

多バンド超伝導体におけるコヒーレンス効果 Coherence effect in multiband superconductors

早稲田大学大学院 先進理工学研究科 物理学及応用物理学専攻 栗原研究室
増田 啓介*

目次

1	はじめに	717
2	BCS 理論とコヒーレンス効果	718
2.1	BCS 理論の概説	718
2.2	コヒーレンス効果	722
3	鉄系高温超伝導体	727
3.1	多バンド構造	728
3.2	ペアリング対称性に関する先行研究 (理論編)	730
3.3	ペアリング対称性に関する先行研究 (実験編)	734
4	多バンド超伝導体におけるコヒーレンス効果	737
4.1	2 バンド BCS 模型	737
4.2	応答関数の計算	739
4.3	数値計算の結果	742
4.4	ペアリング対称性を決定する実験の提案	744
5	おわりに	747

*E-mail : masuda@kh.phys.waseda.ac.jp

1 はじめに

2008年2月、鉄とニクトゲン¹を含む新たな高温超伝導体(以下、鉄系高温超伝導体)が発見された[1]。磁性と超伝導はしばしば水と油に例えられる関係にあるため、磁性物質の典型である鉄の化合物が比較的高温で超伝導性を示したという事実に多くの物理学者が驚嘆した。また、1986年の銅酸化物高温超伝導体[2]以来約20年ぶりの大発見に、我々物性物理学に携わる者の多くが室温超伝導への期待をより一層強くしたことも言うまでもない。発見から今日に至るまで約3年の月日が経過したが、これまでに理論、実験両側面からこの系に対する様々な研究がなされ、多くの事実が明らかにされてきた。

今までのところ、この鉄系高温超伝導体における超伝導転移温度は2008年9月に記録された56Kが最高である[3]。銅酸化物高温超伝導体における最高転移温度164K[4]にはまだ程遠い状況ではあるが、この系は転移温度の高さ以外の魅力も有している。鉄系高温超伝導体には、最初に発見されたLaFeAsOを含む1111系と呼ばれる物質群の他に、異なる結晶構造を持つ複数の物質群(122系, 11系, 111系等)が存在し、それぞれの物質群で同様の比較的高い転移温度が得られている。各々の物質群において置換可能な元素が多数存在することも考慮すると、この鉄系高温超伝導体に関して超伝導性を示す物質の種類は極めて多い。このように鉄系高温超伝導体は高温超伝導性を示す物質の幅を大きく広げたという意義も有している。

このような新たな高温超伝導体の発見に際しては、「どのような機構で超伝導が発現するのか」という点が理論、実験問わず最も重要な問題とされる。超伝導はフェルミ粒子である電子が何らかの引力によってクーパー対と呼ばれる電子対を組み、一種の“ボース凝縮”を起こす現象であるが、この引力の起源を突き止めることが議論の主題となる。「本来、強いクーロン斥力が働くはずの2電子間に如何にして引力が働くのか」という問いは超伝導研究を行う者の根源的な問いの一つである。また同時に超伝導の発現機構を明らかにすることは、将来の超伝導物質探索(物質設計)という応用的側面から見ても極めて重要な課題であると言えよう。

このような超伝導発現機構を議論する際、超伝導ギャップの波数空間における対称性(以下、ペアリング対称性)を突き止めることが大きな足掛かりとなる。ペアリング対称性は先の電子間相互作用の対称性を保存しているために、これを突き止めることが超伝導の発現機構を突き止めることに直結するのである。鉄系高温超伝導体においてもこの様なペアリング対称性が当初から議論され、初期の理論研究において提案された符号反転のある s 波対称性(s_{+-} 波対称性)がその最有力候補と目されてきた[5,6]。しかしながらその後の研究で、 s_{+-} 波対称性は不純物によって容易に破壊されうる状態であり一部の実験結果と矛盾すること、またそれに伴いギャップに符号反転がない s_{++} 波対称性の方がより有望であることが指摘された[7]。実験的な側面からは、この超伝導体が s 波対称性を有することが角度分解光電子分光実験(ARPES)[8–10]や磁場侵入長測定[11]等の進展によって明らかにされてきた。しかしながら、超伝導ギャップの符号(位相)に関しては未だ報告が少なく、この物質のペアリング対称性を同定するためにはさらなる実験的検証が不可欠であると言える。

以上のような経緯を踏まえ本修士論文中では、鉄系高温超伝導体のペアリング対称性決定実験を理論的に提案することを目的とする。論文全体の構成は以下になっている。まず第2章では超伝導理論の基礎であるBCS理論に関する概説を行い、その応用であるコヒーレンス効果について言及する。コヒーレンス効果は、超伝導体の外場応答が外場の種類に応じて定性的に変わるとい現象であり、実験と理論の一致からBCS理論の正当性を確かなものにしたという歴史を持つ。

¹周期表の第15族に属する元素。N(窒素)、P(リン)、As(砒素)、Sb(アンチモン)、Bi(ビスマス)がある。

この章ではコヒーレンス効果を決定づけるコヒーレンス因子が超伝導ギャップの積を含み、それ故に後の章で提案するペアリング対称性決定実験に有用であることに触れる。続く第3章では、鉄系高温超伝導体に関する先行研究のレビューを行う。鉄系高温超伝導体に関する論文、文献の数は現在に至るまで約数千に上っており、全てを網羅することは難しいと言わざるを得ない。そこで本論文では、その後の議論の流れに不可欠である「ペアリング対称性に関する報告」に主眼を置き、理論実験双方の主要論文を概説する。理論的な先行研究からは、鉄系高温超伝導体が多バンド構造を有していること、またフェルミ面のネスティング構造から s_{+-} 波対称性というペアリング対称性が期待されることについて詳しく解説する。また、その後の研究で注目されることとなった s_{++} 波対称性についても言及する。一方で実験的先行研究からは、鉄系高温超伝導体が s 波対称性を持つことを示唆する実験結果、またペアリング対称性決定のために行われた中性子散乱実験 [12]、走査型トンネル分光測定 (STS) [13] の結果について解説を行う。そして最終章である第4章では、本論文の目的である鉄系高温超伝導体におけるペアリング対称性決定実験の提案を行う。具体的には、鉄系高温超伝導体を記述するモデルとして2バンドBCSモデルを構築し、 s_{+-} 波、 s_{++} 波両ペアリング対称性において、外場の異なる二つの応答関数(密度・スピン両応答関数)を計算する。このようにして得られた計算結果は、第2章で紹介したコヒーレンス効果を多バンドの場合に拡張することで定性的に理解され得るものである。これらの結果に関して極めて重要なことは、 s_{+-} 波、 s_{++} 波各ペアリング対称性で応答関数の振る舞いが定性的に全く異なるという点である。このことを逆に利用し、応答関数を中性子散乱実験で測定することで鉄系高温超伝導体のペアリング対称性を判定できるであろうことを示唆する。最後に鉄系超伝導体に不純物が含まれている場合の考察を行う。また、本修士論文中では $\hbar = k_B = 1$ としている。

2 BCS理論とコヒーレンス効果

本章では超伝導現象の基礎理論であるBCS理論を概説した後、その応用であるコヒーレンス効果について説明を行う。¹ 我々は本論文中で鉄系高温超伝導体の超伝導ギャップ構造(ペアリング対称性)の決定に主眼を置いているが、複雑な多バンド構造を有する鉄系高温超伝導体を扱う前に、シングルバンド超伝導体におけるBCS理論を用い、今後の議論で必要となる基礎事項を説明しておきたい。特に、超伝導ギャップやペアリング対称性といった今後極めて重要となる事柄について説明を行うことで次章以降の議論を円滑に進めたいと考えている。またBCS理論の応用として説明を行うコヒーレンス効果は超伝導状態に特有の準粒子振幅の干渉効果である。我々はこのコヒーレンス効果のアイデアを鉄系高温超伝導体の場合に適用するため、ここでその基礎理論について述べておく必要がある。BCS理論を説明する際に導入するボゴリューボフ変換を利用することでコヒーレンス効果の標準的な説明を行う。

2.1 BCS理論の概説

超伝導とは電子がクーパー対と呼ばれる対を組み“一種の”²ボース凝縮を起こす現象である。BCS理論では電子格子相互作用により電子間に実効的な引力が働いていることを仮定し議論を進めて

¹原論文 [14] の発表から 50 年以上が経過した現在、BCS 理論に関しては多くの書籍が出版されている。本論文でもいくつかの書籍を参考にさせて頂いた [15–20]。

²クーパー対は正確にはボソンの統計性を持っていないのでこのように表現した。

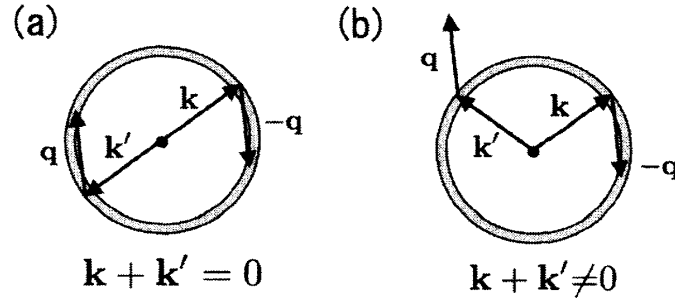


図 1: 波数空間での電子の 2 体散乱と電子格子相互作用の有効領域. (a) $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ の場合. (b) $\mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0$ の場合. 薄灰色に塗られている領域が電子格子相互作用が実効的に効くデバイ殻と呼ばれる領域である.

いる. 我々は以下のハミルトニアンから議論を進めていくことにしよう.

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (1)$$

ここで $\xi_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}^2/2m - \mu$ は化学ポテンシャル μ から測った電子の運動エネルギー, Ω は系の体積, $c_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数 $\mathbf{k}$, スピン σ の電子の消滅演算子である. また $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'}$ は電子が二体散乱される際の電子間相互作用を表している. ここで電子が二体散乱される様子を模式的に描いた図 1 を見てみよう. この図を見ると, (a) の $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ の場合は散乱後の電子が薄灰色に塗られたデバイ殻に収まっている一方で, (b) の $\mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0$ の場合は散乱後の電子がデバイ殻からはみ出してしまっていることがわかる. デバイ殻は電子格子相互作用が実効的に効く領域を示しており, (b) の $\mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0$ の場合は (a) の $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ の場合に比べ極めて寄与が小さいと考えられる. そこで $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ の場合のみを残し, 我々は以下の簡約 BCS ハミルトニアンに至る. ここで 2 体散乱される $\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ の電子対がスピン 1 重項状態にあることも仮定した.

$$\mathcal{H}_{\text{red}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (2)$$

続いてこの簡約ハミルトニアンの第 2 項 (多体項) に対して以下の平均場近似 (ゴルフ近似) を行う.

$$c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \cong \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (3)$$

その結果, 以下の平均場ハミルトニアンを得る.

$$\mathcal{H}_{\text{mf}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - B_{\mathbf{k}}) \quad (4)$$

ただし $B_{\mathbf{k}'}$ と超伝導ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ を以下のように定義し, これを実であると仮定した.

$$B_{\mathbf{k}'} \equiv \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (5)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}'} \quad (6)$$

続いてこの平均場ハミルトニアンをボゴリューボフ変換を用い対角化していく．そこでボゴリューボフ粒子 (ボゴロン) の生成消滅演算子 $\alpha_{\mathbf{k}0}, \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger$ を以下のように導入する.³

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger &= -v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger \end{aligned} \quad (7)$$

ここで $0, 1$ はボゴロンの擬スピンを表している．ボゴロンがフェルミオンの統計性 $\{\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}0}\} = 1$ を満たすことを要請すると

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad (8)$$

が得られる．

さて、ボゴロンの演算子を用いて平均場ハミルトニアンを書き換えていくことにしよう．少々計算を行うと以下の式が導かれる．

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{mf}} &= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 \\ \mathcal{H}_1 &= \sum_{\mathbf{k}} [\xi_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) + 2\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}] (\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}0} + \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1}) \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{\mathbf{k}} [2\xi_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} (v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2)] (\alpha_{-\mathbf{k}1} \alpha_{\mathbf{k}0} + \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger) \\ \mathcal{H}_3 &= \sum_{\mathbf{k}} [2\xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - 2\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}] \end{aligned} \quad (9)$$

ここで異常項を含む $\mathcal{H}_2$ が 0 となることを要請すると、

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} (v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2) = 0 \quad (10)$$

が得られる．次に今得られた式 (10) と式 (8) を用いて $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ を求めることにしよう．式 (10) に $\Delta_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}^2$ をかけ、 $\Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$ を x と置くと、

$$x^2 + 2\xi_{\mathbf{k}} x - \Delta_{\mathbf{k}}^2 = 0 \quad (11)$$

が得られ、これを解くと

$$\frac{\Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = -\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} \quad (12)$$

となる.⁴ ただし、 $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ とした．この式 (12) と式 (8) を組み合わせると以下のように $u_{\mathbf{k}}^2, v_{\mathbf{k}}^2, u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}$ が求まる．

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \\ v_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \\ u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} &= \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (13)$$

³ $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ は一般的には複素数であるが、ここでは簡単のため実数であると仮定する．

⁴ $\frac{\Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = -\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}$ も解となるが基底状態のエネルギーがより低くなるプラスの根を採用する．

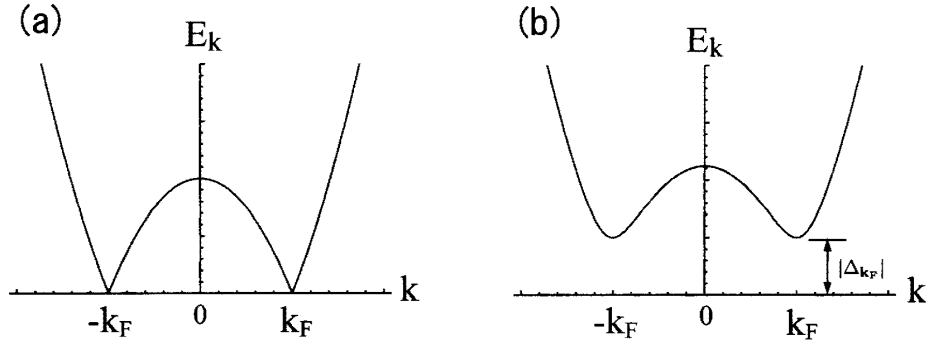


図 2: (a) 常伝導状態におけるボゴロンのエネルギースペクトル. (b) 超伝導状態におけるボゴロンのエネルギースペクトル. k_F はフェルミ波数を表している.

