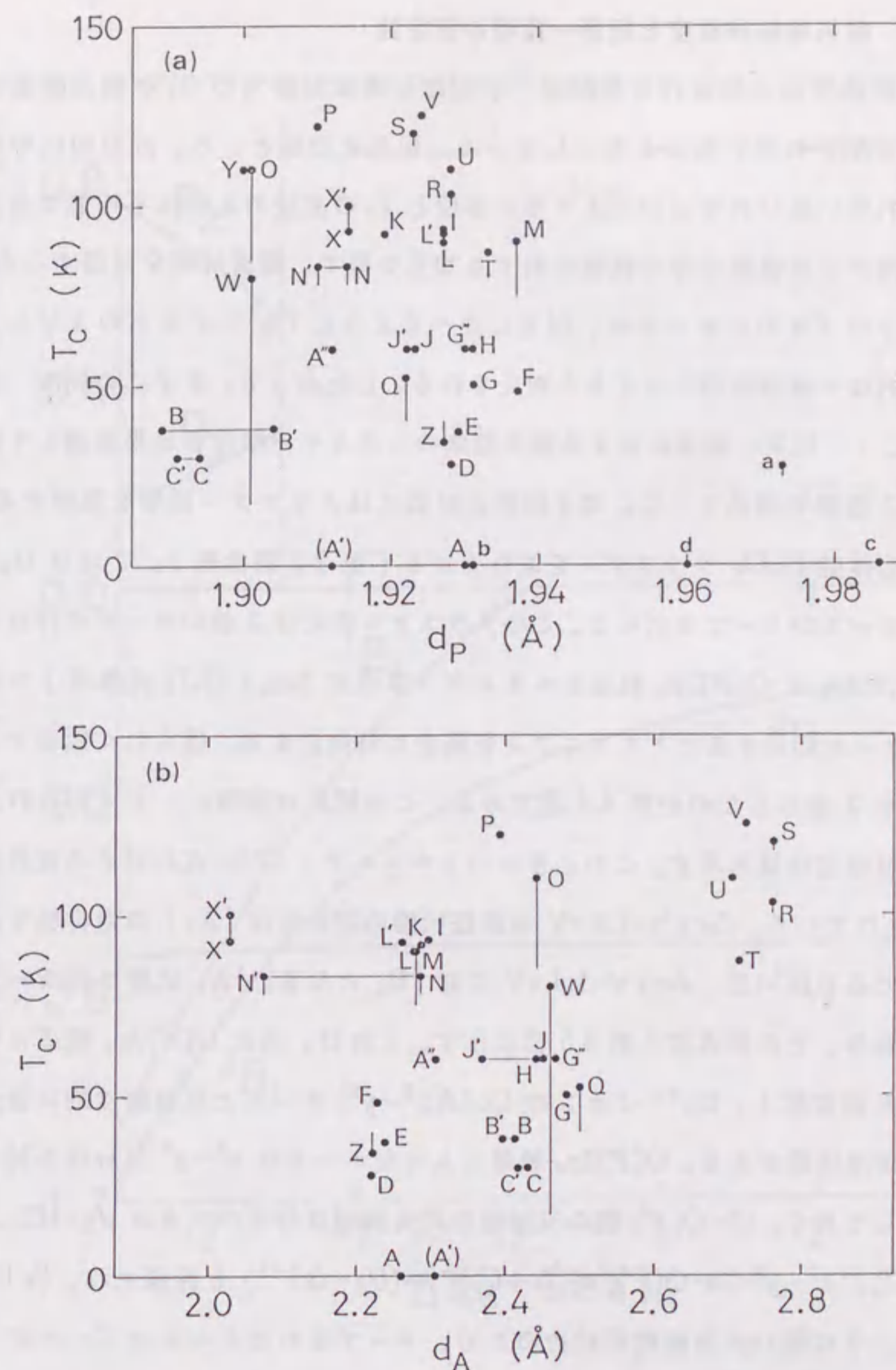
イオン間距離 (ボンド長) も共有結合性の大きさの直接の指針として T_c との相関がよく主張される。第 4.3 (a), (b) 図には、それぞれ最大の T_c を d_P (最近接 Cu-Cu 間距離の半分ではほぼ Cu-O(P) ボンド長に等しい) と d_A (Cu-O(A) ボンド長) の関数として示す。どちらの図も T_c との相関は得られない。この事実は、ボンド長に関係した共有結合性の大きさが T_c を支配している主要な要素ではないことを示している。

以上の結果から、第 2.1 図のエネルギー準位構造に関連した量の中で ΔV_A が最も良く最大の T_c と相関していることが分かる。したがって、ホール濃度以外に T_c を決定する要因の一つとして、頂点酸素と CuO_2 面内酸素のホールに対するマーデルング・ポテンシャルの差 ΔV_A を提案する。



第 4.2 図

(a) 親物質の ΔV_M とその物質が示す最大の T_c の関係。(b) 親物質の ΔV_d とその物質が示す最大の T_c の関係。 ΔV_M は、 CuO_2 面内酸素イオンと Cu イオンのホールに対するマードリング・ポテンシャルの差で、電荷移動エネルギー Δ と (2.2) 式で結びついている。 ΔV_d は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道と $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道の結晶場分裂に寄与するマードリング・ポテンシャルの大きさであり、結晶場分裂と比例する (2.8) 式参照)。A-Z は八面体型およびピラミッド型構造、a-d は四面体型構造で、物質名は第 4.1 表にまとめられている。



第 4.3 図

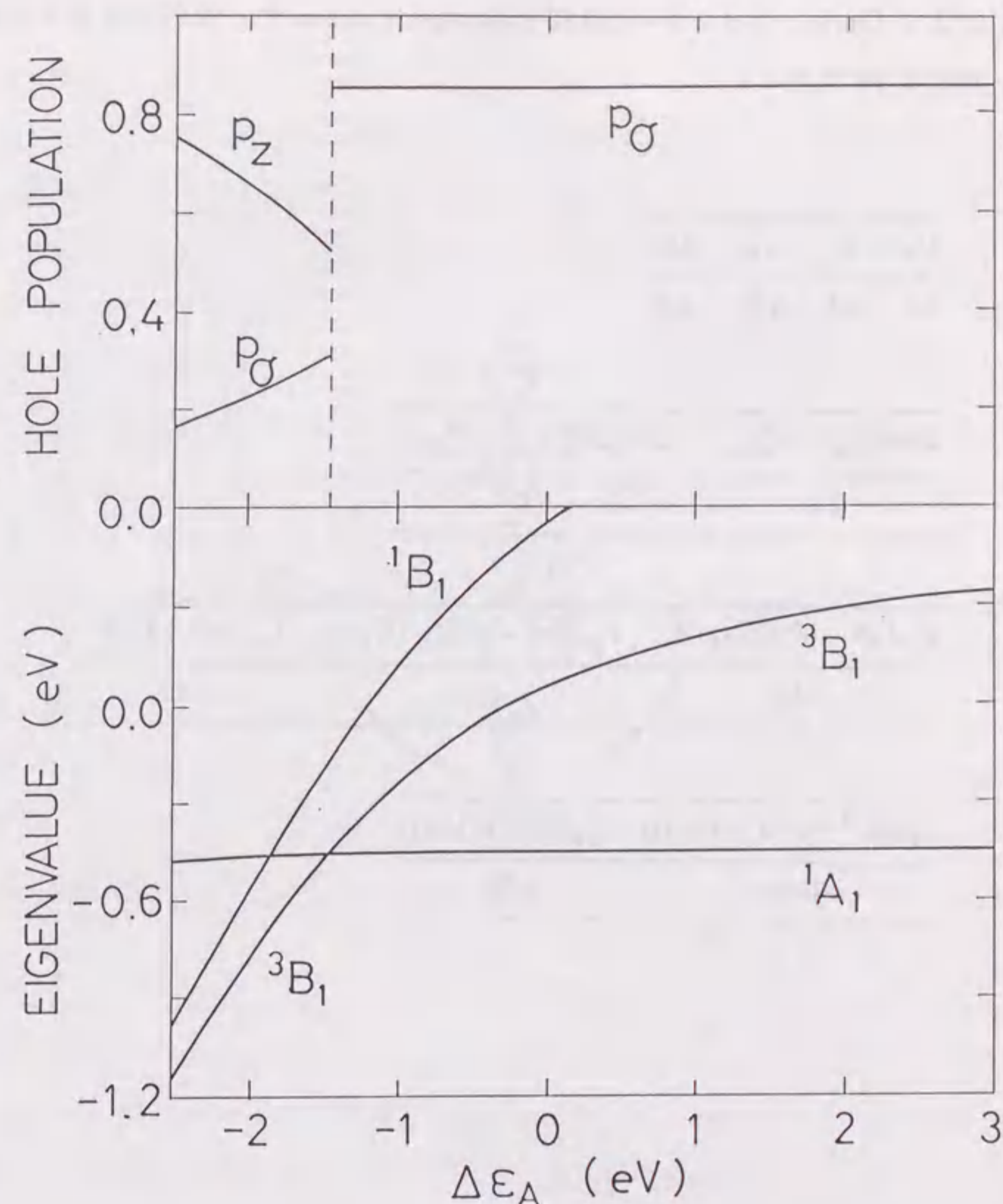
(a) 最大の T_c と d_P の関係。(b) 最大の T_c と d_A の関係。 d_P は最近接 Cu-Cu 間距離の半分ではほぼ $\text{Cu-O}(P)$ ボンド長に等しい。 d_A は $\text{Cu-O}(A)$ ボンド長である。どちらも T_c との相関は得られない。物質名は第 4.1 表にまとめられている。A-Z は八面体型およびピラミッド型構造、a-d は四面体型構造である。

4. 1. 2 超伝導転移温度と局所一重項の安定性

イオン結晶模型から得られた相関は、p型超伝導体の最大の T_c が頂点酸素のエネルギー準位に支配されていることを示している。現在までのところ、高温超伝導の機構は明らかにされていないのでこのエネルギー準位と T_c の直接の比較は不可能である。そこで、この相関から高温超伝導の機構に対する知見を得て、機構解明を目指すことにする。絶縁体相にドーブされたホールは、以下に述べるように Cu^{2+} イオンのスピンの強く結合して局所的な一重項状態をつくると考えられる。したがって、まずこの局所一重項に着目する。そして、局所一重項に対する頂点酸素のエネルギー準位の効果を通して超伝導の機構に対する理解を深めていく。電子状態の評価にはクラスター模型を採用する。

まず、八面体型 CuO_6 クラスタを取り上げる (第 2.2 図参照)。これは D_{4h} の対称性を持つ。ホールがドーブされると、このクラスター内には 2 個のホールが存在することになる。 $O(A)2p_z$ と $O(P)2p_\sigma$ 軌道のエネルギー準位差 $\Delta\epsilon_A$ (2.7 式参照) を変数として、2 個のホールに対するハミルトニアンを厳密に対角化する。得られた固有エネルギーを低い方から 3 個示したのが第 4.4 図である。この図には同時に、ドーブされたホールによる酸素軌道占有数も示す。このときのハミルトニアン (2.9 式) に対する変数の値は第 4.2 表に示されている。 $\Delta\epsilon_A > -1.4$ eV の基底状態の対称性は 1A_1 (偶対称性を示す記号 g は省略) である。一方、 $\Delta\epsilon_A < -1.4$ eV では 3B_1 となる。 1A_1 状態は局所一重項状態と呼ばれており、その模式図を第 4.5 図に示す。これは、主に $O(P)2p_\sigma$ 軌道にホールが入り (第 4.4 図参照)、 Cu^{2+} イオンの $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ ホールと反強磁性的に強く結合したスピン一重項状態である。 $O(P)2p_\sigma$ 軌道に入ったホールは x^2-y^2 対称性を持っていることに注意しておく。 $\text{Cu-O}(P)$ 間の反強磁性的交換相互作用の大きさ J_K は、大ざっぱには $J_K \sim 2T_{pd}(x^2-y^2:\text{Cu-O}(P)) \times ((\Delta+U_p)^{-1} + (U_d-\Delta)^{-1})$ と評価され、約 0.8 eV となる。このような強い反強磁性的結合のため、ドーブされたホールは Cu のまわりに束縛されているのである。一方、 3B_1 状態では、第 4.4 図に示されているようにドーブされたホールは $O(A)2p_z$ と $O(P)2p_\sigma$ 軌道に入り、スピン三重項状態をつくる。このとき、ドーブされたホールは $3z^2-r^2$ 対称性を持っている。

$\Delta\epsilon_A$ の減少に伴う基底状態の 1A_1 から 3B_1 への変化は次のように簡単に理解できる。 $\Delta\epsilon_A$ が正のときは $O(P)2p_\sigma$ 軌道のエネルギー準位が $O(A)2p_z$ 軌道のそれよりも低く、ドーブされたホールは $O(P)2p_\sigma$ 軌道に入る。一方、 $\Delta\epsilon_A$ が負ではホールはエネルギー



第 4.4 図

ホールのドーブされた八面体型 CuO_6 クラスタの低エネルギー固有値 (下図) とドーブされたホールの基底状態における酸素軌道占有数 (上図)。 $\Delta\epsilon_A$ は、 CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道に対する頂点酸素 $2p_z$ 軌道のホールのエネルギー準位である。 $\Delta\epsilon_A = -1.4$ eV で基底状態の対称性が 1A_1 から 3B_1 に変化している。上図の p_σ, p_z は、それぞれ CuO_2 面内酸素の $2p_\sigma$ 軌道、頂点酸素の $2p_z$ 軌道を表す。

第 4.2 表

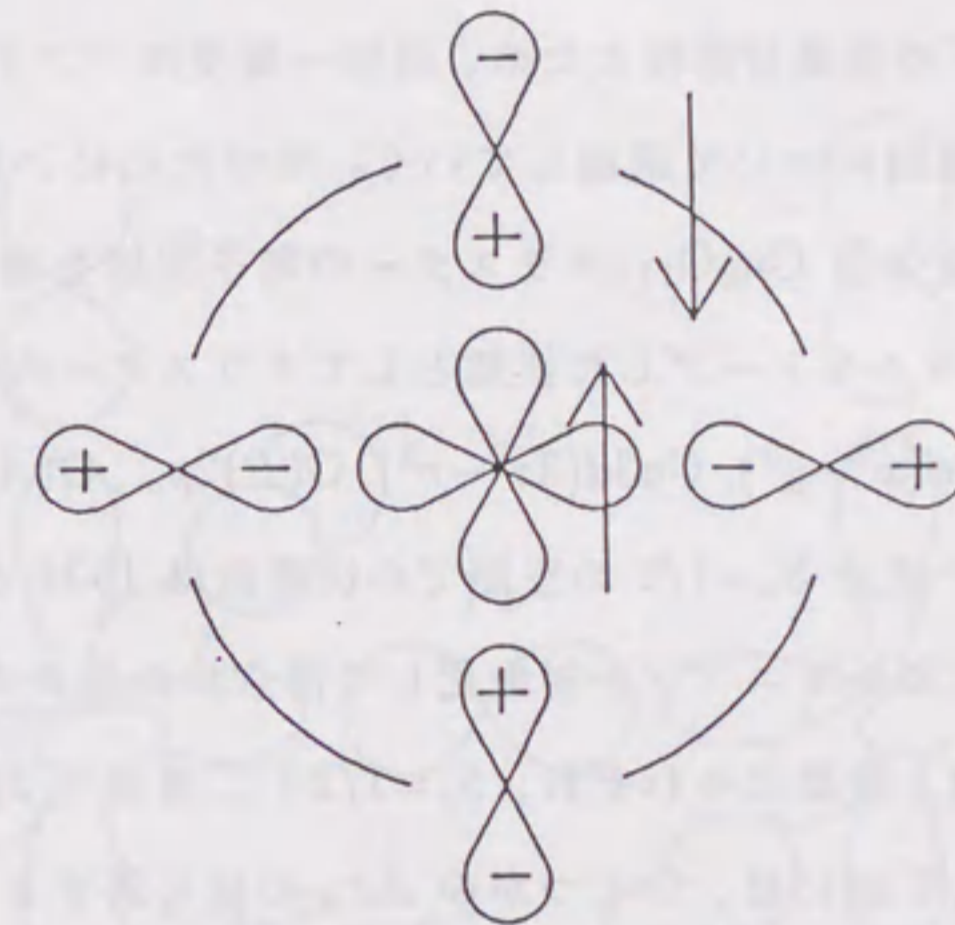
CuO₆ および Cu₂O₁₁ クラスターの計算で用いたハミルトニアン (2.9) 式に対する変数の値。単位は eV である。

U_d	J_d	J_K	U_p
8.5	8.5	3.24	4.1

$\Delta \equiv \epsilon_{O(P)}^p - \epsilon_{x^2-y^2}^d$	$\Delta \epsilon_d \equiv \epsilon_{3z^2-r^2}^d - \epsilon_{x^2-y^2}^d$
3.3	0.0

$T_{pd}(x^2-y^2:Cu-O(P))$	$T_{pd}(3z^2-r^2:Cu-O(P))$	$T_{pp}(O(P)-O(P))$
1.13	0.65	0.49

$T_{pd}(3z^2-r^2:Cu-O(A))$	$T_{pp}(O(P)-O(A))$
0.49	0.29



第 4.5 図

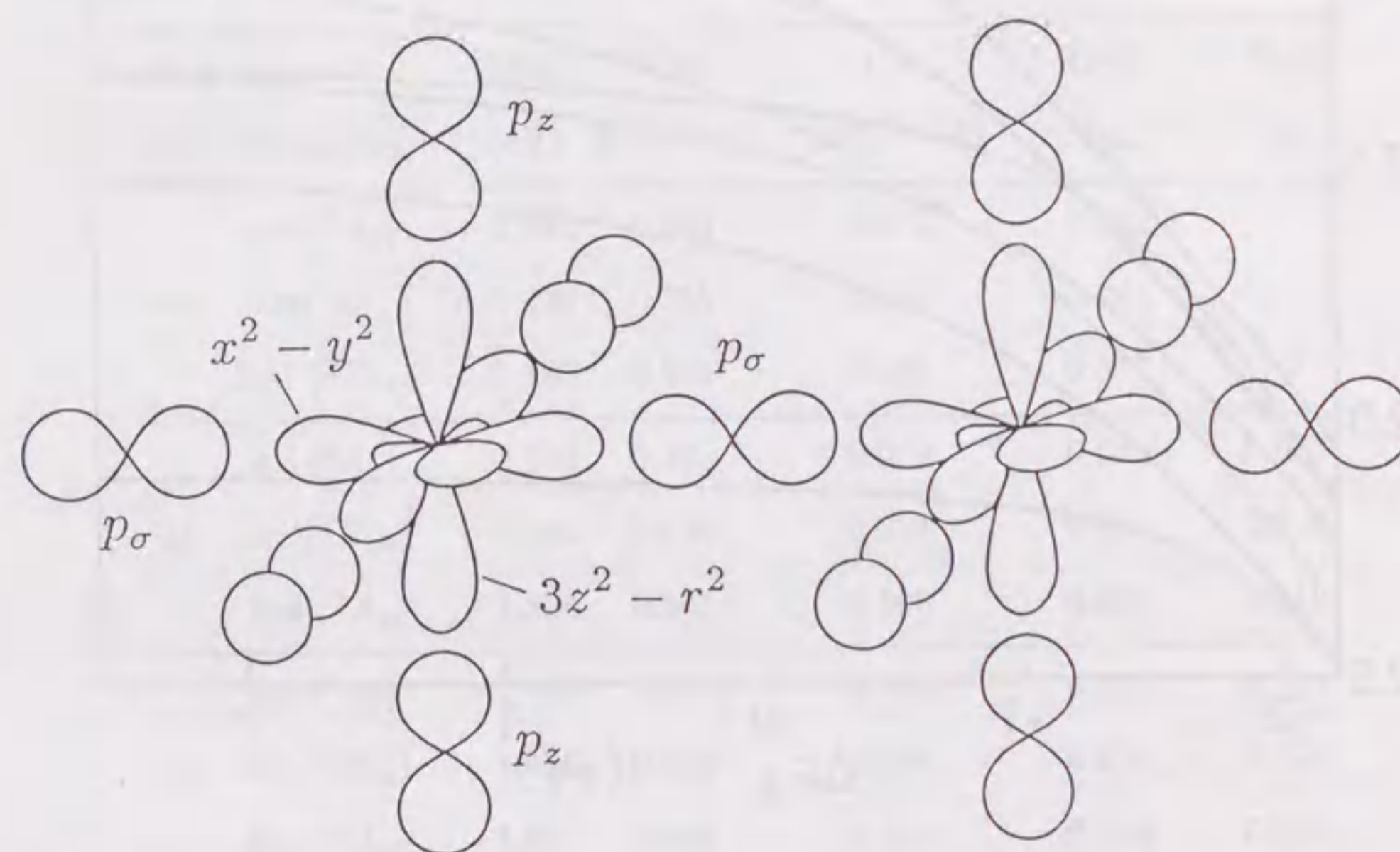
局所一重項 (1A_1) 状態の模式図。矢印はホールを表し、その向きはスピンの向きを示す。主に CuO₂ 面の酸素 $2p_\sigma$ 軌道にホールが入り、Cu²⁺ イオンの Cu $3d(x^2-y^2)$ ホールとスピン一重項を作った状態である。O(P) $2p_\sigma$ 軌道に入ったホールは x^2-y^2 の対称性を持っている。

準位の低い $O(A)2p_z$ 軌道に入りやすくなり、 3B_1 状態が安定化する。状態間の交差が $\Delta\epsilon_A \sim -1.4$ eV で生じるのは、 1A_1 状態の強い結合エネルギーのためである。

様々な親物質の $\Delta\epsilon_A$ の値を (2.4) 式を用いて評価すると、 $-1 \text{ eV} < \Delta\epsilon_A < 4 \text{ eV}$ となる。ここで、3.1 節で決定した $\epsilon(\infty)=3.5$ を用いた。この範囲では 1A_1 (局所一重項) 状態が安定となっている。したがって、銅酸化物高温超伝導体の電子状態を議論するにはこの局所一重項に注目する必要がある。このような議論は、文献 27, 35, 36 でも行なわれている。

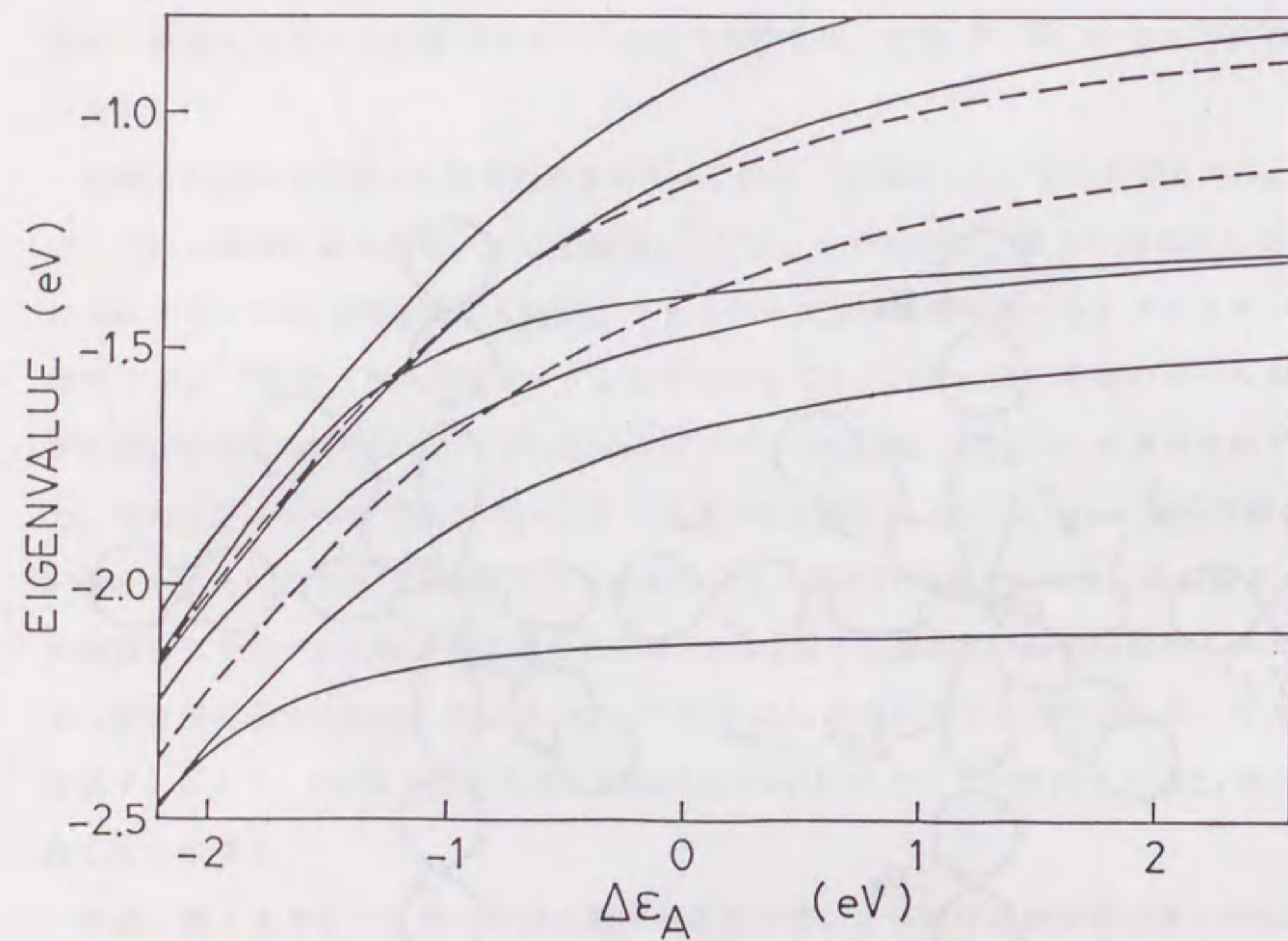
実際の結晶中では格子の並進対称性のため、局所一重項はバンドを作るであろう。そこで、局所一重項状態の運動について議論していく。そのために、第 4.6 図に示した 2 個の Cu イオンを持つ八面体型 Cu_2O_{11} クラスターの電子状態を調べる。クラスターの対称性は D_{2h} である。ホールをドープした状態としてクラスター内に 3 個のホールが存在する場合を考える。Cu $3d(x^2-y^2)$, Cu $3d(3z^2-r^2)$, O $(P)2p_\sigma$, O $(A)2p_z$ 軌道を考慮するので、例えば全スピンの z 成分 $S_z=1/2$ の空間での状態数は 1534 となる。第 4.7 図には、3 個のホールに対するハミルトニアンを対角化して得られた低エネルギー固有値を $\Delta\epsilon_A$ の関数として示す。実線と破線はそれぞれ、 $S_z=1/2$ (二重項), $3/2$ (四重項) のエネルギー固有値を示す。第 4.3 表には、いくつかの $\Delta\epsilon_A$ の値に対する各軌道のホール占有数を示す。ここで、O (A) が存在しない四面体型 Cu_2O_7 クラスターに対する $\Delta\epsilon_A$ は ∞ と書くことにする。

