## **JAIST Repository**

https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	新奇層状超伝導体に対する第一原理フォノン計算
Author(s)	中野,晃佑
Citation	
Issue Date	2017-12
Туре	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15075
Rights	
Description	



Japan Advanced Institute of Science and Technology

# 新奇層状超伝導体に対する第一原理フォノン計算

北陸先端科学技術大学院大学

中野 晃佑

## 博士論文

# 新奇層状超伝導体に対する第一原理フォノン計算

中野 晃佑

主指導教員 前園 涼

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [情報科学]

2017年12月

Copyright  $\bigodot$  2017 by Kousuke Nakano

#### 概 要

層状チタンニクタイド酸化物は  $A \operatorname{Ti}_2 Pn_2 O(A = \operatorname{Ba}, \operatorname{Na}_2, (\operatorname{SrF})_2, \operatorname{or}(\operatorname{SmO})_2, Pn = \operatorname{As},$ Sb, Bi) の組成式で表される化合物群のことを言う.本化合物群は, 銅酸化物が有する CuO<sub>2</sub> 正方格子と非常に類似している TiO<sub>2</sub> 正方格子を有していること, Ti が形式電荷と しては Ti<sup>3+</sup>( $d^1$ ) という銅酸化物とホール ( $d^9$ ) と電子 ( $d^1$ ) を反対にした類似の電子状態を とること, から当初より銅酸化物高温超伝導体との類似性が注目され, 超伝導の発現が期 待されていた. 2012 年, ついに, 著者が所属していた京都大学の陰山らのグループ, 及び 米国の Guloy らのグループにより独立に BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O で表される層状チタンニクタイド酸 化物が初めて合成され, 本物質が超伝導 ( $T_c = 1.2 \text{ K}$ ) を示すことが発見された.続いて, 類似の超伝導体, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, Ba<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O が様々なグループによって合成され, 現在の $T_c$ の最高値は 6.1 K となっ ている.

新しく発見された層状チタンニクタイド酸化物は高温超伝導体ではなかったが, 超伝導 に関連すると思われる低温での構造相転移について興味深い振る舞いが見られることから 今も精力的に研究が続けられている. 層状チタンニクタイド酸化物は低温で電気抵抗と磁 化率に異常が見られ、これが電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW) の形成を伴う構 造相転移ではないかと提唱されていた. 2013 年,構造相転移後の超格子構造が Subedi に よって理論的に予測されたが、2014年に Frandsen らによって BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) に対して行われた電子線回折,及び中性子回折では,理論から予測される超格子は低温で 形成されておらず,その代わりに,正方晶から斜方晶への構造相転移が起こっていること が明らかになった. Frandsen らはこの実験と理論の齟齬を根拠の1つとして, 層状チタン ニクタイドの構造相転移が銅酸化物高温超伝導体や鉄砒素系高温超伝導体で見られるよう なエキゾチックな構造相転移であることを主張している. 一方, 2016 年には, Davies らが Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb)の単結晶に対して低温での単結晶 X 線回折実験を行ったと ころ、Ba系の化合物とは異なり、Pn = Asに関しては $2 \times 2 \times 2$ の超格子形成を示すピー クが、Pn = Sbに対しては $2 \times 2 \times 1$ の超格子形成を示すピークが観測された. Davies ら は Na 系の化合物に対して理論計算などは行っていないものの, 観測された相転移は通常 の電子-格子の相互作用に基づくものであると主張している.このように、回折実験の結果 を基に層状チタンニクタイド酸化物における構造相転移機構が議論されているが、通常の 電子-格子相互作用による構造相転移という説と, エキゾチックな構造相転移によるという 説が両方提唱されている.

これまでの構造相転移に関係する実験結果の解釈は Pn = Sbに対して行われた理論計 算の結果を基にのみ行われている.一方,電子物性の観点では,当初の予想と異なり, Ti-3d 軌道だけではなく Pnの p軌道が物性に大きく関わってくることが,実験及び理論の両面 からわかってきている.したがって,構造相転移の実験結果及びその差異を議論するため

には、As, Sb, Bi に対する包括的な理論計算を基に議論する必要があると考えられる. そ こで本研究では、BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi), Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) に対して第 一原理フォノン計算を実行し,理論が予測する構造不安定性と実験が示す低温での構造と の比較に基づき,層状チタンニクタイド酸化物におけるニクトゲンの変化と,実験と理論 計算の一致/不一致の関連性について考察を行った. その結果, BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O において, Pn = As に関しては、フォノン計算から正方晶から斜方晶への構造相転移が予想されるため、 Frandsen らが観測した低温での4回対称性の破れがコンベンショナルな電子-格子相互作 用で説明できることを明らかにした.一方、Pn = Sb, Bi に対しては、依然フォノン計算か ら予想される構造相転移と実験で観測されている構造相転移に齟齬がある、もしくはそも そも予想される構造相転移が観測されないという意味で、Asと異なり実験と理論に齟齬が 生じていることを明らかにした.本研究では、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>Oに対してもフォノン計算を行 い、理論計算から低温の構造相転移後の構造を予想した.Pn = As に対しては、フォノン計 算から実験と一致する C2/m の構造が導かれ、構造相転移が通常の電子-格子相互作用に 基づく機構で説明できることがわかった. 一方, Pn = Sb に対しては, Cmce という, 実験 で得られた空間群 (Cmcm)とは別の構造が安定であることが理論から予想され,実験と理 論に齟齬が生じていることが明らかになった. Pn = Sb の場合は, 今回の理論計算に含ま れていない何らかの効果が構造相転移に重要であるという意味で,エキゾチックな相転移 機構が潜んでいると考えられる. 結局, BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi), 及び Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb)の計算を通じて, As の場合は実験と理論が一致し, Sb, Bi と Pn が重くな るにつれて実験と理論に齟齬が生じるという現象は,層状チタンニクタイド酸化物で共通 に生じる事項であることがわかった.この原因の1つの仮説として、鉄砒素系超伝導体で 提唱されているような電子の局在性/電子相関の大きさと Pn/Ch と Fe 平面の高さとの関 連性が、本層状チタンニクタイド酸化物に対しても適用できるのではないかということを、 定量的な解析から初めて提唱した. つまり, Pn がAsからBiに変化するにつれて, 実験的 には Ti<sub>2</sub>O 平面と Pn の距離が広がっており、これによって、Pn が As から Bi に変化する につれて、電子相関が強くなり、構造相転移がエキゾチックになるのではないかという主 張である. 今後, 電子相関が大きく構造相転移に効いているかを詳細に検討するためには, 理論計算の観点からは、GGA を超える交換相関汎関数の利用や電子相関を陽に取り込む ことのできる模型計算が、実験の観点からは、磁気秩序の観測などの詳細な実験が必要で ある.

目 次

第1章	序論	1
1.1	超伝導	1
	1.1.1 超伝導体の発見	1
	1.1.2 超伝導に対する基礎理論の構築	2
	1.1.3 高温超伝導体の発見	2
	1.1.4 高温超伝導体に対する理論の構築	3
1.2	層状チタンニクタイド酸化物における新奇超伝導	4
	1.2.1 層状チタンニクタイド酸化物の結晶構造	4
	1.2.2 層状チタンニクタイド酸化物における新奇超伝導体の発見	4
	1.2.3 低温における構造相転移の機構解明の現状	6
1.3	本研究の目的	9
	1.3.1 低温における構造相転移の機構解明に関する問題点	9
	1.3.2 問題点を解決する方策	11
	1.3.3 本論文の目的	11
1.4	本論文の構成	11
第2章	背景理論の概略	13
第2章 2.1	<b>背景理論の概略</b> 電子状態計算	<b>13</b> 13
第 <b>2章</b> 2.1	<b>背景理論の概略</b> 電子状態計算	<b>13</b> 13 13
第2章 2.1	背景理論の概略       二         電子状態計算       …         2.1.1       Born-Oppenheimer 断熱近似         2.1.2       多体シュレーディンガー方程式	<b>13</b> 13 13 15
第2章 2.1	背景理論の概略       第         電子状態計算	<b>13</b> 13 13 15 16
第2章 2.1	背景理論の概略       第         電子状態計算	<b>13</b> 13 13 15 16 17
第2章 2.1	背景理論の概略       ::         電子状態計算       ::         2.1.1       Born-Oppenheimer 断熱近似       ::         2.1.2       多体シュレーディンガー方程式       ::         2.1.3       密度汎関数理論 (DFT) と Kohn-Sham 方程式       ::         2.1.4       ブロッホの定理と基底関数       ::         2.1.5       交換相関ポテンシャル       ::	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> </ol>
第2章 2.1	背景理論の概略       第         電子状態計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> </ol>
<b>第2章</b> 2.1 2.2	背景理論の概略       第         電子状態計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> </ol>
<b>第2章</b> 2.1 2.2	背景理論の概略電子状態計算2.1.1 Born-Oppenheimer 断熱近似2.1.2 多体シュレーディンガー方程式2.1.3 密度汎関数理論 (DFT) と Kohn-Sham 方程式2.1.4 ブロッホの定理と基底関数2.1.5 交換相関ポテンシャル2.1.6 擬ポテンシャル法第一原理フォノン計算2.2.1 ハミルトニアンと運動方程式	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> <li>22</li> <li>22</li> </ol>
<b>第 2 章</b> 2.1 2.2	背景理論の概略二電子状態計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> <li>22</li> <li>23</li> </ol>
<b>第 2 章</b> 2.1 2.2	背景理論の概略二電子状態計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> </ol>
<b>第 2 章</b> 2.1 2.2	背景理論の概略二電子状態計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>26</li> </ol>
<b>第2章</b> 2.1 2.2 2.3	背景理論の概略電子状態計算2.1.1Born-Oppenheimer 断熱近似2.1.2多体シュレーディンガー方程式2.1.3密度汎関数理論 (DFT) と Kohn-Sham 方程式2.1.4ブロッホの定理と基底関数2.1.5交換相関ポテンシャル2.1.6擬ポテンシャル法第一原理フォノン計算2.2.1ハミルトニアンと運動方程式2.2.2基準モードとモード分離2.2.3格子振動2.2.4線形応答に基づいたフォノン分散の第一原理計算ブー原理計算	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>15</li> <li>16</li> <li>17</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>26</li> <li>29</li> </ol>

	2.3.2 Allen-Dynes 式と DFT 計算による <i>T<sub>c</sub></i> の算定	32
第3章	計算手法 3	3
3.1	第一原理計算による構造相転移の議論	33
3.2	計算の詳細な条件	34
	3.2.1 計算に利用したソフトウェアと実装 3	34
	3.2.2 計算パラメタの選定	35
3.3	計算の規模	35
第4章	結果 3	37
4.1	BaTi <sub>2</sub> $Pn_2$ O ( $Pn$ = As, Sb, Bi) に対するフォノン計算	37
4.2	Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> Pn <sub>2</sub> O (Pn = As, Sb) に対するフォノン計算	51
第5章	考察 5	68
5.1	$BaTi_2Pn_2O$ ( $Pn = As, Sb, Bi$ ) に対する考察	58
	5.1.1 BaTi <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Oの実験結果の再考	58
	5.1.2 フェルミ面のネスティング	30
	5.1.3 BaTi <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O における理論と実験結果の齟齬	33
	5.1.4 BaTi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O における理論と実験結果の齟齬	33
5.2	$Na_2Ti_2Pn_2O$ ( $Pn = As, Sb$ ) に対する考察	35
	5.2.1 Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O における理論と実験結果の一致	35
	5.2.2 Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O における理論と実験結果の齟齬	36
5.3	層状チタンニクタイド酸化物における <i>Pn</i> の役割	38

## 第6章 結論

# 第1章 序論

## 1.1 超伝導

#### 1.1.1 超伝導体の発見

多くの金属は極低温まで冷やすとある転移温度 (今後, これを  $T_c$  と記載する) 以下で 電気抵抗が突然消失する. この現象は 1911 年にオランダの物理学者 Kamerlingh Onnes に よって Hg ( $T_c = 4.2$  K) で初めて発見され [1], 後に「超伝導 (superconductivity)」と名付 けられた. 新規超伝導体の探索は究極的には  $T_c$  が室温付近になる「室温超伝導」を目指 して行われてきた. その代表的な化合物と探索の歴史を図 1.1 に示した. Onnes らの報告



図 1.1: 代表的な超伝導体と T<sub>c</sub> の変遷.SPring-8 の Web ページより転載 (http://www.spring8.or.jp/ja/news\_publications/press\_release/2016/160510/).

後,純金属以外での超伝導探索も活発に行われ,B1型超伝導体と呼ばれる炭化物あるいは

窒化物で 10 K を超える T<sub>c</sub> が [2], A<sub>3</sub>B の組成からなる A15 型超伝導体で 20 K を超える T<sub>c</sub> が観測された [3].

#### 1.1.2 超伝導に対する基礎理論の構築

これらの物質が発見されるにつれ理論研究も活発となり,まず 1950 年には,現象論的 な超伝導の理論である Ginzburg-Landau 理論が提唱された [4].本理論においては,超伝 導は何故起こるのかという機構そのものの解明は一旦後回しにされ,超伝導を 2次相転移 の問題と捉えて超伝導の現象論的な解明に取り組んだ.結果として  $\Psi$  で表される秩序パ ラメタを利用して自由エネルギーを書き下すことでこの理論は大成功を納め,超伝導体 の $T_c$  付近の振る舞いをよく記述することができるようになった. 1957 年には Bardeen, Cooper, Schrieffer により所謂 BCS 理論 [5] が構築され,それを拡張した Eliashberg [6], Allen-Dynes [7], McMillan [8] らの定式化により,それまでの超伝導現象を微視的観点から 説明することに成功した.これらの微視的理論により,超伝導の発現にはクーパー対の形 成が重要であり,その起源は,電子-格子相互作用による電子間の実効的な引力作用である ことが明らかになった.これらの微視的理論は称賛を持って受け入れられた一方で, $T_c$ の 上限を 40 K 程度と予想することから超伝導体探索は徐々に下火となり,超伝導は学問的 に完成された分野として扱われるようになった.

#### 1.1.3 高温超伝導体の発見

新規超伝導体の探索に再び火をつけたのは1986年のBednorzとMüllerによる銅酸化物  $(Ba_{1-x}La_{x}Cu_{2}O_{4})$ における  $T_{c} = 30$  K の報告 [9] である. 彼らが報告した銅酸化物での超 伝導は瞬く間に研究者の注目を集め、数ヶ月のうちに YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> において液体窒素温 度 (77 K) を超える T<sub>c</sub> = 90 K の超伝導が報告された [10]. その後も銅酸化物での高温超 伝導探索は続き、2017年現在の銅酸化物におけるTcの最高値は、Hg系の銅酸化物[11,12] における  $T_c = 135$  K (常圧下) [13], 及び  $T_c = 164$  K (高圧下) [14] となっている. 銅酸 化物高温超伝導体の発見によりそれまで金属間化合物中心だった超伝導探索の選択肢が 酸化物にも広がり、その後も BCS 理論の範疇を超えるものが多く報告された. その具体 例としては、強磁性と超伝導が共存すると言われている UGe2 [16]、スピン3 重項状態の クーパー対が実現していると言われている Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> [17] など枚挙に暇がないが, 銅酸化物 高温超伝導体の発見以降の一番大きなブレイクスルーは、やはり細野らによる鉄砒素系高 温超伝導体 (LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, T<sub>c</sub> = 26 K) の発見であろう [15]. 鉄砒素系高温超伝導体 は、その T<sub>c</sub> の高さのみならず、従来の「磁性を持つ元素では超伝導は発現しない」という 常識を覆したという点からも画期的な発見であった.鉄砒素系高温超伝導体は、最初に発 見された LaO<sub>1-x</sub> $F_x$ Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> が属する結晶系 (ZrCuSiAs 系, もしくは 1111 系と呼ぶ) では,  $SmO_{1-x}F_xFe_2As_2$ において,  $T_c = 56$  K [18] が実現されている他, BaFe\_2As\_2 が属する結晶



図 1.2: 代表的な高温超伝導体である (a)  $Ba_{1-x}La_xCu_2O_4$  の結晶構造と, (b)  $LaO_{1-x}F_xFe_2As_2$ の結晶構造 (文献 [15] より転載).).

系 (ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 系, もしくは 122 系と呼ぶ) では, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において,  $T_c = 38$  K が実 現されている [19]. 近年は, 高温超伝導の探索と言えば, 上記銅酸化物もしくは鉄砒化物 を探索のことを指したが, 最近では BCS 理論の範囲内で高温超伝導を探索する試みも実 を結んでいることは特筆すべき事項である. 1968 年, Ashcroft は, 水素を金属化させるこ とができれば, 大きいデバイ振動数と電子-格子相互作用によって, BCS 理論の範囲内でも 十分に高温超伝導体となると予想した [20]. 金属水素の高温超伝導自体は現在においても 観測されていないものの, 同様に軽い水素原子を含む化合物で高温超伝導体が探索された 結果, 2015 年に H<sub>2</sub>S において, 高圧下ではあるものの  $T_c = 203$  K の超伝導体が実現され ることが報告された [21]. 2016 年には, SPring-8 における構造解析によって, この超伝導 を発現している結晶構造は H<sub>3</sub>S [22] であることが明らかになっている.

#### 1.1.4 高温超伝導体に対する理論の構築

上記のように,実験的には新しい高温超伝導体が次々と発見されている一方,理論的な 進展はBCS理論が完成されたときほど進んでいない.高温超伝導体のうち,銅酸化物高温 超伝導体は発見から歴史が長く,これまでに多くの実験や理論計算がなされている.それ ら膨大な実験と理論計算により,銅酸化物の高温超伝導の起源としてほぼ正しいと思われ ていることとして [23],

- 1. 2次元的な CuO<sub>2</sub> 正方格子を持つ, 低次元伝導体であること.
- 2.  $Cu^{2+}(d^9)$ という d 軌道にホールが1つ入った電子状態であること.
- 3. 母体の電子相関が強く, モット絶縁体であること.

などが挙げられる.その他に,反強磁性的なスピンの揺らぎが存在することなども提唱されているが,未だ合意は得られていない.その他に合意が得られている実験事実の解釈として,

1. クーパー対は形成されており、その対称性は $d_{x^2-y^2}$ である.

2. BCS 理論とは異なり, 電子-格子相互作用はそれほど重要でない.

なども挙げられる. しかし, 擬ギャップの存在など未だ議論が分かれる実験事実も存在する. このように, 高温超伝導機構の解明は, BCS 理論が打ち出された時のようには進んでおらず, その機構の解明には, 既存の高温超伝導体だけではなく, 新しいモデル物質も必要になるだろう. そのため, 現在でもより高い *T<sub>c</sub>* を有する超伝導体や, 理論からの超伝導機構の解明を助けるような BCS 理論の範疇を超えるエキゾチックな超伝導体の探索が留まることはなく, 世界中で精力的行われている.

### 1.2 層状チタンニクタイド酸化物における新奇超伝導

#### 1.2.1 層状チタンニクタイド酸化物の結晶構造

層状チタンニクタイド酸化物は  $ATi_2Pn_2O$  (A = Ba, Na<sub>2</sub>, (SrF)<sub>2</sub>, or (SmO)<sub>2</sub>, Pn = As, Sb) の組成式で表される化合物群のことを言い, 1997年に発見された Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に始まる化合物群である [24].本化合物は, 銅酸化物が有する CuO<sub>2</sub> 正方格子と非常に類似している TiO<sub>2</sub> 正方格子を有していること, Ti が形式電荷としては Ti<sup>3+</sup>( $d^1$ ) という銅酸化物とホール ( $d^9$ ) と電子 ( $d^1$ ) を反対にした類似の電子状態をとること,から当初より銅酸化物高温超伝導体との類似性が注目され, Li ドープや, 層間化合物 (A) の置換により超伝導発現が期待されたが, 超伝導は発見されていなかった [25].本化合物は,特に高圧などは必要とせず,一般的な高温固相法によって合成できる.Na<sub>2</sub>O, BaO, Ti, As, Sb などの金属酸化物及び金属単体を当量で混ぜ, 石英管に封入した真空下において 1000°C 程度で焼成すれば得られる [26].しかしながら,合成した化合物は,空気もしくは水分に非常に弱いという性質を持つことから [26,27],物性測定は困難を極める.そのような原因もあってか,層状チタンニクタイド酸化物のうちで,  $ATi_2Pn_2O$  の  $A \ge Pn$  の組み合わせとして他に考えられるものが残っているのにも関わらず, 新しい物質の合成, 及び物性測定は盛んではなかった.

#### 1.2.2 層状チタンニクタイド酸化物における新奇超伝導体の発見

2012年,京都大学の陰山らのグループ及び米国のGuloyらのグループは独立にBaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oで表される層状チタンニクタイド酸化物を初めて合成し,本物質が超伝導 ( $T_c = 1.2$  K)を示



図 1.3: (a) 層状チタンニクタイド酸化物 Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O と, (b) 銅酸化物高温超伝導体 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の結晶構造.

すことを発見すると状況は一変した [26,28]. 上記 2 つのグループによる新奇超伝導<sup>1</sup> の報 告後, 層状チタンニクタイド酸化物と銅酸化物高温超伝導体の類似性に再び注目が集まり, 類似の超伝導体, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, Ba<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>As<sub>2</sub>O が上記 2 グループを含めた様々なグループによって 合成された [27,29–33]. 注目された BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O や BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O の超伝導機構についても, 合 成の報告後, 国内外の多くのグループが NMR 測定,  $\mu$ SR 測定, 比熱測定などによって検証 した [32,34–36]. その結果, 一部 エキゾチックな超伝導ではないかという指摘が出ている ものの [33], 多くの実験結果が超伝導機構は BCS 型であることを支持している.

このように、新しく発見された層状チタンニクタイド酸化物はエキゾチックな高温超伝 導体ではなかったが、超伝導に関連すると思われる物性において興味深い振る舞いが見ら れることから今も精力的に研究が続けられている.当初、BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>OはTi<sub>2</sub>O平面が導電 性を持つ2次元的な伝導体かと思われたが、電子状態計算から複雑なフェルミ面を持つ3 次元的な伝導体であること、複数のTi-3d 軌道及び*Pn-p* 軌道がフェルミ面の形成に関与 していることが明らかになった [37].つまり、層状チタンニクタイド酸化物は、当初の予想 と異なり、銅酸化物で見られるような*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>のシングルバンド型の*電子構造は有しておら ず、同じくニクトゲンを有する鉄砒素系高温超伝導体で見られるような複数のFe-3*d* 軌道 と*Pn-p* 軌道からフェルミ面が形成される、マルチバンド型の超伝導体であることがわかっ た(図 1.4). *Pn-p* 軌道がフェルミ面に関与していることから、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>OやBaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>通常,新しい超伝導体に対しては「新規超伝導体」と記載するが,その超伝導体の超伝導機構がBCS機構を超えるエキゾチックなものであることを期待して,「新奇超伝導体」と記載する場合がある.