これらを用いることによって対角化された平均場ハミルトニアンを以下のように書き下すことができる.

$$\mathcal{H}_{mf} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}0} + \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1} \right) + \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}) \quad (14)$$

ここで着目したいのは準粒子 (ボゴロン) のエネルギーが $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ という形を取っている点である. 図 2 (a) に常伝導状態時の, (b) に超伝導状態時のボゴロンのエネルギースペクトルを示す. 常伝導状態ではボゴロンはエネルギーが 0 の状態を取れる, すなわち零エネルギーの励起が可能である. 一方の超伝導状態ではボゴロンのスペクトルに $|\Delta_{k_F}|$ のエネルギーギャップが開いており, 1 つの準粒子を作る際に最低でも $|\Delta_{k_F}|$ のエネルギーが必要であることがわかる. このように式 (6) で定義した $\Delta_{\mathbf{k}}$ はその絶対値が超伝導転移により生じるギャップの幅に対応しており, 超伝導転移を特徴づける秩序変数になっている. ここで「超伝導ギャップ」という用語の本論文中での定義を明確にしておこう. $\Delta_{\mathbf{k}}$ は絶対値のみならず符号 (位相) の自由度も有している. この節の終わりに紹介する d 波対称性や次章以降で登場する s_{+-} 波対称性では特にこの位相の自由度が肝要となる. 「超伝導ギャップ」と述べてしまうとスペクトルに開くギャップの“幅”, すなわち正の量を表すように感じられてしまうが, 本論文中では符号の自由度まで含めた $\Delta_{\mathbf{k}}$ を「超伝導ギャップ」と呼ぶことにする.

さて, その超伝導ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ を決定する方程式 (ギャップ方程式) を導出しておこう. 式 (5), 式 (7) より

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}'} &= -u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \left(\langle \alpha_{\mathbf{k}'0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'0} \rangle - \langle \alpha_{-\mathbf{k}'1} \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger \rangle \right) \\ &= u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (1 - 2f(E_{\mathbf{k}'})) \\ &= \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで $\beta = 1/T$, $f(E) = 1/(e^{\beta E} + 1)$ はフェルミ分布関数である⁵. 2 つ目の等号にボゴロンが自由フェルミオンであること, 3 つ目の等号に式 (13) を用いている. このようにして得た式 (15) を超

⁵以後は断らず β や $f(E)$ を用いる.

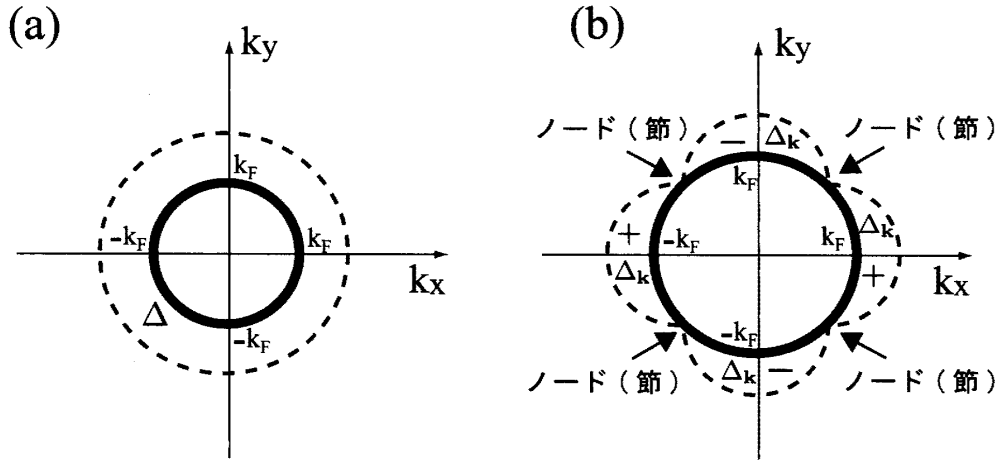


図 3: (a) s 波対称性の模式図. (b) d 波対称性の模式図. 太線はフェルミ面, 点線はフェルミ面に開く超伝導ギャップを表している. また, k_F はフェルミ波数である.

伝導ギャップの定義式 (6) に代入することで以下のギャップ方程式が得られる.

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \quad (16)$$

BCS 理論では以下のように波数空間において等方的な引力相互作用と超伝導ギャップを仮定する.

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V \quad (V > 0) \quad (17)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta \quad (18)$$

するとギャップ方程式は最終的に以下ようになる.

$$\Delta = \frac{V\Delta}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \quad (19)$$

このような波数空間において等方的な超伝導ギャップの対称性 (ペアリング対称性) は s 波対称性と呼ばれている. この s 波対称性を 2 次元系を想定し模式的に描くと図 3(a) のようになる. もちろん s 波対称性以外のペアリング対称性も存在する. その一例が d 波対称性である. d 波対称性の模式図を図 3(b) に示したが⁶, この対称性においては超伝導ギャップが波数に依存して変化している. またギャップが 0 になるノード (節) と呼ばれる点が $\pm 45^\circ$ と $\pm 135^\circ$ の 4 箇所が存在し, この点を境にして超伝導ギャップの符号が変化していることがわかる. このような d 波対称性は銅酸化物高温超伝導体で実現していることが知られている.

2.2 コヒーレンス効果

コヒーレンス効果とは超伝導体に外場を加えた際, 超伝導体の応答に現れる準粒子振幅の干渉効果である. ここではこのコヒーレンス効果を一般的な立場から分類, 考察していくことにしよう. また, 本節では s 波対称性を持つ超伝導体を仮定して議論を進めていく.

⁶ 正確には $d_{x^2-y^2}$ 波対称性の模式図である.

我々は超伝導体にかかる外場として以下の式を用いる.

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} A_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (20)$$

ここで $A_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}$ は, 超伝導体内の電子を $(\mathbf{k}', \sigma')$ の状態から $(\mathbf{k}, \sigma)$ の状態へと遷移させる外場の係数を表している. この係数は外場の時間反転対称性に応じて以下のような 2 つの場合に分類することができる.

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} &= +\theta_{\sigma\sigma'} A_{-\mathbf{k}'-\sigma', -\mathbf{k}-\sigma} & (\text{場合 I}) \\ A_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} &= -\theta_{\sigma\sigma'} A_{-\mathbf{k}'-\sigma', -\mathbf{k}-\sigma} & (\text{場合 II}) \end{aligned} \quad (21)$$

ただし, $\sigma = \pm\sigma'$ に対して $\theta_{\sigma\sigma'} = \pm 1$ である. 場合 I は外場が時間反転操作に対して偶パリティを持っている場合に, 場合 II は外場が時間反転操作に対して奇パリティを持っている場合に対応している. より物理的には, 系の密度を揺動させる外場が場合 I に, 系のスピンを揺動させる外場が場合 II に対応している. 以下で超音波吸収と核磁気緩和を例として取り上げるが, 前者は I の $\sigma = \sigma'$ の場合に, 後者は II の $\sigma = -\sigma'$ の場合に⁷属する. 以後, 場合 I を上の符号で, 場合 II を下の符号で扱うこととする. さて, 前節で超伝導体内の電子はボゴロンという準粒子で特徴づけられることを述べたが, このボゴロンで外場 (20) を書き直すことによってコヒーレンス効果の本質を理解することができる. まずスピン反転のない $\sigma = \sigma'$ の場合を扱う. $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}$, $c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}$ を式 (7) を用い, ボゴロンの演算子で書き直すと以下ようになる.

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} &= u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'0} - v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1} \\ &\quad + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger + v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \alpha_{-\mathbf{k}1} \alpha_{\mathbf{k}'0} \\ c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} &= -v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'0} + u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1} \\ &\quad + v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \alpha_{-\mathbf{k}1} \alpha_{\mathbf{k}'0} \end{aligned} \quad (22)$$

これを見ると分かるように, 時間反転の関係にある $A_{\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}$ と $A_{-\mathbf{k}'\downarrow, -\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ は互いに干渉成分を持っている. 従ってこの外場による遷移確率を計算する際には両項の干渉成分をあらかじめ足しておく必要がある. 干渉成分を足し上げると $\sigma = \sigma'$ の場合, 外場 (20) は以下のようになる.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ext}} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(A_{\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} + A_{-\mathbf{k}'\downarrow, -\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\uparrow} \left[(u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \mp v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}) \left(\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'0} \pm \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1} \right) + (u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \pm v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'}) \left(\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}'1}^\dagger \pm \alpha_{-\mathbf{k}1} \alpha_{\mathbf{k}'0} \right) \right] \end{aligned} \quad (23)$$

続いてスピンが反転する場合 $\sigma = -\sigma'$ の計算であるが, 上と全く同様に計算を進めると以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ext}} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left(A_{\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} + A_{-\mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\downarrow} \left[(u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \mp v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}) \left(\alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'1} \mp \alpha_{-\mathbf{k}'0}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}1} \right) + (u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \pm v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'}) \left(\alpha_{-\mathbf{k}'0}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}0}^\dagger \mp \alpha_{\mathbf{k}'1} \alpha_{-\mathbf{k}1} \right) \right] \end{aligned} \quad (24)$$

⁷核スピンの昇降演算子を I_+ , I_- として核磁気緩和のプロセスが $I_+ c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} + I_- c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}$ と書き表されることからもおわかり頂けよう.

式 (23), (24) を見ると外場は2つの寄与からなっていることがわかる. 1つは $\alpha^\dagger\alpha$ を含む第一項目からの寄与であり, もう1つは $\alpha^\dagger\alpha^\dagger$ ($\alpha\alpha$) を含む第二項目からの寄与である. 前者は準粒子が散乱される励起過程に対応しており, 後者は準粒子が対生成・対消滅する励起過程に対応している. 後者の準粒子が対生成される過程はクーパー対が破壊されて準粒子が2つ生成されることを意味しており, $2|\Delta|$ 以上の励起エネルギーを必要とする. さて, これよりこれらの外場による遷移確率について考察していくが, その際は $\alpha^\dagger\alpha$ や $\alpha^\dagger\alpha^\dagger$ ($\alpha\alpha$) の前についた係数の2乗が重要となる⁸.

準粒子散乱による励起過程については以下の因子が遷移確率に特に重要な寄与を及ぼす.

$$(u_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}'} \mp v_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}'})^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}} \mp \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}} \right) \quad (25)$$

一方, 準粒子の対生成・対消滅過程においては以下の因子が重要となる.

$$(u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}'} \pm v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}'})^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}} \pm \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}} \right) \quad (26)$$

先にも述べたが上の符号が場合 I, 下の符号が場合 II に対応することをもう一度注意しておく. これらの因子 (25), (26) はコヒーレンス因子と呼ばれており, 遷移確率の振る舞い (特に温度依存性) に大きな影響を与える因子である. 本節ではスピン反転を伴わない場合 (23) と伴う場合 (24) の両方を計算したがコヒーレンス因子は両者で全く同等であることを付言しておく.

コヒーレンス因子が遷移確率に与える影響を見るべく, 以下で超音波吸収率, 核磁気緩和率を計算していこう. 超音波吸収, 核磁気緩和とともに超伝導ギャップの絶対値 $|\Delta|$ に比べ十分小さなエネルギーを与える実験であるため⁹, 準粒子が対生成・対破壊されるプロセスは起きえない. 従って, コヒーレンス因子としては (25) のみを考えればよい. 超音波吸収と核磁気緩和とで異なるのはコヒーレンス因子内の符号のみである. 従ってコヒーレンス因子を一般的に $C_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ と書けば両現象における遷移確率 W_s はフェルミの黄金律により以下のように書ける.¹⁰

$$W_s \propto |A|^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} C_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [f(E_{\mathbf{k}'}) - f(E_{\mathbf{k}})] \delta(E_{\mathbf{k}'} + \omega - E_{\mathbf{k}}) \quad (27)$$

ここで外場の係数の波数, スピン依存性を無視し A とし, かけた外場のエネルギーを ω とした. 式 (27) にコヒーレンス因子の具体的な形 (25) を代入し, 変数変換をした後に式を整理すると以下のようになる.

$$W_s \propto |A|^2 N(0)^2 \int d\xi_{\mathbf{k}} d\xi_{\mathbf{k}'} \left(1 \mp \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}} \right) [f(E_{\mathbf{k}'}) - f(E_{\mathbf{k}})] \delta(E_{\mathbf{k}'} + \omega - E_{\mathbf{k}}) \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &= |A|^2 N(0)^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \frac{E'}{\sqrt{E'^2 - \Delta^2}} \\ &\quad \times \left(1 \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) [f(E') - f(E)] \delta(E' + \omega - E) \end{aligned} \quad (29)$$

⁸後に見るようにフェルミの黄金律を用いるため.

⁹BCS 超伝導体の典型的なエネルギーギャップが数 meV であるのに対し, 超音波の周波数は約 100MHz ($\sim 10^{-3}$ meV), 核磁気緩和の共鳴周波数は約 10MHz ($\sim 10^{-4}$ meV) である.

