強相関電子系の異方的超伝導：BCS理論からエキゾティック超伝導へ

新潟大学 理学部　柳瀬 陽一

目 次

1 はじめに **826**

2 超伝導理論の基礎 **827**
2.1 超伝導理論の歴史：異方的超伝導以前 . . . 827
2.2 BCS 理論 . . . 828
2.3 強結合効果 . . . 833
2.4 さらに強結合な超伝導：BCS-BEC クロスオーバー . . . 834
2.5 第 1 種超伝導と第 2 種超伝導 . . . 836

3 異方的超伝導へ **838**
3.1 空間的に等方的な場合 . . . 839
3.2 弱い異方性がある場合 . . . 840
3.3 強い異方性がある場合 . . . 841
3.4 スピン軌道相互作用 . . . 844

4 異方的超伝導体のギャップ構造 **844**
4.1 対称性に守られたノード . . . 845
4.2 偶然的なノード . . . 845
4.2.1 超伝導メカニズムによる必然性 . . . 845
4.2.2 フェルミ面の構造による必然性 . . . 846
4.2.3 パリティ混成によるラインノード . . . 846
4.2.4 ラシュバ型スピン軌道相互作用のトポロジカル欠陥 . . . 847
4.2.5 多軌道型超伝導の軌道混成 . . . 848
4.2.6 Non-symmorphic な空間群におけるラインノード . . . 848
4.3 多成分秩序変数を持つ超伝導相のラインノード . . . 849

5 強相関電子系の異方的超伝導 **851**
5.1 エリアシュベルグ方程式 . . . 851
5.2 近似法 . . . 853
5.2.1 摂動論 . . . 854
5.2.2 乱雑位相近似 (RPA) . . . 855
5.2.3 FLEX 近似 . . . 856
5.3 反強磁性スピン揺らぎによる D 波超伝導 . . . 857
5.3.1 銅酸化物高温超伝導体 . . . 857
5.3.2 有機超伝導体 κ-$(ET)_2X$ . . . 860
5.4 揺らぎを必要としない超伝導：P 波超伝導のメカニズム . . . 861

6 エキゾティック超伝導へ **862**
6.1 FFLO 超伝導 . . . 862
6.2 スピン三重項超伝導 . . . 866
6.3 空間反転対称性がない超伝導 . . . 868

7　おわりに　868

はじめる前に

このテキストは２０１１年９月に高野山で開催された重い電子系若手秋の学校のために書き下ろしたものです。この学校において私が依頼された講義のタイトルは「超伝導基礎理論〜異方的超伝導〜発展」というものでした。世話人の方から頼まれたことは、「ＢＣＳ理論以降の超伝導理論の発展を総合的に講義して下さい」というものです。強制的ではないにせよ、できるだけその依頼に沿った内容でテキストを書くのが誠実な姿勢だと思います。しかし、これは驚くほどハードルが高い内容です。私よりはるかに経験を積まれた理論家が国内に数多くいらっしゃる状況を考えれば、私が書く内容ではないでしょう。気が重い、それが正直な印象でした。

似たような経緯で気が重くなりつつも何とか原稿を書いた経験は過去にもあります。そんな時にいつも思うのは、自分に書けることを出来るだけざっくばらんに書こう、ということです。問題は、どのような人達のために書くのか、どんな形で役に立つことを想定するのか、ということだと思います。そう考えると、一つ思い当たることがありました。

私事で恐縮ですが、私が新潟大学に異動して１年と１０カ月が過ぎました。その間、初めて正式に指導学生を持つことになり、試行錯誤しながら研究指導を行っています。その中で感じたことは、大学院生が非常に忙しい、ということです。まず、就職活動が長期化し、修士課程で卒業する学生にとっては研究のために使える時間があまりない場合があります。また、学部教育で扱う内容が少なくなったことは確実で、その分だけ大学院で勉強しなければならないことが増えているのかもしれません。さらに、今や研究成果の量を問われるのは我々プロの研究者だけでなく、大学院生もそれに縛られているようです。学振特別研究員の基準も成果主義にシフトしたようですし、他にも様々な経済的事情が彼らを縛っています。私自身も学生時代に経済的に苦しんだ経験があり、学生さんの生活には出来るだけ配慮したいと考えています。

そのようなことを考えると、多くの大学院生にとってはいろいろなことをじっくりと勉強する時間がないのかも知れません。これはたいへん残念なことです。指導教員としては、そのような状況でも彼らが高い研究レベルに到達できるよう導きたいものです。そのために必要なことは数多くあると思いますが[1]、学生さんが基礎を学び現代的な研究レベルに到達するための「ガイドライン」があるとよいのではないか、と考えています。我々の研究グループを想定した場合、量子力学（第２量子化を含む）と統計力学（相転移を含む）を学んだ大学院生が超伝導と強相関電子系の基礎を学び現代の超伝導研究に到達するためのガイドライン、ということになります。

もちろん、そのようなものを現在ある出版物に期待することは出来ません。教科書はSelf-containedかつ詳細な記述が求められるのが普通ですし、多くの場合は網羅的です。「固体物理」誌や「物性研究」誌などにも素晴らしい記事がありますが、これらの日本語解説は特定の研究テーマについての解説です。両者を繋ぎ補完する役割を果たしつつ、大学院生が研究に必要な基礎知識を身につける動機づけにもなる「ガイドライン」がぜひ欲しい、とこの１年くらいの間考えてきました。

もちろん、私の研究グループで使うガイドラインは私自身が書くしかありません。このテキストを書く機会をいただいたことは、その良いきっかけなのかもしれません。それが前述の「思い当たったこと」です。４０ページ程度で超伝導の基礎理論からエキゾティック超伝導まで、という困難な要求に応えるためには、むしろそれしかないようにも思えます。

このようなモチベーションをきっかけに書き始めましたが、これはあくまでも若手秋の学校のテキストです。そこに参加されるであろう多様な大学院生や研究者の方にとって役に立つものでなければなりません。その目的を達成するために、このテキストでは、我々が手に取ることができる教科書と現在進行中の研究の間にあるギャップを埋めるべく大胆な記述をするよう努めました。特に、古典的な名著が多い超伝導の教科書はBCS理論から異方的超伝導への接続が意識されていないものがほとんどです。異方的超伝導を学ぶことを前提とした視点からBCS理論を記述すること、そしてBCS理論から異方的超伝導、そしてエキゾティック超伝導への発展をなるべく平易に解説することを意識してこのテキストを書きました。

このように意気込んで書き始めたものの、私には少し荷が重い仕事であることに、すぐに気がつきました。特に１カ月という執筆期間は曲者でした。本来はこのテキストの５章「強相関電子系の異方的超伝導」と６章

[1]そのために何が必要なのか誰かに教えて欲しいというのが本音です。実際、偉大な先輩の言葉からいくつかのヒントをもらったつもりでいます。

「エキゾティック超伝導へ」はより詳しい内容になる予定でしたが、それは時間とページ数の都合で断念しました。5章では多軌道系の超伝導理論を、6章では具体的な内容の大部分を省略しました。また、3章までの内容は、その多くが私の研究の基礎となる部分であり、私自身が研究した内容はわずかです。そのため、私自身の浅薄な理解により誤った内容が含まれている可能性があります。これらは全て私の不徳の致すところです。内容の誤りや不十分な点にお気づきの方はぜひご指摘をいただければ幸いに思います。

1 はじめに

超伝導は２０世紀の物理学のなかでも１０指に入る大発見と言われている。それは１９１１年、オランダのライデン大学における出来事だった。発見した人物は、低温物理学の先駆者として知られるヘイケ・カマリン・オネス（Heike Kamerlingh-Onnes）である。その３年前にヘリウムの液化に世界で初めて成功したばかりの彼は、その技術を用いて水銀を－２６９°まで冷却した。すると突然、電気抵抗がゼロになった。これが超伝導の発見である [1]。そのわずか２年後、彼はノーベル物理学賞を受賞する。

オネスによる超伝導の発見から今年でちょうど１００年になる。超伝導現象の基本的なメカニズムはBCS理論（１９５７年）によって解明され、それから数えて５４年が経つ。その間、超伝導研究が下火になった時代もあったようだが、それが再び華やかな発展を遂げたのは重い電子系超伝導の発見（１９７９年）と銅酸化物高温超伝導体の発見（１９８６年）を契機としている。これらはBCS理論の枠を越えた超伝導 －異方的超伝導－ の先駆けとなった。

その後、２０００年頃までに進められた高温超伝導、重い電子系超伝導、有機超伝導などの研究は「強相関電子系の異方的超伝導」という概念を確立した。それはたいへん華やかな時代だったが、概念として確立したものにもはや目新しいことはないと思われるかもしれない。しかし、実際にはそれで終わる気配はない。さらなる発展へと向かう一つの方向性が「エキゾティック超伝導」と総称されるものである。これは、新しい対称性の破れを伴う一連の超伝導相を指す言葉で、非常に多彩な研究が現在も行われている。そのような超伝導体の多くが重い電子系において発見されており、それは超伝導研究において重い電子系が重要な地位を占める理由にもなっている。このテキストでは、BCS理論の基礎から異方的超伝導、そしてエキゾティック超伝導へと進む理論の流れを、その詳細を大胆に削ぎ落した形で解説したい。

「はじめる前に」で述べた理由により、このテキストは大学院修士課程に入学し超伝導に関連する研究を志す学生を想定している。しかし、既にある程度の経験を積んだ大学院生や専門家の方にとっても有用なものになることを期待し、アドバンスドな内容も多く盛り込んでいる。特に、研究の現場で混乱する場面がありそうな部分には、混乱の実例も交えて詳しい解説を与えることにした。そのため当初考えていた「ガイドライン」からはかなり逸脱した内容になったが、初めて超伝導を学ぶ方には2章の4節以降、4章の2節以降、5章を飛ばしていただければ、多少はその役割を果たすことができるのではないかと考えている。

具体的な内容は5つの章に分かれている。2章は超伝導の基礎理論であるBCS理論を中心とした内容を扱う。多くの教科書で解説されている内容が従来型のS波超伝導を想定していることを強調し、ここでは異方的超伝導への拡張に向けてできるだけつながりの良い解説を心がける。3章ではBCS理論にもとづいて異方的超伝導の導入を行う。特に、対称性による超伝動の分類を具体例を交えて解説する。等方的な系から、弱い異方性がある系、強い異方性がある系と順を追って説明し、回転群による分類と点群による分類の間にあるギャップを埋めるよう努めた。また4章は超伝導ギャップのノード構造について述べたややアドバンスドな内容であり、実験家の方にも読んでいただくことを期待して書いている。5章は強相関電子系における異方的超伝導を記述するミクロ理論を解説したものである。もはや”Unconventional”とも思われなくなったスピン揺らぎによる超伝導メカニズムを中心として、ミクロ理論に基づく超伝導研究が様々な物質系において成功を収めていることを述べたい。この章は主として理論系の学生に向けて書いている。6章は現代のエキゾティック超伝導研究への導入とする。これは異方的超伝導の中でも特に多成分の秩序変数を持つものの総称であり、新しい超伝導相の舞台となる。具体的には、FFLO超伝導、スピン三重項超伝導、空間反転対称性がない超伝導の３つを取り扱う。

２章の内容は主に１９５７年－１９７０年代の研究に対応している。これは私が生まれる前のことでもあり、私自身はよく知らないことが多い。それでもなお書くことにしたのは、多くの教科書に書かれている内容がこの時代に対応するものであり、それと現在の研究との間にややギャップがあると感じるからである。私のような「非専門家」の認識を書いておくことが若い学生さんの役に立てればこの上ない幸せであり、より詳しい

方から間違いを指摘していただければそれも非常に有難いことである。3章から5章までの主な内容は１９８０年代から２０００年頃までの研究に対応している。私が大学院に入学したのが１９９６年なので、この時代の最後のあたりに少しだけ触れることができたことになる。5章の主な内容は我々が２００３年に書いたレビュー論文によっている [B6]。6章は２０００年前後から現在までアクティブな研究が続いている分野にあたり、興味を持たれている方も多いと思われる。本来ならこの章にも力を注ぎたかったが、時間とページ数の都合でそれは難しかった。幸いにして、幾つかの総合的な解説が出版されている（あるいはこれから出版される）ようなので、詳しい内容はそれらを参考にして欲しい。私自身の寄与としては、スピン三重項超伝導に関する解説 [2]、空間反転対称性がない超伝導に関する解説 [3, 4, 5]、FFLO 超伝導に関する記事 [6] などがある。

このテキストで引用する文献を選ぶにあたって、オリジナルな研究論文を尊重するという努力はしなかった。それは、このテキストの位置づけを「日本語解説」というよりは「ガイドライン」という形にしたかったからである。既に出版されている教科書や日本語解説、レビュー論文を少数選び、そこから孫引きする形で原著論文にたどり着けるような形を想定した。そのような形でたどり着くのが難しい文献や特に教育的な文献は積極的に紹介することにした。

また、通常の引用文献とは別に教科書のリストを付録した。これは、私がこれまで4年生のゼミや大学院生の輪講で使用したものや、自分が担当する大学院講義の際に参考にしたものを中心としている。そのため、網羅的と言うにはほど遠く、数多くの素晴らしい教科書を見逃していることに注意して欲しい。それらを載せることができなかったのは私の勉強不足によるものであり、良い文献をご存知の方がいたらぜひ教えてほしいと願っている。

2 超伝導理論の基礎

2.1 超伝導理論の歴史：異方的超伝導以前

オネスによる超伝導の発見が多くの理論家の人生を変えたことは想像に難くない。実際、その理論的解明に多くの学者が取り組んだようだ。その多くが礎となったのか、あるいは屍となっただけなのかは知らない。現在我々が学ぶことは、ロンドン理論（１９３５年）、ギンツブルグ−ランダウ理論（１９５０年）の発見に続き、１９５７年ついにジョン・バーディーン（John Bardeen）、レオン・ニール・クーパー（Leon Neil Cooper）、ジョン・ロバート・シュリーファー（John Robert Schrieffer）の３人による BCS 理論 [7] が登場したということだ。BCS 理論は電気抵抗の消失やマイスナー効果、磁束の量子化、エネルギーギャップの存在といった超伝導現象をほぼ完全に解明した。そして、その理論的予言が超音波吸収やＮＭＲなど多くの実験によって確認され、超伝導の標準理論として確固たる地位を築くに至った。

それから５４年を経た現在、「狭い意味での BCS 理論」の枠組みを超えた超伝導体が数多く発見されており、それらは異方的超伝導と呼ばれたり、非従来型超伝導と呼ばれたりする[2]。しかし、BCS 理論の本質である「クーパー対の対凝縮」という考え方は現在知られている全ての超伝導体に対して正しいと考えられている。それは「広い意味での BCS 理論は正しい」と表現されることもある。

しかし、BCS 理論やその発展であるミクロな超伝導理論は、その次の世代の研究では主役にならなかったらしい。ティンカムの教科書 [A1] には「ところが次の一時期を画す目覚ましい発展は別の方向にあった。それは Ginzburg-Landau(GL) 理論に要約され……」と書かれてある。具体的には、第1種超伝導体の中間状態や第2種超伝導体の量子渦糸状態など、空間的に不均一な超伝導状態の研究を指していると思われる。現在では、計算機の進歩や準古典理論 [A9] の発展により GL 理論を越えた不均一系の計算も普通に行われるようになった。しかし、簡便さや見通しの良さといった GL 理論の魅力は今も変わらない。特に多成分秩序変数を持つ超伝導相の記述には GL 理論が有用である[3]。

[2]これらの名称は好みが分かれると思う。非従来型超伝導という呼び方は「従来型」を否定しているだけで実態がないという意見もある。そもそも「従来型」として想定されるものは時代とともに変わりうる。一方、「異方的超伝導」は S 波超伝導以外のもの全ての総称であり、こちらが使われることが多い。しかし、FFLO 超伝導の中には S 波対称性に分類されるものがあり、それは異方的超伝導に含まれないことになる。これらに対して「エキゾティック超伝導」という言葉がエキゾティックな対称性を持つ超伝導の総称として使われており、こちらの方が便利な場合も多い。

[3]強相関電子系を取り扱うための計算手法は一般に空間的不均一性を取り扱うことを苦手とする。そのため、均一系の結果から不均一系の結果を推測する、という方法がとられることも多い。最近では、不均一性をフルに取り入れた多体問題の計算も少しづつ行われるようになっており、今後も発展すると思われる [8]。

もちろん、ミクロ理論に基づく発展がなかったわけではなく、電子格子相互作用による強結合超伝導の詳細な研究が特に重要な成果として残されている。いわゆる従来型超伝導体の有効引力相互作用は電子格子相互作用を媒介とすることが知られている。そのため、転移温度が高い超伝導（高温超伝導）を求めるならば、電子格子相互作用が強い系の研究を進めるのが自然だったのかもしれない。実験結果に対する深い洞察と詳細な理論的考察の結果、超伝導転移温度を表す理論式としてマクミランの式が発見されている（2.3節で紹介する）。

以上がいわゆる従来型超伝導体に関して私が知っていることの要約である。ここで触れなかったことにも重要なことが数多くあるので、ぜひ [A1-A9] に挙げた教科書を勉強して欲しい。特に、ティンカムの教科書 [A1] は私のお気に入りであり、研究室の学生にも勧めている。また、BCS 理論の解説としては斯波弘行氏の教科書 [A7] がコンパクトにまとまっていて良いと思う。

2.2 BCS 理論

2.1節で簡単に述べた基礎理論の詳細な解説は先に挙げた教科書に譲ることとし、ここではBCS理論の概要を説明する。まず、相互作用する電子系のハミルトニアンを以下のように記述することにしよう。

$$H = \sum_{k} \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \xi(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{r},\vec{r}'} V(\vec{r}-\vec{r}')\, n(\vec{r})\, n(\vec{r}') \tag{2.1}$$

ここで、$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} c^{\dagger}_{\vec{r},\sigma} c_{\vec{r},\sigma}$ は位置 $\vec{r}$ における粒子数演算子であり、$\xi(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) - \mu$ には化学ポテンシャル μ を含めてある。このハミルトニアンは、$E = \varepsilon(\vec{k})$ の分散関係を持つ電子が互いの相対位置に依存する相互作用 $V(\vec{r}-\vec{r}')$ をしながら運動するモデルを記述している。フーリエ変換により、このモデルは以下のように書き換えられる。

$$H = \sum_{k} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k}-\vec{k}')\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \tag{2.2}$$

このように直観的にわかりやすいポテンシャル相互作用 $V(\vec{r}-\vec{r}')$ を仮定すると、そのフーリエ変換 $V(\vec{k}-\vec{k}')$ が運動量空間での相互作用として現れる。しかし、BCS 理論ではより一般的な相互作用を考え、$\vec{k}-\vec{k}'$ だけでなく $\vec{k}$ と $\vec{k}'$ の両方に依存する相互作用を仮定するのが通常である[4]。そのとき、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{k} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k},\vec{k}')\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \tag{2.3}$$

このハミルトニアンに対してある種の平均場理論を適用することがBCS理論の本質である。ただ、その平均場の取り方が肝になる。BCS 理論では、平均場として $\langle c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{k},\sigma} \rangle$ というタイプのものを選ぶ。そして、通常の平均場理論と同様に $\left(c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} - \langle c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} \rangle \right) \times \left(c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} - \langle c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{k},\sigma} \rangle \right)$ を平均場からのずれに対する2次項であると言う理由で無視し、以下のような平均場ハミルトニアンを得る。

$$\begin{aligned} H = \sum_{k} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k},\vec{k}') \left[c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} \langle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle + \langle c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} \rangle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \right] \\ - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k},\vec{k}') \langle c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c^{\dagger}_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'} \rangle \langle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle \end{aligned} \tag{2.4}$$

この手順自体は、例えばイジングモデルの平均場近似で $H = J \sum_{<i,j>} \sigma_i \sigma_j \to J \sum_{<i,j>} [\sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \langle \sigma_i \rangle \sigma_j - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle]$ とするのと全く同様である。しかし、通常の場合は（例えば電荷秩序や磁気秩序、多重極秩序などの場合）第2量子化表示の平均場として $\langle c^{\dagger} c \rangle$ というタイプのものが選ばれる。これは $c \to c e^{i\theta}$, $c^{\dagger} \to c^{\dagger} e^{-i\theta}$ というグローバ

[4]実際の相互作用はスピンにも依存する。ここでは煩雑さをさけるため、スピン依存性を無視することにする。スピンに依存する相互作用に対する取扱いは3章で簡単に補足する。

ルな $U(1)$ ゲージ変換に対する不変性の要請による。一方、BCS 理論で選ばれた平均場は $\langle cc\rangle$ あるいは $\langle c^\dagger c^\dagger\rangle$ というタイプであり、このゲージ変換に対して $\langle cc\rangle \to \langle cc\rangle e^{2i\theta}$ となるから不変でない。つまり、BCS 理論では $U(1)$ ゲージ対称性が自発的に破れることになる。このように純粋に量子力学的な対称性の破れが起こることが超伝導という不思議な現象の起源であり、それに気がついたことが BCS 理論を成功に導いたと考えられている。

ここまで BCS 理論がある種の平均場理論であることを述べたが、それ以外にも BCS 理論はいくつかの基本的な仮定をする。その仮定をすべて満たすものが「狭い意味での BCS 超伝導」であり、その仮定を越えるものが「異方的超伝導」や「エキゾティック超伝導」に相当する。このテキストの真の目的は後者にあるため、その位置づけを明確にする目的で、BCS 理論の仮定を以下のように強調して表記する。

[BCS 理論の仮定その 1]　クーパー対の重心運動量は 0 である。

この仮定をすることは、前述の平均場ハミルトニアン (2.4) に現れる平均場のうち $q=0$ 以外の成分を無視することに対応する。その結果、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H=\sum_k\sum_\sigma \xi(\vec{k})\, c^\dagger_{\vec{k},\sigma}c_{\vec{k},\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\sum_{\sigma,\sigma'}\left[\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})\, c^\dagger_{\vec{k},\sigma}c^\dagger_{-\vec{k},\sigma'}+\text{c.c.}\right]-\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\sum_{\sigma,\sigma'}\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})\,\langle c^\dagger_{\vec{k},\sigma}c^\dagger_{-\vec{k},\sigma'}\rangle \quad (2.5)$$

ここで現れる $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ の定義は以下のとおりであり、通常はこれを超伝導の秩序変数として選ぶ。

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})=\sum_{\vec{k}'}V(\vec{k},\vec{k}')\langle c_{-\vec{k}',\sigma'}c_{\vec{k}',\sigma}\rangle=-\sum_{\vec{k}'}V(\vec{k},\vec{k}')\langle c_{\vec{k}',\sigma}c_{-\vec{k}',\sigma'}\rangle \quad (2.6)$$

秩序変数として $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k})=\langle c_{\vec{k},\sigma}c_{-\vec{k},\sigma'}\rangle$ を選ぶ方が自然にも見えるが、後述するように $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ には準粒子のエネルギーギャップという物理的な意味があり、有用な物理量である。

次に BCS 理論は以下の仮定をする。

[BCS 理論の仮定その 2]　クーパー対の全スピンは 0 である。

この仮定は秩序変数のスピン依存性として $\Delta(\vec{k})=\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k})=-\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k})=\Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})=0$ を満たすものを選ぶことに相当する。この様なタイプの超伝導はスピン一重項超伝導と呼ばれている。この分類は、量子力学で習う角運動量の合成に対応している。2 つのスピン $\frac{1}{2}$ を合成したものはスピン一重項とスピン三重項に分類され、それぞれ以下のような波動関数で表記されることを思い出して欲しい。

$$\text{スピン一重項：}\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle) \qquad \text{スピン三重項：}\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)\ \ |\uparrow\uparrow\rangle\ \ |\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.7)$$

後者に対応するのがスピン三重項超伝導であり、それについては 3 章以降で詳しく述べる。

フェルミオンの反交換関係より $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k})=\langle c_{\vec{k},\sigma}c_{-\vec{k},\sigma'}\rangle=-\langle c_{-\vec{k},\sigma'}c_{\vec{k},\sigma}\rangle=-f_{\sigma',\sigma}(-\vec{k})$ となるため、秩序変数も粒子の入れ替えに対して反対称でなければならない。スピン一重項超伝導の場合は粒子の入れ替えに対してスピンが反対称なため、運動量の反転については対称でなければならない。つまり、$\Delta(\vec{k})=\Delta(-\vec{k})$ である。このことから、スピン一重項超伝導のことを偶パリティ超伝導とも呼ぶ。一方、スピン三重項超伝導の場合はスピンの入れ替えに対して対称なため、運動量の反転に関して反対称になる。つまり、スピン三重項超伝導は奇パリティ超伝導である[5]。

[5]この対応により、空間反転対称性がある系ではスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が明確に区別される。つまり、両者はパリティの偶奇によって区別されている。スピン軌道相互作用がある系でもパリティは良い量子数となるから、この分類は厳密である。一方、何らかの理由で空間反転対称性が破れた系ではスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が混成し、両者に明確な区別がなくなる。この場合については 6 章で簡単に紹介する。

BCS 理論が考えるスピン一重項超伝導に対しては、平均場のハミルトニアン (2.5) が以下のように簡単化できる。

$$H = \sum_{k}\sum_{\sigma}\xi(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma}c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\left[\Delta(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow} - \Delta(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\downarrow}c^{\dagger}_{-\vec{k},\uparrow} + \text{c.c.}\right] - \sum_{\vec{k}}\Delta(\vec{k})\,\langle c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\rangle \quad (2.8)$$

$$= \sum_{k}\sum_{\sigma}\xi(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma}c_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\vec{k}}\left[\Delta(\vec{k})\, c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow} + \text{c.c.}\right] - \sum_{\vec{k}}\Delta(\vec{k})\langle c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\rangle \quad (2.9)$$

これを行列表示すると以下のようになる。

$$H = \sum_{\vec{k}}\begin{pmatrix} c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow} & c_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi(\vec{k}) & \Delta(\vec{k})\\ \Delta(\vec{k})^{*} & -\xi(\vec{k})\end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow}\\ c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.10)$$

このような行列表示は BCS 理論をスピン自由度や軌道自由度がある系に拡張する際に便利なので、ここでも積極的に採用することにする。この行列をユニタリー変換によって対角化するのが Bogoliubov 変換である。

$$H = \sum_{\vec{k}}\begin{pmatrix} c^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow} & c_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix}\hat{U}(\vec{k})\hat{U}(\vec{k})^{\dagger}\begin{pmatrix}\xi(\vec{k}) & \Delta(\vec{k})\\ \Delta(\vec{k})^{*} & -\xi(\vec{k})\end{pmatrix}\hat{U}(\vec{k})\hat{U}(\vec{k})^{\dagger}\begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow}\\ c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.11)$$

$$= \sum_{\vec{k}}\begin{pmatrix} \alpha^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow} & \alpha_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E(\vec{k}) & 0\\ 0 & -E(\vec{k})\end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k},\uparrow}\\ \alpha^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.12)$$

ここで、$\hat{U}(\vec{k})$ はユニタリー行列であり、

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k},\uparrow}\\ \alpha^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix} = \hat{U}(\vec{k})^{\dagger}\begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow}\\ c^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\end{pmatrix} \quad (2.13)$$

より求められる $\alpha_{\vec{k},\uparrow}$, $\alpha_{-\vec{k},\downarrow}$ は超伝導状態における準粒子の消滅演算子である。ユニタリー変換によって行列のトレース ($=0$) と行列積 ($=-\xi(\vec{k})^2-|\Delta(\vec{k})|^2$) が不変だということを考えればこの対角化は容易であり、$E(\vec{k}) = \sqrt{\xi(\vec{k})^2+|\Delta(\vec{k})|^2}$ となることが分かる。この結果から $E(\vec{k})$ が超伝導状態での準粒子の励起エネルギーとなるが、$E(\vec{k}) \geq |\Delta(\vec{k})|$ より $\Delta(\vec{k})$ が有限であればエネルギーギャップが存在することになる。そのため秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ はエネルギーギャップという物理的に明確な意味を持つ。

