強相関電子系における超伝導

東京大学物性研究所　堀田貴嗣

1　はじめに

1.1　超伝導現象

超伝導とは, 巨視的なスケールで生じる量子力学的現象である. それを特徴づける本質的な現象として, マイスナー効果とジョセフソン効果がある. 前者は, 巨視的な大きさの超伝導体内部には磁場が侵入できないという現象であり, 超伝導体全体が一つの量子力学的状態になっていることの現れである. 後者は2つの超伝導体を接合させたとき, 位相差に伴う電流が流れる現象であり, 超伝導体が振幅と位相を有する一つの波動関数で記述されていることの直接的な証拠である.

これらの現象は, 秩序変数として巨視的な電子場を仮定すれば, 2次相転移の現象論である Ginzburg-Landau (GL) 理論によって理解される [1]. その巨視的電子場の正体は BCS 理論によって明らかにされた [2]. それによると, フェルミ面近傍の電子間に引力が働いている系においては, たとえ引力がどんなに弱くとも電子は必ず対を形成し, フェルミ球は不安定になる. GL 理論において仮定された巨視的電子場というのは, まさしくこの電子対波動関数であり, 現象論的に導入された GL 方程式のパラメータも BCS 理論によって微視的に決めることができる. しかし, 引力の大きさ, あるいは超伝導転移温度 T_c そのものといってもよいが, それは BCS 理論の段階では依然パラメータに過ぎない. BCS 理論において重要であるのは, 電子間引力を仮定すれば超伝導現象は全て説明できる, ということである.

電子間引力の起源として, BCS 理論は電子フォノン相互作用を想定していた. T_c に同位体効果が見られることから, 電子フォノン相互作用が超伝導において本質的な役割を果たしていることは BCS 理論以前から予想されていたのだが, 電子フォノン系において第一原理的な立場から T_c を決める処方せんは Migdal-Eliashberg (ME) 理論を待たねばならかった [3, 4]. フォノンのエネルギーがフェルミエネルギー E_F より十分小さい断熱領域に制限されるものの, それは通常の金属であれば概ね満たされており問題はない. 中性子散乱の実験から決定されたフォノンのスペクトルとバンド計算の結果があれば, ME 理論に基づいて, 原理的にはパラメータなしに T_c を決定することができるようになったわけである.

以上, これまでの超伝導理論の進化の様子をキーワードを添えて簡単にまとめると次のようになる.

(1) 実験事実：マイスナー効果. ジョセフソン効果.

(2) GL 理論：現象論. 巨視的な電子場.

(3) BCS 理論：有効ハミルトニアン. 対形成.

(4) ME 理論：第一原理ハミルトニアン. T_c の決定.

一見すると超伝導理論はこれで完成したかのように思える. しかし, 実はまだ不十分なものであることが, 重い電子系における超伝導 [5] や銅酸化物高温超伝導 (HTSC) [6, 7, 8]

など一連の「強相関電子系の超伝導」の出現によって明らかになったのである．これらの超伝導機構は従来の超伝導理論では説明されない，というのはよく言われることであるが，それでは一体どの段階に立ち戻って考えなければならないのだろうか？

1.2　超伝導機構の解明とは？

超伝導が２次相転移現象である以上，GL 方程式の有効性を疑う理由はない．つまり強相関電子系の超伝導でも，(2) の現象論の段階で議論することには何ら問題はないのである．但し，超伝導の秩序変数はハミルトニアンの持つ対称性に支配されているため，２次相転移に際して破られる対称性は $U(1)$ ゲージ対称性のみとは限らない．この点は，重い電子系において群論に基づいて詳細に考察がなされ，現象論の段階で非常に豊富な結果がもたらされている [9]．一方 HTSC に関して言えば，準２次元系で揺らぎが強いことなどから磁束格子状態に対して新たな知見が得られている [10]．

それでは (3) はどうであろうか？HTSC に対しては，エニオン超伝導理論など単に電子対の凝縮に依らない超伝導の可能性も示唆されたが，シャピロステップなどの実験結果から，HTSC においてもクーパー対が超伝導状態における電荷担体になっていることが確認されており，基本的にはクーパー対のボーズ凝縮によるものと理解されている．重い電子系の超伝導に対しても，磁束量子が $h/2e$ となっていることからクーパー対の存在は確認されており，加えて T_c において非常に大きな比熱の跳びが観測されることから，電子間相互作用によって重くなった準粒子そのものがクーパー対を形成していると考えられる．但し，強い電子相関のためクーパー対の対称性は等方的な s-波ではなく，電子が避け合うようにして対を組む p-波または d-波であると考えられている．これは，低温において様々な物理量にベキ的な温度依存性が見られることなどからほぼ間違いないと思われる．そこで p-波や d-波をもたらす引力相互作用を適当に仮定すれば，つまり T_c の絶対値を問題にしなければ，強相関電子系の超伝導に対しても BCS 理論の枠内で色々な物理量を計算することが可能になる [11]．これによって p-波や d-波であることを活かした理論や実験，例えば先にあげた低温での物理量の温度依存性，不純物効果，クーパー対が内部位相を持つことによる特異なトンネル現象に関するものが積極的に考案されており，強相関電子系における超伝導の研究を非常に活発なものにしている．

しかし，HTSC の T_c はなぜ高いのか，あるいは電子相関によって重くなった準粒子が一体どうやって対を組むのか，という根源的なことを問題にすると，引力相互作用を仮定する，あるいは T_c をパラメータとする (3) の段階は意味をなさない．それに答えるには (4) の段階に進まなければならないのだが，電子相関が強い場合の超伝導に対してはこの段階が空白なのである．すなわち，(4) の段階を明らかにすることこそが，強相関電子系の超伝導機構の解明であると考えられる．ここにはフォノン機構による超伝導も含まれることに注意して欲しい．ME 理論はフォノンのエネルギーが E_{F} より小さい断熱領域でのみ妥当であり，逆に E_{F} が小さく本質的に強相関電子系になっている非断熱領域に対しては，依然として有効な処方せんはないからである．

(4) の段階で超伝導機構を明らかにするというのは，系を記述するハミルトニアンに基づいて，様々な実験結果や正常状態の物性と矛盾なく T_c を理論的に予測することに他ならない．つまり，d-p モデルや周期的アンダーソンモデルといった強相関電子系を表現する

模型に基づいて T_c を実際に計算するのである. その計算手法については様々なものが考えられるが, 強相関電子系の超伝導もクーパー対のボーズ凝縮によるものである以上, 従来のグリーン関数法に基づく枠組で超伝導状態を議論するのが自然であろう. もちろん, 電子相関が強いために単純な平均場近似は適用できず, それを越えた効果を何らかの近似によって取り込まなければならないが, その妥当性には常に注意しなければならない.

なお, T_c というのは, 様々な近似・仮定を置いて計算をした最終結果であるため誤差が蓄積しやすく, 定量的な議論は困難であることが多い. しかし, そのことと (3) の段階で T_c の定量的議論に意味がないことを混同してはならない. (3) においては T_c そのものがパラメータであるから, その大きさを云々しても仕方がないのは当然であるが, 第一原理的なハミルトニアンから T_c を計算するということの目的は, それで記述される系が超伝導になるのか, なるとしたらどの程度の T_c を持つのかを明らかにすることであり, 問題の階層がそもそも違っているのである.

本稿の構成は次の通りである. まずグリーン関数法に基づく超伝導理論の枠組を説明するために, 2 章では BCS 理論を, 3 章では ME 理論を紹介する. そして, 非断熱領域の電子・格子系の超伝導や強相関電子系における超伝導をグリーン関数法に基づいて理解する考え方を 4 章および 5 章で述べる. なお本稿では, $\hbar = k_{\mathrm{B}} = 1$ とした単位を用いる.

2 BCS 理論

1957 年に Bardeen, Cooper そして Schrieffer によって発表された BCS 理論 [2] は, 超伝導現象を微視的な立場から理解することに成功した. この章では, その BCS 理論の精神を簡単に解説する.