¹⁰フェルミ分布の差は逆過程の遷移確率を引くことによって得られる.

$$= |A|^2 N(0)^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{E' + \omega}{\sqrt{(E' + \omega)^2 - \Delta^2}} \frac{E'}{\sqrt{E'^2 - \Delta^2}} \times \left(1 \mp \frac{\Delta^2}{(E' + \omega)E'} \right) [f(E') - f(E' + \omega)] \quad (30)$$

$$= |A|^2 N(0)^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{[E'(E' + \omega) \mp \Delta^2] [f(E') - f(E' + \omega)]}{\sqrt{E'^2 - \Delta^2} \sqrt{(E' + \omega)^2 - \Delta^2}} \quad (31)$$

ここで、式 (28) においてコヒーレンス因子内の $\xi_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}'}/E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}$ という項が消えていることに注意されたい。これはこの項が $\xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'}$ の奇関数であることに由来する。また、我々は常伝導状態の状態密度を $N(0)$ と置いた。このようにして求めた式 (31) を用いて超音波吸収、核磁気緩和それぞれの場合の遷移確率を求めていく。

まず超音波吸収のケースであるが、超音波吸収は系の密度を揺動させる外場 (場合 I) に対する応答 (密度応答) であるので、式 (31) の上の符号を取ればよい。すると遷移確率は以下ようになる。

$$W_s \approx -|A|^2 N(0)^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{\partial f(E')}{\partial E'} \omega = |A|^2 N(0)^2 f(\Delta) \omega \quad (32)$$

ここで一段目の式を導く際に $\omega \ll |\Delta|$ であるという事実を用いたことに注意しておく。常伝導状態の遷移確率 W_n は式 (32) にて $\Delta = 0$ と置けばよいので $W_n = (|A|^2 N(0)^2 \omega)/2$ となる。従って常伝導状態の値との比として以下のように遷移確率 (超音波吸収率) が求まる。

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{2}{1 + e^{\beta\Delta}} \quad (33)$$

図 4 (a) に超音波吸収率の温度依存性を示す。我々はこのグラフを描く際、BCS 理論における典型的な絶対零度でのギャップ値

$$2\Delta(0)/T_c = 3.52 \quad (34)$$

と BCS 理論でしばしば用いられる外挿式、

$$\Delta = \Delta(0) \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T}} - 1 \right) \quad (35)$$

を使用した。ここで T_c は超伝導転移温度を表している。図 4 (a) を見るとわかるように超音波吸収率は転移温度以下で単調に減少している。そして、このような振舞いは式 (31) より以下のように理解できる。式 (31) には超伝導状態の状態密度 $E'/\sqrt{E'^2 - \Delta^2}$ に由来する $1/\sqrt{E'^2 - \Delta^2}$ という因子が含まれている。この因子は当然 $E' = \Delta$ で発散するわけであるがこの発散を抑制しているのがコヒーレンス因子に由来する $(E'(E' + \omega) - \Delta^2)$ という因子である。今、 ω は $|\Delta|$ に比べて十分に小さいため、この因子は実効的に $(E'^2 - \Delta^2)$ となっており $E' = \Delta$ で 0 となる。従って $E' = \Delta$ でこの因子が分母の発散を打ち消し図のような単調減少の振舞いが得られるのである。

続いて核磁気緩和についてであるが、核磁気緩和は系のスピンを揺動させる外場 (場合 II) に対する応答 (スピン応答) であるため、式 (31) の下の符号を取ればよい。すると遷移確率は以下ようになる。

$$W_s \approx -|A|^2 N(0)^2 \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{E'(E' + \omega) + \Delta^2}{\sqrt{E'^2 - \Delta^2} \sqrt{(E' + \omega)^2 - \Delta^2}} \frac{\partial f(E')}{\partial E'} \omega \quad (36)$$

この場合も常伝導状態での遷移確率は $W_n = (|A|^2 N(0)^2 \omega)/2$ となるので常伝導状態の値との比として以下のように遷移確率 (核磁気緩和率) が求まる.

$$\frac{W_s}{W_n} = 2 \int_{\Delta}^{\infty} dE' \frac{E'(E' + \omega) + \Delta^2}{\sqrt{E'^2 - \Delta^2} \sqrt{(E' + \omega)^2 - \Delta^2}} \frac{\partial f(E')}{\partial E'} \quad (37)$$

ここでも $\omega \ll |\Delta|$ であるという事実を用いた. このようにして求めた核磁気緩和率の温度依存性を図 4 の (b) に示す. このグラフを描く際, 式 (34) と式 (35) の他に超伝導ギャップより十分小さな外場のエネルギー $\omega/T_c = 0.01$ を用いた. 核磁気緩和率は転移温度直下にピークを有していることがわかる. このピークは発見者の名を取りヘーベル・スリクターピークと呼ばれている [21]. このような温度依存性も式 (31) あるいは式 (37) から容易に理解することが可能である. 先程と同様に式 (37) には超伝導状態の状態密度に由来する $1/\sqrt{E'^2 - \Delta^2}$ という因子が含まれており $E' = \Delta$ で発散する. しかしこのケースでは超音波のケースとは異なりコヒーレンス因子に由来する因子 $(E'(E' + \omega) + \Delta^2)$ はその内部の正符号のために $E' = \Delta$ で 0 とならず有限な値を持つ. よって, 状態密度の発散は打ち消されず図のようなピークが現れるのである.

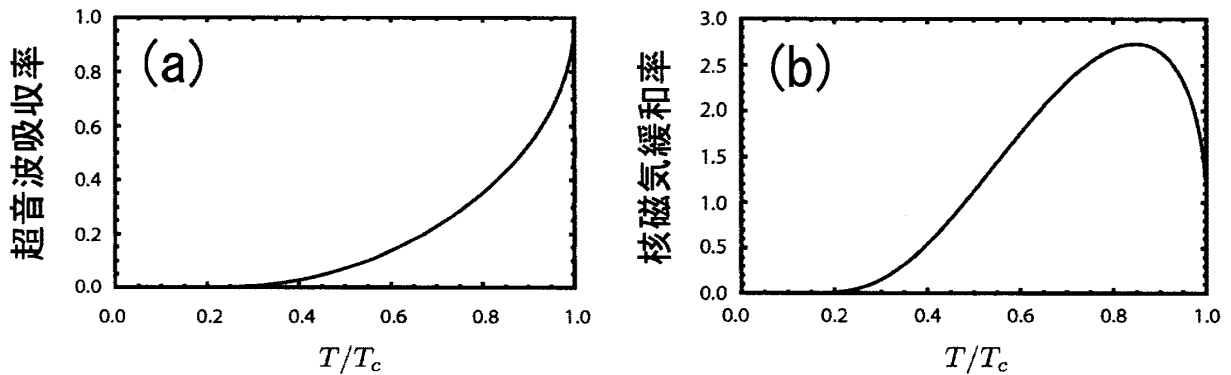


図 4: コヒーレンス効果の例. (a) 超音波吸収率の温度依存性. (b) 核磁気緩和率の温度依存性. 横軸は転移温度で, 縦軸は転移温度での値でそれぞれ規格化されている.

最後にコヒーレンス効果のまとめをしておこう. 超伝導体に $\omega \ll |\Delta_{\mathbf{k}}|$ である外場をかけた際の遷移確率 (応答関数) の温度依存性は以下の実効的なコヒーレンス因子によって決定される.¹¹

$$\frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}} \right) \quad (38)$$

超音波吸収のように系の密度を揺動させる外場がかかった場合 (場合 I) には, 式 (38) の負符号を持つコヒーレンス因子が状態密度の発散を打ち消すため, 遷移確率 (密度応答関数) はピークを持たず温度とともに単調減少する. その一方で, 核磁気緩和のように系のスピンを揺動させる外場がかかった場合 (場合 II) には, 式 (38) の正符号を持つコヒーレンス因子が状態密度の発散を打ち消

¹¹ここでは後の議論の都合上, 超伝導ギャップの波数依存性を復活させて書いている.

さないため遷移確率(スピン応答関数)はピークを持った後に温度とともに減少する. このような密度応答関数とスピン応答関数の正反対の温度依存性は, 従来から知られていた2流体理論からは説明できないものであった. 2流体理論に基づくと密度・スピン両応答関数は温度とともに単調減少することとなり, スピン応答関数のピーク構造をどうしても説明できなかったのである. 従って両応答関数に関しBCS理論と実験との一致が見られたことはBCS理論の正当性を裏付ける大きな証拠となった(図5参照).

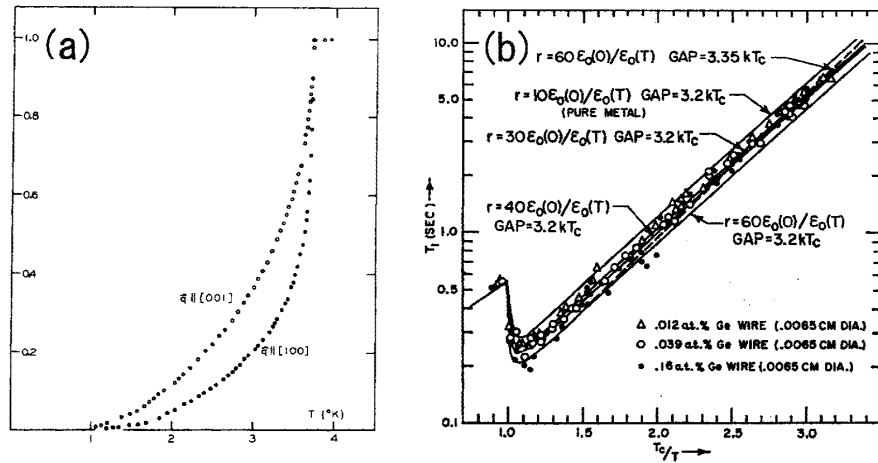


図 5: コヒーレンス効果に関する実験結果. (a) Morse らによって測られた超音波吸収率の温度依存性. [R. W. Morse, T. Olsen, and J. D. Gavenda, Phys. Rev. Lett. **3**, 15 (1959) より転載.] (b) 益田によって測られた核磁気緩和時間 (核磁気緩和率の逆数) の温度依存性. [Y. Masuda, Phys. Rev. **126**, 1271 (1962) より転載.]

さて, 再びコヒーレンス因子 (38) を見てみよう. コヒーレンス因子の中にはギャップの積 $\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}'}$ が含まれている. 通常のシングルバンド s 波超伝導体においては超伝導ギャップが波数に依存しないため, この積は Δ^2 という正の値を取る. しかし波数 $\mathbf{k}$ と波数 $\mathbf{k}'$ で超伝導ギャップの符号が反転 ($\Delta_{\mathbf{k}} = -\Delta_{\mathbf{k}'}$) していたらどういったことになるであろうか. この場合, ギャップの積 $\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}'}$ は負の値を取るためコヒーレンス因子 (38) 内の符号が実効的に反転してしまうであろう. そしてその結果として, 場合 I の密度応答関数ではピーク構造が見られ, 場合 II のスピン応答関数ではピークが見られないという従来の s 波対称性とは全く反対のコヒーレンス効果が期待される. そしてこのことを逆に利用すれば, コヒーレンス効果の実験からギャップに符号反転があるか否かを判定できると考えられよう. 次の第 3 章で詳しく述べるが鉄系高温超伝導体では異なるバンドの超伝導ギャップ間に符号反転があるか否かという点が発見当初からの争点となっている. 我々は今述べたようなアイデアでこの問題を解決する実験を提案できるのではないかと考えた. この点について最終章である第 4 章で詳しい議論を展開していくこととする.

3 鉄系高温超伝導体

本章では鉄系高温超伝導体に関する先行研究をレビューする. 鉄系高温超伝導体に関する研究は発見当初から現在まで急速なペースで進展し続けており, その論文数は数千にのぼると言われている. ここではそれらの研究を網羅的にレビューするということとはせず, 本修士論文で主題として

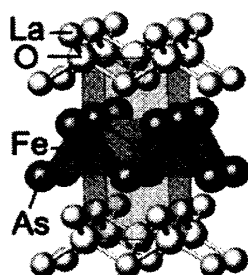


図 6: 神原らによって発見された LaFeAsO の結晶構造. [Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008) より American Chemical Society の許可を得て転載.]

いるペアリング対称性に関する研究のみを取り上げ解説を行う。まず第 3.1 節では、鉄系高温超伝導体が多バンド模型によって記述されなければならない点について述べる。シングルバンド模型で記述されてきた銅酸化物高温超伝導体と本鉄系高温超伝導体を比較することによってその点を強調したい。また本超伝導体における標準的な模型である 5 バンド有効模型について解説を行う。続く第 3.2 節では、そのような多バンド模型に基づいて行われてきた理論的な研究について言及する。ここでは、フェルミ面のネスティングによって安定化するとされている s_{+-} 波対称性、不純物効果との整合性を考え提案された s_{++} 波対称性という 2 つの有力候補について言及する。最後の第 3.3 節ではペアリング対称性を判定するために行われてきた実験について述べる。そしてこの超伝導体が s 波対称性を持つことは明らかになったものの、超伝導ギャップの位相は未だ明らかにされていないという現状について説明を行う。

3.1 多バンド構造

第 1 章においても述べたように鉄系高温超伝導体は 2008 年 2 月に東工大細野グループによって初めて発見された。このとき発見された物質は後に 1111 系と呼ばれる系に属することとなる LaFeAsO である。この物質の結晶構造は図 6 のようになっている。La と O でできた電子供給層に挟まれる形で Fe と As で形成された電子伝導面、鉄ニクトゲン面¹²が存在していることがわかる。この鉄ニクトゲン面の存在は 1111 系だけでなく、122 系、11 系など全ての鉄系高温超伝導体に共通している点である。それでは鉄ニクトゲン面が存在することはこの高温超伝導体にどのような特徴をもたらすのであろうか。結論から述べると、鉄ニクトゲン面の存在によりこの物質を多バンド超伝導体として考察していく必要があるということがわかる。そのことについて以下でしばし議論を行っていくことにしよう。

高温超伝導体の伝導電子について理論的な考察を行う際、フェルミ準位に主要な寄与を与えている原子軌道に着目し強束縛模型を作ることが通常よく行われる手続きである。鉄系高温超伝導体に関しこの手続きを踏む際、多バンド性を考慮せざるを得ないことがわかるのであるが、ここではこの点をより明確に示すために銅酸化物高温超伝導体の場合と対比して議論を行っていこう。

銅酸化物高温超伝導体においては、フェルミ準位近傍を CuO_2 面内の Cu が担っており、その Cu 原子は +2 価を有している。従って Cu 原子の 3d 軌道に 9 個の電子が存在するという状況となっている。ここで重要となるのが Cu の 3d 軌道の配位子場分裂である。銅酸化物高温超伝導体では O 原

¹²11 系の場合は鉄カルコゲン面となる。

子が Cu 原子を正八面体的に囲んでいるため、Cu 原子から出る 3d 軌道の波動関数がクーロンエネルギーの高い e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道の 2 つ) とクーロンエネルギーの低い t_{2g} 軌道 (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} 軌道の 3 つ) に分裂する。さらに正八面体の歪みも考慮に入れると t_{2g} 軌道の 2 つも分裂し、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が一番エネルギーが高い軌道となる。このような配位子場分裂が生じるため、3d 軌道に存在する 9 個の電子のうちフェルミ準位を形成する最外殻電子が一番高いエネルギーを持つ $d_{x^2-y^2}$ 軌道の性質を持つこととなる。このような事情があるため、銅酸化物高温超伝導体における強束縛模型構築の際には $d_{x^2-y^2}$ 軌道、1 軌道のみが考慮される。そして波数空間にフーリエ変換すると単一のブロッホバンドを持ったシングルバンド模型が得られ、この模型がこれまでの銅酸化物系の研究で広く使用されてきた。