図 1.4: Singh によって計算された BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O のバンド構造とフェルミ面. 文献 [37] より 転載.

(Pn = As, Sb, Bi)においては、ニクトゲンの変化に対して多様な物性を示すことが予想 される.実際、矢島らは、BaTi<sub>2</sub>(As, Sb, Bi)<sub>2</sub>Oの固溶体を合成し、ニクトゲンの変化に伴 う $T_c$ の変化を測定したところ、 $T_c$ の2ドーム構造が発現することを報告した [29]. $T_c$ の2 ドーム構造の様子を図 1.5 に示した。今のところ、この $T_c$ の2ドーム構造の起源は分かっ ていないが、このような $T_c$ の2ドーム構造が鉄砒素系高温超伝導体の一部の組成でも観測 されていることは非常に興味深い。固溶による $T_c$ の2ドーム構造は超伝導体では特殊な振 る舞いに分類されることからレビュー論文も出版されている [38].このように、層状チタ ンニクタイド酸化物は結晶構造の銅酸化物への類似性に着目され研究が始まったものの、 電子構造という点ではどちらかというと鉄砒素系高温超伝導体に類似する化合物である ことがわかってきた [29].

#### 1.2.3 低温における構造相転移の機構解明の現状

層状チタンニクタイド酸化物で見られる低温での物性異常は,電荷密度波 (CDW) もし くはスピン密度波 (SDW)の形成による構造相転移に起因すると言われてきた [39]. 低温 での構造相転移は超伝導の発現にも大きく関わると考えられることから非常に重要であり, こちらに関しても最近非常に興味深い研究成果が発表されている. 2012 年に BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O における新奇超伝導の報告後,多くのグループが低温で磁気秩序 (ex. SDW) を形成して



図 1.5: 矢島らによって測定された BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi) の固溶に伴う T<sub>c</sub> の 2 ドーム構造. 文献 [29] より転載.

いるかに注目し、NMR、 uSR、 中性子回折を実施した [32, 34-36]. その結果、 SDW の形成 は否定的に解決された、すなわち、高温域、低温域ともに、静的な磁気秩序は形成されてい なさそうだということがわかった. ただし、北川らは動的な磁気揺らぎが形成されている 可能性を指摘している [34]. 一方, 理論的な進展としては, 2013 年, Subedi は BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に対して第一原理計算によるフォノン分散の計算を行い、50 K 付近で見られる物性の変 化が、電子-格子相互作用による  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子への転移と関連していると提唱し た[40]. この計算結果を受け、国内外のグループが精力的に低温での中性子回折、X線回 折,電子線回折に取り組んだが、この超格子を直接観測することはできなかった [36,41]. 一方、北川らはSbに対するNMR/NQR 測定から、低温では少なくともSb 周りの4回対称 性が崩れていることを明らかにし、なんらかの構造相転移-対称性の破れが低温で生じてい ることは確実になった [34]. これらの結果を受けて, 2014年, Frandsen らによって高輝度 の電子線回折及び中性子線回折が BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O に対して行われた結果,低温で4回対称性 が破れている、つまり、As 及び Sb で共に、正方晶から斜方晶への構造相転移が起こってい ることが明らかになった [41]. Frandsen らによる格子定数測定の結果を図 1.6 に示す. 前 述したように、2013年の Subedi らによる BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O の計算においては, 正方晶から正方 晶への構造相転移が予想されるものの, Frandsen らが観測したような4回対称性が失われ る構造相転移は予想されていなかった [40]. そこで, Frandsen らはこの計算結果との齟齬 を根拠の1つとして議論を展開し,層状チタンニクタイド酸化物で見られる構造相転移が コンベンショナルな電子-格子相互作用による CDW 転移ではなく, エキゾチックな CDW によるもの, 具体的には銅酸化物で見られているようなネマチックな CDW [42,43] である



図 1.6: Frandsen らによって測定された BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O における正方晶から斜方晶への転移 に伴う, 4 回対称性の破れ. 文献 [41] より転載.

と提案した [41]. 一方, 2016 年には, Davies らは, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb)の単結晶に 対して低温での単結晶 XRD を行い, 非常に綺麗な超格子ピークを As 及び Sb に対して観 測した [44]. 具体的には, As に関しては  $2 \times 2 \times 2$ の超格子形成を示すピークを, Sb に対し ては  $2 \times 2 \times 1$ の超格子形成を示すピークを観測した (図 1.7). 彼らは単結晶 X 線解析も行 い, As の低温構造は C2/m, Sb の低温構造は Cmcm であることを明らかにした.Davies ら は特にフォノン計算などの理論計算は行っていないものの, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) における構造相転移は, 通常の電子-格子の相互作用によるものであると主張しており, 先 程の Frandsen らの結論とは矛盾している.

## **1.3**本研究の目的

#### 1.3.1 低温における構造相転移の機構解明に関する問題点

層状チタンニクタイド酸化物の電子構造や低温での構造相転移機構について,実験,理 論計算の面からこれまでに明らかとなっている内容を整理すると下記の通りである.

- 電子状態計算より, Ti<sub>2</sub>O 平面が導電性を持つ2次元的な伝導体ではなく, 複数の Ti-3d 軌道及び Pn-p 軌道がフェルミ面の形成に関与しているマルチバンド型の伝導体 であることわかった [37].
- 2. *Pn* = Biの場合を除いて, 低温で構造相転移に関連すると思われる電気抵抗や磁化 率の異常が見られる [24,26,27,29,45].
- 3. NMR 測定より, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O では, 低温で Sb 周りの 4 回対称性が破れていることが 明らかになった [34].
- 4. BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O では, 低温で明確な超格子ピークは観測されないが, 正方晶 から斜方晶への転移が観測された [41].
- 5. Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O では, 低温でそれぞれ 2 × 2 × 2, 2 × 2 × 1 の明確な超格 子ピークが観測された [44].
- NMR, μSR, 中性子回折の実験より, 低温で静的な磁気秩序が形成されることが否定 された [32,34–36].
- 7. フォノン計算より, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oの低温での超格子構造が $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ と予想されたが [40], このような超格子は実験的には観測されていない.

ここで問題となるのは,多くの実験結果の解釈が,7. *Pn* = Sb に対して行われた理論計 算の結果 [40] を基にのみ行われていることである.確かに,層状チタンニクタイド酸化物 は *Pn* が変わってもその骨格が同じであるから,*Pn* の変化がフォノン計算の結果に与え



図 1.7: Davies らによって測定された Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) における超格子ピーク. 各図の左半分は実験結果, 右半分は, 左半分の実験結果から得た  $2 \times 2 \times 2$  (As), 及び  $2 \times 2 \times 1$  (Sb) の回折パターンのシミュレーション結果となっている. 文献 [44] より転載.

る影響は大きくなく, Pn = Sbに対する計算結果を持って全ての実験結果を同列に議論していいように思えるかもしれない.しかし, 1. に示したように, 層状チタンニクタイド酸化物の電子物性に対しては, Ti-3d 軌道だけではなく Pnのp軌道が物性に大きく関わってくることが, 実験及び理論の両面からわかってきている.したがって, これらの構造相転移の実験結果の解釈, 及び構造相転移の機構を議論するためには, Pn = As, Sb, Bi に対する包括的な理論計算を行い, それらの結果も考慮するべきである.

#### 1.3.2 問題点を解決する方策

上述した問題を解決する方策は、Subedi らが行ったようなフォノン計算をA = Ba, Pn= Sb に対してのみではなく、 $ATi_2Pn_2O$  (A = Ba,  $Na_2$ , Pn = As, Sb, Bi) に対して包括 的に行い、それら全ての結果をもって今までの実験結果との比較を行い、層状チタンニク タイド酸化物における低温の構造相転移機構を議論することである.フォノン計算を行う と、第一原理的に低温での安定構造を予想することができる.仮に、フォノン計算により予 測した低温での結晶構造と、実験的に観測された低温での結晶構造が一致する場合、それ は通常のフォノンの凍結機構により理解されるコンベンショナルな構造相転移と言える. 一方、フォノン計算により予測した低温での結晶構造と、実験的に観測された低温での結 晶構造が一致しない場合、密度汎関数理論に基づく近似汎関数計算に含まれていない何ら かの効果が構造相転移に重要であるという意味で、エキゾチックな構造相転移であると言 える.このように、理論計算の予測と実験結果を比較することで先行文献で主張されてき た構造相転移に対するコンベンショナルとエキゾチックの主張を第一原理的に検証するこ とができる.

#### 1.3.3 本論文の目的

本論文では、上記に述べたような層状チタンニクタイド酸化物に亘る系統性に着目して、 BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi), 及び Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb), に対して近年可能と なった大規模なフォノン計算を適用した結果を報告する. さらに、不安定モードの解析か ら予測できる超格子構造を理論と実験の接点と捉え、層状チタンニクタイド酸化物におい て長年の未解明事項である低温の物性異常に対し、第一原理計算から「説明できること」 と「説明できないこと」を明らかにした上で、本化合物群における実験及び計算の今後の 研究指針を示す.

## 1.4 本論文の構成

本論文は以下のように構成される.2章では,電子状態計算の理論の一般論についての 記述を行う.最初に本論文で必要となる電子状態計算の理論の枠組みである密度汎関数理 論 (DFT) についてを述べた後,構造相転移の議論に必要な格子振動の基礎事項について 述べ,最後に超伝導転移温度 (*T<sub>c</sub>*)の第一原理計算からの算出法について述べる.3章では, 本研究で具体的な利用した計算方法を述べる.最初に第一原理計算から構造相転移を議論 する方法論を示した後,本研究で用いた具体的な計算コード及び計算条件について述べる. 4章では,Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O (*Pn* = As, Sb)及び BaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O (*Pn* = As, Sb, Bi) に対するフォ ノン計算の結果を述べる.5章では,4章の内容を受け,層状チタンニクタイド酸化物の構 造相転移に対するこれまでの考察に対し加えた第一原理の観点からの再考内容について を述べる.6章では,本論文を総括する.

# 第2章 背景理論の概略

本研究の目的に沿った具体的な方策は,3章に述べることとし,本章では,それらの背景 理論となる密度汎関数法,格子振動計算,超伝導に関する BCS 理論について,その概要を 述べる.

### 2.1 電子状態計算

#### 2.1.1 Born-Oppenheimer 断熱近似

本節では,第一原理計算によって物質の電子状態を計算する際に最も基本的な近似となる Born-Oppenheimer 断熱近似について記述する<sup>1</sup>. 原子核 (イオン),電子を含めた第一原理的ハミルトニアンは運動エネルギー項*Î*とポテンシャルエネルギー項*U*によって

$$\hat{H} = \hat{T} + U \tag{2.1}$$

と表される. それぞれの内訳は,

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{\hat{P}_i^2}{2M_j}$$
(2.2)

$$U = U_{ee} + U_{NN} + U_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_{i'}}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_i Z_j e^2}{\left|\vec{R_j} - \vec{R_{j'}}\right|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{R_{j'}}\right|}$$
(2.3)

であり,  $\vec{r}$ は電子の位置ベクトル,  $\vec{R}$ は原子核 (イオン)の位置ベクトル,  $\hat{T}_e$ は電子の運動エネルギー演算子,  $\hat{T}_N$ はイオンの運動エネルギー演算子,  $U_{ee}$ は電子-電子のクーロンポテンシャル,  $U_{NN}$ はイオン-イオンのクーロンポテンシャル,  $U_{eN}$ は電子-イオンのクーロンポテンシャル,  $U_{eN}$ は電子-イオンのクーロンポテンシャルである. このハミルトニアンから導かれるイオン, 電子を含めたシュレーディンガー方程式は,

$$H\left(\vec{r},\vec{R}\right)\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.4)

となる.このシュレーディンガー方程式は,電子とイオンの運動を同時に考えているため 厳密には解けない.そこで,電子に比べてイオンの運動エネルギーは十分小さいから,ハミ

<sup>1</sup>本節の記述は, 高田 [46], 山崎 [47] の教科書に依拠している.

ルトニアン中のイオンの運動エネルギーを無視することにする.この時 R は変数ではなく, 単純にパラメタとなり,シュレーディンガー方程式は,

$$H\left(\vec{r},\vec{R}\right)\Psi_{e}\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E\left(\vec{R}\right)\Psi_{e}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.5)

となる. ハミルトニアンや波動関数は依然  $\vec{R}$ の関数であるが, これは静止している原子核の位置が $\vec{R}$ の時の, 電子の波動関数  $\Psi_e\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ に対するシュレーディンガー方程式であり, 元のシュレーディンガー方程式とは意味が異なることに注意したい. これを解くと n でラベルされる複数の固有状態が得られるから, 上の式は正確には

$$H\left(\vec{r},\vec{R}\right)\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E_n\left(\vec{R}\right)\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.6)

と記載すべきである. さて, ここで $\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}
ight)$ が完全系をなすことを利用し, イオンも電子 も同時に運動している時の元の波動関数を

$$\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \sum_{n} \phi_n\left(\vec{R}\right) \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.7)

と展開する.これを元のシュレーディンガー方程式に代入すると、いくらかの式変形の後、  $\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \sum_{j=1}^{M} \left( \frac{1}{2M_j} \left[ \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \hat{P}_j^2 \phi_n\left(\vec{R}\right) + 2\hat{P}_j \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \hat{P}_j \phi_n\left(\vec{R}\right) + \phi_n\left(\vec{R}\right) + \phi_n\left(\vec{R}\right) \hat{P}_j^2 \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \right] \right) \right\}$   $+ \sum_{n=1}^{\infty} E_n\left(\vec{R}\right) \phi_n\left(\vec{R}\right) \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n\left(\vec{R}\right) \Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ (2.8)

となる. ここに 
$$\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}
ight)$$
を左からかけて  $\vec{r}$  で積分すると,  

$$\sum_{j=1}^{M} \left(\frac{1}{2M_{j}} \left[\hat{P}_{j}^{2}\phi_{m}\left(\vec{R}\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty} \left(\hat{P}_{j}\phi_{n}\left(\vec{R}\right) \int d\vec{r}\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\hat{P}_{j}\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\right)\right]\right)$$

$$+\sum_{j=1}^{M} \left(\frac{1}{2M_{j}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\phi_{n}\left(\vec{R}\right) \int d\vec{r}\Psi_{em}^{*}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\hat{P}_{j}^{2}\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\right)\right]\right) + E_{m}\left(\vec{R}\right)\phi_{m}\left(\vec{R}\right) = E\phi_{n}\left(\vec{R}\right) \quad (2.9)$$

となる. この式は, 展開係数  $\phi_n\left(\vec{R}\right)$  求める式になっているから, この方程式を解けばイオンも電子も同時に運動している時の元の波動関数を求めることができる. しかしながら, この方程式はかなり複雑であるから, 物理的な近似を施して簡易な方程式にすることを考える. ここで物理的には,  $m \neq n$ の非対角項 $\int d\vec{r}\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\hat{P}_{j}\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ は, 原子核の運動によって n 番目の励起状態である電子波動関数  $\Psi_{en}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$  が m 番目の励起状態である 電子波動関数  $\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$  に交じる程度を表す. このような, 原子核の運動による異なる励 起状態間の電子波動関数の混成を無視する近似が「断熱近似」である. 断熱近似によって, 上式は,

$$\left(\sum_{j=1}^{M} \left[\frac{1}{2M_{j}} \left(\hat{P}_{j}^{2} + \int d\vec{r} \Psi_{em}^{*}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \hat{P}_{j}^{2} \Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)\right)\right] + E_{m}\left(\vec{R}\right) \phi_{m}\left(\vec{R}\right) = E\phi_{m}\left(\vec{R}\right)$$

$$(2.10)$$

となる. この方程式の特筆すべきところは, n 依存性が消えている点である. 上の式を解くと, 係数  $\phi_m\left(\vec{R}\right)$  が得られ, その係数ただ1つで, イオンも電子も同時に運動している時の元の波動関数を

$$\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \phi_m\left(\vec{R}\right)\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.11)

を表すことができる.ここでさらに、対角項をも無視し、

$$\left(\sum_{j=1}^{M} \frac{\hat{P}_{j}^{2}}{2M_{j}} + E_{m}\left(\vec{R}\right)\right)\phi_{m}\left(\vec{R}\right) = E\phi_{m}\left(\vec{R}\right)$$
(2.12)

とする近似を「Born-Oppenheimer 断熱近似」という. このようにすると, 展開係数  $\phi_m\left(\vec{R}
ight)$ は, イオン  $\vec{R}$ が静止しているとして導出した電子に関するシュレーディンガー方程式

$$H\left(\vec{r},\vec{R}\right)\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E_m\left(\vec{R}\right)\Psi_{em}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$$
(2.13)

と解いて得られた電子系のエネルギー $E_m\left(\vec{R}\right)$ をポテンシャルとした, イオンに関する波動関数と解釈することができる. 第一原理計算においては, 通常この Born-Oppenheimer 断熱近似を採用し, イオンの運動と電子の運動を分離して解くことになる.

#### 2.1.2 多体シュレーディンガー方程式

Born-Oppenheimer 断熱近似を採用し、イオンの運動と電子の運動を分離して解く場合、 計算対象である物質系の構造、つまり物質を構成する元素の種類とその位置、を与えた時 にその物質系の持つエネルギーを算定することが、電子レベルで物質系の振る舞いを解く ことに相当する<sup>2</sup>. このエネルギーを決定する支配方程式を、前節と異なりきちんと書き下 ろすと、

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\nabla_{j}^{2}+V(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N})\right)\cdot\Phi(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N})=E\Phi(\vec{r}_{1},\cdots,\vec{r}_{N})$$
(2.14)

という偏微分方程式となる. これを多体シュレーディンガー方程式という. ただし,  $(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$ は N 個の電子の位置ベクトルである. 与えた構成元素種とその位置は, 左辺に含まれる

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>本節の記述は林 [48], 上田 [49] の学位論文に依拠している.

 $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に静電ポテンシャルとして与えられ、上記偏微分方程式を解いて得られる 解 E が系の基底エネルギーを与えることになる.基底エネルギーと同時に解として得ら れる  $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  は多体波動関数と呼ばれ、電子密度を始めとする全ての物理量を算出 するための最も基本的な量となっている [50].物質系の電子レベルでの振る舞いはこの方 程式を解くことにより完全に明らかにできるが、この形のまま解かれることはほとんどな く、他の変分形式に持ち込んで扱う様々な処方が発展した [51].本研究では、そのうち密度 汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) を用いる.

#### **2.1.3** 密度汎関数理論 (DFT) と Kohn-Sham 方程式

物質中の電子状態を記述する前述の方程式 (2.14) では, 多変数関数  $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  が基本的な物理量になっている点に問題がある. これに対して, 三次元空間の関数である電子密度  $n(\vec{r})$  を基本量とする等価な方程式を構築することが可能であることが知られており, その理論体系においては, 系の基底状態エネルギーが  $n(\vec{r})$  の汎関数  $E_{\text{HK}}[n]$  として表せることが保証されている [52]. これを Hohenberg-Kohn の定理 (第一定理)と呼ぶ. そして, このエネルギー汎関数  $E_{\text{HK}}[n]$  は電子密度  $n(\vec{r})$  に関する変分原理を満たす, すなわち, 真の電子密度に対して, エネルギー汎関数は最小となる ( $\delta E_{HK}[n]/\delta n(\vec{r}) = 0$ , これは, 第二定理と呼ばれる) ということが保証されている. その後, Kohn と Sham は, いくつかの仮定の下で, 汎関数  $E_{\text{HK}}[n]$  を実際に解けるように改変した [53]. 具体的には, Kohn-Sham 軌道  $\psi_i(\vec{r})$  を用いて, 電子密度が

$$n(\vec{r}) = \sum_{i}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2$$
(2.15)

と表されると仮定し, 汎関数 E<sub>KS</sub> [n] を

$$E_{\rm KS}[n] = T_{\rm s}[n] + \int d\vec{r} V_{\rm ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{\rm Hartree}[n] + E_{II} + E_{XC}[n]$$
(2.16)

と表した.ここで,  $T_{s}[n]$ は独立電子の全運動エネルギー,  $V_{ext}(\vec{r})$ は外場によるポテンシャル,  $E_{Hartree}[n]$ は電子の古典的なクーロン相互作用を表すハートリーポテンシャル,  $E_{II}$ は原 子核同士のクーロンポテンシャル,  $E_{XC}[n]$ は前出のエネルギーの総和と Hohenberg-Kohn 汎関数との差分を表す交換相関エネルギー汎関数である.ただし,

$$T_{\rm s}\left[n\right] = \sum_{i}^{N} \int d\vec{r} |\nabla \psi_i\left(\vec{r}\right)|^2 \tag{2.17}$$

である.この系の基底状態に対する解を求めることは, Kohn-Sham 軌道に関するエネル ギー汎関数の最小化問題に相当する. 汎関数微分, 及び汎関数に関する連鎖法則を利用す ると,

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$
(2.18)

となり、これを Kohn-Sham 方程式と呼ぶ. ただし、

$$v(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r'} \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} + \nu_{XC} [n], \qquad (2.19)$$

$$\nu_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \tag{2.20}$$

である.Kohn-Sham 方程式は (2.14) 式とは異なり, その未知関数  $\psi_j(\vec{r})$  の変数が 3 次元 ( $\vec{r}$ ) になっていることが特徴である.なお,上記の導入で見たように, Kohn-Sham 軌道と呼ば れる  $\psi_j(\vec{r})$  は,シュレーディンガー方程式の波動関数とは異なるものである.しかし, 混同 の恐れがない場合は, Kohn-Sham 軌道はしばしば波動関数とも呼ばれる.

Kohn-Sham 方程式は, (2.19) 式を与えることによって固有値方程式 (2.18) 式が定まり, これを解くことにより, Kohn-Sham 軌道  $\{\varepsilon_j\}_{j=1}^N$ ,  $\{\psi_j\}_{j=1}^N$  が得られるという構造になって いる. つまり, Kohn-Sham 方程式を解く際には, 初期値としてポテンシャル項 (2.19) を与 えないと, 解くべき Kohn-Sham 方程式 (2.18) の具体的な形が確定しない. しかし, (2.19) 式には電子密度に依存する  $\nu_{XC}[n]$  が含まれており, これは Kohn-Sham 方程式を解いて, Kohn-Sham 軌道  $\{\psi_j\}_{j=1}^N$ を求め, (2.15) 式を通じて電子密度  $n(\vec{r})$  が定まることで, 確定 する量である. このように Kohn-Sham 方程式は一種のループ構造をとっている. そこで 方程式を解く前に, 別の近似法などで  $n(\vec{r})$  に対する初期推定としての  $n_0(\vec{r})$  を準備し, こ れを用いて Kohn-Sham 方程式 (2.18) を確定し, 解いて得られた電子密度分布  $n_1(\vec{r})$ を用 いて次段の固有値方程式を構成し, これを解いて  $n_2(\vec{r})$  を得るという手続きを繰り返し,  $n_{k+1}(\vec{r}) = n_k(\vec{r})$  にと解が収束するまで計算を繰り返すという方法で数値的に Kohn-Sham 方程式を解く. これを自己無撞着場の方法 (self consistent field:SCF) と呼ぶ [54]. SCF を 回す際は, 前のサイクルで得られた電子密度分布をそのまま用いて次段の固有値方程式を 構成するのではなく, 収束安定性のため, そのさらに前のサイクルで得られた電子密度分 布を一定の割合で混ぜることも行われる (ミキシングという [50]).