2.1 BCS ハミルトニアン

金属中の電子は, 互いのクーロン斥力相互作用やイオンとの相互作用の影響を受けながら運動している. そのような状況を表現する第一原理的なハミルトニアンから出発して超伝導を議論することはひとまず置くことにして, ここでは次のように非常に簡単化された状況を考えることにしよう. まず, Landau のフェルミ液体論の精神に則り, クーロン斥力の効果は電子が準粒子として振舞うことに取り込まれているとする [12]. そして, その準粒子の残留相互作用や電子・イオン相互作用に起因する有効相互作用などによって, フェルミ面近傍の準粒子間に実効的な引力相互作用 $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ が働いているとする. もちろん

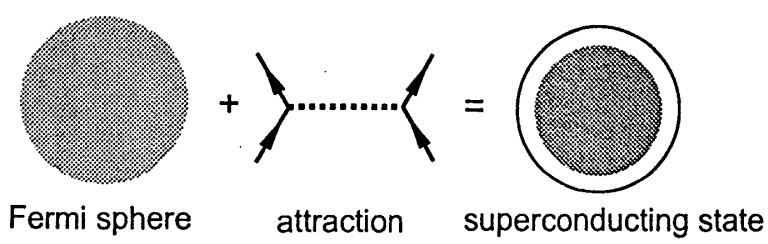

図 1: BCS 理論の概念図.

なぜ引力相互作用が生じるのかは重要なことであり，本稿のテーマもまさしくそこにあるのだが，BCS 理論の段階で本質的なことは，「フェルミ球＋引力」という系を仮定すれば基本的に全ての超伝導現象が説明できる，ということなのである．

さて，以上のような状況は

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}',\mathbf{k}) c^{\dagger}_{-\mathbf{k}'\downarrow} c^{\dagger}_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \tag{1}$$

という有効ハミルトニアンで記述される．簡単のため，反平行スピン間の相互作用のみ考えることにする．また $c_{\mathbf{k}\sigma}$ は運動量 $\mathbf{k}$，スピン σ の準粒子に対する消滅演算子であり，$\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は Hartree-Fock 近似やそれを越えた相関効果も実効的に取り込まれた 1 粒子エネルギーとする．

2.2 Cooper 不安定性

まず正常状態における Cooper 不安定性を議論しよう．Cooper の原論文においてはフェルミ球上の 2 電子問題を考えているが，ここでは H で記述される系に 2 電子を付け加えたときの応答関数を線形応答理論に基づいて考察する [13]．具体的には，$\Psi \equiv \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\downarrow}$（$\psi_{\mathbf{k}}$ は電子対の対称性を表す形状因子）に対する一般化された感受率

$$\chi = \int_0^{1/T} d\tau \langle e^{\tau H} \Psi e^{-\tau H} \Psi^{\dagger} \rangle \tag{2}$$

を計算すればよい．χ が発散する温度において，$\langle \Psi \rangle \neq 0$ で特徴づけられる秩序状態に系が自発的に転移すると考えられる．なお，T は温度であり，$\langle \cdots \rangle$ は H による熱力学的平均を意味する．

さて，いくつかの近似を用いてグリーン関数法に基づいて χ を評価してみよう．まず，χ をいわゆる Feynman 図形で表現したとき，図 2 (a) のような梯子型の図形だけを集める近似を行なう．これはバーテックス補正項と呼ばれる (b) のような図形を無視したことになっているが，その妥当性については後に議論する．さらに相互作用については，

$$V(\mathbf{k},\mathbf{k}') = -V_0 \theta(\omega_c - |\varepsilon_{\mathbf{k}}|)\theta(\omega_c - |\varepsilon_{\mathbf{k}'}|) \tag{3}$$

のようにフェルミ面近傍 ω_c 程度の範囲でのみ等方的な引力 $-V_0$ が働くとし，s-波対 ($\psi_{\mathbf{k}} = 1$) を考える．なお $\theta(x)$ は階段関数である．これらの近似の下で χ は

$$\chi = \chi_0/(1 - V_0 \chi_0) \tag{4}$$

とまとめられる．ここで χ_0 は

$$\chi_0 = \sum_k G_0(k) G_0(-k) \tag{5}$$

であり，正常状態の 1 粒子グリーン関数 G_0 は

$$G_0(k) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \tag{6}$$

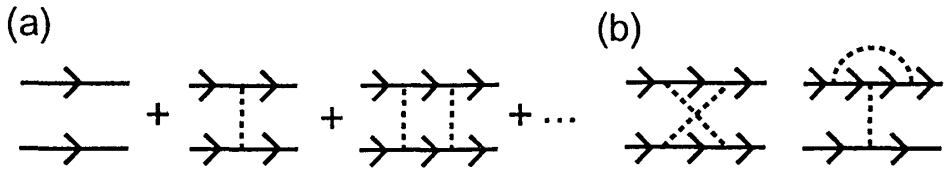

図 2: χ の Feynman 図形.

で与えられる. なお, $\omega_n = \pi T(2n+1)$ はフェルミオン松原振動数であり,

$$k \equiv (\mathbf{k}, i\omega_n), \quad \sum_k \equiv T\sum_n \sum_{\mathbf{k}} \tag{7}$$

という短縮された記法を用いている. 先ほどの切断周波数 ω_c を導入して χ_0 を計算すると

$$\chi_0 = N_0 \ln(1.13\ \omega_c/T) \tag{8}$$

となる. N_0 はフェルミ面での状態密度である. 以上より, χ が発散する温度 T_c は

$$T_c = 1.13\ \omega_c \exp(-1/V_0 N_0) \tag{9}$$

と求まる. すなわち, フェルミ面近傍の電子間に引力が働いているような系は, ある有限な温度 T_c において $\langle\Psi\rangle$ という秩序変数で特徴づけられる状態, つまり超伝導状態に転移することが示された.

2.3 Dyson-Gor'kov 方程式

前節において H で記述される系が $T = T_c$ において超伝導状態に転移することは示されたが, T_c 以下での秩序変数 $\langle cc\rangle$ の大きさなどについては何もわからない. それを調べるためには, $\langle cc\rangle$ が有限であると仮定して理論を構築し, その後に $\langle cc\rangle$ を自己無矛盾に決めることによって理論を完結させれば良い. 最初から平均場近似に限定して正準変換によって計算することもできるが, ここでは後への応用も考えて, グリーン関数法に基づく方法を用いる.

まず, 通常のグリーン関数 G は次で定義される.

$$G(k) \equiv -\int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma}\rangle. \tag{10}$$

超伝導状態においては $\langle cc\rangle \neq 0$ であることから, 次の異常グリーン関数 F を導入する.

$$F(k) \equiv -\int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{k}\downarrow}\rangle. \tag{11}$$

これら 2 種類のグリーン関数に対応して, 通常の自己エネルギー Σ と異常自己エネルギーと呼ばれる量 ϕ を導入すると, 超伝導状態における Dyson-Gor'kov 方程式（図 3）は

$$\begin{aligned} G(k) &= G_0(k) + G_0(k)\Sigma(k)G(k) + G_0(k)\phi(k)F^\dagger(k), \\ F^\dagger(k) &= G_0(-k)\Sigma(-k)F^\dagger(k) - G_0(-k)\phi(-k)G(k) \end{aligned} \tag{12}$$

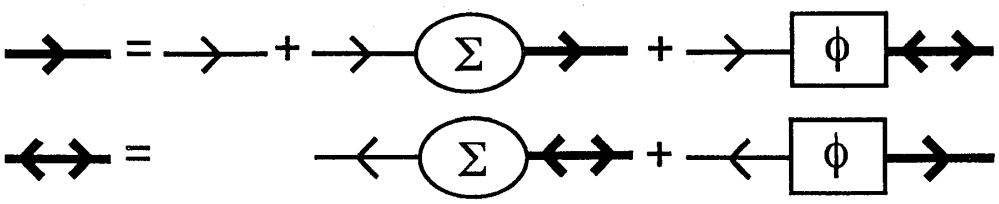

図 3: Dyson-Gor'kov 方程式の図形表示.

で与えられる. なお T_c を計算するときには, (12) 式を線形化した

$$\begin{cases} G^{-1}(k) = G_0^{-1}(k) - \Sigma(k), \\ F^\dagger(k) = -G(-k)G(k)\phi(-k) \end{cases} \tag{13}$$

を解けばよい.

