

電子物性の基礎

早稲田大学理工学部 寺崎一郎

1. はじめに：電子の遍歴性と局在性

本稿では、次回から始まるセラミックスの電磁氣的・光学的性質の理解の前提として、その電子状態について学部量子力学(量子化学)を1年間学んだ程度の読者を前提として解説する。

まずセラミックスの定義から明らかにしておきたい。理化学辞典(岩波第4版)によれば、セラミックスとは「成形、焼成などの工程をへて得られる非金属無機材料」のことである。感覚的には、金属結合ではなくイオン結合・共有結合が主体の化合物の総称のように思える。いずれにしても、特殊な作り方をしない限り結晶の一種である。

結晶とは原子が規則正しく配列し、基本並進ベクトルが定義できる系のことである。並進対称操作の下で1電子波動関数は厳密に解け、電子の波数を量子数として固有状態と固有エネルギーが完全に決定され、いわゆる固体のエネルギーバンドが得られる。まず2節において、分子の電子状態を考察し、原子の数を増やしてゆくことによって、波数空間ではなく実空間のイメージが湧きやすいアプローチで固体のエネルギーバンドを導こう。

著者はセラミックスの中でも遷移金属酸化物を研究しているが、その多くはd電子がイオン上に局在した磁性絶縁体である。バンド描像では電子は局在せず、そのスピンの自由度は死んで非磁性である。その意味で、磁性絶縁体はバンド描像が破綻した系であるといえる。そこで3節では、物質の磁性と、その源となる電子間のクーロン斥力を考察する。

セラミックスの研究は、1986年の高温超伝導セラミックスの発見を境に質的・量的な変革を遂げる。高温超伝導体は、2節のバンド描像と3節の局在描像の中間で発現する新現象である。超伝導以外にも、遍歴性と局在性の狭間でさまざまな新現象が発見されており、それをういた新機能性材料が検討されつつある。そこで4節では、遍歴性と局在性の狭間で起きる新現象とその理解の現状について解説する。

2. 分子から結晶へ～実空間からのバンド理論

まず原子が集まると電子状態はどのように変化するかを、水素原子を1個、2個、3個、N個と鎖状に連結しながら考察しよう。

水素原子の電子が満たすハミルトニアンは、

$$H_H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

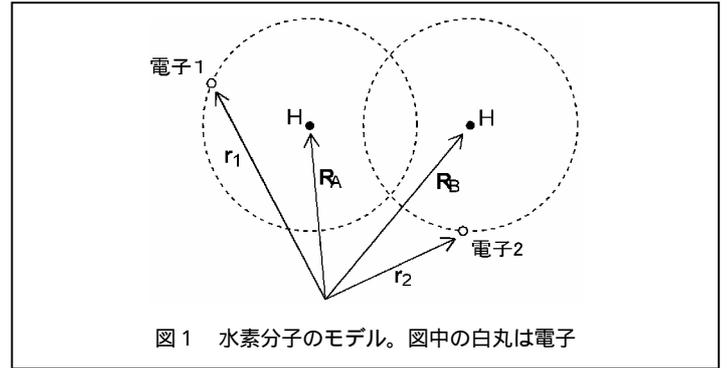


図1 水素分子のモデル。図中の白丸は電子

とかける。よく知られているように水素原子の電子状態は厳密に解け、1s, 2s, 2pといった周期律表の規則性が現れる。

では図1のような、水素分子H₂の場合はどうなるであろうか¹⁾。まず、水素原子は電子の動きに比べて十分遅いとして、原子核は平衡位置に止まっていると近似する。電子1(座標r₁)が感じる有効ハミルトニアンは、

$$H_{H_2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (2)$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (3)$$

とかける。ここでR_A, R_Bは水素原子の平衡位置、1,2は電子の番号である。式(2)の最後の項は、電子1と電子2の間のクーロン斥力を表わし、式(3)が電子1と電子2の座標をともに含んでいるため、電子1に対する1体問題として取り扱えない。そこで次のように「平均場」近似を導入し、電子2の座標を、その平均値(重心)<r₂>で置き換えてしまう。すなわち

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \langle \mathbf{r}_2 \rangle| \quad (4)$$

と近似すれば、式(2)はr₁のみの関数となる。試行関数として

$$\varphi_{\text{trial}}(\mathbf{r}_1) = C_A \phi_A(\mathbf{r}_1) + C_B \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (5)$$

