

非従来型超伝導体の理論：鉄系超伝導体を中心に

紺谷浩

〒 464-8602 名古屋市千種区不老町 名古屋大学理学研究科

I. はじめに：非従来型超伝導とは

金属の電気抵抗が完全にゼロになる超伝導現象は、フェルミ面上の2電子がクーパー対という束縛状態を形成する相転移現象であり、超伝導を理解するためには、対形成の起源となる電子間の引力相互作用を理解する必要がある。BCS型超伝導体の対形成の引力源は電子・格子相互作用である[1-4]。その転移温度は

$$T_c \approx 1.14\omega_c \exp(-1/z(\lambda - u)) \quad (1)$$

で与えられるここで ω_c はデバイエネルギーである。 λ はフォノン由来の電子間引力、 u は遅延効果により縮小されたクーロン斥力であり、ともに状態密度 $N(0)$ を掛けて無次元化されている。また $z \approx (\lambda + 1)^{-1}$ は繰り込み因子(m/m^*)である。標準的な値 $\omega_c = 100\text{K}$ 、 $\lambda = 0.4$ 、 $u = 0.1$ を代入すると、 T_c は1K程度にしかならない。(MgB₂では ω_c や λ が大きいため $T_c = 39\text{K}$ に達する。)またBCS超伝導体のクーパー対の対称性は、軌道角運動量がゼロの s 波超伝導である。

一方、電子間のクーロン斥力の効果が強い強相関金属では、電子間斥力を対形成の起源とする超伝導がしばしば出現する。これらは非従来型超伝導体と呼ばれ、電子間のクーロン斥力 U とバンド幅 W_D が同程度である遷移金属化合物(d 電子系)や重い電子系(f 電子系)において実現する。非従来型超伝導は、銅酸化物および鉄系超伝導体で実現する高温超伝導やスピントリプレット超伝導など多彩な超伝導現象を示し、現在活発に研究されている分野である。異方的超伝導の起源はクーロン斥力であるため、クーパー対の電子同士の重なりが小さい非 s 波超伝導がしばしば実現する。例えば銅酸化物高温超伝導体は d 波超伝導体である。超伝導状態を理解するためには、線形化されたBCSギャップ方程式[1-4]

$$\lambda\Delta(\mathbf{k}) = \frac{-1}{(2\pi)^3} \int_{\text{FS}} \frac{dS_{\mathbf{p}}}{|\mathbf{v}_{\mathbf{p}}|} V(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \Delta(\mathbf{p}) \cdot \ln\left(\frac{1.13w_c}{T}\right) \quad (2)$$

を解くと良い。 \mathbf{k} 、 \mathbf{p} はフェルミ面上の波数、 $\Delta(\mathbf{k})$ はクーパー対($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$)のギャップ関数、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ は \mathbf{k} 、 \mathbf{p} の電子間に働く相互作用、 $\mathbf{v}_{\mathbf{p}}$ はフェルミ速度である。また λ は線形ギャップ方程式の固有値であり、降温につれて増大し、超伝導転移温度で $\lambda = 1$

が実現する。フェルミ面が球状の場合は、相互作用を $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{l,m} v_l \{Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}})\}^* Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'})$ と展開し

た時(Y_l^m は球面調和関数)、 v_l が負で最大の絶対値を与える角運動量 l のクーパー対が T_c 以下で実現する。ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ は $Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}})$ の $m = -l \sim l$ の線形結合で与えられる。以上より、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ が正確に導出されれば、式(2)を解くことで実現する超伝導状態がわかる。

II. 鉄系超伝導体および銅酸化物超伝導体の相図

鉄系超伝導体は2008年に発見された新規高温超伝導体であり[5]、発見以来世界中で競い合うように研究されてきた。10年間の鉄系超伝導体の研究を通して、強相関電子系の理論が大きく進歩した。そこで開発された理論は、銅酸化物超伝導体や重い電子系など他の電子系に適用され、強相関電子系の研究は現在活況を帯びている。

鉄系超伝導体の典型的な相図を図1(a)に示す。母物質($x = 0$)は反強磁性秩序(T_N)や強軌道秩序(T_S)を示し、キャリアドーピング(およびケミカルドーピング)によりこれらの秩序を抑制することで、超伝導相が発現する[6-8]。(なお相図の全領域で電気抵抗は金属的である。)Fe(Se,S)では、図1(b)に示すように磁性秩序相が存在しない。図1(c),(d)に示すFeの $3d$ 電子の軌道秩序や磁性秩序は、Feの強い電子相関に由来するものであることがわかっている。

図2(a),(b)にLa1111とFeSeのフェルミ面を示す。フェルミ面は複数のホール面と電子面で構成され、ネスティングベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0), (0, \pi)$ に対応した磁気揺らぎが生じる[9]。またフェルミ面は主に d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} の3軌道から構成される。 T_N, T_S より高温では、 d_{xz}, d_{yz} 軌道の電子占有数 n_{xz}, n_{yz} は等しいが、 T_S 以下で電子相関により対称性が破れて $n_{xz} \neq n_{yz}$ となる。(軌道秩序に伴う格子変形率は僅か0.3%であり、電子格子相互作用は重要ではない。)磁気秩序や軌道秩序の終端(量子臨界点)では、発達したスピン揺らぎや軌道揺らぎが出現するため、これらの揺らぎがクーパー対を媒介すると考えられる[9-11]。ゆえに、超伝導発現機構の研究に先立ち、磁気秩序や軌道秩序を含む「鉄系超伝導体の相図」を理解する必要がある。

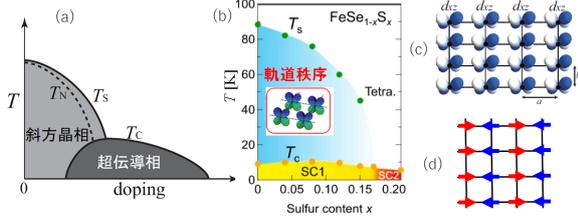


FIG. 1: (a) La1111系、Ba122系、NaFeAs等に対応する典型的な鉄系超伝導体の相図。 $T_S > T_N$ が成り立つ。(b) Fe(Se,S)における相図。(c) 強軌道秩序および(d) 反強磁気秩序の実空間図。

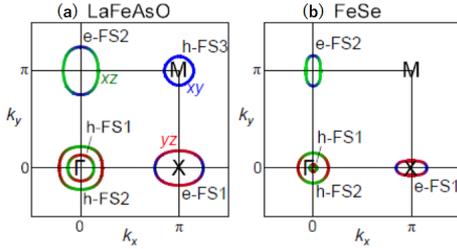


FIG. 2: unfolded Brillouin zone 表示における、(a) La1111 および (b) FeSe のフェルミ面。 d_{xz} 軌道、 d_{yz} 軌道、 d_{xy} 軌道のウェイトを緑、赤、青で示している。

次に、銅酸化物超伝導体の典型的な相図を図3(a)に示す。モット絶縁体である母物質にキャリアドーピングすることで d 波超伝導が発現する [12–15]。低ドーピング領域の理論的記述は現在なお未解明の難問であるが、最適ドーピングから過剰ドーピング領域の記述は、図3(b)のフェルミ面のネスティングに着目したスピン揺らぎ理論の理論が一定の成功を取ってきた。例えば、擬ギャップ温度以上の領域で、ホール係数や磁気抵抗など各種輸送係数が示す非フェルミ液体的挙動 (例えば $R_H \propto 1/T$ など) は、スピン揺らぎによるパーテックス補正を考慮することで説明が可能である [15]。2012年頃から共鳴 X 線散乱実験が盛んになり、擬ギャップ領域内で周期4の電荷密度波が $T = T_{CDW}$ で出現することが明らかになり、世界中で研究が加速している。電荷密度波の形成に伴い、ホール係数 R_H や熱起電力 S 、核磁気緩和率 $1/T_1T$ が T_{CDW} あたりでピークを迎えて減少する。さらに最近、擬ギャップ温度 $T = T^*$ ($> T_{CDW}$) で電子状態の回転対称性が破れる「ネマティック秩序」が、磁気トルク実験やネマティック感受率測定により見出されている [16]。ネマティック秩序の対称性は、Y系化合物など多くの系で B_{1g} 対称性を有し、図3(c)に示す電子相関の有効 hopping の対称性が破れたボンド秩序 (秩序変数 $\pm\delta t$) がその起源として有力視されている。ただし Hg 化合物では B_{2g} 対称性のネマティック秩序が見つかり、現在注目を集めている