さて, Dyson-Gor'kov 方程式を解いて G と $F^\dagger$ を求めれば原理的には T_c 以下の超伝導体の性質を厳密に議論できるのだが, よほど特殊なモデルでも考えない限り, 自己エネルギーを計算するには何らかの近似が必要になる. ここでは最も簡単な Hartree-Fock-Gor'kov (HFG) 近似, すなわち平均場近似を採用しよう. 図 4 (a) の Hartree 項は $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ に含まれているのであらわに考慮する必要はなく, $\Sigma = 0$ とおける. 一方, (b) の Gor'kov 項は

$$\phi(k) = \sum_{k'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')F(k') \equiv \Delta_{\mathbf{k}} \tag{14}$$

で与えられる. この ϕ (あるいは $\Delta_{\mathbf{k}}$) はギャップ関数とよばれ, 超伝導状態を特徴づける秩序変数である. 以上より, G と $F^\dagger$ の満たす方程式は

$$\begin{cases} (i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{k}})G(k) - \Delta_{\mathbf{k}}F^\dagger(k) = 1 \\ -(i\omega_n + \varepsilon_{-\mathbf{k}})F^\dagger(k) + \Delta_{\mathbf{k}}^* G(k) = 0 \end{cases} \tag{15}$$

となり, これを G および $F^\dagger$ について解くと,

$$G(k) = \frac{i\omega_n + \varepsilon_{\mathbf{k}}}{(i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}}^2}, \quad F^\dagger(k) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^*}{(i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}}^2} \tag{16}$$

が得られる. ここで,

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \tag{17}$$

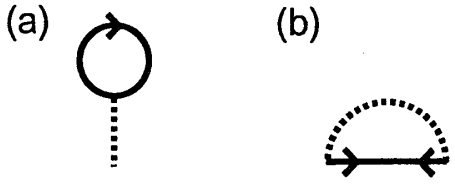

図 4: BCS ハミルトニアンに対する HFG 近似.

であり, ギャップ関数を決める自己無矛盾な方程式は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k},\mathbf{k}')\frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2T} \tag{18}$$

となる. これが良く知られた BCS ギャップ方程式であり, (3) 式のような相互作用を仮定すれば, (9) 式と同一の T_c が得られる. これは, 正常状態の不安定性が生じる温度として求めた T_c と, 秩序状態を仮定した超伝導状態においてそれが消失する温度として求めた T_c が一致することを示している. 同じ近似の下で, $T=0$ におけるギャップ $\Delta(0)$ は

$$\Delta(0) = 2\omega_c \exp(-1/V_0 N_0) \tag{19}$$

と求められ, これより $\Delta(0)/T_c = 1.76$ という BCS の普遍定数が求められる.

なお, 計算の詳細にはここでは触れないが, 上で求めた 2 つのグリーン関数を用いて超伝導体の熱力学的性質や外部応答も調べることができ, それらは実験結果を良く説明することを付け加えておく.

2.4 コヒーレンス長さ

ここで, 平均場近似の妥当性を確認しておこう. そのためにはコヒーレンス長さ, すなわち実空間におけるクーパー対の広がり ξ を見ればよい. $\langle c_{-\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\downarrow}\rangle$ のフーリエ変換からあらわに計算できるが, 不確定性関係から簡単に

$$\xi \sim v_{\mathrm{F}}/T_c \tag{20}$$

と見積もれる. なお, v_{F} はフェルミ速度である. 一方, 平均の電子間距離 d は

$$d \sim v_{\mathrm{F}}/E_{\mathrm{F}} \tag{21}$$

であるから, 1 つのクーパー対の広がりの中にある電子数 N は

$$N \sim (\xi/d)^3 \sim (E_{\mathrm{F}}/T_c)^3 \tag{22}$$

程度になる. 通常の金属では, $E_{\mathrm{F}}/T_c \sim 10^3 - 10^4$ であるから, N は $10^9 - 10^{12}$ と非常に大きな数になる. つまり, 相互作用する相手の電子の数が非常に大きいことになり, 平均場近似が妥当であることがわかる.

3 Migdal-Eliashberg 理論

前章では, 「フェルミ球＋引力相互作用」という系を考えれば, 超伝導体の性質は基本的に全て理解できることを示した. しかし, 元々斥力であるはずの電子間相互作用がどのようにして引力になるのであろうか？この章では, 電子・フォノン系のハミルトニアンから超伝導を議論する Migdal-Eliashberg 理論を簡単に紹介する.

3.1 モデル

電子・イオン系の一般的なハミルトニアンから出発することもできるが, ここでは簡単に, ハバード型の短距離斥力 U とアインシュタインフォノンを考えることにしよう. このときハミルトニアンは次で与えられる.

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sqrt{\alpha}\omega_0 \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}(a_i + a_i^\dagger) + \omega_0 \sum_i a_i^\dagger a_i. \tag{23}$$

ここでの $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は相互作用のない場合の 1 電子エネルギーであるとする. また, $n_{i\sigma} \equiv c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}$, $\rho_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$, α は無次元化された電子フォノン結合定数, ω_0 はフォノンのエネルギー, a_i は i サイトにおけるフォノンの消滅演算子である.

3.2 Migdal の定理

通常の金属においては, 電子の運動はイオンのそれに比べて十分速く, $E_{\mathrm{F}} \gg \omega_0$ が成り立っていると考えられる. このような断熱領域における超伝導を議論する前に, まず正常状態における電子およびフォノンの自己エネルギー Σ_n と Π_n を考えよう. 簡単のため, ここでは $U = 0$ とする.

電子グリーン関数 G およびフォノングリーン関数 D に対する Feynman-Dyson 方程式は図 5 (a) で与えられ,

$$G^{-1}(k) = G_0^{-1}(k) - \Sigma_n(k),\ D^{-1}(q) = D_0^{-1}(q) - \Pi_n(q) \tag{24}$$

となる. 無摂動フォノングリーン関数 D_0 は

$$D_0(q) = \frac{2\omega_0}{(i\nu_n)^2 - \omega_0^2} \tag{25}$$

である. ここで $\nu_n = 2\pi T n$ はボソン松原振動数である. 電子およびフォノンの自己エネルギーは, バーテックス関数 Λ を用いて

$$\Sigma_n(k) = -\alpha\omega_0^2 \sum_q G(k+q) D(q) \Lambda(k, k+q), \tag{26}$$

および

$$\Pi_n(q) = -2\alpha\omega_0^2 \sum_k G(k) G(k+q) \Lambda(k, k+q) \tag{27}$$

で与えられる. バーテックス関数の摂動展開は図 5 (b) のようになるが, Migdal の定理は高次の補正項が ω_0/E_{F} の程度の小さい量になることを主張する [3]. すなわち,

$$\Lambda = 1 + O(\omega_0/E_{\mathrm{F}}) \tag{28}$$

であり, 断熱領域では $\Lambda = 1$ と置くことができる. この近似の下で Π を評価すると, E_{F} 程度のエネルギーまでは $\Pi \approx -2\alpha\omega_0^2/E_{\mathrm{F}}$ となり, そこでは $D \approx D_0$ と近似して良いことがわかる.

ミグダルの定理の数学的な説明は原論文や適当な教科書を参照して頂くことにして, ここではその物理的意味を考えよう. バーテックス補正というのは, 電子によって引き起こ

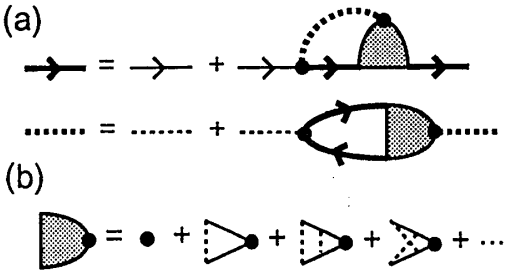

図 5: (a) 電子およびフォノングリーン関数に対する Feynman-Dyson 方程式の図形表示. (b) バーテックス関数の摂動展開の図形表示. • は裸の電子フォノン結合定数である.

されたイオンの変位が元の電子の運動に跳ね返る効果, すなわち電子の波動関数の変形を表す量である. 電子は, およそ $\tau_e \approx E_{\mathrm{F}}^{-1}$ 程度の間, 一つのサイトに滞在する. それに応じてイオンが変位し, 格子が局所的に歪むのだが, その反応時間は $\tau_i \approx \omega_0^{-1}$ 程度である. 断熱領域では $\tau_e \ll \tau_i$ であるから, 格子が電子に反応して歪んだときには, もはや電子はいなくなっていることになる. すなわち, 局所的な格子の歪みによる元の電子の運動への跳ね返りは事実上無視できることになる.

超伝導状態に転移して大きく変更を受ける電子状態は, E_{F} 近傍のギャップエネルギー程度の領域であり, それはせいぜい ω_0 程度であると考えられるので, Migdal の定理は超伝導状態においても依然として有効だと考えられる. よって電子フォノン相互作用による Σ と ϕ は, バーテックス補正項を無視して

$$\Sigma(k) = -\alpha\omega_0^2 \sum_{k'} D_0(k-k')G(k'), \tag{29}$$

$$\phi_{\mathrm{ph}}(k) = \alpha\omega_0^2 \sum_{k'} D_0(k-k')F(k') \tag{30}$$

と書くことができる.