すべての波数 $\vec{k}$ について $\Delta(\vec{k}) \neq 0$ であれば系全体の励起エネルギーにギャップが存在することになり、そのような場合をフルギャップの超伝導と呼ぶ。この章で扱う S 波超伝導はその典型例である。一方、3 章で述べる異方的超伝導体ではある波数 $\vec{k}$ で $\Delta(\vec{k})=0$ となるものが多い。それらはギャップレス超伝導と呼ばれ、$\Delta(\vec{k})=0$ となる波数 $\vec{k}$ がギャップのノードとなる。フェルミ面上に線上（点状）のノードが現れる場合をラインノード（ポイントノード）と呼び、異方的超伝導体は多くの場合ラインノードを持つ。異方的超伝導体のギャップ構造については 4 章で詳しく解説する。

さて、式 (2.12) より期待値 $\langle\alpha^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}\alpha_{\vec{k},\uparrow}\rangle = \langle\alpha^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\alpha_{-\vec{k},\downarrow}\rangle = f(E(\vec{k}))$, $\langle\alpha^{\dagger}_{\vec{k},\uparrow}\alpha^{\dagger}_{-\vec{k},\downarrow}\rangle = \langle\alpha_{-\vec{k},\downarrow}\alpha_{\vec{k},\uparrow}\rangle = 0$ が容易に求められ、それを用いて式 (2.6) の $\langle c_{-\vec{k}',\downarrow}c_{\vec{k}',\uparrow}\rangle$ を計算すると、秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ が満たすべき以下の方程式を得る。

$$\Delta(\vec{k}) = -\sum_{\vec{k}'}V(\vec{k},\vec{k}')\frac{\Delta(\vec{k}')}{2E(\vec{k}')}\tanh\left(\frac{E(\vec{k}')}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \quad (2.14)$$

これが BCS 理論のギャップ方程式であり、この方程式が非自明な解 ($\Delta(\vec{k}) \neq 0$) を持つことが超伝導が起こるための必要条件になる[6]。このギャップ方程式を解いて $\Delta(\vec{k})$ を求めれば超伝導の秩序変数が分かったことになる。ここで、BCS 理論はもう一つの仮定をする[7]。

[6]超伝導が 2 次相転移であればこれは必要十分条件になる。

[7]これを内部自由度の言葉で表現すると、「クーパー対の相対角運動量は 0 である」ということになる。

[BCS理論の仮定その3]　クーパー対の対称性は等方的S波である。

実際には、以下のような相互作用を仮定する。

$$V(\vec{k},\vec{k}') = \begin{cases} -V & (|\xi(\vec{k})|, |\xi(\vec{k}')| < \hbar\omega_{\rm D}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \tag{2.15}$$

ここで、$V > 0$ とする。これは電子格子相互作用を媒介とする有効相互作用を念頭においており、$\omega_{\rm D}$ は格子振動のデバイ振動数に相当する。この相互作用を用いれば、式 (2.14) を満たす秩序変数は以下のようになる。

$$\Delta(\vec{k}) = \begin{cases} \Delta & (|\xi(\vec{k})| < \hbar\omega_{\rm D}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \tag{2.16}$$

つまり、秩序変数は波数の方向に依存しない。「フェルミ面上で秩序変数に波数依存性がない」ということもできる。これが等方的S波超伝導の秩序変数である。

この場合のギャップ方程式は、以下のように書ける。

$$\Delta = V \sum_{\vec{k}'}{}' \frac{\Delta}{2E(\vec{k}')} \tanh\left(\frac{E(\vec{k}')}{2k_{\rm B}T}\right) \tag{2.17}$$

ここで、$\sum'_{\vec{k}'}$ は $|\xi(\vec{k}')| < \hbar\omega_{\rm D}$ を満たす波数に対する和を意味する。状態密度 $\rho(\xi)$ を用いて波数積分をエネルギー積分に置き換えると以下のような方程式を得る。

$$\Delta = V \int_{-\hbar\omega_{\rm D}}^{\hbar\omega_{\rm D}} {\rm d}\xi \rho(\xi) \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi^2+\Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2k_{\rm B}T}\right) \tag{2.18}$$

$$\sim V\rho(0) \int_{-\hbar\omega_{\rm D}}^{\hbar\omega_{\rm D}} {\rm d}\xi \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi^2+\Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2k_{\rm B}T}\right) \tag{2.19}$$

ここで状態密度のエネルギー依存性を無視し、フェルミエネルギーでの値 $\rho(0)$ に置き換えた。これは通常の場合格子振動のエネルギーがバンド幅よりはるかに小さいことから正当化される。つまり、フェルミエネルギーと同程度の幅を持つバンドのなかで、フェルミエネルギーの近傍にあるごく一部の電子状態によって超伝導が起こるのである。

このギャップ方程式 (2.19) を $T = 0$ で解くためには $T \to 0$ で $\tanh(\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2k_{\rm B}T}) \to 1$ となることを用いれば良い。その結果は以下のようになる。

$$\Delta(T=0) = 2\hbar\omega_{\rm D} \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) \tag{2.20}$$

また、超伝導転移温度を求める際にはギャップ方程式を線形化して（これは $\Delta \to 0$ の極限をとることを意味する）、以下の方程式を得る。

$$1 = V\rho(0) \int_{-\hbar\omega_{\rm D}}^{\hbar\omega_{\rm D}} {\rm d}\xi \frac{1}{2\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_{\rm B}T_{\rm c}}\right) \tag{2.21}$$

これを線形化ギャップ方程式と呼ぶ[8]。この線形化ギャップ方程式は超伝導転移が2次相転移であるとき[9]の転移温度 $T = T_{\rm c}$ でのみ正しいことから、逆に転移温度を求めることができる。その結果は以下のようになることが知られている。

$$k_{\rm B}T_{\rm c} = \frac{2e^{\gamma}}{2}\hbar\omega_{\rm D} \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) \quad = 1.13\hbar\omega_{\rm D} \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) \tag{2.22}$$

[8]BCS理論のギャップ方程式を拡張したものが5章で導出するエリアシュベルグ方程式であり、線形化ギャップ方程式に対応するものが線形化エリアシュベルグ方程式である。これらの線形化方程式は異方的超伝導の分類の際にも用いられる（3章を参照のこと）。

[9]ほとんど全ての場合において、超伝導転移は2次相転移である。ただし、常磁性対破壊効果（パウリ対破壊効果）が大きい超伝導体の高磁場領域では1次転移が起こることが知られている [A8]。逆に1次転移が観測されたときは常磁性対破壊効果が大きいことを示唆し、FFLO超伝導の候補にもなる。

これらがBCS理論の最も基本的な結果である。これ以外の重要な結果は付録した教科書リストに譲ることとし、このテキストでは上に述べたBCS理論の特徴についていくつかのコメントを記すに留めたい。

- 絶対零度の超伝導ギャップ $\Delta(T=0)$ と超伝導転移温度 T_c には、以下のユニバーサルな関係がある。

$$\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_c} = \frac{2\pi}{e^{\gamma}} = 3.53 \tag{2.23}$$

この3.53という値は非常によく知られている。実験結果を見てみると、多くの超伝導体が3.53に近い値を示す一方、それからズレる場合も珍しくないことが分かる [A7]。ズレる場合は、3.53よりも大きな値を示すことが通常である。これについては2.3節で詳しく述べたい。式 (2.23) の関係式を得る際に大胆に簡単化した相互作用 (2.15) を用いたことを考えれば、多くの超伝導体が3.53に近い値を示すことの方に驚くべきだと思う。

- 相互作用が引力である限り、それがどれだけ小さな相互作用であっても超伝導が起こる。これは $-V<0$ であれば必ず超伝導転移温度 T_c が有限の値を持つことから分かる。つまり、引力相互作用をするフェルミ粒子系では金属状態がいつも不安定であり、基底状態は必ず超伝導状態になる[10]。この結果は超伝導の重要な特徴の一つである。これとは対照的に、磁気秩序や多重極秩序が起こるためにはある程度以上（多くの場合は状態密度の逆数程度）の強い相互作用が必要となる[11]。

一方、相互作用が斥力の場合 ($-V>0$) にはギャップ方程式 (2.19) が自明な解 $\Delta=0$ しか持たないため、超伝導は起こらないという結果になる。つまり、超伝導が起こるためには何らかの引力相互作用が必要である。ただし、異方的超伝導を考える際にはこの「引力」という言葉の意味が大幅に拡張される。5章で詳しく述べるように、式 (5.36) で表現される「ある波数依存性を持つ成分」について引力となっていれば、それが超伝導を引き起こすのである。

- ほとんど全ての物質において、格子振動のエネルギーは電子系のフェルミエネルギーと比べてはるかに小さい。つまり、$\hbar\omega_D \ll E_F$ が成り立つ。その結果、超伝導転移温度や超伝導ギャップ Δ はフェルミエネルギーよりはるかに小さい。

$$k_B T_c, \Delta \ll E_F \tag{2.24}$$

この関係はBCS理論そのものを正当化する根拠にもなっている。超伝導秩序変数の空間変化を特徴づける長さスケールはコヒーレンス長 ξ であり、クリーンな系ではBCS理論より $\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta}$ と求められる。格子間隔を a とするとフェルミ速度は $v_F \sim E_F a/\hbar$ 程度になるので、コヒーレンス長は $\xi = \frac{E_F}{\Delta}a$ 程度になる。式 (2.24) より超伝導のコヒーレンス長は格子間隔よりはるかに長いことが分かる。このように新しい長さスケールが現れることも超伝導の特徴である。秩序変数の空間変化を特徴づける長さが長いということは、そう簡単には空間変化をしないということである。それは、超伝導の揺らぎが小さいということを意味する。その結果、揺らぎを無視する平均場理論であるBCS理論が正当化されるのである[12]。

他にも多くの超伝導理論が式 (2.24) の関係を前提としている。例えば、超伝導の準古典理論 [A9] はまさのこの前提を基に作られた理論である。また、多軌道・多バンド系超伝導体において多くの場合バンド間クーパー対形成が無視できるのも式 (2.24) の関係が成り立つからである[13]。空間反転対称性がない超伝導や磁性と共存する超伝導においてフェルミ面の分裂が生じた場合も、バンド分裂が超伝導ギャップより十分大きければ、同様にバンド間クーパー対を無視できる。

[10] ただし、引力が弱ければ $V\rho(0) \ll 1$ となり、これに対して指数関数的に依存する T_c の値は非常に小さくなる。そのような「弱い」超伝導は様々な原因ですぐに破壊され、実験的にも観測されない。

[11] フェルミ面が強くネスティングしている場合には状態密度の逆数よりもはるかに小さい相互作用で磁気秩序が起こりうる。Crのスピン密度波がその典型例と考えられている。これと比べると弱いネスティングの傾向が異方的超伝導に対して重要な役割を果たすことを5章で述べる。

[12] 教科書等にしばしば見られる説明は以下のようなものである。「コヒーレンス長 ξ 程度の距離にある電子がクーパー対を形成するので、ξ^3 程度の体積にある非常に多くの電子が互いに相関を持つことになる。相関する相手が多い場合には平均場理論が正確になる。」これももちろん正しい説明である。

[13] 他に、多軌道系の超伝導磁化率をパウリ項とヴァン・ブレック項に分けることができることもこの関係によっている。

強相関電子系において異方的超伝導が起こる場合も、ただ一つの例外を除いてこの事情は変わらない。唯一の例外は銅酸化物高温超伝導である。この系は T_c が 100K 程度と特別に高い値を持ち、強相関効果によりフェルミエネルギーが小さくなる。そのため、コヒーレンス長が格子間隔と同じオーダーになる。その結果、超伝導の揺らぎが無視できなくなり、系の 2 次元性と相まって様々な興味深い現象が引き起こされる [B7]。重い電子系はフェルミエネルギーがさらに小さくなるため、同様のことが起こると期待されるかもしれない。しかし、現在までに発見されている重い電子系超伝導体の T_c はそれほど高くないため、コヒーレンス長が格子間隔程度になる例は知られていない。

2.3 強結合効果

前節で述べた BCS 理論に取り入れられない効果を一般に強結合効果と呼ぶ。強結合効果は一般に転移温度が高い超伝導体で重要となり、転移温度を下げる働きをする。電子格子相互作用が強い場合に働く強結合効果として以下のようなものが挙げられ、これらが重要となる物質を強結合超伝導体と呼ぶ。

- 準粒子の寿命
- 準粒子の質量繰り込み
- 遅延効果
- クーロン相互作用の効果

準粒子の質量繰り込みは全体のエネルギースケールを繰り込むので、その分転移温度も低くなる。準粒子が有限の寿命を持つ効果は S 波超伝導体における磁性不純物の効果や異方的超伝導体における不純物効果と同様に転移温度を下げる働きをする。これらはグリーン関数法を用いた理論では自己エネルギー補正として取り入れられる（5 章を参照のこと）。

相互作用による準粒子の寿命の効果が不純物効果と異なる点は、それが温度に強く依存することにある。低温になると一般に寿命は長くなり[14]、さらに超伝導ギャップにより寿命の効果は抑えられる。そのため、寿命の効果は転移温度を下げる一方で、絶対零度の超伝導ギャップにはそれほど影響を与えない。そのため、$2\Delta/k_BT_c$ は 3.53 という BCS 理論の結果より大きくなる。電子相関によって異方的超伝導が起こる場合にもこの効果が強く現れることがあり、例えば銅酸化物高温超伝導体では $2\Delta/k_BT_c \sim 8$ という大きな値が報告されている[15]。

遅延効果は相互作用が働く時間が有限の幅を持つことによる。BCS 理論は格子振動に媒介される有効引力相互作用を念頭に置いているので、この時間幅はデバイ振動数の逆数程度 $\sim 1/\omega_D$ になる。この効果は BCS 理論で考えた相互作用 (2.15) に部分的に取り入れられていると考えることもできるが、その効果を正しく見積もるためには 5 章で紹介するエリアシュベルグ方程式を用いた計算が必要になる。そこでは、有効相互作用の振動数依存性として現れる遅延効果を正確に評価することができる。

遅延効果、つまり有効相互作用の振動数依存性の帰結として、超伝導の秩序変数 Δ にも振動数依存性が現れる。その影響は超伝導状態の状態密度に現れることが知られている。エリアシュベルグ方程式に基づいて関係づけられたフォノンの状態密度と電子の状態密度はそれぞれ中性子散乱、トンネル効果の実験結果と（一部の物質に対しては）よく一致する。この結果は電子格子相互作用による強結合超伝導が研究された時代のハイライトにもなったようだ [A6]。

電子は全て負の電荷を持つので、その間に働くクーロン相互作用は斥力である。そのため、クーロン斥力は格子振動を媒介とする引力相互作用と打ち消し合い、超伝導転移温度を下げる。実際には、電子格子相互作用による引力がクーロン斥力に打ち勝った場合にのみ超伝導が起こることになる。ただし、クーロン斥力はごく

[14] フェルミ液体論によると寿命の温度依存性は $\tau \propto 1/T^2$ となる。反強磁性量子臨界点近傍では $\tau \propto 1/T^1$ や $\tau \propto 1/T^{1.5}$ となることもあるが、低温で寿命が長くなることに変わりはない。

[15] 同様の効果により、転移温度以下で BCS 理論の予言よりも急速に超伝導ギャップが発達する。その効果は比熱の飛びが大きくなることで実験的に観測される。その典型的な例が、空間反転対称性が破れた超伝導として知られる $CeIrSi_3$ である [9]。銅酸化物高温超伝導体ではそれほど大きな比熱の飛びは観測されない [10]。それは転移温度以上に擬ギャップが存在するためと考えられる。

短い時間で働く相互作用なので、遅延効果がほとんど働かない。この性質によりクーロン斥力が電子格子相互作用を打ち消す効果がかなり弱められることが知られている [A7][16]。

また、クーロン斥力の効果により同位体効果 $T_c \propto M^{-\alpha}$ の巾 α が BCS 理論の結果 (2.22) から予想される値 $\alpha = 0.5$[17] より小さくなる。$\alpha = 0.5$ という巾は実際に多くの超伝導体で観測されており、電子格子相互作用が超伝導の起源と考えられた際にその重要な根拠となった。実際には $\alpha = 0.5$ からずれる場合も珍しくないのだが、それはクーロン斥力の効果として理解されている。別の見方をすると、典型的な値 $\alpha = 0.5$ が観測されなかったとしても、電子格子相互作用による S 波超伝導の可能性が否定されるわけではない。

ここで述べた強結合効果を考慮して計算を行う際にはエリアシュベルグ方程式が用いられる。エリアシュベルグ方程式は強相関電子系の異方的超伝導に対してもしばしば用いられるため、5 章で詳しい取扱いをする。電子格子相互作用が強い系に対する適用例はシュリーファーの教科書 [A2] や恒藤敏彦氏の教科書 [A6] の 4 章が詳しい。そこでは電子格子相互作用について最低次の近似を用いるが、幸いなことにこの近似はミグダルの定理によって強結合領域でも正しいことが保証されている [A6]。

この節で解説した強結合効果を取り入れた計算の結果として、超伝導転移温度の見通しのよい表式がマクミランによって得られている [B4]。

$$k_B T_c = \hbar \frac{\omega_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \tag{2.25}$$

ここで、λ は有効的な電子格子相互作用の強さであり、弱結合領域では $\lambda \ll 1$、強結合領域では $\lambda \sim 1$ となる。μ^* は遅延効果によって弱められたクーロン斥力の効果である。このマクミランの式は従来型の超伝導体に対しては非常に正確な理論式であるとされている。はじめにこの理論を勉強したとき、私はなぜこの式がそんなに正確なのかよく分からなかった。断熱近似が正確でミグダルの定理が適用されるから、というのは理解できるにせよ、そもそもフォノンのモードはたくさんあるし、複数のフェルミ面を持ち軌道縮退が残る超伝導体もある。さらに、「BCS の壁」というものがあり、超伝導転移温度が 40 K を超えることはないという。なぜそんなことが言えるのか、私にはよく分からなかった。秋光グループにより MgB_2 の超伝導の発見が発見された際、「BCS の壁」を超えるのではないかと注目を集めた [B4]。その際に、間接的ながら中嶋貞雄先生にこの質問をする機会があり、「それほど厳密なものでもない」という答えをいただいてやや安心した。マクミランの式は「特別なことが何もない超伝導体」に対して適用可能であり、その適用範囲は意外と広い、というのが正確な理解だろう。

現在では、格子振動のスペクトルを実験あるいは第一原理計算によって求めることでより高精度な計算が行われている [11, 12]。ただし、クーロン斥力の効果についてはやや曖昧さを残したまま半経験的な取扱いがなされているようである。

2.4 さらに強結合な超伝導：BCS-BEC クロスオーバー

前節で述べた強結合超伝導とは別に、しばしば同じ名前で呼ばれる超伝導がある。それは、引力相互作用の大きさがフェルミエネルギーと同程度あるいはそれ以上になり、式 (2.24) の関係が成り立たなくなった場合である。では $k_B T_c \sim E_F$ となったとき、どのようなことが起こるだろうか？

このような状況で起こる現象としてよく知られているのが BCS-BEC クロスオーバーである。まず、引力が十分に弱い場合にはこれまで述べた BCS 理論が正当化される。一方、引力が強い極限では 2 つの電子が強く結合した分子となり、それはボーズ粒子なので低温でボーズ凝縮 (BEC) する。引力を弱結合領域（BCS 領域）から少しづつ強くしていくと、それがフェルミエネルギーと同程度になったあたりで強結合領域（BEC 領域）へとクロスオーバーする。これが BCS-BEC クロスオーバーである。両者は連続的につながり、ともに超伝導性を示すが、その性質はかなり異なるものである。これを概念的に表した図を図 1 に示す。

BCS-BEC クロスオーバーはそれ自体が面白い現象だが、BCS 理論の位置づけを明確にする上でも重要な内容を含んでいる。超伝導の基本的なメカニズムに対する初等的な説明として「2 つの電子がペアを組んでボー

[16] ここでの議論はクーロン斥力がそれほど強くないことを暗に仮定している。5 章で紹介するハバードモデルに基づく計算と対応させる場合には、相互作用の 1 次項のみを考えていることになる。いわゆる強相関電子系では相互作用の高次項が重要になり、異方的超伝導を引き起こすのである。

[17] これは、デバイ振動数が $\omega_D \propto M^{-0.5}$ のように変化することによる。直観的には、軽い原子ほどよく揺れる、ということを意味している。

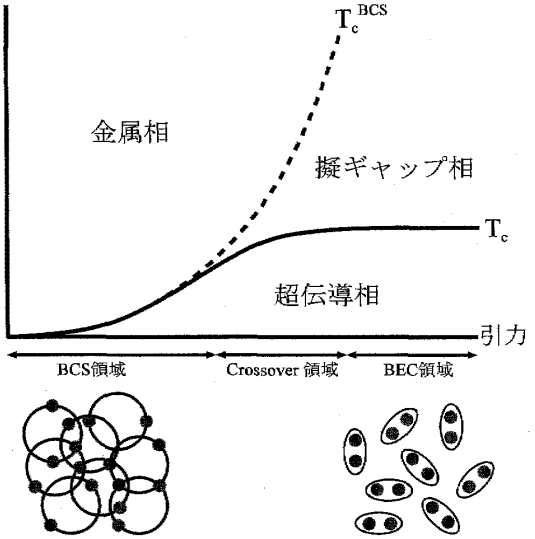


図 1 BCS-BEC クロスオーバーの概念図。破線は BCS 理論から得られる超伝導転移温度、実線は実際の超伝導転移温度を示す。左側の引力が弱い領域が BCS 領域、右側の引力が強い領域が BEC 領域に対応する。クロスオーバー領域から BEC 領域にかけて擬ギャップ相が広がっていることがわかる。これは電子がクーパー対を形成しているがコヒーレントな凝縮が起こっていない相であり、フェルミオンの励起にギャップが開く。クロスオーバー領域では超伝導の前駆現象とみなされ、BEC 領域では分子ボソンの形成という描像がよい。図の下部はクーパー対の概念図を示す。BEC 領域ではクーパー対が実空間上の分子として振る舞うのに対し、BCS 領域では空間的に広い領域にある数多くの電子が関与してクーパー対が形成され、それと同時にコヒーレントな凝縮が起こる。

ズ凝縮する」というものがある。それは分かりやすい説明としては良いのかもしれないが、本当はあまり正確ではない。この説明がそのまま当てはまるのは BCS-BEC クロスオーバーの BEC 領域である。そこでは 2 つの電子によるクーパー対が分子として実在する。一方、BCS 領域ではコヒーレンス長程度の距離にある（つまり $V \sim \xi^3$ 程度の体積にある）多数の電子がクーパー対に寄与しており、実空間のオブジェクトとしてのクーパー対は存在しない。後者ではフェルミ面近傍の準粒子状態のみがクーパー対に寄与していることから「運動量空間のペアリング」とも呼ばれ、BEC 領域で起こる「実空間のペアリング」と対比される。

BCS-BEC クロスオーバーを記述する最も簡単な理論は Leggett 理論である [13]。Leggett 理論では、BCS 理論のギャップ方程式 (2.14) に加えて、粒子数 n が超伝導によって変化しないという条件を考慮する。それを具体的に書くと以下のようになる。

$$n = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma} c_{\vec{k},\sigma} \rangle = 2 \sum_{\vec{k}} \left[1 - \frac{\xi(\vec{k})}{E(\vec{k})} \right] = 2 \sum_{\vec{k}} \left[1 - \frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{E(\vec{k})} \right] \tag{2.26}$$

この式 (2.26) をギャップ方程式 (2.14) と連立させて解くのが Leggett 理論である。すぐに分かるとおり、これは BCS 理論の自然な拡張となっている。この理論の肝は秩序変数 Δ の他に化学ポテンシャル μ を自己無撞着に決定するところにある。弱結合の BCS 領域ではフェルミエネルギーと比べて超伝導秩序変数 Δ が十分に小さいために、超伝導になっても化学ポテンシャルはほとんど変化しない。一方、Δ がフェルミエネルギーと同程度になると化学ポテンシャルは大きく変化し、BEC 領域ではバンドの下端よりも下に位置するというドラスティックなことが起こる。

Leggett 理論が適用されるのは絶対零度に限られるため、転移温度以上を記述する理論として作られたのが Nozieres-Schmitt-Rink(NSR) 理論である [14]。NSR 理論では、超伝導の揺らぎからボソンの粒子数が求められ、フェルミオンの粒子数と合わせて全粒子数が保存されるという式が用いられる。ここでも理論の肝となるのは化学ポテンシャルの変化である。

BCS-BEC クロスオーバーとともに現れる興味深い現象が擬ギャップである。BEC 領域は基本的にボーズ粒子系であり、フェルミオンの励起には分子の束縛エネルギー程度のギャップが存在する。しかし、超伝導となるのはボーズ凝縮温度以下なので、その温度以上では超伝導でないにも関わらずギャップが存在することになる。これが擬ギャップの最も簡単な説明である。クロスオーバー領域では超伝導揺らぎによる共鳴散乱により

擬ギャップが形成されるという描像がより妥当である [15]。計算結果の一例として、引力を強くしていくことで超伝導揺らぎが強くなり、共鳴散乱により状態密度に擬ギャップが生じる様子を図 2 に示す [B7]。

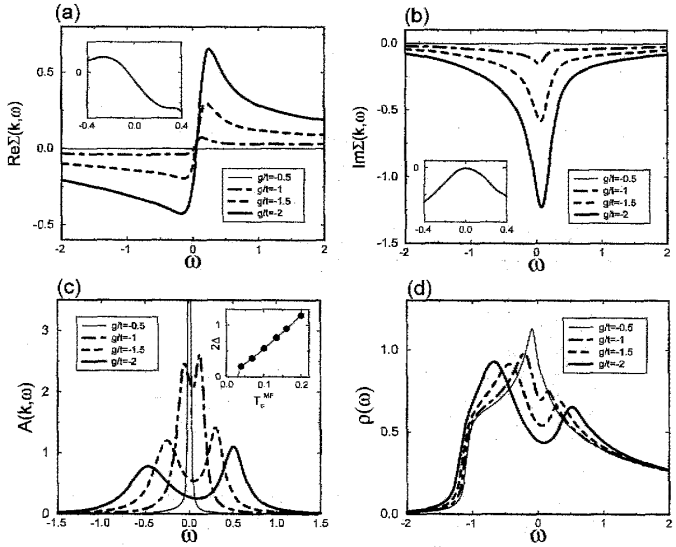


図 2 超伝導揺らぎによる共鳴散乱により準粒子励起に擬ギャップが開く様子を示す計算結果 [B7]。引力モデルを T 行列近似に基づいて解析している。引力 g が強くなっていくと、自己エネルギーの (a) 実部 (b) 虚部がともに非フェルミ液体的な振る舞いを示し、(c) 一粒子スペクトルや (d) 状態密度にギャップが現れる。

では、このようなことは本当に起こるのだろうか？　残念ながら、固体物理の世界には BCS-BEC クロスオーバーを示す系は存在しない。それは、そこまで極端に引力が強い系が存在しないからである。前節で述べた強結合超伝導よりも、BCS-BEC クロスオーバーの文脈で用いられる強結合超伝導の方がはるかに条件が厳しいのである。ただし、高温超伝導体のアンダードープ領域が BCS-BEC クロスオーバー領域に対応するという主張はある [16]。しかし、実際には BCS-BEC クロスオーバーがそのままの形で現れているわけではなく、やや拡大解釈が必要である。なぜなら、BCS-BEC クロスオーバーは低密度系で起こる現象であり、金属のような高密度系ではナイーブな意味での BEC 領域が存在しないからだ。私自身の研究の中で、超伝導揺らぎの効果を取り入れることにより高温超伝導体の擬ギャップ相をうまく説明できることを示したことがある [17]。しかし、そのメカニズムは BCS-BEC クロスオーバーとはかなり異なる。アンダードープ領域で有効引力相互作用が大きくなると、確かに超伝導揺らぎにとの共鳴散乱により擬ギャップが生じるが、BCS-BEC クロスオーバーの特徴である化学ポテンシャルのシフトはほとんど起こらない [15, 17][18]。

