

銅酸化物高温超伝導体の第一原理計算と統合分光による 電子分数化の研究

今田正俊*



*今田正俊 フェロー

First Principles Calculation of Copper-oxide Superconductors and Electron Fractionalization Studied by Integrated Spectroscopy

Masatoshi IMADA*

We review recent *ab initio* studies on high- T_c superconductivity in copper oxide superconductors. Deriving and using effective Hamiltonians for a number of copper oxide compounds, and solving them by a state-of-the-art quantum many-body solver enable to show that the *d*-wave superconducting states are correctly reproduced as the ground states. They are severely competing with the charge inhomogeneous states such as a spin/charge stripe in accordance with the experimental indications. The amplitude of the superconducting order parameter and its carrier concentration dependence in the ground state well reproduce the experimental trend. The results further show that the diverse materials dependence is well captured. From the understanding of the materials dependence, we successfully extract the principal component that controls the strength of the superconductivity. We will also clarify how the superconductivity can be enhanced in the present mechanism beyond the existing materials. The *ab initio* solution also offers insights into electron fractionalization, which was recently established in photoemission and resonant inelastic X-ray scattering. The quantum entanglement found in the cuprate superconductors is shown to share a common underlying concept with the quantum spin liquids, which show another type of fractionalization described as the electronic spin splintered into spinon.

1. はじめに

2次元的なペロブスカイト型結晶構造を持つ銅酸化物に1986年に発見された超伝導は、発見から35年以上を経て、さまざまな新規な異なる超伝導体がその後発見された現在も、常圧での最高の転移温度を示す点は変わっていない。また、その発現機構について研究者間の合意に達しておらず、議論が続いていることや、新たな基礎科学の概念が今も生み出され続けており、物質科学の中心的な未解決課題として活発な研究が続いている点でも特異な位置を占めている。特に、銅酸化物では超伝導の転移温度以上の高い温度でも強い電子相関効果を示し、単純な平均場的な理論が成り立たない。このため強い量子ゆらぎや量子もつれを正確に評価しながら量子多体問題を解かないと超伝導相を正しく再現できない点も解明を困難にする原因となっている。また超伝導相は電荷が不均一になったり、反強磁性磁気秩序を示したりする状態と激しく競合しており、この競合を高精度に評価しないと、物質依存性を正しく理解できない点でも、精

度の高い量子多体系のための計算手法を必要としている。

その中であって、第一原理的に結晶構造を与えるだけで、任意パラメタを含まずに、個々の物質の個性を反映した有効ハミルトニアンを導出し、これを高精度の量子多体計算手法で解いて基底状態を求める研究が近年大きく進展した。またその結果と整合する形で、超伝導を引き起こす重要な要因として、電子の分数化が生じていることが見出された。すなわち真空中で素粒子である電子が、強相関電子系では創発的に分数化（分裂）しており、分裂によって生じた2種類のフェルミ粒子とその間の量子トンネリング（混成）によって計算と実験がよく記述できるという描像が、複数の分光実験の統合解析から得られた。本レビューではこの研究の流れの中で、筆者のグループの最近の成果を中心に要約し、今後の展望を述べる。

2. 第一原理計算

強相関電子系を取り扱うためにフェルミレベル付近の少数の自由度だけからなる有効ハミルトニアンを求める手法は、筆者らが20年ほど携わってきた手法であり³⁻⁵⁾、

2023年2月26日 受理

*豊田理化学研究所フェロー
東京大学名誉教授、理学博士
専門分野：物性物理学理論

MACE (multiscale *ab initio* scheme for correlated electrons) と呼ばれる. 最近これを改良した手法を用いて4種類の銅酸化物の系列の有効ハミルトニアンが導かれた¹⁾. この4つの化合物とは CaCuO_2 (最適なキャリアドーピング濃度での超伝導最高転移温度 T_c^{opt} はほぼ 110 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (同じく $T_c^{\text{opt}} \sim 10\text{--}40$ K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (同じく $T_c^{\text{opt}} \sim 85\text{--}100$ K), および $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (同じく $T_c^{\text{opt}} \sim 90$ K) である. これら4つの化合物は, 図1に示されている結晶構造からわかるように, 2次元的な CuO_2 面を持つ点で共通性があるが, 転移温度には上記のような多様性がある. その原因を探るために, 上記化合物にキャリアをドーピングした系に対して, 実験的に知られている結晶構造をもとに, GW法という第一原理電子状態計算手法を用いて電子のバンド構造を求めてみると図2のような結果が得られる. フェルミレベル (図2の縦軸のエネルギー 0) 付近には銅の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と同じ面内の酸素の $2p_\sigma$ 軌道が強く混成した反結合軌道のバンド (AB軌道およびABバンドと呼ぶ) が横切っているが, それ以外のフェルミレベルから離れたバンドは物質によってまちまちである. 常温以下の現象は主にフェルミレベル付近の励起によって決定されるから, 図2のバンド構造をもとに, ABバンドがほかのバンドから受ける影響 (繰り込み) を考慮したうえで, まずABバンドだけからなる単バンドの有効ハミルトニアンを導くことが最初のステップとなる. その上で得られた有効ハミルトニアンに対して, 強相関電子系では精度に限界があるGW法を超えて, より精緻な量子多体計算で調べれば, 常温以下での超伝導現象を理解できると期待できる (より精緻な考察は文献¹⁾を参照). この考え方にしたがって, ABバンドの有効ハミルトニアンがMACEを用いて導かれた¹⁾. 求められたハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j. \quad (1)$$

