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

$$T_{\rm c} \approx 1.14\omega_c \exp(-1/z(\lambda - u)) \tag{1}$$

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 $\omega_c =$ 100K、 $\lambda = 0.4$ 、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 $T_c = 39$ 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WD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]

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

を解くと良い。k, pはフェルミ面上の波数、 $\Delta(k)$ は クーパー対 ($k \uparrow, -k \downarrow$)のギャップ関数、V(k, p)は k, pの電子間に働く相互作用、 v_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 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{l,m} v_l \{Y_l^m(\Omega_k)\}^* Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'})$ 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 $Y_l^m(\Omega_k)$ 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) や強的軌道秩序 (T_S) を示し、キャリアドープ (およびケミカルドープ) 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 $Q = (\pi, 0), (0, \pi)$ 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) 強的軌道秩序および (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} 軌道のウエイトを緑、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プ することで d 波超伝導が発現する [12-15]。低ドー プ領域の理論的記述は現在なお未解明の難問であ るが、最適ドープから過剰ドープ領域の記述は、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収めてきた。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 るバ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 ±δt) 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_{2q} 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、最適ドープ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、一軌道正方格 子ハバード模型

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c^{\dagger}_{k\sigma} c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$
(3)

で与えられる。 $c_{k\sigma}^{\dagger}$ は波数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。 $\epsilon_k = 2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t'\cos k_x\cos k_y +$ $2t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y)$ 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 H₀は、

$$\sum_{i,j,l,m,\sigma} t_{im,jl} c^{\dagger}_{im\sigma} c_{jl\sigma} = \sum_{\boldsymbol{k},l,m,\sigma} h^{0}_{lm}(\boldsymbol{k}) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}m\sigma} c_{\boldsymbol{k}l\sigma} (4)$$

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、

$$H_{U} = U \sum_{i,l} n_{il\uparrow} n_{il\downarrow} + U' \sum_{i,l < m} n_{il} n_{im} + J \sum_{i,l < m,\sigma\sigma'} c^{\dagger}_{im\sigma} c^{\dagger}_{il\sigma'} c_{im\sigma'} c_{il\sigma} + J' \sum_{i,l \neq m} c^{\dagger}_{il\uparrow} c^{\dagger}_{il\downarrow} c_{im\downarrow} c_{im\uparrow}$$
(5)

で与え、 $n_{il\sigma} = c^{\dagger}_{il\sigma}c_{il\sigma}$ 、 $n_{il} = \sum_{\sigma} n_{il\sigma}$ 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 $(n_{l\uparrow} \neq n_{l\downarrow})$ 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

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

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

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

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]。

$$\chi^{0}_{ll'mm'}(q) = -T \sum_{p} G_{lm}(p+q) G_{m'l'}(p) \qquad (8)$$

ここで $q = (\mathbf{q}, \omega_l)$ 、 $p = (\mathbf{p}, \epsilon_n)$ であり、 $\omega_l = 2\pi T l$, $\epsilon_n = (2l+1)\pi T$ 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 $n_{lm}^{c(s)}(q) = \sum_{k} \{c_{k+ql\sigma}^{\dagger}c_{km\sigma} + (-)c_{k+ql\sigma}^{\dagger}c_{km\sigma}\}$ 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5²×5²行列表示を用いて、

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

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 $\hat{h}^{x}(q) \geq \hat{h}^{x}(q) + \hat{U}^{x}\langle \hat{n}^{x}(q) \rangle$ 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、

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

と与えられる。ただし、

$$\hat{\chi}^{x}(q) = (\hat{1} - \hat{\chi}^{0}(q)\hat{U}^{x})^{-1}\hat{\chi}^{0}(q)$$
(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、 $\alpha_{S(C)} \equiv \max_{q} \alpha_{S(C)}(q)$ としてスピン(電荷)ストー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。(一軌道模型の場合、 $\alpha_{S(C)} \equiv \max_{q} \{(-1)U\chi^{0}(q)\}$ 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ーナー因 子を考察する [21, 22]。議論を単純にするため、既 約感受率 $\chi^0_{ll'mm'}(q)$ 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、ストーナー因子は $\alpha_S = U\chi^0, \alpha_C = (-U + 2U')\chi^0$ 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ヤグラム 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

$$\hat{\Phi}^{c(s)}(q) = \hat{\chi}^0(q) + \hat{X}^{c(s)}(q)$$
(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ーナー因子は、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

$$\Phi^c > \frac{U}{2U' - U} \Phi^s \tag{13}$$

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 $X^{AL,c}$ 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 $\Phi_{ll'mm'}^{s,c}(q)$ 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、

$$\hat{\chi}^{c} = (\sigma_{0} + (U\sigma_{0} + 2U'\sigma_{x})\Phi^{c})^{-1}\Phi^{c}$$
(14)

