



理論家から見た高温超伝導への径

高田 康民

東京大学物性研究所
(3月末定年退職・6月から名誉教授)

学士会館2階202号室
2016年10月8日(土) 13:10-14:00

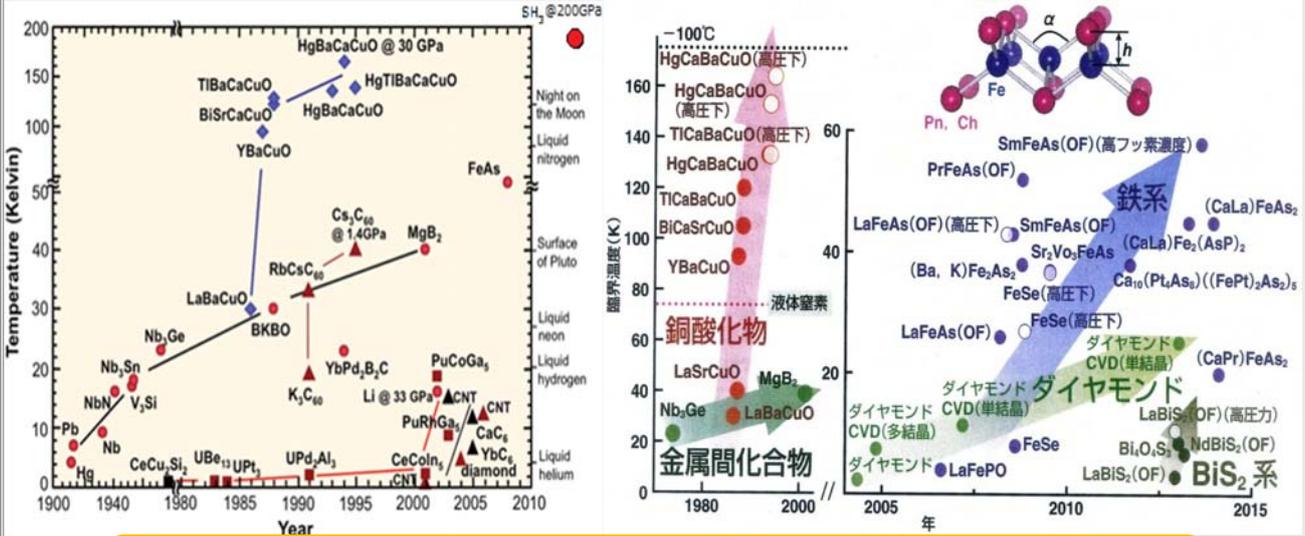


1. はじめに
新高温超伝導体発見に対する視点:
「第一原理からの多体問題」
2. 媒介モードのエネルギースケール
観点1: フォノンエネルギー
観点2: スピン揺らぎのエネルギー
3. T_c の定量的評価
高精度評価の手法開発
強結合・強相関効果の取り込み
Nambu-Goldstoneモードの効果
4. おわりに
まとめと今後の問題



T_c 変遷の歴史

- 物性科学分野では、新奇超伝導体の発見は常にニュース
特に、それが高温超伝導体であればセンセーショナル
← 新奇物性・新奇現象・新奇超伝導機構が期待された



既に実験で発見された物質群ではなく、新たな、そして、より高温の超伝導物質群を理論的に提案したい！



エネルギースケールからの考察

- 室温超伝導体 ($T_c \sim 300\text{K}$) の探索には、「新奇現象・新奇超伝導機構」の考察を必ずしも必要とはしない！

- エネルギースケールの考察

1. 巨視的量子現象

→ $T_c < T_F$

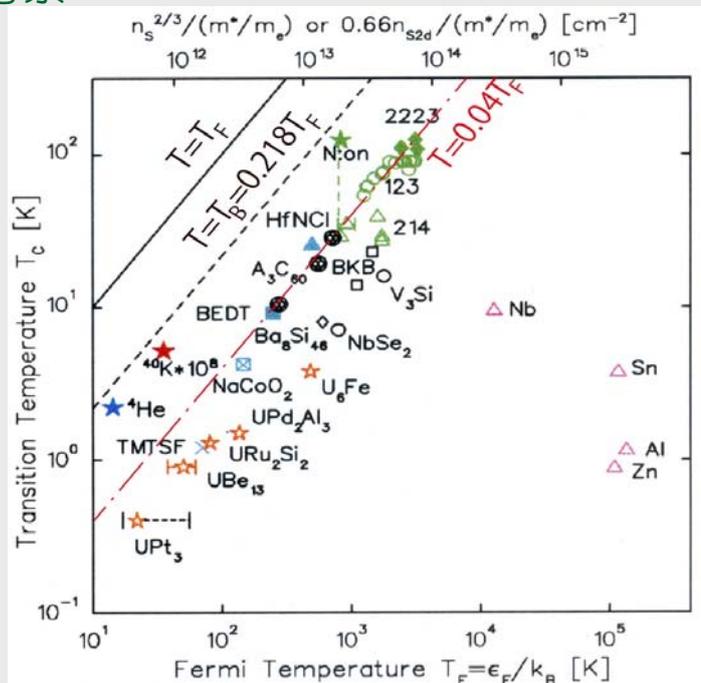
2. 電子対の形成とその Bose-Einstein 凝縮 (短コヒーレンス長の極限では、質量 $2m_e$ で密度 $n/2$ のボゾン系)

→ $T_c \leq T_B = 0.218T_F$

→ $T_F \geq 1500\text{K}!$

更に、植村plotによれば、本当に $T_c \leq 0.04T_F$ なので

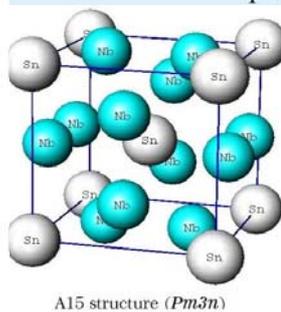
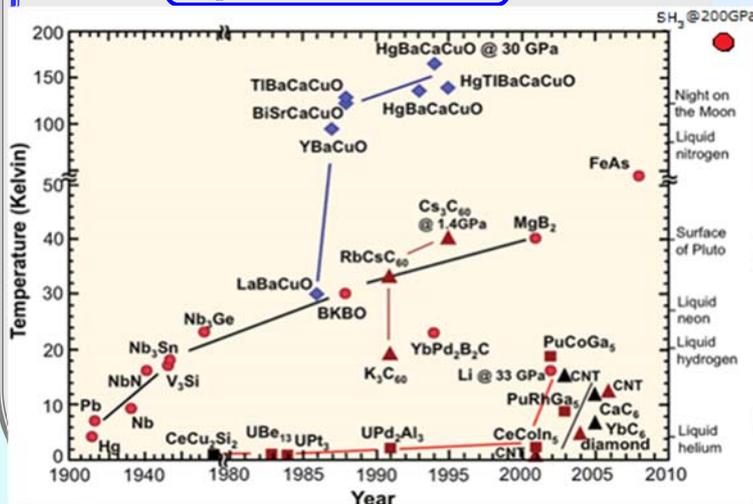
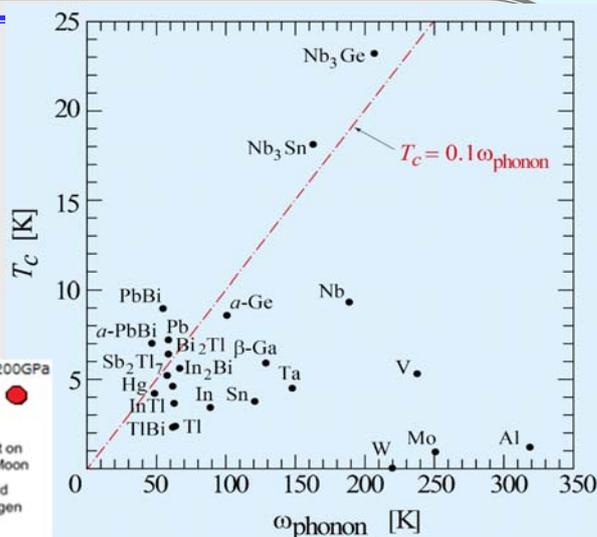
$T_F \geq 7500\text{K}!$





フォンのエネルギースケールからの考察

- フォン機構では平均フォノンエネルギー ω_{phonon} のスケールとの比較からも考察できる。
- 最適な状況では、 $T_c \sim 0.1 \omega_{\text{phonon}}$
- $\omega_{\text{phonon}} \geq 3000\text{K}!$



ω_{phonon} [K]	T_c [K]
MgB ₂ 730	39
A ₃ C ₆₀ ~2000	19-33
cf. $T_F \sim 800\text{K}$	