BCS-BEC クロスオーバーが実際に起こる系として知られているのが、冷却フェルミ原子気体である。それは希薄な系であり、さらにフェッシュバッハ共鳴を用いて引力相互作用をコントロールできるため、理想的な形で BCS-BEC クロスオーバーが実現される [18, 19][19]。そこでは超流動の揺らぎによる擬ギャップも実際に観測されている[20]。この系は FFLO 超流動の舞台とも考えられており、その意味で重い電子系と対をなす存在でもある。この点については 6 章でも簡単に述べる。

2.5　第 1 種超伝導と第 2 種超伝導

超伝導体の代表的な分類として、第 1 種超伝導と第 2 種超伝導がある。これは超伝導の対称性などのミクロな性質による分類ではなく、マクロな電磁応答の違いによる分類である。簡単に言うと、磁場下で常に完全反磁性が起こる場合、つまりマイスナー相しか存在しないものが第 1 種超伝導体であり、マイスナー相の他に量子渦糸状態が現れるものが第 2 種超伝導体である。両者は磁場侵入長 λ とコヒーレンス長 ξ の比 $\kappa = \lambda/\xi$ の値

[18] 例えば、ハバードモデルにおいて粒子数密度がハーフフィルドの場合、粒子ホール対称性があるために化学ポテンシャルのシフトが厳密にゼロになる。その場合にも BCS-BEC クロスオーバーという言葉が使われることがあるが、私はその呼称に賛同できない。

[19] 実験的には BEC 領域やクロスオーバー領域の方が容易に実現され、BCS 理論が正当化される領域の方が実現困難である。

[20] 当初は超流動の証拠と考えられた励起ギャップの観測結果が実際には擬ギャップを見ていたと考えられている [18]。

によって区別され、$\kappa < 1/\sqrt{2}$ のとき第1種超伝導体になり、$\kappa > 1/\sqrt{2}$ の場合は第2種超伝導体になる。多くの教科書においてこれらの充実した解説を参照することができる [A1,A3,A4,A6] ので、このテキストではこれ以上の解説をすることは避け、ティンカムなどの古典的な教科書 [A1,A3,A4] の記述が異方的超伝導に対しては妥当でない点にだけコメントする。

まず、ティンカムの教科書 [A1] には以下のような記述がある。「よく知られている典型的な超伝導体では $\lambda \sim 500$A および $\xi \sim 3000$A 程度であるので、$\kappa \ll 1$ である。」つまり、かつて（おそらく異方的超伝導以前に）研究されていた超伝導体はほとんどが第1種超伝導だったということだ。確かに、単体の超伝導体はほぼすべてが第1種超伝導体に分類される[21]。実際、その時代に行われた第2種超伝導体の研究は、主に乱れた超伝導体を対象としていた。アブリコソフの教科書 [A4] には以下のような記述がある。「純金属の中ではおそらく第2種の超伝導体にはめぐり会わないであろう。しかしどのような第1種の超伝導体でも第2種の超伝導体に変える方法がある。そのためには不純物を導入することが必要である。」超伝導体に乱れを導入すると、磁場侵入長 λ が長くなる一方、コヒーレンス長 ξ は短くなる。そのため κ が大きくなり、第2種超伝導体が実現されるのである。その時代の論文を読むと、ほとんどが汚い極限 (dirty limit) の超伝導体を議論している[22]。

この事情は異方的超伝導の研究を通じて大きく変わった。なぜなら、異方的超伝導体のほぼ全てがクリーン極限でも第2種超伝導体だからである。その理由を簡単に説明しよう。異方的超伝導は基本的に強相関電子系で実現されるため、電子相関により有効質量が重くなっている。もちろん、重い電子系はその最たるものである。さて、磁場侵入長に対する非常に簡単化された表式は以下のものである[23]。

$$\frac{1}{4\pi\lambda^2} = \frac{ne^2}{m^*} \tag{2.27}$$

ここで、n は粒子数密度、m^* は有効質量である。この式から分かるように、有効質量が重くなると、磁場侵入長は長くなる。一方、クリーンな系のコヒーレンス長はBCS理論より $\xi = \frac{\hbar v_F^*}{\pi\Delta} \sim \frac{E_F^*}{\Delta} a$ となるので、有効質量の繰り込みによりコヒーレンス長は短くなる。その結果、強相関電子系では一般に $\kappa = \lambda/\xi$ が大きくなり、第2種超伝導体になりやすいのである。

また、異方的超伝導には汚い極限という状況がそもそも存在しない。そもそもS波超伝導体が汚い超伝導体となりえたのは、アンダーソンの定理が成立するからである [A1, A3, A4, A8]。アンダーソンの定理は等方的S波超伝導が非磁性不純物によって破壊されないことを保証するので、準粒子の平均自由行程がコヒーレンス長よりも短い「汚い極限」($l \ll \xi$) でも超伝導になりうるのである。一方、異方的超伝導体にはアンダーソンの定理が適用されないので、非磁性不純物が超伝導性を破壊する。そのため、汚い極限の異方的超伝導体は存在しない。

以上の理由により、異方的超伝導体を議論する際には古い文献の結果をそのままの形で使うことができないことが多い。古い文献の多くが汚い極限を仮定しているのに対し、異方的超伝導体は比較的クリーンである。この点が混乱の原因となったケースも実際にあるので、注意すべきである。

ちなみに、私自身がこれまでの研究を通じて経験した物質は、ほぼ全てが第2種超伝導体である。唯一の例外はホウ素をドープしたシリコンやSiCの超伝導であり、これらは第1種超伝導体であることが分かっている。私はホウ素をドープしたダイヤモンドのアンダーソン局在と超伝導、そして超伝導絶縁体転移を研究した際に、その関連物質としてこれらを議論した [8]。ちなみにこれらは全てS波超伝導体であり、電子相関が弱い系である。つまり、前述の議論と矛盾しない。文献 [8] では、シリコンやSiCが第1種超伝導であるのに対しダイヤモンドが第2種超伝導である理由も説明されている。興味がある方は参照してほしい。

最近の話題として、第1.5種超伝導というものもある [22]。これは多バンド系の超伝導体でバンドごとに仮想的なコヒーレンス長と磁場侵入長を定義したとき、一方は第2種超伝導、もう一方は第1種超伝導となるものである。このような系がある条件を満たせば第1種超伝導とも第2種超伝導とも異なる性質が現れることが知られている。例えば、渦糸間の相互作用が長距離では引力、短距離では斥力となり[24]、その結果として渦糸が自発的にクラスターを形成する。実験的には MgB_2 が第1.5種超伝導であるという報告がある [22]。

---

[21] 例外として、ニオブとバナジウムは第2種超伝導体である。

[22] 不純物効果についてはさすがにアブリコソフの教科書 [A4] が詳しい。

[23] この式はヘリウムや冷却原子気体のようにガリレイ不変性がある系でフェルミ液体補正を無視した場合に得られる。実際の固体電子系ではフェルミ液体補正が無視できない上に、そもそもガリレイ不変性がないので、超流動密度の表式は大きく変更される。この点については文献 [20, 21] が詳しい。

[24] 第1種超伝導では引力、第2種超伝導では斥力になる。

3 異方的超伝導へ

この章ではBCS理論を拡張し、異方的超伝導への導入としよう。前章で解説した「狭い意味での」BCS理論には以下の3つの基本的仮定があった。異方的超伝導とは3番目の仮定を満たさないものを指す。つまり、S波超伝導でないものが異方的超伝導である。

(その1) クーパー対の重心運動量は0である。(FFLO超伝導と対比する意味でのBCS超伝導)

(その2) クーパー対の全スピンは0である。(スピン一重項超伝導)

(その3) クーパー対の相対角運動量は0である。(等方的S波超伝導)

さて、BCS理論の仮定(その3)は有効相互作用$V(\vec{k},\vec{k}')$を式(2.15)のように選ぶことによって実現された。この有効相互作用の特徴は波数(の方向)に依存しないことである。それとは対照的に、異方的超伝導は波数(方向)依存性を持つ有効相互作用によって実現される。具体的な議論をするためにはギャップ方程式(2.14)から出発すれば良い。このギャップ方程式はスピン一重項超伝導の場合に対して式(2.6)から導出したものだが、スピン三重項超伝導もある条件の下で同じギャップ方程式を満たすことが示される[B1,B2]。この点について以下に補足するが、初学者の方あるいは単に面倒な方は飛ばしていただいても構わない。

[**補足**] より一般的には、以下のように相互作用がスピンに依存するハミルトニアンから出発すべきである。

$$H=\sum_{k}\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\xi(\vec{k})c^{\dagger}_{\vec{k},\sigma}c_{\vec{k},\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{\vec{k},\vec{k}'}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{k},\vec{k}')c^{\dagger}_{\vec{k},\alpha}c^{\dagger}_{-\vec{k},\beta}c_{-\vec{k}',\gamma}c_{\vec{k}',\delta} \tag{3.1}$$

ここではやや複雑な有効相互作用$V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{k},\vec{k}')$が現れる。しかし、スピン空間で等方的な場合、つまり磁場やスピン軌道相互作用がない場合には、これを以下のように書くことができる[B1,B2]。

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{k},\vec{k}')=V_1(\vec{k},\vec{k}')\ \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}+V_2(\vec{k},\vec{k}')\ \vec{\sigma}_{\alpha\delta}\cdot\vec{\sigma}_{\beta\gamma} \tag{3.2}$$

ここで、以下のパウリ行列を用いており、$\vec{\sigma}=(\hat{\sigma}_{\rm x},\hat{\sigma}_{\rm y},\hat{\sigma}_{\rm z})$はそのベクトル表示である。

$$\hat{\sigma}_{\rm x}=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\qquad \hat{\sigma}_{\rm y}=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\qquad \hat{\sigma}_{\rm z}=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}. \tag{3.3}$$

2.2節と同様の平均場理論を用いると、スピン一重項超伝導の場合は$\Delta(\vec{k})=\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k})=-\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$として、$V(\vec{k},\vec{k}')=V_1(\vec{k},\vec{k}')-3V_2(\vec{k},\vec{k}')$が有効相互作用としてギャップ方程式(2.14)に現れる。そして、スピン三重項超伝導の場合には、$\Delta(\vec{k})=\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k})$, あるいは$\Delta(\vec{k})=\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k})=\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta(\vec{k})=\Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})$とおくと、$V(\vec{k},\vec{k}')=V_1(\vec{k},\vec{k}')+V_2(\vec{k},\vec{k}')$として式(2.14)と同様のギャップ方程式が得られる。つまり、磁場やスピン軌道相互作用がない場合には、スピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導は形式的に同じギャップ方程式によって記述される。ただし、$V_2(\vec{k},\vec{k}')$の寄与により両者の有効相互作用は異なる。2.2節の計算は$V_2(\vec{k},\vec{k}')=0$の場合に相当している。

スピン三重項超伝導において、複数のスピン成分を持つ秩序変数が現れる場合には、少し複雑な計算が必要となる。しかし、その場合もユニタリー状態であれば、式(2.14)と同様のギャップ方程式に従うことが示される。一方、非ユニタリー状態では2種類の超伝導ギャップが現れるため、式(2.14)のような単純なギャップ方程式にはならない。これらの場合については教科書[B1,B2,B5,B6]を参照されたい。ただし、この場合も線形化ギャップ方程式に対しては以下に出てくる式(3.4)と同様の結果を得るので、この章におけるこれ以降の議論では特に問題とならない。

この章では、ギャップ方程式(2.14)に基づいて、異方的超伝導の導入とその分類を行う。対称性による超伝導の分類は系が等方的な場合(連続的な回転対称性がある場合)と異方的な場合(離散的な回転対称性しかない場合)で大きく異なるので、(1)空間的に等方的な場合、(2)結晶格子による弱い空間的異方性がある場合、(3)強い空間的異方性がある場合、に分けてそれぞれ3.1節、3.2節、3.3節で論じる。現実の固体電子系はほとんどが(3)の場合になっているが、その導入として(1),(2)の場合を解説することは有意義だと思う。

3.1 空間的に等方的な場合

ここでは空間的に等方的な系の超伝導・超流動を考えよう。液体ヘリウムや冷却フェルミ原子気体の超流動がこの場合に相当する。これらではフェルミ粒子の分散関係が $\xi(\vec{k}) = \frac{k^2}{2m} - \mu$ と与えられ、波数の方向に依存しない。

ここではギャップ方程式 (2.14) を線形化した以下の方程式に基づいて議論を進める[25]。

$$\Delta(\vec{k}) = -\sum_{\vec{k}'}{}' V(\vec{k},\vec{k}')\frac{\Delta(\vec{k}')}{2\xi(\vec{k}')}\tanh\left(\frac{\xi(\vec{k}')}{2k_{\rm B}T_{\rm c}}\right) \tag{3.4}$$

2.2 節で述べた等方的 S 波超伝導の場合と同様に、この線形化ギャップ方程式は $T = T_{\rm c}$ でのみ成立する。超伝導対称性の分類にはこの線形化ギャップ方程式を用いるのが便利である。$T_{\rm c}$ 以下でもほぼ同じ議論が成立するが、話がやや複雑になる場合がある。その場合についてはこの節の最後で述べることにしよう。

フェルミ温度より十分低温で超伝導が起こるとすると[26]、ギャップ方程式 (2.14) に現れる有効相互作用はフェルミ面近傍での値だけが重要になる。そのためギャップ方程式を解くにあたって $V(\vec{k},\vec{k}') = V(k_{\rm F}\hat{k}, k_{\rm F}\hat{k}')$ と近似できる。ここで、$\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$ である。系の等方性より $V(k_{\rm F}\hat{k}, k_{\rm F}\hat{k}')$ は $\hat{k}$ と $\hat{k}'$ の角度 θ だけで決まるので、球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{k})$ を用いて以下のような展開ができる。

$$V(\vec{k},\vec{k}') = V(k_{\rm F}\hat{k}, k_{\rm F}\hat{k}') = V(\cos\theta) = -\sum_{l} V_l(2l+1)P_l(\cos\theta) = -4\pi\sum_{l,m} V_l Y_{lm}(\hat{k})Y^*_{lm}(\hat{k}') \tag{3.5}$$

この展開式 (3.5) を線形化ギャップ方程式 (3.4) に代入すると、それぞれの (l,m) について独立な線形化ギャップ方程式が得られる。そのとき $\Delta(\vec{k}) = \Delta^{(lm)}Y_{lm}(\hat{k})$ が線形化ギャップ方程式の解となり、それぞれの (l,m) に対する超伝導転移温度 $T_{\rm c}^{(l)}$ は以下の方程式より求められる。

$$1 = V_l\rho(0)\int_{-E_{\rm c}}^{E_{\rm c}} {\rm d}\xi \frac{1}{2\xi}\tanh\left(\frac{\xi}{2k_{\rm B}T_{\rm c}^{(l)}}\right) \tag{3.6}$$

これは式 (2.21) と同等の方程式なので、$V_l > 0$ であれば解を持ち、$T_{\rm c}^{(l)}$ は以下のように求められる。

$$k_{\rm B}T_{\rm c}^{(l)} = 1.13E_{\rm c}\exp\left(-\frac{1}{V_l\rho(0)}\right) \tag{3.7}$$

有効相互作用の (l,m) 成分 V_l が m によらないため、$T_{\rm c}^{(l)}$ も m によらないことに注意して欲しい。

まとめると、以下のようになる。有効相互作用の l 成分 V_l が引力 $-V_l < 0$ の場合、球面調和関数に比例する波数依存性を持つ秩序変数 $\Delta(\vec{k}) = \Delta^{(lm)}Y_{lm}(\hat{k})$ が転移温度以下において現れる。その転移温度は磁気量子数 m に対して縮退しているので、角運動量量子数 l を持つ超伝導は $2l+1$ 個の縮退した秩序変数を持つ。これはクーパー対の相対角運動量に由来する内部自由度である。結果として超伝導は表 1 のように分類される。このうち、S 波 $(l=0)$ の場合については 2.2 節で議論した。P 波 $(l=1)$ より高次の対称性を持つ場合が異方的超伝導である[27]。実際には、それぞれの l の中でもっとも高い転移温度をもつ超伝導が実現される。

この節の最後に、超伝導対称性の分類において線形化ギャップ方程式 (3.4) を用いた理由について述べよう。それは、内部自由度を持つ超伝導（つまり $l \geq 1$ の場合）においては超伝導状態で系の回転対称性が自発的に破れる場合があるからである。具体的な例として、P 波超流動体であるヘリウム 3 の A 相が挙げられる。そこでは $\Delta(\vec{k}) \propto (k_{\rm x} \pm ik_{\rm y})$ となり、SO(3) の回転対称性が自発的に破れて U(1) に落ちている。一般にこのようなギャップの異方性を伴う超伝導・超流動状態はエネルギー的に安定でないが、強結合効果によって安定化される場合がある。ヘリウム 3 の A 相もその例と考えられている [B1,B2]。

[25] 2.2 節の式 (2.15) と同様に、有効相互作用が働く状態にカットオフを導入している。$\sum'_{\vec{k}}$ はフェルミ面からカットオフ $E_{\rm c}$ 程度のエネルギーを持った状態にのみ相互作用が働くことを意味している。

[26] これは 2.4 節の図 1 の BCS 領域に対応する。固体電子系の超伝導は銅酸化物高温超伝導体を除いて全てのものがこの領域にある。

[27] s,p,d,f... といった名称は水素原子の電子状態とのアナロジーでつけられたと推測される。ちなみに、水素原子の s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道はそれぞれのスペクトルの輝線の見え方によって、sharp, principal, diffuse, fundamental から名づけられたらしい。f 軌道以降は g,h,i..... とアルファベットの順に続く。通常の原子のスペクトルには g 軌道以上が現れないことから、これは自然なことのように思われる。

超伝導対称性	角運動量量子数	秩序変数 $[\Delta(\vec{k})]$	磁気量子数
S 波	$l=0$	$Y_{00}(\hat{k})=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}$	$m=0$
P 波	$l=1$	$Y_{11}(\hat{k})=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{i\phi}$	$m=1$
		$Y_{10}(\hat{k})=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$m=0$
		$Y_{1-1}(\hat{k})=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{-i\phi}$	$m=-1$
D 波	$l=2$	$Y_{22}(\hat{k})=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{2i\phi}$	$m=2$
		$Y_{21}(\hat{k})=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$	$m=1$
		$Y_{20}(\hat{k})=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$m=0$
		$Y_{2-1}(\hat{k})=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$	$m=-1$
		$Y_{22}(\hat{k})=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{-2i\phi}$	$m=-2$

表 1 等方的な系における超伝導対称性の分類。ここでは、S 波、P 波、D 波の場合を示している。このあと、F 波、G 波..... と続く。l はクーパー対の相対角運動量を表す量子数であり、右から 2 番めの列は超伝導秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ の角度依存性を球面調和関数を用いて表している。

このような場合、線形化しないギャップ方程式 (2.14) はそれぞれの (l,m) に対して独立でなくなり、異なる角運動量 l を持つ成分が混成することになる。上の例では、P 波成分が F 波成分と混成する。このような（やや複雑な）議論を避けるため、線形化ギャップ方程式に基づいて超伝導対称性を分類したのである。ただし、通常はこのような混成の効果は小さく、無視できる。そのため、単一の l 成分のみを考えてギャップ方程式 (2.14) を解いてもほとんどの場合は差し支えない。それは、l が異なる成分に対する $T_c^{(l)}$ が大きく異なるからである[28]。

3.2 弱い異方性がある場合

次に、弱い異方性があり回転対称性が少しだけ破れている場合について議論しよう。ここでは結晶格子による異方性を考え、スピン軌道相互作用はないものとする。スピン軌道相互作用については 3.4 節で議論する。

このような場合は、等方的な系に対する結果に基づいて議論するのが妥当である。なぜなら、異方性が十分に弱いとき、その主な役割は等方的な系に残っていた縮退を解くことだからである。等方的な系ではそれぞれの l に対して $2l+1$ 重の縮退があったが、弱い異方性によってその縮退が解ける[29]。このときの秩序変数は、等方的な場合に縮退していた成分の線形結合で書ける。これは（学部の量子力学で勉強する）縮退している状態に対する 1 次摂動の問題と同様である[30]。今の場合、異方性が十分に弱い場合を考えているので 1 次の摂動のみを考えれば良いことに注意して欲しい。縮退の解け方は結晶の対称性によって決まる。例として、表 2 に正方晶における超伝導対称性の分類を示している。

まとめると、異方性が十分に弱い場合の秩序変数はまず角運動量量子数 l で分類される。その $2l+1$ 個の状態は結晶の対称性によって分類される。例えば表 2 では左から 2 番目の列に l を示し、その $2l+1$ 個の状態の

[28] 3.2 節や 3.3 節で議論する異方的な系では、2 種類の T_c が近い値を持つことがある。例えば、スピン軌道相互作用や結晶場によって弱く縮退が解けた場合がそれに該当する。このような場合には、超伝導状態における自発的対称性の破れによって、相転移を伴うことなく秩序変数が混成しうる。このようなことが実際に起こる超伝導体の例は知られていないが、これから出てくるかもしれない。

[29] これは一般的なことである。対称性が落ちたときには縮退が解ける。

[30] 縮退している状態に 1 次の摂動が加わると、その非対角要素によって縮退が解ける。その固有状態の波動関数は、もともと縮退していた状態の波動関数の線形結合で書ける。

秩序変数を3番目の列に書いている。4番目の列はそれぞれの秩序変数を持つ超伝導状態に対してしばしば用いられる名称を示している。例えば、$l=2$ のD波超伝導のうち $\Delta(\vec{k}) \propto k_{\rm x}^2 - k_{\rm y}^2$ の波数依存性を持つものを $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 波超伝導と呼ぶ、といった具合である。一番右の「点群の既約表現」は「強い異方性がある場合」との対応のために記しており、次節で詳しく議論する。

3.3 強い異方性がある場合

最後に、現実にある超伝導体について議論しよう。それらは、ほぼ全てが強い異方性を持つ。その場合、結晶対称性を表す点群の既約表現を用いて超伝導対称性を分類するのが厳密である。点群に関する教科書としては [25] など良書が多くあり、それを用いた超伝導対称性の分類は [B5, B6] で詳しく紹介されている。ここでは群論の詳細な説明は避け、実際にどのような秩序変数が現れるのか？という点に着目した説明を行いたい。

[補足] 結晶の対称性を正確に考える場合には空間群で表現することになるが、超伝導秩序変数を考える場合にはより簡単な点群で十分である。これは、BCS理論の仮定（その1）でクーパー対の重心運動量を0としたことによる。このとき秩序変数は空間的に一様なので、並進操作に対して自明な変換をする[31]。そのため並進操作を考えないことにすれば、空間群は点群と同等になる。例として表2で考察した正方晶は $D_{4\rm h}$ の点群に対応する。空間群に基づく議論が必要となる問題もないわけではないので、4.2.6節で簡単に議論する。

前節の「弱い異方性がある場合」で分類した p_x 波、$\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 波などの秩序変数は、それぞれ既約表現のいずれかに属している。注意すべきことは、複数の成分が同じ既約表現に分類されていることである。表2の例では、s波と $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$ 波はともに $\mathrm{A}_{1\rm g}$ 表現に分類され、$(\mathrm{p_x}, \mathrm{p_y})$, $(\mathrm{f_{x(x^2-3y^2)}}, \mathrm{f_{y(y^2-3x^2)}})$, $(\mathrm{f_{x(5z^2-r^2)}}, \mathrm{f_{y(5z^2-r^2)}})$ は全て $E_{\rm u}$ 表現に属する。点群による超伝導対称性の分類ではこれらの状態は区別されない。別の言い方をすると、異方性が強い系の秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ はこれらの線形結合によって表される。表2にはF波までしか示していないが、実際にはG波, H波, I波, J波... と高次の成分があり、多くの成分が混成する。そのため、一般に超伝導秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ の波数依存性を安易に仮定することは危険である。5章で説明するエリアシュベルグ方程式を様々なモデルに適用した経験から見ると、高次の成分は有効相互作用をキャンセルするので、一般に混じりにくい。そのため、s波や $\mathrm{p_x}$ 波のようにそれぞれが属する既約表現の中で最も低次の成分のみを考えることは、比較的安全である[32]。一方で、高次の成分のみを仮定する際には十分な注意が必要になると思われる。

さらに別の言い方をすると、一つの既約表現に属する超伝導秩序変数は無数にある。等方的な場合には、超伝導対称性を表す量子数 (l,m) を指定するとその成分は $Y_{lm}(\hat{k})$ にユニークに決まった。これは、連続的な回転対称性があるために量子数 (l,m) が無限にあったことによる。一方、異方的な系は離散的な対称性しか持たないため、有限の量子数（点群の指標）しかない。有限個しかない対称操作から秩序変数の波数依存性を決めることができないのは、実は当然のことである。

秩序変数の波数依存性を決定するためには微視的理論が必要になる。何らかの方法で有効相互作用 $V(\vec{k},\vec{k}')$ を求めた上でギャップ方程式 (2.14) あるいは線形化ギャップ方程式 (3.4) を数値的に解くことが必要である。5章で述べるエリアシュベルグ方程式を用いた計算は、このような作業を強結合効果も含めて行っていることに相当する。

このように異方性が強い系の超伝導はあくまでも点群の既約表現で分類しなければならない。しかし、一般には $\mathrm{A}_{1\rm g}$ 超伝導とか $\mathrm{E_u}$ 超伝導とかいった名称が用いられることは稀である[33]。実際には「弱い異方性がある場合」で導入した $d_{x^2-y^2}$ 波などの名称が用いられることが多い。例えば、銅酸化物高温超伝導体の対称性は $d_{x^2-y^2}$ 波である [B3, B4, B7, B8, B9]。また、Sr_2RuO_4 は $\mathrm{p_x} \pm i\mathrm{p_y}$ 波超伝導体であると考えられている [23, 24]。

[31] 点群と空間群の違いを簡単に表現すると、点群＋並進操作＝空間群である。正確に書くと、点群は（恒等、回転、鏡映、反転、回映、回反）の対称操作を元とする。空間群はこれに加えて並進操作を対称操作に含む。そのため、空間群の方がより多くの情報を含んでいる。結晶点群が32種類あるのに対し、空間群は230種類あることが知られている [25]。

[32] ただし、その場合も定量的には問題があることが多い。例えば超伝導転移温度は秩序変数の波数依存性に敏感な量なので、最低次の成分のみを残した計算をすると、ギャップ方程式やエリアシュベルグ方程式をフルに解いて得られた値よりかなり低い転移温度が得られることが多い。

[33] 重い電子系ではこのような名称が用いられることがある。その理由の一つは、UPt_3 などのスピン三重項超伝導体に対して点群の既約表現による分類が必須であったことだろう。もう一つの理由として、重い電子系分野には点群に精通した研究者が多いことも挙げられる。それはもちろん素晴らしいことだが、それが若い研究者の参入を阻んでいる側面もあるように思われるので、ここではより平易な名称との（不完全な）対応を説明するべく努めた。

超伝導対称性	角運動量量子数	秩序変数 $[\Delta(\vec{k})]$	名称	点群の既約表現
S 波	$l=0$	$Y_{00}(\hat{k}) \propto 1$	s 波	A_{1g}
P 波	$l=1$	$Y_{11}(\hat{k})-Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_x$	p_x 波	E_u
		$Y_{11}(\hat{k})+Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_y$	p_y 波	
		$Y_{10}(\hat{k}) \propto k_z$	p_z 波	A_{2u}
D 波	$l=2$	$Y_{22}(\hat{k})+Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_x^2-k_y^2$	$d_{x^2-y^2}$ 波	B_{1g}
		$Y_{22}(\hat{k})-Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_xk_y$	d_{xy} 波	B_{2g}
		$Y_{21}(\hat{k})-Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_xk_z$	d_{xz} 波	E_g
		$Y_{21}(\hat{k})+Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_yk_z$	d_{yz} 波	
		$Y_{20}(\hat{k}) \propto 3k_z^2-\lvert\vec{k}\rvert^2$	$d_{3z^2-r^2}$ 波	A_{1g}
F 波	$l=3$	$Y_{33}(\hat{k})-Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_x(k_x^2-3k_y^2)$	$f_{x(x^2-3y^2)}$ 波	E_u
		$Y_{33}(\hat{k})+Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_y(k_y^2-3k_x^2)$	$f_{y(y^2-3x^2)}$ 波	
		$Y_{31}(\hat{k})-Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_x(5k_z^2-\lvert\vec{k}\rvert^2)$	$f_{x(5z^2-r^2)}$ 波	E_u
		$Y_{31}(\hat{k})+Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_y(5k_z^2-\lvert\vec{k}\rvert^2)$	$f_{y(5z^2-r^2)}$ 波	
		$Y_{32}(\hat{k})+Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_z(k_x^2-k_y^2)$	$f_{z(x^2-y^2)}$ 波	B_{2u}
		$Y_{32}(\hat{k})-Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_xk_yk_z$	f_{xyz} 波	B_{1u}
		$Y_{30}(\hat{k}) \propto k_z(5k_z^2-3\lvert\vec{k}\rvert^2)$	$f_{z(5z^2-3r^2)}$ 波	A_{2u}

