

超伝導の比熱と臨界温度の変化

東京大学原子核研究所 加藤貞幸

(1993年4月12日受理)

超伝導現象に於いて多数原子の電子軌道がコヒーレントに結合した電子軌道を仮定し、カドミウムから酸化銅高温超伝導体までの比熱のデータを解析した。この電子軌道はフェルミ・エネルギーとエネルギー・ギャップだけ隔たるエネルギー準位を形成する。この軌道の電子の数が臨界磁場に比例すると考えると、超伝導体の臨界磁場の振る舞いを良く説明できる。

この電子軌道の形成は原子間距離に関係し原子の電子雲の重なりに比例する事から、臨界エネルギー (kT_c) は原子間距離 (a) の関数と成る。臨界温度 (T_c) は $\exp(a \cdot D)$ の関数に導かれる。この関係から臨界温度の圧力効果、化学組成効果による変化を説明する事ができる。超伝導現象が原子間距離を変数として、BCS理論と同様に定量的計算が可能な事を示す。

第1章 比熱

カドミウムから酸化銅高温超伝導体までの超伝導現象を統一的に理解するために、臨界温度以下で多数の原子の電子軌道がコヒーレント結合して仮称準量子電子軌道 (semi-quantum electron orbit) を形成する事を仮定して超伝導比熱の実験データを解析した。この電子軌道により超伝導臨界磁場の振る舞いを説明できる。この考察はBCS理論¹⁾と同様に超伝導現象を定量的に説明できる。この解析から導き出される臨界温度の現象論的式により、臨界温度の変化を検討した。

超伝導現象をミクロに見ると、伝導電子を図1に示すように温度が臨界温度 T_c 以上、それ以下と零度の3例について考える事ができる。臨界温度以上の場合、伝導電子は通常の伝導電子で比熱は温度に比例する。零温度では多数の原子がコヒーレントに結合して準量子電子軌道を形成する。この軌道の電子は抵抗も無く移動できる。これは分子内の共有電子に似ている。

この電子が超伝導現象を起こす、しかし量子軌道内を運動するため電子比熱には関与しない。温度が上がり臨界温度以下では熱平衡により準量子電子レベル (E_s) と伝導電子レベル (E_0) の間に電子の移動が起こる。比熱は格子の振動による比熱を別にすれば、伝導電子レベルの電子の熱運動に起因する。実験データから準量子電子軌道のエネルギーレベルを求める。以下の解析では超伝導体内の電子エネルギーはフェルミ・エネルギー E_F を基準に考える。

比熱の計算はボルツマン係数 k を用いて、エネルギーレベル E_s と E_1 の熱平衡から計算できる。レベル E_s からレベル E_1 への電子の移転の確率は

$$\exp[-(E_1 - E_s)/kT] \quad (1)$$

に比例する。レベル E_1 ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) に於ける電子の全エネルギーは

$$U = A' \sum_{i=1}^n E_i \exp[-(E_i - E_s)/kT] \quad (2)$$

となる、ここで A' は定数である。近似的にレベル E_1 に於けるエネルギー分布を連続関数 $f(\varepsilon)$ と置く。

比熱に関与する電子の熱エネルギーはレベル E_0 以上に電子が連続に分布すると考えて、電子の全エネルギーは

$$U = A \int_{E_0}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) \exp[-(\varepsilon - E_s)/kT] d\varepsilon \quad (3)$$

に変換される。ここで A は定数である。電子の全エネルギーは変換する事により、エネルギー E_s を積分の外にだして

$$\begin{aligned} U &= A \exp[-(E_0 - E_s)/kT] \int_{E_0}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) \exp[-(\varepsilon - E_0)/kT] d\varepsilon \\ &= A \exp[-\varepsilon_g/kT] \int_{E_0}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) \exp[-(\varepsilon - E_0)/kT] d\varepsilon \end{aligned} \quad (4)$$

とエネルギー・ギャップ $\varepsilon_g = E_0 - E_s$ を用いて表される。

レベル E_0 以上の電子の分布は

$$f(\varepsilon) = \exp [-(\varepsilon - E_0)/kT] \quad (5)$$

と置いて大きな間違はない。変数変換 $x = (\varepsilon - E_0)/kT$ と置くと

$$U = A \exp[-\varepsilon_g/kT] kT \int_0^{\infty} (xkT + E_0) \exp[-2x] dx \quad (6)$$

に変形される。電子の熱エネルギーは積分して

$$U = A[(kT)^2/4 + (kTE_0)/2] \exp[-\varepsilon_g/kT] \quad (7)$$

となる。

比熱はエネルギーを温度で微分して

$$\begin{aligned} C(T) &= (\partial U / \partial T) \\ &= (Ak/2) \exp[-\varepsilon_g/kT] \{ \varepsilon_g/2 + kT + E_0 + (\varepsilon_g E_0)/kT \} \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる。超伝導比熱の実験データに適用すると

$$E_0 / \varepsilon_g \ll 1 \quad (9)$$

が得られる。レベル E_0 はフェルミエネルギーであるため、以後は零と置く。

超伝導比熱の実験データと比較する式は

$$C(T) = (Ak/2) \{ \varepsilon_g/2 + kT \} \exp[-\varepsilon_g/kT] \quad (10)$$

と成る。エネルギー・ギャップ ε_g 求めるために用いたデータは元素 Cd, Al, V, Nb²⁾ と酸化銅物質 La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄, YBa₂Cu₃O₇, HoBa₂Cu₃O₇³⁾ である。超伝導に關与する電子の数は $T = T_c$ に於ける N_0 に等しい事から

$$\begin{aligned} N_0 &= A \int_{E_0}^{\infty} f(\varepsilon) \exp[-(\varepsilon - E_s)/kT_c] d\varepsilon \\ &= A \exp[-\varepsilon_g/kT_c] kT_c \int_0^{\infty} \exp[-2x] dx = (AkT_c/2) \exp[-\varepsilon_g/kT_c] \end{aligned} \quad (11)$$

