

# $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ におけるスピン三重項 $p$ -波超伝導の理論<sup>\*</sup>)

京都大学大学院 理学研究科 野村 拓司<sup>1</sup>

(2002 年 10 月 23 日受理)

## 1 イントロダクション

### 1.1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導機構に関わる実験および理論研究の経緯

本稿で議論するルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は 1994 年に前野悦輝らによってその超伝導性が確認されて以来 [1]、世界的に精力的な研究が行なわれてきた強相関電子系である。超伝導転移温度は発見当時  $T_c = 0.93(\text{K})$  であったが、現在では試料純度の向上により intrinsic な転移温度  $T_c = 1.5(\text{K})$  がほぼ達成されている。この転移温度は数ある物質の超伝導の中で、決して高いものではないが、以下に述べるさまざまな事実により、非常に興味を引いてきた。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造は銅酸化物高温超伝導体と同じ擬 2 次元ペロブスカイト型である (図 1) [1]。ちょうど、銅酸化物において  $\text{CuO}_2$  面が 2 次元的伝導性を担っているように  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては  $\text{RuO}_2$  面がそれを担っている。このことから、発見当初は銅酸化物超伝導体の参照物質としての有用性を期待されたこともあった。ところが、結晶構造の類似にもかかわらず、この 2 つの物質の電子的性質は著しく異なっていることが、数々の優れた実験および理論研究により明らかにされてきたのである [2]。

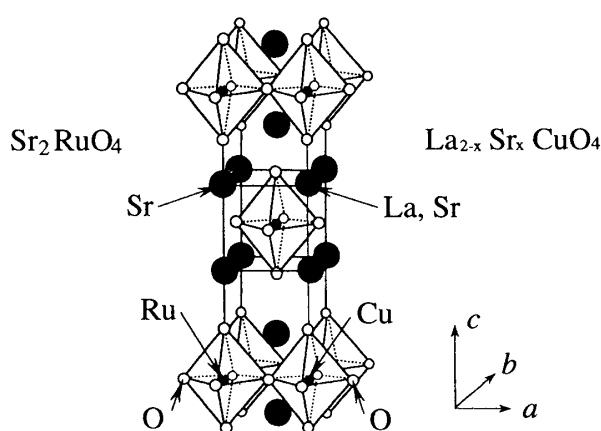


図 1:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造。

<sup>1</sup> E-mail: takuji@scphys.kyoto-u.ac.jp

<sup>\*</sup>) 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と銅酸化物超伝導体の重要な違いには以下のようなことがある。銅酸化物においては金属的伝導性を得るために母物質の Mott 絶縁体にキャリアをドーピングすることが必須であるけれども、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてはキャリアをドーピングする必要はない。特に、銅酸化物においてはしばしば非 Fermi 液体的振舞いがさまざまな物理量において観測されているが、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては理想的な Fermi 液体状態が実現されているのである [3]。これは、次の節で述べるように、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子構造が銅酸化物のそれと著しく違っていることによる。そしてもっとも重要な相異点は超伝導状態の対称性にある。銅酸化物超伝導体ではスピン一重項  $d_{x^2-y^2}$  波対状態が実現していると概ね考えられているが、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてはスピン三重項対状態が実現していることが実験的に確認されている。特にこの点で重要なのは石田憲二らによる NMR Knight シフトの測定である。彼らは超伝導転移の際に  $\text{RuO}_2$  面に平行なスピン帯磁率が変化しないことを明らかにした [4]。このことは、Cooper 対のスピン空間における対称性がスピン一重項ではない、つまり三重項でなければならぬことを意味している。より最近の偏極中性子散乱によるスピン帯磁率の測定でも同じ結果が得られている [5]。したがって、結晶構造の類似にもかかわらず、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は銅酸化物超伝導体とは電子的性質上全く別の超伝導体なのである。

一方、理論的研究においては、超伝導発見後早くから T. Maurice Rice と Manfred Sigrist らによって  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  におけるスピン三重項対状態の可能性が指摘されていた [6]。彼らは  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Fermi 液体状態を特徴づける Landau パラメタなどが超流動  $^3\text{He}$  のそれと類似していること、および 3 次元的な類似物質である  $\text{SrRuO}_3$  が強磁性を示すことなどを理由にした。彼らは、 $\text{Ru}4d$  軌道にはたらく Hund 結合が一重項よりも三重項対状態を安定化するであろうと推測した。

この状況のもとで、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては強磁性的スピンの揺らぎが強く、それによって三重項超伝導が引き起こされているというシナリオがもっともらしく考えられたこともあった [7]。ところが、現実にはそう単純ではなく、中性子散乱実験の結果では、強磁性的スピンの揺らぎは見つからなかった。その代わりに、むしろインコメンスレートな反強磁性揺らぎが見つかった [8]。この反強磁性的揺らぎは、Fermi 面のネスティングの効果として自然に理解される [9, 10]。この反強磁性的揺らぎが大きな異方性を持っていることを仮定することによって、スピン三重項対状態が安定化されると主張する理論もあるが [11, 12]、筆者の意見としては、彼らの要する異方性は非現実的なほど大きいように見える。この点については、詳細な実験が行なわれて、現実の異方性がスピン三重項対状態を安定化するに足るものであるかどうか検討される必要があると思う。

最近、筆者と山田耕作は Fermi 液体論に基づいて Ru サイトにおける Coulomb 斥力を摂動的に 3 次まで採り入れて準粒子間にはたらく相互作用を求め、Eliashberg 方程式を解くと、自然にスピン三重項対状態、特に  $p$ -波の対状態がもっとも高い転移温度を与えることを示した [13, 14]。そこで重要なことは、以下のことである。まず、 $p$ -波の対状態がもっとも高い転移温度を与えるのは、準粒子間にはたらく相互作用が、多体効果の結果として、 $p$ -波の対状態を好む波数依存性を持つからである。この波数依存性にとってスピンの揺らぎは必ずしも重要ではなく、スピンの揺らぎを媒介するという描像からは得られないような寄与が重要な役割を果たす。本稿では、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のスピン三重項超伝導性がどのようにして微視的に自然な形で理解されるのか、私達のこれまでの研究に基づいて説明しようと思う。特にこの研究の意義についても言及したい。

## 1.2 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電子構造

ここでは、以下の議論に必要な知識として Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電子構造について少し詳しく説明したい。Andrew P. Mackenzie らによる de Haas-van Alphen 振動の測定によると Fermi 面は2次元の電子構造を反映してシリンダー状のものが3枚ある [15]。これらは、通常それぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  という名前がつけられる (図 2)。 $\alpha$  はホールの  $\beta$ 、 $\gamma$  は電子的な Fermi 面である。これらの Fermi 面は、小口多美夫や David J. Singh によってなされたバンド計算によって再現されている [16, 17]。彼らのバンド計算によると、Fermi 準位における状態密度は Ru4d $\epsilon$  軌道と O2p $_{x,y,z}$  軌道によって占められている。したがって、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は Ru4d $\epsilon$  電子間にはたらく Coulomb 相互作用が重要となる強相関電子系になっている。

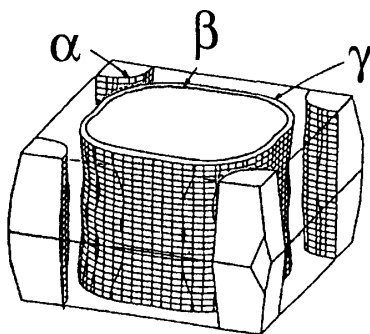


図 2: Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の3つの筒状の Fermi 面、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。

各バンドの有効質量は裸の電子の質量  $m_e$  で計って、 $m_\alpha = 3.4m_e$ 、 $m_\beta = 7.5m_e$ 、 $m_\gamma = 14.6m_e$  である [15]。したがって、もっとも重い有効質量を与える  $\gamma$  というバンドは Fermi 準位における全状態密度のおよそ 57 % を占め、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> における電子相関の効果を論じる上で重要であると期待される。このバンドは、主に Ru4d $_{xy}$  軌道に由来している。一方で、 $\alpha$ 、 $\beta$  というバンドは主に Ru4d $_{yz,xz}$  軌道に由来している。上に述べた、インコメンスレートな反強磁性的揺らぎはこの  $\alpha$ 、 $\beta$  という Fermi 面のネストによって理解される [9, 10]。

## 2 超伝導機構の一般論

ここでは、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> という特定の物質からは離れて、さまざまな物質における超伝導の機構が、Fermi 液体論にしたがってどのように理解されるかを一般的に説明する。特に、さまざまな強相関電子系で実現されていると考えられる異方的超伝導がどのように統一的に理解されていくのかを説明する。このためには、Green 関数の方法を用いるのが明解である。

Green 関数の方法に基づく Fermi 液体論によれば、Fermi 多粒子系におけるさまざまな相転移にともなう不安定性は、いわゆる Vertex 関数の解析性を調べることで議論することができる [18]。特に、超伝導不安定性は Vertex 関数を次の梯子型のダイアグラムの無限和と捉えたときに、こ

の無限級数和が発散することに対応することが知られている [19]。このダイアグラムの表式は逆

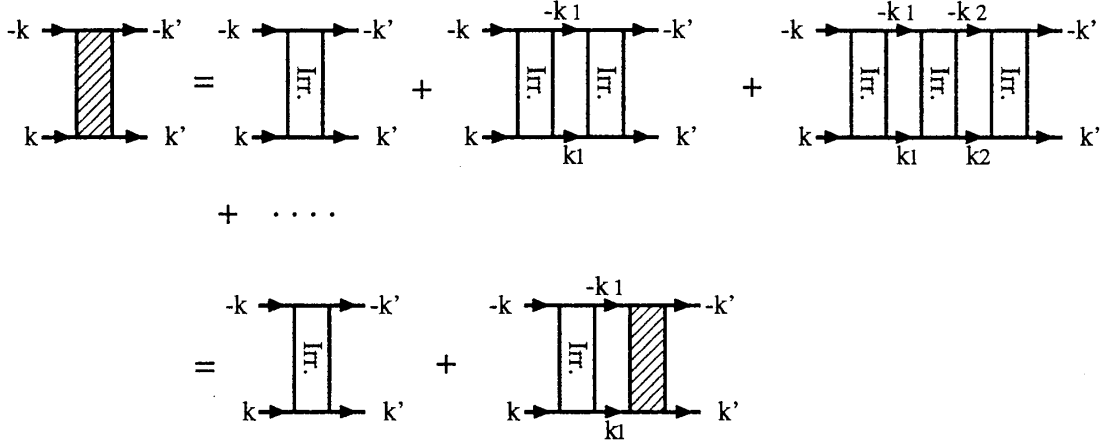


図 3: Bethe-Salpeter 方程式。

の運動量を持った2つの準粒子が多重に散乱するという物理的描像を示しているとも見ることができる。このダイアグラムの表式の最初と最後を等しいとして数式で表せば、次の Bethe-Salpeter (BS) 方程式が得られる。

$$T(k; k') = \Gamma_{\text{irr.}}(k; k') - \frac{T}{N} \sum_{k_1} \Gamma_{\text{irr.}}(k; k_1) G(k_1) G(-k_1) T(k_1; k') \quad (1)$$

ここで、 $k = (\mathbf{k}, i\omega_n)$  などであり、 $\mathbf{k}$  は波数、 $\omega_n$  は松原振動数である。第2項の和は波数、振動数ともにとる。ダイアグラムの表式との対応は、斜線を施した長方形が  $T(k; k')$ 、irr. と記した長方形が  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$ 、矢印を付した実線は Green 関数  $G(k)$  である。 $T(k; k')$  は  $T$  行列と呼ばれる Vertex 関数である。 $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  は既約な Vertex 関数で、ダイアグラムで表した時に平行に同じ向きにはしるどの2本の  $G$  線を切っても分離しないようなもので表されるものである。ここでの議論では簡単のため、スピンおよびバンド（軌道）の自由度などは省略している。スピンについては、スピナー（三）重項対を考える場合は反平行（平行）スピンの2準粒子に対する Vertex 関数  $T(k; k')$  を計算すればよい。上の BS 方程式を簡略に波数を省略して書くと、

$$\hat{T} = \hat{\Gamma}_{\text{irr.}} - \hat{\Gamma}_{\text{irr.}} \hat{G} \hat{G}^* \hat{T} \quad (2)$$

あるいは、

$$(\hat{1} - \hat{M}) \hat{T} = \hat{\Gamma}_{\text{irr.}}, \quad (3)$$

$$\hat{M} = -\hat{\Gamma}_{\text{irr.}} \hat{G} \hat{G}^* \quad (4)$$

$\hat{1}$  は単位行列である。この式から、行列  $\hat{T}$  が特異性を持つようになるのは、次の条件によることが分かる。

$$\det(\hat{1} - \hat{M}) = 0 \quad (5)$$

この条件は次のようにも表現できる。行列  $\hat{M}$  の固有値の一つを  $\lambda$  とすると

$$\lambda = 1. \quad (6)$$

特に温度を高温から低温へ下げてゆくことを考えると、正の固有値は一般に降温とともに増大するので、固有値のうちもっとも大きなもの  $\lambda_{\max}$  がこの条件を満たすとき、はじめて超伝導転移が起こると考えられる。したがって、最大固有値  $\lambda_{\max}$  を温度の関数  $\lambda_{\max}(T)$  として  $\lambda_{\max}(T_c) = 1$  により超伝導転移温度  $T_c$  を決めることができる。また、行列  $\hat{M}$  の最大固有値  $\lambda_{\max}$  に対する固有関数を  $\Sigma^A$  と書くと

$$\lambda_{\max}(T)\Sigma^A = \hat{M}\Sigma^A \quad (7)$$

となるが、この  $\Sigma^A$  という量は超伝導の秩序変数と考えることができ、異常自己エネルギー部分などと呼ばれる。この固有値方程式を波数を復活させてあからさまに書けば次のようになる。

$$\lambda_{\max}(T)\Sigma^A(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} \Gamma_{\text{irr.}}(k; k') G(k') G(-k') \Sigma^A(k') \quad (8)$$

