

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
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15075
Rights	
Description	Supervisor: 前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士

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

概 要

層状チタンニクタイド酸化物は ATi_2Pn_2O ($A = \text{Ba, Na}_2, (\text{SrF})_2, \text{ or } (\text{SmO})_2, Pn = \text{As, Sb, Bi}$) 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_2 正方格子と非常に類似している TiO_2 正方格子を有していること、Ti が形式電荷としては $\text{Ti}^{3+}(d^1)$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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、 $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb}$) 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb}$) 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、 $Pn = \text{As}$ に関しては $2 \times 2 \times 2$ の超格子形成を示すピークが、 $Pn = \text{Sb}$ 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 $Pn = \text{Sb}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$), $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb}$) 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ において, $\text{Pn} = \text{As}$ 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, $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 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. $\text{Pn} = \text{As}$ 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, $\text{Pn} = \text{Sb}$ 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. $\text{Pn} = \text{Sb}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$), 及び $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb}$) 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することを, 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_2O 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
2.1	電子状態計算	13
2.1.1	Born-Oppenheimer 断熱近似	13
2.1.2	多体シュレーディンガー方程式	15
2.1.3	密度汎関数理論 (DFT) と Kohn-Sham 方程式	16
2.1.4	ブロッホの定理と基底関数	17
2.1.5	交換相関ポテンシャル	19
2.1.6	擬ポテンシャル法	20
2.2	第一原理フォノン計算	22
2.2.1	ハミルトニアンと運動方程式	22
2.2.2	基準モードとモード分離	23
2.2.3	格子振動	24
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	26
2.3	T_c の第一原理計算	29
2.3.1	BCS 理論と Eliashberg 理論	29

2.3.2	Allen-Dynes 式と DFT 計算による T_c の算定	32
第 3 章	計算手法	33
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	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	37
4.1	$\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$) に対するフォノン計算	37
4.2	$\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb}$) に対するフォノン計算	51
第 5 章	考察	58
5.1	$\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$) に対する考察	58
5.1.1	$\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ の実験結果の再考	58
5.1.2	フェルミ面のネスティング	60
5.1.3	$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における理論と実験結果の齟齬	63
5.1.4	$\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ における理論と実験結果の齟齬	63
5.2	$\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb}$) に対する考察	65
5.2.1	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ における理論と実験結果の一致	65
5.2.2	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における理論と実験結果の齟齬	66
5.3	層状チタンニクタイド酸化物における Pn の役割	68
第 6 章	結論	75

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

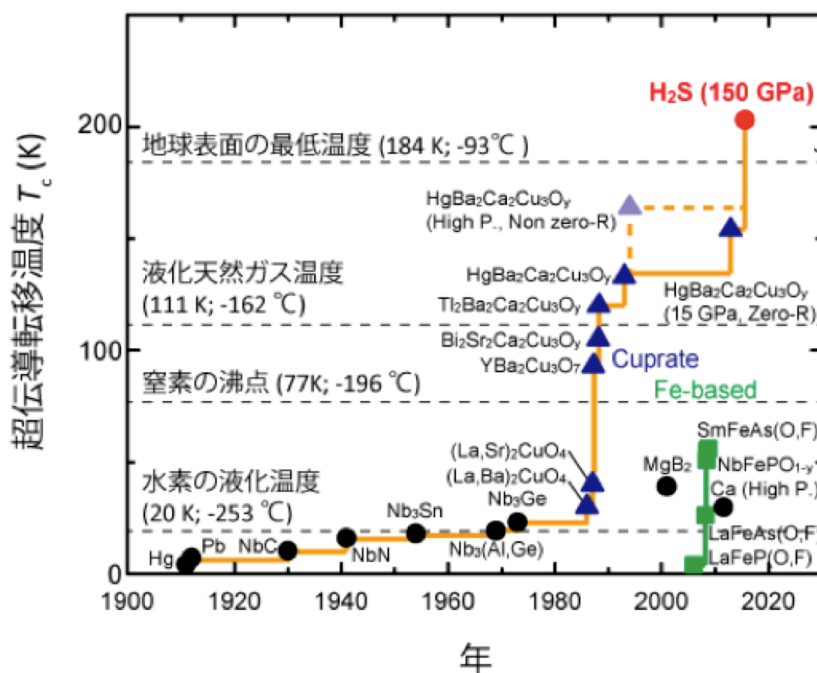


図 1.1: 代表的な超伝導体と T_c の変遷.SPring-8 の Web ページより転載 (http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2016/160510/).

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_c が [2], A_3B の組成からなる A15 型超伝導体で 20 K を超える T_c 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 Ψ 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 ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$) 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ において液体窒素温度 (77 K) を超える $T_c = 90$ 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 T_c 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 UGe_2 [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_2RuO_4 [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 ($\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $T_c = 26$ K) の発見であろう [15]. 鉄砒素系高温超伝導体は, その T_c 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 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ が属する結晶系 (ZrCuSiAs 系, もしくは 1111 系と呼ぶ) では, $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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

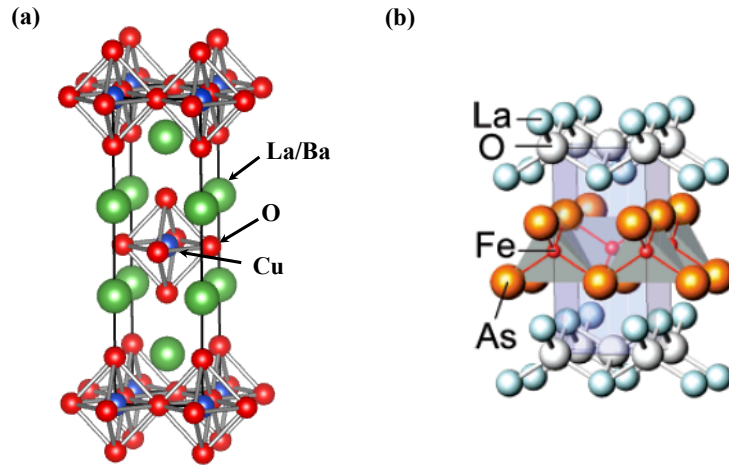


図 1.2: 代表的な高温超伝導体である (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ の結晶構造と, (b) $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の結晶構造 (文献 [15] より転載).).

系 (ThCr_2Si_2 系, もしくは 122 系と呼ぶ) では, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ において, $T_c = 38 \text{ K}$ が実現されている [19]. 近年は, 高温超伝導の探索と言え, 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_2S において, 高圧下ではあるものの $T_c = 203 \text{ K}$ の超伝導体が発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_3S [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ることとして [23],

1. 2 次元的な CuO_2 正方格子を持つ, 低次元伝導体であること.
2. $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ 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_c 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 ($A = Ba, Na_2, (SrF)_2$, or $(SmO)_2$, $Pn = As, Sb$) 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 $Na_2Ti_2Sb_2O$ 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_2 正方格子と非常に類似している TiO_2 正方格子を有していること、Ti が形式電荷としては $Ti^{3+}(d^1)$ 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、特に高压などは必要とせず、一般的な高温固相法によって合成できる。 Na_2O , 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 $1000^\circ C$ 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 と 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 $BaTi_2Sb_2O$ 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

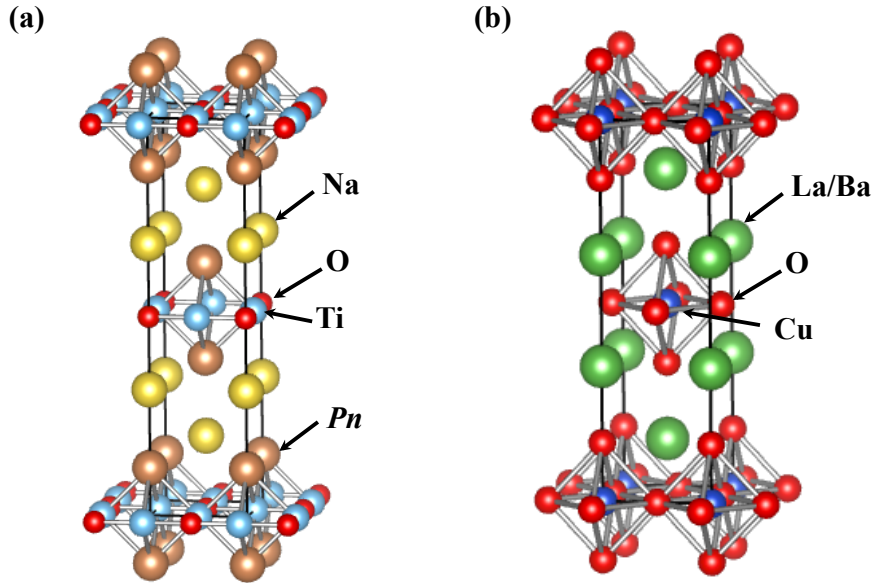


図 1.3: (a) 層状チタンニクタイド酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ と, (b) 銅酸化物高温超伝導体 La_2CuO_4 の結晶構造.

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¹ 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, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{As}_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ や $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ 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, μSR 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, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は Ti_2O 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 $\text{Ti-}3d$ 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 $d_{x^2-y^2}$ 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 $\text{Fe-}3d$ 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ や $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$

¹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.

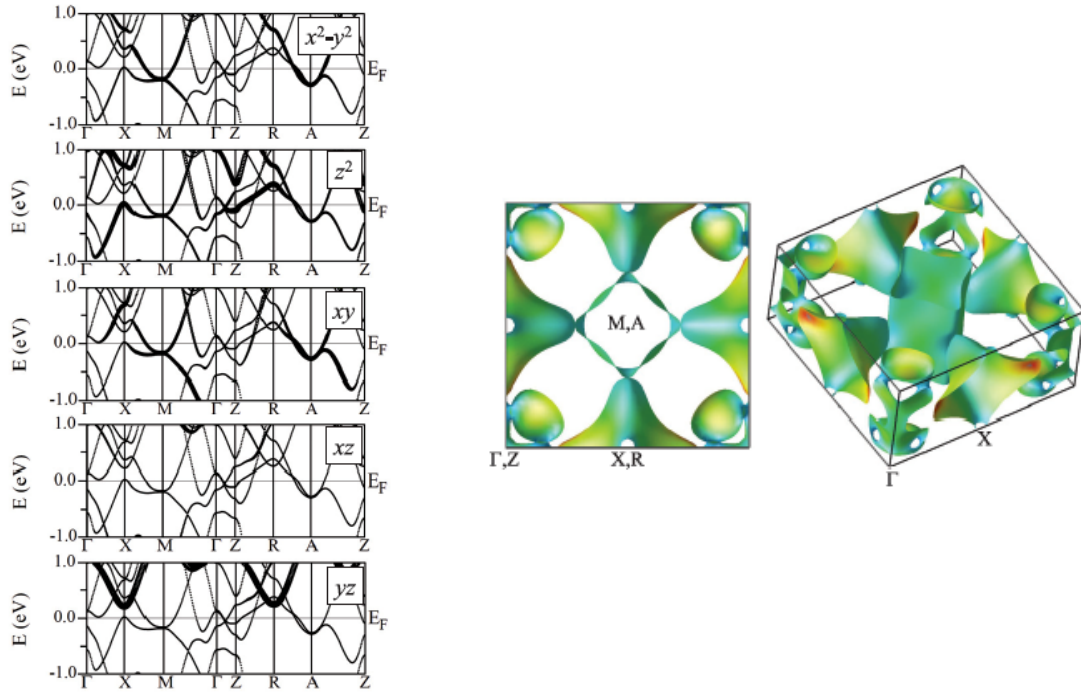


図 1.4: Singh によって計算された $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ のバンド構造とフェルミ面. 文献 [37] より転載.

($Pn = \text{As, Sb, Bi}$) 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, $\text{BaTi}_2(\text{As, Sb, Bi})_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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

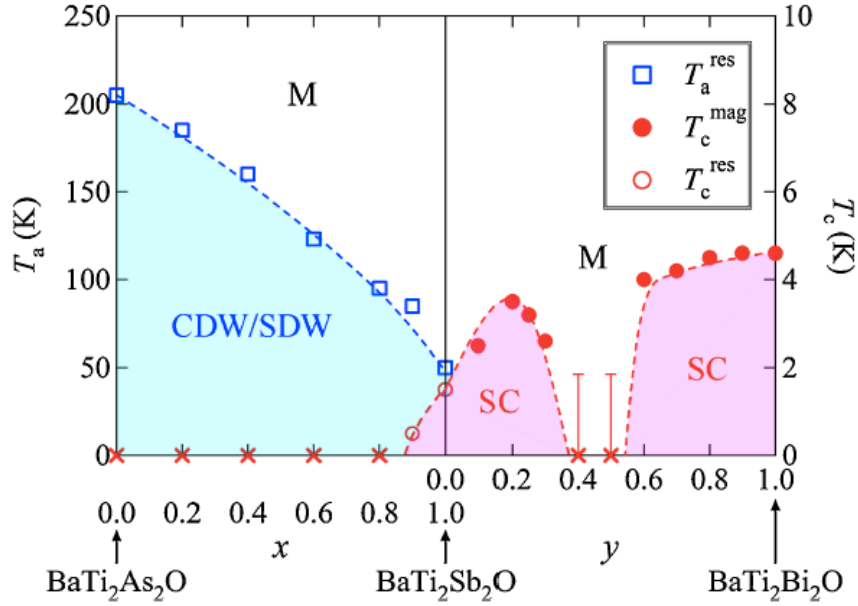


図 1.5: 矢島らによって測定された $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) の固溶に伴う T_c の 2 ドーム構造. 文献 [29] より転載.

いるかに注目し, NMR, μSR , 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い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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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ペンショナルな電子-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

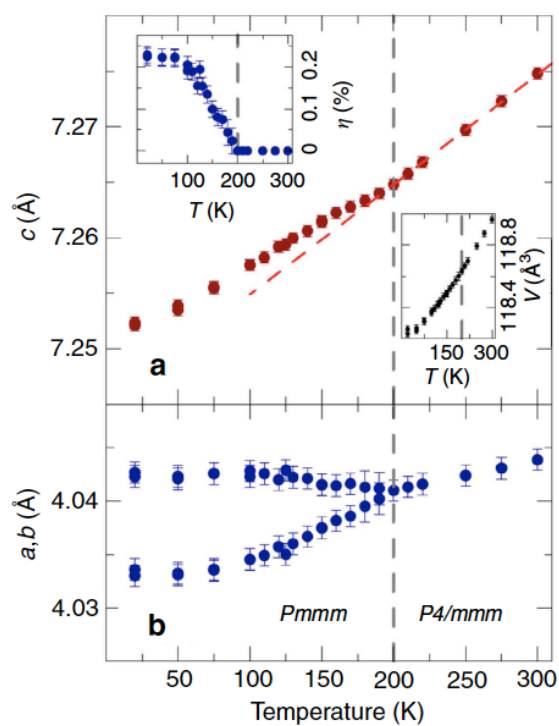


図 1.6: Frandsen らによって測定された $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ における正方晶から斜方晶への転移に伴う, 4 回対称性の破れ. 文献 [41] より転載.