[17]。このような、最適ドーピング組成で見つかった電荷秩序やネマティック秩序の秩序変数や発現機構の解明が、現在の大きな課題である。

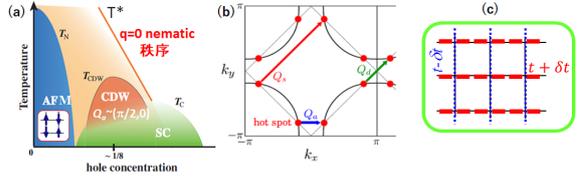


FIG. 3: (a) 典型的な銅酸化高温超伝導体の相図。(b) フェルミ面、および (c) B_{1g} 対称性を有するボンド秩序の実空間図。

銅酸化物超伝導体の微視的模型は、一軌道正格子子ハバード模型

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3)$$

で与えられる。 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の電子の生成演算子、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は i サイトの σ スピン電子数である。 $\epsilon_{\mathbf{k}} = 2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t' \cos k_x \cos k_y + 2t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y)$ は伝導電子のエネルギーであり、 t 、 t' 、 t'' はそれぞれ最近接、2次近接、3次近接 hopping である。(YBCO の場合は近似的に $(t, t', t'') = (-1, 1/6, -1/5)$ である。) U は局所クーロン斥力である。

次章では、より複雑な鉄系超伝導体の有効模型である、多軌道ハバード模型を導入する。

III. 多軌道ハバード模型

鉄系超伝導体の微視的模型である多軌道ハバード模型を紹介する。図2のフェルミ面を与える運動項 H_0 は、

$$\sum_{i,j,l,m,\sigma} t_{im,jl} c_{im\sigma}^\dagger c_{jl\sigma} = \sum_{\mathbf{k},l,m,\sigma} h_{lm}^0(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}m\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} \quad (4)$$

で与えられる。ここで i, j は Fe のサイト、 l, m は d 電子の軌道の番号 (5つの軌道 $d_{3z^2-r^2}$ 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ を 1、2、3、4、5 と記す)、 σ はスピン自由度である。 $t_{im,jl}$ は i - j サイト間の軌道依存性を持つホッピング項を表す。($i = j$ の項は局所ポテンシャルを与える。) 過去10年間の第一原理計算の発展により、 $t_{im,jl}$ を数値的に求めることが可能になり、鉄系超伝導体の理論の飛躍的発展を支えた [18]。

多軌道原子軌道に対するクーロン斥力項は、

$$\begin{aligned}
H_U &= U \sum_{i,l} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + U' \sum_{i,l < m} n_{il} n_{im} \\
&+ J \sum_{i,l < m, \sigma \sigma'} c_{im\sigma}^\dagger c_{il\sigma'}^\dagger c_{im\sigma'} c_{il\sigma} \\
&+ J' \sum_{i,l \neq m} c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{im\downarrow} c_{im\uparrow} \quad (5)
\end{aligned}$$

で与え、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ 、 $n_{il} = \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$ である。関係式 $U = U' + 2J$ 、 $J = J'$ が近似的に成り立ち、 $J/U \gtrsim 0.1$ である。つまり $U' \lesssim 0.8U$ が成り立つ。

式 (5) より、 U は同一軌道内のスピン秩序 ($n_{i\uparrow} \neq n_{i\downarrow}$) を誘起する相互作用、 U' は軌道偏極 ($n_l \neq n_m$) を誘起する相互作用である。ゆえに平均場近似を施すと必ずスピン秩序が先に起きる [19]。ところが、図 1 の相図では $T_S > T_N$ であり、軌道秩序が先に起きる。すなわち、鉄系超伝導体の相図は平均場近似では説明できない。この問題は、鉄系超伝導体の発見直後から理論家の頭を悩ませてきた。

ここで今後のために、式 (5) を

$$H_U = \frac{1}{2} \sum_{ill'mm'\sigma\sigma'} c_{il\sigma}^\dagger c_{il'\sigma'} U_{ll'mm'}^{\sigma\sigma'} c_{im\sigma'}^\dagger c_{im'\sigma'} \quad (6)$$

と書き直す。(1 軌道模型の場合、 $U^{\uparrow\uparrow} = 0$ 、 $U^{\uparrow\downarrow} = -U$ である。) そして $5^2 \times 5^2$ 行列

$$\hat{U}^{c(s)} = \hat{U}^{\uparrow\uparrow} + (-) \hat{U}^{\uparrow\downarrow} \quad (7)$$

を導入すると、 \hat{U}^c は電荷チャンネルの相互作用、 \hat{U}^s はスピンチャンネルの相互作用である。(1 軌道模型の場合、 $U^c = -U$ 、 $U^s = U$ である。)

IV. VC を無視した乱雑位相近似

ここでは平均場近似と同等の理論である乱雑位相近似 (RPA) を導入する。その準備として、 $U = 0$ の感受率である「既約感受率」を導入する。多軌道系の既約感受率は線形応答理論により計算できるが、グリーン関数を用いると次のように簡便にあらわすことができる [9, 19, 20]。

$$\chi_{ll'mm'}^0(q) = -T \sum_p G_{lm}(p+q) G_{m'l'}(p) \quad (8)$$

ここで $q = (\mathbf{q}, \omega_l)$ 、 $p = (\mathbf{p}, \epsilon_n)$ であり、 $\omega_l = 2\pi Tl$ 、 $\epsilon_n = (2l+1)\pi T$ は松原振動数である。 $G_{lm}(p) = ((i\epsilon_n + \mu)\hat{1} - \hat{h}^0(\mathbf{k}))_{lm}^{-1}$ は電子の伝搬を表すグリーン関数である。図 4(a) に式 (8) のファイマン図を示す。

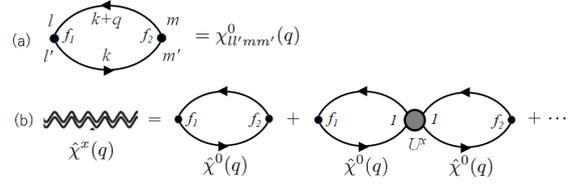


FIG. 4: (a) バーテックス補正を考慮しない RPA の既約感受率 $\hat{\chi}^0(q)$ のファイマン図。 l, l', m, m' は軌道のインデックスである。 f_1, f_2 は form factor を表し、通常は定数 1 であるが、ボンド秩序等の非局所的な秩序パラメーターの場合は波数依存性をもつ。(b) RPA による感受率 $\hat{\chi}^x(q)$ ($x = s, c$) のファイマン図。クーロン相互作用 $\hat{U}^{s(c)}$ は局所的であるため、対応する form factor は定数 1 である。

既約感受率の物理的意味を説明するために、波数 q の電荷密度 (c) 演算子および磁化密度 (s) 演算子 $n_{lm}^{c(s)}(q) = \sum_{\mathbf{k}} \{c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + (-) c_{k+q\sigma}^\dagger c_{k\sigma}\}$ を導入する。以降では $x = c, s$ とする。 $U = 0$ の場合、外場 $H' = \sum_{lm} h_{l'm'}^x(q) n_{l'm'}^x(-q)$ に対する密度波の応答は、 $\chi^0(q)$ の $5^2 \times 5^2$ 行列表示を用いて、

$$\langle \hat{n}^x(q) \rangle = \hat{\chi}^0(q) \hat{h}^x(q) \quad (9)$$

である。

$U \neq 0$ の場合、平均場近似 (RPA) では式 (9) の右辺の外場 $\hat{h}^x(q)$ を $\hat{h}^x(q) + \hat{U}^x \langle \hat{n}^x(q) \rangle$ と置き換える。ここで \hat{U}^x は、式 (7) で導入した $5^2 \times 5^2$ 行列のクーロン相互作用である。この時、外場に対する密度波の応答は、

$$\langle \hat{n}^x(q) \rangle = \hat{\chi}^x(q) \hat{h}^x(q) \quad (10)$$

と与えられる。ただし、

$$\hat{\chi}^x(q) = (\hat{1} - \hat{\chi}^0(q) \hat{U}^x)^{-1} \hat{\chi}^0(q) \quad (11)$$

であり、RPA による感受率を再現する [9, 19, 20]。以後では $\hat{\chi}^s(q)$ をスピン感受率、 $\hat{\chi}^c(q)$ を電荷感受率と呼ぶ。図 4(b) に式 (11) のファイマン図を示す。ここで、式 (11) の右辺に含まれる $\hat{\chi}^0(q) \hat{U}^{s(c)}$ の最大固有値 $\alpha_{S(C)}(q)$ を求め、 $\alpha_{S(C)} \equiv \max_{\mathbf{q}} \alpha_{S(C)}(q)$ としてスピン (電荷) ストナー因子を定義する。この時、 $(1 - \alpha_{S(C)})^{-1}$ はスピン (軌道) 感受率の大きさの目安を与える。(1 軌道模型の場合、 $\alpha_{S(C)} \equiv \max_{\mathbf{q}} \{(-1)U\chi^0(q)\}$ であり、 α_C は負である。)

