

高温超伝導体の物理

今田正俊

高温超伝導体の例として銅酸化物超伝導体を鉄系超伝導体と比較しながら取り上げる。超伝導体の中でも最高の転移温度を示す銅酸化物超伝導体は 1986 年の発見から四半世紀以上を経て、なお超伝導およびそれを取りまく常伝導相の物理が十分には理解されていない難問である。特に常伝導相、低ドーピング領域に見られる擬ギャップ相の発生機構とその性質が、本質の理解の鍵を握っていると広く考えられている。擬ギャップ相のギャップ構造や、角度分解光電子分光で観測されるフェルミ面のアーチ構造が超伝導に果たす役割について最近も新たな知見が加わっている。銅酸化物超伝導体が強い電子相関のもとで興味ある現象を生み、モット絶縁体の近傍にあることは広く知られているが、2008 年に発見された鉄系超伝導体の場合は電子相関の果たす役割についていろいろと議論があった。また反強磁性秩序相が超伝導相の近傍に存在し、層状的な 2 次元異方性があるという共通点がありながら、この二つの超伝導体には軌道自由度の違いや、電子相関の強さ、モット絶縁体の役割などについて相違点も見られる。銅酸化物を鉄系超伝導体と比較しながら、研究の最近の進展を概観する。

1 はじめに

臨界温度 50K 以上となる超伝導体群には 2 種類ある。1986 年に発見された銅酸化物超伝導体 [1] と 2008 年に発見された鉄系超伝導体 [2] である。どちらの超伝導のメカニズムもまだはっきりわかっていないが、未曾有の研究の中でわかったことは多い。以下に銅酸化物と鉄系超伝導体で理解されてきたことを個別に概観してみる。

2 銅酸化物

2.1 何を理解する必要があるか？

まず銅酸化物についてこの 27 年で、既に確立したことを列挙してみる。

1. この超伝導はクーパー対が引き起こし、非対角的な長距離秩序によって生じている。
2. 超伝導の対称性は $d_{x^2-y^2}$ (以下 d 波とよぶ) であり、シングレット・クーパー対から生じている。
3. 超伝導は、反強磁性モット絶縁体にキャリアをドーピングしたときに生じる。

4. 結晶構造は銅と酸素からなる CuO_2 面を持つ点が共通しており、2 次元的異方性のきわめて強い超伝導である。面間はジョセフソン接合により弱く結合しているに過ぎない。また面内でクーパー対の拡がりは 20 程度と短い。
5. CuO_2 面にはブロック層と呼ばれる CuO_2 面を隔てる層からキャリア電子 (ホール) が供給 (ドーピング) されている。
6. BCS 理論 [3] では、フォノンの運動エネルギーの利得が超伝導を生み出す主因であったが、銅酸化物の超伝導ではこれは主要因とはなっていない。仮にフォノンが副次的役割を果たすとしても、BCS 理論の場合とは異なる役割を果たしている。

以上がまず確実に言えることである。つまり、銅酸化物超伝導体に属する化合物は多数あるが、超伝導発現に必要な舞台には普遍性があり、かなり簡単な状況が実現しており、まずは 2 次元の正方格子的な格子構造上の電子系のみを考えればよい。この舞台は、2 次元的な結晶場中で、酸素上の p 軌道と強く混成する銅の d 軌道電子のハミルトニアンを考えればよいということである [4]。ただし電子は銅の $3d$ 軌道を 9 個程度埋めており、2 次元的な結晶場のために、5 つある $3d$ 軌道のうち最も準位の高い $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分とする電子 (あるいはホール) がフェルミ面を構成するので、この軌道が主役を果たしていることは疑いないが、それ以外の軌道の電子の役割はすぐにはわからない。このような状況を表わすために、簡単なモデルとしてハバード模型 [5, 6, 7] やそれを拡張したモデルが良く議論される。この簡単そうに見える舞台で、高い臨界温度の超伝導が生じるように見えるため、物性物理学の世界で衝撃を引き起こした。

3. で述べたように、銅酸化物高温超伝導体の超伝導はモット絶縁体近傍にあり、ドーピングされたモット絶縁体に生じているので、電子相関の効果が重要であり、モット絶縁体からの浸み出し効果が重要であると考えられている。しかしドーピングされたモット絶縁体を生むモット転移の性格は、強相関電子系の物理の中でも最も解明の困難な部類に属する。モット転移というのは電子密度ないし電子相関の強さをパラメタとして変化させたときに、モット絶縁体と金属の間で生じる転移を指す。モット転移には対称性の破れという概念で理解できる側面と、絶対零度におけるフェルミ面のトポロジーの変化による相転移として理解できる側面の二つを併せ持っている [8, 9, 10, 11]。またモット絶縁体は強いクーロン斥力による電子の棲み分けのために、電子が実空間で局在している状態であるのに対して、金属は空間的に広がった平面波状態を出発点にした方が理解が容易であり、むしろ運動量空間で局在する。すなわち実空間表示で理解できる状態と運動量表示で理解できる状態の連続的な移り変わりを理解することがまずむつかしく、その上でモット絶縁体の理解にはクーロン相互作用による多体的な状態を理解し、電子が局在するときに残るスピン自由度の縮退についての理解が必要になる。このような量子相転移の普遍性に対する理解を欠いたまま、ドーピングされたモット絶縁体の基本性格を理解することはむつかしい。

続いて実験事実は確立していても、その解釈が十分に合意の得られていない性質について述べよう。(問題点のいくつかは文献 [12, 13, 14] でも議論されているので参照されたい。) 高温超伝導とはいっても、超伝導が生じるのは常温より低いというだけでなく、電子系の特徴的なエネルギースケールとパラメタに比較しても低温で生じる。すなわち個々の電子が持っている運動エネルギー(バンド幅)や相互のクーロン相互作用エネルギーの特徴的な大きさである 1eV (温度にして 1 万度) 以上のエネルギースケールに比べて低温と言う意味である。この低温現象を理解するには、基底状態と低エネルギーの励起を理解することが重要である。このため、低エネルギーで有効な模型である t - J 模型やハバード模型などが良い出発点だという考え方がある。このような低エネルギー有効模型は単純だがしかし信頼できる方法で解くことがむつかしく、その性質を理解するのに長い時間を要したし、低エネルギー模型の性質が正しく理解されれば、銅酸化物の超伝導理論を理解するにも重要な役割を果たす。2次元のハバード模型や t - J 模型がどのような場合に d 波の超伝導状態を基底状態に持つのか? どのような場合に高い転移温度を示すのか? という基本問題に対しても、異なる理論手法が異なる答を与えてきた。

もっと複雑な問題もある。銅酸化物は 100K 程度の超伝導転移温度で、 1eV 以上までにおよぶ高エネルギー領域まで励起スペクトルが容易に変化する。例えば光学伝導度で中赤外波数以上の周波数領域 (0.1eV 以上のエネルギー域) の応答が変化し、電子構造が変化することが指摘されている [15]。ドーピングされたモット絶縁体ではモットギャップ(絶縁体ギャップ)が崩壊し、ギャップより高い部分(上部ハバードバンドと呼ばれる)からギャップより低い下部ハバードバンドおよびギャップ部分に向かって、大規模にスペクトル密度が移動する。超伝導もこのような大規模な電子構造の再編成の生じる領域で起きる。 t - J 模型のような 0.1eV 程度以下でのみ使える低エネルギー模型ではこのことは説明できない。ハバード模型のような有効模型は電子の運動エネルギーと、相互作用エネルギー(および絶縁体ギャップ)のスケールまでをカバーしており、 t - J 模型と異なり、 100K 程度の現象と 1eV のスペクトル構造が連動するさまを理解できる可能性はある。銅酸化物の満足すべき超伝導理論においては大規模なスペクトル構造の再構成を解き明かしていなければならない [12]。