と提案した [41]. 一方, 2016 年には, Davies らは, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 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.

1. 電子状態計算より, Ti_2O 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がわかった [37].
2. $\text{Pn} = \text{Bi}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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. $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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. $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ では, 低温でそれぞれ $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 1$ の明確な超格子ピークが観測された [44].
6. 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, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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. $\text{Pn} = \text{Sb}$ 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

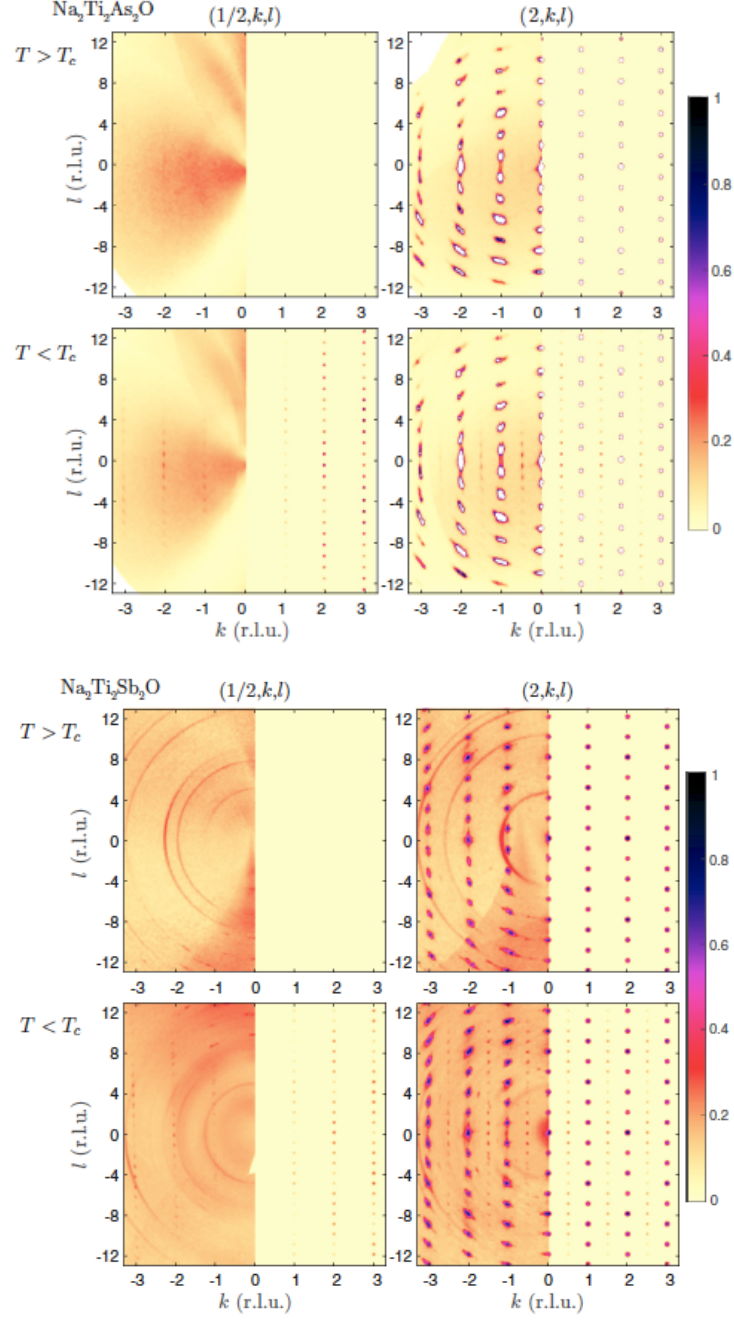


図 1.7: Davies らによって測定された $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) における超格子ピーク. 各図の左半分は実験結果, 右半分は, 左半分の実験結果から得た $2 \times 2 \times 2$ (As), 及び $2 \times 2 \times 1$ (Sb) の回折パターンのシミュレーション結果となっている. 文献 [44] より転載.

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, 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, $BaTi_2Pn_2O$ ($Pn = As, Sb, Bi$), 及び $Na_2Ti_2Pn_2O$ ($Pn = As, Sb$), 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_c) 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 及び $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 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章に述べることにし, 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¹. 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 $\hat{T}$ とポテンシャルエネルギー項 U によって

$$\hat{H} = \hat{T} + U \quad (2.1)$$

と表される. それぞれの内訳は,

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

$$U = U_{ee} + U_{NN} + U_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

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,

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

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

¹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、

$$H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

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 $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ 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

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

と記載すべきである。さて、ここで $\Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R})$ 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

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

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、いくつかの式変形の後、

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \sum_{j=1}^M \left(\frac{1}{2M_j} \left[\Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j^2 \phi_n(\vec{R}) + 2\hat{P}_j \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j \phi_n(\vec{R}) + \phi_n(\vec{R}) + \phi_n(\vec{R}) \hat{P}_j^2 \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \right) \right\} \\ + \sum_{n=1}^{\infty} E_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{R}) \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\vec{R}) \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^M \left(\frac{1}{2M_j} \left[\hat{P}_j^2 \phi_m(\vec{R}) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\hat{P}_j \phi_n(\vec{R}) \int d\vec{r} \Psi_{em}(\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] \right) \\ + \sum_{j=1}^M \left(\frac{1}{2M_j} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\phi_n(\vec{R}) \int d\vec{r} \Psi_{em}^*(\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j^2 \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] \right) + E_m(\vec{R}) \phi_m(\vec{R}) = E \phi_m(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。この式は、展開係数 $\phi_n(\vec{R})$ 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 $\int d\vec{r} \Psi_{em}(\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j \Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R})$ 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 $\Psi_{en}(\vec{r}, \vec{R})$ が m 番目の励起状態である電子波動関数 $\Psi_{em}(\vec{r}, \vec{R})$ 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、

$$\left(\sum_{j=1}^M \left[\frac{1}{2M_j} \left(\hat{P}_j^2 + \int d\vec{r} \Psi_{em}^* (\vec{r}, \vec{R}) \hat{P}_j^2 \Psi_{em} (\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] + E_m (\vec{R}) \right) \phi_m (\vec{R}) = E \phi_m (\vec{R}) \quad (2.10)$$

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 $\phi_m (\vec{R})$ 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

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

を表すことができる。ここでさらに、対角項をも無視し、

$$\left(\sum_{j=1}^M \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j} + E_m (\vec{R}) \right) \phi_m (\vec{R}) = E \phi_m (\vec{R}) \quad (2.12)$$

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 $\phi_m (\vec{R})$ 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

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

と解いて得られた電子系のエネルギー $E_m (\vec{R})$ 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²。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、

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.14)$$

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、 $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 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

²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 ($\delta E_{\text{HK}}[n]/\delta n(\vec{r}) = 0$, 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

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

と表されると仮定し, 汎関数 $E_{\text{KS}}[n]$ を

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

と表した. ここで, $T_{\text{s}}[n]$ は独立電子の全運動エネルギー, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ は外場によるポテンシャル, $E_{\text{Hartree}}[n]$ 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, $E_{\text{XC}}[n]$ 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,

$$T_{\text{s}}[n] = \sum_i^N \int d\vec{r} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

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,

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

となり, これを Kohn-Sham 方程式と呼ぶ. ただし,

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

$$\nu_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \quad (2.20)$$

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す, $n_{k+1}(\vec{r}) = n_k(\vec{r})$ 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,

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0 \quad (2.21)$$

であって,

$$\hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

に対して,

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

となり, $\psi_n(\vec{r})$ と $\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})$ とが縮退する. このような時は, $\psi_n(\vec{r})$ を $\hat{T}_{\vec{R}}$ 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,

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

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,

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

ということになる. ただし,

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

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

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

となる. なおこの逆格子ベクトル $\vec{G}$ 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,

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

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,

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

なる行列方程式が得られる。ただし、

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

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 of 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 μ_{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。 μ_{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 $\nu_{XC}[n]$ が正確に与えられれば、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、 $\nu_{XC}[n]$ 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、 $\nu_{XC}(n(\vec{r}))$ 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、電子密度だけでなく、勾配値 $\vec{\nabla}n(\vec{r})$ 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

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、現実には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 $\hat{T}$ 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³。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 $a = 1, 2, \dots, M$, デカルト座標を $\alpha = x, y, z$ とし、そのイオン芯位置の運動についてのハミルトニアン

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

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、

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

となる。ただし、

$$\frac{\partial_\alpha \partial_\beta U \left(\vec{R}_a^0 - \vec{R}_b^0 \right)}{2} = A_{ab}^{\alpha\beta} \quad (2.33)$$

である。なお、ラベルの付け替えを考えれば $A_{ab}^{\alpha\beta}$ 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、

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

となる。

³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

$$u_a^\alpha(t) = U_a^\alpha \cdot \exp[-i\omega t + \delta] \quad (2.35)$$

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：

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

において、質量を

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

と処理し、

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

とすれば、 $A_{ab}^{\alpha\beta}$ の対称性を保つよう新しい行列 D を導入できて、

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

を

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

の $3M$ 個の成分をもつベクトルと考えれば、

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

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

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

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、

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

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、

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

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 $\{\vec{R}_{i,a}\}$ と書き、サイト間の相互作用

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

を考える。相互作用部分を

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

と調和展開する。定数項は除いて、

$$I = \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \quad (2.45)$$

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

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

$$H = T + U = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{q},a} \vec{p}_{-\vec{q},a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{q}}^\alpha u_{b,\vec{q}}^{\beta*} = \sum_{\vec{q}} H_{\vec{q}} \quad (2.47)$$

のように波数 $\vec{q}$ に関してモード分離できる。ただし、 $\vec{p}$ は $\vec{u}$ 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

$$H_{\vec{q}} = \sum_a \frac{\vec{p}_{\vec{q},a} \vec{p}_{-\vec{q},a}}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} A_{\vec{q},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{q}}^{\alpha} u_{b,\vec{q}}^{\beta*} \quad (2.48)$$

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、

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

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、

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

と処理し、さらに

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

なる行列を導入すれば、変位を

$$\tilde{U}_{a,\vec{q}}^{\alpha} := \sqrt{m_a} U_{a,\vec{q}}^{\alpha} \quad (2.52)$$

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。

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

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、

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

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 $\vec{q}$ に対して $3M$ 個の固有値 ω 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 $\vec{q}$ 、縦軸に ω 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 $3M \times 3M$ 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 $3M \times 3M$ 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。⁴ 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。

$$F_I^\alpha = - \int n_R(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial V(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_I^\alpha} d\vec{r} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial R_I^\alpha} \quad (2.55)$$

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

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

である。 $n(\vec{R}, \vec{r})$ 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ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_J^\beta \partial R_I^\alpha} &= \frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta} = \int \frac{\partial n(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_J^\beta} \frac{\partial V(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_I^\alpha} d\vec{r} \\ &+ \int n(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial^2 V(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_J^\beta \partial R_I^\alpha} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial R_J^\beta \partial R_I^\alpha} \end{aligned} \quad (2.57)$$

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、

$$\begin{aligned} n(\vec{R} + \Delta \vec{R}_I^\alpha, \vec{r}) &= n(\vec{R}, \vec{r}) + \left. \frac{\partial n(\vec{R}, \vec{r})}{\partial R_I^\alpha} \right|_R \Delta R_I^\alpha \\ &\equiv n(\vec{R}, \vec{r}) + \Delta n(\vec{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.58)$$

⁴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,

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

と表せるから (2 が付いているのは, スピンによる),

$$\begin{aligned} \Delta n(\vec{R}, \vec{r}) &\equiv \frac{\partial n(\vec{R}, \vec{r})}{\partial \vec{R}_I^\alpha} \bigg|_R \Delta \vec{R}_I^\alpha = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\vec{R}, \vec{r}) \frac{\partial \psi_n(\vec{R}, \vec{r})}{\partial \vec{R}_I^\alpha} \Delta \vec{R}_I^\alpha \\ &\equiv 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\vec{R}, \vec{r}) \Delta \psi_n(\vec{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.60)$$

となる. ここで, 電荷密度の変化 $\Delta n(\vec{R}, \vec{r})$ 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.

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

ただし,

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

なる, 電子系の非摂動ハミルトニアンであり,

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

と電荷密度の変動によるポテンシャルの変化である. $\Delta V(\vec{R}, \vec{r})$ 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.

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

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,

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

とする. ただし,

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

である. さて, 結局, 解くべき方程式は,

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

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

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

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 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 Δn^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_c 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

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

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,

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

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 wavefunction: 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,

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

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 σ 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

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k \hat{B}_k^\dagger) |0\rangle \quad (2.72)$$

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

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1 \quad (2.73)$$

を満たす. パラメータ 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, $2, 4, 6, \dots, N, \dots, \infty$ 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,

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

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 $(k, \uparrow)$, $(-k, \downarrow)$ 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

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

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 ω_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,

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

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

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も Δ_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. 一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_0 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

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

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

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。

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

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

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

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

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

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、

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

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

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

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 Eliashberg 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.

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

λ は電子-格子相互作用の定数, μ^* 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,

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

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 μ^* 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,

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

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,

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

はフォノンの振動数の対数平均である. μ^* 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,

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

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, ν) 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 BaTiO₃ 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 $D_{\vec{q}, ab}^{\alpha\beta}$ は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,

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

の固有値問題を解くと, ω^2 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.

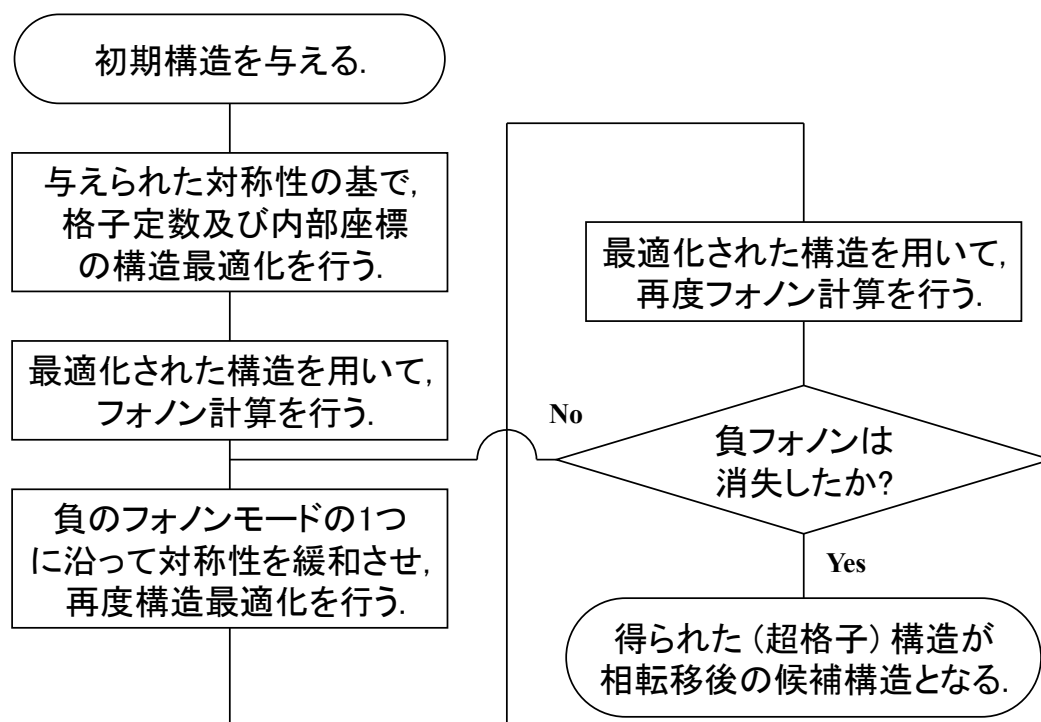


図 3.1: フローチャート.