3.3 電子間相互作用

次に電子間相互作用の影響を HFG 近似の範囲で議論しよう. Hartree 項は $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ に含ませることが出来るのであらわに考える必要はなく, U による Gor'kov 項

$$\phi_{\mathrm{el}}(k) = UT \sum_n \sum_{\mathbf{k}} F(k) \tag{31}$$

を考えれば良い. 電子間引力が働く領域は ω_0 程度までであるが, この振動数和は E_{F} 程度まで取る必要がある. そこで, ω_0 の数倍程度の切断周波数 ω_c を導入し, $|\omega_n| < \omega_c$ (領域 I) と $E_{\mathrm{F}} > |\omega_n| > \omega_c$ (領域 II) の 2 つの領域に分けて考え, II の寄与を取り込んだ有効相互作用を求めよう. 領域 II においてはフォノンの影響は無視できるので

$$F(k) \approx -G_0(k)G_0(-k)\phi_{\mathrm{el}}(k) \tag{32}$$

と近似でき,

$$\phi_{\rm el}(k) = UT\sum_n^{\rm I}\sum_{\mathbf{k}} F(k) - UT\sum_n^{\rm II}\sum_{\mathbf{k}} G_0(k)G_0(-k)\phi_{\rm el}(k) \tag{33}$$

と書ける. ここで, 有効クーロン斥力 $U_{\rm eff}$ を

$$U_{\rm eff} = U - U_{\rm eff}T\sum_n^{\rm II}\sum_{\mathbf{k}} UG_0(k)G_0(-k) \tag{34}$$

によって導入すれば,

$$\phi_{\rm el}(k) = U_{\rm eff}T\sum_n^{\rm I}\sum_{\mathbf{k}} F(k) \tag{35}$$

と書くことができる. さらに,

$$T\sum_n^{\rm II}\sum_{\mathbf{k}} G_0(k)G_0(-k) \approx N_0\ln(E_{\rm F}/\omega_c) \tag{36}$$

と見積もれるので, $U_{\rm eff}$ は

$$U_{\rm eff} = \frac{U}{1+UN_0\ln(E_{\rm F}/\omega_c)} \tag{37}$$

となる. これより断熱領域においては, 対形成に対してクーロン斥力の効果は弱められることがわかる.

物理的にはこれは, 相互作用の働く時間スケールが大きく違っていることに起因している. ある電子によって引き起こされたイオンの変位が元の電子の運動に跳ね返る効果がバーテックス補正であったが, その一方で局所的に格子が歪んだサイトには別の電子が引き付けられやすくなり, それがフォノンを介した遅延引力の定性的な説明である. 格子歪みを作る原因となった電子と後からそのサイトにやってきた電子の間にはクーロン斥力が存在するのだが, 元の電子は τ_e 程度しか滞在しておらず, すぐにどこかにいなくなってしまうので斥力の効果は弱められる, ということになる. なお, この節での議論は定性的なものであり, $U_{\rm eff}$ に定量的な意味を求めるのは危険であることを注意しておく.

3.4 Eliashberg 方程式

以上の結果を Dyson-Gor'kov 方程式に代入して整理すると次の一組の方程式が得られる.

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n}\sum_\ell \lambda(\omega_n-\omega_\ell)\frac{\omega_\ell}{\sqrt{\omega_\ell^2+|\Delta(i\omega_\ell)|^2}}, \tag{38}$$

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = \pi T\sum_\ell^{|\omega_\ell|<\omega_c}[\lambda(\omega_n-\omega_\ell)-\mu^*]\frac{\Delta(i\omega_\ell)}{\sqrt{\omega_\ell^2+|\Delta(i\omega_\ell)|^2}} \tag{39}$$

ここで, $Z(i\omega_n) = 1-\Sigma(i\omega_n)/(i\omega_n)$, $\Delta(i\omega_n) = [\phi_{\rm ph}(i\omega_n)+\phi_{\rm el}(i\omega_n)]/Z(i\omega_n)$, $\mu^* = U_{\rm eff}N_0$ である. 一方 $\lambda(x)$ は

$$\lambda(x) = \lambda\frac{\omega_0^2}{x^2+\omega_0^2} \tag{40}$$

で定義される関数であり, $\lambda \equiv 2\alpha\omega_0 N_0$ は良く知られた Eliashberg の電子フォノン結合定数である. 現実のフォノンはもちろんアインシュタインフォノンではないが, その場合でも中性子散乱などから決められるフォノンスペクトル関数を用いて $\lambda(x)$ を定義し直せばよい. そして Eliashberg 方程式を数値的に解くことによって, T_c の大きさや超伝導状態の物性を調べることができるのである.

4 非断熱領域における超伝導

アルカリ金属をドープしたフラーレン [14] や BEDT-TTF 塩 [15] などの分子性電荷移動錯体において, 30 K 程度の比較的高い超伝導転移温度が実現されている. その超伝導機構は, 1000 K のオーダーの高いエネルギー ω_0 を持つ局在した光学フォノンを媒介とした電子間引力であると考えられている. しかし, 分子内の電子間クーロン相互作用の効果が無視できないことに加え, そもそも ω_0 が $E_{\rm F}$ 程度になると, バーテックス補正を無視する従来の Eliashberg による強結合超伝導理論が適用できなくなる. そのような非断熱領域における超伝導をどのように理解すれば良いのだろうか?

4.1 バーテックス補正の効果

まず, $\omega_0/E_{\rm F}$ が大きくなっていったときに T_c がどのように変化するのかを定性的に考えてみよう [16]. $\omega_0 \ll E_{\rm F}$ のときには, 格子が変形する前に電子が飛び去るので, 格子変形の効果が電子の波動関数に対して影響を及ぼすことはなかった. しかし, ω_0 が大きくなってくると, 電子がそのサイトからいなくなる前に格子が歪んでポテンシャル井戸が形成されるので, 電子がそのサイトに滞在しやすくなる. そのため格子変形がさらに促進され, 別の電子から見ると, 断熱領域における場合よりも大きな格子歪みがあることになる. すなわち, 実効的に引力が強められることになり, T_c は上がることになる.

さらに ω_0 が大きくなって, 格子の運動が電子のそれに完全に追随できるようになると, 格子変形によるポテンシャルも強くなり引力も強められるのだが, バーテックス補正の別の性質が顔を出してくる. バーテックス補正はそもそも局所的電荷保存則, すなわちゲージ不変性と密接に関連している. 格子変形が大きくなって引力が強められ, 局所的に電荷が溜りやすくなってくると, それを均すような集団モード, すなわち南部・ゴールドストンモードが発生し, T_c は下がることになる. この集団モードはプラズマ振動として現れるので, 通常はエネルギーが高くて励起されることはないのだが, フェルミエネルギーが相対的に小さくなっている反断熱領域では, 比較的低エネルギーからそれが効いてくることになる.

4.2 ポーラロン超伝導

非断熱領域における超伝導を具体的に (23) 式のハミルトニアンに基づいて考える方法を紹介しよう.

4.2.1 Lang-Firsov 変換

非断熱領域を調べるには, Lang-Firsov 変換と呼ばれる次の正準変換を実行するのが便利である.

$$\bar{H} = e^{P} H\, e^{-P}. \tag{41}$$

ここで P は $P = -P^{\dagger} = \sqrt{\alpha}\sum_i \rho_i(a_i^{\dagger} - a_i)$ で定義される反エルミート演算子であるから, e^P はユニタリ演算子である. このユニタリ変換によって H は,

$$\bar{H} = -t \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} X_i^{\dagger} X_j + \text{h.c.}) + (U - 2\alpha\omega_0)\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \omega_0 \sum_i a_i^{\dagger} a_i \tag{42}$$

と変形される. ここで, 最近接サイト $\langle i,j\rangle$ 間のみ電子のホッピングエネルギー t がゼロではないとした. また, $X_i = \exp[\sqrt{\alpha}(a_i - a_i^{\dagger})]$ である.

4.2.2 有効ハミルトニアン

さて, (42) 式において $U = 2\alpha\omega_0$ の場合に注目しよう. この時, オンサイトの電子間相互作用は消えてしまい, 低エネルギー励起の振舞いは, たとえ強相関・強結合であっても殆んど自由電子に近いものになる [17]. このことは, $U = 2\alpha\omega_0$ に対して $\bar{H}$ から有効ハミルトニアン H_{eff} を導出するとはっきりする. $\alpha \gg 1$ の強結合領域において, t/ω_0 の 2 次までの範囲で H_{eff} を求めると

$$H_{\text{eff}} = -te^{-\alpha} \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - \tilde{\mu}\sum_i \rho_i + 2J \sum_{\langle i,j\rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \rho_i\rho_j/4) \tag{43}$$

となる [18]. ここで, $c_{i\sigma}$ は i サイトのスピン σ のポーラロンに対する消滅演算子, $\tilde{\mu}$ はポーラロン数から決まる化学ポテンシャル, $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ は $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^z S_j^z + (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)/2$ で定義され, $S_i^z = (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})/2$, $S_i^+ = c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}$, $S_i^- = c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\uparrow}$ である.