スピンのゆらぎを媒介としてクーパー対が生じるという仮説に基づく理論がいくつかある [16, 17]。銅酸化物の母物質は反強磁性秩序を持ったモット絶縁体であり、キャリアをドーピングして生じる超伝導体でも、超伝導転移温度以上で反強磁性相関がかなりある。従って、BCS 理論のときのフォノンのように、スピンのゆらぎが二つの電子を結びつける「糊」の役割をしてクーパー対が形成される可能性がある。つまり相互作用のない電子系に反強磁性のゆらぎによる「糊」を付け加えれば、銅酸化物の超伝導が説明できるという仮説(スピンゆらぎ説)がある。また電子間相互作用の強い極限で導き出される t - J 模型に現れる超交換相互作用が引力の起源であるとする主張もある。この二つの流派に大きな違いはな

く、高々0.1eV 程度のエネルギースケールを持ったスピン自由度の反強磁性的（あるいはシングレット的）なゆらぎが糊や引力の役割をするという考え方で一括りにできるが、既に前段落で述べたように、これだけで最終解答となる可能性はない。

元来、モット絶縁体近傍の金属では非常に多くの相やゆらぎが競合している [18]。反強磁性は言うまでもなく、電子濃度の濃淡がもともとの原子が作る結晶格子の周期より長い周期で振動する秩序（ストライプや電荷秩序と呼ばれる）も起きやすい [19]。また電子が濃度の高いところと低いところに分離した構造（相分離など）が出現しやすいことも知られている [20]。さらに d 密度波相（あるいはスタッガードフラックス相）と呼ばれる d 波超伝導と同じギャップ構造を持つ密度波相 [21]（あるいはそのゆらぎ [17]）も可能性の一つとして議論された。ドーピングされたモット絶縁体では、反強磁性やシングレットだけでなく、多数の秩序やそのゆらぎが競合あるいは共存しており、多くのゆらぎの絡み合いを、バイアスなしに高い精度で理論的に取り扱うには洗練された手法が必要である。実験的に、多層系超伝導体では、反強磁性状態と超伝導状態が共存する領域があるという、今までとは異なる結果も得られている [22]。ただし反強磁性秩序が超伝導の安定化を助けているのかどうかについては議論の余地がある。まとめると、スピンゆらぎや密度波のゆらぎのような特定の低エネルギー励起だけを取り出して強調するだけですむほど実験事実は単純ではなく、その上ではるかに大きなエネルギースケールを持つモットギャップの崩壊を巻き込んだ現象を理解しなければならないということであり、一面だけを捉えていても木を見て森を見ないことになりかねない。

2.2 擬ギャップとアークと超伝導

1eV のオーダーのエネルギー励起とカップルしながら、低エネルギーで生み出される階層構造に擬ギャップとフェルミアークがある。擬ギャップとは銅酸化物のモット絶縁体に近い低ドーピング域で、超伝導転移より高い温度（擬ギャップ温度とよぶ）から、常伝導状態の種々の電子励起にギャップが生じ始める現象である。初期にはスピン励起のギャップ的な構造が主に問題とされ、その後 1 粒子励起、電荷励起を含め、励起スペクトル構造全般にギャップ的な構造があることがわかった。通常の金属であれば、フェルミ面はブリルアンゾーンの $(\pi, 0)$ およびそれに等価な点 (d 波ギャップのアンチノード点に対応) 付近と $(\pi/2, \pi/2)$ およびそれに等価な点 (d 波ギャップのノード点) 付近を横切る。図 1 の太い実線と一点鎖線をつなげたような大きなフェルミ面の構造が期待でき、実際、過ドーピング域ではこの大きなフェルミ面が観測される。しかし過少ドーピング域で見られる擬ギャップ状態では $(\pi, 0)$ 付近の一点鎖線部分のフェルミ面にギャップが開いて欠落し、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近に残っている太い実線部分だけのフェルミ面が「アーク」状の構造を示す [23]。このギャップ構造は d 波超伝導状態の持つギャップと相似しており、超伝導臨界温度 T_c 以上なのに、

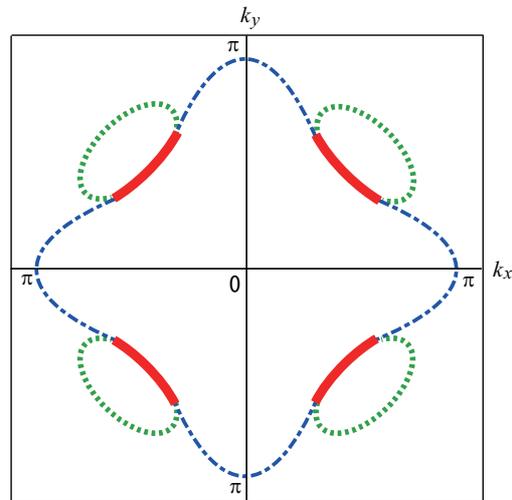


図 1: 2次元正方格子のブリルアンゾーンで銅酸化物に予想される可能なフェルミ面構造。単純な相互作用のない系からの予想は太い実線（アーク）と一点鎖線をつないだ大きなフェルミ面である。一方太い実線と点線で構成される4つのポケット構造も可能性として指摘されている。実際に多くの角度分解光電子分光で観測されるのは太い実線のアーク構造のみである。

ノード $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のギャップだけがゼロになりアークが生じるように見える。したがって擬ギャップ状態は位相のゆらいでいる超伝導の前駆に他ならないという議論がある [24]。一方擬ギャップの構造をより詳しく検討すると、ギャップが大小2段階の構造を持つ。ノード付近に生じる d 波の対称性を持つ小さな擬ギャップは確かに超伝導の前駆と考えるのも自然だが、アンチノード $((\pi, 0))$ 付近に生じる大きな擬ギャップは、これと自然につながらず、むしろ大きなエネルギースケール (0.1 eV 程度) を持つ異なる起源から生じるといいう主張がある [25]。この場合はアンチノード付近の大きな擬ギャップは、モット絶縁体のギャップの前駆現象（あるいは d 密度波のような他の競合する秩序によるギャップ）であるという考え方に説得力がある。アンチノード付近の擬ギャップの起源が超伝導への前駆なのか、絶縁体への前駆なのかという全く異なる描像の間で論争が続いた。

いずれにせよドーピング濃度が減るとき、大きなフェルミ面上のすべての点が等方的に絶縁体に近づくのではなく、電子が運動量空間で分化し $(\pi, 0)$ 付近のフェルミ面に先にギャップが開き始め、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近の電子が最後まで常伝導金属的にとどまる。今まで知られていないタイプの強い運動量依存性（或いは空間依存性）を持つ階層構造が発生していることは間違いない。その結果、(i) フェルミ面の構造が本当にアークのように途切れることがあってよいのか、(ii) 本当は大きなフェルミ面があるが、実際には図のように $(\pi, 0)$ 付近（一点鎖線部分）の準粒子の減衰が大きいため光電子分光の分解能で検出できていないだけなのか、(iii) 図の太い実線と点線からなるポケットの一部を見ていて、ポ