この積分方程式を（線形化された）Eliashberg 方程式という。 $k' = (k', i\omega'_n)$  での和は波数  $k'$  と松原振動数  $i\omega'_n$  に対してとる。なお、期待される超伝導の軌道状態については、 $\Sigma^A(k)$  の波数依存性から知ることができる。

ここで、超伝導の軌道対称性について、単純かつ大雑把に議論するのは価値があると思う。2次元の等方的 Fermi 粒子系を考えよう。Fermi 面は円である（図 4(I)）。軌道対称性について議論する場合には、一般に  $\Sigma^A(k)$  の Fermi 面上における波数依存性のみが重要である。そこで Eliashberg 方程式において少し手荒に次の単純化を行なう。 $\Sigma^A(k)$  と  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  の振動数依存性を無視し、波数についても Fermi 面上での値のみを考慮する。したがって、 $\Sigma^A(k)$  と  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  は Fermi 面上の位置を表す角度を用いて、それぞれ  $A(\theta_k)$  および  $\Gamma(\theta_k - \theta_{k'})$  などと表すことにしよう。また、振動数の和についてはエネルギーに対する cut-off を  $E_{\text{c.f.}}$  として和をとってしまふ。この単純化のもとで、方程式は次のようになる。

$$\lambda(T)A(\theta_k) = -K(T) \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{k'}}{2\pi} \Gamma(\theta_k - \theta_{k'}) A(\theta_{k'}) \quad (9)$$

ここで、 $K(T)$  は非負の関数で低温では大体  $K(T) \sim \log \frac{E_{\text{c.f.}}}{T}$  と振舞う。この方程式は容易に解くことができる。 $A(\theta) = \sum_{\ell} A_{\ell} \cos \ell\theta$ 、 $\Gamma(\theta) = \sum_{\ell} \Gamma_{\ell} \cos \ell\theta$  を代入して、 $\lambda(T)A_0 = -K(T)\Gamma_0A_0$ 、 $\lambda(T)A_{\ell} = -\frac{1}{2}K(T)\Gamma_{\ell}A_{\ell}$  ( $\ell \geq 1$ )。したがって、各  $A_{\ell}$  が非自明な値を持つための条件として

$$\lambda_0(T) = -K(T)\Gamma_0, \quad (10)$$

$$\lambda_{\ell}(T) = -\frac{1}{2}K(T)\Gamma_{\ell} \quad (\ell \geq 1) \quad (11)$$

を得る。上に述べたように、温度を下げてゆくとき  $\lambda_{\ell}(T)$  のうちもっとも初めに  $\lambda_{\ell}(T) = 1$  となる  $\ell$  が超伝導の軌道対称性を決定する。もしそれが  $\ell = 0$  であれば、s-波の対状態であるし、 $\ell = 1, 2, 3, \dots$  であれば、それぞれ p-, d-, f-... 波の対状態が実現する。つまり、 $\Gamma_{\ell}$  ( $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ) のうち、いずれが卓越して負に大きな値を持っているのかが重要である。このことから、 $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$

がどのような波数依存性を持てば、どの軌道対称性が期待できそうか知ることができる。つまり  $\ell$  で与えられる軌道対称性を好む波数依存性とは、負に大きな  $\Gamma_\ell$  を与える波数依存性であって、例えば  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -波対状態を好む  $\Gamma(\theta)$  の形状はおおまかに

$$\begin{aligned}(s) \quad \Gamma(\theta) &\sim -|\Gamma_{\ell=0}|, \\(p) \quad \Gamma(\theta) &\sim -|\Gamma_{\ell=1}| \cos \theta, \\(d) \quad \Gamma(\theta) &\sim -|\Gamma_{\ell=2}| \cos 2\theta, \\&\dots\end{aligned}$$

である。この事情を図に表せば、図 4(II) のようになる。 $(s)$  の場合は BCS 模型の場合であり、

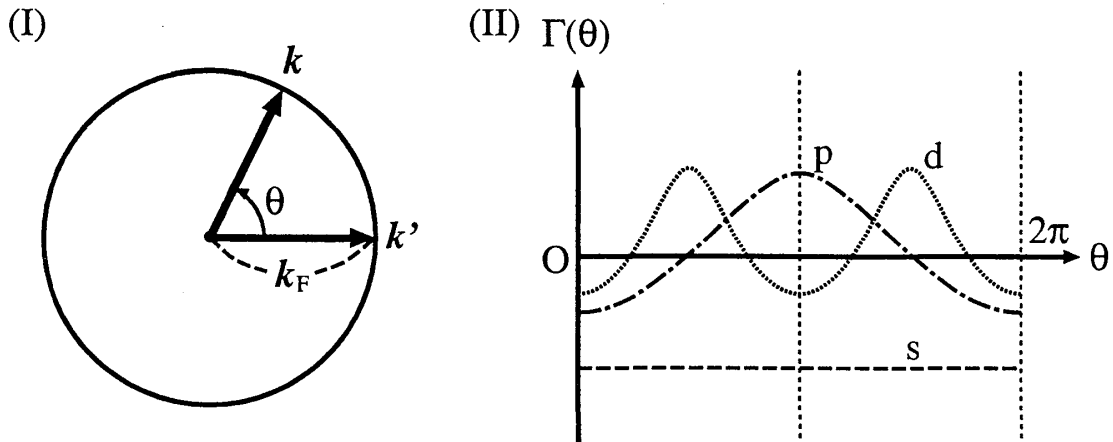


図 4: (I) 2次元等方的 Fermi 面と波数  $k$  と  $k'$  のなす角度  $\theta$ 。(II)  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -波の超伝導が実現されるために好ましい有効相互作用  $\Gamma(\theta)$ 。

この時には関数  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  は Fermi 面において大きな起伏をもたなくてもいいが、引力的な、つまり全体としては負の値を持てばよい。 $(p)$  の場合は例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合である。本稿で議論するように、概ねこのような波数依存性を導くことができる。 $(d)$  の場合は例えば銅酸化物高温超伝導の場合である。本稿では詳しく議論しないが、強い反強磁性的スピン揺らぎの結果として概ねこのような波数依存性を導くことができる。 $\ell \geq 1$  の場合が実現する時、異方的超伝導とか非従来型超伝導などという。図 4(II) で、異方的超伝導の場合、つまり  $p$ -,  $d$ - ... 波の場合には、定数分の上下のシフトは  $\Gamma_{\ell=0}$  が変化するだけなのであまり重要ではない。ただし、 $s$ -波状態の方が安定化されない範囲、つまり  $\Gamma_{\ell=0}$  があまり負に大き過ぎない範囲に限られる。一般に、Coulomb 斥力がその起源となる強相関電子系の超伝導では、その強い反発力によって、スピン一重項状態に対する  $\Gamma(\theta)$  は大きく正にシフトしていると考えられる。これが、強相関電子系の超伝導においては、 $s$ -波超伝導が実現されにくいという事情に対応している。なお、ここでは単純化のため振動数依存性を無視してしまったが、もとの Eliashberg 方程式では振動数についての和をとるのであり、結果として実際に高い転移温度を得るためには、振動数方向にある程度のエネルギー幅で良い波数依存性が広がっている必要があることに注意する。

この節のまとめとして、以下の事柄を述べておこう。以上の議論より、Fermi 液体論に基づく

超伝導機構では、準粒子間の相互作用  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  が Fermi 面上でどのような波数依存性を持っているのかということが最も重要な点である。特に、異方的超伝導に対しては、その起伏が重要である。したがって、異方的超伝導機構の微視的な議論とは、 $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  が対状態を好む波数依存性を持っているかどうか、また何波の対状態に好ましくなっているのかを調べ、Eliashberg 方程式を解くことによってある程度高い転移温度が得られることを確認することである。また、 $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  が対状態を好む波数依存性を持つ場合には、これの起源が何であるのか議論することである。この時、銅酸化物高温超伝導のように強い反強磁性スピン揺らぎが  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  の波数依存性を支配している場合には、その磁気励起子と準粒子の結合定数を  $g$  とし、スピンの自由度も考慮して  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k') \approx g^2 \chi(k - k') \sigma \cdot \sigma'$  と表現するのは良い近似であり、 $\chi(q)$  の導出には、fluctuation exchange(FLEX) 近似 [20] や乱雑位相近似 (RPA) [21] や摂動論を用いれば良い。この場合には、スピンの揺らぎが超伝導を引き起こすという描像が適当である。スピン揺らぎが引き起こす高温超伝導のメカニズムについては、守谷亨による Review に詳しく説明されている [22]。一方で、以下で議論する Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のように、スピン揺らぎが重要でないように見える場合もある。この場合には  $\Gamma_{\text{irr.}}(k; k')$  の波数依存性は単純に帯磁率によっては表せないものからの寄与が重要な役割をしている可能性があり、それらも考慮する必要があるのである。帯磁率の波数依存性は超伝導にとって決定的とはいえず、邪魔をしない程度の重要性しかないことになるであろう。その結果、スピンの揺らぎが超伝導を引き起こすという描像は適当ではないであろう。結果として、スピンの揺らぎが誘起する超伝導という考え方は一面的なものであって、より一般的かつ包括的には電子相関の自然な結果としての異方的超伝導と考える必要がある。面白いことには、これまでの私達の研究の範囲では、以上のような理論的枠組で議論を進めると、現実には超伝導が実現している強相関系に対しては確かに妥当な近似の範囲で良い波数依存性を見つけることができるようである。

### 3 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> におけるスピン三重項超伝導の機構

ここでは、前節で説明した超伝導の一般論がどのように Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> における超伝導にあてはまるのかを示そうと思う [14]。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は § 1.2 で説明したように多軌道の系である。前節で説明した議論を多軌道の場合に拡張する必要があるが、これについてはごく自然に行なうことができる。

#### 3.1 ハミルトニアン

まず、§ 1.2 で説明したように、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> においては Fermi 準位近傍の電子状態にとって主に Ru4d<sub>e</sub> 電子が重要な役割を果たす。このことは、Ru4d<sub>e</sub> 軌道的な性質を持つ局在的 Wannier 軌道 ( $xy$ ,  $yz$ ,  $xz$  とする) を考えれば、Fermi 準位近傍の電子状態をうまく再現できると期待させる。そこで、強い2次元の電子構造を反映して、一枚だけを考え、これらの Wannier 軌道間の飛び移りを考えよう (図 5)。すると、以下の自由電子に対するハミルトニアン  $H_0$  を得る。

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \ell, \sigma} \xi_{\ell}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\ell\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\ell\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \lambda(\mathbf{k}) (c_{\mathbf{k}yz\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}xz\sigma} + c_{\mathbf{k}xz\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}yz\sigma}), \quad (12)$$

ここで、 $c_{\mathbf{k}\ell\sigma}^{(\dagger)}$  は波数  $\mathbf{k}$ 、軌道  $\ell$  ( $\ell = xy, yz, xz$ )、スピン  $\sigma$  の電子を消滅（生成）させる演算子である。 $\xi_\ell(\mathbf{k})$ 、 $\lambda(\mathbf{k})$  は次のように与えられる。

$$\xi_{xy}(\mathbf{k}) = 2t_1(\cos k_x + \cos k_y) + 4t_2 \cos k_x \cos k_y - \mu_{xy}, \quad (13)$$

$$\xi_{yz}(\mathbf{k}) = 2t_3 \cos k_y + 2t_4 \cos k_x - \mu_{yz}, \quad (14)$$

$$\xi_{xz}(\mathbf{k}) = 2t_3 \cos k_x + 2t_4 \cos k_y - \mu_{xz}, \quad (15)$$

$$\lambda(\mathbf{k}) = 4t_5 \sin k_x \sin k_y. \quad (16)$$

トランスファー積分  $t_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ) は Fermi 面が de Haas-van Alphen 振動の測定から得られたもの（図 2）を再現するように決められる。ここでは、 $t_1 = -1.00$ 、 $t_2 = -0.400$ 、 $t_3 = -1.25$ 、 $t_4 = -0.125$ 、 $t_5 = -0.200$  とする。 $\mu_\ell$  は化学ポテンシャルで、各軌道の粒子数から決められる。これらの電子は Ru サイトにおいて Coulomb 相互作用を互いに及ぼし合いながら運動する。そこで、相互作用項として次の項を考える。

$$\begin{aligned} H' = & \frac{1}{2} U \sum_i \sum_{\sigma \neq \sigma'} \sum_{\ell} c_{i\ell\sigma}^\dagger c_{i\ell\sigma'}^\dagger c_{i\ell\sigma'} c_{i\ell\sigma} + \frac{1}{2} U' \sum_i \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\ell \neq \ell'} c_{i\ell\sigma}^\dagger c_{i\ell'\sigma'}^\dagger c_{i\ell'\sigma'} c_{i\ell\sigma} \\ & + \frac{1}{2} J \sum_i \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\ell \neq \ell'} c_{i\ell\sigma}^\dagger c_{i\ell'\sigma'}^\dagger c_{i\ell\sigma} c_{i\ell'\sigma'} + \frac{1}{2} J' \sum_i \sum_{\sigma \neq \sigma'} \sum_{\ell \neq \ell'} c_{i\ell\sigma}^\dagger c_{i\ell'\sigma'}^\dagger c_{i\ell'\sigma'} c_{i\ell\sigma}. \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、 $U$  は同じ軌道間の斥力、 $U'$  は異なる軌道間の斥力、 $J$  は Hund 結合、 $J'$  は同一軌道内の電子対の他軌道への対散乱を表す。これらの Coulomb 積分を以下の議論では可変なパラメタとして扱う。 $c_{i\ell\sigma}^{(\dagger)}$  は Ru サイト  $i$ 、軌道  $\ell$  ( $\ell = xy, yz, xz$ )、スピン  $\sigma$  の電子を消滅（生成）させる演算子で、 $c_{\mathbf{k}\ell\sigma}^{(\dagger)}$  とは次の関係にある。

$$c_{\mathbf{k}\ell\sigma}^{(\dagger)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} c_{j\ell\sigma}^{(\dagger)}. \quad (18)$$