という形で表わされる. i, j は, フェルミレベル近くのAB軌道の電子が存在する CuO_2 面上のワニエ軌道の位置を示す, サイト座標であり, 銅原子あたり一つずつのサイトを割り当てる. このサイト座標を使って, サイト i, j に依存するホッピング t_{ij} , オンサイト相互作用 U および i, j サイト間の相互作用 V_{ij} が物質ごとに第一原理的に導かれる. ここで $c^\dagger(c)$ は第2量子化を用いて表したAB電子の生成 (消滅) 演算子である.

このハミルトニアンについて9次近接サイトまでのホッピングと相互作用をすべて取り込んだうえで, 高精度な量子多体ソルバーとして確立している多変数変分モンテカルロ法^{6,7)}を用いて, 任意パラメタを含まない4種の有効ハミルトニアンの基底状態が求められた²⁾. なお以下では結晶の並進対称性をもとに, 距離の順にホッピ

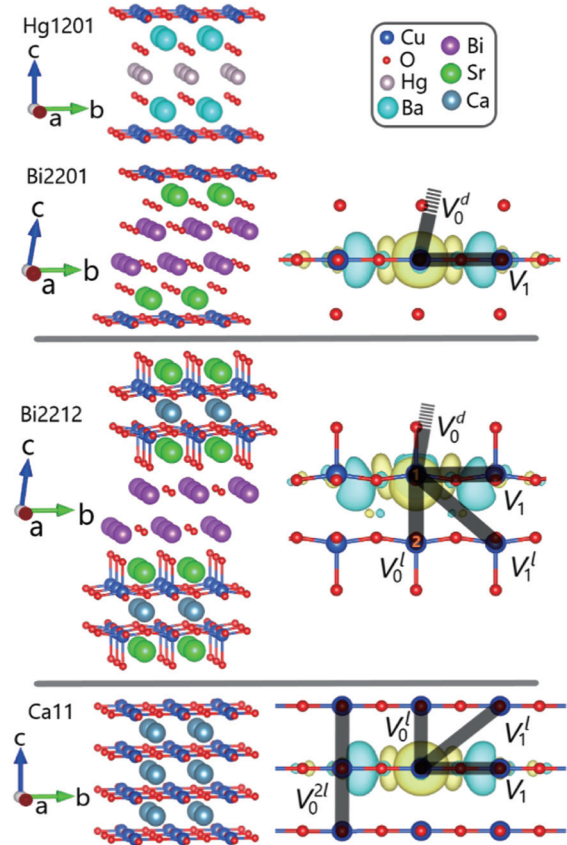


図1 4種の銅酸化物の結晶構造¹⁾.

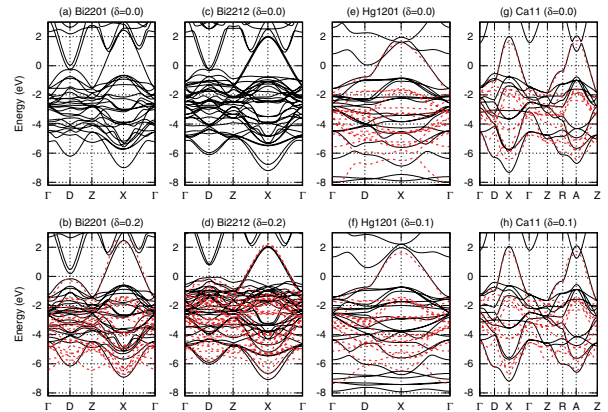


図2 GW法によって得られる4種の銅酸化物のバンド構造¹⁾.

横軸は対称線上をたどった波数, 縦軸はeVを単位とするエネルギー. 黒実線は通常のGGAと呼ばれる手法でのバンド構造であり, 赤点線はそれを改良したGW法によるバンド構造.