が成り立つ。定数 A は

$$A = 2N_0 / kT_c \exp[-\varepsilon_g/kT_c] \quad (12)$$

の形で表される。比熱の式は最終的に

$$C(T) = (N_0/T_c) \{ \varepsilon_g/2 + kT \} \exp[-\varepsilon_g/kT_c(T_c/T-1)] \quad (13)$$

と表される。

実験データから得られた結果を図 2 に示す。 kT_c 単位のエネルギー・ギャッ

ϵ_g/kT_c と γT_c 単位の臨界温度での比熱 $C(T_c)/\gamma T_c$ を臨界温度 T_c の関数として示す。図の結果は臨界温度に於ける比熱は元素から酸化銅物質にわたり $\sim 3 \gamma T_c$ である。一方エネルギー・ギャップは元素では $\sim k T_c$ に対して、酸化銅物質では $\sim 10 k T_c$ となり実験データに近い値が得られる。BCS理論では2個の電子を考えるが、ここでは電子1個の振る舞いを考える事から $\epsilon_g = \Delta/2$ と成る。しかしマクロに見るとコヒーレント長内の電子はパウリ原理からスピンの±のクーパー電子対を形成する。ここでエネルギー・ギャップ ϵ_g はBCS理論と異なり、温度 T に依らない一定値である。格子比熱の効果は元素超伝導体にたいして βT^3 項(3.5 ~ 25 %)により補正をした。酸化銅超伝導体については電子比熱のみを取り出しているため格子比熱の補正は必要としない。

超伝導の臨界磁場 $H_c(T)$ は準量子電子軌道の電子に関係すると考え、レベル E_s の電子の数に比例すると仮定する。温度 T に於けるレベル E_0 以上の電子の数は

$$\begin{aligned}
 N_n(T) &= A \int_{E_0}^{\infty} f(\epsilon) \exp[-(\epsilon - E_s)/kT] d\epsilon \\
 &= A \exp[-\epsilon_g/kT] kT \int_0^{\infty} \exp[-2x] dx = (AkT/2) \exp[-\epsilon_g/kT] \\
 &= N_0(T/T_c) \exp[-(\epsilon_g/kT_c)((T_c/T)-1)] \quad (14)
 \end{aligned}$$

となる。レベル E_s に残る電子の数は

$$\begin{aligned}
 N_s(T) &= N_0 - N_n(T) \\
 &= N_0 \{1 - (T/T_c) \exp[-(\epsilon_g/kT_c)((T_c/T)-1)]\} \quad (15)
 \end{aligned}$$

と成る。臨界磁場は $T = 0 \text{ K}$ に於ける磁場の値 $H_c(0)$ を用いて

$$H_c(T) = H_c(0) \{1 - (T/T_c) \exp[-(\epsilon_g/kT_c)((T_c/T)-1)]\} \quad (16)$$

が得られる。計算値と実験データとしてバナジウム元素Vを図に示す。

比熱と臨界磁場の結果を温度 (T/T_c) の関数で図3に示す。元素Vの比熱のみならず臨界磁場の結果は良く合っている。ここで比熱は臨界温度での値で割った計算値を示す, 即ち

$$C(T)/C(T_c) = (\varepsilon_g/2 + kT)(\varepsilon_g/2 + kT_c)^{-1} \exp[-(\varepsilon_g/kT_c)((T_c/T) - 1)] \quad (17)$$

の形で示されている。

第2章 臨界温度と原子間距離

準量子電子軌道の形成は原子の電子軌道、即ち電子の波動関数の重なりに比例すると考えられる。結晶内の多数の原子がコヒーレントに結合する事を考慮すれば、超伝導を起こす臨界エネルギー ε_c が交換積分に比例すると考えることができ

$$\varepsilon_c = kT_c \sim \int \prod_{i,j=1}^n \phi_i^* H \phi_j dv \sim A \exp(-a \cdot D) \quad (18)$$

の関係が得られる。ここで H は原子間に交換される電子の相互作用ハミルトニアン、 ϕ_i は電子の波動関数、 n はコヒーレント距離内の原子の数、 a は結晶格子の原子間距離、 D は定数である。式の導入は分子の電子軌道の重なり積分及び交換積分の計算から得られる⁴⁾。

臨界温度 T_c (K) と原子間距離 a (Å) の関係式は元素超伝導物質⁵⁾の実験データから決める。原子間距離 a を結晶の格子定数 a (Å) を採用して

$$T_c = T_0 \cdot \exp(-a \cdot R / (2\nu + 1)) \quad \nu = 1, 2, 3 \dots, \quad (19)$$

の式を得る。ここで定数 T_0 は 310 K, R は 6.87 と 5.53 Å⁻¹ の 2 種類が得られた。パラメーター ν は超伝導現象に関与する準量子電子軌道の数に対応する事が推定される。実験データと $a - T_c$ 関係を図 4 に示す。