ケットの外側の半円(点線)が何らかの理由で(例えばグリーン関数の零点と隣接しているため [26] や d 密度波のコヒーレンス因子がほとんどないため [21] 見えなくなっているだけなのか、などの可能性が検討された。

最後の (iii) の可能性と関連して、純良なイットリウム化合物試料で、磁場下のドハース振動が観測され [27]、小さな電子的なフェルミポケットの存在との関連が注目されたが、実際にはドハース振動の測定でかける強磁場のために超伝導を破壊した時に密度波などの対称性が破れたためであると考えられ、無磁場のときの内在的な電子状態を見ていない可能性が高い。金属反強磁性や通常の金属と全く異なるタイプの基底状態につながる新しい金属相(例えば、 d 密度波など [21]) のために並進対称性が破れればポケットの存在を説明できる。対称性の破れについて実験的に支持する結果も得られているが [28, 29, 30, 31, 32]、銅酸化物に普遍的なことであるかどうかについて異論がある [33, 34, 35]。

一方、モット絶縁体ギャップは対称性の破れなしにも生じる。対称性の破れないモット転移やフェルミ面のトポロジ転移はブリルアンゾーンの一点から始まるトポロジ変化によって生じ、アークやポケットのような構造を生み出す。過少ドーブ域は上述したモット転移(およびフェルミ面のトポロジ転移)の内部構造を伴う新しいタイプの量子臨界領域である。新しい量子臨界性が擬ギャップやアーク構造のみならずモットギャップのエネルギースケール(1eV)にまで巨る物性を決定する機構も提案されている [8, 9, 10]。過大ドーブ域の通常の大きなフェルミ面が、これとトポロジ的に異なる小さなフェルミ面構造に変化するには、途中で相転移を伴うはずであり、このトポロジ変化の量子相転移の理解も重要である。またドーピング濃度の減少とともに $(\pi, 0)$ 付近に1次転移的に突然大きなギャップが開く場合があることも指摘されている。対称性の破れた新量子相であれ、トポロジ転移の新しい量子臨界現象であれ、単純なフェルミ液体による理論は破綻しており、対応する理論が求められる。特に電子の「分数化」(fractionalization) や運動量空間での分化といった新概念を見極めるための研究はそれ自身意義が大きい、超伝導メカニズム解明にも決定的に重要である。

最近、ハバード模型にクラスター拡張した動的平均場理論 [36] を適用した研究によって、擬ギャップとアーク構造が生じるプロセスが理論的に詳細にわかった [37, 38]。擬ギャップが超伝導相とは異なって s 波的な構造を持っていることも明らかとなった。講義ではこの進展に焦点を当てて解説する。

モット絶縁体に近づくにつれて、もしも擬ギャップ相で小さなフェルミポケットが生じるとすると、これはラッティンジャー定理(総和則)として知られている単純な予想に反する。(ラッティンジャー定理は相互作用が変化してもフェルミ面が囲む体積は相互作用がないときの粒子数で決まり変化しないと主張する) [39]。しかしながらラッティンジャー総和則は断熱変化を仮定しており、相転移が生じる場合には破綻しても良く、その限りではない。大きなフェルミ面が小さなフェルミポケットに変化するためには、金属相内でト

ポロジ転移の一つであるリフシツツ転移や、これから述べるゼロ面とフェルミ面の対生成転移のようなトポロジ変化を伴う量子相転移が生じる必要がある。実際、動的平均場近似をクラスター法に拡張し、動的平均場近似の持つ欠点（自己エネルギーが運動量に依存しないという欠点）を補うと、反強磁性などの秩序がないにも拘わらず、フェルミポケットの出現が再現されている [26, 37]。

金属絶縁体転移のトポロジ転移としての機構を理解する上で、1粒子グリーン関数

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon(k) - \Sigma(k, \omega)} \quad (1)$$

の「ゼロ点」の役割を考えることは重要である [26, 37, 40, 41]。ここで Σ は自己エネルギーであり、 ε は相互作用のないときのエネルギー分散である。このグリーン関数の基本的な性質を考えてみよう。振動数 ω が負で絶対値が大きいとき、明らかに $\text{Re}G < 0$ が常に成り立つが、 ω が正で大きいときは、 $\text{Re}G > 0$ が満たされている。したがってどこかの ω で実数部が少なくとも1度は符号を変える。金属においては実際、符号の変化は $\text{Re}G = \pm\infty$ を経て実現されている。つまり $\omega = 0$ のときに、グリーン関数の極 $\omega = \varepsilon(k) + \Sigma(k, \omega)$ がフェルミ面の位置を決めるが、フェルミ面を含んで $\omega \neq 0$ に広がる準粒子の分散から決まる、 $d+1$ 次元 (\mathbf{k}, ω) 空間の d 次元超曲面を横切るときに $\text{Re}G$ は符号を変える。一方、符号変化は絶縁体でも起きるはずであるが、モット絶縁体では $\omega = 0$ 付近にはフェルミ面はなく、グリーン関数の極もない。符号変化はその代り $\text{Re}G = 0$ (グリーン関数のゼロ面) を通じて生じている。 $\text{Re}G = 0$ で決まる超曲面をゼロ面 (あるいはラッティンジャー面) とよぶ。モット絶縁体ではゼロ面が $\omega = 0$ でのブリルアンゾーンを横切る。グリーン関数のゼロは自己エネルギー Σ の発散を意味し、摂動論はゼロで破綻する。

モット転移が連続転移であるならば、極が支配する金属 (フェルミ液体) とゼロが支配する絶縁体とが突然入れ替わることはできないから、両者の共存するパラメタ領域がその間に存在しなければならない。共存域ではフェルミ面も存在するがゼロ面も存在するので、金属ではあるが、フェルミ液体と断熱的につながらない相が図2のように現れる。ゼロ面が現れると、一般にフェルミ面もトポロジ転移を起こして、相互作用のないときのフェルミ面とは断熱的につなげられなくなる。このトポロジ転移はリフシツツ転移も伴い、フェルミ液体の満たすべき摂動論が破綻する。ゼロ面では自己エネルギーが発散しており、スペクトル密度はない。厳密にゼロ面上ではなくても、ゼロ面の近くでは自己エネルギーは大きく、その付近に極があっても、そのスペクトル重みは小さく、インコヒーレントになる。このように絶縁体化はゼロ面からの距離に応じて非一様に起き始めることになる。すなわちゼロ面から遠い領域の準粒子との間で分化が生じる。増大するゼロ面のフェルミ面への侵入によって電子の分化は決定的となり、元のフェルミ面の切断と解体を通じて、小さなポケット状のフェルミ面のみが残され、最終的にこのポケットが消滅するトポロジ転移によって絶縁体となる。このようにモット転移のトポロジカルな

