

# 第一原理からの超伝導理論\*

高田 康民†

## 概要

超伝導は伝導電子間に引力が有効的に働いて巨視的な数のクーパー対が形成されたために出現した2次相転移現象である。現在、超伝導の理論は2つに大別される。一つは超伝導秩序変数の多様性(その対称性・軌道依存性)やその秩序変数の存在がもたらす特徴的な物理の探究であり、もう一つはその引力が有効的に誘起される微視的な物理機構の解明とその引力の大きさを正しく評価する計算手法の開発・改良である。後者の分野は転移温度  $T_c$  の定量的な評価や高温超伝導機構解明、室温超伝導の夢を追う研究に直接的に結びつくもので、本講義は専らこの分野に重点を置く。具体的には、フォノン機構の超伝導に対する古典的なエリアシュバーク理論の紹介から始めて電荷やスピン、軌道の揺らぎを含む最先端のクーロン斥力機構まで視界に入れる。とりわけ、エリアシュバーク理論では無視されているバーテックス補正の役割をグリーン関数法のアプローチで調べると同時に、擬クーロンパラメータ  $\mu^*$  を導入せずにフォノン機構の  $T_c$  を原理的には厳密に正しく評価できるものである密度汎関数超伝導理論のアプローチを並列的に議論することによって両者を融合した理論を展開する。そして、それを用いて、第一原理のハミルトニアンから出発して、フォノン機構とクーロン斥力機構の両者の競合・協奏を体系的に取り扱うことが出来る理論の枠組みを解説する。

## 1 超伝導現象とその理解

### 1.1 実験事実

超伝導の現象は1911年、カマリンオネス(Kammerlingh Onnes)によって発見された。彼は水銀の電気抵抗を温度を下げながら測定すると、たとえば、77Kで比抵抗  $\rho$  が  $5.8\mu\Omega\text{cm}$  程度であったものが、4.2K以下で  $\rho$  が急激に  $10^{-4}\mu\Omega\text{cm}$  よりも小さくなり、通常の電気抵抗の測定手段では伝導率  $\sigma$  は無限大と見なせる現象に遭遇した。この電気伝導性が格段に向上される状況から、これは「超伝導現象」と呼ばれている。この際重要なことは、たとえ77Kでの  $\rho$  の値が違う別の水銀で同様の実験をしても、やはり全く同じ4.2Kで  $\sigma$  が無限大と見なせる結果が得られるという事実である。従って、この現象に対して、ゾンマーフェルト模型の金属電子系を仮定し、その電気伝導度の表式  $\sigma = ne^2\tau/m$  で散乱時間  $\tau$  が無限大になった極限であるという説明は(77Kで違う  $\tau$  が常に同じ4.2Kで発散することは考えにくいので)あまり説得力がない。それよりも何らかの熱力学的な相転移に関連した現象と考え、その低温相は高温相での電気伝導度によらずに  $\sigma \rightarrow \infty$  という性質を

\*第58回(2013年)物性若手夏の学校全体講義資料

†email:takada@issp.u-tokyo.ac.jp

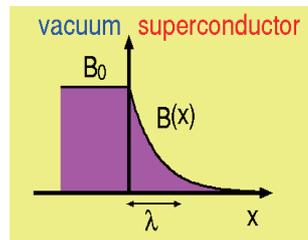
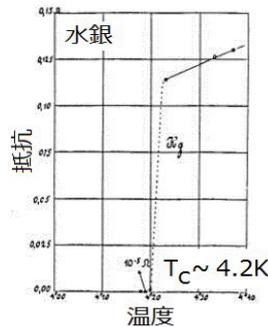
常に持っていると考えた方が合理的であろう。しかも、この転移に際して潜熱の発生がないので、「2次の相転移」であることが示唆されている。

この超伝導現象に関して、1933年にマイスナー (Meissner) とオクセンフェルト (Ochsenfeld) は更に大きな実験的発見を行った。彼らは弱い静定磁場は超伝導体の表面から大体  $\lambda = 10^{-5}\text{cm}$  位しか侵入できず、超伝導体の内部から磁場は完全に排除される ( $B = 0$ ) ということを見いだした。これは超伝導体中の帯磁率  $\chi$  は

$$B = (1 + 4\pi\chi)H = 0 \tag{1}$$

の関係式から  $\chi = -1/4\pi$  になっていることを示していて、これは「マイスナー効果」と呼ばれる。なお、電磁気学的にマイスナー効果を考えると、外部磁場  $H$  に金属電子が反応して、大体  $\lambda$  程度の厚みを持った表面層の中を電流が流れて磁場を遮蔽していることになる。そして、静的にこれが起こるためには、この電流が定常的に流れていて、その電流に対する抵抗がゼロでなければならない。これから、マイスナー効果が起これば、電気伝導度が無限大 ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) という現象はその必然的な帰結として結論されることになる。ちなみに、この逆は真でない。なぜなら、電気伝導度がたとえ無限大としても、ある強さの静定磁場に対して、丁度それを打ち消す磁場を誘導するだけの電流が定常的に流れるということにはならないからである。したがって、電気抵抗がゼロということよりも、このマイスナー効果の方がより基本的な現象であるといえる。

(a) ゼロ電気抵抗 (b) マイスナー効果



(c) 磁束量子化 (d) ジョセフソン効果

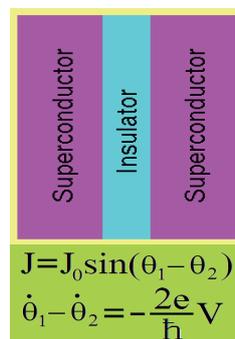
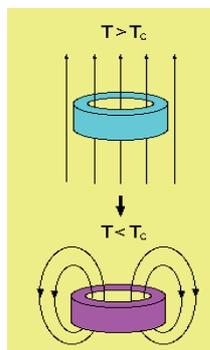


図 1: 超伝導を特徴付ける 4 つの現象

この他に超伝導を特徴づける現象として、次項で触れる BCS 理論が発表された後に見出された「磁束の量子化 (flux quantization)」や「ジョセフソン (Josephson) 効果」を

挙げることが出来る。前者の磁束の量子化とは、超伝導体に取り囲まれた正常金属中の磁束は勝手な値を取れるのではなく、

$$\int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi = n\Phi_0 \equiv n \frac{\pi\hbar c}{e} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2)$$

のように磁束量子  $\Phi_0 \approx 2 \times 10^{-7} \text{gauss}\cdot\text{cm}^2$  を単位として、その整数倍しか取れないことを指す。これは1961年にディーバー (Deaver) とフェアバンク (Fairbank) 及び、これとは独立にドル (Doll) とネバウア (Näbauer) によって発見された。また、後者のジョセフソン効果は1962年にジョセフソンによって予言されたもので、2つの超伝導体をごく薄い (大体1 nm 程度の厚さの) 絶縁体を挟んで電氣的に結合させた、いわゆる超伝導体・絶縁体・超伝導体 (SIS) 接合における電流電圧 ( $I-V$ ) 特性に特徴的な現象が直流 (dc 効果) および交流 (ac 効果) のどちらの場合にも現れることを指す。ここで、dc 効果とは絶縁層を越えて超伝導電流が流れることであり、また、ac 効果とは絶縁層を越えて交流電圧をかけると、 $I-V$  曲線に  $\omega = 2eV/\hbar$  の周期で構造が現れることである。なお、この ac 効果と関連したものとして「シャピロ階段 (Shapiro step)」がある。これは振動数  $\omega$  のマイクロ波中で  $I-V$  特性を調べると、 $V = \hbar\omega/2e$  のステップが見出されることである。

## 1.2 超伝導理論の階層性

以上の超伝導現象を現象論的に説明するための理論が1950年にランダウ (Landau) とギンツブルグ (Ginzburg) によって発表された。彼ら (GL) の理論は、まず、超伝導は2次相転移の問題であるので、その相転移の上下で「対称性の減少 (破れ)」が生じていて、その破れの程度を記述する「秩序パラメータ」があるに違いないと考えることから始まる。ところで、低温相では電磁場に対する応答が変わるのであるから、秩序パラメータも電磁場に結びついたものでなければならない。これはゲージ場と結合するようなパラメータであることを意味するが、具体的にどのようなパラメータを選べばよいのかについては難しい問題で、正しい解答がなかなか得られなかったが、GLは「巨視的な電子場  $\Psi$ 」という全く新しい概念を導入し、超伝導とはゲージ対称性のある種の破れに伴う2次相転移現象であるという捉え方を提出した。

ところで、相転移現象は本質的に多体効果によって引き起こされるので、そもそも、どうしてこのような相転移が起こるのかという根本的な疑問に答えるには電子間の相互作用を微視的に考察しなければならない。しかしながら、GLはそのような考察は後回しにしても現象に対する理解が深められるという物理学上の経験法則に則って、まず、単に何らかの相互作用が働いた結果、 $\Psi$  が発生し、それは温度  $T$  が転移温度  $T_c$  近傍では小さいので、自由エネルギー  $F$  を  $\Psi$  について展開することができると考えて、その2次及び4次の項のみを考慮し、各項の係数には適当に現象論的な定数、 $a$  や  $b$ 、を割り振って、 $F$  を

$$F = F_n + \int d\mathbf{r} \left\{ -a|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \frac{\partial\Psi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} - \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{1}{8\pi} (\text{rot}\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 \right\} \quad (3)$$

のように書き下した。ここで、 $F_n$  は  $T > T_c$  で  $\Psi$  がゼロである状態 (正常状態) における自由エネルギーで、 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  はベクトルポテンシャルである。また、質量  $m^*$  や電荷  $e^*$  は必ずしも電子固有のものでなくてもよいとしている。この  $F$  を最小にするという条件が

ら  $A(r)$  や  $\Psi$  の決定方程式 (GL 方程式) が導かれる。なお、 $T > T_c$  で  $\Psi = 0$  が得られるためには、 $a'$  を正の数として、 $a = a'(T_c - T)$  という形である必要がある。いずれにしても、この理論は大成功を納め、高温超伝導体を含め、あらゆる超伝導体の  $T_c$  近傍の振る舞い、とりわけ、空間的に不均一な電磁場に対する超伝導体の応答を正しく、しかも手軽に与えるのに成功している。

しかし、元々フェルミ粒子である電子がどうしてボーズ粒子のように巨視的な場  $\Psi$  を形成できるのかについては、この GL 理論の枠内では答えることが出来ず、また、「ゲージ対称性の破れ」についても、もっと微視的な立場からの考察が必要である。これに答えたのが 1957 年に発表されたバーディーン (Bardeen)、クーパー (Cooper)、及び、シュリーファー (Schrieffer) の論文であり、BCS 理論と呼ばれている。この理論によれば、電子間に何らかの有効的な引力が働くと電子は 2 個ずつで対を形成し、いわば、ボーズ粒子のようになり、この「電子対の凝縮」によって  $\Psi$  が形成されることが示された。更に、電磁場に対する長波長応答は、正常金属では縦成分 (縦波) と横成分 (横波) で違いはないが、このような対が作られたときには縦成分と横成分で異なってくる。すなわち、縦成分についてはゲージ対称性は破られず、そのため、局所的な電子数保存則 (f-sum rule) が常に満たされているが、横成分についてはゲージ対称性が破れ、マイスナー効果が出現することが微視的に示された。なお、この縦成分と横成分との応答が分離することに伴い、特別なモードが発生する。これは「南部ゴールドストーン・モード」と呼ばれるものの一種であるが、実験的にはプラズモンモードとしてしか観測されない。

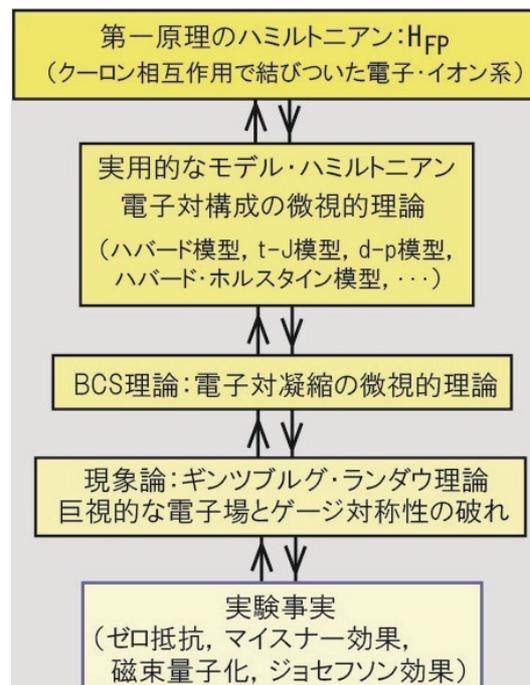


図 2: 超伝導理論における階層構造

このように、BCS 理論は強力なものであったが、この理論の段階では元々クーロン斥力で避けられている電子間に有効的にせよ引力が働く機構の詳細が微視的には不明のままである。もちろん、BCS 理論でも格子振動が重要な役割を果たすとの推察がなされ、実際、

同位体効果のある超伝導体では実験的にもその推察の正しさが確かめられているが、それでも  $T_c$  を微視的にどのように計算するかということについて、この理論は何等の処方箋を与えているわけではない。むしろ、この理論では、 $T_c$  はいわば現象論的なパラメータと見なされていて、それを使ってマイスナー効果をはじめとする様々な物理量が微視的に計算されるということが重要である。特に、このような微視的な計算から GL 理論の正しさが証明され、同時に、その理論中に現れている全ての現象論のパラメータ ( $a$ 、 $b$ 、 $m^*$ 、 $e^*$ ) が  $T_c$  を使って表現されたことは大きな成果であった。

このような事情から、もし高温超伝導の微視的な機構を解明したいのなら、BCS 理論ではなく、より微視的な段階のいろいろなモデル・ハミルトニアンから、そして、究極的には第一原理のハミルトニアン  $H_{FP}$  から出発して、BCS 理論に現れる有効的な引力の大きさ (あるいは、 $T_c$ ) を定量的に求める理論が必要になる。ここで述べてきた事情を模式的に示したものが図 2 である。このように、超伝導を理解するための理論は典型的な階層構造を持っており、現在では BCS 理論以下の階層においては、ほぼ本質的な問題は解明されており、あとは物質の多彩性とそれによる超伝導秩序パラメータの多様性、様々な外場の印可の仕方を反映した多種多彩な非均一系での超伝導現象の詳細な状況を BCS 理論や GL 理論の応用・拡張を主な武器にして議論することになり、これにより新規な物理概念が生まれる可能性も十分にあるが、本講義では割愛する。