表 2 D_{4h} の対称性を持つ弱い異方性がある系における超伝導対称性の分類。この場合の秩序変数は等方的な系において縮退していた秩序変数の線形結合で書けるので、角運動量量子数 l による分類が意味を持つ。ここでは、S 波、P 波、D 波、F 波の場合を示している。異方性が強い場合には点群の既約表現に基づいて超伝導対称性を分類する方が妥当であり、この表の一番右の列はそれぞれが対応する既約表現を示している。

このような名称を用いる最大のメリットは、秩序変数の波数依存性がそれぞれの名前に反映されていることだろう。異方的超伝導の重要な特徴は超伝導ギャップにノードがあることであり、それは実験的に超伝導対称性を決定する際にも重要な役割を果たす。$d_{x^2-y^2}$ 波の場合は $k_x = \pm k_y$ となる方向に 4 本のラインノードを持つことがすぐに分かる。また、$p_x \pm ip_y$ 波超伝導体は $k_x = k_y = 0$ の方向で超伝導ギャップが消失するので、2 次元的なフェルミ面の場合はフルギャップとなり、3 次元的なフェルミ面の場合はポイントノードが存在する。このように、p_x 波、 p_y 波、d_{xy} 波、$d_{x^2-y^2}$ 波... といった分類は正確ではないが便利である。点群の既約表現による分類は厳密だが、圧倒的に情報量が少ないのである。

ちなみに、5 章で述べるような微視的理論に基づいた研究を行う場合には、p_x 波、p_y 波、d_{xy} 波、$d_{x^2-y^2}$ 波... といった名称が使われることが特に多い。エリアシュベルグ方程式を解いた結果として超伝導秩序変数の波数依存性が求められるので、それに最も近い名前をつけるのが自然だからである。このように、微視的理論の結果は群論による分類よりもはるかに多くの情報を与えてくれる。ただし、群論の結果は常に厳密なので、微視的理論の結果は常にその枠内に入っていなければならない。例えば（悲惨な例だが）、群論による対称性の分類と矛盾する結果が微視的理論から得られたときは、その微視的理論が間違っているのである。このように群論による対称性の議論と微視的理論は相補的な存在である。

[**注意**] 現実の超伝導体において p_x 波超伝導とよばれるものが本当に $\Delta(\vec{k}) \propto k_x$ あるいはその自然な拡張である $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x$ の波数依存性を持っているわけではない。このような誤解がしばしばなされるのは、異方性が強い系の計算結果を異方性が弱い場合の分類に従って議論しているからである。上ではその利点について述べたが、問題点はこのような誤解を生んでいることだろう。正確には「E_u 表現に属する超伝導で、その秩序変数の波数依存性は p_x 波に近い」ということになる[34]。実際に計算をしている研究者はみなこのあたりの事情を理解していると思われるが、初学者は混乱することがあるようなので、注意して欲しい。

このように、既約表現による超伝導対称性の分類（表 2 の一番右の列）と直観的にわかりやすく一般的に用いられている名称（表 2 の右から 2 番目の列）の間にはやや非自明な関係がある。これは慣れればたいした問題ではないのだが、慣れないと混乱する場合がある。実際に研究の現場で混乱を招いた例もあるので、紹介しておこう。

[名前のつけ方の問題その 1]

Sr_2RuO_4 の点群は D_{4h} なので、表 2 の結果が当てはまる。この物質の超伝導対称性として F 波超伝導が提案されたことがあった。例えば [28] では $f_{x(x^2-y^2)} \pm if_{y(x^2-y^2)}$ 波超伝導と書くべき状態が提案された。その際すぐに、これは $p_x \pm ip_y$ 波と区別がつかないという批判が挙がった。実際のところ、これは $p_x \pm ip_y$ 波と $f_{x(x^2-3y^2)} \pm if_{y(y^2-3x^2)}$ 波が特定の割合で混成した秩序変数である。$f_{x(x^2-y^2)} \pm if_{y(x^2-y^2)}$ 波というものがあたかも対称性の分類によって結論付けられた安定な状態だと思われたこともあったようだが、それは誤解である。

その一方で、F 波という呼び名が妥当な場合もある。瀧本は 3 軌道ハバードモデルを解析した結果により F 波超伝導の可能性を提案した [29]。計算によって得られた秩序変数は $p_x \pm ip_y$ 波というよりは $f_{x(x^2-y^2)} \pm if_{y(x^2-y^2)}$ 波に近いものだった[35]。このような微視的理論では超伝導秩序変数が波数依存性を含めて計算されるので、その結果を見て F 波に近いものは F 波と呼ぶのが自然だと思う。前述の「注意」と同様に、正確に表現するならば「超伝導の対称性は E_u で、波数依存性は $f_{x(x^2-y^2)} \pm if_{y(x^2-y^2)}$ 波に近い」ということになるだろう。

微視的理論の結果では超伝導の対称性よりも得られる情報が多いので、それを使わないのは逆に不自然である。一方、何の根拠もなく現象論的に高次の成分を仮定することには批判も多いと思う。

[名前のつけ方の問題その 2]

[34]例えば、（5.4 節で述べる）Sr_2RuO_4 に対するハバードモデルを摂動論で解析した結果 [26] は、$\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x(1 - a\cos k_y)$ と近似され、a の値は比較的 1 に近い。一方、p 電子間相互作用を取り入れた d-p モデルの結果は $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x$ に近い [27]。

[35]瀧本は軌道揺らぎによって媒介される有効相互作用によって F 波超伝導が安定化されることを見出した。現在では Sr_2RuO_4 でこのような超伝導メカニズムが妥当だとは考えられていないが、多軌道系超伝導理論の先駆的論文として評価されるべきだと思う。

既約表現の高次成分が主要となることが必然的な場合もある。最も単純な例は、結晶の対称性がわずかに破れている場合である。例えば、銅酸化物高温超伝導体は $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体だが、結晶の対称性が D_{4h} からわずかに D_{2h} に落ちているものがある[36]。その場合、$d_{x^2-y^2}$ 波は s 波と同じ既約表現に分類され、実際に両者は混成する。しかし、その混成はわずかであり秩序変数の波数依存性は $d_{x^2-y^2}$ 波に近い。このように、対称性が少しだけ破れている場合には、高い対称性に基づいた議論から出発するのが妥当である。その意味では $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導という名称を使う方が自然であり、s 波との混成を顕に表現したければ、$d_{x^2-y^2}$+s 波超伝導と書くことになる。

結局のところ、「既約表現による分類と秩序変数の波数依存性は 1 体 1 対応しない」ということを理解していればこのような混乱はおこらない。どちらを用いて超伝導を分類するかは各自の研究スタイルに依存するところが大きい。既約表現による分類は常に厳密だが、同じ既約表現に入る超伝導は皆同じ、というのもやや乱暴に思える。

3.4 スピン軌道相互作用

ここまでの解説では、超伝導秩序変数あるいはクーパー対のスピン自由度を無視してきた。これは、スピン軌道相互作用がない場合には正しい。では、スピン軌道相互作用がある場合には何が変わるだろうか。

まず、S 波、D 波などのスピン 1 重項超伝導はそもそもスピン自由度を持たないので、スピン軌道相互作用の影響をほとんど受けない[37]。しかし、P 波、F 波などのスピン三重項超伝導はスピン軌道相互作用の影響を強く受ける。クーパー対が感じるスピン軌道相互作用[38] が強い場合、スピン自由度も含めて超伝導対称性を分類することが必要になる。点群を用いた分類の結果は Sigrist-Ueda のレビュー [B5] およびその抜粋である教科書 [B6] に詳しい。[B5] ではほぼ全ての場合の結果が尽くされており、この分野の研究現場では辞書のような形で用いられている[39]。しかし、実際のスピン三重項超伝導体でクーパー対が感じるスピン軌道相互作用が本当に大きいかどうかという点には議論がある。その点に関する簡単な解説を 6.2 節で述べるが、より詳しい解説 [2] を最近書いたので、興味ある方はそちらを参照してほしい。

4 異方的超伝導体のギャップ構造

この章では、超伝導ギャップのノード構造についてやや詳しい解説をする。2.2 節で述べたように、スピン一重項超伝導体の超伝導ギャップは秩序変数の絶対値 $|\Delta(\vec{k})|$ である。スピン三重項超伝導体はクーパー対のスピン自由度に対応するベクトル型の秩序変数を持ち、それは d ベクトル $\vec{d}(\vec{k}) = (d_x(\vec{k}), d_y(\vec{k}), d_z(\vec{k}))$ を用いて表わされる。(6.2 節で詳しく述べる。) ユニタリー状態では d ベクトルの絶対値 $|\vec{d}(\vec{k})|$ が超伝導ギャップとなり、非ユニタリー状態では 2 種類の超伝導ギャップ $(\Delta_{1,2}(\vec{k})^2 = |\vec{d}(\vec{k})|^2 \pm |\vec{d}(\vec{k}) \times \vec{d}(\vec{k})^*|)$ が存在する[40]。

多くの異方的超伝導体では、超伝導ギャップがフェルミ面上でゼロになり、低エネルギー励起が現れる。これが超伝導ギャップのノードであり、その構造は NMR の核磁気緩和率 $(1/T_1T)$、比熱、熱伝導度、磁場侵入長、超音波吸収、トンネル分光、光電子分光など数多くの実験手法により観測され、超伝導対称性を議論する際に重要な役割を果たす[41]。これらの実験は状態密度の低エネルギーでの巾を観測しており、それがノードの有無あるいはその構造を反映する。BCS 理論では以下の式から状態密度が求められる[42]。

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} [\delta(\varepsilon - E(\vec{k})) + \delta(\varepsilon + E(\vec{k}))] \tag{4.1}$$

[36] 例えば、Y 系の高温超伝導体は CuO チェーンが存在するために面内の 4 回対称性がわずかに破れている。

[37] やや例外的な場合として、空間反転対称性がない系の超伝導が挙げられる。このような超伝導の解説は 6 章に譲る。

[38] クーパー対が感じるスピン軌道相互作用は電子のスピン軌道相互作用とは一般に異なることに注意して欲しい。

[39] ただし、このレビューでは空間反転対称性の存在が暗に仮定されている。空間反転対称性がない場合にはまた別のことが起こりうる、ということはこのレビューの中でもコメントされており、著者の見識の高さが伺える。

[40] $\vec{d}(\vec{k}) \times \vec{d}(\vec{k})^* = 0$ となる状態をユニタリー状態と呼ぶ。ゼロ磁場ではほとんどの場合においてユニタリー状態が安定になる。

[41] 私の大学院向け講義では「理論屋から見た強相関電子系の超伝導を調べる実験」というタイトルの一コマを設けている。このテキストでも紹介したかったが、時間とページ数の制約のため書けなかった。最近の成果を含めた実験結果に対する解釈を理論家向けに解説した文献があれば便利だと思う。

[42] ここでは簡単のため粒子ホール対称性がある場合の結果を記した。一般に超伝導ギャップはフェルミエネルギーよりはるかに小さいので、粒子ホール非対称性の効果は無視できる。

超伝導秩序変数と状態密度の関係は実験結果の解釈の際にも重要なので、ここで超伝導ギャップ構造に対する基本的な事柄をまとめておきたい。

対称性の議論に基づくと、超伝導ギャップのノードは2種類に分けられる。一つは「対称性に守られたノード (Gap node protected by symmetry)」であり、もう一つは「偶然的なノード (Accidental node)」である。それらはさらにノードの幾何学的な構造からラインノードとポイントノードに分けられる。さらに細かく分けるとポイントノードはノード近傍で線形にギャップが消失するものと2次で消失するものに分けられる。ここではそれらの分類について解説しよう。

4.1 対称性に守られたノード

異方的超伝導では、その対称性の要請から秩序変数がゼロにならなければならない波数 $\vec{k}$ がある。例えば、p_x 波超伝導であれば $k_x = 0$ で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となり[43]、$d_{x^2-y^2}$ 波超伝導では $k_x = \pm k_y$ で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となる。この他に、結晶の周期性と超伝導対称性の関係によりブリルアンゾーン境界で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となる場合もある[44]。これらの方向にフェルミ面があれば[45]、超伝導ギャップにノードがあることになる。フェルミ面は2次元的なオブジェクトなので、波数に対する制約が一つしかないこれらのギャップノードは1次元的、つまり線状になる。これがラインノードであり、エネルギーに比例する状態密度 $\rho(\varepsilon) \propto |\varepsilon|$ を生み出す。実際の異方的超伝導体で最もしばしば現れるノード構造である。

一方、$p_x \pm ip_y$ 波超伝導では $k_x = k_y = 0$ で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となり、ポイントノードが存在する。同様に、$d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ 波超伝導も $k_x = k_y = 0$ にポイントノードを持つ。前者の場合では $\vec{k}_{2d} = (k_x, k_y) = (0,0)$ 近傍で $|\Delta(\vec{k})| \propto |\vec{k}_{2d}|$ となるのに対し、後者では $|\Delta(\vec{k})| \propto |\vec{k}_{2d}|^2$ となる。そのため、状態密度は $p_x \pm ip_y$ 波超伝導で $\rho(\varepsilon) \propto |\varepsilon|^2$ となり、$d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$ 波超伝導では $\rho(\varepsilon) \propto |\varepsilon|$ となる。後者の状態密度はラインノードの場合と同様になることに注意して欲しい[46]。

これらのノードが対称性によって守られていることを厳密に示すためには、点群の対称操作を用いればよい。例えば、p_x 波超伝導は yz 面に関する鏡映操作に対して秩序変数の符号が変わるので、$k_x = 0$ で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となる、といった具合である。このような対称操作による結論は厳密なので、必ずノードが存在することになる。

4.2 偶然的なノード

上で述べたものとは対照的に「対称性によって守られていないノード」が存在する。これは、3.3節で述べたように、異方性が強い系では一つの既約表現に入る秩序変数が無数にあることによっている。例えば、ある秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ とそれに A_{1g} 対称性を持つ関数 $C(\vec{k})$ をかけたもの $C(\vec{k})\Delta(\vec{k})$ は同じ既約表現に属する。ある波数 $\vec{k}_a$ で $C(\vec{k}_a) = 0$ となる場合、後者の超伝導ギャップは $\vec{k} = \vec{k}_a$ にノードを持つことになる。このような対称性による必然性を持たないノードを「偶然的なノード」と呼ぶ。

「偶然的なノード」の存在は対称性の議論からは何も結論付けることができないので、一般に嫌われる傾向がある。しかし、対称性の議論だけに頼らない研究をする立場から見ると、少し過剰に嫌われているようにも見える。実際、電子状態をミクロに考察してみると「偶然的なノード」が明確な理由を持って現れることがしばしばある。以下において幾つかの具体例を紹介しよう。

4.2.1 超伝導メカニズムによる必然性

最も簡単な例として、Y系の銅酸化物高温超伝導体が挙げられる。この系では D_{4h} の対称性がわずかに破れて D_{2h} となっている。その場合、3.3節で述べたように、$d_{x^2-y^2}$ 波超伝導が s 波超伝導と同じ既約表現に属するので両者が混成する。このとき主要な成分は当然 $d_{x^2-y^2}$ 波であるため、ラインノードが存在する。これは、スピン揺らぎによって超伝導が起こると考えれば必然的に存在するノードである。このようにわずかに対称性

[43] ここでは簡単のために、スピン成分を持たないスピン三重項超伝導を考えている。例えば $\vec{d}(\vec{k}) = (0, 0, \Delta(\vec{k}))$ の場合である。

[44] 例えば、正方晶が p_x 波超伝導となる場合、$k_x = \pm\pi$ で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となる。例として $\Delta(\vec{k}) = \sin k_x$ を考えればよい。

[45] 例えば k_x 方向に1次元的なフェルミ面がある場合 ($\xi(\vec{k}) = \cos k_x - \mu$)、$k_x = 0$ の面上にフェルミ面がないので p_x 波超伝導のギャップノードは存在しない。

[46] この点をご教示いただいた井澤公一氏（東京工業大学）に感謝申し上げます。

が破れた結晶では偶然的なラインノードが出やすい。その場合には、高い対称性（今の場合は D_{4h}）を仮定した理論に基づいて考えると、自明な結論であることがわかる。

この他にも超伝導メカニズムによって必然的に「偶然的なノード」が現れるケースは多数ある。5章で述べるように、強相関電子系では斥力相互作用が有効引力相互作用に化けるために秩序変数が符号を変える必要がある。その際、ノードの位置が必ずしも対称性が良い点でなくても良いのである。特に、多バンド系では超伝導ギャップが小さいバンドにノードが現れやすい傾向がある。

4.2.2 フェルミ面の構造による必然性

Sr_2RuO_4 は $p_x \pm ip_y$ 波超伝導と考えられており、2次元的なフェルミ面上に対称性に守られたノードは存在しない。しかし、この物質の γ バンドは2次元的なバンドであり、ブリルアンゾーンの対称点 $(\pm\pi, 0)$ および $(0, \pm\pi)$ のごく近傍にフェルミ面がある [23, 24]。これらの対称点では秩序変数の p_x 波成分, p_y 波成分がともに消失するため、近似的なラインノードが存在することになる（図3）[30]。これは「偶然的なラインノード」がフェルミ面の構造と超伝導対称性の関係から安定に現れた例である。実際に Sr_2RuO_4 ではラインノード的な振る舞いが観測されており、このような偶然的なラインノードも重要な働きをしていると考えられている[47] [23, 24]。

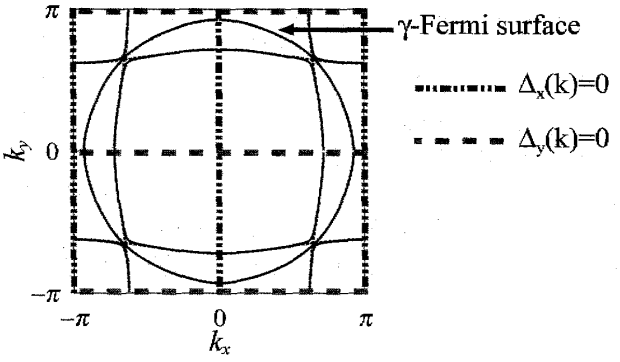


図 3 Sr_2RuO_4 のフェルミ面。2次元的なフェルミ面を k_x-k_y 平面上に描いている。二点鎖線（青）上で p_x 波成分 $\Delta_x(\vec{k}) = 0$ となり、点線（赤）上で p_y 波成分 $\Delta_y(\vec{k}) = 0$ となる。$p_x \pm ip_y$ 波の超伝導ギャップは $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|\Delta_x(\vec{k})|^2 + |\Delta_y(\vec{k})|^2}$ となるので、$\vec{k} = (0,0)$ の他に $\vec{k} = (\pm\pi, 0), (0, \pm\pi)$ でギャップが消失する。図に示した γ フェルミ面は $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$ の近傍を通るので、それが $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$ に十分近ければ「偶然的なラインノード」として振る舞う。

4.2.3 パリティ混成によるラインノード

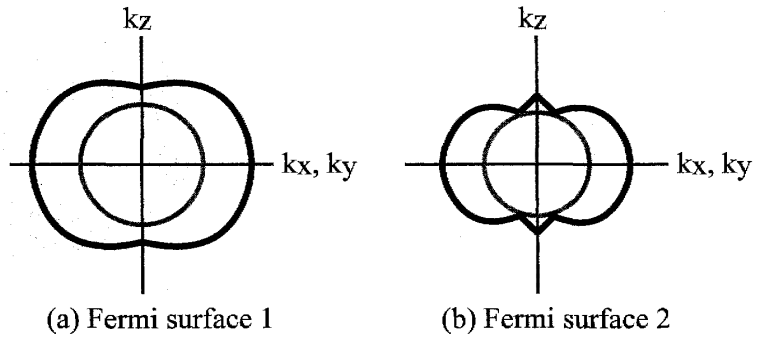
空間反転対称性がない系の超伝導では、パリティが保存しないためにスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が混成する。また、反対称スピン軌道相互作用によってフェルミ面にスピン分裂が生じるため、分裂したバンド間のクーパー対形成は無視できる。このとき、スピン分裂した2つのフェルミ面上の超伝導ギャップは以下のように書ける[48]。

$$\Delta(\vec{k}) = |\psi(\vec{k}) \pm \vec{d}(\vec{k}) \cdot \hat{g}(\vec{k})| \tag{4.2}$$

ここで、$\psi(\vec{k})$ はスピン一重項超伝導のスカラー秩序変数であり、$\vec{d}(\vec{k})$ はスピン三重項超伝導のベクトル秩序変数（d ベクトル）である。$\vec{g}(\vec{k})$ は反対称スピン軌道相互作用を特徴づけるベクトルで、しばしば g ベクトルと呼ばれる。ここで $\hat{g}(\vec{k}) = \vec{g}(\vec{k})/|\vec{g}(\vec{k})|$ とした。反対称スピン軌道相互作用の詳細については「固体物理」誌に詳しい解説を書いたので、興味ある方はそちらを参照されたい [4]。また空間反転対称性がない超伝導の話題全般について総説的なレクチャーノートが近々出版されるので、そちらも参考になると思う [5]。

[47] 実際には γ バンドの他に α バンドと β バンドがあり、これらのフェルミ面上の偶然的なノードもラインノード的な振る舞いの起源となっている考えられている。

[48] 導出は [31, 32] の解説を参照のこと。



(a) Fermi surface 1　　(b) Fermi surface 2

図 4 ラシュバ型スピン軌道相互作用がある系の超伝導ギャップの概念図 [33]。ここではS波とP波の超伝導が混成している状況を仮定している（s+p 波超伝導）。左のフェルミ面（Fermi Surface 1）はフルギャップになるが、右のフェルミ面（Fermi Surface 2）にはラインノードが現れる。等方的なフェルミ面では、後者は水平ラインノードになる。実際にはフェルミ面の異方性のためにやや複雑な形のラインノードになる [35]。

反対称スピン軌道相互作用のうち最も簡単なものはラシュバ型とよばれるものであり、そのgベクトルはしばしば $\vec{g}(\vec{k}) = (-\sin k_{\rm y}, \sin k_{\rm x}, 0)$ と書かれる[49]。このとき、超伝導対称性がs+p波だとすると、その最も簡単な秩序変数は $\psi(\vec{k}) = \psi_0,\ \vec{d}(\vec{k}) = d_0(-\sin k_{\rm y}, \sin k_{\rm x}, 0)$ である。これを上の式 (4.2) に代入すると $\Delta(\vec{k}) = |\psi_0 \pm d_0\sqrt{\sin^2 k_{\rm x} + \sin^2 k_{\rm y}}|$ となる。ここで、p波が主要な成分となる場合、つまり $|d_0| > |\psi_0|$ となるとき、2つのフェルミ面のうち一方にラインノードが存在する [31, 33]。もう一方のフェルミ面はフルギャップである（図 4）。s波成分のみの場合はフルギャップであり、p波成分のみの場合はポイントノードしか存在しないから、これはパリティが混成した秩序変数によってはじめて生じたラインノードである。これを「反対称スピン軌道相互作用によって生まれたラインノード」ということもできるだろう。

これは対称性に守られたラインノードではないが、明確な理由を持って存在しうることは明らかだろう[50]。しかし、パリティ混成が小さい場合、つまり $|d_0| \gg |\psi_0|$ となる場合は、$\sqrt{k_{\rm x}^2 + k_{\rm y}^2} = |\psi_0/d_0|$ がノードの条件となり、ラインノードの長さ $[= 2\pi|\psi_0/d_0|]$ が短くなることには注意が必要である。このとき ε-linear の状態密度 $\rho(\varepsilon) = A|\varepsilon|$ の係数 A が非常に小さくなるため、通常のラインノードとはかなり異なる振る舞いをする [35]。エリアシュベルグ方程式に基づく解析の結果はこのような場合の方が一般的であることを示している [5, 35, 36]。

4.2.4　ラシュバ型スピン軌道相互作用のトポロジカル欠陥

先ほどラシュバ型反対称スピン軌道相互作用のgベクトルを $\vec{g}(\vec{k}) = (-\sin k_{\rm y}, \sin k_{\rm x}, 0)$ と書いたが、一般的にこれは正しい表式ではない。文献 [4] において反対称スピン軌道相互作用の微視的起源とその平易な導出について解説したので、興味ある方は参照してほしい。その結果を見ると、gベクトルは一般により複雑な波数依存性を持つことが分かる。なかでも、gベクトルが運動量空間で非自明なトポロジカル欠陥を持つ場合がある。ラシュバ型のgベクトルは $k_{\rm x} = k_{\rm y} = 0$ などの対称点に自明なトポロジカル欠陥（ボルテックス）を持つが、それ以外にも同様のトポロジカル欠陥を持ちうるのである（例えば図 5 のような場合）。そのような場合には、一般にdベクトルとgベクトルのトポロジカルな性質が異なるので、必ず $\vec{d}(\vec{k}) \cdot \hat{g}(\vec{k}) = 0$ となる波数が存在する。スピン三重項超伝導が主要な成分となる場合、超伝導ギャップもトポロジカル欠陥の近傍で $\Delta(\vec{k}) = |\psi(\vec{k}) \pm \vec{d}(\vec{k}) \cdot \hat{g}(\vec{k})| = 0$ となり、ラインノードを持つ。

図 5(c) に示した $CePt_3Si$ に対する超伝導ギャップの計算結果はこのラインノードの存在を示している。4.2.3 節で紹介したパリティ混成によるノードとは異なり、このラインノードはスピン分裂した2つのフェルミ面の両方に現れる。バンド間のクーパー対形成により、厳密には有限の励起ギャップが存在するが、それはギャップの最大値の 10^{-5} 倍程度の大きさであり、非常に小さい。このラインノードについては文献 [5] に詳しい解説を書いたので、興味ある方は参照されたい。

[49] ここでは正方晶を考えている。その場合にブリルアンゾーンの周期性を満たす最も単純なgベクトルがこれである。
[50] これをトポロジカルな安定性として示した研究もある [34]。

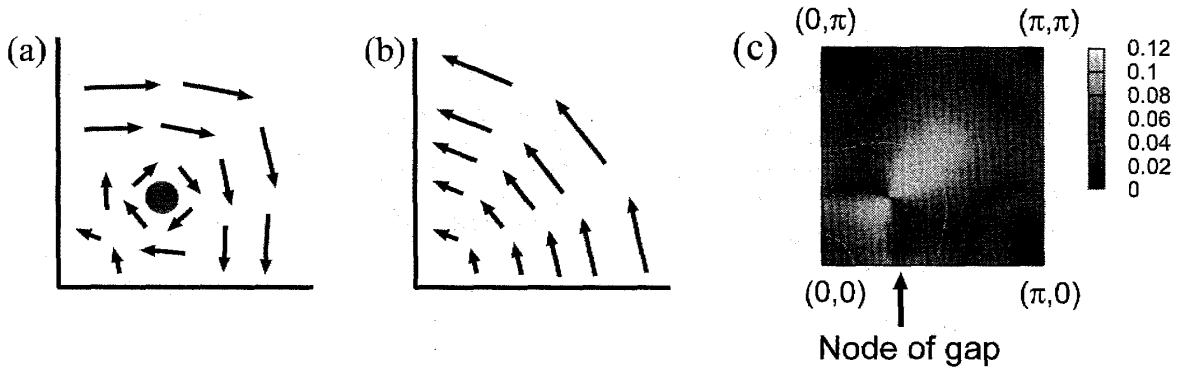


図 5 $k_x - k_y$ 平面での (a)g ベクトルと (b)d ベクトルの概念図 [5, 35]。矢印がベクトルの方向を示しており、その長さがベクトルの絶対値を表している。ここでは、g ベクトルに非自明なトポロジカル欠陥（(a) の赤丸）がある場合を示した。このとき、赤丸の近傍を通る線上で $\vec{d}(\vec{k}) \cdot \vec{g}(\vec{k}) = 0$ となる。(c) このような状況で超伝導ギャップを計算した具体例 [5, 35]。$CePt_3Si$ の β フェルミ面上で s+P 波超伝導が起こった場合の超伝導ギャップを示している。この例では $(k_x, k_y) = (\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{3})$ あたりに g ベクトルのトポロジカル欠陥があり、矢印で示したあたりにラインノードが現れている。ここではスピン分裂したフェルミ面の一方のみを示したが、もう一方のフェルミ面にも同様のラインノードが現れる。