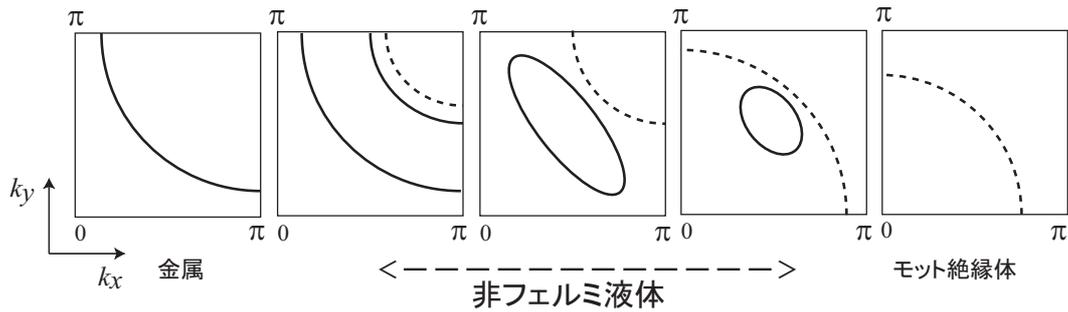


図 2: モット転移近傍でのフェルミレベルでの電子構造変化の例をブリルアンゾーンの右上四半面で描いた概念図: フェルミ面 (実線、2次元ではフェルミ線) を持つ通常の金属 (フェルミ液体相) (左図) とゼロ面 (2次元ではゼロ線、図中で点線) のみを持つモット絶縁体相 (右図) の間に、フェルミ面とゼロ面の共存する相が現れる。この中間相 (中の3つの図) はフェルミ液体に断熱的に繋がらない相として現れ、その間に何度かのトポロジ転移 (リフシツツ転移) を経る。このときフェルミポケット面上で準粒子が存在する可能性は残る。

性格は、グリーン関数のゼロの出現によって、フェルミ液体と断熱的に繋がらない非フェルミ液体が相として出現することを通じて実現する。図3は小さなポケット状のフェルミ面ができていたときの、運動量空間とエネルギーの3次元空間で、ゼロ面と極面が絡み合い、フェルミレベル上に島のようなポケットができる様子を示している。この図からもわかるように擬ギャップはフェルミレベルより大きなエネルギーの、電子の非占有側も合わせて考えれば、*d*波対称性ではなく、*s*波的にブリルアンゾーンの全面にギャップが開いており、超伝導でのギャップ構造にはそのままでは繋がらないことがわかるし、モット絶縁体への前兆現象として生じていることが明確である。

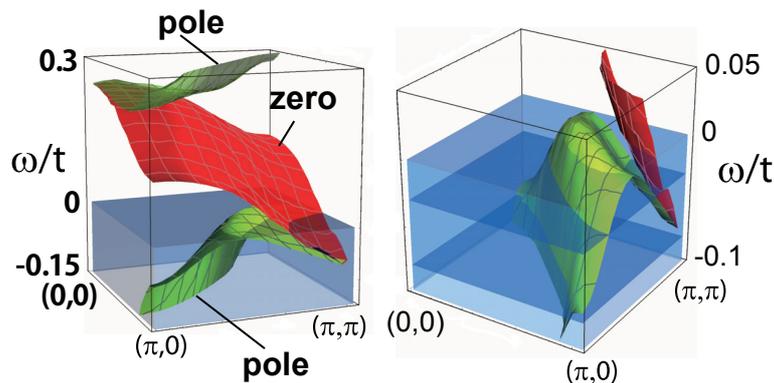


図 3: 2つの極面に挟まれたゼロ面がその下の極面を押し下げて撓ませ、 $\omega = 0$ のフェルミレベルに島状のフェルミポケットを生じさせている。右図は左図のフェルミレベル付近の拡大図。文献 [37] からの転載。

準粒子グリーン関数のゼロは大変重要な概念であるが、実験観測の難しい対象である。理論的な予測は得られたが、ゼロがどういう機構で生じるのかの実験的な最終説明は将来の課題である。また複合フェルミオン理論とよばれる理論によって、この擬ギャップ構造が、低ドーブ域で生じるキャリアの励起子のなふるまいによって、説明がつくことがわかった [42]。さらに、ゼロ面の効果とそれに伴う電子の分化が熱力学的な性質や輸送特性に及ぼす影響は現在さかんに研究されており、今後の興味深い課題である。以上、講義ではフェルミアークと擬ギャップの問題について詳しく解説する。

2.3 超伝導

超伝導の機構を理解するために、多くの数値計算（量子モンテカルロ計算、ガウス基底モンテカルロ計算、動的平均場計算、多変数変分モンテカルロ計算など）が行なわれてきた。これらは同じ模型を同じパラメタで計算しても必ずしも同じ結果を与えていない。講義では、それぞれの手法の近似の程度や相互比較を慎重に行ないながら、最終的に信頼すべき結果が何であるのかを吟味する。その上でハバード模型に対して行われた最新の結果も紹介しながら、高温超伝導が起きるメカニズムを考える。

ハバード模型の数値計算から得られる、モット転移近傍の超伝導は、もし起きるとすると、それは強結合超伝導として生じ、BCS 理論のような拡がったクーパー対ではなく、コヒーレンス長の小さな、ボーズ凝縮的な超伝導であることを説明し、超伝導が生じるには2つの機構が働くことを示す。その一つは d 波超伝導が厳密にオンサイトでの上向き下向きの異なるスピンをもった電子の二重占有を排除するために、オンサイトのクーロン斥力の損が常伝導よりも少なくなるという機構を通じてのものであり、もう一つは隣のサイトにできるシングレットペアによる超交換相互作用のエネルギー利得が、 d 波超伝導の場合に付加的に増大するという機構である。ハバード模型に生じる超伝導はオンサイトのクーロン斥力 U が大きいときに、反強磁性相、および相分離や電荷のゆらぎの増大と絡み合いながら生じる。このハバード模型での計算結果は銅酸化物の超伝導機構に大きな示唆を与える。

3 鉄系超伝導体

3.1 概観

2008年に細野らによって、鉄を含む超伝導体が発見された [2, 43]。いくつかの異なる「ファミリー」と呼ばれる化合物群がこの鉄系超伝導体に属している。局所密度近似 (LDA) で求めた電子構造 (図4参照) は鉄の $3d$ 電子がフェルミ面を構成しているという点は、これらの異なるファミリーに共通する特徴である [44, 45]。キャリアをドーブして、超伝導に

なるときには、この $3d$ 電子がクーパー対を作ると考えられる。LaFeAsO で代表される、ZrCuSiAs 型の結晶構造を持つファミリー (以後 1111 化合物と呼ぶ) の場合に SmFeAs(O,F) のフッ素を酸素の代わりに約 20% 程度ドープした時に、鉄系超伝導体すべてを通じて、最高の臨界温度の記録 $T_c \sim 56$ K を持っている [46]。ThCr₂Si₂ 型の結晶構造を持つファミリー (以後 122 化合物と呼ぶ) では、BaFe₂As₂ がカリウムを 40% バリウムから置換してホールドープすることによって最高の臨界温度 $T_c \sim 38$ K を示す [47]。LiFeAs や NaFeAs は PbFCl 型の正方晶結晶構造を持ち (以後 111 化合物と呼ぶ) $T_c \sim 18$ K の記録がある [48, 49, 50]。また FeSe_xTe_{1-x} (以後 11 化合物と呼ぶ) は常圧で $T_c \sim 10$ K [51, 52]、また圧力下 7 GPa で $T_c \sim 37$ K の臨界温度を示す [53]。