最後に、単純化された二軌道模型のストナー因子を考察する [21, 22]。議論を単純にするため、既約感受率 $\chi_{ll'mm'}^0(q)$ が $l = l' = m = m' = 1$ もしくは 2 の場合に定数 χ^0 を取り、それ以外の場合は 0 と仮定する。(実際の鉄系超伝導体でも、グリーン関数 G_{lm} が近似的に軌道対角であるため、既約感受率が大きいのは $l = l' = m = m'$ の場合に限

られる。) 更に $J = J' = 0$ と単純化する。2つの単純化により、 $\hat{\chi}^0(q)\hat{U}^S$ および $\hat{\chi}^0(q)\hat{U}^C$ の既約成分は $(l, m) = (1, 1), (2, 2)$ 成分で張られる 2×2 行列になり、おのおの $\chi^0 U \sigma_0$ 、 $\chi^0(-U \sigma_0 - 2U' \sigma_x)$ で与えられる。ここで σ_μ ($\mu = x, y, z$) はパウリ行列、 σ_0 は単位行列である。この時、ストナー因子は $\alpha_S = U \chi^0$ 、 $\alpha_C = (-U + 2U') \chi^0$ となる。後者に含まれる $2U'$ は、軌道2の電子が軌道1に与える有効電場 $U'(n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow})$ に由来している。 $U' \sim 0.75U$ であるため α_C は正であり、クーロン相互作用により軌道感受率は増大する。しかし $\alpha_S > \alpha_C$ であるため、RPA では非磁性の軌道秩序相は実現しない。

V. 鉄系超伝導体における軌道秩序

A. VC を考慮した軌道感受率の理論

前章では、多軌道ハバード模型を RPA などの平均場近似で解析する限り、図 1(a)、(b) の軌道秩序が再現できないことを説明した。正常状態の基本である相図が理解できない限り、超伝導機構の理論構築はおぼつかない。その解決のため、長距離クーロン相互作用や電子格子相互作用を取り込んだ様々な「拡張ハバード模型」が RPA に基づき解析されたが、問題は解決しなかった。それでは、RPA を超えた多体効果を考慮すれば解決するであろうか？ここでは、感受率 $\hat{\chi}^{s,c}(q)$ に対する摂動理論を展開する。既約感受率 $\hat{\chi}^0(q)$ に対する多体効果として、図 5 の (1) に示す自己エネルギー補正と、(2)-(6) に示すバーテックス補正が存在する。(いずれも U に関して左右に分けることができない既約ダイアグラムである。) 前者は $\hat{\chi}^0(q)$ を縮小するだけだが、後者は「モード間結合」と呼ばれる異なる揺らぎ間の干渉効果を記述し、電荷チャンネルとスピンチャンネルで異なる値を取るため、RPA を超えた豊かな物理現象を与える可能性を内包している [21]。

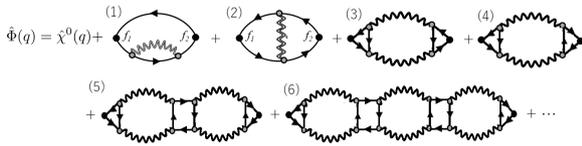


FIG. 5: 既約感受率に対する補正項。(1) は自己エネルギー補正、(2) は Maki-Thompson (MT) 項、(3)、(4) は Aslamazov-Larkin (AL) 項を与える。(5)、(6) は高次の AL 項の例である。

電荷 (スピン) チャンネルとバーテックス補正を $\hat{X}^{c(s)}$ と記す。バーテックス補正を考慮した既約な

感受率は

$$\hat{\Phi}^{c(s)}(q) = \hat{\chi}^0(q) + \hat{X}^{c(s)}(q) \quad (12)$$

であり、一般に $\hat{\Phi}^s(q) \neq \hat{\Phi}^c(q)$ である [21]。バーテックス補正を考慮したストナー因子は、前章の単純化された二軌道模型では $\alpha_S = U \Phi^s$ 、 $\alpha_C = (-U + 2U') \Phi^c$ である。仮に

$$\Phi^c > \frac{U}{2U' - U} \Phi^s \quad (13)$$

が成り立てば $\alpha_C > \alpha_S$ が成り立ち、磁性を伴わない軌道秩序が実現する [22]。

現実の鉄系超伝導体において、バーテックス補正により関係式 (13) が成り立つと期待できるであろうか？我々は 2012 年の論文 [21] で、図 5(3)、(4) の Aslamazov-Larkin (AL) 項によって式 (13) が実現することを明らかにした。 $s = 1/2$ スピンの合成則より、スピンチャンネルの AL 項は $X^s(q) \propto \sum_p \chi^s(p+q)\chi^c(p)$ 、電荷チャンネルの AL 項は $X^c(q) \propto \sum_p \chi^s(p+q)\chi^s(p)$ である。ゆえに、スピン揺らぎが発達した系では一般に $X^{\text{AL},c}$ が大きく発達する。その物理的理由は、波数 p と波数 q の $s = 1/2$ のスピン揺らぎが AL プロセスで干渉する時、スピンの合成則と運動量保存則により、波数 $p - q$ の $s = 0$ の軌道揺らぎが誘起される (スピン揺らぎは誘起されない) のである [21]。

感受率に対するバーテックス補正の重要性を理解するため、前章で導入した単純化された 2 軌道模型を考察する。前章同様 $J = J' = 0$ と単純化し、既約感受率 $\Phi_{l'mm'}^{s,c}(q)$ が $l = l' = m = m' = 1$ もしくは 2 の場合に $\Phi^{s,c}$ 、それ以外は 0 とする。この時の電荷感受率は、第一成分を軌道 (1, 1)、第二成分を軌道 (2, 2) として、

$$\hat{\chi}^c = (\sigma_0 + (U \sigma_0 + 2U' \sigma_x) \Phi^c)^{-1} \Phi^c \quad (14)$$

で与えられる。これを解くと、

$$\chi_{1111}^c = \Phi^c(1 + U \Phi^c)/d \quad (15)$$

$$\chi_{1122}^c = \Phi^c(-2U' \Phi^c)/d \quad (16)$$

である。ここで $d = (1 + (U + 2U') \Phi^c)(1 - (-U + 2U') \Phi^c)$ である。これから、電荷密度 (電気単極子) $n_1 + n_2$ の感受率と軌道偏極 (電気 4 極子) $n_1 - n_2$ の感受率はそれぞれ

$$\chi^{\text{mono}} = \chi_{1111}^c + \chi_{1122}^c = \frac{\Phi^c}{1 + (U + 2U') \Phi^c} \quad (17)$$

$$\chi^{\text{quad}} = \chi_{1111}^c - \chi_{1122}^c = \frac{\Phi^c}{1 + (U - 2U') \Phi^c} \quad (18)$$

ゆえに、 $2U' > U$ であればクーロン相互作用により χ^{mono} は減少するが、 χ^{quad} は増大する。 χ^{quad} が発散する時、 $n_1 - n_2$ が有限になり、軌道秩序が実現する。鉄系超伝導体においては、発達した d_{xz}, d_{yz} 軌道の $\mathbf{Q} = (0, \pi), (\pi, 0)$ の揺らぎにより $X^{\text{AL},c}(0)$ が発達し、 $\mathbf{q} = 0$ の強軌道秩序 ($n_{xz} \neq n_{yz}$) をもたらすのである [21]。

B. 鉄系超伝導体に対する理論計算

この章では、図2(a)のフェルミ面を有する La1111 系模型に対する数値計算結果を紹介する [23]。図6(a)に、RPAにより計算したスピン感受率 $\chi^s(\mathbf{q}) = \sum_{lm} \chi_{llmm}^s(\mathbf{q})$ を示す。 $\chi^s(\mathbf{q})$ は $\mathbf{Q} = (\pi, 0), (0, \pi)$ にピークを持ち、図1(d)のストライプ状スピン秩序に対応する。一方で軌道感受率は、RPAでは殆ど発達しない。つまり、実験で観測される軌道秩序はRPAでは説明できない。

