

光電子分光で見る強相関物質と超伝導体

藤森 淳 (東京大学大学院理学系研究科)

物質が示す磁性、超伝導、金属-絶縁体転移などの多様な物性は、電子間相互作用とそれにより生じる電子の絡み合った運動（電子相関）が原因となって現れている。電子間相互作用・電子相関を最も直接的かつ詳細に調べる方法として、光電子分光（とくに角度分解光電子分光 ARPES）は絶大な威力を発揮してきた。近年では時間分解 ARPES で過渡的な電子状態の観測も可能になってきた。ARPES では光子を吸収して真空中に放出された光電子のエネルギー・運動量・スピン分布を計測するが、これらの分布は光電子放出で残された正孔の運動を反映している。このため、光電子スペクトルは単なるバンド構造ではなく、電子相関の衣を着て伝搬する正孔の一粒子グリーン関数を表している。光電子スペクトルからは電子間相互作用・電子相関がわかるだけでなく、フォノン・スピン揺らぎ・電荷揺らぎなどのボゾン励起のエネルギーやボゾン-電子結合の強さもわかり、輸送現象や超伝導機構の研究に重要な寄与をしてきた。また、長距離秩序（短距離秩序）によりフェルミ面を開くギャップ（擬ギャップ）は、磁気秩序・電荷整列・超伝導などそれぞれの秩序の性格を反映する。本講義では、強相関電子系の光電子分光の基本原理から始めて、ARPES で見えるバンド構造とフェルミ面が電子相関にどう影響されるのか、ボゾン励起や長距離秩序・短距離秩序にどう影響されるのかを、実際の強相関酸化物とそのヘテロ構造、高温超伝導体、強磁性半導体を例に解説していく。

1 光電子分光の原理と得られる情報

- 1.1 一粒子スペクトル関数
- 1.2 一電子近似での光電子スペクトル
- 1.3 バンド分散とフェルミ面
- 1.4 電子相関効果
 - 1.4.1 フェルミ準位近傍のスペクトル関数
 - 1.4.2 高エネルギー部分も含むスペクトル関数
 - 1.4.3 電子とボゾン励起との結合
- 1.5 化学ポテンシャルのシフト

2 強相関物質・超伝導体

- 2.1 モット絶縁体とモット転移
- 2.2 反強磁性秩序・電荷秩序
- 2.3 BCS 超伝導体
- 2.4 高温超伝導体の擬ギャップ

1 光電子分光の原理と得られる情報

1.1 一粒子スペクトル関数

光電子分光実験では、一定のエネルギー $h\nu$ をもった光子を吸収して物質より放出される電子のエネルギー分布・運動量分布を測定する。その分布は、**一粒子スペクトル関数** $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ [あるいは、それを運動量 $\mathbf{k}$ で積分した**スペクトル状態密度** $\rho(\omega)$] で与えられる [1]。 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は、エネルギー ε 、運動量 $\mathbf{k}$ の電子またはホール 1 個を多電子系に励起するときの遷移確率を表わしている。電子の化学ポテンシャルを μ とすると、フェルミ分布関数 $f(\varepsilon) \equiv 1/[1 + \exp(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T})]$ を用いて、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)f(\varepsilon)$ および $\rho(\varepsilon)f(\varepsilon)$ が占有状態を反映する光電子スペクトル、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)(1 - f(\varepsilon))$ および $\rho(\varepsilon)(1 - f(\varepsilon))$ が非占有状態を反映する逆光電子スペクトルを与える。

また、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は多電子系におけるコヒーレントな励起である準粒子励起もインコヒーレントな励起も含んだ、一粒子のダイナミクスに関する情報をすべて含んだ量である。一粒子の振る舞いは、複素電気伝導度 $\sigma(\omega)$ 、動的帯磁率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ などの二粒子応答とともに、強相関係の熱力学的性質、磁性、輸送現象などを理解する基本となっている。

強相関係においては、 $k_B T$ スケールの電子構造と eV スケールの電子構造が互いに密接に関連している。このため、 $k_B T$ スケールから eV スケールのスペクトルが容易に測定できる光電子分光は重要な情報を与える。“eV スケールの電子構造”とは、各原子軌道のエネルギー ($\varepsilon_d, \varepsilon_p, \dots$)、原子軌道間の移動積分 (t)、原子内の電子間クーロン反発 (U) が直接顔を出す。これらの大きな“裸の”量が相互作用によって繰り込まれ、近藤温度 T_K 、超交換相互作用 J など $k_B T$ のオーダーの“低エネルギー・スケール”が出現するからである。