で与えられる。これを解くと、

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

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

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

$$\chi^{\text{mono}} = \chi^{c}_{1111} + \chi^{c}_{1122} = \frac{\Phi^{c}}{1 + (U + 2U')\Phi^{c}} (17)$$
$$\chi^{\text{quad}} = \chi^{c}_{1111} - \chi^{c}_{1122} = \frac{\Phi^{c}}{1 + (U - 2U')\Phi^{c}} (18)$$

ゆえに、2*U'* > *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 $\boldsymbol{Q} = (0, \pi), (\pi, 0)$]の揺らぎにより $X^{\text{AL},c}(0)$ が発達し、 $\boldsymbol{q} = 0$ の強的軌道秩序 ($n_{xz} \neq n_{yz}$)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 $\chi^{s}(q) =$ $\sum_{lm} \chi^{s}_{llmm}(q)$ を示す。 $\chi^{s}(q)$ は $Q = (\pi, 0), (0, \pi)$ 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 $\chi^{s}(\boldsymbol{q})$ および (b) 軌道感受率 $\chi^{\text{orb}}(\boldsymbol{q})$ 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 よる軌道揺感受率 $\chi^{\text{orb}}(q) = \chi^c_{2222}(q) - \chi^c_{2233}(q) - \chi^c_{3322}(q) + \chi^c_{3333}(q)$ の計算結果を図 6(b) を示す。 $\chi^{\text{orb}}(q)$ は q = 0に鋭いピークを有し、鉄系超伝導 体における強的な軌道揺らぎの発達が再現された。 $\chi^{\text{orb}}(0)$ 発散すると同時に、図 1(c) の一様軌道秩序 $(n_{xz} \neq n_{yz})$ を与える。

図 6(c) に、強的軌道揺らぎの強度 $S_c = (1-\alpha_C)^{-1}$ と反強的スピン揺らぎの強度 $S_s = (1-\alpha_S)^{-1}$ の温 度依存性および相互作用依存性 (inset) を示す。降温 につれて、 $S_c \ge S_s$ 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 $T = T_s$ (= 50meV) 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えた。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 $T_{str} = 50$ 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 $T_{mag} \leq T_{str}$ 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、バーテック ス補正の理論により、鉄系超伝導体のバラエティー 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 $T_{mag} \leq T_{str}$ 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ボンド秩序

A. VC を考慮したボンド秩序の理論

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バーテックス補正を 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。バーテックス補正は、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 qのボンド秩序の演算子

$$n^{f} = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\sigma}$$
(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、

$$\chi^{0}_{f_{1}f_{2}}(q) = -T \sum_{p} f_{1}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) G(p+q) G(p) f_{2}(\boldsymbol{p}, -\boldsymbol{q}) 20)$$

である。RPA によるボンド感受率は、

$$\chi_{ff}(q) = \chi_{ff}^0(q) - \frac{\chi_{f1}^0(q)U\chi_{1f}^0(q)}{1 + U\chi_{11}^0(q)}$$
(21)

であるが、 B_{1g} 対称性の一様 (q = 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 $\chi^0_{f1}(\mathbf{0}) = 0$ なので、式 (21) の第 2 項以降はゼロに なる。一般の q に対しても $\chi^0_{f1}(q) \ll \chi^0_{11}(q)$ 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。

$$\Phi_{f_1 f_2}(q) = \chi^0_{f_1 f_2}(q) + X_{f_1 f_2}(q) \tag{22}$$

 $X_{f_1f_2}(q)$ 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 $\chi^0_{f_1f_2}(q)$ を $\Phi_{f_1f_2}(q)$ に置き換えた

$$\chi_{ff}(q) = \Phi_{ff}(q) - \frac{\Phi_{f1}(q)U\Phi_{1f}(q)}{1 + U\Phi_{11}(q)}$$
(23)