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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ に対し, 原則, すべて同じ条件に揃え, 基底エネルギー値を $\pm 1.0 \text{ mRy}$ 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_C 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ため [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, $8 \times 8 \times 4$ ($24 \times 24 \times 12$) 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ に共通で, $6 \times 6 \times 6$ 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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ は, $8 \times 4 \times 4$ ($24 \times 12 \times 12$) とし, その他は, $6 \times 6 \times 6$ ($18 \times 18 \times 18$) とした. Na 系に関しては, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ ($C2/m$) と $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($Cmce$) 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, $8 \times 8 \times 4$, Na 系に関しても共通に, $6 \times 6 \times 6$ 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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ のみ, $8 \times 4 \times 4$ とし, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ は, $6 \times 6 \times 6$ とした. $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 超格子 ($Cmce$) に対しては, $4 \times 4 \times 4$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の $1 \times 1 \times 1$ 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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ の $1 \times 2 \times 1$ の超格子構造, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) に対するフォノン計算

$\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) は空間群 $P4/mmm$ (No.123) に属する結晶であり (図 4.1), $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ はそれぞれ, $T_c = 1.2 \text{ K}, 4.6 \text{ K}$ で超伝導を示す物質である. これら 3 つの化

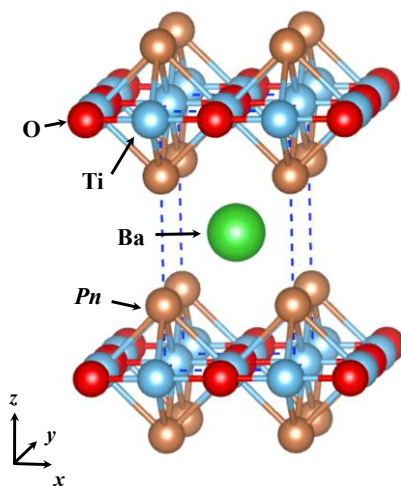


図 4.1: $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) の結晶構造. 空間群は $P4/mmm$ (No.123).

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ータに誤りはなかったものと考えられる. $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ 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, $\text{Pn} = \text{As}$ 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. $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ に対する結果は夫々, Yu

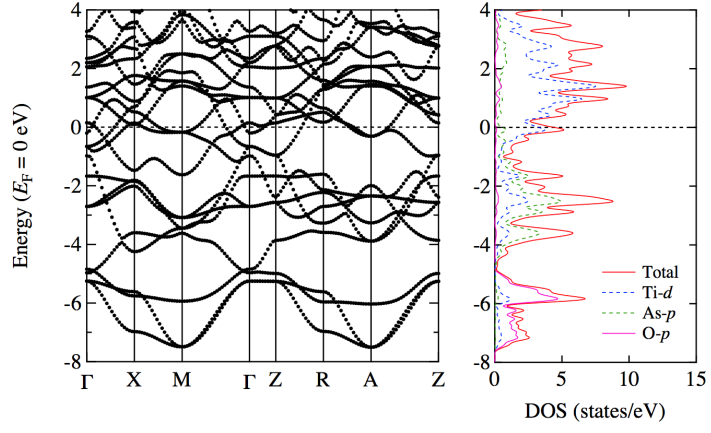
表 4.1: 対称性を高温の X 線回折より得られている $P4/mmm$ に固定し, 構造最適化により得られた, $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$) の a , c 及び Pn の z 座標. 実験値及び以前の DFT 計算の計算結果と比較している. 単位は Å.

Compounds	Experiments			GGA-PBE (present)			GGA-PBE (Wien2k)		
	a	c	Pn z-pos.	a	c	Pn z-pos.	a	c	Pn z-pos.
$\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$	4.046 [45]	7.272 [45]	0.2440 [45]	4.058	7.393	0.2422	4.057 [80]	7.263 [80]	0.2427 [80]
$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$	4.110 [26]	8.086 [26]	0.2487 [26]	4.089	8.285	0.2451	4.116 [80]	8.107 [80]	0.2467 [80]
$\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$	4.123 [27]	8.345 [27]	0.2513 [27]	4.118	8.630	0.2481	4.122 [79]	8.547 [79]	0.2523 [79]

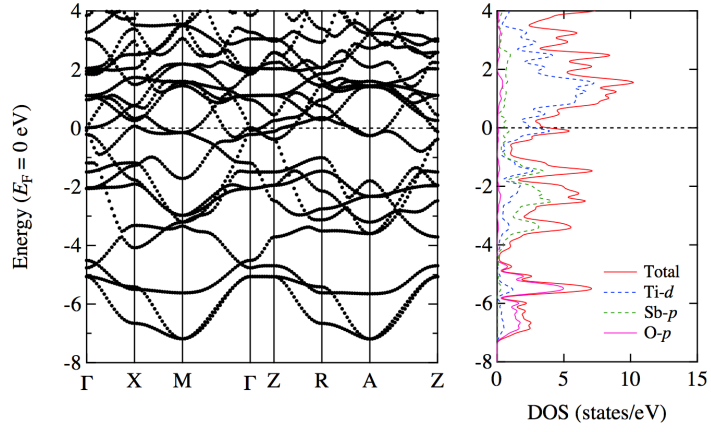
ら [82], Singh [37] 及び Suetin ら [80], Suetin ら [79] の結果を再現しており, 構造最適化の結果と同様に, 今回の計算結果の正確性を担保しているものと考えられる. 次に, フォノン分散を図 4.4 に, フォノン DOS の結果を図 4.5 に示した. 3つの物質系は Pn だけ異なる同様の結晶構造 ($P4/mmm$) を持つが, 図 4.4 から, $Pn = \text{As}$ を除いた 2 者は共に, M 点及び A 点付近に不安定モードを持つことがわかる. この結果は, Subedi [40] の $Pn = \text{Sb}$ に対する結果と同じであるが, $Pn = \text{Bi}$ 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, $Pn = \text{Sb}$ 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, $Pn = \text{As}$ の場合には, 驚くべきことに, 他の 2 つの化合物 ($Pn = \text{Sb, Bi}$) 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 $Pn = \text{Sb, Bi}$ 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, $Pn = \text{Sb, Bi}$ 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, $(k_x, k_y) = (1/2, 1/2)^1$ 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, $Pn = \text{Sb, Bi}$ 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,

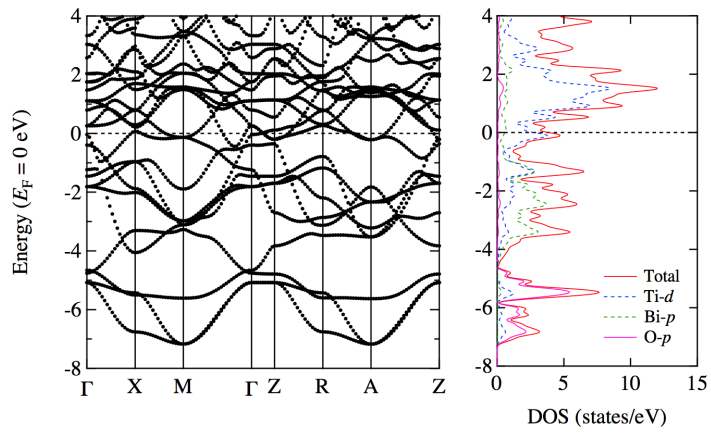
¹以下, $\vec{k}$ は $2\pi/a$ を単位として表記する.



(a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$

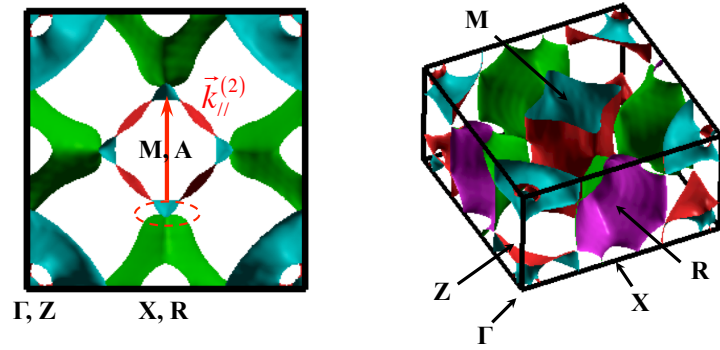


(b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$

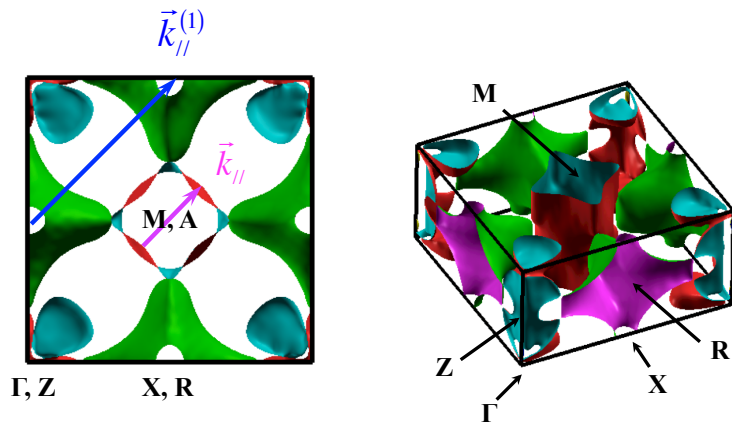


(c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$

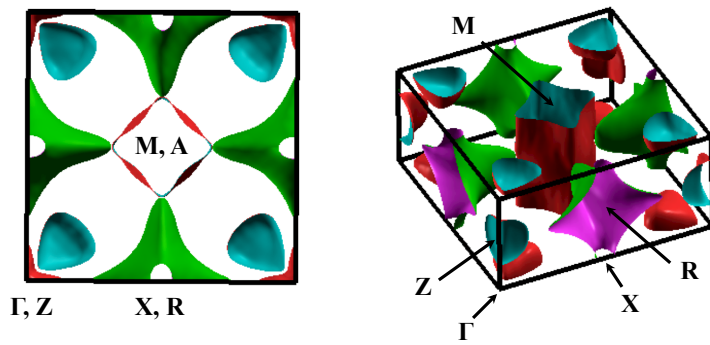
図 4.2: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn =$ (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のバンド構造と状態密度 (DOS). フェルミエネルギーを 0 eV にとっている.



(a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$

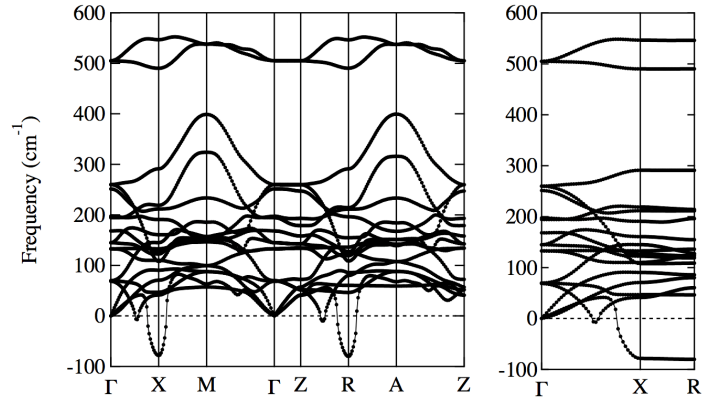


(b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$

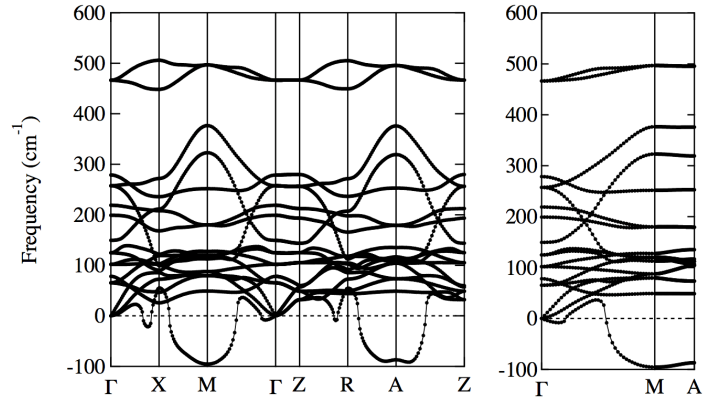


(c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$

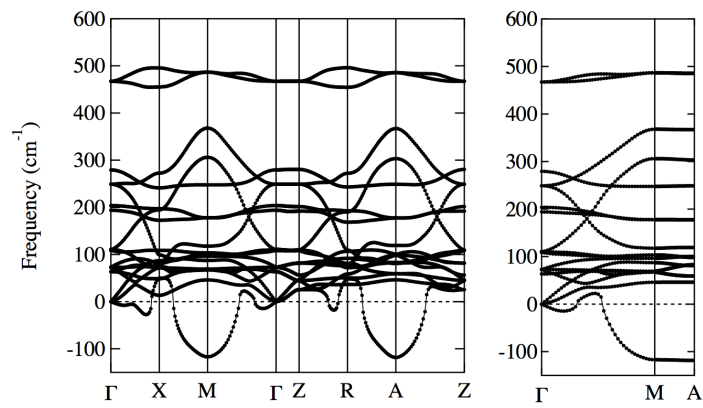
図 4.3: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn =$ (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフェルミ面. ネスティングベクトルとしてあり得るものも同時に示した. 図中では, Γ 点を中心にとっていることに注意.