残る基本的な重要問題は、一つには微視的な引力機構の問題であり、今一つは BCS 理論、あるいは、GL 理論に集約されないような超伝導の機構があり得るかという問題である。後者については、その可能性が絶対にはないとはいえないが、今のところ、実験的にはそれらしいことは見つかっていないので、この講義では前者の問題のみを取り扱うことにする。なお、今後は  $\hbar = k_B = c = 1$  の単位系で議論する。

## 2 グリーン関数法のアプローチ

### 2.1 クーパー対の形成と BCS 理論

前項で述べたように、電子対形成の物理が超伝導理論の中核であり、ここでは、まず、それを BCS 理論に則って解説しよう。そのために、BCS によって提案された模型ハミルトニアン  $H_{BCS}$  を導入しよう。この  $H_{BCS}$  は

$$H_{BCS} = H_0 + H_g \equiv \sum_{p\sigma} \xi_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma} - g \sum_q \Phi_q^\dagger \Phi_q \quad (4)$$

で与えられている。ここで、 $\xi_p$  はフェルミ準位を基準にした伝導電子の 1 電子分散関係を表し、 $g$  は正の相互作用定数、 $\Phi_q$  は 2 電子対の演算子で、

$$\Phi_q \equiv \sum_p' c_{-p\downarrow} c_{p+q\uparrow} \quad (5)$$

で定義される。電子間相互作用  $g$  は波数に依存しないので、空間的には  $-g\delta(\mathbf{r})$  の引力型であり、そのため、異なるスピンの電子間のみ働く。そして、 $g$  の起源はフォノン機構に限定せず、現象論的に与えられたごく小さなものとする。しかもフェルミ面近傍の電子

で、 $|\xi_{-p}| \leq \Theta_D$ 、かつ、 $|\xi_{p+q}| \leq \Theta_D$  という条件下でのみ引力が働くと仮定する。(プライム付きの和  $\sum'$  はこの制限を示す。) このカットオフ  $\Theta_D$  はデバイエネルギー程度で、電子のフェルミエネルギーよりずっと小さい ( $\Theta_D \ll E_F$ ) とする。ちなみに、フォノン機構の通常の超伝導体では  $E_F \approx 10^4\text{K}$ 、かつ、 $\Theta_D \approx 10^2\text{K}$  であるので、 $\Theta_D/E_F \approx 0.01$  となる。なお、 $\xi_p$  は基本的にはハートリーフック (Hartree-Fock) 近似、たとえそれを越えたとしても密度汎関数理論に現れるコーンシャム方程式の解と考え、そのため、正常相でも現れる相関効果などは取り込まれていると考えてよいが、そのような効果も含めて、 $\xi_p$  自体は超伝導転移の上下で特に変化はしないものと考えている。

さて、通常のバンド理論ではフェルミ面のある正常金属相が基底状態になる。実際、 $H_0$  の基底状態はそうであるが、同じ状態が  $H_{\text{BCS}}$  の基底状態になっている (もっと正確に言えば、断熱接続されている) と仮定したとすると、引力相互作用  $H_g$  の効果で  $g$  がいくら小さくても ( $g \rightarrow 0^+$  であっても) 2電子束縛状態の形成に対してこの正常状態は不安定になる。これはクーパーによって発見されたので、「クーパー不安定性」と呼ばれるが、この物理を線形応答理論に基づいて数学的に記述しよう。

今、この  $H_{\text{BCS}}$  で記述される系に外部から電子対を入れてみよう。この挿入は

$$H_{\text{ext}} \equiv -F e^{-i\omega t} \Phi_q^+ \quad (6)$$

で定義される外部摂動ハミルトニアン  $H_{\text{ext}}$  を系に印加することで実現される。挿入された電子対は系内を伝搬するが、その伝搬電子対の状況は期待値  $\langle \Phi_q \rangle$  の計測で調べられる。特に  $F$  が微小なら、線形応答理論 (久保公式) を適用して  $H_{\text{ext}}$  によって誘起される  $\langle \Phi_q \rangle$  を計算すればよい。その結果は

$$\langle \Phi_q \rangle = -F e^{-i\omega t} D^R(\mathbf{q}, \omega) \quad (7)$$

の形にまとめられる。ここで、 $D^R(\mathbf{q}, \omega)$  は「電子対揺らぎの伝搬子」で、

$$D^R(\mathbf{q}, \omega) = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t - 0^+ t} \langle [e^{iH_{\text{BCS}} t} \Phi_q e^{-iH_{\text{BCS}} t}, \Phi_q^+] \rangle \quad (8)$$

のように定義される。なお、この遅延伝搬子の計算のためには、まず、

$$D(\mathbf{q}, i\omega_n) = - \int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle e^{H_{\text{BCS}} \tau} \Phi_q e^{-H_{\text{BCS}} \tau} \Phi_q^+ \rangle \quad (9)$$

で定義される電子対温度グリーン関数  $D(\mathbf{q}, i\omega_n)$  をボゾン松原振動数  $\omega_n = 2\pi nT (> 0)$  で計算し、その後、 $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$  と解析接続すればよい。

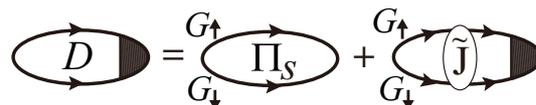


図 3: 電子対揺らぎの伝搬子を決めるファインマン・ダイアグラム

この  $D(\mathbf{q}, i\omega_n)$  は 1 電子温度グリーン関数  $G_{p\sigma}(i\omega_p)$  と既約電子電子相互作用  $\tilde{J}$  を用いて図 3 に示される方程式で決定される。これは任意の  $g$  で厳密な方程式であるが、 $g$  が十分

に弱い場合、 $G_{p\sigma}(i\omega_p)$  は  $H_0$  系のそれ  $G_{p\sigma}^0(i\omega_p) = 1/(i\omega_p - \xi_p)$  で、また、 $\tilde{J}$  は  $g$  で近似できるので、 $g$  の弱結合領域での  $D(\mathbf{q}, i\omega_n)$  は

$$D(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) + \Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) g D(\mathbf{q}, i\omega_n) \quad (10)$$

から決められる。ここで、 $H_0$  系の対分極関数  $\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n)$  は

$$\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) = T \sum_{\omega_p} \sum_{\mathbf{p}}' G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\uparrow}^0(i\omega_p + i\omega_n) G_{-\mathbf{p}\downarrow}^0(-i\omega_p) \quad (11)$$

で定義される。この式で松原振動数の和を取り、フェル分布関数  $f(x)$  を使うと、

$$\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \sum_{\mathbf{p}}' \frac{f(-\xi_{-\mathbf{p}}) - f(\xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})}{\xi_{-\mathbf{p}} + \xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - i\omega_n} \quad (12)$$

が得られる。これを解析接続した遅延対分極関数  $\Pi_{s0}^R(\mathbf{q}, \omega)$  を使うと、

$$D^R(\mathbf{q}, \omega) = \frac{-\Pi_{s0}^R(\mathbf{q}, \omega)}{1 - g\Pi_{s0}^R(\mathbf{q}, \omega)} \quad (13)$$

によって  $D^R(\mathbf{q}, \omega)$  が求められる。

さて、バンドエネルギーがクラーメース縮重していて  $\xi_{\mathbf{p}} = \xi_{-\mathbf{p}}$  である時間反転対称な系で、挿入された電子対の全運動量  $\mathbf{q}$  が一般の値ではなくて 0 とし、かつ、 $\omega$  も 0 の場合を考えよう。すると、 $\Pi_{s0}^R(\mathbf{0}, 0)$  は

$$\Pi_{s0}^R(\mathbf{0}, 0) = \sum_{\mathbf{p}}' \frac{1 - 2f(\xi_{\mathbf{p}})}{2\xi_{\mathbf{p}}} = \int_{-\Theta_D}^{\Theta_D} N(\xi) d\xi \frac{1 - 2f(\xi)}{2\xi} \quad (14)$$

となる。ここで、 $N(\xi)$  は 1 スピン当たりのバンド電子の状態密度であるが、 $E_F \gg \Theta_D$  の場合、これは  $-\Theta_D \leq \xi \leq \Theta_D$  でほぼ一定と見なしてフェルミ面での値  $N(0)$  で近似してしまうと、式 (14) は

$$\Pi_{s0}^R(\mathbf{0}, 0) = N(0) \int_0^{\Theta_D} \frac{d\xi}{\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2T}\right) = N(0) \int_0^{\Theta_D/2T} dx \frac{\tanh x}{x} \quad (15)$$

と簡単化される。この積分は高温極限 ( $T \gg \Theta_D$ ) では容易で、 $\Pi_{s0}^R(\mathbf{0}, 0) = N(0)(\Theta_D/2T)$  が得られる。逆の低温極限 ( $T \ll \Theta_D$ ) では、まず部分積分をし、残りの定積分の区間上限を  $\Theta_D/2T \rightarrow \infty$  として複素経路積分すると、

$$\Pi_{s0}^R(\mathbf{0}, 0) = N(0) \left( \ln \frac{\Theta_D}{2T} - \int_0^{\infty} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} \right) = N(0) \ln \left( \frac{2e^{\gamma} \Theta_D}{\pi T} \right) \quad (16)$$

が導かれる。ここで、 $\gamma$  はオイラー数 ( $\gamma = 0.57721 \dots$ ) である。

このようにして得られた対分極関数の値を式 (13) に代入すると、 $D^R(\mathbf{0}, 0)$  が求められる。これは高温極限では  $-N(0)\Theta_D/2T$  と小さな負の量であるが、温度  $T$  の低下と共に大きな負の量に変化していき、そして、低温極限では、

$$D^R(\mathbf{0}, 0) = \frac{1}{g} \left[ 1 + \frac{1}{gN(0) \ln(T_c/T)} \right] \approx -\frac{1}{g^2 N(0)} \frac{T_c}{T - T_c} \quad (17)$$

であるので、 $T \rightarrow T_c + 0^+$  で  $D^R(\mathbf{0}, 0)$  は  $-\infty$  に発散する。ここで、 $T_c$  は

$$T_c \equiv \frac{2e^\gamma}{\pi} \Theta_D e^{-1/\lambda} = 1.134 \Theta_D e^{-1/\lambda}, \quad \lambda \equiv gN(0) \quad (18)$$

である。なお、 $\lambda < 0.5$  では  $T_c \ll \Theta_D$  なので、式 (16) の導出条件に適う。

そこで、 $D^R(\mathbf{0}, 0)$  の発散の意味を考えよう。式 (7) から  $\langle \Phi_0 \rangle = -FD^R(\mathbf{0}, 0)$  であるが、 $D^R(\mathbf{0}, 0)$  が発散すると、たとえ  $F = 0$  で外部から電子対を挿入しなくても、また、 $\omega = 0$  でエネルギーの流入がなくても  $T = T_c$  で系は自発的に  $\langle \Phi_0 \rangle \neq 0$  の状態になりうる。そして、 $\langle \Phi_0 \rangle = \sum_p \langle c_{-p\downarrow} c_{p\uparrow} \rangle \neq 0$  であるから、少なくとも1つの  $p$  で  $\langle c_{-p\downarrow} c_{p\uparrow} \rangle \neq 0$  でなければならない。しかるに、正常状態を想定している通常の摂動展開理論では、プロッホ・ドゥドミニシスの定理から明らかなように、 $\langle c_{-p\downarrow} c_{p\uparrow} \rangle$  は恒等的にゼロなので、これは深刻な矛盾である。この矛盾の解決のためには、 $T = T_c$  で正常金属相は不安定になり、 $T_c$  以下では系は  $\langle c_{-p\downarrow} c_{p\uparrow} \rangle \neq 0$  で特徴付けられる電子対が存在する新しい相（超伝導相）に転移したと考えざるを得ない。従って、超伝導相をグリーン関数法で記述するためには、通常の1電子グリーン関数の他に異常グリーン関数と呼ばれる新しい関数を導入して、 $\langle c_{-p\downarrow} c_{p\uparrow} \rangle \neq 0$  の状況を取り扱う必要がある。

ちなみに、 $|\mathbf{q}|$  や  $|\omega_n|$  がゼロでないが小さい場合、 $\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) - \Pi_{s0}(\mathbf{0}, 0)$  を計算すると、

$$\Pi_{s0}(\mathbf{q}, i\omega_n) - \Pi_{s0}(\mathbf{0}, 0) = N(0) \left( -\frac{\pi}{8T} \omega_n - \frac{7\zeta(3)}{48} \frac{v_F^2}{\pi^2 T^2} \mathbf{q}^2 \right) \quad (19)$$

が得られる。ここで、 $\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} = 1.202 \dots$  であり、また、 $v_F$  はフェルミ速度である。これを解析接続して  $\Pi_{s0}^R(\mathbf{q}, \omega)$  を求めて、それを式 (13) に代入すると、 $T \approx T_c$  では

$$D^R(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{g^2 N(0)} \frac{1}{(T - T_c)/T_c + [7\zeta(3)v_F^2]/(48\pi^2 T_c^2) \mathbf{q}^2 - i(\pi/8T_c)\omega} \quad (20)$$

となる。これから、 $D^R(\mathbf{q}, 0)$  の発散が起こる温度は  $\mathbf{q} = 0$  で最大であることはすぐに分かる。なお、 $\mathbf{q}^2$  の項の係数は GL 理論の係数  $a$  を決める。また、 $\omega$  の項の係数は、GL 理論を非平衡緩和現象を取り扱うように拡張した TDGL 方程式の緩和時間を決める。

