

電子密度分布でみる高温超伝導転移

佐々木 聡

東京工業大学工業材料研究所*

Electron Density Distributions and Superconducting Transition in High- T_c Oxides

Satoshi SASAKI

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology

This paper presents an electron-density study of Tl-2212 superconductors above and below the superconducting transition temperature. Anomalous redistribution of electron density is observed by the difference-Fourier mapping of synchrotron x-ray diffraction data. The existence of charge carriers is discussed with in-plane and out-of-plane characters on the basis of difference electron-densities and interatomic distances.

1. はじめに

結晶内の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と電子の状態を表す波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ との間には $\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi(\mathbf{r})|^2$ の関係があり、電子密度は電子状態を表す波動関数自身に直接的にかかわっている。結晶構造解析ではこの $\rho(\mathbf{r})$ を扱っている。即ち、X線の運動学的回折理論からは、結晶の原子的構造ばかりでなく、結晶内電子密度分布を直接求めることができる。第一Born近似（初期状態から終状態への遷移）で弾性散乱を扱くと、回折波の振幅が電子密度分布関数のFourier変換に比例するからである。Fourier級数和が $-\infty$ から $+\infty$ までと観測限界があることから、誤差を最小にする精密な解析では波動関数+

構造モデルとの差を係数としてFourier変換を行なう。

一方、酸化物高温超伝導体については、低密度キャリアの注入で発現し、磁束量子化やJosephson結合でのShapiroステップよりキャリアが素量子の2倍のCooper対になっているらしいと言われている^{1,2)}。一般にはそのキャリアはホールであるが、Nd-Ce系のように電子がキャリアになる例も見つかっている^{3,4)}。Tl系をはじめ多くの高温超伝導体では図1のような電子相図をとり、極く少量のキャリアを含む絶縁体相（半導体相）とかなり多量のキャリアを含む金属相に挟まれた領域で超伝導相が現われることがわかっている。しかし、

*東京工業大学 工業材料研究所 〒226 横浜市緑区長津田町4259
TEL 045-924-5308 FAX 045-921-1015

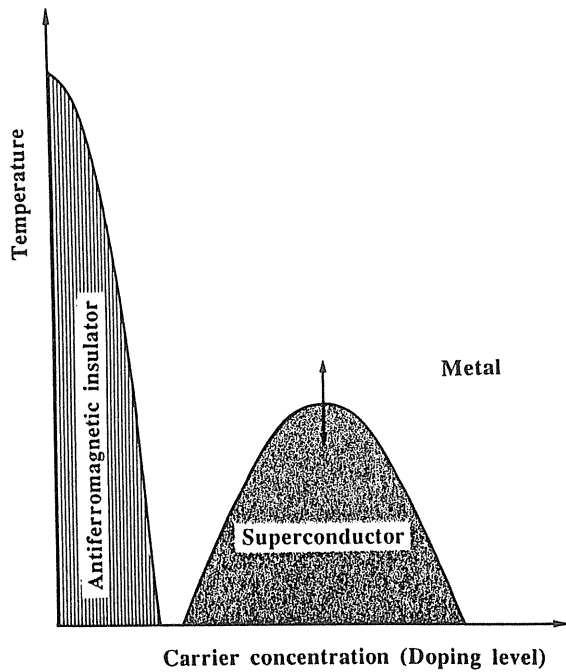


Fig.1 Electronic phase diagram of the cuprate superconductors.

高温で強い結合力を持つ超伝導機構については依然わかっていない。キャリアの cooper 対形成で Fermi 面近傍の電子状態が変化する時に電荷分布にも大きな変化が起こる可能性がある。この変化は CuO_2 面近傍や TI-O-Cu 電荷移動域で起こる可能性が高く、電荷分布の変化は電子密度の差として観測可能と思われる。ここでは、TI-2212 相の T_c 前後での電子密度分布の研究を基に解説する^{5,6)}。

2. 電子密度分布

Born 近似に基づく運動学的回折理論を用いると、「回折波の振幅が電子密度の分布関数の Fourier 変換に比例する」という関係が得られる (補足参照)。即ち、結晶構造因子 $F(\mathbf{s})$ は周期的な関数の Fourier 係数に比例する量であり、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum F(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum f \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) t(\mathbf{s}) \quad (2)$$

で与えられる。 V は単位格子体積、 \mathbf{h} は Miller 指数 hkl 、 \mathbf{s} は散乱ベクトル、 \mathbf{r} は原子位置ベクトル、 f は原子散乱因子、 $t(\mathbf{s})$ は Debye-Waller 因子である。結晶構造因子の総和をとる解析法は Fourier 級数法と呼ばれている^{7,8)}。

Fourier 変換では無限級数和をとるから、観測限界からの級数打ち切り効果が入ってくる。即ち、電子密度は \mathbf{r}_i の関数であり実空間の値であるが、X 線回折データは逆空間に属する。無限に存在する逆格子点のうち回折像として観測できるのは、反射球と交わる点だけである。得られる電子密度には測定域で 1、その外側で 0 の階段関数がたたき込まれた形となり原子を中心としたリップルが生じる。

(1) 式で級数打ち切り分を加えることは困難なため、モデル (波動関数と結晶構造) に基づいた F^{calc} を計算し、結晶構造因子の差を係数とした差 Fourier 合成法で電子密度の差を計算する。

$$\begin{aligned} \Delta\rho(\mathbf{r}) &= \rho^{\text{obs}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{calc}}(\mathbf{r}) \\ &= V^{-1} \sum (|F^{\text{obs}}(\mathbf{h})| - |F^{\text{calc}}(\mathbf{h})|) \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}^{\text{calc}}) \end{aligned} \quad (3)$$

この方法では、観測外の反射強度がモデルによって類推した計算値に等しく差をとることで相殺されゼロになると仮定する。よって級数打ち切り補正が自動的になされる。この仮定から、求めた電子密度の精度は最小二乗法で最適化した程度ということになる。従って、対称心がなく位相のずれが問題になる場合や重原子を含む構造では十分な注意が必要である。

3. TI-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体

低温装置を装着した状態で、全方位の Bragg 反射の X 線強度を精密測定するには技術的限界がある。現状では He クライオスタットの代わりに、窓材が無い低温窒素吹き付け型冷却装置を使うこと

になる。低温窒素がノズルから空気中の試料に直接吹き付けられる構造のため、温度を変化させてもほぼ同じ実験環境でデータ測定することが可能である。臨界温度近傍で超伝導状態と常伝導状態での電子密度の差を観察するには、 T_c が100Kを超えるBi系やTl系銅酸化物超伝導体が試料として必要である。Bi系には変調構造が存在するため、Tl系を扱う。

銅酸化物高温超伝導体における結晶構造上の必要条件は、2次元格子状の CuO_2 層(超伝導面)とキャリア供給層とが交互に積層する多層ペロブスカイト構造をとることだと考えられている。Tl系超伝導体もこの条件に当てはまる。図2には、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$)の結晶構造を示す。 n はTl-O層とTl-O層とに挟まれる CuO_2 層数で、図のような2層のTl-OがペアになっているTl-O複層系と1層のTl-O単層系がある。図の $n=1, 2, 3$ の各相は、Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223と略される。当初は n と共に T_c が上昇すると考え