元素超伝導物質による $a - T_c$ 関係式に酸化銅高温超伝導物質の臨界温度と Cu-O 原子距離⁶⁾を適用すると図 4 に示すように良く式 (19) に合う。この事は酸化銅高温超伝導体の Cu-O 層が元素超伝導体と同じ機構で超伝導を起している事を示している。

この式から次の結果が導かれる。(1) 臨界温度に上限がある、その値は $T_0 = 310$ K 付近である。(2) 条件のもとで結晶原子間の距離が接近すれば臨界温度は高くなる。(3) 準量子電子軌道は 1 本以上形成される。

第3章 圧力による臨界温度の変化

ここで求めた式(19)による臨界温度の変化を検討する。臨界温度の圧力効果、化学組成効果の実験データに式(19)の臨界温度の変化を適用する。物理量 X の変化に対する臨界温度の変化は

$$d\ln T_c/dX = (d\ln T_c/da)(da/dX) + (d\ln T_c/d\nu)(d\nu/dX) \quad (20)$$

となり、原子間距離 a と軌道の数 ν の変化に関係する。

酸化銅高温超伝導体の臨界温度の圧力変化は多くのグループにより測定されている。それらの実験データはMurayama達⁷⁾により、 T_c 対 $(d\ln T_c/dp)$ がグラフにまとめられている。そのデータを図5に示す。臨界温度 T_c (K)の変化と超伝導にかかる圧力 P (GPa)の関係は

$$d\ln T_c / dP = - (R / (2\nu + 1)) (da/dP) \quad (21)$$

で与えられる。ここで考える圧力範囲では電子軌道の変形は無視できる。

結晶の原子間距離の圧力変化は $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ と $YBa_2Cu_3O_{6.60}$ に対するデータをJorgensen et al.⁸⁾の表を参考にして、結晶方向(a 、 b 、 c)に対してその平均をとり

$$(da/dP)/a = 2.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad (22)$$

を得る。臨界温度の圧力による変化は CuO_6 八面体の全ての $Cu-O$ 原子距離の変化に起因すると仮定すれば、6倍の増加と成る。式(22)の6倍の値を式(14)代入する事により圧力効果の結果を得る。その結果を図5に実線で示す。

今一つの例として $YBa_2Cu_4O_8$ 内の向かい合った2個の CuO_5 五面体を考える。Kaldis et al.⁹⁾から結晶方向(a 、 b 、 c)の平均をとり

$$(da/dP)/a = 4.9 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad (23)$$

が得られる。 Cu 原子に対して10個の O 原子の内1個の O 原子は他の Cu 原子に遮られるため、式(23)の9倍をとり式(21)に代入する。その結果を図5に点線で示す。 CuO 原子間距離は平均しとして $1.9 \text{ \AA}$ を採用した。結果は全体に良く一致しており、2組のグループを再現している。

第4章 化学組成による臨界温度の変化

化学組成の変化による臨界温度への影響を検討する。化学組成の変化は結晶の原子間距離に影響する。同時に準量子電子軌道に影響をおよぼし臨界温度の急激な変化を起こす。

YBa₂Cu₃O₇についてJorgensen et al.¹⁰⁾のデータを使用してYBa₂Cu₃O_{7-x}の酸素原子の変化(x)による臨界温度 T_c の変化、Cu(2)-O(4)距離の変化を求めた。原子間距離 $a = \text{Cu(2)-O(4)}$ と臨界温度 T_c の関係を図6 aに示す。結果は準量子電子軌道数 ν の変化を示している。 $\Delta \nu = 0$ で臨界温度はなめらかな変化を示し、 $\Delta \nu = 1$ の状態は原子間距離の小さな変化で臨界温度は大きく変わり不安定状態を示す。

Nb₃GeとNb₃Si合金超伝導体の化学組成変化による臨界温度への影響を文献Dayen et. al.¹¹⁾とFeldman et. al.¹²⁾のデータを使用して検討する。Nb原子の組成変化(x)による臨界温度 T_c と原子間距離 a の関係をNb_xGeとNb_xSi超伝導体について図6. bに示す。結果はデータを良く再現している。軌道の数の変化が起きる状態では原子距離の変化に対して臨界温度は急激な変化を起こす。その他超伝導臨界温度の磁場効果については検討中である。

第5章 結論

超伝導比熱の実験データの解析から、エネルギー・ギャップ ε_g をもった準量子電子軌道の仮定により超伝導現象の説明ができる。この解析結果は臨界温度以下に於いて、原子の電子軌道の一部は個々に存在するよりはコヒーレントに原子間の結合による準量子電子軌道を形成する事がエネルギー的に安定である事を示している。臨界温度以下では超伝導体はコヒーレント長の準巨大分子を形成していると見なされる。

比熱の実験データから得られたエネルギー・ギャップは実験値に近い値を示し温度に依らない一定値を示す。この準量子電子軌道から超伝導の臨界温度 T_c 、比熱 $C(T)$ 及び臨界磁場 $H_c(T)$ が定量的に計算できる。超伝導現象を起こす準量子電子軌道を局所的に見ると、電子に対する条件は電子ス

ピンのパウリ原理により土が位置する事になる。同一準量子電子軌道内のコヒーレント距離内の電子同士の近ずきはクーバー対電子の振舞いを示す事が理解できる。

フェルミエネルギー以上の伝導電子のエネルギー分布を簡単に仮定したが、実際のエネルギー分布による計算結果は最終結果に影響を与えないであろう。酸化銅高温超伝導物質についてCuOの他の構成原子の効果は、CuO層の格子構造の電子軌道を変形させる役割を果たしていると考えられる。この準量子電子軌道機構から自動的に導かれる臨界磁場はバナジウムのデータに良く合う。しかし他の物質について詳細な解析が今後の課題である。