## 2.2 電子フォノン系における超伝導の一般理論

前項で述べたように、できるだけ簡単なモデルでクーパー対の形成とその凝縮機構の本質を捉えようとした BCS 理論では、結晶格子をあらわに考慮せず、単にフェルミ面の存在とそこでの弱い引力の存在を仮定した。そして、そのモデルに基づく  $T_c$  は式 (18) で与えられ、現象論的に導入された引力相互作用  $-g$  やカットオフ・エネルギー  $\Theta_D$  の詳細は不明ながら、少なくともフェルミ面での状態密度  $N(0)$  が大きいほど高い  $T_c$  が期待されるので、 $T_c$  上昇のために鍵になる物理量は  $N(0)$  であると認識された。その後、結晶格子の存在をあらわに取り入れた第一原理からのバンド計算で  $N(0)$  を評価し、それが大きい物質の探索や既知の超伝導体でその  $N(0)$  をさらに増加させる試みが多数なされた。

しかしながら、この  $N(0)$  を指標として高い  $T_c$  を持つ物質の探索は必ずしも成功せず、むしろ、銅酸化物高温超伝導体を始め、最近注目を浴びている新奇な超伝導体では  $N(0)$  が通常の金属のそれよりも小さい方が普通である。この事情を式 (18) に立ち戻って考え

てみると、 $T_c$  は  $N(0)$  というよりも  $\lambda$  (及び  $\Theta_D$ ) で制御されるので、 $-g$  を生み出す物理が曖昧なままでは信頼に足る  $T_c$  の評価に結びつかない。そこで、 $H_{BCS}$  から一歩進んで、より現実的な電子フォノン系から出発してフォノン機構の超伝導を捉えてみよう。なお、現実的とはいっても、はじめは結晶格子をあらわには考えず、フレリッヒ模型のような単純化された電子フォノン系を取り上げてその  $T_c$  を求めよう。そして、その  $T_c$  を制御する物理量を特定し、その後、この鍵になる物理量を結晶格子の存在をあらわに取り入れた第一原理計算によって評価し、物質探索に移るとい手順で考えることになる。

まず、取り扱う電子フォノン系の模型ハミルトニアン  $H_{ep}$  は

$$H_{ep} = \sum_{p\sigma} \xi_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \sum_{p\sigma} \sum_{p'\sigma'} V_c(q) c_{p+q\sigma}^\dagger c_{p'-q\sigma'}^\dagger c_{p'\sigma'} c_{p\sigma} + \sum_{q\lambda} \omega_{q\lambda} b_{q\lambda}^\dagger b_{q\lambda} + \sum_{p\sigma} \sum_{q \neq 0\lambda} g_\lambda(q) c_{p+q\sigma}^\dagger c_{p\sigma} (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^\dagger) \quad (21)$$

で与えられる。ここで、第1項中の  $\xi_p$  は式(4)でも現れた1電子分散関係、第2項は電子間クーロン相互作用で  $V_c(q)$  ( $\equiv 4\pi e^2 / \varepsilon_\infty q^2$ :  $\varepsilon_\infty$  は光学誘電率) はその斥力ポテンシャル、第3項はフォノン系の(定数項を除いた)ハミルトニアンで  $\lambda$  はフォノンのモード指数、そして、第4項は電子フォノン相互作用項であるが、この導出のためには電子イオン相互作用ポテンシャル  $v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$  を用いて記述されるハミルトニアン  $H_{ei}$  において、原子核  $I$  の位置がその平衡位置  $\mathbf{R}_I^0$  から  $\mathbf{R}_I^0 + \delta\mathbf{R}_I$  に微小変位したときの  $H_{ei}$  の一次の変化分  $\delta H_{ei}$  を考えることになるが、それは

$$\begin{aligned} \delta H_{ei} &= \sum_I \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) [v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I^0 - \delta\mathbf{R}_I) - v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I^0)] \psi_\sigma(\mathbf{r}) \\ &= - \sum_I \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \nabla v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_I^0} \cdot \delta\mathbf{R}_I \psi_\sigma(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (22)$$

で与えられる。この  $\delta H_{ei}$  において電子場演算子を平面波基底で展開し、また、 $\delta\mathbf{R}_I$  をフォノン系の生成・消滅演算子を用いて表したものを代入すると、電子フォノン相互作用項が得られる。なお、簡単のため、 $H_{ep}$  が記述する系は等方的と仮定し、 $\xi_p$  や  $\omega_{q\lambda}$ 、さらに電子フォノン相互作用  $g_\lambda(q)$  は  $p$  や  $q$  の方向によらないとしよう。

ちなみに、式(21)の第2項の  $q$  の和で0を省くのは系の電気的中性条件の帰結であり、一方、第4項における  $q \neq 0$  という条件は音響型電子フォノン項では全原子核の平行移動である  $q = 0$  のフォノンは存在しないこと、また、光学型電子フォノン項では巨視的電気分極はフォノンとの相互作用ではなく、ハートリー項の一つとして  $\xi_p$  に考慮済みという立場を取ることを反映である。

さて、前項で明らかになったように、超伝導では通常温度グリーン関数  $-\langle T_\tau c_{p\sigma}(\tau) c_{p\sigma}^\dagger \rangle$  の他に異常温度グリーン関数  $-\langle T_\tau c_{p\uparrow}(\tau) c_{-p\downarrow} \rangle$  が必要で、これが中心的な役割を果たす。これら2種類の温度グリーン関数を統一的に表す便利な表示が南部によって提案された。この「南部表示」では、その基底はクーパー対を構成する時間反転対称な状態の消滅演算子と生成演算子を組にした2次元表現であり、 $SU(2)$  対称性があらわに考慮されている。具体的には、スピン・シングレットのクーパー対を考える場合、その表現の基底は

$$\Psi_p = \begin{pmatrix} c_{p\uparrow} \\ c_{-p\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad \Psi_p^\dagger = (c_{p\uparrow}^\dagger \ c_{-p\downarrow}) \quad (23)$$

である。この基底で式 (21) の  $H_{ep}$  を書き直すと、定数項は別にして、

$$H_{ep} = \sum_{\mathbf{p}} \xi_{\mathbf{p}} \Psi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} V_c(\mathbf{q}) (\Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{p}}) (\Psi_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{p}'}) \\ + \sum_{\mathbf{q}\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda} b_{\mathbf{q}\lambda}^{\dagger} b_{\mathbf{q}\lambda} + \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0\lambda} g_{\lambda}(\mathbf{q}) \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{p}} (b_{\mathbf{q}\lambda} + b_{-\mathbf{q}\lambda}^{\dagger}) \quad (24)$$

が得られる。ここで、 $\tau_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) はパウリ行列である。なお、2次元表現の単位行列を  $\tau_0$  と書こう。

以上の準備の下で、この表示での温度グリーン関数  $G_{\mathbf{p}}(\tau)$  の定義は

$$G_{\mathbf{p}}(\tau) \equiv -\langle T_{\tau} \Psi_{\mathbf{p}}(\tau) \Psi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle \\ = \begin{pmatrix} -\langle T_{\tau} c_{\mathbf{p}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{p}\uparrow}^{\dagger} \rangle & -\langle T_{\tau} c_{\mathbf{p}\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{p}\downarrow} \rangle \\ -\langle T_{\tau} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{p}\uparrow}^{\dagger} \rangle & -\langle T_{\tau} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger}(\tau) c_{-\mathbf{p}\downarrow} \rangle \end{pmatrix} \quad (25)$$

であるが、今後は  $\omega_{\mathbf{p}}$  をフェルミオン松原振動数としてこの関数のフーリエ成分

$$G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = -\int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_{\mathbf{p}}\tau} \langle T_{\tau} \Psi_{\mathbf{p}}(\tau) \Psi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle \quad (26)$$

に注目しよう。相互作用がないとき、 $G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}})$  を  $G_{\mathbf{p}}^0(i\omega_{\mathbf{p}})$  と書くと、それは  $G_{\mathbf{p}}^0(i\omega_{\mathbf{p}}) = 1/(i\omega_{\mathbf{p}}\tau_0 - \xi_{\mathbf{p}}\tau_3)$  であるが、相互作用がある場合、 $G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}})$  を決定するダイソン方程式は

$$G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = G_{\mathbf{p}}^0(i\omega_{\mathbf{p}}) + G_{\mathbf{p}}^0(i\omega_{\mathbf{p}}) \Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) \quad (27)$$

となる。ここで、自己エネルギー  $\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}})$  は  $\omega_{\mathbf{q}}$  をボゾン松原振動数として

$$\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = -T \sum_{\omega_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \tau_3 G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_{\mathbf{p}} + i\omega_{\mathbf{q}}) \Lambda_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}} + i\omega_{\mathbf{q}}, i\omega_{\mathbf{p}}) \\ \times V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}}) \quad (28)$$

で厳密に計算される。ここで、3点バーテックス関数  $\Lambda_{\mathbf{p}', \mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}})$  は

$$\Lambda_{\mathbf{p}', \mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}}) = G_{\mathbf{p}'}(i\omega_{\mathbf{p}'})^{-1} \int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_{\mathbf{p}'}\tau} \int_0^{1/T} d\tau' e^{i(\omega_{\mathbf{p}} - \omega_{\mathbf{p}'})\tau'} \\ \times \langle T_{\tau} \Psi_{\mathbf{p}'}(\tau) \rho_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}(\tau') \Psi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle G_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}})^{-1} \quad (29)$$

で与えられる。なお、式 (29) 中の密度演算子行列  $\rho_{\mathbf{q}}$  は  $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{p}} \Psi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}$  で定義され、また、電子間相互作用  $V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}})$  は

$$V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}}) = V_c(\mathbf{q}) + \sum_{\lambda} |g_{\lambda}(\mathbf{q})|^2 \frac{2\omega_{\mathbf{q}\lambda}}{(i\omega_{\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}\lambda}^2} \equiv V_c(\mathbf{q}) + V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_{\mathbf{q}}) \quad (30)$$

で与えられるので、電子間には直接のクーロン斥力の他にフォノン交換力が働く。

ところで、電磁気学では外部試験電荷に対応する電束密度  $D$  よりも内部電荷が実際に感じる電場  $E$  の方が物理的に重要であるように、3点バーテックス関数においても  $D$  に対応する  $\Lambda_{\mathbf{p}', \mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}})$  よりも、それから長距離相互作用の寄与を取り除いて ( $D$

イアグラムの言葉で言えば、インプロパー・ダイアグラムを取り除いて)  $E$  に対応する  $\Gamma_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}})$  を用いた方が妥当であるので、式 (28) を  $\Gamma_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}})$  を用いて書き直そう。すると、

$$\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}) = -T \sum_{\omega_q} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \tau_3 G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_q) \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}}+i\omega_q, i\omega_{\mathbf{p}}) \times \tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) \quad (31)$$

が得られる。ここで、電子間有効相互作用  $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  は

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) \equiv \frac{V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1 + V_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) \Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)} \quad (32)$$

で与えられる。なお、電子系の分極関数  $\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)$  は  $\Gamma_{\mathbf{p}',\mathbf{p}}(i\omega_{\mathbf{p}'}, i\omega_{\mathbf{p}})$  を用いて、

$$\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q) = -T \sum_{\omega_p} \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \left[ \tau_3 G_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \Gamma_{\mathbf{p},\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_p, i\omega_p + i\omega_q) \times G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_p + i\omega_q) \right] \quad (33)$$

で計算される。ちなみに、 $G_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  が対角的な正常相では式 (31)-(33) はヘディン (L. Hedin) 理論で現れる厳密な関係式である。このように、南部表示を用いると形式上同一表現で正常相から超伝導相への拡張が可能になる。

さて、 $G_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  の定義そのものから容易に、 $G_{\mathbf{p}}(-i\omega_p) = G_{\mathbf{p}}(i\omega_p)^\dagger$  が分かる。これから、自己エネルギーについても同様の関係式  $\Sigma_{\mathbf{p}}(-i\omega_p) = \Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_p)^\dagger$  が導かれる。そこで、これを

$$\Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_p) = [1 - Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p)] i\omega_p \tau_0 + \chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \tau_3 + \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \tau_1 + \psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \tau_2 \quad (34)$$

のように成分分解すると、対角成分である「繰り込み関数」 $Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  や「レベルシフト関数」 $\chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  は実関数で、しかも  $i\omega_p$  に関して偶関数であることが直ちに分かる。あるいは、対角成分を  $i\omega_p$  に関して虚数となる奇関数の部分を  $Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$ 、また、実数となる偶関数の部分を  $\chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  と定義したとしてもよい。一方、非対角成分の「ギャップ関数」、 $\phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  や  $\psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$ 、に関しては  $\phi_{\mathbf{p}}(-i\omega_p) = \phi_{\mathbf{p}}^*(i\omega_p)$ 、かつ、 $\psi_{\mathbf{p}}(-i\omega_p) = \psi_{\mathbf{p}}^*(i\omega_p)$  であるので、 $\phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  や  $\psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  のそれぞれの実部は  $i\omega_p$  に関して偶関数、虚部は奇関数であることが分かる。運動量  $\mathbf{p}$  を  $-\mathbf{p}$  と反転させたときの対称性は一般的な定義からは明らかではないが、時間反転対称性で結びつくスピンシングレット対を考えているので、 $Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$ 、 $\chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$ 、 $\phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$ 、 $\psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  の全てがこの変換で不変としよう。

この自己エネルギーの成分分解に対応して、グリーン関数は式 (27) から

$$G_{\mathbf{p}}(i\omega_p) = \frac{1}{G_{\mathbf{p}}^0(i\omega_p)^{-1} - \Sigma_{\mathbf{p}}(i\omega_p)} = \frac{Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p) i\omega_p \tau_0 + [\xi_{\mathbf{p}} + \chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)] \tau_3 + \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \tau_1 + \psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) \tau_2}{[Z_{\mathbf{p}}(i\omega_p) i\omega_p]^2 - [\xi_{\mathbf{p}} + \chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)]^2 - \phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)^2 - \psi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)^2} \quad (35)$$

のように成分分解される。ここで、 $\tau_i \tau_j + \tau_j \tau_i = 2\tau_0 \delta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) の関係式を使った。なお、 $T_c$  の評価では、考える温度は  $T_c$  近傍に限定されるが、その場合、2次相転移である