1.2 一電子近似での光電子スペクトル

電子相関を無視すると、固体内の N 個の電子の状態は 1 個のスレーター行列式 $\Psi_N = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|$ で表わすことができる。 N 個の電子はそれぞれの軌道 ψ_i ($i = 1, \dots, N$) を占め、それぞれのエネルギー ε_i ($i = 1, \dots, N$) を持つ。これを**一電子近似**と言う。光電子分光では、図 1(a) に示すように、単色光を吸収して真空準位より上に飛び出てきた電子（光電子）の運動エネルギー分布を測定する。エネルギー ε_i の電子がエネルギーを $h\nu$ の光子を吸収し、固体の外に光電子として飛び出したとき、光電子のエネルギー ε_{kin} は、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_i + h\nu - V_0 \quad (1)$$

(V_0 : 真空準位) で与えられる。光電子スペクトルは、フェルミ準位 μ (=電子の化学ポテンシャルの位置) から放出された光電子の運動エネルギーを原点とし、運動エネルギーの減る方に向かって測る**結合エネルギー** $E_B (\equiv h\nu - \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 + \mu = -\varepsilon_i + \mu)$ を横軸としてプロットされることが多い。

逆光電子分光では、図 1(b) に示すようにエネルギーの揃った電子線を物質に当て、放出される光子を観測することによって非占有電子状態を調べる。入射電子の運動エネルギーを ε_{kin} 、電子の落ち込む先の固体内の終状態のエネルギーを ε_f 、放出される光子のエネル

ギーを $h\nu$ とすると、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_f + h\nu - V_0 \quad (2)$$

の関係がある。

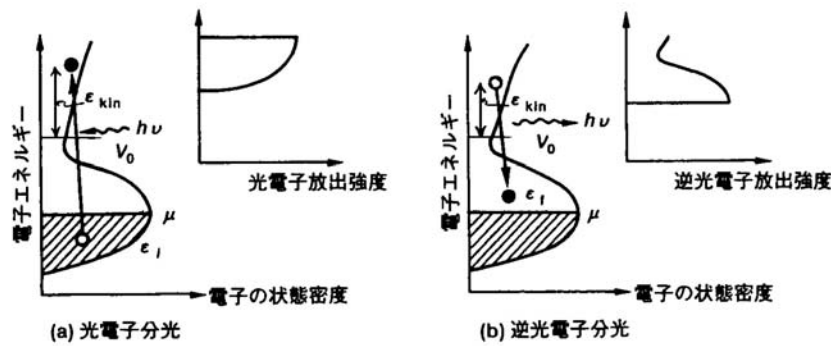


図 1: 光電子分光・逆光電子分光の原理 [2]

一電子近似では、結晶中の電子はそれぞれブロッホ状態 $\psi_{\mathbf{k}}$ を占める。単結晶試料を用い、特定の方向に放出される光電子を観測する**角度分解型光電子分光 (ARPES)・逆光電子分光**では、ブロッホ電子のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ のみならず運動量 $\hbar\mathbf{k}$ も測定する。 $\hbar\mathbf{k}$ を決めるには、エネルギー保存則 (式 (1)) に加えて、運動量の単結晶表面に平行な成分が光電子放出において保存することを用いる。一次元性または二次元性の強い物質を一次元鎖または二次元面に平行な面で僻開した場合、ブロッホ電子の結晶表面に垂直な方向の $\mathbf{k}$ -分散を無視できるので、光電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ の表面に平行な成分 $\hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決めれば、ブロッホ電子の運動量の一次元鎖または二次元面に平行な成分 $\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決められ、バンドの分散関係 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ を決定できる。 $\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m_e}$ (m_e : 電子の質量) であるから、運動量の表面に平行な成分は、 $\hbar|\mathbf{k}_{\parallel}| = \hbar|\mathbf{K}_{\parallel}| = \sqrt{2m_e\varepsilon_{\text{kin}}}|\cos\theta|$ (θ : $\mathbf{K}$ と表面のなす角) で与えられる。三次元結晶のバンドの分散関係の決定には、結晶表面に垂直な成分 $\mathbf{k}_{\perp}$ も決めなければならない、そのためにはいろいろな仮定を設けてスペクトルを解析する必要がある [2]。