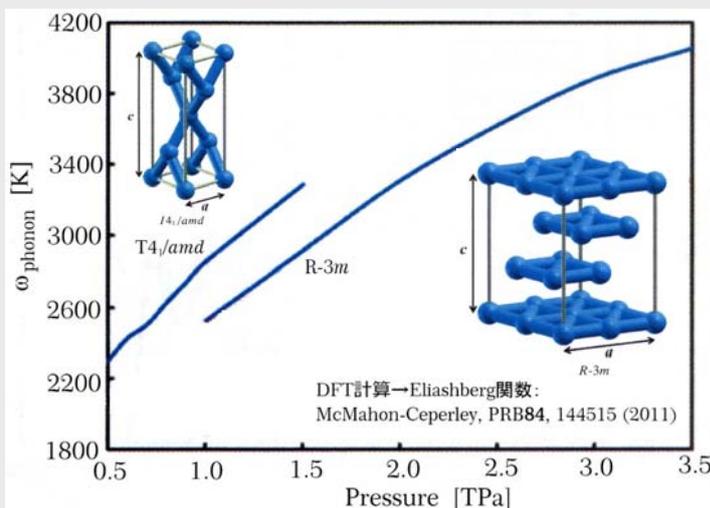
高温超伝導への径_高田



固体金属水素

- ω_{phonon} を3000Kより大きくするにはどうするか？
- 軽元素金属！ その極限は水素固体で360GPa以上の高圧下で金属化(加圧と共に分子相から原子相へ転移する)すると、フォノン機構の高温超伝導が出現することが予言された。

N. W. Ashcroft, PRL21, 1748 (1968); PRL92, 187002 (2004) etc.



分子相 (360~500GPa)
 → $T_c=135-242\text{K}$
 原子相 (>500GPa)
 → $T_c=356-764\text{K}$

高温超伝導への径_高田



高圧下硫化水素

Drozdov, Eremets, Troyan, Ksenofontov & Shyeyn, Nature **525**, 73 (2015).

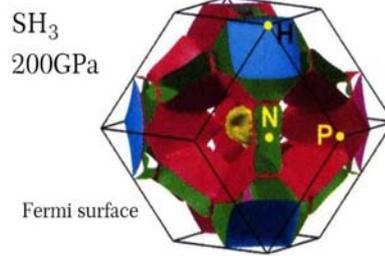
- 90GPa程度でもSH₂は金属化
- 200GPaではSH₃相でT_c~190K

多くのDFT計算がある:

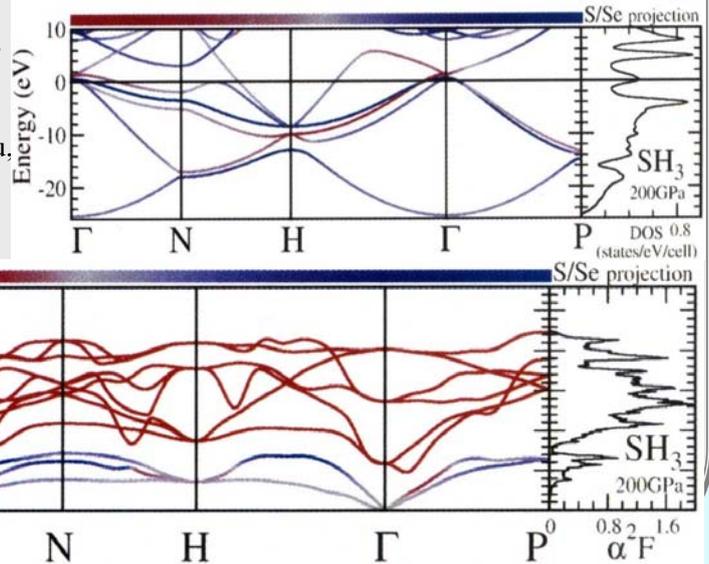
Li, Hao, Liu, Li & Ma, JCP**140**, 174712 (2014);
 Duan., Liu, Tian, Li, Huang, Zhao, Yu, Liu,
 Tian & Cui, Sci. Rep. **4**, 6968 (2014);
 Errea, Calandra, Pickard, Nelson, Needs, Li, Liu,
 Zhang, Ma & Mauri, PRL**114**, 157004 (2015).

この他、Mazinグループ、Grossグループ、有田グループの計算がある。

→ $\omega_{\text{phonon}} \sim 2000\text{K}$



電子密度 $n_s \sim 1.4$
 $T_F \sim 200000\text{K}$
 $T_c/T_F \sim 0.001$



高温超伝導への径_高田

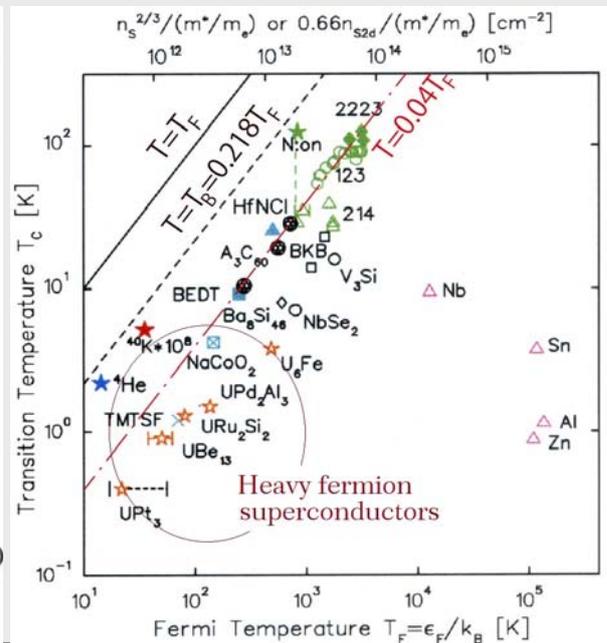
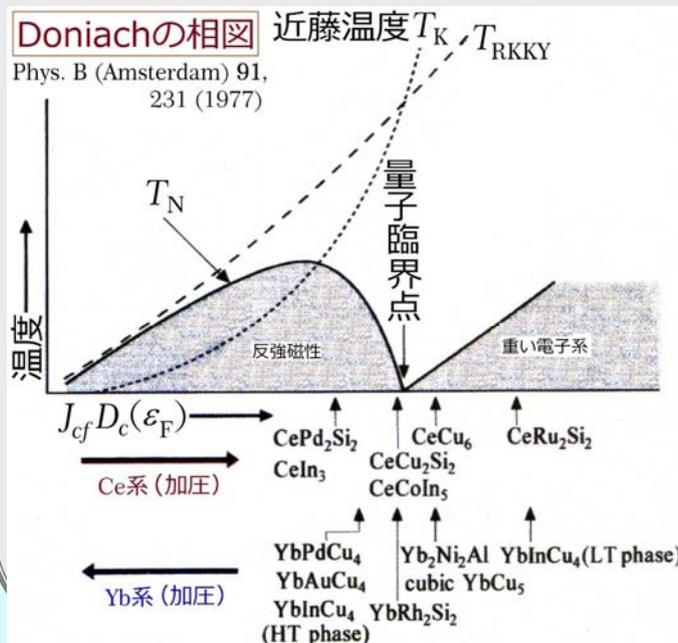


スピン揺らぎ交換機構

◎ 重い電子系の超伝導

T_FやT_cは低いが、T_c/T_F~0.03で、植村Plotの極限值に近い。

- ◎ これらの超伝導体は近藤格子系でのスピン揺らぎ交換機構で理解されている。



高温超伝導への径_高田



T_c と T_K の関係

◎ スピン揺らぎのエネルギー
スケールとしての近藤温度
 T_K の関数としての T_c

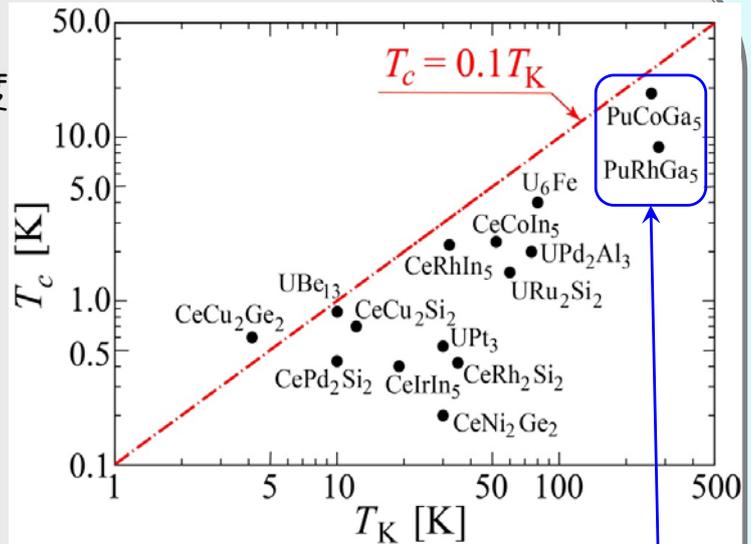
$$\rightarrow T_c / T_K \sim 0.1$$

◎ アイデア:

「もしも1000Kを超える T_K の物質群を見つけられたら、スピン揺らぎ機構での高温超伝導が得られるのではないか？」

→ 近年のPu (Z=94)化合物の超伝導はこのアイデアに沿うもの

高い T_K を持つ物質群を第一原理計算で探索しよう！



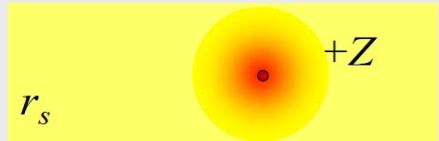
具体的な研究課題

○ 通常、近藤問題は不純物Anderson模型で議論される:

$$H_A = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + V^* c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}) + \sum_{\sigma} E_d c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma} + U c_{d\uparrow}^{\dagger} c_{d\uparrow} c_{d\downarrow}^{\dagger} c_{d\downarrow}$$

ここでは電子ガス中の原子価Zの1原子問題として捉える:

$$H = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \quad r_s$$



(i) “局在 d 状態”も含めて自己無撞着に決定する必要がある。
→ 近藤spin-singlet状態を如何に認識するか？

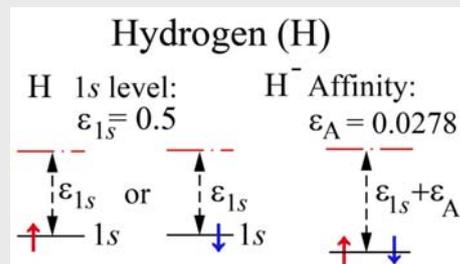
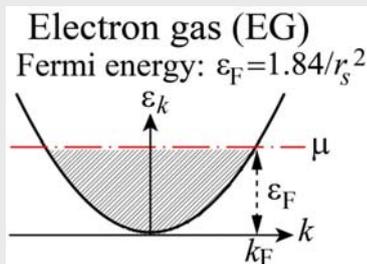
(ii) 長距離Coulomb力は伝導電子間にも働いている。
→ 通常の荷電不純物の誘電遮蔽も働くので、電荷遮蔽とスピン遮蔽の競合を正しく捉えられるか？

実際の1原子埋め込み金属系を1原子挿入電子ガス系として捉え、その系で近藤spin-singlet状態が出現するかどうか、出現する場合、 T_K を第一原理からの決定することが課題になる。



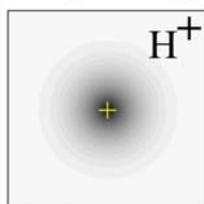
1陽子挿入電子ガス系

- ◎ 陽子 ($Z=1$) の場合、高い T_K の近藤共鳴状態が出現
この系を特徴付ける種々のエネルギースケールを比較する;



(i) $r_s < 2$:

$$\epsilon_F \gg \epsilon_{1s}$$

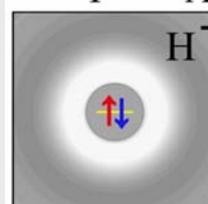


“電荷遮蔽状態”

裸の $Z=1$ の電荷の遮蔽

(ii) $r_s > 10$

$$\epsilon_F \ll \epsilon_A$$



“水素負イオン閉じ込め状態”

複合系の $Z=-1$ の電荷の遮蔽

→ 中間電子密度領域で近藤共鳴状態が出現!

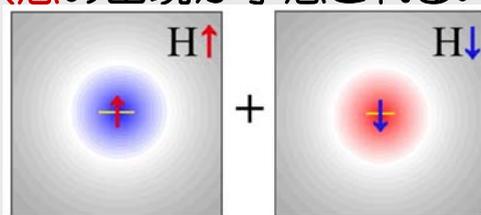


近藤Spin-Singlet共鳴状態

- ◎ $\epsilon_A < \epsilon_F < \epsilon_{1s}$ の場合:

- 単純には、電子が spin が上か下の1個が局在した状態を想像される。→ Spin分極状態が出現するのか?

- 近藤物理からは、この状態は本当の基底状態ではあり得ず、フェルミ準位の伝導電子と1sの局在電子との共鳴から作られる **spin-singlet共鳴状態** の出現が予想される。



- この場合、スピン遮蔽長 ξ_K は長い; $\xi_K \gg k_F^{-1}$
そして、**Friedel振動が異常**になる! ← T_K の定量決定が可能
一方、電荷遮蔽でのThomas-Fermi遮蔽長 λ^{-1} は短い; $\lambda^{-1} \sim k_F^{-1}$
cf. YT, R. Maezono, & K. Yoshizawa, PRB92, 155140 (2015)



Friedel振動

○ 近藤共鳴状態のない金属の場合:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [n(r) - n_0] \approx \frac{1}{8\pi^2 r^3} \sum_{l\sigma} (2l+1)(-1)^l \left[\cos\left(2k_F r - \frac{3\pi}{2} + 2\delta_{l\sigma}(k_F)\right) - \cos\left(2k_F r - \frac{3\pi}{2}\right) \right]$$

s波成分だけを考慮 ↓ Affleck, Borda & Saleur, PRB77, 180404(R) (2008)

○ 近藤共鳴状態のある金属の場合:

$F(r/\xi_K)$ が入る

$$n(r) \xrightarrow{r \gg k_F^{-1}} n_0 + \frac{A(r)}{4\pi^2 r^3} \cos[2k_F r + \delta(r)]$$

$$A(r) = \sqrt{1 - 2F(r/\xi_K) \cos(2\delta_0) + F(r/\xi_K)^2}, \quad \delta(r) = \tan^{-1} \left[\frac{1 - F(r/\xi_K) \cos(2\delta_0)}{F(r/\xi_K) \sin(2\delta_0)} \right]$$

s-wave phase shift: $\delta_0 [\equiv \delta_{0\uparrow}(k_F) = \delta_{0\downarrow}(k_F)]$

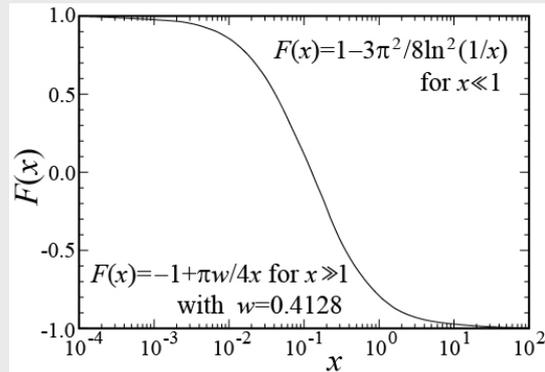
普遍関数 $F(x)$ の振る舞いから、

$$\delta(r) = \delta_0 \quad \text{for } r \ll \xi_K,$$

$$\delta(r) = \delta_0 + \pi/2 \quad \text{for } r \gg \xi_K$$

cf. 近藤共鳴状態がないと

$$F \equiv 1 \rightarrow \delta(r) \equiv \delta_0.$$



異常Friedel振動

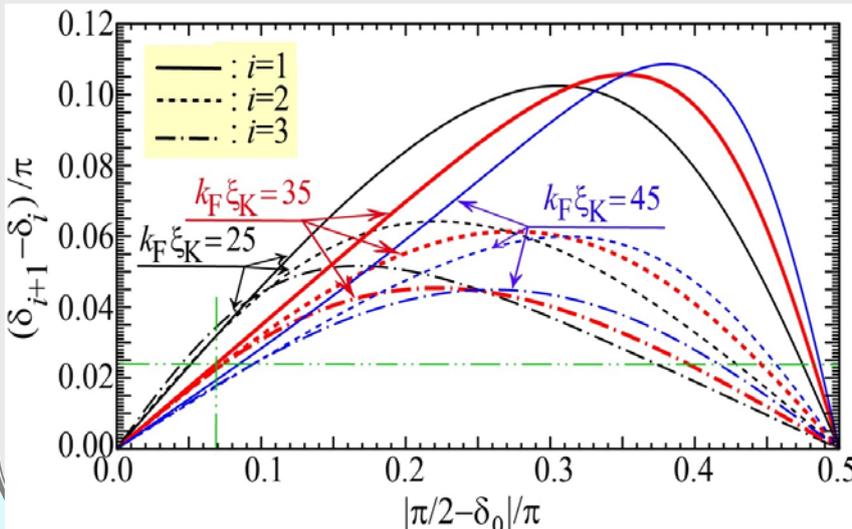
○ $\delta(r)$ は ξ_K の範囲に亘って r の単調増加関数

$$r_i : i\text{-番目の } n(r) - n_0 \text{ のゼロ点: } 2k_F r_i + \delta(r_i) = i\pi + \pi/2$$

$$r_{i+1} : (i+1)\text{-番目の } n(r) - n_0 \text{ のゼロ点: } 2k_F r_{i+1} + \delta(r_{i+1}) = (i+1)\pi + \pi/2$$

$$\rightarrow r_{i+1} - r_i = \pi \{1 - [\delta(r_{i+1}) - \delta(r_i)]/\pi\} / 2k_F < \pi/2k_F$$

Friedel振動の周期が $[\delta(r_{i+1}) - \delta(r_i)]/\pi$ だけ短くなる!