ポーラロンとは格子歪みの衣を纏った電子のことであり, バーテックス補正の効果は電子をポーラロンに変形することで取り入れられている. (43) 式の第 1 項は, このポーラロンの自由なホッピング運動を表すことに注意したい. なお, $e^{-\alpha}$ は良く知られた Holstein のバンド幅縮小因子である. 交換相互作用 J は, 仮想的な高エネルギーフォノン励起過程によるもので,

$$J = 2t^2 e^{-2\alpha} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(2\alpha)^{\ell}}{\ell!} \frac{1}{\ell\omega_0} \tag{44}$$

と書ける. $\alpha \gg 1$ では $J \sim t^2/(\alpha\omega_0)$ と見積もられるが, $U = 2\alpha\omega_0$ であるので, ハバードモデルにおいて U が十分大きいときの交換相互作用 $J = 2t^2/U$ と同じ表式になる.

4.2.3 HFG 近似

さて, この H_{eff} は元の電子・フォノン系の低エネルギー励起の振舞いや準粒子間の有効相互作用を良く記述し, また H におけるバーテックス補正の効果も有効相互作用に含まれるので, H_{eff} に基づいて平均場近似を行うならば, BCS 的な平均場近似でも超伝導に対して信頼性のある結果を与えることが期待される [19]. そこで H_{eff} に HFG 近似を適用

すると，1重項ペアに対して (18) 式と同一のギャップ方程式が得られる．但し，1ポーラロンエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は, Fock エネルギー $\Sigma_{\mathrm{F}}(\mathbf{k})$ を用いて

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2te^{-\alpha}\sum_{\mathbf{a}}\cos(\mathbf{a}\cdot\mathbf{k}) + \Sigma_{\mathrm{F}}(\mathbf{k}) - \tilde{\mu} \tag{45}$$

となる．ここで a は最近接サイトを表すベクトルである．なお, Hartree エネルギーは $\tilde{\mu}$ に繰り込まれているとする．また, 対相互作用 $V(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ は

$$V(\mathbf{k},\mathbf{k}') = -J\sum_{\mathbf{a}} e^{-i\mathbf{a}\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \tag{46}$$

で与えられる．

具体的に2次元正方格子で考えてみよう．このとき, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2\tilde{t}s_{\mathbf{k}} - \tilde{\mu}$ および $V(\mathbf{k},\mathbf{k}') = -J(s_{\mathbf{k}}s_{\mathbf{k}'} + d_{\mathbf{k}}d_{\mathbf{k}'})$ となる．ここで, $s_{\mathbf{k}} = \cos k_x + \cos k_y$, $d_{\mathbf{k}} = \cos k_x - \cos k_y$, $\tilde{t}$ は Fock エネルギーの寄与を繰り込んだポーラロンの有効ホッピングエネルギーである．対相互作用が分離型になっていることから, ギャップ方程式は簡単に解くことができる [19]．特にハーフフィリングでは d-波超伝導が現れるが, それは次のように解釈できる：非断熱フォノンの主な役割は, 電子間引力相互作用を与えるよりも, 電子に常にまとわりついてそれをポーラロンに変形させることにある．そして元々強い斥力があるために, ポーラロン同士は避け合うようにして対を形成する.[1]

4.2.4 HFG 近似の妥当性

この節での取り扱いは, 非断熱領域における超伝導を考える一般的な処方せんを与えている．すなわち, 電子の運動よりもエネルギーの高いプロセスを繰り込むことによって H_{eff} を導出し, それに HFG 近似を適用する, というシナリオである．もともと引力相互作用を仮定する BCS 理論とは異なり, HFG 近似でも得られた T_c には定量的な意味を求められる．ただし, H_{eff} に対する平均場近似の妥当性が保証されなければ当然意味はなくなる．今の場合 H_{eff} は, ポーラロンの自由ホッピング項＋相互作用項という形になっているので, 基本的に通常の平均場近似を適用することに問題はない．但しそのためには, ポーラロンのホッピングエネルギー $te^{-\alpha}$ が J より大きくなければならないが, それは

$$t/\omega_0 \ll \alpha e^{-\alpha} \tag{47}$$

を見たす強結合領域であれば満足される．この条件は H_{eff} を導出した仮定と無矛盾であるので, HFG 近似が妥当であることがわかる．

4.2.5 断熱および非断熱領域

T_c を ω_0 の関数として見たとき, どのように振舞うかを調べた結果を図6に示す．結合定数は $\alpha = 2$ に固定し, 電子数についてはハーフフィリングとした．実線は H_{eff} に HFG 近似を適用して得られた d-波の T_c, 破線は有限のバンド幅を考慮して Eliashberg 方程式を解いて得られた s-波の T_c である．それぞれバンド幅 W が 1 となるようにパラメータを調節してある．また, Eliashberg 方程式を解く際, 簡単のため $\mu^* = 0$ とした．

[1] もちろん $U < 2\alpha\omega_0$ であれば s-波が優勢になる．但しその場合は, 電荷密度波状態との競合が問題になる．

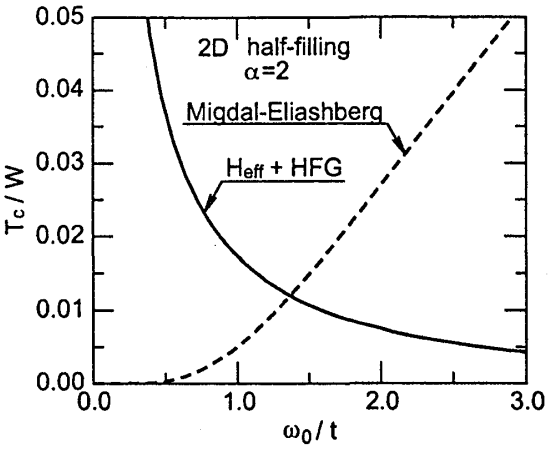

図 6: T_c の ω_0/t 依存性.

まず, 破線の ME 理論に基づく結果を見ると, ω_0 と共に T_c が上昇している. これは, 4.1 節で述べたように, 電子間引力が強くなっていくためである. ω_0/t が 1 より十分大きくなっても T_c は単調に上昇を続けるが, [2] その領域ではバーテックス補正を無視する Migdal の定理が妥当性を失うので, 非物理的な結果である. 一方実線の方を見ると, ω_0 が大きい領域で T_c が下がっているが, その領域では T_c を決めるエネルギースケールが J になっているからである. 物理的には, 4.1 節で定性的に考えたように, バーテックス補正に含まれる集団モードの効果であると解釈され, ω_0 が大きい領域での正しい振舞いを与えている. なお, ω_0/t が 1 より小さい領域では $H_{\rm eff}$ の妥当性が失われるので, 当然そこでの結果は定性的にも正しくない.

クーパー対の対称性も違っているので, 実線と破線を単純につなげることは当然できないだろうが, 断熱領域から非断熱領域へ移っていったときの T_c の振舞いは, 基本的に破線から実線への移りかわりとして理解されると考えられる.

5　強相関電子系における超伝導

さて, いよいよ主題である強相関電子系の超伝導に話題を移そう. この章では, 強相関電子系の超伝導の一般的な特徴を見たあとで, HTSC に焦点を絞ってその超伝導機構を議論する.

5.1　特徴

まず, 強相関電子系の超伝導に共通と思われる特徴を考えてみる. μSR による実験から, 強相関電子系と考えられる物質においては, 概ね T_c が $E_{\rm F}$ でスケールされることが示唆されている [20]. これは, 系に特徴的なエネルギースケールが基本的に $E_{\rm F}$ であるためと考えられるが, 同時にフェルミ球全体にわたる対形成を考えなければならないことを意味す

[2] $\omega_0 \to \infty$ で $T_c \to \infty$ とはならず, $T_c \approx W$ 程度に抑えられる.