角度分解光電子・逆光電子スペクトルを表わすスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は、一電子近似が成り立つときには鋭いピーク (デルタ関数) となる。

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3)$$

ここで、 $\varepsilon = \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu$ とし、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の $\varepsilon < \mu$ の部分が光電子スペクトル、 $\varepsilon > \mu$ の部分が逆光電子スペクトルを表わす。光電子放出過程・逆光電子放出過程は、固体内のブロッホ状態と真空準位より上の自由電子的な状態との間の光学遷移であるから、実測されるスペクトルは、スペクトル関数に遷移確率 (双極子遷移行列要素の絶対値の 2 乗で、偏光方向、原子軌道成分に依存する) をかけたものである [2]。バンドがフェルミ準位を横切る点の集合 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \mu$ (三次元 $\mathbf{k}$ 空間では曲面、二次元 $\mathbf{k}$ 空間では曲線) が**フェルミ面**を与える。

角度積分型光電子分光・逆光電子分光では、スペクトル関数を運動量で積分した**状態密度** $\rho(\varepsilon) (\equiv \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \varepsilon))$ が測定される。一電子近似では、状態密度は結晶中のブロッホ電子

の状態密度に他ならない： $\rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$

1.3 バンド分散とフェルミ面

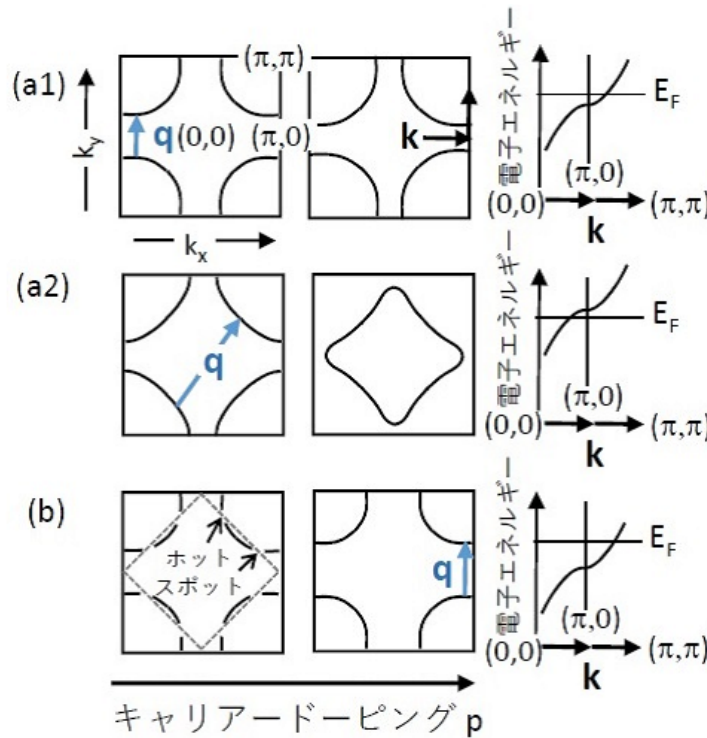


図 2: 最適ドープからオーバードープ領域にかけての銅酸化物高温超伝導体のバンド分散とフェルミ面 [3]。右端は、キャリアドープ量が最大の時の $\mathbf{k} = (0, 0) \rightarrow (\pi, 0) \rightarrow (\pi, \pi)$ 方向のバンド分散。左は二次元運動量 ($\mathbf{k}$) 空間の第 1 ブリルアン域におけるフェルミ面とそのドープ量依存性。(a1) ホールドープ型で第二近接 Cu 間の移動積分 t' が大きい場合 [4]。 $\mathbf{q} \sim (0, \pi/2)$ はネスティングベクトルの一つ。(a2) t' が小さい場合。 t' が大きい物質でも、2 層系の結合バンドのフェルミ面はこのようになる。ネスティングベクトルは $\mathbf{q} \sim (\pi, \pi)$ 。(b) 電子ドープ型 [5]。破線は反強磁性ブリルアン域。ネスティングベクトルは (a1) に比べてやや長めの $\mathbf{q} \sim (0, \pi/2)$