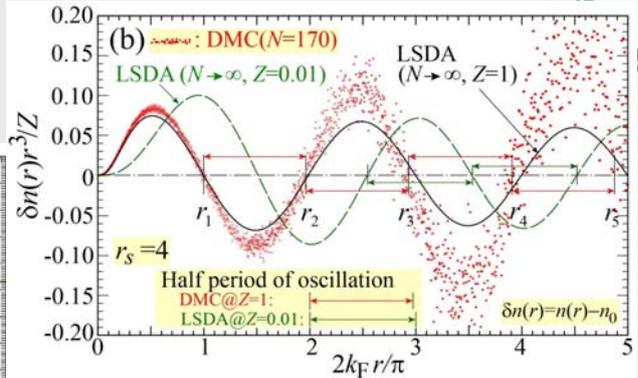
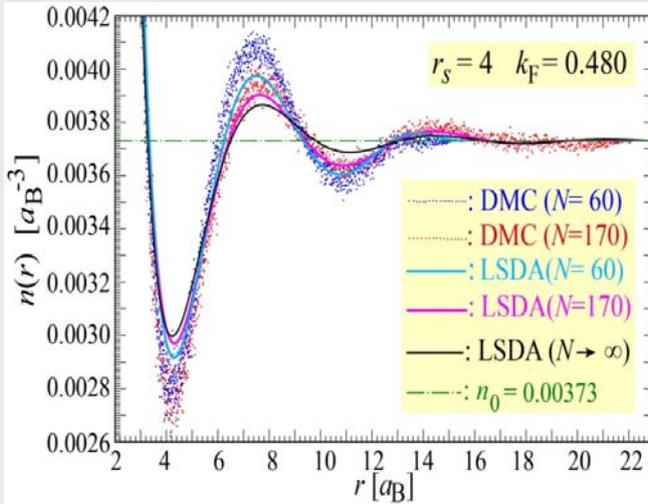
いろいろな $k_F \xi_K$ について、周期短縮因子の大きさを δ_0 関数としてプロット

最初の2から3周期での周期短縮因子が分かれば、 δ_0 と $k_F \xi_K$ が unique に決定される。



Friedel振動の計算例

拡散モンテカルロ(DMC)法とLDAでの第一原理計算



- ゼロ点の位置:
 $2k_F r_1/\pi = 0.994 \pm 0.005$
 $2k_F r_2/\pi = 1.970 \pm 0.008$
 $2k_F r_3/\pi = 2.949 \pm 0.013$
 $2k_F r_4/\pi = 3.927 \pm 0.019$

- 周期短縮因子 $[\delta_{i+1} - \delta_i]/\pi$ は $i=1-3$ で 0.024, 0.021, 0.022.
- これから、 $k_F \xi_K \sim 35$ 、かつ、 $\delta_0 = 0.43\pi$ が得られる。
- 近藤温度 $T_K \sim (2/k_F \xi_K) T_F$ は $r_s = 4$ で 2100K (誤差 10%)

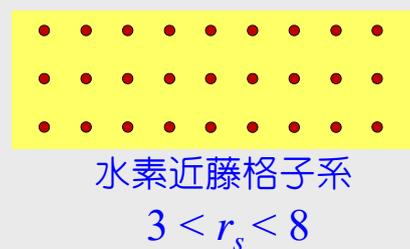
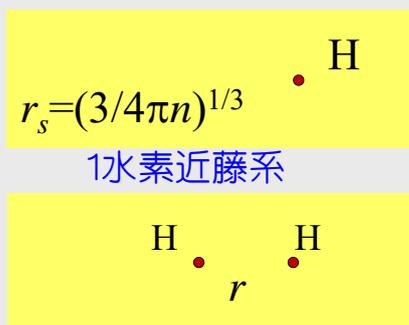
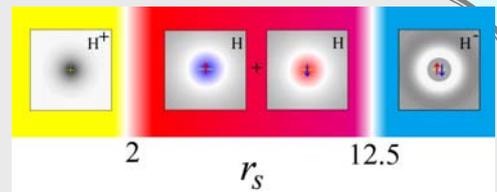


高 T_K 系としての1陽子埋め込み電子ガス:まとめ

1^0 1陽子挿入電子ガス系では、中間密度領域では近藤共鳴状態が出現し、特に $3 < r_s < 8$ では $T_K > 1000\text{K}$ となる。

そこで、そのような密度の金属に陽子を周期的に挿入して近藤格子系を作り、格子定数を調整して量子臨界近傍の状況を作り出せれば、常圧下で高温超伝導が得られるかも知れない。

cf. YT, R. Maezono, & K. Yoshizawa, PRB92, 155140 (2015)



cf. 金属中の水素分子 H_2 : Bonev-Ashcroft, PRB64, 224112 (2001)
核間距離 r の関数としてのRKKY相互作用の計算につながる。



金属水素化物

2⁰ 通常は2次蓄電池材料と考えられている金属水素化物 (Metal hydrides) は この目的のためには有望なものと考えられる。ただし、今のところ、金属の r_s 径数は小さすぎる(高密度すぎる)ようである。

cf. MgH_2 , VH_2 , ZrH_2 , $Ti_xZr_{1-x}H_y$, Mg_2NiH_4 , $FeTiH_{1.95}$, $LaNi_5H_{6.7}$, $ZrMn_2H_{3.6}$, $ZrCoH_3$, YH_3 , etc.

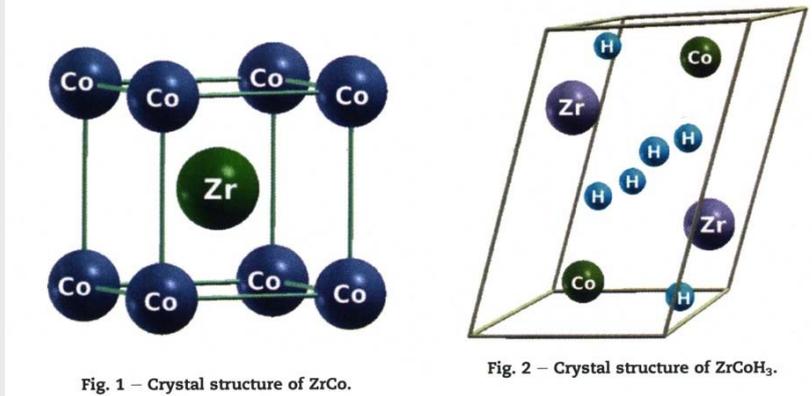


Fig. 1 – Crystal structure of ZrCo.

Fig. 2 – Crystal structure of ZrCoH₃.

固体金属水素でのフォノン機構での高温超伝導をAshcroftが提唱したのは約半世紀前(1968)なので、このスピン揺らぎ機構が実現されるまでには、これから何十年もかかると思われる。



新奇高温超伝導体探索の戦略

- これまでは T_c と ω_{phonon} や T_K などの実験で見いだされる経験式を用いて、 T_c が高くなる物質群を探すために、 ω_{phonon} や T_K が大きくなる系を第一原理的に探索する戦略を紹介した。
- しかしながら、**高温超伝導体の最も顕著な物性は高い T_c そのもの**なので、それに集中した研究が望ましい。
- 理想的には、超伝導体の**成分元素の情報のみから T_c の高精度予測が可能**な理論手法を開発・実行することである。
- 現実的には(そして、最適物質の効果的探索のためには)、超伝導体をよく記述する**微視的な電子格子モデルハミルトニアン**から(擬クーロンポテンシャル μ^* 等の現象論的なパラメータを一切導入しないで直接的に) T_c を高精度に予測する手法を開発してモデルハミルトニアン中の基礎物性パラメータ依存性吟味しながら新奇高温超伝導物質群を探索する。



電子フォノン系の模型

ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_{p\sigma} \xi_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{p\sigma} \sum_{p'\sigma'} V_c(q) c_{p+q\sigma}^\dagger c_{p'-q\sigma'}^\dagger c_{p'\sigma'} c_{p\sigma} \\ + \sum_{q\lambda} \omega_{q\lambda} b_{q\lambda}^\dagger b_{q\lambda} + \sum_{p\sigma} \sum_{q \neq 0\lambda} g_\lambda(\mathbf{q}) c_{p+q\sigma}^\dagger c_{p\sigma} (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^\dagger)$$

$$V_c(q) \equiv 4\pi e^2 / \epsilon_\infty q^2 \quad (\epsilon_\infty : \text{optical dielectric constant})$$

南部表示

$$\Psi_p = \begin{pmatrix} c_{p\uparrow} \\ c_{-p\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad \Psi_p^\dagger = (c_{p\uparrow}^\dagger \ c_{-p\downarrow}) \quad \text{スピンシングレット対を考慮}$$