を採用しよう。ここでφ_A, φ_Bは、原子A,Bの1s波動関数、C_A, C_Bは定数である。結局、解くべきシュレディンガー方程式は、

$$H_{H_2} \varphi_{\text{trial}} = E \varphi_{\text{trial}} \quad (6)$$

となる。式(6)の左からφ_A^{*}をかけて積分すると、

$$C_A E_{1s} + C_B t = C_A E + C_B s E \quad (7)$$

を得る¹⁾。ただし、E_{1s}は1s状態のエネルギー、t, sは

$$t = \int d^3 r_1 \phi_A^* H_{H_2} \phi_B \quad (8)$$

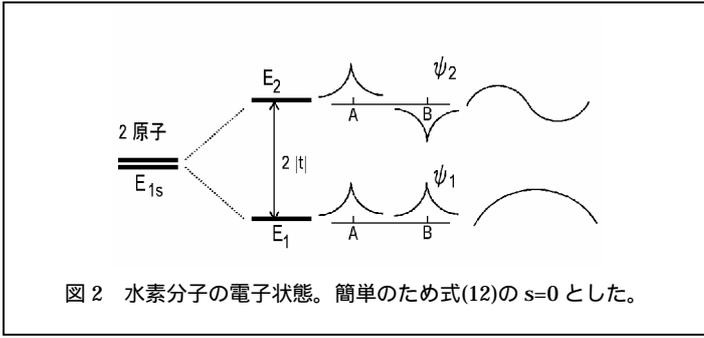


図2 水素分子の電子状態。簡単のため式(12)の $s=0$ とした。

$$s = \int d^3r \phi_A^* \phi_B \quad (9)$$

である。同様に、式(6)の左から ϕ_B^* をかけて積分すると

$$C_A t + C_B E_{1s} = C_A s E + C_B E \quad (10)$$

式(7)と式(10)が、 $C_A = C_B = 0$ という解以外の解を持つ条件から、固有エネルギーは

$$E_1 = \frac{E_{1s} + t}{1 - s}, \quad E_2 = \frac{E_{1s} - t}{1 + s} \quad (11)$$

となる。また対応する固有状態は次式のようにかける。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2s}} (\phi_A + \phi_B) \quad (12)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2s}} (\phi_A - \phi_B)$$

図2に水素分子の電子状態を模式的に示す。式(8)に1s軌道の波動関数を代入すると、 $t < 0$ であることがわかる。 t は重なり積分と呼ばれる物理量であり、電子が原子間を飛び移った方が $|t|$ だけエネルギーを得ることを意味する。これは量子力学の不確定性の発露のひとつであり、電子はできるだけ波動として広がることで位置のゆらぎ Δr を稼いで、運動量のゆらぎ $\Delta p \sim \hbar / \Delta r$ を小さくし、運動エネルギーを下げようとしている。実際、基底状態 ψ_1 は、図2に模式的に示すように、分子全体に広がった波動関数である。それに対して ψ_2 では、分子の重心で存在確率がゼロとなり、 Δr が小さくエネルギーが高い。前者を結合軌道、後者を反結合軌道という。エネルギー準位を見ると、水素原子では、2つの電子が結合軌道に入ることによって $|t|$ だけエネルギーが下がることがわかる。これが、水素原子が2原子分子を形成する理由である。ヘリウム原子には電子が2個いるので、2原子分子を作ったら、反結合軌道に電子が入って、逆に $|t|$ だけエネルギーが上がってしまう。したがってヘリウムは2原子分子を作らない。

仮想的に水素の3量体を考えよう。有効ハミルトニアンは、

$$H_{H_3} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=A}^C \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i|} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} \right) \quad (13)$$