超伝導のギャップ関数はたとえあったとしても微小なので、その最低次のみを考慮すればよい。従って、式 (35) では分母の  $\phi_p(i\omega_p)$  や  $\psi_p(i\omega_p)$  は無視でき、また、これから導くこれらの関数を決定する方程式 (ギャップ方程式) は線形なので、それぞれ独立に (さらにいえば、それぞれの実部と虚部も独立に) 議論できる。従って、今後は  $\phi_p(i\omega_p)$  だけに注目する。

ちなみに、 $\omega$  平面の上半面で遅延グリーン関数  $G_p^R(\omega)$  は解析的なので、

$$G_p(i\omega_p) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}G_p^R(\omega')}{i\omega_p - \omega'} \quad (36)$$

の分散関係が得られる。また、 $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  に関しては遅延電子間有効相互作用  $\tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{q}, \Omega)$  の同様の解析性に加えて虚軸上では実数であるという条件から

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) = V_c(q) - \int_0^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{2\Omega}{(i\omega_q)^2 - \Omega^2} \text{Im}\tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{q}, \Omega) \quad (37)$$

というクラーマース・クロニツヒの関係式が得られる。

## 2.3 エリアシュバーク理論

ここまでは形式的ながら厳密な結果を示してきたが、それに基づいてエリアシュバーク (Eliashberg) 理論における  $T_c$  の評価法を紹介しよう。この理論における大前提は、フォノンが関与するエネルギースケールとしてのデバイエネルギー  $\Theta_D$  が電子系の (クーロン斥力も含めた) エネルギースケールであるフェルミエネルギー  $E_F$  よりもずっと小さいということである。この  $\Theta_D/E_F \ll 1$  という条件からいくつかの重要な事柄が導かれる。

まず、この条件下では式 (31) でバーテックス補正を全く無視するハートリー・フォック・ゴリコフ (Hartree-Fock-Gor'kov) 近似、

$$\Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p + i\omega_q, i\omega_p) = \tau_3 \quad (38)$$

が正当化される (ミグダルの定理) ので、自己エネルギーの計算は大変簡単化される。

次に、この条件下ではフォノン交換引力のエネルギースケールがクーロン斥力のそれとは随分と違っているので、式 (30) や式 (32) のように  $V_c$  と  $V_{ph}$  を対等な立場で取り扱うことは物理的にも数値計算上も妥当とはいえない。そこで、 $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  を書き直して

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q) &= \frac{V_c(q)}{1 + V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)} \\ &+ \frac{1}{[1 + V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)]^2} \frac{V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1 + \frac{V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)}{1 + V_c(q)\Pi(\mathbf{q}, i\omega_q)}} \end{aligned} \quad (39)$$

のようにクーロン斥力が関与する部分を別途取り出そう。そして、そもそもクーロン斥力の効果の大部分は正常相における準粒子形成の際に既に取り込まれており、しかも、それは現象論的には  $\xi_p$  の中で考慮されているはずのものなので、とりあえず式 (39) の右辺第 1 項を完全に無視する近似を採用しよう。

すると、 $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  が有意な大きさを保つエネルギースケールは ( $E_F$  よりずっと小さい)  $\Theta_D$  なので、そこに含まれる電子分極関数は静的なもの  $\Pi(\mathbf{q}, 0)$  と考えよう。そして、フォノン分散関係や電子フォノン相互作用は電子の完全遮蔽効果で再規格化されたものになり、 $\mathbf{q}$  依存性は弱くなると期待される。そこで、その  $\mathbf{q}$  依存性を全く無視して  $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  を  $\tilde{V}_{ee}(i\omega_q)$  と書き、さらに式 (37) の形も参考にして、それを

$$\tilde{V}_{ee}(i\omega_q) = \frac{1}{N(0)} \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \frac{2\Omega}{(i\omega_q)^2 - \Omega^2} \quad (40)$$

の形に書き直しておこう。ここで、 $N(0)$  はフェルミ面上の 1 スピン当たりの電子状態密度であり、また、 $\alpha^2 F(\Omega)$  は「エリアシュバーク関数」と呼ばれるもので、一般的にいえば、多くのフォノンの寄与からなる連続スペクトルを示す。しかし、もし、式 (30) 中の  $V_{ph}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  でただ一つだけのフォノンモード  $\lambda_0$  が効き、そのフォノンの分散関係が平坦である場合、すなわち、 $\omega_{q\lambda_0} = \omega_0$  のとき、再規格化されたフォノンエネルギーを  $\Omega_0$  とすると、それは

$$\Omega_0^2 = \omega_0^2 - 2\omega_0 \left\langle \frac{|g_{\lambda_0}(\mathbf{q})|^2 \Pi(\mathbf{q}, 0)}{1 + V_c(\mathbf{q})\Pi(\mathbf{q}, 0)} \right\rangle \quad (41)$$

となる。ここで、 $\langle \dots \rangle$  はフェルミ面上での平均を表す。そして、 $\alpha^2 F(\Omega)$  は

$$\alpha^2 F(\Omega) = N(0) \left\langle \frac{|g_{\lambda_0}(\mathbf{q})|^2}{[1 + V_c(\mathbf{q})\Pi(\mathbf{q}, 0)]^2} \right\rangle \frac{\omega_0}{\Omega_0} \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (42)$$

のように、ただ一つのデルタ関数から構成される。

さて、この  $\tilde{V}_{ee}(i\omega_q)$  を式 (38) と共に式 (31) に代入して  $\Sigma_p(i\omega_p)$  を計算しよう。その際、 $\mathbf{q}$  の和を  $\mathbf{p}' (= \mathbf{p} + \mathbf{q})$  の和に変換して考えると、 $\sum_{\mathbf{p}'} G_{\mathbf{p}'}(i\omega_p + i\omega_q)$  の積分が必要になる。しかるに、 $\Theta_D/E_F \ll 1$  の場合、 $\mathbf{p}'$  の重要な寄与はフェルミ面近傍に限られるので、積分変数  $\mathbf{p}'$  をエネルギー積分  $d\xi_{\mathbf{p}'}$  ( $\equiv d\xi'$ ) と角度積分に分け、前者については式 (14) のときと同様に  $(-\omega_c, \omega_c)$  の区間で積分する際に状態密度  $N(\xi')$  をフェルミ面での  $N(0)$  に近似しよう。すると、少なくともその積分範囲については「電子正孔対称性」が成り立つので、レベルシフトが起こらなくなる。すなわち、 $\chi_{\mathbf{p}}(i\omega_p) = 0$  になる。これに注意して、かつ、 $Z_{\mathbf{p}'}(i\omega_p)$  や  $\phi_{\mathbf{p}'}(i\omega_p)$  もフェルミ面上の  $\mathbf{p}'$  で平均化したものを使う (s 波超伝導を考える) として単に  $Z(i\omega_p)$  や  $\phi(i\omega_p)$  と書くと、

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p}'} G_{\mathbf{p}'}(i\omega_{p'}) &= N(0) \int_{-\omega_c}^{\omega_c} d\xi' \frac{Z(i\omega_{p'})i\omega_{p'}\tau_0 + \xi'\tau_3 + \phi(i\omega_{p'})\tau_1}{[Z(i\omega_{p'})i\omega_{p'}]^2 - \xi'^2} \\ &= -2N(0) \left( i\tau_0 + \frac{\phi(i\omega_{p'})}{Z(i\omega_{p'})\omega_{p'}}\tau_1 \right) \tan^{-1} \left( \frac{\omega_c}{Z(i\omega_{p'})\omega_{p'}} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

が得られる。ここで、 $\omega_{p'} = \omega_p + \omega_q$  であり、また、カットオフ  $\omega_c$  は  $\Theta_D$  のオーダーであるが、最終的に得られる  $T_c$  が  $\omega_c$  に依らないように選ぶ。なお、今は式 (43) の形でカットオフを入れたが、これとは別に、 $|\tan^{-1}(\omega_c/Z(i\omega_{p'})\omega_{p'})|$  は常に  $\pi/2$  と取り、 $\omega_{p'}$  で和を取るときに  $|\omega_{p'}| < \omega_c$  (すなわち、階段関数  $\theta(x)$  を使って  $\theta(\omega_c - |\omega_{p'}|)$  という条件) でカットオフを入れる場合がある。もちろん、最終的に得られる  $T_c$  が  $\omega_c$  に依存しない限り、 $T_c$  の値は変わらない。

以上の積分で得られる  $\Sigma_p(i\omega_p)$  が式 (34) 右辺の成分分解式と自己無撞着に決定されるという条件から  $Z(i\omega_p)$  や  $\phi(i\omega_p)$  が得られる。具体的には、まず、繰り込み関数  $Z(i\omega_p)$  の決定方程式は

$$Z(i\omega_p) = 1 + \frac{\pi}{\omega_p} T \sum_{\omega_{p'}} \lambda(p' - p) \eta_{p'}(\omega_c) \quad (44)$$

である。ここで、 $n$  を整数として  $\lambda(n)$  は

$$\lambda(n) = \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \frac{2\Omega}{\Omega^2 + (2\pi T n)^2} \quad (45)$$

であり、また、カットオフ関数  $\eta_p(\omega_c)$  の定義は

$$\eta_p(\omega_c) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{\omega_c}{Z(i\omega_p)\omega_p} \right) \quad (46)$$

である。また、 $\phi(i\omega_p)$  の決定方程式は式 (44) を解いて得られた  $Z(i\omega_p)$  を用いて  $\Delta(i\omega_p) \equiv \phi(i\omega_p)/Z(i\omega_p)$  で定義される  $\Delta(i\omega_p)$  に変換して書くと、

$$\Delta(i\omega_p) = \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \lambda(p' - p) \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} \eta_{p'}(\omega_c) \quad (47)$$

ということになる。これがギャップ方程式で、 $T_c$  はこの方程式が恒等的にゼロでないギャップ関数  $\Delta(i\omega_p)$  が得られる最も高い温度として定義される。

これまでクーロン斥力を無視してきたが、式 (39) の第 1 項の効果も取り込もう。既に式 (41) や式 (42) で行ったように、この第 1 項も適当に平均化を施せば、クーロン斥力を評価するパラメータ  $\mu_c$  は

$$\mu_c = N(0) \left\langle \frac{V_c(q)}{1 + V_c(q)\Pi(q, 0)} \right\rangle \quad (48)$$

のように定義される。そして、これは  $|\omega_p| < E_F$ 、かつ、 $|\omega_{p'}| < E_F$  の広いエネルギー範囲で働くものである。この  $\mu_c$  の効果を式 (40) の  $\tilde{V}_{ee}(i\omega_q)$  に含めて  $Z(i\omega_p)$  や  $\Delta(i\omega_p)$  の決定方程式を求め直すと、 $\mu_c$  がない場合の方程式で  $\lambda(p' - p)\eta_{p'}(\omega_c)$  を  $\lambda(p' - p)\eta_{p'}(\omega_c) - \mu_c\eta_{p'}(E_F)$  に置き換えればよいことが分かる。すると、 $Z(i\omega_p)$  を決める式 (44) はそのまま成り立つことが結論される。それは  $\mu_c$  は  $\omega_{p'}$  の正負を入れ替えた場合、対称的であるが、 $\eta_{p'}(E_F)$  は反対称的なので、 $\omega_{p'}$  で和を取ると、 $\mu_c$  の寄与は消えるからである。

これに対して、 $\Delta(i\omega_p)$  を決める式 (47) は変更を受けて、

$$\Delta(i\omega_p) = \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} [\lambda(p' - p)\eta_{p'}(\omega_c) - \mu_c\eta_{p'}(E_F)] \quad (49)$$

になる。しかるに、 $\omega_c < |\omega_p| < E_F$  では相互作用は  $\mu_c$  だけが働くので、この範囲で  $\Delta(i\omega_p)$  は一定で  $\Delta_\infty$  であるとすると、まず、式 (49) で  $|\omega_p| < \omega_c$  では、

$$\begin{aligned} \Delta(i\omega_p) = & \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} [\lambda(p' - p) - \mu_c] \eta_{p'}(\omega_c) \\ & - \mu_c \Delta_\infty \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\theta(E_F - |\omega_{p'}|)\theta(|\omega_{p'}| - \omega_c)}{|\omega_{p'}|} \end{aligned} \quad (50)$$

と書き直せる。また、 $\omega_c < |\omega_p| < E_F$  では  $Z(i\omega_p) = 1$  とおくと、式 (49) は

$$\begin{aligned} \Delta_\infty = & -\mu_c \pi T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} \eta_{p'}(\omega_c) \\ & - \mu_c \Delta_\infty \pi T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\theta(E_F - |\omega_{p'}|) \theta(|\omega_{p'}| - \omega_c)}{|\omega_{p'}|} \end{aligned} \quad (51)$$

となる。この式 (51) から  $\Delta_\infty$  を決め、式 (50) に代入すると、式 (49) は

$$\Delta(i\omega_p) = \frac{\pi}{Z(i\omega_p)} T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\Delta(i\omega_{p'})}{\omega_{p'}} [\lambda(p' - p) - \mu^*] \eta_{p'}(\omega_c) \quad (52)$$

という形にまとめられる。この式 (52) がクーロン斥力の効果を現象論的に取り込んだギャップ方程式である。ここで、「擬クーロンポテンシャル」 $\mu^*$  は

$$\mu^* = \mu_c \left/ \left[ 1 + \mu_c \pi T \sum_{\omega_{p'}} \frac{\theta(E_F - |\omega_{p'}|) \theta(|\omega_{p'}| - \omega_c)}{|\omega_{p'}|} \right] \right. \quad (53)$$

で定義された。ところで、十分低温では任意の関数  $F(x)$  についてオイラー・マクローリン公式から  $2\pi T \sum_{\omega_p}^{\omega_2} F(\omega_p) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} dx F(x)$  が成り立つので、これを使って式 (53) の分母を評価すると、 $\mu^* = \mu_c / [1 + \mu_c \ln(E_F/\omega_c)]$  となる。