臨界温度 T_c と原子間隔 a の関係式(19)は合金超伝導に関して、原子間距離の定義が問題であるが、その変化量(dT_c/dX)については現象を良く表している。臨界温度の圧力効果についてタリウム酸化銅超伝導体等には負の変化を示す物体があるが、これは圧力の適用により結晶構造が安定状態を表す式(12)を崩す作用を示すものと思われる。元素超伝導体等の実験データを含め今後の課題である。

臨界温度の化学組成効果は圧力効果と同様に超伝導体の結晶構造及び電子軌道について詳細の検討が必要である。磁場効果は準量子電子軌道の形成に関係して超伝導機構の解明に大きく関連している現象であり、今後の重要な課題である。

参考文献

- 1) J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 106 (1975) 162, Phys. Rev. 108 (1975) 1175.
- 2) N.E.Philips, Phys. Rev. 143 (1964) A385;
N.E.Philips, Phys. Rev. 114 (1959) 676;
W.S.Cork, B.B.Goodman, C.B.Satterthwaite and A.Wexler,
Phys. Rev. 102 (1956) 656;
A.Brown, M.W.Zemansky and H.A.Boorse, Phys. Rev. 92 (1953) 52.
- 3) J.E.Crow and N.P.Ong in High Temperature Superconductivity,
edited by J.W. Lynn (Springer-Verlag 1990) 203
- 4) R.Pariser and R.G.Parr, J. Chem. Phys. 21 (1953) 767;
R.S.Mulliken, J. Chem. Phys. 17 (1949) 521.
- 5) B.T.Matthias, T.H.Geballe and V.B.Comton, Rev. Mod. Phys. 35
(1963) 1; H.Ihara and K.Togano, Matter of Superconductivity
(in Japanese), Univ. of Tokyo Press;
G.Klipping, Lehgangshandbuch Kryotechnik (2nd ed.).
- 6) J.G.Bendnorz and K.A.Muller, Z. Phys. B64 (1986) 189;
S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa and S.Tanaka, J. J. Appl.
Phys. 26 (1987) L1;
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, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908;
H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano : J. J. Appl.
Phys. 27 (1988) L209;.
Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, A.El Ali, C.Almasan, J.Estrada, T.Datta
and R.J.Matson, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 937.
P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang, J.Bechtold,
K.Forster and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1891;
R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.van Dover, D.W.Murphy, S.Sunshine,

- J.P.Remeika, E.A.Rietman, S.Zahurak and G.P.Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676;
- C.Michel, M.Hervieu, M.M.Borel, A.Grandin, F.Deslandes, J.Provost, and B.Ravean, Z. Phys. B65 (1987) 427;
- R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, L.W.Rupp, L.F.Schneemeyer, T.Siegrist, R.B.van Dover, P.Marsh, W.F.Peck, Jr, P.K.Gallagher, S.H.Glarum, J.h.Marshall, R.C.Farraw, J.V.Waszcza, R.Hull and P.Trevor, Nature 336 (1988) 211;
- H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, J. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209; C.W.Chu, J.Bechtold, L.Gao, H.P.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang and Y.Y.Xue, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 941;
- R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Angel, C.T.Prewitt, N.L.Ross, C.G.Hadidiacos, P.J.Heaney, D.R.Veblen, Z.Z.Sheng, A.El Ali and A.M.Hermann, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1657;
- Z.Z.Sheng and A.M.Hermann, Nature 332 (1988) 138;
- J.Akimitsu, S.Suzuki, M.Watanabe and H.Sawa, J. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1859;
- R.M.Hozen, C.T.Prewitt, R.J.Angle, N.L.Ross, L.W.Finger, C.G.Hadidiacos, D.R.Veblen, P.J.Heaney, P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, Y.Y.Xue, Z.J.Huang, L.Gao, J.Bechtold and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1174; Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida, Nature 337 (1989) 345.
- 7) C.Murayama, N.Mori, S.Yomo, H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, Nature 339 (1989) 293.
- 8) J.D.Jorgensen, Shiyong Pei, P.Lightfoot, D.G.Hinks, B.W.Veal, B.Dabrowski, A.P.Paulikas and R.Kleb, Physica C171 (1990) 93.
- 9) E.Kaldis, P.Fischer, A.W.Hewat, E.A.Hewat, J.Karpinski and