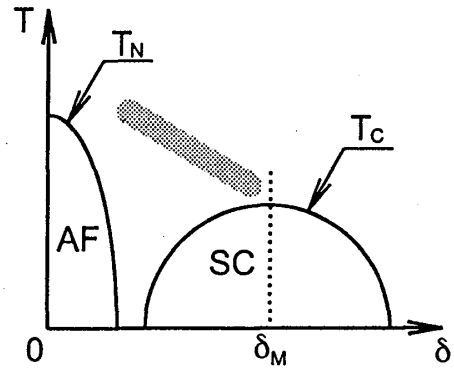

図 7: HTSC の相図（模式図）.

る. すなわち, ξ はフェルミ波数の逆数程度になり, 非常に短くなることが予想される. 実際, 強相関電子系の超伝導においては ξ は非常に短くなっているのだが, これはクーパー対の拡がりの中に含まれる電子数 N が $N \sim O(1)$ になること, すなわち BCS 理論の場合とは違って, そもそも平均場近似の妥当性が失われることを意味する. あるいはグリーン関数法の言葉で言うと, バーテックス補正の効果をきちんと考慮しなければならないことを意味する.

もう一つは, 強い斥力を避け合うように対を組む必要があるので, クーパー対は等方的な s-波ではないだろう, ということである. これは, 前章の非断熱・強相関領域における超伝導でも見られたことであり, 基本的に強相関電子系に共通した特徴であろうと思われる. 但し, 1 重項 d-波になるか 3 重項 p-波になるかは, 結晶構造の対称性も絡んでくるので一概には決められないようである.

5.2 銅酸化物高温超伝導体

強相関電子系の超伝導の典型的な例として, 本稿では HTSC を題材に選ぶ. HTSC に関しては, 様々な実験手法によってその物性が明らかにされてきた [21]. 本来はそれらを一つ一つ説明すべきであるが, 項数の都合上ごく簡単にまとめることにする.

まず, HTSC の相図はおよそ図 7 のようになっている. 図中 SC と書かれた領域が超伝導状態であり, あるホールドープ量 δ_M で T_c が最大になるので, その付近を最適ドープ領域と呼ぶ. そして, δ_M を境にして $\delta < \delta_M$ を低ドープ領域, $\delta > \delta_M$ を高ドープ領域と呼称する. 低ドープ領域の上部に斜めに引かれた線と SC の間が, いわゆる「擬ギャップ領域」であり, 長距離秩序には発達しないが, 何らかの秩序が形成されつつある領域であると見做されている. ドープ量がゼロの近傍では, 反強磁性 (AF) 秩序のある絶縁体となる.

図 8 に, 様々な HTSC 物質の電気抵抗率および核スピン緩和率 T_1 の実験結果を示した. (a) は高ドープから最適ドープ領域にある Tl-系の抵抗率の温度変化である [22]. 高ドープ側では抵抗率は T^2 に比例し, 通常のフェルミ液体の振舞いを示す. ドープ量を減らしていくと T_c は上昇していくが, 同時に抵抗率の絶対値が大きくなっていき, 温度依存性も T^2 から T に連続的に変化していく. (b) は最適ドープから低ドープ領域における HTSC

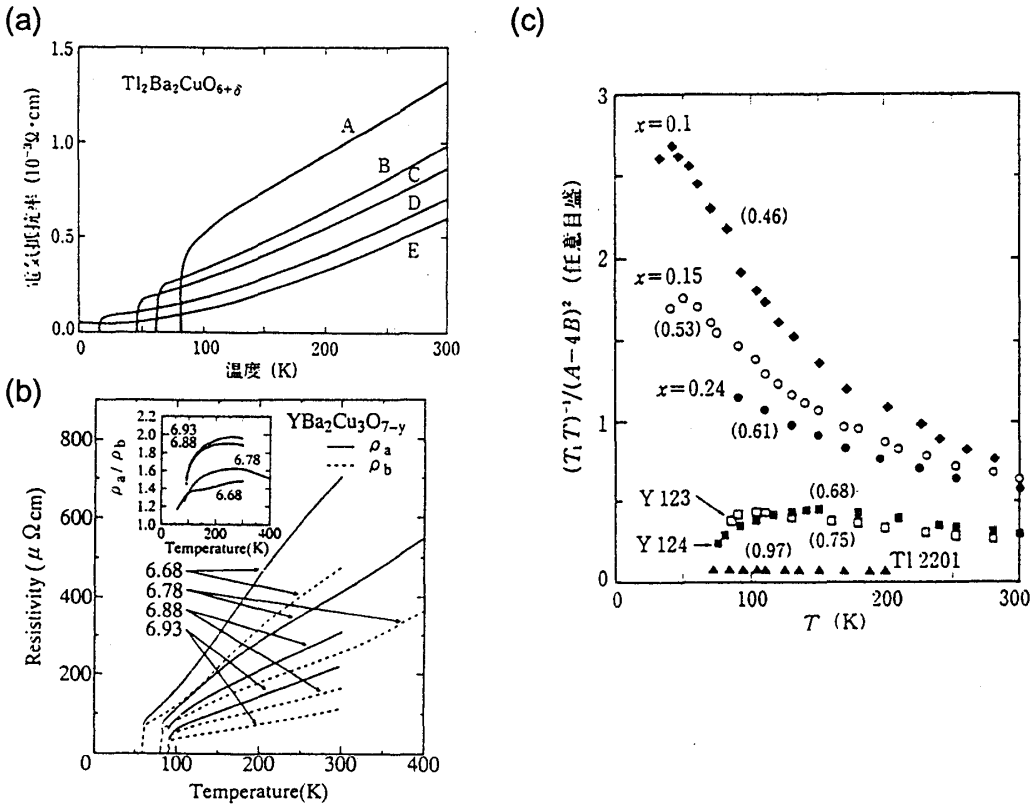

図 8: 電気抵抗率および核スピン緩和率の温度依存性.

物質の抵抗率であり [23], 概ね T に比例する振舞いを見せている. なお, $\rho \propto T$ からのずれは, いわゆる「擬ギャップ」現象の一つと考えられ, 低ドープ側ほど顕著に見られる. 一方, (c) には様々な物質に対する $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性を示した [24]. 高ドープ領域にある Tl-系の T_1T は温度によらずほぼ一定であり, やはりフェルミ液体の振舞いを示す. 最適ドープ領域にある YBCO において, Korringa 則からのずれが徐々に見え始め, 低ドープ領域の LSCO では Curie 則に従うようになってくる. そして, $(T_1T)^{-1}$ が T_c よりも高温で減少しはじめる「擬ギャップ」の振舞いが見えるようになる.

電気抵抗は電子間相互作用で決まっているので, その絶対値が大きくなることは, 電子間相互作用の実効的な強まりを示唆している. また $(T_1T)^{-1}$ が Korringa 則から徐々にずれていき, やがて Curie 則に従うようになる, というのは磁気的な揺らぎが次第に強くなっていくことを意味しており, やはり電子相関の効果が強くなっていくことを示唆する. 「擬ギャップ」の起源などまだ完全に理解されていない問題もあるが, 基本的に HTSC の正常状態の物性は電子相関に起因すると考えられるので, 超伝導もまた電子間相互作用に起源を持つと考えるべきであろう.

5.3 モデル

HTSC の電子状態を微視的な立場から議論するための模型として, 2 次元 CuO_2 面をあらわに考慮した d-p モデルがある.

$$H = \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d^\dagger_{i\sigma} d_{i\sigma} + \varepsilon_p \sum_{i,\sigma} p^\dagger_{i\sigma} p_{i\sigma} + \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} (V d^\dagger_{i\sigma} p_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U_d \sum_i n^d_{i\uparrow} n^d_{i\downarrow}. \tag{48}$$

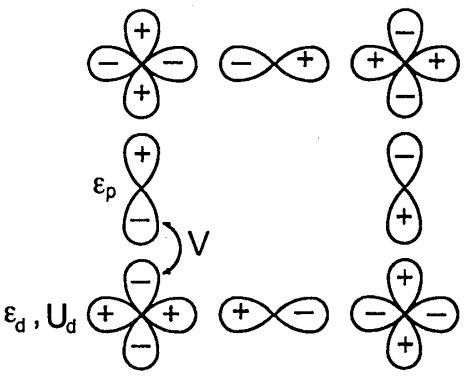

図 9: 2 次元銅・酸素面の模式図.

ここで, ε_d および ε_p は, それぞれ Cu $3d$-電子および O $2p$-電子のサイトエネルギー, U_d は d-電子間のクーロン斥力, V は d- および p-電子間の混成の強さを表す.