一方、今回主題となる鉄系高温超伝導体においては、いずれの物質群においても鉄原子の 3d 軌道がフェルミ準位近傍に位置することが ARPES や第一原理計算から明らかになっている。ここで鉄系高温超伝導体に特有の事情を考慮に入れねばならない。それはこの系における「配位子場分裂が極めて小さい」という事情である。銅酸化物系の場合とは異なりこの系においてはニクトゲン¹³が鉄を正四面体的に囲んでいる。このような構造のために配位子場分裂自体は起きるが、その分裂エネルギーが小さいのである。¹⁴ また、鉄系高温超伝導体においては鉄の価数が +2 価、すなわち 3d 軌道に電子が 6 個詰まった状態となっている。このようにこの系では、結晶場分裂が小さい上に 3d 軌道に中途半端な数の電子が詰まっているため、フェルミ準位近傍を考える際に鉄の 3d 軌道 5 つ全てを考えざるを得ないのである。従ってワニエ関数を基底とした強束縛模型を作る際にも 5 つの軌道間の電子の跳び移りを考慮に入れた多軌道強束縛模型を作る必要がある。従って、これを波数空間にフーリエ変換し対角化を行うと 5 つのブロッホバンドによって構成される 5 バンド模型が得られる。ここでこのような多バンド模型の代表的な例として黒木らの模型 [6] を見ていくこととしよう。図 7 の (a) はブロッホバンドのバンド分散を、(b) はこれから得られるフェルミ面を表している。(a) よりフェルミ準位近傍に絡まりあった 5 本のバンドが存在していること、また (b) より非連結な 4 枚のフェルミ面 ($\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$) が存在していること¹⁵が確認できる。ここで鉄ニクトゲン面の単位格子に関して一つ注意を述べておきたい。鉄ニクトゲン面における単位格子は、鉄平面の上に位置するニクトゲンと鉄平面の下に位置するニクトゲン両方を含める必要があるため、図 7(b) の挿入図の点線のようになる。この本来の単位格子はこの挿入図からわかるように鉄原子を 2 つ含んでいる。従ってこの単位格子を用いて模型を構築すると図 7(a) の挿入図のように 10 バンド模型となり、これに対応するブリルアンゾーンは (b) のブリルアンゾーンを点線で折りたたんだものになる。本来はこの様にして構築した 10 バンド模型を用いることが正しいのであるが、黒木らは結晶の対称性を利用することによって 10 バンド模型を 5 バンド模型に簡略化している。これは (b) で折りたたまれた本来のブリルアンゾーンを点線で開く操作に対応し、(a) で挿入図の 10 バンド模型を開いて大きい図で表わされている 5 バンド模型にするという操作に対応している。このような簡略化を行うことで、ペアリング対称性に関する数値計算のコストが大幅に削減されている。黒木らはこのようにして構築した模型を用い、この系において期待されるペアリング対称性の検証も行っている。ペアリング対称性の検証に関しても黒木らの研究は先駆的で主要な研究として知られているため次の第 3.2 節においても、引き続きこの研究を取り上げていくこととする。

¹³11 系の場合はカルコゲンである。

¹⁴正四面体の場合、 $t_{2g}-e_g$ 軌道間の分裂エネルギーは正八面体の場合の約半分 (4/9 倍) である。

¹⁵(a) と照らし合わせると (π, π) 点にもフェルミ面が存在しそうであるが、これはフェルミ準位の下に微妙に隠れている。

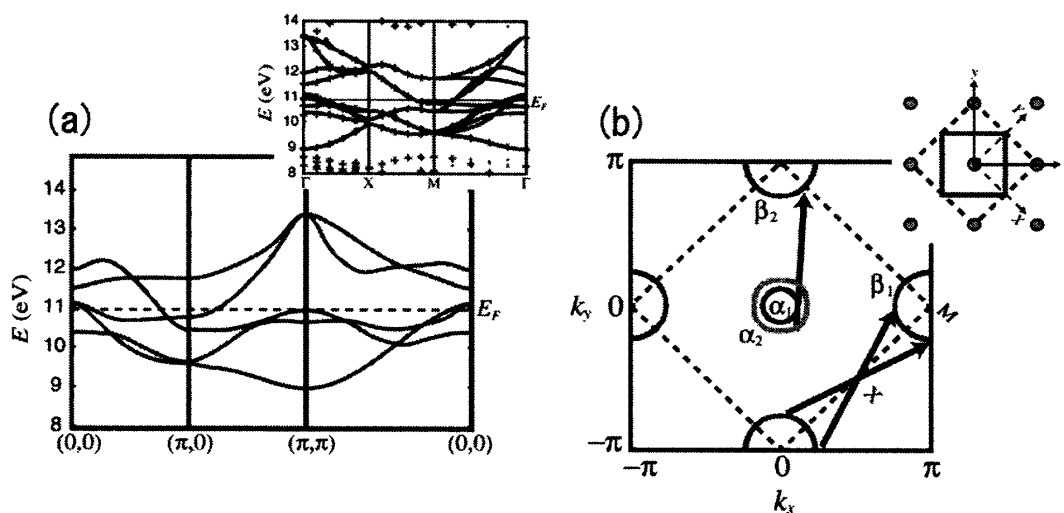


図 7: 黒木らによって提案された 5 バンド模型. [K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008) より転載.] (a) 拡張ブリルアンゾーンに対する 5 バンド模型. 右上の挿入図はもともとの 10 バンド模型 (実線, 本文参照) と第一原理計算によって求められたバンド (点線) を比較したもの. (b) 拡張ブリルアンゾーンにおける非連結フェルミ面. 矢印は可能なネスティングベクトルを表している. また, 右上の挿入図はニクトゲンを考慮した際 (点線) としない際 (実線), それぞれの単位格子を表している. ここで丸で示されているのは鉄原子である.

3.2 ペアリング対称性に関する先行研究 (理論編)

第 1 章においても述べたように, 超伝導ギャップの波数空間における対称性であるペアリング対称性はクーパ対の形成機構に通ずる極めて重要な事項である. 本第 3.2 節ではこの系の発見当初からこれまでに行われてきたペアリング対称性の決定に関する理論的アプローチについて概説したいと思う.

まずは先の 3.1 節に引き続き, 黒木らの研究 [6] を取り上げる. 彼らは構築した 5 バンド有効模型に基づき, この系で発現しうるペアリング対称性の検証を行った. 彼らが用いた方法は線形化しギャップ方程式を数値的に解き, 超伝導ギャップの対称性を決定するというものである. ペアリング対称性に関する説明を行うためにはこの系のバンド構造に特有なネスティングについて議論しておく必要がある.

再び図 7 をご覧いただきたい. この系においては (b) のような非連結なフェルミ面が得られることについて説明したが, これらのフェルミ面は 2 つの種類に分類される. ブリルアンゾーンの中央 (0,0) 点付近に位置している 2 枚のフェルミ面 (α_1, α_2) は (a) のバンド分散の図と照らし合わせると上に凸なホール分散を持っていることがわかる. 従ってこれらのフェルミ面は「ホール面」と呼ばれている. 一方, ゾーン境界付近に位置している 2 枚のフェルミ面 (β_1, β_2) は電子的な下に凸の分散を持っており, 「電子面」と呼ばれている. また, これらのホール面, 電子面はほぼ円形をしており, その円の半径が比較的似通っているということにも注意されたい. さて, このように半径が近く逆の曲率を持つ円形フェルミ面が存在するときどのようなことが起こるであろうか. 詳細は紙面の関係上割愛させて頂くが, このような状況においては一方のフェルミ面からもう一方のフェルミ面への (すなわち, ホール面-電子面間の) 電子散乱が非常に起こりやすくなる. (“ネスティ

ングがよい”という言い方がなされる。)このような状況は磁気感受率に反映されている。図8の黒木らによって計算された5バンド模型の磁気感受率をご覧ください。これを見るとわかるように波数が $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$ のところで感受率が非常に大きな値を取っている。これはこの様な波数を与えた時に系の応答が大きい、つまりこのような波数の電子散乱が非常に起きやすいということを示している。 $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$ はホール面と電子面を差し渡す波数ベクトルであるから、確かにホール面-電子面間での電子散乱が非常に起こりやすい状況となっていることがわかる。また、この鉄系高温超伝導体では、ホール面と電子面を差し渡すベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, $(0, \pi)$ はネスティングベクトル(以後この名称を用いる)と呼ばれる。

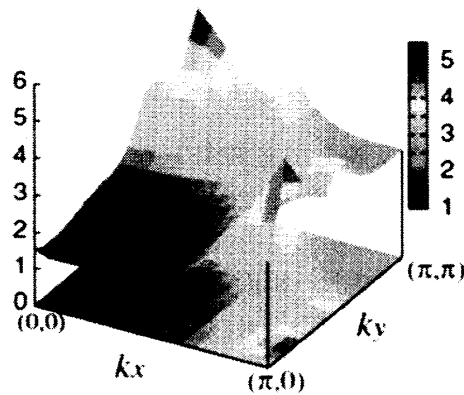


図 8: 黒木らによって計算された5バンド模型の磁気感受率。[K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008) より転載.] 縦軸が各波数ごとの磁気感受率の強度を示している。

さて、本系ではこのようなネスティングが起こりやすいという事情を踏まえた上でペアリング対称性に関する黒木らの計算結果を見ていくことにしよう。黒木らが解析したギャップ方程式は、細かな事情を考慮せず書き下すと以下のような形を取っている。

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\tanh \beta E(\mathbf{k}')/2}{2E(\mathbf{k}')} \Delta(\mathbf{k}') \quad (39)$$

これは第2章で紹介したギャップ方程式(16)と全く同じ形を取っている。ここで $\Delta(\mathbf{k})$ は波数 $\mathbf{k}$ における超伝導ギャップ、 $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は電子間の有効相互作用、 $E(\mathbf{k})$ は波数 $\mathbf{k}$ における準粒子のエネルギーを表している。このギャップ方程式を用い、超伝導ギャップの計算を行うとホール面に開く超伝導ギャップと電子面に開く超伝導ギャップが逆の符号を持った s 波対称性「 s_{+-} 波対称性」が最も安定であることがわかる。この対称性の模式図を図9に示す。¹⁶ここで、なぜこのような対称性が安定となりうるのかということについて述べておくことにしよう。先ほどから述べてきたようにこの系においてはネスティングが起こりやすいという事情がある。この点は式(39)のギャップ方程式中の有効相互作用 $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ に反映される。黒木らが行った乱雑位相近似を用いた弱相関側からのアプローチでは有効相互作用 $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ の中に先に述べた磁気感受率が入っている。そのため有効相互作用 $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{Q}$ ($\mathbf{Q}$ はネスティングベクトル)において大きな値を取り、

¹⁶ここではホール面と電子面それぞれ1つずつを含む簡略化した図を示すが、もちろん他のフェルミ面においても超伝導ギャップが開いている。

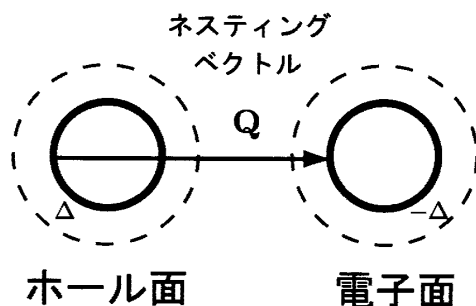


図 9: s_{+-} 波対称性の模式図. 太線はフェルミ面を表しており, それを囲んでいる点線は各フェルミ面に開く超伝導ギャップを表している. ネスティングベクトル $\mathbf{Q}$ はホール面と電子面を差し渡す波数ベクトルである.

符号としては電子間クーロン斥力を反映して正符号となっている. そこで式 (39) のギャップ方程式を見ると, このような状況においては波数 $\mathbf{k}$ における超伝導ギャップ $\Delta(\mathbf{k})$ と波数 $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ における超伝導ギャップ $\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ を異符号にすることでギャップ方程式の両辺の符号が揃い, 方程式が閉じることがわかる. このような理由でホール面に開くギャップと電子面に開くギャップが異符号を取る s_{+-} 波対称性が安定となるのである. このようにして提案された s_{+-} 波対称性はほぼ同時期に Mazin ら [5] によっても提案され¹⁷, 一躍注目を集めるようになった. その後, 鉄の 3d 軌道にニクトゲンの 4p 軌道も加えた 16 バンド $d-p$ 模型について行われた乱雑位相近似による計算 [22], 5 軌道模型について行われた摂動論による計算 [23], 汎関数繰り込み群法を用いた計算 [24, 25] においても s_{+-} 波対称性が最有力であるという報告がなされ, s_{+-} 波対称性が最有力候補としての確固たる地位を築きつつあるように見えた.

しかしながら, Mazin ら [5] や黒木ら [6] の論文が出版されてから約一年後, 大成・紺谷によって s_{+-} 波対称性に関する問題点が指摘された [7]. 彼らは一部の置換効果の実験が s_{+-} 波対称性と矛盾するのではないかと主張をしたのである. 図 10 に大成・紺谷によって計算された超伝導転移温度の不純物濃度依存性を示す. これを見ると s_{+-} 波対称性は数パーセントの不純物で転移温度が消失してしまうことがわかる. 鉄サイトへの置換効果の実験においては鉄系高温超伝導体が不純物に対して強いということが指摘されている [26] ため, これは s_{+-} 波対称性と矛盾するということである. そして彼らは, s_{+-} 波対称性よりも有望なペアリング対称性の候補として, ホール面に開くギャップと電子面に開くギャップが同じ符号を持つ s_{++} 波対称性を提案した (図 11 参照). 図 10 より, この対称性は s_{+-} 波対称性と比較して不純物に対して極めて強いということがわかる. 彼らはこの提案を補足する形でどのような機構でこの s_{++} 波対称性が安定化するのかということについても解析を行った [27]. その結果, 鉄原子の振動に由来する電子格子相互作用によって 3d 軌道の軌道揺らぎが誘発され s_{++} 波対称性が安定化するという結論を述べた.

これまで, 鉄系高温超伝導体のペアリング対称性に関する先行研究のうちで, s_{+-} 波対称性, s_{++} 波対称性に関するものを中心に説明を行ってきた. 弱相関側からのアプローチにおいては, 鉄面からのニクトゲンの高さを変えた時に, ノードを含む s_{+-} 波対称性や d 波対称性が得られるということも指摘されている [28] が, その詳細についてはここでは割愛させて頂く.

¹⁷ 正確には Mazin らの論文の方が黒木らの論文より少し早く出版されているが今回は有効模型についての記述, ペアリング対称性に関する計算がより詳細であるという理由で黒木らの論文を中心に据え紹介させて頂いた.

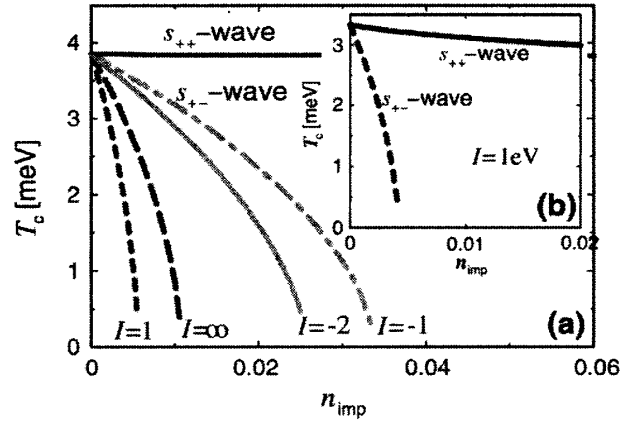


図 10: 大成・紺谷によって計算された超伝導転移温度の不純物濃度依存性. [S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009) より転載.] ほぼ平坦な濃度依存性を見せている線が s_{++} 波対称性に関するものであり, 残りの線はすべて s_{+-} 波対称性に関するものである. s_{++} 波対称性における不純物強度は $I = 1\text{eV}$ である. 挿入図は等しい不純物強度における拡大図である.