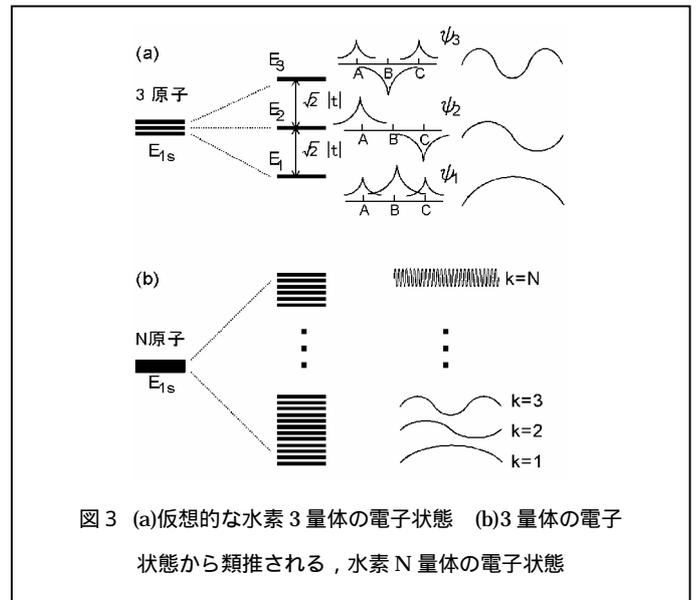


図3 (a)仮想的な水素3量体の電子状態 (b)3量体の電子状態から類推される、水素N量体の電子状態

とかける。式(5)と同様に、試行関数として

$$\phi_{\text{trial}} = C_A \phi_A + C_B \phi_B + C_C \phi_C \quad (14)$$

を選んで、係数 C_A, C_B, C_C を求める。原子AとCの間の重なり積分を無視すると、固有エネルギーと固有状態は

$$E_1 = E_{1s} + \sqrt{2}t, \quad E_2 = E_{1s}, \quad E_3 = E_{1s} - \sqrt{2}t \quad (15)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\phi_A + \sqrt{2}\phi_B + \phi_C)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_A - \phi_C) \quad (16)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_A - \sqrt{2}\phi_B + \phi_C)$$

となる。図3(a)の右側に図示するように、 ψ_1, ψ_2, ψ_3 は、「定在波」と対応付けられる。したがってこれを一般化すると、N個の水素原子列の場合は図3(b)のようになるに違いない。式で表せば

$$\psi_k = C \sum_{n=1}^N \phi_n \sin\left(\frac{\pi kn}{N+1}\right) = \frac{C}{2i} \sum_{n=1}^N \phi_n e^{i\frac{\pi kn}{N+1}} - \frac{C}{2i} \sum_{n=1}^N \phi_n e^{-i\frac{\pi kn}{N+1}} \quad (17)$$

とかける。ただしCは規格化因子である。実際、 $N=2, 3$ を式(17)に代入すれば、式(12)(16)が求められる。式(17)の最後の変形で現れた2項は、それぞれブロッホ関数の一種である。

ブロッホの定理を導くことは他の教科書²⁾にゆずるとして解を直感的に示そう。簡単のために1次元の格子を考える。格子定数を a とすると、ポテンシャルは、

$$V(x+a) = V(x) \quad (18)$$

を満たす。明らかに、ポテンシャルと同じ周期を持った関数 $\varphi(x+a) = \varphi(x)$ は解である。ところで、電子の存在確率密度は波動関数の絶対値の2乗で与えられる。したがって $\varphi(x)$ と $e^{i\varphi(x)}$ は同じ確率密度を与えるので、同じ状態であるとみなされ、

$$\varphi(x+a) = e^{i\theta} \varphi(x) \quad (19)$$

となる関数もまた解である。式(19)を満たす関数の一般形は、

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} u(x) \quad u(x+a) = u(x) \quad (20)$$

とかける。ただし $k = \theta/a$ である。 φ_k はブロッホ関数と呼ばれる。

この格子を、十分大きな数 N 個でひとつのユニットであるとみなし、独立な波動関数の数を N 個に決めることにしよう。このとき次の周期的境界条件を選ぶのが便利である。

$$\varphi(x+Na) = \varphi(x) \quad (21)$$

式(20)(21)より $e^{iN\theta} = 1$ とかけ、ただちに

$$\theta = 2m\pi / N \quad (22)$$

とかけることがわかる。ここで m は $m=1, 2, 3, \dots, N$ である。異なる m は図 3(b)の異なる定在波のモードに対応し、波数 k と

$$k = \theta/a = 2m\pi / Na \quad (23)$$

の関係にある。したがって k は波動関数のラベルすなわち固有値であり、電子のエネルギー E は k の連続関数 $E(k)$ で書ける。これを電子のエネルギーバンドと呼ぶ。図 4(a)に示すように N は、エネルギーバンド $E(k)$ の分解能を与えているに過ぎない。 N は、我々が適当に選んだ「十分大きい数」なので、物理的実体である $E(k)$ の関数形は N に依存しない。