今は、低エネルギーを持つ状態に興味があるので、とりわけ基底状態と第一励起状態に注目する。まず、O (A) が存在しない場合 ($\Delta\epsilon_A=\infty$) を考えよう。このとき、第 4.8 図に示されるような、左側の CuO_4 単位で局所一重項を、右側の CuO_4 単位で x^2-y^2 対称性を持つ二重項を形成している状態 (Ψ_{LS}) と、その逆の状態 (Ψ_{RS}) を定義しておく。数値計算で得られた固有関数を調べると、基底状態はこれらの状態の結合状態 $(1/\sqrt{2})(\Psi_{LS}+\Psi_{RS})$ でよく近似されることが分かる。一方、第一励起状態は反結合状態 $(1/\sqrt{2})(\Psi_{LS}-\Psi_{RS})$ でよく近似される。この二つの状態は局所一重項を構成要素として含んでいるので、今後、前者を局所一重項の結合状態、後者を局所一重項の反結合状態と呼ぶことにしよう。このとき、基底状態と第一励起状態のエネルギー差を $2t$ とすると、その半分の t は局所一重項の飛び移りエネルギーの大きさを表していることになる。この値は、第 6 章で議論する t - J 模型の変数 t に対応する。Eskes *et al.*⁶²⁾ も同様な計算を



第 4.6 図

局所一重項の運動を調べるために用いた Cu_2O_{11} クラスター。Cu イオンは $3d(x^2-y^2)$, $3d(3z^2-r^2)$ 軌道を、 CuO_2 面内酸素および頂点酸素に対しては、それぞれ $2p_\sigma$, $2p_z$ 軌道を割り当てる。



第 4.7 図

ホールのドーピングされた八面体型 Cu_2O_{11} クラスターの低エネルギー固有値。クラスター内には 3 個のホールが存在している。 $\Delta\epsilon_A$ は、 CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道に対する頂点酸素 $2p_z$ 軌道のホールのエネルギー準位である。実線および破線は、それぞれ全スピンの z 成分が $1/2, 3/2$ の空間でのエネルギー固有値を表す。基底状態と第一励起状態のエネルギー差は局所一重項の安定性を示す指標となる。

第 4.3 表

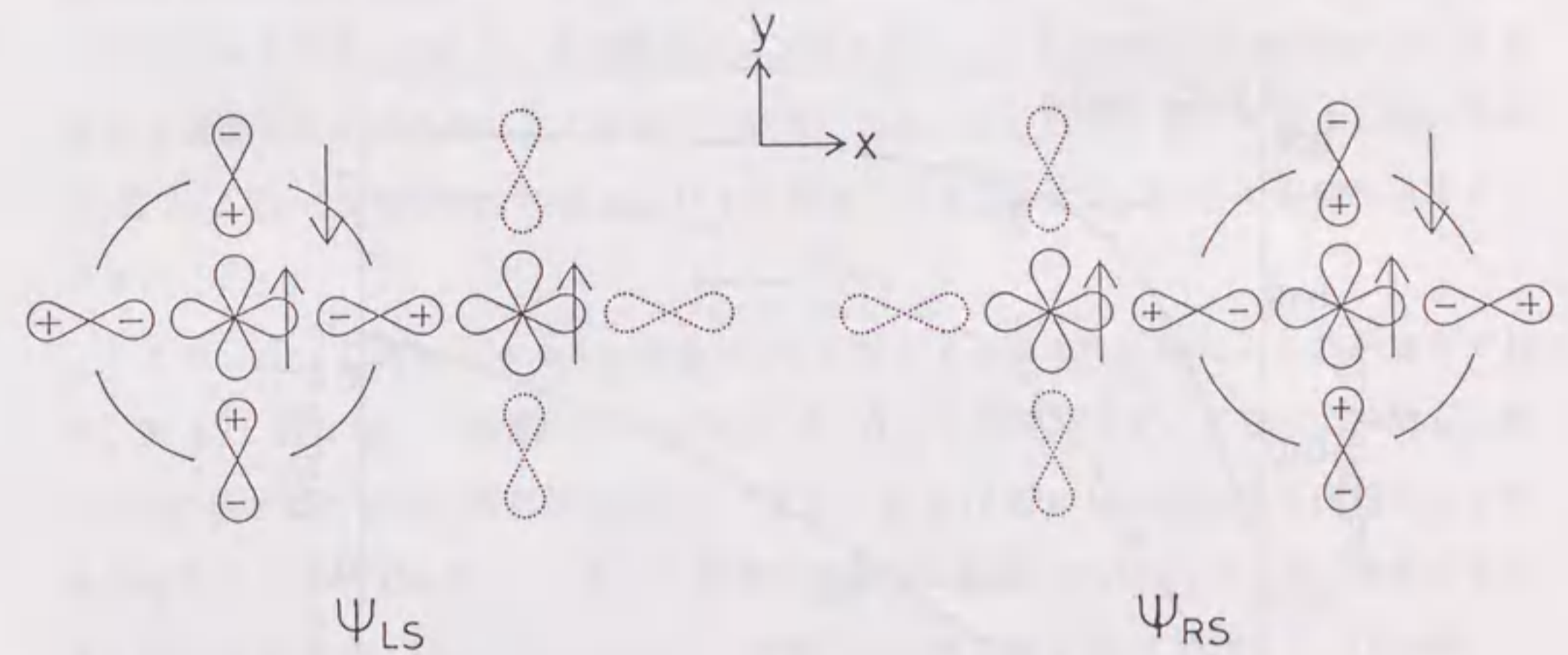
ホールのドーピングされた Cu_2O_{11} クラスターにおける低エネルギー固有値と各軌道のホール占有数。クラスター内には 3 個のホールが存在している。 $\Delta\epsilon_A$ は、 CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道に対する頂点酸素 $2p_z$ 軌道のホールのエネルギー準位である。 $\Delta\epsilon_A = \infty$ は頂点酸素の存在しない四面体型 Cu_2O_7 クラスターに対応する。g.s., 1st, 2nd は、それぞれ基底状態、第一励起状態、第二励起状態を表す。O(1) はクラスターの中心に位置する CuO_2 面内酸素、O(A) は頂点酸素を示す。

$\Delta\epsilon_A$ (eV)	state (symmetry)	energy (eV)	Cu $3d(x^2-y^2)$	Cu $3d(3z^2-r^2)$	O(1) $2p_\sigma$	O(A) $2p_z$
∞	g.s. (2A_g)	-2.082	0.803	0.011	0.362	—
	1st ($^2B_{1u}$)	-1.436	0.755	0.085	0.244	—
	2nd ($^2B_{1u}$)	-1.187	0.530	0.365	0.317	—
2.0	g.s. (2A_g)	-2.104	0.795	0.019	0.369	0.001
	1st ($^2B_{1u}$)	-1.540	0.638	0.224	0.315	0.008
	2nd (2A_g)	-1.334	0.501	0.396	0.338	0.010
-1.0	g.s. (2A_g)	-2.165	0.764	0.048	0.372	0.018
	1st ($^2B_{1u}$)	-1.889	0.589	0.236	0.322	0.078
	2nd (4A_g)	-1.699	0.605	0.231	0.288	0.071
-2.0	g.s. (2A_g)	-2.370	0.680	0.103	0.306	0.108
	1st ($^2B_{1u}$)	-2.346	0.634	0.137	0.269	0.151
	2nd (4A_g)	-2.226	0.624	0.169	0.185	0.163

行っている。

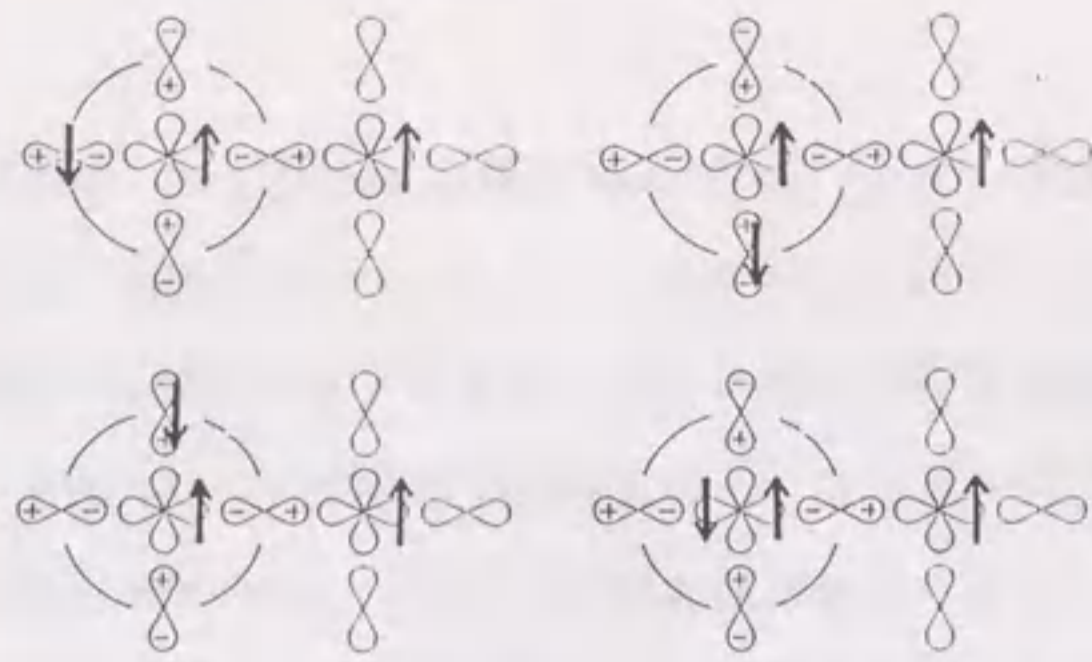
次に、 $O(A)$ が存在し $\Delta\epsilon_A$ が小さい場合を考える。第 4.7 図から明らかなように、 $\Delta\epsilon_A$ の減少とともに第一励起状態のエネルギーは低下していく。基底状態のエネルギーも $\Delta\epsilon_A \sim -1$ eV 程度から減少しはじめるが、 $\Delta\epsilon_A = -2.1$ eV では第一励起状態と交差してしまう。このようなエネルギー固有値の減少に伴う、各軌道に含まれるホール数の変化の様子が第 4.3 表に示されている。エネルギー固有値があまり変わらない基底状態のホール数の変化は、第一励起状態のホール数の変化に比べて小さいことが分かる。また、 $\Delta\epsilon_A$ の減少に伴って第一励起状態および基底状態における $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ と $O(A)2p_z$ 軌道のホール数が増大している。これは、同時に局所一重項の成分が減少していることを示唆している。そこで、基底状態と第一励起状態における Ψ_{LS} の代表的な成分 (第 4.9 (a) 図) の存在確率 P を $\Delta\epsilon_A$ の関数として示したのが第 4.9 (b) 図である。基底状態と第一励起状態のエネルギー差 $2t$ の変化も同時に示している。 $\Delta\epsilon_A = \infty$ のときの P の値は、基底状態と第一励起状態に対してそれぞれ 0.210, 0.207、 $2t$ の値は 0.646 である。第 4.9 (b) 図は、 $\Delta\epsilon_A$ の減少とともに局所一重項の成分が減少していく様子を示している。更に、この成分の減少は $2t$ の減少と結びついていることが分かる。そこで、今後 $2t$ を低エネルギー状態における局所一重項の存在確率の大きさ、すなわち局所一重項の安定性を表す指標として用いることにする。 $2t=0$ eV となる $\Delta\epsilon_A$ の値 -2.1 eV は、 CuO_6 クラスタで 3B_1 状態が基底状態となる値 -1.45 eV より低い。これは局所一重項がその運動によって安定化されたためである。

2 個の Cu イオンを持つクラスター (例えば Cu_2O_{11}) から得られる基底状態と第一励起状態のエネルギー差 $2t$ は、 $\Delta\epsilon_A \rightarrow \infty$ の極限では局所一重項の飛び移りエネルギーに対応する。しかし、実際の p 型超伝導体では -1 eV $< \Delta\epsilon_A < 4$ eV のため、 $2t$ は局所一重項の飛び移りエネルギーそのものではなく局所一重項の安定性を表す指標となる。そこで次に、様々な物質の最大の T_c が局所一重項の安定性と相関していることを示そう。そのために、まず全ての物質に対する $2t$ の値を計算することにする。用いるクラスターは、八面体型、ピラミッド型に応じて、それぞれ Cu_2O_{11} , Cu_2O_9 である。 La_2CuO_4 に対するハミルトニアンの変数の値は第 4.2 表に示されている。ただし、 J_d , K_d の値としては、自由イオンに対するラカー (Racah) パラメータ⁶³⁾から評価⁶⁴⁾した値 (それぞれ 7.62 eV, 2.36 eV) を用いる。 $V_{pd\sigma}$ ($\equiv 2T_{pd}(x^2-y^2:\text{Cu-O}(P))/\sqrt{3}$) は、第 3.1 節で与

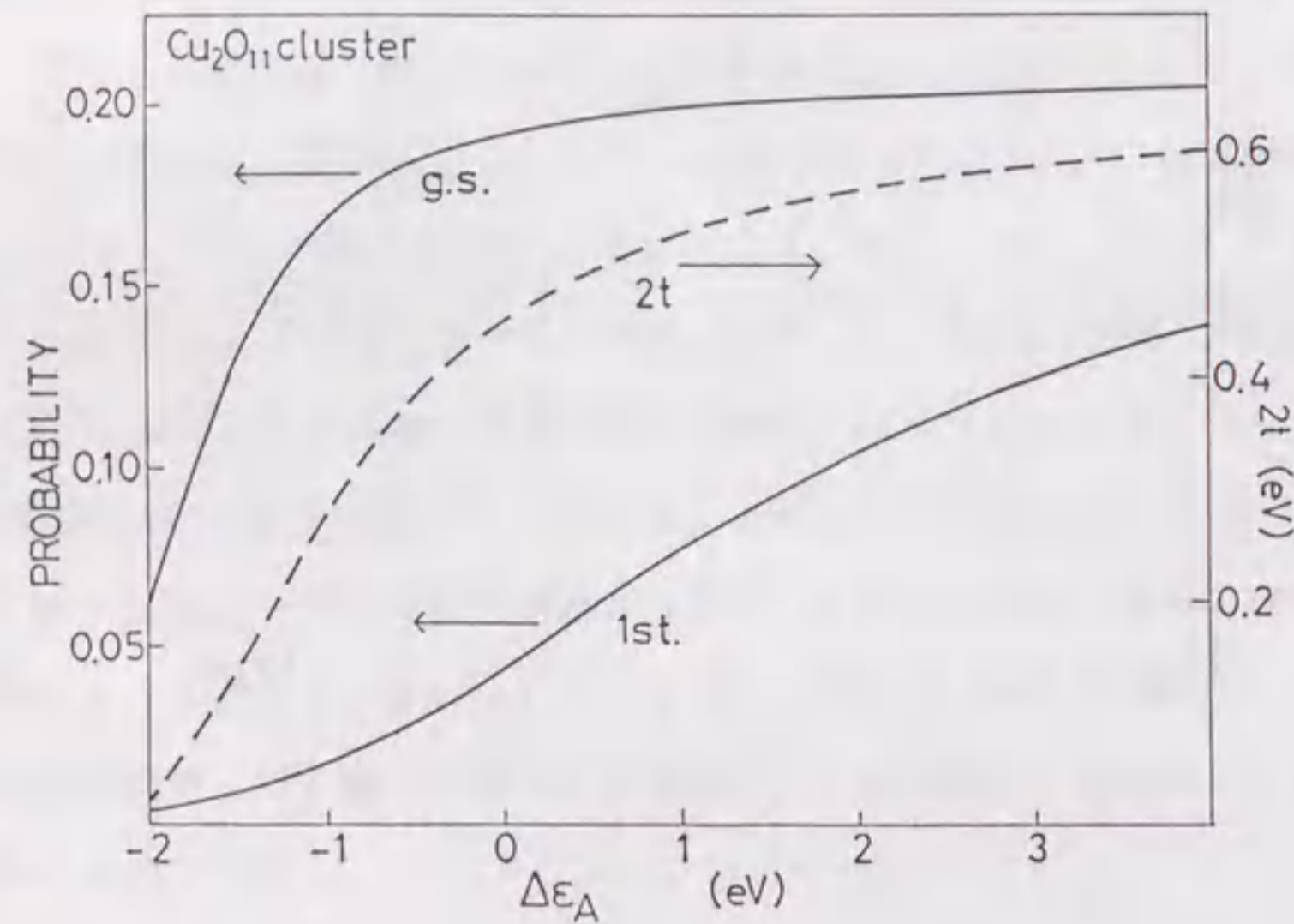


第 4.8 図

3 個のホールを持つ Cu_2O_7 クラスタの低エネルギー固有状態に寄与する状態の模式図。矢印はホールを表し、その向きはスピンの向きを示す。 Ψ_{LS} は、左側の CuO_4 単位で局所一重項を、右側の CuO_4 単位で x^2-y^2 対称性を持つ二重項を形成している状態である。 Ψ_{RS} はその逆の状態。



(a)



(b)

第 4.9 図

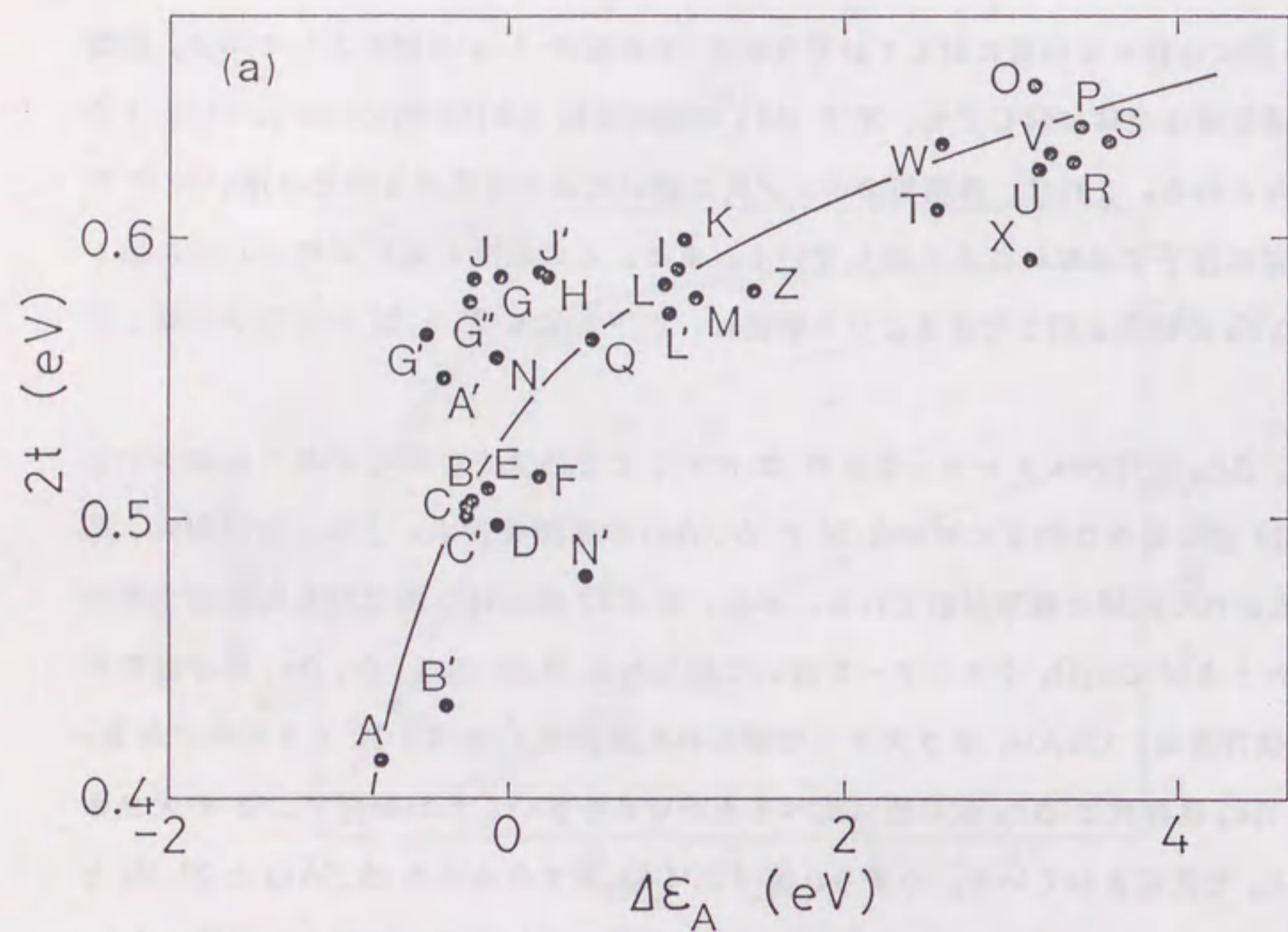
(a) 状態 Ψ_{LS} の代表的な成分 (第 4.8 図参照)。矢印を付けた軌道にホールは存在する。左側の CuO_4 単位内の 2 個のスピンは一重項を表す。(b) 3 個のホールを持つ Cu_2O_{11} クラスターの基底状態および第一励起状態における (a) 図の成分の存在確率 P と $\Delta\epsilon_A$ の関係。基底状態と第一励起状態のエネルギー差 $2t$ も同時に示す。 $\Delta\epsilon_A$ は、 CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道に対する頂点酸素 $2p_z$ 軌道のホールのエネルギー準位である。 $\Delta\epsilon_A = \infty$ (Cu_2O_7 クラスタに対応) での P の値は、基底状態と第一励起状態に対してそれぞれ 0.210, 0.207、 $2t$ の値は 0.646 である。

えられた値よりわずかに大きい、その差は重要ではない。本計算では、物質に依存する変数は次の通りである。(i) 混成相互作用の大きさ。 $V_{pd\sigma}$, $V_{pp\sigma(\pi)}$ は、それぞれ R^{-4} , R^{-3} の距離依存性を持つと仮定する。ここで、 R はボンド長である。(ii) 各軌道のエネルギー準位。 Δ , $\Delta\epsilon_A$, $\Delta\epsilon_d$ はマードルング・ポテンシャルを通じて、それぞれ第 (2.2), (2.4), (2.8) 式で定義される。ここで、第 3.1 節と同様に $\epsilon(\infty)=3.5$, $\Delta_0=-10.88$ eV と仮定する。

第 4.10 図には様々な物質に対して計算された $2t$ の値を $\Delta\epsilon_A$ の関数として示す。銅酸化物高温超伝導体全体に対しても、 $2t$ と $\Delta\epsilon_A$ の間には第 4.9 (b) 図に示されているような相関がみられる。これは、各物質のボンド長の違いによる混成相互作用の違いが $2t$ を決める重要な因子ではないことを示している。また、この相関の概形が第 4.1 図に示した T_c と ΔV_A の相関と同じであるという事実は、以下に示す T_c と $2t$ の相関を示唆している。