ところで、式 (48) において  $V_c(q) (\propto q^{-2})$  は裸のクーロン斥力で大きいので、 $\mu_c \approx N(0)/\Pi(0,0)$  であるが、スピンの自由度も考慮すると、 $\Pi(0,0) = 2N(0)$  なので、 $\mu_c \approx 0.5$  と評価される。従って、 $E_F/\omega_c = 0.01 - 0.001$  の場合、 $\mu^* = 0.11 - 0.15$  程度と想定される。このように、もともとのクーロン斥力の大きさ  $\mu_c$  に比べてクーパー対形成の際に実際に働く斥力  $\mu^*$  は随分と減少していることが分かる。数学的には、 $\Delta_\infty$  の符号が  $\Delta(0)$  のそれとは逆転している（すなわち、振動数の関数として節点を持つ）ことがポイントであるが、物理的にはフォノンを媒介とした引力の動的反応時間 ( $\approx \omega_c^{-1}$ ) はクーロン斥力のそれ ( $\approx E_F^{-1}$ ) と大きく違うので、その時差を利用してクーロン斥力をうまく避けながら引力の恩恵を受けてクーパー対が形成されることになる。

## 2.4 エリアシュバーク関数の第一原理計算

以上の議論を要約すると、エリアシュバーク理論では式 (44) で  $Z(i\omega_p)$  を決め、それを用いて式 (52) から  $T_c$  を求める。これらの方程式で共に鍵になる物理量は  $\alpha^2 F(\Omega)$  である。従って、この理論を現実物質に適用するには、その物質に対する  $\alpha^2 F(\Omega)$  を第一原理からの大規模計算で得る必要がある。なお、 $\mu^*$  は超伝導発現を促進せず、単に実験結果とのよりよい一致を目指して現象論的に導入されたものなので、そのような大規模計算は  $\mu^*$  には必要ないという立場である。

ところで、結晶状態で式 (22) から電子フォノン相互作用を計算する場合、電子場演算子の展開基底は平面波ではなく、ブロッホ関数系  $\{|nk\rangle\}$  を使う方がよい。ここで、 $n$  はバンド指標、 $k$  は第一ブリルアン帯 (1<sup>st</sup>BZ) 中の波数であり、この状態  $|nk\rangle$  のバンドエネルギーを (フェルミ準位をエネルギーの原点として)  $\xi_{nk}$  と書こう。すると、電子フォ

ノン相互作用は  $g_\lambda(\mathbf{q})$  のように簡単な指標ではなく、例えば、電子状態が  $|n\mathbf{k}\rangle$  から  $|n'\mathbf{k}'\rangle$  への遷移では、 $g_\lambda(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})$  と書くことになる。そして、 $\mathbf{q}$  は  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  を 1<sup>st</sup>BZ に還元したものである。すると、 $\alpha^2 F(\Omega)$  は式 (42) を拡張して、

$$\alpha^2 F(\Omega) = \frac{\sum_{n\mathbf{k}} \sum_{n'\mathbf{k}'} \sum_\lambda |g_\lambda(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}\lambda}) \delta(\xi_{n\mathbf{k}}) \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'})}{\sum_{n\mathbf{k}} \delta(\xi_{n\mathbf{k}})} \quad (54)$$

のように定義される。なお、この分母は  $N(0)$  そのものであり、また、分子に現れる  $g_\lambda(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})$  やフォノン分散関係  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  はハミルトニアン式 (24) の中で定義されたような裸の量ではなく、式 (42) 中のように電子系で完全に静的遮蔽された量と考えるべきことに注意されたい。実際、通常の断熱近似下でのバンド計算で求められるこれらの量は静的遮蔽後のものである。

ちなみに、中性子散乱実験で各フォノン  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  に対応するピークの半値半幅  $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$  がある程度精度よく求められる場合、 $\alpha^2 F(\Omega)$  は

$$\alpha^2 F(\Omega) = \frac{1}{2\pi N(0)} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\lambda}}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}} \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}) \quad (55)$$

で与えられるが、全ての  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  で  $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$  を得るのは難しい。ただ、たとえ実験による  $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$  の決定が難しくても、フェルミの黄金則を用い、 $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  が小さいとして

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{q}\lambda} &= 2\pi \sum_{nn'\mathbf{k}'} |g_\lambda(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 [f(\xi_{n\mathbf{k}}) - f(\xi_{n\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}\lambda})] \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'} - \xi_{n\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}\lambda}) \\ &\approx 2\pi \omega_{\mathbf{q}\lambda} \sum_{nn'\mathbf{k}'} |g_\lambda(n'\mathbf{k}'; n\mathbf{k})|^2 \delta(\xi_{n\mathbf{k}}) \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'}) \end{aligned} \quad (56)$$

によって、まず、第一原理計算から  $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$  を求めて、次に、それを式 (55) に代入して  $\alpha^2 F(\Omega)$  を計算することも出来る。この他、 $\alpha^2 F(\Omega)$  を決定する手段として (曖昧さのない優れた手段とは言い難いものの) トンネル分光実験がある。これは  $T \ll T_c$  での超伝導状態でトンネル分光を行って準粒子スペクトルを得て、その実験結果がエリアシュバーク理論の対応する計算結果と合うように  $\alpha^2 F(\Omega)$  を自己無撞着に調整し、決定するものである。

さて、現象論的に  $\mu^*$  を導入する考え方では、たとえ  $\alpha^2 F(\Omega)$  を第一原理からの大規模数値計算しようとも、真の意味での  $T_c$  の定量的予測は出来ない。しかしながら、多くの例について  $\alpha^2 F(\Omega)$  や  $\mu^*$  を変えながらギャップ方程式を数値的に解いて  $T_c$  を得るという作業を続けてデータを集積し、その多数のデータを統計的に処理すると、ギャップ方程式を実際に数値的に解かなくても  $T_c$  の動向は分析できる。そのような統計処理の結果として生み出されたのがマクミラン (McMillan) の  $T_c$  公式で、

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (57)$$

が一番初期の形である。ここで、 $\lambda = \lambda(0)$  は式 (45) で  $\alpha^2 F(\Omega)$  から評価される。その後、同じ  $\alpha^2 F(\Omega)$  を使ってフォノンエネルギーの平均  $\langle \Omega \rangle$  を

$$\langle \Omega \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \quad (58)$$

で定義し、 $\Theta_D/1.45$  から  $\langle\Omega\rangle/1.20$  への置き換えが提案された。さらに、 $\lambda > 2$  の強結合領域では、式 (57) (や上の修正をした公式) での  $T_c$  はギャップ方程式を数値的に解いた  $T_c$  との誤差が大きいので、それを見直したアレン・ダインス (Allen-Dynes) の公式が生まれた。

このような  $T_c$  公式によってフォノン機構での  $T_c$  の動向が大局的に捉えられ、 $T_c$  の「同位体効果」がすぐに理解される。同位体効果というのは原子核同位体の質量  $M$  の変化に伴う  $T_c$  の変化を指し、その変化の様子を  $T_c \propto M^{-\alpha}$  と書くと、 $\alpha$  は「同位体係数」と呼ばれる。もしフォノン機構でなければ、 $T_c$  は  $M$  に依存せず、 $\alpha = 0$  となるはずであるが、式 (57) によれば、 $\mu^* = 0$  という理想的な場合、 $\alpha = 0.5$  と予測できる。ここで、 $\lambda$  は  $M$  に依存しないことに注意されたい。これは簡単に言えば、まず、 $\lambda$  の定義から、 $\lambda \propto \langle|g|^2\rangle/\langle\Omega\rangle$  であるが、式 (2.77) によれば、 $\langle|g|^2\rangle \propto (M\langle\Omega\rangle)^{-1}$  なので、結局、 $\lambda \propto 1/M\langle\Omega\rangle^2 \propto M^0$  となるからである。しかし、 $\mu^* \neq 0$  の場合、式 (53) に示したように、これは対数関数的に  $\langle\Omega\rangle$  に依存するので、 $\alpha$  が 0.5 よりも小さくなる。

## 2.5 エリアシュバーク理論の問題点

エリアシュバーク理論は 1960 年の提案から半世紀を経た現在、現実物質に深く関与し、フォノン機構の超伝導物性について材料学者を含む広範な実験家にも有益な情報を提供できる枠組みにまで発展した。今日、何の但し書きもなく「 $T_c$  の第一原理予測」といえば、この枠組みのことを指し、実際、 $\text{MgB}_2$  を含む数多くの既知の (特に俗に弱相関係と呼ばれている通常の) 超伝導体の  $T_c$  が “定量的に” 再現され、その際、超伝導出現の鍵になったフォノンモードの特定がなされた。今後も  $\Theta_D/E_F \ll 1$  が満たされる限り、これが最も有効で信頼できる理論として存在し続けるであろう。

しかしながら、いくつかの観点から、これを超える理論が必要になる。まず、エリアシュバーク理論の枠組みに従う  $T_c$  予測では、たとえフォノン機構に限定し、かつ、 $\Theta_D/E_F \ll 1$  が満たされるとしても、現象論パラメータ  $\mu^*$  の存在のために不満が残る。 $\mu^*$  を既知の  $T_c$  を再現するように適当に決めるのであれば、本当の意味での  $T_c$  予測ではない。また、 $\mu^*$  の概念を一旦採用すると、電子間斥力効果の詳細に触れずにクーロン斥力の部分はクーパー対形成に能動的な役割を全く果たさないとの前提を認めることになる。これでは強相関物質の超伝導体ではもちろんのこと、一般の超伝導体でもプラズモン機構を含む電荷ゆらぎやスピンゆらぎ、軌道ゆらぎに起因する斥力起源の超伝導機構を全く取り扱えない。そして、これらの機構とフォノン機構との競合や共存、さらにはそれらの間の協奏 (とそれによってクーパー対形成時に期待される高度に量子力学的な相互干渉効果) の研究に無力である。

この協奏に関連していえば、電子フォノン相互作用を電子系の分極効果で遮蔽する場合、エリアシュバーク理論のように静的にそれを行ってしまうと、この協奏は決して取り扱えない。これはフォノン機構によるクーパー対形成というような典型的な非断熱効果を議論する際に、電子フォノン相互作用やフォノン分散関係を断熱近似下のバンド計算で評価しているという一種の矛盾が浮き彫りになる問題である。いずれにしても、クーパー対形成時の電子分極を動的にすることではじめて協奏につながる物理が議論できるが、協奏といわなくても、このエリアシュバーク理論における静的遮蔽の問題は  $\Theta_D/E_F \ll 1$  の条件が

満たされない場合に一層深刻になり、動的遮蔽を行うことの重要性が増す。

さて、 $\mu^*$  にこのような問題があっても  $\mu^* = 0$  と取れば、 $\Theta_D/E_F \ll 1$  の条件下でその有効性が確認済みのエリアシュバーク理論で  $T_c$  の最大理論値が高精度で議論できるはずである。実際、 $T_c$  の公式を作る主要な動機がこの  $T_c$  最大化の課題を解決することといえる。しかしながら、この  $\Theta_D/E_F \ll 1$  という縛りがあまりに強すぎて、これでは高温超伝導に結びつかないことを指摘しよう。

図4は「植村プロット」と呼ばれるもので、種々の超伝導体について電子系のエネルギースケールである  $E_F$  (これは磁場侵入長から超伝導電子密度とその有効質量の比  $n_s/m^*$  を出し、それから試算された有効フェルミエネルギー) の関数として  $T_c$  をプロットしたものである。この図で興味深いことは、いわゆるエキゾチック超伝導体では  $T_c/E_F$  が 0.01 – 0.05 の間にあり、とりわけ、強く関心を惹きつけている一群の超伝導体は  $T_c = 0.04E_F$  のラインに乗ることである。なお、この図で  $T_B$  というのは電子2個が何らかの力で強く結びついてボソンを作り、そのボソン集団が理想ボーズ・アインシュタイン凝縮を起こすとした場合の凝縮温度で、 $T_B/E_F \approx 0.218$  である。その定義から、これが  $T_c$  のほぼ上限を与えたと考えられる。

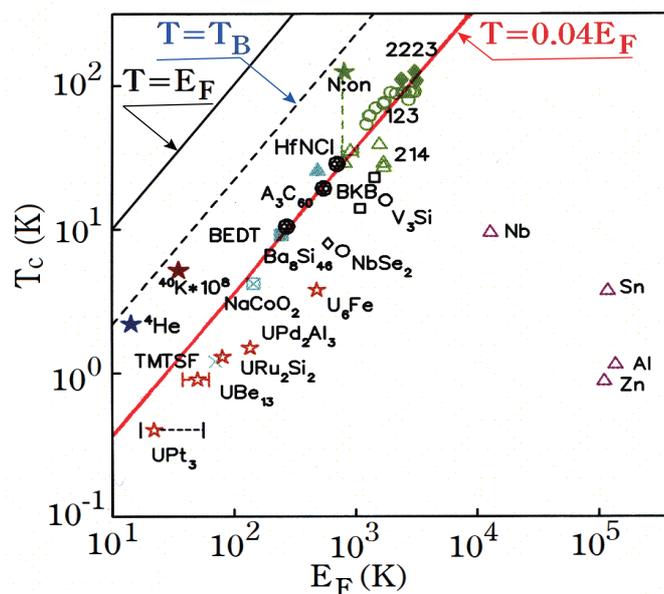


図4: 種々の超伝導体における  $E_F$  の関数としての  $T_c$  (植村プロット) [1]

ところで、フォノン機構の超伝導では、通常、 $T_c/\Theta_D$  は 0.01 ぐらいで、これがいくら大きくても 0.05 を超えないとされている。従って、エリアシュバーク理論で取り扱える  $T_c/E_F$  の上限は  $T_c/E_F = (T_c/\Theta_D)(\Theta_D/E_F) \approx 0.0005$  となり、0.218 は言うに及ばず、植村プロットで示唆される 0.04 にも遠く及ばない。従って、「高温超伝導を議論するためにはエリアシュバーク理論は不適當」という結論になる。