4.2.5 多軌道型超伝導の軌道混成

弱い軌道間混成がある多軌道系の超伝導を考えよう。このような場合、軌道間クーロン力によりそれぞれのバンドの超伝導秩序変数 $\Delta_1(\vec{k})$, $\Delta_2(\vec{k})$ は異なる符号を持つ傾向がある。2 つのバンドのフェルミ面が交差するとき、軌道混成がなければ図 6(a) のようになる。ここに弱い軌道混成が加わると、混成ギャップによりフェルミ面は図 6(b) のようになる。そして、それぞれのバンドの超伝導秩序変数をフェルミ面上で見てみると「必ず」どこかで符号が変わらなければならないことが分かる。そのため、必然的にノードができることになる。前節の場合と同様に、この場合もバンド間クーパー対の影響があり、超伝導ギャップは厳密にゼロにはならない。しかし、一般に混成ギャップは超伝導ギャップよりもはるかに大きいので、その場合はバンド間クーパー対の影響を無視できる。つまり、前節と同様に非常に小さいギャップが存在するが、実験的に観測されるようなものではない。

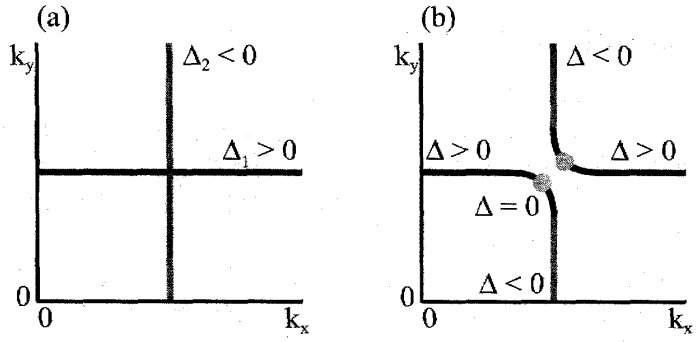


図 6 (a) 軌道混成がない場合のフェルミ面の概念図。それぞれのバンドの超伝導秩序変数の符号を示した。(b) 弱い軌道混成がある場合のフェルミ面の概念図。それぞれのバンド上で超伝導秩序変数の符号が変わることが分かる。そのため、ギャップにノード（緑丸）が現れる。

4.2.6 Non-symmorphic な空間群におけるラインノード

3.3 節の初めに、超伝導の対称性は点群によって分類されることを説明した。秩序変数の縮退度やブリルアンゾーンの Γ 点近くの超伝導ギャップを知るためにはそれで十分だが、ブリルアンゾーン全体の性質を知るた

めには空間群の情報が必要となる。実際に空間群を用いる必要があるケースは稀だが、Non-symmorphic な結晶に対しては空間群の対称性によりラインノードが必然的に現れるケースがあることが報告されている [37]。これは対称性から導かれるラインノードなので本来は「偶然的なラインノード」に分類すべきではないと思うが、普段はあまり議論されないという意味でこの節で紹介することにした。

このように「偶然的なラインノード」はしばしば明確な理由を伴って現れる。対称性の議論を用いて超伝導を議論する際には一般に嫌われる「偶然的なラインノード」だが、決して存在を否定されるものではない。もっとはっきり書くと、「対称性によって守られたノード」のみを考えて超伝導の対称性を議論することは時に危険な場合がある。このあたりは、"Accidental node" という名前の付け方にも問題があるのかもしれない。対称性の議論は常に厳密なので大変頼りになるが、あまりこだわりすぎるとその限界がむしろ問題となることがある。ミクロな理論と相補的に組み合わせると、意外な答えに気がつくことがある。

4.3 多成分秩序変数を持つ超伝導相のラインノード

先ほど「偶然的なラインノード」は特に毛嫌いするものではない、ということを強調した。一方で、偶然的なラインノードが存在することがかなり難しいケースがある。それは複数の秩序変数 $\Delta_1(\vec{k})$, $\Delta_2(\vec{k})$ を持つ超伝導相において超伝導ギャップが $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|\Delta_1(\vec{k})|^2 + |\Delta_2(\vec{k})|^2}$ と書ける場合である。内部自由度を持つ超伝導体ではこのような超伝導相が実現されることが多い。例えば、正方晶の $d_{xz}\pm id_{yz}$ 波超伝導では $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|\Delta_{xz}(\vec{k})|^2 + |\Delta_{yz}(\vec{k})|^2}$ となり、六方晶の $d_{xy}\pm id_{x^2-y^2}$ 波超伝導では $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|\Delta_{xy}(\vec{k})|^2 + |\Delta_{x^2-y^2}(\vec{k})|^2}$ となる。スピン三重項超伝導にはスピンの自由度があるため $\vec{d}(\vec{k}) = d_x(\vec{k})\hat{x} \pm d_y(\vec{k})\hat{y}$ のようになる場合もあり、そのときも $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|d_x(\vec{k})|^2 + |d_y(\vec{k})|^2}$ となる[51]。もちろん $p_x\pm ip_y$ 波超伝導 [例えば $\vec{d}(\vec{k}) = (\Delta_x(\vec{k}) \pm i\Delta_y(\vec{k}))\hat{z}$] の場合も同様の超伝導ギャップが得られる。

このような超伝導相にノードが現れるためには、フェルミ面上で $\Delta_1(\vec{k}) = \Delta_2(\vec{k}) = 0$ とならなければならない。これがラインノードになるということは、2つの成分 $\Delta_1(\vec{k})$, $\Delta_2(\vec{k})$ がともにラインノードを持ち、それがフェルミ面上でピッタリ一致していることを意味する。このようなことはなかなか「偶然的」には起こらない。実際にそれが問題となったこともあるようなので、簡単に説明しておきたい。

[具体例その1]

Sr_2RuO_4 の研究において、水平ラインノードの可能性が注目を集めたことがある。具体的には $p_x\pm ip_y$ 波超伝導の秩序変数に $C(\vec{k}) = a + \cos k_z$ をかけたもの、例えば $\Delta(\vec{k}) = C(\vec{k})(k_x \pm ik_y)$ を秩序変数と選ぶものである。$|a| < 1$ であれば、$\cos k_z = -a$ を満たすライン上にノードが現れることになる。

そもそも Sr_2RuO_4 においてラインノード的振る舞いが観測されたことは大きな疑問となっていた。通常の $p_x\pm ip_y$ 波超伝導は2次元的フェルミ面においてはフルギャップとなるからである。つまり、$p_x\pm ip_y$ 波という秩序変数を信じる限り、「偶然的なラインノード」が存在すると思うしかない。しかし、水平ラインノードが提案された際、これは対称性の観点から自然なものと受け止められたふしがある。それはなぜだろうか？　そして、それは正しいのだろうか？

この問題を平易に理解するために、ここでは3.2節の球面調和関数を用いた議論を採用することにしよう。Sr_2RuO_4 の点群は D_{4h} なので、表2の結果を用いることができる。この表によると、(p_x, p_y), $(f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(y^2-3x^2)})$, $(f_{x(5z^2-r^2)}, f_{y(5z^2-r^2)})$ は全て E_u 表現に属する。既に述べたように、実際はこれらの成分は全て混成することになる。よって、これらの全てにおいてギャップが消失する $k_x = k_y = 0$ にポイントノードが現れる。これは対称性に守られたノードであるが、Sr_2RuO_4 のフェルミ面はこの位置にない。

近似的に $f_{x(5z^2-r^2)} \pm if_{y(5z^2-r^2)}$ 波超伝導と書ける状態が実現した場合、一見すると $k_z = \pm|\vec{k}|/\sqrt{5}$ の位置に水平ラインノードが現れるようにも見える。しかし、実際には $f_{x(x^2-3y^2)} \pm if_{y(y^2-3x^2)}$ 波との混成のために、厳密な意味でのラインノードは存在しない[52]。

[51] ヘリウム3のB相のように3成分の秩序変数が現れる場合もある。固体電子系では立方晶の場合を除いて、このようなことはまず起こらない。

[52] ポイントノードになる場合とフルギャップになる場合がある。

仮に混成するのが $f_{x(5z^2-r^2)} \pm i f_{y(5z^2-r^2)}$ 波と $p_x \pm i p_y$ 波のみであれば、水平ラインノードは位置を変えるだけでそれが消失することはない。それは、同じ磁気量子数 $|m|$ を持つ成分との混成は面内の波数依存性を変えないからだ。しかし、実際には $f_{x(x^2-3y^2)} \pm i f_{y(y^2-3x^2)}$ 波は $|m| = 3$ を持ち、$f_{x(5z^2-r^2)} \pm i f_{y(5z^2-r^2)}$ 波や $p_x \pm i p_y$ 波の $|m| = 1$ とは異なる。このような面内の波数依存性が異なる成分の混成により水平ラインノードが消失するのである。$\Delta(\vec{k}) = C(\vec{k})(k_x \pm i k_y)$ という美しい形は自然な仮定と思われたのかもしれないが、対称性の観点からは決して自然なものではないのである。

異なる $|m|$ を持つ成分の混成が小さければ、「偶然的な水平ラインノード」が近似的に存在することになる。しかし、Sr_2RuO_4 の γ バンドをより 3 次元的にしたモデル[53] をエリアシュベルグ方程式で解析した結果は、面間 f 波超伝導の解は出てきたものの、そのギャップ構造は水平ラインノードとは程遠いものだった [98]。これは、異なる面内波数依存性を持つ成分との混成を無視することが、少なくともこの系では現実的でないことを示唆している。

[具体例その 2]

ごく最近、UPt_3 において水平ラインノードの可能性を示唆する実験結果が報告された [38]。このラインノードは Sr_2RuO_4 のケースと比べれば現実的である。一つの理由は、UPt_3 の電子構造が 3 次元的なため、超伝導メカニズムとの関係から 3 次元的なクーパー対が否定されないことである。もう一つの理由は、結晶が六方晶（正確には三方晶）であることによる。Sr_2RuO_4 と同様に球面調和関数を用いて後者を議論しよう。

UPt_3 の点群は D_{6h} であると長い間考えられて来た。その超伝導対称性の研究も基本的には D_{6h} の対称性に基づいて行われている [91, 92, 101]。しかし、比較的最近になって正確には D_{3d} であることが分かってきた [39]。ここではまず D_{6h} の対称性に基づいた議論を行い、そのあとで対称性が D_{3d} に落ちる効果を考える。先に述べたように、対称性の破れがわずかな場合は高い対称性から出発して考えるのが有用である。

町田らの実験により提案された UPt_3 の秩序変数の軌道成分は、面間 F 波とも言うべき $(f_{x(5z^2-r^2)}, f_{y(5z^2-r^2)})$ 波に近いものである。これは先ほどの Sr_2RuO_4 の議論にも出てきたもので、これ以外の成分と混成しなければ水平ラインノードを持つ。また、(p_x, p_y) 波と混成しても水平ラインノードの位置が変わるだけでそれが存在することには変わりない。D_{4h} の対称性の場合には $(f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(y^2-3x^2)})$ 波との混成によって水平ラインノードが消失したが、D_{6h} の場合には $(f_{x(5z^2-r^2)}, f_{y(5z^2-r^2)})$ と $(f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(y^2-3x^2)})$ は異なる既約表現に属するので、これらは混成しない。そのため F 波までを考える範囲内では水平ラインノードが存在して良いことになる。しかし、さらに高次の成分を考えるとやはり水平ラインノードは消失する。例えば、$l = 5$（H 波）の $(h_{x(x^4-10x^2y^2+5y^4)}, h_{y(y^4-10x^2y^2+5x^4)})$ 波成分との混成が挙げられる。しかし、このような高次の成分は有効相互作用をキャンセルするので一般に混成しにくい傾向がある。それが、六方晶では正方晶よりも水平ラインノードが出やすいと考える理由である。平たく言えば、正方形よりも六角形のほうが円に近いため異方性が出にくいのである。それが実際に UPt_3 の実験結果に見えている可能性がある。

対称性が D_{3d} に落ちた場合には、$(f_{x(5z^2-r^2)}, f_{y(5z^2-r^2)})$ 波や (p_x, p_y) 波は $(f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)})$ 波などとも混成する。この混成も水平ラインノードを消失させる原因となる。結晶構造の対称性の破れが小さければ定性的にこのような効果は無視できると思われるが、注意が必要な点である。

実際には、このような「偶然的なラインノード」の存在理由は電子構造に基づいて議論されるべきだろう。特に 4.2.5 節でも述べたように、多軌道・多バンド系では「偶然的なノード」が出やすい傾向がある。そろそろ UPt_3 もミクロな電子状態に基づいて研究を進めるときが来ているのかもしれない。

[53] Sr_2RuO_4 に対するバンド計算の結果を忠実に再現するようなモデルでは、そもそも k_z 方向で符号を変えるような秩序変数（面間 f 波超伝導）が安定にならない。Sr_2RuO_4 のバンド構造は 2 次元的なので、これは自然な結果である。初めに水平ラインノードの可能性が現象論的に提案されたとき、微視的理論に基づいて超伝導を研究している者の多くはこれを非現実的なものと考えた。しかし、否定ばかりしているのも建設的ではないので、ここではあえて人為的に大きな 3 次元性を導入して面間 f 波超伝導の解を得た。

5 強相関電子系の異方的超伝導

この章ではエリアシュベルグ方程式に基づいた強相関電子系の異方的超伝導理論について解説する。強相関電子系を取り扱う理論的手法はいくつもあるが、物質に即した立場でミクロな電子状態から超伝導を記述する理論としてはエリアシュベルグ方程式がよく用いられる。軌道自由度がある系やスピン軌道相互作用がある系への拡張にも適した手法になっており、最近はそのような方向への発展が著しい。ここでは、最も簡単な単一軌道ハバード模型に対するエリアシュベルグ方程式の定式化と幾つかの適用例を紹介し、現在も華やかに行われている理論研究への導入としたい。

5.1 エリアシュベルグ方程式

この手法は統計力学的な場の量子論においてしばしば用いられるグリーン関数法に基礎を置いている。ここでグリーン関数法の解説をする余裕はないので、[E1,E2,E3] に挙げた教科書などを参照して欲しい。私自身は AGD の教科書 [E1] を使って勉強した。この本の 7 章が超伝導体のグリーン関数法の解説になっているが、それほど分かり易くはない。以下の解説は我々が出版したレビュー論文 [B7] の 3 章に基づいている。このテキストでは説明を大幅に簡略化しているので、詳しい内容を勉強したい方は [B7] を参照して欲しい。

超伝導体では、2 種類のグリーン関数が現れる。一つは正常グリーン関数 G であり、もう一つが異常グリーン関数 F である。それらは時間順序積（T 積）を用いて以下のように定義される。

$$G_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, i\omega_n) = -\int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau}\langle T_\tau c_{\vec{k}\sigma}(\tau)c^\dagger_{\vec{k}\sigma'}\rangle, \tag{5.1}$$

$$F_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau}\langle T_\tau c_{\vec{k}\sigma}(\tau)c_{-\vec{k}\sigma'}\rangle, \tag{5.2}$$

$$F^\dagger_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau}\langle T_\tau c^\dagger_{-\vec{k}\sigma'}(\tau)c^\dagger_{\vec{k}\sigma}\rangle, \tag{5.3}$$

ここで、$c_{\vec{k}\sigma}(\tau) = e^{H\tau}c_{\vec{k}\sigma}e^{-H\tau}$ であり、$i\omega_n$ は松原振動数である。その他の詳細は [B7] を参照して欲しい。異常グリーン関数 $F(\vec{k}, i\omega_n)$ は BCS 理論に現れる平均場 $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k}) = \langle c_{\vec{k},\sigma}c_{-\vec{k},\sigma'}\rangle$ と似た形式になっていることが分かると思う。異常グリーン関数は超伝導状態でのみ現れるグリーン関数であり、平均場的な意味合いを持つ。

以下では磁場もスピン軌道相互作用もない系を考えることにしよう。その場合、正常グリーン関数は $G_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, i\omega_n) = G(\vec{k}, i\omega_n)\delta_{\sigma\sigma'}$ と書ける。スピン一重項超伝導に対する異常グリーン関数は $F_{\sigma\sigma'}(\vec{k}, i\omega_n) = F(\vec{k}, i\omega_n)(i\hat{\sigma}_y)_{\sigma\sigma'}$ となる。スピン三重項超伝導に対してはスピン 1 の自由度に応じて 3 つの成分 $F_{\uparrow\uparrow}$, $F_{\uparrow\downarrow} = F_{\downarrow\uparrow}$, $F_{\downarrow\downarrow}$ があるが、ここでは $F(\vec{k}, i\omega_n) = F_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}, i\omega_n) = F_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}, i\omega_n)$ のみが有限となる場合を考えることにしよう。今考えている状況はスピン空間で完全に等方的なので、他の成分 $F_{\uparrow\uparrow}$, $F_{\downarrow\downarrow}$ に対しても結果的に全く同じエリアシュベルグ方程式が得られる。

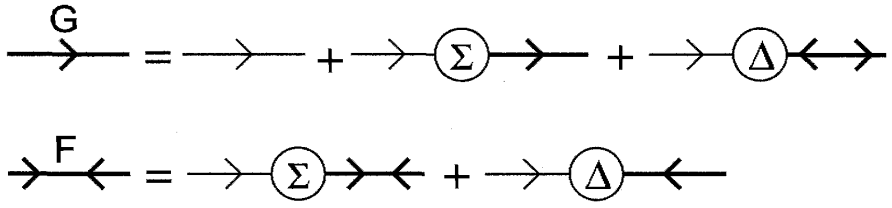


図 7 ファインマン図形によるダイソン-ゴルコフ方程式の表現

これらのスピン自由度を落としたグリーン関数 G, F は以下のダイソン-ゴルコフ方程式に従う。そのファインマン図形による表現を図 7 に示している。

$$\begin{pmatrix} G(k) & F(k) \\ F^\dagger(k) & -G(-k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G^{(0)}(k)^{-1} - \Sigma_{\rm n}(k) & \Delta(k) \\ \Delta^*(k) & -G^{(0)}(-k)^{-1} + \Sigma_{\rm n}(-k) \end{pmatrix}^{-1}. \tag{5.4}$$

ここで、$\Sigma_{\rm n}(k)$ と $\Delta(k)$ はそれぞれ正常自己エネルギー、異常自己エネルギーである。$G^{(0)}(k)$ は相互作用がないときのグリーン関数であり、$G^{(0)}(k)$=$[i\omega_n - \xi(\vec{k})]^{-1}$ となる [E1]。ここまで、波数と振動数を合わせて k=$(\vec{k}, i\omega_n)$ と簡便に表記した。

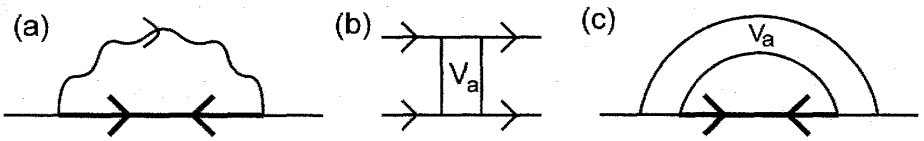


図 8 (a) 異常自己エネルギー $\Delta(k)$ に対する電子格子相互作用の 1 ループ項。波線はフォノンのグリーン関数を表している。(b) 粒子・粒子チャンネルの既約 4 点バーテックス。(c) 既約 4 点バーテックスを用いた異常自己エネルギーの表示。

これらの自己エネルギーは多体効果を表すので、通常は何らかの方法で近似的あるいは数値的に見積もる必要がある。電子格子相互作用による従来型超伝導の場合には、ミグダルの定理により図 8(a) に示される 1 ループ項のみを計算すれば良いことが保証される。強相関電子系の異方的超伝導に対してはミグダルの定理に代わるものがないので、それほど単純ではない。しかし、これまでの試行錯誤の結果として、クーロン斥力がバンド幅より小さい弱結合領域 ($U < W$) に対しては、摂動的なアプローチが有効であることが分かっている [B7]。その具体的な表式を後で与えることにする。

異常自己エネルギーは一般に既約 4 点バーテックス $V_{\rm a}(k,k')$ (図 8(b)) を用いて、

$$\Delta(k) = -\sum_{k'} V_{\rm a}(k,k')F(k'), \tag{5.5}$$

と表される。ここで、波数と振動数の和について $\sum_k = (T/N)\sum_{\vec{k},n}$ と簡略化した。異常グリーン関数 $F(k)$ はダイソン-ゴルコフ方程式により $\Delta(k)$ と関係づけられるから、この方程式 (5.5) は異常自己エネルギー $\Delta(k)$ に対する自己無撞着方程式とみなすことが出来る。これがエリアシュベルグ方程式であり、BCS 理論のギャップ方程式を多体問題に拡張したものに相当する。

エリアシュベルグ方程式から BCS 理論のギャップ方程式を導出することも出来る。正常自己エネルギー $\Sigma_{\rm n}(k)$ を無視し、既約 4 点バーテックス $V_{\rm a}(k,k')$ の振動数依存性を無視すると、自己無撞着方程式 (5.5) は以下のようになる。

$$\Delta(\vec{k}) = -\sum_{\vec{k}'} V_{\rm a}(\vec{k},\vec{k}')\frac{\tanh(E(\vec{k}')/2T)}{2E(\vec{k}')}\Delta(\vec{k}'), \tag{5.6}$$

$$E(\vec{k}) = \sqrt{\xi(\vec{k})^2 + \Delta(\vec{k})^2}. \tag{5.7}$$

これはまさしく 2 章で示した BCS 理論のギャップ方程式である。この導出から、BCS 理論とエリアシュベルグ方程式の間に以下のような対応があることが分かる。

- 超伝導秩序変数 $\Delta(\vec{k}) \Longleftrightarrow$ 異常自己エネルギー $\Delta(k)$
- 有効相互作用 $V(\vec{k},\vec{k}') \Longleftrightarrow$ 粒子・粒子チャンネルの既約 4 点バーテックス $V_{\rm a}(k,k')$

BCS 理論とは異なり、エリアシュベルグ方程式に出てくる関数は振動数依存性を持つことに注意して欲しい。

ダイソン-ゴルコフ方程式を $\Delta(k)$ について線形化すると以下のようになる。

$$G(k)^{-1} = G^{(0)}(k)^{-1} - \Sigma_{\rm n}(k) = \frac{1}{i\omega_n - \xi(\vec{k}) - \delta\mu - \Sigma_{\rm n}(k)}, \tag{5.8}$$

$$F(k) = |G(k)|^2\Delta(k). \tag{5.9}$$

ここでは、粒子数一定の条件で計算するために化学ポテンシャルのシフト $\delta\mu$ を導入した。それは、以下の式から求められる。

$$\sum_k (G(k) - G^{(0)}(k))e^{i\omega_n\eta} = 0, \tag{5.10}$$

数値計算上は粒子数の計算が最も精度が悪い[54]。その問題を改善するために、ここでは裸の粒子数を引いた量を計算している。さて、式 (5.8), (5.9) を式 (5.5) に代入すると以下の線形化エリアシュベルグ方程式を得る。

$$\Delta(k) = -\sum_{k'} V_{\rm a}(k,k')|G(k')|^2\Delta(k'). \tag{5.11}$$

これは強相関電子系の異方的超伝導を微視的理論に基づいて研究する際に基礎となる方程式である。

線形化エリアシュベルグ方程式は $T = T_{\rm c}$ でのみ正しいので、実質的に転移温度 $T_{\rm c}$ と転移温度直下での秩序変数 $\Delta(k)$ を決定する方程式である。実際には以下の固有値方程式を解いて、固有値 $\lambda_{\rm e}$ のうち最大のものが $\lambda_{\rm e} = 1$ となるパラメーターを超伝導転移点とみなす。

$$\lambda_{\rm e}\Delta(k) = -\sum_{k'} V_{\rm a}(k,k')|G(k')|^2\Delta(k'). \tag{5.12}$$

3 章で述べた点群の対称性によって固有ベクトル $\Delta(k)$ を分類し、それぞれの既約表現における超伝導転移温度を求めることもできる。一方、同じ既約表現に入る解を複数求めるのはやや面倒なので、通常はそれぞれの既約表現の中で最大固有値を持つ解のみを求める。

この方法は便利なことに、必ずしも $\lambda_{\rm e} = 1$ となる温度で計算しなくても良い。銅酸化物高温超伝導のように転移温度が 100K もあるような場合は例外として、超伝導転移温度は一般にフェルミエネルギーと比べて非常に低い。一方、多くの計算手法は低温の取扱いを苦手とし、エリアシュベルグ方程式もその例外ではない[55]。この点がしばしば超伝導の計算において問題となるが、エリアシュベルグ方程式を用いた研究ではそれほど深刻にならなくてすむ。なぜなら、エリアシュベルグ方程式の固有値は低温で $\lambda_{\rm e} = A - B\log T$ と振る舞うから、外挿によって転移温度を求めることができる。さらに、ある程度低温で計算している限り最大の固有値を持つ既約表現が変わることはまずないので、$T_{\rm c}$ 以上の計算から超伝導対称性を決定することもできるのである。とはいえ、固有値 $\lambda_{\rm e}$ が 0.1 や 0.2 といった小さな値しか持たない場合は転移温度よりはるかに高温で計算していることになるので、そのような計算結果の妥当性には注意が必要である[56]。

ここで導出したエリアシュベルグ方程式は 2.3 節で述べた強結合効果をすべて含んでいる。正常自己エネルギー $\Sigma_{\rm n}(k)$ を無視し、既約 4 点バーテックス $V_{\rm a}(k,k')$ の振動数依存性を無視することで BCS 理論に帰着したことを考えると、強結合効果はこれらに入っていることになる。具体的には以下のような対応がある。

- 準粒子の寿命 $\Longrightarrow$ 正常自己エネルギー $\Sigma_{\rm n}(\vec{k},\omega)$ の虚数部分
- 準粒子の質量繰り込み $\Longrightarrow$ 正常自己エネルギー $\Sigma_{\rm n}(\vec{k},\omega)$ の実数部分
- 遅延効果 $\Longrightarrow$ 既約 4 点バーテックスス $V_{\rm a}(k,k')$ の振動数依存性
- クーロン相互作用の効果 $\Longrightarrow$ クーロン相互作用による既約 4 点バーテックスへの寄与

ここで、遅延正常自己エネルギーを $\Sigma_{\rm n}(\vec{k},\omega)$ と書いた。準粒子の有効質量 $m^*(\vec{k})$ は繰り込み因子 $z(\vec{k})$=$(1 - \partial{\rm Re}\Sigma_{\rm n}(\vec{k},\omega)/\partial\omega|_{\omega=0})^{-1}$ によって $m^*(\vec{k}) = z(\vec{k})^{-1}m(\vec{k})$ と繰り込まれる。同様に超伝導ギャップ $\Delta_{\rm ex}(\vec{k})$ は異常自己エネルギーの遅延成分 $\Delta(\vec{k},\omega)$ を用いて $\Delta_{\rm ex}(\vec{k}) = z(\vec{k})|\Delta(\vec{k},\Delta_{\rm ex}(\vec{k}))| \sim z(\vec{k})|\Delta(\vec{k},0)|$ と繰り込まれる。強結合理論では超伝導ギャップが $|\Delta(\vec{k},0)|$ とは異なることに注意されたい。