#### 2.1.4 ブロッホの定理と基底関数

実際にこの微分方程式Kohn-Sham 方程式を計算機上で解く場合には、求めるべきKohn-Sham 軌道をなんらかの基底関数で展開し、行列方程式の形にする必要がある.以下ではその処方を簡潔に述べる. ハミルトニアンには結晶の並進対称性があるため、基本格子ベクトル $\vec{R}$ だけの並進操作を $\hat{T}_{\vec{R}}$ としたとき、

$$\left[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}\right] = 0 \tag{2.21}$$

であって,

$$\hat{H} \cdot \psi_n\left(\vec{r}\right) = E_n \cdot \psi_n\left(\vec{r}\right) \tag{2.22}$$

に対して,

$$\hat{H} \cdot \left[ \hat{T}_{\vec{R}} \psi_n \left( \vec{r} \right) \right] = E_n \cdot \left[ \hat{T}_{\vec{R}} \psi_n \left( \vec{r} \right) \right]$$
(2.23)

となり,  $\psi_n(\vec{r}) \geq \hat{T}_{\vec{R}}\psi_n(\vec{r})$ とが縮退する. このような時は,  $\psi_n(\vec{r}) \geq \hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態で状態 を分類することができる. すなわち, 上記の Kohn-Sham 方程式は,  $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態ごとに分 類して解くことができる. 固有状態については,

$$\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \exp\left[i\vec{k}\cdot\vec{r}\right]\cdot u\left(\vec{r}\right) \quad , \quad u\left(\vec{r}+\vec{R}\right) = u\left(\vec{r}\right) \tag{2.24}$$

を持つ関数が  $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有関数となることがブロッホにより明らかにされており, これをブロッホの定理 [55] という. すると, 解くべき Kohn-Sham 方程式は, 波数 k ごとに分離された,

$$\hat{H}(\vec{r})\psi_{i\,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_{i\,\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.25}$$

ということになる.ただし,

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \exp\left[i\vec{k}\cdot\vec{r}\right] u_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\right)$$
(2.26)

であり, k は第一ブリルアンゾーンに限定される. このk は無限に存在するが, 計算機上で は離散化して扱うことになる. この離散化したk 点の集合はk 点メッシュと呼ばれる. 次 に,  $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ が結晶構造の周期関数であることに注目すると,  $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ は逆格子ベクトルを用 いてフーリエ展開されることになる [50]. すなわち

$$u_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}}\left(\vec{G}\right) \exp\left(i\vec{G}\cdot\vec{r}\right)$$
(2.27)

となる. なおこの逆格子ベクトル *G* は無限に存在するが, 計算機で扱う以上どこかで打ち 切らなければならない. この打ち切る値をカットオフエネルギーという. 結局, Kohn-Sham 軌道は,

$$\psi_{i,\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}}\left(\vec{G}\right) \exp\left(i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\cdot\vec{r}\right)$$
(2.28)

と表されることになる. このように Kohn-Sham 軌道を表すことを, 平面波基底を用いて展開すると言う. ここで Kohn-Sham 方程式において, 左から  $\exp\left(-i\left(\vec{k}+\vec{G'}\right)\cdot\vec{r}\right)$ をかけて $\vec{r}$ で積分すると, 平面波の直交性から,

$$\sum_{\vec{G}'} H_{\vec{k}} \left( \vec{G}, \vec{G}' \right) \equiv \varepsilon_{i,\vec{k}} c_{i,\vec{k}} \left( \vec{G}' \right)$$
(2.29)

なる行列方程式が得られる.ただし、

$$H_{\vec{k}}\left(\vec{G},\vec{G}'\right) \equiv \int d\vec{r} \left[\exp\left(-i\left(\vec{k}+\vec{G}'\right)\cdot\vec{r}\right)\hat{H}(\vec{r})\exp\left(i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\cdot\vec{r}\right)\right]$$
(2.30)

である. この行列方程式を解くことにより, Kohn-Sham 軌道を平面波で展開した際の展開 係数が「固有ベクトル」として, Kohn-Sham 軌道のエネルギーが「固有値」として求めら れる. このように, Kohn-Sham 方程式を解くことは, 計算機上では行列の対角化を実行す る事に帰着する. 実際にこの行列方程式を解く際には, 共役勾配法 [56] や Davidson 法 [57] などにより対角化が実施されることになる. ハミルトニアンの行列要素の詳しい扱いにつ いてはここでは詳しく触れない.

#### 2.1.5 交換相関ポテンシャル

(2.19) 式の右辺第1項は, 原子核によるポテンシャル, 第2項は物質中電子密度分布 $n(\vec{r})$ が,着目位置 $\vec{r}$ に構成する静電ポテンシャルで, 第3項の $\mu_{XC}$ を含めて, 物質中のある1電子が実効的に感じるポテンシャルを表す.  $\mu_{XC}$ は, 第1項, 第2項で表現し切れていない量子的な多体効果を全て押し込んだポテンシャルで, 交換相関ポテンシャルと呼ばれる. 多体シュレーディンガー方程式に含まれる複雑な多体効果が全てこの項に押し込まれており,  $\mu_{XC}[n]$ と,  $n(\vec{r})$ の汎関数となる [50]. 仮にこの交換相関ポテンシャル $\mu_{XC}[n]$ が正確に与えられた場合は「Kohn-Sham 方程式を解くこと」と「多体波動関数によって表現されたシュレーディンガー方程式を解くこと」は基底状態の記述に限っては等価である.

(2.19) 式に現れる交換相関ポテンシャル *v*<sub>XC</sub>[*n*] が正確に与えられば, Kohn-Sham 方程 式を解くことで、物質系の電子レベルにおける振る舞いが明らかにされる.しかし、 $\nu_{XC}[n]$ は、その存在は理論上保証される一方、具体的な汎関数形を得る指針はないため、実用上は 何らかの近似によって設定される. そのような汎関数系としては, 一様電子ガスに対して 量子モンテカルロ法などの精密なシミュレーションから得られる知見をもとに数値的に構 成されたものが知られている [54]. これは, 電子ガスに対する計算から得られた知見である ため,  $n(\vec{r}) = n$ となり,  $\nu_{XC}[n]$ は $\nu_{XC}(n)$ となる.これを, 電子密度に偏りがある現実の物 質系に使い回すという事は,  $\nu_{\rm XC}[n]$ の汎関数として,「局所的」に決まる電子密度 $n(\vec{r})$ の 値に依存した形, すなわち, v<sub>XC</sub>(n(r))と仮定する事に相当する. このように汎関数を限定 した近似法を局所密度近似 (LDA) と呼ぶ. つまり, LDA は, 着目した位置における多体効 果がその位置での電子密度値のみに依存するという近似である.通常,同じ電子密度値を 持っていても,空間変動の緩やかな中でその密度を実現している点と,激しい変動を伴って 同じ密度を実現している点とでは、多体効果は異なると期待されるが、そのような効果は LDA では反映されない. そこで, LDA に対する補正として, 電子密度値だけでなく, 勾配 値 ▽n(r) にも依存するよう拡張された汎関数形を設定するのが一般化勾配近似 (GGA) で あり, [58] そのうちの1つである PBE 汎関数 [59] は, 現実の物質系に対する計算において 最も一般的に利用される汎関数となっている.また,最近では,電子密度の勾配だけではな く, 運動量密度とその勾配を用いて汎関数を補正する meta-GGA (例えば, TB-mBJ [60]) や, 別途 HF 法を用いて交換ポテンシャルを求めておき, その一部を LDA や GGA に混ぜ る Hybrid 汎関数 (例えば, HSE [61]) など, 多くの汎関数が提案されている.

密度汎関数法の汎用プログラムにおいては,多くの交換相関ポテンシャルが選択できる ようになっている.しかしながら,どの交換相関ポテンシャルが最も適切かという指針は 存在しない.例えば,GGAはLDAに一段補正を進めたものではあるが,LDAの段階では 満たされている幾つかの基礎物理条件を破るため,場合によっては解が悪くなる場合があ ることも知られている [62].従って,いくつかの異なる交換相関ポテンシャルを用いて同 様の計算を行い,計算結果がどのように変化するかを調べておくことが重要である.本研 究においても,数種の交換相関ポテンシャルを用いて研究を行った.

#### 2.1.6 擬ポテンシャル法

さて,固有値方程式 (2.18) を解く場合,系が有する総電子数 N に応じて解くべき行列方 程式の行列の大きさが増加するわけであるが,現実に扱うような化合物を扱う場合には, その系に含まれる全ての電子を考慮することは計算資源の観点から望ましくない.そこで, 固体を構成する原子において,固体の性質を支配するのは価電子であり,原子核近傍の内 核電子は殆ど孤立原子のそれと性質を変えないという発想のもと,最初から価電子のみに 注目した実効的な計算を行う試みが,擬ポテンシャル (Pseudopotential) 法である.擬ポテ ンシャルは,内核電子が与える実際の相互作用とは全く無関係に,原子核から或る半径 (切 断半径) よりも外側では,波動関数が全電子計算の結果と一致することを指針に作成され る.つまり,擬ポテンシャル法は物理的な近似や洞察を含むものではなく,計算のための便 宜的な手法である.ただし,現在では,擬ポテンシャル自体も原子に対する第一原理計算に よって作成されることが多く,擬ポテンシャルを用いたからといって,第一原理計算の範 疇から外れるというわけではない.現在,擬ポテンシャルには主にノルム保存型,ウルト ラソフト型,射影演算子補強波型型 (Projector augmented Wave: PAW) の擬ポテンシャ ルの実装が知られている.

ノルム保存型擬ポテンシャル (Norm-conserving pseudopotential) は, 1979 年に Hamann 等によって考案された擬ポテンシャルである. ノルム保存という名前の由来は, 切断半径内 の電子の擬波動関数のノルムが, 真の波動関数のノルムと一致するという条件の下に作ら れることによる. ノルムは波動関数の2乗積分を表すことから, 外から見たときの電荷数 が保存されていると考えることができる. これにより, 切断半径内にある内殻電子が作る静 電的ポテンシャルを, 切断半径外の価電子が感じることができる. またノルム保存の条件 を課しておくことにより, 原子の擬波動関数の対数微分と真の波動関数の対数微分の値及 びそのエネルギー依存性がエネルギーの一次まで一致する. その結果, 孤立した原子につ いて作られた擬ポテンシャルを分子や固体に適用することが可能となる (transferability). 以前は, コア電子 (例えば遷移金属の d 電子や希土類元素の f 電子等)の効果をうまく取 り込むことができないために計算結果が現実と合わない, 波動関数が空間的に局在する場 合は精度の高い計算を行うために大きなカットオフエネルギーが必要となる等の問題が あったが、最近ではこのような問題を解消するノルム保存型の擬ポテンシャルも考案され ている [63]. 全電子計算による真の波動関数が空間的に局在する場合には、上記のノルム 保存条件が有る限り擬波動関数をソフト化すること (より少ないカットオフエネルギーで より精度の高い計算を行うこと)には限界がある.そこでノルム保存条件を課さないウル トラソフト擬ポテンシャルが Vanderbilt によって提案された [64]. ウルトラソフト擬ポテ ンシャルは擬波動関数にはノルム保存条件を課さないが、その代わりに電子密度を構成す るときに、ノルム保存条件を満足するように擬波動関数からの寄与だけでは足りない分を 補ってやる (そのため, ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを利用する場合は, 電荷のカッ トオフエネルギーを大きくする必要がある). これがウルトラソフト擬ポテンシャルであ る [50]. ウルトラソフト擬ポテンシャルをさらに進めて, 1994 年に Blöchl は, 計算量はウ ルトラソフト擬ポテンシャルと大差ないにも関わらず、全電子計算に近い高精度計算が可 能となる射影演算子補強波型 (PAW)の擬ポテンシャルを考案した [65]. PAW ポテンシャ ルにおいては、価電子に対する滑らかな擬波動関数と全電子波動関数を関連付ける線形演 算子 T を定義しておき, 擬波動関数から得られる電子密度を全電子計算から得られる電子 密度で置き換えることにより、全電子計算に近い高精度計算を可能とする [50].

## 2.2 第一原理フォノン計算

本章では、第一原理計算で構造相転移を議論する際に基本となる、格子振動(フォノン)、 基準振動、連成振動の分離について述べる<sup>3</sup>.第一原理におけるフォノン計算は通常、調和 振動子近似を行った時の各原子に働く力の定数を計算している.つまり、フォノンという 量子的な名前は付いているものの、原子核を古典的な粒子と見なして、それら原子核の集 団運動としての振動に関する計算を行っているに過ぎない.固体周期系であれば、それら 振動数は原子の協調運動を表す波数にも依存するので、「ある波数 q を持つ波として振動 している原子の組み合わせが、どのような振動数 ω を有するか」を計算していることにな り、これがすなわちフォノンのバンド構造となる.第一原理計算におけるフォノン計算で は、非調和項が問題となる熱伝導などの物性を計算しない限り基本的には本章に記述する 調和振動子近似を用いる.

#### 2.2.1 ハミルトニアンと運動方程式

M 個の原子からなる錯体を考えて, それらサイトのラベルを $a = 1, 2 \cdots M$ , デカルト座標を $\alpha = x, y, z$ として, そのイオン芯位置の運動についてのハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{M} \sum_{\alpha=x,y,z} m_a \left( \dot{R}_a^{\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} U \left( \vec{R}_a - \vec{R}_b \right)$$
(2.31)

を考える.ただし,  $m_a$  は原子核の質量,  $R_a$  は原子核の位置とする. 平衡位置からの変動分 $u_a$  について, ポテンシャルを調和近似して, かつ定数部分を落とすと,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a (\dot{u}_a^{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_a^{\alpha} u_b^{\beta}$$
(2.32)

となる.ただし,

$$\frac{\partial_{\alpha}\partial_{\beta}U\left(\vec{R}_{a}^{0}-\vec{R}_{b}^{0}\right)}{2} = A_{ab}^{\alpha\beta}$$
(2.33)

である. なお, ラベルの付け替えを考えれば  $A_{ab}^{lpha\beta}$  は対称行列となることは容易に分かるだろう. このハミルトニアンから導かれる運動方程式は,

$$m_a \frac{d^2}{dt^2} u_a^{\alpha} = -\sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_b^{\beta}$$
(2.34)

となる.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>本章の記述は,研究室内部で用いられている講習資料の内容を参考にし,必要な部分に適宜修正を加えたものである.

#### 2.2.2 基準モードとモード分離

全てのイオン座標が同一の周波数で運動する解を基準モードという. 基準モードは, 行 列対角化の固有ベクトルに相当し, 基準モード周波数は固有値に対応する. したがって, 異 なる幾つかの周波数を持つ複数の独立な基準モードが解として得られる. 一般の運動は, その2体間ポテンシャルをテイラー展開の2次で打ち切ることによって, これら基準モー ドの重ね合わせとして表現する事が出来, その方が見通しのよい記述となる. これを「連 成振動の分離」もしくは「モード分離」という. 後の第一原理計算でのフォノン計算にお いては, このように分離した各基準モードごとに原子に働く力を計算し, 基準モードごと の振動数を得ることになる. さて, 基準モードを求めるには, 特殊解を

$$u_a^{\alpha}(t) = U_a^{\alpha} \cdot \exp\left[-i\omega t + \delta\right] \tag{2.35}$$

として (2.34) に代入し, 全てのサイトが同一の周波数及び同一の初期位相で振動する状況 で処理する:

$$m_a \omega^2 U_a^{\alpha} = \sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot U_b^{\beta}$$
(2.36)

において, 質量を

$$\sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_b} U_b^\beta = \omega^2 \cdot \sqrt{m_a} U_a^\alpha$$
(2.37)

と処理し,

$$D_{a,\alpha;b,\beta} = \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \tag{2.38}$$

とすれば,  $A^{lphaeta}_{ab}$ の対称性を保つよう新しい行列 Dを導入できて,

$$\tilde{U}_{a,\alpha} := \sqrt{m_a} U_a^{\alpha} \tag{2.39}$$

を

$$(a, \alpha) = (1, 1), \cdots, (1, 3); (2, 1), \cdots, (2, 3); \cdots, (M, 3)$$

の3M個の成分をもつベクトルと考えれば、

$$\sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \cdot \tilde{U}_{b,\beta} = \omega^2 \cdot \tilde{U}_{a,\alpha}$$
(2.40)

と書け、3M次元の固有値問題の形に変形できる.したがって重複も含め、3M個の固有値

$$\left\{\omega_s^2\right\}_{s=1}^{3M}$$

が得られ, 呼応して $\tilde{U}_{a,\alpha}$ の棲む空間における 3M 本の固有ベクトル $\left\{e_{a,\alpha}^{(s)}\right\}_{s=1}^{3M}$ が得られる事になる. 対角化の精神に基づいて,

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sum_{s=1}^{3M} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)}$$
(2.41)

と固有ベクトルで展開すると見通しがよくなり、このときの展開係数  $\{Q_s\}_{s=1}^{3M}$ を基準座標 という.此処までで導入した変数変換を用いて、元のハミルトニアンを書き換えると、最 終的には、

$$H = \sum_{s} \left( \frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \right) \tag{2.42}$$

となる.基準座標の言葉ではモード毎に独立な単振動に分離出来ることになる.

#### 2.2.3 格子振動

固体周期系の場合,前節で述べた単位胞内の事情の他,単位胞の周期配列に亘る振動が存在する.これも以下に見るように,モード分離できる.このモード分離をすると,運動方程式を波数 $\vec{q}$ ごとの単振動に分離することができ,これを第一原理的に解くことでフォノンバンドが計算される.サイトiのイオン種aに関する位置を $\left\{\vec{R}_{i,a}\right\}$ と書き,サイト間の相互作用

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j} U\left(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}\right) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I$$
(2.43)

を考える.相互作用部分を

$$U\left(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}\right) = U\left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0\right) + \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U\left(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}\right)}{2} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta$$
(2.44)

と調和展開する. 定数項は除いて,

$$I = \sum_{i} \sum_{j} A^{\alpha\beta}_{ij,ab} \cdot u^{\alpha}_{i,a} u^{\beta}_{j,b}$$
(2.45)

$$A_{ij,ab}^{\alpha\beta} = \frac{\partial_{\alpha}\partial_{\beta}U\left(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}\right)}{2}$$
(2.46)

として、ここで、 $\vec{u}_{i,a}$ 、 $A_{ij}^{\alpha\beta}$ 、 $\vec{p}_{j,a}$ に関して、結晶格子による周期性に注目してフーリエ展開を利用し、ハミルトニアンを整理すると、最終的なハミルトニアンは

$$H = T + U = \sum_{a} \frac{1}{2M_{a}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{q},a} \vec{p}_{-\vec{q},a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{q}} A^{\alpha\beta}_{\vec{q},ab} u^{\alpha}_{a,\vec{q}} u^{\beta*}_{b,\vec{q}} = \sum_{\vec{q}} H_{\vec{q}}$$
(2.47)

のように波数 *q*に関してモード分離できる. ただし, *p*は*u*に呼応する運動量である. つまり, サイト間結合は, フーリエ表示に移ることで, 各フーリエ成分に関する運動

$$H_{\vec{q}} = \sum_{a} \frac{\vec{p}_{\vec{q},a} \vec{p}_{-\vec{q},a}}{2M_{a}} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} A^{\alpha\beta}_{\vec{q},ab} u^{\alpha}_{a,\vec{q}} u^{\beta*}_{b,\vec{q}}$$
(2.48)

が独立に起こっていると見なすことが出来る.このハミルトニアンは, (2.32) と同じ形な ので,あとは前節で展開した処方にしたがってモード分離を行う.このハミルトニアンか ら導かれる運動方程式は,錯体の場合と同様に,

$$M_a \frac{d^2}{dt^2} u^{\alpha}_{a,\vec{q}} = -\sum_{b,\beta} A^{\alpha\beta}_{\vec{q},ab} \cdot u^{\beta}_{b,\vec{q}}$$
(2.49)

となる.この運動方程式を同一の振動数,同一の初期位相で振動するとして処理する.具体的には,

$$u_{a,\vec{q}}^{\alpha}(t) = U_{a,\vec{q}}^{\alpha} \cdot \exp\left[-i\omega t + \delta\right]$$
(2.50)

と処理し、さらに

$$D_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} = \frac{A_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \tag{2.51}$$

なる行列を導入すれば,変位を

$$\tilde{U}^{\alpha}_{a,\vec{q}} := \sqrt{m_a} U^{\alpha}_{a,\vec{q}} \tag{2.52}$$

と処理することによって, exp  $[-j\omega t + \delta]$ の因子を消すことができ, 下記の行列方程式を得ることができる.

$$\sum_{b,\beta} D^{\alpha\beta}_{\vec{q},ab} \cdot \tilde{U}^{\beta}_{b,\vec{q}} = \omega^2 \cdot \tilde{U}^{\beta}_{b,\vec{q}}$$
(2.53)

これは、3M次元の固有値問題の形に変形できる.具体的に書くと、

$$\begin{pmatrix} D_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} \\ D_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\vec{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\vec{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\vec{q}}^z \end{pmatrix} = \omega^2 \cdot \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\vec{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\vec{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\vec{q}}^z \end{pmatrix}$$
(2.54)

なる固有値問題に落とされることになる. これを解くと, 各*q*に対して 3*M* 個の固有値  $\omega$ が求まる事になる. この結果を 2 次元的に見るために, 横軸に *q*, 縦軸に  $\omega$  を取った図が フォノンバンドとなる. この問題を解くためには Dynamical matrix と呼ばれる 3*M*×3*M* の行列  $D_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta}$  が必要となるが, 上記に記載したようにこの行列はポテンシャルの 2 階微分 に関する 3*M*×3*M* の行列  $A_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta}$  を変形したものである. 従って, フォノンバンドを求める ためには原子核の位置に関するポテンシャルエネルギーの 2 階微分を求める必要があるこ とがわかる.