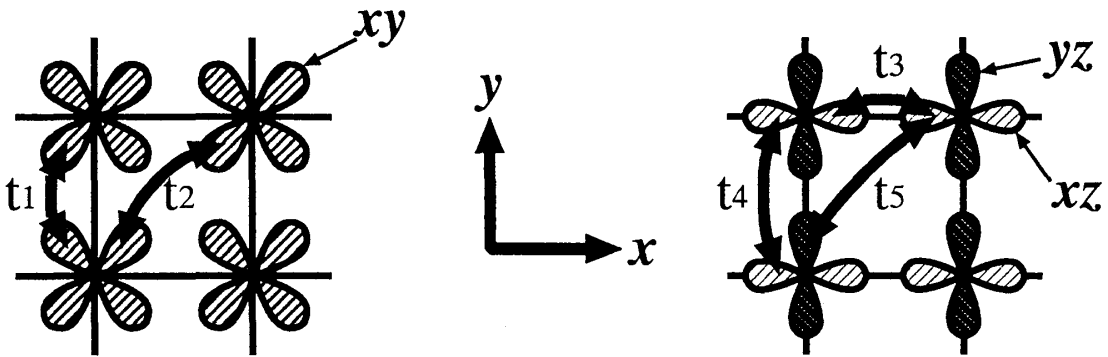


図 5: RuO<sub>2</sub> 面の模式図。xy-、yz-、xz- Wannier 軌道の配置とそれをつなぐトランスファー積分  $t_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ )。

相互作用項  $H'$  は次のように行列形式で表現すると単純な表式になる。

$$H' = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} I_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} c_{i\zeta_1}^\dagger c_{i\zeta_2}^\dagger c_{i\zeta_3} c_{i\zeta_4}. \quad (19)$$



ここで、 $\zeta_j$  は軌道とスピンを合わせた指標で、 $\zeta_j = (\ell_j \sigma_j)$  などであり、

$$\left. \begin{aligned} I_{(\ell\sigma)(\ell\bar{\sigma}),(\ell\bar{\sigma})(\ell\sigma)} &= U \\ I_{(\ell\sigma)(\ell'\sigma),(\ell'\sigma)(\ell\sigma)} &= U' - J \\ I_{(\ell\sigma)(\ell'\bar{\sigma}),(\ell'\bar{\sigma})(\ell\sigma)} &= U' \\ I_{(\ell\sigma)(\ell'\bar{\sigma}),(\ell\bar{\sigma})(\ell'\sigma)} &= J \\ I_{(\ell\sigma)(\ell\bar{\sigma}),(\ell'\bar{\sigma})(\ell'\sigma)} &= J' \end{aligned} \right\}, \quad (20)$$

その他の要素はすべてゼロ。Pauli の原理を考慮して、行列  $I$  を反対称化しておくとな数値計算に便利である。

$$\Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}^{(0)} = I_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4} - I_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_4\zeta_3}. \quad (21)$$

### 3.2 摂動展開

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は § 1.2 で説明したように多軌道の系であるから § 2 で説明した議論を多軌道の場合に拡張する。Eliashberg 方程式 (8) は容易に見当がつくように次のようになる。

$$\lambda_{\max}(T)\Sigma_{\nu\sigma_1\sigma_2}^A(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k',\nu',\sigma_3\sigma_4} \Gamma_{\nu\sigma_1\sigma_2;\nu'\sigma_3\sigma_4}(k;k')G_{\nu'}(k')G_{\nu'}(-k')\Sigma_{\nu'\sigma_4\sigma_3}^A(k'). \quad (22)$$

ここで、 $\nu^{(i)}$  はバンドを表す指標で、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の場合  $\nu^{(i)} = \alpha, \beta, \gamma$  である。 $\Gamma(k;k')$  は既約 Vertex 関数であるが、「irr.」という添字は省略している。異常自己エネルギー部分のスピン部分は次のように表現するのが便利である。スピン一重項対状態の場合は

$$\Sigma_{\nu\sigma\sigma'}^A(k) = [i\Psi_\nu(k)\sigma_y]_{\sigma\sigma'}. \quad (23)$$

スピン三重項対状態の場合は、

$$\Sigma_{\nu\sigma\sigma'}^A(k) = [i(D_\nu(k) \cdot \sigma)\sigma_y]_{\sigma\sigma'}. \quad (24)$$

関数  $\Psi(k)$  と  $D(k)$  はスピン空間においてそれぞれスカラーとベクトルとして振舞う。Pauli の原理の結果として、 $\Psi(k)$  と  $D(k)$  は  $k$  についてそれぞれ偶関数と奇関数である。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> においては、NMR の実験より、ベクトル  $D$  は面に垂直、つまり  $D_\nu(k) \parallel \hat{z}$  であることが期待される。そこで、

$$D_\nu(k) = D_\nu(k)\hat{z} \quad (25)$$

としよう。この仮定は、今の私たちの議論では重要ではない。今の私たちの議論ではスピン軌道相互作用のようなスピン空間における回転対称性を破る要素を全く考慮していないので、ベクトル  $D$  の方向については全く縮退しているが、このことは三重項 *p*-波超伝導の機構そのものには本質的ではない。最近、柳瀬陽一と小形正男は基本的に私たちと全く同じ超伝導機構に基づいてスピン軌道相互作用を考慮すると、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> に対する現実的な状況では  $D_\nu(k) \parallel \hat{z}$  となることを確認した [23]。さて、§2 で説明したように、既約 Vertex 関数  $\Gamma(k;k')$  を計算する必要がある。最近の私たちの仕事にしたがって、これを 3 次の摂動で計算しよう [14]。

まず、Cooper 対を形成する Fermi 液体準粒子を記述する繰り込まれた Green 関数  $G(k)$  を求めよう。もとのハミルトニアンには、 $\lambda(k)$  を含む軌道について非対角な項が含まれている。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> においては、この項は大きくないので、数値計算に必要な時間と記憶容量を節約するためにさしあたり無視する。この時、次の裸の Green 関数によって正常自己エネルギーや有効相互作用あるいは既約 Vertex 関数  $\Gamma(k; k')$  を摂動展開することになる。

$$G_{\ell}^{(0)}(k) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\ell}(k)} \quad (26)$$

この単純化のもとで、正常自己エネルギー  $\Sigma_{\ell}(k)$  を裸の相互作用  $\Gamma^{(0)}$  で3次まで展開すると、図6に表される寄与を和することになる。ここで、摂動項(1)は各軌道のエネルギー準位をシフトさせるだけなので、化学ポテンシャル  $\mu_{\ell}$  に既に取り込まれていると考える。すると、残りの寄与は(2)(3-1)(3-2)の3つである。これらの数式による  $\Sigma_{\ell}(k)$  の表式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Sigma_{\ell}^N(k) = & \frac{T}{N} \sum_{k_1} \sum_{\ell_2} G_{\ell_2}^{(0)}(k_1) \left[ \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_2} X_{m_1 m_2}^{(0)}(k - k_1) \right. \\ & \times \sum_{\nu_1 \nu_2} \sum_{\sigma_2} \Gamma_{(\ell\sigma)(m_2\nu_2), (m_1\nu_1)(\ell_2\sigma_2)}^{(0)} \Gamma_{(m_1\nu_1)(\ell_2\sigma_2), (\ell\sigma)(m_2\nu_2)}^{(0)} \\ & - \sum_{n_1 n_2} \sum_{m_1 m_2} X_{n_1 n_2}^{(0)}(k - k_1) X_{m_1 m_2}^{(0)}(k - k_1) \\ & \times \sum_{\tau_1 \tau_2} \sum_{\nu_1 \nu_2} \sum_{\sigma_2} \Gamma_{(\ell\sigma)(n_2\tau_2), (n_1\tau_1)(\ell_2\sigma_2)}^{(0)} \Gamma_{(n_1\tau_1)(m_2\nu_2), (m_1\nu_1)(n_2\tau_2)}^{(0)} \Gamma_{(m_1\nu_1)(\ell_2\sigma_2), (\ell\sigma)(m_2\nu_2)}^{(0)} \\ & - \frac{1}{4} \sum_{n_1 n_2} \sum_{m_1 m_2} \Phi_{n_1 n_2}^{(0)}(k + k_1) \Phi_{m_1 m_2}^{(0)}(k + k_1) \\ & \left. \times \sum_{\tau_1 \tau_2} \sum_{\nu_1 \nu_2} \sum_{\sigma_2} \Gamma_{(\ell\sigma)(\ell_2\sigma_2), (n_1\tau_1)(n_2\tau_2)}^{(0)} \Gamma_{(n_1\tau_1)(n_2\tau_2), (m_1\nu_1)(m_2\nu_2)}^{(0)} \Gamma_{(m_1\nu_1)(m_2\nu_2), (\ell\sigma)(\ell_2\sigma_2)}^{(0)} \right], \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、 $X_{\ell\ell'}^{(0)}(q)$  と  $\Phi_{\ell\ell'}^{(0)}(q)$  は

$$X_{\ell\ell'}^{(0)}(q) = -\frac{T}{N} \sum_k G_{\ell}^{(0)}(q+k) G_{\ell'}^{(0)}(k), \quad (28)$$

$$\Phi_{\ell\ell'}^{(0)}(q) = -\frac{T}{N} \sum_k G_{\ell}^{(0)}(q-k) G_{\ell'}^{(0)}(k) \quad (29)$$

である。結果として、繰り込まれた Green 関数  $G(k)$  は

$$G_{\ell}(k) = \frac{1}{i\omega_n - \Xi_{\ell}(k)} \quad (30)$$

となる。ここで、 $\Xi_{\ell}(k) = \xi_{\ell}(k) + \Sigma_{\ell}(k) - \delta\mu_{\ell}$  で、 $\delta\mu_{\ell}$  は各軌道の粒子数が変化しないように決める小さな量である。ここで、 $\lambda(k)$  を含む項を考慮すると、3つの筒上の Fermi 面上の準粒子を記述する次の Green 関数  $G_{\nu}(k)$  ( $\nu = \alpha, \beta, \gamma$ ) を得る。

$$G_{\nu}(k) = \frac{1}{i\omega_n - \Xi_{\nu}(k)}. \quad (31)$$

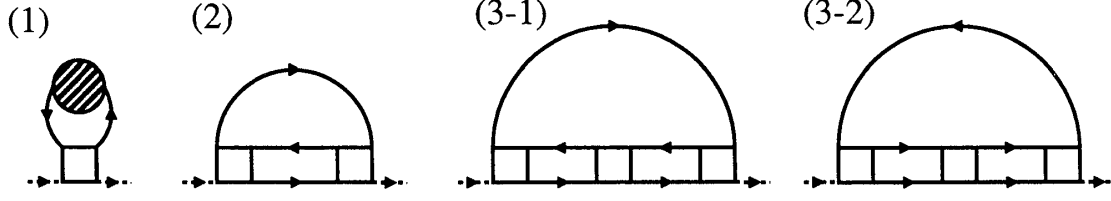


図 6: 正常自己エネルギー部分の 3 次までの摂動項。実線は Green 関数  $G_\ell^{(0)}(k)$ 、白抜ききの四角は裸の相互作用  $\Gamma^{(0)}$  を表す。(1) の斜線を施した円は、任意のダイアグラム構造を表す。

ここで、 $\nu = \alpha, \beta, \gamma$  で、

$$\Xi_{\alpha,\beta}(k) = \Xi_+(k) \mp [\Xi_-^2(k) + \lambda^2(k)]^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

$$\Xi_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(\Xi_{yz}(k) \pm \Xi_{xz}(k)) \quad (33)$$

$$\Xi_{\gamma}(k) = \Xi_{xy}(k) \quad (34)$$

である。

さて、次に同じように既約 Vertex 関数  $\Gamma_{\nu\sigma_1\sigma_2,\nu'\sigma_3\sigma_4}(k;k')$  を摂動計算で評価しよう。このバンドについての指標は対角化されたもの  $\nu$  ( $= \alpha, \beta, \gamma$ ) となっているが、無摂動のハミルトニアン  $H^{(0)}$  を対角化する Unitary 変換  $\hat{U}^{(0)}(k)$  を用いて、軌道の指標  $\ell$  ( $= xy, yz, xz$ ) に変換することができる。:

$$\Gamma_{\nu\sigma_1\sigma_2,\nu'\sigma_3\sigma_4}(k;k') = \sum_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4} U_{\nu\ell_1}^{(0)-1}(k) U_{\nu'\ell_2}^{(0)-1}(k') \Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}(k;k') U_{\ell_3\nu'}^{(0)}(k') U_{\ell_4\nu}^{(0)}(k). \quad (35)$$