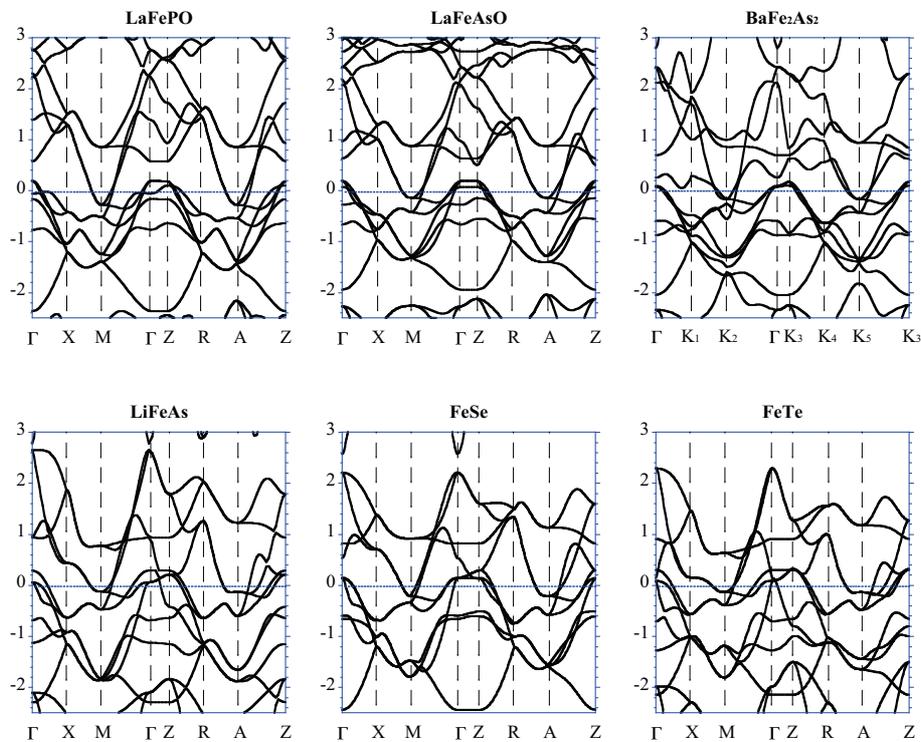


図 4: LDA 計算で求められた 6 種類の鉄系超伝導体のバンド構造 [45]

これらの鉄系超伝導体群では、111 化合物を除いて、共通して超伝導相の近くに反強磁性秩序相が存在している。しかしながら反強磁性の秩序モーメントの大きさや、反強磁性秩序パターンは化合物によって多様性がある。例えば LaFeAsO はブラッグ波数が $(\pi, 0)$ であるような [54]、ストライプ型の反強磁性秩序を示し、ネール温度は $T_N \sim 130$ K を示すが、反強磁性秩序モーメントは $\sim 0.36-0.6 \mu_B$ 程度という小さな値を示す。この値は飽和モーメントが $4 \mu_B$ になる $3d$ 電子が 6 個のときの値と比べると大変小さい [55, 56]。さ

らに LaFePO は反強磁性秩序を示さず、臨界温度 ~ 4 K の超伝導体である [57]。一方 122 化合物である BaFe₂As₂ は相対的に大きめの秩序モーメント $\sim 0.9 \mu_B$ [58, 59] を示し、11 化合物である FeTe はさらに大きなモーメント ~ 2.0 - $2.25 \mu_B$ 持っており、秩序構造も他のファミリーとは異なって、 $(\pi/2, \pi/2)$ にブラッグ波数を持つような双共線型 (bicolinear) と呼ばれる磁気構造を持つ [60, 52]。

通常の LDA 計算では 1111 化合物であっても [61, 62, 63, 64, 66, 65, 67]、122 化合物であっても [68, 69] 111 タイプであっても [70]、さらに 11 化合物であっても [71, 72] 鉄の 3d バンドの電子構造は図 4 に示すように大変良く似ている [45]。フェルミ面はどれも M 点の周りの小さな電子ポケットと、 Γ 点の周りの小さなホールポケットから構成されている。また Fe-3d バンドのバンド幅は 4.5 eV 程度であり、これもすべて良く似ている。

局所スピン密度近似 (LSDA) による電子状態計算は一致して、3d 電子が 6 個となる母物質では反強磁性秩序が生じることを、磁気構造も含めて正しく予測するが [63, 64, 66]、その秩序モーメントの計算結果は LaFeAsO の場合に 1.2 から $2.6 \mu_B$ とばらつきがあるが、どれも実験値よりも大きい [63, 64, 66, 73]。LSDA の計算結果が実験よりも大きなモーメントを予測することは珍しく、その原因が議論となった。一方 FeTe の場合は磁気構造とモーメントの大きさが $\sim 2.25 \mu_B$ であることはおおむね実験結果を再現している [72]。秩序モーメントが 0 から $2 \mu_B$ 程度まで化合物によってばらついていることを、LDA 計算でどの化合物も良く似た鉄の 3d バンドとフェルミ面構造を持つことから説明することはむづかしい。

電子相関の役割については種々の議論があったが [74, 75, 76, 77, 78, 79]、後に述べるように、電子相関の大きさがファミリーによって異なり、物性の多様性を理解する上で電子相関が主導的な役割を果たしていることが示された。核磁気共鳴や他の実験手段で明らかとなった反強磁性秩序やゆらぎから、電子相関が何らかの役割を果たしていることは明らかである [43]。またドルーデ重みの大きさが小さい場合 [80, 81, 82, 83] や金属状態にインコヒーレントなふるまいが見られること [2, 84] も電子相関が重要であることを示唆している。

角度分解光電子分光の結果 [85, 86] は LDA の計算の結果 [68] と小さなポケットの出現の様子について、概ね良い一致を示し、鉄 2p の X 線内核スペクトルは、遍歴的な弱相関の特徴も見せている場合がある [87, 88] が、電子相関の効果が見られるという主張もあった [90, 89]。特に FeSe の場合は、後に述べるように軟 X 線光電子分光の結果 [91, 92] は LDA 計算からのずれと強い電子相関の効果を示した [93]。

超伝導相においては、銅酸化物の場合と違って、クーパ対の対称性についてすら、諸説があり決着がついていない。多くの化合物ではフェルミ面にノードのない超伝導が提唱されている [94, 95, 96] が、LaFePO や KFe₂As₂ の場合や、BaFe₂(As,P)₂ の場合は線上のノードがあることが指摘されている [97, 98, 99]。超伝導臨界温度がコバルトの鉄サイト

へのドーピングに対して緩やかにしか低下しないことが、単純なノード構造がなく符号変化のない s 波の対称性を支持するという主張がある [100, 101, 102]。一方、 s_{\pm} と呼ばれる、 Γ 点の周りのポケットと M 点の周りのポケットで秩序パラメタの符号が変わる対称性が多くの実験理論で示唆されており、合意は得られていない。実験結果は大体において電子相関のある程度の存在を示唆してきたが、その現実の役割が明らかとなってきたのはごく最近である。

3.2 第一原理的な有効模型と電子相関

鉄系超伝導体の物性の多様性・普遍性と超伝導メカニズムを理解するために、異なるファミリーに属する 6 種類の鉄系超伝導体の第一原理有効模型が導出された [76, 45]。この導出は最近開発されたダウンフォールディング法と呼ばれる第一原理手法を適用して行われた [103, 104, 105, 106]。この手法は MACE (Multi-scale *Ab initio* scheme for Correlated Electrons) と呼ばれる。MACE ではまず、大局的な LDA バンド構造を図 4 に示されているようにまず求め、このバンド構造のうち、フェルミレベルに近い分散から、有効模型で扱うべき (最) 局在ワニエ軌道 [107] が求められる。このワニエ軌道を用いて、第一原理有効模型のパラメタ、すなわち有効模型のタイトバインディング構造 (サイト間、軌道間の電子のトランスファーパラメタ) が決められ、また制限 RPA と呼ばれる手法を用いて、有効模型のパラメタとして、直接および交換クーロン相互作用が 2 電子のサイト間の距離の関数として決定される。この過程で有効模型に含まれる以外の自由度 (フェルミレベルから離れたバンドに属する電子) については部分対角和を取って消去し、繰り込み群の精神に基づいて、消去する自由度の効果を有効模型を表わす低エネルギー自由度の電子の有効模型パラメタに繰り込む。低エネルギー自由度の電子の生成消滅演算子を c^{\dagger}, c と書いて、得られる第一原理有効模型は