以上の議論をまとめると、次のようになる。水素原子を 2 個、3 個、 N 個とつないで固体を作った。もとの水素の 1s 軌道は N 個あり、原子が孤立しているときには N 重に縮退している。原子が近づいて固体になると、それらが重なり積分 t を通じて混成し縮退が解ける。混成の前後で状態の数が変わってはいけなないので、混成した状態の数も N 個である。混成した状態は、位相をずらして 1s 軌道を足し合わせたものであり、位相のずれ方は波数と 1 対 1 に対応する。すなわち、固体の中の電子は、式(23)の波数 k を持った波として振舞う。

電子を波として記述できたら、ふたたび粒子描像に戻して速度や質量を求めることは難しくない。波数 k の周りの波束は、「波数 k の粒子」と見なせる。波束の速度は群速度 v_g で与えられ、

$$\left(v_g \right)_i \equiv \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_i} \quad (i = x, y, z) \quad (24)$$

と書ける。運動量と波数の関係式 $\hbar k = mv$ から、波束を作る波が同じ質量を持つための条件は $\hbar \Delta k = m \Delta v$ となる。したがって波数 k 、エネルギー $E(k)$ を持つ電子の有効質量 m は

$$\left(\frac{1}{m} \right)_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \left(v_g \right)_i}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i^2} \quad (i = x, y, z) \quad (25)$$

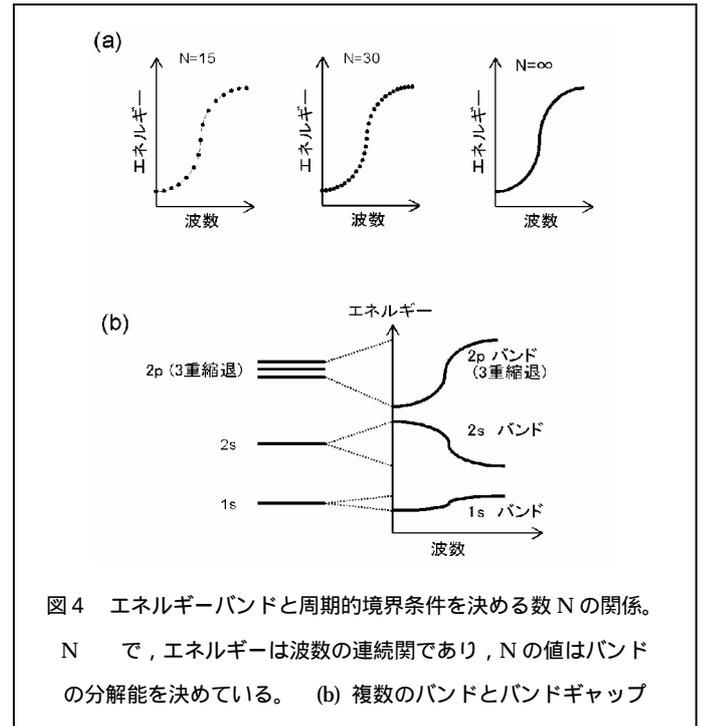


図4 エネルギーバンドと周期的境界条件を決める数 N の関係。
 N で、エネルギーは波数の連続関であり、 N の値はバンドの分解能を決めている。(b) 複数のバンドとバンドギャップ

と定義される。これでバンド上の電子は、式(25)の質量、式(24)の速度、 $\pm e$ の電荷(電子は $-e$ 、ホールは $+e$)をもった荷電粒子として取り扱える。電気伝導、熱伝導、光学反射率などの具体的表式は次回以降の記事を参照されたい。

ここまで 1s 軌道しか考えてこなかったが、2s 軌道、2p 軌道などを含めて考えることはたやすい。図 4 (b)にその様子を模式的に示す。本来、水素原子が持っていた 1s 軌道と 2s 軌道のエネルギー差を反映して、バンド構造にエネルギーギャップが発生することがわかる。このように固体のエネルギーバンドは、もとの軌道の数だけ存在するので、ブロッホ関数は $\varphi_{nk}(x)$ のように添え字に n を加えて表す。固体の電子は、パウリ原理を持たしながらエネルギーの低い順にブロッホ状態を占有してゆく。

1 本のエネルギーバンドが収容できる電子の数はスピンの自由度を含めると $2N$ 個(もとの原子の波動関数あたり 2 個)である。したがって、原子あたり偶数個の電子を含む結晶では、電子はバンドをちょうど埋め尽くす(複数のバンドが交わっている場合は途中まで埋まる)。このとき電子の最低励起エネルギーはバンドギャップに等しい。このような固体では外部電場によって電子は励起されない。これは電場によって電子が加速されないことを意味し、系は絶縁体となる。一方、バンドが途中まで占有されている物質は、すぐ上に励起状態があり金属的伝導を示す。