$\Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}(k;k')$  ( $\zeta_i = (\ell_i\sigma_i)$ ) を  $\Gamma^{(0)}$  について 3 次まで摂動展開する。このダイアグラムの表式は図 7 に与えられている。 $\Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}(k;k')$  の数式的表式は最終的に次のようになる。

$$\begin{aligned} \Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}(k;k') &= \frac{1}{2}\Gamma_{\zeta_1\zeta_2,\zeta_3\zeta_4}^{(0)} - \sum_{\gamma_1\gamma_3} X_{m_1m_3}^{(0)}(k-k')\Gamma_{\zeta_1\gamma_3,\gamma_1\zeta_4}^{(0)}\Gamma_{\gamma_1\zeta_2,\zeta_3\gamma_3}^{(0)} \\ &+ \sum_{\gamma_1\gamma_2}\sum_{\xi_1\xi_2} X_{n_1n_2}^{(0)}(k-k')X_{m_1m_2}^{(0)}(k-k')\Gamma_{\zeta_1\xi_2,\xi_1\zeta_4}^{(0)}\Gamma_{\xi_1\gamma_2,\gamma_1\xi_2}^{(0)}\Gamma_{\gamma_1\zeta_2,\zeta_3\gamma_2}^{(0)} \\ &- \frac{T}{N}\sum_{k_1}\sum_{\gamma_1\gamma_3}\sum_{\xi_1\xi_2} G_{m_3}^{(0)}(-k+k'+k_1)[X_{n_2n_1}^{(0)}(-k+k_1)\Gamma_{\zeta_1\gamma_3,\gamma_1\zeta_4}^{(0)}\Gamma_{\gamma_1\xi_1,\zeta_3\xi_2}^{(0)}\Gamma_{\xi_2\zeta_2,\xi_1\gamma_3}^{(0)} \\ &+ \frac{1}{2}\Phi_{n_2n_1}^{(0)}(-k+k_1)\Gamma_{\xi_2\xi_1,\zeta_4\gamma_1}^{(0)}\Gamma_{\zeta_1\gamma_3,\xi_2\xi_1}^{(0)}\Gamma_{\gamma_1\zeta_2,\zeta_3\gamma_3}^{(0)}]G_{m_1}^{(0)}(k_1) \\ &- \frac{T}{N}\sum_{k_1}\sum_{\gamma_1\gamma_3}\sum_{\xi_1\xi_2} G_{m_3}^{(0)}(k-k'+k_1)[X_{n_2n_1}^{(0)}(k+k_1)\Gamma_{\xi_1\gamma_1,\xi_2\zeta_4}^{(0)}\Gamma_{\gamma_3\zeta_2,\zeta_3\gamma_1}^{(0)}\Gamma_{\xi_2\zeta_1,\xi_1\gamma_3}^{(0)} \\ &+ \frac{1}{2}\Phi_{n_2n_1}^{(0)}(k+k_1)\Gamma_{\zeta_1\gamma_1,\gamma_3\zeta_4}^{(0)}\Gamma_{\gamma_3\zeta_2,\xi_1\xi_2}^{(0)}\Gamma_{\xi_1\xi_2,\gamma_1\zeta_3}^{(0)}]G_{m_1}^{(0)}(k_1). \end{aligned} \quad (36)$$

ここでも、 $\lambda(k)$  を無視する単純化を行なっている。式 (31)、(35) と (36) を用いて Eliashberg 方程式 (22) を解くことにより  $\lambda_{\max}$  と  $\Sigma_{\sigma\sigma'}^A(k)$  を求めることができる。

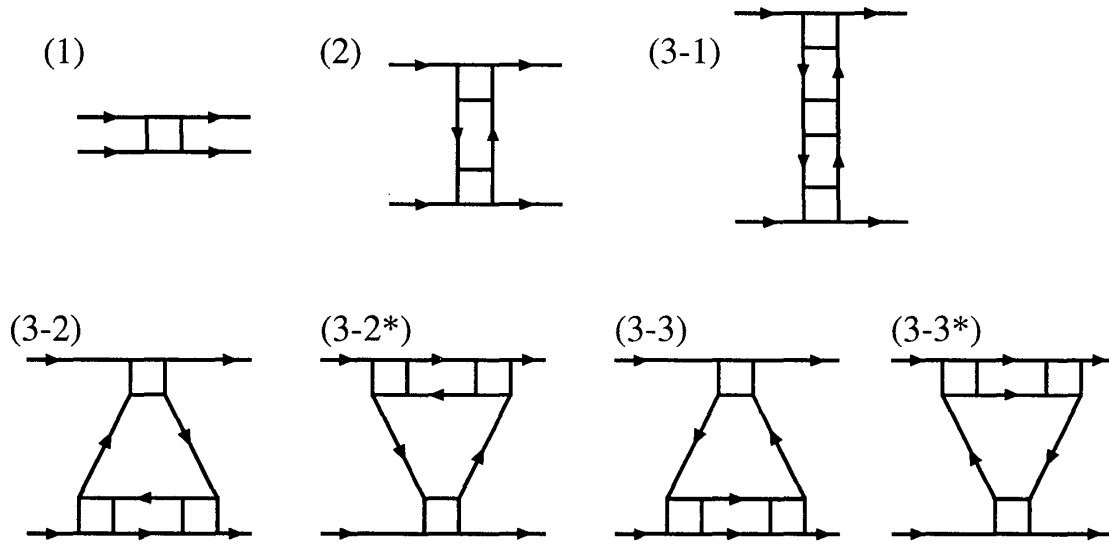


図 7: 既約 Vertex 関数の 3 次までの摂動項。実線は Green 関数  $G_l^{(0)}(k)$ 、白抜き四角は裸の相互作用  $I^{(0)}$  を表す。

### 3.3 計算結果

ここでは、Eliashberg 方程式を数値的に解くことによって得られる結果について説明する。数値計算では、第一 Brillouin ゾーンを  $128 \times 128$  の格子に分けて数値積分し、松原振動数についての和は 1024 個の値について求めた。この結果として、実際に数値計算する温度範囲は  $T \geq 0.00300$  に限ってある。この最低温度は、バンド幅を 2 (eV) であると仮定すれば、およそ 10 (K) に相当し、実際の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のそれ (1.5 K) に比べればまだ高すぎる。それゆえに、計算された転移温度などを弱相関領域へ外挿することによって、現実の値を導くことができる。

まず、Eliashberg 方程式の最大固有値  $\lambda(T)$  について、温度  $T$  の関数として、Coulomb 相互作用をさまざまな強さにとって計算した結果を図 8 に示す。最大固有値を与える軌道の対称性はスピン一重項対状態については  $d_{x^2-y^2}$ -波状態、スピン三重項対状態については  $p$ -波状態になっている。これは計算された異常自己エネルギーの波数依存性をみることで確認できる。異常自己エネルギーの波数依存性はスピン三重項対状態の場合に限り後に示す。(I)(II)(III) の場合は低温で、スピン三重項状態の方がスピン一重項状態よりも大きな固有値を与えるので、 $p$ -波対状態が期待できる。一方で、(IV) の場合はスピン一重項  $d_{x^2-y^2}$ -波状態が期待される。(IV) の場合には、Hund 結合をかなり大きくとっている。この時に  $d_{x^2-y^2}$ -波状態がとくに有利になる理由は後で説明するように、 $\gamma$  面上の準粒子にはたらく有効相互作用の波数依存性が  $d_{x^2-y^2}$  波状態を好むようになるからである。全体として、軌道間にはたらく Coulomb 相互作用が大きいほど  $p$ -波対状態よりも  $d$ -波対状態の方が有利になる傾向がある。ここでの計算では、特に (I)、(II)、(IV) の場合には、軌道間 Coulomb 積分の値を比較的に大きくとっている。このため、 $p$ -波対状態と  $d$ -波対状態がかなり競合するよう見える。現実的にはスクリーニングの効果などによって軌道間 Coulomb 積分はそれほど大きくはないであろう。したがって、より現実的な軌道間 Coulomb 積

分の大きさ、例えば (III) の程度の大きさにとれば、*p*-波対状態の方が充分自然な状態として期待できる。

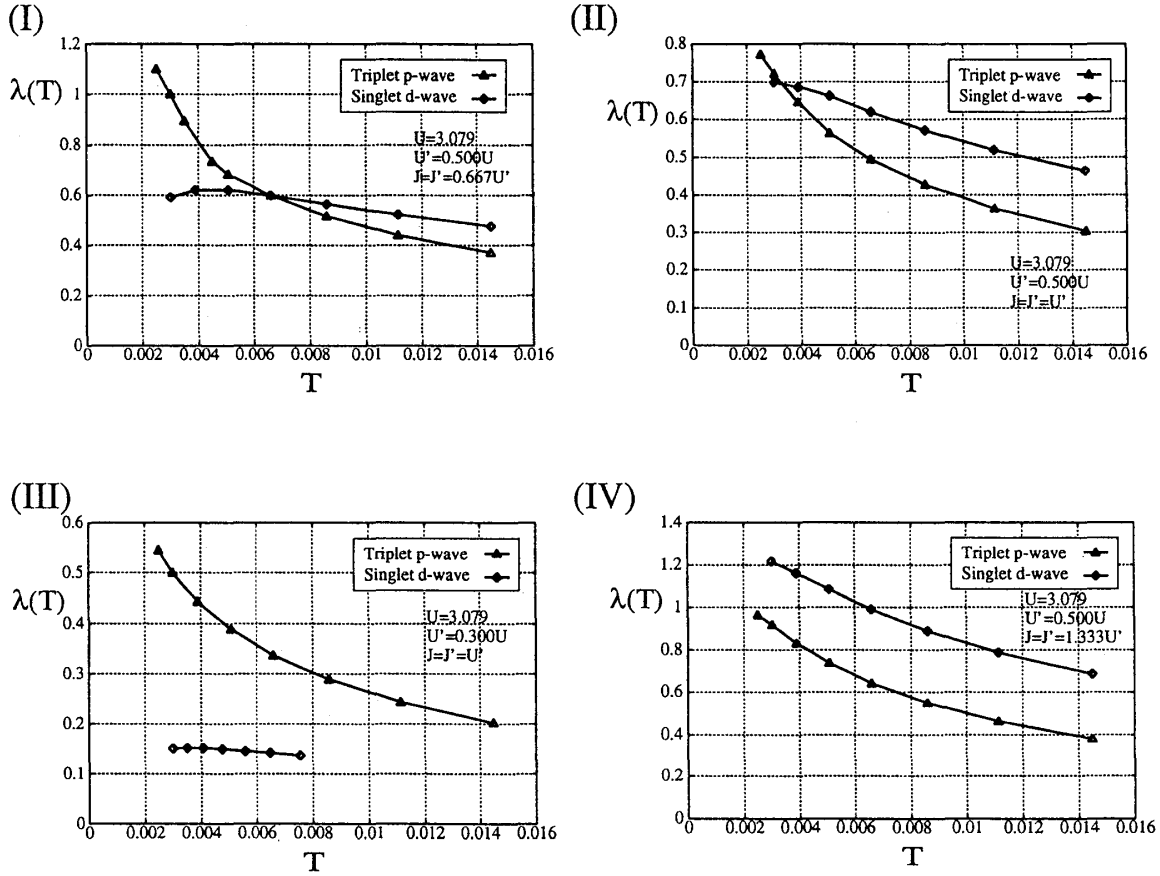


図 8: 計算された固有値  $\lambda(T)$ 。スピン一重項  $d_{x^2-y^2}$ -波 対状態とスピン三重項 *p*-波 対状態と比較してある。軌道間にはたらく Coulomb 相互作用の大きさが各場合で異なる。(I)  $U' = 0.500U$ ,  $J = J' = 0.667U'$ , (II)  $U' = 0.500U$ ,  $J = J' = U'$ , (III)  $U' = 0.300U$ ,  $J = J' = U'$ , (IV)  $U' = 0.500U$ ,  $J = J' = 1.333U'$ 。(I)、(II)、(III) の場合は三重項 *p*-波、(IV) の場合は  $d_{x^2-y^2}$ -波対状態が有利。

次に、スピン三重項 *p*-波対状態について、 $\lambda(T_c) = 1$  によって決定される転移温度  $T_c$  を Coulomb 相互作用の関数として図 9 に示す。(I)  $J = J' = 0.667U'$ 、(II)  $J = J' = U'$  のいずれの場合にも、固有値の比較により Coulomb 相互作用が強すぎない領域では *d*-波対状態よりも *p*-波対状態に対して高い転移温度が期待できる。

異常自己エネルギー  $D_\nu(k)$  の波数依存性を図 10 に示す。ここでは、 $D_\nu(k_x, k_y, i\omega_n) = -D_\nu(k_x, -k_y, i\omega_n)$  という条件のもとに Eliashberg 方程式を解いた結果を示している。結果は、軌道の対称性については *f*-波などではなく、かなり異方的な *p*-波状態 ( $\sim k_y$ ) になっていることを示している。もし、 $D_\nu(k_x, k_y, i\omega_n) = -D_\nu(-k_x, k_y, i\omega_n)$  という条件のもとに Eliashberg 方程式を解けば、当然全く同じ転移温度と  $k_x$  的な *p*-波の波数依存性を得る。 $D_\nu(k)$  のバンド依存性で重要なことは、 $\gamma$  バンドにおいて最大値をとることである。この性質は、私たちの計算した限りでは、現実的なパラメタ領域でかなり堅固なものである。したがって、 $\gamma$  バンドが主に超伝