#### 2.2.4 線形応答に基づいたフォノン分散の第一原理計算

固体中のフォノンを計算する場合は,各枝 q と ω ごとに分離した調和振動子として取り 扱えば良いことが分かった.調和振動子の問題を解くためには,エネルギーの原子核位置 に関する 2 階微分 (いわゆる力の定数) が必要だが,問題はこれを DFT 計算においてどの ように効率良く求めるかという問題になる.<sup>4</sup> 現在までに作成されている汎用コードは, 超格子を作成した上で原子核を微小量変位させ,そこから力の定数を求める凍結フォノン 法と,線形応答に基いて力の定数を求めるものがあるが,今回は Quantum Espresso に実 装されている後者について述べる.さて, Hellmann-Feynman の定理によれば,原子核に働 く力は,以下のように表される.

$$F_{I}^{\alpha} = -\int n_{R}\left(\vec{R}, \vec{r}\right) \frac{\partial V\left(\vec{R}, \vec{r}\right)}{\partial R_{I}^{\alpha}} d\vec{r} - \frac{\partial E_{N}\left(\vec{R}\right)}{\partial R_{I}^{a}}$$
(2.55)

ここで,  $E_N\left(\vec{R}\right)$ は原子核–原子核 (イオン–イオン)の相互作用エネルギー,  $V\left(\vec{R},\vec{r}\right)$ は電子–原子核 (イオン)のクーロンポテンシャルであり,

$$V\left(\vec{R},\vec{r}\right) = -\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|}$$
(2.56)

である. $n\left(\vec{R},\vec{r}
ight)$ は原子核の配置が $\vec{R}$ の時の位置 $\vec{r}$ における電荷密度である. さて, 力の定数を求めるためにはエネルギーの2階微分が必要だが, これは Hellmann-Feynman の定理を利用すると以下のようになる.

$$\frac{\partial^{2} E\left(R\right)}{\partial R_{J}^{\beta} \partial R_{I}^{\alpha}} = \frac{\partial F_{I}^{\alpha}}{\partial R_{J}^{\beta}} = \int \frac{\partial n\left(\vec{R}, \vec{r}\right)}{\partial R_{J}^{\beta}} \frac{\partial V\left(\vec{R}, \vec{r}\right)}{\partial R_{I}^{\alpha}} d\vec{r} + \int n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) \frac{\partial^{2} V\left(\vec{R}, \vec{r}\right)}{\partial R_{J}^{\beta} \partial R_{I}^{\alpha}} d\vec{r} + \frac{\partial^{2} E_{N}\left(\vec{R}\right)}{\partial R_{J}^{\beta} \partial R_{I}^{\alpha}} \tag{2.57}$$

この表式を見ると分かるように, エネルギーの2階微分には, 電荷密度の1階微分が必要 である.これが, 2階微分が, 1階微分の力のように簡単に求められない理由である.さて, 電荷密度の1階微分を求める話に移ろう.電子密度の1階微分を, 1次の線形応答の範囲で 考えると,

$$n\left(\vec{R} + \Delta \vec{R}_{I}^{\alpha}, \vec{r}\right) = n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) + \frac{\partial n\left(\vec{R}, \vec{r}\right)}{\partial R_{I}^{\alpha}} \bigg|_{R} \Delta R_{I}^{\alpha}$$
$$\equiv n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) + \Delta n\left(\vec{R}, \vec{r}\right)$$
(2.58)

<sup>4</sup>本節の記述は, Martin [50] の教科書, 及び Baroni らのレビュー論文 [66] に依拠している.

と表せる.一方,波動関数は,

$$n\left(\vec{R},\vec{r}\right) = 2\sum_{n=1}^{N/2} \left|\psi_n\left(\vec{R},\vec{r}\right)\right|^2$$
(2.59)

と表せるから (2 が付いているのは, スピンによる),

$$\Delta n\left(\vec{R},\vec{r}\right) \equiv \left.\frac{\partial n\left(\vec{R},\vec{r}\right)}{\partial \vec{R}_{I}^{\alpha}}\right|_{R} \Delta \vec{R}_{I}^{\alpha} = 4\operatorname{Re}\sum_{n=1}^{N/2}\psi_{n}^{*}\left(\vec{R},\vec{r}\right)\frac{\partial\psi_{n}\left(\vec{R},\vec{r}\right)}{\partial \vec{R}_{I}^{\alpha}}\Delta \vec{R}_{I}^{\alpha}$$
$$\equiv 4\operatorname{Re}\sum_{n=1}^{N/2}\psi_{n}^{*}\left(\vec{R},\vec{r}\right)\Delta\psi_{n}\left(\vec{R},\vec{r}\right) \qquad (2.60)$$

となる.ここで、電荷密度の変化  $\Delta n\left(\vec{R},\vec{r}\right)$  を摂動として扱った時、摂動論の公式により、 波動関数の1次変化は以下のように求められる.

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \,\Delta\psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = -\left(\Delta V_{SCF} - \Delta\varepsilon_n\right)\psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) \tag{2.61}$$

ただし,

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V_{SCF} \left(\vec{R}, \vec{r}\right)$$
(2.62)

なる、電子系の非摂動ハミルトニアンであり、

$$\Delta V_{SCF}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = \Delta V\left(\vec{R},\vec{r}\right) + e^2 \int \frac{\Delta n\left(\vec{R},r'\right)}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d\vec{r'} + \frac{dv_{xc}\left(n\right)}{dn} \bigg|_{n=n\left(\vec{R},\vec{r}\right)} \Delta n\left(\vec{R},\vec{r}\right)$$
(2.63)

と電荷密度の変動によるポテンシャルの変化である. $\Delta V\left(\vec{R},\vec{r}\right)$ は原子核が作る外場のポ テンシャルの摂動分である. $\Delta \varepsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle$ は1次の摂動エネルギーである.よく 知られているように,1次の摂動による波動関数の変化分は,以下のように表される.

$$\Delta \psi_n \left( \vec{R}, \vec{r} \right) = \sum_{m \neq n} \psi_m \left( \vec{R}, \vec{r} \right) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}$$
(2.64)

ここで, mは, 占有軌道, 非占有軌道全てについて和をとることになる. しかし, 電子密度の変化分を考えた時, 占有軌道同士は打ち消し合って電荷密度の摂動には寄与しないことがわかる. したがって, 波動関数の1次変化は右辺を空状態の集合体に射影し,

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \,\Delta\psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = -\hat{P}_{empty} \Delta V_{SCF} \psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) \tag{2.65}$$

とする.ただし,

$$\hat{P}_{occ} = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i\rangle \langle\psi_i|, \quad \hat{P}_{empty} = 1 - \hat{P}_{occ}$$
(2.66)

である.さて、結局、解くべき方程式は、

$$\Delta n\left(\vec{R},\vec{r}\right) = 4\operatorname{Re}\sum_{n=1}^{N/2}\psi_n^*\left(\vec{R},\vec{r}\right)\Delta\psi_n\left(\vec{R},\vec{r}\right)$$
(2.67)

$$\Delta V_{SCF}\left(\vec{R},\vec{r}\right) = \Delta V\left(\vec{R},\vec{r}\right) + e^2 \int \frac{\Delta n\left(\vec{R},\vec{r'}\right)}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d\vec{r'} + \left.\frac{d\upsilon_{xc}\left(n\right)}{dn}\right|_{n=n\left(\vec{R},\vec{r}\right)} \Delta n\left(\vec{R},\vec{r}\right)$$
(2.68)

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \,\Delta\psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = -\hat{P}_{empty} \Delta V_{SCF} \psi_n\left(\vec{R}, \vec{r}\right) \tag{2.69}$$

となり、これらは self-consistent になっているのが分かるだろう. これを通常の Kohn-Sham 方程式のように SCF サイクルを回して解けば、 $\Delta n(r)$  が得られる. 電荷密度の 1 階微分 が得られると、Hellmann-Feynman の定理によりフォノン計算に必要なエネルギーの 2 階 微分を求めることができる. 周期系においては波数 q のフォノンに対応する電荷密度の変 化 $\Delta n^q$  ごとに上記の SCF サイクルを回すことができる. そこで、適切な q 点に対して上記 SCF サイクルを回してエネルギーの 2 階微分を求めることで、波数 q に対応する Dynamical matrix を構成することができ、最終的にフォノン分散が求められることになる. 実装には、 例えば金属におけるフェルミ面にかかる軌道をどう扱うかなど、もう少し踏み込んだ議論 が必要である. 詳細はレビュー論文 [66] を参照のこと.

## **2.3** *T<sub>c</sub>*の第一原理計算

#### 2.3.1 BCS 理論と Eliashberg 理論

BCS 理論や Eliashberg 理論の詳細は原著論文 [5-8] や, 優れたレビュー論文 [67], 教科 書 [68] の解説に任せ, ここではそれらの文献に依拠して概要を説明する.1967 年, Cooper は引力相互作用している2電子が, 電子対 (クーパー対)を形成して, 常伝導状態の基底状 態よりも常に低いエネルギー状態になることを示した. この事実に基いて, 超伝導状態の基 底状態波動関数を多数のクーパー対から構成しようとする試みがなされ, 多体波動関数が

$$\Psi_N = \hat{A} \left[ \psi_2 \left( 1, 2 \right) \psi_2 \left( 3, 4 \right) \psi_2 \left( 5, 6 \right) \cdots \psi_2 \left( N - 1, N \right) \right]$$
(2.70)

と置くことが考案された. ただし, ここで $\hat{A}$ は反対称化演算子である. $\psi_2(i, i+1)$ は対波動 関数であり,

$$\psi_2(i, i+1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(r_i, r_{i+1}) \left(\alpha(s_i)\beta(s_{i+1}) - \beta(s_i)\alpha(s_{i+1})\right)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(r_i, r_{i+1}) \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

のように、2 電子の相対座標で表される空間のペアリング関数  $\phi(r_i, r_{i+1})$  と、スピン空間の 関数 ( $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ ) で表される. これは量子モンテカルロ法の文脈では、反対称化ジェミナ ル型の波動関数 (Anti-symmetrized Geminal Product wavefuction:AGP) と呼ばれている ものである. これを第 2 量子化形式で描けば、

$$|\Psi_N\rangle = \sum_{k_1} \cdots \sum_{k_{N/2}} a(k_1) \cdots a(k_{N/2}) \hat{c}^{\dagger}_{k_1\uparrow} \hat{c}^{\dagger}_{-k_1\downarrow} \cdots \hat{c}^{\dagger}_{k_{N/2}\uparrow} \hat{c}^{\dagger}_{-k_{N/2}\downarrow} |0\rangle$$
(2.71)

となる. ただし,  $a(k_n)$  はペアリング関数の展開係数であり,  $\hat{c}_{k\sigma}^{\dagger}$  は波数 k, スピン  $\sigma$  を持 つ電子の生成演算子である. Bardeen, Cooper および Schrieffer はこの波動関数をそのま ま取り扱うことをせず, k に関して偶である 2 つの複素数パラメータ  $u_k$ ,  $v_k$  及び対演算子  $\hat{B}_k^{\dagger} = \hat{c}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{-k\downarrow}^{\dagger}$  を利用して

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{k} \left( u_k + v_k \hat{B}_k^{\dagger} \right) |0\rangle \tag{2.72}$$

なる波動関数を考案した.BCS 試行関数という. パラメタ uk, vk は規格化されており,

$$|u_{kk}|^2 + |v_{kk}|^2 = 1 (2.73)$$

を満たす. パラメタ $u_k$ ,  $v_k$ は,後に BCS 還元ハミルトニアンと BCS 波動関数から求められる自由エネルギーの期待を最小化するために変分操作を行うことにより,その値が決まる.AGP 波動関数が N 電子の N/2 対に関する多体波動関数を厳密に規定しているのに対
し, BCS 波動関数は, 2,4,6,...,N,..., $\infty$  個の電子の重ね合わせ状態になっている. した がって, AGP 波動関数と BCS 波動関数は,

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \sum_{N} c_N |\Psi_{AGP}\rangle, \quad \sum_{N} |c_N|^2 = 1$$
(2.74)

で関係づけられる.BCS 波動関数は, 粒子数が不定であるという意味で特殊な波動関数に なっているが, 巨視的に見ると, 粒子数の期待値の分散が小さく抑えられるようになって おり, この大胆な波動関数の仮定の妥当性を保証している. さて, 初期の BCS 理論におい ては, 電子系のハミルトニアンについて, Copper 対形成に必要な (*k*,↑), (-*k*,↓) によって 指定される電子のペアに働く引力相互作用部分にのみ注目し, BCS 還元ハミルトニアンと 呼ばれる簡略化されたハミルトニアン

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{k} \sum_{\sigma} \zeta_k \hat{c}^{\dagger}_{k\sigma} \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k} \sum_{k'} U_{k,k'} \hat{c}^{\dagger}_{k'\uparrow} \hat{c}^{\dagger}_{-k'\downarrow} \hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow}$$
(2.75)

を考案し, 問題を簡略化した. さらに Cooper はこの引力相互作用の詳細な起源も無視して, 電子のエネルギーがデバイ振動数  $\omega_D$  のエネルギースケールよりもずっと小さい時に限り一定値  $U_0$  になるという仮定を置いた, つまり,  $|\zeta_k| \leq \hbar\omega_D$ ,  $|\zeta_{k'}| \leq \hbar\omega_D$  の時に限り  $U_{k,k'} = -U_0$ となり, その他は0 になると近似し, 理論を展開した.Bogoliubov-Valatin 変換 や平均場近似を施していくと, 最終的に,

$$k_B T_c = 1.13\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N_F U_0}\right) \tag{2.76}$$

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \tag{2.77}$$

など、マクロに観測される量と、微視的な量が関連付けられる有名なBCS理論の式が導かれる.ただし、 $T_c$ は超伝導転移温度、 $N_F$ は常伝導状態におけるフェルミ面上の状態密度、  $\Delta(0)$ はT = 0における、ギャップ関数の値である.なお、ギャップ関数は、kで指定された 状態に励起された不対電子のエネルギーに対応しており、特に、Fermi 面上の電子につい て考えると、常伝導状態では無限小のエネルギーで励起されていた波数kの電子が、超伝 導状態では少なくと $\Delta_k$ のエネルギーが必要であることを示している.Copperの仮定では、 引力相互作用の詳細な起源も無視して、kに寄らない等方的な引力相互作用を $U_0$ と置いた ため、ギャップ関数はkによらないものになっているが、通常はkに依存する値である. 般的には温度にも依存するため、ギャップ関数は $\Delta_k(T)$ と表される.

初期の BCS 理論は,現実の超伝導現象を記述する理論として一定の成功を収めたものの,HgやPbなどに対しては BCS 理論から予測される物性値と実験値が乖離する現象が見受けられた.そこで,電子間の引力の種類を問わず,パラメタU<sub>0</sub>のみでそれを取り入れた BCS 還元ハミルトニアンではなく,電子-フォノン相互作用も陽に取り入れた Fröhlich

のハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{Fröhlich}} = \sum_{k} \sum_{\sigma} \zeta_{k} \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{q} \hbar \omega_{q} \hat{b}_{q}^{\dagger} \hat{b}_{q} + \sum_{k} \sum_{\sigma} \sum_{q} g\left(q\right) \left(\hat{b}_{q} + \hat{b}_{-q}^{\dagger}\right) \hat{c}_{k+q\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma} \quad (2.78)$$

$$g(q) \equiv 4\pi Z e^2 \sqrt{\frac{\hbar n_i}{2MV}} \frac{1}{\left|q\right|^2 + \left|q_T\right|^2} \frac{i\left(q \cdot e_q\right)}{\sqrt{\omega_q}}$$
(2.79)

を陽に取り扱うことにより, フォノン自由度を露わに考慮し, BCS 理論を拡張することが 試みられた. ただし, ここで, Z は原子価,  $n_i$  は単位体積当たりのイオン数, M はイオンの 質量, V は系の体積,  $q_T$  は Thomas-Fermi 遮蔽定数,  $e_q$  はフォノンの伝搬方向の単位ベク トルである. これは, Eliashberg によって行われた仕事であり, [6] Eliashberg 方程式と呼ば れる 5 つの連立方程式が立てられた.

$$\left(i\hbar\omega_n - \zeta_k - \sum \left(k, \omega_n\right)\right) G\left(k, \omega_n\right) + \Delta\left(k, \omega_n\right) F^*\left(k, \omega_n\right) = \hbar$$
(2.80)

$$\left(i\hbar\omega_n + \zeta_k - \sum (k, -\omega_n)\right) F^*(k, \omega_n) - \Delta^*(k, \omega_n) G(k, \omega_n) = 0$$
(2.81)

$$\Sigma(k,\omega_n) = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{q} \sum_{m} |g(q)|^2 D_0(q,\omega_n - \omega_m) G(k+q,\omega_n)$$
(2.82)

$$\Delta^*(k,\omega_n) = -\frac{1}{\hbar\beta} \sum_q \sum_m |g(q)|^2 D_0(q,\omega_n - \omega_m) F^*(k+q,\omega_n)$$
(2.83)

$$\Delta(k,\omega_n) = -\frac{1}{\hbar\beta} \sum_q \sum_m |g(q)|^2 D_0(q,\omega_n - \omega_m) F(k+q,\omega_n)$$
(2.84)

ただし,  $\Sigma(k, \omega_n)$ は, 電子とフォノンとの相互作用により, 常伝導状態における電子のエネ ルギースペクトルが自由電子のエネルギーからどのくらいずれるかを表す自己エネルギー である.  $\Delta(k, \omega_n)$  及び  $\Delta^*(k, \omega_n)$  も同様の物理量であり, こちらは超伝導状態における電 子の自己エネルギーである. $D_0(k, \omega_n)$ ,  $G(k, \omega_n)$ ,  $F(k, \omega_n)$  はそれぞれ, 自由フォノンのグ リーン関数, 電子の正常グリーン関数, 電子の異常グリーン関数, のフーリエ係数である. それぞれの係数は,

$$D_0(k,\tau-\tau') = -\left\langle \hat{T}\left[\hat{\varphi}_q(\tau)\,\hat{\varphi}_{-q}(\tau')\right]\right\rangle_{\beta}, \quad \hat{\varphi}_q(\tau) \equiv \hat{b}_q(\tau) + \hat{b}_{-q}^{\dagger}(\tau) \tag{2.85}$$

$$G(k,\tau-\tau') = -\left\langle \hat{T}\left[\hat{c}_{k\sigma}(\tau)\,\hat{c}_{k\sigma}^{\dagger}(\tau')\right]\right\rangle_{\beta}$$
(2.86)

$$F(k,\tau-\tau') = -\left\langle \hat{T}\left[\hat{c}_{k\sigma}\left(\tau\right)\hat{c}^{\dagger}_{-k-\sigma}\left(\tau'\right)\right]\right\rangle_{\beta}$$
(2.87)

とした時の松原形式への展開係数として現れる. なお実際に Eliasheberg 方程式を解いて  $T_c$ を求めるためには、ギャップ関数が恒等的に0でない値をとる温度 Tを求めることにな るため、計算機による数値的な解法が必要となる.

#### **2.3.2** Allen-Dynes 式と DFT 計算による $T_c$ の算定

Eliashberg 方程式を直接解くことをせず, 実験結果の統計処理と組み合わせて  $T_c$ を少数のパラメタで簡略化して表すことを考案したのが, McMillan である [8].McMillan は, 以下の様な式を考案した.

$$T_c = \frac{\omega_D}{1.20} \exp\left(-\frac{1.04\left(1+\lambda\right)}{\lambda - \mu^*\left(0.62\lambda\right)}\right) \tag{2.88}$$

 $\lambda$ は電子-格子相互作用の定数,  $\mu^*$ はクーロン引力の効果を取り込むパラメタであり, 経験的なものである.McMillan の式は,  $T_c$ の予測精度が上がるように Allen と Dynes [5,7] により,

$$T_c = \frac{\omega_{\ln}}{1.2} \exp\left[\frac{1 - 1.04 \left(1 + \lambda\right)}{\lambda \left(1 - 0.62\mu^*\right) - \mu^*}\right]$$
(2.89)

と修正された. 今回の  $T_c$ 計算には、この Allen-Dynes 式を利用している.Allen-dynes 式に 含まれるパラメタは、経験的なパラメタ $\mu^*$ を除いて第一原理的に求めることができるた め、一応は  $T_c$ の第一原理計算からの予測ができるようになっている. 今回、そのパラメタ の算定には、Quantum Espresso [69]の実装を用いた. ここで、

$$\lambda = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \tag{2.90}$$

は、全振動数領域において平均した電子-格子相互作用定数であり、

$$\omega_{\rm ln} = \exp\left[\frac{2}{\lambda} \int d\omega \, \alpha^2 F\left(\omega\right) \frac{\ln \omega}{\omega}\right] \tag{2.91}$$

はフォノンの振動数の対数平均である.  $\mu^*$ は, 実効的なクーロン引力を表す経験的な定数 であり, 通常 1.0 程度の値をとるとされる.  $\alpha^2 F(\omega)$ は Eliashberg 関数 [6] で,

$$\alpha^{2}F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\varepsilon_{F})} \sum_{q,\nu} \delta(\omega - \omega_{q,\nu}) \frac{\gamma_{q,\nu}}{\hbar\omega_{q,\nu}}$$
(2.92)

と与えられる. ここで,  $N(\varepsilon_F)$  はフェルミ準位における状態密度,  $\omega_{q,\nu}$ ,  $\gamma_{q,\nu}$  は夫々, モード  $(q,\nu)$  でのフォノン振動数, 電子格子結合定数の線幅である.

# 第3章 計算手法

本章では、2章で述べた各方法論を、現実の化合物の構造相転移を議論する際にどう適 用するかを述べる.

### 3.1 第一原理計算による構造相転移の議論

構造相転移に際しては、フォノンの凍結という概念がしばしば用いられる.フォノンは、 古典的には格子の振動である.低温になり格子の振動数が小さくなるとついには格子振動 の振動数が0になる、つまり原子の振動に対して復元力が働かなくなる.これがフォノンの ソフト化と呼ばれている現象である.フォノンのソフト化によって格子の振動が凍結され てしまい、それにともなって格子が変形するという機構が、フォノンのソフト化による構 造相転移の理解である.これは、当初 BaTiO<sub>3</sub> などの強誘電体の相転移を説明するために 考案されたが、後に電荷密度波を形成する物質 (層状カルコゲナイド化合物)などの構造 相転移にも盛んに用いられている概念であり [70,71]、今回の層状チタンニクタイド酸化 物の相転移も本機構に基いて議論を展開した.2章に示したように、第一原理計算ではあ る与えた構造に対するフォノン分散を計算することができる.2章で現れた行列 D<sup>αβ</sup><sub>q,ab</sub> 古典的なばねモデルで言えばばね定数に相当するものである.格子の振動に対して復元力 が働かなくなった状態は、古典的にはばね定数が負の値であることに相当する.この時、

$$\begin{pmatrix} D_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} \\ \tilde{U}_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\vec{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\vec{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\vec{q}}^z \end{pmatrix} = \omega^2 \cdot \begin{pmatrix} \tilde{U}_{1,\vec{q}}^x \\ \tilde{U}_{1,\vec{q}}^y \\ \vdots \\ \tilde{U}_{M,\vec{q}}^z \end{pmatrix}$$
(3.1)

の固有値問題を解くと、ω<sup>2</sup>の最低固有値として負の値が得られることになるから、数値的 にはωは虚数になる.つまり、第一原理フォノン計算のインプットとして与えた構造が不 安定だとすると、特定の波数において虚数の振動数が現れることになる.そしてこれは、そ の波数に対応する格子振動に対して復元力が働かないことを示しているから、低温ではそ の格子振動が凍結することにより構造相転移が起こりうることを示しており、その振動パ ターンに沿って対称性を緩和して構造最適化を繰り返していくことによって低温での構造 相転移について議論を展開することができる.本スキームによる低温の安定構造の探索の フローチャートを図 3.1 に示す.今回は本手順を手動で行ったが、適当な初期構造から始 めて虚数の振動数を持つフォノンモードに従って格子を変形させていくことで自動的に最 終的な安定構造を見つける方法も考案されており [72], 本手法の応用範囲は広い.