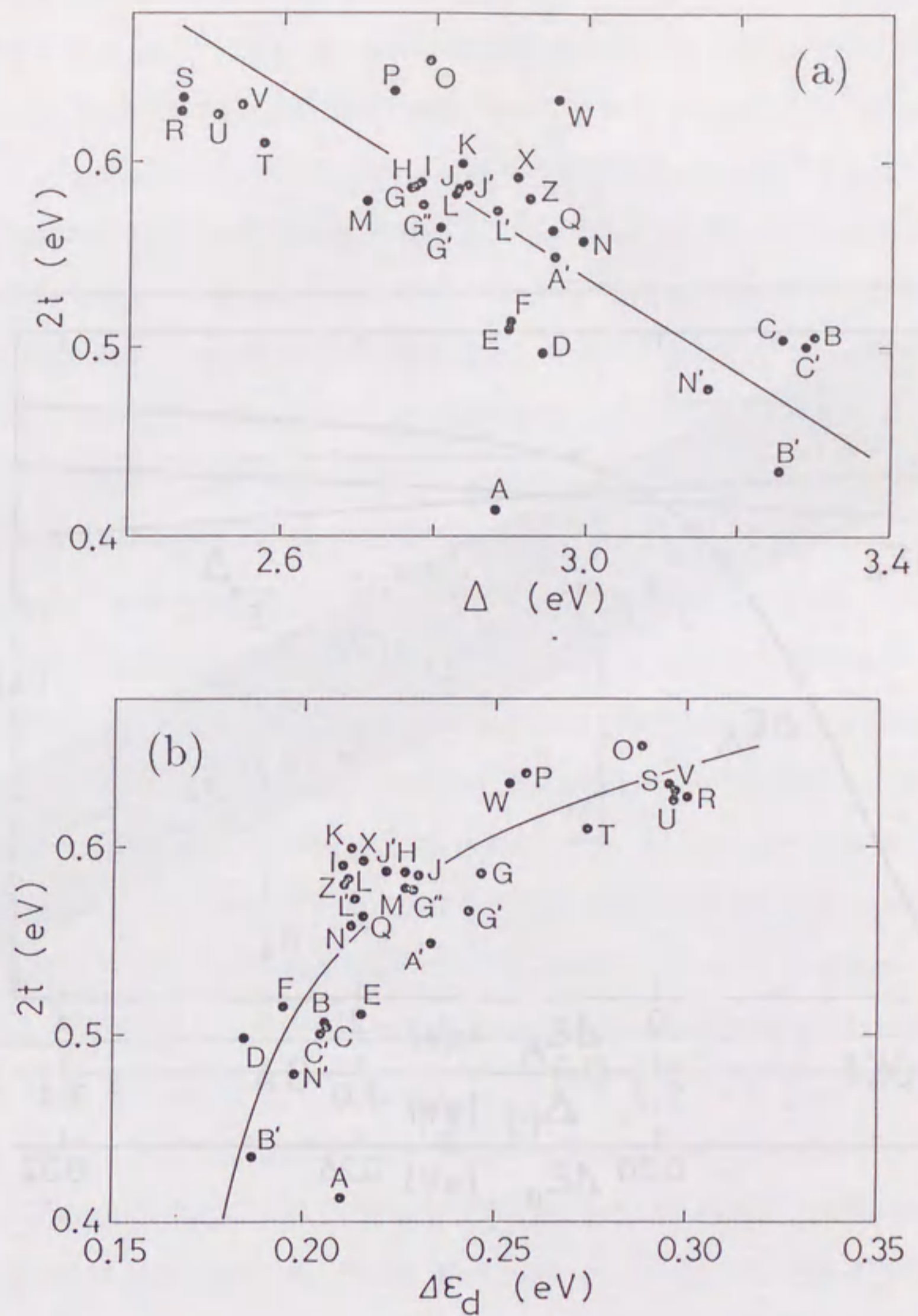
ここで、 $\Delta\epsilon_A$ 以外のエネルギー準位が $2t$ に対してどのように寄与するのか調べておく。第 4.11 図に様々な物質に対する $2t$ と Δ , $\Delta\epsilon_d$ の相関を示す。どちらの相関も、第 4.2 図に示された相関と概形が似ている。また、第 4.12 図には、混成相互作用の大きさを固定したときに Cu_2O_9 クラスタを用いて得られる $2t$ の $\Delta\epsilon_A$, Δ , $\Delta\epsilon_d$ 依存性を示す。 $\Delta\epsilon_A$ 依存性は、 Cu_2O_{11} クラスタで得られた依存性 (第 4.9 図) と同様である。 Δ および $\Delta\epsilon_d$ 依存性は $\Delta\epsilon_A$ 依存性に比べるとかなり小さい。したがって、 $2t$ の大きさは主に $\Delta\epsilon_A$ で決定されている。つまり、第 4.2, 4.11 図でみられた Δ , $\Delta\epsilon_d$ と $2t$, T_c との相関は、 $\Delta\epsilon_A$ によって決められた $2t$, T_c の値を反映していたことになる。実際、 $\Delta\epsilon_A$ が大きい物質ほど大きな $\Delta\epsilon_d$ と小さな Δ を持っている。これらの量は結晶構造を通じて結びついているのである。

第 4.1 図と第 4.10 図から $2t$ と最大の T_c が結びついていると予想される。そこで、その相関を第 4.13 図に示す。最大の T_c は $2t$ とほぼ比例しているのが分かる。したがって、p 型超伝導体の最大の T_c は $2t$ 、つまり局所一重項の安定性で支配されていることになる。第 4.10 図のように $2t$ は $O(A)$ のエネルギー準位を直接反映しているので、第 4.1 図で得られた T_c 対 ΔV_A の相関は、この局所一重項状態の安定性の結果である。第 4.13 図からいくつかのことが予想される。 A' : $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ は、 $2t$ が大きいため約 60 K の最大 T_c を持つと予想される。4.1.2 節で述べたように、実際、La を Sr で置き換えて



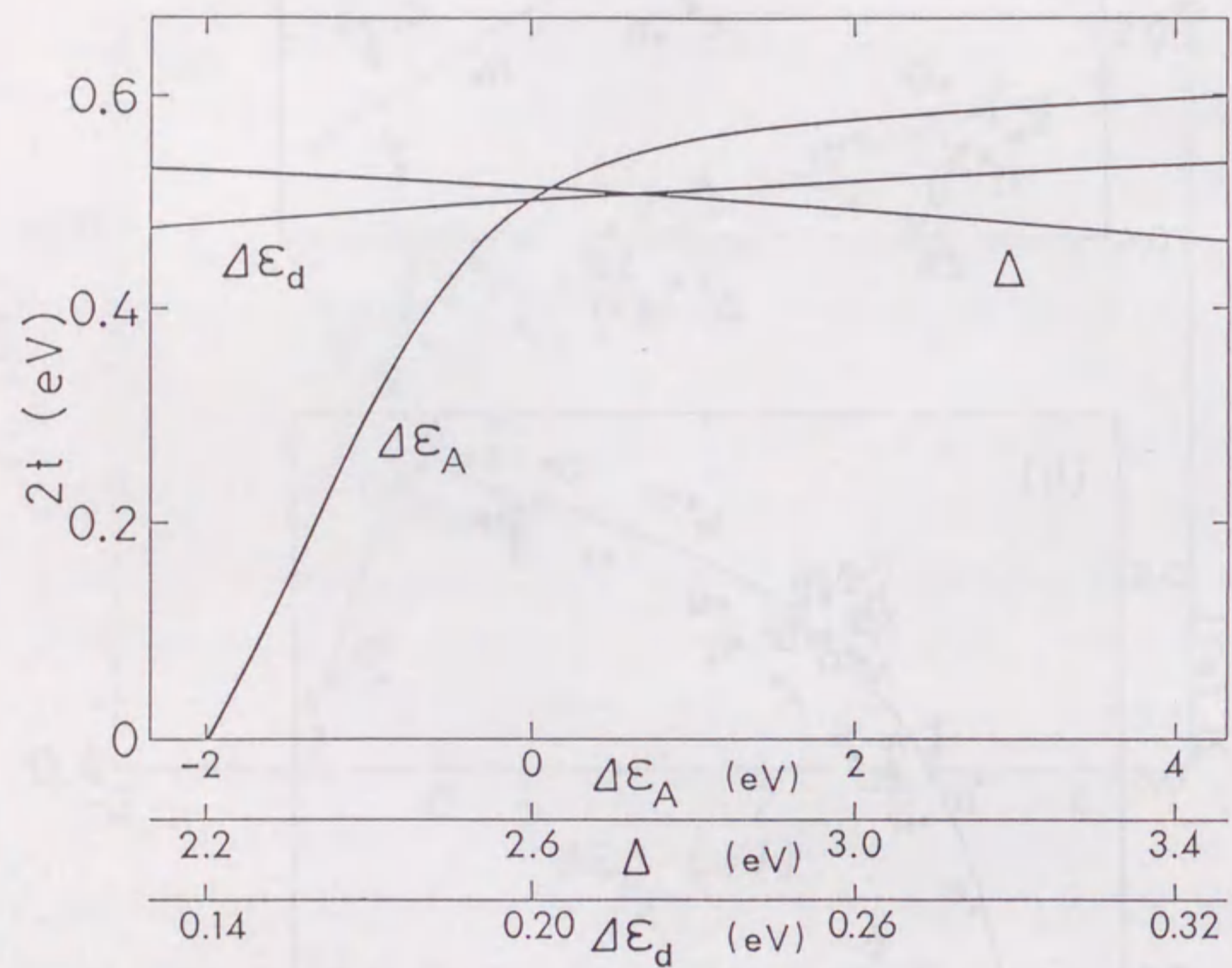
第 4.10 図

様々な物質に対する $2t$ と $\Delta\epsilon_A$ の関係。 $\Delta\epsilon_A$ は、 CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道に対する頂点酸素 $2p_z$ 軌道のホールのエネルギー準位である。 $2t$ は局所一重項の安定性を測る指標となる。物質名は第 4.1 表にまとめられている。



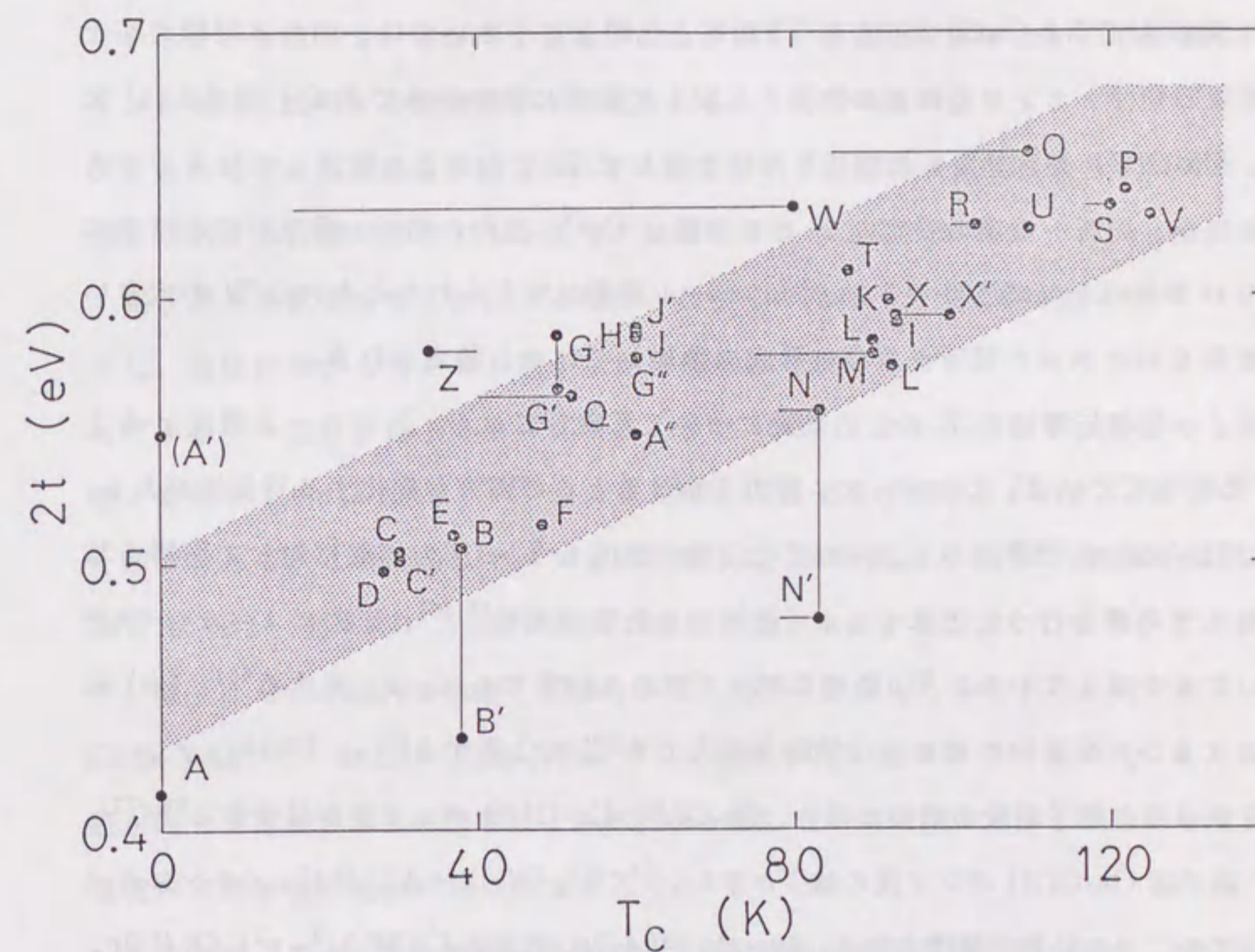
第 4.11 図

(a) 様々な物質に対する $2t$ と Δ の関係。(b) 様々な物質に対する $2t$ と $\Delta\epsilon_d$ の関係。 Δ は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道に対する CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道のホールのエネルギー準位、 $\Delta\epsilon_d$ は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道に対する $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道のホールのエネルギー準位 (結晶場分裂) である。 $2t$ は局所一重項の安定性を測る指標となる。物質名は第 4.1 表にまとめられている。



第 4.12 図

3 個のホールを持つ Cu_2O_9 クラスターにおける $2t$ と $\Delta\epsilon_A$, Δ , $\Delta\epsilon_d$ の関係。混成相互作用の大きさは、 T^* 構造を持つ物質 D (第 4.1 表参照) に対する値に固定している。 $2t$ は局所一重項の安定性を測る指標で、 $\Delta\epsilon_A$ に最も強く依存している。



第 4.13 図

様々な物質に対する $2t$ と実験で得られている最大の T_C の関係。 $2t$ は局所一重項の安定性を測る指標である。物質名は第 4.1 表にまとめられている。

ホールを CuO_2 面にドーピングした物質 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCuO}_6$ で 60 K の T_c が得られている⁵²⁾ (A'' と表示)。この事実は、第 4.13 図の相関の正当性を示している。また、今までのところホールをドーピングできていない四面体型構造の物質 Nd_2CuO_4 , $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$, $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対してドーピングが可能となれば、それぞれの $2t$ が 0.57 eV, 0.63 eV, 0.55 eV と計算されるため約 70, 100, 60 K の超伝導体を実現できる。ここで、 $O(A)$ が無いにも関わらず Nd_2CuO_4 の $2t$ が Tl 系等と比較して小さいのは、四面体型構造をとる物質の $\text{Cu-O}(P)$ ボンド長が他の物質と比較して非常に長いからである (第 4.3 (a) 図参照)。 $\text{Cu-O}(P)$ ボンド長も混成相互作用を通じて $2t$ の大きさに関係しているのである。そのほか、局所一重項の安定性 $2t$ という量が CuO_2 面内の局所一重項の存在確率に関係しているという点に注目すると、同じホール濃度が与えられたときには $2t$ の大きい物質ほど多くのホールが局所一重項の形成に参加していると考えられる。

最後に、 p 型超伝導体の T_c の圧力効果について考察しておく。 T_c はホール濃度 p と上記の $2t$ に関係している。したがって、圧力をかけるとこの両方が変化する可能性がある。ここでは以下の三点の理由から、 p の変化以外の要因も T_c の圧力効果に対して影響を与えると考察を行うことにする。(i) ホール効果の実験^{65,66)}は圧力によって p が変化しないことを示している。(ii) 最適にドーピングされた物質でも T_c は上昇する⁶⁶⁾。(iii) 元素置換による、 p を変化させない化学的な圧力でも T_c は上昇する⁶⁷⁾。

圧力をかけると格子定数の減少に伴い、 $\text{Cu-O}(P)$, $\text{Cu-O}(A)$ ボンド長が減少する⁶⁸⁻⁷²⁾。特に、Y 系では $\text{Cu-O}(A)$ ボンド長の減少が著しい⁶⁸⁻⁷⁰⁾。 $O(A)$ イオンが Cu イオンに近づくとき、次の二つの効果が期待される。第一は、 $O(A)2p_z$ 軌道と $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$, $O(P)2p_\sigma$ 軌道間の混成相互作用の増加に伴う局所一重項の不安定化である。第二は、 O^{2-} イオンの接近に伴う CuO_2 面内の軌道のエネルギー準位の低下、すなわち $\Delta\epsilon_A$ の増加である。前者は、 $2t$ の減少を、後者は $2t$ の増加をもたらす。更に、 $\text{Cu-O}(P)$ ボンド長の減少は、 $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $O(P)2p_\sigma$ 軌道間の混成を増加させて局所一重項を安定化させる。また、結晶全体の変形に伴うマードルング・ポテンシャルの変化も考えられる。しかし、現在までのところ原子位置の圧力依存性の情報が限られているため、 $2t$ の変化と関連づけることが可能な段階ではない。今後の実験の発展が望まれる。

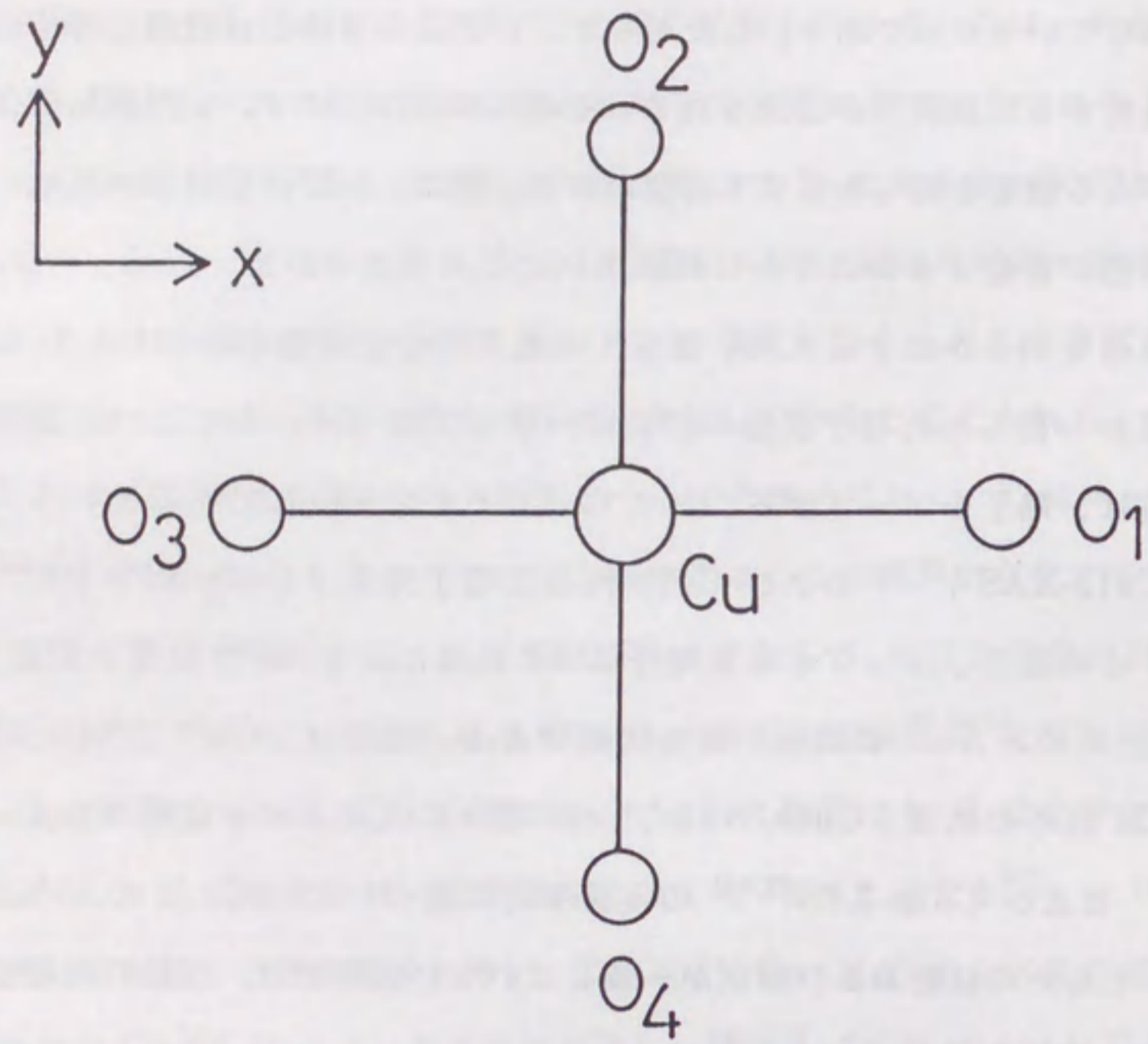
4.2 n 型超伝導体

電子をドーピングすることで超伝導となる $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M}=\text{Ce}, \text{Th}$) の発見³⁾は、高温超伝導体の理論模型に対する大きな制限を課したと考えられる。なぜなら、超伝導転移温度、ホール係数、更に光学伝導度のキャリア濃度依存性⁷³⁻⁷⁵⁾の p 型超伝導体との類似性は、 p 型超伝導体と n 型超伝導体で同一の物理的メカニズムが働いていることを示しているからである。したがって、 p 型超伝導体と n 型超伝導体のメカニズムを同時に説明する理論模型が要求される。そのためには、まず、 n 型超伝導体にドーピングされた電子が入る軌道を明らかにする必要がある。更に、 p 型超伝導体の局所一重項状態に対応する状態が存在するかどうかは興味深いところである。

電子が入る軌道を明らかにするため、数多くの光電子分光実験が行われている⁷⁶⁾。しかし、実験結果から得られた電子状態の解釈は一致しておらず、主に二つに意見が分かれている。一方は、電子をドーピングすることで Cu^{1+} イオンが生じているという $\text{Cu}1s$ 内殻 X 線吸収 ($\text{Cu}1s\text{-XAS}$)^{77,78)} および $\text{Cu}2p$ 内殻光電子分光 ($\text{Cu}2p\text{-XPS}$)^{79,80)} に基づく解釈である。この場合、ドーピングされた電子は $3d$ 軌道に入り $3d^{10}$ の電子配置となる。 $3d^{10}$ 状態は、全スピン $S=0$ の局所一重項状態である。他方は、 Cu^{1+} イオンは存在せず、電子は $\text{Cu}3d$ 以外の軌道 ($\text{Cu}4s$, $\text{Nd}5d$, $\text{Ce}5d$ 等) に入るとする立場である。これも $\text{Cu}1s\text{-XAS}$ ^{81,82)} および $\text{Cu}2p\text{-XPS}$ ^{83,84)} の実験事実に基づいている。このように実験手段が同じであってもその結果および解釈が一致していない状況では、理論的な電子状態の研究が実験事実の理解に役立つであろう。

本節では、クラスター模型を用いて n 型超伝導体の電子状態を調べるが、その前にこの物質の特徴を明らかにしておこう。 n 型超伝導体は CuO_2 面の上下に酸素がない T' 構造をとる (第 1.1 (e) 図参照)。この構造では Cu サイトの電子に対するマードルング・ポテンシャルは、頂点酸素を持つ T 構造よりも 3.15 eV 低い⁸⁵⁾。一方、酸素サイトのポテンシャルは両者ともほとんど同じである。この事実は、 T' 構造における Cu サイトの非占有軌道のエネルギー準位が、T 構造のエネルギー準位よりも、占有されている $O2p$ バンドに近いことを示している。このような構造を持つ物質に電子をドーピングするため、 $\text{Cu}3d$ 軌道以外の非占有軌道を考慮する必要があるだろう。本研究では、 $\text{Cu}3d$ 軌道の次に高いエネルギーを持つと考えられる $\text{Cu}4s$ 軌道を取り入れる。

採用したクラスターは、第 4.14 図に示した CuO_4 である。このクラスターの対称性は



第 4.14 図

n 型超伝導体の電子状態の解析に用いた CuO_4 クラスタ。対称性は D_{4h} である。

第 4.4 表

D_{4h} 対称性の規約表現 m に属する基底関数。 d, s, p は、それぞれ $\text{Cu}3d, \text{Cu}4s, \text{O}2p$ 軌道を表す。 p 軌道の下付きの数字は、第 4.14 図の酸素位置を示す。

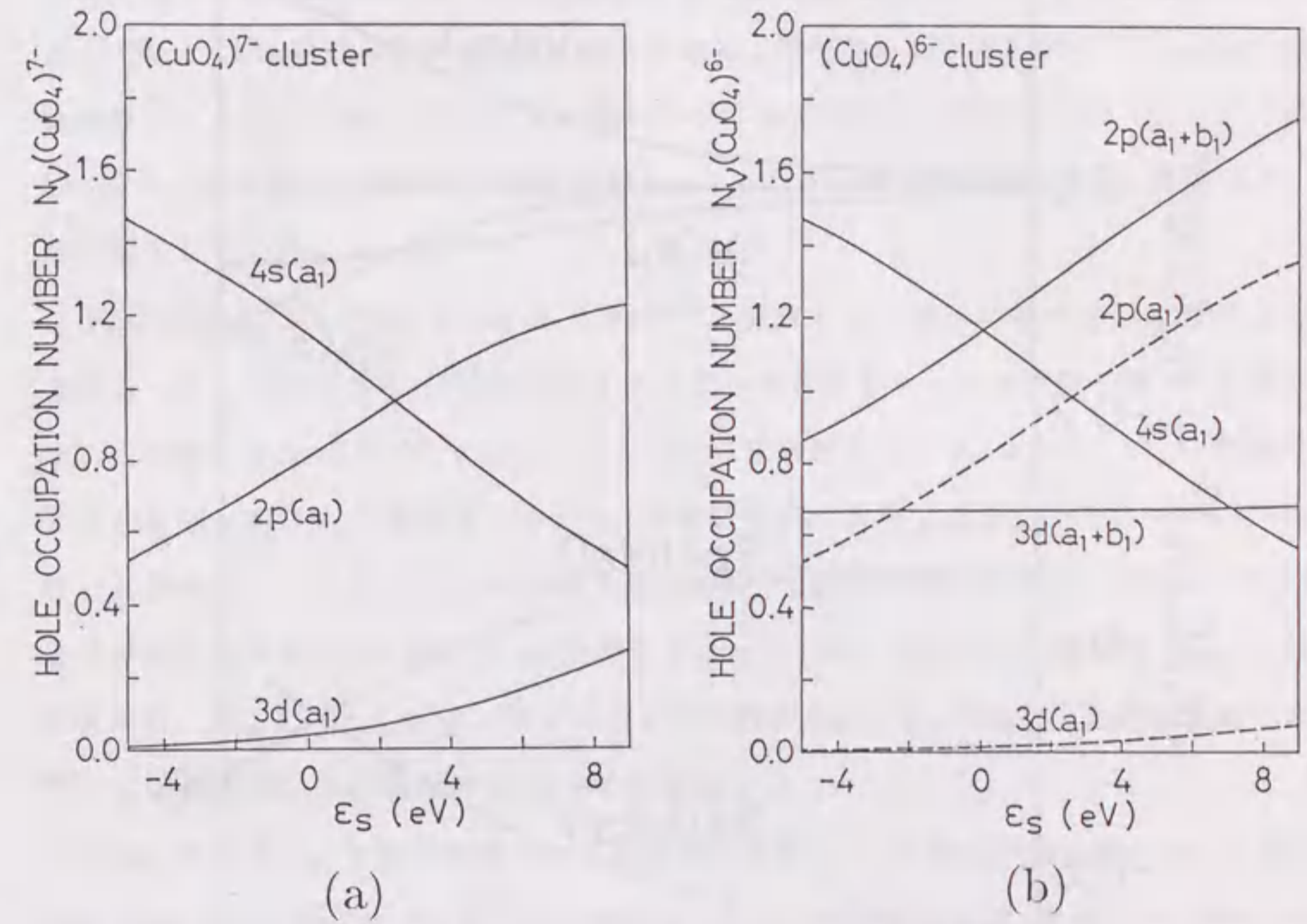
m	$\text{Cu}3d(m)$	$\text{Cu}4s(m)$	$\text{Cu}2p(m)$
a_1	$d_{3z^2-r^2}$	s	$(p_{1x} + p_{2y} - p_{3x} - p_{4y})/2$
b_1	$d_{x^2-y^2}$	—	$(p_{1x} - p_{2y} - p_{3x} + p_{4y})/2$
b_2	d_{xy}	—	$(p_{1y} + p_{2x} - p_{3y} - p_{4x})/2$
e	d_{yz}, d_{zx}	—	$(p_{1z} - p_{3z})/\sqrt{2}, (p_{2z} - p_{4z})/\sqrt{2}$