(a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$

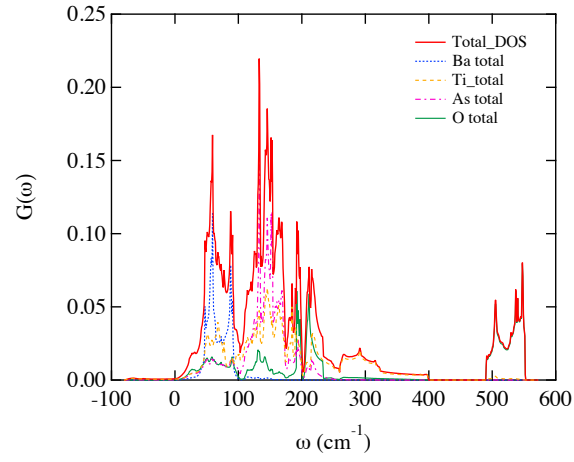


(b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$

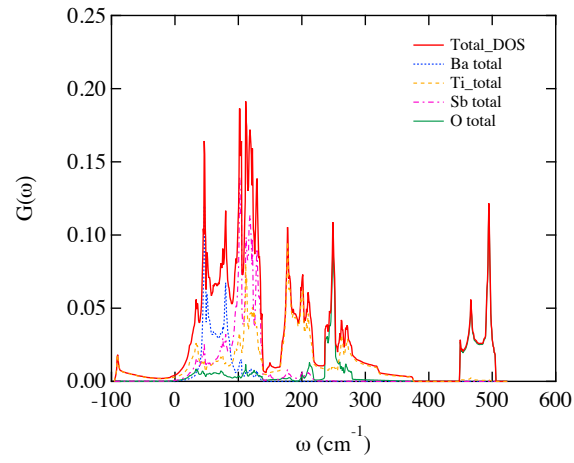


(c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$

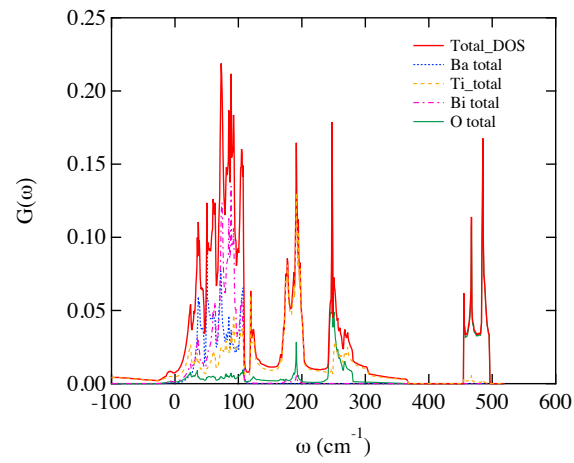
図 4.4: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn =$ (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフォノン分散.



(a) BaTi₂As₂O

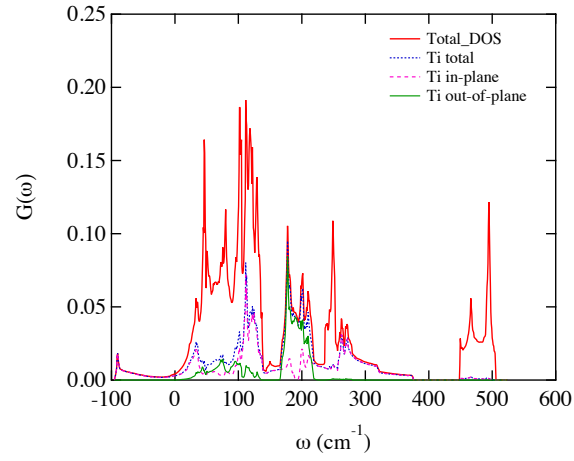


(b) BaTi₂Sb₂O

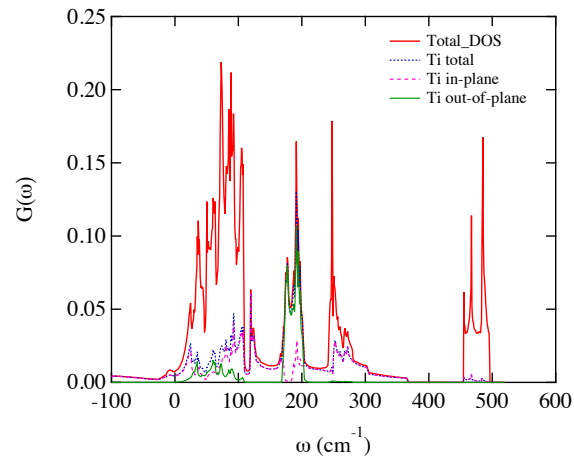


(c) BaTi₂Bi₂O

図 4.5: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn =$ (a) As, (b) Sb, (c) Bi) のフォノン DOS.



(a) BaTi₂Sb₂O



(b) BaTi₂Bi₂O

図 4.6: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{Sb}, \text{Bi}$) 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.

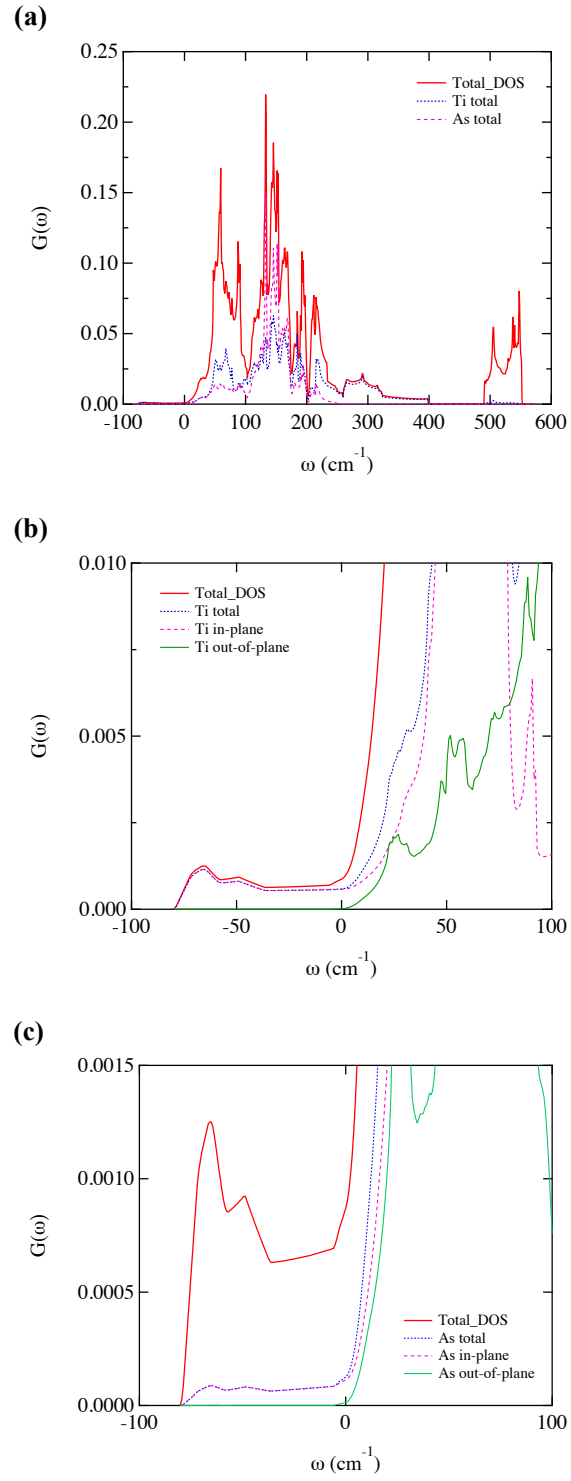


図 4.7: $P4/mmm$ の $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ の部分フォノン DOS. Ti 原子の in-plane と out-of-plane の寄与も分解してある.

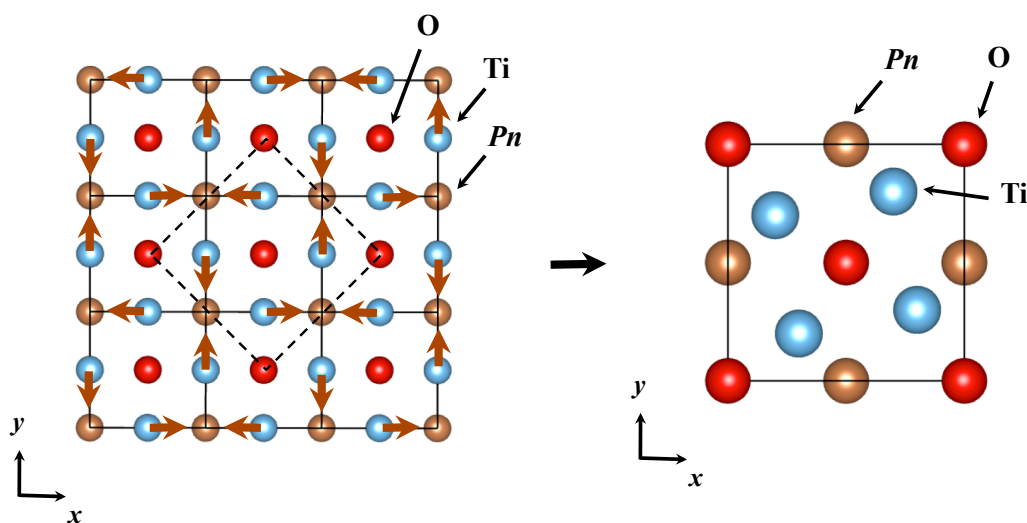


図 4.8: $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) において, $M (1/2, 1/2, 0)$ 点の負フォノンが誘発する $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子を 45 度傾けて再度描写している. 超格子の空間群は $P4/mbm$ (No.127) である.

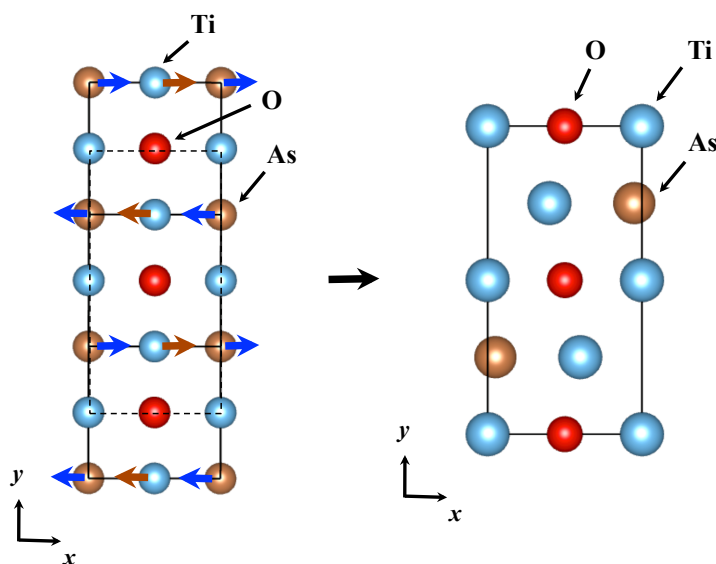


図 4.9: $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ において, $X (0, 1/2, 0)$ 点の負フォノンが誘発する $1 \times 2 \times 1$ の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子を再度描写している. 超格子の空間群は $Pbmm$ (No.51) である.

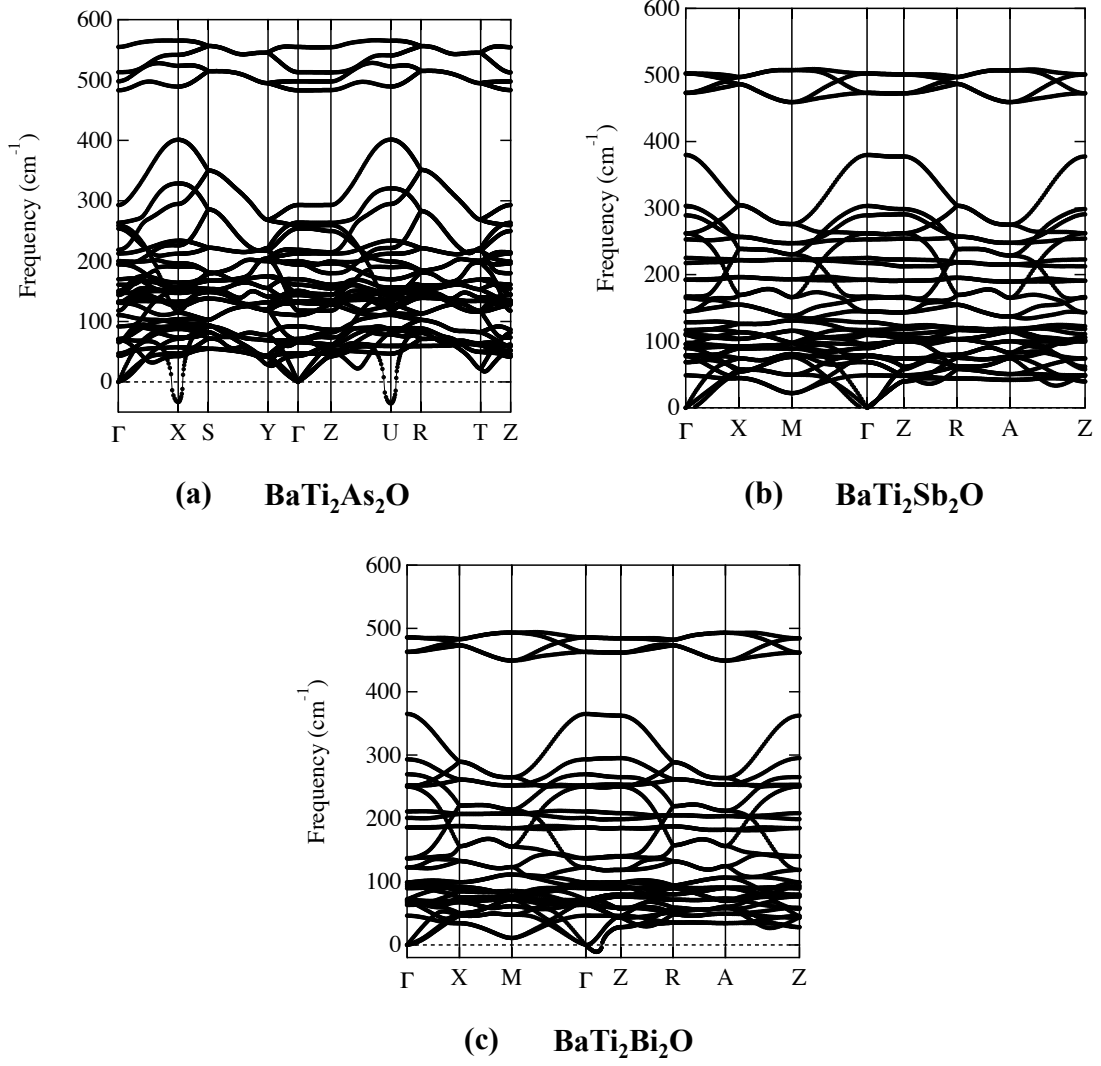


図 4.10: $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ の超格子に対するフォノン分散の計算結果 ($Pn =$ (a) $\text{As-}1 \times 2 \times 1$, (b) $\text{Sb-}\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, and (c) $\text{Bi-}\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$).