で与えられる。 B_{1g} のボンド感受率の場合、対称性よ り $\Phi_{f1}(\mathbf{0}) = 0$ 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、 $X_{ff}(q) \propto \sum_p \chi^s(p+q)\chi^s(p)$ 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 $\chi_{ff}(q) \sim X_{ff}(q)$ 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 $|E_k| > \Lambda$ 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、パルケ図形のダイヤグラム計算が実 行可能である。それゆえ、「バイアスの無い高次ダ イヤグラム計算」が実行可能である。RG 方程式に より生成されるダイヤグラムの例を図 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 は計算アルゴリズムの都合上、fRG 法では低エネル ギー過程 $\Lambda \leq 0.1 E_F$ の計算は高精度で実行できる が、高エネルギー過程 $\Lambda \ge 0.1 E_F$ 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 $\Lambda_0 \sim 0.1 E_F$ のように小さくとり、 $|E_k| > \Lambda_0$ 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 $|E_k| < \Lambda_0$ 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 $\chi^{s}(\boldsymbol{q})$ 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_{1q} ボンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(q)$ の波数依存性を、そ れぞれ図 8(c)、(d) に示す。 $\boldsymbol{Q}_s, \boldsymbol{Q}_a, \boldsymbol{Q}_d$ は図 3 (b)に示している。スピン揺らぎは main nesting vector Q。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q = 0に最も強いピークを持ち、次の大 きなピークを $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q}_a \approx (0.5\pi, 0)$ に持つ。 $\chi^{\text{bond}}(\boldsymbol{0})$ の発散は図 3(c) の一様 B₁ 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、 $\chi^{\text{bond}}(\boldsymbol{Q}_a)$ 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 ($\boldsymbol{q} = \boldsymbol{0}$ at $T^*, \boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q}_a$ 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 されるダイヤグラムの例。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 $\chi^{s}(q)$ および (d) B_{1g} ボンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(q)$ の波数依存 性。 $Q_{s} = (\pi, \pi \pm \delta), Q_{a} \approx (0.5\pi, 0), Q_{d} \approx (0.5\pi, 0.5\pi)$ 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プ鉄系超伝導体 AFe₂As₂ (A=Cs,Rb) において、通常の鉄系の nematicity か ら 45 度傾いた「B₂a 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 AFe₂As₂のフェルミ面を示す。過剰ホールドープ 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 $\boldsymbol{Q} = (0.5\pi, 0)$ 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 q 依存性を図 9 (b) に示 すが、q=0の強的揺らぎが最も強く発達する。ボ ンド感受率 $\chi^{\text{bond}}(q)$ は $(1-\lambda_q)^{-1}$ に比例する。図9 (c) に q = 0 の B_{2q} 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、AFe₂As₂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(k, -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(k, k+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 $A_{1-x}Ba_xFe_2As_2$ の相図を解析した。ホールドープ 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)AFe₂As₂ (A = 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 = 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(電気的) 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、

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

$$I^{x}(k,k') = U^{x} + U^{x}\hat{\chi}^{x}(k-k')U^{x}$$
(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 〈km|kb〉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 $\omega_f (\sim \omega_c)$ 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、通常の 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 の既約感受率の 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 $|\Lambda^c(k,p)|^2$ (≫ 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 Î^x を以下に置き換えたものである。

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

ただし $\hat{\Lambda}^{L(\mathbf{R}),x}$ 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* ~ 60K)[34, 35]と、重い電子系 CeCu₂Si₂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*_± 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 MgB₂ 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 プ系 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 電子ドープ系 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 ダルギャップになる。(c) 超伝導固有値のドープ量依存性。 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プ 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 剰電子ドープ 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、 $d_{x^2-y^2}$ 波はノーダルギャップになり、 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 dx2-u2 波が実現する が [50]、Fe の 3d 軌道の SOI は ~ 50meV 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、得らえた固有値を図 11(b) に示す。横軸 *x* は電子ドープ量であり、*x* が 数%でГ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 f¹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 CeB₆ では電気4極子秩序、URu₂Si₂ 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ティックな超伝導を 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 CeCu₂Si₂ に対する最近の研究 結果を紹介する [37, 38]。CeCu₂Si₂ 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 傍であることからも、*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 MgB₂ 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、CeCu₂Si₂ 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、CeCu₂Si₂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 $\tau,$ 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、

$$H = H_0 + H_U, \qquad (27)$$
$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c^{\dagger}_{k\sigma} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma\tau} E^{f}_{\tau} f^{\dagger}_{k\tau\sigma} f_{k\tau\sigma}$$
$$+ \sum_{k\sigma\tau} (V_{k\tau\sigma} f^{\dagger}_{k\tau\sigma} c_{k\sigma} + \text{h.c}) \qquad (28)$$

 $(\mathbf{O} \mathbf{F})$

と書かれる。 ϵ_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、 $V_{k\tau\sigma}$ 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、SU(2) 対称性 は成り立たない。強い SOI は $V_{k\tau\sigma}$ 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。CeCu₂Si₂ 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)ランクの多極子は、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、エキゾティックな超伝導 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 CeCu₂Si₂ 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・8・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、CeCu₂Si₂ 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

- [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. Kontai, 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)

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。

- [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