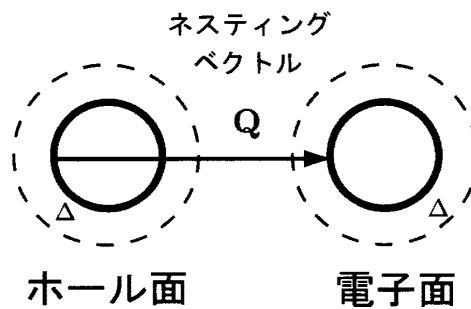


図 11: s_{++} 波対称性の模式図. 太線はフェルミ面を表しており, それを囲んでいる点線は各フェルミ面に開く超伝導ギャップを表している. ネスティングベクトル $\mathbf{Q}$ はホール面と電子面を差し渡す波数ベクトルである.

3.3 ペアリング対称性に関する先行研究 (実験編)

前 3.2 節では、理論研究によって導き出されたペアリング対称性の 2 つの候補について言及した。しかしながら、現実の鉄系高温超伝導体で実現している対称性はもちろん実験によって同定される必要がある。そこで本節では、これまでペアリング対称性同定のために行われてきた実験的アプローチについて述べていきたい。

まずはじめに議論された点は、超伝導ギャップにノードがあるのか否かという点である。¹⁸ 発見当初はノードが存在すると主張する実験グループも数多く存在したが、発見から時間が経過し、より純良でより大きな単結晶が作成可能となったことにより、ノードの有無についての統一見解が得られるようになってきた。そこで大きな役目を果たした実験は ARPES [8–10] と磁場侵入長測定実験 [11] であろう。まず、Ding らによって行われた $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ に対する ARPES の実験

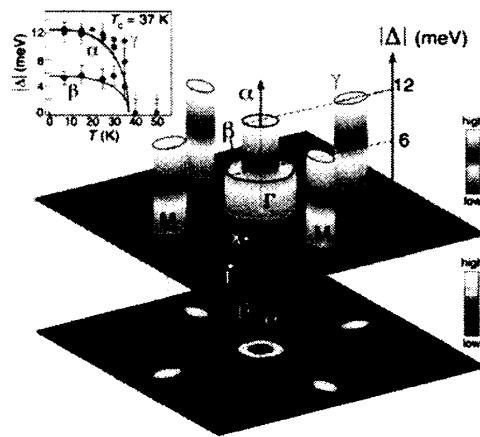


図 12: Ding らによる ARPES の結果. [H. Ding *et al.*, *Europhys. Lett.* **83**, 47001 (2008) より転載.] 縦軸が各フェルミ面に開いたギャップの大きさを示している。また、挿入図は超伝導ギャップの温度依存性である。

結果 [8] を見ていく (図 12 参照)。このデータを見るとホール面、電子面の両方を含めた全てのフェルミ面においてノードがないほぼ等方的な超伝導ギャップが開いていること (s 波対称性) がわかる。さらに挿入図に示された各超伝導ギャップの温度依存性を見ると低温で平坦な温度依存性を確認することができる。これはノードがない s 波対称性に特有の温度依存性であり、この系の超伝導ギャップが s 波対称性であることを強く示唆しているように思われる。続いて図 13 に示した橋本らの PrFeAsO_{1-y} に対する磁場侵入長測定の結果 [11] をご覧頂きたい。このデータは磁場侵入長の温度依存性を示しており、低温になるにつれ磁場侵入長が指数関数的に減少していく様子が見て取れる。挿入図は低温部分のデータを拡大したものであるが、拡大して見ても実線で示された $\exp(-\beta\Delta)$ という曲線に実によくフィットしていることがわかる。磁場侵入長におけるこのような指数関数的な減少も s 波対称性に特有な振舞いであり、このデータも s 波対称性の有力な証拠であると考えられる。

ここまでは s 波か否か、すなわちノードの有無に関する実験について述べてきたが、ペアリング対称性に関しても 1 つの重要な事項は超伝導ギャップの符号 (位相) の決定である。この点に関して

¹⁸ここでは **P** (リン) をドープした 122 系を除いて議論を行う。この $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ という物質においてはノードの存在が強く示唆されている [29]。

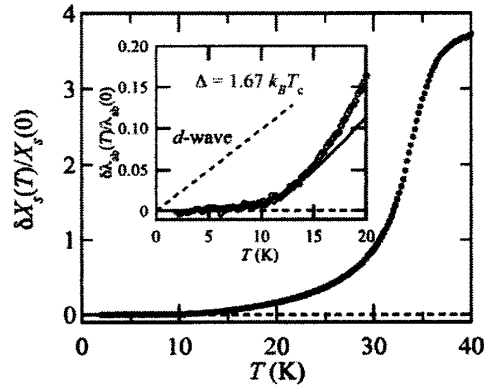


図 13: 橋本らによって測定された磁場侵入長の温度依存性. [K. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 017002 (2009). より転載.] 挿入図は低温での拡大図. 挿入図中の点線はノードを持つ d 波対称性に特有の線形な温度依存性, 実線はノードを持つ s 波対称性に特有の指数関数的な温度依存性である.

は第 1 章でも触れたように未だに報告が少ない. ノードがない s 波であることが判明してきたのであるから, s_{+-} 波か s_{++} 波かを実験的に見分けられれば良いのであるが, 超伝導ギャップの絶対値に比べ位相を測定することは極めて難しく未だその判定には至っていない. しかしながらいくつかのグループが超伝導ギャップの位相の決定を念頭に置いた実験を行っており, 一定の成果が得られている. ここではその結果について紹介する. まず 1 つ目として中性子散乱を用いたペアリング対称性判定実験 [12] について述べる. この実験は Korshunov ら [30] や Maier ら [31] による理論的な提案を受け行われたものである. これらの理論研究は, もし s_{+-} 波対称性が実現しているならば, 中性子散乱実験で測られる磁気感受率に共鳴ピークが存在することを示したものであった.¹⁹ Korshunov らの実験結果を図 14 に示す. (a) と (b) を見比べると, 超伝導転移温度以下になった際, 確かに共鳴ピークに対応すると思われるスポットがグラフの中央やや左に現れていることがわかる. この実験結果は s_{+-} 波対称性の有力な証拠ではないかと言われているものの, 共鳴ピークが s_{++} 波対称性でも再現可能であるという主張をしている理論グループもあり [33], s_{+-} 波の証拠であると断言することは難しいように思われる.

中性子散乱実験の他に, ギャップの位相を含めたペアリング対称性検証実験がもう 1 つ行われている. それは走査型トンネル分光測定 (STS) を用いた方法 [13] である. この実験は超伝導体に磁場をかけて渦を入れ, 渦が入る前後の磁気散乱因子の強度変化を観測するというものである. ここでは原理についての説明は省略するが, 渦が入ったことによってネスティングベクトル近傍の磁気散乱因子が減少していれば s_{+-} 波対称性を支持するデータと言える. さて実験結果を見ていくことにしよう. 図 15 に磁気散乱因子の渦導入前後の強度比を示す. $\mathbf{q}_2$ がネスティングベクトルに対応しているが, このベクトルの近傍では磁気散乱強度が減少していることがわかる.²⁰ 従ってこの実験結果は s_{+-} 波対称性の 1 つの証拠となりうると言えよう. しかしながらこの STS という実験手法は物質の表面状態に敏感な実験であり, 結果がバルクの性質をきちんと反映しているかという

¹⁹ この理論は我々の研究と密接な関係があるので後の第 4 章で再び言及する. なお, 後の第 4 章で我々が提案する中性子散乱実験とこの実験とは同じ中性子散乱でも着目しているエネルギー・温度領域が全く異なることに注意してほしい. この点については第 4.2 節にて詳細な説明を行う.

²⁰ 白黒の本紙面だとわかりづらいが原論文の中ではカラープリントなので減少していることがはっきりわかる.

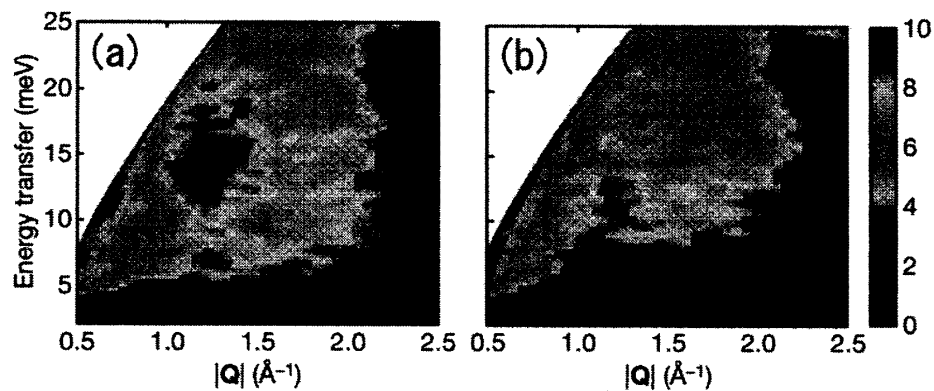


図 14: Christianson らによって測定された磁気感受率の温度・エネルギー依存性. [A. D. Christianson *et al.*, *Nature (London)* **456**, 930 (2008) より Nature Publishing Group の許可を得て転載.] 色の濃さで感受率の大きさを表している. (a) 7K (超伝導転移温度以下) におけるデータ. (b) 50K (超伝導転移温度以上) におけるデータ.

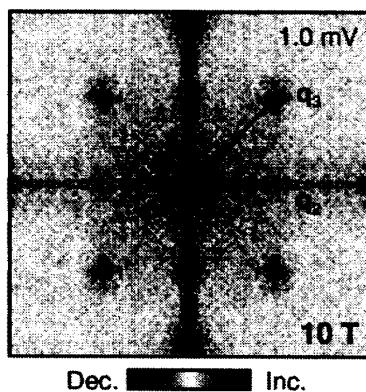


図 15: 花栗らによって測定された磁気散乱因子の渦導入前後の強度比. [T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki and H. Takagi, *Science* **328**, 474 (2010) より AAAS の許可を得て転載.] q_2 がネスティングベクトルに対応している.

ことについては今後の追試によって確かめられる必要がある。

このように超伝導ギャップの位相の決定も含めたペアリング対称性検証実験は数えるほどしかない。従って今後様々な実験手段を工夫して利用し、この点を明らかにしていく必要がある。我々はこのような経緯を受け以下の第4章でペアリング対称性検証実験の理論的提案を行っていく。

4 多バンド超伝導体におけるコヒーレンス効果

本章では、本論文の目的であるペアリング対称性決定実験の提案を行う。我々は第2.2節の最後に述べたアイデアに基づき、 s_{+-} 波対称性、 s_{++} 波対称性のそれぞれの場合で、密度・スピン両応答関数の温度依存性を計算していく。まず第4.1節では応答関数の計算に用いる2バンドBCS模型を構築する。第3章でも述べたように、鉄系高温超伝導体に対する模型を作る際、正確には鉄の3d軌道5つ全てを考慮に入れ5バンド模型を構築する必要がある。しかしながら今回のように応答関数におけるコヒーレンス効果のみを論じる際には、2バンド模型を用いて計算を行っても定性的な結果は変わらないであろうことが予測される。従って本研究ではこの2バンドBCS模型を採用する。続く第4.2節では前節で構築した模型を用い応答関数を解析的に計算する。被積分関数が複雑であるために最後の波数に関する積分は解析的に実行できないが、解析的に得られた表式の範囲内で考察可能なことを述べる。期待していたコヒーレンス効果が起きうるであろうことはこのようにして得られた解析的表式から十分に考察可能である。続いて第4.3節では、応答関数に残された波数積分を数値的に実行した結果を示す。その結果、確かに第2.2節で予想したコヒーレンス効果が得られていることを確認することができる。最終節である第4.4節では、前節までの結果を踏まえ、具体的にどのような実験を行えば鉄系高温超伝導体のペアリング対称性を決定できるかという点について述べる。最後に鉄系高温超伝導体に不純物が含まれる場合の考察も行う。

4.1 2バンドBCS模型

出発点として、我々はRaghuらによって提案されている2バンド強束縛模型 [34] を使用する。この模型は鉄の5つの3d軌道のうち2つ (d_{xz} と d_{yz}) のみを考慮に入れている模型である。強束縛ハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ は以下のように与えられる:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}) [(\epsilon_{+}(\mathbf{k}) - \mu) 1 + \epsilon_{-}(\mathbf{k})\tau_3 + \epsilon_{xy}(\mathbf{k})\tau_1] \psi_{\sigma}(\mathbf{k}), \quad (40)$$

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} d_{x\sigma}(\mathbf{k}) \\ d_{y\sigma}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (41)$$

ここで、 $d_{x\sigma}(\mathbf{k})$ [$d_{y\sigma}(\mathbf{k})$] は d_{xz} (d_{yz}) 軌道に属するスピン σ , 波数 $\mathbf{k}$ を持つ電子の消滅演算子, τ_i はパウリ行列, μ は化学ポテンシャルを表している。また、その他のエネルギーの定義は

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} [\epsilon_x(\mathbf{k}) \pm \epsilon_y(\mathbf{k})], \\ \epsilon_x(\mathbf{k}) &= -2t_1 \cos k_x - 2t_2 \cos k_y - 4t_3 \cos k_x \cos k_y, \\ \epsilon_y(\mathbf{k}) &= -2t_2 \cos k_x - 2t_1 \cos k_y - 4t_3 \cos k_x \cos k_y, \\ \epsilon_{xy}(\mathbf{k}) &= -4t_4 \sin k_x \sin k_y \end{aligned} \quad (42)$$

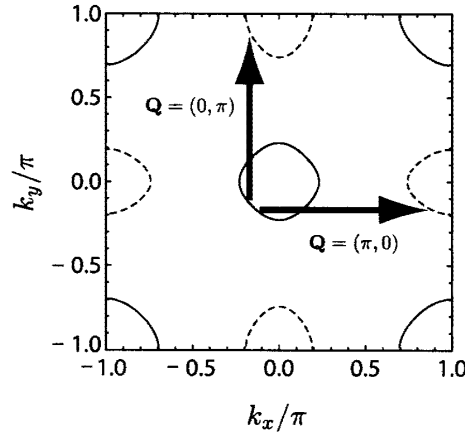


図 16: Raghu ら [34] によって提案された 2 バンド模型のフェルミ面. 実線 (破線) はホール面 (電子面), 矢印はネスティングベクトルを表している.