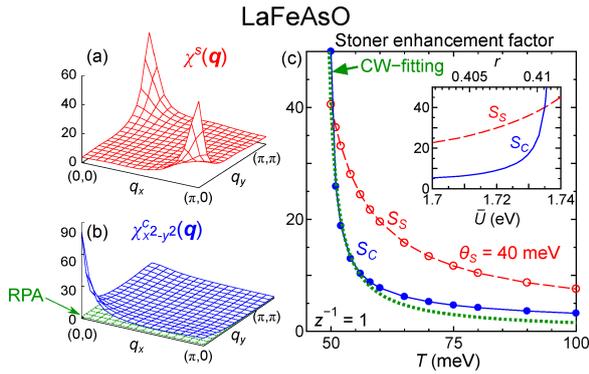


FIG. 6: La1111 模型における (a) スピン感受率 $\chi^s(\mathbf{q})$ および (b) 軌道感受率 $\chi^{\text{orb}}(\mathbf{q})$ の波数依存性。 (c) $S_c = (1 - \alpha_C)^{-1}$ および $S_s = (1 - \alpha_S)^{-1}$ の温度依存性及び相互作用依存性 (inset)。

軌道秩序を説明するため、我々は MT 項と AL 項を自己無撞着に計算する self-consistent vertex correction (SC-VC) 法を開発した [21, 23]。SC-VC 法による軌道揺ら感受率 $\chi^{\text{orb}}(\mathbf{q}) = \chi_{2222}^c(\mathbf{q}) - \chi_{2233}^c(\mathbf{q}) - \chi_{3322}^c(\mathbf{q}) + \chi_{3333}^c(\mathbf{q})$ の計算結果を図6(b)を示す。 $\chi^{\text{orb}}(\mathbf{q})$ は $\mathbf{q} = 0$ に鋭いピークを有し、鉄系超伝導体における強軌道揺らぎの発達が再現された。 $\chi^{\text{orb}}(\mathbf{0})$ 発散すると同時に、図1(c)の同様軌道秩序 ($n_{xz} \neq n_{yz}$) を与える。

図6(c)に、強軌道揺らぎの強度 $S_c = (1 - \alpha_C)^{-1}$ と反強軌道揺らぎの強度 $S_s = (1 - \alpha_S)^{-1}$ の温度依存性及び相互作用依存性 (inset) を示す。降温につれて、 S_c と S_s が協調するようにキュリーワイス則に従って増大し、最初に軌道秩序が $T = T_s (= 50\text{meV})$ で生じている。 T_s より少し低温で S_s が発

散してスピン秩序が発生することから、図1(a)の相図に対応する計算結果が得られた。同様の計算を FeSe 模型に対して実行すると、 T_N は負になる。すなわち $T = 0$ まで非磁性な軌道秩序相が実現し、これは図1(b)の Fe(Se,S) の相図に対応する。

図7は、La1111 模型と FeSe 模型で計算された、軌道秩序状態における S_s の温度依存性を示す [23]。ともに軌道秩序温度を $T_{\text{str}} = 50\text{meV}$ とし、軌道秩序パラメーターの温度依存性はBCS型を仮定した。両方の模型で軌道秩序により S_s は増大するが、La1111 模型の S_s の増大は顕著であり、図1(a)の実験相図 $T_{\text{mag}} \lesssim T_{\text{str}}$ と整合する。一方 FeSe 模型の S_s の増大は緩やかであり、低温まで磁気秩序は生じないため、図1(b)の実験相図に対応する。なお、FeSe 模型で S_s の増大が緩やかな理由は、もともと S_s が小さいことに加えて、軌道偏極 $\Delta E(\mathbf{k}) = E_{xz}(\mathbf{k}) - E_{yz}(\mathbf{k})$ が大きな波数依存性を持つ「符号反転軌道偏極」が生じるためである [24, 25]。以上より、パーテックス補正の理論により、鉄系超伝導体のパラエティーに富む相図が理解できるようになった。

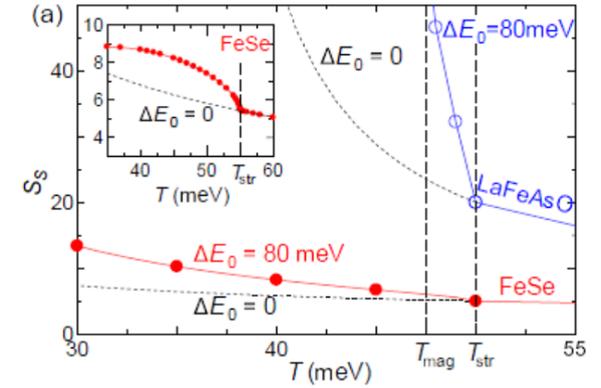


FIG. 7: La1111 と FeSe の軌道秩序状態における S_s の温度依存性。軌道秩序が生じる T_{str} より低温で、La1111 模型の S_s は著しく増大し、実験事実 $T_{\text{mag}} \lesssim T_{\text{str}}$ と整合する。一方 FeSe 模型では S_s の増大は緩やかであり、低温まで磁気秩序は生じない。(inset) 線形 density-wave (DW) 方程式に基づく FeSe 模型の解析結果。 S_s は T_s 以下で一旦増大するがすぐに抑制され、磁気秩序は生じない。

VI. 銅酸化物および鉄系超伝導体におけるバンド秩序

A. VC を考慮したバンド秩序の理論

これまで、鉄系超伝導体など多軌道系において、RPA を超えた多体効果であるパーテックス補正を考慮することで、回転対称性を破る軌道秩序が実現することを紹介してきた。パーテックス補正は、軌

道自由度が存在しない一軌道ハバード模型では重要では無いであろうか？答えは NO である。この章では、バーテックス補正により「ボンド秩序」と呼ばれる非局所的な電荷秩序（4 極子秩序）が生じることを説明する。ボンド秩序とは、多体効果に由来する有効 hopping が回転対称性を破る現象である。図 3(c) は、 $x(y)$ 方向の hopping が δt 増大（減少）する B_{1g} 対称性ボンド秩序であり、そのフーリエ変換は $d_{x^2-y^2}$ 波の form factor $f(\mathbf{k}) = 2\delta t(\cos k_x - \cos k_y)$ を与える。

なお多体効果に由来する相関 hopping は、場の理論では自己エネルギー $\Sigma(k)$ により与えられる。つまりボンド秩序とは、自己エネルギーの回転対称性の破れ $\Sigma(k) \rightarrow \Sigma(k) + \delta\Sigma(k)$ であり、対称性の破れの成分 $\delta\Sigma(k)$ が form factor $f(\mathbf{k})$ を与える [25, 26]。

ここで、波数 \mathbf{q} のボンド秩序の演算子

$$n^f = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\mathbf{k}, \mathbf{q}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \quad (19)$$

を導入する。（ $f = 1$ と置くと電荷密度演算子になる。）form factor を考慮した既約感受率は、

$$\chi_{f_1 f_2}^0(\mathbf{q}) = -T \sum_p f_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) G(p+\mathbf{q}) G(p) f_2(\mathbf{p}, -\mathbf{q}) \quad (20)$$

である。RPA によるボンド感受率は、

$$\chi_{ff}(\mathbf{q}) = \chi_{ff}^0(\mathbf{q}) - \frac{\chi_{f_1}^0(\mathbf{q}) U \chi_{1f}^0(\mathbf{q})}{1 + U \chi_{11}^0(\mathbf{q})} \quad (21)$$

であるが、 B_{1g} 対称性の一様 ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$) ボンド秩序 $f(\mathbf{k}) = 2\delta t(\cos k_x - \cos k_y)$ の場合、対称性より $\chi_{f_1}^0(\mathbf{0}) = 0$ なので、式 (21) の第 2 項以降はゼロになる。一般の \mathbf{q} に対しても $\chi_{f_1}^0(\mathbf{q}) \ll \chi_{11}^0(\mathbf{q})$ ゆえ、RPA のボンド感受率はクーロン相互作用により殆ど変化しない。

次に、既約感受率に対するバーテックス補正を考察する。

$$\Phi_{f_1 f_2}(\mathbf{q}) = \chi_{f_1 f_2}^0(\mathbf{q}) + X_{f_1 f_2}(\mathbf{q}) \quad (22)$$

$X_{f_1 f_2}(\mathbf{q})$ は図 5 の MT 項と AL 項 ((2)-(4)) の両端に form factor f_1, f_2 を代入したものである。この時のボンド感受率は、式 (21) の $\chi_{f_1 f_2}^0(\mathbf{q})$ を $\Phi_{f_1 f_2}(\mathbf{q})$ に置き換えた

$$\chi_{ff}(\mathbf{q}) = \Phi_{ff}(\mathbf{q}) - \frac{\Phi_{f_1}(\mathbf{q}) U \Phi_{1f}(\mathbf{q})}{1 + U \Phi_{11}(\mathbf{q})} \quad (23)$$