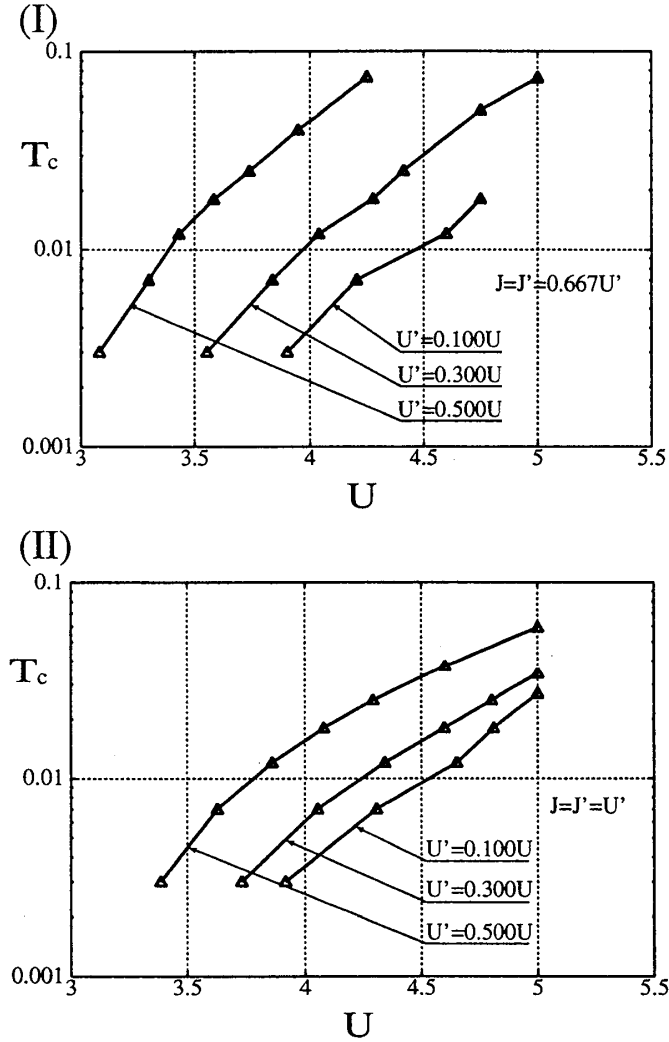


図 9: Coulomb 積分の関数としての  $p$ -波超伝導転移温度。(I)  $J = J' = 0.667U'$ 、(II)  $J = J' = U'$ 。

導転移を引き起こしているという描像が適切であり、超伝導エネルギーギャップも  $\gamma$  バンドにおいて最大値をとると期待される。このことは、比熱測定による残留状態密度を説明するために当初 Daniel F. Agterberg らによって現象論的に指摘されていたことであり、「Orbital Dependent Superconductivity」と言われる [24]。私たちの微視的な計算によれば、これが自然な結果として得られる。 $\alpha$  と  $\beta$  バンド上では  $D_\nu(k)$  は概ね同じ大きさの値をとる。これは、この 2 つのバンドが  $yz$  と  $xz$  軌道の混成によってできているからである。結局、以下の描像が適当である。 $\gamma$  バンド上の準粒子には特に  $p$ -波対状態を好む相互作用がはたらいて、超伝導不安定性を起こそうとする。 $xy$  軌道と  $yz$ ,  $xz$  軌道は単一  $\text{RuO}_2$  面内では混成がないが、たとえ三次元性を考慮してもその混成は小さいであろう。しかし、 $\gamma$  バンド上に Cooper 対が生じると、Ru サイトにおける Coulomb 相互作用（特に  $J'$ ）によって、 $\alpha$  および  $\beta$  バンド上にも Cooper 対が誘起される。超伝導には積極的ではない  $\alpha$  や  $\beta$  バンドも引きずられて一斉にすべてのバンド上で超伝導ギャッ

ブを生じる。このような描像は例えば次のような計算結果によっても支持される。もし極端で非現実な状況として軌道間の Coulomb 積分を全くゼロにとると、今の  $D_\nu(k)$  の計算では  $\gamma$  バンド上でのみ有限の値に収束し  $\alpha$  と  $\beta$  バンド上では引きずられることなくゼロに収束してしまう。

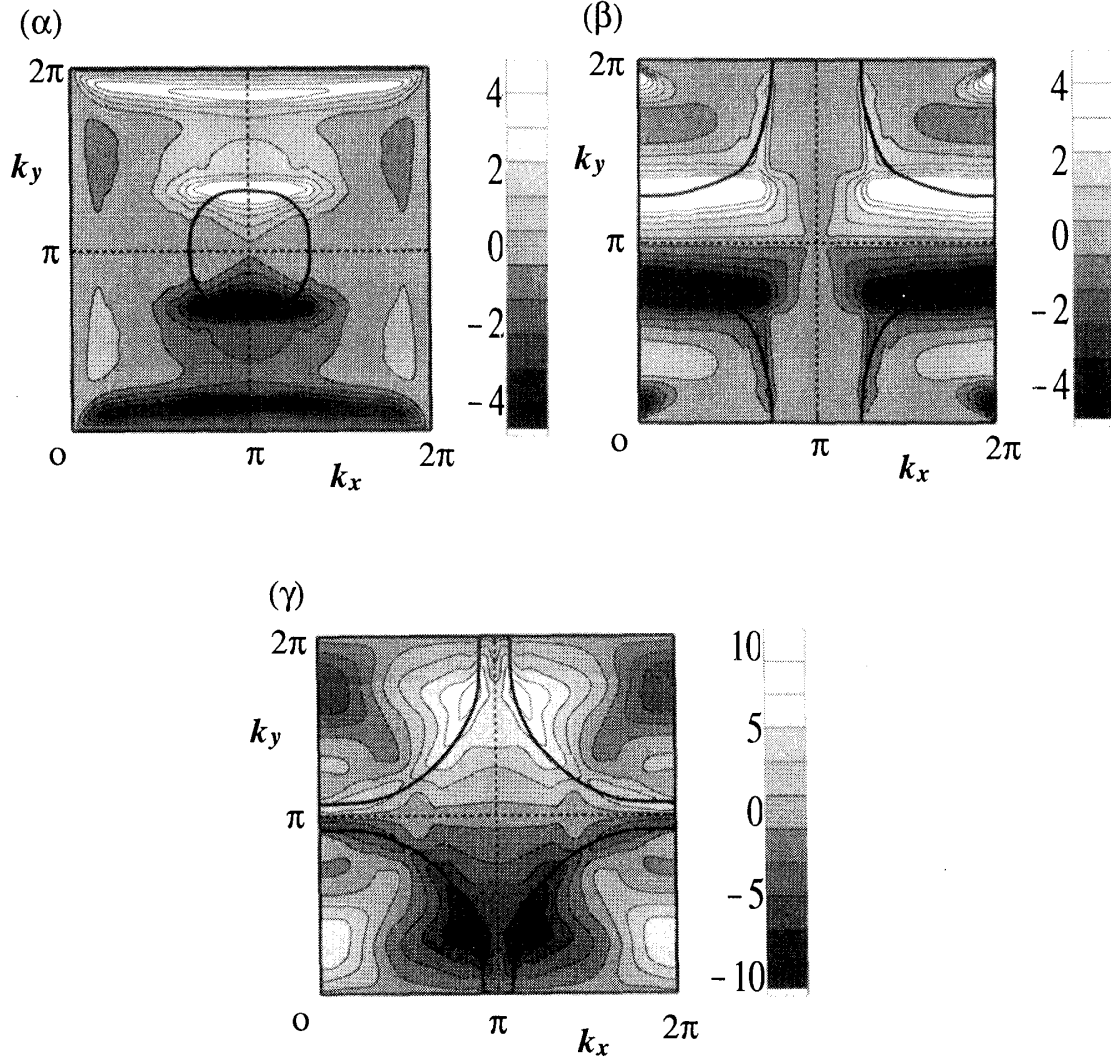


図 10:  $D_\nu(\mathbf{k}, i\pi T)$  の等高線図。暗いところと明るいところは、それぞれ高い値と低い値を表す。太い曲線は Fermi を表す。パラメータは、 $U = 3.385$ 、 $U' = 0.500U$ 、 $J = J' = U'$  で、温度は  $T = 0.00300$  である。Fermi 面上での  $D_\nu(\mathbf{k}, i\pi T)$  の符号の変化を見ることにより、軌道の対称性は *p*-波 ( $\sim k_y$ ) である。

計算結果の最後として、*p*-波対状態を好む波数依存性が実際に見つけられることを示そうと思う。以上にも述べたように、 $\gamma$  バンド上における準粒子にはたらく有効相互作用の波数依存性が本質的に重要である。そこで、あからさまに  $\Gamma_{\gamma\sigma_1\sigma_2, \gamma\sigma_3\sigma_4}(\mathbf{k}; \mathbf{k}')$  を抜き描きしよう。その他の成分、例えば  $\Gamma_{\alpha\sigma_1\sigma_2, \gamma\sigma_3\sigma_4}(\mathbf{k}; \mathbf{k}')$  などは、 $\gamma$  バンド上の超伝導不安定性が  $\alpha$  バンド上のそれを誘起するという役割の点で重要であるが、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導機構の本質ではないように見える。図 11 に  $\Gamma_{\gamma\sigma_1\sigma_2, \gamma\sigma_3\sigma_4}(\mathbf{k}; \mathbf{k}')$  の等高線図を示す。(I) は平行スピンを持つ準粒子間の散乱振幅  $\Gamma_{\gamma\sigma\sigma, \gamma\sigma\sigma}(\mathbf{k}; \mathbf{k}')$

で、(II) は反平行スピンを持つ準粒子間の散乱振幅  $\Gamma_{\gamma\sigma\bar{\sigma},\gamma\bar{\sigma}\sigma}(k;k')$  である。明るい領域ほど高い値をとり、暗い領域では低い値をとる。

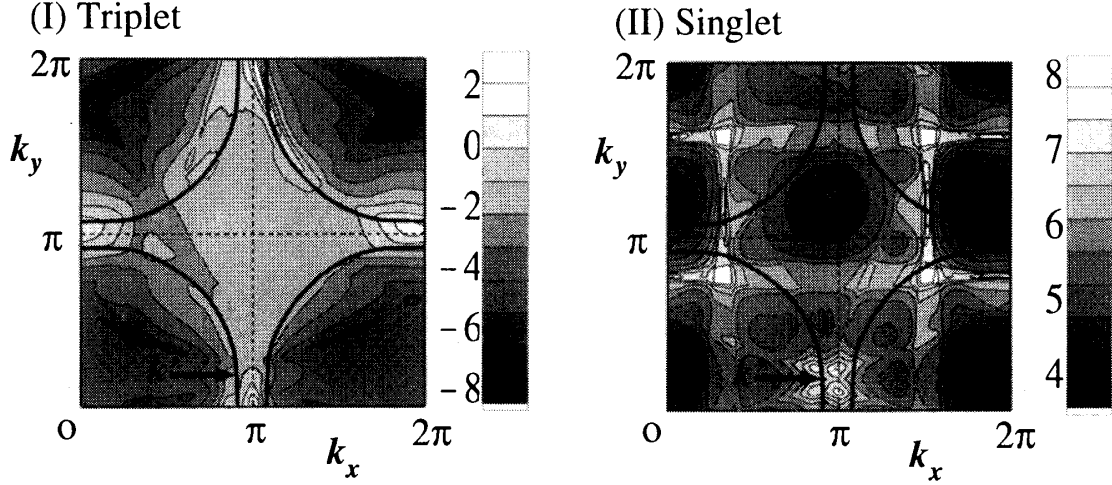


図 11:  $\gamma$  バンド上の準粒子にはたらく有効相互作用の波数依存性を等高線図として表したものの。明るい領域ほど高い値をとり、暗い領域では低い値をとる。(I) は平行スピンを持つ準粒子間の散乱振幅  $\Gamma_{\gamma\sigma\sigma,\gamma\sigma\sigma}(k,i\pi T;k',i\pi T)$  で、(II) は反平行スピンを持つ準粒子間の散乱振幅  $\Gamma_{\gamma\sigma\bar{\sigma},\gamma\bar{\sigma}\sigma}(k,i\pi T;k',i\pi T)$  である。波数  $k'$  は  $\gamma$  Fermi 面上の矢印で示した点に固定されている。パラメタは  $U = 3.385$ 、 $U' = 0.500U$ 、 $J = J' = U'$ 、 $T = 0.00700$  である。

まず、スピン三重項の場合。図 11(I) より、 $\Gamma_{\gamma\sigma\sigma,\gamma\sigma\sigma}(k,i\pi T;k',i\pi T)$  は  $k = -k'$  の周辺で最大値をとる。§2 で説明したように、 $p$ -波の対状態を好む波数依存性とは、大雑把に言って  $k = k'$  付近で低い値をとり  $k = -k'$  付近で高い値をとることである。今の計算結果は確かにこの性質を持っている。 $k = -k'$  の周辺で最大値をとるという波数依存性は Vertex 補正項から来ていることを摂動項の一つ一つを調べることによって確かめることができる。このことは、この特徴的な良い波数依存性が  $\Gamma(k;k') \sim g^2\chi(k-k')$  とは書けないことを意味しており、何がしかの Bose 粒子的励起の交換によるものと見なすことができないような寄与であることを示している。なお、この波数依存性は、 $\gamma$  バンドだけを想定した 1 バンド Hubbard 模型に対して、以前に私たちが導いたものとはほとんど同じである。したがって、この本質的に重要な波数依存性は  $\gamma$  バンド上の電子つまり  $xy$  電子にはたらく斥力  $U$  が生じさせている。