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma} \sum_{ij} \sum_{nm} t_{mn}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) c_{in}^{\sigma\dagger} c_{jm}^{\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\rho} \sum_{ij} \sum_{nm} \left\{ U_{mn}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) c_{in}^{\sigma\dagger} c_{jm}^{\rho\dagger} c_{jm}^{\rho} c_{in}^{\sigma} \right. \\ & \left. + J_{mn}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) (c_{in}^{\sigma\dagger} c_{jm}^{\rho\dagger} c_{in}^{\rho} c_{jm}^{\sigma} + c_{in}^{\sigma\dagger} c_{in}^{\rho\dagger} c_{jm}^{\rho} c_{jm}^{\sigma}) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

という格子模型の形となる。ここでアルファベット添字 i, j は格子模型でのワニエ軌道の座標、 n, m はユニットセル内の軌道番号、 σ, ρ はスピン自由度を表わす。

鉄の $3d$ 電子の自由度のみで有効模型を構成した LaFeAsO の模型の場合、こうして求めたオンサイトの軌道対角な有効クーロン相互作用 $U_{m..m}(0)$ の平均は $\bar{U} \sim 2.5$ eV 程度であり、典型的な最近接サイト間のトランスファー の値 $t_{mn} \sim 0.3$ eV との比は $U/t \sim 8-10$

程度である。多バンド性によるクーロン相互作用の相互遮蔽の効果も考えると、中程度の電子相関であることを示している [76, 45]。これに対して 11 化合物の場合は有効相互作用は FeSe で $\bar{U} \sim 4.2$ eV、FeTe の場合に 3.4 eV であり、トランスファーは同程度であるから、電子相関が LaFeAsO よりもずいぶん大きいことがわかる。

相対的な相互作用と運動エネルギー (トランスファー) の比がこのように大きく異なるのは以下のようにいくつかの原因がある。一番重要な要素は、鉄の 2 次元面と As や Se, Te のようなニクトゲン/カルコゲン原子との間の距離 h が 1111, 122, 11 化合物の順に大きくなり、鉄の 3d 軌道とニクトゲン/カルコゲンの p 軌道の混成が減ることである。 h パラメタの大きさは LaFePO (1.13 Å)、LaFeAsO (1.32 Å)、BaFe₂As₂ (1.36 Å) FeSe (1.47 Å) to FeTe (1.77 Å) の順に増えていく。すなわち後者ほど鉄とニクトゲン/カルコゲン原子の結合の仕方が共有結合からイオン結合的に変化する。この結果ワニエ軌道の広がり方が後者ほど小さくなり、軌道の局在度が増えるために有効相互作用が大きくなる。また FeSe や FeTe は 2 元化合物であり、単純な構造を持ち、フェルミ面付近の鉄 3d 以外のバンドが少ない。この結果 3d 電子間の相互作用の遮蔽があまり行われなくなり、有効相互作用をさらに増やすことになる [45, 108]。 h パラメタの重要性は他にも指摘されている [62, 110, 109]。この電子相関度の違いが、 h が大きいほど電子相関効果が大きくなり、磁気秩序モーメントも大きくなるという、化合物の違いによる電子相関の系統的な増大を説明する。実際に低エネルギー有効モデルを多変数変分モンテカルロ法で解いてみると、化合物による秩序モーメントの変化や磁気構造の変化を定量的に説明できることが示された [111, 112]

実際 FeSe では強相関係の特徴であるハバードバンドが出現することが動的平均場理論で示され [93]、実験結果もこの予測と一致することが分かった [92, 91, 113, 114, 115]

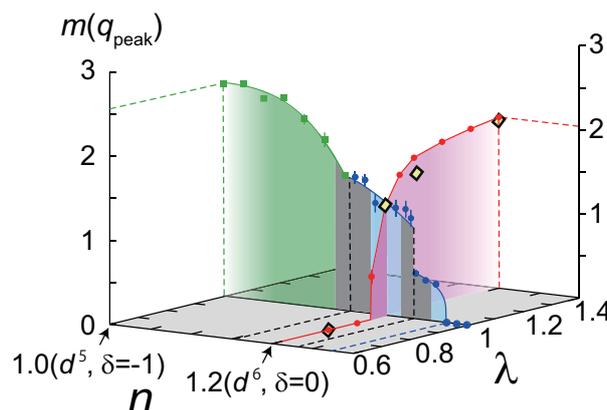


図 5: 鉄系超伝導体の第一原理モデルの秩序磁気モーメント $m(q_{\text{peak}})$ は、 d 電子数の関数として d^5 をピークとするドーム構造を持つ。実際の鉄系超伝導体は d^6 、 $\lambda = 1$ 付近にあって、 d^5 でのモット絶縁体の大きな浸み出し構造のへりにあたっている。 λ は相互作用をスケールするパラメタ。文献 [112] からの転載。

有効模型のキャリアドーピング依存性を多変数変分モンテカルロ法で解いた結果は、鉄系超伝導体の顕著な特徴をさらに浮き彫りにした [112]。鉄系超伝導体は既に述べたように、 $3d$ 電子が 6 個 (すなわち d^6) の母物質の周辺に位置している。しかしながらこの電子数を減らして d^5 の電子濃度までホールドーピングすると、銅酸化物と同様な 2eV 以上のモットギャップを持った反強磁性モット絶縁体の実現することが分かった。 d^5 の電子濃度がちょうどハーフフィリングであるために、フントカップリングの効果が大きい [116] ことと、コメンシュレートな電子濃度 (単位格子あたりの電子濃度が簡単な分数になること) のときに電子が局在しやすく、電子相関効果が効きやすい [117] ことを反映している。実際にも LaMaPO や BaMn_2As_2 などの d 電子 5 個の物質でネール温度が 600K にも及ぶモット絶縁体の実現されることと整合している。またモンテカルロ計算の結果はこの d^5 の電子濃度から、 d^6 の濃度に至るまで、反強磁性が連続的単調に減少し、現実の鉄系超伝導体は Fig.5 に見られるような巨大なモット絶縁体の浸み出し効果の裾野に位置することがわかった。このように、鉄系超伝導体においても、2次元性、反強磁性相の近接、モット絶縁体からの浸み出し効果、という点で銅酸化物と同じ物理が支配していると考えることができる。ただし、銅酸化物との違いは軌道の自由度があらゆる重要なことである。超伝導機構の詳細な第一原理的な解明は、このような背景のもとにこれから本格化していくであろう。