で与えられる。 B_{1g} のボンド感受率の場合、対称性より $\Phi_{f_1}(\mathbf{0}) = 0$ なので、 χ_{ff} は既約感受率 Φ_{ff} で与えられる。図 5 の AL 項により、 $X_{ff}(\mathbf{q}) \propto \sum_p \chi^s(p+\mathbf{q}) \chi^s(p)$ は反強磁性相近傍で増大し、 $T = T_N$ で発

散する。つまり、AL 項が記述するモード結合効果（スピン揺らぎ間の干渉効果）によって強いボンド揺らぎ $\chi_{ff}(\mathbf{q}) \sim X_{ff}(\mathbf{q})$ が誘起される。実現する form factor の対称性や関数形は、式 (23) を最大化する条件から変分法的に決定される。

ボンド秩序の温度 T_{bond} が T_N を超えることは可能であろうか？図 5 の AL 項の最低次 ((3)、(4)) のみ考えると $T_{\text{bond}} = T_N$ である。しかし図 5(5)、(6) のような高次項まで系統的に取り込む計算が文献 [25, 26] で実施され、 α_S が 1 に達する前にボンド感受率が発散する結果を得た。すなわち、非磁性のボンド秩序はバーテックス補正機構により実現する。

B. 銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体に対する理論計算

前章で、ボンド秩序は相関 hopping の対称性が自発的に破れた非局所的な電気 4 極子秩序であり、その導出には図 5(3)-(6) のような高次のバーテックス補正を計算する必要があることを説明した。高次のバーテックス補正を系統的に計算する方法として、汎関数繰り込み群法 (fRG) がある [27-29]。図 8 (a) に 4 点バーテックス補正 Γ に対する繰り込み群 (RG) 方程式を示す。 Λ はカットオフエネルギーであり、右辺の Γ は $|E_{\mathbf{k}}| > \Lambda$ の散乱過程（多体相関）で構成される。 Γ の RG 微分方程式を $\Lambda \rightarrow 0$ に解くことで、パルケ図形のダイアグラム計算が実行可能である。それゆえ、「バイアスの無い高次ダイアグラム計算」が実行可能である。RG 方程式により生成されるダイアグラムの例を図 8 (b) に示すが、高次 AL 項まで系統的に生成される。

通常の fRG 法では、カットオフエネルギーの初期値を $\Lambda_0 = E_F$ と置き、RG 方程式を解く。しかし計算アルゴリズムの都合上、fRG 法では低エネルギー過程 $\Lambda \lesssim 0.1E_F$ の計算は高精度で実行できるが、高エネルギー過程 $\Lambda \gtrsim 0.1E_F$ の計算精度がかなり悪くなる。そのため、 $U \ll E_F$ の弱相関の計算を実行しても RPA の数値計算結果を再現できず、計算精度による artifact と真の結果との区別が難しいという深刻な問題点があった。その問題点の克服のため、我々は RG+cRPA 法を開発した [27-29]。RG+cRPA 法では、カットオフエネルギーの初期値を $\Lambda_0 \sim 0.1E_F$ のように小さくとり、 $|E_{\mathbf{k}}| > \Lambda_0$ の高エネルギーの散乱プロセスを制限 RPA (cRPA) により初期値として取り込む。（高エネルギー過程はバーテックス補正が効かないため cRPA 法が良い近似であり、cRPA は大変精度よく数値計算が実行できる。）RG+cRPA 法による数値計算結果は、 $\Lambda_0 \rightarrow 0$ の極限で RPA と一致し、 Λ_0 を徐々に増や

すことで $|E_{\mathbf{k}}| < \Lambda_0$ のバーテックス補正の効果を定量的に詳細に調べることが可能になった。

以下では、RG+cRPA 法に基づき図 3(b) のフェルミ面の銅酸化物超伝導体の模型を解析する [28, 29]。得られたスピン感受率 $\chi^s(\mathbf{q})$ の波数依存性、および図 3(c) の form factor $f = \cos k_x - \cos k_y$ に対応する B_{1g} ボンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(\mathbf{q})$ の波数依存性を、それぞれ図 8(c), (d) に示す。 $\mathbf{Q}_s, \mathbf{Q}_a, \mathbf{Q}_d$ は図 3 (b) に示している。スピン揺らぎは main nesting vector \mathbf{Q}_s でピークを持ち、非弾性中性子散乱の実験結果を再現する。一方ボンド揺らぎは、ネスティングと無関係な $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ に最も強いピークを持ち、次の大きなピークを $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_a \approx (0.5\pi, 0)$ に持つ。 $\chi^{\text{bond}}(\mathbf{0})$ の発散は図 3(c) の一様 B_{1g} ボンド秩序を与える。これは、相図 3(a) の擬ギャップ温度 T^* で観測された B_{1g} ネマティック相転移を説明する。次に大きな、 $\chi^{\text{bond}}(\mathbf{Q}_a)$ のピークは、 $T = T_{\text{CDW}}$ における周期 4 の電荷秩序を説明する。以上より、RG+cRPA 理論に基づき、図 3(a) の正常状態の相図は 2 段ボンド秩序転移 ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$ at T^* , $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_a$ at T_{CDW}) として理解出来る [26, 28]。

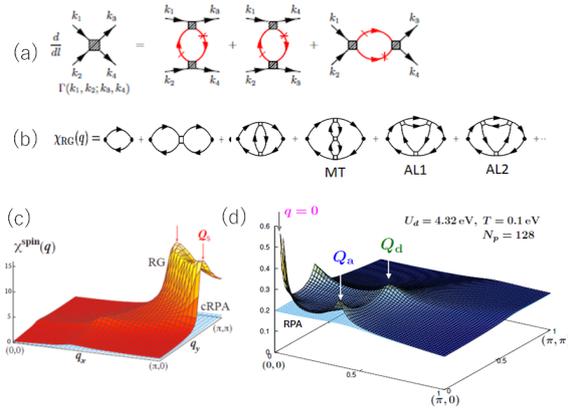


FIG. 8: (a) 4 点バーテックス補正に対する繰り込み群 (RG) 方程式。 G 上のスラッシュは on-shell ($|E| = \Lambda$)、クロスは inner-shell ($|E| < \Lambda$) を表す。 $\Lambda \rightarrow 0$ に繰り込む過程で、パルケ図形が計算される。(b) RG 方程式により生成されるダイアグラムの例。繰り込みを進めると高次 AL 項も生成される。(c) RG+cRPA 法で計算されたスピン感受率 $\chi^s(\mathbf{q})$ および (d) B_{1g} ボンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(\mathbf{q})$ の波数依存性。 $\mathbf{Q}_s = (\pi, \pi \pm \delta)$, $\mathbf{Q}_a \approx (0.5\pi, 0)$, $\mathbf{Q}_d \approx (0.5\pi, 0.5\pi)$ は図 3 (b) に示している。

ボンド秩序は銅酸化物のみならず、鉄系超伝導体でも発現すると考えられる。例えば、FeSe では軌道偏極 $\Delta E(\mathbf{k}) = E_{xz}(\mathbf{k}) - E_{yz}(\mathbf{k})$ が波数依存性を持つ「符号反転軌道偏極」が角度分解高電子分光 (ARPES) により観測された [24, 25]。これは軌道秩序 $n_{xz} \neq n_{yx}$ に加えて、 d_{xz} , d_{yz} 軌道に関するボンド秩序が共存することを意味する。ゆえに、軌

道秩序とバンド秩序を同等に考慮した計算を遂行する必要がある。

その目的のために、我々は感受率に対する高次バーテックス補正を系統的に計算する新手法である「density-wave (DW) 方程式」理論を開発した [25, 26]。この方法により、図 5 の MT 項と AL 項を組み合わせた高次のバーテックス補正が計算可能であり、更に最適化された form factor を求めることが可能である。DW 方程式を銅酸化物超伝導体に応用すると、図 8 の RG+cRPA 法の結果を良く再現する [26]。更に DW 方程式は、汎関数繰り込み群法とは異なり、フェルミ面が多数存在して多軌道が入り組んだ鉄系超伝導体にも適用しやすい。我々は DW 方程式に基づき、FeSe の「符号反転軌道偏極」の説明に成功した [25]。