ングを t_1 から t_9 , 相互作用も V_1 から V_9 まで番号付けした記法を用いる. CuO_2 面上を動くAB電子の舞台となる正方格子を表す $L \times L$ のサイズの格子の基底状態について, 超伝導秩序変数の距離 r での空間相関関数 $P_d(r)$ が図3に示されている. この図では様々なホール濃度 δ と, 系の一辺のサイズ L が異なる場合を一緒にプロットした. この結果を用いて $L \times L$ の系の遠方で $P_d(r)$ が収束した値を $\bar{P}_d(L)$ と定義する. L を増やしながら $L \rightarrow \infty$ へと \bar{P}_d

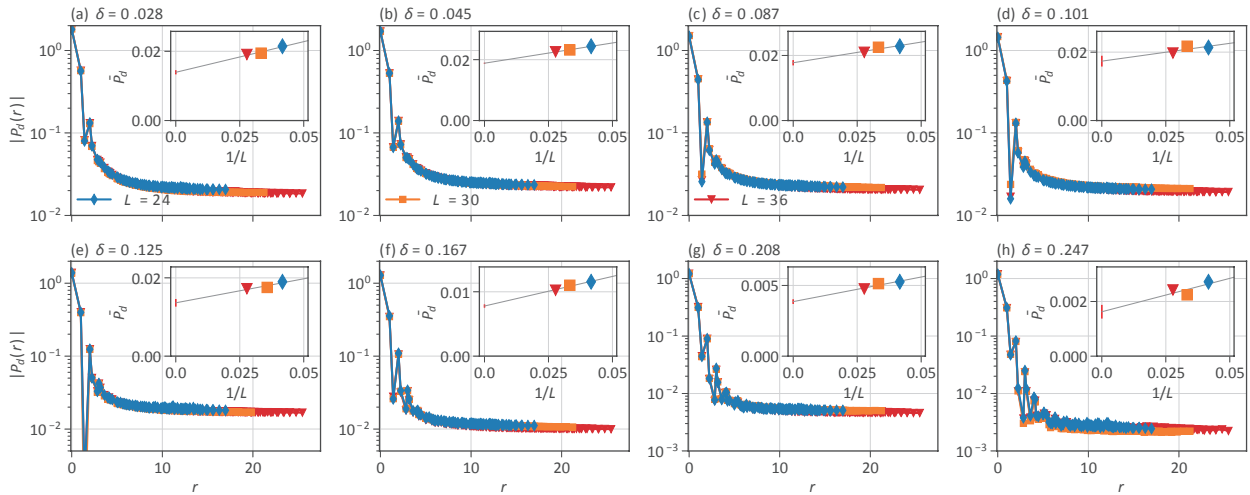


図3 キャリアをドーピングしたCaCuO₂のいろいろなキャリア濃度とシステムサイズでの超伝導相関。挿入図は遠方部分の収束値のサイズ外挿²⁾。

(L)を外挿する熱力学極限での収束値を求めた結果が、CaCuO₂の例について、様々なキャリア濃度の関数として図3内の挿入図に示されている。ここで $\bar{P}_d^\infty = \lim_{L \rightarrow \infty} \bar{P}_d(L)$ がゼロでない値を取るということは超伝導長距離秩序が存在することを意味し、この4種の物質について実験と一致する結果が得られている。

また熱力学極限での超伝導秩序パラメタ $F_{SC}^\infty = \sqrt{\bar{P}_d^\infty}$ のキャリア濃度依存性が図4に示されている。 F_{SC}^∞ はキャリア濃度の関数として $\delta = 0.05 - 0.1$ 付近にピークを持つドーム構造を示すことが分かる。 $\delta > 0.1$ では秩序パラメタは単調減少しており、これは角度分解光電子分光やトンネル顕微鏡で得られている超伝導ギャップのキャリア濃度依存性と一致する^{8,9)}。また最適ドーピング付近での秩序パラメタの値 $F_{SC}^\infty \sim 0.1$ はミューオンスピン共鳴で得られた侵入長から決められた超流動密度¹⁰⁾とよく一致する。

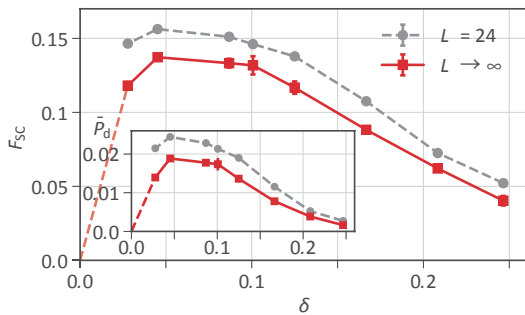


図4 超伝導秩序パラメタ F_{SC}^∞ のキャリア濃度 δ への依存性²⁾。グレーのシンボルはサイズ24×24の正方格子での結果、赤いシンボルは熱力学外挿後の値。

一方この基底状態は電荷とスピンの不均一にストライプ状に並ぶ超伝導秩序を持たない状態と激しく競合しており、ストライプ状態と10 meV以下(温度にして数十K程度)のエネルギー差しかないことも示