固体の電気抵抗率は貴金属の 10^{-6} cm から酸化ケイ素の 10^{18} cm まで 20 桁以上の差がある。同じ結晶なのに、なぜこのような差があるのかが、固体物理学の大問題であった。バンド理論はそれをみごとに説明したのである。ところが遷移金属酸化物では、

バンド理論では金属となるはずの物質がしばしば絶縁体になる。これはバンド理論で過小評価されていた電子間のクーロン斥力が重要な役割を演じているためである。そこで次節では、電子間のクーロン斥力をより深く考察する。

3. 電子間のクーロン斥力と磁性

前節では、式(3)を式(4)のように近似して、電子2の影響を平均的に取り込んだ。当然ながらこれは粗い近似である。電子は互いに避けあいながら運動するはずで、 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 をともに独立変数として2電子波動関数を考える必要がある。

ふたたび水素分子の問題に立ち返って、電子間の斥力を考えよう³⁾。スピンのともに上向きである2電子波動関数は、次のスレーター行列式(電子はフェルミ粒子なので、粒子の入れ替えに対して反対称になるような波動関数でなければならない)

$$\psi_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_A(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_B(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_B(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (26)$$

で表される。ここで α は電子の上向きスピン関数、 σ_1, σ_2 はスピン座標である。同様に、下向きスピンを β として、

$$\psi_{\downarrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_A(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ \phi_B(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_B(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (27)$$

$$\psi_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_A(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_B(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_B(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (28)$$

$$\psi_{\downarrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_A(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ \phi_B(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_B(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (29)$$

この4つの波動関数に対して、電子間の斥力を行列表示すると

$$H_{ee} = \begin{bmatrix} K - J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K & -J & 0 \\ 0 & -J & K & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K - J \end{bmatrix} \quad (30)$$

となる。ただし、ここでK, Jは

$$K = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\phi_A(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_B(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (31)$$

$$J = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_A^*(\mathbf{r}_1)\phi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2)$$

であり、Kはクーロン積分、Jは交換積分と呼ばれる。この行列がスピン間相互作用

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (32)$$

と同形であることを利用すると、電子間の斥力は

$$H_{ee} = \left(K - \frac{1}{2} J \right) - \frac{1}{2} J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (33)$$

とかける。

式(31)に水素分子で用いた波動関数を代入すると $J > 0$ となる。つまり式(33)第2項は、2つの電子のスピンの向きを向いてJだけエネルギーを利得することを表し、交換相互作用と呼ばれる。2つの電子のスピンの同じ場合、パウリの排他律によって2つの電子は同じ軌道に入ることができない。その結果、同じスピンを持った2つの電子は別の軌道に入って互いに避けあってクーロン斥力を軽減する。電子間のクーロン斥力はスピンに依存しない力だが、パウリ原理を通じて電子のスピンをそろえようとするのである⁴⁾。

2原子分子では、式(33)で与えられるJのエネルギー利得と、式(11)の結合軌道によるエネルギー利得 t が競合する関係にある。図5(a)に模式的に示すように、 $|t| \gg J$ のときは2つの電子はスピンを反平行にして、結合軌道をうめる。一方 $|t| \ll J$ の場合、2つの電子は結合軌道・反結合軌道にスピンを平行にしてはいる。前者は非磁性($S=0$)、後者は常磁性($S=1$)を与える。現実の2原子分子でも、窒素分子は反磁性、酸素分子は常磁性を示す。

同一原子上の多電子の場合も同様である。その結果、図5(b)のようにd軌道上の電子はスピンをそろえながら互いに別の軌道に入っていく、スピンは打ち消されないで残る。これはフントの