最近過剰ホールドーブ鉄系超伝導体 AFe_2As_2 ($A = \text{Cs, Rb}$) において、通常の鉄系の nematicity から 45 度傾いた「 B_{2g} ネマティック秩序」が発見され、注目を集めている [30–32]。我々は DW 方程式に基づきこの問題に解明に取り組んだ [33]。図 9 (a) に AFe_2As_2 のフェルミ面を示す。過剰ホールドーブにより、図 2 の X, Y 点周りの電子面が Dirac ポケットになり、 d_{xy} ホール面が大きくなっている。図 9 (a) の nesting vector $\mathbf{Q} = (0.5\pi, 0)$ に相当するスピン感受率のピークが中性子散乱実験で観測されている。DW 方程式の固有値の \mathbf{q} 依存性を図 9 (b) に示すが、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の強制的揺らぎが最も強く発達する。ボンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(\mathbf{q})$ は $(1 - \lambda_{\mathbf{q}})^{-1}$ に比例する。図 9 (c) に $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の B_{2g} 対称性ボンド感受率 (第一固有値) および B_{1g} 対称性ボンド感受率 (第二固有値) の温度依存性を示す。前者が低温で発散的に増大する振る舞いは、実験で観測されている [32]。

我々の理論により、 AFe_2As_2 の B_{2g} ネマティック秩序の正体は、 d_{xy} 軌道の B_{2g} ボンド秩序であることが予言された。図 9 (d) に B_{2g} 対称性ボンド秩序の実空間図を示す。最後に、ボンド秩序の対称性に関して考察を行う。図 9 (e) に d_{xy} ホール面上の B_{2g} ボンド秩序を図示する。DW 方程式において、ボンド秩序の大きな固有値は主に AL 項が与える。AL 項は、図 9 (e) の A が示す同一点間と、B が示す $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ 間の form factor の符号を揃える傾向がある。また MT 項は、B が示す $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{Q})$ 間の form factor の符号を変える傾向がある。両者の協力により、図 9 (e) の B_{2g} ボンド秩序の form factor が実現する。

なお論文 [33] では、DW 方程式に基づき $\text{A}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の相図を解析した。ホールドーブ x により X 点、Y 点周囲の Dirac ポケット対が電子面へと Lifshits 転移すると同時に、 B_{2g} ボンド揺

らぎが抑制されて B_{1g} 軌道揺らぎが優勢になるという計算結果を得た。この予言は論文 [32] の実験結果と大変よく整合する。

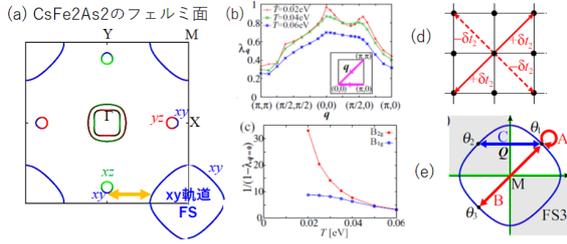


FIG. 9: (a) AFe_2As_2 ($A = \text{Cs}, Rb$) のフェルミ面。過剰ホールドープ系により X 点、Y 点周りの電子面は Dirac ポケットになり、 d_{xy} ホール面が大きくなった。(b) ボンド感受率の固有値の q 依存性。(c) $q = \mathbf{0}$ の B_{2g} 対称性ボンド感受率 (第一固有値) および B_{1g} 対称性ボンド感受率 (第二固有値) の温度依存性。(d) B_{2g} 対称性ボンド秩序の実空間の図。(e) d_{xy} ホール面上の B_{2g} ボンド秩序の図示。波数 $Q = (0.5\pi, 0)$ のスピン揺らぎが符号反転をもたらす。

VII. 軌道揺らぎ・電気多極子揺らぎが媒介する超伝導

これまで、鉄系および銅酸化物超伝導体で実現する多彩なネマティック秩序 (B_{1g} 軌道秩序やボンド秩序、 B_{2g} ボンド秩序など) が、AL 項などの高次バーテックス補正を考慮した理論によって説明可能であることを見てきた。本章では、電子ネマティック秩序の揺らぎが媒介する超伝導機構として、鉄系超伝導体の超伝導発現機構の研究を紹介する。

最初に、従来の超伝導ギャップ方程式の拡張を行う。超伝導は $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ の電子対がボソンを交換することで起きる。ハバード模型では、電子とスピン (電氣的) 揺らぎとの裸の相互作用は \hat{U}^s (\hat{U}^c) である。ペアリング相互作用において裸の電子・ボソン結合定数を用いる近似は「Migdal 近似」と呼ばれる。Migdal 近似によるペアリング相互作用は、

$$\hat{V}(k, k') = \frac{3}{2}\hat{I}^s(k, k') - \frac{1}{2}\hat{I}^c(k, k') - \hat{U}^s \quad (24)$$

$$\hat{I}^x(k, k') = \hat{U}^x + \hat{U}^x \hat{\chi}^x(k - k') \hat{U}^x \quad (25)$$

と与えられる [9]。 $\hat{\chi}^s$ は斥力を与え、 $\hat{\chi}^c$ は引力を与える。上式をユニタリ行列 $\langle \mathbf{k}m | \mathbf{k}b \rangle$ を使って軌道 (m) 表示からバンド (b) 表示に変換すると、ギャップ方程式 (2) の引力が求まる。

Migdal 近似の妥当性は、電子格子相互作用に対しては Migdal による証明がある。しかし電子相関の場合は、その妥当性は自明ではない。例えば量子臨界点近傍では、揺らぎのエネルギースケール ω_f ($\sim \omega_c$) は小さくなるが、同時に揺らぎの波数依

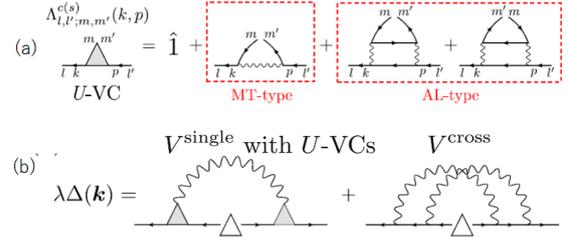


FIG. 10: (a) 伝導電子と揺らぎの裸の結合定数 $\hat{U}^{c(s)}$ に対するバーテックス補正 (U -VC) $\hat{\Lambda}^{c(s)}(k, p)$ 。この時結合定数は $\hat{U}^{c(s)} \hat{\Lambda}^{c(s)}(k, p)$ で与えられる。 U -VC として本理論では MT 項と AL 項を考慮する。(b) U -VC を考慮した「Migdal-Eliashberg 理論を超えた超伝導ギャップ方程式」。第一項の U -VC を無視して ($\hat{\Lambda}^{c(s)} = \hat{1}$)、第二項を無視すると、通常 Migdal-Eliashberg 方程式に帰着する。第二項の交差揺らぎ項は、数学的に AL 項に類似しており、揺らぎが発達した電子系では定量的に重要である。

存性が顕著になり電子は限られた hot spot 間の散乱のみ許される。後者の理由により、Migdal 近似は成り立たない。Migdal 近似を超えた結合定数に対するバーテックス補正 (U -VC) として、図 10(a) に MT 項と AL 項を示した。このうち AL 項による U -VC $\Lambda^x(k, p)$ は、図 5 の既知感受率の AL 項と同じ関数形を持ち、電荷チャンネルに対する U -VC は $\Lambda^c(k, p) \propto \sum_q \chi^s(q) \chi^s(k - p + q)$ のように χ^s の 2 乗を含むため、磁性臨界点近傍で著しく増大する。このとき、軌道揺らぎが媒介する引力相互作用は $|\Lambda^c(k, p)|^2 (\gg 1)$ に比例して著しく増強される [34–36]。一方、スピンチャンネルについては $|\Lambda^s(k, p)|^2 \lesssim 1$ である。

我々が用いる U -VC を考慮した超伝導ギャップ方程式は、図 10(b) で与えられる [34–36]。第一項の U -VC を考慮したペアリング相互作用は、式 (24) における \hat{I}^x を以下に置き換えたものである。

$$\hat{I}^{\Lambda, x}(k, k') = \hat{\Lambda}^{\text{L}, x}(k, k') \hat{I}^x(k, k') \hat{\Lambda}^{\text{R}, x}(k, k') \quad (26)$$

ただし $\hat{\Lambda}^{\text{L(R)}, x}$ は図 10(a) の U -VC である。スピン揺らぎが発達した系では、 $|\hat{\Lambda}^c| \gg 1$ となるため、軌道揺らぎ媒介の引力が増大する。すなわち、磁性揺らぎは斥力相互作用をもたらすと同時に、 U -VC を介して軌道揺らぎの引力相互作用を増大する。後者の効果が優勢な場合、「磁性臨界点近傍で誘起される符号反転の無い s 波超伝導」という、我々の常識に反する大変不思議な超伝導が実現する。本機構の候補として、以下では過剰電子ドープ FeSe における高温超伝導 ($T_C \sim 60\text{K}$) [34, 35] と、重い電子系 CeCu_2Si_2 の s 波超伝導 [37, 38] の研究を紹介する。