なお、フォノン機構自体が高温超伝導に不適當といっているわけではないことに注意されたい。実際、フォノン機構とされているフラーレン超伝導体  $A_3C_{60}$  では  $T_c \approx 30\text{K}$  であり、 $T_c/E_F = 0.04$  のライン上にある。このとき、鍵となるフォノンのエネルギー  $\omega_0$  が 0.2eV 程度で大きく、 $\omega_0/E_F \approx 1$  となるので、エリアシュバーク理論の適用限界の遙か外

側にあり、バーテックス補正の導入が不可避になる。これに関連した理論上の問題として、例えば、複数のフォノン全体の効果をそれぞれのフォノンの効果の和と見なすこと（すなわち、 $\lambda$ が各フォノンの寄与 $\lambda_i$ の和であること）すら（フォノン間の干渉効果のため）正当化されないので、 $\alpha^2 F(\Omega)$ がフォノン媒介引力機構の全容を表現しているとはいえなくなる。ただ、もしも各 $\lambda_i$ が小さくて電子フォノン相互作用の2次摂動でフォノン媒介引力が取り扱える場合、このバーテックス補正を無視してもよいが、それでは高温超伝導が期待できない。

## 2.6 $G^0W^0$ 近似

前項の最後で触れたエリアシュバーク理論にまつわるいろいろな問題は、結局のところ、式 (21) で与えられたハミルトニアン  $H_{ep}$  に立ち戻って、 $\Theta_D/E_F$  の大きさに関わりなく誤差の少ない理論を最初から作り直さざるを得ないことを意味している。もちろん、これは正道とはいえ困難な道であり、その前途にはバーテックス補正の適正な取り込みという大問題が横たわる。また、 $\mu^*$  の概念を借りずにフォノン媒介引力とクーロン斥力の両者を対等に取り込んだ式 (32) の動的電子間有効相互作用  $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\omega_q)$  を式 (39) のような分割をせず、そして、人工的なカットオフを導入せずに微視的に取り扱うことを要求しているが、これが出来れば、電子系の動的遮蔽の問題が解決されるのは当然として、クーロン斥力起源の超伝導機構やそれとフォノン機構との競合・共存・協奏を正しく議論する足場が固められることになる。

ところで、電子フォノン系とはいわず、単にクーロン斥力だけが働く多電子系の正常状態としても、この正道のアプローチは未解決の多体問題につながる。ただ、クーロン系の場合、最近、大規模な数値計算に基づいた着実な進歩が見られる。現在の第一原理計算コミュニティの言葉で言えば、「 $G^0W^0$  近似」（あるいは、「ワンショット GW 近似」）から「GW 近似」へ、そして、今後はそれを超えてバーテックス補正を適切に取り込んだ「GWF 法」への流れが生まれつつある。そして、このような研究を通して、バーテックス補正の問題に関して、もし、GWF 法のようにそれをうまく取り込むことが可能ならそれに越したことはないが、それがうまく出来ない場合、自己エネルギーとバーテックス補正は相殺するという物理を勘案して、バーテックス補正を全く無視しながら自己エネルギーだけを取り込む GW 近似よりは一切の補正を含まない  $G^0W^0$  近似の方が適切で、実験ともよく合うことが明らかになってきている。

そこで、フォノン機構の  $T_c$  の評価でも同様の相殺効果があることを見るために、簡単なモデル計算を行った。まず、ゲージ普遍性（あるいは、電子数の局所保存則）から、式 (31) に現れるバーテックス関数  $\Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p+i\omega_q, i\omega_p)$  は対応するベクトル・バーテックス関数  $\Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p+i\omega_q, i\omega_p)$  やグリーン関数  $G_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  との間にワード恒等式

$$\begin{aligned} i\omega_q \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p+i\omega_q, i\omega_p) - \mathbf{q} \cdot \Gamma_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\mathbf{p}}(i\omega_p+i\omega_q, i\omega_p) \\ = G_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(i\omega_p+i\omega_q)^{-1} \tau_3 - \tau_3 G_{\mathbf{p}}(i\omega_p)^{-1} \end{aligned} \quad (59)$$

が成り立つ。そこで、式 (59) から出発して、エリアシュバーク理論で行ったように適当

な平均化で運動量依存性をなくすると、バーテックス関数は

$$\Gamma(i\omega_{p'}, i\omega_p) = \frac{\omega_{p'} Z(i\omega_{p'}) - \omega_p Z(i\omega_p)}{\omega_{p'} - \omega_p} \tau_3 \quad (60)$$

と近似される。この  $\Gamma(i\omega_{p'}, i\omega_p)$  を取り込んで理論を再構成すると、式 (44) や式 (47) において  $\lambda(p'-p)$  を  $\lambda(p'-p)[\omega_{p'} Z(i\omega_{p'}) - \omega_p Z(i\omega_p)]/[\omega_{p'} - \omega_p]$  に置き換えることになる。なお、この場合、繰り込み関数も自己無撞着に決める必要があるので、「GISC (Gauge-Invariant Self-Consistent) 法」 [2] と呼ぼう。この GISC 法をエリアシュバーク理論と具体的に比較するために、 $\mu^* = 0$  と取り、また、 $\alpha^2 F(\Omega)$  は式 (42) の形、すなわち、

$$\alpha^2 F(\Omega) = \frac{\lambda}{2} \Omega_0 \delta(\Omega - \Omega_0) \quad (61)$$

で  $\lambda = 0.5$  の場合に  $\Omega_0/E_F$  を 0 から 1 に増加させながら  $T_c$  を計算した。その結果が図 5 に示されている。 $\Omega_0/E_F$  がごく小さい場合、バーテックス補正が効かないので GISC 法の結果がエリアシュバーク理論のそれと同じになることは自明であるが、 $\Omega_0/E_F$  が大きくなると  $T_c$  に 2 倍程度の差が出る。しかし、この図で一番著しいことは、この GISC 法の結果は  $G^0$  法 (すなわち、バーテックス補正を無視すると同時に  $Z(i\omega_p) = 1$  の裸のグリーン関数  $G^0$  を用いたもの) の  $T_c$  と比較的よく一致するという点である。

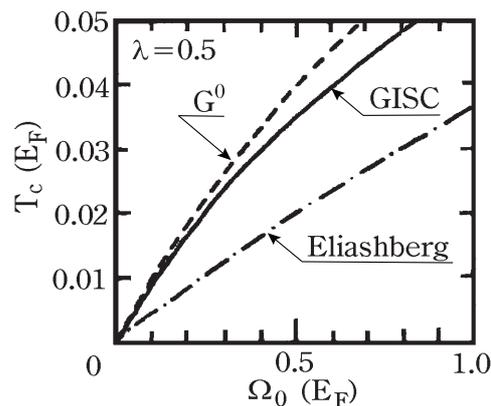


図 5: 式 (61) の  $\alpha^2 F(\Omega)$  で定義されたモデル系における  $\Omega_0$  の関数としての  $T_c$ . GISC 法 (実線) の結果をエリアシュバーク理論 (一点鎖線) や  $G^0$  法 (破線) と比較した [3].

このように、必ずしも小さくない  $\Theta_D/E_F$  の場合、GW 近似に対応するエリアシュバーク理論よりも、まずは  $G^0 W^0$  近似を採用すべきであると考えられる。この  $G^0 W^0$  近似でのギャップ方程式を求めるために、まず、厳密な方程式である式 (31) に戻ろう。この左辺  $\Sigma_p(i\omega_p)$  には式 (34)、右辺の  $G_{p+q}(i\omega_p + i\omega_q)$  には式 (35)、そして、バーテックス関数には  $\tau_3$  を代入し、両辺の  $\tau_1$  成分を比べると、 $T = T_c$  で  $\phi_p(i\omega_p)$  の満たすべき方程式は

$$\phi_p(i\omega_p) = T \sum_{\omega_{p'}} \sum_{p' \neq p} \frac{\phi_{p'}(i\omega_{p'})}{(i\omega_{p'})^2 - \xi_{p'}^2} \tilde{V}_{ee}(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\omega_p - i\omega_{p'}) \quad (62)$$

であることが分かる。ここで、正常状態のグリーン関数は  $G^0$  で近似するので、 $Z_p(i\omega_p) = 1$ 、 $\chi_p(i\omega_p) = 0$  としている。この  $\phi_p(i\omega_p)$  の実部と虚部は独立なので、式 (62) は 2 種類のギャップ

プ方程式を表している。物理的にはより高い  $T_c$  を持つ方に興味があり、 $T_c$  の高低は系の詳細による。一般的にいて  $i\omega_p$  についての対称性が偶である実部の方が奇である虚部よりも  $T_c$  が高くなるのが予想される。そこで、ここでは  $\phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  は  $i\omega_p$  について偶関数と仮定しよう。

さて、この式 (62) をそのまま解いてもよいが、その前に  $\omega$  平面の虚軸上の  $\phi_{\mathbf{p}}(i\omega_p)$  から実軸上の  $\phi_{\mathbf{p}}^R(\omega)$  へ解析接続 ( $i\omega_p \rightarrow \omega + i0^+$ ) しよう。解析性の関係式である式 (36) や式 (37) も用いて式 (62) を変形すると、

$$\begin{aligned} \phi_{\mathbf{p}}^R(\omega) = & \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \sum_{\mathbf{p}'} \text{Im} \left[ \frac{\phi_{\mathbf{p}'}^R(\omega')}{\omega'^2 - \xi_{\mathbf{p}'}^2 + i0^+} \right] \left\{ [1 - 2f(\omega')] V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) \right. \\ & + \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\pi} \text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega) \\ & \times \left[ [f(-\omega') + n(\Omega)] \left( \frac{1}{\omega + \Omega + \omega' + i0^+} - \frac{1}{\omega - \Omega - \omega' + i0^+} \right) \right. \\ & \left. \left. + [f(\omega') + n(\Omega)] \left( \frac{1}{\omega - \Omega + \omega' + i0^+} - \frac{1}{\omega + \Omega - \omega' + i0^+} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (63)$$

が得られる。ここで、 $n(\Omega)$  はボーズ分布関数である。そこで、 $\Delta_{\mathbf{p}}$  を

$$\Delta_{\mathbf{p}} \equiv 2|\xi_{\mathbf{p}}| \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} \left[ \frac{\phi_{\mathbf{p}}^R(\omega)}{\omega^2 - \xi_{\mathbf{p}}^2 + i0^+} \right] \quad (64)$$

という定義で導入し、式 (63) の両辺を  $\omega^2 - \xi_{\mathbf{p}}^2 + i0^+$  で割った後に両辺の虚部を取り、さらに  $\omega$  で区間  $(0, \infty)$  にわたって積分すると、

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{p}} = & - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2|\xi_{\mathbf{p}'|} \left\{ [1 - 2f(|\xi_{\mathbf{p}'|}] \left[ V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) + \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} \right] \right. \\ & + \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega) [f(|\xi_{\mathbf{p}'|} + n(\Omega)] \\ & \left. \times \left[ \frac{1}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} + \frac{\theta(|\xi_{\mathbf{p}'| - \Omega)}{-\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} + \frac{\theta(-|\xi_{\mathbf{p}'| + \Omega)}{-\Omega - |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (65)$$

が得られる。しかるに、式 (65) の最後の  $\Omega$  積分の被積分関数は常に小さいことが確認できるので、これを無視することにとすると、結局、

$$\Delta_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2\xi_{\mathbf{p}'}} \tanh \left( \frac{\xi_{\mathbf{p}'}}{2T_c} \right) \mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \quad (66)$$

というBCS型のギャップ方程式が得られる。なお、BCS理論とは違って、ここでは人工的なカットオフは何ら導入されておらず、「対相互作用」 $\mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}$  は

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} & \equiv V_c(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) + \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{\text{Im} \tilde{V}_{ee}^R(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \Omega)}{\Omega + |\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|} \\ & = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|}}{\Omega^2 + (|\xi_{\mathbf{p}}| + |\xi_{\mathbf{p}'|})^2} \tilde{V}_{ee}(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\Omega) \end{aligned} \quad (67)$$

によって定義される。そして、 $T_c$  は式 (66) の“固有値”として与えられる [4]。

この定式化に関して、いくつかの特徴を挙げると、まず、式 (66) と式 (67) を基礎にすると、微視的な 1 電子分散関係  $\xi_p$  と電子間有効相互作用  $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\Omega)$  の情報から (クーロン斥力部分とフォノン媒介引力部分を分離する必要もなく) 直接的に  $T_c$  を求められる。つぎに、 $\Delta_p$  の角度依存性に関係なく式 (66) は導出されているので、例えば、s 波超伝導の  $T_c$  を得たい場合は、角度に依存しない  $\Delta_p$  を仮定して式 (66) を解けばよい。しかしながら、この  $\Delta_p$  は (弱結合極限を除けば) 観測されるエネルギーギャップに直接的には対応せず、同様に、 $\mathcal{K}_{p,p'}$  も物理的な実体ではない。これらは式 (66) で決定される  $T_c$  が式 (62) から得られる  $T_c$  と全く同じになることを保証しながら式変形した結果、数学的な便宜上から導入されたものに過ぎない。重要なことは、 $T_c$  の決定のためには、必ずしも式 (62) そのものを完全に解く必要はなく、それよりも簡単な式 (66) を解けばよいということである。ただ、この簡単化の代償として、エネルギーギャップなどの物理量が直接得られず、それを求めようとすれば、得られた  $T_c$  を式 (62) に代入してこれを解き直す必要がある。

## 2.7 フレーリッヒ模型での超伝導

前項で求めた公式をフレーリッヒの電子フォノン相互作用模型に適用しよう。この模型は極性絶縁体結晶に電子 (あるいは、正孔) をドーピングしてキャリア数  $n$  を広範囲に変化させたもので、有効質量  $m^*$  と誘電関数  $\varepsilon(\mathbf{q}, i\omega)$  を用いると、 $\xi_p$  と  $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\Omega)$  は、それぞれ、

$$\xi_p = \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - E_F, \quad \tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\Omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\mathbf{q}, i\Omega)} \quad (68)$$

で与えられる。ここで、 $\varepsilon(\mathbf{q}, i\Omega)$  は一般に

$$\varepsilon(\mathbf{q}, i\Omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 + \Omega^2} + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi(\mathbf{q}, i\Omega) \quad (69)$$