である. ここで t_1 と t_2 (t_3 と t_4) は最近接サイト (次近接サイト) への跳び移り積分である.

このようにして導入した強束縛模型を対角化することで 2 バンド模型が以下のように得られる:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \nu=\pm} \xi_{\nu}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}). \quad (43)$$

ここで,

$$\xi_{\pm}(\mathbf{k}) = \epsilon_{+}(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\epsilon_{-}^2(\mathbf{k}) + \epsilon_{xy}^2(\mathbf{k})} - \mu \quad (44)$$

は各バンドのエネルギー固有値であり, $\gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k})$ はバンド ν に属しスピン σ , 波数 $\mathbf{k}$ を持つブロッホ電子の消滅演算子である. またこの際, 先に導入した軌道に属する電子の消滅演算子とバンドに属するブロッホ電子の消滅演算子が以下のような関係を持つ:

$$d_{r\sigma}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu=\pm} a_{\nu}^r(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}), \quad (45)$$

$$\begin{aligned} a_{+}^x(\mathbf{k}) &= a_{-}^y(\mathbf{k}) = \text{sgn}[\epsilon_{xy}(\mathbf{k})] \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\epsilon_{-}(\mathbf{k})}{2\sqrt{\epsilon_{-}^2(\mathbf{k}) + \epsilon_{xy}^2(\mathbf{k})}}}, \\ a_{+}^y(\mathbf{k}) &= -a_{-}^x(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\epsilon_{-}(\mathbf{k})}{2\sqrt{\epsilon_{-}^2(\mathbf{k}) + \epsilon_{xy}^2(\mathbf{k})}}}. \end{aligned} \quad (46)$$

図 16 にこの 2 バンド模型のフェルミ面を示す. ベクトル $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$ はホール面と電子面をつなぐネスティングベクトルである. 本論文を通じて, 飛び移り積分, 化学ポテンシャルの値は Raghu ら [34] によって使用されている以下の値を用いる: $t_1 = -1.0$, $t_2 = 1.3$, $t_3 = t_4 = -0.85$, $\mu = 1.45$. このようにして求められた 2 バンド模型に, 平均場近似された BCS 型の相互作用項 $\mathcal{H}'$ を以下のように付け加え 2 バンド BCS 模型とする:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \quad (47)$$

$$\mathcal{H}' = -\sum_{\mathbf{k}, \nu=\pm} \left[\Delta_{\nu} \gamma_{\nu\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\downarrow}^{\dagger}(-\mathbf{k}) + \Delta_{\nu} \gamma_{\nu\downarrow}(-\mathbf{k}) \gamma_{\nu\uparrow}(\mathbf{k}) \right]. \quad (48)$$

ここで Δ_ν はバンド ν の超伝導ギャップである。この模型においては、 $\Delta_+ = -\Delta_-$ ($\Delta_+ = \Delta_-$) という条件がそれぞれ s_{+-} (s_{++}) 波対称性の場合に対応する。そして、このハミルトニアン (47) を用いて求めた正常、異常グリーン関数は

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) &= \frac{i\omega_n + \xi_\nu(\mathbf{k})}{(i\omega_n)^2 - E_\nu^2(\mathbf{k})}, \\ \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{k}, i\omega_n) &= F_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}^\dagger(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{\sigma\Delta_\nu}{(i\omega_n)^2 - E_\nu^2(\mathbf{k})} \end{aligned} \quad (49)$$

となる。(なお、その導出については付録を参照されたい。) ここで、 ω_n はフェルミオンに対する松原周波数、 $E_\nu(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_\nu^2(\mathbf{k}) + \Delta_\nu^2}$, $\sigma = \uparrow, \downarrow = 1, -1$ である。またこの後の節で、我々は応答関数の温度依存性を計算する。その際、数値計算をより簡単に行うために以下のような超伝導ギャップの温度依存性を仮定する。

$$\Delta_\nu \simeq \Delta_\nu^{(0)} \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T}} - 1 \right). \quad (50)$$

4.2 応答関数の計算

本節では、前節で導入した 2 バンド BCS 模型を用い、密度及びスピン応答関数を計算する。²¹ 計算の手順はどちらも同様であるので、ここでは密度応答関数の計算のみを詳しく解説していくことにする。密度応答関数は、系の密度を揺動させる外場が加えられた際に系に生じる応答を表している。このような密度応答関数 $D(\mathbf{q}, i\omega_m)$ は久保公式により密度密度相関関数と以下のように関係付けられる：

$$D(\mathbf{q}, i\omega_m) = - \sum_{r,t} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle T_\tau \rho_r(\mathbf{q}, \tau) \rho_t(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (51)$$

ここで ω_m はボソンの松原周波数²², T_τ は虚時間に関する時間順序演算子、 r, t は軌道を表す指数である。そして、 $\rho_r(\mathbf{q}, \tau)$ は

$$\rho_r(\mathbf{q}, \tau) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} d_{r\sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau) d_{r\sigma}(\mathbf{k}, \tau) \quad (52)$$

と定義される。続いて、式 (51) をバンド表示で表すと

$$\begin{aligned} D(\mathbf{q}, i\omega_m) &= - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{r,t} \sum_{\nu_1, \dots, \nu_4} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \\ &\times a_{\nu_1}^r(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_{\nu_2}^r(\mathbf{k}) a_{\nu_3}^t(\mathbf{k}' - \mathbf{q}) a_{\nu_4}^t(\mathbf{k}') \\ &\times \langle T_\tau \gamma_{\nu_1\sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau) \gamma_{\nu_2\sigma}(\mathbf{k}, \tau) \gamma_{\nu_3\sigma'}^\dagger(\mathbf{k}' - \mathbf{q}, 0) \gamma_{\nu_4\sigma'}(\mathbf{k}', 0) \rangle \end{aligned} \quad (53)$$

²¹第 2.2 節では系の密度・スピンを揺動させる外場がかかった際の遷移確率を計算していたが、ここで計算する密度・スピン応答関数はこれと等価なものである。

²²最終的には $i\omega_m \rightarrow \omega + i\delta$ と解析接続するためボソンの松原周波数を直接的に計算に利用することはない

となる．今回我々は一体項のみによって構成される 2 バンド BCS 模型を採用しているため，上記の応答関数は 1 粒子グリーン関数の積の和となる．結果として我々は以下の表式を得る：

$$\begin{aligned}
 D(\mathbf{q}, i\omega_m) = & \frac{1}{\beta} \sum_n \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{r, t} \sum_{\nu, \nu'} \\
 & \times a_{\nu}^r(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_{\nu'}^r(\mathbf{k}) a_{\nu'}^t(\mathbf{k}) a_{\nu}^t(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \\
 & \times [\mathcal{G}_{\nu'}(\mathbf{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_m) \\
 & - \mathcal{F}_{\nu', \bar{\sigma}\sigma}(\mathbf{k}, i\omega_n) \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\omega_n + i\omega_m)]. \quad (54)
 \end{aligned}$$

ここで，平均場ハミルトニアンに対して求めたグリーン関数 (49) を代入する．さらにフェルミオンに対する松原周波数 ω_n について和をとり，解析接続 $i\omega_m \rightarrow \omega + i\delta$ を実行する．すると最終的に以下の表式が導出される：

$$\begin{aligned}
 D(\mathbf{q}, \omega + i\delta) = & \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r, t} \sum_{\nu, \nu'} a_{\nu}^r(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_{\nu'}^r(\mathbf{k}) a_{\nu'}^t(\mathbf{k}) a_{\nu}^t(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \\
 & \times \left[\frac{1 - f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega - E_{\nu'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 - \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) + \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \right. \\
 & - \frac{1 - f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega + E_{\nu'}(\mathbf{k}) + E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) + \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \\
 & - \frac{f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega - E_{\nu'}(\mathbf{k}) + E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) - \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \\
 & \left. + \frac{f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega + E_{\nu'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 - \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) - \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \right]. \quad (55)
 \end{aligned}$$

式 (55) 大括弧内の第 1 項，第 2 項はクーパーペアの対生成・対消滅に関する励起過程に対応しており，第 3 項，第 4 項は熱励起された準粒子が散乱される励起過程に対応している．また，上式に含まれる因子 $1/2 \{ \dots \}$ がコヒーレンス因子である．計 4 つのコヒーレンス因子が式 (55) に含まれている．

続いてスピン応答関数について述べる．スピン応答関数は，系のスピンを揺動させる外場が加えられた際に系に生じる応答を表している．久保公式によって，スピン応答関数もスピンスピン相関関数と以下のように関係づけられる：

$$\chi^{+-}(\mathbf{q}, i\omega_m) = - \sum_{r, t} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \langle T_\tau S_r^+(\mathbf{q}, \tau) S_t^-(\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (56)$$

ここで r, t はやはり軌道の引数であり， $S_r^+(\mathbf{q}, \tau)$ ， $S_r^-(\mathbf{q}, \tau)$ は

$$S_r^+(\mathbf{q}, \tau) = (S_r^-(\mathbf{q}, \tau))^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} d_{r\uparrow}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau) d_{r\downarrow}(\mathbf{k}, \tau) \quad (57)$$

と定義される．先の密度応答の場合と同様に計算を進めると，最終的に以下の表式を得る：

$$\begin{aligned} \chi^{+-}(\mathbf{q}, \omega + i\delta) = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r,t} \sum_{\nu, \nu'} a_{\nu}^r(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_{\nu'}^r(\mathbf{k}) a_{\nu'}^t(\mathbf{k}) a_{\nu}^t(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \\ & \times \left[\frac{1 - f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega - E_{\nu'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 - \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) - \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \right. \\ & - \frac{1 - f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega + E_{\nu'}(\mathbf{k}) + E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) - \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \\ & - \frac{f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega - E_{\nu'}(\mathbf{k}) + E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) + \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \\ & \left. + \frac{f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega + E_{\nu'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + i\delta} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 - \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) + \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

ここで応答関数に含まれるコヒーレンス因子について説明する．そしてその際，以下の2つのパラメータ領域に着目し議論を行う：

- (i) $\omega \approx |\Delta_{\nu}^{(0)}| + |\Delta_{\nu'}^{(0)}|$, $T \ll T_c$,
- (ii) $\omega \ll |\Delta_{\nu}^{(0)}| + |\Delta_{\nu'}^{(0)}|$, $0 \leq T \leq T_c$.

まず領域 (i) についてであるが，この領域では両応答関数大括弧中の第 1, 2 項が主要な寄与を与える． $T \ll T_c$ では $f(E_{\nu'}(\mathbf{k})) - f(E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \approx 0$ であり，第 3, 4 項の寄与が極めて小さいことがその理由である．従って，クーパー対の対生成・対消滅に関する以下のコヒーレンス因子に着目すればよい．

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 - \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) \pm \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\} \quad (59)$$

式 (59) の上 (下) の符号はそれぞれ密度 (スピン) 応答関数の場合に対応する． s_{+-} 波対称性の際 ($\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} < 0$) には， $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ (ネスティングベクトル) においてコヒーレンス因子中の $\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} / E_{\nu'} E_{\nu}$ の前の符号が実効的に反転する．すでに Korshunov ら [30] や Maier ら [31, 32] によって指摘されているように，この符号反転は中性子散乱実験によって測られるスピン応答に共鳴ピークを生むであろうことが期待される．実際，Christianson らによってこのような共鳴ピークが観測されたという報告がなされており， s_{+-} 波対称性実現に対しての有力な証拠の 1 つ²³とまで言われてきた [12]．

続いて，本研究において着目する領域 (ii) について言及する．この領域では， $\omega \ll |\Delta_{\nu}^{(0)}| + |\Delta_{\nu'}^{(0)}|$ であるので応答関数大括弧内第 1, 2 項中の $\delta(\omega - E_{\nu'}(\mathbf{k}) - E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))$ と $\delta(\omega + E_{\nu'}(\mathbf{k}) + E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))$ が 0 となり，第 3, 4 項が主要な寄与を与える．従って以下のコヒーレンス因子に着目する：

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right) \mp \frac{\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu}}{E_{\nu'}(\mathbf{k}) E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \right\}. \quad (60)$$

式 (60) の上 (下) の符号はそれぞれ密度 (スピン) 応答関数の場合に対応する．ここで，領域 (ii) における $\Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} / E_{\nu'} E_{\nu}$ の前の符号は領域 (i) のそれと全く反対であることに注意する．領域 (ii) において，このようなコヒーレンス因子の符号は応答関数の温度依存性に影響を与える．例として s_{++} 波対称性の場合を考えてみよう．このとき，密度応答においては状態密度の発散をコヒーレンス因子が打ち消す．従って，密度応答関数は超伝導転移温度 T_c 以下で単調に減少する．一方，スピン応

²³前章で述べたようにこの様な共鳴ピークが s_{++} 波対称性からも得られうると主張しているグループもあり事態は混沌としている．中性子散乱の共鳴ピークのみでペアリング対称性を決定することは難しいと言えよう．

答においてはコヒーレンス因子が状態密度の発散を打ち消さないため、スピン応答関数は T_c 直下にピーク (コヒーレンスピーク) を持つ。つまり、コヒーレンス因子は状態密度の発散から来る寄与を制御する一種の“スイッチ”のような役割をしている。先の第2章でも述べたように、この点がコヒーレンス効果の要点であった。

4.3 数値計算の結果

前節では波数に関する積分を除き、応答関数を解析的に計算した。よって本節では、残された波数に関する積分を数値的に実行した結果を示す。本節では数値的に波数積分を行う際、ブリルアンゾーンを $2^{14} \times 2^{14}$ 個の細胞に分けリーマン和を取っている。

図17に密度応答関数の温度依存性を示す。 s_{+-} 波対称性の場合には、密度応答は T_c 直下においてピークを示す。一方で s_{++} 波対称性においては、密度応答関数は単調減少している。 s_{+-} 波の際、 ν バンドの超伝導ギャップと ν' バンドの超伝導ギャップはネスティングベクトル $\mathbf{Q}$ (ホールバンドと電子バンドを差し渡す波数ベクトル) で異符号を取る。従って $\Delta_\nu \Delta_{\nu'}$ という超伝導ギャップの積は負符号を取りコヒーレンス因子 (60) 内の上符号 “-” は実効的に反転することとなる。その結果、コヒーレンス因子は状態密度の発散を打ち消さず、コヒーレンスピークが現れる。もう一方の s_{++} 波の際には、 ν バンドの超伝導ギャップと ν' バンドの超伝導ギャップはネスティングベクトル $\mathbf{Q}$ で同符号を取り、超伝導ギャップの積 $\Delta_\nu \Delta_{\nu'}$ は正符号となる。従ってコヒーレンス因子 (60) 内の上符号 “-” は反転せず、コヒーレンス因子が状態密度の発散を打ち消す。故に s_{+-} 波の場合とは対照的に密度応答関数が単調減少するのである。