S. Rusiecki, *Physica C* **159** (1989) 668.

10) J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree,

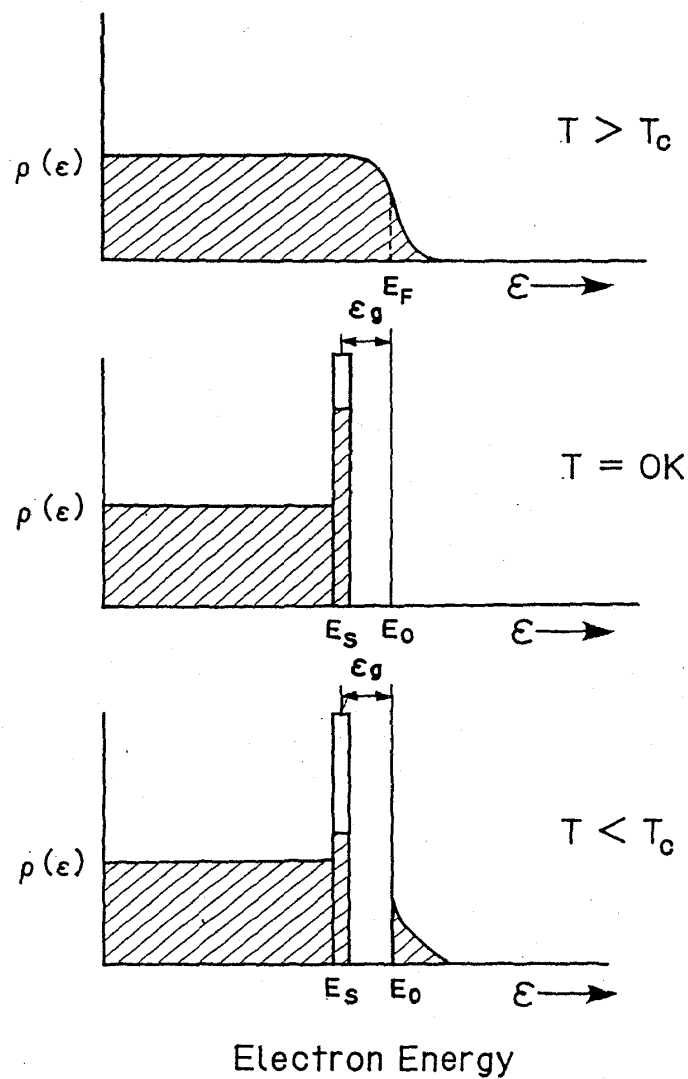
H. Claus and W.K. Kwok: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.

11) A.H. Dayem, T.H. Geballe, R.B. Zubeck, A.B. Hallak and G.W. Hull, Jr.,

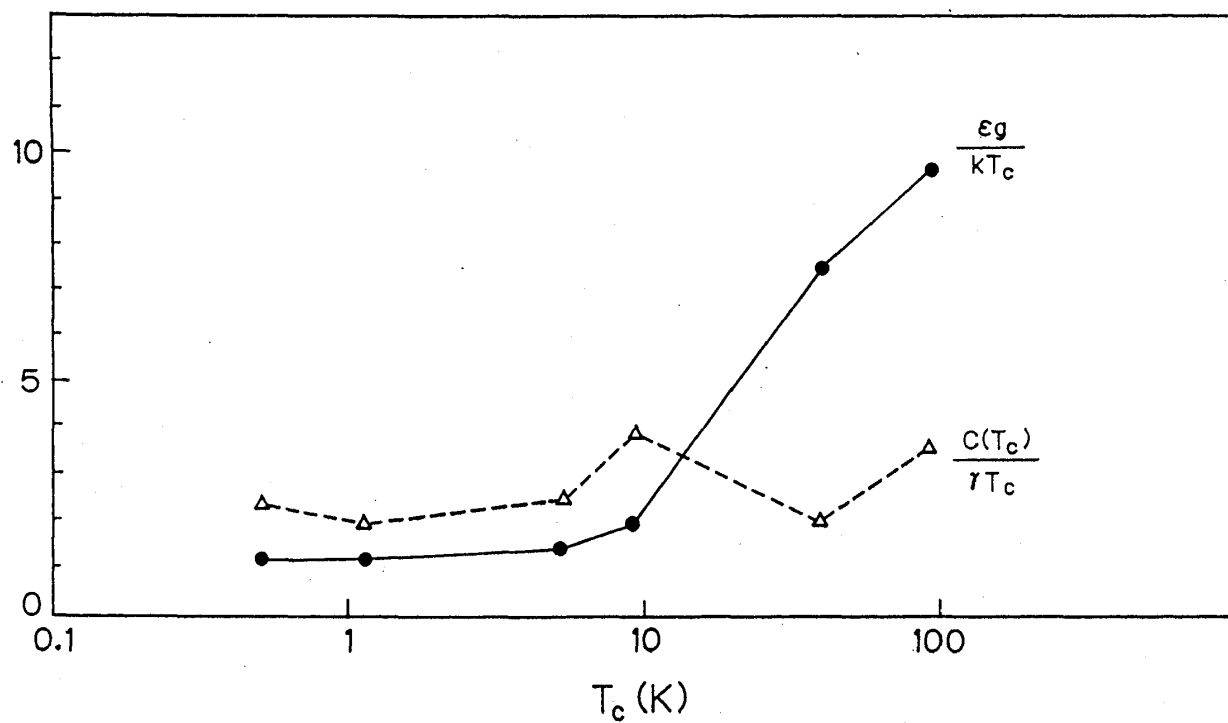
Appl. Phys. Lett. **30** (1977) 541.