と書くことが出来る。この式で第 2 項は極性フォノンを媒介とした電子間引力を与える項で、 $\varepsilon_0$  は静的誘電率、 $\omega_t$  は横波の光学フォノンエネルギーである。この  $\omega_t$  は縦波の光学フォノンエネルギー  $\omega_l$  とは  $\omega_t = \sqrt{\varepsilon_\infty/\varepsilon_0} \omega_l$  で結びつく (リディン・ザックス・テラーの関係式)。また、第 3 項はキャリア自体の分極効果を取り込んだもので、 $G^0W^0$  近似では分極関数  $\Pi(\mathbf{q}, i\omega)$  は乱雑位相近似 (RPA) のものに帰着される。この際に重要なことは、静的 ( $\Omega = 0$ ) にはキャリアの分極は遮蔽効果しか与えないので、電子間に引力を引き起こすものではないが、動的で  $\Omega$  が (そのキャリアの集団自身による) プラズマエネルギー  $\omega_p$  近傍の値のとき、そのプラズマ振動を介した強い引力が働くことになる。すなわち、式 (69) の誘電関数を用いる場合、光学フォノンとプラズモンの両方の機構が複合的に機能することになる。

実際にこれら 2 つの機構の競合・協奏をみるために、前項の公式で  $T_c$  を計算した結果が図 6 に示されている。裸の電子の質量を単位とした有効質量  $m^*$  の値や誘電率の比  $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$ 、光学縦フォノンエネルギー  $\omega_l$  をいろいろと変えてみたが、 $T_c$  は  $n$  の関数として常に上に凸の形状を示し、その際の最大の  $T_c$  は  $m^*/\varepsilon_\infty^2$  を単位として 5–10K 程度であるので、この系で室温超伝導を目指すのはやや困難と思える。ちなみに、全く同じ枠組みを強誘電転移に近い性質を示す SrTiO<sub>3</sub> に適用したところ、何らの調整パラメータもなしに第一原

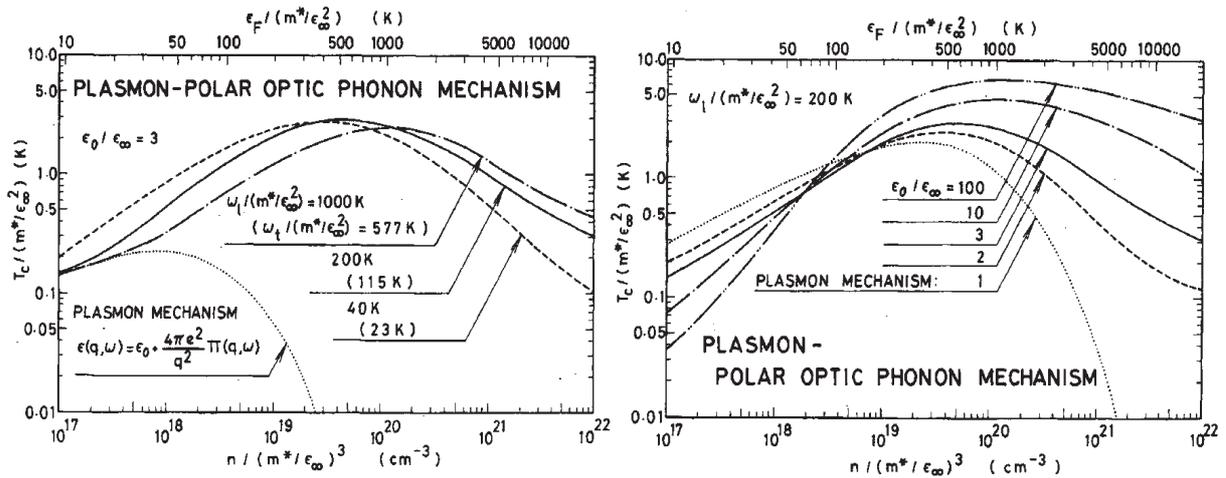


図 6: フレーリッヒ模型における超伝導転移温度  $T_c$  をキャリア密度  $n$  の関数としてプロットしたもの [5].

理的に  $T_c$  の実験結果を、その  $n$  依存性や圧力依存性までも含めて、完全に再現したので、 $\text{SrTiO}_3$  の超伝導機構は強誘電転移を導くソフト光学フォノンを媒介としたものと同定された [5].

なお、この図 6 の結果で注目になるのは、 $n$  が小さくなった極限では光学フォノンが有効に働かず、 $T_c$  は専らプラズモンだけで決まっているように見えることである。そこで、このプラズモン機構の  $T_c$  を図 4 に示した植村プロットと比較したところ、大変示唆深い結果が得られた。すなわち、図 7 に示すように、プラズモン機構の  $T_c$  は低密度条件では  $T_c/E_F \approx 0.04$  という植村プロットの“魔法数” 0.04 を再現するのである。

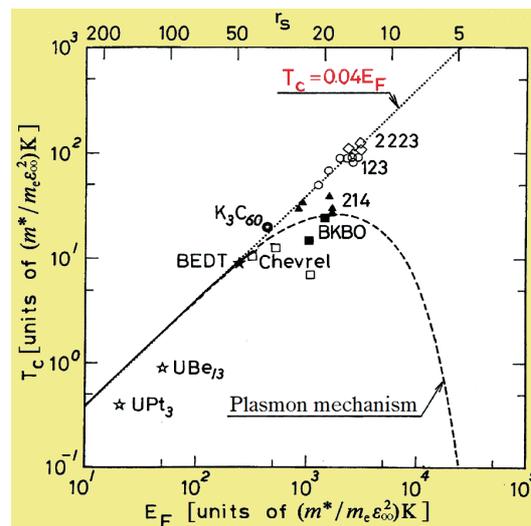


図 7: 植村プロットとプラズモン機構の  $T_c$  を比較 [6].

もともと、植村プロットでの重要なポイントは超伝導物質の違いやその超伝導発現機構の詳細に依存せず普遍的に  $T_c/E_F$  が 0.04 に近づくことであったが、このような普遍性

がなぜ生まれるのか、とても理解しがたいことであった。しかしながら、もしもこの普遍的に現れる魔法数 0.04 をプラズモン機構をベースとして考え直してみると、理解に至る一筋の道が見えてくる。なぜならば、あらゆる超伝導体において、キャリアの存在は普遍的であり、そして、キャリアがある限り、プラズマ振動が存在することも普遍的であるからである。そして、その普遍的に存在するプラズモンが低密度領域では支配的な超伝導機構になって、 $T_c/E_F \approx 0.04$  に至ると考えるのである。いずれにしても、これは大変興味深い今後の問題である。

最期に付け加えると、ここでは式 (68)-(69) に従ってプラズモンと光学フォノンの複合機構を議論しただけであるが、 $\tilde{V}_{ee}(\mathbf{q}, i\Omega)$  の計算にスピン揺らぎや軌道揺らぎによる効果も加えれば、これら様々な超伝導機構の競合・協奏が自然に議論されることに注意されたい。

### 3 密度汎関数超伝導理論

#### 3.1 基本原理

これまでグリーン関数法のアプローチで  $\mu^*$  の概念を導入せずにクーロン斥力の効果も含めて  $T_c$  を第一原理計算する手法を議論してきたが、同じスコープを持つものとして、密度汎関数法の超伝導体への拡張理論 (SCDFT) が 1988 年に提案され、2005 年以降、フォノン機構の現実の超伝導体に適用されている。そこで、ここではグリーン関数法によるアプローチとの比較に重点を置きつつ、その基本原理から始めて現状の問題点、そして、将来の発展方向を解説したい。

まず、本来の密度汎関数理論 (DFT) では、全物理情報は基底状態の電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与えれば一意的に定まるというホーエンバーグ・コーンの基本定理に基づいて、交換相関エネルギー  $F_{xc}$  を始めとしてあらゆる物理量を  $n(\mathbf{r})$  の汎関数として捉えることから出発する。そして、 $n(\mathbf{r})$  自身はコーン・シャム方程式と呼ばれる 1 体シュレディンガー方程式の基底電子密度から決定される。このコーン・シャム方程式を規定する 1 体ポテンシャルの中核は交換相関ポテンシャル  $V_{xc}(\mathbf{r})$  で、これは交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n(\mathbf{r})]$  の汎関数微分として定義される。なお、基本的には、 $V_{xc}(\mathbf{r})$  及びコーン・シャム方程式の各 1 電子準位  $i$  のエネルギー固有値  $\xi_i$  は物理的に意味のあるものではなく、正確な  $n(\mathbf{r})$  を 1 体問題に射影して解く際に数学的な便宜上から導入されたものである。

この基本定理は秩序変数自体も  $n(\mathbf{r})$  の汎関数と考えれば秩序基底状態にも適用できるが、 $F_{xc}[n(\mathbf{r})]$  に何らかの近似汎関数形を与える場合、その秩序変数も  $n(\mathbf{r})$  と同等の地位を持たせる方が便利である。例えば、磁気秩序のある系を取り扱う場合には  $n(\mathbf{r})$  ではなく、スピン成分に分解した  $n_\sigma(\mathbf{r})$  を基本変数としてスピンに依存した交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n_\sigma(\mathbf{r})]$  を出発点にしたスキーム (スピン密度汎関数理論) がよく用いられる。

同様に、超伝導に対しては  $n(\mathbf{r})$  の他に「電子対密度」 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\equiv \langle \psi_\uparrow(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r}') \rangle]$  も基本変数に加えて交換相関エネルギー汎関数  $F_{xc}[n(\mathbf{r}), \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] を構成した方がよい。そして、$

これに伴ってコーン・シャム方程式は拡張されて、

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}) - \mu \right] u_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_i(\mathbf{r}') = E_i u_i(\mathbf{r}) \\ & - \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(\mathbf{r}) - \mu \right] v_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Delta_s^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}') = E_i v_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (70)$$

のような「ボゴリューボフ・ドゥジャン (Bogoliubov-de Gennes) 型の連立方程式」になる。ここで、 $V_{KS}(\mathbf{r})$  は  $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta F_{xc}[n, \chi] / \delta n(\mathbf{r})$  を含む通常のコーン・シャム・ポテンシャルであり、また、「対ポテンシャル」 $\Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は

$$\Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\delta F_{xc}[n, \chi]}{\delta \chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = -\frac{\delta F_s[n, \chi]}{\delta \chi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (71)$$

である。ここで、 $F_s[n, \chi]$  は

$$F_s[n, \chi] \equiv \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{|\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + F_{xc}[n, \chi] \quad (72)$$

のように定義された。

### 3.2 ギャップ方程式

$T_c$  近傍に限定して、この定式化をさらに進めよう。この場合、式 (70) に現れる  $u_i(\mathbf{r})$  や  $v_i(\mathbf{r})$  は正常状態のコーン・シャム準位  $i$  における (固有エネルギーが  $\xi_i$  に対応する) 固有関数  $\varphi_i(\mathbf{r})$  に比例する。すなわち、 $u_i(\mathbf{r}) = u_i \varphi_i(\mathbf{r})$ 、 $v_i(\mathbf{r}) = v_i \varphi_i(\mathbf{r})$  と書いて、 $E_i = \pm \xi_i$  となる。そして、電子対密度  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \psi_\uparrow(\mathbf{r}) \psi_\downarrow(\mathbf{r}') \rangle = \sum_i \frac{\Delta_i}{2\xi_i} \tanh\left(\frac{\xi_i}{2T_c}\right) \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \\ &\equiv \sum_i \chi_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (73)$$

のように  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  依存性が明確に書ける。ここで、ギャップ関数  $\Delta_i$  は

$$\Delta_i \equiv \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') = -\frac{\delta F_s[n, \chi]}{\delta \chi_i^*} \quad (74)$$

である。なお、この第1式は  $\Delta_i$  の定義であり、その第2式を導くためには、式 (71) と式 (73) を使って導かれる次の関係式が用いられている。

$$\Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\sum_i \frac{\delta F_s[n, \chi]}{\delta \chi_i^*} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'). \quad (75)$$

ところで、 $T_c$  近傍では  $\chi$  は微少なので、 $F_s[n, \chi]$  を  $\chi = 0$  の周りで展開できる。しかるに、正常状態では  $F_s[n, \chi]$  の  $\chi$  についての最小値は  $\chi = 0$  で達成されるので、そこでの1次微分はゼロになる。これに注意すると、

$$\frac{\delta F_s[n, \chi]}{\delta \chi_i^*} = \sum_j \frac{\delta^2 F_s[n, \chi]}{\delta \chi_i^* \delta \chi_j} \Big|_{\chi=0} \chi_j \equiv \sum_j \mathcal{K}_{ij} \chi_j \quad (76)$$

が得られる。なお、この第2式で対相互作用  $\mathcal{K}_{ij}$  を定義している。この式 (76) を式 (74) に代入し、 $\chi_j$  の定義式である式 (73) にも注意すると、 $T_c$  は

$$\Delta_i = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2\xi_j} \tanh\left(\frac{\xi_j}{2T_c}\right) \mathcal{K}_{ij} \quad (77)$$

というBCS型のギャップ方程式を解いて厳密に決定されることになる。

ちなみに、この理論で現れた対ポテンシャル  $\Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は  $V_{KS}(\mathbf{r})$  と同様に直接の物理的意味はない。また、コーン・シャム準位  $i$  でのギャップ  $\Delta_i$  も  $\xi_i$  と同様に物理的な観測量ではなく、さらに、対相互作用  $\mathcal{K}_{ij}$  も物理的な実体ではない。しかしながら、正しい  $F_{xc}[n, \chi]$  の下では、原理上、 $\mu^*$  の概念で捉えられる効果も含めてクーロン斥力が起源のあらゆる効果を取り込んで正確な  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  が与えられることになり、その結果、ゼロでない  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  が得られる最高温度として厳密に正確な  $T_c$  が得られるというわけである。

このように、 $G^0W^0$  近似とは異なる道筋を辿ったにもかかわらず、得られたギャップ方程式 (77) が  $G^0W^0$  近似での式 (66) と同一形であることは興味深いと同時に、適切な  $\mathcal{K}_{ij}$  が選択されれば、少なくとも  $G^0W^0$  近似と同程度のレベルでSCDFTでも  $\mu^*$  に伴う物理が正しく記述されるものと思われる。