5.2 近似法

5.1 節で導出したエリアシュベルグ方程式は広い意味でのフェルミ液体論が成立する限りにおいて厳密な方程式である[57]。しかし、実際に正常自己エネルギー $\Sigma_{\rm n}(k)$ および既約 4 点バーテックス $V_{\rm a}(k,k')$ を計算するためには何らかの近似が必要である。ここでは、これまでしばしば用いられてきた近似法についてまとめておこ

[54] グリーン関数は高エネルギー極限で $G(k) \sim 1/\omega_n$ に漸近する。そのため松原振動数に対するカットオフの影響が大きいことに注意が必要である。

[55] 低温では多くの松原振動数を考慮する必要がある。さらに、一般に低温では有限サイズ効果が大きくなるので、大きなサイズで計算する必要がある。

[56] 個人的な感覚的としては、0.3 以下の固有値しか出てこない場合には大きな注意が必要だと思う。

[57] 「広い意味」とは、例えば量子臨界点近傍で非フェルミ液体的な振る舞いが見られる場合なども含むことを意味する。

う。この節では、強相関電子系の基本的なモデルであるハバードモデルを採用する。そのハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \xi(\vec{k}) c^{\dagger}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \tag{5.13}$$

5.2.1 摂動論

最も意味合いがはっきりしている近似法は、クーロン相互作用に対する摂動展開である。摂動論の適用領域は弱結合領域 ($U < W$) に限られるが、摂動展開の各項を平等に取り扱うことから後で述べる乱雑位相近似 (RPA) や揺らぎ交換近似 (FLEX) などと比べると安全な側面がある。

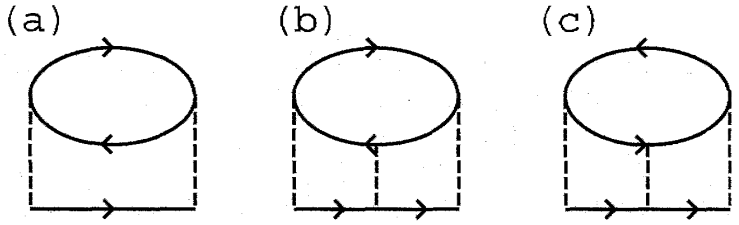


図 9 正常自己エネルギーに対する 3 次までの摂動項

図 9 に正常自己エネルギーの摂動項を表すファインマンダイアグラムを 3 次まで示した。図 9(a) は 2 次項、図 9(b) は 3 次項のうち RPA にも入る項、図 9(c) は 3 次項のうち RPA に入らない項を表している。ここまでの次数では正常自己エネルギーは以下のように得られる。

$$\Sigma_{\rm n}(k) = \Sigma_{\rm n}^{(2)}(k) + \Sigma_{\rm n}^{(3{\rm RPA})}(k) + \Sigma_{\rm n}^{(3{\rm VC})}(k). \tag{5.14}$$

それぞれの項は図 9(a-c) に対応し、以下のように求められる。

$$\Sigma_{\rm n}^{(2)}(k) = U^2 \sum_{q} \chi_0(q) G^{(0)}(k-q), \tag{5.15}$$

$$\Sigma_{\rm n}^{(3{\rm RPA})}(k) = U^3 \sum_{q} \chi_0(q)^2 G^{(0)}(k-q), \tag{5.16}$$

$$\Sigma_{\rm n}^{(3{\rm VC})}(k) = U^3 \sum_{q} \phi_0(q)^2 G^{(0)}(q-k), \tag{5.17}$$

ここで $\chi_0(q)$, $\phi_0(q)$ は以下のように定義される。

$$\chi_0(q) = -\sum_{k} G^{(0)}(k+q) G^{(0)}(k), \qquad \phi_0(q) = \sum_{k} G^{(0)}(q-k) G^{(0)}(k). \tag{5.18}$$

同様に異常自己エネルギーを 3 次まで摂動展開すると、スピン一重項超伝導に対しては以下のような既約 4 点バーテックスが得られる。

$$V_{\rm a}^{\rm s}(k,k') = U + V_{\rm a}^{(2)}(k,k') + V_{\rm a}^{(3{\rm RPA})}(k,k') + V_{\rm a}^{(3{\rm VC})}(k,k'), \tag{5.19}$$

第一項、第二項、第三項、第四項はそれぞれ図 10 の (a), (b), (c)+(d), (e)+(f)+(g)+(h) に対応する。

$$V_{\rm a}^{(2)}(k,k') = U^2 \chi_0(k-k'), \tag{5.20}$$

$$V_{\rm a}^{(3{\rm RPA})}(k,k') = 2U^3 \chi_0(k-k')^2, \tag{5.21}$$

$$V_{\rm a}^{(3{\rm VC})}(k,k') = 2U^3 {\rm Re} \sum_{q} G^{(0)}(k+q) G^{(0)}(k'+q) [\chi_0(q) + \phi_0(q)]. \tag{5.22}$$

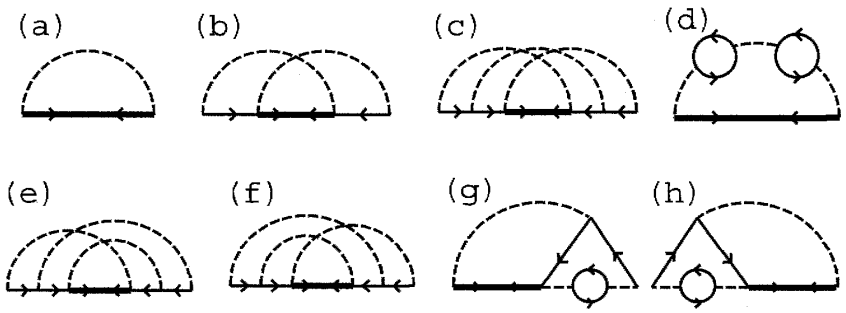


図 10 異常自己エネルギーに対する 3 次までの摂動項

第三項までは RPA にも取り入れられる項である。第四項は RPA に入らないので、それに対する補正という意味でバーテックス補正 (Vertex correction) と呼ばれている。

スピン三重項超伝導に対する異常自己エネルギーは図 10 と同様のファインマンダイヤグラムから求められ、以下のようになる。

$$V_{\rm a}^{\rm t}(k,k') = V_{\rm a}^{(2)}(k,k') + V_{\rm a}^{(3{\rm VC})}(k,k'), \tag{5.23}$$

$$V_{\rm a}^{(2)}(k,k') = -U^2\chi_0(k-k'), \tag{5.24}$$

$$V_{\rm a}^{(3{\rm VC})}(k,k') = 2U^3{\rm Re}\sum_q G^{(0)}(k+q)G^{(0)}(k'+q)[\chi_0(q)-\phi_0(q)]. \tag{5.25}$$

スピン三重項超伝導に対しては 3 次の RPA 項がキャンセルして現れないことに注意してほしい。1 次項が現れないのはパウリの排他律による。

5.2.2 乱雑位相近似 (RPA)

摂動論よりもしばしば用いられるのが乱雑位相近似である。この近似はスピン揺らぎや電荷揺らぎを媒介とする超伝導を考えることを前提としている。そのため、摂動展開の立場からは特定のダイヤグラムのみを取り入れていることになる。スピン揺らぎや電荷揺らぎの理論としては 1 ループ近似に相当する[58]。

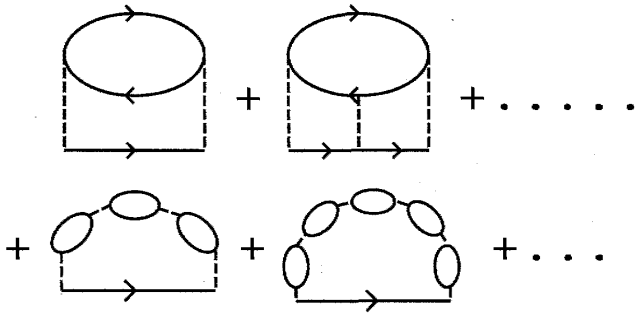


図 11 RPA や FLEX 近似における正常自己エネルギーのファインマン図形による表示。RPA では裸のグリーン関数が用いられ、FLEX 近似では繰り込まれたグリーン関数が用いられる。

正常自己エネルギーとしては図 11 に示されたファインマン図形を考慮し、以下のような結果を得る。

$$\Sigma_{\rm n}(k) = \sum_q V_{\rm n}(q)G^{(0)}(k-q), \tag{5.26}$$

$$V_{\rm n}(q) = U^2[\frac{3}{2}\chi_{\rm s}(q) + \frac{1}{2}\chi_{\rm c}(q) - \chi_0(q)]. \tag{5.27}$$

[58] スピン揺らぎによる超伝導理論についてはその研究を推進した当事者による詳細な解説が出版されている [B8, B9]。

既約4点バーテックスは図12のファインマン図形から以下のように得られる。

$$V_{\rm a}^{\rm s}(k,k') = U + \frac{3}{2}U^2\chi_{\rm s}(k-k') - \frac{1}{2}U^2\chi_{\rm c}(k-k'), \tag{5.28}$$

$$V_{\rm a}^{\rm t}(k,k') = -\frac{1}{2}U^2\chi_{\rm s}(k-k') - \frac{1}{2}U^2\chi_{\rm c}(k-k'). \tag{5.29}$$

ここで、$\chi_{\rm s}(q)$ ($\chi_{\rm c}(q)$) は相互作用によって増強された（抑制された）スピン感受率（電荷感受率）である。

$$\chi_{\rm s}(q) = \frac{\chi_0(q)}{1-U\chi_0(q)}, \quad \chi_{\rm c}(q) = \frac{\chi_0(q)}{1+U\chi_0(q)}. \tag{5.30}$$

相互作用の効果により低エネルギー領域で $\chi_{\rm s}(q) > \chi_{\rm c}(q)$ となるので、一般的にスピン感受率の方が電荷感受率よりも大きな影響を与えることになる。特に、磁気秩序が起きる寸前 ($U\chi_0(q) \sim 1$) ではスピン感受率が大きく増強されるので、電荷感受率からの寄与は実質的に無視できる。5.3節で述べる銅酸化物高温超伝導体や有機超伝導体 κ-$(ET)_2X$ はそのようなケースになっている。そのため、RPAで得られる既約4点バーテックスはスピン揺らぎによって媒介される有効相互作用を表していることになる[59]。

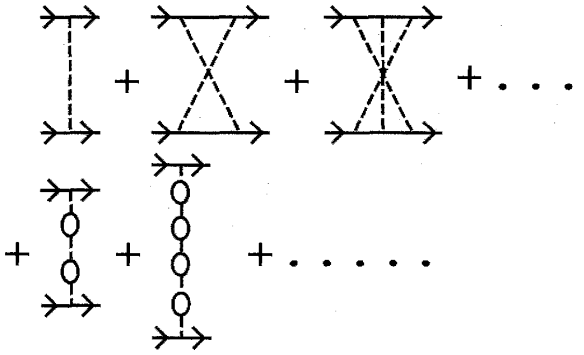


図 12 RPAやFLEX近似における既約4点バーテックス。RPAでは裸のグリーン関数が用いられ、FLEX近似では繰り込まれたグリーン関数が用いられる。

スピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導の間でスピン揺らぎを媒介とする有効相互作用の結合定数が異なることに注意して欲しい。スピン一重項超伝導の場合 (式 (5.28)) は結合定数が $\frac{3}{2}U^2$ となり、スピン三重項超伝導 (式 (5.29)) に対しては $-\frac{1}{2}U^2$ となる。前者の方が絶対値が3倍大きいため、一般に高い転移温度が得られる。言い換えると、スピン揺らぎによる超伝導メカニズムではスピン三重項超伝導の転移温度はそれほど高くなれない。この3倍という因子はスピン揺らぎの成分が x, y, z の3成分あることによる。スピン空間で異方性がある場合には、異方性がXY的なら結合定数が U^2、イジング的なら $\frac{1}{2}U^2$ と仮定されることもあるが、スピン軌道相互作用を考慮して真面目な計算するとこのような結果にはならないので注意して欲しい。ただし、XY的な異方性の方がイジング的な異方性よりも有効相互作用が大きい、など定性的な結果は正しい場合が多いようである。

5.2.3 FLEX近似

FLEX近似は揺らぎ交換近似 (fluctuation exchange approximation) の略である。この近似では、RPAと同じファインマン図形を取り入れる。唯一の違いとして、RPAではファインマン図形に現れるグリーン関数として裸のグリーン関数 G^0 を採用していたのに対し、FLEX近似では自己エネルギーによって繰り込まれたグ

[59]他の有機超伝導体に対しては、長距離クーロン相互作用によって増強された電荷揺らぎを媒介とする超伝導メカニズムも提案されている [50]。その場合、電荷揺らぎや軌道揺らぎなどのスピンに依存しない揺らぎは一般に格子振動と強く結合するので、その影響についても注意が必要である。鉄系超伝導体に対する最近の研究では、格子振動との結合により増強された軌道揺らぎがS波超伝導の起源となっているという提案が注目を集めている [51, 52]。スピン揺らぎと格子振動は直接には結合しないので、スピン揺らぎによる超伝導メカニズムを考える際には格子振動の寄与を考えなくてもそれほど問題はない。

リーン関数 G を用いる。そのため、FLEX 近似ではグリーン関数、自己エネルギー、既約 4 点バーテックスが自己無撞着に決定される。

このようにファインマン図形だけを見ていると FLEX 近似は RPA の単なる延長のように見えるかもしれないが、物理的に重要な意味がある。なぜなら、SCR 理論 [B8, B9] でその重要性が指摘されたモード結合を部分的に取り入れているからである。遍歴磁性の理論として平均場理論からの最低次の拡張である RPA があまりうまくいかなかったのに対し、モード結合を取り入れた SCR 理論が成功を収めたことはよく知られている。それとどの程度密接な関係があるのかよく分からないが、超伝導の理論としても RPA と比べて FLEX 近似は著しく良いものだった [B7]。高温超伝導体に対して行われた FLEX 近似の結果について 5.3 節で簡単に紹介する。

また、FLEX 近似には RPA や摂動論にはないもう一つの特徴がある。それは、保存近似の一例となっていることである。保存近似は Luttinger によって定式化された熱力学ポテンシャルの汎関数表示に基礎をおいている [40]。そこでは、正常自己エネルギーおよび異常自己エネルギーが Luttinger の汎関数 $\Phi[G, F, F^\dagger]$ のグリーン関数による変分として求められる[60]

$$\Sigma_{\rm n}(k) = \frac{1}{2}\frac{\delta\Phi}{\delta G(k)}, \quad \Delta(k) = -\frac{\delta\Phi}{\delta F^\dagger(k)}. \tag{5.31}$$

この結果、熱力学ポテンシャルが自己エネルギーに対して以下の停留条件を満たすのはもっともらしい。

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\Sigma_{\rm n}(k)} = \frac{\delta\Omega}{\delta\Delta(k)} = 0. \tag{5.32}$$

汎関数 $\Phi[G, F, F^\dagger]$ を特定のダイヤグラムで近似して、式 (5.31) から自己エネルギーを求めるのが保存近似である [42]。FLEX 近似は保存近似の一種になっており、以下の汎関数から全ての物理量が導出される。詳しい導出とその結果については [41] を参照されたい。

$$\begin{aligned}\Phi[G_\sigma, F, F^\dagger] = \sum_q [&\frac{3}{2}\log\{1 - U\chi_{\rm s}^0(q)\} + \frac{1}{2}\log\{1 + U\chi_{\rm c}^0(q)\} \\ &+\frac{1}{4}U^2\{\chi_{\rm s}^0(q)^2 + \chi_{\rm c}^0(q)^2\} + U\{\frac{3}{2}\chi_{\rm s}^0(q) - \frac{1}{2}\chi_{\rm c}^0(q)\}].\end{aligned} \tag{5.33}$$

一方、PRA や摂動論は保存近似にはなっていない。しかし、保存近似になっていることが必ずしも良い近似になっているわけではなく、場合によっては保存近似にしない方がむしろ良い結果を与えることもある。どのような状況で、何を計算するのか、ということをよく考えないと、一概にどの近似が良いということは言えないのである。

しかし、保存近似になっていることには一つ重要なメリットがある。既に述べたように、保存近似は熱力学ポテンシャルに基礎をおいている。そのため、熱力学量の計算に対して安全に用いることができる。自己エネルギーに対して保存近似でない近似を採用した場合、熱力学量の表示が一意に決まらないため、そこでまた計算法を検討する必要がある。一方、保存近似では停留条件を満たす物理的な熱力学量が安全に求まるため、自由エネルギーなどを計算する際には力を発揮するのである。例として、高温超伝導体のメカニズムをエネルギー論の立場から検討した研究を挙げておく [41]。一方、摂動論や RPA を用いて超伝導状態の熱力学量が計算された例はあまりない。

5.3 反強磁性スピン揺らぎによる D 波超伝導

5.3.1 銅酸化物高温超伝導体

ここでは、エリアシュベルグ方程式を用いた超伝導理論の典型例として、銅酸化物高温超伝導体への適用例を紹介しよう。この系の超伝導対称性は $d_{x^2-y^2}$ 波であることが知られており、電子相関によって異方的超伝導が起こる系の代表例となっている。高温超伝導体を記述する基本的なモデルとしては 2 次元ハバードモデルの他、d-p モデルや t-J モデルが知られている。このうち t-J モデルはエリアシュベルグ方程式による解析が難しいため、一般にその適用対象とはならない[61]。ハバードモデルと d-p モデルは定性的に同じ結果を与えることが知られているため、ここではより簡単なハバードモデル (式 (5.13)) に対する結果を紹介する。

[60] 超伝導状態での定式化については [41] を参照されたい。

[61] t-J モデルに基づく超伝導理論も多くある。ここではレビューとして [47] を挙げておく。

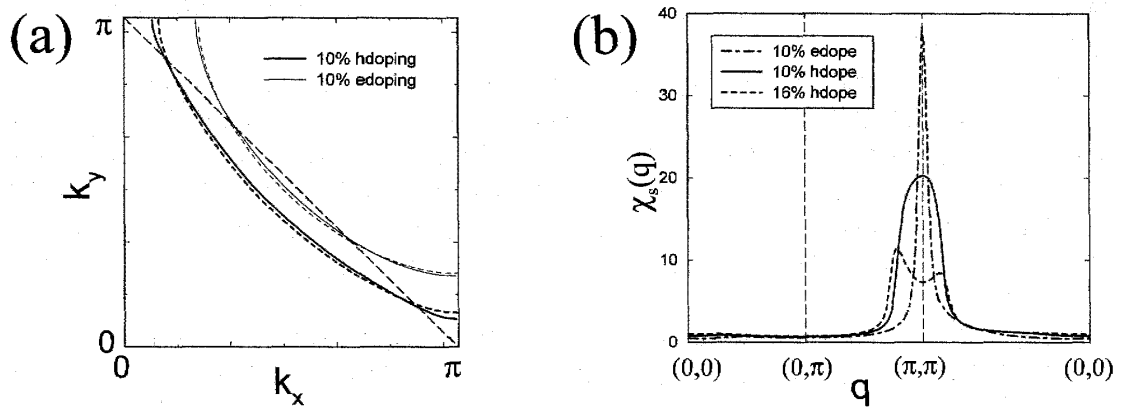


図 13 (a) 式 (refeq:high-tc-dispersion) の分散関係を持つハバードモデルのフェルミ面 [B7]。相互作用がない場合のフェルミ面（破線）と FLEX 近似によって得られたフェルミ面（実線）を示している。スピン揺らぎによって有効的に t'/t が小さくなりフェルミ面のネスティングが強くなっている。太線は 10%ホールドープ領域、細線は 10%電子ドープ領域の結果。どちらも定性的には同じだが、電子ドープ系のフェルミ面はファンホープ特異点から遠くなっていることがわかる [45]。(b) 静的なスピン感受率 $\chi_s(\vec{q}, \Omega = 0)$ の波数依存性 [B7]。10% 電子ドープ系、10% ホールドープ系、16% ホールドープ系の計算結果を示している。

軌道自由度がないハバードモデルの超伝導は主にフェルミ面の構造によって決まることが知られている。そのため、現実的なバンド構造 $\xi(\vec{k})$ を考慮することが重要である。銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面は主に銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と酸素の p 軌道から構成され、そのバンド構造は以下の式でよく近似される。

$$\xi(\boldsymbol{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t' \cos k_x \cos k_y - \mu. \tag{5.34}$$

最近接ホッピングと第 2 近接ホッピングの比は物質によって異なるが、$t'/t = 0.1 \sim 0.4$ が妥当な値である[62]。これはバンド計算 [43] と実験結果 [44] の両方から確かめられている。銅酸化物高温超伝導体の典型的なフェルミ面を図 13(a) に示した。この系の物性はハーフフィルドからのドーピング量 δ でコントロールされることが知られているので、ホールドープ系と電子ドープ系のフェルミ面をそれぞれ示している。

ここでは FLEX 近似を用いてこのモデルを解析した結果を紹介しよう。摂動論や RPA からも重要な知見が得られているが、それについては [B7] を参照して欲しい。まず、図 13(b) にスピン感受率 $\chi_s(q)$ の波数依存性を示す。この図から分かるように、銅酸化物高温超伝導体のスピン感受率は $\vec{q} = (\pi, \pi)$ 近傍にピークを持つ。これはスピン揺らぎが反強磁性的であることを表している。電子ドープ系では非常にシャープなピークを示すのに対し、ホールドープ系では比較的ブロードなピークになる。ホールドープ量が増えると、ピークの位置が $\vec{q} = (\pi, \pi)$ からずれ、非整合なスピン相関を持つことが分かる。

このようなスピン揺らぎがあるときには $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導が起こる。その概念図 14 を FLEX 近似に従って説明しよう。FLEX 近似における既約 4 点バーテックス、すなわち有効相互作用はスピン一重項超伝導に対して以下のように近似できる。

$$V_a^s(k, k') \sim \frac{3}{2} U^2 \chi_s(k - k'). \tag{5.35}$$

スピン揺らぎが非常に発達しているので、それと比べて他の項からの寄与が無視できるのである。このとき、$\chi_s(k - k')$ が $\vec{k} - \vec{k}' = (\pi, \pi)$ の近傍に大きなピークを持つということは、波数が (π, π) だけ異なる準粒子の間に強い斥力が働くことを意味する。これはあくまでも斥力であるため、2 章で説明したような等方的 S 波超伝導は起こらない。しかし、図 14 に示すようにフェルミ面上の (π, π) だけ離れた場所で超伝導秩序変数の符号が異なる場合、スピン揺らぎを媒介とする相互作用 (式 (5.35)) は有効的に引力として働くことになる。そのような秩序変数の対称性が $d_{x^2-y^2}$ 波であることが図 14 から分かるだろう。銅酸化物高温超伝導体の場合は $\vec{k} = (\pm\pi, 0), (0, \pm\pi)$ 近傍にファンホープ特異点があるため、その近傍で状態密度が大きい。これらの点を結ぶ

[62] この値はスピン揺らぎによって繰り込まれて小さくなることが知られている [45]。図 13(a) は FLEX 近似によって自己無撞着に決定されたフェルミ面を示している。スピン揺らぎによって t'/t が小さくなりフェルミ面のネスティングが強くなっていることが分かる。

波数ベクトルがまさに $\vec{q}=(\pi,\pi)$ であり、強いスピン揺らぎが $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導に対して大きな有効引力相互作用を生み出すことになる。これが、銅酸化物高温超伝導体の転移温度が 100K 程度と著しく高い理由である。

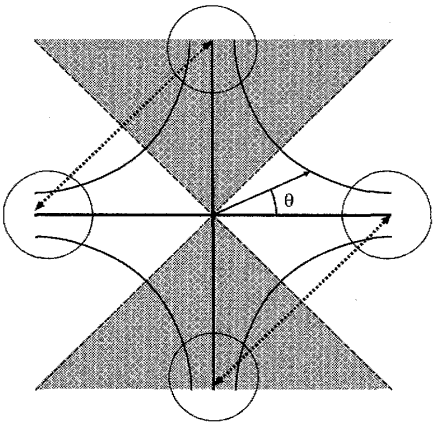


図 14 スピン揺らぎによる $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導のメカニズムを説明する概念図 [B7]。$d_{x^2-y^2}$ 波の秩序変数 $\Delta(\vec{k})\sim\Delta(\cos k_x-\cos k_y)$ は明るい (暗い) 領域で正の (負の) 符号を持つ。反強磁性スピン揺らぎによる有効相互作用は斥力だが、$\vec{q}=(\pi,\pi)$ で結ばれるフェルミ面上で秩序変数の符号が逆になるため、有効的に引力として働く。

ここで説明したことを一般化すると以下のようになる。有効相互作用 $V_a(k,k')$ が斥力 (>0) であったとしても、波数依存性を持つ秩序変数 $\Delta_\Gamma(k)$ に対して働く以下のような有効相互作用が引力 $(V_\Gamma<0)$ になることがある[63]。

$$V_\Gamma=\sum_{\omega_n}\sum_{\omega_{n'}}\int_F dk\int_F dk'\Delta_\Gamma(k)^*V_a(k,k')\Delta_\Gamma(k') \tag{5.36}$$

ここで $\int_F dk$ はフェルミ面上での積分を意味する。異方的超伝導が起こるためにはこのような意味での「有効引力相互作用」が存在すれば良い。よほど特殊なことがない限り、全てのチャンネルに対して斥力 $(V_\Gamma>0)$ になることはないだろう。それが「全ての金属は低温で超伝導になる」と考えられている理由である [B4]。

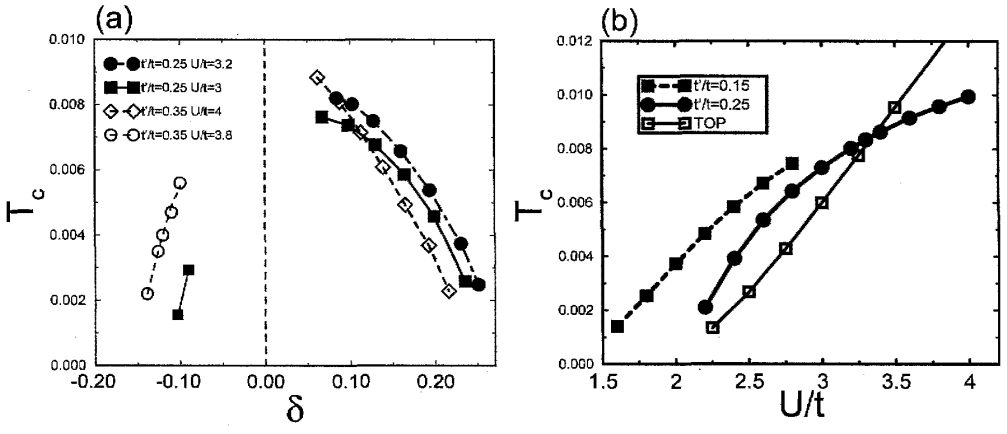


図 15 ハバードモデルにおける超伝導転移温度の (a) ドーピング依存性と (b) 相互作用依存性 [B7]。ここでは $t'/t=0.25$ としている。(b) ではドーピング量を $\delta=0.1$ に固定している。

エリアシュベルグ方程式の結果はミクロな電子状態を反映するので、様々な物理量のパラメーター依存性を議論することができる。例として、超伝導転移温度のドーピング依存性を図 15 に示す[64]。これは図 16 に示

[63] ここでは波数によって符号が変わる秩序変数を考えている。振動数によって符号が変わる秩序変数を持つ超伝導 (奇振動数超伝導) [48, 49] も最近の話題の一つになっている。

[64] d-p モデルも定性的に同じドーピング依存性を示す [46]。

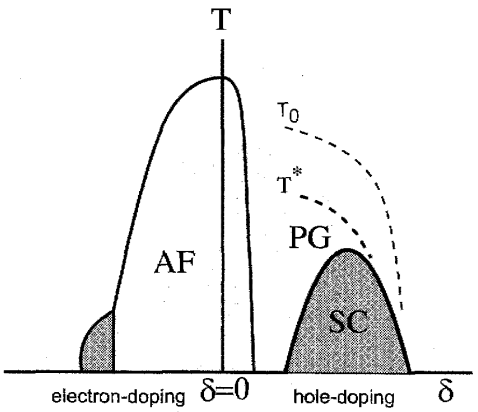


図 16 銅酸化物高温超伝導体の相図。横軸はハーフフィルドからのドーピング量、縦軸は温度を示す。"AF"、"SC"、"PG" はそれぞれ反強磁性相、超伝導相、擬ギャップ相を表す。T_0 はスピン揺らぎが発達し始める温度を表している。