12) R.D. Feldman, R.H. Hammond and T.H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*

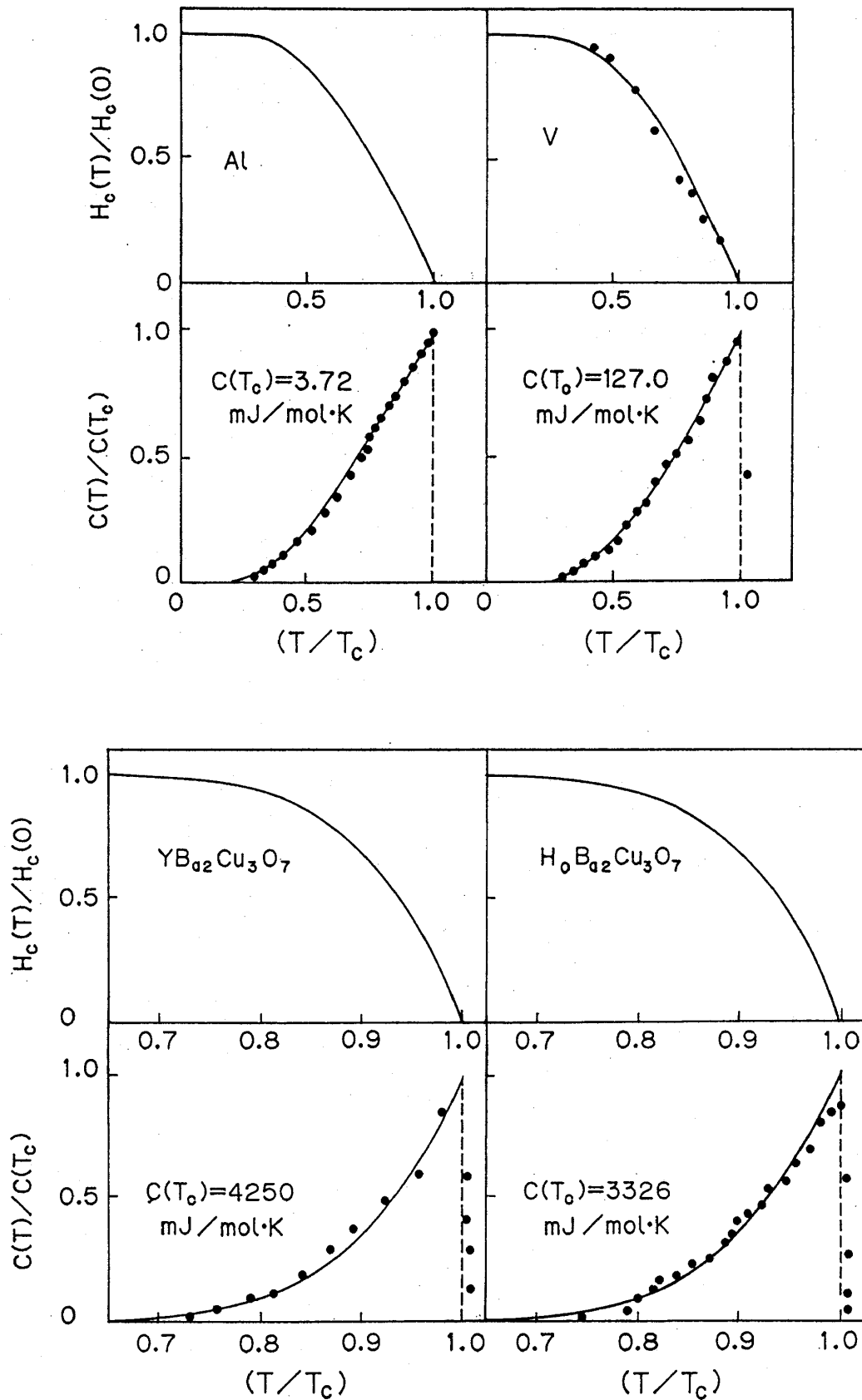
35 (1979) 818.