### 3.3 対相互作用汎関数の現状と問題点

前節の  $G^0W^0$  近似では対相互作用は式 (67) で明確に与えられたが、このSCDFTを現実物質に適用するためにはこの手法の中核である  $\mathcal{K}_{ij}$  の汎関数形の構成が必須である。グロス (Gross) らはそれに長年携わり、フォノン機構の超伝導を取り扱うためにエリアシュバーク関数  $\alpha^2F(\Omega)$  を  $\mathcal{K}_{ij}$  の中に組み込むことに成功した。また、クーロン斥力部分はトーマス・フェルミの静的遮蔽近似 (すなわち、静的なRPAの長波長極限形) を基本とした近似汎関数形を提案した。そして、2005年以降、この提案がマシーダ (Massidda) グループの数値計算能力と結びつき、フォノン媒介機構のいろいろな超伝導体がSCDFTで研究されている。例えば、元素金属のアルミニウムでは実験値  $T_c^{\text{exp}} = 1.18\text{K}$  に対して  $T_c = 0.9\text{K}$ 、鉛では  $T_c^{\text{exp}} = 7.19\text{K}$  に対して  $T_c = 6.9\text{K}$  が得られていて、エリアシュバーク理論の結果とほぼ同等といえる。最近では、超高压下の金属水素やLi、Caなども取り扱っている。この他、 $\text{MgB}_2$  では  $T_c^{\text{exp}} = 40.2\text{K}$  に対して  $T_c = 35.1\text{K}$ 、 $\text{CaC}_6$  では  $T_c^{\text{exp}} = 11.5\text{K}$  に対して  $T_c = 9.4\text{K}$  を得ていて、常に実験値よりも10%程度低めである。フォノン交換部分はエリアシュバーク理論と同等なので、これは第一原理的に決められている  $\mu^*$  が最適値よりも少し大きめであることを意味する。

この  $\mu^*$  の精度を高めるためには、 $\mathcal{K}_{ij}$  の汎関数形のうちクーロン斥力部分の再考を促しているが、その再考以前に、そもそも、 $\mu^*$  の概念を用いなくて定式化することの意義を問い直さねばならない。前節でエリアシュバーク理論にまつわる問題点を指摘した際に、高温超伝導では恐らく  $T_c \approx 0.04E_F$  と予測されることを強調した。すると、その  $T_c$  を生み出す素励起の平均エネルギー  $\langle\Omega\rangle$  は  $E_F$  と同程度か、それ以上のはずである。すると、その素励起を媒介とする引力部分とクーロン斥力部分を分割する物理上、並びに、数値計算上の理由は全くない。むしろ、分割してはいけないのである。従って、グロスらによる  $\mathcal{K}_{ij}$  の構成法はその初期段階から高温超伝導には不適當であると結論される。また、トー

マス・フェルミの静的遮蔽近似では斥力相互作用が起源になる電子機構が一切考慮できず、この点からも彼らの構成法の限界は明白である。

### 3.4 よりよい対相互作用汎関数の構築に向けて

そこで、グロスらの汎関数形よりもよりよい $\mathcal{K}_{ij}$ を構成してみよう。通常のDFTで $V_{xc}(\mathbf{r})$ を構築する際に一様密度弱相関系を考察してLDAが導かれたように、 $\mathcal{K}_{ij}$ の構築でも同じ極限(一様密度弱結合領域)から出発すべきであろう。しかるに、その極限では $G^0W^0$ 近似が有効であるので、正しい汎関数形は既に分かっている。すなわち、この極限では $\mathcal{K}_{ij}$ は平面波基底で考えて式(67)の $\mathcal{K}_{p,p'}$ に還元されねばならない。なお、グロスらの汎関数形はこの極限形に正しく還元されず、クーロン斥力は静的近似になっている。ちなみに、式(67)では動的な効果が $\Omega$ 積分を通して考慮されていて、その結果としてクーロン斥力の全体的な効果は弱まり、より小さな $\mu^*$ を導くことになる。

この式(67)の $\mathcal{K}_{p,p'}$ を基礎にすると、不均一系に移った場合の $\mathcal{K}_{ij}$ は

$$\mathcal{K}_{ij} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\xi_i| + |\xi_j|}{\Omega^2 + (|\xi_i| + |\xi_j|)^2} \tilde{V}_{ij}(i\Omega) \quad (78)$$

でよいことが理解される。ここで、 $\tilde{V}_{ij}(i\Omega)$ はコーン・シャム軌道*i*とその時間反転対称軌道*i\**にある電子対(*i, i\**)が散乱して電子対(*j, j\**)に遷移したときの動的有効相互作用をRPAで求めたものである。なお、コーン・シャム軌道は基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ から一意的に決まるものなので、明示的ではないとはいえ、この $\mathcal{K}_{ij}$ も $n(\mathbf{r})$ の汎関数として決まっているといえる。ちなみに、正常状態におけるLDAは、その想定される適合域を大きく超えて妥当な結果を与えているが、超伝導状態におけるLDAとも考えられる式(78)の汎関数形も広い適合領域を持つものと期待している。

次に、弱結合領域の式(78)を超えて一般の場合にも有効な汎関数形を考えよう。まず、式(8)の $D^R(\mathbf{q}, \omega)$ に戻り、その式で $H_{\text{BCS}}$ を一般のハミルトニアン $H$ に置き換え、また、 $\Phi_q$ の定義で式(5)にある人工的なカットオフを廃止しよう。 $T_c$ はこの $D^R(0, 0)$ が発散する温度として定義される。

通常、図3に示すように、この $D^R(\mathbf{q}, \omega)$ は対分極関数 $\Pi_s^R$ と既約電子電子相互作用 $\tilde{J}$ を基礎にダイアグラムを整理する。その結果、抽象的に書けば、 $D^R = -\Pi_s^R / (1 + \tilde{J}\Pi_s^R)$ であるが、図8(a)に示すように、同じ $D^R(\mathbf{q}, \omega)$ を式(11)で定義される $\Pi_{s0}$ を軸に整理し直すと、

$$D^R = -\frac{\Pi_{s0}^R}{1 + \tilde{g}\Pi_{s0}^R} \quad (79)$$

と書ける。ここで導入された「有効対相互作用」 $\tilde{g}$ は

$$\tilde{g} \equiv \tilde{J} + \frac{1}{\Pi_s^R} - \frac{1}{\Pi_{s0}^R} = -\frac{1}{D^R} - \frac{1}{\Pi_{s0}^R} \quad (80)$$

で定義された。ちなみに、このような有効相互作用の再定義はDFTでは常套手段である。例えば、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)で電子分極関数 $\Pi$ を計算する場合、コーン・シャム軌道では $\Pi^0$ しか計算できないので、この $\Pi^0$ と $\Pi$ の差を埋めるものとして交換相

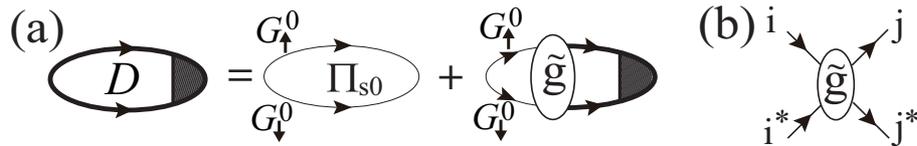


図 8: (a) 電子対揺らぎの伝搬子を  $\Pi_{s0}$  を軸に和を取り直したものと、(b) そこに現れる有効対相互作用  $\tilde{g}_{ij}$  .

関核  $f_{xc}$  が導入されている。式 (80) の  $\tilde{g}$  は対分極関数における  $f_{xc}$  のような量で、「対形成積分核」と認識される。

さて、式 (79) によれば、 $T_c$  は  $1 + \tilde{g} \Pi_{s0}^R = 0$  が満たされる温度であるが、 $\Pi_{s0}^R$  に注目すると、これは BCS 理論や  $G^0W^0$  近似と形式的に同様のギャップ方程式を導く。従って、一般の場合の  $\mathcal{K}_{ij}$  の汎関数形は式 (78) 中の RPA の有効相互作用  $\tilde{V}_{ij}$  を図 8(b) の  $\tilde{g}_{ij}$  に置き換えたものでよいことが分かる。

このように、形式的に式 (80) で定義された  $\tilde{g}_{ij}$  を用いて  $\mathcal{K}_{ij}$  を構成したが、現在のところ、この  $\tilde{g}$  の情報は少ない。もちろん、弱結合領域では  $\tilde{g} = \tilde{V}$  であるが、それが弱結合領域を超えてどの程度有効かは不明である。そこで、逆極限である強結合領域での  $\tilde{g}_{ij}$  を得る手段を記しておこう。

まず、電子対の束縛長である「コヒーレンス長」 $\xi_0$  の考察から始めよう。BCS 理論によれば、 $T_c$  と  $\xi_0$  は  $T_c/E_F = 0.361/p_F\xi_0$  という関係にある。ここで、 $p_F$  はフェルミ波数で、格子定数  $a_0$  の逆数のオーダーである。従って、通常の超伝導体で  $T_c/E_F \approx 10^{-4}$  なら、 $\xi_0$  は  $a_0$  よりもずっと大きい。もし、 $T_c/E_F \approx 0.04$  ならば、 $\xi_0$  は  $a_0$  のオーダーになる。実際、アルカリをドープしたフラーレン超伝導体  $A_3C_{60}$  では  $\xi_0 \approx 2a_0$  である。

ところで、 $\xi_0$  が短い場合、たとえ小さなクラスターの系を考えたとしても、その系のサイズが  $\xi_0$  に比べて十分に大きければ、電子対形成の物理はその中に余すところなく含まれていよう。すると、その対形成の起源である  $\tilde{g}$  もその中で十分に正確に評価できると期待される。これを考慮に入れて、次のような計算アルゴリズムを考えよう。まず、 $N$  サイト系の  $D^R$  を厳密対角化をはじめとする適切な方法で正確に求めて、それを  $D_N^R$  と書こう。それと同時に  $\Pi_{s0}^R$  を計算して、それを  $\Pi_{s0,N}^R$  と書こう。すると、式 (80) の第 2 式によって  $N$  サイトの  $\tilde{g}$ 、すなわち、 $\tilde{g}_N$  が得られる。一般的にいえば、求めるバルク系での  $\tilde{g}$  は  $\lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{g}_N$  で与えられるが、 $\xi_0$  が十分に小さければ、 $N$  がそれほど大きくないある値  $N_0$  を超えたとき、 $\tilde{g}_N$  は既に  $\tilde{g}$  に十分に収束していると期待して（あるいは、実際に収束をチェックした後）、 $\tilde{g} = \tilde{g}_{N_0}$  で  $\tilde{g}$  が決められる [7, 8]。

ちなみに、強結合領域では、相互作用のエネルギースケールは運動エネルギーのそれを大きく上回るので、ここで得られる  $\tilde{g}$  を式 (78) 中の  $\tilde{V}_{ij}(i\Omega)$  に置き換えた場合、 $\tilde{g}$  の  $\Omega$  依存性は無視できて、その静的極限の値を取ればよく、残りの被積分関数を  $\Omega$  で積分すると、 $\mathcal{K}_{ij} = \tilde{g}_{ij}$  であることが分かる。

## 4 さいごに

これまで時代をリードしてきた超伝導体は、(1)1911年の水銀 ( $T_c = 4.2\text{K}$ ) に始まり、 $\text{MgB}_2$  の  $T_c = 40.2\text{K}$  に至る「金属・合金系超伝導体」、(2)1980年代後半から1990年代の「銅酸化物系高温超伝導体」(最高の  $T_c$  は  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  の  $133\text{K}$ )、(3)1990年代のフラーレン超伝導体(最高の  $T_c$  は  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  の  $38\text{K}$ ) を代表とする「有機物・炭素系超伝導体」、そして、(4)2006年以降の「鉄系超伝導体」(最高の  $T_c$  は  $\text{SmFeAsO}$  の  $55\text{K}$ ) の4つに分類できる。このうち、ここで解説したエリアシュバーク理論や現在のレベルのSCDFTは、結局のところ、分類(1)についてのみ有効である。従って、室温超伝導を目指すためには、現状の理論を乗り越えなくてはならない。

この未完成的な現状を鑑みて、ここではあえて既存の枠組みで計算された  $T_c$  の結果に触れることはせず、現状を大きく革新する今後の発展方向を指し示し、さしあたり、分類(3)について有効なものとして、SCDFTとグリーン関数法のアプローチを融合した方法を示唆した。そして、この方向を推し進めてSCDFTと量子化学を融合すれば、それは分類(2)や(4)への強力な理論になるだけでなく、室温超伝導に辿り着くかもしれない未知の新規物質群の開拓にも寄与することになるだろうと期待している。

最期に、関連する教科書を少し挙げておこう。もともと、 $T_c$  を主たる対象として議論した教科書はごくわずかであるが、例えば、P. B. Allen and Mitrović, in “*Solid State Physics*” 37, 1 (1982) や本講義試料とほぼ同じ内容とはいえ、もう少し多くの計算例を掲載している拙著、【岩波講座】計算科学3「計算と物質」第8章、p. 221 (2012) がある。この他、最近出版された超伝導一般の教科書としては、青木秀夫、物性科学入門シリーズ「超伝導入門」(裳華房、2009年)があり、もう少し前では、家泰弘、朝倉物性物理シリーズ5「超伝導」(2005年)がある。また、教科書とはいえないが、各種超伝導物質のデータが詳しく掲載されている手引き書として、福山秀敏・秋光純「超伝導ハンドブック」(朝倉書店、2009年)がある。

## 参考文献

- [1] Y. J. Uemura, *Physica B* **374-375**, 1 (2006).
- [2] Y. Takada, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1779.
- [3] Y. Takada, in “*Condensed Matter Theories*” Vol. 10 (Nova), p. 255 (1995).
- [4] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 786 (1978).
- [5] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1267 (1980).
- [6] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3849 (1992).
- [7] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1544 (1996).
- [8] Y. Takada, *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 3138 (2007).