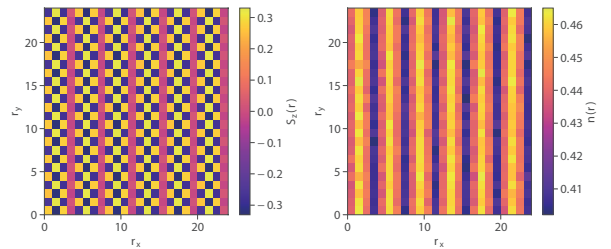


図5 ストライプ状態の実空間での電荷とスピンの密度分布²⁾。

されており、これも実験で見出されている競合を再現する。

実験結果をよく再現することから、ここで得られた超伝導状態は現実の化合物をよく表わしていると判断できるので、現実的に即して超伝導がどのように発現し、どのように制御しうるのかを吟味することが可能になった。実際に4種の化合物の第一原理ハミルトニアンのパラメタと得られた超伝導の個性の間の関係を吟味すると、超伝導秩序の強さ(F_{SC}^∞ の値)が主として無次元量である $U/|t_1|$ によって決まっていることが示された。ここで t_1 は最近接サイト間の電子のホッピングの大きさであり、 U は同じサイトにいる電子が感じる有効斥力相互作用である。 $U/|t_1|$ の値は4種の化合物すべてで7から8の間付近に集中しており、そう大きな差はないが、 F_{SC}^∞ の値と各化合物の $U/|t_1|$ の値との関係をプロットしてみると、図6に示されているように、 F_{SC}^∞ の値が $U/|t_1|$ の値の増大とともに急激に増大し、 $U/|t_1|$ が7から8にかけて秩序変数が敏感に変わることがわかる。すなわち、超伝導を増幅したければ $U/|t_1|$ を増やせばいいことがわかる。

この様子をよりはっきり理解するために、第一原理ハミルトニアンを超えて、キャリアドーピングしたCaCuO₂を出発点にして、相互作用の大きさを自在に変えてみた場合の F_{SC}^∞ の大きさが図7に示されている。 α がオンサイ

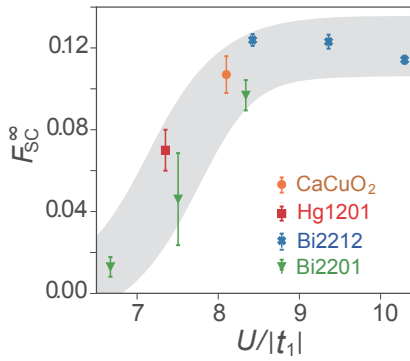


図6 4種類の銅酸化物の超伝導秩序パラメタ F_{SC}^{∞} と第一原理パラメタ $U/|t_1|$ の関係²⁾.

ト相互作用 U をスケールするファクターであり ξ はサイト間の相互作用 V を一様にスケールする。いずれも1のときに第一原理パラメタを再現するようになっている。現実物質を超えて、 U のみを変化させる場合 (図の青い丸) は $\alpha = 1.2$ すなわち現実物質より20%相互作用を増やしたときに秩序パラメタは現実物質の1.4倍程度で最大値となり、一方すべての相互作用を一様に増大させる場合 (図の赤い四角) も相互作用を20%増大させたときに秩序パラメタが30%程度増大する。またサイト間相互作用は小さければ小さいほど超伝導が増幅され (図のオレンジ色の逆三角)、サイト間相互作用を十分小さく取れば、秩序パラメタは現実物質の2倍程度まで増大することがわかる。

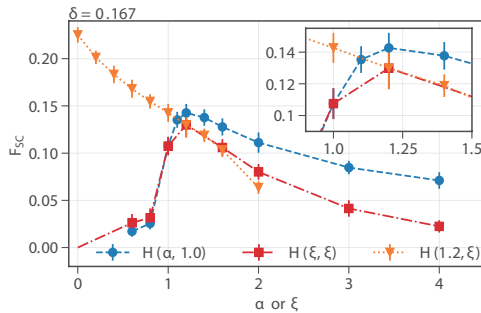


図7 第一原理パラメタ $U/|t_1|$ を CaCuO_2 の場合を出発点 ($\alpha = \xi = 1$) にとり、 U を α 倍、サイト間相互作用をすべて ξ 倍した場合の超伝導秩序パラメタ F_{SC} 。キャリア濃度 $\delta = 0.167$ の例が示されている²⁾。

また、現実物質の範囲内では $U/|t_1|$ が大きければ大きいほど F_{SC}^{∞} が大きくなっていったが、仮想的に現実物質を離れて $U/|t_1|$ をさらに大きくすると F_{SC}^{∞} は減少に転じる。実際 $U/|t_1|$ が大きすぎると、量子もつれの重要な成分となる電荷揺らぎを引き起こす励起子状態の揺らぎやスピン一重項のゆらぎが抑制されることがこの減少の原因と考えられる。すなわち量子もつれを最大化する $\alpha \sim 1.2$ および小さな ξ が超伝導を最適化していると理解できる。現実物質の範囲では超伝導秩序パラメタ F_{SC}^{∞} は $U/|t_1|$ に対

して単調に増大しており、それを超えてさらに $U/|t_1|(\alpha)$ を増大させ、サイト間相互作用を抑えることが超伝導の最適化につながる。もちろん相互作用の大きさを自在に変えることは容易ではないし、限度があるが、この結果は物質設計をする場合の有用な指針となるであろう。