図 3.1: フローチャート.

### **3.2** 計算の詳細な条件

### 3.2.1 計算に利用したソフトウェアと実装

今回の層状チタンニクタイド酸化物に対する DFT 計算には, Singh [37] や Subedi [40] に よる先行研究でも利用されている PBE 交換相関汎関数 [59] を用い, 汎用的な電子状態の 計算コードである Quantum Espresso を使用して行った [69]. 擬ポテンシャルは, 最も全電 子計算に近い結果を与えると言われている PAW ポテンシャルを用いた [65]. ここで用い た PAW ポテンシャルは, 相対論 (scalar-relativistic) を考慮して作成されており, Wien2k による全電子計算と計算結果が比較され, 精度が担保されている [73,74]. なお, 擬ポテン シャルによる結果の違いを確認するため, 汎関数は PBE としたまま, 内殻電子の取り扱い 方が異なるウルトラソフト及びノルム保存型の擬ポテンシャルを用いて計算結果の検証 を行ったが, 大きな違いは見られなかった. さらに, 汎関数を PBE から PW91 に変更し て計算結果の検証も行ったが, これに関しても大きな違いは見られなかった. 前述したよ うに, 層状チタンニクタイド酸化物が低温で静的な磁気秩序を形成することは, 実験で支 持されないため, [32,34,36], スピン偏極なしで計算した.まず, 格子緩和なしの歪無しの 格子構造で固定してフォノン分散を計算し, 次いで, 負フォノンを与える1つのモードの 格子歪に沿って超格子構造に緩和させた計算を行った.超格子構造は, Ba 系の化合物に 関しては, BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O の夫々に対して,  $2 \times 2 \times 1$ ,  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ ,  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ となった. Na 系の化合物に関しては, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O の夫々に対 して,  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$ となった. 格子定数及び内部座標は, 準ニュートンの一種であ る BFGS 法を用いて最適化した.フォノン計算は, Quantum Espresso に付属する線形応 答理論を使ったコードを用いた. [66] 部分 DOS は Quantum Espresso に付属する QHA モ ジュールにより算出した. 電子密度, DOS, 及びバンド分散は Wavemetrics 社の Igor で, 結晶構造は VESTA [75] で, 逆格子空間, 及びフェルミ面は XCrySDen [76] を用いて描写 した.

#### 3.2.2 計算パラメタの選定

平面波カットオフ値や, k 点メッシュ, 及び, スメアリング値などの計算条件は, 系統的 比較を念頭に、BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に対し, 原 則, すべて同じ条件に揃え, 基底エネルギー値を ±1.0mRy の以内に収束させるよう設定 した. この結果, 平面波カットオフの設定値は, 歪みのない母構造系 (超格子系)の波動関 数カットオフが 90 (100) Ry, 電荷密度カットオフ 800 (800) Ry となった. T<sub>C</sub> の計算を行 うため, k 点メッシュは, 歪みのない母構造, 超格子構造共に, Γ 点と原点とした. 電子-格 子相互作用算定に関しては,フェルミ面上での2重デルタ積分を行う必要があるので [77], より細かい k メッシュを適用した. メッシュ粗さは, 歪みのない母構造については, Ba 系 共通に、8×8×4 (24×24×12)とした (カッコ内は電子-格子相互作用算定時の指定). Na 系に関しては、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oに共通で、6×6×6とした. 超格子構造につい ては、各超格子のサイズの違いを考慮して、BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oは、8×4×4 (24×12×12)とし て、その他は、 $6 \times 6 \times 6$  (18×18×18)とした. Na 系に関しては、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O (C2/m)と  $Na_2Ti_2Sb_2O(Cmce)$ の両方に関して $4 \times 4 \times 4$ のk点メッシュを利用した.フォノン計算に おけるフォノンブリアンゾーンの q 点メッシュについては, 歪みのない母構造構造につい ては、Ba系共通に、8×8×4、Na系に関しても共通に、6×6×6とした. 超格子構造につい ては、各超格子のサイズの違いを考慮して、Ba系に関しては、BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oのみ、8×4×4と して、BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Oは、6×6×6とした. Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O 超格子 (*Cmce*) に対して は、4×4×4のq点メッシュを利用した. 計算した全ての組成に対して、Marzari-Vanderbilt cold smearing 法 [78] によるスメアリングを使い, その Broadening 幅は 0.01 Ry とした.

### 3.3 計算の規模

第一原理に基づくフォノン計算は非常に大きな計算資源を必要とするため、本研究に 係る計算は全て本学の情報社会基盤研究センターの全学共用計算機 CX250 (Fujitsu 社製、 108 ノード、2160 コア)を利用して実行した.フォノンは各 q 点ごとに独立に計算することができるため、本学の豊富な計算資源を利用し、全てのフォノン計算において各 q 点ごとに 20 コアを割り当てて並列に計算した.計算時間は各 q 点の属する点群によって異なるが、BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>Oの1×1×1に対しては最大でも 20時間ほどになった.フォノン計算の計算コストは、単位胞当たりの原子数の増加、対称性の低下により超格子になると急激に跳ね上がる.例えば、BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oの1×2×1の超格子構造、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oの $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子構造、に対しては、最も時間が必要だった q 点の計算時間は、20 コアを利用した場合において凡そ 100時間、120時間となった.各 q 点に対しては 20 コアのみを利用しているが、これは各 q 点に対する並列数を増やしても、あまり計算速度が上がらなかった事による.従って、今回の計算をより効率的に行う場合は、各 q 点に対する使用コア数を増やすのではなく、各 q 点に対して、さらに既約表現ごとにフォノン計算を分割して独立に計算するほうが望ましいと考えられる.

# 第4章 結果

## 4.1 $BaTi_2Pn_2O$ (Pn = As, Sb, Bi)に対するフォノン計算

BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi) は空間群 P4/mmm (No.123) に属する結晶であり (図 4.1), Pn = Sb, Bi はそれぞれ,  $T_c = 1.2$  K, 4.6 K で超伝導を示す物質である. これら 3 つの化



図 4.1: BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi)の結晶構造. 空間群は P4/mmm (No.123).

合物に対する DFT による構造最適化の結果と実験値との比較を,表 4.1 に示した.構造最 適化は,対称性を P4/mmm に固定し,格子定数と内部座標を対象とした.構造最適化の結 果,格子定数は, a 軸がほぼ実験値と同様の値, c 軸は実験値より少し長めの値,格子内の内 部座標は実験値とほぼ同様の値が得られた.この結果は,Suetin ら [79,80] によって行わ れた,Wien2k による全電子計算によって求められた格子定数及び内部座標の最適化結果 と良い一致を示すことから,今回選択したカットオフ, k 点,擬ポテンシャルなどのパラメ タに誤りはなかったものと考えられる. Pn = Sb, Bi の場合は,Suetin らによる計算,及 び今回の計算は共に, c 軸を実験値よりも少し長めに見積もっているが,これは,一般的に GGA-PBE では格子定数が長めに評価されること [81] が原因の1つだと考えられる (ただ し, Pn = Asの場合は,Wien2k によって求められた c 軸の長さは,実験値よりも短い.)

構造最適化を行なって得られた構造を利用した電子状態の DOS とバンド分散の計算結 果を図 4.2 に、フェルミ面を図 4.3 に示した. Pn = As, Sb, Bi に対する結果は夫々, Yu 表 4.1: 対称性を高温の X 線回折より得られている P4/mmm に固定し, 構造最適化によ り得られた, BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = As, Sb, Bi) の a, c 及び Pn の z 座標. 実験値及び以前の DFT 計算の計算結果と比較している. 単位は Å.

	Experiments			GGA-PBE (present)			GGA-PBE (Wien2k)		
Compounds	a	c	Pn z-pos.	a	c	Pn z-pos.	a	С	Pn z-pos.
$BaTi_2As_2O$	4.046 [45]	7.272 [45]	0.2440 [45]	4.058	7.393	0.2422	4.057 [80]	7.263 [80]	0.2427 [80]
$BaTi_2Sb_2O$	4.110 [26]	8.086 [26]	0.2487 [26]	4.089	8.285	0.2451	4.116 [80]	8.107 [80]	0.2467 [80]
BaTi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O	4.123 [27]	8.345 [27]	0.2513 [27]	4.118	8.630	0.2481	4.122 [79]	8.547 [79]	0.2523 [79]

ら [82], Singh [37] 及び Suetin ら [80], Suetin ら [79] の結果を再現しており, 構造最適化の 結果と同様に, 今回の計算結果の正確性を担保しているものと考えられる.次に, フォノ ン分散を図 4.4 に, フォノン DOS の結果を図 4.5 に示した.3つの物質系は Pn だけ異な る同様の結晶構造 (P4/mmn) を持つが, 図 4.4 から, Pn = As を除いた 2 者は共に, M 点 及び A 点付近に不安定モードを持つことがわかる.この結果は, Subedi [40] の Pn = Sb に対する結果と同じであるが, Pn = Bi の場合にも同様に, M 点と A 点に不安定モードが 存在することは, 今回の計算により初めて明らかになった事項である.なお, 定量的には, Pn = Sb については, 分散曲線のピークトップの大きさが Subedi [40] と微妙に違うが, 計 算パラメタ, 及び, 擬ポテンシャルの違いによるものと考えられる.一方, Pn = As の場合 には, 驚くべきことに, 他の 2 つの化合物 (Pn = Sb, Bi) と同じ結晶構造を持つにも関わ らず, 不安定モードは, X 点と R 点に存在することが明らかになった.この差異は, 今回利 用した PSlibrary [83] の PAW 型の擬ポテンシャルとは異なる擬ポテンシャルで評価して も同様であった.この結果は, 過去に報告事例がない事項である.

3章に記載したように、フォノン分散曲線や部分 DOS の結果を解析することによって、 超格子構造を予見することが出来る. *M* 点及び *A* 点に共通の不安定性を持つ *Pn* = Sb, Bi については、図 4.5 の部分フォノン DOS の負の振動数領域に Ti 以外の元素からの寄 与が無いことが確認できる. したがって、格子の不安定性を誘起しているのは、Ti 原子の 変位である事と同定出来る. Ti 原子の変位を更に切り分けた部分 DOS は図 4.6 に示し た. Ti の in-plane モードは *xy* 方向、Ti の out-of-plane モードは *z* 方向への変位に相当し、 図 4.6 からは、負の振動数領域への寄与は全て Ti の in-plane モードである事が分かる. 次 に、フォノン分散で負の振動数を有する *M* 点から *A* 点を直接繋ぐ分散を詳細に見ると、 図 4.4 に示したように、*Pn* = Sb, Bi は共に、フラットで明確なピークを持たないことが わかる. したがって、フォノン分散のみの解析からは、*z* 軸方向への超格子を一意に予測す ることは難しい. 一方、*xy* 方向だけを見ると、( $k_x, k_y$ ) = (1/2,1/2)<sup>1</sup> に負の振動数のピー クが存在することがわかる. したがって、*Pn* = Sb, Bi について、少なくとも *xy* 方向には、 ( $k_x, k_y$ ) = (1/2,1/2) の不安定モードが導く超格子が現れることが期待される. 本論文では、

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>以下,  $\vec{k}$ は $2\pi/a$ を単位として表記する.



図 4.2: P4/mmmの BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のバンド構造と状態密度 (DOS). フェルミエネルギーを 0 eV にとっている.



図 4.3: P4/mmmの BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフェルミ面. ネスティン グベクトルとしてあり得るものも同時に示した. 図中では,  $\Gamma$  点を中心にとっていること に注意.



図 4.4:  $P4/mmm \mathcal{O}$  BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフォノン分散.



⊠ 4.5:  $P4/mmm \mathcal{O}$  BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = (a) As, (b) Sb, (c) Bi)  $\mathcal{O}$  7  $\star$   $\mathcal{I}$   $\succ$  DOS.



図 4.6: P4/mmmの BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = Sb, Bi) の部分フォノン DOS.Ti 原子の in-plane と out-of-plane の寄与も分解してある.



図 4.7: *P*4/*mmm* の BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O の部分フォノン DOS. Ti 原子の in-plane と out-of-plane の寄与も分解してある.



図 4.8: BaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O (*Pn* = Sb, Bi) において, *M* (1/2, 1/2, 0) 点の負フォノンが誘発する  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子を 45 度傾けて再度描写している. 超格子の空間群は *P*4/*mbm* (No.127) である.



図 4.9: BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O において, X (0,1/2,0) 点の負フォノンが誘発する1×2×1 の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子を再度描写している. 超格 子の空間群は *Pbmm* (No.51) である.



図 4.10: BaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>Oの超格子に対するフォノン分散の計算結果 (*Pn* = (a) As-1×2×1, (b) Sb- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ , and (c) Bi- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ ).



図 4.11:  $1 \times 2 \times 1$ の BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O において, X (1/2,0,0) 点の負フォノンが誘発する斜方晶 である  $2 \times 2 \times 1$ の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子 を再度描写している. 超格子の空間群は *Pbam* (No.55) である.

最も単純な *M* 点の ( $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ ) = (1/2, 1/2, 0) を取り上げる. *M* 点の不安定モードが導く 面内原子変位と呼応する超格子構造を図 4.8 に示した. *M* 点においては, 面内 Ti の変位が,  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  の超格子を出現させることがわかる. 実際, Pn = Sb については, Subedi [40] が同様の  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  の超格子を予見しているが, Pn = Bi についても同様の予見が得ら れることが今回の研究で初めて明らかになった.

同様の解析を Pn = As に適用すると, 負のフォノン振動数領域に寄与しているのは, Ti と As の in-plane のモードであることが分かる (図 4.7). フォノン分散で負の振動数を有す る X 点から R 点を直接繋ぐ分散を詳細に見ると, 図 4.4 に示したように, Pn = As にお いても, フラットで明確なピークを持たないことがわかる. したがって, Pn = As の場合 においても, フォノン分散のみの解析から z 軸方向への超格子を一意に予測することは難 しい. 一方, xy 方向だけを見ると,  $(k_x, k_y) = (0, 1/2)$  に負の振動数のピークが存在するこ とがわかる. したがって, Pn = As について, 少なくとも xy 方向には,  $(k_x, k_y) = (0, 1/2)$ の不安定モードが導く超格子が現れることが期待される. 本論文では, 最も単純な X 点の  $(k_x, k_y, k_z) = (0, 1/2, 0)$  を取り上げる. X 点の不安定モードが導く面内原子変位と呼応する 超格子構造を図 4.9 に示した. Pn = Sb, Bi の場合と異なり, Pn = As の場合は, Ti と As の面内変位が,  $1 \times 2 \times 1$ の超格子を出現させることがわかる. 夫々の物質の  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ , 及 び,  $1 \times 2 \times 1$ の超格子歪に対して, 構造緩和を許して最適化した原子変位の結果を表 5.1-5.4 に示す.

上記で予想された超格子構造が低温での安定構造だと結論付けるためには、これらの超 格子構造のフォノン分散も計算する必要がある.これらそれぞれの超格子構造に対して、 フォノン分散を計算した結果を図 4.10 に示す.超格子に対するフォノン分散の計算結果を 見ると、*Pn* = Sb, Bi に対しては負の振動数が見られないのに対し、*Pn* = As では負の振 動数が見られる.これは、フォノンの凍結によるさらなる構造相転移が起こる可能性があ



図 4.12: (a) BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O, (b) BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O 及び (c) BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O に対する Eliasheberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$ . ただし, 負の振動数は考慮に入れていない.



図 4.13: (a) BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O-1×2×1, (b) BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ , 及び (c) BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ . に対する Eliasheberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$ . ただし, 負の振動数は考慮に入れていない.

ることを示している. *Pn* = As に対しては, 母構造の時と同様に, Dynamical matrix を見 て負の振動数に相当する原子変位のパターンを抽出すると, 図 4.11 のようになる. この超 格子構造に対して対称性を考慮して構造最適化した結果を, 表 5.2 に示した. さらにこの超 格子構造に対してフォノン分散を計算し, この超格子構造が *Pn* = As に対する最終的な 超格子構造であるかどうかを判断しようとしたが, 計算量の問題から実行できなかった.

表 4.2: BaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O (*Pn* = As, Sb, Bi) に対して, Allen-Dynes 式から得られた *T<sub>c</sub>* の一覧.

	Present calculations			Pr	Experiments		
Compounds (structures)	$\lambda$	$\omega_{ln}$	$T_c$	$\lambda$	$\omega_{ln}$	$T_c$	$T_c$
BaTi <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O $(1 \times 1 \times 1)$	1.37	$66.56~{\rm K}$	$6.93~{ m K}$	-	-	-	- [29, 45]
$BaTi_2Sb_2O~(1 \times 1 \times 1)$	0.62	$90.44~\mathrm{K}$	$2.23~{\rm K}$	$1.28 \ [40]$	93.52  K [40]	$9.0 \ {\rm K} \ [40]$	1.2 K [26]
$BaTi_2Bi_2O~(1\times1\times1)$	0.84	74.99 K	$3.89~{ m K}$	-	-	-	4.6 K [27]
$BaTi_2As_2O~(1 \times 2 \times 1)$	0.92	$137.10~\mathrm{K}$	$8.31~{ m K}$	-	-	-	- [29, 45]
BaTi <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ )	0.52	$165.91 { m K}$	$2.30~{\rm K}$	0.55 [40]	110 K [40]	$2.7 { m K} [40]$	1.2 K [26]
BaTi <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ )	0.56	$134.39 { m K}$	$2.45~{\rm K}$	-	-	-	4.6 K [27]

Pn = Sb, Bi は前述したように, それぞれ  $T_c = 1.2$  K, 4.6 K の超伝導体である. そこで, その超伝導機構の議論のために, Eliasheberg 関数を用いた T<sub>c</sub> の計算を行なった. その計算 結果を図 4.12 に, 算定された諸量の結果を表 4.2 に示した. ただし, 対称性 P4/mmm の 制限下で構造最適化を行なった母構造に関しては前述したように負の振動数が現れるが、 それは無視して $T_c$ を評価している. 母体構造に対しては, 電子格子結合定数と $T_c$ は, Pn= Sb (Bi)の夫々に対して,  $\lambda = 0.62$  (0.84),  $T_c = 2.23$  (3.89) K と見積もられ, 結合定数は 比較的大きな値と見積もられた. これらは, 超格子構造においては, 夫々,  $\lambda = 0.52$  (0.56), T<sub>c</sub> = 2.30 (2.45) K へと変化する. Pn = Sb については, Subedi [40] が, BCS 型と仮定し て, 同様の手法でT<sub>c</sub>の見積もりを報告しているが, 彼の結果と値が異なるのは, フォノン 分散の負の振動数のピークの値,幅が微妙に異なることに起因している (Eliasheberg 関数 計算時に, 負の振動数を無視するため). Pn = Sb に対して, 計算された T<sub>c</sub> = 2.23 K は, 実 験値 1.2 K に近く Subedi と同様に、この超伝導を BCS 機構らしいと結論づけることもで きる.しかしながら, Pn = Sb については, 超伝導機構に関してエキゾチックかもしれない という論文も出版されており [33,84], この結果だけで, BCS 機構だと結論づけることはで きないと言えるだろう. Pn = Bi についても同じく, 算定値は, 実験値 T<sub>c</sub> = 4.6 K に近い が, 後に議論するように, これについても, 単純な BCS 機構を前提とした見積もりで良い かどうかについては議論の余地がある.

## 4.2 $Na_2Ti_2Pn_2O$ (Pn = As, Sb)に対するフォノン計算

Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) は空間群 I4/mmm (No.139) に属する結晶である (図 4.14). これら 2 つの化合物に対して構造最適化計算を行うと, 結果は表 4.3 に示すようになった.



図 4.14: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> $Pn_2$ O (Pn = As, Sb)の結晶構造. 空間群は I4/mmm である.

今回の計算結果は,実験値及び,全電子計算である Wien2k の計算値と非常に良い一致を 示しており,これは,今回選択した擬ポテンシャルやカットオフなどのパラメタが誤って いないことを支持する結果である.構造最適化した構造に対して,それぞれバンド構造及 びフェルミ面を計算すると,図 4.15 のようになった.この結果も,先行研究で計算された 結果と一致し,今回選択したパラメタが誤っていないことを支持する [80,85].次に構造最 適化されたそれぞれの母構造に対して,フォノン分散の計算を行うと,結果は図 4.16 のよ うになった. Ba 系の化合物に対して行なった解析と同様にして,フォノン分散の計算結果 (Dynamical matrix)を考えると,負の振動数に寄与する原子の振動パターン,及び予想さ れる超格子構造を知ることができる.

Pn = As の場合は図 4.16 (a) の様なフォノン分散が得られた. 負の振動数のピーク位置は N 点と Σ 点近傍に現れるが, Davies らの実験より c 軸方向に 2 倍の超格子が見えて いることから [44], 温度の低下に従って凍結するのは, N 点 =  $(2\pi/a) \cdot (1/2, 0, a/2c)$ , もし くは N' 点 =  $(2\pi/a) \cdot (0, 1/2, a/2c)$ のフォノンと考えられる. なお, この物質に対して, 同様のフォノン計算が報告されているが [86], そこでは, c 軸方向 2 倍の超格子は再現されて いないことに言及しておく. Ba 系の Pn = As に対する計算結果を考慮した, N 点, N' 点 の両方の可能性を包含するように, 2 × 2 × 2 の超格子まで許した構造最適化を行うと, 最

表 4.3: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) に対する構造最適化の結果. 慣用単位胞における格 子定数は, Pn = As (Sb) に対して, a = 4.07113 Å, c = 15.44051 Å, (a = 4.13957 Å, c = 16.97766 Å) となった. DFT 計算により得られた最終的なエンタルピーは, Pn = As (Sb) に対して, [Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O] 当たり-980.0514 Ry (-1323.3103 Ry) となった.