ARPES で明らかになった強相関物質のバンド分散とフェルミ面の代表例として、最適ドープからオーバードープ領域にかけての銅酸化物高温超伝導体の結果を図 2 に示す。これらの領域ではスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は (最適ドープからアンダードープ領域で擬ギャップが開く $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 周辺を除いて) 明瞭なピークを示し、ピーク・エネルギーの $\mathbf{k}$ 分散 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ はバンド計算とよく対応している。すなわち、図 2 の右端に示したように、 $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ でバンドは鞍点を形成し、そこから離れた $\mathbf{k}$ 領域では強く分散するバンドがフェルミ準位を横切る。バンド分散の全幅は、第一原理計算によれば、Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と面内の酸素 $2p_x$, $2p_y$ 軌道の強い混成のため ~ 4 eV に達する。これらのバンド分散とフェルミ面は、正方格子上の単一軌道 (Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道) タイトバインディング・モデル

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 - 2t(\cos k_x a + \cos k_y a) - 4t' \cos k_x a \cos k_y a \quad (4)$$

で、最近接移動積分 $-t$, 第二近接移動積分 $-t'$ をパラメータとして適当に選ぶことによってよく表すことができる。

以上のバンド分散を反映して、図2の左部分に示したようなフェルミ面が形成される。Cu 当たりのホールドーピング量を p とすると、フェルミ面はブリルアン域の角 $\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ を中心とした面積 $(1+p)$ のホール型フェルミ面¹ (図2(a1) 右方)、あるいは $\mathbf{k} = (0, 0)$ (Γ 点) を中心とした面積 $1-p$ の電子型フェルミ面 (図2(a2) 右方) が形成される。

バンド分散やフェルミ面の形状は物質に依存し、超伝導転移温度 T_c をはじめとして多くの物性に物質依存性をもたらす [6]。Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道への酸素 $2p$ 軌道 (面内酸素の $2p_{x,y}$ 軌道の他に頂点酸素の $2p_z$ 軌道も)、Cu $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道、Cu $4s$ 軌道の混成の違いが原因であるが、単一軌道モデルでは第二近接 Cu 間の移動積分 t' の違いで表すことができる。Cu 原子と頂点酸素との距離が近いと t' が小さく、遠いと大きくなる。 t' の大きい物質のフェルミ面は、図2(a1) に示すように $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ を挟んで向かい合うフェルミ面が $\mathbf{q} \sim (0, \pi/2)$ でネスティングの条件を満たし、電荷密度波を形成しやすくなっている。 t' の小さい物質では図2(a2) のようなフェルミ面となり、 (π, π) 付近の非整合な $\mathbf{q}$ がネスティング条件を満たし、スピン・電荷ストライプ (いわゆる $1/8$ 不安定性) の原因になっている可能性がある [7]。

1.4 電子相関効果

多電子状態を1個のスレーター行列式で表す一電子近似では、各電子はそれぞれのブロッホ軌道 $\psi_{\mathbf{k}}$ に永久に留まっている。しかし、実際は電子間相互作用のため、ある時間後には電子同士が衝突し、他のブロッホ軌道に散乱される。そこで、ブロッホ軌道 $\mathbf{k}$ にある電子とブロッホ軌道 $\mathbf{k}'$ にある電子が衝突し、異なる Block 軌道 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ および $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$ に散乱される効果 (図3) を取り入れるため、スレーター行列式 $\Psi_N = |\psi_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}'}\psi_{\mathbf{k}''}\dots|$ に散乱によって生じる他のスレーター行列式 $|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\psi_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}\psi_{\mathbf{k}''}\dots|$ ($\mathbf{q}$ は様々な値をとる) を混成させる。散乱は1回に限らず、何回も (一般には無限回) 起こるので、多くのスレーター行列式が混成する。このような複数のスレーター行列式の線型結合で表さなければならない状態を、**電子相関** (electron correlation) のある状態と呼ぶ。

図3に様々なタイプの電子-電子散乱を Feynman 図形で示す。いずれの散乱でも2電子の運動量の和が保存されるので、散乱が何回繰り返されても電子系の全運動量 $\sum_{q=1}^N \hbar \mathbf{k}^{(q)}$ は保存される。 N 電子系の基底状態は普通は全運動量 $= 0$ であるが、基底状態に運動量 $\hbar \mathbf{k}$ の電子を1個付け加えると電子系の全運動量は $\hbar \mathbf{k}$ となり、これも電子-電子散乱により不変である。基底状態から運動量 $\hbar \mathbf{k}$ の電子を1個引き抜いたあと (運動量 $-\hbar \mathbf{k}$ のホールを付け加えたあと) の電子系の全運動量 $-\hbar \mathbf{k}$ も、電子-電子散乱 (ホール-ホール散乱) により不変である。したがって、付け加えた1個の電子の運動量、1個のホールの運動量は良い量子数で保存量である。