A. 鉄系超伝導体

鉄系超伝導体の超伝導状態については、NMR のナイトシフトが観測されたためスピンシングレットであり、また ARPES により d 波対称性の必然ノードが観測されず、 s 波であることが早期に分かった。 s 波超伝導状態の候補として、電子面とホール面で超伝導ギャップ関数の符号が変化する s_{\pm} 波状態と、符号反転を伴わない s_{++} 波状態の可能性がある。前者はスピン揺らぎ機構により、後者は軌道揺らぎ機構によって説明されている。

s_{\pm} 波状態と s_{++} 波状態を区別するため、これまで多数の実験がなされてきた。 s_{\pm} 波状態では、電子面・ホール面間の不純物散乱により超伝導が破壊されるため、 T_c は不純物により強く抑制されるはずである [39, 40]。様々な鉄系超伝導体化合物で、 T_c に対する非磁性不純物効果の実験 [41, 42] や、電子線照射実験 [43] が実施されたが、鉄系超伝導体の不純物による T_c の抑制効果は小さく、典型的な BCS 超伝導体である MgB_2 並みに小さいことが分かった。

また、中性子非弾性散乱におけるレゾナンスピークは、 s_{\pm} 波状態の符号反転をとらえた実験として注目を集めた [44–46]。しかし詳細な理論計算により、非弾性散乱による自己エネルギーの顕著なエネルギー依存性を考慮することで、 s_{++} 波状態を仮定しても理論的に再現できることがわかった [47–49]。現在まで s_{\pm} 波と s_{++} 波を峻別する決定的な実験はまだなされていないが、鉄系超伝導体の状態相図の豊かなバラエティーを考えると、化合物ごとに実現する超伝導状態が異なる可能性も考えられる。

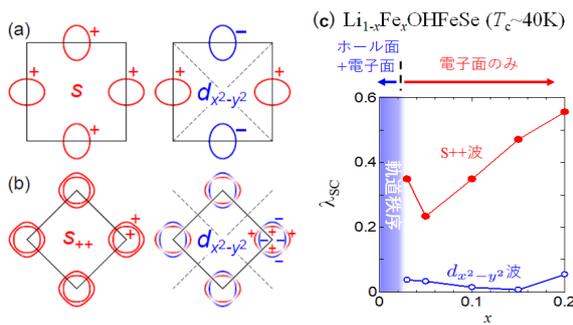


FIG. 11: (a) unfolded Brillouin zone 表示の過剰電子ドーブ系 FeSe のフェルミ面。 s_{++} 波ギャップと $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップを図示している。(b) folded Brillouin zone 表示の過剰電子ドーブ系 FeSe のフェルミ面。スピン軌道相互作用によるバンド混成により、 $d_{x^2-y^2}$ 波の T_c は下がり、ノードギャップになる。(c) 超伝導固有値のドーブ量依存性。 s_{++} 波状態の固有値は x とともに増大する。

ここでは過剰電子ドーブ FeSe の研究を紹介する [34, 35]。そのフェルミ面の模式図を図 11(a) に示す。

この系では Γ 点周りのホール面が E_F 以下 -0.1eV に位置するため、高温超伝導には寄与しないと考えられる。ゆえに図 11(a) に示すように、2つの電子面のギャップの符号が等しい s_{++} 波状態と、符号が異なるフルギャップ $d_{x^2-y^2}$ 波状態のみが許される。過剰電子ドーブ FeSe では、 T_c が高いのみならず、フェルミ面が単純であるため、鉄系超伝導体の超伝導機構の研究における恰好の舞台と言える。鉄系超伝導体の正確なユニットセルは Fe2 サイトなので、本来のフェルミ面は図 11(b) の folded Brillouin zone 表示で描かれる。(つまり、図 11(a) のような unfolded zone 表示は SOI が存在する時には不可能である。) この時 Fe 原子のスピン軌道相互作用 (SOI) を考慮すると、交差した電子面同士がバンド混成を起こし、内側電子面と外側電子面に再構成される。この場合、 s_{++} 波超伝導状態はあまり影響を受けないが、 $d_{x^2-y^2}$ 波はノードギャップになり、 T_c も減少する。ARPES によると超伝導ギャップはフルギャップであり、 s_{++} 波超伝導状態が示唆される。SOI が十分小さい場合はフルギャップ $d_{x^2-y^2}$ 波が実現するが [50]、Fe の 3d 軌道の SOI は $\sim 50\text{meV}$ と大きいので、慎重に検討すべきである。

図 10(b) の U - VC を考慮した超伝導ギャップ方程式を用いて FeSe 模型を解析し、得られた固有値を図 11(b) に示す。横軸 x は電子ドーブ量であり、 x が数%で Γ 点周りのホール面が消失して、2枚の電子面のみ存在する。 d 波の固有値は SOI により大幅に抑制されているが、 s_{++} 波の固有値は大きい。 s_{++} 波の主な引力は、図 5 のバーテックス補正 (AL 項) がもたらす軌道揺らぎであり、軌道揺らぎが媒介する引力が図 10(a) の U - VC により数倍増強される結果、大きな固有値を持つ s_{++} 波超伝導解が得られた。 s_{++} 波の固有値が x とともに増大する結果は、過剰電子 FeSe の実験事実とよく符合する。

B. 重い電子系

最後に、我々のバーテックス補正の理論を、Ce 系重い電子系を念頭に f^1 電子系へと拡張して適用する。電子系は強い SOI により、スピンの SU(2) 対称性が破れるため、これまで紹介してきた理論手法をそのまま適用できない。また SOI により軌道自由度とスピン自由度が結合する結果、電気 4・16 極子や磁気 2・8・32 極子など、多彩な自由度が活性になる。そのため、重い電子系は多極子秩序の宝庫であり、例えば CeB_6 では電気 4 極子秩序、 URu_2Si_2 では磁気 32 極子秩序の可能性が議論されている。多極子秩序の臨界点では、発達した多極子秩序により

d 電子系では見られないエキゾチックな超伝導をもたらす可能性が考えられるため、大変興味深い。

ここでは、我々の CeCu_2Si_2 に対する最近の研究結果を紹介する [37, 38]。 CeCu_2Si_2 は最初に発見された重い電子系超伝導体であり、磁気量子臨界点近傍であることから、 d 波超伝導体であると長年信じられてきた。しかし最近、熱伝導度や比熱、磁場侵入長の測定から、フルギャップ s 波であることが明らかになった。さらに電子線照射実験 [43] により、乱れによる T_c の抑制が典型的な s 波超伝導体である MgB_2 より小さいことがわかり、ギャップに符号反転が存在しないことも明らかになった。重い電子系はとりわけ斥力相互作用が強いため、これまで s 波超伝導は起きないと思われていたため、この予想外の実験結果を説明する理論の構築が急務となった。

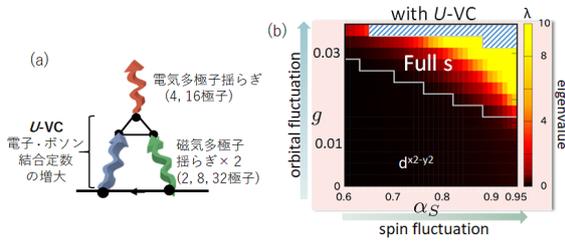


FIG. 12: (a) 重い電子系における U - VC 。電子・電気多極子揺らぎの結合定数が、磁気多極子揺らぎの干渉効果により増大する。(b) 重い電子系の超伝導相図。横軸は磁気揺らぎの強度、縦軸は電気多極子揺らぎの強度を表す。磁気揺らぎが大きいほどフルギャップ s 波超伝導が安定化し、 CeCu_2Si_2 の実験結果と整合する。 U - VC を無視すると上図の全領域で d 波になった。

最初に、 CeCu_2Si_2 の有効模型として 4 軌道周期アンダーソン模型を導入する。強い SOI と結晶場分裂を反映して、この系の局在 f 電子状態は $J = 5/2$, $J_z = \pm 5/2, \pm 1/2$ に限定される。そこで、 $|J_z = \pm 5/2\rangle = |\tau_z = 1, \sigma_z = \mp 1\rangle$, $|J_z = \pm 1/2\rangle = |\tau_z = -1, \sigma_z = \mp 1\rangle$ のように擬軌道 τ , 擬スピン σ を用いて表し、 f 電子の生成演算子を $f_{\tau\sigma}^\dagger |0\rangle = |\tau, \sigma\rangle$ と記す。この時、周期アンダーソン模型は、

$$H = H_0 + H_U, \quad (27)$$

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma\tau} E_\tau^f f_{\mathbf{k}\tau\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}\tau\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma\tau} (V_{\mathbf{k}\tau\sigma} f_{\mathbf{k}\tau\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \text{h.c.}) \quad (28)$$