られたが、 n に対して T_c は凸関数となり、Tl複層系では $n=3$ で125Kの、Tl単層系では $n=4$ で122Kの最大値が報告されている^{9, 10}。 Cu-O のネットワークが超伝導を起こすと言われているが、図から明瞭なように、 $n=1$ は八面体型 CuO_2 面、 $n=2$ はピラミッド型 CuO_2 面、 $n=3$ は2枚のピラミッド型と平面型の CuO_2 面と、超伝導の有無と銅原子の周りの酸素の配位は直接関係がないようである。Tl系ではストイキオメトリからのずれ、あるいはTlイオンの形式電荷の+3からのずれが、キャリア供給源になっていると考えられている。

Tl複層系超伝導体は空間群 $I4/mmm$ の体心正方晶に属している。比較的厚い結晶が合成できる2212相を選ぶ。結晶構造は基本的には歪んだペロブスカイト構造であり、 CuO_5 ピラミッドからなる CuO_2 層と2重のTl-O層とが c 軸方向に積み重なっている^{11, 12}。 Cu 原子は CuO_5 ピラミッド内にのみ存在し、2組のピラミッドは体心で結ばれている(図2)。

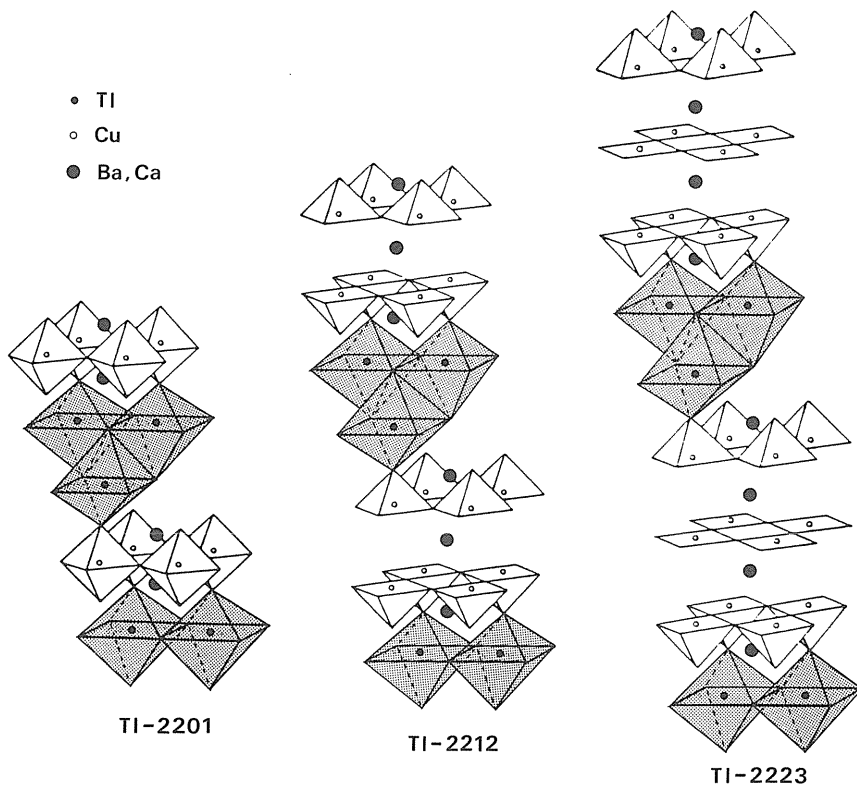


Fig.2 Polyhedral representation of the crystal structures of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$).

単結晶試料は 1233K に溶かした $Tl_2O_3-2CaO-3BaCuO_2$ のメルトを 1073K に徐冷し、その後急冷することにより合成した。 $370 \times 250 \times 100 \mu m^3$ の大きさの母結晶をカットし、低温放射光実験用の直径 $80 \mu m$ の球結晶、室温封入 X 線管実験用の直径 $120 \mu m$ の球結晶と SQUID 測定用結晶を作製した。c 軸に垂直に 100Oe の磁場をかけた磁化率測定の結果 $T_c = 108K$ (onset) を得た¹²⁾。

予備実験は室温で封入管式 Mo K α 線と市販の 4 軸回折計を用いて行なった。3次元積分反射強度を 1/2空間内 ($2\theta \leq 155^\circ$)、43188 反射 (各反射、最高 3 回スキャン) について得た。等価な反射の平均後、 $F > 3\sigma_F$ の 637 独立反射を得て、非線形最小二乗法や Fourier 法による解析に使用した¹²⁾。数か月かけてこれほど多量の反射を測定したのは、大部分が弱い反射であり S/N 比を上げる必要からである。しかし温度依存性を調べる実験では、これ以上の精度を保ちながら如何に測定時間を短縮できるかが成功の鍵を握っており、本実験では放射光 X 線を利用することとなった。

4. なぜ放射光か

分光学と異なり回折現象を扱うので、共鳴散乱のような特殊な場合を除き X 線エネルギーの選択にはある程度の幅がある。その意味で、放射光のもつ連続光という特徴をフルに利用するわけではないが、Tl 系超伝導体の電子密度解析では連続光の恩恵を受けている。キーワードは「吸収」である。即ち、(1) X 線の波長が任意に選べることで吸収の効果を小さくできる。図 3 に、Tl 系超伝導体に含まれる重原子 Tl と Ba の原子吸収係数を示す¹³⁾。Mo K α 特性 X 線では、Tl の L_I 吸収端 ($\lambda = 0.8081 \text{ \AA}$) が近くにあり吸収が大きい。実験では散乱や検出器等の考察から極端波長でなく $\lambda = 0.6 \text{ \AA}$ が選択されたが、それでも Tl 原子の吸収を Tl L_{III} 吸収端の長波長側とほぼ同程度に小さくすることができた。線吸収係数 μ で比べてみると、Mo K α で $518.2(\text{cm}^{-1})$ 、 $\lambda = 0.6 \text{ \AA}$ で $317.1(\text{cm}^{-1})$ となる。

(2) もう一つの重要な点は、十分な S/N 比でもって小さな結晶が使用でき、結晶全体の吸収係数を小さくできることにある。球結晶の吸収補正因子 $A^* = V/\int \exp(-\mu t) dV$ の $\sin\theta/\lambda = 0$ の値で比較すると、Mo K α 、 $120 \mu m$ では 42、 $\lambda = 0.6 \text{ \AA}$ 、 $80 \mu m$ では 6.1 と約 1/7 になっている。もちろん直径 $80 \mu m$ 結晶での精密測定には実験室 X 線は弱すぎる。

結晶内の電子分布を正確に求めるためには、結晶構造因子の実測値 F^{obs} を正しく得ることが必要となる。高温超伝導体は完全性の点で運動学的理論が使える結晶である。運動学的理論では入射波の原子による散乱のみを考え、微小領域相互で X 線の干渉性が無いものとして扱っている。そしてある程度の完全性を含む現実の結晶に対しては、この入射波と散乱波の相互作用を消衰効果として半経験的な補正式で最適化している。一般に消衰効果は光学距離が短いと小さく、小結晶が使えることで運動学的理論の適合性が良くなり結果的に解析精度を上げている。