一方で、スピン一重項の場合。この場合、図 11(II) に示した波数依存性は最大固有値を与える状態としては、 $d_{x^2-y^2}$ -波対状態を導く。全体として正の高い値をとるのはオンサイトの同一軌道間斥力  $U$  のため、その結果  $s$ -波対状態の可能性は抑えられるのである。 $k' = k + Q_{\text{IAF}}$  ( $Q_{\text{IAF}} = (\pm 0.6\pi, \pm 0.6\pi)$ ) 辺りに特徴的なピークがある。これは、 $yz$  と  $xz$  軌道が作る一次元的バンド ( $\alpha$  と  $\beta$  と言ってもほとんど等価) のネスティングが、軌道間斥力を通じて、 $\gamma$  バンド上の電子つまり  $xy$  電子の散乱振幅に反映されているからである。このような波数依存性は  $d_{x^2-y^2}$ -波対状態を好むことが §2 の単純化された議論に基づけば自然に期待される。軌道間 Coulomb 相互作用を大きくとれば、このインコメンスレートな反強磁性揺らぎによる波数依存性が  $\gamma$  バンド



上の電子の散乱振幅に反映される程度は当然大きくなる。この結果、固有値の比較のところで述べたように、軌道間斥力を強くすれば  $d_{x^2-y^2}$ -波対状態を好む傾向が生じるのである。もちろん、実際には  $d_{x^2-y^2}$ -波対状態が  $p$ -波対状態に勝ってしまうほど軌道間 Coulomb 相互作用は大きくはないであろう。

## 4 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> における超伝導ギャップの構造

前節までは、超伝導の機構に焦点を当ててきた。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導状態についてもう一つ重要な議論の対象となってきたのは、その超伝導ギャップの構造である。ここで、超伝導ギャップの構造とは、そのギャップが Fermi 面上の位置によって大きさをどのように変えるかということである。この節では、この問題について議論しよう。

### 4.1 実験および他の理論研究の経緯

超伝導の対称性がスピン三重項  $p$ -波であるとしても、この範囲では超伝導ギャップの構造はまだ確定しないのである。スピン三重項超伝導の秩序変数は  $\Delta_{\sigma\sigma'} = (i[d(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}]_{\sigma\sigma'})$  という形に表現できるが、するとエネルギーギャップはユニタリー性<sup>2</sup>を仮定すれば、 $|d(\mathbf{k})|$  である [25]。 $d(\mathbf{k})$  の軌道対称性は正方格子における  $p$ -波対状態の場合、 $k_x$  と  $k_y$  の線形結合で表すことができるが、この時  $|d(\mathbf{k})|$  が Fermi 面上でゼロ点を持つようにも持たないようにもできる。たとえば、 $d(\mathbf{k}) \sim k_y$  であれば、一般には  $k_y = 0$  という面と Fermi 面が交わる点ではギャップがゼロであることになるし、 $d(\mathbf{k}) \sim k_x + ik_y$  であると  $|d(\mathbf{k})| \sim \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  となるので、一般には Fermi 面上にはゼロでないギャップが存在する。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導状態において Fermi 面上でギャップがゼロになる場所（このような場所をノードという。）があるのかないのか？、あるとすると Fermi 面上のどこか？、これが問題なのである。Manfred Sigrist らは群論に基づく現象論により、もっともらしい対称性として  $d(\mathbf{k}) \sim (k_x \pm ik_y)\hat{z}$  を導き出した [26]。ここで、この対称性を導く上で重要となった点は次の2点であろう。まず、石田憲二らによる NMR Knight シフトの測定によれば、Cooper 対のスピンは面に平行になっている、つまり、 $d(\mathbf{k}) \parallel \hat{z}$  [4]。つぎに、 $\mu$ SR 測定によれば、超伝導状態では、時間反転対称性が破れている [27]。この対称性  $d(\mathbf{k}) \sim (k_x \pm ik_y)\hat{z}$  が実現しているとする、一般には Fermi 面上にノードはないことになる。

超伝導ギャップの構造について議論するには、低温における熱励起が物理量の振舞いにどのように反映するかを見るのがもっとも的確な方法である。一般に、Fermi 面上のいたるところでノードがなければ、低温では指数関数的な減衰が見られるのが普通である。一方で、ノード的構造があれば、低温での振舞いは温度について巾的になる。この時の巾は、物理量とノードの形状による。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> について、諸物理量の低温における温度依存性は優れた実験の数々によれば次のようである。(a) 比熱:  $C(T) \propto T^2$  [28]、(b) NQR、NMR 緩和率:  $1/T_1 \propto T^3$  [29]、(c) 磁場侵入長: 巾

<sup>2</sup>  $d(\mathbf{k}) \times d^*(\mathbf{k}) = 0$  が満たされること。これが満たされない場合は、Non-Unitary 状態と呼ばれ、スピンの違う準粒子のギャップの大きさが違う状態である。一般に Non-Unitary 状態は安定化されるのが難しい。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> ではこのような可能性は諸実験結果により否定されるようである。

的振舞い [30]、(d) 熱伝導度:  $\kappa(T) \propto T^2$  [31, 32]、(e) 超音波吸収率: 巾的振舞い [33]。したがって、これらはすべてノード的構造が存在すべきであることを示唆している。特に、(a)(b)(d) は線状のノードが Fermi 面上にあることを強く支持している。ところが、この振舞いは上に述べたもっとも有望な対称性  $d(\mathbf{k}) \sim (k_x \pm ik_y)\hat{z}$  と矛盾してしまうように見えるのである。この矛盾を解決するために、さまざまな理論的考察がなされてきた。そのうち、私たちによるものは後に説明するとして、それ以外で現在もっとも可能性が高いと思われるものを一つだけ紹介しよう。それは Michael E. Zhitomirsky と T. Maurice Rice によるものである [34]。彼らの解析は2バンドの模型に基づいている。2つのバンドのうち1つは大きなギャップを持ち、もう1つは線状ノードを持つ小さなギャップを持つとするものである。大きなギャップを持つ方が  $\gamma$  バンドであり、小さなギャップを持つ方が  $\alpha$ 、 $\beta$  バンドということである。各バンドの部分状態密度を実験結果から期待されるものにとり、ギャップの大きさの比率でフィッティングすると転移温度以下の比熱の温度依存性がうまく説明できる。ここで、彼らの仮定している  $d(\mathbf{k})$  の形は、大きなギャップのバンドに対しては  $d_1(\mathbf{k}) \propto k_x \pm ik_y$ 、小さなギャップのバンドに対しては  $d_2(\mathbf{k}) \propto (k_x \pm ik_y) \cos(k_z/2)$  とするのである。ここで、小さなギャップのバンドに対しては  $k_z = \pi$  に線状ノードが  $xy$  面に平行に、つまり筒状の Fermi 面の周囲を巡るようにある。これは水平ラインノードと言われており、はじめに長谷川泰正らによって提出されたものであった [35]。彼らの主張は、磁場下の熱伝導度が磁場を面内に回転させたときに面内異方性を示さないことから、 $z$  軸に平行な線状ノードは否定されるという理屈に基づいている [32]。ここで、この水平ラインノードが存在するとする主張に対して私たちの意見を記そうと思う。私たちの微視的考察によれば、水平ラインノードを実際に生じさせるためには、Fermi 面上の準粒子にはたらく有効相互作用にかなりの  $k_z$  依存性がないといけない。これは、§2 での議論の類推から当然なことである。ところが、 $k_z$  依存性が存在するという根拠はなく、むしろ実験に反するようにも見える。たとえば、F. Servant による中性子散乱実験によれば、帯磁率は  $k_z$  方向にほとんど変化しない [36]。自然な考察からしても、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は強い2次元性を持っているのであり、Coulomb 斥力から導かれる有効相互作用や帯磁率に大きな  $k_z$  依存性が存在するというのは疑わしい話である。結果として、水平線状ノードは殆んど可能性がないように考えている。諸物理量に現れる温度についての巾的振舞いは、むしろ  $z$  軸に平行な線状ノード的構造を見つけることで、説明されるべきもののように思う。この点、より多くの実験的な確証が切望される。

私たちは最近、超伝導の微視的計算から期待されるギャップ関数の波数依存性を考慮に入れると、たとえ対称性が  $d(\mathbf{k}) \sim (k_x \pm ik_y)\hat{z}$  であっても、比熱の温度依存性などがうまく説明できる可能性を提出した [37]。そこで重要なことは、超伝導ギャップの波数依存性とバンド依存性である。私たちの計算によると、 $\beta$  Fermi 面上の  $|k_x| = |k_y|$  を満たす領域では、超伝導ギャップが抑えられて、ノード的構造ができる。したがって、面内に異方性があることになる。これは、熱伝導度測定の結果と矛盾するように思われるかも知れない。超伝導ギャップの面内異方性については、超音波減衰率の実験結果 [33] などから示唆されるものも合わせると、異方性が全くないわけではなく、まだ議論の余地があるように思われる。以下では、微視的な計算結果に基づいて、超伝導ギャップの構造に関する私見を述べる。

## 4.2 微視的計算に基づくギャップ構造

§3 では Eliashberg 方程式を解くことによって異常自己エネルギー  $D(k)$  の波数依存性を求めたが、この波数依存性はベクトル  $\mathbf{d}(\mathbf{k})$  の波数依存性そのものと見なすことができる。§3 での議論では、Eliashberg 方程式は異常自己エネルギーについて線形化されているので、転移温度近傍の波数依存性しか決めることができない。そこで、転移温度以下の温度依存性を簡単に BCS ギャップ方程式によって決めることにする。:

$$\mathbf{d}_\nu(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'\nu'} V_{\mathbf{k}\nu,\mathbf{k}'\nu'} \frac{\tanh(E_{\nu'}(\mathbf{k}')/2T)}{E_{\nu'}(\mathbf{k}')} \mathbf{d}_{\nu'}(\mathbf{k}'). \quad (37)$$

ここで、 $\nu, \nu' = \{\alpha, \beta, \gamma\}$  で、スピン空間において回転対称なユニタリー状態を考えているので、 $E_\nu(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_\nu^2(\mathbf{k}) + |\mathbf{d}_\nu(\mathbf{k})|^2}$  である。 $V_{\mathbf{k}\nu,\mathbf{k}'\nu'}$  は有効相互作用である。また、転移温度以下での  $\mathbf{d}_\nu(\mathbf{k})$  の波数依存性はその大きさだけが降温とともに増大すると仮定する:

$$\mathbf{d}_\nu(\mathbf{k}) = f_\nu(\mathbf{k}) \Delta(T) \hat{z}. \quad (38)$$

この仮定は、有効相互作用  $V_{\mathbf{k}\nu,\mathbf{k}'\nu'}$  が  $V_{\mathbf{k}\nu,\mathbf{k}'\nu'} = -f_\nu(\mathbf{k}) f_{\nu'}^*(\mathbf{k}')$  で与えられると仮定することと等価である。これらより、 $\Delta(T)$  の温度依存性を決める方程式として、

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\nu} |f_\nu(\mathbf{k})|^2 \frac{\tanh(E_\nu(\mathbf{k})/2T)}{E_\nu(\mathbf{k})} = 1 \quad (39)$$

を得る。

$\mathbf{d}_\nu(\mathbf{k})$  の波数依存性は  $D_\nu(k)$  のそれそのものである。精確には、 $D(k)$  を  $\omega = 0$  に解析接続したものが  $\mathbf{d}(\mathbf{k})$  であるが、ここでは解析接続を無視して簡単に  $\omega = \pi T$  における波数依存性を用いよう:

$$f_\nu(\mathbf{k}) = \text{Const.} \times D_\nu(\mathbf{k}, i\pi T). \quad (40)$$

ここで、 $D_\nu(k)$  として、Eliashberg 方程式の固有関数を用いるが、軌道の対称性は  $k_x + ik_y$  である。つまり、次のようにする。

$$f_\nu(\mathbf{k}) = f_\nu^x(\mathbf{k}) + i f_\nu^y(\mathbf{k}). \quad (41)$$

ここで、 $f_\nu^x(\mathbf{k})$  と  $f_\nu^y(\mathbf{k})$  は Fourier 変換の形で、

$$f_\nu^x(\mathbf{k}) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} C_{\nu,pq} \sin pk_x \cos qk_y \quad (42)$$

$$f_\nu^y(\mathbf{k}) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} C_{\nu,pq} \sin pk_y \cos qk_x \quad (43)$$

と表して、係数  $C_{\nu,pq}$  を §3 のように Eliashberg 方程式を解いて決める。ここでは、数値計算のために  $p \geq 30$ 、 $q \geq 15$  というカットオフを設ける。これは、Eliashberg 方程式の解を再現するのに十分な個数の Fourier 係数である。ここで、 $D_\nu(k)$  は Eliashberg 方程式を  $T = 0.00300$  で  $U = 4.00$  に対して解いて決める。その他のパラメータについては以下のようにする。まず、遷移積分  $t_i$  は、§3 で用いたものとは少し異なるものを用いる。 $t_1 = -1.00$ 、 $t_2 = -0.395$ 、 $t_3 = -1.25$ 、