図18にスピン応答関数の温度依存性を示す。 s_{+-} 波対称性の場合、スピン応答関数は T_c 以下で単調に減少する。その一方で、 s_{++} 波対称性の場合 T_c 直下にコヒーレンスピークを持つ。 s_{+-} 波対称性の場合、コヒーレンス因子 (60) 内の下の符号 “+” は実効的に反転しコヒーレンスピークは現れない。反対に s_{++} 波対称性の場合、コヒーレンス因子 (60) 内の下の符号 “+” は反転せずスピン応答はコヒーレンスピークを持つ。

ここで2バンド超伝導体のコヒーレンス効果に関するまとめを行う。上述したように、コヒーレ

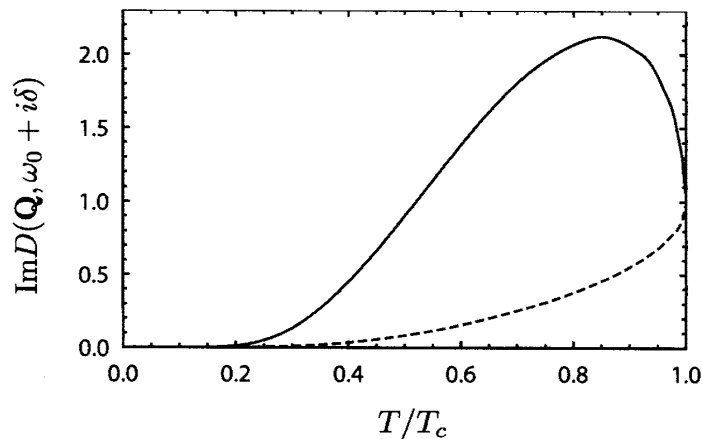


図17: T_c での値で規格化された密度応答関数の温度依存性。パラメータとして以下の値を使用した。 $|\Delta_+^{(0)}| = |\Delta_-^{(0)}| = 0.05$, $T_c = 0.03$, $\omega_0 = 0.001$, $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, $\delta = 0.0001$ 。実線 (破線) は s_{+-} 波対称性 (s_{++} 波対称性) の場合を表している。

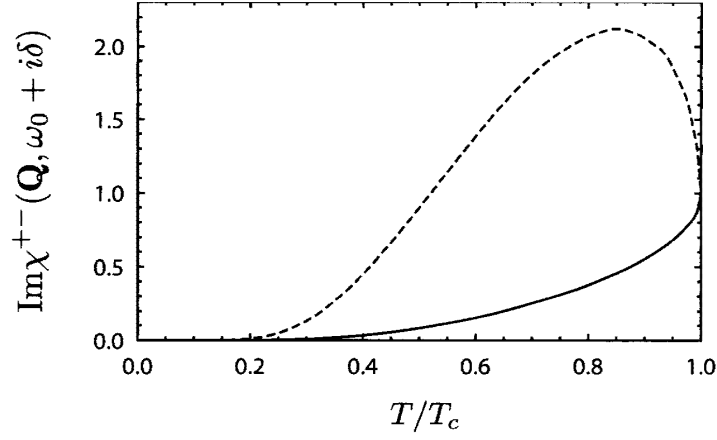


図 18: T_c での値で規格化されたスピン応答関数の温度依存性. パラメータとして以下の値を使用した. $|\Delta_+^{(0)}| = |\Delta_-^{(0)}| = 0.05$, $T_c = 0.03$, $\omega_0 = 0.001$, $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, $\delta = 0.0001$. 実線 (破線) は s_{+-} 波対称性 (s_{++} 波対称性) の場合を表している.

表 1: パラメータ領域 (ii) における主要なコヒーレンス因子. コヒーレンス因子は外場の時間反転対称性とペアリング対称性両方に依存する. $\mathbf{q} = \mathbf{Q} = (\pi, 0)$ におけるコヒーレンス因子を示す.

	偶パリティ (密度応答関数)		奇パリティ (スピン応答関数)	
s_{+-} 波	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})}{E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right) + \frac{ \Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} }{E_{\nu'}(\mathbf{k})E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right\}$	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})}{E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right) - \frac{ \Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} }{E_{\nu'}(\mathbf{k})E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right\}$
s_{++} 波	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})}{E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right) - \frac{ \Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} }{E_{\nu'}(\mathbf{k})E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right\}$	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \left(1 + \frac{\xi_{\nu'}(\mathbf{k})}{E_{\nu'}(\mathbf{k})} \right) \left(1 + \frac{\xi_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})}{E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right) + \frac{ \Delta_{\nu'} \Delta_{\nu} }{E_{\nu'}(\mathbf{k})E_{\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})} \right\}$

ンス効果において最も重要なのはコヒーレンス因子内の符号である。シングルバンド超伝導体の場合、コヒーレンス因子の符号は外場の時間反転対称性のみで決定される。一方の2バンド超伝導体では、実効的なコヒーレンス因子の符号は外場の時間反転対称性と超伝導ギャップの対称性両方によって決定される(表1参照)。実効的に“+”の符号を持つコヒーレンス因子はコヒーレンスピークを生み、実効的に“-”の符号を持つコヒーレンス因子は状態密度の発散を打ち消す。またここで以下のことを強調しておく。それは、いずれのペアリング対称性の場合でも密度応答関数とスピン応答関数の振舞いが正反対となることである。この点は実験の提案を行う次節でも重要となる。

本研究においては、(i) 議論を明確にし、かつ (ii) 数値計算のコストを抑えるため、2バンド模型を使用した。しかしながらこの2バンド模型は、フェルミエネルギー付近での3d軌道依存性等、より詳細な5バンド模型と異なる部分が多数存在し、鉄系高温超伝導体のフェルミ面を再現することが出来ない。その結果この単純な2バンド模型と5バンド模型で計算結果が異なるというケースも報告されている。野村は摂動論による超伝導オーダーパラメータの計算を5バンド模型と2バンド模型両方について行った[23]。そして5バンド模型が s_{+-} 波対称性を支持する一方で、2バンド模型は p 波対称性を支持するという結果を得た。超伝導ギャップの対称性に関する計算はフェルミ面のネスティング構造に強く依存することが知られており、使用する模型に応じて結果が大きく変わることが予想される。しかしながら、我々が今回計算した応答関数の振舞いは上述のように状態密度のピークとコヒーレンス因子に強く依存するものであり、バンド構造の詳細には左右されにくいと思われる。従って、仮に5バンドBCS模型を構築し同様の計算を行ったとしても2バンドBCS模型の場合と定性的に同じ結果が得られるであろう。

4.4 ペアリング対称性を決定する実験の提案

この節では、当初の目的であったペアリング対称性決定実験の提案を行う。そのために、我々は先に計算した応答関数と実験的に観測されうる物理量を関係づける必要がある。

応答関数の虚部は、中性子散乱実験において観測されうる散乱断面積と関係づけられることが知られている。より具体的には、散乱断面積と比例関係にある構造因子が応答関数を使って以下のように表現される。

$$S_D(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \text{Im} D(\mathbf{q}, \omega + i\delta), \quad (61)$$

$$S_\chi(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \text{Im} \chi^{+-}(\mathbf{q}, \omega + i\delta). \quad (62)$$

ここで $S_D(\mathbf{q}, \omega + i\delta)$, $S_\chi(\mathbf{q}, \omega + i\delta)$ は密度及びスピン構造因子であり、 $D(\mathbf{q}, \omega + i\delta)$, $\chi^{+-}(\mathbf{q}, \omega + i\delta)$ は先に計算を行った密度及びスピン応答関数である。

密度(スピン)構造因子の温度依存性を図19(図20)に示す。²⁴ 構造因子は応答関数に温度に依存する因子 $1/(1 - e^{-\beta\omega})$ を掛けたものであるが、定性的な振舞いは応答関数と変わらないことがわかる。また、応答関数の場合との細かな差としてはコヒーレンスピークがよりシャープになっていることが挙げられよう。構造因子の振舞いに関する説明は前節の応答関数の際と全く同様であるのでここでは省略する。

ペアリング対称性(s_{+-} 波対称性と s_{++} 波対称性のどちらが実現しているか)を判定する実験についてであるが、我々は非弾性中性子散乱実験を利用し、密度及びスピン構造因子の温度依存性を測定するという方法を提案する。この際、密度とスピン両方の構造因子を測定し、相異なる振舞い

²⁴前節と同様に、数値的に波数積分を行う際、ブリルアンゾーンを $2^{14} \times 2^{14}$ 個の細胞に分けリーマン和を取っている。

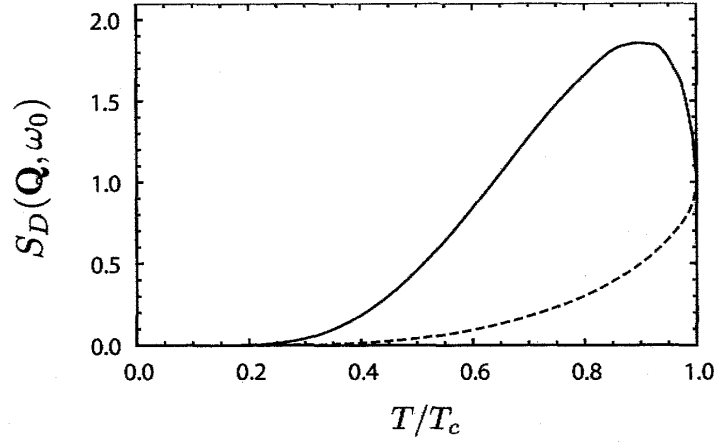


図 19: T_c での値で規格化された密度構造因子の温度依存性. パラメータとして以下の値を使用した. $|\Delta_+^{(0)}| = |\Delta_-^{(0)}| = 0.05$, $T_c = 0.03$, $\omega_0 = 0.001$, $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, $\delta = 0.0001$. 実線 (破線) は s_{+-} 波対称性 (s_{++} 波対称性) の場合を表している.

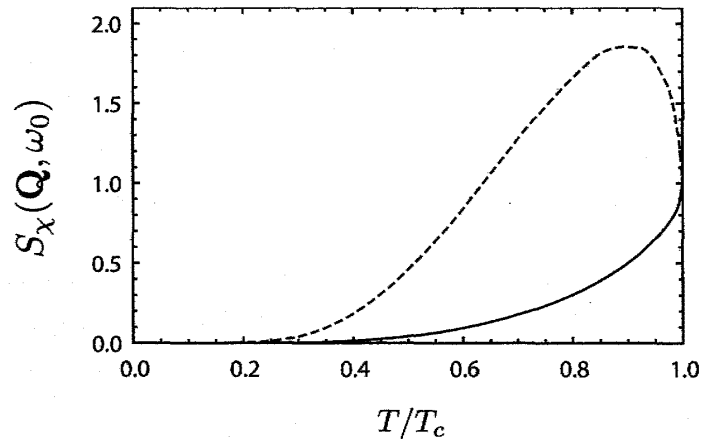


図 20: T_c での値で規格化されたスピン構造因子の温度依存性. パラメータとして以下の値を使用した. $|\Delta_+^{(0)}| = |\Delta_-^{(0)}| = 0.05$, $T_c = 0.03$, $\omega_0 = 0.001$, $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, $\delta = 0.0001$. 実線 (破線) は s_{+-} 波対称性 (s_{++} 波対称性) の場合を表している.

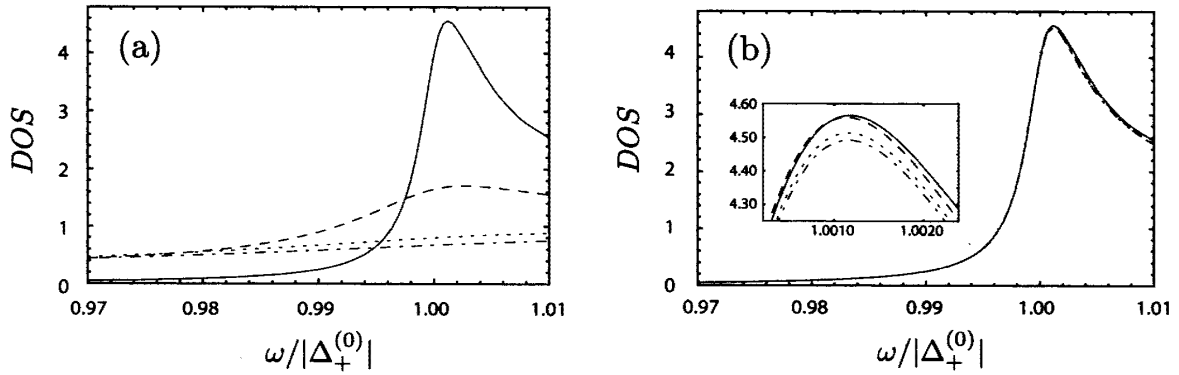


図 21: (a) s_{+-} 波対称性, (b) s_{++} 波対称性 における絶対零度での状態密度. 使用したパラメータは n_{imp} (不純物濃度) = 0.01, $|\Delta_+^{(0)}| = |\Delta_-^{(0)}| = 0.05$, $T_c = 0.03$, $\delta = 0.0001$ である. 実線は I (不純物ポテンシャルのエネルギー強度) = 0, 破線は $I = 0.5$, 点線は $I = 4.5$, 破点線は $I = \infty$ の場合を表している.

が得られることを確認することが重要である. この特徴は先にも注意したように, いずれの対称性の場合でも見られるべきものであり, コヒーレンス効果が実験結果に表れていることの証拠である. このような実験を行った際, 得られる実験結果としては次の 2 つの可能性がある:

- (i) 密度構造因子にコヒーレンスピークが見られ, スピン構造因子は単調減少する.
- (ii) スピン応答関数にコヒーレンスピークが見られ, 密度構造因子は単調減少する.

前者の結果が得られた場合は s_{+-} 波対称性が実現していると判定でき, 後者が得られた場合には s_{++} 波対称性が実現していると判定できる.