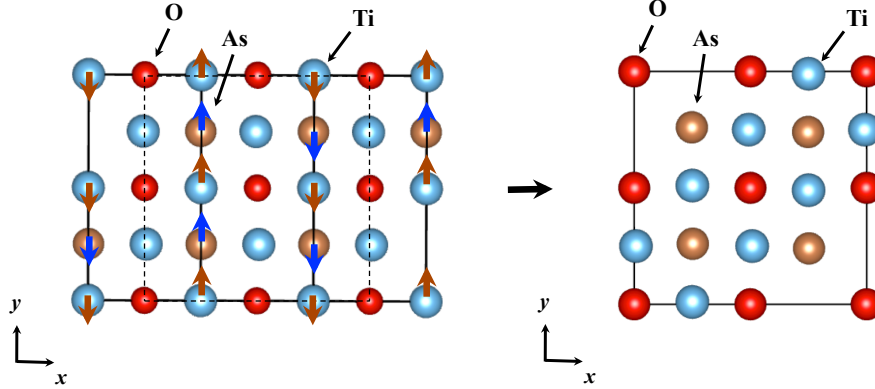
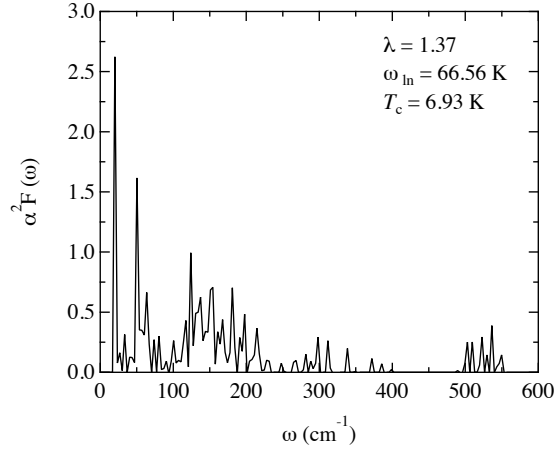


図 4.11: $1 \times 2 \times 1$ の $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ において, $X (1/2, 0, 0)$ 点の負フォノンが誘発する斜方晶である $2 \times 2 \times 1$ の超格子. 左図の点線は超格子のユニットセルであり, 右図でその超格子を再度描写している. 超格子の空間群は $Pbam$ (No.55) である.

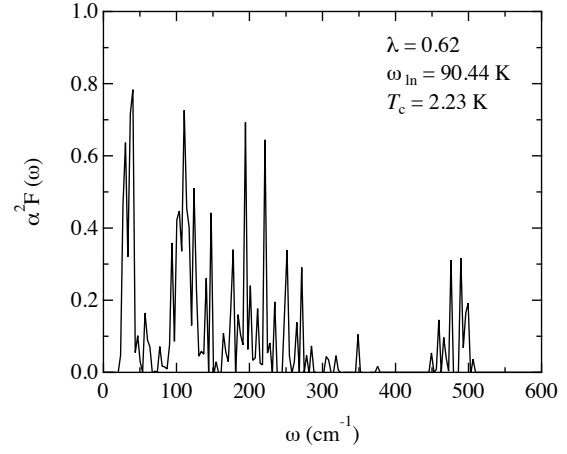
最も単純な M 点の $(k_x, k_y, k_z) = (1/2, 1/2, 0)$ を取り上げる. M 点の不安定モードが導く面内原子変位と呼応する超格子構造を図 4.8 に示した. M 点においては, 面内 Ti の変位が, $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子を出現させることがわかる. 実際, $Pn = \text{Sb}$ については, Subedi [40] が同様の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子を予見しているが, $Pn = \text{Bi}$ についても同様の予見が得られること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

同様の解析を $Pn = \text{As}$ 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, $Pn = \text{As}$ 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, $Pn = \text{As}$ 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, $Pn = \text{As}$ 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. $Pn = \text{Sb}$, Bi の場合と異なり, $Pn = \text{As}$ 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.

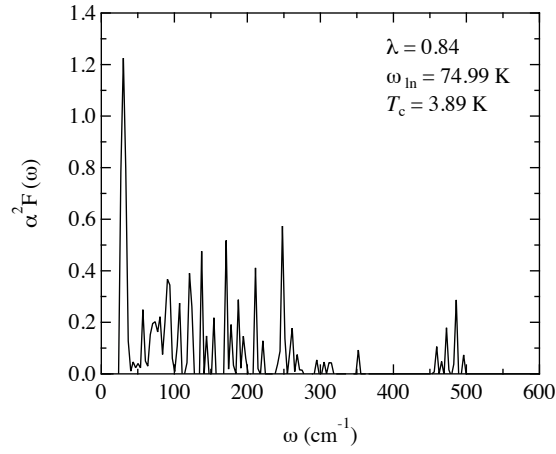
上記で予想された超格子構造が低温での安定構造だと結論付けるためには, これらの超格子構造のフォノン分散も計算する必要がある. これらそれぞれの超格子構造に対して, フォノン分散を計算した結果を図 4.10 に示す. 超格子に対するフォノン分散の計算結果を見ると, $Pn = \text{Sb}$, Bi に対しては負の振動数が見られないのに対し, $Pn = \text{As}$ では負の振動数が見られる. これは, フォノンの凍結によるさらなる構造相転移が起こる可能性があ



(a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$

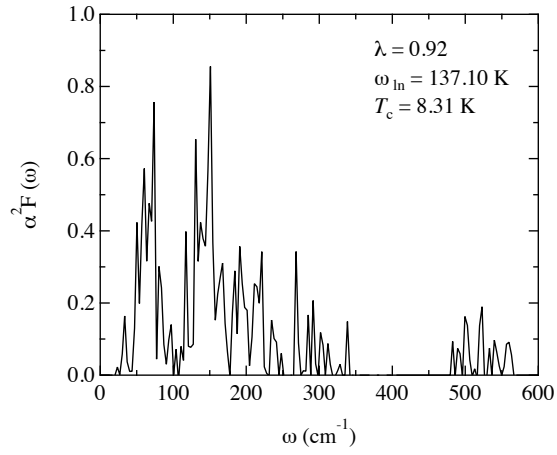


(b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$

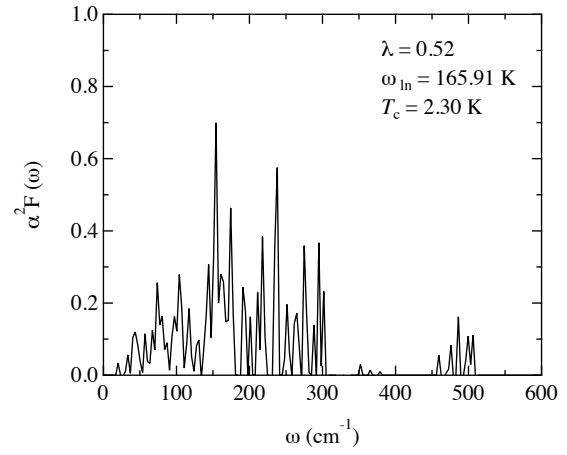


(c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$

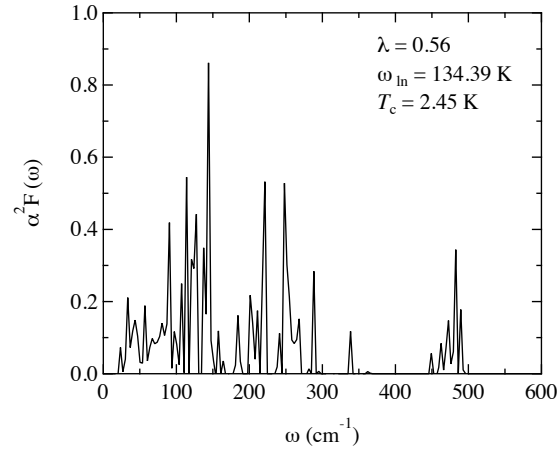
図 4.12: (a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$, (b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 及び (c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ に対する Eliashberg 関数 $\alpha^2 F(\omega)$. ただし, 負の振動数は考慮に入っていない.



(a) **BaTi₂As₂O**



(b) **BaTi₂Sb₂O**



(c) **BaTi₂Bi₂O**

図 4.13: (a) BaTi₂As₂O-1 × 2 × 1, (b) BaTi₂Sb₂O-√2 × √2 × 1, 及び (c) BaTi₂Bi₂O-√2 × √2 × 1. に対する Eliashberg 関数 $\alpha^2 F(\omega)$. ただし, 負の振動数は考慮に入っていない.

ることを示している. $Pn = \text{As}$ 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 $Pn = \text{As}$ 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: $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$) に対して, Allen-Dynes 式から得られた T_c の一覧.

Compounds (structures)	Present calculations			Previous calculations			Experiments
	λ	ω_{ln}	T_c	λ	ω_{ln}	T_c	T_c
$\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ ($1 \times 1 \times 1$)	1.37	66.56 K	6.93 K	-	-	-	- [29, 45]
$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($1 \times 1 \times 1$)	0.62	90.44 K	2.23 K	1.28 [40]	93.52 K [40]	9.0 K [40]	1.2 K [26]
$\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ ($1 \times 1 \times 1$)	0.84	74.99 K	3.89 K	-	-	-	4.6 K [27]
$\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ ($1 \times 2 \times 1$)	0.92	137.10 K	8.31 K	-	-	-	- [29, 45]
$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$)	0.52	165.91 K	2.30 K	0.55 [40]	110 K [40]	2.7 K [40]	1.2 K [26]
$\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$)	0.56	134.39 K	2.45 K	-	-	-	4.6 K [27]

$Pn = \text{Sb, Bi}$ は前述したように, それぞれ $T_c = 1.2 \text{ K}, 4.6 \text{ K}$ 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, Eliashberg 関数を用いた T_c 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, $Pn = \text{Sb (Bi)}$ の夫々に対して, $\lambda = 0.62 (0.84)$, $T_c = 2.23 (3.89) \text{ K}$ 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, $\lambda = 0.52 (0.56)$, $T_c = 2.30 (2.45) \text{ K}$ へと変化する. $Pn = \text{Sb}$ については, Subedi [40] が, BCS 型と仮定して, 同様の手法で T_c 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 (Eliashberg 関数計算時に, 負の振動数を無視するため). $Pn = \text{Sb}$ に対して, 計算された $T_c = 2.23 \text{ K}$ 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, $Pn = \text{Sb}$ 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. $Pn = \text{Bi}$ についても同じく, 算定値は, 実験値 $T_c = 4.6 \text{ K}$ 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) に対するフォノン計算

$\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) 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.

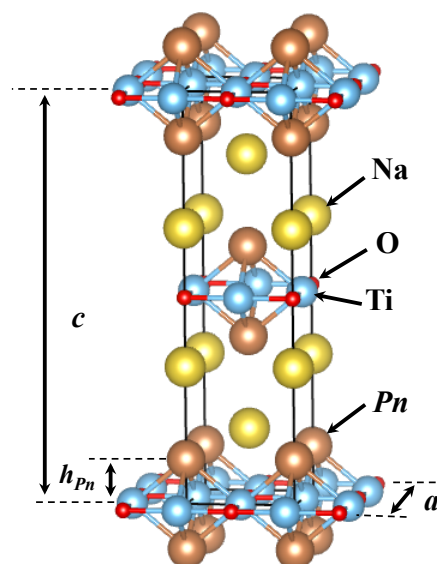


図 4.14: $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) の結晶構造. 空間群は $I4/mmm$ である.

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.

$Pn = \text{As}$ 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 $Pn = \text{As}$ 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, $2 \times 2 \times 2$ の超格子まで許した構造最適化を行うと, 最

表 4.3: $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) 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, $Pn = \text{As}$ (Sb) に対して, $a = 4.07113 \text{ \AA}$, $c = 15.44051 \text{ \AA}$, ($a = 4.13957 \text{ \AA}$, $c = 16.97766 \text{ \AA}$) 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, $Pn = \text{As}$ (Sb) に対して, $[\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}]$ 当たり -980.0514 Ry (-1323.3103 Ry) となった.

$Pn = \text{As} (I4/mmm)$					
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	$4e$	
O	0.50000	0.50000	0.00000	$2b$	

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

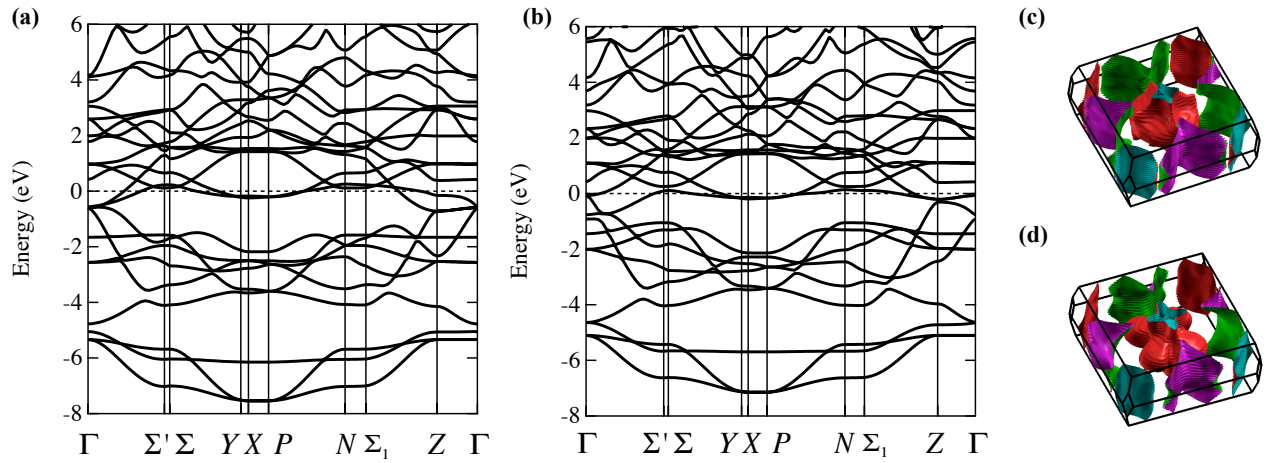


図 4.15: $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ((a) and (c) $Pn = \text{As}$, (b) and (d) $Pn = \text{Sb}$) のバンド構造とフェルミ面.