Pn = As (I4/mmm)				
label	x	y	z	wyckoff
Na	0.50000	0.50000	0.18146	4e
Ti	0.50000	0.00000	0.00000	4c
As	0.00000	0.00000	0.11752	4e
О	0.50000	0.50000	0.00000	2b
Pn = Sb (I4/mmm)				
Na	0.50000	0.50000	0.18369	4e
Ti	0.50000	0.00000	0.00000	4c
$\operatorname{Sb}$	0.00000	0.00000	0.12015	4e
О	0.50000	0.50000	0.00000	2b



図 4.15: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> $Pn_2$ O ((a) and (c) Pn = As, (b) and (d) Pn = Sb) のバンド構造とフェルミ面.



図 4.16: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = (a) As, (b) Sb) (I4/mmm) のフォノンバンドとフォノン DOS.

終的には単位胞を取り直して, Davies らの実験結果と同じ*C*2/*m* (単斜晶, No.12) の空間 群が得られた (図 4.17 (a)).



図 4.17: 計算から得られた Pn = (a) As and (b) Sb の超格子, 及び Davies らの実験から 得られた (c) Pn = Sb [44] の超格子の 2 次元投影図. Pn は Ti<sub>2</sub>O 平面の上下に位置する. 実線は元の I4/mmm の単位胞を示す. 点線は, 2 × 2 超格子の単位胞を示す. 太い点線は, 超格子の単位胞を再定義したものを表す.

次に, Pn = Sb の場合のフォノン分散を図 4.16 に示す. 多くのモードに負フォノンが得 られるが、実験では、a,b軸方向に2倍の超格子変調が見えており、c軸方向には超格子変 調は見えていない事から、温度の低下に従って凍結するのは、X 点のフォノンだと結論で きる (その他のモード, 例えば P 点は c 軸方向に超格子変調を持ち, Y 点は 2 倍以上の周期 を持つ). X 点に呼応して、2×2×1の超格子を考え、このモードに沿って構造緩和すると、 最終的には単位胞を取り直して,空間群がCmce (No.64) である斜方晶の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の 超格子が得られた (図 4.17). 詳細な原子座標を表 4.3 に示す. また, この  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の 超格子構造に対してフォノン計算を行ったところ、負の振動数は見られなかったことから、 本研究が予見するこの超格子構造は、安定な構造であることがわかった (図 4.19). さらに、 Davies らが提唱している Cmcm 構造に対して、構造最適化後にエネルギーを算出したと ころ, 我々が導いた *Cmce* の構造の方が 1.1 mRy/(Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O) だけ安定であり, 彼らの 提唱している構造は0Kではエネルギー的に不利であることがわかった.厳密に言えば、 構造の安定性の評価をする際には、ヘルムホルツの自由エネルギー (E-TS) を評価するべ きであるが、Davies らが提案する超格子構造は、我々が提案する Cmce の超格子構造に比 べて単位胞中の原子数が4倍もあるので、超格子のフォノン計算ができずエントロピー項 (TS) を評価できなかった.



図 4.18: Pn = (a) As (C2/m) and (b) Sb (Cmce) 超格子構造の結晶構造.



図 4.19: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oの超格子 (*Cmce*)のフォノン分散.

表 4.4: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb)の超格子に対する構造最適化の結果. 慣用単位胞にお ける格子定数は, Pn = As (Sb) に対して, a' = 11.51310 Å, b' = 11.51244 Å, c' = 8.23431 Å,  $\beta$  = 110.45774° (a' = 17.04343 Å, b' = 5.83920 Å, c' = 5.83039 Å). DFT 計算により得 られた最終的なエンタルピーは, Pn = As (Sb) に対して, [Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O] 当たり-980.0517 Ry (-1323.3120 Ry) となった.

Pn = As (C2/m)				
label	x	y	z	wyckoff
Na	0.90907	0.00000	0.63699	4i
Na	0.40943	0.00000	0.63694	4i
Na	0.15932	0.24981	0.63725	8j
Ti	0.13031	0.11979	0.00000	8j
Ti	0.88019	0.36969	0.00000	8j
As	0.80877	0.00000	0.23625	4i
As	0.30933	0.00000	0.23625	4i
As	0.05905	0.24969	0.23623	8j
О	0.00000	0.00000	0.00000	2a
О	0.25000	0.25000	0.00000	4e
О	0.00000	0.50000	0.00000	2b
Pn = Sb (Cmce)				
Na	0.18411	0.00000	0.00000	8d
Ti	0.00000	0.23266	0.26812	8f
$\operatorname{Sb}$	0.37883	0.00000	0.00000	8d
О	0.00000	0.00000	0.00000	4a

Pn = As (C2/m)

表 4.5: Davies らによる実験により報告された Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O の超格子の構造最適化結果. 慣 用単位胞における格子定数は a' = 11.73782 Å, b' = 11.73541 Å, c' = 16.82525 Å となった. DFT 計算により得られた最終的なエンタルピーは, [Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O] 当たり-1323.3109 Ry となった.

I II = SD (CIIICIII)				
label	x	y	z	wyckoff
Na	0.00000	0.37498	0.93293	8f
Na	0.00000	0.12503	0.43294	8f
Na	0.74999	0.12500	0.93275	16h
Ti	0.37417	0.00083	0.25000	8g
Ti	0.62584	0.24918	0.25000	8g
Ti	0.87581	-0.00085	0.25000	8g
Ti	0.12418	0.25082	0.25000	8g
$\operatorname{Sb}$	0.00000	0.37533	0.12909	8f
$\operatorname{Sb}$	0.00000	0.12532	0.62908	8f
$\operatorname{Sb}$	0.75033	0.12499	0.12907	16h
О	0.00000	0.62500	0.25000	4c
О	0.00000	0.12500	0.25000	4c
О	0.75000	0.37500	0.25000	8g

Pn = Sb (Cmcm)

# 第5章 考察

## 5.1 $BaTi_2Pn_2O$ (Pn = As, Sb, Bi)に対する考察

#### 5.1.1 BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oの実験結果の再考

再現された超格子構造について特筆すべきは、BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oのものである. 今回の計算結 果は、この物質の CDW によるものと言われている低温での構造相転移について新しい知 見を与える. 2014 年、Frandsen ら [41] は、この物質で、低温での P4/mmm → Pmmm へ の構造相転移を観測したと報告した. Frandsen ら [41] は、Pn = As の母体構造は Pn = Sb と共通なのでこちらの物質で Subedi [40] が理論予見したような  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子 ピークが期待されるとし、実験ではそのような超格子ピークは観測されなかったことから、 Pn = As の低温での構造構造相転移について、コンベンショナルではない込み入った機構 を持ち出し、具体的には、銅酸化物で議論されるようなネマチックな電荷秩序が形成され ていると提唱した. しかし、ここで本研究において注目したのは、Frandsen ら [41] が電子 線回折において別の位置での超格子ピーク、すなわち、1×2×1もしくは2×2×1の超 格子ピークを報告している点である. 上記の通り母体物質の共通性から、Pn = As におけ



図 5.1: Frandsen ら [41] が報告している電子線回折の画像. (a) 及び, (a) を拡大した (c) に おいて, 超格子ピークは黄色の矢印で示されている. 彼らは, この観測された此の超格子 ピークについては, 粒界の影響として本質的なものではないと結論づけた. る正方晶から斜方晶への超格子形成は予測出来なかったため、彼らは、電子線回折で観測 された此の超格子ピークを、粒界の影響だとして本質的なものではないと結論づけた [41]. 一方、今回の計算結果は、コンベンショナルなフォノン誘起型の CDW 転移で正方晶から斜 方晶への転移、1×2×1もしくは2×2×1 の超格子が形成され得ることを示唆しており、 Frandsen らの観測したピークは本質的なものである事を支持する.構造最適化では(表 5.1、表 5.2)、b軸はa軸の2倍よりもわずかに小さく、斜方晶の指標は、1×2×1 (2×2×1) の超格子に対して $\eta = 2 \times (a - 1/2b)/(a + 1/2b)$ は $\eta = 0.115$  (0.171) %と、かなり微小な 値となる. これは、Frandsen ら [41] が中性子回折の実験結果から算出した $\eta = 0.22\%$ と オーダー的に一致する. このような微小な歪ゆえに、今まで低温のX線回折や中性子回折 で超格子が観測されなかったものと思われる.

表 5.1: BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oの1×2×1 超格子 (No.51 *Pbmm*) に対する構造最適化の結果.格子定 数はa = 4.060 Å, b = 8.110 Å, 及びc = 7.401 Å となった.対称性から許される全ての原 子座標と格子定数を同時に最適化した. 歪度 $\eta = 2 \times (a - 1/2b)/(a + 1/2b) = 0.115\%$ , は 中性子回折から求められた値 ( $\eta = 0.22\%$ ) とおおよそ一致する [41].

Atom	Site	x	y	z
Ba	2d	0.5000	0.5000	0.5000
Ti	2a	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	2e	0.4851	0.2500	0.0000
As	4k	0.0040	0.2500	0.2422
0	2c	0.5000	0.0000	0.0000

表 5.2: BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oの2×2×1超格子 (No.55 *Pbam*)の構造最適化の結果. 最適化された 格子定数は, a = 8.122 Å, b = 8.108 Å, 及びc = 7.401 Å となった. 対称性から許される 全ての原子座標と格子定数を同時に最適化した. 歪度  $\eta = 2 \times (a - b)/(a + b) = 0.171\%$ , は中性子回折から求められた値 ( $\eta = 0.22\%$ )とおおよそ一致する [41].

Atom	Site	x	y	z
Ba	2a	0.5000	0.5000	0.5000
Ba	2b	0.0000	0.5000	0.5000
Ti	4g	0.2500	0.5034	0.0000
Ti	4g	0.0080	0.2500	0.0000
As	8i	0.2519	0.2509	0.2422
Ο	2a	0.0000	0.5000	0.0000
Ο	2c	0.5000	0.0000	0.0000

### 5.1.2 フェルミ面のネスティング

それでは、なぜ、共通の母体構造を持つにも関わらず、*Pn* = As だけが異なる超格子 構造を採るのだろうか?この事は、フェルミ面のネスティング形状から説明が可能であ ると考えられる.フェルミ面の計算結果を,図 5.2 に再度掲載する.ネスティングベクト ルの違いが、負フォノンモードの違いを通じて、超格子構造の違いを説明する.いずれの 物質にも, M 点, A 点付近に 2 次元のフェルミ面が存在し, そのネスティングベクトルは  $\vec{k}_{//} = (k_x, k_y) = (1/4, 1/4)$ である.また, X 点, R 点周りのネスティングもよく, そのネ スティングベクトルは, Pn = Sb, Bi に対しては,  $\vec{k}_{//} = (1/2, 1/2)$  となっている. これら 2つの物質で現れる M 点, A 点付近での負のフォノン振動数は, X 点, R 点周りのフェル ミ面のネスティングに起因しているものと思われる. Pn = As の場合には, X 点, R 点周りのフェルミ面の先端形状が、他の2物質と比べて平らになるため、ネスティングベクト ルが $\dot{k}_{1/2} = (1/2, 1/2)$ から(1/2, 0)に変化し、これに対応して、他の2物質と異なり、X点、 R点周りに負のフォノン振動数が現れるものと考えられる.ただし、この説明では、フォノ ン計算解析を行わずとも電子構造のフェルミ面解析だけで, CDW 形成を説明できるよう に思えるが、今回のフォノン解析はその確証を得るために重要である.というのは、従来、 CDW の波数 q は上記のようにフェルミ面のネスティングベクトルで議論できるものと思 われてきたが、CDW を形成する代表的な化合物である2次元伝導体のカルコゲナイド化 合物においても、フェルミ面のネスティングだけでは CDW 形成が説明できない場合があ ることが, 最近明らかになっているからである [70,87-90]. このような場合, CDW はフェ ルミ面のネスティングとフォノン分散の解析と合わせて議論しなければならない.

次に,何故, Pn が Bi, Sb, As と変化した時に, As にだけ新しいネスティングが生じるか という事について考察する. As において新たに生じた (0, 1/2) のネスティングベクトル は, k 空間中の A 点から R 点に向かう線上で, 中央のシリンダーに R 点側から伸びている フェルミ面の鼻の先端が平坦化する事に起因している.興味深いことに、このような平坦 な鼻は Singh らの論文の Fig.7 [37] に「フェルミ準位から, -0.1 eV 低い準位でのフェルミ 面」として Sb の場合に報告されている (図 5.3). 図 4.2 の DOS において, フェルミ面に被 る DOS ピークに着目すると、Bi→Sb→Asの Pn の変化に対して、フェルミ準位がピーク に向かって降りて行っているように見える. これは, Sb の場合を基準に, リジッドバンド でフェルミ準位が低下したという状況に相当し, Singh らの論文の Fig.7 [37] におけるフェ ルミ準位から, -0.1 eV 低い準位でのフェルミ面が現れ, 新しい (0, 1/2) のネスティングベ クトルが生じたと説明する事ができる. ニクトゲンのフェルミ準位への寄与は、ニクトゲ ン原子単体のHOMO準位を第ゼロ近似の出発点として考えることができる.そうすると、 ニクトゲンの変化が、「DOS ピークとフェルミ準位との相対水位」を変化させる理由に ついては、以下のように説明することが可能である:より重い Sb や Bi と比べ、As は内殻 が痩せているため、内殻電子による原子核ポテンシャルの遮蔽は弱い. したがって、外側 の電子は,より強い原子核ポテンシャルを感じ,イオン化エネルギーは大きくなる. イオ ン化エネルギーは, HOMO 準位の負符号とみなすことができるので, As は Sb や Bi に比



図 5.2: 図 4.3を再掲. BaTi<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O (*Pn* = (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフェルミ面. ネスティ ングベクトルとしてあり得るものも同時に示した. 図中では,  $\Gamma$  点を中心にとっているこ とに注意.



図 5.3: Singh らによる BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に対するフェルミ準位近傍のフェルミ面の計算結果. 文 献 [37] より転載.

ベ, HOMO 値はより負方向に深く, 結合を組んだ際の  $\varepsilon_F$  も負方向に深くなり,「実効的な 水位低下」を生じると考えられる.この傾向は, 電気陰性度の違いからも矛盾なく説明で きる.電気陰性度は,「化学結合を形成した際のその元素の電子を引っ張りやすさ」を表 す指標であるが,これは,「引っ張ってきた電子が収容される電子準位の深さ」に相当す る.したがって, HOMO が深ければ, 電気陰性度も大きくなる.ポーリングの電気陰性度 で考えると, Ti = 1.54, As = 2.18, Sb = 2.05, Bi = 2.02 であるから, これは, As の方が HOMO が負方向に深く, フェルミエネルギーの値を実効的に低くする事と整合する.

### 5.1.3 $BaTi_2Sb_2O$ における理論と実験結果の齟齬

Pn = Sbの場合には, *M* 点に相当する面内 Ti の変位が,  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子を 出現させるという Subedi [40] らと同様の結論に達した. Subedi が *Pn* = Sb について  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子を予測してから, BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oの多結晶を用いた中性子回折実験 [36], や電子線回折実験 [36,41] が行われたが,未だにその超格子ピークは何ら観測されてい ない. 今回,  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子形成に伴う安定化エネルギーを計算したところ, ~ 20 meV/formula.unit という値が得られ,十分静的に歪が存在すると予想される. つまり, DFT 計算はやはり BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O が *M* 点に構造不安定性を内包していることを示唆する. 最 近 Frandsen らは, 低温での中性子回折から, *Pn* = Sb において, 斜方晶の指標が $\eta$  = 0.05% となる *P4/mmm* から *Pmmm* へのかなり微小な格子の歪みを観測している [41]. 今回の フォノン分散の結果 (図 4.4) を見るに, *Pn* = As と異なり, *Pn* = Sb の場合には正方晶か ら斜方晶への変位は予想されないため, Frandsen らの提唱するエキゾチックな機構に基づ く構造相転移がこの転移を説明する可能性は十分ある.

表 5.3: BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Oの  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  超格子 (No.127 *P*4/*mbm*)の構造最適化結果.格子定数 は, a = b = 5.791 Å, 及び c = 8.349 Å となった.対称性から許される全ての原子座標と格 子定数を同時に最適化した.構造最適化により, Ti 原子は元の位置より 0.14 Å 移動した.

Atom	Site	x	y	z
Ba	2b	0.5000	0.5000	0.5000
Ti	4g	0.7326	0.2674	0.0000
$\operatorname{Sb}$	4f	0.0000	0.5000	0.2460
0	2a	0.0000	0.0000	0.0000

### 5.1.4 $BaTi_2Bi_2O$ における理論と実験結果の齟齬

Pn = Biの場合には,フォノン分散を計算した先行研究はない.本研究で超格子構造への転移が予見されるものの,電気抵抗率,及び,磁化率の測定においては異常は報告されて

いない [27]. サンプルの空気に対する不安定 (空気に触れると容易に分解する)という実験 的困難もあり、実験も進んでおらず、理論からの考察もなされていない [27]. そのため、低 温でのX線回折や中性子回折など、構造を直接観測した事例はなく確証とはいかないが、 SbをBiに置換することによって低温での磁化率及び電気抵抗率の異常が消失し、呼応し てTcが上昇することから [27], 格子不安定性など特別な事情は無いと考えられている.こ れは今回のフォノン分散の計算結果と矛盾する実験事実である本研究で取り入れていな いスピン偏極やスピン軌道相互作用によって、フェルミ面形状と呼応するネスティング状 況が変わり、超格子構造への不安定性が消失するという可能性もあるだろうが、Pn = Sb においては、これらによる DOS の変化は微小であるという報告 [37] があるため、可能性 は低いと考えている. 今回の計算結果のように、フォノン計算で負の振動数が現れるのに もかかわらず,実験的には構造相転移が観測されない超伝導体として,水口らによって発 見された母物質と超伝導体, LaOBiS<sub>2</sub>, 及び, LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub> が挙げられる [91-93]. Pn = Biは以下に述べるように、後者の方に呼応するものと考えられる: LaOBiS2 に対しては、 Yildirim [93] が DFT 計算を行い、フォノン不安定性を予見したが、構造転移に伴う安定化 エネルギーは浅い (~ 0.5 meV/formula.unit) ことがわかった. Yildirim は更に, 格子の変 形によるポテンシャル曲線を用いて数値的にシュレーディンガー方程式を解くことで零点 の振動解析を行い、この物質では歪んだ超格子構造は動的であって、実験では観測されな いという結論を得た [93]. この超格子構造での原子変位は (0.09 Å) と報告されている. 今 回の Pn = Biの超格子構造での変位は、表 5.4 から、0.16 Å と見積もられ、LaOBiS<sub>2</sub>のそ れと同程度ではあるが、超格子形成に伴う安定化エネルギーは、23.3 meV/formula. unit. と見積もられ、LaOBiS2よりもずっと深い.したがって、本研究で予見された超格子構造 は、LaOBiS<sub>2</sub>のように動的なものだとは主張するのは無理がある.

表 5.4: BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O の  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  超格子 (No.127 *P*4/*mbm*)の構造最適化結果. 最適化された格子定数は, a = b = 5.808 Å, 及び c = 8.687 Å となった. 対称性から許される全ての原子座標と格子定数を同時に最適化した. 構造最適化により, Ti 原子は元の位置より 0.16 Å 移動した.

Ato	m S	lite	x	y	z
Βε	i i	2b = 0	.5000	0.5000	0.5000
Ti		4g = 0	.7309	0.2691	0.0000
Bi		4f = 0	.0000	0.5000	0.2489
Ο		2a = 0	.0000	0.0000	0.0000
-					

一方, LaO<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub>BiS<sub>2</sub>の場合は, 超格子構造の安定化エネルギーが比較的大きく (~ 10 meV/formula.unit)), 本研究と同様に十分静的に歪が存在すると予想されるが, 実験では CDW による構造相転移と物性の変化は観測されない [91,93]. この齟齬を説明するのに, Yildirim [93] は, この物質についてその構造不安定性と超伝導のクーパー対形成に密接な

関係があるという説を提唱した. 最近, Athauda ら [94] の中性子回折実験によって,  $T_c$  以下で Bi 原子周りの S 原子の局所的な構造歪みが観測され, Yildirim の学説との関連が議論 されている. 構造の歪みに関する実験と理論の齟齬について, 同様の事情を持つことから, BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O においても, Yildirim の提唱するエキゾチックな超伝導機構が存在する可能性 に興味がもたれる. また, Pn = Sb においては, 理論的にも実験的にも, BCS 型超伝導体 であると明らかにされている [32,34,36] ことを鑑みると, 今回の計算結果は, BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O の Pn = Sb-Bi 固溶に伴う  $T_c$  の 2 ドーム構造 [29] の起源をも説明するかもしれない. 今後, Pn = Bi に対する比熱, NMR,  $\mu$ SR, 熱伝導などの測定により, 超伝導機構を議論する ために重要なクーパー対の対称性, 超流動密度, ギャップ異方性などが明らかにされるこ とが待たれる.