さて, d-電子の有効ホッピングエネルギー $t_{\rm eff}$ は $t_{\rm eff} = |V|^2/(\tilde{\varepsilon}_d - \varepsilon_p)$ で与えられる [8]. ここで, $\tilde{\varepsilon}_d$ は Hartree 項を繰り込んだ d-電子のエネルギーである. 四重極モーメントの測定から決定された銅および酸素ホール数から [28], 高ドープ側ではサイト当たりの d-電子数 n_d と p-電子数 n_p が同程度になっており, これは $\tilde{\varepsilon}_d \approx \varepsilon_p$ を意味する. このとき, $t_{\rm eff}$ が大きくなり, それは伝導性が良くなることを示唆する. また $U_d/t_{\rm eff}$ も小さくなり, 電子相関の効果が実効的に弱められることになるので, 摂動的取り扱いが比較的容易になると考えられる [8]. 一方, 低ドープ側では n_d が 1 に近く, n_p はそれに比べて小さくなっているので $|\tilde{\varepsilon}_d| \gg |\varepsilon_p|$ と考えられる. つまり, $t_{\rm eff}$ が小さくなり, 電子相関の効果が強くなると考えられる.

5.4 クーパー対の対称性

HTSC の超伝導状態もクーパー対の形成に起因していることは, 初期の段階からある程度はっきりしていたが, その対称性が s-波なのか d-波なのかは実験結果によってまちまちであった. しかし, 試料の品質の向上と共に多くの実験結果が収束に向かい, 概ね $d_{x^2-y^2}$-波を支持している. このあたりの事情については, 文献 [25] などを参照して頂きたい.

d-波超伝導だとすると, その引力の起源は何であろうか？理論的には, 短距離の強いクーロン斥力によって増強された反強磁性スピン揺らぎ (AFSF) によって d-波超伝導が生じる可能性が重い電子系において指摘されており [27], HTSC においても定性的にはそれが原因であると考えてよさそうである. しかし, 100 K にも及ぶ高い T_c が定量的に矛盾なく説明できなければ, (4) の段階で超伝導機構が明らかになったとは言えない. この点を次節以降で考えることにしよう.

5.5 正常状態からのアプローチ

BCS 理論で考えたように, 正常状態における Cooper 不安定性を検出すれば, 超伝導が生じることが示せる. この路線では, 少数サイト d-p モデルやハバードモデルにおいて, 厳

密対角化法あるいは量子モンテカルロ法などによって対相関関数を計算するという大きな研究の流れがある．概ね d-波の対相関関数は増強される傾向にあると考えて良さそうだが，モデルやパラメータなどに依存して否定的な結果もあり，現時点では決定的なことは言い難いようである．なお，この路線の研究の現状（および2次元強相関系の超伝導）に関しては，黒木・青木による詳しい解説があるのでそれを参照して頂きたい [26].

加えて，HTSC の「異常」と言われる正常状態に焦点を当てると，それがフェルミ液体か非フェルミ液体か，という根本的な問題がある．強い電子相関のために繰り込み因子が小さくなるものの，金属・絶縁体転移が生じない限りは，準粒子が良く定義されたフェルミ液体状態であると考える立場がある一方で，たとえ金属状態であっても，強相関効果のために電荷とスピンの自由度が分離した非フェルミ液体状態になっていると考える立場がある．正常状態において Cooper 対不安定性から高温超伝導の発現機構を調べようとすると，この問題と真向からぶつかることになる．もちろんこれは解決すべき重要な問題であり，また正常状態の「異常さ」の原因と高い T_c のそれがつながっているのは間違いないと考えられるが，この方向から HTSC の機構解明に至るには，今少し時間がかかりそうな印象を受ける．

5.6　超伝導状態

正常状態がフェルミ液体であれ非フェルミ液体であれ，HTSC の超伝導状態においてクーパー対が形成されていることは疑いようのない事実である．そしてそのクーパー対は，電荷やスピンの自由度が分離していない2つの「電子」から形成されていることについても異議を唱える人はいないはずである．[3] すなわち，従来の超伝導理論と同様，強相関電子系の超伝導状態も Dyson-Gor'kov 方程式に基づいて議論すればよく，T_c についても超伝導相から議論する限り原理上の問題はないのである．正常状態に転移したときにクーパー対を形成していた「電子」の辿る運命はさしあたり別問題としよう．

さて，2種類の自己エネルギーを計算するときに何らかの近似が必要になるが，d-p モデルにそのまま HFG 近似を適用することは許されない．HFG 近似を越えて，すなわちバーテックス補正を何らかの形で考慮して，自己エネルギーを計算する必要がある．一方，d-p モデルから導出された有効ハミルトニアンに対して HFG 近似を適用するという方法ももちろん考えられるが，4章で強調したように，その場合には平均場近似が無矛盾かどうかが問題になる．

5.6.1　摂動計算

まず，単純ではあるが確実な方法として，摂動論に基づいて低次項を全て考慮することが考えられる [29]．この場合低次に限られはするもののバーテックス補正項は正しく考慮される．図 10 に Σ および ϕ を U_d に関する3次摂動で評価し，Dyson-Gor'kov 方程式を解いて d-波超伝導の T_c を計算した結果を示す．この計算においては，高ドープ領域を念頭においてパラメータが選ばれている．U_d が大きいように見えるが，先に述べたように実質的な展開パラメータは $U_d(\tilde{\varepsilon}_d - \varepsilon_p)/V^2$ であることに注意する [8]．V は 1 eV 程度であ

[3] その「電子」がフェルミ液体論の準粒子だと言うとその限りではないかもしれない．

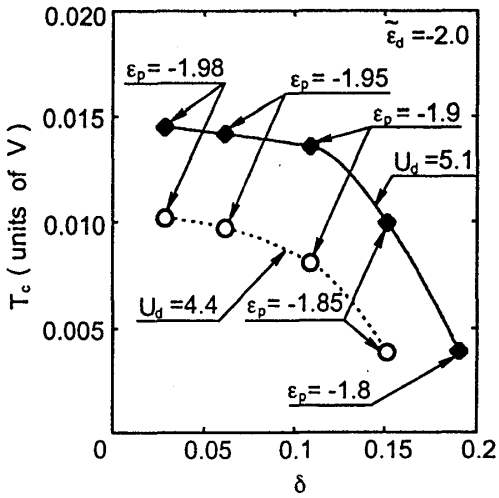

図 10: U_d に関する 3 次摂動の Σ および ϕ を用いて得られた T_c. エネルギーの単位は V である.

るから, 得られた T_c の値は妥当なものである. なお, Σ を乱雑位相近似の範囲で評価すると, 準粒子の寿命が短くなりすぎて T_c が低く押えられてしまう. このことは, 高い T_c の出現には, 平均場近似を越えた寄与, すなわちバーテックス補正項の考慮が重要であることを物語っている.

摂動論に基づく上記の計算は弱相関で妥当であり, 相図でいうと高ドープ領域側に適用される. 事実, T_c のドーピング依存性も高ドープ領域側のそれを比較的良く再現している. 電子相関が強く効く最適ドープから低ドープ領域に対しても計算を続行することはできるが, T_c が顕著に減少してやがて超伝導が消失する, という振舞いは殆んど再現されない. これは摂動の限界を越えているためであり, さらに高次項を考慮すれば正しい振舞いが再現できると期待されるが, 忠実に摂動計算を続けることは事実上不可能であり, 何らかの近似が必要になる.

高次項を系統的に取り込む一つの方法として, 保存則を満たすように自己無撞着に電子の自己エネルギーを決める Fluctuation Exchange (FLEX) 法がある [30]. これによって T_c を計算すると, 単純な摂動計算よりは改善された結果が得られるが, 低ドープ領域については依然妥当性が薄いようである.

5.6.2 有効相互作用

電子間相互作用を無限次まで考慮するには, バーテックス補正項の取り扱いがポイントになる. 一般にバーテックス補正項は, 散乱の前後の運動量・エネルギーに別々に依存するのだが, それらの差のみに依存すると考えれば,[4] その効果は有効電子間相互作用 $V_{\rm eff}(\mathbf{q}, i\nu_n)$ に取り込まれる. そしてその $V_{\rm eff}$ を何らかの方法で決めることができれば, 実効的に相互作用を無限次まで取り込んだ有効理論が出来ると考えられる.

次項の Feynman 図形を見てもわかるように, $V_{\rm eff}$ はフォノンの替わりに別のボソンを交

[4] いわゆる局所場補正の考え方である.