再び現実物質の結果の解析に戻ろう。4物質群すべてについて実験的に観測された最適ドープでの転移温度の最大値 T_c^{opt} は

$$T_c^{\text{opt}} \sim 0.16 t_1 F_{SC}^{\infty} \quad (2)$$

という関係式をよく満たしていることが図8のように示された。左辺の最適状態での転移温度はエネルギーの次元を持つ量であり、これが特徴的なエネルギースケール t_1 で決まるのは当然なことであるが、特徴的なエネルギースケールを t_1 と取るならば、一般にはこれにハミルトニアンすべてのパラメタとの比で与えられる無次元量、 t_n/t_1 ($n \geq 2$)、 U/t_1 、 V_m/t_1 ($m \geq 1$) の多変数関数 $\tau(t_n/t_1, U/t_1, V_m/t_1)$ を用いて $T_c^{\text{opt}} = t_1 \tau(t_n/t_1, U/t_1, V_m/t_1)$ と表わされる。ところがこの多変数の中で、最適転移温度は主に $U/|t_1|$ のみに依存する無次元な量である秩序パラメタ F_{SC}^{∞} に比例していると考えたと調べたすべての4物質がうまく表せるというわけである。再び $U/|t_1|$ が超伝導を制御する主要成分であるのがわかる。

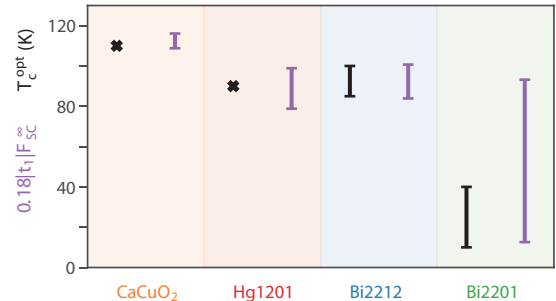


図8 $T_c^{\text{opt}} \sim 0.16 t_1 F_{SC}^{\infty}$ をもとに第一原理パラメタ t_1 と秩序パラメタの計算値 F_{SC}^{∞} から得られる T_c と最適ドープでの実験値 T_c^{opt} の比較。紫のシンボルが計算予測²⁾。黒シンボルが実験値。Bi2201 と Bi2212 については計算予測のエラーバーは、結晶構造の実験測定の不定性に由来する。すなわち銅を取り囲む酸素のうち頂点酸素と呼ばれる原子の位置が実験的にはっきり特定できておらず、その不定性を反映して、有効ハミルトニアンパラメタ、特に U に不確実性があることを考慮したことがエラーバーの原因であり、結晶構造が特定されていれば計算のエラーバーは図のものよりはかなり小さい。

超伝導の実現にとって必要なクーパ対の形成には電子間の引力が必要とされる。これについての知見を得るためにエネルギーのキャリア濃度依存性が図9に示されている。全エネルギーの平均値は (a)、(b) に示されているように下凸な曲線となるがこれは熱力学的安定性にとって必要なふるまいである。一方 U に比例する局所相

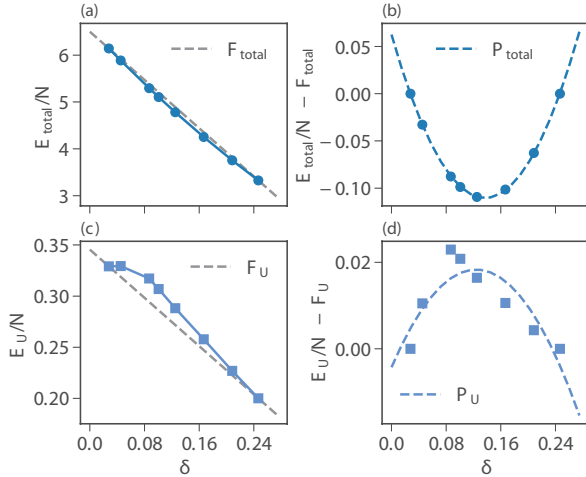


図9 CaCuO₂の全エネルギー E_{tot} (a, b) と U に比例するオンサイト相互作用エネルギー E_U (c, d) の δ 依存性²⁾. (b, d) は δ に線形な関数 F を差し引いて、変化を見やすくしてある. 全エネルギーは δ に対して下凸であり、熱力学的安定性が保証されているが、 E_U は上凸であり、局所引力を示している.

相互作用 E_U の平均値は (c), (d) に示されているように上凸な曲線となる. したがって局所エネルギーを δ の関数について展開すると $E_U = E_0 + a\delta + b\delta^2 + \dots$ で定義される b が負であることを意味する. b の項はキャリア間の有効相互作用をあらわすから $b < 0$ は引力を意味する. この引力の原因はモット絶縁体および極過少ドープ域ではキャリアがインコヒーレントであり、電子が大きな衣を着ている (すなわち自己エネルギーが大きい) がキャリアドープが進むにしたがって、急速にかつ非線形にコヒーレントになる (すなわち自己エネルギーが減少し、局所的な相互作用効果が減って通常のフェルミ液体に近づく) ことを反映しており、いわゆるモットネスと言われる強相関状態からキャリアドープによって急速に局所相互作用エネルギーが減少するためと解釈できる.