D_{4h} であり、この対称性に属する規約表現 m と基底関数を第 4.4 表に示す。本節では軌道の対称性を明確にするため、このような基底関数の組を採用する。また、ハミルトニアンには次の形を仮定する。

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_m \sum_\tau T_{pd}(m) (p_{m\tau}^\dagger d_{m\tau} + h.c.) - \sum_m \sum_\tau T_{pp}(m) p_{m\tau}^\dagger p_{m\tau} \\
 & - \sum_m \sum_\tau T_{sp}(m) (s_\tau^\dagger p_{m\tau} + h.c.) + U_d \sum_{mm'} \sum_{\tau\tau'} d_{m\tau}^\dagger d_{m\tau} d_{m'\tau'}^\dagger d_{m'\tau'} \\
 & + \varepsilon_d \sum_m \sum_\tau d_{m\tau}^\dagger d_{m\tau} + \varepsilon_p \sum_m \sum_\tau p_{m\tau}^\dagger p_{m\tau} + \varepsilon_s \sum_\tau s_\tau^\dagger s_\tau
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

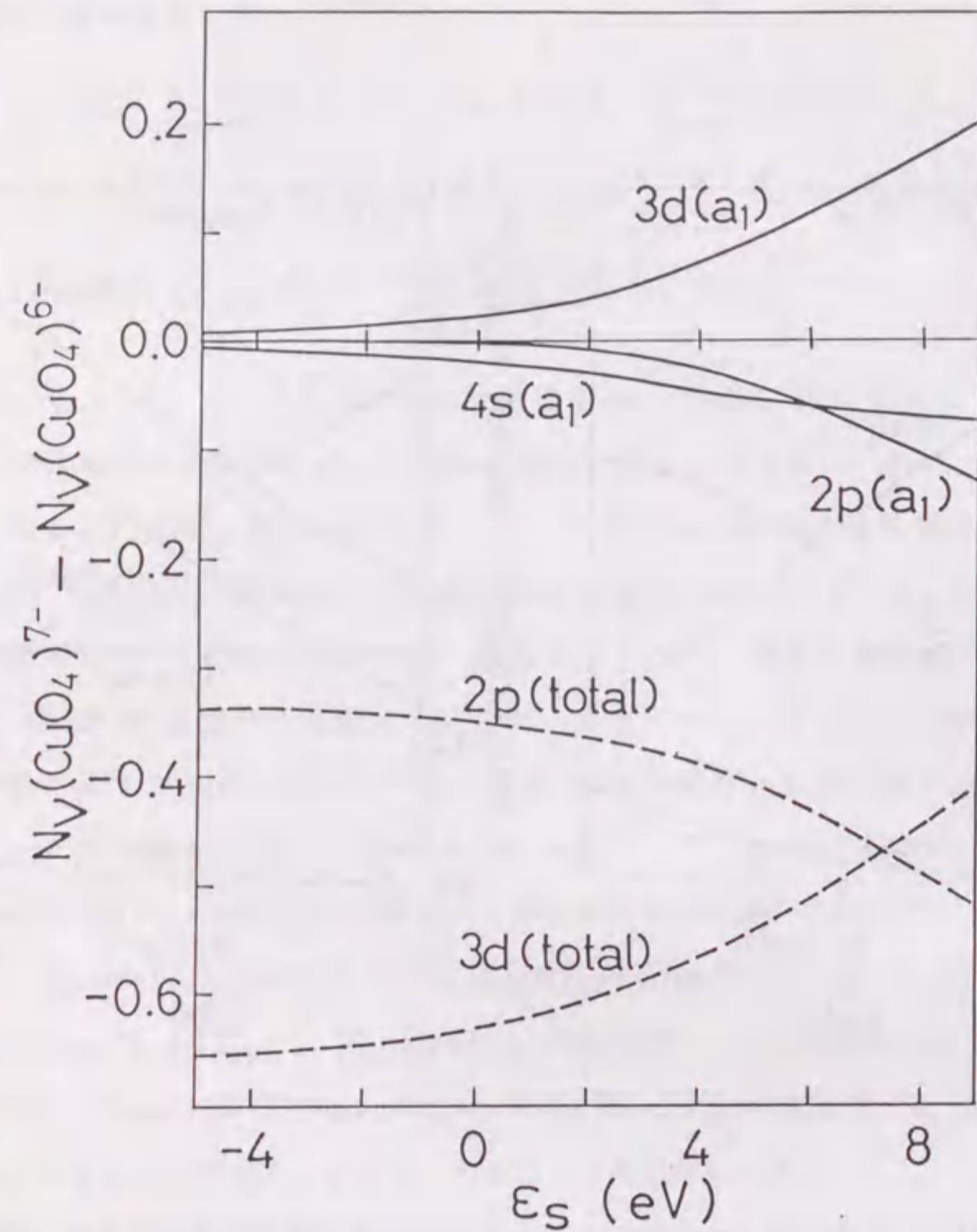
ここで、 $d_{m\tau}^\dagger$, $p_{m\tau}^\dagger$ は、それぞれ m 対称性を持つ $\text{Cu}3d$, $\text{O}2p$ 軌道にスピン τ のホールを作る生成演算子、 s_τ^\dagger は $\text{Cu}4s$ 軌道に対するスピン τ のホールの生成演算子である。 $T_{pd}(m)$, $T_{pp}(m)$, $T_{sp}(m)$ は、それぞれ m 対称性を持つ $\text{Cu}3d$ - $\text{O}2p$, $\text{O}2p$ - $\text{O}2p$, $\text{Cu}4s$ - $\text{O}2p$ 軌道間の混成相互作用を表す。 ε_d , ε_p , ε_s は、結晶場による分裂を無視した $\text{Cu}3d$, $\text{O}2p$, $\text{Cu}4s$ 軌道のエネルギー準位を表す。クーロン相互作用は $\text{Cu}3d$ 軌道間のみ考慮する。このハミルトニアンは、(2.9) 式に $\text{Cu}4s$ 軌道の効果を加えたものになっている。(2.9) 式から除外した項の寄与は小さい。計算に用いた具体的な数値は、 $U_d=8.0$ eV, $\varepsilon_d=0.0$ eV, $\varepsilon_p=2.0$ eV, $V_{pd\sigma}=1.35$ eV, $V_{pp\sigma}=-0.5$ eV, $V_{sp\sigma}=3.6$ eV^{35,86} である。混成相互作用は次の関係式^{25,86}を用いて評価される。 $V_{pd\sigma}=-T_{pd}(a_1)=T_{pd}(b_1)/\sqrt{3}$, $V_{pd\pi}=T_{pd}(b_2)/2=T_{pd}(e)/\sqrt{2}$, $V_{sp\sigma}=-T_{sp}(a_1)/2$, $T_{pp}(a_1)=V_{pp\sigma}-V_{pp\pi}+V'_{pp\sigma}$, $T_{pp}(b_1)=V_{pp\pi}-V_{pp\sigma}+V'_{pp\sigma}$, $T_{pp}(b_2)=V_{pp\sigma}-V_{pp\pi}+V'_{pp\pi}$, $T_{pp}(e)=V'_{pp\pi}$, $V_{pd\sigma}=-2.17 \times V_{pd\pi}$, $V_{pp\sigma}=-0.25 \times V_{pp\pi}$, $V'_{pp\sigma}=V_{pp\sigma}/2$ 。 ε_s の値は変数とする。 ε_s はホールに対するエネルギーであることに注意しておく。

絶縁体相および金属相における CuO_4 クラスタ内のホールの数は、それぞれ 3, 2 個である。以後、前者を $(\text{CuO}_4)^{6-}$ 、後者を $(\text{CuO}_4)^{7-}$ と表示することにする。右肩の数値は Cu^{2+} , O^{2-} イオンを仮定したときのクラスタの電荷を表す。第 4.15 図には、基底状態における各軌道のホール占有数を ε_s の関数として示す。(a) は $(\text{CuO}_4)^{7-}$ 、(b) は $(\text{CuO}_4)^{6-}$ クラスタの場合である。(b) の $(\text{CuO}_4)^{6-}$ クラスタでは、2 個のホールが a_1 対称性を、残る 1 個が b_1 対称性を持ち、全スピンの z 成分 S_z は $1/2$ である。これは、 $\text{Cu}4s$ 軌道と $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道にホールが存在する状態と同じ対称性である。一方、(a) の $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスタでは、2 個のホールは a_1 対称性を持ち、 $S_z=0$ である。した



第 4.15 図

基底状態における ν 軌道のホール占有数 N_ν の ε_s 依存性。(a) 電子をドープした $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスタ。(b) ドープ前の $(\text{CuO}_4)^{6-}$ クラスタ。 ε_s は、 $\text{Cu}3d$ 軌道に対する $\text{Cu}4s$ 軌道のホールのエネルギー準位である。 $\text{Cu}4s$ と $\text{O}2p$ 軌道間の混成の大きさを表す $V_{sp\sigma}$ は 3.6 eV と仮定する。(a) の $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスタに含まれている 2 個のホールは、どちらも a_1 対称性を持つ。(b) の $(\text{CuO}_4)^{6-}$ クラスタに含まれている 3 個のホールのうち、2 個は a_1 対称性を、残る 1 個は b_1 対称性を持つ。



第 4.16 図

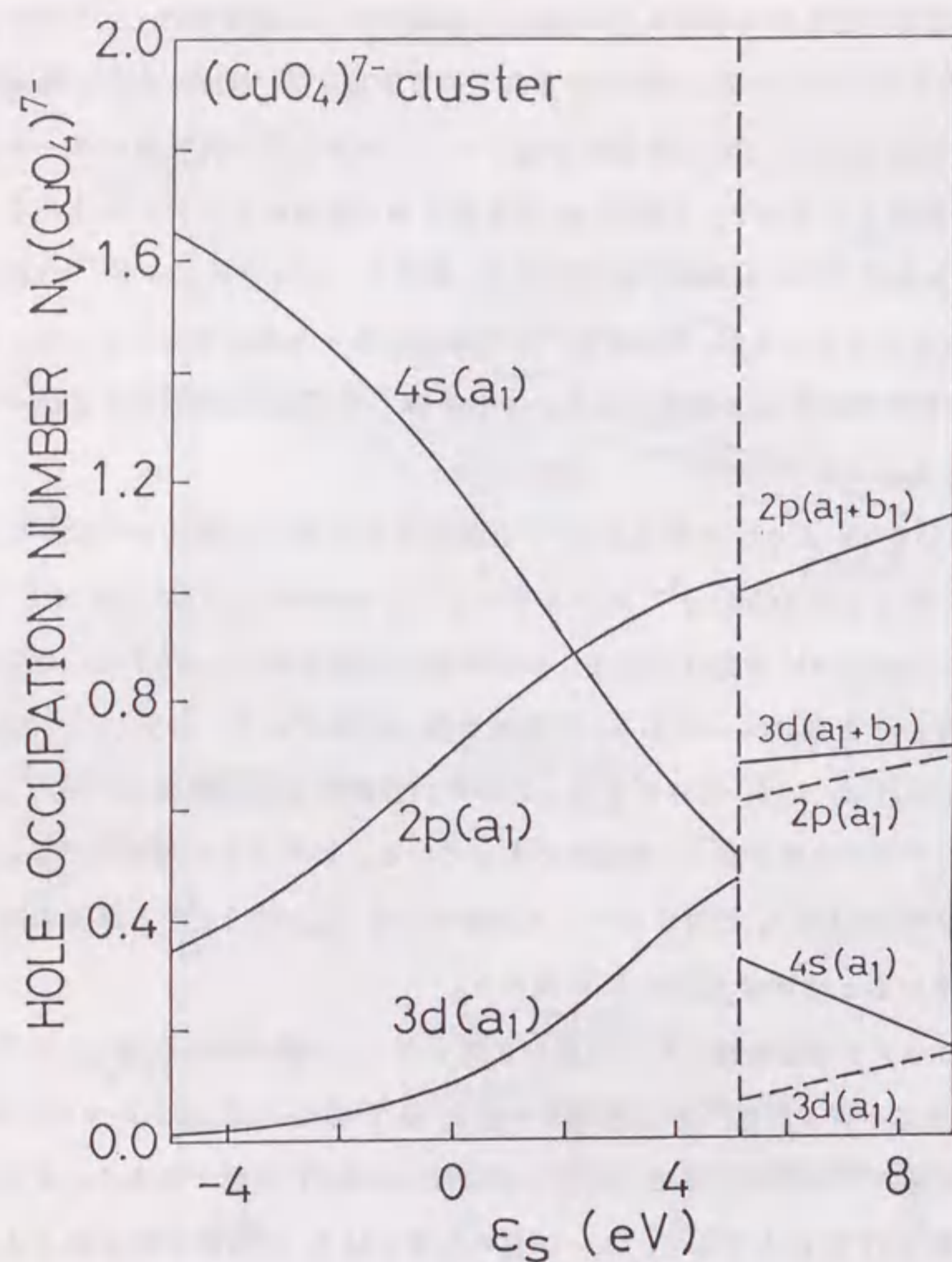
電子ドーピングに伴う ν 軌道のホール占有数変化 $N_V(\text{CuO}_4)^{7-} - N_V(\text{CuO}_4)^{6-}$ の ϵ_s 依存性。実線は a_1 対称性を持つ軌道の変化を、破線は $\text{Cu}3d$ および $\text{O}2p$ 軌道全ての変化を示す。 ϵ_s は、 $\text{Cu}3d$ 軌道に対する $\text{Cu}4s$ 軌道のホールのエネルギー準位である。適当な ϵ_s の値では、電子ドーピングに伴って $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道のホールが増加している。

がって、ドーピングされた電子は b_1 対称性を持つ軌道に収容されることになる。(a), (b) どちらも、 ϵ_s の増加とともに $\text{Cu}3d(a_1)$, $\text{O}2p(a_1)$ 軌道のホール数は増加し、 $\text{Cu}4s$ 軌道のホール数は減少している。一方、(b) に示されているように b_1 対称性を持つ軌道のホール数の ϵ_s 依存性は小さい。第 4.16 図には電子ドーピングに伴う各軌道のホール占有数の変化を ϵ_s の関数として示す。実線は a_1 対称性を持つ軌道のホール数の変化を、破線は $\text{Cu}3d$ と $\text{O}2p$ 軌道の全ホール数の変化である。電子ドーピングによって $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道のホールは全てなくなるが、 $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ 軌道のホール数は増加している。これは Cu 内クーロン相互作用による効果である。それに伴って $\text{Cu}4s$, $\text{O}2p(a_1)$ 軌道のホール数は減少している。

$V_{sp\sigma}$ の値を 3.6 eV より小さな 2.2 eV ⁸⁷⁾ と仮定すると電子状態はどのように変わるのであろうか。このときの $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスタにおけるホール占有数を第 4.17 図に示す。この場合、 $\epsilon_s = 5.1 \text{ eV}$ で分けられる二つの領域が存在する。 $\epsilon_s < 5.1 \text{ eV}$ の領域は第 4.15 (a) 図と同じく 2 個のホールが a_1 対称性を持つ状態である。一方、 $\epsilon_s > 5.1 \text{ eV}$ では、2 個のホールは a_1 と b_1 対称性を持っており、主要な電子配置は $3d^{10}4s^1$ である。この場合はドーピングされた電子が a_1 対称性に入っている。このような境界は $V_{sp\sigma}$ の値に依存する。最近の La_2CuO_4 に対するバンド計算からは $V_{sp\sigma} = 2.5 \text{ eV}$ と評価されており⁸⁸⁾、この値を用いると境界は $\epsilon_s \approx 8 \text{ eV}$ に現れる。

$\text{Cu}4s$ 軌道のバンド幅を無視したこの模型に対する ϵ_s の値の評価は難しい。しかし、 La_2CuO_4 に対するバンド計算⁸⁸⁾から評価された ϵ_s や T 構造と T' 構造のマーデルング・ポテンシャルの違い⁸⁵⁾等から考えて、大ざっぱには $\epsilon_s = 0 \text{ eV}$ 前後であろう。すると、第 4.15 図および第 4.17 図から考えて、ドーピングされた電子は b_1 対称性の軌道に入ると予想される。そして、スピン三重項を形成するが、その際 a_1 対称性を持つ軌道間の電子配置も変化を受ける。その結果できた状態は、 $\text{Cu}3d$, $\text{Cu}4s$, $\text{O}2p$ 軌道を含んだ混合一重項状態と考えられる。したがって単に $3d^{10}$ の電子配置を持つ状態ではない。

本研究で新たに提案された混合一重項状態の存在を示唆する Flipse *et al.* の実験事実⁴⁹⁾がある。彼らは、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ に対する $\text{Cu}2p$ -XAS と $\text{O}1s$ -XAS を測定した。前者は非占有 $\text{Cu}3d$ 状態を、後者は非占有 $\text{O}2p$ 状態を観測できる。実験で得られた結果とクラスター計算で得られた結果の類似点をいくつか挙げる。まず実験では電子ドーピングに伴い、 $\text{Cu}2p$ 吸収のメインピーク ($2p3d^{10}$ 終状態; $2p$ は $\text{Cu}2p$



第 4.17 図

電子をドーブした $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスターの基底状態における ν 軌道のホール占有数 N_ν の ϵ_s 依存性。Cu4s と O2p 軌道間の混成の大きさを表す $V_{sp\sigma}$ は、第 4.15 図とは異なる値 (2.2 eV) を仮定する。 ϵ_s は、Cu3d 軌道に対する Cu4s 軌道のホールのエネルギー準位である。 $(\text{CuO}_4)^{7-}$ クラスターに含まれている 2 個のホールは、縦の破線より左側の領域ではどちらも a_1 対称性を持つ。一方、右側の領域では a_1 と b_1 対称性を持つ。

軌道のホール) とサテライト ($2p3d^94s$ 終状態) の強度の減少を観測した。これは、電子ドーピングによる $3d^9$ 状態の減少、すなわち $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ ホールの減少に対応する。一方、 Cu^{1+} を示すスペクトルが実験では確認されていない。これは $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$ ホールの増加に対応していると考えられる。また、クラスター計算で得られた $\text{O}2p(a_1)$ ホールの減少が $\text{O}1s$ -XAS のサテライト強度の減少として観測されている。このような類似点から Flipse *et al.* は混合状態が実現していると結論した⁴⁹⁾。ただし、彼らも指摘しているように、 $\text{O}1s$ -XAS からは電子ドーピングに伴う $\text{O}2p(b_1)$ ホールの減少は確認されていないので、なんらかの手段で確認することが望まれる。

4.3 まとめ

本章では、銅酸化物超伝導体の金属相における電子状態をイオン結晶模型とクラスター模型を用いて議論した。

p 型超伝導体では、とりわけ CuO_2 面の電子状態に対する頂点酸素の寄与を明らかにした。その結果、(i) CuO_2 面内酸素 $2p_\sigma$ 軌道と頂点酸素 $2p_z$ 軌道のエネルギー準位差が、 CuO_2 面内の $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と酸素 $2p_\sigma$ 軌道からなる局所一重項の安定性を支配していること、(ii) その安定性が最適ホール濃度で得られる最大の T_c を支配していることが示された。頂点酸素は、自分が持っているマイナス電荷で CuO_2 面にホールを入りやすくしている。その上に、 $2p_z$ 軌道のエネルギー準位および面内軌道との混成を通じて CuO_2 面の電子状態に影響を与えているのである。高温超伝導を得るためには局所一重項が CuO_2 面内に安定して存在していることが必要であるという事実は、高温超伝導に対する理論模型に重要な指針を与えてくれる。これに基づいた有効ハミルトニアンに対する議論は第 6 章で行なう。また、物質設計の観点からは、より高い T_c を持つ物質開発に対する指針を与えたことになる。この指針に基づく実験が望まれる。

n 型超伝導体の電子状態の議論に対しては、Cu4s 軌道を含めたクラスターを用いた。そして、電子をドーピングして生じる状態として混合一重項状態を提案した。電子は、絶縁体相に存在しているホールが持つ $x^2-y^2 (b_1)$ 対称性に入るが、同時に $s (a_1)$ 対称性を持つ軌道間のホール分布も変化させる。これが混合一重項状態の特徴である。したがって、Cu3d, O2p, Cu4s 軌道が関与した混合状態となっている。ただし、ドーピングされた電子が x^2-y^2 軌道に入ることによって $3d^{10}$ 状態ができる効果が最も大きいことに注意すべきで

ある(5.1節参照)。Cu2p-XASとO1s-XASの実験事実⁴⁹⁾もこの新しく提案された状態の存在を示唆している。今後、更にこの状態を確認する実験、理論的研究が望まれる。

第5章 光吸収および光電子分光からみた電子状態

光吸収実験、光電子分光実験は、固体の電子状態を調べる強力な手段である。銅酸化物高温超伝導体に対しても、その電子状態を明らかにする有効な手段として用いられており、いくつもの特異な電子状態の振る舞いを明らかにしてきた^{4,76)}。とりわけ、これらの実験で得られたキャリアのドーピングに伴うCuO₂面の電子状態の変化は、高温超伝導に対する理論を構築するために必要な情報を提供している。

本章では、クラスター模型を用いて、光学伝導度 $\sigma(\omega)$ (光吸収スペクトルに比例する量)と光電子分光スペクトル(価電子帯光電子分光(PES)スペクトルおよび逆光電子分光(BIS)スペクトル)を計算する。そして、CuO₂面へのキャリア(電子またはホール)ドーピングに伴うスペクトルの変化からCuO₂面の電子状態の解明を行う。

5.1 光学伝導度

銅酸化物高温超伝導体では、光の偏光方向がCuO₂面に平行な場合にのみ特徴的な光学伝導度 $\sigma(\omega)$ が得られる^{74,75,89-99)}。これは、とりもなおさずCuO₂面の重要性を示している。絶縁体相では、第3章でも述べたように $\omega=1.5\sim 2.0$ eVにピークを持つスペクトルが観測される。このピークは、Cu²⁺イオンに局在したホールのCuO₂面内の酸素への励起によるもので、電荷移動(CT)ピークと呼ばれている。一方、絶縁体相にわずかな量のキャリアがドーピングされただけでこのCTピークは急激に減少する。それと同時に、CTピークより低いエネルギー範囲の伝導度は増加する。更に、この低エネルギー領域では、 $\omega=0$ eVを中心とする比較的鋭いDrude型の成分(Drudeピーク)と中赤外域にピークを持つ幅広い成分(中赤外(Mid-IR)ピーク)とに分かれているように見える。キャリア濃度が更に増大し非超伝導金属相になると、このDrude型の吸収とMid-IRの吸収とに分離することが難しくなる。また、このときCTピークはほぼ消失している。このような、CTピークから低エネルギーピークへのスペクトル強度の移行は、ドーピングに伴う電子状態の劇的な変化を物語っている。