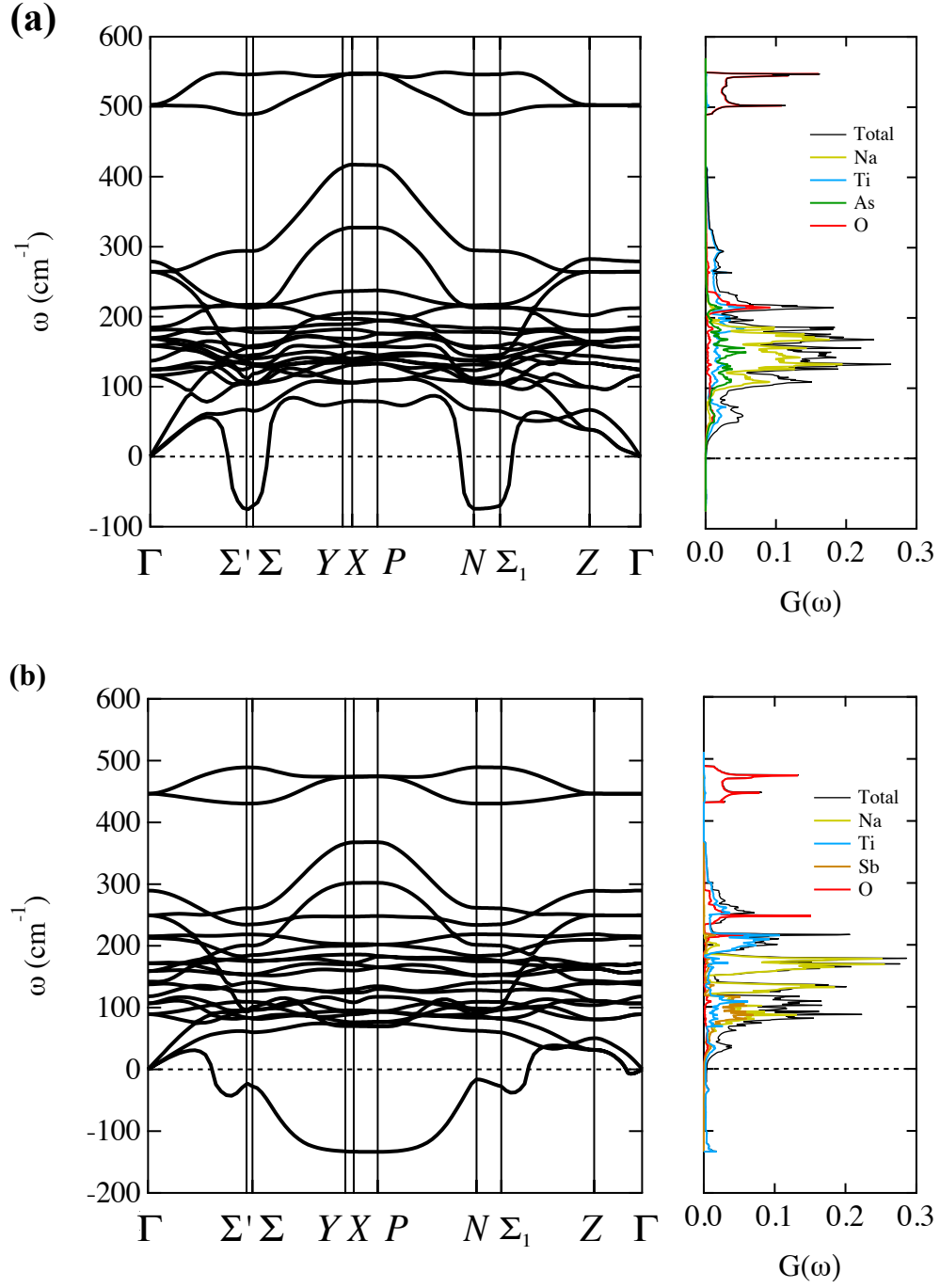


図 4.16: $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{(a) As, (b) Sb}$) ($I4/mmm$) のフォノンバンドとフォノン DOS.

最終的には単位胞を取り直して, Davies らの実験結果と同じ $C2/m$ (単斜晶, No.12) の空間群が得られた (図 4.17 (a)).

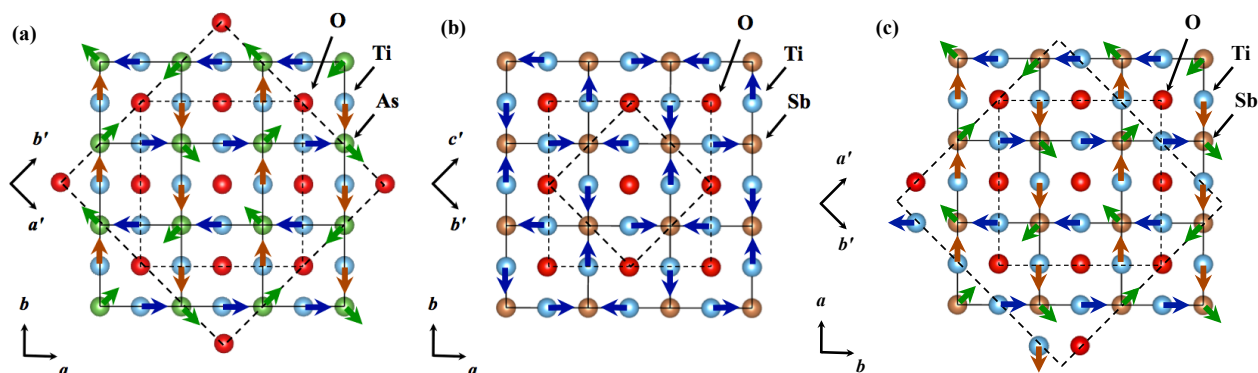


図 4.17: 計算から得られた $Pn =$ (a) As and (b) Sb の超格子, 及び Davies らの実験から得られた (c) $Pn = \text{Sb}$ [44] の超格子の 2 次元投影図. Pn は Ti_2O 平面の上下に位置する. 実線は元の $I4/mmm$ の単位胞を示す. 点線は, 2×2 超格子の単位胞を示す. 太い点線は, 超格子の単位胞を再定義したものを表す.

次に, $Pn = \text{Sb}$ 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, $2 \times 2 \times 1$ 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 $1.1 \text{ mRy}/(\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O})$ だけ安定であり, 彼らの提唱している構造は 0 K 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.

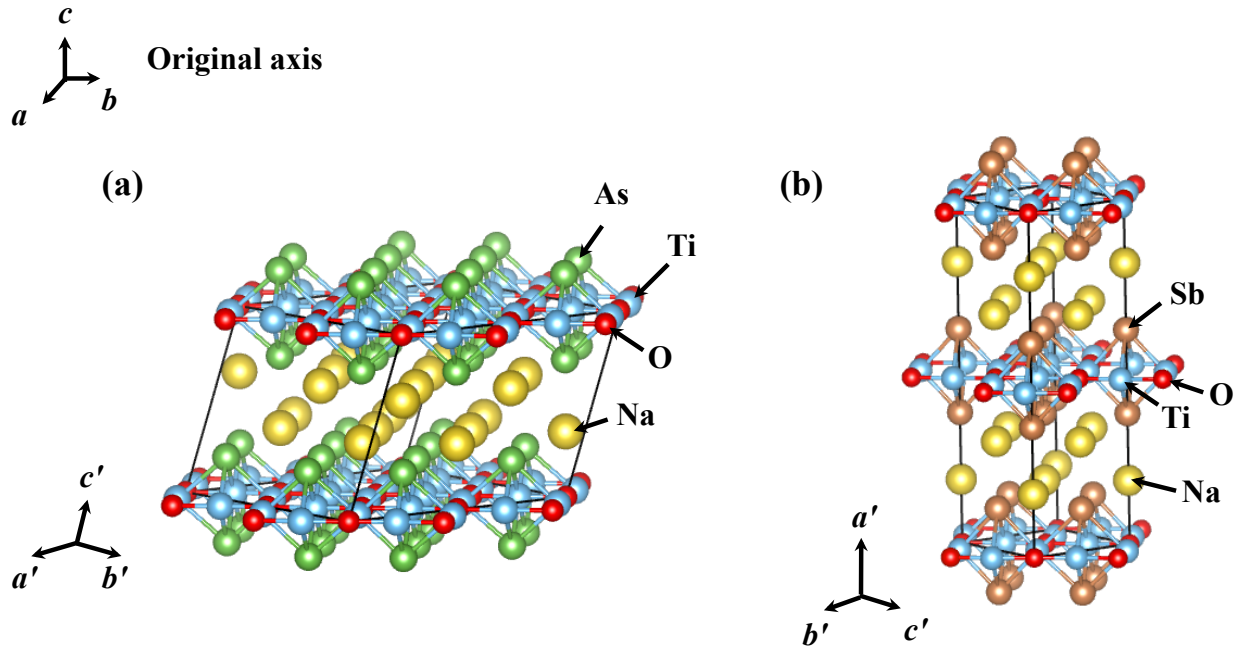


図 4.18: $Pn =$ (a) As ($C2/m$) and (b) Sb ($Cmce$) 超格子構造の結晶構造.

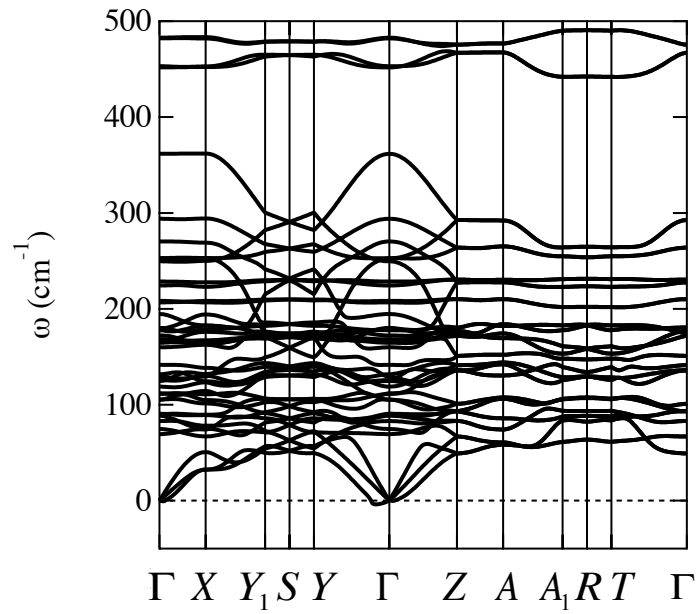


図 4.19: Na₂Ti₂Sb₂O の超格子 ($Cmce$) のフォノン分散.

表 4.4: $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) 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, $Pn = \text{As}$ (Sb) に対して, $a' = 11.51310 \text{ \AA}$, $b' = 11.51244 \text{ \AA}$, $c' = 8.23431 \text{ \AA}$, $\beta = 110.45774^\circ$ ($a' = 17.04343 \text{ \AA}$, $b' = 5.83920 \text{ \AA}$, $c' = 5.83039 \text{ \AA}$). DFT 計算により得られた最終的なエンタルピーは, $Pn = \text{As}$ (Sb) に対して, $[\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}]$ 当たり -980.0517 Ry (-1323.3120 Ry) となった.

$Pn = \text{As } (C2/m)$					
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	$8j$	
O	0.00000	0.00000	0.00000	$2a$	
O	0.25000	0.25000	0.00000	$4e$	
O	0.00000	0.50000	0.00000	$2b$	
$Pn = \text{Sb } (Cmce)$					
Na	0.18411	0.00000	0.00000	$8d$	
Ti	0.00000	0.23266	0.26812	$8f$	
Sb	0.37883	0.00000	0.00000	$8d$	
O	0.00000	0.00000	0.00000	$4a$	

表 4.5: Davies らによる実験により報告された $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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 $a' = 11.73782 \text{ \AA}$, $b' = 11.73541 \text{ \AA}$, $c' = 16.82525 \text{ \AA}$ 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, $[\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}]$ 当たり -1323.3109 Ry となった.

$Pn = \text{Sb} (Cmcm)$					
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	$8g$	
Sb	0.00000	0.37533	0.12909	$8f$	
Sb	0.00000	0.12532	0.62908	$8f$	
Sb	0.75033	0.12499	0.12907	$16h$	
O	0.00000	0.62500	0.25000	$4c$	
O	0.00000	0.12500	0.25000	$4c$	
O	0.75000	0.37500	0.25000	$8g$	

第5章 考察

5.1 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) に対する考察

5.1.1 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 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 $P4/mmm \rightarrow Pmmm$ への構造相転移を観測したと報告した. Frandsen ら [41] は, $Pn = \text{As}$ の母体構造は $Pn = \text{Sb}$ 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, $Pn = \text{As}$ の低温での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, $1 \times 2 \times 1$ もしくは $2 \times 2 \times 1$ 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, $Pn = \text{As}$ にお

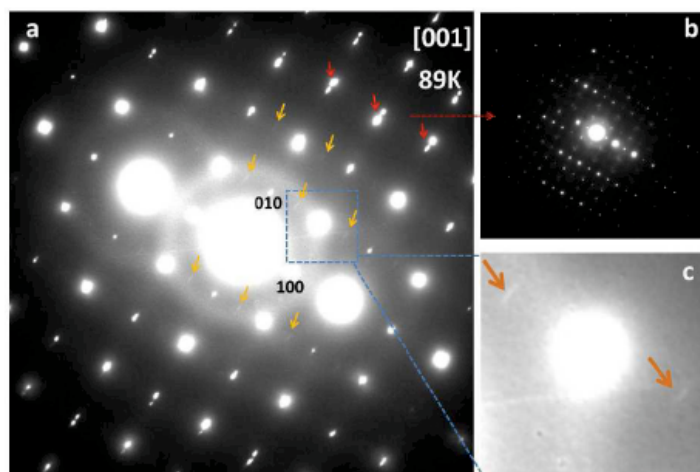


図 5.1: Frandsen ら [41] が報告している電子線回折の画像. (a) 及び, (a) を拡大した (c) において, 超格子ピークは黄色の矢印で示されている. 彼らは, この観測された此の超格子ピークについては, 粒界の影響として本質的なものではないと結論づけた.

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、 $1 \times 2 \times 1$ もしくは $2 \times 2 \times 1$ 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, $1 \times 2 \times 1$ ($2 \times 2 \times 1$) 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: BaTi₂As₂O の $1 \times 2 \times 1$ 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
O	$2c$	0.5000	0.0000	0.0000

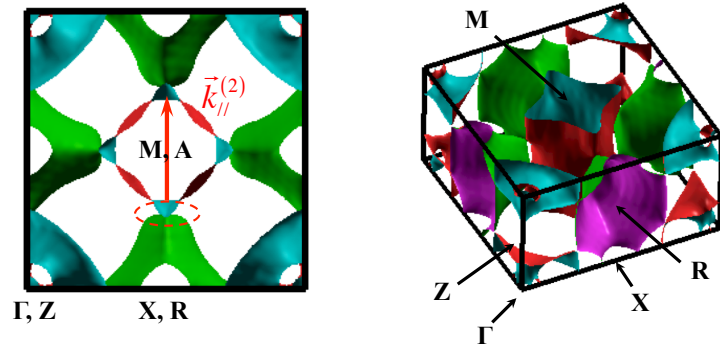
表 5.2: BaTi₂As₂O の $2 \times 2 \times 1$ 超格子 (No.55 *Pbam*) の構造最適化の結果. 最適化された格子定数は, $a = 8.122$ Å, $b = 8.108$ Å, 及び $c = 7.401$ Å となった. 対称性から許される全ての原子座標と格子定数を同時に最適化した. 歪度 $\eta = 2 \times (a - b)/(a + b) = 0.171\%$, は中性子回折から求められた値 ($\eta = 0.22\%$) とおおよそ一致する [41].