短波長を用いるメリットがもう一つある。外殻電子の分布は低次の反射に効くので低次の反射の精密測定が大切である。しかし、この場合でも回折の大部分は内殻電子からの寄与によるので高次の反射まで使って構造パラメータを正確に決める必要がある。回折計及び観測球の限界から、散乱

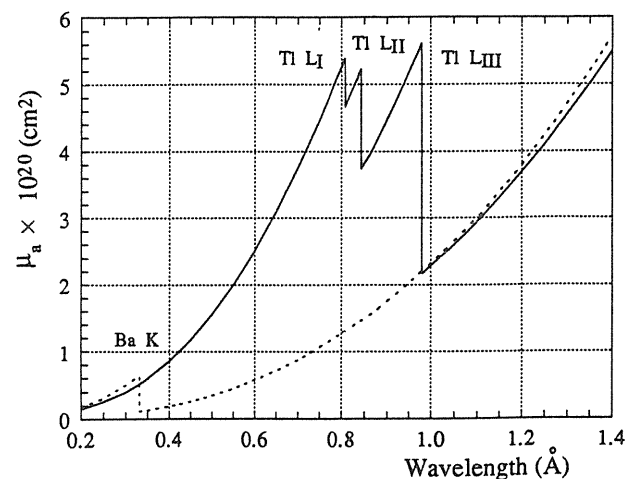


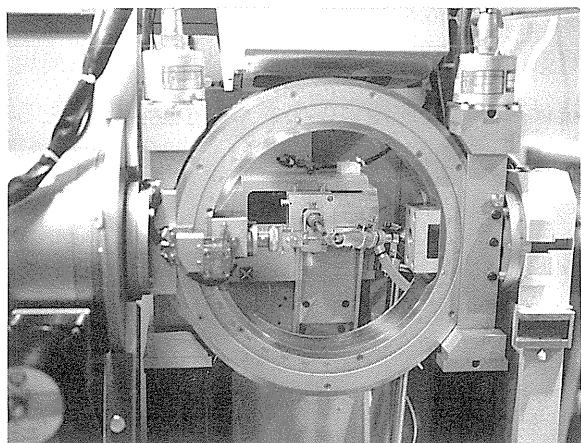
Fig.3 Atomic absorption coefficients of Tl and Ba atoms.

角 2θ の最大値が同じなら短波長のほうが高次の反射まで測定できる。

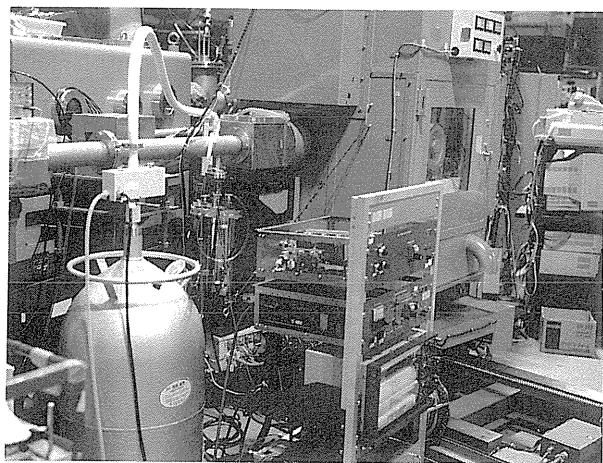
5. 実験と解析

3次元積分反射強度データは高エ研・PF BL-10A設置の垂直型4軸回折計で収集した(図4)^{14,15)}。BL-10Aでは通常、偏向電磁石からの白色X線をSi(111)モノクロメータで単色化している。波長は前に述べた $\lambda = 0.6 \text{ \AA}$ ($E = 20.7 \text{ keV}$) である。実験期間中、PFリングは陽電子、2.5GeV、350-200mAで運転されていた。

単結晶試料を細いガラス管にマウント後マニキュアで表面を覆った。空気に触れることで結晶が



(a)



(b)

Fig.4 Photographs of (a) a four-circle diffractometer with a cold-gas nozzle and (b) the cooling system at BL-10A.

壊れるとの報告があったからである。実際には4年以上にわたり数回の低温実験に使用しているが安定でX線強度にも変化はみられない。低温窒素吹き付けによる冷却で、 $104 \pm 1.5 \text{ K}$ と $120 \pm 0.5 \text{ K}$ でデータ測定した。格子定数は、 $a = 3.838 \pm 0.001$, $c = 29.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [104 K], $a = 3.838 \pm 0.001$, $c = 29.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [120 K]で、常温の $a = 3.8546 \pm 0.0006$, $c = 29.455 \pm 0.008 \text{ \AA}$ に比べ単純に減少している。

シンチレーション検出器を用い、 ω - 2θ ステップスキャン法で各ステップのX線強度を測定した。スキャン幅内で積分後バックグラウンド補正を行ない積分強度データとした。プロファイルの例を図5に示す。蓄積電流値の減少は12反射測定毎に標準反射の強度を参照することで補正した。時間節約のため、常温で強度ゼロや非常に弱い反射については低温測定を行なわなかった。 $\sin\theta/\lambda = 1.37$ までの測定領域で等価な反射の平均後、 104 K で302個、 120 K で383個の独立な反射を得た。吸収やX線異常分散効果を考慮し完全直線偏向を仮定して解析を続けた。酸素以外は自由原子状態でHartree-Fock法で計算された原子散乱因子を用いた。酸素 O^{2-} は MgO 中での計算値を利用した。

等方性消衰因子を含め全パラメータを最小二乗法プログラムRADYで最適化した。この最適化では重み $1/\sigma^2(F)$ で残差因子を最小にし、重原子で

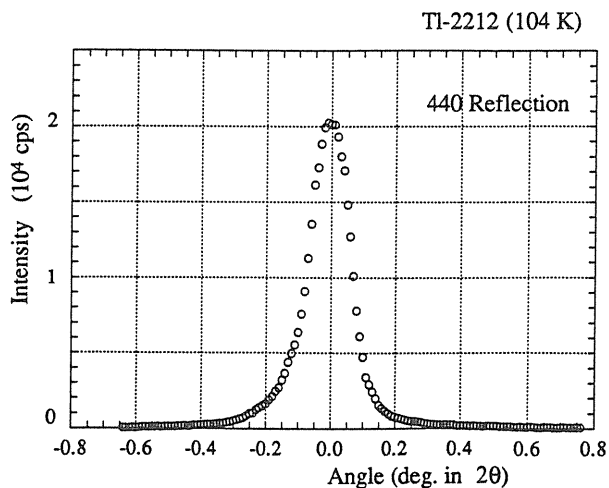


Fig.5 ω - 2θ step scan for the 440 reflection.