3. 電子の分数化

このように局所エネルギーが上凸のカーブを描くと、局所的には上凸の山の両側 (過少ドープ域と過剰ドープ域) に双安定な構造が生まれる (これは局所的に相分離による電荷不均一を生む傾向といってもよい). そのとき双安定な二つの領域の励起をあらわすフェルミオンの生成 (消滅) 演算子をそれぞれ過剰ドープ域で c^\dagger , (c), 過少ドープ域で d^\dagger , (d) とすれば、簡単にモデル化して次のような2成分フェルミオン模型が成り立つ.

$$H = \sum_{k,\sigma} [\varepsilon_c(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \varepsilon_d(k) d_{k,\sigma}^\dagger d_{k,\sigma} + \Lambda(k) (c_{k,\sigma}^\dagger d_{k,\sigma} + \text{H.c.})] + \sum_{ij} (v_c(r_{ij}) n_{ci} n_{cj} + v_d(r_{ij}) n_{di} n_{dj} + v_{cd}(r_{ij}) n_{ci} n_{dj}) \quad (3)$$

ここで $\varepsilon_c(k)$ と $\varepsilon_d(k)$ はそれぞれ c フェルミオンと d フェルミオンのエネルギー分散であり、 $\Lambda(k)$ はこれら2つのフェルミオンの混成項である. また v_c, v_d, v_{cd} はそれぞれ c と c, d と d, c と d の間の相互作用であり、 n_c, n_d は c と d の数演算子である. もしも v_{cd} が v_c, v_d, Λ より大きければこの系は c と d が棲み分けて実空間で電荷不均一なストライプ状態などが安定になり、一方 Λ のほうが大きければ、 c と d が混成して混成ギャップが生じる. この混成ギャップは銅酸化物超伝導体で知られている擬ギャップとみなすことができる. このハミルトニアンは電子の c と d への分数化を表すもっとも簡単な現象論的なハミルトニアンである.

さらに超伝導相を平均場的にあらわすために異常項を導入し、その場合は c と d の間の相互作用効果を小さいと置いて無視すると

$$H = \sum_{k,\sigma} [\varepsilon_c(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \varepsilon_d(k) d_{k,\sigma}^\dagger d_{k,\sigma} + \Lambda(k) (c_{k,\sigma}^\dagger d_{k,\sigma} + \text{H.c.}) + (\Delta_c(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{-k,-\sigma}^\dagger + \Delta_d(k) d_{k,\sigma}^\dagger d_{-k,-\sigma}^\dagger + \text{H.c.})], \quad (4)$$

が得られる. このハミルトニアンから得られる c フェルミオン (通常の準粒子的な成分と見なせる) のグリーン関数は

$$G_c(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_c(k) - \Sigma^{\text{nor}}(k, \omega) - W(k, \omega)}, \quad (5)$$

であり、ここで超伝導電子の寄与を表す異常自己エネルギーと正常電子の寄与を表す正常自己エネルギーはそれぞれ

$$W(k, \omega) = \frac{\Sigma^{\text{ano}}(k, \omega)^2}{\omega + \varepsilon_c(k) + \Sigma^{\text{nor}}(k, -\omega)^*}, \quad (6)$$

と

$$\Sigma^{\text{nor}}(k, \omega) = \frac{\Lambda(k)^2 (\omega + \varepsilon_d(k))}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2}, \quad (7)$$

である. ここで異常自己エネルギーそのものは

$$\Sigma^{\text{ano}}(k, \omega) = \Delta_c(k) + \frac{\Lambda(k)^2 \Delta_d(k)}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2}. \quad (8)$$

と求められる. 2成分フェルミオン模型では超伝導相で異常自己エネルギーにも正常自己エネルギーにも同じエネルギー ω に顕著なピークが生じるがグリーン関数ではその寄与が相殺して消えることが示されている¹¹⁻¹³⁾. 一方異常項におけるこのピークが高温超伝導を生む原因であることも示されている. グリーン関数では相殺するために、光電子分光やトンネル分光のような通常の分光実

実験手段でこのピークを直接観測することは困難であるが、機械学習により角度分解光電子分光の実験データからこのピークが抽出された^{14,16}。ピークの出現とグリーン関数での相殺は、分数化に特有な性質であり、これを同定できるということは、分数化の証拠である。