と書かれる。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子のエネルギー、 E_τ^f は局在 f 電子のエネルギー、 $V_{\mathbf{k}\tau\sigma}$ は c - f 混成ポテンシャル、 H_U は局在 f 電子のクーロン斥力項である。式 (28) では、擬軌道 τ は保存しない。簡単のため 2 次元模型を考えたため σ は保存するが、 $\text{SU}(2)$ 対称性

は成り立たない。強い SOI は $V_{\mathbf{k}\tau\sigma}$ の σ 依存性に反映される。また局所 f 電子状態の 4 次元空間 $\{|\tau, \sigma\rangle\}$ において、16 個の独立な多極子演算子 Q_Γ が定義される。 CeCu_2Si_2 模型におけるその内訳は、ランク 0 (1 極子) が 1 つ、ランク 1 (2 極子) が 3 つ、ランク 2 (4 極子) が 3 つ、ランク 3 (8 極子) が 3 つ、ランク 4 (16 極子) が 2 つ、ランク 4 (16 極子) が 4 つである。偶数 (奇数) ランクの高極子は、時間反転が偶 (奇) の電気 (磁気) 多極子である。シングレットペアリング相互作用において一般に、電気 (磁気) 多極子揺らぎは引力 (斥力) 相互作用をもたらす。このような重い電子系固有の豊富な多極子自由度の揺らぎによって、エキゾチックな超伝導が発現する可能性があるため、SOI を取り入れた超伝導の理論を発展させる必要がある。

我々は CeCu_2Si_2 を念頭に、図 10 の U - VC を考慮した超伝導ギャップ方程式を、強い SOI が存在する系へと拡張した [37, 38]。図 12(a) に、 U - VC に対する AL 項を示した。重い電子系では、豊富な磁気 $2 \cdot 8 \cdot 32$ 極子の揺らぎが発達し、それらの干渉効果により U - VC が大きく発達することを見出した。この結果は、緩やかな電気多極子揺らぎが媒介する弱い引力でも、 U - VC により大きく増大する可能性を示唆する。図 12(b) に、 U - VC を考慮した超伝導ギャップ方程式を解いて得られた超伝導相図を示す [37]。横軸は磁気揺らぎの強度、縦軸は電気多極子揺らぎの強度を表す。ここでは電気多極子揺らぎの起源として、電子格子相互作用を考えた。磁気揺らぎが大きいほど、フルギャップ s 波超伝導の領域が拡大するという、興味深い結果が得られた。その後の研究で、電気多極子揺らぎは図 5 の既約感受率の AL 項により、電子格子相互作用がなくても増大することがわかった [38]。以上の理論により、 CeCu_2Si_2 の s 波超伝導は理解可能である。

VIII. まとめ

鉄系超伝導体の発見を契機に、電子系が自発的に回転対称性を破る「電子ネマティック秩序」が出現することが広く認知された。その頃から実験技術が進歩して、最近では様々な強相関電子系でネマティック秩序など「電荷液晶秩序」が観測された。これらの秩序は磁性転移温度 (T_N) や超伝導転移温度 (T_c) より高温であり、よりエネルギースケールが大きい本質的な物理現象である。我々は、高次の多体効果であるバーテックス補正の役割に注目した [21]。バーテックス補正が記述する、図 12 のような 2 つの磁気的揺らの干渉過程により、液晶的秩序が生じるこ

とが明らかになった。鉄系超伝導体で発展したバーテックス補正の理論は、銅酸化物高温超伝導体における d 対称性ボンド秩序 [28, 29] や重い電子系の多極子秩序 [51] など、幅広い物質群に応用されて現在に至っている。次に、バーテックス補正により誘起された軌道揺らぎや多極子揺らぎが、非従来型超伝導を媒介することを説明した。我々は、電子・ボソン結合定数に対するバーテックス補正 (U - VC) を考慮した「Migdal-Eliashberg 方程式を超えた超伝

導ギャップ方程式」に基づき研究を実施し、過剰電子ドープ FeSe における s 波超伝導相 [34] や、重い電子系 CeCu₂Si₂ におけるフルギャップ s 超伝導相 [37, 38] を説明することが出来た。電子相関による電荷液晶秩序の発現機構や、その揺らぎがもたらす超伝導機構の研究はようやく始まったばかりである。この分野の特色である理論と実験との蜜月な協力関係が続く限り、今後一層の研究の発展が期待される。

-
- [1] J. R. Schrieffer, “Theory Of Superconductivity”, Advanced Books Classics
- [2] 恒藤敏彦, 「超伝導・超流動」, 岩波書店
- [3] M. ティンカム, 「超伝導入門」, 吉岡書店
- [4] 中嶋貞雄, 「超伝導入門」, 培風館
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [6] S. Onari and H. Kontani, “Iron-Based Superconductivity” (ed. P.D. Johnson, G. Xu, and W.-G. Yin, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K (2015))
- [7] H. Kontani, Y. Inoue, T. Saito, Y. Yamakawa and S. Onari, *Solid State Commun.* **152** (2012) 718.
- [8] H. Hosono and K. Kuroki, *Physica C.* **514**, 399 (2015).
- [9] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [10] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [11] H. Kontani and S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [12] T. Moriya, K. Ueda: *Adv. Phys.*, **49**, 555 (2000).
- [13] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada, *Physics Reports* **387** (2003) 1.
- [14] M. Ogata and H. Fukuyama, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 036501 (2008).
- [15] H. Kontani, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 026501 (2008).
- [16] Y. Sato *et al.*, *Nat. Phys.* **13**, 1074 (2017).
- [17] H. Murayama *et al.*, arXiv:1805.00276.
- [18] T. Miyake, . Nakamura, R. Arita, M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 044705 (2010)
- [19] T. Takimoto *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, L369 (2002).
- [20] K. Yada and H. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2161
- [21] S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 137001 (2012).
- [22] Y. Ohno, M. Tsuchiizu, S. Onari, and H. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn* **82**, 013707 (2013).
- [23] Y. Yamakawa, S. Onari, and H. Kontani, *Phys. Rev. X* **6**, 021032 (2016)
- [24] Y. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 205117 (2015).
- [25] S. Onari, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 227001 (2016)
- [26] K. Kawaguchi, M. Tsuchiizu, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 063707 (2017).
- [27] M. Tsuchiizu, Y. Ohno, S. Onari, and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057003 (2013). *Phys. Rev. B* **91**, 155103 (2015).
- [28] M. Tsuchiizu, K. Kawaguchi, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **97**, 165131 (2018).
- [29] M. Tsuchiizu, Y. Yamakawa and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **93**, 155148 (2016).
- [30] J. Li *et al.*, arXiv:1611.04694.
- [31] X. Liu *et al.*, arXiv:1803.07304.
- [32] K. Ishida *et al.*, arXiv:1812.05267.
- [33] S. Onari and H. Kontani, arXiv:1809.08017
- [34] Y. Yamakawa and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **96**, 045130 (2017).
- [35] Y. Yamakawa, S. Onari and H. Kontani, unpublished.
- [36] H. Nakaoka, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **98**, 125107 (2018).
- [37] R. Tazai and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **98**, 205107 (2018)
- [38] R. Tazai and H. Kontani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 063701 (2019).
- [39] S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **103** 177001 (2009).
- [40] Y. Yamakawa, S. Onari, and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **87**, 195121 (2013).
- [41] M. Sato *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 014710 (2010).
- [42] J. Li *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 214509 (2012).
- [43] T. Yamashita *et al.*, *Sci. Adv.* **3**, e1601667 (2017).
- [44] D.S. Inosov *et al.*, *Nature Physics* **6**, 178 (2010)
- [45] Q. Wang *et al.*, *Nat. Mater.* **15**, 159 (2016).
- [46] C. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 064504 (2013).
- [47] S. Onari, H. Kontani and M. Sato, *Phys. Rev. B* **81**, 060504 (2010).
- [48] S. Onari and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **84**, 144518 (2011).
- [49] L. Takeuchi, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *Phys. Rev. B* **98**, 165143 (2018)
- [50] D.F. Agterberg *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 267001 (2017).
- [51] R. Tazai and H. Kontani, arXiv:1901.06213