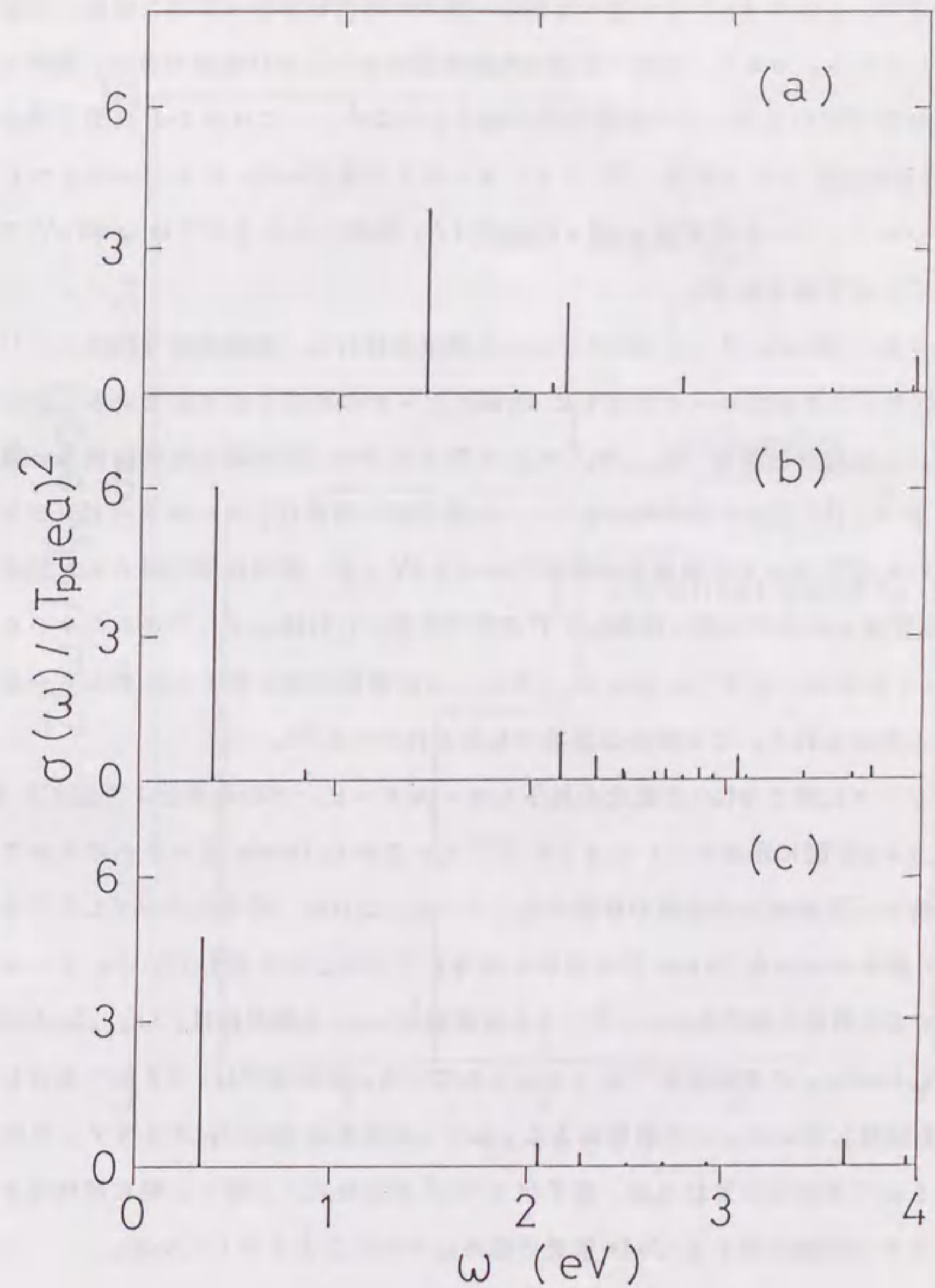
中赤外域に見られるMid-IR吸収に対する解釈は、第6章で説明する t - J 模型で与えられている¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾。それによるとこの吸収は、電荷を帯びたキャリアがその動きに追従できないCuスピン励起を伴って運動する状態に対応する。したがって、その励起エネ

ルギーは Cu スピン間超交換相互作用 J 程度である。実際、Mid-IR ピークは J 程度のエネルギー領域に現れている。この t - J 模型による解釈の他にも、ギャップ中に新たに生じた状態 (Mid-Gap 状態と呼ばれている) による励起⁹¹⁾等の議論もあるが、現在のところ Mid-IR 吸収に対する解釈は一致していない。また、Drude 吸収に対する模型もいくつか提案されている^{91,101-106)}。しかしながら、Cu イオンと O イオンをあからさまに取り入れて、ドーピングに伴う吸収スペクトルの変化を調べた研究は行われていなかった。そこで、本節ではクラスター模型を用いてドーピングに伴う $\sigma(\omega)$ の変化、特に CT ピークの減少とそれに伴う Drude ピークの出現の様子を調べることにする。

$\sigma(\omega)$ の計算に用いたクラスターは第 2.4 図に示されている Cu_4O_{13} である。 $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $\text{O}2p_\sigma$ 軌道だけを考慮する。その他の軌道による寄与は、現在興味を持っている低エネルギーの吸収に対しては小さいと考えられる (3.1 節参照)。光の電場の向きは第 2.4 図の x 方向と仮定する。このクラスターを記述するハミルトニアンの変数の値としては、 $T_{pd}=0.95$ eV, $T_{pp}=0.40$ eV, $U_d=8.5$ eV, $U_p=4.1$ eV, $\Delta=2.39$ eV を用いる。これらは、4.1.2 節で $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対して用いられた値である。クラスター内のホール数は、絶縁体相、ホールをドーピングした金属相、電子をドーピングした金属相に対して、それぞれ 4, 5, 3 個とする。金属相では Cu 当り 0.25 個のキャリアがドーピングされたことになる (ホール濃度 $p=0.25$ に対応)。 $\sigma(\omega)$ の計算方法は、2.3.2 節に述べた通りである。ただし、(2.14) 式の γ の値としてゼロの極限をとったため、スペクトルは δ 関数の集まりとなる。

第 5.1 図に $\sigma(\omega)$ の計算結果を示す。図の (a), (b), (c) は、それぞれ絶縁体相、ホールをドーピングした金属相、電子をドーピングした金属相に対応する。(a) の $\omega=1.44$ eV に存在するスペクトルは CT ピークに対応している。このエネルギーを 3.1 節ではエネルギーギャップ E_g と定義した。 $\omega=2.1\sim 2.8$ eV に存在するスペクトルもまた、Cu イオンから O イオンへのホールの励起に関係する吸収である。ただし、これらのスペクトルはクラスターの大きさに依存する。実際、 Cu_2O_7 クラスターを用いると対応するスペクトルは現れない。したがって、この領域のスペクトルは非等価な Cu サイトの存在に伴って生じる励起を表している。

第 5.1 (b) 図から分かるように、ホールのドーピングに伴い CT ピークのスペクトル強度の大部分は $\omega=0.38$ eV のピークに移動している。この低エネルギーピークは以下の



第 5.1 図

Cu_4O_{13} クラスターを用いて計算された光学伝導度 $\sigma(\omega)$ 。(a) 絶縁体相, (b) Cu 当り 0.25 個のホールをドーピングした金属相, (c) Cu 当り 0.25 個の電子をドーピングした金属相。

理由で Drude ピークに対応すると考えられる。(i) Cu_2O_7 クラスタでも対応するピークが得られるが、それは 4.1.2 節で述べた局所一重項の結合状態から反結合状態への励起に伴って生じている。つまり、局所一重項の内部構造が変化しない励起である。局所一重項を、電荷は帯びているがスピンを持たない粒子とみなすと、これは t - J 模型で得られる Drude 吸収に対応づけられる。(ii) クラスタサイズを Cu_2O_7 から Cu_4O_{13} へと増大させるにつれて、ピーク位置は $\omega=0$ eV に近づく。無限大のサイズでは $\omega=0$ eV での励起となることが予想される。

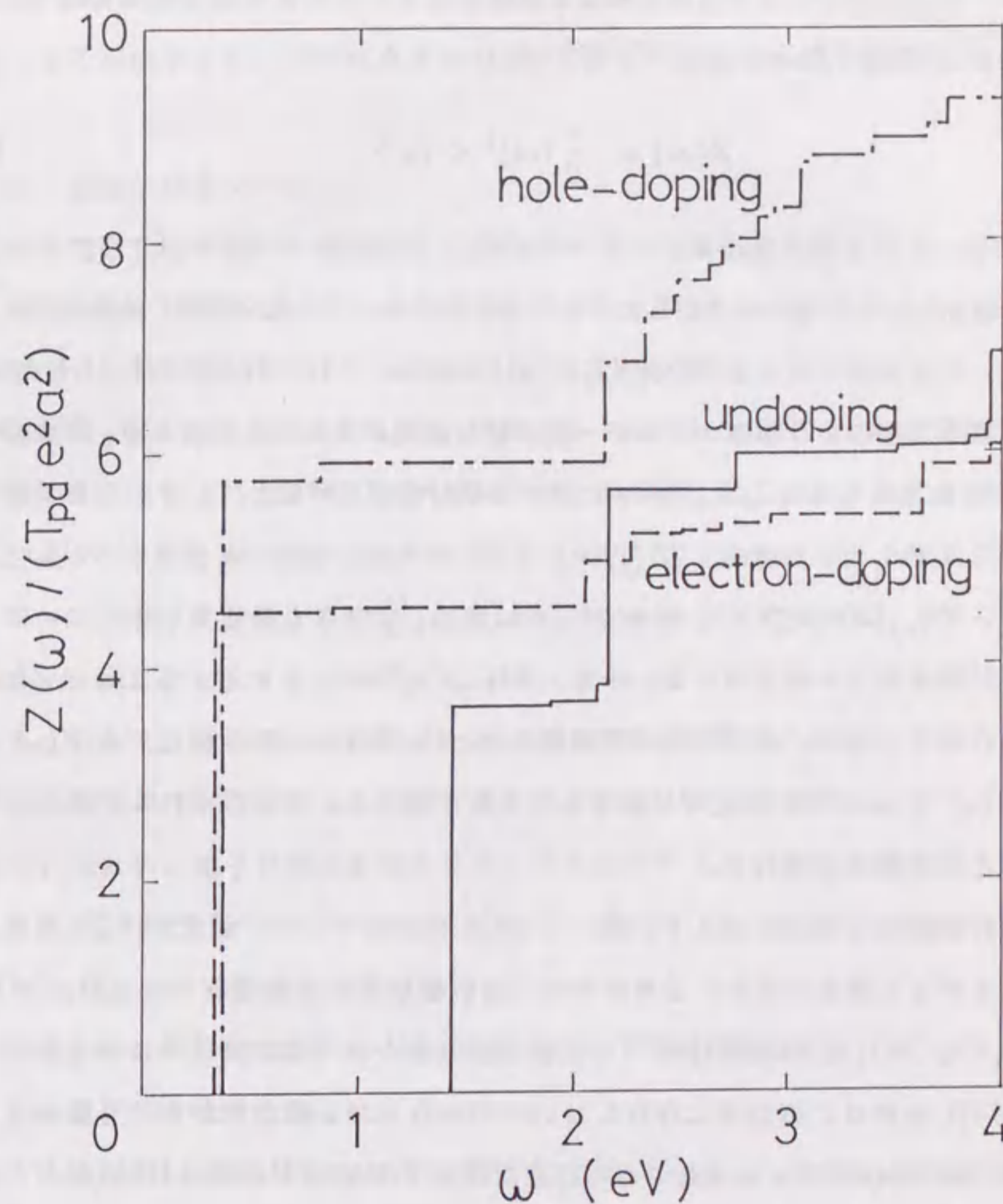
CT ピークから Drude ピークへのスペクトル強度の移行は、絶縁体相で局在していた Cu ホールがドーピングされたホールとともに Drude ピークの形成に寄与していることを物語っている。この計算結果は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に対する $x=0.25$ 付近の実験結果と一致している⁸⁹⁾。第 5.1 (b) 図から得られるもう一つの興味深い特徴は、ホールドーピング後に生き残っている CT ピークの吸収端の位置 ($\omega=2.1$ eV) が、絶縁体相で得られた位置より 0.7 eV 程度高エネルギー側に移動している点である。これは、ドーピングされたホールが主に O サイトに入ることで Cu から O へのホールの電荷移動に要するエネルギーが増大するためと考えられる。この移動は実験でも示されている⁹¹⁾。

電子ドーピングに伴う $\sigma(\omega)$ の変化の様子もホールドーピングの場合とよく似ている。つまり、第 5.1 (c) 図に示されているように CT ピークから Drude ピークへのスペクトル強度の移動と CT 励起の吸収端の移動が生じている。これは、電子をドーピングしたときも Cu イオンの局在ホールが Drude 型の吸収に寄与していることを示している。ホールをキャリアとする金属相と電子をキャリアとする金属相の $\sigma(\omega)$ の類似性は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の実験結果⁷⁴⁾からも示されている。本計算では、4.2 節で強調した $\text{Cu}4s$ 軌道を見逃している。この軌道による $\sigma(\omega)$ への効果は Cu_2O_7 クラスタを用いて計算できる。予備的な計算結果は、電子が x^2-y^2 対称性に入る限り、現在興味をもっているエネルギー領域に対する $\text{Cu}4s$ 軌道の寄与は小さいことを示している。

エネルギー ω までのスペクトル強度は

$$Z(\omega) = \int_0^\omega \sigma(\omega') d\omega' \quad (5.1)$$

で定義される。 Cu_4O_{13} クラスタに対する $Z(\omega)$ を示したのが第 5.2 図である。実線が絶縁体相、一点鎖線がホールをドーピングした金属相、破線が電子をドーピングした金属相で、そ



第 5.2 図

Cu_4O_{13} クラスタを用いて計算された光学伝導度の積分強度 $Z(\omega)$ 。実線、一点鎖線および破線は、それぞれ絶縁体相、電子をドーピングした金属相、ホールをドーピングした金属相に対応する。

れぞれ第 5.1 (a), (b), (c) 図の積分強度を表す。電子ドーピングに対する約 2 eV 以下の積分強度は、絶縁体相に対する積分強度よりも大きい。しかし、2 eV 以上では逆転している。一方、ホールドーピングの場合は常に絶縁体相よりも大きな積分強度を持つ。この違いは、次の f -和則 (f -sum rule)¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ で理解できる。

$$Z(\infty) = -\frac{\pi}{2} (\epsilon a)^2 \langle T_x \rangle \quad (5.2)$$

ここで、 $\langle T_x \rangle$ は x 方向の運動エネルギーを表す。この運動エネルギーはクラスター内のホール数の増加とともに増大する。したがって、電子をドーブした金属相、絶縁体相、ホールをドーブした金属相に対する $Z(\infty)/(T_p a^2 e^2 a^2)$ の値は、それぞれ 7.2, 8.7, 11.1 となる。その結果、第 5.2 図のような高エネルギー側の積分強度が得られるのである。Uchida¹¹⁰ は、 $\sigma(\omega)$ の実験値から $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に対する積分強度を評価して、それを有効電子数 $N_{eff}^*(\omega)$ として表した。つまり、 $N_{eff}^*(\omega) \propto Z(\omega)$ である。彼は Sr 濃度が $0.0 \leq x \leq 0.34$ の範囲では、 $N_{eff}^*(\omega)$ ($\omega \leq 4$ eV) が x とともに増加していることを見出した。これは第 5.2 図の計算結果と一致している。一方、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ に対する正確な $Z(\omega)$ の評価は行なわれていない。第 5.2 図の計算結果は、Ce 濃度 $x=0.25$ 付近での $Z(\omega)$ が絶縁体相の $Z(\omega)$ と $\omega \sim 2$ eV 付近で交差することを予測する。今後得られるであろう正確な実験結果との比較が望まれる。

金属相の計算結果 (第 5.1 (b), (c) 図) は、Cu 当りのキャリア濃度が 0.25 程度の領域に対応していると考えられる。したがって、超伝導が消える領域の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の実験結果⁷⁴) と比較可能である。では計算結果に示されているように Mid-IR 吸収はこの領域に存在しないのであろうか。残念ながら、実験からは大きな Drude 型の吸収にじゃまされてその存在は確認できない⁷⁴)。Mid-IR 吸収がクラスター計算から得られないのは、採用しているクラスターの形状のためと考えている。それは以下の理由による。本研究で採用した Cu_4O_{13} クラスタは一次元的である。そのため、キャリアをドーブしたとき各 Cu サイトに局所一重項が生じると考えると一次元 t - J 模型で近似できる (第 6 章参照)。一次元 t - J 模型では、電荷の励起とスピンの励起は分離していると考えられており¹¹¹)、 $\sigma(\omega)$ の計算結果にもスピンの励起を伴わない電荷の励起だけが現われている¹⁰²)。したがって、 CuO_2 面の有効ハミルトニアンとして t - J 模型を採用する立場に立てば、 t - J 模型に基づく Mid-IR 吸収の解釈 (スピン励起を

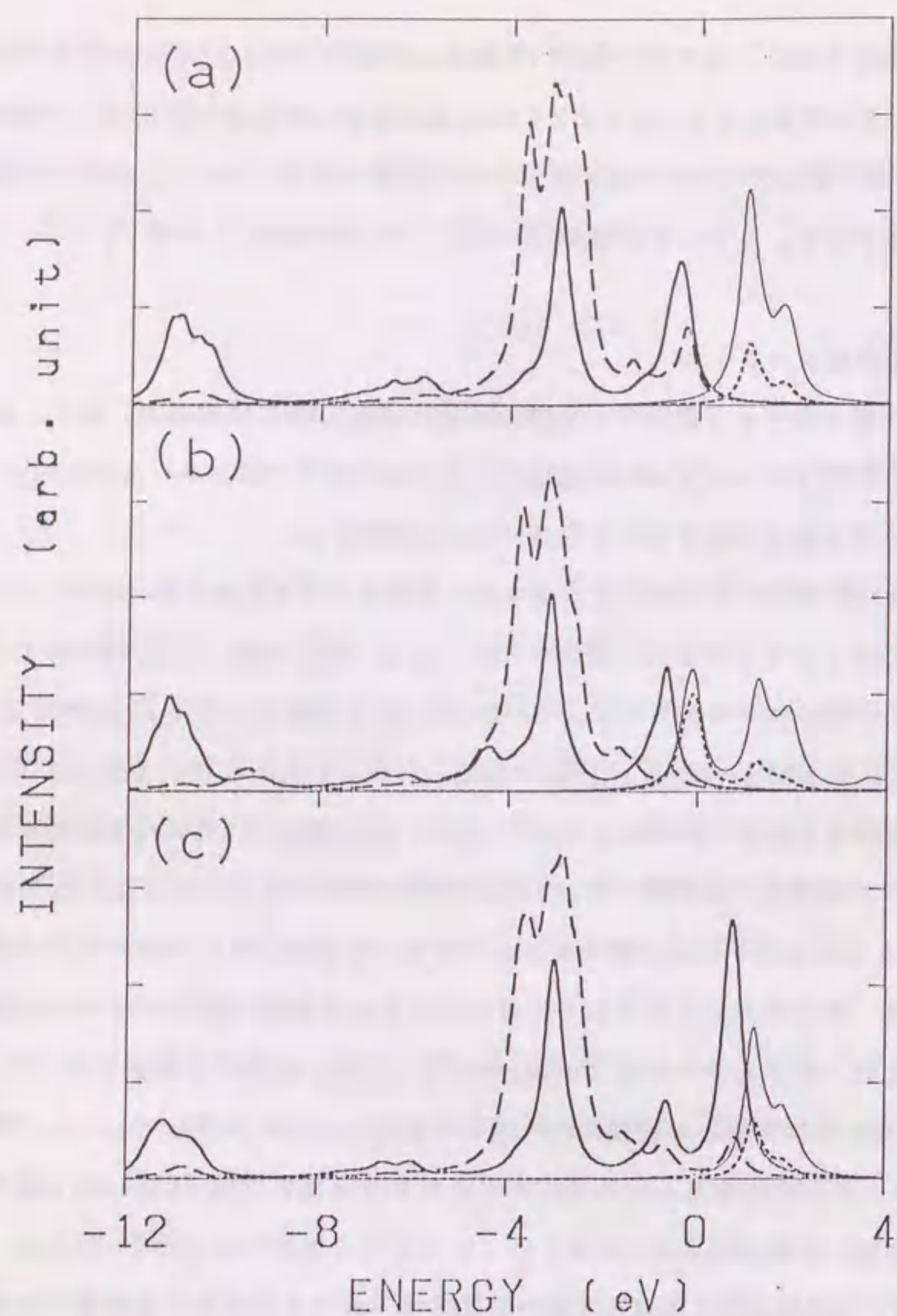
伴った電荷の励起) から、本研究で Mid-IR 吸収に対応するスペクトルが得られないのは自明となる。これを確認するためには、 CuO_2 面を表す二次元的なクラスターを用いて Mid-IR 吸収に対応するスペクトルを求めることが必要となる。しかし、現在の計算機能力では不可能である。そのため、なんらかの新しい手法が必要であろう。

5.2 光電子分光スペクトル

固体の電子状態を調べる手段として光吸収の他に光電子分光法がある。特に、価電子帯光電子分光 (PES) スペクトルと逆光電子分光 (BIS) スペクトルを合わせたものは、状態密度 (一粒子励起スペクトル) となる (2.3.3 節参照)。

本節では、5.1 節で用いた Cu_4O_{13} クラスタに対する PES および BIS スペクトルを計算することによって、キャリアのドーピングに伴う電子状態の変化を議論する。ここで、クラスター全体のスペクトルは、 i サイトの一粒子励起スペクトル $I_i(E)$ (E はエネルギー; (2.21) 式参照) の和 $\sum_i I_i(E)$ で与えられる。したがって、本来なら Cu_4O_{13} クラスタ内に存在する全ての Cu と O サイトの一粒子励起スペクトルを計算する必要がある。しかし、本研究では簡単のため、最も境界の効果が小さいと考えられる中心の O と中心付近の Cu サイトのみ計算することにする。その他のサイトのスペクトルもよく似ているため、電子状態の変化を見るには中心のサイトを調べるだけで十分であると考えられる。また、クラスターでは $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ と $\text{O}2p_\sigma$ 軌道のみ考慮しているため、PES の計算結果と実験結果との定量的な比較はできないことに注意しておく。二次元的な Cu_4O_8 クラスタに対する一粒子励起スペクトルの計算は文献 112, 113 で行われており、本節と同様な結果が得られている。

第 5.3 (a) 図には絶縁体相における PES と BIS スペクトルを示す。左側の太い実線と破線は、それぞれ Cu と O サイトの PES スペクトルを表す。一方、右側の細い実線と点線は、それぞれ Cu と O サイトの BIS スペクトルである。 δ 関数型のスペクトルをローレンツ型に広げる変数 γ の値は 0.2 eV とする ((2.19) 式参照)。このときバンドギャップは、-0.3 eV 付近の PES によるピークと 1.0 eV の BIS によるピークのエネルギー差で与えられ、約 1.3 eV となる。これは、5.1 節の $\sigma(\omega)$ から得られたエネルギーギャップの大きさ 1.44 eV とコンシステントである。基底状態 (始状態) の主要な電子配置は $3d^9$ と $3d^{10}\underline{L}$ である。ここで、 \underline{L} は励起される O サイトのホールを示す。-0.3 eV



第 5.3 図

Cu_4O_{13} クラスタを用いて計算された一粒子励起スペクトル。(a) 絶縁体相、(b) Cu 当り 0.25 個のホールをドーブした金属相、(c) Cu 当り 0.25 個の電子をドーブした金属相。太い実線および細い実線は、それぞれクラスタの中心に近い Cu イオンの光電子分光 (PES) スペクトル、逆光電子分光 (BIS) スペクトルに対応する。一方、破線および点線は、それぞれクラスタの中心に位置する O イオンの PES, BIS スペクトルに対応する。

のピークは始状態 $3d^9, 3d^{10}\underline{L}$ から終状態 $3d^9\underline{L}$ への励起 ($3d^9 \rightarrow 3d^9\underline{L}, 3d^{10}\underline{L} \rightarrow 3d^9\underline{L}$) を表す状態である。終状態 $3d^9\underline{L}$ は第 4.1.2 節で議論した 1A_1 (局所一重項) 状態である。1.0 eV のピークは $3d^9 \rightarrow 3d^{10}, 3d^{10}\underline{L} \rightarrow 3d^{10}$ の状態である。また、約 11 eV のサテライトは $3d^9 \rightarrow 3d^8$ による構造である。このような終状態 ($^1A_1, 3d^{10}, 3d^8$) によるスペクトルは実験的にも確認されつつある⁷⁶⁾。

第 5.3 (b) 図にはホールをドーブした金属相の PES および BIS スペクトルを示す。その最大の特徴は、-0.2 eV に BIS による新たな状態が生じている点である。それと同時に、絶縁体相に存在していた -0.3 eV と 1.0 eV 付近のスペクトル強度は減少している。これは次のように理解できる。ホールドーピングに伴い、基底状態における $3d^9, 3d^{10}\underline{L}$ の電子配置は減少する。一方、 $3d^9\underline{L}$ は増加する。したがって、-0.3 eV 付近の $3d^9 \rightarrow 3d^9\underline{L}, 3d^{10}\underline{L} \rightarrow 3d^9\underline{L}$ による状態と 1.0 eV 付近の $3d^9 \rightarrow 3d^{10}, 3d^{10}\underline{L} \rightarrow 3d^{10}$ による状態の強度は減少する。そして、新たに $3d^9\underline{L} \rightarrow 3d^9$ の BIS による状態が生じるのである。この状態は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ に対する BIS で直接確認されている¹¹⁴⁾。また、ドーピングに伴うこの状態の出現の様子は O1s-XAS で観測されている¹¹⁵⁾。ここで、O1s-XAS は O2p 軌道の非占有状態 (第 5.3 (b) 図の破線に対応) を検出する実験である。この状態には強い $3d-2p$ 軌道間の混成のため、Cu 成分 (実線) もかなり存在している。

一方、電子をドーブした金属相の PES および BIS スペクトルは第 5.3 (c) 図に示されている。この特徴は、約 0.9 eV に PES による新しい状態ができてきている点である。これは、始状態が $3d^{10}$ で終状態が $3d^9$ の励起に対応する。そのため Cu の成分が多い。この場合も絶縁体相に存在していた -0.3 eV と 1.0 eV 付近のスペクトル強度は減少している。しかし、PES の実験結果⁸³⁾にはこの新しい状態に対応するスペクトル強度の増大が現れていない。この実験結果との不一致は、計算で無視している効果の必要性を示唆しているのかもしれない。その効果が 4.2 節で議論したような Cu4s 軌道によるものかどうかは今のところ不明である。今後の研究が望まれる。