しかし角度分解光電子分光にはバックグラウンド、ノイズ、測定領域限界などがあり、機械学習の結果が100%確実であるということとはできない。そこで、分数化をより厳格に検証するために、全く異なる分光実験手段であり、励起子のダイナミクスを観測できる共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) では、分数化がどのような帰結をもたらすのかを予測した。この予測にあたっては、角度分解光電子分光 (ARPES) の実験から得られた電子スペクトル関数の知見と、その機械学習から得られる電子のグリーン関数の構造を再現するように、分数化を記述する2成分フェルミオン模型のパラメタをフィットして用いた。すなわちARPESとRIXSの統合解析を行なったことになる。その結果、分数化が生じる場合、X線で観測可能な c 成分が常伝導相と超伝導相では異なるため、超伝導相になったときにフェルミレベル以下で占有されている電子のうちの c 成分が増大することを反映して、超伝導相でRIXSで観測される励起子共鳴ピークが10%程度増大することを図10のように予測した^{15,16}。この予測は台湾のNSRRCにあるRIXS測定施設で検証され、予測に一致して分数化が顕著と考えられる最適ドープのサンプルでは超伝導転移温度以下で10%程度の励起子ピークの増大が図11のように観測され、過ドープ域では増大が見られないという結果が得られた。これは分数化が起きていることをさらに証拠立てるものとなっている。

4. まとめと展望：第一原理計算による物質に即した個性の理解とそれを貫く普遍概念としての分数化の統一描像へ

量子スピン液体において、スピン励起が分数化しスピン1/2のスピノンによる記述がスピン液体のギャップレスなディラック分散型の励起を生み、分子性結晶であるdmit塩の性質をよく説明することが第一原理計算により示されている^{18,19}。またこれより前に、より簡単な理論模型である正方格子上の J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型でも、スピノンへの分数化を支持する結果が得られ^{19,20}。今回の電子の分数化は一見これとは全く別のものに見えるが、よく吟味して見るとそこには共通性が見えてくる。図12は2つのサイトに上向きスピンの電子、下向きスピンの電子を1つずつ配置する仕方 (ヒルベルト空間) のすべてである4つの状態の重ね合わせを表わしているが、 $a_3 = a_4 = 0$ であれば基本的に $a_1 = -a_2$ となってシングレットの量子もつれとなり、量子スピン液体の要素となる。一方 $a_1 = a_2 = 0$ の場合は励起子の成分の量子もつれ

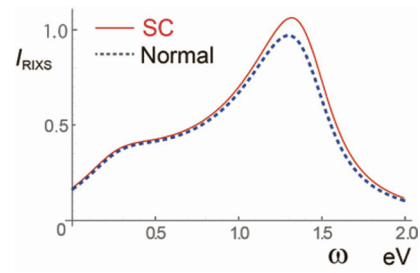


図10 電子分数化があるときのRIXSによる励起子共鳴ピークの超伝導相での増大の予測。分数化が生じているときだけ、超伝導相 (SC) になると常伝導相 (Normal) に対して励起子ピークが増大する¹⁷。

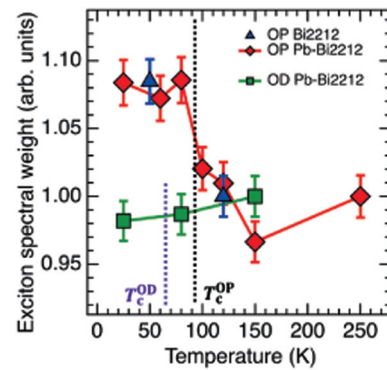


図11 RIXSで観測した励起子共鳴ピークの温度依存性。分数化が期待される最適ドープサンプル (赤シンボル) のときだけ超伝導転移温度以下でピーク強度が増大し、分数化が生じない過ドープ域では増大が見られない¹⁷。

を表わし、励起子の成分として隠れているダークフェルミオン d が、「モットネス」に起因して生じる。図12に示した4つの束縛状態から電子が解放されて実空間全体に広がった準粒子 (c フェルミオン) はダークフェルミオン d とは異なる励起であり、電子の分数化が生じるが、 c と d の間には量子トンネリングが生じる (すなわち混成する)。このようにして量子スピン液体に見られるシングレットの量子もつれと励起子や準粒子の量子

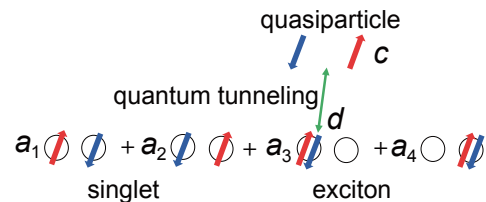


図12 モット絶縁体における量子スピン液体と高温超伝導体における電子の分数化の両方を包含した量子もつれの全体像を、2サイト2電子の張るヒルベルト空間という要素で表わした模式図。 a_1 と a_2 による1次結合は量子スピン液体の要素となるシングレットによる量子もつれを生み、 a_3 と a_4 による1次結合は電荷揺らぎを生む励起子束縛状態による量子もつれを生む。さらに2サイトではなく多数のサイトでは、この励起子の束縛状態に含まれるフェルミオンと、実空間に広がった運動量空間で局在した準粒子とが相互に、ある寿命で移り変わって混成し (量子トンネルし)、より高度な量子もつれを生む。