### 5.2 $Na_2Ti_2Pn_2O$ (Pn = As, Sb)に対する考察

#### 5.2.1 Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Oにおける理論と実験結果の一致

Pn = As に対する,構造最適化による原子変位の絶対値を表 4.4 に示したが,この変位 高は, Davies らの単結晶 X 線回折の実験結果 [44] と,よく一致しており,内部座標の誤差 は最大でも 2.5%である.<sup>1</sup> つまり,実験で観測された構造相転移は今回の DFT 計算で再 現できており, Pn = As の場合の構造相転移は,通常のフォノン凍結機構で説明できると 結論づけられる.なお,予見をより完全にするためには,この超格子に対して,更にフォノ ン計算を行い,負フォノンが生じない事を確認する事,また,構造の安定性については,本 研究で採用したエンタルピーではなく,エントロピーまで考慮した自由エネルギーによる 議論が必要だが,超格子の対称性が低くかつ単位胞あたりの原子数がかなり多いため,利 用可能な計算資源では計算を実施することができなかった.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>ただし,実験値との比較を行なった際の仮定についてここに記載しておく. Davies らは彼らの論文 [44] において,超格子の格子ベクトルを  $\vec{a}' = 2(\vec{a}+\vec{b}), \vec{b}' = 2(\vec{b}-\vec{a}), \vec{c}' = 1/2(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})$ と定義したと本文 中に記載している. しかし,構造解析結果の詳細が記載されている Table I には,具体的な格子定数の値や  $\beta$ の値は記載されていない. 仮に,本文中の格子ベクトルの定義を採用し, Davies らの Table I の内部座標を 採用すると, Na 及び Sb の位置が元の位置から大きくはずれてしまい,元の *I4/mmm* の結晶構造とは全く 異なる結晶構造になってしまう. ここで, Fig.6 (a) の超格子の定義の仕方を見ると, O 原子が原点 (0,0,0) になっておらず Table I において O 原子が原点に存在するとの解析結果と齟齬がある. ここから,構造解析 時には,格子ベクトルを本研究と同じように再定義しているものと考えた. また, Table I の As3 は,元素比 の関係から Na3 と同じく 8*j* サイトに存在すると考えられる. その場合,元の *I4/mmm* の結晶構造を考え ると, As3 の *y* 座標は, 0.0 ではなく 0.25 の誤記であるものと思われる. そうすると,超格子の構造は,本論 文の Fig. 4.18 に示したように,元の *I4/mmm* の結晶構造と全く異なる結晶構造にはならない. このような 仮定の下で, Davies らの解析結果 [44] と今回の計算結果はよく一致しており,内部座標の誤差は最大でも 2.5%となる.
#### 5.2.2 $Na_2Ti_2Sb_2O$ における理論と実験結果の齟齬

Pn=Sbにおける実験事実と計算結果の整合性は後に措くとして、Pn=Sbに対するフォ ノン計算で得られた構造不安定性については、Pn=Asと対比して、以下のように物理的 な考察を加えることが可能である. Ba 系においては、フェルミ面のネスティング及び、リ ジッドバンドモデルにより考察を行なった.Na 系でも同様な議論が可能なものと思われる が、Na 系のフェルミ面は、Ba 系よりも複雑であり、視覚的な議論がむずかしい. ここで は、より化学結合の観点から、上記の構造不安定性に対してある程度の物理的解釈を与え ることを目指す. フォノン計算から得られた Dynamical Matrix の固有ベクトルを見ると, N 点モードの負の振動数へは, Na, Ti, Pn の ab 平面の振動が, X 点モードの負の振動数 へは, Ti の ab 平面の振動のみが寄与していることがわかる. ここで, Na は Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O 層に 電子を供給するだけの役割を果たしていると考えられるので、構造安定性を議論する上で は、Naからの相互作用寄与は除外しても良いだろう. N 点モードの不安定化は Pn = As, Sb で共通であるが, X 点モードの不安定化は Sb でのみ発生している. X 点においては, フォノン計算から得られる Dynamical matrix の固有ベクトルに従って Ti 原子を実際に変 位させることにより、Pn = As の場合は元の I4/mmm の構造の高対称点が極小値となる のに対し、Pn = Sb の場合は、その高い対称点が極小値にならず、二重井戸型のポテンシャ ルが実現していることを明らかにした (図 5.4 (a)). X 点の格子振動は, 図 5.4 (b) に示し



図 5.4: (a)X 点のフォノンに対して Ti を変位させた場合のポテンシャルの変化.0.00 は元 の結晶構造 (*I4/mmm*) における Ti の位置を示している.(b) X 点のフォノンの実空間の 変位を Ti<sub>2</sub>O 平面に 2 次元的に描写した図.(c) Ti 原子 1 つに注目し, X 点のフォノンの実 空間の変位を 3 次元的に描写した図.

たように 2 次元的に見ると Ti<sub>2</sub>O 平面を *Pn* の方向に振動する格子振動のパターンである. この時, Ti 原子の前後 (もしくは左右) に Ti と結合を作る最近接の O 原子が 2 つ存在する が, *X* 点の振動に対しては O 原子による復元力は無視して良いと考えられる. なぜなら, Ti-O に働く力は格子振動のパターンに対してほぼ垂直に働くが, 振動に伴う O-Ti-O の角 度変化はかなり微小であるため, 振動方向にかかる復元力には Ti-O 間の引力がほとんど 寄与しないからである. 格子振動の振動方向に対しては *Pn* 原子が存在するが, これは 3 次元的に見ると, 図 5.4 (c) のように Ti<sub>2</sub>O 平面の上下に存在する *Pn* の間に向かって振動 するようなパターンである.Ti は 4 つの *Pn* に上下に囲まれているため, Ti の Ti<sub>2</sub>O 平面上 の変位ではその 4 つの *Pn* から受ける力のうち *z* 方向の力は打ち消し合う一方, *y* 方向の 力は左右で差異を生じ, これが振動の復元力となっているのだろう. さて, *Pn*=As, Sb の 違いを考察するために, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>*Pn*<sub>2</sub>O の Ti-*Pn* 結合を含む (0 2 0) 面の電子密度を *Pn* = As と *Pn* = Sb に対して可視化した. その結果を図 5.5 に示す. スケールは両方共同じ 0.03



図 5.5: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (a) Pn = As, (b) Pn =SbのTi-Pn 結合に沿った (0 2 0) 面の電子 密度.

- 0.07 (electron/bohr<sup>3</sup>) で書いており, 縦横比も実際の結晶に合わせてある. ここで注目す べきは Ti と Pn に囲まれる領域に存在する高い電子密度の領域である (図 5.5). Ti は Pn より引力を受けるものと考えられるが, X 点の格子振動のパターンは, 前述した高い電子 密度の領域に隣り合う Ti 同士が近づくパターンであるため (図 5.4 (b)), Ti の変位によっ

てこの高い電子密度領域のクーロン反発エネルギーが上昇し,同時に斥力を受けると考え られる. Pn = As の場合はこの領域における電子密度が 0.04 (electron/bohr<sup>3</sup>) と高いた め, Ti-As 間の引力よりもこの領域から斥力の効果が強く, Ti 原子が高い対称位置に復元 する力が働く一方, Pn = As の場合はこの領域における電子密度が 0.03 (electron/bohr<sup>3</sup>) と低いため, Ti-Sb 間の引力の効果がこの領域からの斥力よりも強く, Ti 原子が高い対称 位置からずれた位置が安定になるのであろう. 一方, Pn = As, Sb に共通に発生する N 点 モードは, Ti と Pn が相対距離を変えずセットで変位するが, これに対してプライマリな 復元力となる最近接酸素からのイオン間力は, X 点モードの場合と同様, 変位方向に直交 するので余り効かず, 負フォノンとなると考えられる. また, X 点の振動と同様に, 先程議 論したような高い電子密度領域のクーロンエネルギーが上昇することも考えられるが, Pnも同時に同方向に動くため, その効果は小さいと考えられる. したがって, Pn = As, Sb と もに共通の構造不安定性となるものと考えられる.

上記のように, 計算結果の解釈自体は可能であるが, 前述のように, 実験で得られた低 温の超格子構造と計算が予測する超格子構造に齟齬がある. Pn = Asとは対照的に, Pn= Sb の場合には, コンベンショナルなフォノン計算の理論予見は, X 線単結晶回折の結 果 [44] と一致せず, この2物質について, 著しいコントラストをなしていることがわかる. この著しいコントラストの原因として最も容易に考えられるものは, Davies らがこのよう な超格子構造の可能性を見逃して実験結果を解釈したというものである. しかし, 以前か ら, 類似の BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O において, 同様な  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超構造が予想されており [40,95], Davies らは, この超格子構造では観測ピークは説明出来ないと報告している [44]. そうす ると, Pn = Sbにおいてのみ顕著となる実験との齟齬は, 単に不十分な解析に基づくもの ではなく, 今回のフォノン計算には取り入れられていない要因が, 低温での構造相転移に 重要であることを示唆していると言える. 次節では, この要因について議論する.

#### 5.3 層状チタンニクタイド酸化物における Pn の役割

Ba系での計算 [95] でも、「周期表の上にある As 系は、コンベンショナルな扱いでよく 説明できるが、Sb 及び Bi では計算結果と実験結果が整合しない」という事実を提示した. 今回の Na 系の計算 [96] でも、同様の傾向が見られている.実験の解析が不十分であると いう可能性を除くのであれば、この実験と計算の齟齬は、今回の DFT 計算に取り込むこと のできていない効果に基づくはずである.今回の DFT 計算において取り込んでいない効 果のうち、その齟齬の原因として最もありそうなものは、スピン-軌道相互作用 (SOC) で ある. Sb と Bi は As よりもずっと重いので、SOC がフォノン分散に何らかの影響を与える ことが容易に考えられるからである.SOC によっては DOS やフェルミ面が殆ど変化しな いことは 2012 年に Singh により明らかにされていたが [37]、SOC がフォノン分散に与え る影響は未知であったため、今回、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に関して *XC* として PBE、擬ポテンシャル は SOC を考慮することのできる PAW ポテンシャルを採用し、フォノン分散を再度計算し た. ただし, SOC の考慮によって計算コストが上昇するため高対称点のフォノンのみを再 計算した. その結果を図 5.6 に示した. SOC の考慮によって振動数の値が少し変化したが,



図 5.6: スピン-軌道相互作用 (SOC)を考慮した場合の Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O (*I4/mmm*)のフォノン分散の変化. 図中の赤色の点が, SOC を考慮した場合に得られた振動数を表す. SOC を考慮した場合は N 点の最低振動数が正となっており, N 点の虚数モードは SOC を考慮しなかったことによるアーティファクトだと考えられる. ただし, SOC を考慮した場合でも最大の虚数の振動数を示す波数は X 点となっている.

SOC を考慮しない場合でも最大の負の振動数を呈する X 点は, SOC を考慮しても最大の 負の振動数を呈することから, SOC を考慮しても *Cmce* の構造が理論的に予想されること がわかった. したがって, 実験と計算の差異は SOC によるものではないことがわかった.

現時点で,周期表の下になるに従ってコンベンショナルな扱いで良く説明できないとい う事については,図 4.14 に図示した h<sub>Pn</sub> を用いた議論が可能であると考えている.とい うのは,層状チタンニクタイド酸化物に類似する超伝導体である鉄砒素系超伝導体にお いて,hと電子の局在性の関係が明らかにされており,電子の局在性が強くなると電子相 関が強くなることが明らかになっているからである.鉄砒素系超伝導体における電子の 局在性/電子相関寄与の度合いを,ニクトゲンやカルゴゲンとの距離hで説明した一連の 研究では,LDA/GGA で計算した電子状態において Fe-Ch/Pn の結合のイオン性が強い ほど (Fe 面と Pn/Ch の距離が大きく最局在ワニエ関数の広がりが小さいほど),その物 質がより強相関状態にあることが第一原理的に示されている.[97] つまり,LDA/GGA で 計算した電子状態の結合性は,その物質の強相関性を表す1種の指標として使えるという ことである.これはイオン結合性が増しワニエ関数の広がりが小さくなると, constrained random-phase-approximation (cRPA)計算に用いられる裸のクーロンポテンシャルが大き くなるからと述べられている [97].層状チタンニクタイドのフェルミ面近傍の電子構造は, 鉄砒素系超伝導体と類似する事は支持されているので [37,40,85,95], 同様の議論が可能 という前提に立てば, 計算値ベースでも, 実験値ベースでも,  $h_{Pn=Bi} > h_{Pn=Sb} > h_{Pn=As}$ となっており, [25–28,45,98] Pn = Sb, Bi の場合には, 電子相関が相対的に強くなり, コ ンベンショナルな扱いで説明出来ない傾向と整合している. 鉄砒素系超伝導体で提案さ



図 5.7: (a) α-FeCh の結晶構造と Fe 平面と Ch の距離 h. 結晶構造は文献 [99] より転載. (b) BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O の結晶構造と Ti<sub>2</sub>O 平面と Pn の距離 h.

れているこの指標を,層状ニクタイド酸化物に対しても適用するために, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O の共有結合性に対して定量的な考察を行った.第一原理計算より化合物の共 有結合性を評価する方法としては様々なものが提唱されているが [100–104], Total DOS に対して貢献する pDOS の割合を解析する方法を採用した [103,104]. この方法では,着 目している結合に関与しているエネルギー範囲の DOS において, 各原子の pDOS から結 合に関与している原子軌道の重心をそれぞれ算出することが必要である. 各原子の pDOS に対して,重心は以下の式によって算出する [104].

$$CM^{A} = \frac{\int_{\varepsilon_{2}}^{\varepsilon_{1}} \varepsilon g^{A}(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_{2}}^{\varepsilon_{1}} g^{A}(\varepsilon) d\varepsilon}$$
(5.1)

ただし, A は元素の種類,  $\varepsilon$  はエネルギー,  $g^A(\varepsilon)$  は元素 A の  $\epsilon$  における pDOS であり,  $CM^A$ が元素種 A の重心となる. ただし,  $\varepsilon_1 \ge \varepsilon_2$  は着目する結合に関与するバンドを全て包含す るように取らなければならない [104]. この重心のずれの大きさが共有結合性の強さを表す 指標として利用できる. すなわち, 着目する 2 種の元素 X,Y の重心の差,  $|CM^X - CM^Y|$ が大きければイオン結合, 小さければ共有結合というわけである [104]. Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O 及び Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O に対して, pDOS 及び Ti-3d 軌道, As-4p 軌道, Sb-5p 軌道の重心を算出した結 果を図 5.8 に示す. 図 5.8 の pDOS を見ると, 本化合物には 2 種類の結合が存在すること がわかる. 1 つ目は Ti-O の結合で, これは-8.0 eV から-5.0 eV あたりに位置している. 2



図 5.8: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (a) Pn = As, (b) Pn = Sb に対する部分状態密度 (pDOS) と各原子 軌道の重心.

つ目は Ti-Pn の結合でこちらは, -5.0 eV あたりから, 0.0 eV (Fermi エネルギー) まで位 置していることわかる.なお Ti-Pn 結合がフェルミ面を形成し電気伝導に寄与すること は, Singh らの第一原理計算から明らかになっていることであり矛盾はない [37]. O-Pn間 の結合が存在しないのは、本物質においてはOと Pn がともにアニオンを形成しているか らであろう [26]. ここで, Ti-O については, Pn = As, Sb 共に pDOS が殆ど変化していな いからここではその差については議論しない. Ti-Pn に関しては, Pn = As, Pn = Sb で 大きく DOS, pDOS の形が異なることから, 結合性に関して何らかの変化が生じているこ とが分かる.この変化に対して、共有結合性の指標算出のため、Ti及び Pn に関する重心 を式 (5.1) に従って算出した.結果は図中に縦の実線として示した.ただし,積分するエ ネルギーの範囲は、Ti-Pnの結合に関与しているバンドのみ考慮し、Asに対しては  $[\varepsilon_0, \varepsilon_1]$ = [-4.9 eV, 0.0 eV]をSbに対しては $[\varepsilon_0, \varepsilon_1] = [-4.5 \text{ eV}, 0.0 \text{ eV}]$ を採用した.その結果,  $|CM^{Ti-3d} - CM^{Sb-5p}| = 0.77 \text{ eV}$ に対し、 $|CM^{Ti-3d} - CM^{As-4p}| = 0.68 \text{ eV}$ となり、結論 としては、Ti-As 結合の方が Ti-Sb 結合よりも共有結合性が高いことが得られた. 電気陰 性度だけでいくと、Ti-Sb 間の方がその差が小さいため、Ti-Sb 結合のほうが共有結合性が 高くなりそうだが,結合性には原子間の距離も効いてくるため,層状チタンニクタイド酸 化物においても前述した鉄砒化物と同様に、Ti-Pn 間の距離、つまり、Ti<sub>2</sub>O 平面-Pn 間の 距離である高さh (図 5.7)が結合性に効いてくるのであろう. この結合性の変化を確認す るため、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>Oの電子密度,特にTi-Pn 結合を含む (0 2 0) 面の電子密度を Pn = As と Pn = Sb に対して可視化した図 5.5 を再度, 図 5.9 として示す. スケールは両方共同じ 0.03 - 0.07 (electron/bohr<sup>3</sup>) で書いており, 縦横比も実際の結晶に合わせてある. 図 5.5 を 見ると、Ti-Sb 間は等高線で言うと 0.03 から 0.04 (electron/bohr<sup>3</sup>)の間の電子密度である のに対し, Ti-As 間では 0.04 から 0.05 (electron/bohr<sup>3</sup>)の間の電子密度になっている. つま り、Ti-Asのほうが、Ti-Sbよりも原子間に電子を共有していることになり、Ti-Asは共有 結合的, Ti-Sb はイオン結合的と言えるだろう. これは前述の pDOS の解析と一致する結果 である.

電子相関が重要であるならは、DFT の範疇では *XC* の選定が重要になってくるはずで ある.例えば、DFT+U の利用は電子状態及び、その構造相転移を議論するのに有効であ る.VO<sub>2</sub>のフォノン分散は、+U を加えることによって大きく変化し、かつ、U を加えた場合 にのみ正しく低温での構造相転移を記述できることが報告されている [105,106].しかし、 Quantum Espresso において実装されている線形応答を利用したフォノン分散の計算にお いては、U とフォノン計算を組み合わせることが仕様上許されていないため、今回はこれ 以上の計算を断念した.なお、凍結フォノン法を利用する他のコードでは、このような計 算が可能である.先行文献調査を行うと、フォノン分散を計算するまでには至っていない ものの、BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O 及び Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O に対する+U の構造への影響を議論している論文 は存在した.興味深いことに、BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O においては、+U の影響を考慮することにより 初めて、実験で観測されている P4/mmm から Pmmm への構造相転移が再現できること が Zhang らにより示されている.[107] DFT+U は、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O [85] にも適用されており、 bi-collinear な反強磁性秩序が最も安定であると明らかにされている.この反強磁性秩序だ



図 5.9: Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (a) Pn = As, (b) Pn =SbのTi-Pn 結合に沿った (0 2 0) 面の電子密度. 図 5.5 と同じ.

けでは, Davies らの観測した超格子構造は説明できないが, フォノン計算と組み合わせる ことにより、何らかの洞察が得られる可能性はある.その他、電子相関を取り入れる方法 としては、DFTと模型計算の組合せも有効であると考えられる. BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O については、 Baに対する考察の章で記載したように, intra-unit-cellのネマチックな CDW の転移が提 唱されている. これは, Pn = As については, 本研究におけるの Ba 系の計算により否定さ れたものの, Pn = Sb, Bi については, 通常の DFT 計算が予測する低温での構造と実験で 観測される構造が一致しないことから、この原因として1つの可能性となりうる.実際に、 2016年には中岡ら [108] が、2017年には Zhang ら [107] が、DFT と模型計算を組合せてス ピン揺らぎが媒介する磁気秩序がこの nematic な CDW の原因ではないかと提唱した. 実 験的には、このような反強磁性秩序は静的なものとして観測されていないが、北川らによ ると、反強磁性的揺らぎが存在する可能性が指摘されている [32,34,36,44,109]. 動的な反 強磁性ゆらぎが存在するかどうかは、実験的には未だ決着がついていないため、 今後は時 間スケールの短い解析ができる非弾性散乱の実験などが必要であろう. 今回の一連の計算 を通じて、Ba系、Na系ともに、Pn = Asの場合は、実験と計算が一致し、Pn = Sb、Biの 場合は、計算と実験が一致しないという結果が得られた. 私は、この原因の主要因を上記 のように今回の計算に考慮されていない電子相関にあると考えているが、まだ確固たる結 論には至っていない. 今後, 早急に取り組まれるべき問題は, 上記に示したように, 実験的 には µSR, NMR, 中性子回折により磁気構造の有無を明らかにすること, ARPES と第一 原理計算により求められたバンド構造をより詳細に比較すること、などが挙げられ、第一 原理計算的には、DFT+Uとフォノン計算を組み合わせることによりフォノン分散がどの ように変化するかを明らかにすることなどが挙げられる.このような実験、及び計算によ り、本研究で明らかになった齟齬の原因がさらに追究されることが期待される.

## 第6章 結論

本研究では、BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi), Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) に対して第 一原理フォノン計算を実行し、理論が予測する構造不安定性と実験が示す低温での構造と の比較に基づき、層状チタンニクタイド酸化物におけるニクトゲンの変化と実験と理論計 算の一致/不一致の関連性について考察を行った. BaTi<sub>2</sub> $Pn_2$ Oにおいて, Pn = Asに関し ては、フォノン計算から正方晶から斜方晶への構造相転移が予想されるため、Frandsenら が観測した低温での4回対称性の破れがコンベンショナルな電子-格子相互作用で説明で きることを明らかにした.一方, Pn = Sb, Bi に対しては, 依然フォノン計算から予想され る構造相転移と、実験で観測されている構造相転移に齟齬がある、もしくはそもそも予想 される構造相転移が観測されないという意味で, Asと異なり実験と理論に齟齬が生じてい ることを明らかにした.本研究では、Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>Oに対してもフォノン計算を行い、理論計 算から低温の構造相転移後の構造を予想した.Pn = As に対しては、フォノン計算から実 験と一致する C2/m の構造が導かれ、構造相転移が通常の電子-格子相互作用に基づく機 構で説明できることがわかった.一方、Pn = Sbに対しては、Cmceという実験とは別の 構造が安定であることが理論から予想され、実験と理論に齟齬が生じていることが明らか になった. Pn = Sb の場合は、今回の理論計算に含まれていない何らかの効果が構造相転 移に重要であるという意味で、エキゾチックな相転移機構が潜んでいるのではないかと結 論付けた. 結局, BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb, Bi), 及び Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb)の計算 を通じて、Asの場合は実験と理論が一致し、Sb、Biと Pn が重くなるにつれて実験と理論 に齟齬が生じるという現象は, 層状チタンニクタイド酸化物で共通に生じる事項であるこ とがわかった.この原因の1つの仮説として、鉄砒素系高温超伝導体で提唱されているよ うな電子の局在性/電子相関の大きさと Pn/Ch と Fe 平面の高さとの関連性が, 本層状チ タンニクタイド酸化物に対しても適用できるのではないかと初めて提唱した. つまり, Pn が As から Bi に変化するにつれて、実験的には Ti<sub>2</sub>O 平面と Pn の距離が広がっており、こ れによって、PnがAsからBiに変化するにつれて、電子相関が強くなり、構造相転移がエ キゾチックな機構になるのではないかという主張である. 実際に, 電子相関が大きく構造 相転移に効いているかを定量的に検討するためには, 理論計算の観点からは, GGA を超え る交換相関汎関数の利用や電子相関を陽に取り込むことのできる模型計算が,実験の観点 からは、磁気秩序の観測などの詳細な実験が必要である.今後、本研究に続く実験及び理 論計算がなされ, 層状チタンニクタイド酸化物の低温での構造相転移に関する知見がさら に深まることを期待する.

参考文献

- H. K. Onnes. The superconductivity of mercury. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Vol. 122, p. 124, 1911.
- [2] G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi, and J. Kramer. Superconducting compounds with extremely high transition temperatures (columbium hydride and columbium nitride). *Phys. Z., Beih.*, Vol. 42, p. 349, 1941.
- [3] J. R. Gavaler. Superconductivity in Nb–Ge films above 22 K. Appl. Phys. Lett., Vol. 23, p. 480, 1973.
- [4] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. On the theory of superconductivity. Zh. eksp. teor. Fiz, Vol. 20, p. 35, 1950.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, Vol. 108, p. 1175, 1957.
- [6] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. Sov. Phys. JETP, Vol. 11, p. 696, 1960.
- [7] P. B. Allen and R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, Vol. 12, p. 905, 1965.
- [8] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys. Rev.*, Vol. 167, p. 331, 1968.
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Muller. Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z. Phys. B: Condens. Matter, Vol. 64, p. 189, 1986.
- [10] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, p. 908, 1987.
- [11] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio. Superconductivity at 94 K in HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. *Nature*, Vol. 362, p. 226, 1993.