4 まとめ

銅酸化物高温超伝導の問題は人類が解明しきれない量子多体問題の中でも最も基本的だが困難な部分を含んでいる。この難問を解くことが、21世紀に期待されている、「多体相関をうまく制御できる科学と技術」に欠かせない要素ともなる。また鉄系超伝導体も銅酸化物と同じようにモット絶縁体が崩壊して弱相関の金属へ移り変わる前の瀬戸際に位置していることがここ数年の間に理論的に解明された。もちろん多軌道性などの違いはあるが、かなり似た状況があり、また理論的な扱いの困難も類似点がある。高い臨界温度を持つ超伝導に共通の局所性の強いペアリングによって成り立っているさまも、これから明らかになってくると予想される。機構が十分に理解できたときに我々が手中にしていなければならないのは、では室温超伝導はどうすれば実現できるのかという処方箋や設計図であり、あるいはなぜ実現できないのか、努力しても無駄だという確たる根拠である。強相関電子系の理解を積み重ね、基本問題を解決していく基礎的な研究から、実りのある包括的な概念や予期せぬ進展が生み出されている。銅酸化物超伝導の発見を契機として、実験手段と測定精度の精緻化もさりながら、理論手法においても量子モンテカルロ法、動的平均場法、変分モンテカルロ法、経路積分繰り込み群法、汎関数繰り込み群法、ガウス基底モンテカルロ法など数々の数値手法ないし解析手法の発展があり、また多くの新しい量子相

の可能性が提案された。基本問題を高い信頼性で解く研究は、銅酸化物の超伝導の機構解明にも結局は近道である。秩序の競合とゆらぎという観点からも、また実空間や運動量空間での分化という観点からも、「多重人格」的な電子(ホール)の挙動の本質が解明されるときに、銅酸化物超伝導のメカニズムが理解でき、新しい展開が生まれると展望できる。

参考文献

- 1) J.G.Bednorz and K.A.Muller: Z.Phys.B **64** (1986) 189.
- 2) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- 3) J.Bardeen,L.Cooper and J.R.Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- 4) P.W. Anderson: Science **235** (1987) 1196.
- 5) P.W. Anderson: Phys. Rev. **115** (1959) 2.
- 6) J. Kanamori: Prog. Theor. Phys. **30**,(1963) 275.
- 7) J. Hubbard: Proc. Poy. Soc. London A **276** (1963) 238.
- 8) M. Imada: Phys. Rev. B **72** (2005) 075113; J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1851.
- 9) T. Misawa and M. Imada: Phys. Rev. B **75** (2007) 115121.
- 10) M. Imada, T. Misawa and Y. Yamaji: J. Phys. Condens. Matter **22** (2010) 164206.
- 11) 今田正俊:日本物理学会誌 **66** (2011) No.2, pp.88.
- 12) A.J. Leggett: Nat. Phys. **2**, 134 (2006).
- 13) J. Zaanen, S. Chakravarty, T. Senthil, P.W. Anderson, P.A. Lee, J. Schmalian, M. Imada, D. Pines, M. Randeria, M Vojta, and T.M. Rice, Nat. Phys. **2** (2006) 138.
- 14) 今田正俊バリテイ **23** (2008) No.4, pp.28.
- 15) H.J.A. Molegraaf, C. Presura, D. van der Marel, P.H. Kes and M. Li: Science **295**, 2239 (2002). その後の進展は M.R.Norman et al. Phys. Rev. B **76** (2007) 22509R の参考文献参照
- 16) 例えばレビューとして T. Moriya, and K. Ueda: Adv. Phys. **49** 8(2000) 555.
- 17) レビューとして P.A. Lee, N. Nagaosa, and X.G. Wen: Rev. Mod. Phys. **78** (2006) 16.
- 18) J. Orestein and A.J. Millis: Science **288** (2000) 468.
- 19) L. Benfatto, S. Caprara and C. Di Castro: Eur. Phys. J. B **17** (2000) 95.
- 20) S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganessian, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik and C. Howald: Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 1201.
- 21) S. Chakravarty, R.B. Laughlin, D.K. Morr and C. Nayak: Phys. Rev. B **63** (2001) 094503; S. Chakravarty and H.-Y. Kee: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **105** (2008) 8835; H. Won, S. Haas and K. Maki:Phys.Stat. Solidi **242** (2005) 363.

- 22) H. Mukuda et al. Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 087001.
- 23) A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.X. Shen: Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003). **また最近の発展のレビューは T. Yoshida, X.J.Zhou, D.H. Lu, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and A. Fujimori: J. Phys. Cond. Mat.19, 125209 (2007) およびその中の参考文献も参照**
- 24) A. Kanigel et al.: Nat. Phys. **2**, 447 (2006); A. Kanigel et al. Phys. Rev. Lett. **99**, 157001 (2007).
- 25) M. L. Tacon et al. Nat. Phys. **2**, 537 (2006).
- 26) T.D. Stanescu and G. Kotliar: Phys. Rev. B **74**, 125110 (2006).
- 27) N. Doiron-Leyraud et al.: Nature **447**, 565 (2007); Yelland et al. arXiv :0707.0051; D. LeBoeuf et al. Nature **450**, 533 (2007).
- 28) A. Kaminski *et al.*: Nature (London) **416** (2002) 610.
- 29) B. Fauque, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailh'es, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, Phys. Rev. Lett. **96**, 197001 (2006).
- 30) J. Xia, E. Schemm, G. Deutscher, S. A. Kivelson, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, W. Siemons, G. Koster, M. M. Fejer et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 127002 (2008).
- 31) Y. Li, V. Baledent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauque, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, Nature (London) **455** (2008) 372.
- 32) R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choiniere, F. Laliberte, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy et al., Nature (London) **463** (2010) 517.
- 33) G. J. MacDougall, A. A. Aczel, J. P. Carlo, T. Ito, J. Rodriguez, P. L. Russo, Y. J. Uemura, S. Wakimoto, and G. M. Luke, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 017001.
- 34) V. Arpiainen, A. Bansil, and M. Lindroos, Phys.Rev. Lett. **103** (2009) 067005.
- 35) S. Straessle, B. Graneli, M. Mali *et al.* Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 097003.
- 36) A. Georges *et al.*: Rev. Mod. Phys. **68** (1996) 13.
- 37) S. Sakai, Y. Motome and M. Imada: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 056404; Phys. Rev. B **82** (2010) 134505.
- 38) S. Sakai, G. Sangiovanni, M. Civelli, Y. Motome, K. Held, and M. Imada Phys. Rev. B **85** (2012) 035102.
- 39) J. M. Luttinger, Phys. Rev. **119** (1960) 1153.
- 40) I. Dzyaloshinskii: Phys. Rev. B **68** (2003) 085113.
- 41) R.M. Konik, T.M. Rice and A.M. Tsvelik: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 086407; K.-Y. Yang, T.M. Rice and F.-C. Zhang: Phys. Rev. B **73** (2006) 174501.
- 42) Y. Yamaji and M. Imada: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 016404; Phys. Rev. B **83** (2011) 214522.
- 43) For a review see H. Hosono, Y. Nakai and K. Ishida: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 062001.