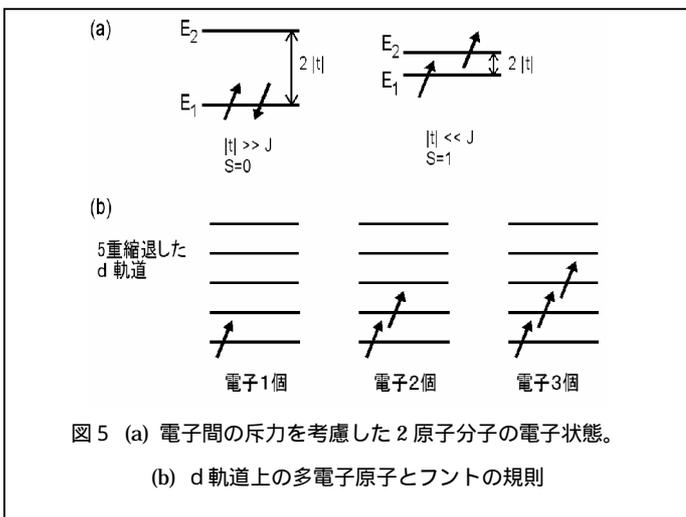


図5 (a) 電子間の斥力を考慮した2原子分子の電子状態。
(b) d軌道上の多電子原子とフントの規則

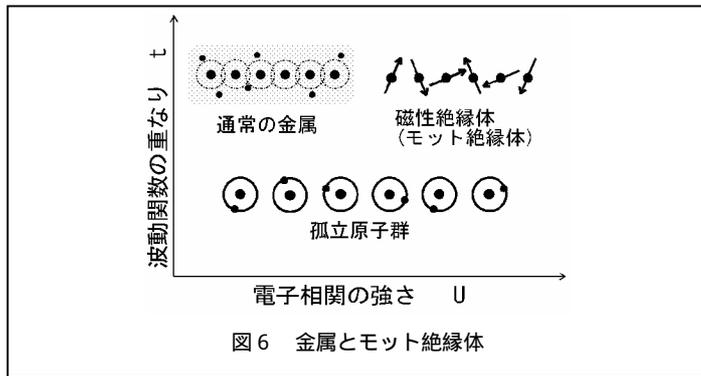


図6 金属とモット絶縁体

規則と呼ばれ、多電子原子の電子状態を決める経験則として知られる。局在性の強いdやf軌道では、隣り合う原子間の重なり積分 t が小さく、フントの規則に従って電子は各原子位置でスピンを最大にしなが局在し、磁性イオンとして振舞う。セラミックスで見られる磁性の大半は、局在したd、f電子に由来する。

4. 強相関電子系～遍歴性と局在性の狭間で

多電子原子や分子と同様に、固体中の電子にも電子間のクーロン斥力は働いている。通常の金属では、クーロン斥力は他の伝導電子に遮蔽されるため、電子はほとんど独立に運動していると考えてよい。この考え方は一電子近似と呼ばれ、2節で議論したバンド理論の基礎を成している(式(2)(13)を電子1のみの関数に近似したことに対応する)。ところが遷移金属酸化物のように、局在性の強い3d軌道を電子が伝導する場合には、クーロン斥力は十分に遮蔽されない。そのため、電子は他の電子を避けながら相関して運動し、3節で見たように電子は磁性を示す。このような現象を電子相関といい、電子相関の強い固体のことを強相関電子系と呼ぶ。

物質科学から見た強相関電子系の最大の魅力は、一電子近似が破綻しているために、バンド理論の予測を凌駕する物性が起こり得ることであろう。その典型例が、1986年に発見された銅酸化物の高温超伝導⁵⁾である。その後、マンガン酸化物の超巨大磁気抵抗効果⁶⁾、1次元銅酸化物の異常非線形光学効果⁷⁾、層状コバルト酸化物の高い熱電特性⁸⁾などが発見され、さまざまな機能性セラミックスで強相関効果が注目されている。

金属電子における電子相関の効果を図6に模式的に示す。図の横軸はクーロン反発力の大きさ U であり、縦軸は波動関数の重なり積分 t の大きさである。簡単のため各原子には1個の電子が存在するものとして、まず $t=0$ の状態から出発しよう。これは、孤立した水素原子群に対応する。このとき、電子は各原子に強く束縛され、隣の原子の位置に飛び移ることはできない。次に、クーロン反発力 $U=0$ として、 t を徐々に大きくしてゆくことを考えよう。すると、電子は束縛されていた原子から、その隣の原子へ