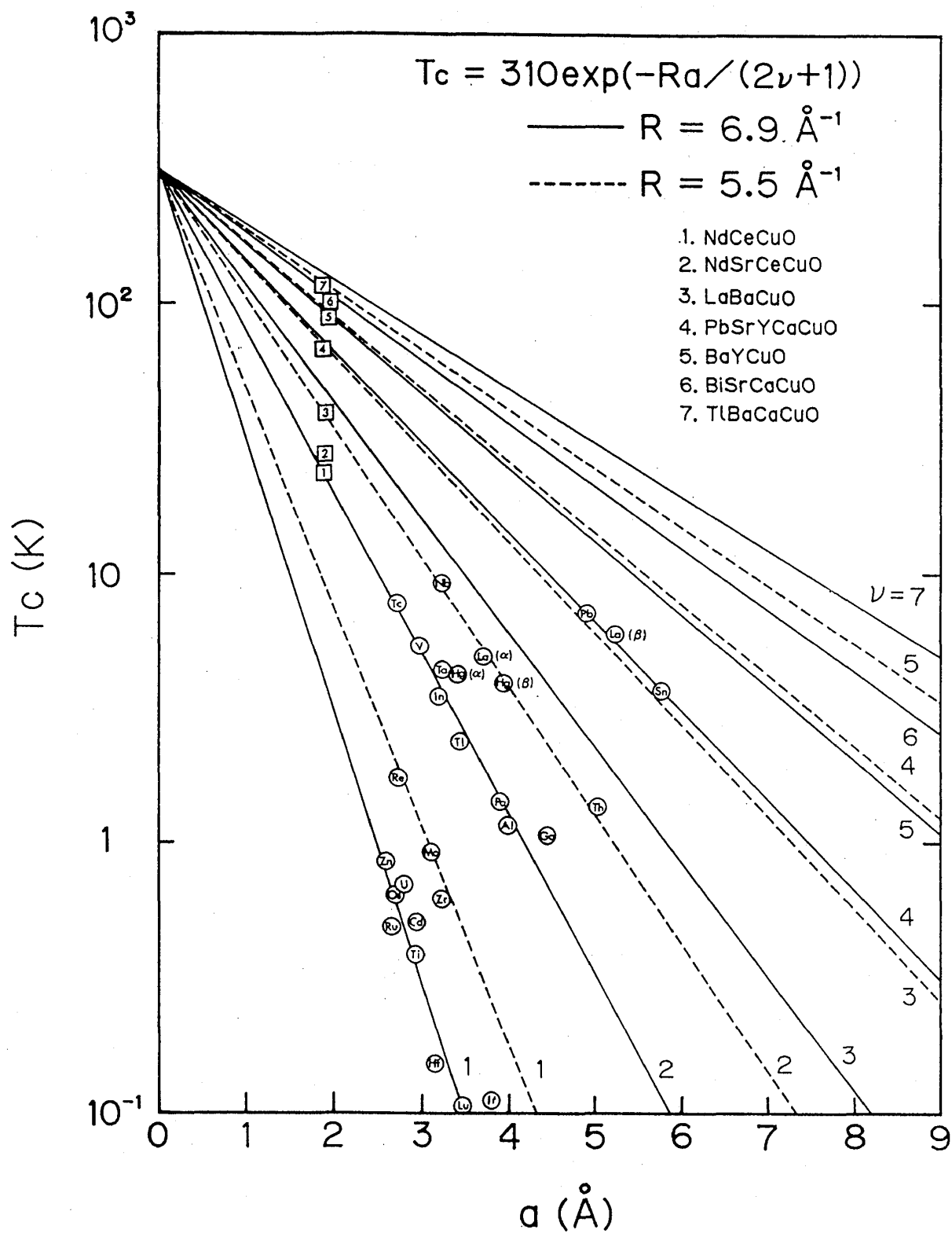
1) 物質の温度による電子密度と準量子電子軌道を示す概念図。



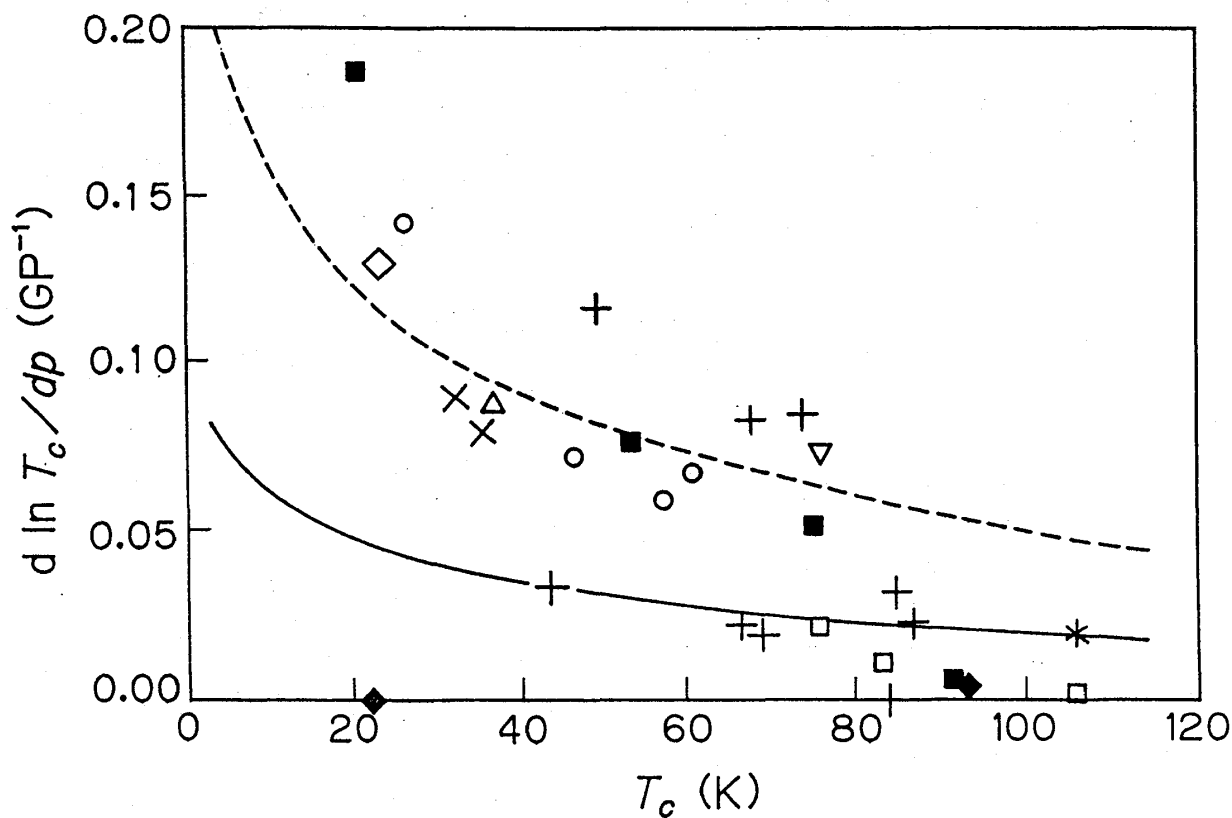
2) 臨界温度 T_c の関数としたエネルギー・ギャップ ϵ_g と臨界温度に於ける比熱 $C(T_c)$ 。



3) 温度 T/T_c を関数とした比熱 $C(T)/C(T_c)$ と臨界磁場 $H_c(T)/H_c(0)$ 、(a) 元素超伝導体、(b) 酸化銅高温超伝導体 (●は実験データを表す)。