本節で密度構造因子とスピン構造因子の振舞いの差が重要であることを強調してきた. 乱れないクリーンな多バンド超伝導体であるならば, このような振舞いの差が必ず見られるはずであるが, 鉄系高温超伝導体ではどうであろうか. 鉄系高温超伝導体はシングルバンドの BCS 理論で議論されてきた単純な金属の超伝導とは異なり, 超伝導状態になるために圧力や化学ドーピングといった外部からの刺激を必要とする. 従って不純物や構造変形等, ある程度の “乱れ” が生じていると考えるのが妥当であろう. このような乱れを含んだ超伝導体においては, これまでに議論してきた絵に描いたようなコヒーレンス効果の変更を受ける. 以下ではそのことについて言及しよう.

これまでに述べてきたように, コヒーレンス効果は状態密度の発散とコヒーレンス因子に強く依存する. 超伝導体に不純物が含まれている時, これら 2 つの要素のうち状態密度がその影響を受ける. 2 バンド超伝導体における状態密度を図 21 に示す.²⁵ この図から, s_{++} 波の場合には状態密度のピークが不純物によってほとんど影響を受けない一方, s_{+-} 波の場合には比較的弱い不純物ポテンシャルでもピークが壊されてしまうことがわかる. これまで行ってきた考察から容易にわかるように, 状態密度のピークが破壊された際にはコヒーレンス因子の符号に関わらずコヒーレンスピークは現れない. 従って不純物がある程度含まれた s_{+-} 波対称性においては密度, スピン両構造因子がともに単調減少すると結論付けられる. また当然のことながら, s_{++} 波対称性における両構造因子は不純物が含まれていないときのそれとほとんど変化がないと結論付けられる. これらの不純物に対する考察から先に我々が提案した実験方法は以下のように変更を受ける.

非弾性中性子散乱実験を行った際, 得られる実験結果としては次の 3 つの可能性がある:

- (i) 密度構造因子にコヒーレンスピークが見られ, スピン構造因子は単調減少する.

²⁵ 数値的に波数積分を行う際, ブリルアンゾーンを $2^{10} \times 2^{10}$ 個の細胞に分けリーマン和を取っている.

(ii) スピン応答関数にコヒーレンスピークが見られ、密度構造因子は単調減少する。

(iii) 両構造因子がともに単調減少する。

(i) の結果が得られた場合は極めて不純物が少ない s_{+-} 波対称性が実現していると判定でき、(ii) が得られた場合には s_{++} 波対称性が実現していると判定できる。また、(iii) が得られた場合には不純物がある程度含まれた s_{+-} 波対称性が実現していると判断できる。このように、鉄系高温超伝導体に仮に不純物が含まれていたとしても、我々が提案する実験によってペアリング対称性が決定可能であると言えることができよう。

5 おわりに

本研究では、近年発見された鉄系高温超伝導体のペアリング対称性に焦点を当て、これを決定するための実験を理論的に提案した。

第2章では従来の金属超伝導体の基礎理論であるBCS理論について説明を行い、その応用であり本研究においてきわめて重要な位置を占めるコヒーレンス効果について解説した。確かに我々が念頭に置いている鉄系高温超伝導体は複雑な多バンド構造を取っておりBCS理論では記述しきれない点も多いが、共に s 波対称性を持っている点など従来のBCS超伝導体との共通点が存在することも事実である。本章ではシングルバンド s 波超伝導体に対する基礎理論を用い超伝導ギャップ、ペアリング対称性といった基礎事項を確認することで、次章で行うペアリング対称性の議論が円滑に進むよう心掛けた。またコヒーレンス効果の説明においては、この効果が超伝導状態に特有の干渉効果である点、そしてその干渉効果が超伝導体にかかる外場の時間反転対称性に依存するものであることを強調した。最後にこのコヒーレンス効果を決定づけるコヒーレンス因子が異なる波数の超伝導ギャップの積を含み、それ故にペアリング対称性の決定に有用となりうることにについても言及した。

第3章では鉄系高温超伝導体に関する先行研究を概観した。この物質に関しては、発見から現在までの約3年の間に急速なペースで非常に多くの研究がなされてきた。我々はそれらの研究の中で、本論文の主題であるペアリング対称性に関するものに絞りを絞って、理論的な研究と実験的な研究とに分けてそれぞれを概観した。理論的な研究に関してはこの超伝導体が多バンド模型によって記述されなければならない点、またそのような多バンド構造のもとで s_{+-} 波対称性、 s_{++} 波対称性という2つのペアリング対称性の候補が提案されていることについて解説した。実験的にこれら2つの候補を見分けられれば良いのであるが、2つの対称性の差は超伝導ギャップの位相のみにあるため容易には判別できない。これまでにこの超伝導体が s 波対称性を持つことまでは明らかになっているものの、超伝導ギャップの位相については未だ未解決であるという現状を説明した。そしてこの超伝導体のペアリング対称性を決定すべく行われたいくつかの実験について最後に説明を行った。

第4章では、本論文の目的であるペアリング対称性決定実験の提案を行った。 s_{+-} 波対称性と s_{++} 波対称性の違いである超伝導ギャップの位相差は通常物理量に反映されづらく、この点が未だ対称性決定がなされていない理由であった。そこで我々は、第2章で述べたコヒーレンス効果に着目した。これは先に述べたようにコヒーレンス効果を決定づけるコヒーレンス因子の中に異なる波数の超伝導ギャップの積が含まれており、 s_{+-} 波対称性と s_{++} 波対称性とでこの積の符号が反転するのではないかと考えたためである。このようなアイデアに基づき、我々は鉄系高温超伝導体を記述する最低限の模型である2バンド模型をもとにして2バンドBCS模型を構築し、この模型に関して両ペアリング対称性でのコヒーレンス効果について調べた。第2章でコヒーレンス効果について説明を行った際は密度・スピンを揺動させる両外場がかかった際の遷移確率を計算したが、

本章では同様のコヒーレンス効果が期待される密度・スピン両応答関数を計算した。このような計算の結果、当初予測したように s_{+-} 波対称性と s_{++} 波対称性とで定性的に異なるコヒーレンス効果が得られた。そして我々はこれを逆に利用し、鉄系高温超伝導体の密度・スピン両応答関数の温度依存性を測定すればこの超伝導体のペアリング対称性が決定されうるという結論を導き出した。我々は最後に、この超伝導体に不純物が含まれている場合の考察を行った。そしてその結果として、仮に不純物が含まれていたとしても密度・スピン両応答関数の温度依存性からペアリング対称性の判定が可能であるという結論を得た。

最後に我々が提案した実験の実現可能性について言及しまとめとしよう。我々が提案した実験はネスティングベクトル付近の波数と超伝導ギャップよりも十分小さい(少なくとも1桁は小さい必要がある)エネルギーを持つ外場を与えた時の密度・スピン両応答を測定するというものである。ネスティングベクトルと同程度の大きな波数を与えた際の応答を測るには中性子散乱実験が最適であると言える。第2章で紹介した超音波吸収(場合Ⅰ)や同じくコヒーレンス効果の例として挙げられるマイクロ波吸収(場合Ⅱ)は逆格子ベクトルに比べ十分小さな波数に対する応答であるためここでは用いることができない。また我々の提案する実験はネスティングベクトル付近の単一波数を与えた際の応答を測るものであるため、ブリルアンゾーン内全ての波数について和をとった応答である核磁気緩和率も利用することができない。このような理由で残された選択肢が中性子散乱実験²⁶のみとなるわけである。そしてここで問題となるのが中性子散乱実験における分解能である。昨年の日本物理学会において、鉄系高温超伝導体に関する中性子散乱実験を行っている実験家の方と議論させて頂く機会に恵まれた。その際、我々が提案した実験についてお伺いしたところ、現在中性子散乱実験の分解能では残念ながら超伝導ギャップよりも十分小さいエネルギーを与えた際の応答を測定することは難しいということであった。しかしながら、分解能さえ上がれば実現不可能ではないとのことなので今後の実験技術の発展を期待したい。

付録

2 バンド BCS 模型におけるグリーン関数 (49) の導出

式 (47) の 2 バンド BCS 模型

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \nu=\pm} \xi_{\nu}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k}, \nu=\pm} \left[\Delta_{\nu} \gamma_{\nu\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\downarrow}^{\dagger}(-\mathbf{k}) + \Delta_{\nu} \gamma_{\nu\downarrow}(-\mathbf{k}) \gamma_{\nu\uparrow}(\mathbf{k}) \right]$$

について正常, 異常グリーン関数を求める。

正常グリーン関数の定義は

$$\mathcal{G}_{\nu}(\mathbf{k}, -\tau) = -\langle T_{\tau} \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \gamma_{\nu\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \rangle \quad (63)$$

$$= -\langle \theta(-\tau) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \gamma_{\nu\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) - \theta(\tau) \gamma_{\nu\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}, \tau) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (64)$$

²⁶ 偏極中性子散乱実験を行えば密度・スピン両応答を測定することが可能である。

である。ここで τ は虚時間を表している。このグリーン関数の虚時間微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) &= \langle -\delta(\tau) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, 0) + \theta(-\tau) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \frac{\partial \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, \tau)}{\partial \tau} \\ &\quad - \delta(\tau) \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, 0) \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) - \theta(\tau) \frac{\partial \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, 0)}{\partial \tau} \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \rangle \end{aligned} \quad (65)$$

$$= \delta(\tau) - \langle T_\tau \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \frac{\partial \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, \tau)}{\partial \tau} \rangle \quad (66)$$

となるのでハイゼンベルクの運動方程式を用いグリーン関数の時間発展は

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) = \delta(\tau) + \langle T_\tau \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) [\gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, \tau), \mathcal{H}] \rangle \quad (67)$$

となる。式 (67) に含まれる交換関係は $\sigma = \uparrow, \downarrow = 1, -1$ として

$$[\gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, \tau), \mathcal{H}] = -\xi_\nu(\mathbf{k}) \gamma_{\nu\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) + \sigma \Delta_\nu \gamma_{\nu\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}) \quad (68)$$

となるので式 (67) は以下のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) = \delta(\tau) + \xi_\nu(\mathbf{k}) \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) + \sigma \Delta_\nu \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau) \quad (69)$$

ここで $\mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau)$ は、

$$\mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau) = \langle T_\tau \gamma_{\nu\sigma}(\mathbf{k}, 0) \gamma_{\nu\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, \tau) \rangle \quad (70)$$

である。 $\mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau)$ に対しても式 (69) と同様の方程式を立てると以下の式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau) = \xi_\nu(\mathbf{k}) \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau) + \sigma \Delta_\nu \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) \quad (71)$$

正常グリーン関数と異常グリーン関数のフーリエ変換は

$$\mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, -\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \tau} \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (72)$$

$$\mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, -\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{i\omega_n \tau} \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (73)$$

であるので松原周波数空間では両グリーン関数に対する以下の連立方程式が成立する。

$$i\omega_n \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) = 1 + \xi_\nu(\mathbf{k}) \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) + \sigma \Delta_\nu \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (74)$$

$$i\omega_n \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, i\omega_n) = \sigma \Delta_\nu \mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) - \xi_\nu(\mathbf{k}) \mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (75)$$

これを解くと以下のように両グリーン関数が求まる。

$$\mathcal{G}_\nu(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{i\omega_n + \xi_\nu(\mathbf{k})}{(i\omega_n)^2 - E_\nu^2(\mathbf{k})} \quad (76)$$

$$\mathcal{F}_{\nu, \sigma\bar{\sigma}}(-\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{\sigma \Delta_\nu}{(i\omega_n)^2 - E_\nu^2(\mathbf{k})} \quad (77)$$

ここでは割愛するが、 $\mathcal{F}_{\nu, \bar{\sigma}\sigma}^\dagger(\mathbf{k}, i\omega_n)$ も全く同様に求めることができる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方に御指導頂きました。この場をお借りし、皆様に感謝の意を述べたいと思います。指導教官である栗原進教授には本研究に関し多くのアドバイスを頂きました。また論文の共著者として、内容に関するディスカッションから英文の吟味に至るまで様々な側面でお世話になりました。そして栗原研究室の皆様には、日頃の議論やセミナー等で大変お世話になりました。特に山本大輔博士には論文投稿や国際会議に関することまで、様々な点でアドバイスを頂きました。最後になりましたが、学会や夏の学校等で議論させて頂いた皆様にも深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, H. Masahiro, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [3] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu, *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
- [4] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [5] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [6] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [7] S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177001 (2009).
- [8] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, *Europhys. Lett.* **83**, 47001 (2008).
- [9] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi, *Europhys. Lett.* **85**, 67002 (2009).
- [10] K. Terashima, Y. Sekiba, J.H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, L.J. Li, G.H. Cao, Z.-A. Xu, H. Ding, and T. Takahashi, *PNAS* **106**, 7330 (2009).
- [11] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017002 (2009).
- [12] A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley, and T. Guidi, *Nature (London)* **456**, 930 (2008).

- [13] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi, *Science* **328**, 474 (2010).
- [14] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [15] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (Perseus, Massachusetts, 1999).
- [16] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity Second Edition* (Dover, New York, 2004).
- [17] L. N. Cooper, in *Nobel Lectures in Physics 1971-1980*, edited by S. Lundqvist (World Scientific, Singapore, 1992).
- [18] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 高温超伝導体の物性 (培風館, 1995).
- [19] 伊達宗行, 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也, 大学院物性物理学 2 (講談社サイエンティフィック, 1997).
- [20] 家泰弘, 超伝導 (朝倉書店, 2005).
- [21] L. C. Hebel and C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **113**, 1504 (1959).
- [22] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 123701 (2008).
- [23] T. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 034716 (2009).
- [24] A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin, *Phys. Rev. B* **78**, 134512 (2008).
- [25] F. Wang, H. Zhai, Y. Ran, A. Vishwanath, and D. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047005 (2009).
- [26] 例えば, N. Ni, A. N. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **80**, 024511 (2009); L. Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I. I. Mazin, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **80**, 140508(R) (2009). この他にも Fe サイトを Rh, Ni, Zn, Ru で置換した実験に関する報告がある (詳しくは [7] を参照されたい).
- [27] H. Kontani and S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [28] Kazuhiko Kuroki, Hidetomo Usui, Seiichiro Onari, Ryotaro Arita, and Hideo Aoki, *Phys. Rev. B* **79**, 224511 (2009).
- [29] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 220501(R) (2010).
- [30] M. M. Korshunov and I. Eremin, *Phys. Rev. B* **78**, 140509(R) (2008).
- [31] T. A. Maier and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **78**, 020514(R) (2008).
- [32] T. A. Maier, S. Graser, D. J. Scalapino, and P. Hirschfeld, *Phys. Rev. B* **79**, 134520 (2009).
- [33] S. Onari, H. Kontani, and M. Sato, *Phys. Rev. B* **81**, 060504(R) (2010).

- [34] S. Raghu, X. L. Qi, C. X. Liu, D. J. Scalapino, and S. C. Zhang, *Phys. Rev. B* **77**, 220503(R) (2008).