CuO_2 面のドーピングに伴う一粒子励起スペクトルの変化はフェルミ準位付近に限られている。この変化は、前節の光学伝導度のドーピングに伴う変化と対応づけられる。第一に、キャリアドーピングに伴う CT ピークの減少 (第 5.1 (b), (c) 図参照) は、-0.3 eV と 1.0 eV 付近のスペクトル強度の減少に対応している。第二に、Drude ピークの出現は上述した新しい状態の出現と対応している。

5.3 まとめ

本章では、クラスター模型を用いて光学伝導度と光電子分光スペクトルを計算することにより、キャリアドーピングに伴う CuO_2 面の電子状態の変化について調べた。

光学伝導度には、電子数 N を変化させない場合の励起状態が反映される。一方、PES および BIS では、それぞれ $N-1$ 電子系、 $N+1$ 電子系の電子状態が反映される。したがって両者のスペクトルの意味合いは当然異なっている。しかし、同じ電子状態を扱っているため両者のスペクトルを対応づけることは可能である。より深い電子状態の理解のためには両者を同時にみる必要があるだろう。

第6章 銅酸化物高温超伝導体に対する有効ハミルトニアン

銅酸化物高温超伝導体の電子状態の理解は高温超伝導のメカニズムを明らかにするための第一歩である。そして、電子状態の研究から導き出された結論をもとに、電子状態の本質を抜き出した有効ハミルトニアンを構築することが次の課題である。最後はその有効ハミルトニアンを用いて超伝導状態を記述することである。第5章までは、イオン結晶模型とクラスター模型を用いて電子状態の研究を行ってきた。つまり、第一歩目である。本章では次の課題である有効ハミルトニアンの構築を行なうことにする。

p型超伝導体に対しては、ホールをドーブすると局所一重項状態ができることを4.1.2節で指摘した。ここで局所一重項とは、主に CuO_2 面内酸素 ($O(P)$) $2p_\sigma$ 軌道にドーブされたホールが絶縁体相に存在している $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$ 軌道のホールと反強磁性的に強く束縛された状態である。そして、この局所一重項が低エネルギーで安定なほど、最適なホール濃度で得られる最大の T_c が高いことを示した。この局所一重項の安定性は頂点酸素のエネルギー準位で支配されている。したがって、高温超伝導にとって最も理想的な状態は頂点酸素を無視する場合である。この場合、局所一重項の安定性を示す指標 $2t$ (ホールを3個持つ Cu_2O_7 クラスターの基底状態と第一励起状態のエネルギー差) が局所一重項の飛び移りエネルギー t の2倍となっていることは、4.1.2節で示した通りである。更に、 CuO_2 面内の最適ホール濃度が Cu 当たり高々 0.15~0.20 個という事実から、反強磁性絶縁体中にできた局所一重項の運動が超伝導にとって重要であると考えられる。

ここで、その局在性から局所一重項をスピンを持たず電荷が $+e$ の“穴”と考えよう。このとき、“穴”の運動を記述するハミルトニアンが、いわゆる t - J 模型と呼ばれる模型^{20,21)}であり、

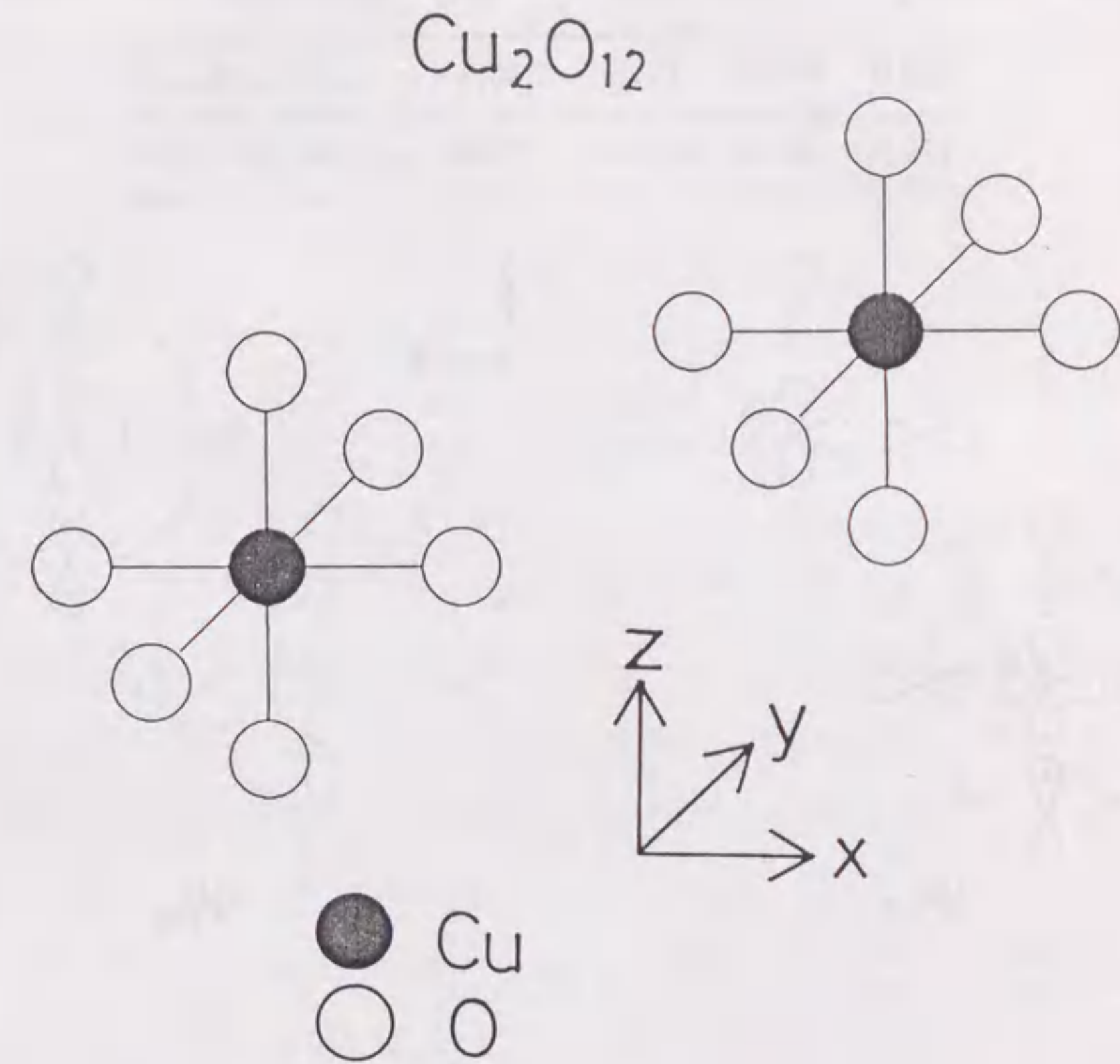
$$H_{tJ} = t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_s (\tilde{c}_{i,s}^\dagger \tilde{c}_{j,s} + h.c.) + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (6.1)$$
$$\tilde{c}_{i,s}^\dagger = (1 - n_{i-s}) c_{i,s}^\dagger$$

と表される。ここで、 $c_{i,s}^\dagger$ は i サイトにスピン s のホールを作る生成演算子であり、 \vec{S}_i は i サイトの $S=1/2$ を持つスピン演算子である。ここでは、Cu サイトのみ考えるので二次元正方格子となっている。 $\langle i,j \rangle$ は最近接格子対についての和である。演算子 $\tilde{c}_{i,s}^\dagger$ は二重占有を禁止する演算子で、 i 番目の格子点にホールが存在しないとき、つまり“穴”が

存在しているときのみ有効である。したがって、ハミルトニアン第一項は、 i サイトのホールが“穴”と位置を交換するのに要するエネルギーとなる。“穴”は局所一重項であることに注意すると、そのエネルギー t は 4.1.2 節の局所一重項の飛び移りエネルギーそのものである。第二項は、反強磁性的に揃えようとする最近接 Cu スピン間の相互作用を表す。このハミルトニアン自体は、高温超伝導体が発見された直後から高温超伝導に対する有効ハミルトニアンとして提案された²¹⁾。ただし、研究の初期には銅酸化物がモット・ハバード型の物質と考えられていたため、 t - J 模型はハバード模型における強相関の極限の模型として扱われていた。その後、モット・ハバード型ではなく電荷移動型であることが明らかとなり、Zhang と Rice²⁰⁾ が局所一重項という考えで t - J 模型を見直したのである。したがって、局所一重項のことを Zhang-Rice 一重項と呼ぶ場合もある。

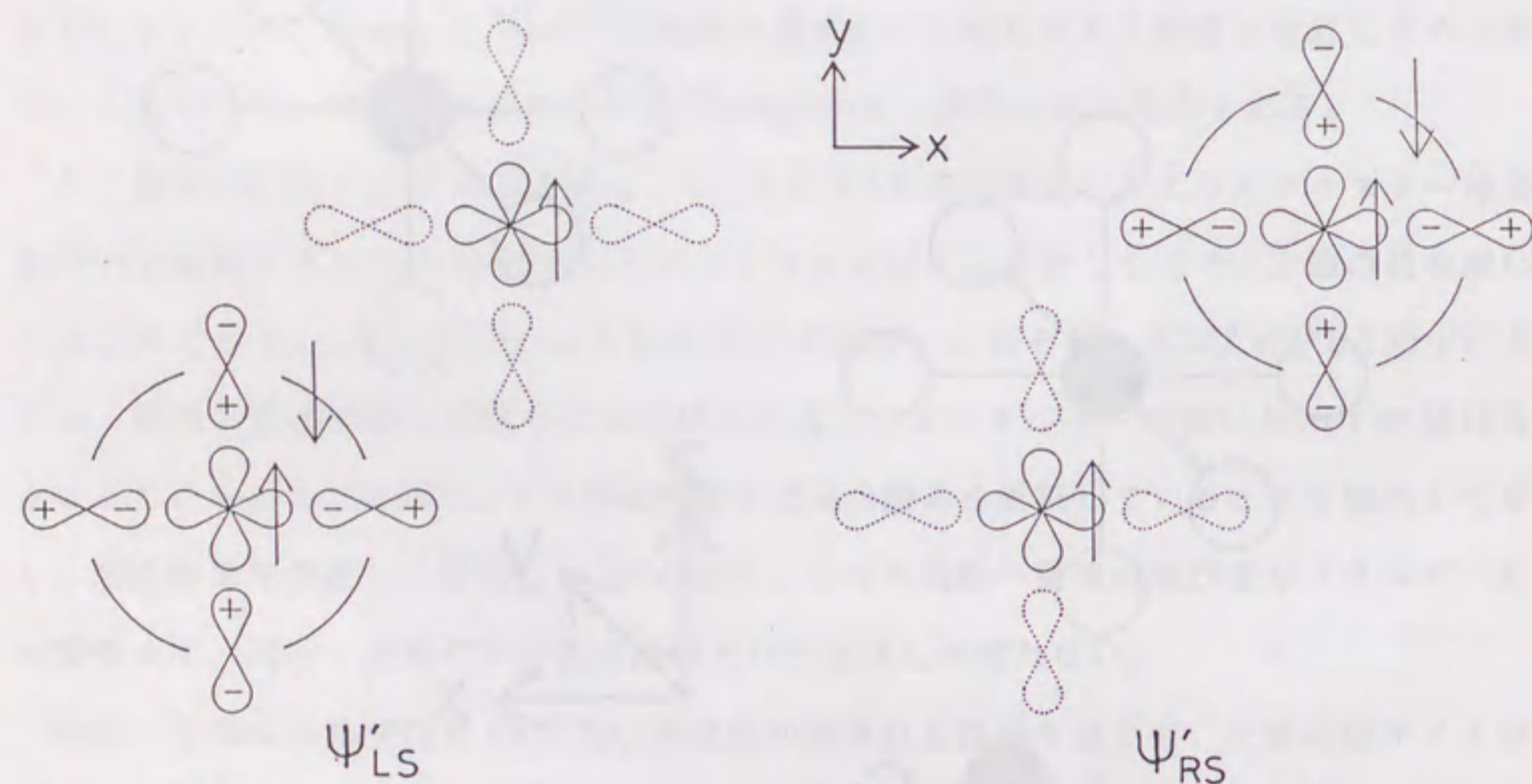
t - J 模型の変数 t と J の大きさは、3.2 節と 4.1.2 節で議論したようにクラスター模型を用いて評価できる。(2.9) 式のハミルトニアンに対する変数として 4.1.2 節の値を用いると、例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の t および J の値は、それぞれ -0.332 eV, 0.155 eV となる。局所一重項の結合状態の方が反結合状態よりもエネルギーが低いから t の値は負となっている。ここで再び、 t の評価の際には頂点酸素を無視していることを強調しておく。頂点酸素を考慮して評価した $2t$ の値は、もはや局所一重項の飛び移りエネルギーには関係せず、局所一重項の安定性の指標という意味しか持たない。

局所一重項の波動関数も $\text{O}(P)2p_\sigma$ 軌道間の混成相互作用を通じて、次最近接サイトの局所一重項と混成していると考えられる。このときの飛び移りエネルギーを t' と書くことにする。更に、次最近接 Cu スピン間の超交換相互作用 J' も存在するであろう。 t' および J' の大きさをクラスター模型で評価するため、第 6.1 図のような Cu_2O_{12} クラスターを考える。クラスター内の軌道は $\text{Cu}3d(x^2-y^2)$, $\text{Cu}3d(3z^2-r^2)$, $\text{O}(P)2p_\sigma$, $\text{O}(A)2p_z$ とする。 J' の値は、クラスター内に 2 個のホールが存在する場合に (2.11) 式を用いて評価される。 t' の値は、3 個のホールを持つクラスターの基底状態と第一励起状態のエネルギー差の半分で与えられる。このとき第 6.2 図に模式的に示されている 2 個の状態 Ψ'_{LS} と Ψ'_{RS} を用いると、基底状態は反結合状態 $(1/\sqrt{2})(\Psi'_{LS}-\Psi'_{RS})$ 、第一励起状態は結合状態 $(1/\sqrt{2})(\Psi'_{LS}+\Psi'_{RS})$ でよく近似できる。 t' , J' に対する頂点酸素の寄与は小さく無視できる。ここで、 t の評価の場合とは異なり t' の符号は正となることに注意しよう。第 6.1 表に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に対して得られた値を示しておく。 J' の値は他の値に比べて小



第 6.1 図

次最近接サイト間の超交換相互作用 J' および局所一重項の飛び移りエネルギー t' の値を評価するために用いた Cu_2O_{12} クラスター。Cu イオンは $3d(x^2-y^2)$, $3d(3z^2-r^2)$ 軌道を、 CuO_2 面内酸素および頂点酸素に対しては、それぞれ $2p_\sigma$, $2p_z$ 軌道を割り当てる。



第 6.2 図

3 個のホールを持つ Cu_2O_{12} クラスターの基底状態および第一励起状態に寄与する状態の模式図。矢印はホールを表し、その向きはスピンの向きを示す。 Ψ'_{LS} は、左下の CuO_4 単位で局所一重項を、右上の CuO_4 単位で x^2-y^2 対称性を持つ二重項を形成している状態である。 Ψ'_{RS} はその逆の状態。

第 6.1 表

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ に対して評価された t, t', J, J' の値。単位は eV である。

物質	t	t'	J	J'
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	-0.332	0.124	0.155	0.010
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$	0.277	-0.062	0.147	0.017

さいので無視できるであろう。したがって、今後 t' まで含めた t - J 模型を t - t' - J 模型と書くことにする。

ここで、 t と t' の符号についてコメントしておく。系の中に 1 個の“穴”を持つ場合 t - t' - J 模型で得られる低エネルギーの分散の形は t の符号に依らない。一方、 t' の符号の違いは最低エネルギーを持つ波数の値を変えてしまう¹⁰⁰⁾。したがって、 t' の符号はこの模型に重大な影響を与えると考えられる。そこで、クラスター模型で求めた t' の符号がなぜ正となるのか調べよう。第 6.2 図に示されている二つの状態 Ψ'_{LS} と Ψ'_{RS} は、全スピンの z 成分が $1/2$ の空間で、

$$|\Psi'_{LS}\rangle = |\psi_s\rangle_1 \otimes |\phi\rangle_2 \quad (6.2)$$

$$|\Psi'_{RS}\rangle = |\psi_s\rangle_2 \otimes |\phi\rangle_1 \quad (6.3)$$

と定義される。ここで、1 (2) は Cu_2O_{12} クラスターの左側 (右側) の CuO_6 単位を、 \otimes は直積を表す。 $|\psi_s\rangle$, $|\phi\rangle$ はそれぞれ、 CuO_6 クラスターにおける一重項状態、二重項状態を表す。どちらの状態も $3d(x^2-y^2)$ 軌道と $P(x^2-y^2)$ 軌道からできている。ここで、 $P(x^2-y^2)$ は CuO_2 面内で x^2-y^2 対称性を持つ $2p_\sigma$ 軌道の線形結合で与えられる。

$$P_{is} = \frac{1}{2} \sum_l p_{ils} \quad (6.4)$$

ここで、 s はスピンを表し、 l は i 番目の Cu サイトのまわりの 4 個の O サイトである。まず、 $|\psi_s\rangle$ を $3d(x^2-y^2)$ と $P(x^2-y^2)$ 軌道にそれぞれ 1 個のホールが存在する状態、 $|\phi\rangle$ を上向きスピンのホールが $3d(x^2-y^2)$ 軌道に存在する状態と仮定しよう。このときの $|\Psi'_{LS}\rangle$ および $|\Psi'_{RS}\rangle$ を、それぞれ $|\Phi'_{LS}\rangle$, $|\Phi'_{RS}\rangle$ と書くと次のようになる。

$$|\Phi'_{LS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{11}^\dagger P_{11}^\dagger - d_{11}^\dagger P_{11}^\dagger)d_{21}^\dagger|0\rangle \quad (6.5)$$

$$|\Phi'_{RS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}d_{11}^\dagger(d_{21}^\dagger P_{21}^\dagger - d_{21}^\dagger P_{21}^\dagger)|0\rangle \quad (6.6)$$

ここで、 $|0\rangle$ はホールが存在しない状態を示し、 d_{1s}^\dagger , P_{1s}^\dagger は、それぞれ左側の CuO_6 単位の $3d(x^2-y^2)$, $P(x^2-y^2)$ 軌道にスピン s のホールを作る生成演算子である。左右の CuO_6 単位は、クラスターの中心にある $\text{O}2p_\sigma$ 軌道間の混成を通じて結びつけられている。そのハミルトニアンは、

$$H_{12} = -t_{pp} \sum_s (P_{2s}^\dagger P_{1s} + h.c.) \quad (6.7)$$

で与えられる。ここで、 t_{pp} は $(1/2)T_{pp}(\text{O}(P), \text{O}(P))$ に等しくその符号は正である。このハミルトニアンを (6.5) 式の $|\Phi'_{LS}\rangle$ に作用させると、

$$H_{12}|\Phi'_{LS}\rangle = t_{pp}|\Phi'_{RS}\rangle \quad (6.8)$$

となる。 $|\Phi'_{LS}\rangle$ と $|\Phi'_{RS}\rangle$ は規格直交化されているので、ハミルトニアン H_{12} に対する行列を 2 行 2 列で書くことができる。そして (6.5)-(6.8) 式から次の関係を得る。

$$\langle (\Phi'_{LS} - \Phi'_{RS}) | H_{12} | (\Phi'_{LS} - \Phi'_{RS}) \rangle = -2t_{pp} \quad (6.9)$$

$$\langle (\Phi'_{LS} + \Phi'_{RS}) | H_{12} | (\Phi'_{LS} + \Phi'_{RS}) \rangle = 2t_{pp} \quad (6.10)$$

したがって、反結合状態 (6.9 式) が結合状態 (6.10 式) より低いエネルギーを持つということが分かる。その結果、 Φ'_{LS} と Φ'_{RS} の間の飛び移りエネルギーは正となる。この事実は、その主要な成分がそれぞれ Φ'_{LS} , Φ'_{RS} で表される Ψ'_{LS} と Ψ'_{RS} の間の飛び移りエネルギー (局所一重項の飛び移りエネルギー) t' の符号が正となることを示している。

次に、 n 型超伝導体の有効ハミルトニアンについてコメントしておく。4.2 節で示したように電子をドーピングしてできる状態は $\text{Cu}3d$, $\text{Cu}4s$, $\text{O}2p$ 軌道を含んだ混合一重項と考えられる。しかし、混合一重項の中の大部分の成分は $3d^{10}$ の電子配置を持っていること、および光学伝導度のドーピング依存性が $\text{Cu}4s$ 軌道は無視した模型で定性的に説明されていること (5.1 節) から、 $\text{Cu}4s$ 軌道を除いた上で有効ハミルトニアンを構築してもよいと考えられる。この場合は電子をドーピングしてできる $3d^{10}$ 状態が局所一重項となり、上述の t - J 模型による取り扱いが可能となる。そこで、 $\text{Cu}4s$ 軌道を考えない Cu_2O_7 および Cu_2O_8 クラスターを用いて $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ に対する有効ハミルトニアンの変数を計算した。その結果を第 6.1 表に示す。 t および t' の計算ではこれらのクラスター内に 1 個のホールが存在することになる。 Cu_2O_7 クラスターの基底状態は、一方の CuO_4 単位にはホールが存在せず ($3d^{10}$ 状態) もう一方の CuO_4 単位に 1 個のホールが存在する状態と、その逆の状態との反結合状態となっている。更に、第一励起状態は結合状態となっている。そのため、局所一重項の飛び移りエネルギー t の符号は正となる。一方、第 6.2 図で頂点酸素を無視した Cu_2O_8 クラスターの基底状態、第一励起状態は、それぞれ局所一重項の結合、反結合状態である。したがって、 t' の符号は負となる。

第 6.1 表から次近接サイト間の超交換相互作用の大きさ J' は小さいことが分かる。したがって、最終的な有効ハミルトニアンとしては (6.1) 式の t - J 模型に t' の効果を加えた t - t' - J 模型が妥当であろう¹¹⁶⁾。 t, t' は電荷 e を持ちスピンを持たない“穴”の運動、つまり電荷の自由度を表す。一方、 J はスピンの自由度を表す。CuO₂ 面の電子状態から得られたこれらの変数の値は同程度であり、電荷とスピンが強く結合していることを物語っている。銅酸化物高温超伝導体に対してこの有効ハミルトニアンを用いる場合は、この点に注意する必要がある。

最後に、 t - t' - J 模型または t - J 模型を用いて何が明らかにされたのか、そして超伝導状態がどのように記述されるのか簡単に眺めよう。

まず“穴”が存在しない場合を考えよう。このとき、(6.1) 式の第一項は存在せず (3.3) 式と同じになる。このときの基底状態は反強磁性秩序状態 (ネール (Néel) 状態) であることが知られている。銅酸化物高温超伝導体の絶縁体相の基底状態はまさにそのようなものになっている^{117,118)}。次にこの系の中に 1 個の“穴”を導入したとしよう。“穴”はとなりのスピンと場所を交換しながら動くことができる。その結果、“穴”の移動した後は隣接スピンと向きが同じスピンが入り込み、ネール状態を破壊している。したがって磁気エネルギーは増加している。このことは、“穴”が存在するとネール状態ではありえず、スピンの状態が穴の運動と同時に決まることを示している。

Anderson²¹⁾は、このような状態は一次元スピン系で見られるような量子スピン液体 (もしくは resonating valence bond (RVB)) 状態であると提案した。これはスピン系の状態がスピン一重項対の重ね合わせで記述できるとする考え方である。更に、Anderson は RVB 状態と BCS 状態が形式的に結びつけられ、スピン一重項がクーパー対に対応すると考えた。量子スピン液体の波動関数を作るときの位相のとりかたに自由度があるため、その後、様々な量子スピン液体が考えられている¹¹⁹⁾。一方、分数量子ホール効果との対応から、時間反転対称性が破られれば量子スピン液体の素励起は分数統計に従い^{120,121)}超伝導状態になる¹²²⁾という議論もある。このような、様々な量子状態に基づいて常伝導状態の説明¹²³⁾や超伝導の可能性が議論されているのが現状である。

超伝導になるためには粒子間に引力が働く必要がある。そこで、系の中に 2 個の“穴”を入れたときの“穴”の間の結合エネルギー ($E_B = E(2) + E(0) - 2E(1)$) の評価が有限サイズのクラスターを用いて行われている¹²⁴⁻¹²⁶⁾。ここで、 $E(n)$ は n 個の“穴”を持つ系

の基底状態のエネルギーである。それによると、引力の大きさは、適当なパラメータの領域で J/t の増加とともに単調に増加する¹²⁴⁾。それを直感的に理解するためには、 J/t の大きい場合を考えるのが分かりやすい。この領域では t の効果は重要ではない。“穴”のまわりで切れている反強磁性の結合 (ボンド) 数を数える。2 個の“穴”が離れているときは $4 \times 2 = 8$ で、隣合っているときは 7 なので、隣同士に“穴”がいる方がエネルギーが低くなる。この事情は量子的なスピンのゆらぎがあっても基本的に変わらない。したがって、 J/t が大きくなるほど引力は大きくなる。また J/t の増加とともに超伝導相関が増大しているという計算結果もある¹²⁷⁾ (ただし一次元 t - J 模型の場合)。このように、 t - J 模型 (t - t' - J 模型) ではスピン間相互作用に起因した引力が期待され、それが高温超伝導に結びついているのではないかと考えられている。