- 44) I. I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes and M.H. Du: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 057003.
- 45) T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 044705.
- 46) Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou and Z.-X. Zhao: Chin. Phys. Lett. **25** (2008) 2215.
- 47) M. Rotter, M. Tagel, and D. Johrendt: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 107006.
- 48) X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X.Lv, W.B. Gao, L.X.Yang, R.C. Yu, F.Y. Li and C.Q. Jin: Solid State Commun. **148** (2008) 538.
- 49) M.J. Pitcher, D.R. Parker, P. Adamson, S.J.C. Herkelrath, A.T. Boothrotd and S.J. Clarke: Chem. Comm. (2008) 5918.
- 50) J.H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B., Lorentz, P.C.W. Chu and A.M. Guloy: Phys. Rev. B **78** (2008) 060505(R).
- 51) F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan and M.-K. Wu: Nat. Acad. Sci. U.S.A. **105** (2008) 14262.
- 52) S. Li, C.de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J.W.Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K. Wu and P. Dai: Phys. Rev. B **79** (2009) 054503.
- 53) S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides: Phys. Rev. B **80** (2009) 064506.
- 54) 鉄系超伝導体では単位格子に2つの鉄原子を含んでおり、鉄の3dバンドは10あるが、この折りたたまれたブリルアンゾーンを、鉄原子1つで単位格子になるように広げることできる。ここでの波数はこの拡大されたブリルアンゾーンでの波数を表わす。
- 55) C. de la Cruz, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J.L. Zarestky, H.A. Mock, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang and P. Dai: Nature **453** (2008) 899. **メスバウアー効果と μ オンスピン共鳴の結果はさらに小さなモーメント $\sim 0.25\mu_B$ を報告した**; H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 077005.
- 56) N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Buechner, M. T. Fernandez-Diaz, M. Braden :Phys. Rev. B **82** (2010) 184521.
- 57) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10012.
- 58) Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, J.W. Lynn, M.A. Green, Y. Chen, T. Wu, G. Wu and X.H. Chen: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 257003.
- 59) K. Matan, R. Morinaga, K. Iida and J. Sato: Phys. Rev. B **79** (2009) 054526.
- 60) W. Bao *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 247001.
- 61) S. Lebegue: Phys. Rev. B **75** (2008) 035110.
- 62) D. J. Singh and M-. H. Du: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 237003.
- 63) C. Cao, P. J. Hirschfeld, and H-. P. Cheng: Phys. Rev. B **77** (2008) 220506(R).

- 64) S. Ishibashi, K. Terakura, and H. Hosono: *J. Phys. soc. Jpn.* **77** (2008) 053709.
- 65) K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.
- 66) F. Ma and Z. -Y. Lu: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 033111.
- 67) I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina and M.V.Sadovskii: *JETP Letters* **87** (2008) 560.
- 68) D.J. Singh and M.H. Du: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 094511.
- 69) I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina and M.V.Sadovskii: *JETP Letters* **88** (2008) 144.
- 70) I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina and M.V.Sadovskii: *JETP Letters* **88** (2008) 543.
- 71) A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh and M.H. Du: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134514.
- 72) F. Ma, W. Ji, J. Hu, Z.-Y. Lu and T. Xiang: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 177003.
- 73) I. I. Mazin, M.D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik and D.J. Singh: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 085104.
- 74) K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 226402.
- 75) Q. Si and E. Abrahams: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 076401.
- 76) K. Nakamura, R. Arita and M. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 093711.
- 77) V.I. Anisimov, Dm. M. Korotin, M.A. Korotin, A.V. Kozhevnikov, J. Kunes, A.O. Shorikov, S.L. Skornyakov and S.V. Streltsov: *J. Phys. Cond. Mat.* **21** (2009) 075602.
- 78) L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, H. Rosner: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134511.
- 79) H. Ishida and A. Liebsch: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054513.
- 80) A.V. Boris, N.N. Kovaleva, S.S.A. Seo, J.S. Kim, P. Popovich, Y. Matiks, R.K. Kramer and B. Keimer: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 027001.
- 81) W.Z. Hu, J. Dong, G. Li, Z. Li, P. Zheng, G.F. Chen, J.L. Luo and N.L. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 257005.
- 82) J. Yang, D. Hüvonen, U. Nagel, T. Rõõm, N. Ni, P.C. Canfield, S. L. Bud'ko, J.P. Carbotte and T. Timusk: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 187003.
- 83) M. M. Qazilbash, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, Lijun Zhang, D. J. Singh, M. B. Maple and D. N. Basov: *Nat. Phys.* **5** (2009) 647.
- 84) G.F. Chen, Z.G. Chen, J. Dong, W.Z. Hu, G. Li, X.D. Zhang, P. Zheng, J.L. Luo and N.L. Wang: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 140509.
- 85) D.H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A.S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D.J. Singh, Z. Hussain, T.H. Geballe, I.R. Fisher and Z.-X. Shen: *Nature* **455** (2008) 81.
- 86) M. Yi, D.H. Lu, J.G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, X.J. Zhou, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, Z. Hussain, D.J. Singh, I.R. Fisher and Z.-X. Shen: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 024515.
- 87) W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 093714.

- 88) W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and T. P. Devereaux: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 014508.
- 89) V. I. Anisimov, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, I. A. Izyumov: *Physica C* **469** (2009) 442.
- 90) H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Neupane, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, A.V. Federov, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang: *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 135701.
- 91) R. Yoshida, T. Wakita, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, S. Tsuda, Y. Takano, H. Takeya, K. Hirata, T. Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, H. Harima, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 034708.
- 92) A. Yamasaki, S. Imada, K. Takase, T. Muro, Y. Kato, H. Kobori, A. Sugimura, N. Umeyama, H. Sato, Y. Hara, N. Miyakawa, S. I. Ikeda: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 184511.
- 93) M. Aichhorn, S. Biermann, T. Miyake, A. Georges, M. Imada: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 064504.
- 94) T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, Chang Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield, and A. Kaminski: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 147003.
- 95) 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: *Eur. Phys. Lett.* **83** (2008) 47001.
- 96) 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** (2009) 017002.
- 97) J.K. Dong *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 087005.
- 98) K. Okazaki *et al.* *Science* **337** (2012) 1314.
- 99) T. Yoshida *et al.*: arXiv:1301.4818.
- 100) A. Kawabata, S. C. Lee, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, and M. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 103704.
- 101) S. C. Lee, A. Kawabata, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, and M. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 043703.
- 102) S. Onari and H. Kontani: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 177001.
- 103) F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann and A.I. Liechtenstein: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 195104.
- 104) Y. Imai, I. Solovyev and M. Imada: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 176405.
- 105) I.V. Solovyev *et al.*: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 045103.
- 106) レビューとして M. Imada and T. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 112001. また、以下の日本語テキスト、解説も参照: 今田正俊: 岩波講座 計算科学「計算と物質」第7章 (岩波書店、2012年) 今田正俊, 三宅隆: 固体物理 47 (2012) No.10, pp.469; 今田正俊, 三宅隆: 固体物理 47 (2012) No.3, pp.113; 三宅隆, 今田正俊: 固体物理 46 (2011) No.10, pp.493; 今田正俊: 固体物理 46 (2011) No.7, pp.351; 今田正俊, 常行真司: 日本物理学会誌 64 (2009) No.4, pp.283.

- 107) N. Marzari and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **56** (1997) 12847; I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **65** (2001) 035109.
- 108) M. Hirayama, T. Miyake and M. Imada: arXiv:1211.0597.
- 109) K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki: Phys. Rev. B **79** (2009) 224511.
- 110) V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges: Phys. Rev. B **78** (2008) 064518.
- 111) T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 023704.
- 112) T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada: Phys. Rev. Lett **108** (2012) 177007.
- 113) Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 097002.
- 114) C.L. Chen *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 15666.
- 115) T. Yokoya *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. **13** (2012) 054403
- 116) A. Georges, L. de' Medici, and J. Mravlje: Annual Reviews of Condensed Matter Physics **4** (2013) 137.
- 117) Y. Noda and M. Imada: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 176803