あるBaとTl原子に4階テンソルのGram-Charlier非調和熱振動項を取り入れた。最終のRおよび R_w 値は、104Kデータで0.014と0.016、120Kで0.010と0.016であった。最小二乗法の最終サイクルで得られた $F^{calc}(\mathbf{h})$ と $F^{obs}(\mathbf{h})$ からプログラムFRAXYにより差フーリエ合成を行なった。最終の原子座標を表1に示す。図2からわかるようにTl系の結晶では構造を構成する全原子が(0, 0, z), (0, 1/2, z)や(1/2, 1/2, z)の様な特殊位置に存在しているため、z座標のみが変数である。

6. T_c 前後での電子密度分布の変化

図6にTl-2212相の超伝導転移前後での(100)差フーリエ図を示す。(a)図と(b)図には、夫々超伝導状態104Kと常伝導状態120Kとの差電子密度 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ が比較してある。Tl-2212相では図7のようにBa-O層と2重のTl-Oが一对の CuO_5 ピラミッドを挟み込む。このため $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 図では、 TlO_6 八面体と CuO_5 ピラミッドの中心を通る $x_2 = 1/2$ セクションが合成してある。 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ の空間分布変化をみてまず気づくのは、臨界温度を境に低温側の104Kになると顕著なピークが観測できることである。2次の相転移で温度差が小さい2測定の間で特別な系統誤差が入るとは考えにくく、観測値から $\Delta\rho(\mathbf{r})$ へ伝播する誤差は実空間全体にほぼ均一に散らばると予想される。蓄積電流値の減少など放射光実験の特殊性もあるので104K測定を2回試みた(1992年3月及び1993年10月)が、両者に

は本質的な差は見られなかった。

図6に現われた $\Delta\rho(\mathbf{r})$ の特徴を要約してみる。 T_c 以下になると[1]頂点酸素O(2)の周囲に正負ピーク、[2]Cu原子の周囲に正負ピーク、[3](1/2, 1/2, 0)上のCu-Cu間に正ピークが出現する。120Kのマッピングにも兆候らしきものが出ているように見えるが、 T_c 以下で非常に強調され明瞭になってくる。

O(2)近傍の特徴は、+c方向(Tl側)約0.5Åに電子密度 $1.8e/\text{\AA}^3$ の正ピーク、-c方向(Cu側)約0.6Åに $-1.2e/\text{\AA}^3$ の負ピークが存在することである。このc軸方向での電子分布の偏りは、O(2)がTl側にずれ電子軌道が急速に非対称的になった結果とみなせる。この傾向は、他の原子の温度因子が変化しないのにO(2)の u_{33} のみが $0.0082(6)\text{\AA}^2$ [120K]から $0.0019(9)$ [104K]へ変わることも現われている。頂点酸素O(2)の揺らぎは、Tl原子とCu原子がキャリアのやりとりを行なっているとすると考え易い。

Cu原子の周りでの電子密度分布は超伝導のメカ

Table 1 Fractional atomic coordinates of Tl-2212; Ca at (0, 0, 0). Standard deviation in parenthesis.

Atom	x	y	z [104K]	z [120K]	z [296K]
Tl	0.5	0.5	0.21322(2)	0.21326(1)	0.21334(1)
Ba	0	0	0.12077(2)	0.12065(1)	0.12086(1)
Cu	0.5	0.5	0.05335(2)	0.05337(1)	0.05348(1)
O(1)	0	0.5	0.05247(5)	0.05233(4)	0.05259(4)
O(2)	0.5	0.5	0.1457(1)	0.14505(7)	0.14495(7)
O(3)	0.5	0.5	0.2821(2)	0.2817(1)	0.2817(1)

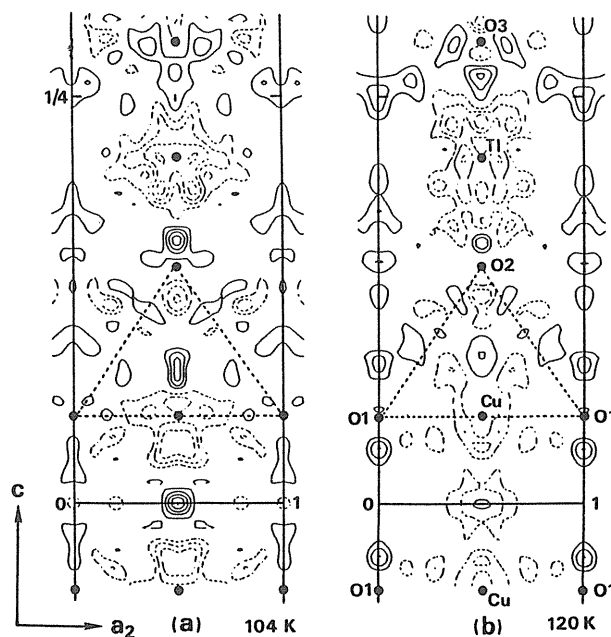


Fig.6 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ maps at (a) 104K and (b) 120K of Tl-2212 on (100) at $x_1=1/2$. The solid and dashed lines represent positive and negative values, respectively; zero contour is omitted (intervals= $0.4e/\text{\AA}^3$).

ニズムを考える上で特に重要である。 $\Delta\rho(r)$ 図によるとピラミッド底面に垂直に一組の正負ピークが転移点以下で現われている。頂点酸素O(2)側0.86 Åの距離に1.3e/Å³の正ピーク、その反対側にかなり広がった-1.4e/Å³の負領域が現われている。少なくとも、Cu 3dz²軌道の局在がT_c前後で大きく変化している。おそらくは、Cu dz²軌道とO(2) p_z軌道とに共有性のオーバーラップが存在するであろう。もう一つ、Cu原子の周りにはO(2)とは反対側のピラミッド底面間にも正ピークが現われている。この一对のピラミッドのCu-Cu距離は金属結合距離2.7Åに近い。このように、 $\Delta\rho(r)$ マップからはCu原子同士の重なりやCu dz²軌道の重要性が示唆される。

高温超伝導がc軸に垂直なCuO₂面で起こっていることは広く受け入れられている。図8にCuO₅ピラミッド底面近傍での $\Delta\rho(r)$ 図を示す。得られた電子密度は極めて調和的であり、転移前後での変

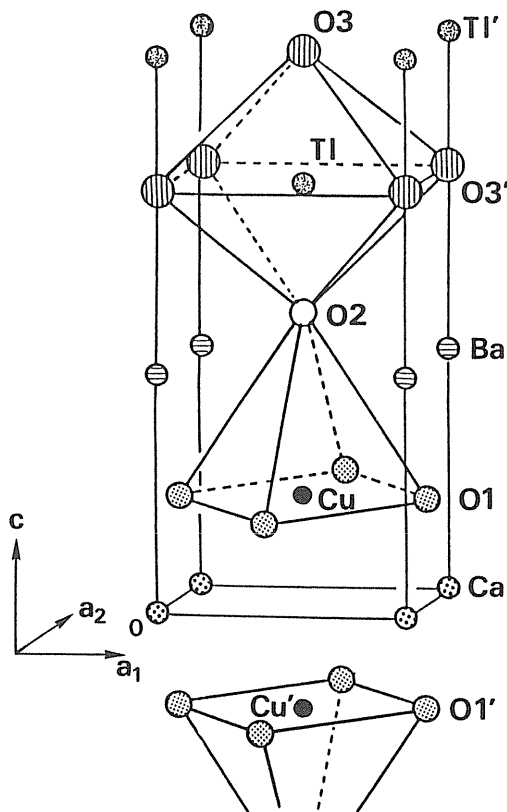


Fig.7 TlO₆ octahedron and CuO₅ pyramid in TI-2212.