す銅酸化物高温超伝導体の相図と比べて妥当な結果を与えていることが分かる。アンダードープ領域での転移温度の減少や擬ギャップ相の存在は FLEX 近似では記述できないが、超伝導揺らぎを含むように拡張した FLEX+T-matrix 近似を用いればこの問題もある程度解決される [B7]。

ちなみに、ホールドープ領域と比べて電子ドープ領域の転移温度が低いのは 2 つの理由による。一つは図 13(a) に示されるようにフェルミ面が $\vec{k} = (\pi, 0)$ にあるファンホープ特異点から遠いため、電子ドープ系では状態密度が小さいことによる。もう一つの理由は、図 13(b) に示されるように電子ドープ系のスピン相関は $\vec{q} = (\pi, \pi)$ 近傍に局在しており、スピン揺らぎの全ウェイト（スピン感受率の波数和）が小さいことである。これは電子ドープ系の方がフェルミ面のネスティングが強いことによる。一般にネスティングが強すぎるとｄ波の超伝導転移温度は下がる傾向がある。これは磁気不安定性が強くなりすぎてスピン揺らぎが発達しないからである。一方、ネスティングが弱い系ではスピン揺らぎに波数依存性がなくなり、異方的超伝導の引力として働かない。つまり、スピン揺らぎが異方的超伝導の起源となるためには適度なネスティングの強さが必要で、ホールドープ系の銅酸化物高温超伝導体はその条件を非常に良く満たしている。このように、反強磁性スピン揺らぎを媒介とする引力メカニズムを考えると銅酸化物における高温超伝導をうまく説明することができる。

5.3.2 有機超伝導体 κ-$(ET)_2X$

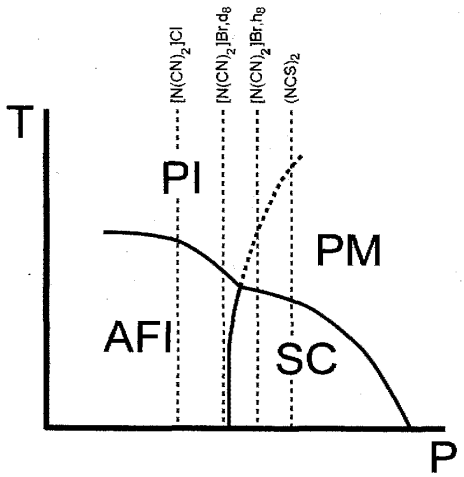


図 17 有機超伝導体 κ-$(ET)_2X$ の相図。横軸は圧力、縦軸は温度である。X の違いを化学圧力と考えることができるので、それぞれの X が対応する圧力を示している。AFI, SC, PI, PM はそれぞれ反強磁性絶縁相、超伝導相、常磁性絶縁相、常磁性金属相を意味する。

スピン揺らぎによってd波超伝導が起こる例は有機超伝導体にも見ることができる。その代表例がκ-$(ET)_2X$のファミリーである。この系の物性はドーピングではなく圧力によって制御される。様々なXを選ぶことができ、その違いを化学圧力とみなすこともできる。図17に示す相図からも分かるように、この系も銅酸化物高温超伝導体と同様に反強磁性相の近傍に超伝導相が現れる。そのため、理論的にも実験的にも高温超伝導体と同様のメカニズムで超伝導が起こっていると考えられている。つまり、スピン揺らぎによって媒介される有効引力相互作用により、$d_{x^2-y^2}$波超伝導が起こる。その詳細は[B7]を参照されたい。

高温超伝導体にはない新しい論点として、フラストレーションの効果がある。この系は異方的三角格子上のハバードモデルによってモデル化される。そのとき、分散関係は以下のようになる。

$$\xi(\vec{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - 2t' \cos(k_x + k_y) - \mu. \tag{5.37}$$

ここで$t'/t = 1$の場合が三角格子に相当し、$t'/t = 0$のときこのモデルは正方格子に帰着される。つまり、t'/tがフラストレーションの強さを表すパラメーターである。

図18に異方的三角格子上のハバードモデルを3次摂動によって解析した結果を示す。この図から分かるように、超伝導転移温度は適度なフラストレーション（適度なネスティング）を持つ領域で最大となり、フラストレーションが大きい場合には著しく減少する。これは一般的な結果であり、フラストレーション系ではスピン揺らぎによって異方的超伝導が起こることは困難である。その理由は単純で、フラストレーション系ではスピン感受率の波数依存性がほとんどないからである。

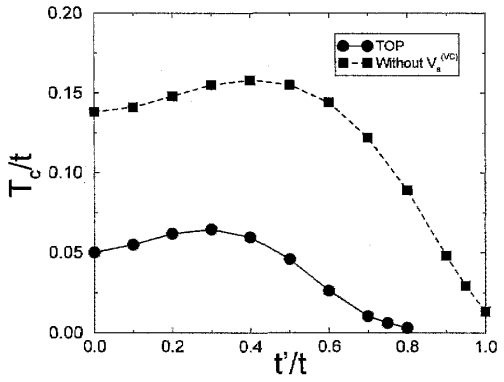


図 18 異方的三角格子上ハバードモデルの超伝導転移温度を3次摂動によって求めた結果。ここではt'/t-依存性を示している（●）。■は式(5.19)のうちバーテックス補正項$V_a^{(3VC)}(k,k')$を無視した結果を示す。

5.4 揺らぎを必要としない超伝導：P波超伝導のメカニズム

前節では反強磁性スピン揺らぎによる超伝導メカニズムを説明した。それは強相関電子系が示す異方的超伝導の重要なクラスの一つだが、それ以外にも電子相関による超伝導メカニズムは数多くある。代表的なものとして強磁性スピン揺らぎによるスピン三重項超伝導[B1,B2]があり、その他に電荷揺らぎ、軌道揺らぎ、価数揺らぎなどを媒介とするメカニズムも提案されている。これらは5.3節で述べた反強磁性スピン揺らぎの理論の自然な拡張により理解することができる。この解説ではこれらの説明を省略し、これらとは決定的に異なるメカニズムを紹介したい。

スピン三重項超伝導体であると考えられているSr_2RuO_4はα, β, γの3つのフェルミ面を持つ[23, 24]。このうち超伝導を引き起こすのはγ-フェルミ面であると考えられている。このγ-バンドを記述するハバードモデルをRPAやFLEX近似で解析してみると、スピン揺らぎの波数依存性が非常に弱いことが分かる。これは5.3節の最後で述べたフラストレーションが強い系と同じ状況で、超伝導の有効引力相互作用として働かない。しかし、同じモデルを摂動論で解析すると、スピン三重項超伝導の解が立派に出てくる[26]。それはなぜかというと、有効相互作用(5.23)のうちRPAやFLEX近似に入らないバーテックス補正項$V_a^{(3VC)}(k,k')$が強い波数依存性を持ち、p波超伝導の有効引力相互作用として働くからである。図19はエリアシュベルグ方程式

の最大固有値 λ_e を示している。2 次摂動や RPA、FLEX 近似と比べて大きな固有値が 3 次摂動の結果に現れていることが分かるだろう。これは、最低次のバーテックス補正項が摂動展開の 3 次で現れることによる。

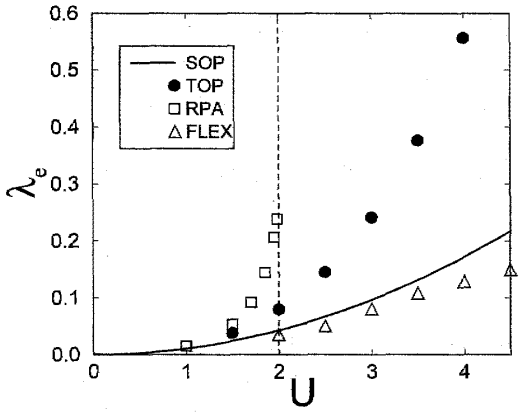


図 19 エリアシュベルグ方程式の最大固有値 λ_e の U 依存性 [B7]。2 次摂動 (SOP)、3 次摂動 (TOP)、RPA、FLEX 近似の結果を比較している。3 次摂動の結果が大きな λ_e を示すことが分かる。これは相互作用の 3 次以上にしか現れないタイプのファインマン図形が有効引力相互作用の主要項となっているためである。15K 程度の温度で計算しているため、$\lambda_e \sim 0.4$ 程度の値が実験値である T_c~1.5K に対応する。3 次摂動の結果はこの値を超えている。ただし、ここでは簡単のため正常自己エネルギーを無視している。

このように、異方的超伝導を引き起こす有効引力相互作用は必ずしもスピン揺らぎあるいはその他の揺らぎを必要としない。なんらかの多体効果によって相互作用に波数依存性が生まれれば、式 (5.36) の意味で異方的超伝導の起源となるのである。

ちなみに、上で述べた Sr_2RuO_4 に対する野村-山田の理論は 3 軌道ハバードモデルの摂動解析 [53] や 4 次以上の摂動項の見積り [54] によって確認されている[65]。3 軌道ハバードモデルの解析結果は偶然的なラインノードが現れることを示しており [55]、実験結果 [23, 24] との一致もよい。

6 エキゾティック超伝導へ

この章ではエキゾチック超伝導の代表例であるスピン三重項超伝導、FFLO 超伝導、空間反転対称性がない超伝導を紹介する。これらは内部自由度を持つ超伝導であり、エキゾティックな対称性の破れを伴うことから異方的超伝導の中でも特に興味深いクラスである。ページ数の都合もあり、また他により詳しい原稿を書く予定もあることから、この章はこれらの概要の説明にとどめる。以下では初学者が手に取りやすい文献を積極的に紹介するので、興味がある方はぜひその先に進んでほしい。

6.1 FFLO 超伝導

FFLO 超伝導とは、BCS 理論の 3 つの基本的な仮定のうち一つ目のもの、つまり「クーパー対の重心運動量は 0 である。」という仮定が破れたものを指す。すなわち、有限の重心運動量を持つクーパー対の量子凝縮によって起こるのが FFLO 超伝導である。それは BCS 理論が発表された数年後、Fulde と Ferrell [56]、Larkin と Ovchinnikov [57] によって独立に予言された。FFLO 超伝導という名称はこの 4 人の理論家の頭文字からとられている[66]。FFLO 超伝導と対比する意味で BCS 超伝導という名称が使われることもあり、この場合の BCS 超伝導とはクーパー対の重心運動量が 0 であることを意味する。通常の場合は FFLO 超伝導よりも BCS 超伝導の方がエネルギー的に安定なので、BCS 理論の仮定は妥当である。Fulde と Ferrell、Larkin と Ovchinnikov の研究で示されたのは、スピン偏極した超伝導体では FFLO 超伝導の方が安定になりうる、ということだった。その概念的な説明を図 20 に示している。クーパー対が有限の運動量を持つことでスピン偏極したフェル

[65] Sr_2RuO_4 の超伝導機構として、酸素サイトのクーロン相互作用によって強磁性相関が生まれるというメカニズムも提案されている [27]。

[66] LOFF 超伝導と呼ばれる場合もある。なぜ人によって呼び名が違うのか、俗説のような話は聞くが正確なところは知らない。

ミ面上の準粒子（の一部）がクーパー対を形成できるので、FFLO超伝導の方がBCS超伝導よりも安定になるのである。この図からも分かるように、FFLO超伝導はスピン一重項超伝導を念頭に置いている。スピン三重項超伝導でもdベクトルがスピン偏極軸に平行な場合 $(\vec{d}(\vec{k}) \parallel \vec{M})$ は原理的にFFLO相が安定になりうる。しかし、通常はスピン偏極軸に垂直なdベクトルを持つ別のスピン三重項超伝導相 $(\vec{d}(\vec{k}) \perp \vec{M})$ の方が安定になるので、よほどスピン軌道相互作用が大きい系でなければそのようなことは起こらない。固体電子系では強磁性秩序のほか、外部磁場を印加することによってゼーマン効果を通じてスピン偏極を作ることができる。

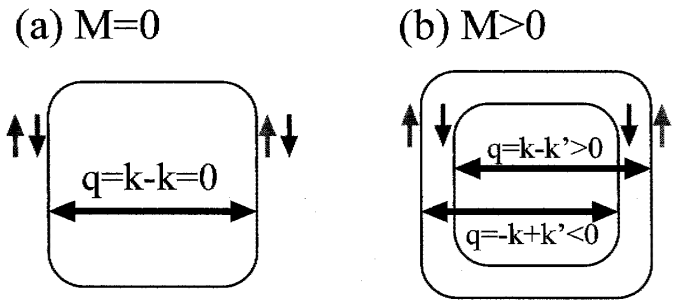


図 20 (a) スピン偏極がないフェルミ面。(b) スピン偏極したフェルミ面。前者ではフェルミ面上の準粒子が作るクーパー対の重心運動量が0になる。後者では、クーパー対が有限の重心運動量を持つことでフェルミ面上の準粒子同士がクーパー対を組むことができる。その重心運動量には少なくとも $\pm q$ の2つの可能性があることを (b) は示している。なお、ここではネスティングが強い異方的なフェルミ面を仮定している。フェルミ面のネスティングが強い場合にFFLO相が安定になることが知られているからであり、それはこの図からも理解できる。

空間反転対称性がある系では、FFLO超伝導は少なくとも2つの秩序変数を持つ。なぜならクーパー対の重心運動量として $+\vec{q}$ と $-\vec{q}$ の可能性があり、両者は縮退するからだ。そのためFFLO超伝導の枠内で幾つかの量子凝縮状態が存在する。中でも重要なのが、以下の2つである。

$$\Delta(\vec{k}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \qquad \text{(FF state)} \tag{6.1}$$

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{1}{2}(e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) = \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \qquad \text{(LO state)} \tag{6.2}$$

前者はクーパー対が単一の重心運動量を持つ状態であり、FF相と呼ばれている。この超伝導相では縮退していた運動量 $\pm\vec{q}$ のうち一つが選ばれるため、空間反転対称性が自発的に破れる。一方、後者は2つの重心運動量 $\pm\vec{q}$ が共存する状態であり、LO相と呼ばれる。この相では2つの平面波の重ね合わせにより秩序変数が定在波となり[67]、並進対称性が自発的に破れる。このような空間対称性の自発的破れがFFLO超伝導の最も顕著な特徴である。これまでの理論研究により、ほとんど多くの場合でLO相の方がFF相よりも安定になることが知られている。FFLO超伝導に関する2007年以前の研究については松田ー嶋原のレビュー論文 [59] によくまとめられている。また、比較的最近の日本語解説として [60, 61, 62] が挙げられる。

FF相とLO相の他にも様々なFFLO状態が提案されている。例えば図20のような正方晶の場合では、4つの重心運動量 $\vec{q} = (\pm q, 0)$, $\vec{q} = (0, \pm q)$ が縮退する。それらが全て共存するFFLO相では秩序変数が正方格子型の構造をなす。これは、LO相の秩序変数がストライプ型であったことと対照的である。また、六方晶の場合には三角格子型の秩序変数も可能である [59]。しかし、平行磁場中ではボルテックスの影響により4回あるいは6回の回転対称性が破れるので、これらの相は安定にならない。後述するように、FFLO超伝導の候補となる相の多くは平行磁場中に現れる。またボルテックスとの共存による新しいFFLO相も提案されているが [63]、これも現在考えられる状況では安定な相にならないようである。

ボルテックス相とFFLO相の関係もよく調べられている。ボルテックスは磁場と垂直方向の空間不均一性なので、磁場と平行方向の並進対称性を破らない。そのため磁場方向の運動量は明確に定義することができ、クーパー対の重心運動量 $\vec{q}$ がその方向であれば前述のFF相とLO相の定義をそのまま使うことができる。多くの場合はこの状態が安定になると考えられており、このときFFLO相は通常のボルテックス相から明確に区

[67] 超伝導転移温度近傍では式 (6.2) のような正弦波が正確な表式になる。より低温では高調波との混成により正弦波からソリトン格子へのクロスオーバーが起こる。しかし、ソリトン格子とみなされる温度磁場領域は非常に狭い。ソリトン格子へのクロスオーバーについては例えば [58] に計算結果を見ることができる。

別される。重心運動量 $\vec{q}$ が磁場に平行でない場合には、高次のランダウ準位を持つボルテックス相としてその特徴が現れる。これらについては文献 [60, 61, 62] に詳しく解説されている。

さて、理論的には 47 年も前に予言された FFLO 超伝導だが、それが現実的なものと考えられるようになったのは比較的最近である。多くの研究者の長年にわたる探索も FFLO 相を発見するには至らなかったからである[68]。それはなぜかというと、FFLO 超伝導を実現するためには様々な条件をクリアしなければならなかったからである。その基本的な条件として以下のようなものが挙げられる。

(1) 上部臨界磁場 H_{c2} がパウリ対破壊効果で決まっていること。

(2) 試料がクリーンであること。

(1) の条件は、真木パラメーター $\alpha = \sqrt{2}H_{c2}^{\rm orb}/H_{c2}^{\rm P}$ が十分に大きい、と言い換えることができる。ここで、$H_{c2}^{\rm orb}$, $H_{c2}^{\rm P}$ はそれぞれ軌道対破壊効果、パウリ対破壊効果のみによって決まる仮想的な上部臨界磁場である[69]。ほとんど全ての超伝導体では軌道対破壊効果の方がはるかに大きいので、真木パラメーターは小さい。その場合、ゼーマン効果によるスピン偏極が FFLO 超伝導を生み出す前に超伝導そのものが潰れてしまう。では、真木パラメーターが大きくなるのはどのような場合だろうか？　答えは以下のような系である。

(a) 有効質量が重い系

(b) 平行磁場中の擬 1 次元系あるいは擬 2 次元系

2.5 節でも述べたように超伝導のコヒーレンス長は $\xi = \frac{\hbar v_{\rm F}^*}{\pi\Delta} \sim \frac{E_{\rm F}^*}{\Delta}a$ となり、有効質量が重い系では短くなる。そのとき軌道対破壊効果による上部臨界磁場 $H_{c2}^{\rm orb} \sim \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$ が大きくなるので、真木パラメーターが大きくなる。また、擬 1 次元系や擬 2 次元系で伝導面に平行に磁場をかけると軌道対破壊効果が効かなくなるので、その場合も真木パラメーターが大きくなる。これらをまとめると、擬 1 次元あるいは擬 2 次元の重い電子系超伝導体が FFLO 超伝導の良い候補になることが分かる。実際に、現在 FFLO 超伝導の最も有望な候補と考えられている $CeCoIn_5$ は擬 2 次元的な重い電子系である。

(2) に挙げたように、FFLO 超伝導を実現するためにはクリーンな試料を作ることが必要になる。なぜなら FFLO 相は不均一性によってすぐに不安定になってしまうからである。実際、非常に純良な $CeCoIn_5$ の結晶が作成され、実験に用いられている。また、$CeCoIn_5$ にわずかな不純物を混入すると、FFLO 相と考えられている高磁場超伝導相への転移が見えなくなる [64, 65, 66]。最近の実験技術により純良な超伝導物質が作成されるようになったこともまた FFLO 超伝導を実現する上で非常に重要な進歩だったことがわかる。

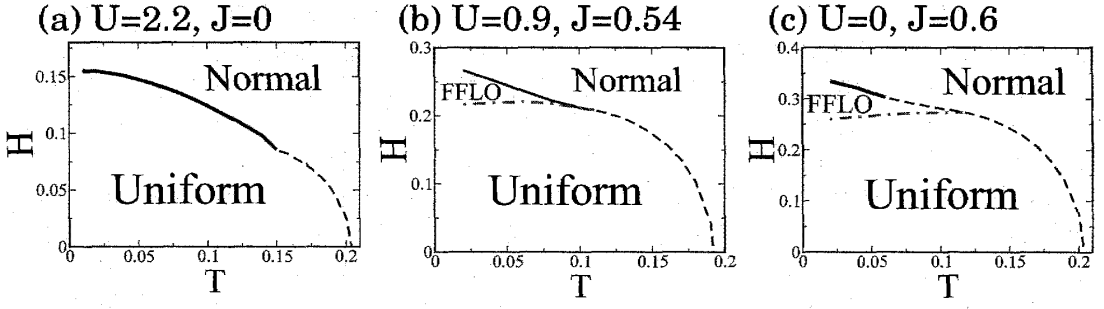


図 21　スピン相関によって高磁場の超伝導相図が変更を受けることを示す計算結果 [66]。(a) スピン相関が局所的な場合。(b) スピン相関がやや反強磁性的な場合。(c) スピン相関が反強磁性的な場合。点線は二次転移、実線は一次転移を表す。

これらの一般的な要件に加えて、強相関電子系では以下の条件を満たす必要がある。

(3) スピン相関が反強磁性的である。

[68] 文献 [59] を読めば、FFLO 超伝導の候補となる超伝導体が幾つか現れたものの、あるものは否定されあるものは忘れ去られていった歴史を知ることができる。例として $CeRu_2$, UPd_2Al_3, UBe_{13} が挙げられている。

[69] 軌道対破壊効果やパウリ対破壊効果については教科書 [A1, A4, A8] などを参照されたい。平たく言うと、ベクトルポテンシャルとの結合が軌道対破壊効果を生みだし、ゼーマン効果がパウリ対破壊効果の起源となる。

なぜなら、スピン相関が局所的あるいは強磁性的な場合にはFFLO相が安定にならないからである。その計算結果の一例を図21に示す[66]。電子相関があり反強磁性のスピン相関がない場合(図21(a))には超伝導の一次転移が広がり、FFLO相が現れないことが分かる。一方、スピン相関が反強磁性的な場合(図21(c))には一次転移が抑制され、FFLO相が安定になる。これらの振る舞いはフェルミ液体補正による効果として理解できる[67]。高磁場の超伝導転移が一次転移になることはパウリ対破壊効果でH_{c2}が決まっている(つまり真木パラメーターが大きい)ことを意味するので、FFLO超伝導の候補として期待される振る舞いである。しかし、あまりに一次転移が強すぎるとそれがFFLO相の安定領域を潰してしまうのである。ネプツニウム系超伝導体として知られる$NpPd_5Al_2$では非常に広い範囲で一次転移が見られ、パウリ対破壊効果の重要性が示唆されている[68, 69]。しかし、このような場合にはあまりFFLO超伝導は期待できないのである。強相関電子系としてはむしろこちらの方が典型的な振る舞いであり、それもFFLO超伝導が長年発見されなかった理由の一つかもしれない。

[補足] 実を言うと、電子相関効果を考えない理論でFFLO超伝導の相図を議論するのは少々危険である。なぜなら、超伝導転移が二次から一次にかわる温度T^*とBCS相がFFLO相に変わる温度$T_{\rm FFLO}$がパウリ極限で偶然等しくなるからである。これは弱結合BCS理論の特殊性と考えられている。その結果、超伝導相図はフェルミ面の形状や次元性、超伝導ギャップの異方性など様々な要素の微妙なバランスで決まることになる。一方、強相関電子系ではスピン相関が反強磁性的な場合は$T_{\rm FFLO} > T^*$、強磁性的な場合には$T_{\rm FFLO} < T^*$とはっきり決まるので、それほど微妙な問題にならないことが多い。

これらをまとめると、擬2次元的な重い電子系超伝導体であり、クリーンで、なおかつ反強磁性量子臨界点の近傍にある$CeCoIn_5$はFFLO超伝導にとって理想的な物質である[70]。この物質の高磁場超伝導相はFFLO相の有力な候補と考えられており、その根拠となる実験結果も幾つか得られている[59, 70]。他にFFLO超伝導の可能性が示唆されている有機超伝導体λ-$(BETS)_2FeCl_4$[71]やκ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$[72]もまた低次元強相関電子系であり反強磁性相関が発達していると考えられている。これらが実際にFFLO超伝導体であるかどうか未だ定かでない部分もあるが、少なくともこれらがその有望な候補となるのは自然なことであるように思われる。

$CeCoIn_5$に関する現在のホットな話題は、その高磁場超伝導相において反強磁性秩序が発見されたことである[6, 73, 74]。これはややアドバンスドな内容になるので詳細を省略するが、この物質が実際にFFLO超伝導体であるかどうかという問題にも深く関わっている。理論的にはFFLO超伝導と反強磁性の共存相[58, 75, 76, 77, 78]、通常のボルテックス相と反強磁性の共存相[79]、ペア密度波[80, 81]の可能性が提案されている。そのどれが正しいかは今後の実験的検証に委ねられるべきだが、ペア密度波の可能性は実験的にも理論的にも根拠が薄いように思われる。

FFLO相のもう一つの候補として注目を集めているのが、冷却フェルミ原子気体の超流動である[18]。この系ではレーザーを用いて人工的にスピン偏極が作られるため、軌道対破壊効果がそもそも存在しない[71]。つまり、固体電子系のように外部磁場の印加を必要としないので、真木パラメーター無限大の系が自然と作られる。そして、非常にクリーンな系である。フェッシュバッハ共鳴を用いてコントロールされる相互作用が引力的であることから、フェルミ液体補正もFFLO相を安定にするように働くと考えられる。このように冷却フェルミ原子気体は様々な点でFFLO超流動の舞台として理想的な系となっているが、不利な点もないわけではない。その一つがトラップの存在である。この系ではトラップポテンシャルのために並進対称性がそもそも存在しない。そのため、FFLO相の重要な特徴である並進対称性の破れが起こらない。この系におけるFFLO相の存在を示す決定的な実験結果とされるデータが葉巻型の調和ポテンシャルにおいて得られているが[84]、そこでも明確な対称性の破れは観測されていない。今後の研究として、何らかの対称性の破れを伴うFFLO相の実現が重要な方向性になるだろう。我々のグループでは、調和型トラップではなくドーナッツ型トラップにおいて回転対称性が自発的に破れた超流動相(Angular-FFLO state)が安定化されることを提案しており[85]、その研究を進めている[86]。

---

[70] ここまでに述べた条件の他に、超伝導ギャップの異方性やフェルミ面のネスティングがFFLO超伝導を安定化することが知られている[59]。$CeCoIn_5$はこれらの条件も満たしている。私の経験によると、ギャップの異方性よりはフェルミ面の構造の方がFFLO相の安定性に大きく影響する。

[71] 冷却フェルミ原子気体の基礎知識については奥村氏の解説[82]が参考になると思う。スピン偏極したフェルミ原子気体の超流動については手塚氏の解説[83]も参照されたい。

6.2 スピン三重項超伝導

スピン三重項超伝導は、BCS 理論の 2 つめの基本的な仮定「クーパー対の全スピンは 0 である。」が破れたものである。すなわちスピン三重項超伝導のクーパー対はスピン 1 の自由度を持つ。その研究の歴史は長い。最初の研究対象となったのは超流動ヘリウム 3 である [B1, B2]。その後、UBe_{13} や UPt_3 がスピン三重項超伝導体として注目を集めたことから、強相関電子系のスピン三重項超伝導研究が本格的にスタートした [B5, B6]。今では幾つかの物質がスピン三重項超伝導体の候補と考えられているが、その研究が最も進んでいるのは重い電子系超伝導体 UPt_3 と遷移金属酸化物 Sr_2RuO_4 である。この節ではこれらの紹介を通じてスピン三重項超伝導の導入とする。

スピン三重項超伝導はクーパー対がスピン 1 の内部自由度を持つことから $2S+1=3$ 個の秩序変数を持つ。2 章で導入した秩序変数としては、$\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k})=\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})$ の 3 つがそれに対応するが、通常は d ベクトル $\vec{d}(\vec{k})=(d_{\rm x}(\vec{k}),d_{\rm y}(\vec{k}),d_{\rm z}(\vec{k}))$ を用いて以下のように表す。

$$\hat{\Delta}(\vec{k})=\begin{pmatrix}\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k})\\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-d_{\rm x}(\vec{k})+id_{\rm y}(\vec{k}) & d_{\rm z}(\vec{k})\\ d_{\rm z}(\vec{k}) & d_{\rm x}(\vec{k})+id_{\rm y}(\vec{k})\end{pmatrix} \tag{6.3}$$