4) 原子間距離 a (Å)と臨界温度 T_c (K)。(実験データは[○]元素超伝導体、
 [□]酸化銅高温超伝導体を表す。線は $R = 6.9 \text{ Å}^{-1}$ (- - -) と
 5.5 Å^{-1} (- - -)を表す)。



5) 圧力 p (GPa) と臨界温度の圧力変化 $d \ln T_c / dp$ 、線は計算値。

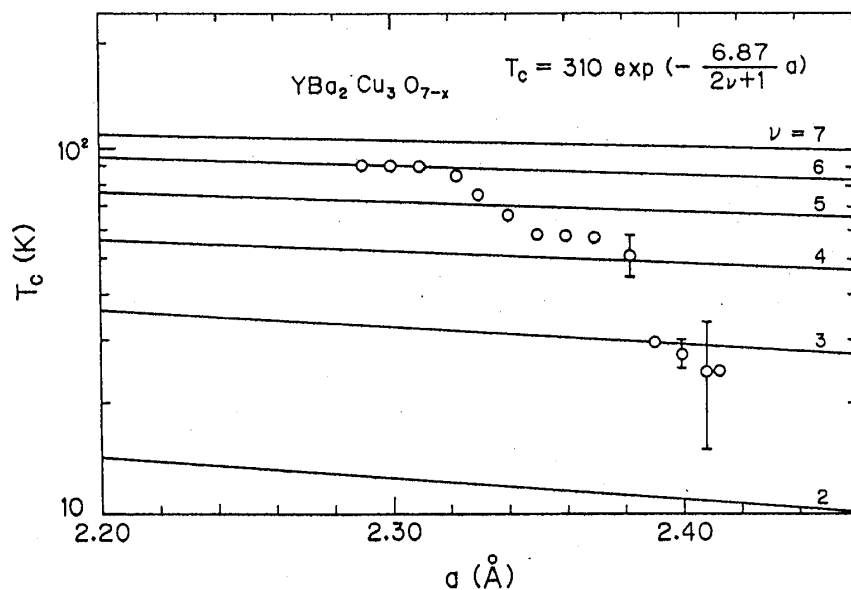
(実験データは $\blacklozenge$, Nd-Ce-Cu-O; $\diamond$, Nd-Ce-Sr-Cu-O;

$\blacksquare$, $+$, ∇ , Y- or Eu-Ba-Cu(M)-O ($M = \text{Fe, Co, Ni and Zn}$);

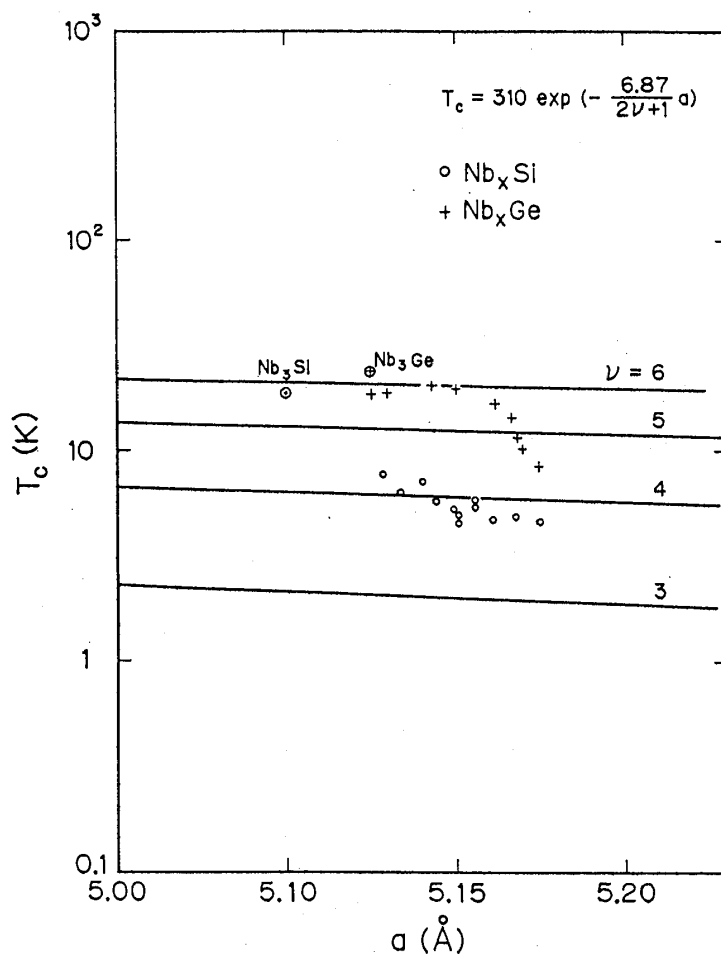
$\circ$, oxygen-deficient Y-Ba-Cu-O; $\bullet$, $\blacktriangle$, Y- or Gd-Ba-Cu-O;

$\square$, $*$, Bi-Sr- or Tl-Ba-Ca-Cu-O; $\triangle$, $\times$, La-Sr-Cu-O.

Murayama et al⁶⁾から引用した)。



6 a) YBa₂Cu₃O_{7-x}の酸素原子の組成 (x) の影響を臨界温度 T_c - 原子間距離 a の関係で示す、線は計算値。



6 b) Nb₃Si (○) と Nb₃Ge (+) の化学組成変化 (x) による臨界温度 T_c の変化を臨界温度 T_c - 原子間距離 a 関係で示す、線は計算値。