$t_4 = -0.125$ ,  $t_5 = -0.200$ 、各軌道の電子数はすべて  $n_\ell = 0.667$  と選ぶ。これは、各バンドの Fermi 準位における状態密度の割合を de Haas-van Alphen 振動測定から期待されるものに一致させるためである。その結果、各バンドの状態密度の割合は、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  それぞれ、13.2 %、29.0 %、57.8 % である。なお、ここでの議論では、§3 とは違って正常自己エネルギーの補正は除く。また、軌道間の相互作用の強さによって次の三つの場合に着目しよう。三つの場合とも  $J = J' = U' \equiv K$  で、それぞれ (i)  $K = 0.200U$ 、(ii)  $K = 0.360U$ 、(iii)  $K = 0.500U$  とする。それぞれ、軌道間 Coulomb 相互作用が弱い、中間、強い場合である。この、 $J = J' = U'$  という条件は、いくらか強い制限に見えるかも知れない。しかし、実際に Eliashberg 方程式を解いた時の波数依存性を各バンド別に見ると、それほど波数依存性は変化していないように見える。専らバンド間でのギャップの大きさの比だけが変化しているように見えるので、 $J = J' = U'$  という条件そのものは、ギャップの波数依存性を議論する範囲ではあまり本質的には見えないのである。

(ii) の場合のギャップ関数  $|f_\nu(\mathbf{k})|\Delta(T=0)$  を図 12 に示す。後に見るように、この場合 (ii) では比熱の温度依存性がよく説明される。計算結果によると、しばしば多くの現象論的模型でなされているような単純な形  $d(\mathbf{k}) \propto \sin k_x \pm i \sin k_y$  とは近似できないことが分かる。特に、ギャップの小さい  $\alpha$  および  $\beta$  バンドでは波数依存性が大きい。 $\beta$  バンドでは、 $|k_x| = |k_y|$  を満たす点にギャップ的な構造が生じる。この  $\beta$  バンドにおけるギャップの構造について議論しよう。§3 の定式化では Cooper 対を形成するバンドには  $t_5$  の効果を入れているにもかかわらず、有効相互作用の摂動展開には  $t_5$  を省略している、つまり、 $t_5$  で展開したときに 0 次の項しかとっていない。このことは Cooper 対を形成するバンド構造と有効相互作用の波数依存性を生むバンド構造が完全に同じではないことを意味しているが、このことが  $\beta$  バンドにおけるこのノード的構造の原因であるという批判もあると思う。しかし、私たちの考えでは、たとえ  $t_5$  について高次の項まで考えても、この構造は残るであろうと期待しているのである。実際、黒木和彦らによる  $\alpha$  および  $\beta$  に対する 2 バンド模型でも、 $\beta$  バンドに対して同じ位置に超伝導ギャップが抑えられる点があるようである [12]。彼らの超伝導機構に関するシナリオは異方的スピン揺らぎに基づくもので、私たちのものとは全然違っているのであるが、この手の波数依存性を考慮した微視的計算を  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の現実的なバンド構造に対して行なうと、いつも  $\beta$  面上に自然に超伝導ギャップが抑えられる点が現れるというのはありそうなことである。このような構造は、実際の筒状の Fermi 面に対しては  $z$  ( $c$ ) 軸に平行な線状ノードとして振舞うであろう。

次に比熱を計算しよう。次の式で簡単に計算する。:

$$C(T) = 2 \sum_{\mathbf{k}\nu} E_\nu(\mathbf{k}) \frac{df(E_\nu(\mathbf{k}))}{dT}. \quad (44)$$

ここで、 $f(E)$  は Fermi 分布関数である。比熱の計算結果を図 13 に示す。まず、図 13(a) では実験結果との比較を示した。低温まで巾の振舞いをしており、 $T/T_c \approx 0.2$  付近では少しずれるが、全体として実験結果と良く一致させることができる。図 13(b) では各バンドの寄与を別々に示した。 $T = T_c$  における跳びの大きさは、 $\gamma$  バンドからの寄与が圧倒的に大きい。これは、 $\gamma$  バンドの部分状態密度が最も大きくて、ギャップの大きさも最も大きいことによる。低温での巾の振舞いは  $\beta$  Fermi 面上にできる線状ノード的構造に起因している。図 13(c) では、比熱の軌道間

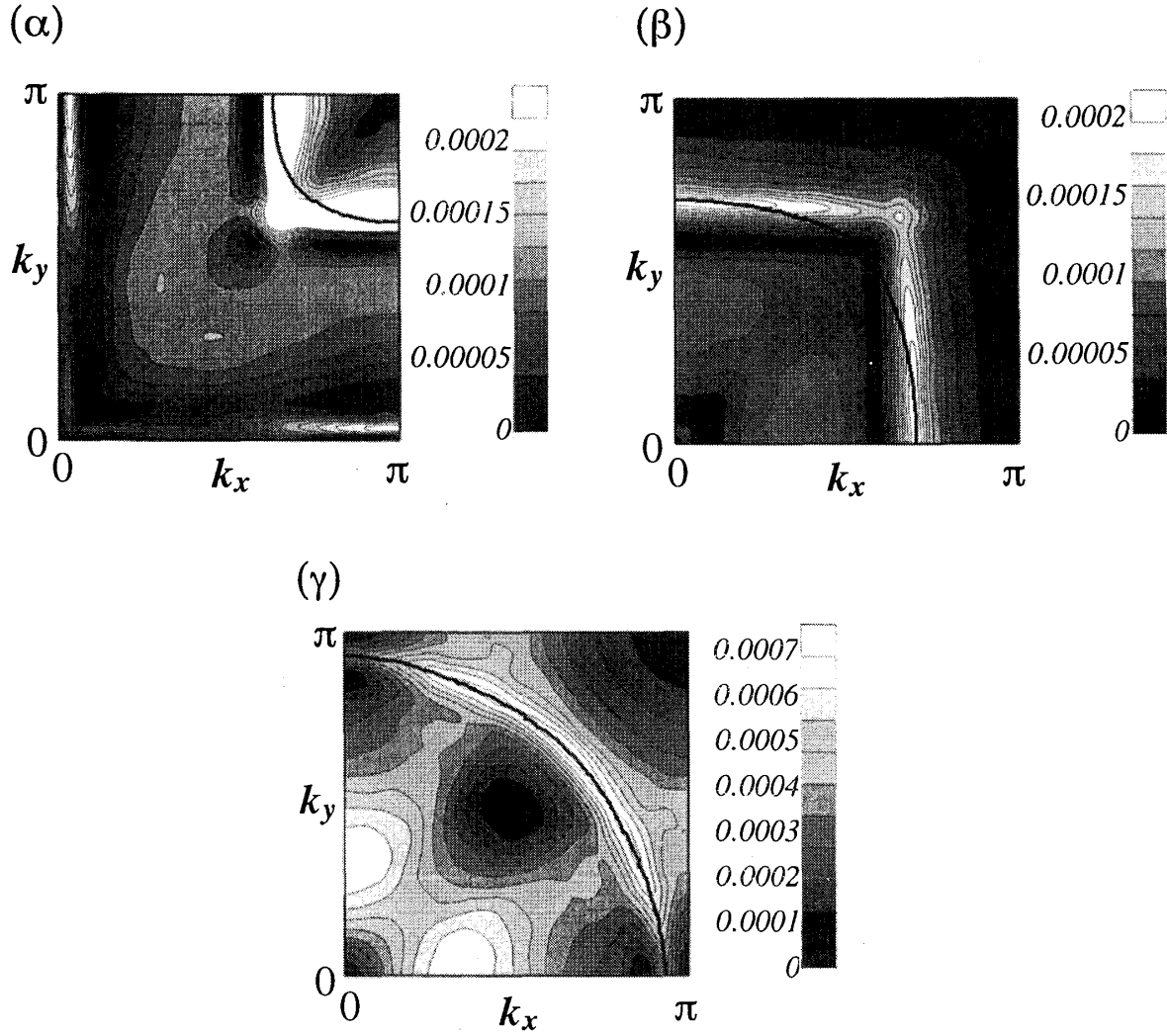


図 12:  $K = 0.360U$  の場合のギャップ関数  $|f_v(\mathbf{k})|\Delta(T=0)$  の等高線図。軌道の対称性が  $k_x + ik_y$  で表されるものを仮定しているため、ギャップ関数は 4 回対称性を持っている。Brillouin ゾーンの 4 分の 1 だけ描いている。太曲線は Fermi 面を表している。

Coulomb 相互作用  $K$  に関する依存性を示した。軌道間 Coulomb 相互作用が弱いとき (i) は  $\gamma$  バンド上のギャップの大きさと  $\alpha, \beta$  バンド上のギャップの大きさの比  $|\Delta_\gamma|/|\Delta_{\alpha,\beta}|$  が大きい。 $T_c$  以下において、高温での大きなギャップのバンド上の熱励起が支配している領域から、低温での小さなギャップのバンド上の熱励起が支配する領域へクロスオーバーする。このクロスオーバーする温度付近では、図 13(c)(i) のように「コブ」が見える。このような振舞いは Daniel F. Agterberg らが、試料純度がまだ高くなかった時期の比熱の振舞いを説明するために、いわゆる「軌道依存型超伝導状態」を仮定して導いたものと同じである [24]。 (ii) は軌道間 Coulomb 相互作用が中程度に強い場合 ( $K = 0.360U$ ) であるが、この場合には「コブ」は殆んど見えず、実験結果に良く合う。 (iii) は軌道間 Coulomb 相互作用が強い場合 ( $K = 0.500U$ ) で、比  $|\Delta_\gamma|/|\Delta_{\alpha,\beta}|$  は小さくて 1 に近づく。このため、 $T_c$  での跳びは大きくなる。

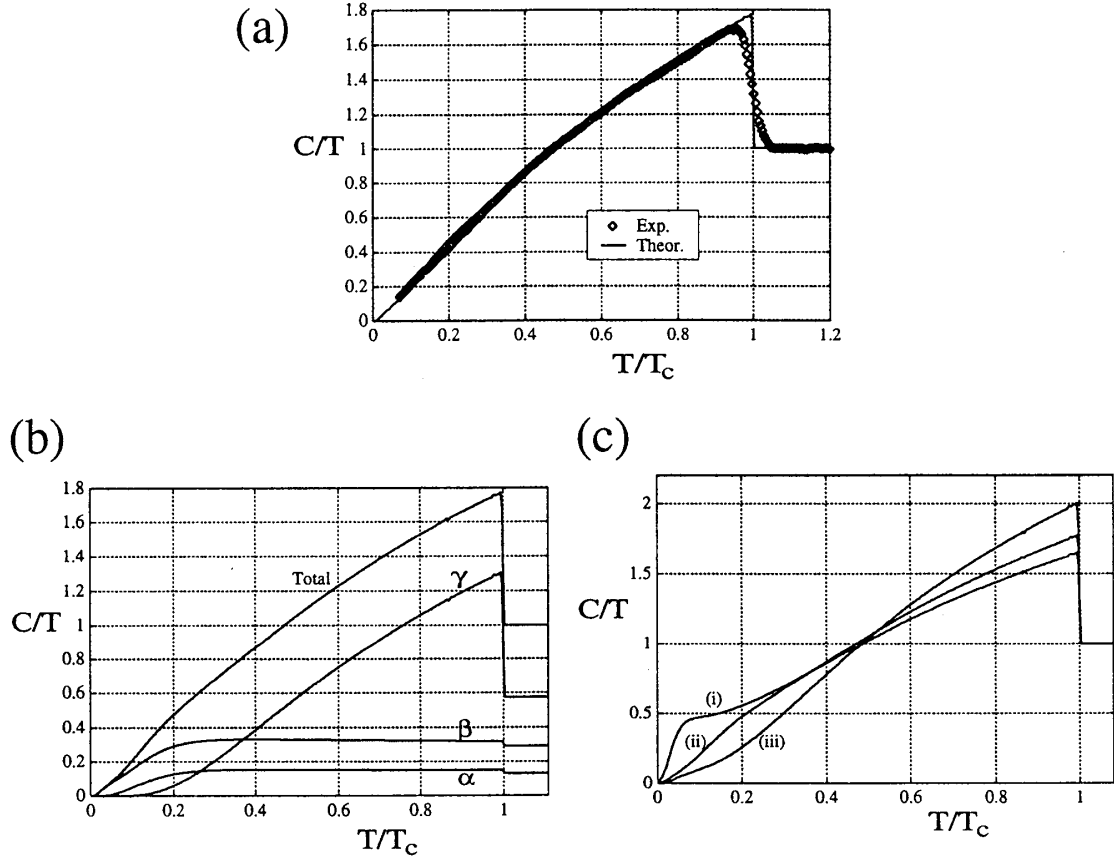


図 13: (a) 比熱  $C(T)$  の計算結果を温度で割ったもの（実線）と出口和彦、西崎修司と前野悦輝らによる実験結果（◇） [28, 38]、軌道間斥力は  $K = 0.360U$ 。 (b) 全比熱に対する各バンドの寄与、 (c) 全比熱の軌道間に関する依存性。 (i) 軌道間 Coulomb 相互作用が弱い場合  $K = 0.200U$ 、 (ii) 軌道間 Coulomb 相互作用が中間的な強さの場合  $K = 0.360U$ 、 (iii) 軌道間 Coulomb 相互作用が強い場合  $K = 0.500U$ 。