- [12] S. N. Putilin, E. V. Antipov, and M. Marezio. Superconductivity above 120 K in HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>. *Physica C: Superconductivity (Amsterdam, Netherlands)*, Vol. 212, p. 266, 1993.
- [13] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, Vol. 363, p. 56, 1993.
- [14] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao. Superconductivity up to 164 K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>m-1</sub>Cu<sub>m</sub>O<sub>2m+2+δ</sub> (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 4260, 1994.
- [15] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-Based Layered Superconductor La $[O_{1-x}F_x]$ FeAs (x = 0.05-0.12) with  $T_c = 26$  K. J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, p. 3296, 2008.
- [16] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe<sub>2</sub>. *Nature*, Vol. 406, p. 587, 2000.
- [17] A. P. Mackenzie and Y. Maeno. The superconductivity of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and the physics of spin-triplet pairing. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 75, p. 657, 2003.
- [18] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang, Z. Zhong-Xian, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm [O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>] FeAs. *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 25, p. 2215, 2008.
- [19] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide  $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 107006, 2008.
- [20] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? Phys. Rev. Lett., Vol. 21, p. 1748, 1968.
- [21] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, Vol. 525, p. 73, 2015.
- [22] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, Mikhail I Eremets, Alexander P Drozdov, Ivan A Troyan, Naohisa Hirao, and Yasuo Ohishi. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nat. Phys.*, Vol. 12, p. 835, 2016.

- [23] 今田正俊. 高温超伝導体の物理. 物性研究・電子版, Vol. 3, No. 031208, 2013.
- [24] E. A. Axtell, T. Ozawa, S. M. Kauzlarich, and R. R. P. Singh. Phase Transition and Spin-gap Behavior in a Layered Tetragonal Pnictide Oxide. J. Solid State Chem., Vol. 134, p. 423, 1997.
- [25] R. H. Liu, Y. A. Song, Q. J. Li, J. J. Ying, Y. J. Yan, Y. He, and X. H. Chen. Structure and Physical Properties of the Layered Pnictide-Oxides:(SrF)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn= As, Sb) and (SmO)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. Chem. Mater., Vol. 22, p. 1503, 2010.
- [26] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. Superconductivity in BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O with a d<sup>1</sup> Square Lattice. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81, p. 103706, 2012.
- [27] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, N. Tsuji, J. Kim, A. Fujiwara, and H. Kageyama. Synthesis and Physical Properties of the New Oxybismuthides BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O and (SrF)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O with a d<sup>1</sup> Square Net. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 013703, 2013.
- [28] P. Doan, M. Gooch, Z. Tang, B. Lorenz, A. Moller, J. Tapp, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy.  $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O$  ( $0.0 \le x \le 0.33$ ) A Layered Titanium-Based Pnictide Oxide Superconductor. J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, p. 16520, 2012.
- [29] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, Y. Nozaki, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. Two Superconducting Phases in the Isovalent Solid Solutions  $BaTi_2Pn_2O$  (Pn = As, Sb, and Bi). J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 033705, 2013.
- [30] H.-F. Zhai, W.-H. Jiao, Y.-L. Sun, J.-K. Bao, H. Jiang, X.-J. Yang, Z.-T. Tang, Q. Tao, X.-F. Xu, Y.-K. Li, C. Cao, J.-H. Dai, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao. Superconductivity, charge- or spin-density wave, and metal-nonmetal transition in BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 100502, 2013.
- [31] K. Nakano, T. Yajima, F. Takeiri, M. A. Green, J. Hester, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. T<sub>c</sub> Enhancement by Aliovalent Anionic Substitution in Superconducting BaTi<sub>2</sub>(Sb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 074707, 2013.
- [32] F. von Rohr, A. Schilling, R. Nesper, C. Baines, and M. Bendele. Conventional superconductivity and charge-density-wave ordering in Ba<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 140501, 2013.
- [33] S. Kamusella, P. Doan, T. Goltz, H. Luetkens, R. Sarkar, A. Guloy, and H.-H. Klauss. CDW order and unconventional s-wave superconductivity in Ba<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 551, p. 012026, 2014.

- [34] S. Kitagawa, K. Ishida, K. Nakano, T. Yajima, and H. Kageyama. s-wave superconductivity in superconducting BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O revealed by <sup>121/123</sup>Sb-NMR/nuclear quadrupole resonance measurements. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 060510, 2013.
- [35] M. Gooch, P. Doan, Z. Tang, B. Lorenz, A. M. Guloy, and P. C. W. Chu. Weak coupling BCS-like superconductivity in the pnictide oxide  $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O$  (x = 0 and 0.15). *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 064510, 2013.
- [36] Y. Nozaki, K. Nakano, T. Yajima, H. Kageyama, B. Frandsen, L. Liu, S. Cheung, T. Goko, Y. J. Uemura, T. S. J. Munsie, T. Medina, G. M. Luke, J. Munevar, D. Nishio-Hamane, and C. M. Brown. Muon spin relaxation and electron/neutron diffraction studies of BaTi<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O: Absence of static magnetism and superlattice reflections. *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 214506, 2013.
- [37] D. J. Singh. Electronic structure, disconnected Fermi surfaces and antiferromagnetism in the layered pnictide superconductor Na<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. New J. Phys., Vol. 14, p. 123003, 2012.
- [38] T. Das and C. Panagopoulos. Two types of superconducting domes in unconventional superconductors. New J. Phys., Vol. 18, p. 103033, 2016.
- [39] T. C. Ozawa, S. M. Kauzlarich, M. Bieringer, and J. E. Greedan. Possible Charge-Density-Wave/Spin-Density-Wave in the Layered PnictideOxides:Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb). Chem. Mater., Vol. 13, p. 1804, 2001.
- [40] A. Subedi. Electron-phonon superconductivity and charge density wave instability in the layered titanium-based pnictide BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 054506, 2013.
- [41] B. A. Frandsen, E. S. Bozin, H. Hu, Y. Zhu, Y. Nozaki, H. Kageyama, Y. J. Uemura, W.-G. Yin, and S. J. L. Billinge. Intra-unit-cell nematic charge order in the titaniumoxypnictide family of superconductors. *Nat. Commun.*, Vol. 5, p. 5761, 2014.
- [42] M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E.-A. Kim. Intra-unit-cell electronic nematicity of the high-T<sub>c</sub> copper-oxide pseudogap states. *Nature*, Vol. 466, p. 347, 2010.
- [43] K. Fujita, M. H. Hamidian, S. D. Edkins, C. K. Kim, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, H. Eisaki, S. Uchida, A. Allais, M. J. Lawler, E.-A. Kim, S. Sachdev, and J. C. S. Davis. Direct phase-sensitive identification of a *d*-form factor density wave in underdoped cuprates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. 111, p. E3026, 2014.

- [44] N. R. Davies, R. D. Johnson, A. J. Princep, L. A. Gannon, J.-Z. Ma, T. Qian, P. Richard, H. Li, M. Shi, H. Nowell, P. J. Baker, Y. G. Shi, H. Ding, J. Luo, Y. F. Guo, and A. T. Boothroyd. Coupled commensurate charge density wave and lattice distortion in Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn = As, Sb) determined by X-ray diffraction and angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys. Rev. B, Vol. 94, p. 104515, 2016.
- [45] X. F. Wang, Y. J. Yan, J. J. Ying, Q. J. Li, M. Zhang, N. Xu, and X. H. Chen. Structure and physical properties for a new layered pnictide-oxide: BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O. J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 22, p. 075702, 2010.
- [46] 高田康民. 多体問題-電子ガス模型からのアプローチ. 朝倉書店, 1999.
- [47] 山崎勝義. Born-Oppenheimer 近似と断熱近似. 物理化学 Monograph シリーズ. 漁 火書店, 2015.
- [48] 林賢太郎. ボロン系超硬材料の体積弾性率に関する研究. Master's thesis, 北陸先端 科学技術大学院大学, 2014.
- [49] 上田陽亮. ダイアモンド半導体の電極形成に関する電子状態計算. Master's thesis, 北陸先端科学技術大学院大学, 2014.
- [50] R.M. Martin. 物質の電子状態. 丸善出版, 2010.
- [51] 永瀬茂, 平尾公彦. 分子理論の展開. 岩波書店, 2002.
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., Vol. 136, p. B864, 1964.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, p. A1133, 1965.
- [54] 常田貴夫. 密度汎関数法の基礎. 講談社, 2012.
- [55] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. Z. Phys., Vol. 52, pp. 555–600, Jul 1929.
- [56] W. W. Bradbury and R. Fletcher. New iterative methods for solution of the eigenproblem. Numer. Math., Vol. 9, pp. 259–267, 1966.
- [57] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. J. Comput. Phys., Vol. 17, pp. 87–94, 1975.

- [58] J. P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, pp. 1665–1668, Oct 1985.
- [59] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 3865, 1996.
- [60] F. Tran and P. Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, p. 226401, Jun 2009.
- [61] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. J. Chem. Phys., Vol. 118, pp. 8207–8215, 2003.
- [62] 高田康民. 多体問題特論-第一原理からの多電子問題. 朝倉書店, 2009.
- [63] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. Phys. Rev. B, Vol. 88, p. 085117, 2013.
- [64] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, p. 7892, 1990.
- [65] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B, Vol. 50, p. 17953, 1994.
- [66] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 73, p. 515, 2001.
- [67] 高田康民. 第一原理からの超伝導理論. 物性研究・電子版, Vol. 3, No. 1, p. 031203, 2013.
- [68] 丹羽雅昭. 超伝導の基礎, 第3巻. 東京電機大学出版局, 2009.
- [69] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Gironcoli, Fabris S, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 21, p. 395502, 2009.

- [70] Y. Ge and A. Y. Liu. First-principles investigation of the charge-density-wave instability in 1T-TaSe<sub>2</sub>. Phys. Rev. B, Vol. 82, p. 155133, 2010.
- [71] H. Chen, X. Xu, C. Cao, and J. Dai. First-principles calculations of the electronic and phonon properties of  $APt_3P$  (A = Ca, Sr, and La): Evidence for a charge-density-wave instability and a soft phonon. *Phys. Rev. B*, Vol. 86, p. 125116, 2012.
- [72] A. Togo and I. Tanaka. Evolution of crystal structures in metallic elements. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 184104, 2013.
- [73] F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth. Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format. *Comput. Phys. Commun.*, Vol. 185, p. 1246, 2014.
- [74] E. Kucukbenli, M. Monni, B.I. Adetunji, X. Ge, G.A. Adebayo, N. Marzari, S. de Gironcoli, and A. Dal Corso. Projector augmented-wave and all-electron calculations across the periodic table: a comparison of structural and energetic properties. arXiv, Vol. 1404, p. 3015, 2014.
- [75] K. Momma and F. Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr., Vol. 44, p. 1272, 2011.
- [76] A. Kokalj. XCrySDen a new program for displaying crystalline structures and electron densities. J. Mol. Graphics Modell., Vol. 17, p. 176, 1999.
- [77] M. Wierzbowska, S. Gironcoli, and P. Giannozzi. Origins of low- and high-pressure discontinuities of  $T_c$  in niobium. arXiv, No. 0504077, 2006.
- [78] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne. Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 82, p. 3296, 1999.
- [79] D. V. Suetin and A. L. Ivanovskii. Electronic properties and fermi surface for new Fe-free layered pnictide-oxide superconductor BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O from first principles. *JETP Lett.*, Vol. 97, p. 220, 2013.
- [80] D. V. Suetin and A. L. Ivanovskii. Structural, electronic properties, and chemical bonding in quaternary layered titanium pnictide-oxides  $Na_2Ti_2Pn_2O$  and  $BaTi_2Pn_2O$  (Pn = As, Sb) from FLAPW-GGA calculations. J. Alloys Compd., Vol. 564, p. 117, 2013.
- [81] C. N. M. Ouma, M. Z. Mapelu, N. W. Makau, G. O. Amolo, and Ryo Maezono. Quantum Monte Carlo study of pressure-induced B3-B1 phase transition in GaAs. *Phys. Rev. B*, Vol. 86, p. 104115, 2012.

- [82] X.-L. Yu, D.-Y. Liu, Y.-M. Quan, T. Jia, H.-Q. Lin, and L.-J. Zou. A site-selective antiferromagnetic ground state in layered pnictide-oxide BaTi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O. J. Appl. Phys., Vol. 115, p. 17A924, 2014.
- [83] A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. Comput. Mater. Sci., Vol. 95, pp. 337 – 350, 2014.
- [84] T. Yajima. Titanium Pnictide Oxide Superconductors. Condens. Matter, Vol. 2, p. 4, 2017.
- [85] X.-W. Yan and Z.-Y. Lu. Layered pnictide-oxide Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn= As, Sb): a candidate for spin density waves. J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 25, p. 365501, 2013.
- [86] D. Chen, T.-T. Zhang, Z.-D. Song, H. Li, W.-L. Zhang, T. Qian, J.-L. Luo, Y.-G. Shi, Z. Fang, P. Richard, and H. Ding. New phase transition in Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O revealed by Raman scattering. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 140501, 2016.
- [87] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and C. A. Howells. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, Vol. 73, p. 205102, 2006.
- [88] M. D. Johannes and I. I. Mazin. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 165135, 2008.
- [89] M. Calandra, I. I. Mazin, and F. Mauri. Effect of dimensionality on the chargedensity wave in few-layer 2*H*-NbSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, Vol. 80, p. 241108, 2009.
- [90] M. Calandra and F. Mauri. Charge-Density Wave and Superconducting Dome in TiSe<sub>2</sub> from Electron-Phonon Interaction. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 106, p. 196406, 2011.
- [91] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura. Superconductivity in Novel BiS<sub>2</sub>-Based Layered Superconductor LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub>. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81, p. 114725, 2012.
- [92] X. Wan, H.-C. Ding, S. Y. Savrasov, and C.-G. Duan. Electron-phonon superconductivity near charge-density-wave instability in lao<sub>0.5</sub>f<sub>0.5</sub>bis<sub>2</sub>: Density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 115124, 2013.
- [93] T. Yildirim. Ferroelectric soft phonons, charge density wave instability, and strong electron-phonon coupling in BiS<sub>2</sub> layered superconductors: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 020506, 2013.

- [94] A. Athauda, J. Yang, S. Lee, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, Y. Takano, O. Miura, and D. Louca. In-plane charge fluctuations in bismuth-sulfide superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 91, p. 144112, 2015.
- [95] K. Nakano, K. Hongo, and R. Maezono. Phonon dispersions and Fermi surfaces nesting explaining the variety of charge ordering in titanium-oxypnictides superconductors. *Sci. Rep.*, Vol. 6, p. 29661, 2016.
- [96] K. Nakano, K. Hongo, and R. Maezono. Investigation into Structural Phase Transitions in Layered Titanium-Oxypnictides by a Computational Phonon Analysis. *Inorg. Chem.*, Vol. 56, pp. 13732–13740, 2017.
- [97] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada. Comparison of ab initio lowenergy models for LaFePO, LaFeAsO, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, LiFeAs, FeSe, and FeTe: electron correlation and covalency. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 79, p. 044705, 2010.
- [98] T. C. Ozawa, R. Pantoja, E. A. Axtell, S. M. Kauzlarich, J. E. Greedan, M. Bieringer, and J. W. Richardson. Powder Neutron Diffraction Studies of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O and Its Structure Property Relationships. J. Solid State Chem., Vol. 153, p. 275, 2000.
- [99] F.-C. Hsu, Jiu-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Vol. 105, p. 14262, 2008.
- [100] T. Hughbanks and R. Hoffmann. Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: metal-metal bonding in extended systems. J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, p. 3528, 1983.
- [101] R. Dronskowski and P. E. Bloechl. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on densityfunctional calculations. J. Phys. Chem., Vol. 97, p. 8617, 1993.
- [102] A. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson. Balanced crystal orbital overlap population—a tool for analysing chemical bonds in solids. J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 15, p. 7751, 2003.
- [103] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, A. Villesuzanne, and M. Pouchard. Effect of Metal-Oxygen Covalent Bonding on the Competition between Jahn- Teller Distortion and Charge Disproportionation in the Perovskites of High-Spin d<sup>4</sup> Metal Ions LaMnO<sub>3</sub> and CaFeO<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.*, Vol. 41, p. 1920, 2002.

- [104] A. Cammarata and J. M. Rondinelli. Covalent dependence of octahedral rotations in orthorhombic perovskite oxides. J. Chem. Phys., Vol. 141, p. 114704, 2014.
- [105] S. Kim, K. Kim, C.-J. Kang, and B. I. Min. Correlation-assisted phonon softening and the orbital-selective Peierls transition in VO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, p. 195106, 2013.
- [106] R. Maezono and N. Nagaosa. Jahn-Teller effect and electron correlation in manganites. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, p. 064413, 2003.
- [107] G. Zhang, J. K. Glasbrenner, R. Flint, I. I. Mazin, and R. M. Fernandes. Doublestage nematic bond ordering above double stripe magnetism: Application to BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, Vol. 95, p. 174402, 2017.
- [108] H. Nakaoka, Y. Yamakawa, and H. Kontani. Theoretical prediction of nematic orbital-ordered state in the Ti oxypnictide superconductor BaTi<sub>2</sub>(As, Sb)<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 245122, 2016.
- [109] G. Fan, X. Zhang, Y. Shi, and J. Luo. Charge density wave transition in Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O probed by <sup>23</sup>Na NMR. Sci. China: Phys., Mech. Astron., Vol. 56, p. 2399, 2013.

# 謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科の博士課程在学中 に、前園 涼教授の指導のもとに行った研究成果をまとめたものであります。主指導教員の 前園 涼教授には、学位論文指導のみならず、2年に渡る学生生活全般に関して、大変厳し いながらも暖かい指導を賜りました.この場を借りて感謝申し上げます.本学位論文の審 査をご担当された本学の飯田 弘之教授,下田 達也教授,大阪大学の小口 多美夫教授,九州 大学の稲田 幹准教授には、大変有益なコメントを賜りました.感謝申し上げます.本学情 報社会基盤研究センターの本郷 研太准教授 (元前園研究室助教) には, 本学位論文の最終 審査をご担当いただくとともに、研究に関することから私事に亘って,相談事に丁寧にご 対応頂き、大変感謝しております.本研究は、多大な計算コストを要するものであり、その 遂行にあたっては本学情報社会基盤研究センターの全学共用計算機である CX250 の資源 が不可欠でありました. 当該計算機群の安定稼働を日々確保頂いている同センターの職員 の方々にも謝意を表します.また,研究室の後輩である市場友宏様にも充実した研究生活 を送るに当たり、ご支援・ご助力頂き、大変感謝しています.本学位論文において第一原 理計算の対象とした層状チタンニクタイド酸化物は、著者が京都大学工学部工業化学科の 学士課程,及び京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻の修士課程在学中に自 ら合成した化合物群であり、その3年間でお世話になった方たちにもこの場を借りて感謝 を申し上げたいと思います.同学士課程,及び修士課程における主指導教員の陰山 洋教授 には、著者が学部の4年生として研究室に配属されて以来、3年に渡る研究期間において、 研究とはどういうものかを一から丁寧に教えて頂きました. 分野は異なりますが, その頃 の経験が本学位論文の結果に繋がっていると感じております.本当に感謝しています.矢 島 健博士 (現東京大学助教)には,実験の手順,データ処理の方法,プレゼンテーションの 行い方、論文や物質の検索方法、論文の執筆方法などを丁寧に教えて頂き、大変感謝してお ります.素晴らしいスタッフ,先輩,同期,後輩に恵まれて合計5年間の学生時代を過ごす ことができ、本当に嬉しく思っています. すべての方の名前を挙げることはできませんが、 ここに感謝の意を表明し、学位論文を書き終えたいと思います. 最後になりましたが、こ れまで私を育て、大学院生活を陰ながら応援し、時には励ましてくれた両親に心から感謝 します.

### 主な業績

#### 原著論文

- K. Nakano, K. Hongo, R. Maezono, "Phonon dispersions and Fermi surfaces nesting explaining the variety of charge ordering in titanium-oxypnictides superconductors", *Sci. Rep.*, Vol. 6, p. 29661, 2016.
- [2] <u>K. Nakano</u>, K. Hongo, R. Maezono, "Investigation into structural phase transitions in layered titanium-oxypnictides by a computational phonon analysis", *Inorg. Chem.*, Vol. 56, p. 13732, 2017.

#### 関連する原著論文

- T. Yajima, <u>K. Nakano</u>, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi, H. Kageyama, "Superconductivity in BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O with a d<sup>1</sup> square lattice.", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 81, p. 103706, 2012.
- [2] T. Yajima, <u>K. Nakano</u>, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, N. Tsuji, J. Kim, A. Fujiwara, H. Kageyama, "Synthesis and physical properties of the new oxybismuthides BaTi<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O and (SrF)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O with a d<sup>1</sup> square net", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 013703, 2013.
- [3] T. Yajima, <u>K. Nakano</u>, F. Takeiri, Y. Nozaki, Y. Kobayashi, H. Kageyama, "Two Superconducting Phases in the Isovalent Solid Solutions BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn= As, Sb, and Bi)" J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 033705, 2013.
- [4] <u>K. Nakano</u>, T. Yajima, F. Takeiri, M. A. Green, J. Hester, Y. Kobayashi, H. Kageyama, "T<sub>c</sub> Enhancement by Aliovalent Anionic Substitution in Superconducting BaTi<sub>2</sub> (Sb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, p. 074707, 2013.
- [5] Y. Nozaki, <u>K. Nakano</u>, T. Yajima, H. Kageyama, B. Frandsen, L. Liu, S. Cheung, T. Goko, Y. J. Uemura, T. S. J. Munsie, T. Medina, G. M. Luke, J. Munevar, D. Nishio-Hamane, Craig M. Brown, "Muon spin relaxation and electron/neutron diffraction

studies of BaTi<sub>2</sub>  $(As_{1-x}Sb_x)_2$  O: Absence of static magnetism and superlattice reflections", *Phys. Rev. B*, Vol. 88, p. 214506, 2013.

### 関連する著書

[1] 矢島 健, <u>中野 晃佑</u>, 陰山 洋, "新結晶 · 新物質 正方格子をもつ新超伝導体 BaTi<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>O (Pn= Sb, Bi)", 固体物理 48 (2), 75-82

### 国際学会

- K. Hongo<sup>\*</sup>, <u>K. Nakano</u>, R. Maezono, "Phonon-induced superlattice structures in titanium-oxypnictides superconductors", APS March Meeting 2017, New Orleans, Louisiana, USA, 13 March 2017.
- [2] (Invited) <u>K. Nakano</u>, K. Hongo, R. Maezono<sup>\*</sup>, "Phonon-induced superlattice structures in titanium-oxypnictides superconductors", The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-9), Kuala Lumpur, Malaysia, 9 August 2017.

\*は発表者.

### 国内学会

[1] <u>中野 晃佑</u>, 本郷 研太, 前園 涼\*, "チタンニクタイド酸化物の格子不安定性", 第78 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2017 年 9 月.

\*は発表者.