このような表示を用いる理由は、スピン空間の回転に対して d ベクトルがベクトルとして変換されるからである[72]。特に GL 理論などにおいて対称性の議論をする際には d ベクトルを用いると都合が良い。エリアシュベルグ方程式などを用いるミクロな超伝導理論では $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ を用いた方がむしろ都合が良い場面もあるが、最終的に対称性の要請に従う結果が出てくるので、その場合も d ベクトルを用いて結果を表すことになる。

このように、スピン三重項超伝導体は少なくとも 3 成分の秩序変数を持つ。実際には軌道自由度を合わせてより多くの成分を持つことが多い。このような多成分秩序変数は温度、磁場、圧力等に対して多彩な多重超伝導相図を生み出す原因になる。例えばヘリウム 3 は等方的な P 波超流動なので、$k_{\rm x}$, $k_{\rm y}$, $k_{\rm z}$ (あるいは $Y_{1-1}(\vec{k}),Y_{10}(\vec{k}),Y_{11}(\vec{k})$) の 3 つの軌道自由度を持つ。その結果スピンと合わせて $3\times3=9$ の秩序変数を持つ。厳密にはスピン相互作用によって 9 重の縮退は解けるが、ヘリウム 3 のスピン軌道相互作用は小さく、その役割もはっきりしているので初めの段階では考えなくても良い [B1, B2]。バルクの系に現れる超流動相としては ABM 状態、BW 状態、A_1 状態が知られており、それぞれ以下のような秩序変数を持つ。

$$\vec{d}(\vec{k})=k_{\rm x}\hat{x}+k_{\rm y}\hat{y}+k_{\rm z}\hat{z}\qquad\text{(BW state)} \tag{6.4}$$

$$\vec{d}(\vec{k})=(k_{\rm x}\pm ik_{\rm y})\hat{z}\qquad\text{(ABM state)} \tag{6.5}$$

$$\vec{d}(\vec{k})=(k_{\rm x}\pm ik_{\rm y})(\hat{x}\pm i\hat{y})\qquad\text{(A_1 state)} \tag{6.6}$$

超流動ヘリウム 3 の多彩な現象については教科書 [A6, B1, B2] の他に教科書 [87] などを参照して欲しい。この他に最近の話題に対する解説としては、円筒容器中 [88] あるいは多孔質媒質中 [89] における超流動の解説がある。

Sr_2RuO_4 は正方晶の P 波超伝導体であり、軌道自由度として p_x, p_y の 2 成分を持つ [23, 24]。UPt_3 は六方晶の P 波超伝導あるいは F 波超伝導と考えられており [91, 92, 93]、この場合も 2 成分の軌道自由度を持つ。その結果、これらはスピン自由度とあわせて $3\times2=6$ 成分の秩序変数を持つ。Sr_2RuO_4 と UPt_3 はともに磁場中で多重超伝導相図を示すことが知られている。このような固体電子系スピン三重項超伝導の内部自由度と超伝導相図の関係を理解する際には、スピン軌道相互作用の役割がひとつの焦点となる。電子系のスピン軌道相互作用である LS 結合は一般に超伝導のエネルギースケールよりはるかに大きいので、重要な役割を果たすと考えられるからである。ただし、電子が感じるスピン軌道相互作用とクーパー対が感じるスピン軌道相互作用は別物である。もちろん、知りたいのは後者である。重い電子系においてスピン三重項超伝導 [UPt_3, あ

[72] これは非常に重要な点だが、具体的な説明が載っている教科書は少ない。教科書 [B1] の 214-215 ページにわかりやすい説明がある。

るいは UBe_{13} も] が議論の対象となった当初、このスピン軌道相互作用は十分に大きいと考えられていたらしい [90, 91, 92]。点群に基づく超伝導対称性の分類 [B5, B6] もこのような仮定の下で行われている。f 電子系のスピン軌道相互作用は大きいため[73]、そう考えるのも不自然なことではない。しかし、UPt_3 に対する藤らの NMR の実験結果 [94, 95, 96, 97] は、スピン軌道相互作用が小さいと思わなければ理解できないものだった。そのため、果たしてクーパー対に対するスピン軌道相互作用は大きいのかどうか、という問題が大きな議論を巻き起こした [93]。

それと同じ頃、Sr_2RuO_4 において超伝導が発見され、しばらくのちにこれがスピン三重項超伝導であることがはっきりしてきた [23, 24]。Sr_2RuO_4 は d 電子系なので、UPt_3 と比べるとはるかに電子構造が単純である。そこで我々は Sr_2RuO_4 を対象とし、クーパー対に働くスピン軌道相互作用を実際に計算してみるという試みを行った。3 軌道ハバードモデルをエリアシュベルグ方程式によって解析した結果は**「クーパー対のスピン軌道相互作用は電子のスピン軌道相互作用よりもはるかに小さい」**ということを示した [98, 99][74]。つまり、おそらく多くの研究者が考えていたよりも、クーパー対に働くスピン軌道相互作用は小さいのである。この事実は多くの秩序変数がアクティブであることを意味し、そこから生まれる新しい超伝導相を期待させるものである。

[98, 99] の結果から、**電子軌道の選択則から d ベクトルの構造をほぼ厳密に決められる** ことも分かった[75]。この結果を元に GL 理論を構成して多重超伝導相図を解析した結果、この物質の高磁場 2 段転移は非ユニタリー相からユニタリー相へのクロスオーバーとして理解されることが分かった [100]。この理論の解説を物性研究誌の「超伝導・超流動の接点」シリーズから出版したので、興味ある方はそちらをを参照して欲しい [2]。

Sr_2RuO_4 に対する我々の研究成果から類推されることとして、UPt_3 においてクーパー対が感じるスピン軌道相互作用もかつて考えられたよりはるかに小さいと考えられる。磁化率の異方性から d ベクトルの異方性を推測する、ということもかつては行われたようだが、おそらくそれはあまり意味がない。一般的に、磁化率の異方性よりはクーパー対の異方性の方がはるかに小さいからである。それが十分に小さいのであれば、超伝導秩序変数が d ベクトルの方向に関して擬縮退していることを意味し、磁場をかけると d ベクトルが回転することになる。町田一大見らの理論では、スピン軌道相互作用が弱いことを現象論的に仮定して NMR の実験結果を解釈している [101]。言い換えるならば、藤らの実験結果によって UPt_3 の秩序変数のスピン成分がほぼ決定されたことになる[76]。スピン軌道相互作用を小さいと仮定する解釈には批判も多かったようだが、その多くはクーパー対のスピン軌道相互作用に対する誤解から生まれている。微視的理論の結果からみると特に不自然な解釈ではないことを強調したい。

一方、UPt_3 の秩序変数の軌道成分の同定には未だ至っていないように見える。その点に関してはごく最近になって熱伝導 [38] および比熱 [102] の角度依存性が報告されたので、それらが重要なヒントになると思われる。おそらく多くの研究者が注目していると思うので、理論と実験の両面から今後の発展が期待される。

この節ではスピン三重項超伝導に関する研究の概要を説明した。これ以上に詳しいことを知りたい方やもっと基礎的な事柄から勉強したい方は、最近出版した解説 [2] を参照してほしい。その他にも比較的読み易い解説があるので、ここでまとめて紹介したい。Sr_2RuO_4 についてはその発見者でもある前野悦輝氏らによる総合的な記事があり [23, 24]、NMR の結果を中心とした解説が最近石田憲二氏によって出版されている [103]。UPt_3 に関しては幾つかのレビュー論文が出版されており [91, 92]、これらを含めたスピン三重項超伝導体の NMR に関する総合的な解説が石田-藤らによって書かれている [94]。ここでは触れる余裕がなかったが、スピン三重項超伝導は最近膨大な研究が行われているトポロジカル超伝導の候補としても注目を集めている。佐藤昌利氏によるトポロジカル超伝導の解説は初学者向けで分かり易い [104]。また、UGe_2, URhGe, UCoGe などの強磁性超伝導もスピン三重項超伝導の重要なクラスである。これについては [105, 106] の解説などを参照されたい。

---

[73] f 電子系のスピン軌道相互作用が大きい、という文脈にはやや誤解もあるようだ。f 電子系のスピン軌道相互作用はその結晶場やフェルミエネルギーより大きい、というのは正しい理解である。しかし、Ce や U のスピン軌道相互作用が他の原子と比べて特別に大きいわけではない。詳細は文献 [3] を参照されたい。

[74] この結果に対しては、驚くべき結果だと言う人と、実はそうなんじゃないかと思っていたと言う人と、信じられないと言う人がいた。今では信じられないとは言われなくなった。

[75] 当初は難しい問題と思われたが、やってみると意外と単純な問題だったという印象がある。

[76] 文献 [91, 92] には異なる見解が示されている。

6.3 空間反転対称性がない超伝導

2章において、スピン一重項項超伝導とスピン三重項超伝導の区別はパリティの偶奇によることを述べた。ところが、世の中には空間反転対称性を持たない結晶が数多くある。その中には超伝導になるものもあり、重い電子系では $CePt_3Si$, $CeRhSi_3$, $CeIrSi_3$, UIr などが知られている。このような系ではパリティが良い量子数とならないため、秩序変数の「パリティ混成」が起こる。パリティ混成はスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導の混成と見ることもできるため、これは2章で述べたBCS理論はおろか3章で解説した異方的超伝導の枠組みからも大きく逸脱したものになる。実際に、これまでの常識から考えると驚くべき現象が幾つも予言されている。その代表的な例を以下に挙げるが、他にも超伝導接合や量子渦糸構造などに興味深い性質が数多く予言されており、大変興味深いテーマとなっている。

(1) 磁気電気効果

(2) ヘリカル超伝導をはじめとする新しい磁場中超伝導相

(3) 異常なパウリ対破壊効果

スピン三重項超伝導と同様にこのテーマについても解説を執筆する予定があり [107]、またこのテキストで取り扱うにはややアドバンスドなテーマでもあるので、ここでは比較的読み易い文献を挙げるにとどめることにしたい。まず、2007年に出版されたJPSJの「重い電子系超伝導」特集号はそのかなりの部分がこのテーマに割かれている [108]。理論家による日本語の解説として [31, 32] があり、実験的な観点からは [109, 110] が出版されている。海外の研究者による解説も含めた総合的なレクチャーノートが2011年12月頃に出版予定で、これには空間反転対称性がない超伝導にまつわる話題の大部分が解説されている [5]。これらの研究の基礎になる反対称スピン軌道相互作用の微視的起源についてやや誤解が見られることと、その正しい理解についての解説は [4] を参照されたい。

上に挙げた理論的予言のうち (3) については実験的に確認されたと言えるが、(1) と (2) について、それからご本尊であるパリティ混成について確証と言える実験結果は得られていない。今後の発展に期待したいところだが、やや閉塞感もあり、なんらかのブレークスルーが必要かもしれない。我々のグループでは「空間反転対称性の破れ」という概念を拡張する試みも行っており [111]、今後の発展に期待している。

7 おわりに

「はじめる前に」に書いたようにやや意気込んでこのテキストを書き始めましたが、やや不完全燃焼のまま脱稿することになりましたことをお詫び申し上げます。このテキストの脱稿後も加筆修正を続けていくつもりです。学生さんとの共同作業や私自身の発展を通じて少しづつ良いものにしていきたいと考えています。それは主に私の研究グループの大学院生に配ることを想定していますが、他にも希望される方がいらっしゃる場合はその時点で出来ているものをお渡ししたいと考えています。

このテキストに書いた内容の大半は初歩的な解説であり、私自身の研究にとっては基礎となっている部分にあたります。これらの内容を勉強するきっかけの多くはこれまでの共同研究者から与えていただきました。特に山田耕作、小形正男、田中康寛、望月維人、宇田川将文、Manfred Sigrist の各氏に感謝します。また、この1年4ヶ月の間に大学院生の吉田智大、丸山大輔、高松周平、川辺俊介の各氏と一緒に超伝導の勉強をしたことは、このテキストを書くよいモチベーションになりました。

このテキストを書く機会を与えていただいた重い電子系若手秋の学校の世話人の先生方と参加者の皆様に心からお礼申し上げます。最後に、物性研究への転載にあたってお世話になった物性研究刊行会の野坂京子さんに感謝します。

参考文献

[1] 超伝導発見に関するエピソードは数多くの文献で紹介されている。特に新しいものとして、前野悦輝，岩佐義宏，鹿野田一司：「"Door meten tot weten" —超伝導発見100周年—」日本物理学会誌 **66** (2011) No.7, 553.

[2] 柳瀬陽一：「スピン三重項超伝導体の d ベクトル」物性研究 **97** (2011) No.2, 99-148.

[3] 柳瀬陽一，播磨尚朝：「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その 1）— 孤立原子におけるスピン軌道相互作用の定量的評価 —」固体物理 **46** (2011) No.5, 229.

[4] 柳瀬陽一，播磨尚朝：「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その 2）— 空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用 —」固体物理 **46** (2011) No.6, 283.

[5] "Non-centrosymmetric Superconductivity" *ed. by* M. Sigrist and E. Bauer, Springer 社から出版予定.

[6] 柳瀬陽一：「有限の運動量を持つ超伝導クーパー対」パリティ **26** (2011) No.2, 44.

[7] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer: Phys. Rev. **106** (1957) 162.

[8] 柳瀬陽一，萬直行：「ドープされた半導体の局在と超伝導 — ホウ素ドープダイヤモンド，SiC，Si —」固体物理 **43** (2008) No.10, 637.

[9] N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, S. Ikeda, E Yamamoto, Y. Okuda, Y. Miyauchi, R. Settai, and Y. nuki: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 083706.

[10] N. Momono, T. Matsuzaki, M. Oda, and M. Ido: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2832.

[11] J. Carbotte: Rev. Mod. Phys. **62** (1990) 1027.

[12] MgB_2 に適用された例として、H.-J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie: Phys. Rev. B **66** (2002) 020513(R).

[13] A. J. Leggett: in *"Modern Trends in the Theory of Condensed Matter"* (Springer, 1980) p.14.

[14] P. Nozieres and S. Schimit-Rink: J. Low. Temp. Phys. **59** (1985) 195.

[15] 柳瀬陽一，山田耕作：「超伝導の強結合理論による擬ギャップ現象の理論」物性研究 **72** (1999) 487.

[16] Q. Chen, J. Stajic, S. Tan, and K. Levin: Phys. Rep. **412** (2005) 1.

[17] 柳瀬陽一，重城貴信，山田耕作：「高温超伝導体の擬ギャップの理論」固体物理 **35** (2000) No.7, 485.

[18] S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, and S. Stringari: Rev. Mod. Phys. **80** (2008) 1215.

[19] 大橋洋士：「フェルミ原子ガス超流動における BCS 状態とボーズ凝縮のクロスオーバー」固体物理 **41** (2006) 445.

[20] 重城貴信：「高温超伝導体の磁場侵入長 —超伝導状態のフェルミ液体論—」固体物理 **37** (2002) No.7.

[21] 岡部拓也：「「異常金属」のフェルミ液体論」日本物理学会誌 **54** (1999) No.7, 562.

[22] 西尾太一郎：「第 1.5 種超伝導」日本物理学会誌 **66** (2011) No.3, 201.

[23] 前野悦輝，出口和彦：「スピン三重項超伝導：ルテニウム酸化物で実現した新しい量子凝縮状態」日本物理学会誌 **56** (2001) 817.

[24] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657.

[25] 犬井鉄郎，田辺行人，小野寺嘉孝「応用群論 —群表現と物理学—」（裳華房）.

[26] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3678.

[27] K. Hoshihara and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2679.

[28] W. C. Wu and R. Joynt: Phys. Rev. B **64** (2001) 100507.

[29] T. Takimoto: Phys. Rev. B **62** (2000) R14641.

[30] K. Miyake and O. Narikiyo: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1423.

[31] 林伸彦，Manfred Sigrist：「空間反転対称性のない系での超伝導」固体物理 **41** (2006) No.10, 631.

[32] 藤本聡：「空間反転対称性のない物質における超伝導」日本物理学会誌 **63** (2008) No.1, 18.

[33] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri, and M. Sigrist: Phys. Rev. B **73** (2006) 092508; *ibid* 024504.

[34] M. Sato: Phys. Rev. B **73** (2006) 214502.

[35] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 124711.

[36] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 043712.

[37] T. Micklitz and M. R. Norman: Phys. Rev. B **80** (2009) 100506(R).

[38] Y. Machida, A. Itoh, Y. So, K. Izawa, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Onuki, Y. Tsutsumi, and K. Machida: arXiv:1107.3082.

[39] D. A. Walko, J.-I. Hong, T. V. Chandrasekhar Rao, Z. Wawrzak, D. N. Seidman, W. P. Halperin, and M. J. Bedzyk: Phys. Rev. B **63** (2001) 054522.

[40] J. M. Luttinger and J. C. Ward: Phys. Rev. **118** (1960) 1417; J. M. Luttinger: Phys. Rev. **119** (1960) 1153.

[41] Y. Yanase and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1534.

[42] G. Baym and L. P. Kadanoff: Phys. Rev. **124** (1961) 287; Phys. Rev. **127** (1962) 1391.

[43] レビューとして、W. E. Pickett: Rev. Mod. Phys. **61** (1989) 433; 749(E).

[44] レビューとして、Z. X. Shen and D. S. Dessau: Phys. Rep. **253** (1995) 1.

[45] Y. Yanase and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn **68** (1999) 548.

[46] T. Takimoto and T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn **67** (1998) 3570.

[47] M. Ogata and H. Fukuyama: Rep. Prog. Phys. **71** (2008) 036501.

[48] Y. Fuseya, H. Kohno, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2914.

[49] 田仲由喜夫，浅野泰寛，横山毅人：「奇周波数クーパー対と超伝導近接効果」固体物理 **42** (2007) 345.

[50] Y. Tanaka, Y. Yanase, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2053; A. Kobayashi, Y. Tanaka, M. Ogata, and Y. Suzumura: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1115.

[51] H. Kontani and S. Onari: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 157001.

[52] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi, and Y. Ono; J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 123707.

[53] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1993.

[54] 野村拓司，山田耕作：「フェルミ液体論に基づく異方的超伝導理論の発展」日本物理学会誌 **59** (2004) 893.

[55] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 404.

[56] P. Fulde and R. A. Ferrell: Phys. Rev. **135** (1964) A550.

[57] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47** (1964) 1136 [Sov. Phys. JETP **20** (1965) 762].

[58] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Conf. Seri. **150** (2009) 052287.

[59] Y. Matsuda and H. Shimahara: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051005.

[60] 安立裕人，池田隆介：「ゼーマン効果と超伝導渦糸状態」固体物理 **42** (2007) No.10, 647.

[61] 池田隆介：「磁場下の超伝導」日本物理学会誌 **65** (2010) No.8, 598.

[62] 嶋原浩：「FFLO 状態と新しい超伝導体」物性研究 **96** (2011) 501.

[63] D. F. Agterberg, Z. Zheng, and S. Mukherjee: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 017001.

[64] Y. Tokiwa, R. Movshovich, F. Ronning, E. D. Bauer, P. Papin, A. D. Bianchi, J. F. Rauscher, S. M. Kauzlarich, and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 037001.

[65] R. Ikeda: Phys. Rev. B **81** (2010) 060510.

[66] Y. Yanase: New J. Phys. **11** (2009) 055056.

[67] A. B. Vorontsov and M. J. Graf: Phys. Rev. B **74** (2006) 172504.

[68] 青木大，本間佳哉，塩川佳伸，芳賀芳範，松田達磨，立岩尚之，池田修悟，酒井宏典，山本悦嗣，中村彰夫，安岡弘志，山上浩志，摂待力生，本多史憲，大貫惇睦：「重い電子系形成途上で出現する $NpPd_5Al_2$ の異方的超伝導」固体物理 **42** (2007) No.9, 569.

[69] 青木大，芳賀芳範，大貫惇睦：「超ウラン・ネプツニウム化合物における重い電子系超伝導」物理学会誌 **63** (2008) No.2, 129.

[70] K. Kumagai, H. Shishido, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 137004.

[71] S. Uji, T. Terashima, M. Nishimura, Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, H. Cui, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Tokumoto, E. S. Choi, T. Tokumoto, D. Graf, and J. S. Brooks: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 157001.

[72] R. Lortz, Y. Wang, A. Demuer, P. H. M. Bttger, B. Bergk, G. Zwicknagl, Y. Nakazawa, and J. Wosnitza: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 187002.

[73] B.-L. Young, R. R. Urbano, N. J. Curro, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, A. B. Vorontsov, and M. J. Graf: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 036402.

[74] M. Kenzelmann, T. Strassle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. D. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: Science **321** (2008) 1652.

[75] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114715.

[76] K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 123703.

[77] R. Ikeda, Y. Hatakeyama, and K. Aoyama: Phys. Rev. B **82** (2010) 060510; Y. Hatakeyama and R. Ikeda: Phys. Rev. B **83** (2011) 224518.

[78] Y. Kato, C. D. Batista, and I. Vekhter: Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 096401.

[79] K. M. Suzuki, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B **83** (2011) 140503(R).

[80] A. Aperis, G. Varelogiannis, P. B. Littlewood, and B. D. Simons: J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 434235.

[81] D. F. Agterberg, M. Sigrist, and H. Tsunetsugu: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 207004.

[82] 奥村雅彦：「フェルミ原子光格子系の基礎知識」物性研究 **96** (2011) No.6, 617.

[83] 手塚真樹：「インバランス系における超流動—トラップ中の中性原子系で観測されたフェルミ凝縮体—」物性研究 **95** (2010) 34.

[84] Y. Liao, A. S. C. Rittner, T. Paprotta, W. Li, G. B. Partridge, R. G. Hulet, S. K. Baur, and E. J. Mueller: Nature **467** (2010) 567.

[85] Y. Yanase: Phys. Rev. B **80** (2009) 220510(R).

[86] T. Yoshida and Y. Yanase: submitted to Phys. Rev. A.

[87] D. Vollhardt and P. Wolfe: "The Superfluid Phases of Helium 3"

[88] 堤康雅：「円筒容器中の超流動 ^{3}He-A 相における織目構造」物性研究 **94** (2010) 26.

[89] 青山和司：「多孔質媒質中における超流動 ^{3}He」物性研究 **94** (2010) 271.

[90] P. W. Anderson: Phys. Rev. B **30** (1984) 4000.

[91] J. A. Sauls: Adv. Phys. **43** (1994) 153.

[92] R. Joynt and L. Taillefer: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 235.

[93] 研究会報告「スピン三重項超伝導をめぐって」物性研究 **68** (1997) 755.

[94] 石田憲二，藤秀樹，北岡良雄：「強相関電子系におけるスピン三重項超伝導 –NMR 実験を中心として–」固体物理 **38** (2003) No.3, 179.

[95] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1374.

[96] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3129.

[97] H. Tou, K. Ishida, and Y. Kitaoka: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1245.

[98] Y. Yanase and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 673.

[99] Y. Yanase, M, Mochizuki, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2568.

[100] M. Udagawa, Y. Yanase, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2905.

[101] K. Machida, T. Nishira, and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3364.

[102] 橘高俊一郎：私信.

[103] 石田憲二：「層状ルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 の核磁気共鳴実験—スピン三重項超伝導の d vector の問題—」物性研究 **95** (2010) 1.

[104] 佐藤昌利：「トポロジカル超伝導体入門」物性研究 **94** (2010) 311.

[105] 石田憲二，服部泰佑，井原慶彦，中井祐介，佐藤憲昭，出口和彦，田村暢之，佐藤伊佐務：「U 系重い電子系超伝導体 UCoGe における新奇な超伝導状態—コバルト核四重極共鳴 (^{59}Co NQR) 実験による強磁性と超伝導の微視的共存—」固体物理 **45** (2010) No.6, 319.

[106] A. D. Huxley, S. J. C. Yates, F. Levy, and I. Sheikin: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051011.

[107] 柳瀬陽一，播磨尚朝：「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態（その 3)」固体物理 2011 年 10 月頃執筆予定.

[108] Special topics "Frontiers of Novel Superconductivity in Heavy Fermion Compounds", J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) No.5.

[109] 竹内徹也，摂待力生，大貫惇睦，播磨尚朝：「空間反転対称性が破れた重い電子系 $CePt_3Si$ の超伝導」固体物理 **42** (2007) No.7.

[110] 摂待力生，河井友也，宮内裕一郎，奥田悠介，大貫惇睦，竹内徹也，立岩尚之，松田達磨，芳賀芳範，播磨尚朝：「量子臨界点にある $CeIrSi_3$ のスピンシングレットとスピントリプレットが混ざり合った超伝導」固体物理 **43** (2008) No.8, 459.

[111] 丸山大輔，Manfred Sigrist，柳瀬陽一：arXiv:1110.6000.

教科書リスト

以下の教科書や総合的なレビュー論文は、私自身の研究のほか大学院講義や輪講で用いたことがあるものが中心となっています。そのため、これは決して網羅的なリストではなく他に優れた教科書が数多くあることをご注意ください。それらを含めることができなかったのは私の不勉強によるものです。

超伝導

[A1] ティンカム,「超伝導入門」（ロンドン理論やＧＬ理論の解説が豊富）

[A2] シュリーファー, "Theory of Superconductivity" （グリーン関数を用いた超伝導理論）

[A3] ド・ジャン, "Superconductivity of Metals and Alloyrs" （不均一系超伝導の解説が豊富）

[A4] アブリコソフ,「金属物理学の基礎（下）」（含蓄深いが誤植も多い）

[A5] 中嶋 貞雄,「超伝導入門」

[A6] 恒藤 敏彦,「超伝導・超流動」

[A7] 斯波 弘行,「固体の電子論（５章）」（BCS 理論の解説、やや発展的な内容も含む）

[A8] 福山 秀敏,「大学院物性物理学＜２＞強相関電子系」

[A9] Kopnin "Theory of Nonequilibrium Superconductivity" （超伝導の準古典理論の詳しい解説）

異方的超伝導・超流動

[B1] 山田 一雄，大見 哲巨,「超流動」（ヘリウムの超流動）

[B2] A. J. Leggett, "A theoretical description of the new phases of liquid ^{3}He" Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331. （ヘリウム３のスピン三重項超流動）

[B3] 黒木 和彦，青木 秀夫,「超伝導」（強相関電子系の超伝導）

[B4] 福山 秀俊，秋光 純編,「超伝導ハンドブック」（超伝導物質の数々が紹介されている）

[B5] M. Sigrist and K. Ueda, "Phenomenological theory of unconventional superconductivity" Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239. （異方的超伝導の現象論）

[B6] 上田 和夫,「遍歴電子系の磁性と超伝導（第１章）」川畑 有郷・安岡 弘志編（異方的超伝導の現象論）

[B7] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada, "Theory of Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems" Phys. Rep. **387** (2003) 1. （異方的超伝導の微視的理論）

[B8] 守谷 亨,「磁性物理学」(スピン揺らぎによる超伝導)

[B9] T. Moriya and K. Ueda, "Spin fluctuations and high temperature superconductivity" Adv. Phys. **49** (2000) 555. (スピン揺らぎによる超伝導)

[B10] 「物性研究」のシリーズ「超伝導・超流動研究の接点」(2009-2011).
複数の著者が超伝導・超流動に関する最近の話題を解説しているおり、参考になると思う.

[B11] C. Pfleiderer "Superconducting phases of f-electron compounds" Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 1551. (重い電子系超伝導の比較的新しいレビュー)

固体物理学の基礎

[C1] キッテル,「固体物理学入門」

[C2] アシュクロフト, マーミン,「固体物理の基礎」

[C3] ザイマン,「固体物性論の基礎」

強相関電子系

[D1] 斯波 弘行,「固体の電子論」

[D2] 斯波 弘行,「電子相関の物理」

[D3] 佐宗 哲郎,「強相関電子系の物理」

[D4] 芳田 奎,「磁性」

[D5] 山田 耕作,「電子相関」

[D6] 川畑 有郷,「電子相関」

[D7] 上田 和夫, 大貫 惇睦,「重い電子系の物理」

グリーン関数法

[E1] アブリコソフ, ゴルコフ, ジャロシンスキー,「統計物理学における場の量子論の方法」

[E2] フェッター, ワレッカ,「多粒子系の量子論」

[E3] 高田康民,「多体問題」