## 5 議論および残された問題

以上、ここまで  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  におけるスピン三重項  $p$ -波超伝導機構を議論し、ギャップの構造についての私たちの見解を自由に述べさせて頂いた。この節は、締めくくりである。

ここで、超伝導機構についてもう少し詳細な議論をしよう。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  における  $p$ -波超伝導の起源として、スピンの揺らぎが超伝導を媒介するという描像は適切でないと述べた。ここで、注意して頂きたいのは、電子系としてその磁気的性質が強磁性的かあるいは反強磁性的かなどには全く依らないと言っているのではないことである。実際、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  における  $p$ -波超伝導にとっては、擬 2 次元 Ru 酸化物に強磁性的側面があることが重要であると思われる。最近の擬 2 次元 Ru 酸化物の研究には、強磁性的側面を示している実験がいくつかある。たとえば、中辻知らは  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  が  $x = 0.5$  付近で強磁性相関が発達していることを示した [39]。また、より最近、中村文彦らは反強磁性 Mott 絶縁体である  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が圧力下で金属化し、さらに強

磁性を示すことを明らかにした [40]。これらは、擬 2 次元 Ru 酸化物が強磁性的側面を確かに持っていることを示しているのであろう。この強磁性の起源はなにか？私たちは以前に擬 2 次元 Ru 酸化物の磁性をここで超伝導の議論をしたのと同じモデルを用いて平均場近似の範囲で調べた [10]。その結果によると、擬 2 次元 Ru 酸化物の強磁性的側面にとって、Hund 結合は重要ではなく、むしろ  $4d_{xy}$  バンド ( $\gamma$  バンド) にある van Hove 特異性が重要であることが分かった。最近の Ca<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>RuO<sub>4</sub> に対する偏極中性子回折の実験によれば、スピン密度は Ru $4d_{xy}$  電子によって支配されている [41]。これによって、 $4d_{xy}$  バンド ( $\gamma$  バンド) の van Hove 特異性の重要性が実験的にも裏付けられていると言えよう。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の圧力下での強磁性も、おそらく同じように  $4d_{xy}$  バンド ( $\gamma$  バンド) にある van Hove 特異性が原因であると思われる。さて、ここで私たちの  $p$ -波超伝導機構のシナリオでは、 $\gamma$  バンド上の準粒子が主に超伝導転移を引き起こすことを思い起こそう。これらの強磁性的側面と  $p$ -波超伝導とは関係がないわけではない。共に、 $4d_{xy}$  バンドの状態密度が高く（これは、van Hove 特異性によるであろう）、その電子数がハーフフィリングから大きくずれていることが重要である。もし  $4d_{xy}$  バンドの電子数がハーフフィリング近傍だと、反強磁性的になり、 $d_{x^2-y^2}$ -波状態が安定になるはずである。帯磁率の振舞い（反強磁性的か強磁性的か）と超伝導の対称性（ $d_{x^2-y^2}$ -波か  $p$ -波か）が大雑把には相関しているのである。これは、摂動論的な発想だと Hubbard 模型で有効相互作用の波数依存性を持つ最初の摂動項が帯磁率そのものになるから自然なことであろう。しかし、より詳細にかつ実際的なものの見方をすれば、擬 2 次元 Ru 酸化物一般には確かに強磁性的様相はあるが、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> には特に強磁性的揺らぎが観測されないのであるから、強磁性的スピンの揺らぎが超伝導を誘起しているとはやはり主張できない。結局、擬 2 次元 Ru 酸化物が強磁性的様相を持つという事実は、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> における  $p$ -波超伝導の重要な背景になっているとは主張できるが、強磁性的スピンの揺らぎがそれを引き起こしているという描像は不適切であろう。私たちの理論計算によっても、帯磁率の波数依存性とは異なる波数依存性が重要な寄与をすることが示唆されるのである。ただ、私たちの計算は低次の摂動計算でしかないので、もし Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> に圧力を印加するなどして強磁性不安定点に近づけるようなことができると、そこでも強磁性的揺らぎが  $p$ -波超伝導を引き起こしているという描像が不適切であるとは必ずしも言えないかも知れない。

本稿での超伝導機構の議論では、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> が多バンド系であることを考慮して、3 バンドの Hubbard 模型を用いて議論した。そこでは、 $\gamma$  バンド上に  $p$ -波対状態を好む波数依存性があり、その他のバンド上には Coulomb 相互作用を通じて Cooper 対が誘起されるということであった。このように、多バンド性も考慮して超伝導機構を議論している例は非常に稀であり、その意味での価値が認められよう。しかし、逆に超伝導の機構として本質的な点はなにかという意味では、 $\gamma$  バンドだけの議論でつきているのである。以前私たちが行なったように、 $\gamma$  バンドのみを取り出してこれに 1 バンドの Hubbard 模型を適用して議論することで本質的に良い波数依存性を導くことができる [13]。これは、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> においては、 $\gamma$  バンドを主に構成している Ru $4d_{xy}$  電子が、Ru $4d_{yz,xz}$  電子と混成しにくいという特殊な状況に依っているように見えるかも知れない。しかし、一般的にどのような多バンド的物質であろうと超伝導機構の議論に限れば、どれか 1 つ超伝導を引き起こすバンドがあって、これを取り出してこのバンド上の準粒子にはたらく相互作用を

評価することだけでも充分により議論になるような印象もある。もともと超伝導という現象は磁性などとは違ってエネルギースケールが正味のバンド幅に比べればはるかに小さく、非常に低エネルギーの現象なのである。それゆえに、Fermi 準位近傍での電子状態、特に Fermi 面の形状などが非常に重要になる一方で、それ以外の性質はあまり重要にならない傾向がある。私たちの考えでは、このことが上のような 1 バンドのみを取り出すだけでも比較的に良い扱いになる理由だと考えている。実際の取り扱いでは、多バンドの強相関超伝導系があるとすると、例えばそれぞれのバンドの Fermi 準位近傍の電子状態を再現する 1 バンドのモデルを考え、これに波数依存性を無視した斥力を考慮するのである。このとき、この斥力とは次のようなものになるであろう。固体を構成する原子上で同じ Wannier 原子軌道にある 2 電子にはたらく Coulomb 相互作用そのものではなく、それにバンドを構成する際にかかる変換行列をかけたものの  $s$ -波散乱成分すなわち波数依存性を拭い去ったもの。このように、モデルに初期導入する斥力について一見荒っぽい扱いでも最終的にある程度正しい波数依存性が得られるのは、結局のところその有効相互作用の特徴的な波数依存性が多電子系による繰り込みの効果によってもたらされるからであろう。結局、私たちの  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対する 1 バンドの計算 [13] と 3 バンドの計算 [14] を通して、多バンド系の強相関超伝導をどのように扱えばよいかという指針を得ることができるように思う。たとえ多バンド系であっても、超伝導の機構を議論する限りにおいては、1 バンドの議論が良い出発点になる。

さて、本稿での私たちの議論は Coulomb 相互作用について 3 次の摂動計算に基づいていた。おそらく、より高次の摂動項は効かないのかという疑問もわくであろう。最近、私たちは 2 次元正方格子の 1 バンドの Hubbard 模型に対して、摂動計算を斥力について 4 次まで進めた [42]。その結果、Half-filling 近くでは有効相互作用の波数依存性は帯磁率のそれに支配されており、反強磁性的スピン揺らぎが超伝導を媒介するという描像が適当である。2,3,4 次のうちの次数も定性的に同じ波数依存性を持ち、4 次の寄与は摂動項の打ち消し合いのため、比較的小さくなっていることが示される。もっとも高い転移温度を与える状態はスピン一重項  $d_{x^2-y^2}$  波状態になっている。一方で、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $\gamma$  バンドに対応する場合では、有効相互作用の波数依存性は帯磁率のそれに支配されておらず、Vertex 補正された項の寄与に支配される。4 次の寄与は 3 次の寄与を著しく抑えてしまうが、これは 3 次において強い寄与をしていた摂動項が 4 次では逆符号で強い寄与するからであり、初めからこの種の強い寄与をする摂動項を無限次まで和しておく、自然な有効相互作用の波数依存性が得られる。それは 3 次の摂動計算で得られるものに似るようである。もっとも高い転移温度を与える状態はスピン三重項  $p$ -波状態になる。ここで、摂動計算の収束性という意味では  $d_{x^2-y^2}$  波の超伝導の場合には満足できるが  $p$ -波の超伝導の場合には必ずしも良くないということになる。低次からの摂動展開だと言った場合には収束性が良くなく、系統的に調べる必要性が生じるということである。この点、より一般的にどのような電子構造に対しても適用できる手法の開発の余地があると考えており、残された問題である。

最後に、ギャップ構造についてである。私たちの計算では、たとえ  $k_x \pm ik_y$  という軌道対称性を仮定しても、 $\beta$  Fermi 面上に  $c$  軸に平行に線状ノード的構造が生じて、比熱などの温度巾依存性を説明できるということであった。このときの超伝導ギャップの面内異方性は  $d_{x^2-y^2}$  波状態に似ているであろう。いまのところ、この予想される面内異方性に対する積極的な実験的確認はな



い。この異方性は、私たちの比熱の評価によれば、 $\beta$  バンド上の熱励起が他のバンド上のものより支配的になる温度領域  $T < 0.1T_c$  で顕著になると思われる。熱伝導度による超伝導ギャップの面内異方性の測定はこの温度領域よりも高い温度領域でなされているので、それほど私たちの議論を否定するものにはなっていないように考えている。いずれにしても、より低温でのギャップの面内異方性は興味のある問題であり、より確定的な実験が将来なされることが望まれる。

## 謝辞

本稿での議論は、著者の大学院における研究、つまり指導教官である山田耕作教授との共同研究に基づいている。前野悦輝教授と石田憲二助教授、その大学院生の方々には議論を通してたくさん刺激を受けた。Manfred Sigrist 教授には議論の機会を頂いた。これらの方々にはとても感謝しています。

## 参考文献

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *Nature* **372** (1994), 532.
- [2] For review, Y. Maeno, T. M. Rice and M. Sigrist, *Phys. Today* **54** (2001), 42.
- [3] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997), 1405.
- [4] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, *Nature* **396** (1998), 658.
- [5] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Q. Mao, J. Kulda and G. J. McIntyre, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 5412.
- [6] T. M. Rice and M. Sigrist, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995), L643.
- [7] I. I. Mazin and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 733.
- [8] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno and Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 3320.
- [9] I. I. Mazin and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 4324.
- [10] T. Nomura and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 1856.
- [11] T. Kuwabara and M. Ogata, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 4586.

- [12] K. Kuroki, M. Ogata, R. Arita and H. Aoki, Phys. Rev. B **63** (2001), 060506.
- [13] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000), 3678.
- [14] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002), 1993.
- [15] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 3786.
- [16] T. Oguchi, Phys. Rev. B **51** (1995), 1385.
- [17] D. J. Singh, Phys. Rev. B **52** (1995), 1358.
- [18] アブリコソフ、ゴリコフ、ジャロシンスキー、「統計物理学における場の量子論の方法」(東京図書)。
- [19] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Perseus Books.
- [20] N. E. Bickers and D. J. Scalapino, Ann. Phys. (N.Y.) **193** (1989), 206; N. E. Bickers and S. R. White, Phys. Rev. B **43** (1991), 8044.
- [21] For example, D. J. Scalapino, Phys. Rep. **250** (1995), 329.
- [22] T. Moriya and K. Ueda, Adv. in Phys. **49** (2000), 555.
- [23] Y. Yanase and M. Ogata, Preprint.
- [24] D. F. Agterberg, T. M. Rice and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 3374.
- [25] 山田 一雄、大見 哲巨、「超流動」(培風館)など。
- [26] M. Sigrist, D. Agterberg, A. Furusaki, C. Honerkamp, K. K. Ng, T. M. Rice and M. E. Zhitomirsky, Physica C **317-318** (1999), 134.
- [27] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura and M. Sigrist, Nature **394** (1998), 558.
- [28] S. NishiZaki, Y. Maeno and Z. Q. Mao, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000), 572.
- [29] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 5387.
- [30] I. Bonalde, B. D. Yanoff, M. B. Salamon, D. J. Van Harlingen and E. M. E. Chia, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 4775.
- [31] M. A. Tanatar, S. Nagai, Z. Q. Mao, Y. Maeno and T. Ishiguro, Phys. Rev. B **63** (2001), 064505.

- [32] K. Izawa, H. Takahashi, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, M. Suzuki, T. Sasaki, T. Fukase, Y. Yoshida, R. Settai and Y. Onuki, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 2653.
- [33] C. Lupien, W. A. MacFarlane, C. Proust, L. Taillefer, Z. Q. Mao and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 5986.
- [34] M. E. Zhitomirsky and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 057001.
- [35] Y. Hasegawa, K. Machida and M. Ozaki, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000), 336.
- [36] F. Servant, S. Raymond, B. Fak, P. Lejay and J. Flouquet, Solid State Commun. **116** (2000), 489.
- [37] T. Nomura and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002), 404.
- [38] 出口和彦、前野悦輝、私信。
- [39] S. Nakatsuji and Y. Maeno, Phys. Rev. B **62** (2000), 6458.
- [40] F. Nakamura, T. Goko, M. Ito, T. Fujita, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, Y. Maeno, P. Alireza, D. Forsythe and S. R. Julian, Phys. Rev. B **65** (2002), 220402.
- [41] A. Gukasov, M. Braden, R. J. Popoular, S. Nakatsuji and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 087202.
- [42] T. Nomura and K. Yamada, 論文執筆予定。