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
O	$2a$	0.0000	0.5000	0.0000
O	$2c$	0.5000	0.0000	0.0000

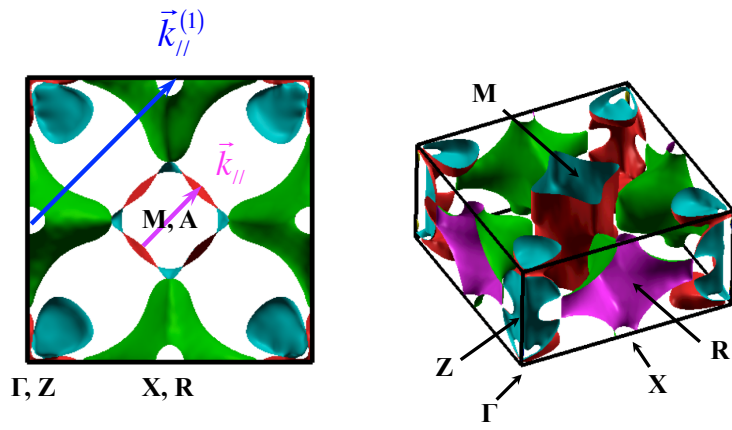
5.1.2 フェルミ面のネスティング

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 $\vec{k}_{//} = (1/2, 1/2)$ 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。

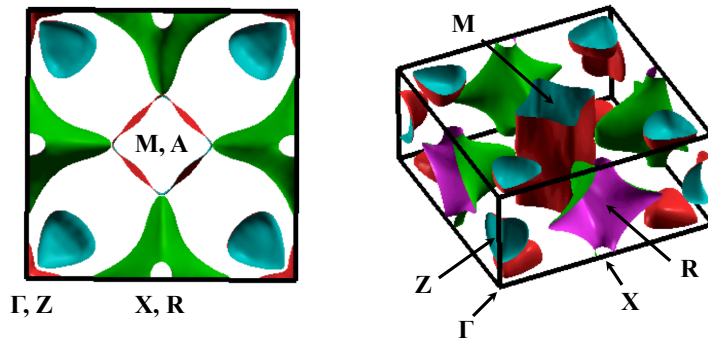
次に、何故、 Pn が Bi, Sb, As と変化した時に、 As にだけ新しいネスティングが生じるかという事について考察する。 As において新たに生じた $(0, 1/2)$ のネスティングベクトルは、 k 空間中の A 点から R 点に向かう線上で、中央のシリンダーに R 点側から伸びているフェルミ面の鼻の先端が平坦化する事に起因している。興味深いことに、このような平坦な鼻は Singh らの論文の Fig.7 [37] に「フェルミ準位から、 -0.1 eV 低い準位でのフェルミ面」として Sb の場合に報告されている (図 5.3)。図 4.2 の DOS において、フェルミ面に被る DOS ピークに着目すると、 $Bi \rightarrow Sb \rightarrow As$ 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



(a) $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$



(b) $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$



(c) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$

図 5.2: 図 4.3 を再掲. $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn =$ (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, Γ 点を中心にとっていることに注意.

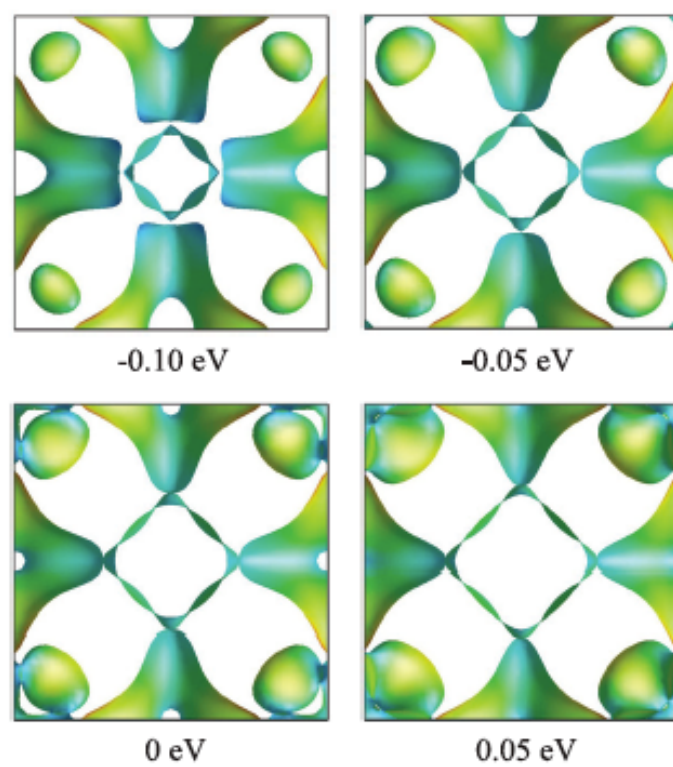


図 5.3: Singh らによる $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ に対するフェルミ準位近傍のフェルミ面の計算結果. 文献 [37] より転載.

べ, HOMO 値はより負方向に深く, 結合を組んだ際の ε_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, $\text{Ti} = 1.54$, $\text{As} = 2.18$, $\text{Sb} = 2.05$, $\text{Bi} = 2.02$ 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 BaTi₂Sb₂O における理論と実験結果の齟齬

$Pn = \text{Sb}$ 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 $Pn = \text{Sb}$ について $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の超格子を予測してから, BaTi₂Sb₂O 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 BaTi₂Sb₂O 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, $Pn = \text{Sb}$ 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, $Pn = \text{As}$ と異なり, $Pn = \text{Sb}$ 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: BaTi₂Sb₂O の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 超格子 (No.127 $P4/mbm$) 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
Sb	4f	0.0000	0.5000	0.2460
O	2a	0.0000	0.0000	0.0000

5.1.4 BaTi₂Bi₂O における理論と実験結果の齟齬

$Pn = \text{Bi}$ 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 T_c 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, $Pn = \text{Sb}$ 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_2 , 及び, $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ が挙げられる [91–93]. $Pn = \text{Bi}$ 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: LaOBiS_2 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 $Pn = \text{Bi}$ 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_2 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, LaOBiS_2 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_2 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: $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 超格子 (No.127 $P4/mbm$) 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.

Atom	Site	x	y	z
Ba	2b	0.5000	0.5000	0.5000
Ti	4g	0.7309	0.2691	0.0000
Bi	4f	0.0000	0.5000	0.2489
O	2a	0.0000	0.0000	0.0000

一方, $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ 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をもたれる。また, $Pn = \text{Sb}$ 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, $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ の $Pn = \text{Sb}$ -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, $Pn = \text{Bi}$ に対する比熱, NMR, μSR , 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) に対する考察

5.2.1 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ における理論と実験結果の一致

$Pn = \text{As}$ 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。¹ 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, $Pn = \text{As}$ 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。

¹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 β 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 $8j$ 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ における理論と実験結果の齟齬

$Pn=\text{Sb}$ 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, $Pn=\text{Sb}$ 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, $Pn=\text{As}$ 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 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 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 $Pn = \text{As}, \text{Sb}$ 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, $Pn = \text{As}$ 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, $Pn = \text{Sb}$ 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

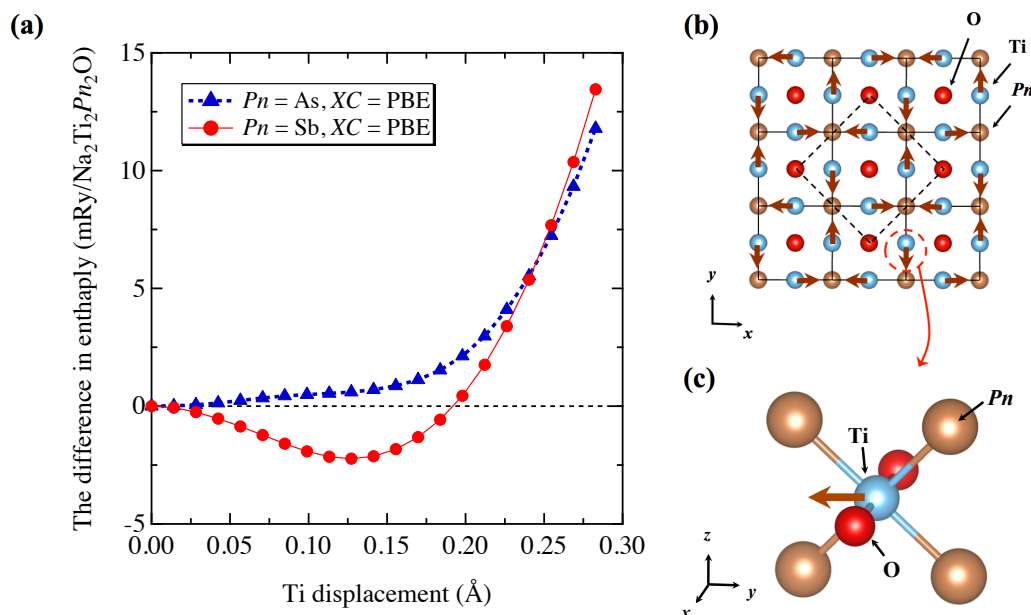


図 5.4: (a) X 点のフォノンに対して Ti を変位させた場合のポテンシャルの変化. 0.00 は元の結晶構造 ($I4/mmm$) における Ti の位置を示している. (b) X 点のフォノンの実空間の変位を Ti_2O 平面に 2 次的に描写した図. (c) Ti 原子 1 つに注目し, X 点のフォノンの実空間の変位を 3 次的に描写した図.

たように2次元的に見ると Ti_2O 平面を P_n 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 P_n 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_2O 平面の上下に存在する P_n 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 P_n に上下に囲まれているため, Ti の Ti_2O 平面上の変位ではその4つの P_n 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, $P_n = \text{As}, \text{Sb}$ の違いを考察するために, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の Ti- P_n 結合を含む (0 2 0) 面の電子密度を $P_n = \text{As}$ と $P_n = \text{Sb}$ 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

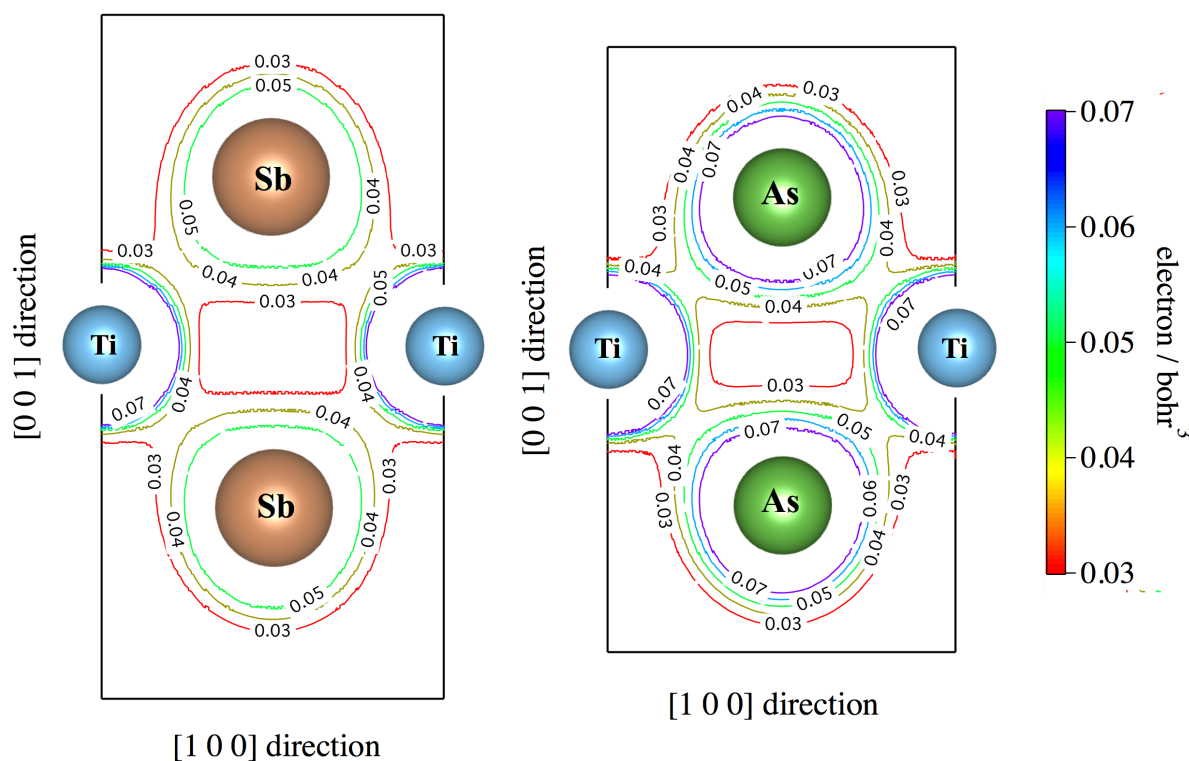


図 5.5: $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ (a) $P_n = \text{As}$, (b) $P_n = \text{Sb}$ の Ti- P_n 結合に沿った (0 2 0) 面の電子密度。

- 0.07 (electron/bohr³) 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 P_n 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 P_n 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

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。 $Pn = \text{As}$ の場合はこの領域における電子密度が 0.04 (electron/bohr³) 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、 $Pn = \text{As}$ の場合はこの領域における電子密度が 0.03 (electron/bohr³) 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、 $Pn = \text{As}$, 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、 $Pn = \text{As}$, Sb と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。 $Pn = \text{As}$ とは対照的に、 $Pn = \text{Sb}$ 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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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、 $Pn = \text{Sb}$ 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、 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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,

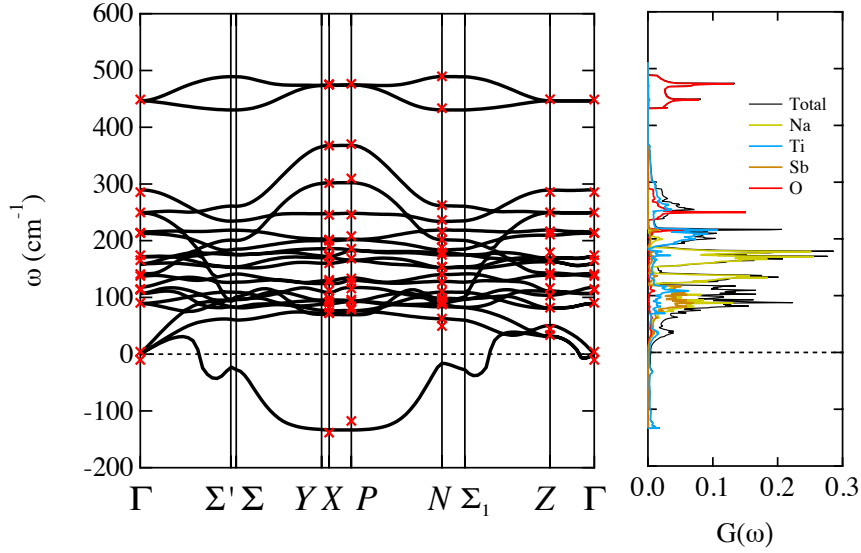


図 5.6: スピン-軌道相互作用 (SOC) を考慮した場合の $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($I4/mmm$) のフォノン分散の変化. 図中の赤色の点々が, SOC を考慮した場合に得られた振動数を表す. SOC を考慮した場合は N 点の最低振動数が正となっており, N 点の虚数モードは SOC を考慮しなかったことによるアーティファクトだと考えられる. ただし, SOC を考慮した場合でも最大の虚数の振動数を示す波数は X 点となっている.