現状では t - J 模型と超伝導の間に万人を納得させるような関係は得られていない。しかし、著者はこの模型の中に超伝導の本質があると考えている。

第7章 結論

高温超伝導の機構解明のためには、まず CuO_2 面の電子状態の理解が不可欠である。とりわけ、反強磁性絶縁体にキャリアをドーブすると超伝導が現われることから、絶縁体相と金属相の両方の電子状態を明らかにしなければならない。そこで、本研究では、イオン結晶模型とクラスター模型を用いて、様々な物質の絶縁体相と金属相の電子状態を系統的に調べた。そして、銅酸化物高温超伝導体の電子状態を特徴づける変数を明らかにするとともに、低エネルギー状態を記述する有効ハミルトニアンに対する情報を与えた。以下では、本研究を通じて明らかになった重要な点を強調して本研究の結論とする。

絶縁体相の電子状態の議論は第3章で行なった。特に、エネルギー・ギャップと Cu スピン間の超交換相互作用の物質依存性を計算し実験結果と比較することで、Cu イオンと面内酸素イオンのエネルギー準位差（電荷移動エネルギー）の重要性を指摘した。更に、この電荷移動エネルギーの大きさは Cu と面内酸素サイトのホールに対するマードルング・ポテンシャルの差で支配されていることを見出した。

p 型超伝導体の金属相では、超伝導転移温度を決定しているホール濃度以外の要因を調べた（4.1 節）。その結果、頂点酸素と面内酸素のエネルギー準位差が、 CuO_2 面内に形成される局所一重項の安定性を通じて最適ホール濃度での超伝導転移温度を支配していることが示された。このエネルギー準位差は、頂点酸素と面内酸素のマードルング・ポテンシャルの差と比例している。したがって、頂点酸素のマードルング・ポテンシャルが面内酸素のそれよりも高い物質ほど、局所一重項が低エネルギーで安定化され超伝導温度が高くなっているのである。ただし、超伝導と局所一重項の関係は、第6章で議論された有効ハミルトニアン（ $t-t'-J$ 模型）から得られるものと考えている。ここで注意すべき点は、頂点酸素は CuO_2 面内にホールを入りやすくするためには必要だけれど、転移温度を上昇させるには邪魔になっているということである。また、局所一重項の安定性は CuO_2 面内のボンド長とも関係しており、頂点酸素のない T' 相の CuO_2 面にホールがドーブされて超伝導になったとしても、最大転移温度 125 K の記録は破られないと考えられる。

絶縁体相および p 型超伝導体に対する金属相の議論から、 CuO_2 面および頂点酸素のエネルギー準位構造が重要であることが分かる。更に、このエネルギー準位構造は結晶構

造から決定されるマードルング・ポテンシャルに支配されている。この事実が明らかにされた要因としては、第一に La 系の発見以来の集中的な研究によって、超伝導を示す様々な物質の結晶構造が詳細に調べられたことが挙げられる。第二には、層状構造のため層間のイオン性がよく保たれているという結晶構造の特徴が挙げられよう。このようにマードルング・ポテンシャルがエネルギー準位を支配している例としては、この他に典型的なイオン結晶である I-VIII 化合物等⁴⁴⁾が知られている。

マードルング・ポテンシャルがエネルギー準位を決定しているとする、いくつかの実験に対する予測を行なうことが可能である。より高い転移温度を持つ物質探索に対しては、その指針が 4.1 節に与えられている。電荷移動型絶縁体とモット・ハバード型絶縁体の違いによる、エネルギー・ギャップおよび反強磁性超交換相互作用の圧力依存性の予測が 3.3 節で与えられている。これらの予測を確認する実験を期待する。

p 型超伝導体は多数存在するが、n 型超伝導体は今までのところ一種類の構造（ T' 相）しか発見されていない。そのため、p 型超伝導体に対して行なったような物質依存性を議論できないのは残念である。しかし、発見されている物質でさえ電子がどこに入るのか、実験的には確定していないのが現状である。そこで、4.2 節では $\text{Cu}4s$ 軌道を取り入れたクラスターを用いて電子状態を調べた。そして、電子ドーピングで生じる状態として $\text{Cu}3d$, $\text{Cu}4s$, $\text{O}2p$ 軌道が関与した混合一重項状態を提案した。ここで重要な点は、ドーブされた電子は絶縁体相で空になっている x^2-y^2 対称性の軌道に入ることである。これは、5.1 節で示したように、 $\text{Cu}4s$ 軌道を見捨てた場合の光学伝導度の計算結果が実験結果を説明することからも明らかである。

ドーピングに伴う光学伝導度や一粒子励起スペクトルの変化は、電子状態の変化を明らかにする上で重要である。第5章では、これらの量をクラスター模型で計算した。両者とも、計算結果はドーピングに伴う電子状態の変化を示している。ただし、互いに異なる量を計算しているため、電子状態の変化のより詳細な議論を行なうためには両者を常に比較する必要があるだろう。また、光学伝導度の計算結果と実験結果とのよい対応は、採用したクラスター模型の正当性を示している。ただし、キャリア濃度の小さい物質の実験で観測されている、中赤外領域の吸収は計算結果には現われていない。これは、採用したクラスターサイズが小さすぎたためと考えている。その吸収の原因は、 $t-J$ 模型で主張されているようにスピン励起を伴ったキャリアの運動によるものと考えられる。

第6章では低エネルギー領域を記述するのに有効なハミルトニアンとして、反強磁性絶縁体中の局所一重項の運動を記述する $t-t'-J$ 模型を採用した。そして、その模型に用いる変数の値を具体的に評価した。この値は、今後、この模型を銅酸化物高温超伝導体に適用する際の指針となる。

本研究では、全ての銅酸化物高温超伝導体の電子状態を調べるとともに、計算された量を実験結果と比較することで、この物質を特徴づける変数を明らかにして電子状態を統一的に理解した。そして、この系を記述する有効ハミルトニアンに対する情報を提供した。著者は、本研究で示された電子状態に対する情報が、今後の高温超伝導の研究にとって重要な指針となると確信する。更に、本研究で採用した、全ての物質に対する詳細な電子状態の議論から高温超伝導の謎に迫ろうという研究方針は、強い電子間相互作用を持つ銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構を理解する上で最も着実な道筋であると確信している。

謝辞

本研究の遂行に際して、終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜った名古屋大学 前川禎通 教授に深く感謝の意を表します。

学位論文をまとめるにあたり、適切な御教示を賜った名古屋大学 木村初男 教授、有益な助言と御討論頂いた名古屋大学 井上順一郎 助教授に心から感謝致します。

本研究の主要な部分、とりわけ第3章、第4章の共同研究者である名古屋大学 太田幸則 博士には常に御指導、御討論を頂きました。ここに深く感謝致します。

以上の方々を始め、常に有益な議論をして頂いた名古屋大学前川研究室の皆様にも深くお礼申し上げます。

付録

本研究で用いた層状構造を持つ銅酸化物に対する様々なデータ。掲載されている情報は (i) 測定された最大の超伝導転移温度 T_c , (ii) 最大の転移温度を示すときの CuO_2 当りのホール濃度 p , (iii) 本研究で用いた結晶構造の参考文献, (iv) CuO_2 面内の Cu の配位数, (v) 親物質, (vi) 仮定したイオンの価数 (形式値は Cu^{2+} , O^{2-} , La^{3+} 等を示す。), (vii) 最近接 Cu イオン間距離の半分の値 d_P (斜方晶の物質に対しては平均距離を示す。), $\text{Cu}(P)\text{-O}(A)$ ボンド長 d_A , マーデルング・ポテンシャルの差 ΔV_A , ΔV_M , ΔV_d に対する計算値。 (viii) その他の注意, (ix) 文献。ここで、ボンド長とマーデルング・ポテンシャルの単位は、それぞれ Å, eV である。

A: $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$

(i) $T_c=0$ K (文献 1) (ii) $p=0.2$ (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.930$, $d_A=2.260$, $\Delta V_A=-2.639$, $\Delta V_M=48.154$, $\Delta V_d=0.735$ (viii) 注意: 非超伝導の金属^{1,3)}。同じ構造を持つ $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ にはホールがドーブされず半導体であった³⁾が (図には (A') と表示)、最近 La を Sr に置き換えた $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$ で $T_c=60$ K の超伝導体になることが示された⁴⁾。 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ に対する結晶構造⁵⁾ を用い、4e サイトの価数を 2.92+, 2a サイトの価数を 2.16+ とすると $d_P=1.912$, $d_A=2.305$, $\Delta V_A=-1.316$, $\Delta V_M=48.416$, $\Delta V_d=0.817$ を得る。 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$ に対してもこの値を仮定し Λ'' とする。もし、文献 2 の結晶構造のデータを用いて、4e サイトの価数を 3+, 2a サイトの価数を 2+ と仮定すると $d_P=1.910$, $d_A=2.361$, $\Delta V_A=0.277$, $\Delta V_M=48.236$ and $\Delta V_d=0.854$ を得る。 $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ では、過剰酸素が CuO_2 面間に入り込んでいると報告⁶⁾されている。

(ix) 文献

- 1) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. Nazzari and S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 542.
- 2) N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet and B. Raveau: Mat. Res. Bull. **15** (1980) 891.
- 3) T. Tamegai and Y. Iye: Physica C **159** (1989) 181.
- 4) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, J. J. Krajewski, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr., P. Marsh, A. C. W. P. James and L. F. Schneemeyer: Nature **345** (1990) 602.
- 5) F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Nakai and H. Asano: Physica C **157** (1989) 89.
- 6) N. Nguyen, J. Choisnet and B. Raveau: Mat. Res. Bull. **17** (1982) 567.

B: $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

(i) $T_c=38$ K (文献 1) (ii) $p=0.15$ (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 6 (v) 親物質: La_2CuO_4 (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.889$, $d_A=2.412$, $\Delta V_A=-0.750$, $\Delta V_M=49.620$, $\Delta V_d=0.719$ (viii) 注意: 室温の正方晶のデータ。文献 3 の La_2CuO_4 に対する結晶構

造を用いると、 $d_P=1.904$, $d_A=2.397$, $\Delta V_A=-1.267$, $\Delta V_M=49.461$, $\Delta V_d=0.653$ を得る。これを B' とする。

(ix) 文献

- 1) J. B. Torrance, A. Bezinge, A. I. Nazzari, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. LaPlaca, P. M. Horn, and G. A. Held: Phys. Rev. B **40** (1989) 8872.
- 2) M. François, K. Yvon, P. Fischer and M. Decroux: Solid State Commun. **63** (1987) 35.
- 3) J. M. Longo and P. M. Raccach: J. Solid. State Chem. **6** (1973) 526.

C: $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$

(i) $T_c=30$ K (文献 1) (ii) $p=0.15$ (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 6 (v) 親物質: La_2CuO_4 (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.894$, $d_A=2.429$, $\Delta V_A=-0.861$, $\Delta V_M=49.467$, $\Delta V_d=0.721$ (viii) 注意: T_c 対 p 曲線は $p=0.12$ で谷を持つ¹⁾。295 K での結晶構造データ。もし 10 K における文献 2 のデータを用いると、 $d_P=1.891$, $d_A=2.417$, $\Delta V_A=-0.861$, $\Delta V_M=49.577$, $\Delta V_d=0.716$ となる。これを C' とする。

(ix) 文献

- 1) A. R. Moodenbaugh, Y. Xu and M. Suenaga: Phys. Rev. B **38** (1988) 4596.
- 2) J. D. Jorgensen, H. B. Schüttler, D. G. Dapone, II, K. Zhang, M. B. Brodsky and D. J. Scalapino: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1024.

D: $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ($x=0.205$, $y=0.135$)

(i) $T_c=28$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.13$ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{MM}'\text{CuO}_{4-\delta}$ (T*-phase) (vi) イオン価数: $M=2.8+$ と $M'=3.2+$ (vii) $d_P=1.928$, $d_A=2.220$, $\Delta V_A=-0.224$, $\Delta V_M=48.366$, $\Delta V_d=0.646$ (viii) 注意: E と同じ構造。

(ix) 文献

- 1) H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi: Nature **337** (1989) 347.
- 2) Y. Tokura, A. Fujimori, H. Matsubara, H. Watabe, H. Takagi, S. Uchida, M. Sakai, H. Ikeda, S. Okuda and S. Tanaka: Phys. Rev. B **39** (1989) 9704.

E: $\text{Sm}_1\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.95}$

(i) $T_c=37$ K (文献 1) (ii) $p=0.15$ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: T* 相 (vi) イオン価数: Sm^{3+} , $(\text{La-Sr})^{2.7+}$, $\text{O}(A)^{1.7-}$ (vii) $d_P=1.929$, $d_A=2.238$, $\Delta V_A=-0.463$, $\Delta V_M=48.209$, $\Delta V_d=0.753$ (viii) 注意: O(A) は抜けやすい¹⁾のでその平均価数 1.7- を用いる。

(ix) 文献

- 1) Y. Tokura, H. Takagi, H. Watabe, H. Matsubara, S. Uchida, K. Hiraga, T. Oku, T. Mochiku and H. Asano: Phys. Rev. B **40** (1989) 2568.

F: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{Eu}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ ($x=y=0.33$)

(i) $T_c=48$ K (文献 1, 2) (ii) $p=z-x-y$: 不明 (iii) 結晶構造: 文献 3 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{M}_2\text{M}'_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ (vi) イオン価数: $M=2.4+$, $M'=3.38+$, $z=0.78$ (vii) $d_P=1.937$, $d_A=2.228$, $\Delta V_A=0.630$, $\Delta V_M=48.216$, $\Delta V_d=0.681$ (viii) 注意: T_c と p の相関を示す実験は今のところない。

(ix) 文献

- 1) H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2252.
- 2) J. Akimitsu and H. Sawa, *Strong Correlations and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, (Springer Series in Solid State Science 89, 1989), p. 321.
- 3) F. Izumi, H. Kito, H. Sawa, J. Akimitsu and H. Asano: Physica C **160** (1989) 235.

G: $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.11}$

(i) $T_c=50$ K (文献 1) (ii) $p=0.1$ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.1}$ (vi) イオン価数: 酸素欠損層の Cu は $1+$ (vii) $d_P=1.931$, $d_A=2.482$, $\Delta V_A=-0.141$, $\Delta V_M=47.756$, $\Delta V_d=0.863$ (viii) 注意: 親物質として $YBa_2Cu_3O_6$ を用いると $\Delta V_A=-1.691$, $\Delta V_M=47.892$, $\Delta V_d=0.851$ を得る。これを G' とする。もし $YBa_2Cu_3O_{6.09}$ ²⁾ の結晶構造のデータを用い、酸素欠損層の Cu の価数を $1+$ とすれば、 $d_P=1.930$, $d_A=2.466$, $\Delta V_A=-0.770$, $\Delta V_M=47.808$, $\Delta V_d=0.800$ を得る。これを G'' とする。この物質は Y 系の 60 K クラスの超伝導体の親物質かもしれない。

(ix) 文献

- 1) E. M. McCarron III, M. K. Crawford and J. B. Parise: J. Solid State Chem. **78** (1989) 192.
- 2) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.

H: $YBa_2Cu_3O_{6.5}$

(i) $T_c=60$ K (ii) $p=0.12$ ¹⁾ (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.931$, $d_A=2.440$, $\Delta V_A=0.815$, $\Delta V_M=47.776$, $\Delta V_d=0.793$ (viii) 注意: 酸素欠損層の酸素はランダムに入った正方晶。急冷で得られる。

(ix) 文献

- 1) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari: Phys. Rev. B **38** (1988) 7156.
- 2) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.

I: $YBa_2Cu_3O_7$

(i) $T_c=93$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.2$ ³⁾ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iii) 配位数: 5 (iv) 親物質: $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (v) イオン価数: 形式値 (vi) $d_P=1.927$, $d_A=2.296$, $\Delta V_A=3.533$, $\Delta V_M=47.802$, $\Delta V_d=0.736$ (viii) 注意: 斜方晶。これらのパラメータの値は平均値である。親物質に対する CuO 鎖層の Cu と O の価数は、それぞれ $2+$ および $1-$ (平均) と仮定。

(ix) 文献

- 1) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.
- 2) R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr.: Physica C **165** (1990) 419.
- 3) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari: Phys. Rev. B **38** (1988) 7156.

J: $ErBa_2Cu_3O_{6.53}$

(i) $T_c=60$ K (文献 1) (ii) $p=0.12$ ²⁾ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $ErBa_2Cu_3O_6$ (正方晶) (vi) イオン価数: 酸素欠損層の Cu は $1+$ (vii) $d_P=1.923$, $d_A=2.450$, $\Delta V_A=-0.698$, $\Delta V_M=47.979$, $\Delta V_d=0.805$ (viii) 注意: もし親物質として斜方晶の $ErBa_2Cu_3O_{6.53}$ を用い、上記と同じ価数を使えば、 $d_P=1.922$, $d_A=2.368$, $\Delta V_A=0.716$, $\Delta V_M=48.018$, $\Delta V_d=0.777$ となる。これを J' とする。

(ix) 文献

- 1) B. Rupp, E. Pörschke, P. Meuffels, P. Fischer and P. Allenspach: Phys. Rev. B **40** (1989) 4472.
- 2) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari: Phys. Rev. B **38** (1988) 7156.

K: $ErBa_2Cu_3O_7$

(i) $T_c=92$ K (文献 1) (ii) $p=0.12$ ²⁾ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $ErBa_2Cu_3O_{6.5}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.919$, $d_A=2.284$, $\Delta V_A=3.679$, $\Delta V_M=47.992$, $\Delta V_d=0.743$ (viii) 注意: これらのパラメータの値は平均値である。Cu-O 鎖層の価数は O^{1-} (平均) および Cu^{2+} 。

(ix) 文献

- 1) B. Rupp, E. Pörschke, P. Meuffels, P. Fischer and P. Allenspach: Phys. Rev. B **40** (1989) 4472.
- 2) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari: Phys. Rev. B **38** (1988) 7156.

L: $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$

(i) $T_c=90$ K (文献 1) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $YBa_2Cu_4O_8$ (vi) イオン価数: Cu-O 鎖の酸素は $1.5-$ (平均) (vii) $d_P=1.927$, $d_A=2.275$, $\Delta V_A=3.244$, $\Delta V_M=47.967$, $\Delta V_d=0.741$ (viii) 注意: $YBa_2Cu_4O_8$ では、組成式当たり 0.5 個のホールが CuO_2 面と電荷浴層に分布する。その結果 CuO_2 面内のホール数は小さくなる。よって、親物質の Cu-O 鎖層の酸素の平均価数を $1.5-$ と仮定。1 GPa の圧力下における構造 (このとき $T_c=92.4$ K²⁾) を用いれば、 $d_P=1.927$, $d_A=2.226$, $\Delta V_A=3.362$, $\Delta V_M=48.156$, $\Delta V_d=0.747$ となる。これを L' とする。文献 3 の構造のデータを用いれば、 $d_P=1.930$, $d_A=2.299$, $\Delta V_A=2.837$, $\Delta V_M=47.803$, $\Delta V_d=0.728$ である。

(ix) 文献

- 1) T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka: Nature **341** (1989) 41.
- 2) E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski and S. Rusiecki: Physica C **159** (1989) 668.
- 3) P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong and L. J. Martinez-Miranda: Nature **334** (1988) 141.

M: $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ba_{1.25}La_{0.75})Cu_3O_{6+\delta}$

(i) $T_c=75-90$ K (文献 1) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ba_{1.25}La_{0.75})Cu_3O_{6.625}$ (vi) イオン価数: $(Ca-La)^{2.5+}$, $(Ba-La)^{2.375+}$, Cu-O 欠損層の酸素の平均価数は $0.625-$ (vii) $d_P=1.937$, $d_A=2.278$, $\Delta V_A=3.896$, $\Delta V_M=47.556$, $\Delta V_d=0.793$ (viii) 注意: “CaBaLaCu₃O₇” の類似物質。正方晶。酸素は鎖層にランダムに分布。

(ix) 文献

- 1) F. Keller-Berest, S. Megtert, G. Collin, P. Monod and M. Ribault: *Physica C* **161** (1989) 150.
- 2) E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski and S. Rusiecki: *Physica C* **159** (1989) 668.

N: $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$

(i) $T_c=78-83$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.25$ (iii) 結晶構造: 文献 3 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ (vi) イオン価数: 酸素欠損層の Cu は 1+ で、Pb は 2+ (vii) $d_P=1.914$, $d_A=2.284$, $\Delta V_A=-0.242$, $\Delta V_M=48.550$, $\Delta V_d=0.743$ (viii) 注意: もし文献 4 の構造のデータを用いると $d_P=1.910$, $d_A=2.074$, $\Delta V_A=1.560$, $\Delta V_M=49.123$, $\Delta V_d=0.691$ を得る。これを N' とする。

(ix) 文献

- 1) K. Kadowaki, M. J. V. Menken and A. C. Moleman: *Physica C* **159** (1989) 165.
- 2) M. Masuzawa, T. Noji, Y. Koike and Y. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) No. 9.
- 3) R. J. Cava, M. Marezio, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, A. Santoro and F. Beech: *Physica C* **157** (1989) 272.
- 4) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 4780.

O: $\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$

(i) $T_c=85-110$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.25$ (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{PbSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (vi) イオン価数: Tl^{3+} , Pb^{4+} (vii) $d_P=1.901$, $d_A=2.443$, $\Delta V_A=11.033$, $\Delta V_M=47.84$, $\Delta V_d=1.008$ (viii) 注意: R と同じ構造。

(ix) 文献

- 1) J. M. Liang, R. S. Liu, Y. T. Huang, S. F. Wu, P. T. Wu and L. J. Chen: *Physica C* **165** (1990) 347.
- 2) J. B. Parise, P. L. Gai, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight: *Physica C* **159** (1989) 245.

P: $\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$

(i) $T_c=122-125$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.25$ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{PbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (vi) イオン価数: Tl^{3+} , Pb^{4+} (vii) $d_P=1.910$, $d_A=2.392$, $\Delta V_A=12.008$, $\Delta V_M=47.671$, $\Delta V_d=0.903$ (viii) 注意: S と同じ構造。配位数が 4 の CuO_2 面は超伝導に関係しない^{3,4)}。

(ix) 文献

- 1) J. B. Parise, P. L. Gai, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight: *Physica C* **159** (1989) 245.
- 2) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, P. L. Gai, J. C. Calabrese, T. R. Askew, R. B. Flippen and A. W. Sleight: *Science* **242** (1988) 249.
- 3) J. Kondo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2884.
- 4) M. Di Stasio, K. A. Müller and L. Pietronero: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2827.

Q: $\text{Tl}(\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4})_2\text{CuO}_{5-\delta}$

(i) $T_c=40-52$ K (文献 1-3) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 6 (v) 親物質: $\text{Tl}_{0.7}(\text{Ba}_{0.35}\text{La}_{0.65})_2\text{CuO}_{4.7}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.922$, $d_A=2.499$, $\Delta V_A=1.739$, $\Delta V_M=48.409$, $\Delta V_d=0.755$ (viii) 注意: Tl と O 原子はかなり欠損している

¹⁾。したがって上記の親物質を採用した。 T_c と p の関係を明らかにした実験は今のところない。

(ix) 文献

- 1) M. A. Subramanian, G. H. Kwei, J. B. Parise, J. A. Goldstone and R. B. von Dreele: *Physica C* **166** (1990) 19.
- 2) T. Manako, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Satoh and H. Igarashi: *Physica C* **158** (1989) 143.
- 3) T. Mochiku, T. Nagashima, M. Watahiki, Y. Fukai and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1926.

R: $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$

(i) $T_c=100-103$ K (文献 1, 2) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (vi) イオン価数: Tl 層の O は 1-, Tl^{3+} (vii) $d_P=1.928$, $d_A=2.761$, $\Delta V_A=11.812$, $\Delta V_M=46.698$, $\Delta V_d=1.051$ (viii) 注意: Tl 層の酸素は幾らか欠損している。ホールは親物質の Tl 層と CuO_2 面に分布している³⁾。

(ix) 文献

- 1) S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi and Y. Muto: *Physica C* **168** (1990) 57.
- 2) B. Morosin, D. S. Ginley, P. F. Hlava, M. J. Carr, R. J. Baughman, J. E. Schirber, E. L. Venturini and J. F. Kwak: *Physica C* **152** (1988) 413.
- 3) J. Kondo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2884.

S: $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$

(i) $T_c=117-120$ K (文献 1, 2) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (vi) イオン価数: Tl 層の酸素は 1-, Tl^{3+} (vii) $d_P=1.923$, $d_A=2.763$, $\Delta V_A=12.584$, $\Delta V_M=46.706$, $\Delta V_d=1.033$ (viii) 注意: Tl 層の酸素は幾らか欠損している。ホールは親物質の Tl 層と CuO_2 面に分布している³⁾ので、上記の親物質を採用する。上記の結果は、配位数が 5 のピラミッド型の CuO_2 面に対する値である。配位数が 4 の CuO_2 面は超伝導に関係しない^{3,4)}。

(ix) 文献

- 1) S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, T. Oku, D. Shindo, K. Hiraga, N. Kobayashi, H. Iwasaki and Y. Muto: *Physica C* **158** (1989) 471.
- 2) B. Morosin, D. S. Ginley, J. E. Schirber and E. L. Venturini: *Physica C* **156** (1988) 587.
- 3) J. Kondo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2884.
- 4) M. Di Stasio, K. A. Müller and L. Pietronero: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2827.

T: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

(i) $T_c=87$ K (文献 1, 2) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 3 (iv) 配位数: 6 (v) 親物質: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.933$, $d_A=2.714$, $\Delta V_A=8.942$, $\Delta V_M=47.081$, $\Delta V_d=0.959$ (viii) 注意: ホールドーピングの機構 (内部の電荷移動^{1,4)}, Tl サイトに入った Cu, 酸素欠損など) は明らかではない。

(ix) 文献

- 1) S. Nakajima, M. Kikuchi, T. Oku, N. Kobayashi, T. Suzuki, K. Nagase, K. Hiraga, Y. Muto and Y. Syono: *Physica C* **160** (1989) 458.
- 2) Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako and H. Igarashi: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 11400.
- 3) C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 225.