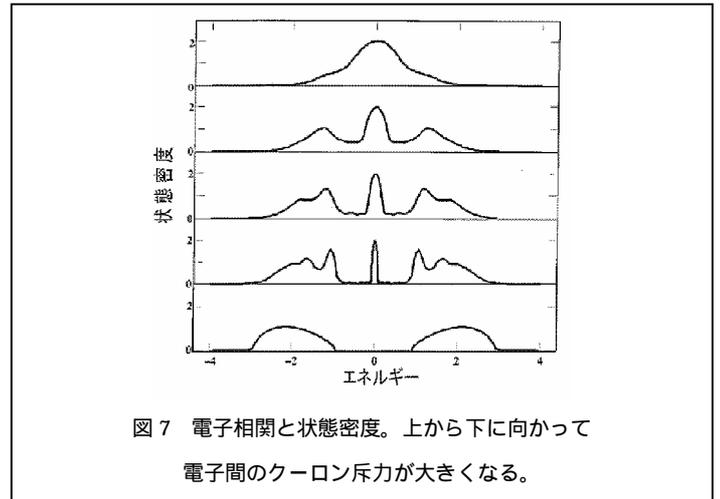


図7 電子相関と状態密度。上から下に向かって電子間のクーロン斥力が大きくなる。

と飛び移れるようになる。さらに t が大きくなると、電子は原子群(固体結晶)全体を動き回れるようになる。これは2節でみたブロッホ関数の状態である。このとき電子は、エネルギー準位を低い順に占有する。この状態は、図5(a)の左側の分子(混成効果が強い非磁性分子)と良く似ている。

ところが電子が遍歴できるようになると、ひとつの電子が別の電子と同じ場所に同時に存在し得るといった困難が現れる。このとき電子同士のクーロン斥力は無限大に増大してしまう。通常の金属では遮蔽効果が大きく、電子同士のクーロン斥力は実効的に小さい。しかし、ある種の固体では、運動エネルギーの利得をクーロン斥力による損失が上回ってしまい、電子は遍歴しなくなる。この状態はモット絶縁体と呼ばれ、図6の右上に示すように、各サイトに局在した電子は局在スピンとして振る舞い系は磁性を示す。この状態は、図5(a)の右側の分子(クーロン斥力が強い磁性分子)と良く似ている。

ある特殊な状況では、この様子は厳密に計算できる。図7はその一例である⁹⁾。クーロン斥力 U が小さいとき(図7の一番上)には、連続的で特徴のない状態密度が得られる。図の下に向かって U を徐々に大きくしてゆくと、 $=0$ の近くにだけ状態を残したまま、状態密度が2つに割れはじめ、最後には $=0$ にギャップが開き、系はモット絶縁体になる。ギャップが開く直前で、 $=0$ の周りで非常に鋭いピークが現れる。これはバンド幅が非常に狭い(有効質量が大きい)ことを表している。有効質量の増大はチタン酸化物セラミックスで実際に観測されている¹⁰⁾。

高温超伝導は、モット絶縁体に電荷をドーピングすることで生じる。その様子を模式的に図8に示す。モット絶縁体は低温で隣り合うスピンの反平行になる、反強磁性状態をとる。これは、式(33)で $J < 0$ となった状態に対応している。隣り合ったスピンは反平行になることで $|J|$ だけエネルギーを利得しているため、ドーピングされた電荷の周りでは、図で x で示すように $4|J|$ だけエネルギー

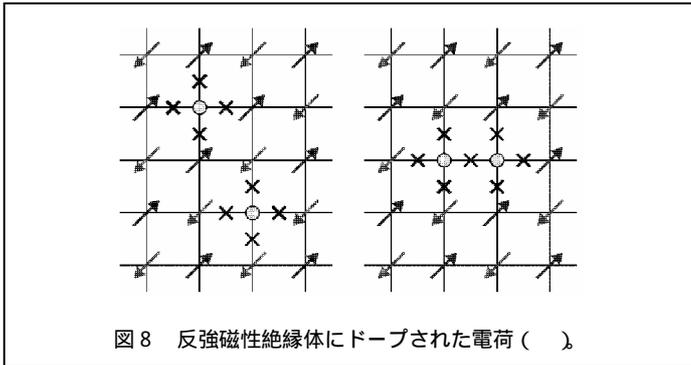


図8 反強磁性絶縁体にドーブされた電荷 ()。

を損している。したがって2つの電荷が独立に運動していると、図8左側のように $8|J|$ のエネルギー損がある。ところが2つの電荷が寄り添えば、図8右側に示すように都合 $7J$ の損ですむので、電荷の間には実効的に $8|J|-7|J|=|J|$ だけの引力が働いていることになる。これが交換相互作用による電子間の引力の定性的説明である。交換相互作用は電子間のクーロン斥力から派生しているので、電子間の斥力によって電子間の引力が生じる、という奇妙なことが起きる。よく知られているように、超伝導は電子間の引力を媒介にして、電子が対を形成して凝縮する状態である。引力のエネルギー $|J|$ は、従来の超伝導体の電子格子相互作用より一桁大きいので、転移温度は一桁高くなることが期待できる。