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_p \xi_p \Psi_p^\dagger \tau_3 \Psi_p + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{p,p'} V_c(q) (\Psi_{p+q}^\dagger \tau_3 \Psi_p) (\Psi_{p'-q}^\dagger \tau_3 \Psi_{p'}) \\ + \sum_{q\lambda} \omega_{q\lambda} b_{q\lambda}^\dagger b_{q\lambda} + \sum_p \sum_{q \neq 0\lambda} g_\lambda(\mathbf{q}) \Psi_{p+q}^\dagger \tau_3 \Psi_p (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^\dagger)$$

グリーン関数

$$G_p(\tau) \equiv -\langle T_\tau \Psi_p(\tau) \Psi_p^\dagger \rangle = \begin{pmatrix} -\langle T_\tau c_{p\uparrow}(\tau) c_{p\uparrow}^\dagger \rangle & -\langle T_\tau c_{p\uparrow}(\tau) c_{-p\downarrow} \rangle \\ -\langle T_\tau c_{-p\downarrow}^\dagger(\tau) c_{p\uparrow}^\dagger \rangle & -\langle T_\tau c_{-p\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-p\downarrow} \rangle \end{pmatrix} \\ G_p(i\omega_p) = -\int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_p \tau} \langle T_\tau \Psi_p(\tau) \Psi_p^\dagger \rangle$$

非対角成分 → 異常グリーン関数: $F(p, i\omega_p)$



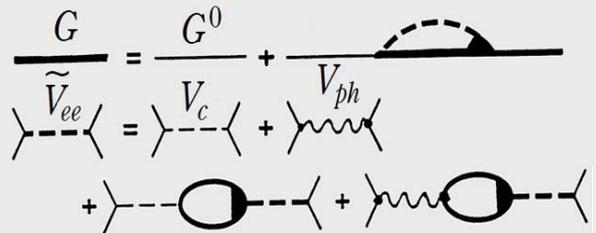
超伝導の形式的厳密解

自己エネルギーを決定する厳密な方程式

$$\Sigma_p(i\omega_p) = -T \sum_{\omega_q} \sum_{q \neq 0} \tau_3 G_{p+q}(i\omega_p + i\omega_q) \Gamma_{p+q,p}(i\omega_p + i\omega_q, i\omega_p) \tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$$

有効電子間相互作用

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) \equiv \frac{V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1 + V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) \Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)}$$



裸の電子間相互作用

$$V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) = V_c(q) + \sum_\lambda |g_\lambda(\mathbf{q})|^2 \frac{2\omega_{q\lambda}}{(i\omega_q)^2 - \omega_{q\lambda}^2} \equiv V_c(q) + V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)$$

分極関数

$$\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q) = -T \sum_{\omega_p} \sum_p \text{Tr} \left[\tau_3 G_p(i\omega_p) \Gamma_{p,p+q}(i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) G_{p+q}(i\omega_p + i\omega_q) \right]$$

正常状態におけるHedinの方程式群の超伝導への直接拡張!



Eliashberg理論: 超伝導におけるGW近似

基本仮定: $\omega_{\text{phonon}}/T_F \ll 1$ (注) $T_c/T_F \sim 0.04$ & $T_c/\omega_{\text{phonon}} \sim 0.1 \rightarrow \omega_{\text{phonon}}/T_F \sim 0.4$

(1) Migdalの定理

$$\Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p + i\omega_q, i\omega_p) = \tau_3$$

(2) クーロン斥力とフォノン媒介引力の分離

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) = \frac{V_c(q)}{1+V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)} + \frac{1}{[1+V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)]^2} \frac{V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1 + \frac{V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1+V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)}}$$

まずは無視↑

$\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q) \rightarrow \Pi(\mathbf{q}, 0)$: 完全性的遮蔽↑

(3) Eliashberg関数の導入

$$\tilde{V}_{ee}(i\omega_q) = \frac{1}{N(0)} \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \frac{2\Omega}{(i\omega_q)^2 - \Omega^2}$$

$N(0)$: Density of states per one spin at E_F

(4) Fermi面近傍だけを考察し、電子正孔対称性の仮定する

$$\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_p) = [1 - Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p)]i\omega_p\tau_0 + \chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)\tau_3 + \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)\tau_1$$

$$\xrightarrow{\mathbf{p}=\mathbf{p}_F} [1 - Z(i\omega_p)]i\omega_p\tau_0 + \phi(i\omega_p)\tau_1$$

運動量依存性×
振動数依存性○



繰り込み関数とギャップ方程式

(1) 繰り込み関数の決定方程式

$$Z(i\omega_p) = 1 + \frac{\pi}{\omega_p} T \sum_{\omega_{p'}} \lambda(p'-p) \eta_{p'}(\omega_c)$$

(2) $T=T_c$ でのギャップ方程式

$$\Delta(i\omega_p) = \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \lambda(p'-p) \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} \eta_{p'}(\omega_c)$$

$$\Delta(i\omega_p) \equiv \frac{\phi(i\omega_p)}{Z(i\omega_p)}$$

関数 $\lambda(n)$ の導入 (n は整数)

$$\lambda(n) = \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \frac{2\Omega}{\Omega^2 + (2\pi Tn)^2}$$

カットオフ関数: $\eta_p(\omega_c)$ ($\omega_c \sim O(10\omega_{\text{phonon}})$)

$$\eta_p(\omega_c) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{\omega_c}{Z(i\omega_p)\omega_p} \right)$$



クーロン斥力の考慮

(1) 繰り込み関数の決定方程式

$$Z(i\omega_p) = 1 + \frac{\pi}{\omega_p} T \sum_{\omega_{p'}} \lambda(p'-p) \eta_{p'}(\omega_c) \leftarrow \text{不変!}$$

(2) ギャップ方程式

$$\Delta(i\omega_p) = \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} [\lambda(p'-p) - \mu^*] \eta_{p'}(\omega_c) \leftarrow \text{更新}$$

擬クーロンポテンシャル

$$\mu^* = \frac{\mu_c}{1 + \mu_c \ln(E_F/\omega_c)} \quad \mu_c = N(0) \left\langle \frac{V_c(q)}{1 + V_c(q) \Pi(q, 0)} \right\rangle$$



Eliashberg関数

$\alpha^2 F(\Omega)$ の第一原理計算

$$\alpha^2 F(\Omega) = \frac{\sum_{n\mathbf{k}} \sum_{n'\mathbf{k}'} \sum_{\lambda} |g_{\lambda}(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}\lambda}) \delta(\xi_{n\mathbf{k}}) \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'})}{\sum_{n\mathbf{k}} \delta(\xi_{n\mathbf{k}})}$$

$\gamma_{q\lambda}$: HWHM for phonon $q\lambda$

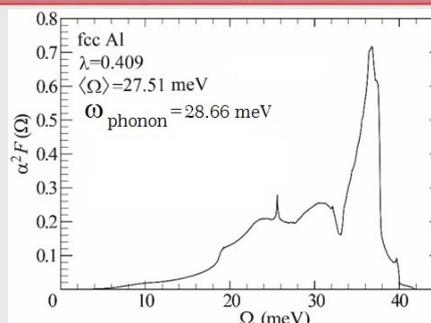
$$\begin{aligned} \gamma_{q\lambda} &= 2\pi \sum_{nn'\mathbf{k}'} |g_{\lambda}(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 [f(\xi_{n\mathbf{k}}) - f(\xi_{n\mathbf{k} + \omega_{q\lambda}})] \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'} - \xi_{n\mathbf{k}} - \omega_{q\lambda}) \\ &\approx 2\pi \omega_{q\lambda} \sum_{nn'\mathbf{k}'} |g_{\lambda}(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 \delta(\xi_{n\mathbf{k}}) \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'}) \end{aligned}$$

Allen's formula $\alpha^2 F(\Omega) = \frac{1}{2\pi N(0)} \sum_{q\lambda} \frac{\gamma_{q\lambda}}{\omega_{q\lambda}} \delta(\Omega - \omega_{q\lambda})$

$$\langle \Omega \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega)$$

$$\langle \Omega^2 \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \Omega d\Omega \alpha^2 F(\Omega)$$

$$\omega_{\text{phonon}} = \langle \Omega^2 \rangle^{1/2}$$



Quantum Espresso
 k 点 : 48x48x48
 $q(=k'-k)$ 点 : 16x16x16



Ward恒等式(WI)の考察

$$\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = -T \sum_{\omega_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{0}} \tau_3 G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_{\mathbf{q}}) \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_{\mathbf{q}}, i\omega_{\mathbf{p}}) \tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}})$$

$$\frac{G}{\tilde{V}_{ee}} = \frac{G^0}{V_c} + \text{diagrams}$$

Vertex関数をGWI理論[YT, PRL87, 226402(2001)]の形式で導入

Ward恒等式

$$i\omega_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_{\mathbf{q}}, i\omega_{\mathbf{p}}) - \mathbf{q} \cdot \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_{\mathbf{q}}, i\omega_{\mathbf{p}}) = G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_{\mathbf{q}})^{-1} \tau_3 - \tau_3 G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}})^{-1}$$