- 4) T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, Y. Syono, M. Kikuchi, N. Kobayashi and M. Tachiki: Phys. Rev. B **40** (1989) 5184.

U: $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+\delta}$

(i) $T_c=110$ K (文献 1) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.928$, $d_A=2.704$, $\Delta V_A=11.112$, $\Delta V_M=46.864$, $\Delta V_d=1.038$ (viii) 注意: T と同じ。

(ix) 文献

- 1) Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako and H. Igarashi: Phys. Rev. B **40** (1989) 11400.
2) D. E. Cox, C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight: Phys. Rev. B **38** (1988) 6624.

V: $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$

(i) $T_c=125$ K (文献 1) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.924$, $d_A=2.725$, $\Delta V_A=11.346$, $\Delta V_M=46.981$, $\Delta V_d=1.039$ (viii) 注意: T と同じ。ピラミッド型の CuO_2 面の間の四面体型 CuO_2 にはホールが入らない^{3,4)}ので $O(A)$ のとなりの CuO_2 面を採用する。

(ix) 文献

- 1) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2539.
2) D. E. Cox, C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight: Phys. Rev. B **38** (1988) 6624.
3) J. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2884.
4) M. Di Stasio, K. A. Müller and L. Pietronero: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2827.

W: $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$

(i) $T_c=17-80$ K (文献 1-5) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 6 (iv) 配位数: 6 (v) 親物質: $Bi_2Sr_2CuO_6$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.901$, $d_A=2.461$, $\Delta V_A=9.088$, $\Delta V_M=48.437$, $\Delta V_d=0.888$ (viii) 注意: T_c の最大値は不正確である。本論文の図には T_c を誤差棒で示す。観測されている小さなひし形歪を計算では無視する。

(ix) 文献

- 1) R. G. Buckley, J. L. Tallon, I. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden and N. B. Milestone: Physica C **156** (1988) 629.
2) J. L. Tallon, R. G. Buckley, P. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. Brown, M. E. Bowden, L. A. Christian and R. Goguel: Nature **333** (1988) 153.
3) N. E. Flower, M. R. Presland, P. Gilberd and R. G. Buckley: Physica C **165** (1990) 161.
4) W. Bauhofer, H. Mattausch, R. K. Kremer, P. Murugaraj and A. Simon: Phys. Rev. B **39** (1989) 7244.
5) T. Ishida and T. Sakuma: Physica C **167** (1990) 258.
6) H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomimoto and J. Akimitsu: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L830.

X: $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Y_{0.1}Cu_2O_{8.24}$

(i) $T_c=93$ K (文献 1, 2) (ii) $p=0.19$ (iii) 結晶構造: 文献 3 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.914$, $d_A=2.029$, $\Delta V_A=10.901$, $\Delta V_M=48.247$, $\Delta V_d=0.754$ (viii) 注意: 観測されている小さなひし形歪を計算では無視

する。より高い $T_c=99$ K を持つ単斜晶の $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_y$ が最近発見された⁴⁾。 $T_c=99-100$ K を持つ物質 $Bi_{2+x}Sr_{2+y}Ca_{1+z}Cu_2O_{8-\delta}$ ($x+y+z \approx 0.1$) も合成されている⁵⁾。これらの物質のパラメータの値を X と同じと仮定して X' とする。

(ix) 文献

- 1) R. Yoshizaki, H. Ikeda, Y. Saito and Y. Abe: Physica C **162** (1989) 67.
2) S. Miura, T. Yoshitake, N. Shohata and T. Satoh: Physica C **165** (1990) 241.
3) S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp Jr and W. F. Peck: Phys. Rev. B **38** (1988) 893.
4) S. Kambe, T. Matsuoka, M. Takahashi, M. Kawai and T. Kawai: Phys. Rev. B **42** (1990) 2669.
5) I. V. Gladyshev, S. N. Gordeev, I. S. Dubenko, A. A. Zhukov, A. Y. Martynkin, V. V. Moshchalkov, V. A. Murashov and Y. V. Trofimov: Preprint (1990).

Y: $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$

(i) $T_c=110$ K (文献 1-3) (ii) p : 不明 (iii) 結晶構造: 文献 2, 4 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.90$, $\Delta V_A=8.3$, $\Delta V_M=46.3$ (viii) 注意: 単層の試料の合成は難しい。文献 5 で計算されたマードルング・ポテンシャルを用いた。

(ix) 文献

- 1) R. G. Buckley, J. L. Tallon, I. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden and N. B. Milestone: Physica C **156** (1988) 629.
2) J. L. Tallon, R. G. Buckley, P. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. Brown, M. E. Bowden, L. A. Christian and R. Goguel: Nature **333** (1988) 153.
3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
4) W. N. Wang, H. S. Koo, R. S. Liu and P. T. Wu: Physica C **162-164** (1989) 911.
5) J. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2884.

Z: $Bi_2Sr_2(Gd_{1-x}Ce_x)_2Cu_2O_{10+y}$ ($x=0.18$, $y=0.24$)

(i) $T_c=34-40$ K (文献 1, 2) (ii) $p \approx 0.1$ (iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 5 (v) 親物質: $Bi_2Sr_2(Gd_{0.75}Ce_{0.25})Cu_2O_{10.25}$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.927$, $d_A=2.221$, $\Delta V_A=5.056$, $\Delta V_M=48.310$, $\Delta V_d=0.737$ (viii) 注意: 相対的に低い T_c は小さなホール濃度または T_c 対 p 曲線内の谷によるものであろう。

(ix) 文献

- 1) Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Lacorre and J. B. Torrance: Nature **342** (1989) 890.
2) T. Arima, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers and J. B. Torrance: Physica C **168** (1990) 79.

a: $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$

(i) $T_c=24-27$ K (文献 1, 2) (ii) $p=-0.15$ (iii) 結晶構造: 文献 3 (iv) 配位数: 4 (v) 親物質: Nd_2CuO_4 (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.973$, $\Delta V_M=46.435$, $\Delta V_d=0.858$ (viii) 注意: $O(A)$ のない CuO_2 面を持つ電子キャリアーの超伝導体。もし文献 4 の 11 K における物質の構造のデータを用いれば $d_P=1.971$, $\Delta V_M=46.500$ と $\Delta V_d=0.861$ を得る。

(ix) 文献

- 1) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1197.

- 2) A. C. W. P. James, S. M. Zahurak and D. W. Murphy: Nature **338** (1989) 240.
- 3) F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura and H. Asano: Physica C **158** (1989) 433.
- 4) G. H. Kwei, S. W. Cheong, Z. Fisk, F. H. Garzon, J. A. Goldstone and J. D. Thompson: Phys. Rev. B **40** (1989) 9370.

b: $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$

(iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 4 (v) 親物質: $(\text{Ca-Sr})\text{CuO}_2$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.931$, $\Delta V_M=46.646$, $\Delta V_d=1.086$ (viii) 注意: 半導体。O(A) のない CuO_2 面。

(ix) 文献

- 1) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth: Nature **334** (1988) 231.

c: $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

(iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 4 (v) 親物質: $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.986$, $\Delta V_M=46.089$, $\Delta V_d=0.849$ (viii) 注意: 半導体。O(A) のない CuO_2 面。

(ix) 文献

- 1) L. L. Miller, X. L. Wang, S. X. Wang, C. Stassis and D. C. Johnston, J. Faber Jr. and C. K. Loong: Phys. Rev. B **41** (1990) 1921.

d: Sr_2CuO_3

(iii) 結晶構造: 文献 1 (iv) 配位数: 4 (v) 親物質: Sr_2CuO_3 (vi) イオン価数: 形式値 (vii) $d_P=1.96$, $\Delta V_M=45.653$, $\Delta V_d=1.068$ (viii) 注意: 半導体。CuO₄ 鎖。

(ix) 文献

- 1) C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum: Z. Anorg. Allgem. Chem. **371** (1969) 325.

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- 2) 例えば、Y. Tokura and T. Arima: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 3) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: Nature **337** (1989) 345.
- 4) J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 418.
- 5) 例えば、*Strong Correlations and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, (Springer Series in Solid State Science 89, 1989).
- 6) N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. D. Durham and W. M. Temmerman: Phys. Rev. B **37** (1988) 5158.
- 7) P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, M. Grioni, P. J. W. Wejis, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, H. Verweij, L. F. Feiner and H. Petersen: Phys. Rev. B **38** (1988) 6483.
- 8) H. Matsuyama, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosugi, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto and H. Inokuchi: Physica C **160** (1989) 576.
- 9) H. Eskes and G. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1415.
- 10) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- 11) C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, P. M. Keene, d C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell and S. Sutton: Nature **326** (1987) 855.
- 12) J. S. Tsai, Y. Kubo and J. Tabuchi: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1979.
- 13) E. Maxwell: Phys. Rev. **78** (1950) 477.
C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Nesbitt: Phys. Rev. **78** (1950) 487.
- 14) J. P. Franck, J. Jung, G. Salomons, W. A. Miner, M. A. -K. Mohamed, J. Chrzanowski, S. Gyax, J. C. Irwin, D. F. Mitchell and G. I. Sproule: Physica C **172** (1990) 90.
- 15) J. Kondo, Y. Asai and S. Nagai: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 4334.
- 16) A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B **39** (1989) 2255.
- 17) S. L. Cooper, G. A. Thomas, A. J. Millis, P. E. Sulewski, J. Orenstein, D. H. Rapkine, S-W. Cheong and P. L. Trevor: Phys. Rev. B **42** (1990) 10785.

- 18) T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, S. Koshihara, Y. Tokura, T. Ido and S. Uchida: preprint.
Y. Tokura *et al.*: to be published.
- 19) C. Murayama, N. Môri, S. Yomo, H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura: Nature **339** (1989) 293.
- 20) F. C. Zhang and T. M. Rice: Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- 21) P. W. Anderson: Science **235** (1987) 1196.
- 22) 例えば J. M. Ziman: *Principles of the Theory of Solids*, 2nd ed. (Cambridge University Press, London, 1972), p. 37.
- 23) F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1963).
- 24) E. R. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo and F. C. Alcaraz: Phys. Rev. B **34** (1986) 1677.
- 25) J. C. Slater and G. F. Koster: Phys. Rev. **94** (1954) 1498.
- 26) O. K. Andersen, W. Klose and H. Nohl: Phys. Rev. B **17** (1978) 1208.
- 27) F. Mila: Phys. Rev. B **38** (1988) 11358.
- 28) A. K. McMahan, R. M. Martin and S. Satpathy: Phys. Rev. B **38** (1988) 6650.
- 29) L. H. Tjeng, H. Eskes and G. A. Sawatzky: *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemof, (Springer Series in Solid State Science 89, 1989), p. 33.
- 30) M. S. Hybertsen, M. Schluter and N. E. Chistensen: Phys. Rev. B **39** (1989) 9028.
- 31) H. Chen and J. Callaway: Phys. Rev. B **40** (1989) 8800.
- 32) E. B. Stechel and D. R. Jennison: Phys. Rev. B **38** (1988) 4632.
- 33) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.
- 34) R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly: J. Phys. C: Solid State Phys. **8** (1975) 2591.
- 35) A. Fujimori: Phys. Rev. B **39** (1989) 793.
- 36) H. Eskes, L. H. Tjeng and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **41** (1990) 288.
- 37) F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura and H. Asano: Physica C **158** (1989) 433.

- 38) H. Okada, M. Takano and Y. Takeda: Physica C **166** (1990) 111.
Y. Tokura *et al.*: to be published.
- 39) P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons, S.-W. Cheong and Z. Fisk: Phys. Rev. B **41** (1990) 225.
Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido and S. Uchida: Phys. Rev. B **41** (1990) 11657.
S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida, S. Hosoya, T. Kajitani and T. Fukuda: Phys. Rev. B **42** (1990) 1045.
S. Tajima, S. Uchida, S. Ishibashi, T. Ido, H. Takagi, T. Arima and Y. Tokura: Physica C **168** (1990) 117.
I. Terasaki, T. Nakahashi, S. Takebayashi, A. Maeda and K. Uchinokura: Physica C **165** (1990) 152.
- 40) G. Lucovsky, R. M. Martin and E. Burstein: Phys. Rev. B **4** (1971) 1367.
- 41) E. Dagotto and D. Poilblanc: Phys. Rev. B **42** (1990) 7940.
- 42) E. Gagliano and S. Bacci: Phys. Rev. B **42** (1990) 8772.
- 43) R. R. P. Singh, P.A. Fleury, K. B. Lyons and P. E. Sulewski: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2736.
- 44) 例えば、P. A. Cox: *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, (Oxford University Press, 1987).
- 45) 例えば、D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman and T. M. Rice: Phys. Rev. B **7** (1973) 1920.
- 46) 例えば、L. J. de Jongh and R. Block: Physica B **79** (1975) 568.
- 47) M. C. Aronson, S. B. Dierker, B. S. Dennis, S.-W. Cheong and Z. Fisk: unpublished.
- 48) CT型絶縁体とMH型絶縁体の中間に位置すると考えられるNiO⁵⁾に対するJの圧力依存性の実験が行われ (M. J. Massey, N. H. Chen, J. W. Allen and R. Merlin: Phys. Rev. B **42** (1990) 8776.) $J \propto d^{-10}$ と報告されている。
- 49) C. F. J. Flipse, G. van der Laan, A. L. Johnson, K. Kadowaki: Phys. Rev. B **42** (1990) 1997.

- 50) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. Nazzal and S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 542.
- 51) T. Tamegai and Y. Iye: Physica C **159** (1989) 181.
- 52) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, J. J. Krajewski, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr., P. Marsh, A. C. W. P. James and L. F. Schneemeyer: Nature **345** (1990) 602.
- 53) E. M. McCarron III, M. K. Crawford and J. B. Parise: J. Solid State Chem. **78** (1989) 192.
- 54) J. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2884.
- 55) M. Di Stasio, K. A. Müller and L. Pietronero: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2827.
- 56) Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Lacorre and J. B. Torrance: Nature **342** (1989) 890.
- 57) T. Arima, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers and J. B. Torrance: Physica C **168** (1990) 79.
- 58) K. T. Park, K. Terakura, T. Oguchi, A. Yanase and M. Ikeda: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3445.
- 59) S. Massida, J. Yu and A. J. Freeman: Physica C **152** (1988) 251.
- 60) J. Yu, S. Massida and A. J. Freeman: Physica C **152** (1988) 273.
- 61) M. H. Whangbo, D. B. Kang and C. C. Torardi: Physica C **158** (1989) 371.
- 62) H. Eskes, G. A. Sawatzky and L. F. Feiner: Physica C **160** (1989) 424.
- 63) C. E. Moore: *Atomic Energy Levels*, NBS circular no.467, U.S.DPO, Washington DC, 1958 Vols.1-3.
- 64) H. Eskes, L. H. Tjeng and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **41** (1990) 288.
- 65) I. D. Parker and R. H. Friend: J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) L345.
- 66) N. Tanahashi, Y. Iye, T. Tamegai, C. Murayama, N. Mōri, S. Yomo, N. Okazaki and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L762.
- 67) P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen: Phys. Rev. B **37** (1988) 5932.

- 68) E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski and B. Bucher: Physica C **159** (1989) 668.
- 69) R. J. Nelmes, J. S. Loveday, E. Kaldis and J. Karpinski: Physica C **172** (1990) 311.
- 70) Y. Yamada, J. D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto and F. Izumi: to be published in Physica C.
- 71) F. Izumi, J. D. Jorgensen, Shiyou Pei, Y. Yamada, E. Takayama-Muromachi and T. Matsumoto: Physica C **172** (1990) 166.
- 72) Shiyou Pei, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, B. Dabrowski, P. Lightfoot and D. R. Richards: Physica C **169** (1990) 179.
- 73) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1197.
- 74) S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, Y. Tokura and S. Tajima: Physica B **165&166** (1990) 1249.
- 75) S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, A. J. Millis, C-W. Cheong, A. S. Cooper and Z. Fisk: Phys. Rev. B **41** (1990) 11605.
- 76) F. A. Shamma and J. C. Fuggle: Physica C **169** (1990) 325.
この文献には、光電子分光実験の論文一覧が掲載されている。
- 77) J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang and M. Croft: Nature **337** (1989) 720.
- 78) G. Liang, J. Chen, M. Croft, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt: Phys. Rev. B **40** (1989) 2646.
- 79) S. Uji, M. Shimoda and H. Aoki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L804.
- 80) Y. Fukuda, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Syono, K. Oh-ishi and M. Tachiki: Solid State Commun. **72** (1989) 1183.
- 81) E. E. Aip, S. M. Mini, M. Ramanathan, B. Dabrowski, D. R. Richards and D. G. Hinks: Phys. Rev. B **40** (1989) 2617.
- 82) N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: Phys. Rev. B **41** (1989) 131.
- 83) A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and E. Takayama-Muromachi: Phys. Rev. B **42** (1990) 325.

- 84) H. Ishii, T. Koshizawa, H. Kataura, T. Hanyu, H. Takai, K. Mizoguchi, K. Kume, I. Shiozaki and S. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 11952.
- 85) J. M. Torrance and R. M. Metzger: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1515.
- 86) W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco, 1980).
- 87) この値は次の文献で与えられた BaPbBiO₃ に対する $V_{sp\sigma}$ と同じである。
L. F. Mattheiss and D. R. Hamann: Phys. Rev. B **28** (1983) 4227.
- 88) M. J. DeWeert, D. A. Papaconstantopoulos and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **39** (1989) 4235.
- 89) S. Uchida, H. Takagi and Y. Tokura: Physica C **162-164** (1989) 1677.
- 90) P. Calvani, M. Capizzi, S. Lupi, P. Maselli, M. Virgilio, A. Fabrizi, M. Pompa, W. Sadowski and E. Walker: preprint.
- 91) I. Terasaki, T. Nakahashi, S. Takebayashi, A. Maeda and K. Uchinokura: Physica C **165** (1990) 152.
- 92) I. Terasaki, T. Nakahashi, S. Takebayashi, A. Maeda and K. Uchinokura: Physica B **165&166** (1990) 1251.
- 93) T. Timusk, M. Reedyk, R. Hughes, D. A. Bonn, J. D. Garrett, J. E. Greedan, C. V. Stager, D. B. Tanner, Feng Gao, S. L. Herr, K. Kamarás, G. A. Thomas, S. L. Cooper, J. Orenstein, L. F. Schneemeyer and A. J. Millis: Physica C **162-164** (1989) 841.
- 94) G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1313.
- 95) S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, T. Timusk, A. J. Millis, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: Phys. Rev. B **40** (1989) 11358.
- 96) K. Kamarás, S. L. Herr, C. D. Porter, N. Tache, D. B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X. D. We, M. S. Hegda and B. Dutta: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 84.
- 97) R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, P. Chaudhari and C. Feild: Phys. Rev. B **39** (1989) 6571.
- 98) Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. W.

- Crabtree, Y. Fang and J. Z. Liu: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 801.
- 99) Z. Schlesinger, R. T. Collins, N. C. Yeh, W. Y. Lee and S. S. P. Parkin: Physica C **162-164** (1989) 1111.
- 100) J. Inoue and S. Maekawa: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2110.
- 101) A. Moreo and E. Dagotto: Phys. Rev. B **42** (1990) 4786.
- 102) W. Stephan and P. Horsch: Phys. Rev. B **42** (1990) 8736.
- 103) I. Sega and P. Prelovšek: Phys. Rev. B **42** (1990) 892.
- 104) C. L. Kane, P. A. Lee and N. Read: Phys. Rev. B **39** (1989) 6880.
- 105) C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams and A. E. Ruckenstein: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1996.
- 106) S. Takahashi and M. Tachiki: Physica C **170** (1990) 505.
- 107) P. F. Maldague: Phys. Rev. B **16** (1977) 2437.
- 108) D. Baeriswyl, C. Gros and T. M. Rice: Phys. Rev. B **35** (1987) 8391.
- 109) E. Y. Loh, Jr., T. Martin, P. Prelovšek and D. K. Campbell: Phys. Rev. B **38** (1988) 2494.
- 110) S. Uchida: private communication.
- 111) P. W. Anderson: Int. J. Mod. Phys. B **4** (1990) 181.
- 112) C. A. Balseiro, M. Avignon and E. R. Gagliano: Solid State Commun. **72** (1989) 763.
- 113) W. Stephan and P. Horsch: *Dynamics of Magnetic Fluctuations in High Temperature Superconductors*, ed. G. Reiter, P. Horsch and G. Psaltakis, (Plenum, New York, 1990).
- 114) H. Ohta, T. Takahashi, K. Murata, H. Matsuyama, S. Suzuki, Y. Okabe and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B **39** (1989) 7354.
- 115) J. Fink, J. Pflüger, Th. Müller-Heinzerling, N. Nücker, B. Scheerer, H. Romberg, M. Alexander, R. Manzke, T. Buslaps, R. Claessen and M. Skibowski: *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity*, ed. K. A. Müller and G. Bednorz, (Springer Series in Solid State Science 90, 1990), p. 377.
- 116) t, t', J, J' の値の評価は文献 62 および次の文献でも行われている。

- M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter and D. R. Jennison: Phys. Rev. B **41** (1990) 11068.
- 117) K. Yamada, K. Kakurai, Y. Endoh, T. R. Thurston, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Hidaka, T. Murakami: Phys. Rev. B **40** (1989) 4557.
- 118) S. Chakravarty, B. I. Halperin, D. R. Nelson: Phys. Rev. B **39** (1989) 2344.
- 119) 例えば、P. Lederer, D. Poilblanc and T. M. Rice: *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemof, (Springer Series in Solid State Science 89, 1989), p. 16.
- 120) R. B. Laughlin: *Mechanism of High Temperature Superconductivity*, ed. H. Kamimura and A. Oshiyama, (Springer Series in Materials Science 11, 1988), p. 76.
- 121) X. G. Wen, F. Wilczek and Z. Zee: Phys. Rev. B **39** (1989) 11413.
- 122) Y. H. Chen, F. Wilczek, E. Witten and B. I. Halperin: Int. J. Mod. Phys. B **3** (1989) 1001.
- 123) 例えば、N. Nagaosa and P. A. Lee: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2450.
- 124) J. Bonča, P. Prelovšek and I. Sega: Phys. Rev. B **39** (1989) 7074.
- 125) J. A. Riera and A. P. Young: Phys. Rev. B **39** (1989) 9697.
- 126) T. Itoh, M. Arai and T. Fujiwara: Phys. Rev. B **42** (1990) 4834.
- 127) M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4121.

本研究に関する発表

1. T. Tohyama, Y. Ohta and S. Maekawa:
"Cluster Analyses of Electronic States in Electron-Doped Copper Oxide Superconductors"
Physica C **158** (1989) pp. 525-530.
 2. S. Maekawa, J. Inoue and T. Tohyama:
"Electronic Properties in Cu-Oxide Superconductors"
Strong Correlations and Superconductivity, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, (Springer Series in Solid State Science 89, 1989), pp. 66-76.
 3. T. Tohyama and S. Maekawa:
"Physical Parameters in Copper Oxide Superconductors"
J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) pp. 1760-1770.
 4. Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa:
"Transition Temperature in Copper-Oxide Superconductors Correlated with Energy Level of Apical Oxygen"
Physica C **166** (1990) pp. 385-387.
 5. T. Tohyama and S. Maekawa:
"Cluster Model Calculation of Physical Parameters in Copper Oxide Superconductors"
Physica B **165&166** (1990) pp. 1019-1020.
(第19回低温物理国際会議 1990年8月 於 Brighton)
 6. Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa:
" T_c versus ΔV_A Correlation in Cu-Oxide superconductors"
Physica B **165&166** (1990) pp. 983-984.
 7. T. Tohyama and S. Maekawa:
"Effects of Carrier-Doping on Optical Conductivity in High T_c Copper Oxides"
J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 53.
 8. Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa:
"Apex oxygen and Critical Temperature in Cu-Oxide Superconductors: Universal Correlation with the Stability of Local Singlet"
Phys. Rev. B **43** (1991) No. 4.
- 次の論文は投稿中である。
9. Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa:
"Charge-transfer Gap and Superexchange Interaction in Insulating Cuprates"

他の研究に関する発表

1. H. Yamada, T. Tohyama and M. Shimizu:
"Magnetic Properties of $Y(Fe-Co)_2$ "
J. Magn. Magn. Mater. **66** (1987) pp. 409-412.
2. H. Yamada, T. Tohyama and M. Shimizu:
"Magnetic Properties of $Zr(Fe-Co)_2$ "
J. Magn. Magn. Mater. **66** (1987) pp. 413-416.
3. H. Yamada, T. Tohyama and M. Shimizu:
"Metamagnetic Transition of $ScCo_2$ and $LuCo_2$ "
J. Phys. F: Metal Physics **17** (1987) pp.L163-L167.
4. H. Yamada, T. Tohyama and M. Shimizu:
"The Itinerant Electron Metamagnetism for $ScCo_2$, YCo_2 , $LuCo_2$ "
J. Magn. Magn. Mater. **70** (1987) pp.44-46.
5. Y. Ohta, T. Hattori, J. Inoue, T. Tohyama and M. Shimizu:
"Tight-Binding Calculation of the Local Moments in Ordered FeV alloy"
J. Magn. Magn. Mater. **75** (1988) pp.193-196.
6. T. Tohyama, Y. Ohta and M. Shimizu:
"Tight-Binding Calculations of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ordered TPt_3 (T = Ti, V, Cr, Mn, Fe and Co) alloys"
J. Phys. F: Condensed Matter **1** (1989) pp.1789-1798.
7. T. Tohyama and M. Shimizu:
"Magnetic Properties of the Pseudobinary Alloy $(Cr-Mn)Pt_3$ "
J. Magn. Magn. Mater. **78** (1989) pp.412-414.