奇妙なことはこれだけではない。図8で3つ目の電荷が集まったら、さらに $|J|$ だけエネルギーが下がる。電荷は集まれば集まるほどエネルギーを利得することがわかる。これは電子系が電荷の部分とスピンの部分に自発的に相分離することを示唆する。実際、高温超伝導体ではストライプと呼ばれる、電荷とスピンのミクロな相分離状態が観測されている。

ストライプ秩序を模式的に図9に示す。図は銅イオンの正方格子を表し、矢印は局在スピンを、白丸は電荷が運動する部分を表す。図は銅イオンあたり、電荷が $1/8$ ドーブされた状態である。ドーブ量が少なくなると、それに応じて電荷ストライプの間隔が広がる。電荷ストライプの中では、2原子に1つの割合で電荷が存在している。このように電荷とスピスが整列すると、反強磁性のエネルギー利得 J を損なわず、電荷は運動エネルギーを利得できる。このように、強相関電子系では、電子はナノスケールで自己組織化する。このストライプが、高温超伝導とどのように関わっているか、現在も熱い議論と研究が続いている¹¹⁾。

5. おわりに

高温超伝導を中心とした新しい電子セラミックスでは、磁性と伝導の競合、局在性と遍歴性の競合が重要であり、ストライプ秩序のような電子の自己組織化現象(ナノスケールの相分離)が観測されつつある。これは本質的に実空間での物理であり、波動描像に偏向した従来の固体電子論ではアプローチしにくい。また、化

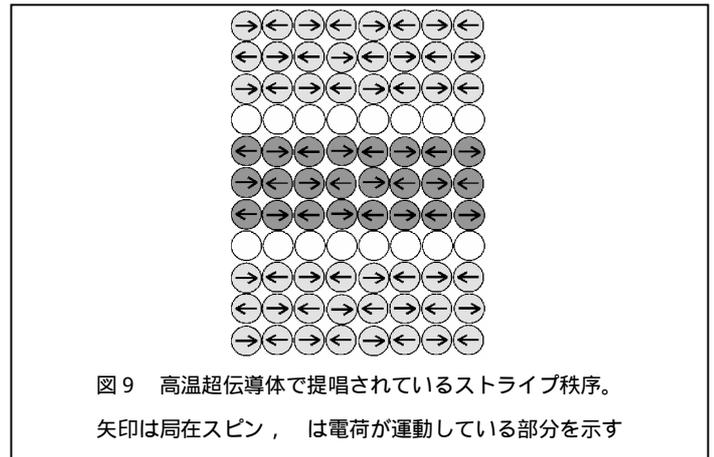


図9 高温超伝導体で提唱されているストライプ秩序。
矢印は局在スピンを、は電荷が運動している部分を示す

学・材料系の初学者には(いや最近では、物理学科の学生でも)、波数空間はイメージしにくい。

このような現状を考慮し、この小文では、セラミックスの電子状態を、分子の電子状態を基にして実空間のイメージを中心に解説した。この試みがどれくらい成功しているかは、読者のご批判を待つほかないが、次回以降に展開されるセラミックスの電磁気的性質・光学的性質の理解の一助になれば幸いである。

本稿をまとめるにあたり、早稲田大学の近桂一郎氏には、Critical Reading を含む多くの示唆を受けた。また名古屋大学の河本邦仁氏および河本研究室のPD・院生の皆さんには完成前の原稿を丁寧にチェックしていただいた。この場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) E. O'Reilly, "Quantum Theory of Solids" (Taylor&Francis 2002) Chapter 2..
- 2) たとえば, N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics" (Saunders 1976) Chapter 8.
- 3) R. M .White, "Quantum Theory of Magnetism" (Springer-Verlag 1983) pp.45-50.
- 4) 田崎晴明, 日本物理学会誌, 51, 741 (1996).
- 5) 初等的な教科書として, 内野倉國光・前田京剛・寺崎一郎:高温超伝導体の物性 (培風館 1995). 最近の発展は, パリティ編集委員会編「いままた高温超伝導」(丸善 2002).
- 6) 固体物理特集号「巨大磁気伝導の新展開」32(4), (1997).
- 7) 岸田英夫, 岡本 博, 固体物理 36, 125 (2001).
- 8) 寺崎一郎, 日本応用磁気学会誌, 27, 172 (2003).
- 9) A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996).
- 10) 十倉好紀, 日本物理学会誌 54 (1999) 98.
- 11) 内田慎一, 固体物理 34 (1999) 873.