Eliashberg理論にならって運動量依存性を平均化すると

$$\Gamma(i\omega'_{\mathbf{p}}, i\omega_{\mathbf{p}}) = \frac{\omega_{\mathbf{p}'} Z(i\omega_{\mathbf{p}'}) - \omega_{\mathbf{p}} Z(i\omega_{\mathbf{p}})}{\omega_{\mathbf{p}'} - \omega_{\mathbf{p}}} \tau_3$$

これをGISCと呼んだ: YT, J.Phys.Cem.Solids54, 1779(1993)

$\omega_{\mathbf{p}'} = \omega_{\mathbf{p}}$ の場合の考察、Anderson-Bogoliubov-Nambu-GoldstoneモードやHiggs-Andersonモードの寄与への考察は後で触れる



GISCと G_0W_0 近似でのギャップ方程式

YT, Molecular Physics 114, 1041 (2016)

$Z(i\omega_{\mathbf{p}})$ のGauge-Invariant Self-Consistent (GISC) な決定

$$Z(i\omega_{\mathbf{p}}) = 1 + \frac{\pi}{\omega_{\mathbf{p}}} T \sum_{\omega_{\mathbf{p}'}} \lambda(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \frac{\omega_{\mathbf{p}'} Z(i\omega_{\mathbf{p}'}) - \omega_{\mathbf{p}} Z(i\omega_{\mathbf{p}})}{\omega_{\mathbf{p}'} - \omega_{\mathbf{p}}} \eta_{\mathbf{p}'}(\omega_c)$$

GISC理論でのギャップ方程式

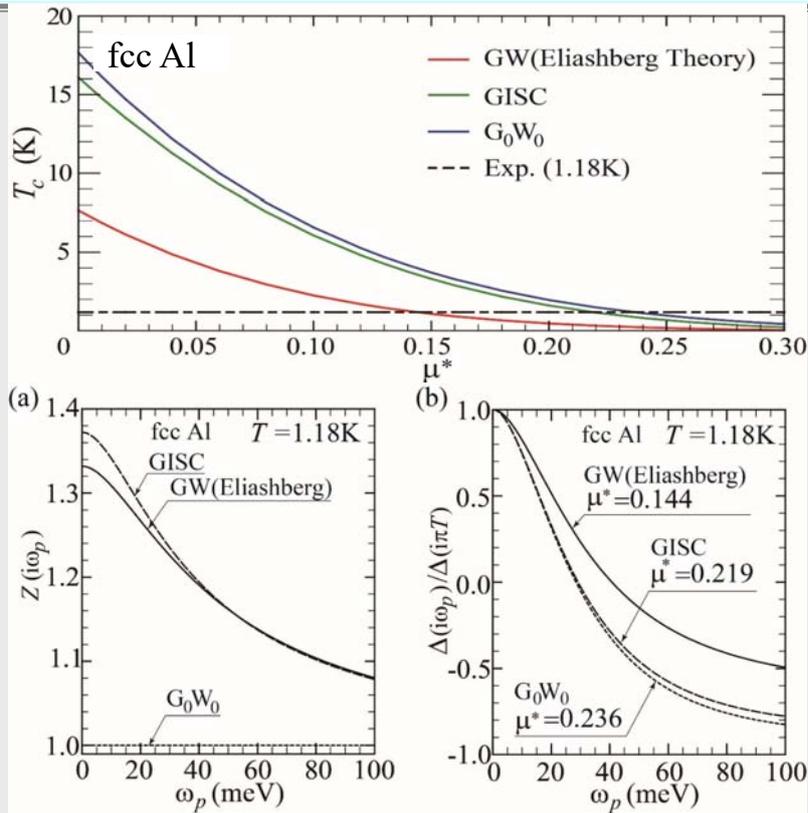
$$\Delta(i\omega_{\mathbf{p}}) = \frac{\pi}{Z(i\omega_{\mathbf{p}})} T \sum_{\omega_{\mathbf{p}'}} \frac{\Delta(i\omega_{\mathbf{p}'})}{\omega_{\mathbf{p}'}} [\lambda(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - \mu^*] \frac{\omega_{\mathbf{p}'} Z(i\omega_{\mathbf{p}'}) - \omega_{\mathbf{p}} Z(i\omega_{\mathbf{p}})}{\omega_{\mathbf{p}'} - \omega_{\mathbf{p}}} \eta_{\mathbf{p}'}(\omega_c)$$

G_0W_0 近似 ($Z(i\omega_{\mathbf{p}})=1$) でのギャップ方程式

$$\Delta(i\omega_{\mathbf{p}}) = \pi T \sum_{\omega_{\mathbf{p}'}} \frac{\Delta(i\omega_{\mathbf{p}'})}{\omega_{\mathbf{p}'}} (\lambda(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - \mu^*) \eta_{\mathbf{p}'}(\omega_c)$$



AIの計算結果



YT, Molecular Physics **114**, 1041 (2016)



コメント

(1) 「Migdalの定理」とは何だったんだろう？

T_c の計算では、バーテックス補正を止めるときは、WIを満たすように、自己エネルギー補正もやめた方がよいと読み直すべき。

(2) ポーラロン効果

Ward恒等式から $\omega_{p'} \neq \omega_p$ では

$$\Gamma(i\omega_{p'}, i\omega_p) = \frac{\omega_{p'} Z(i\omega_{p'}) - \omega_p Z(i\omega_p)}{\omega_{p'} - \omega_p} \tau_3$$

しかし、 $\omega_{p'} = \omega_p$ では不定； $\Gamma = [1 - \delta\Sigma/\delta\mu] \tau_3$ であることは分かっている。ポーラロン効果が強いと、これら2つの差は大きい。

cf. YT & T. Higuchi, PRB**52**, 12720 (1995).

(3) Anderson-Bogoliubov-Nambu-Goldstoneモードの T_c への効果

$$(i\omega_{p'} - i\omega_p) \Gamma(i\omega_{p'}, i\omega_p) = [i\omega_{p'} Z(i\omega_{p'}) - i\omega_p Z(i\omega_p)] \tau_3 + [\phi(i\omega_{p'}) + \phi(i\omega_p)] i\tau_2$$

◎ Amplitude mode (Higgs mode) は T_c を変えない；

cf. T. Gherghetta & Y. Nambu, PRB**49**, 740 (1994).

◎ Phase modeはプラスモンエネルギーのオーダーだが、

T_c を下げる； cf. YT, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1779 (1993).



G₀W₀ 近似でのギャップ方程式

G₀W₀ 近似 → Z_p(iω_p)=1, χ_p(iω_p)=0 → 方程式の変形
cf. YT, JPSJ45, 786 (1978); JPSJ49, 1267 (1980).

$$\text{At } T=T_c, \quad \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = T \sum_{\omega_{\mathbf{p}'}} \sum_{\mathbf{p}' \neq \mathbf{p}} \frac{\phi_{\mathbf{p}'}(i\omega_{\mathbf{p}'})}{(i\omega_{\mathbf{p}'})^2 - \xi_{\mathbf{p}'}} \tilde{V}_{ee}(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega_{\mathbf{p}} - i\omega_{\mathbf{p}'})$$

解析接続: $i\omega_{\mathbf{p}} \rightarrow \omega + i0^+, \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) \rightarrow \phi_{\mathbf{p}}^R(\omega)$

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{p}}^R(\omega) = & \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \sum_{\mathbf{p}'} \text{Im} \left[\frac{\phi_{\mathbf{p}'}^R(\omega')}{\omega'^2 - \xi_{\mathbf{p}'}^2 + i0^+} \right] \left\{ [1 - 2f(\omega')] V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) \right. \\ & + \int_0^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega) \left[f(-\omega') + n(\Omega) \right] \left(\frac{1}{\omega + \Omega + \omega' + i0^+} - \frac{1}{\omega - \Omega - \omega' + i0^+} \right) \\ & \left. + [f(\omega') + n(\Omega)] \left(\frac{1}{\omega - \Omega + \omega' + i0^+} - \frac{1}{\omega + \Omega - \omega' + i0^+} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im} G_{\mathbf{p}}^R(\omega')}{i\omega_{\mathbf{p}} - \omega'}$$

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}}) = V_c(\mathbf{q}) - \int_0^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{2\Omega}{(i\omega_{\mathbf{q}})^2 - \Omega^2} \text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{q}, \Omega)$$



BCS理論型のギャップ方程式

Define $\Delta_{\mathbf{p}} \equiv 2|\xi_{\mathbf{p}}| \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} \left[\frac{\phi_{\mathbf{p}}^R(\omega)}{\omega^2 - \xi_{\mathbf{p}}^2 + i0^+} \right]$