化はほとんど検出できなかった。意味することは、この伝導層内では電子が局在していないか、X線では検出できない状態にあるかである。

7. バンド理論との比較

バンド理論はFermi流体に平均場近似を用いている。このため高温超伝導体に対してはFermi面

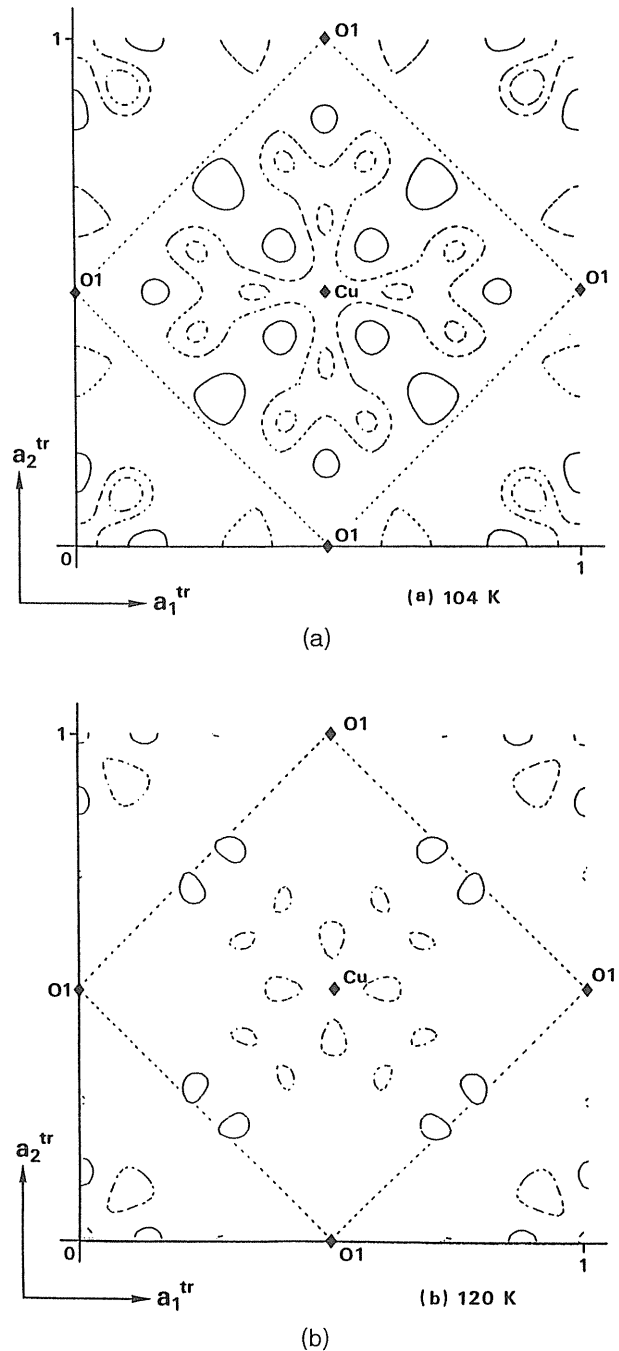


Fig.8 $\Delta\rho(r)$ maps passing through Cu atoms ($z=0.05335$) on (001) at (a) 104K and (b) 120K. The contouring is the same as in Fig.6.

がFermi準位のところで定義できるかどうかという問題を抱えている。従って、たとえFermi面の特殊性や電荷やスピンの揺らぎを考慮しても超伝導の本質的描像が描けないかもしれない。しかし、ここでは実験との比較を試みることに絞ることにし、バンド伝導でどこが説明できるかを考えることにする。

ここで取り上げたTl-2212相については、LAPW法によるバンド計算の結果が存在する¹⁴⁾。その結果を整理する。面内方向では広いCu-Oバンドが存在する上、酸素原子とTl原子が混成軌道を作っている。面間では頂点酸素を含むTl-O(2)バンドがFermi準位を通り金属的になっている。第一原理的な計算でも同様の傾向が報告されている¹⁵⁾。電子密度図と対応させるため、正方体心格子の Γ_1 点近傍におけるFermi準位を通る状態での電荷密度分布を図9に示す。図は(1 $\bar{1}$ 0)面へのプロットである。O(3)-Tl-O(2)-Cuについてc軸方向に伸びた分布が得られており、104Kでの $\Delta\rho(\mathbf{r})$

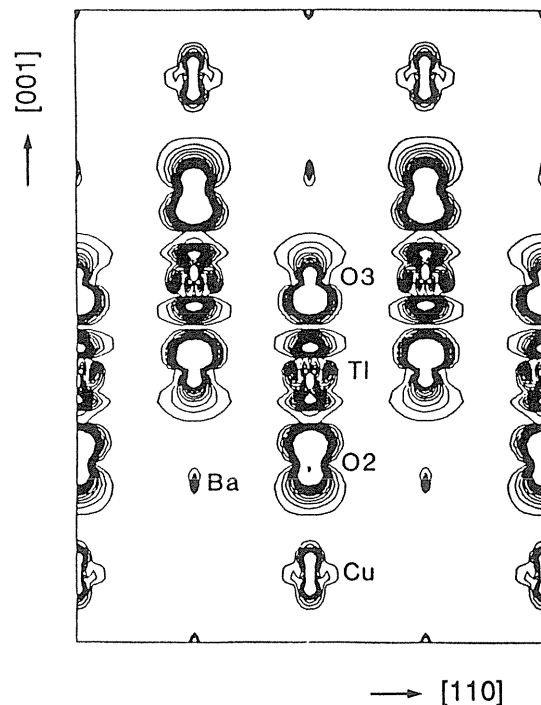


Fig.9 Charge density plots from the LAPW band calculations at the Γ_1 state on (1 $\bar{1}$ 0) for Tl-2212¹⁴⁾. Contour intervals are $10^{-3}e/a$.

観測パターンと良い一致を示す。特にO(2)の周りでTl側に引っ張られたパターンが計算に含まれることは注目に値する。面内での電子密度分布には余り似たところがない。 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 観測パターンでは球対称に近い分布が示唆されているが、図10のCu-O(1)面でのバンド計算電荷密度図では、Cu-O $dp\sigma$ の局在電子が2次的にO(1)原子の方向に伸びているのが顕著に見られる。

以上と電子密度解析結果を比較すると、c軸方向にはバンド的(金属的共有結合的)であるが、CuO₂面内では性質がそれとは大きく異なっていることが示唆される。

8. 原子間距離の温度依存性

原子間距離にも電子分布に対応した不連続な変化が T_c 前後で現われている。特に興味深いのは、Cu-O(2), Tl-O(2), Tl-(3)のような面間を表す距離の温度依存性である。図11に代表的な原子間

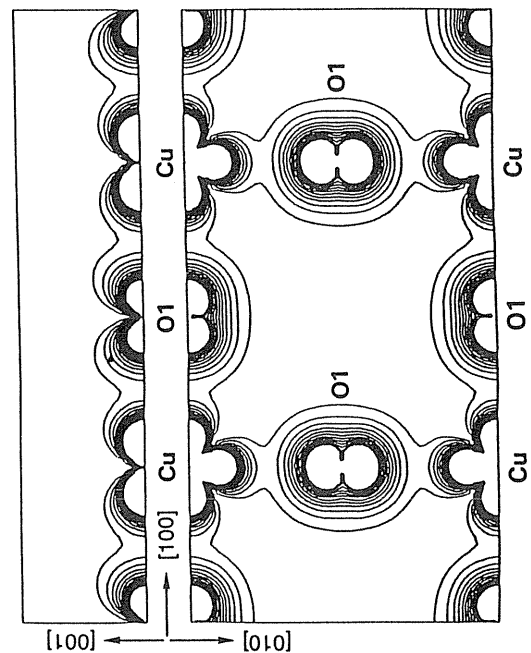


Fig.10 Charge density plots from the band calculations on (010) and (001) for Tl-2212¹⁴⁾. Strong Fermi surface nesting is seen along [100] and [010] for the Cu-O $dp\sigma$ bands. Contour intervals are $2 \times 10^{-3}e/a$.