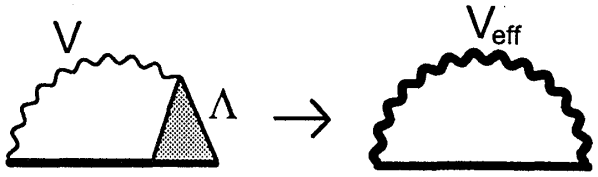

図 11: 有効相互作用の導入.

換することによって生じる相互作用と見做すことができる. HTSC に対して, そのようなボソンとして先にも述べた AFSF が考えられる. この方向の研究として代表的なものが, AFSF を自己無矛盾に取り扱うことによって $V_{\rm eff}$ を決定する守谷らの理論 [7], NMR の実験結果を再現するように $V_{\rm eff}$ を決める Pines らの理論 [31] であり, それぞれに成功を収めている. しかし, 筆者の管見になるが, 低ドープ領域を定量的に取り扱うには, これらの有効理論でもまだ不十分だと思われる. バーテックス補正項に現れる集団モード, すなわち南部・ゴールドストンモードの寄与が正しく考慮されないと考えられるからである. FLEX で低ドープ領域が良く再現されないのも同じ理由だと思われる. バーテックス補正をも含めた有効理論の構築が, グリーン関数法に基づく HTSC の超伝導機構解明の最先端の問題であると筆者は考えている.

なお, 正常状態の異常とされる物性も T_c を求める理論と同じ枠組で説明されなければならないが, 摂動論に基づく解析 [32] や上記の有効相互作用に基づく理論は, 基本的にそれらを矛盾なく説明できる. しかし完全という訳ではなく, 正常状態をフェルミ液体と見る弱相関からのアプローチにおいて, たとえば「擬ギャップ」をどのように捉えるか, ということが問題にされている. その点に関しては, 多体効果によるネスティングという観点から定性的な説明がなされているが [33], 微視的にはまだ理解されていないようである.

5.6.3 有効ハミルトニアン

これまでは基本的に, 弱相関から強相関に向かう道を考えてきた. 相関が強くなっていけば, 当然理論の構築は困難になっていく. それでは強相関側からのアプローチを考えてはどうだろうか？つまり, 4 章で実行したのと同様に, 強相関極限において d-p モデルから有効ハミルトニアンを導出し, それに HFG 近似を適用するのである. その有効ハミルトニアンは, 元の d-p モデルの低エネルギー励起の振舞いを良く記述し, 先ほどから取り扱いに苦慮しているバーテックス補正の効果も取り込まれるので好都合なはずである. d-p モデルの有効ハミルトニアンは t-J モデルと呼ばれ,

$$H_{\rm eff} = -\mathcal{P}_d \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} t_{ij}(c^\dagger_{i\sigma}c_{j\sigma} + {\rm h.c.}) + 2J_0 \sum_{\langle i,j\rangle}(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j - \rho_i\rho_j/4) \tag{49}$$

と表される [21]. 第 1 項は, いわゆる Zhang-Rice 1 重項の跳び移りを表す [34]. $\mathcal{P}_d$ は 2 重占有を排除する演算子である. また, 第 2 項の J_0 は

$$J_0 = \frac{2|V|^4}{(\varepsilon_d-\varepsilon_p)^2}\Big(\frac{1}{U_d} + \frac{1}{\varepsilon_d-\varepsilon_p}\Big) \tag{50}$$

で与えられ, (44) 式の J とは異なる.

さて, t や J の定義の違いを別にすれば, この t-J モデルは (43) 式と非常に良く似ているが, わずかな, しかし決定的な違いがある. それは強いオンサイト斥力を反映して, ホッピング項に 2 重占有を排除する演算子がかかっていることである. この $\mathcal{P}_d$ のために, 通常の意味での HFG 近似は実行できない. しかし, スレーブ粒子の方法を導入し, 電子の持つスピンと電荷の自由度をそれぞれ「スピノン」と「ホロン」に分離した後に, 平均場近似を実行することができる. その結果, HTSC の相図が比較的よく再現され, 加えて「擬ギャップ」がスピノンの対形成として解釈される点に特色がある [21].

しかし, 4 章でも強調したように, 「有効ハミルトニアン＋平均場近似」で超伝導を議論する場合, その平均場近似が妥当でなければ意味がない. スピン・電荷分離という提案は非常に魅力的であるが, t-J モデルの平均場近似に対しては, 2 重占有を禁止する基本条件が破られているという点が指摘されており [7], 強相関からのアプローチにもまた弱点がある.

6 おわりに

グリーン関数法に基づいて超伝導を議論する一般的な枠組を説明し, それによって電子相関の強い系における超伝導を議論した.

高エネルギーフォノンと強く結合した強相関電子系の超伝導に対しては, 有効ハミルトニアンを導出してそれに HFG 近似を適用する処方せんを紹介した. それにより, バーテックス補正が本質的に重要である場合の T_c の振舞いが理解できることを示した.

一方, 強相関電子系の超伝導の典型である HTSC に対して, 弱相関側と強相関側からの 2 つのアプローチを紹介した. それぞれに長所・短所を抱えており, どちらが HTSC により適した記述なのか, まだ結論は出ていない. しかしいずれの立場をとるにせよ, 電子相関に起源を持つ d-波超伝導という点に関してはコンセンサスが得られているのではないか, というのが現時点での筆者の考えである.

筆者の力不足のために, BCS 理論に基づく異方的超伝導体の性質などを紹介し切れませんでした. それとも関連しますが, 重い電子系の超伝導について詳しく取り上げることができませんでした. この点については適切な教科書で補って頂ければ幸いです.

謝辞

超伝導に関して日頃から示唆に富む議論をして頂いている高田康民助教授 (東大物性研) に感謝致します. とりわけ第 1 章における超伝導理論の階層性に関する議論の骨子は, 高田先生に御教示頂いたものであります. また, 筆者を「強相関電子系の物理」という魅力的な分野に導いて下さった山田耕作教授 (京大理) に深く感謝致します.

参考文献

[1] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).

[2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

[3] A. B. Migdal, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **34**, 1438 (1958) [Sov. Phys. -JETP **7**, 996 (1958)].

[4] G. M. Eliashberg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **38**, 966 (1960) [Sov. Phys. -JETP **11**, 696 (1960)].

[5] 大貫惇陸・上田和夫・小松原武美, 物理学論文選集 IV「重い電子系」.

[6] "特集「高温超伝導 10 年」", 日本物理学会誌 **52**, 168 (1997).

[7] 守谷亨・上田和夫, 日本物理学会誌 **52**, 422 (1997).

[8] 山田耕作, 固体物理 **32**, 569 (1997).

[9] 上田和夫,「遍歴電子系の磁性と超伝導」第 2 章, (裳華房, 1992).

[10] 池田隆介, 固体物理 **32**, 637 (1997).

[11] 三宅和正, 固体物理 **31**, 745 (1996).

[12] 山田耕作,「電子相関」(岩波書店, 1996).

[13] 三宅和正, 日本物理学会誌 **42**, 760 (1987).

[14] 斉藤晋・谷垣勝巳・寿栄松宏仁, 物理学論文選集 V「フラレンとその化合物」.

[15] 石黒武彦, 物理学論文選集 I「有機超伝導体とその物性」.

[16] 高田康民, パリティ **9**, 14 (1994).

[17] Y. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1544 (1996); T. Hotta and Y. Takada, Physica B **230-232**, 1037 (1997).

[18] T. Hotta and Y. Takada, to appear in Phys. Rev. B.

[19] T. Hotta and Y. Takada, preprint.

[20] Y. Uemura *et al.*, Nature **352**, 695 (1991).

[21] 福山秀敏, 大学院物性物理 2 (講談社, 1997).

[22] 久保佳実, 固体物理 **26**, 301 (1991).

[23] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, and S. Uchida, Phys. Rev. B **50**, 6534 (1994).

[24] 朝山邦輔, 北岡良雄, 鄭国慶, 石田憲二, 固体物理 **29**, 587 (1994).

[25] 前田京剛, 固体物理 **28**, 933 (1993).

[26] 黒木和彦・青木秀夫, 固体物理 **32**, 707 (1997).

[27] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma, Phys. Rev. B **34**, 6554 (1986).

[28] G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Ishida, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1874 (1994).

[29] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4414 (1993); **63**, 4126 (1994).

[30] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, and S. R. White, Phys. Rev. Lett. **62**, 961 (1989).

[31] P. Monthoux and D. Pines, Phys. Rev. Lett. **69**, 961 (1992); D. Pines, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1447 (1993).

[32] H. Kohno and K. Yamada, Prog. Theor. Phys. **85**, 13 (1991).

[33] K. Miyake and O. Narikiyo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3821 (1994).

[34] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).