弱結合極限では観測量
一般には観測量ではない

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{p}} = & - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2|\xi_{\mathbf{p}'}|} \left\{ [1 - 2f(|\xi_{\mathbf{p}'|})] \left[V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) + \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} \right] \right. \\ & + \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega) [f(|\xi_{\mathbf{p}'|}) + n(\Omega)] \\ & \left. \times \left[\frac{1}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} + \frac{\theta(|\xi_{\mathbf{p}'|} - \Omega)}{-\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|}} + \frac{\theta(-|\xi_{\mathbf{p}'|} + \Omega)}{-\Omega - |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|}} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2\xi_{\mathbf{p}'}} \tanh\left(\frac{\xi_{\mathbf{p}'}}{2T_c}\right) \mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$$

BCS型のギャップ方程式がω変数の積分から得られる。

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} & \equiv V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) + \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} \\ & = \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|}}{\Omega^2 + (|\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|})^2} \tilde{V}_{ee}(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\Omega) \end{aligned}$$

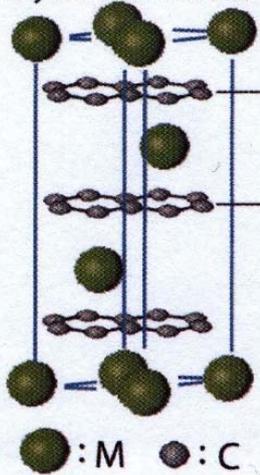
BCS理論とは異なり、この対相互作用は第一原理計算から決定される。

シングレットクーパ-対の対称性は何も仮定されていない

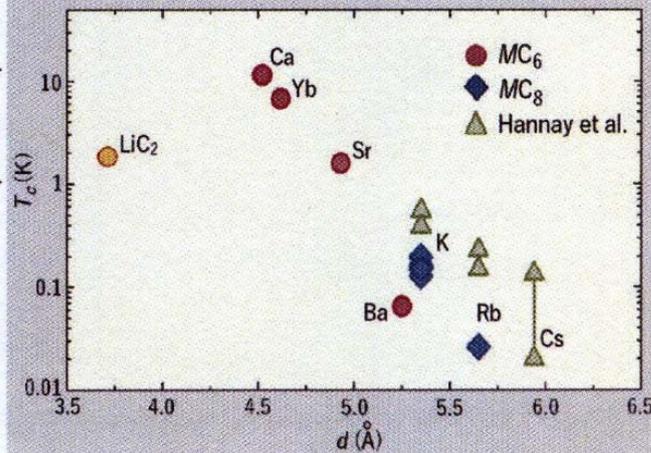


グラファイト層間化合物 (GIC)

(a) Crystal structure of MC_x



(b) Superconducting transition temperature



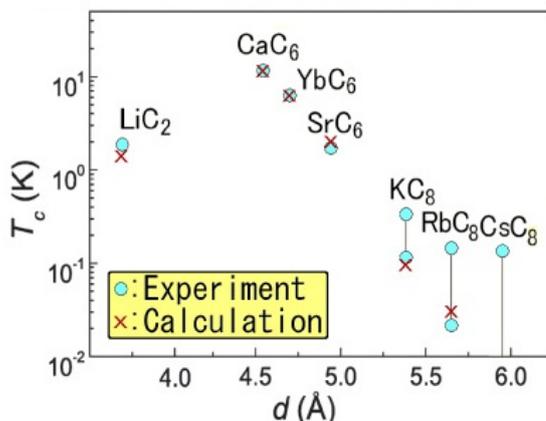
1980年代当時、 KC_8 での $T_c=0.15K$ などのアルカリ金属挿入のものだけが知られていた。そこで、これに T_c を計算する手法を適用し、実験値を再現した：YT, JPSJ **51**, 63 (1982)

ほぼ3次元電子ガス系と見なせるグラファイトのinterlayer bandの電子が、完全にイオン化したアルカリ金属原子の運動に由来するフォノンを媒介として超伝導になる機構。



アルカリ土類金属の挿入

2005年、 CaC_6 で $T_c=11K$ (KC_8 に比べて100倍!) になることが発見された。そこで、アルカリ金属挿入のものに適用していた計算コードを全くそのままの形で物質パラメータのみを変更して27年後に CaC_6 に適用したところ、定量的に実験結果を再現した：YT, JPSJ **78**, 013703 (2009)



GIC一般について、 T_c の最適値を探索したが、決して100Kを超えないことを確定した!

→ この物質群からは決して高温超伝導体を得られないというnegativeな予言をした。

	K	Ca
イオン電荷 Z	1	2
有効質量 m^*	$\sim m_e$ (s-like)	$\sim 3m_e$ (d-like)
cf. イオン質量はほぼ同じ。		



n 型にドーピングされたSrTiO₃

◎ Ti 3d電子 (Γ点近傍) がソフト強誘電フォノンの媒介で超伝導と考えた: YT, JPSJ 49, 1267 (1980)

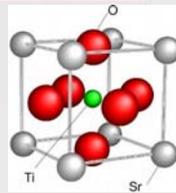
$$V(\mathbf{q}, i\Omega) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon(\mathbf{q}, i\Omega)q^2}$$

バンド端質量 m^* は唯一の未知パラメータとして計算

$$\epsilon(\mathbf{q}, i\Omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi^0(\mathbf{q}, i\Omega) + [\epsilon_0(\mathbf{q}) - \epsilon_\infty] \frac{\omega_{qTO}^2}{\Omega^2 + \omega_{qTO}^2}$$

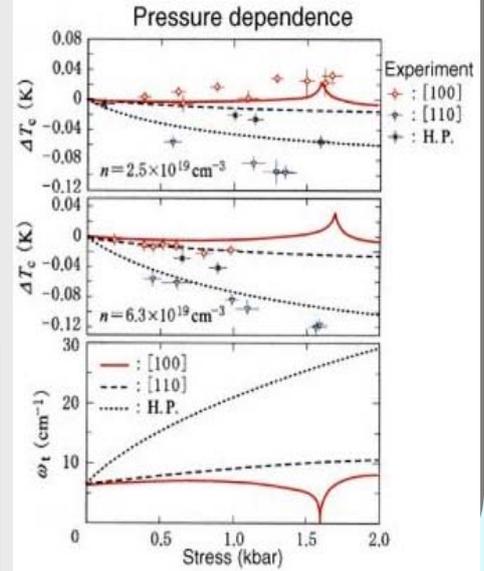
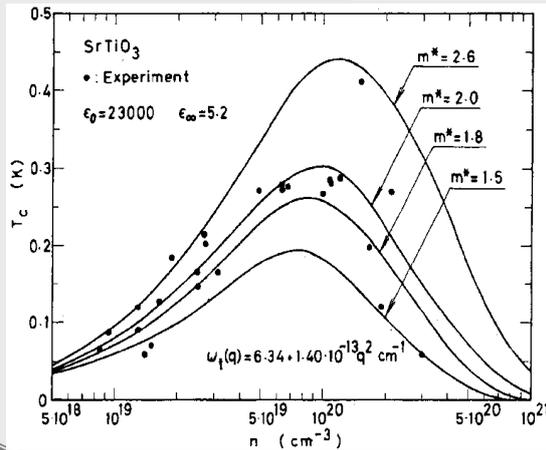
$$\epsilon_0(\mathbf{q}) = \epsilon_0(0) \omega_{0TO}^2 / \omega_{qTO}^2$$

$$\omega_{0LO} = \sqrt{\epsilon_0(0) / \epsilon_\infty} \omega_{0TO}$$



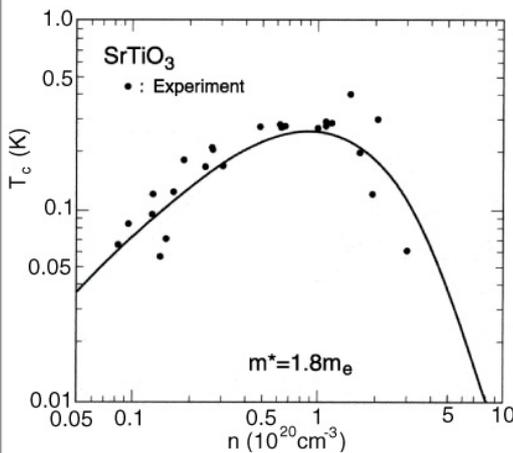
量子常誘電体 SrTiO₃の構造

$m^* = 1.8m_e$ が最適で、その質量で圧力効果を調べる。

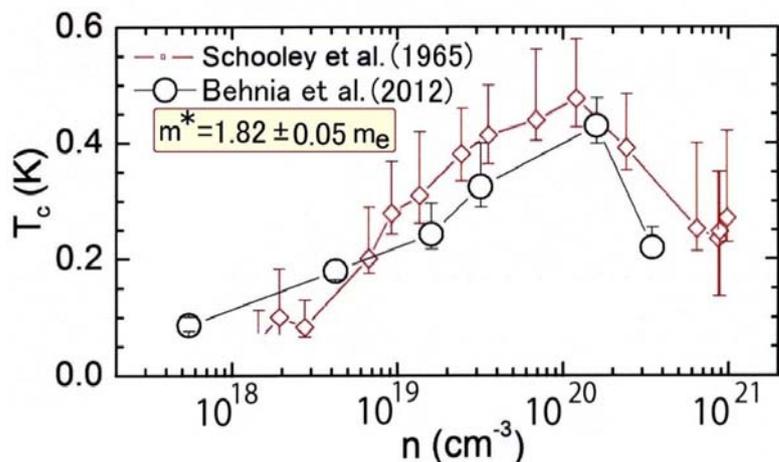


最近のSTOの実験

33年後の実験: Lin, Zhu, Fauque, & Behnia, PRX3, 021002 (2013)