距離を示す。原子の標記は図7に従っている。c軸に垂直な面内では温度に対しスムーズな変化を示すのに対し、c軸方向(面間)では T_c 前後で原子間距離が大きく変動している。格子定数の変化はスムーズなため、構成原子のz座標に特徴的な変化が現われている(表1)。Tl-OやCu-O結合距離について T_c 近傍で不連続があることや局所構造の変化については報告例がある¹⁶⁻¹⁸⁾。

Tl d_{z^2} 軌道による安定化のため、 TiO_6 八面体ではもともと面間のTl-O(3)とTl-O(2)距離が短く、面内のTl-O(3')距離が長くなっている。 T_c 以下になるとTl-O(2)距離が更に激しく縮まり、反対側のTl-O(3)距離が若干伸びている。即ち、Tl原子がO(2)原子に引き寄せられる一方で、O(2)原子もCu原子からTl原子の方に引き寄せられている。120Kから104Kへと冷却した時のTl-O(2)

距離の変化は1%以上と他の結合距離に比べ著しく縮まっている。

CuO_2 ピラミッドではCu-O(2)距離が温度が下がるにつれて逆に伸びている(室温から低温側へ、 2.694 ± 0.002 , 2.697 ± 0.002 , $2.715 \pm 0.003 \text{ \AA}$)。特に転移点を挟んでの急激な変化は特徴的である。ピラミッドペアのCu原子間は、Cu-Cu'距離で $3.1506 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ [296K] から $3.137 \pm 0.001 \text{ \AA}$ [104K] へと格子定数の2倍程度に縮む。底面酸素間のO(1)-O(1')距離は温度が下がったにもかかわらず T_c 以下で有意義に伸びている。 T_c 以下で頂点酸素O(2)はCu原子から離れるが、Cu原子は更に隣のCu原子に引き寄せられる。Tl-Cu全体の距離では格子定数と同程度の変化のため、局部的に大きな変化を示していることになる。

最後にもう一度強調したいのはO(2)原子の挙動である。この原子が全ての鍵を握っていると言っても過言ではないだろう。即ち、Tl原子とCu原子に挟まれたO(2)原子は、Tl原子側へ大きく変位している。

9. おわりに

銅酸化物高温超伝導体は、 CuO_2 面内と面間とは大きく物性が異なるという2次元性を持っている。この異方性は今回の T_c 前後での電子密度解析や結合距離にも強く現われている。そして、2次元的な変化は超伝導を起こす低温側で強調される。超伝導転移に伴い、頂点酸素O(2)やCu原子にはc軸方向に電子の局在が現われるが、伝導域であるCu-O(1)面内では明瞭な $\Delta\rho(\mathbf{r})$ の空間分布変化は観察できない。このように、電子密度分布においても面内と面間で異なった役割を持つ高温超伝導のメカニズムを必要としている。

図6の $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 分布に示されるように、O(3) $2p_z$ -Tl $6s$, $5d_{z^2}$ -O(2) $2p_z$ -Cu $3d_{z^2}$ 軌道の存在が重要な意味を持つ。とりわけTl-O(2)-Cu領域での超伝導転移に伴う差電子密度の変化が大きく、Tl原子から頂点酸素を通して伝導領域へと流れるキ

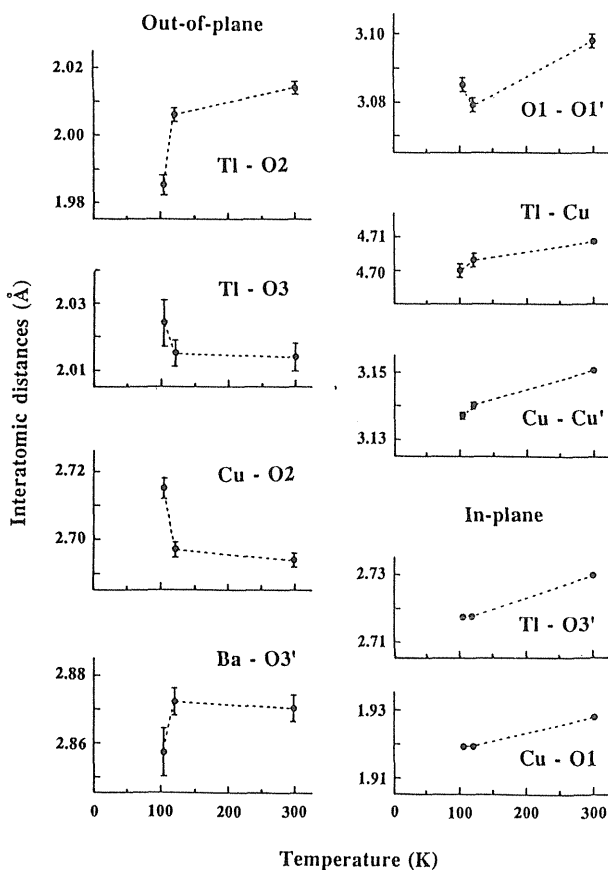


Fig.11 Temperature dependency of interatomic distances of Tl-2212.

キャリアの電荷移動帯となっていると考えられる。TI-2212相中のキャリアは運動可能であり Fermi 面近傍のキャリアとも深い関わりをもっている。伝導層は CuO₂ 面内と言われているが、面内の $\Delta\rho(\mathbf{r})$ は図 8 に示される通り、球状の原子散乱因子を用いてモデルフィットできている。面内のバンド計算からは共有性を帯びた Cu-O d_{ps} 結合が予想されるが、それに対応するような局在電子は少なくとも X 線回折では観察されていない。

超伝導転移では Fermi 面近傍のキャリアがペ어링を起こすことで Fermi 面近傍の電子状態が変化するはずである。又このとき、 T_c が高いことから強いペ어링が期待できるであろう。従って観測された $\Delta\rho(\mathbf{r})$ の温度依存性は、超伝導あるいは超伝導に深く関わる領域での電子状態の変化を強く反映することになるはずである。超伝導転移近傍での TI-O(2)-Cu 電荷移動領域中の $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 変化は、この電子状態の変化に対応して出現したと考えられる。

以上、 T_c 前後での結晶内電子の空間分布変化と構造変化をみてきた。X 線回折では時間的・空間的に平均されたものしか見られないという制約があり、高温超伝導の発現と電子密度分布の変化が直接関係づけられるかどうか等、今後の研究を待たなければならない部分も多い。しかし、キャリア濃度一定の条件で T_c 前後で TI-O(2)-Cu 領域の電子密度分布に差が現われたことは、何か在那里で起こっていることであり強調しておきたい。