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_{Pn} 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 $\text{Fe-}Ch/Pn$ 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

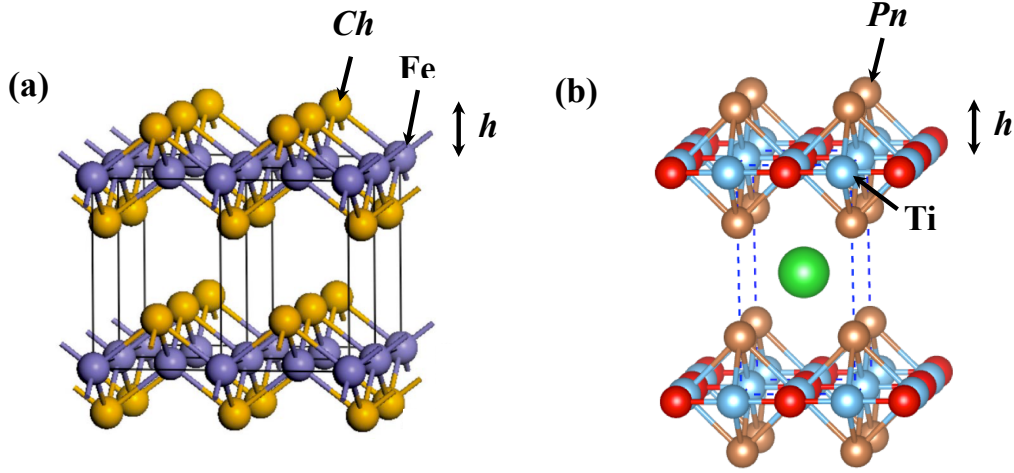


図 5.7: (a) $\alpha\text{-FeCh}$ の結晶構造と Fe 平面と Ch の距離 h . 結晶構造は文献 [99] より転載. (b) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ の結晶構造と Ti_2O 平面と Pn の距離 h .

れているこの指標を, 層状ニクタイト酸化物に対しても適用するために, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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].

$$CM^A = \frac{\int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \varepsilon g^A(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} g^A(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (5.1)$$

ただし, A は元素の種類, ε はエネルギー, $g^A(\varepsilon)$ は元素 A の ε における pDOS であり, CM^A が元素種 A の重心となる. ただし, ε_1 と ε_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]. $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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

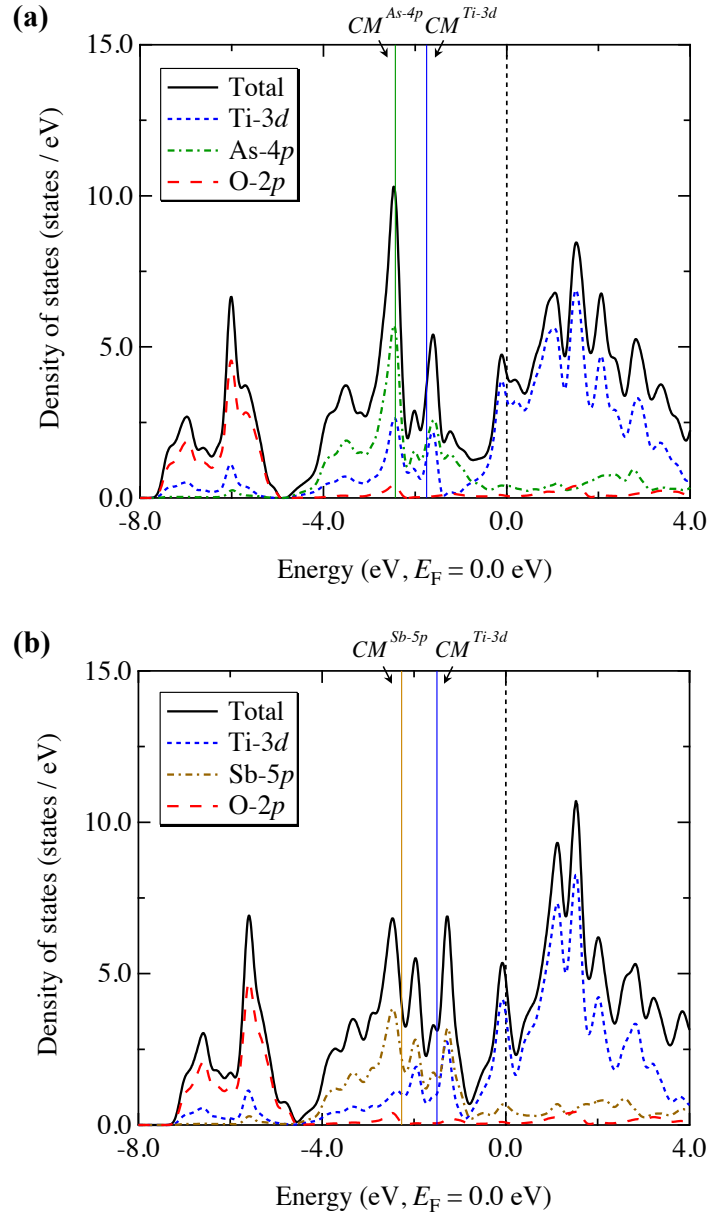


図 5.8: $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ (a) $Pn = \text{As}$, (b) $Pn = \text{Sb}$ に対する部分状態密度 (pDOS) と各原子軌道の重心.

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, $Pn = \text{As, Sb}$ 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, $Pn = \text{As, Sb}$ 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 $[\varepsilon_0, \varepsilon_1] = [-4.9 \text{ eV}, 0.0 \text{ eV}]$ 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 結合のほうの方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_2O 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ の電子密度, 特に Ti- Pn 結合を含む (0 2 0) 面の電子密度を $Pn = \text{As}$ と $Pn = \text{Sb}$ 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 0.03 - 0.07 (electron/bohr³) 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ころの 0.03 から 0.04 (electron/bohr³) 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/bohr³) 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ば, 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_2 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, $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_2\text{Ti}_2Pn_2\text{O}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ [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

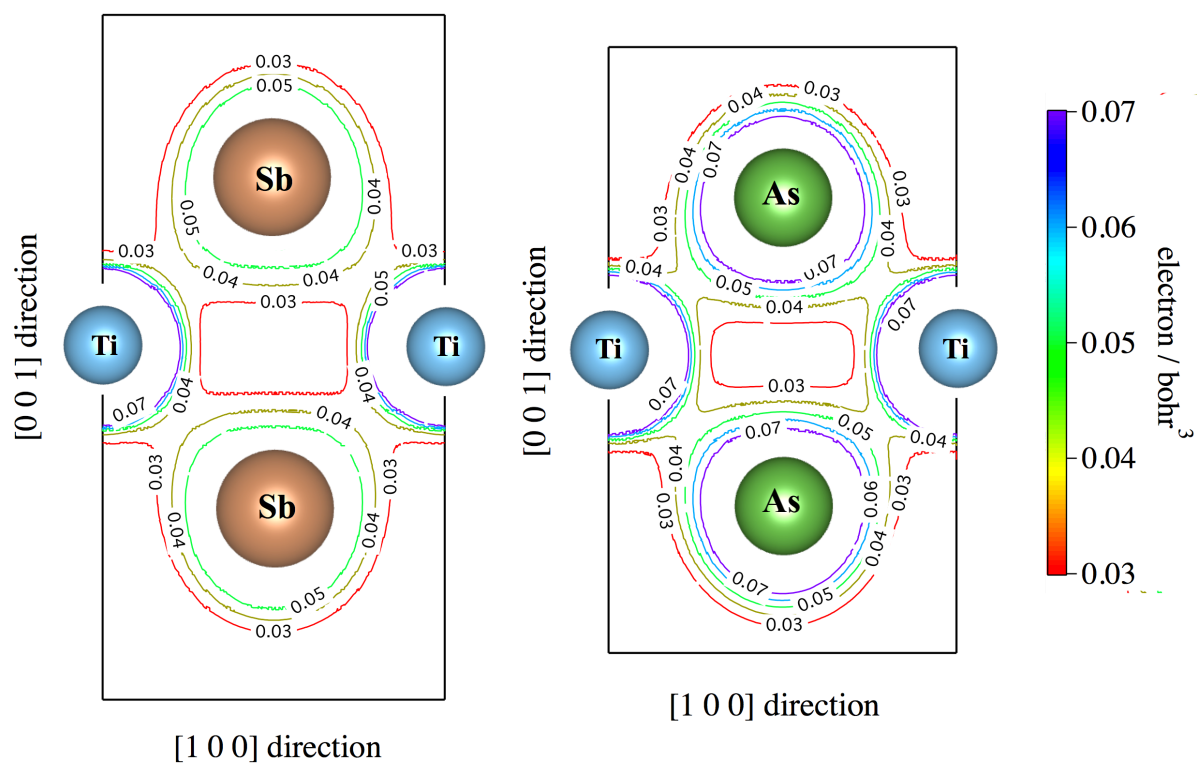


図 5.9: $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ (a) $\text{Pn} = \text{As}$, (b) $\text{Pn} = \text{Sb}$ の Ti-Pn 結合に沿った $(0\ 2\ 0)$ 面の電子密度. 図 5.5 と同じ.

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. BaTi₂Sb₂O 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 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 μ SR, 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 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. $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ において, $\text{Pn} = \text{As}$ 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, $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ 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, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 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. $\text{Pn} = \text{As}$ 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, $\text{Pn} = \text{Sb}$ 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. $\text{Pn} = \text{Sb}$ 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, $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), 及び $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 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_2O 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

- [1] 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_c 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 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature*, Vol. 362, p. 226, 1993.

- [12] S. N. Putilin, E. V. Antipov, and M. Marezio. Superconductivity above 120 K in $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$. *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 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, 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 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) 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_2 . *Nature*, Vol. 406, p. 587, 2000.
- [17] A. P. Mackenzie and Y. Maeno. The superconductivity of Sr_2RuO_4 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 $\text{Sm} [\text{O}_{1-x}\text{F}_x] \text{FeAs}$. *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 25, p. 2215, 2008.
- [19] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *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: $(\text{SrF})_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) and $(\text{SmO})_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$. *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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ with a d^1 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 $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ and $(\text{SrF})_2\text{Ti}_2\text{Bi}_2\text{O}$ with a d^1 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. $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) 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 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{and Bi}$). *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 $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}$. *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_c Enhancement by Aliovalent Anionic Substitution in Superconducting $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}$. *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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$. *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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$. *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 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ revealed by $^{121/123}\text{Sb}$ -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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($x = 0$ 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 $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$: 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 $\text{Na}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$. *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: $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$). *Chem. Mater.*, Vol. 13, p. 1804, 2001.
- [40] A. Subedi. Electron-phonon superconductivity and charge density wave instability in the layered titanium-based pnictide $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$. *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 titanium-oxypnictide 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_c 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) 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: $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$. *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. ダイヤ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. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source 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 $1T$ -TaSe₂. *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 ($A = \text{Ca, Sr, and La}$): 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 Disorder 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 $BaTi_2Bi_2O$ 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 $BaTi_2Pn_2O$ ($Pn = \text{As, Sb}$) 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 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$. *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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$): 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 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}$ 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_2 . *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 charge-density wave in few-layer $2H\text{-NbSe}_2$. *Phys. Rev. B*, Vol. 80, p. 241108, 2009.
- [90] M. Calandra and F. Mauri. Charge-Density Wave and Superconducting Dome in TiSe_2 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_2 -Based Layered Superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. *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 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$: 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_2 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 low-energy models for LaFePO, LaFeAsO, BaFe₂As₂, 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 Na₂Ti₂Sb₂O 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 density-functional 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^4 Metal Ions LaMnO₃ and CaFeO₃. *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 VO₂. *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. Double-stage nematic bond ordering above double stripe magnetism: Application to BaTi₂Sb₂O. *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 BaTi₂(As, Sb)₂O. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 245122, 2016.
- [109] G. Fan, X. Zhang, Y. Shi, and J. Luo. Charge density wave transition in Na₂Ti₂Sb₂O probed by ²³Na 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、著者が学部で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

- [1] 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] K. Nakano, 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

- [1] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi, H. Kageyama, "Superconductivity in $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ with a d^1 square lattice.", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 81, p. 103706, 2012.
- [2] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, N. Tsuji, J. Kim, A. Fujiwara, H. Kageyama, "Synthesis and physical properties of the new oxybismuthides $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ and $(\text{SrF})_2\text{Ti}_2\text{Bi}_2\text{O}$ with a d^1 square net", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 82, p. 013703, 2013.
- [3] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, Y. Nozaki, Y. Kobayashi, H. Kageyama, "Two Superconducting Phases in the Isovalent Solid Solutions $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{and Bi}$)" *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 82, p. 033705, 2013.
- [4] K. Nakano, T. Yajima, F. Takeiri, M. A. Green, J. Hester, Y. Kobayashi, H. Kageyama, " T_c Enhancement by Aliovalent Anionic Substitution in Superconducting $\text{BaTi}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 82, p. 074707, 2013.
- [5] 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, Craig M. Brown, "Muon spin relaxation and electron/neutron diffraction

studies of $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$: 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, 中野 晃佑, 陰山 洋, ”新結晶・新物質 正方格子をもつ新超伝導体 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$)”, 固体物理 48 (2), 75-82

国際学会

- [1] K. Hongo*, K. Nakano, R. Maezono, ”Phonon-induced superlattice structures in titanium-oxypnictides superconductors”, APS March Meeting 2017, New Orleans, Louisiana, USA, 13 March 2017.
- [2] (Invited) K. Nakano, K. Hongo, R. Maezono*, ”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] 中野 晃佑, 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.