YT, JPSJ49, 1267 (1980)

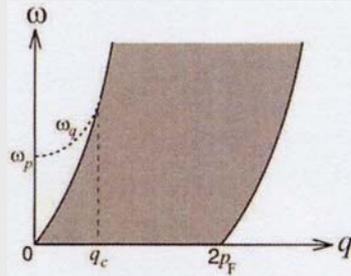


33年後に m^* の大きさが確かめられたので、 n 型SrTiO₃の超伝導機構もプラズモン機構 + 極性フォノン機構ということに確定した。



関連する発展

- ◎ G_0W_0 近似の表式をフォノンのないクーロン斥力だけの電子ガス系に適用しても、低密度系では超伝導になる！
- ◎ Bohm-Pines理論では、電子ガス系は短距離斥力が働く準粒子としての多電子系とプラズモンの複合系と見なせるので、フォノンの代わりにプラズモンを媒介とする超伝導と解釈して、“**プラズモン機構**”として提案した: YT, JPSJ 45, 786 (1978).
- ◎ しかし、プラズモンは個別励起領域の外にあるので、単純にフォノンの代わりという訳ではない: 準粒子の散乱なら、 $\omega = \varepsilon_{p+q} - \varepsilon_p$ を満たす。
- ◎ この意味では、AndersonのいうNon-gluon mechanismの一種である。
cf. P. W. Anderson, “Necessity of Pairing Glues in High- T_c Superconductivity”, Science 317, 1705 (2007).



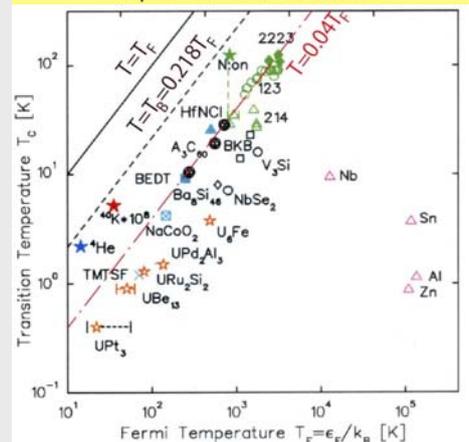
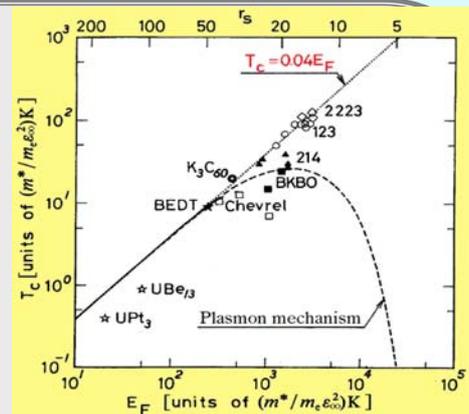
プラズモン機構の超伝導

- ◎ G_0W_0 近似を超えて、いろいろなやり方でバーテックス補正を入れて計算したが、低密度電子ガス系での超伝導の可能性は高い。その際、 $T_c/T_F \sim 0.04$ である。
YT, JPSJ 61, 3849 (1992).

- ◎ この $T_c/E_F \sim 0.04$ の値は「植村プロット」で見出される普遍値と同じ。これは低密度金属は($p_F^{-1} \gg a_0$ なので)電子ガス系に普遍的に収斂することと整合的である。

$$H = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{p\sigma} \sum_{p'\sigma'} V(q) c_{p+q\sigma}^+ c_{p'-q\sigma'}^+ c_{p'\sigma'} c_{p\sigma} + \sum_{p\sigma} \sum_{G \neq 0} U_{p,p+G} c_{p\sigma}^+ c_{p+G\sigma}$$

Last term $\rightarrow 0$ for $p_F a_0 \ll 1, |G| \sim 2\pi/a_0 \rightarrow \infty$





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

→ 超伝導を取り扱うようにDFTを拡張 (SCDFT)

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

cf. Oliveira, Gross & Kohn, PRL60, 2430 (1988).

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

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

ε_i : Kohn-Sham level

Δ_i : Gap function for KS orbital i

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



$Q_{sc}(\mathbf{q}, \omega)$; $Q_{sc}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega \rightarrow 0)$ at $T=T_c$

グリーン関数法の考え方

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

Q_{sc} : Pairing Correlation Function
 Π_{sc} : Pairing Polarization Function
 \tilde{J} : Irreducible Electron-Electron Effective Interaction

DFTの考え方

$$Q_{sc} = \Pi_{sc}^{(0)} + \tilde{g} \Pi_{sc}^{(0)} + \tilde{g} \tilde{g} \Pi_{sc}^{(0)} + \dots$$

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

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

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

この定義の \tilde{g} では、自己エネルギー補正とバーテックス補正が同時に含まれているので、WIと整合的!

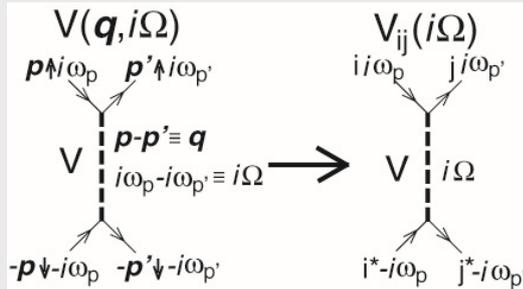


すばらしい対応関係!

$$\Delta(\mathbf{p}) = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta(\mathbf{p}')}{2\varepsilon_{\mathbf{p}'}} \tanh \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{2T_c} V_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \longleftrightarrow \Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} \mathcal{K}_{ij}$$

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

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



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

Eliashberg方程式を G_0W_0 近似で解いたというよりも、むしろ、弱結合か中間結合領域に向かって有効な対相互作用汎関数を用いて、DFTSCにおけるgap方程式を解いて T_c を決定するスキームが確立されたと解釈される!



長い間、低密度系では、なぜ弱結合理論の T_c の方がEliashberg理論よりもまとまな T_c を与えるのか、その理由が分からなかった。また、その理論で得られるgap関数は実験に合わないのに、 T_c はよく合うのか疑問だった。しかしながら、**密度汎関数理論のギャップ方程式に G_0W_0 近似で導かれる対相互作用汎関数を使うこと**で疑問が解決した。

グリーン関数法の立場から:

→ 正常状態でも G_0W_0 近似はGW近似 (←これが超伝導状態ではEliashberg理論に対応) よりもよい結果を与える。これはVertex補正とGWに含まれる自己エネルギー補正とはよく相殺するためである。従って、Vertex補正がうまく入れられず、それを全く無視する限りは自己エネルギーも無視した方がよい。

密度汎関数超伝導理論の立場から:

→ 弱結合での汎関数はLDAのようなものであり、正常状態でのLDAは予想以上の広い範囲に適用可能であるが、それと同じようなことが超伝導状態でも期待できる。いずれにしても、一体分散はKS軌道が基本なので、自己エネルギーが入らないことが正当化される。



まとめ

- 1⁰ エネルギースケールの考察から、フォノン機構やスピン揺らぎ機構について高温超伝導物質の探求が第一原理計算でできることを述べ、Metal hydridesの可能性に触れた。
- 2⁰ 超伝導の T_c の計算において、少なくとも弱結合領域では通常のEliashberg理論に沿った計算よりも G_0W_0 近似の方が精度の高い結果を与える。
- 3⁰ 現象論的パラメータなしに第一原理的に G_0W_0 近似で T_c の計算を行うことは、SCDFTに沿って弱結合領域で適切な対相互作用汎関数の下で T_c を求めていることと同等と言える。



今後の問題

- 1⁰ **Metal hydrides**での**スピン揺らぎ機構**の超伝導は G_0W_0 近似やSCDFTで、今後、研究出来る。
- 2⁰ 強結合・強相関係での T_c の第一原理計算は G_0W_0 近似や現在の段階のSCDFTでは出来ない。すなわち、**BCS-BEC クロスオーバー**を捉えきれない。(← この点は冷却原子系と大きく異なる点である。)しかし、高温超伝導物質群の中にはこのクロスオーバー領域にあると考えられる。この領域をカバーする高精度で安定的な理論手法の開発が待たれる。