本研究の大部分は川口健一、森丈晴、中尾昌夫の各氏との共同研究で行なわれたものである。彼らに感謝を述べて終わりとしたい。

10. 補足 (散乱振幅と電子密度)

Born 近似のおかげで回折理論は著しく単純化される (運動学的理論)。この理論を使用すると、回折波の散乱振幅が散乱体の電子密度分布の Fourier 変換に比例することが導かれる。ここでは、Schrödinger の方程式から出発して、第一 Born 近

似に基づいた運動学的理論で電子密度を表現してみる。

今、平行ビームの入射 X 線 \mathbf{k}_0 が結晶とぶつかり、 \mathbf{k}_1 (回折線方向) と \mathbf{k}_2 方向に光子を生じる場合を考える。光子ビームを電場 $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ と磁場 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) とで表すとき、真空中でのベクトルポテンシャル \mathbf{A} は Maxwell 方程式 $\nabla^2 \mathbf{A} - (1/c^2)\partial^2 \mathbf{A}/\partial t^2 = 0$ に従う。この方程式の解は入射単色 X 線に対し $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ である。

ここでは、物質系と輻射場との相互作用項に対し、量子状態での遷移確率を考えてみる。入射波の輻射場は、エネルギー固有ケット $|n_0, 0_1, 0_2\rangle$ とエネルギー固有値 E_n を用いて $\mathbf{H}_0 |n_0, 0_1, 0_2\rangle = |n_0, 0_1, 0_2\rangle E_n$ と表わすことができ、一方、X 線入射前の基底状態にある電子は状態ベクトルで $\mathbf{H}_c | \Psi_0 \rangle = | \Psi_0 \rangle E_c$ と書ける。この \mathbf{H}_0 と \mathbf{H}_c からなる系は、ハミルトニアン固有状態からはずれ、ポテンシャルが時間に依存して変化する (時間を含む摂動論)。 \mathbf{H}' を物質と放射線との相互作用を表すとし、 $t > t_0$ での全体の系 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_c + \mathbf{H}'$ は、Schrödinger 方程式

$$\mathbf{H} | \Psi \rangle = (i\hbar) d | \Psi \rangle / dt \quad (\text{A1})$$

に従う。 $| \Psi \rangle = | \Psi_0 \rangle | n_0, 0_1, 0_2 \rangle$ であり、状態は結晶外へであれば再び \mathbf{H}_0 の固有関数となる。結晶学は、 \mathbf{k}_1 方向での光子 1 の確率に対応した X 線強度を問題にする。一電子系の場合、 \mathbf{H}' は、入射場の電磁波に相当するベクトルポテンシャルと運動量の演算子で

$$\mathbf{H}' = -em^{-1}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + (2m)^{-1}e^2 A^2 \quad (\text{A2})$$

と書くことができる。ただし、電荷 e 、質量 m である。

時間依存性を取り入れて (A1) 式の解を得ることは、 $[t < t_0$ での状態ケット $| \Psi_n(t) \rangle = | n \rangle \exp$

$\{(ih)^{-1}E_n t\}$ が, $t > t_0$ で $|\Psi(t)\rangle = \sum |\Psi_n(t)\rangle c_n(t)$ となる」係数 $c_n(t)$ を適当な初期条件と Schrödinger 方程式から見いだすことである。(A1) 式を

$$\Sigma \mathbf{H}' |\Psi_n(t)\rangle c_n(t) = (ih) \Sigma |\Psi_n(t)\rangle dc_n(t)/dt \quad (A3)$$

と書き直し, 状態ベクトル $|\Psi_f\rangle = |\Psi_c, 0_0, 1_1, \dots\rangle$ の係数を時間の関数として解けば, 入射光子が散乱ビームに見いだされる確率が求まる。(A3)式の両辺に $\langle \Psi_f |$ をかけて積分する。

$$\begin{aligned} \Sigma \langle \Psi_f | \mathbf{H}' | \Psi_n \rangle c_n &= (ih) \Sigma \langle \Psi_f | \Psi_n \rangle dc_n(t)/dt \\ &= (ih) dc_f(t)/dt \quad (A4) \end{aligned}$$

c_f の時間微分は $\exp\{(ih)^{-1}E_n t\}$ を用いて,

$$\begin{aligned} dc_f(t)/dt &= (ih)^{-1} \Sigma \exp\{(ih)^{-1}(E_f - E_n)t\} \\ &\quad \langle f | \mathbf{H}'(t) | n \rangle c_n(t) \\ &= (ih)^{-1} \Sigma_n \exp(i\omega_{fn}t) \mathbf{H}'_{fn}(t) c_n(t) \quad (A5) \end{aligned}$$

と書ける。時間について積分し, 係数 $c_n(t)$ で記述する。

$$\begin{aligned} c_f(t) &= (ih)^{-1} \int \Sigma_n \exp(i\omega_{fn}t') \mathbf{H}'_{fn}(t') c_n(t') dt' \\ &= (ih)^{-1} \int \Sigma' t' [\Sigma_n \exp(i\omega_{fn}t') \mathbf{H}'_{fn}(t') \{c_n(t_0) + \\ &\quad (ih)^{-1} \int \Sigma_m \exp(i\omega_{nm}t'') \mathbf{H}'_{nm}(t'') c_m(t'') dt''\}] \quad (A6) \end{aligned}$$

この(A6)式を, $c_i(t_0) = 1$, $c_f(t_0) = 0$ で規格化し展開すると Born 級数を得る。

$$\begin{aligned} c_f(t) &= (ih)^{-1} \int_i \Sigma \exp(i\omega_{fn}t') \mathbf{H}'_{fn}(t') dt' \\ &\quad + (ih)^{-2} \int_i dt' \int_{i'} \Sigma' t'' \Sigma \exp(i\omega_{fn}t') \\ &\quad \times \mathbf{H}'_{fn}(t') \exp(i\omega_{ni}t'') \mathbf{H}'_{ni}(t'') + \dots \quad (A7) \end{aligned}$$

(A7)式第1項は, 初期状態 i から終状態 f への遷移を表し, 第2項は, i から中間状態 n に遷移した

後, n から f に遷移する過程を表している。第3項は, 3段階過程で f に遷移する項である。一般の運動学的理論では物質と放射線との相互作用が非常に弱いとして, Born 級数(A7)式の第1項のみを扱う(第一 Born 近似)。

散乱体の効果があまり強くないときには, Born 近似は“悪くない近似”として使える。又このときには, 散乱体内の波動関数を入射波の波動関数で置き換えることができる。この時, 散乱に寄与するのは(A2)式の第2項のみとなる。

$$\begin{aligned} c_f(t) &= (ih)^{-1} \int \exp(i\omega_{fn}t') \times \\ &\quad \langle \Psi_c, 0_0, 1_1 | (2m)^{-1} e^2 A^2 | \Psi_0, 1_0, 0_1 \rangle dt' \\ &= (ih)^{-1} \int \exp(i\omega_{fn}t') \langle \Psi_c \exp\{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}\} | \Psi_0 \rangle \\ &\quad \{ \langle 0_0, 1_1 | \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ | 1_0, 0_1 \rangle + \langle 0_0, 1_1 | \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^- | 1_0, 0_1 \rangle \} \\ &\quad \exp\{-i(\omega_0 - \omega_1)t'\} \\ &\quad \times (\varepsilon_0 V)^{-1} (h/2\omega) (e^2/2m) (\varepsilon_\mu \cdot \varepsilon_\nu) dt' \\ &= C \int F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) \exp(i\omega_{fn}t') \exp\{-i(\omega_0 - \omega_1)t'\} dt' \quad (A8) \end{aligned}$$