もつれは、より広いヒルベルト空間の一部として表現され、包括的なひとつながりの量子もつれの異なった側面を担うことになる。

強相関電子系の第一原理計算は困難を極めていたが、最近になって、鉄系超伝導体²¹⁾と銅酸化物超伝導体^{1,2,22)}を含む強結合超伝導体や、分子性結晶の量子スピン液体の解明¹⁸⁾で次々と成功するようになってきた。パラメータを含まない第一原理計算による化合物の結晶構造だけに基づく物性の個性を定量的に理解できるようになって初めて、超伝導や量子スピン液体のような現象を生み出す機構の普遍的側面を暴き出すことができるようになる。一方で、その際に、第一原理ハミルトニアンを含む多くのパラメータをそのまま量子多体ソルバーで解いた結果は、ある意味ブラックボックスであり、その本質はわかりにくい。そこでより簡単化されたモデルを用いてそこに隠れている物理を抽出することが有効となり、実験との比較が容易になる。

現象論的な2成分フェルミオン模型を第一原理ハミルトニアンから直接導出し、第一原理ハミルトニアンのパラメータから2成分フェルミオン模型のパラメータを求めることはこれからの課題である。一方、2成分フェルミオン模型のパラメータを、角度分解光電子分光のスペクトルデータへのフィッティングから推定することは可能となった^{12,15)}。さらにその確度を上げるために、RIXSやトンネル分光とその準粒子干渉のような異なる分光実験手段と組み合わせる研究も始まっている。機械学習で分光実験データを統合解析する統合分光研究においても、これを直接第一原理ハミルトニアンおよびその計算結果と組み合わせる前に、2成分フェルミオン模型のような本質を捉えた扱いやすい模型を介して、統合解析することがまずはこれからの課題である。

謝 辞

ここに述べたレビューの主要部分はMichael Schmid, Jean-Baptiste Morère, 山地洋平, 平山元昭, 野村悠佑, Di-Jing Huang, 藤森 淳, 吉田鉄平, 井戸康太, 三澤貴宏, 吉見一慶, 各氏との共同研究と有益な議論をもとにしており、ここに感謝する。ただしこの報告の内容の責任は筆者に帰する。

文 献

- 1) J.-B. Morère, M. Hirayama, M. T. Schmid, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **106** (2022) 235150.
- 2) M. T. Schmid, J.-B. Morère, Y. Yamaji and M. Imada, arXiv:2303.06672.
- 3) F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 195104.
- 4) M. Imada and T. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 112001.
- 5) 今田正俊, 三宅 隆, 固体物理, **46** (2011) No. 7, pp. 351; **46** (2011) No. 10, pp. 499; **47** (2012) No. 3, pp. 113; **47** (2012) No. 10, pp. 469; **48** (2013) No. 10, pp. 515; **49** (2014) No. 8, pp. 473.
- 6) D. Tahara and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 114701.
- 7) T. Misawa, S. Morita, K. Yoshimi, M. Kawamura, Y. Motoyama, K. Ido, T. Ohgoe, M. Imada and T. Kato, *Comput. Phys. Commun.*, **235** (2019) 447.
- 8) K. Tanaka, W. S. Lee, D. H. Lu, A. Fujimori, T. Fujii, Risdiana, I. Terasaki, D. J. Scalapino, T. P. Devereaux, Z. Hussain and Z.-X. Shen, *Science*, **314** (2006) 1910.
- 9) J. Alldredge, J. Lee, K. McElroy, M. Wang, K. Fujita, Y. Kohsaka, C. Taylor, H. Eisaki, S. Uchida, P. Hirschfeld and J. Davis, *Nat. Phys.*, **4** (2008) 319.
- 10) Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, G. Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler and X. H. Yu, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 2317 (1989).
- 11) S. Sakai, M. Civelli and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.*, **116** (2016) 057003; *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 115130.
- 12) M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90** (2021) 111009.
- 13) 今田正俊, 豊田研究報告2020, https://www.toyotariken.jp/wp-content/uploads/report73_089-1-1.pdf.
- 14) Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori and M. Imada, *Phys. Rev. Research*, **3** (2021) 043099.
- 15) M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90** (2021) 074702.
- 16) 今田正俊, 豊田研究報告2021, https://www.toyotariken.jp/wp-content/uploads/report74_059.pdf.
- 17) A. Singh, H. Y. Huang, J. D. Xie, J. Okamoto, C. T. Chen, T. Watanabe, A. Fujimori, M. Imada and D. J. Huang, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 7906.
- 18) K. Ido, K. Yoshimi, T. Misawa and M. Imada, *npj Quantum Mater.*, **7** (2022) 48.
- 19) 今田正俊, 豊田研究報告2022, https://www.toyotariken.jp/wp-content/uploads/Toyota-Report_No.75_021.pdf.
- 20) Y. Nomura and M. Imada, *Phys. Rev. X*, **11** (2021) 031034.
- 21) T. Misawa and M. Imada, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 5738.
- 22) T. Ohgoe, M. Hirayama, T. Misawa, K. Ido, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 045124.