ここで, $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) = \langle \Psi_c | \exp\{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}\} | \Psi_0 \rangle$ 。 $F(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0)$ は散乱振幅を表し, ポテンシャル $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ に関する3次元フーリエ変換となる。 \mathbf{a}^- と \mathbf{a}^+ は光子の吸収, 生成に関係した演算子, 積分範囲は t_0 から t までである。定数 $C = 2 (ih)^{-1} (\varepsilon_0 V)^{-1} (h/2\omega) (e^2/2m) (\varepsilon_\mu \cdot \varepsilon_\nu)$, V : 散乱体の体積, ε : 偏光因子, $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{1/2}$: 屈折率である。この(A8)式を Dirac の δ 関数を用いて表現すると,

$$c_f = CF(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_0) 2\pi \delta(\omega_{fn} - (\omega_0 - \omega_1)) \quad (A9)$$

となる。振動数の差は初期状態と終状態でのエネルギー差であり, 散乱系では多くの励起状態がとれる。電子密度解析では弾性散乱を利用しているので散乱で振動数が変化しないと考えてよい。即ち, $|\mathbf{k}_1| = \omega_1/c = \omega_0/c = |\mathbf{k}_0|$ である。 $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{q} = \mathbf{s}$ として, 弾性散乱波の遷移確率を表現する

と,

$$P \approx c_f^2 = C^2 |\langle \Psi_0 | \exp\{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}\} | \Psi_0 \rangle|^2 = C^2 |F(\mathbf{s})|^2 \quad (\text{A10})$$

となる。 $F(\mathbf{s})$ は構造因子である。

多電子系では、 N 個の電子の和をハミルトニアンの運動学的寄与部分のみで取ってよい。電子 i のスピนว変数として σ_i を導入し電子どうしが区別できないとすると、構造因子は

$$\begin{aligned} F(\mathbf{s}) &= \langle \Psi_0 | \sum \exp\{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_i\} | \Psi_0 \rangle \quad (i=1, N) \\ &= N \int_{\mathbf{v}} \cdots \int_{\sigma} \Psi_0^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \cdots, \mathbf{r}_i, \sigma_i, \cdots, \mathbf{r}_n, \sigma_n) \\ &\quad \times \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \cdots, \mathbf{r}_i, \sigma_i, \cdots, \mathbf{r}_n, \sigma_n) \\ &\quad \times d\mathbf{v}_1 d\sigma_1 \cdots d\mathbf{v}_i d\sigma_i \cdots d\mathbf{v}_n d\sigma_n \quad (\text{A11}) \end{aligned}$$

と表される。一方、電子密度についても同様の表現を用いて

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= N \int_{\mathbf{v}} \cdots \int_{\sigma} \Psi_0^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \cdots, \mathbf{r}_n, \sigma_n) \\ &\quad \times \Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \cdots, \mathbf{r}_n, \sigma_n) d\sigma_1 \cdots d\mathbf{v}_n d\sigma_n \quad (\text{A12}) \end{aligned}$$

と書くことができる。(A11)式と(A12)式から、散乱振幅(構造因子)と電子密度の関係式

$$F(\mathbf{s}) = N \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i) d\mathbf{v} \quad (\text{A13})$$

が得られる。

文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. **B64**, 189 (1986).
- 2) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Rev. Mod. Phys. **60**, 585 (1988).
- 3) N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman : Phys. Rev. **B37**, 5158 (1988).
- 4) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989)
- 5) S. Sasaki, T. Mori, K. Kawaguchi and M. Nakao : Photon Factory Activity Report 1992 **10**, 210 (1993).
- 6) S. Sasaki, T. Mori, K. Kawaguchi and M. Nakao : *submitted*.
- 7) W. H. Bragg : Phil. Trans. **A179**, 253 (1915).
- 8) W. Duane : Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 489 (1925).
- 9) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. Savoy, R. Beyers and S. J. La Placa : Phys. Rev. Lett. **61**, 750 (1988).
- 10) H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura : Nature **334**, 510 (1988).
- 11) M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry and A. W. Sleight : Nature **332**, 420 (1988).
- 12) S. Sasaki, K. Kawaguchi and M. Nakao : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L467 (1992).
- 13) S. Sasaki : KEK Report **90-16**, 1 (1990).
- 14) J. Yu, S. Massidda and A. J. Freeman : Physica **C152**, 273 (1988).
- 15) R. V. Kasowski, W. Y. Hsu, F. Herman : Phys. Rev. **B38**, 6470 (1988).
- 16) W. Schäfer, E. Jansen, G. Will, J. Faber and B. Vcal : Mat. Res. Bull. **23**, 1439 (1988).
- 17) V. N. Molchanov, R. A. Tamazyan, V. I. Simonov, M. K. Blomberg, M. J. Merisalo and V. S. Mironov : Physica **C229**, 331(1994).
- 18) B. H. Toby, T. Egami, J. D. Jorgensen and M. A. Subramanian : Phys. Rev. Lett. **64**, 2414 (1990).

きいワード

高温超伝導体

J. G. Bednorz と K. A. Müller による La 系超伝導体 (1986年, $T_c \cong 30\text{K}$) 発見以後, 高温で超伝導状態になる酸化物を総称して (酸化物) 高温伝導体という。液体窒素温度以上で超伝導になる酸化物として, Y 系, Bi 系, Tl 系, Pb 系, Hg 系等が知られている。現在のところ高温で超伝導を示すのは, Cu を含んだ層状ペロブスカイト構造に限られる。

超伝導転移

ある物質の電気抵抗が転移温度以下でゼロになる現象を超伝導という。内部に磁力線が侵入しないマイスナー効果を伴い BCS 理論で説明される。超伝導・常伝導転移は, 磁場が侵入しないときには潜熱を伴わない 2 次相転移である。

酸化物高温超伝導体でもクーパー対の存在はほぼ確かであるが, クーパー対形成に必要な強い引力を説明できない。比熱が転移温度のところで不連続な関数となり, 超伝導・常伝導転移はやはり 2 次の相転移である。

一口メモ

ツククサ / ツククサ科 (*Commelina communis* L.)

ツククサは, 畑や道ばたによく見かけるごく普通の 1 年草です。朝露とともに開き, 露とともにしぼんでしまうところに和名の由来があるようですが, 初夏から秋にかけて, 鮮やかなコバルト色の花を楽しませてくれます。野草=ともすれば雑草となるのですが, これは人がその植物の名前を知らないからであり, ちょっとの関心を持たれば, 意外と親しみ易いものとなります。ツククサの花には, 興味深いものがあります。苞(ほう)と呼ばれる二つ折りになった緑色の苞葉が, 花を半分ほど包んでいて, 花がしぼんだあとも残って, 果実を包むようになっています。この苞の中を覗いてみると, 植物の巧みな営みを垣間みるような気がします。(H₂O)