一電子近似の範囲では、バンド電子のエネルギー ε を $\mathbf{k}$ の関数として $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ と定義できたが、電子-電子散乱のためにバンド電子は有限の寿命 $\tau_{\mathbf{k}}$ を持ち、有限のエネルギー幅 (半値全幅) $\hbar/\tau_{\mathbf{k}}$ を持つ。また、電子-電子散乱は、バンド電子のエネルギー $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ を有限値 $\Delta E_{\mathbf{k}}$ だけシフトさせる。図4に、このようなバンド構造の変化を模式的に示す。1

¹面積=ホール数とするために、面積の単位を第1ブリルアン域の面積の半分にとっている。

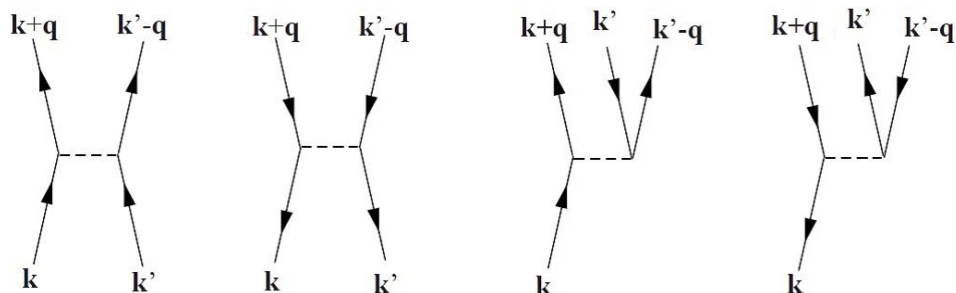


図 3: ブロッホ軌道間の電子-電子散乱。上向き矢印は電子、下向き矢印はホール、破線は電子間相互作用を表す。時間 t は下から上へ流れる。左より、電子と電子の散乱 $(\mathbf{k}) + (\mathbf{k}') \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}) + (\mathbf{k}' - \mathbf{q})$ 、ホールとホールの散乱 $(\mathbf{k}) + (\mathbf{k}') \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}) + (\mathbf{k}' - \mathbf{q})$ 、電子による電子-ホール対励起 $(\mathbf{k}) \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}) + (\mathbf{k}') + (\mathbf{k}' - \mathbf{q})$ 、ホールによる電子-ホール対励起 $(\mathbf{k}) \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}) + (\mathbf{k}') + (\mathbf{k}' - \mathbf{q})$ 。ここで、 $\underline{\mathbf{k}}$ はブロッホ軌道 $\mathbf{k}$ に空いたホールを表す。

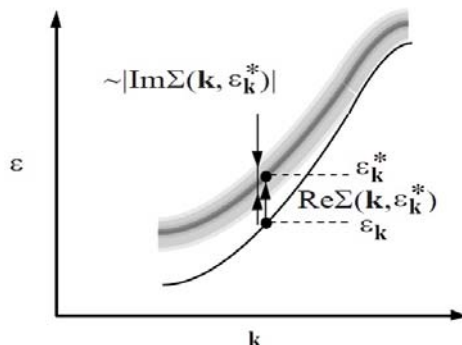


図 4: 電子-電子散乱（電子相関）によるバンド構造の変化の模式図。実線は電子相関のない場合のバンド構造 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ 。電子相関によるエネルギーのずれを自己エネルギーの実部 $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ 、幅を自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ として表す。

電子近似では細い線で描かれるエネルギー・バンドが、電子相関効果により幅を持っている。**電子相関による“ぼけ”はエネルギー方向に起こり、運動量方向には起こらない。**

寿命幅に比例した虚部とエネルギーのずれに等しい実部をもつ複素数の量**自己エネルギー** (self-energy) を定義する。自己エネルギーはエネルギー ε と運動量 $\hbar\mathbf{k}$ の関数で、 $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と書かれる。バンド電子のピーク (**準粒子ピーク**) のエネルギーは、

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (5)$$

の解 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ で与えられ、エネルギー分布幅は虚数部 $\sim |\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)|$ に比例する。式 (5) の作図による解法を図 5 に示す。

電子相関のある場合、多電子系の波動関数は複数のスレーター行列式の線型結合で表わされるので、各々のブロッホ軌道のエネルギーは意味を失う。光電子分光・逆光電子分光で測定されるのは、系の電子数を N 個から $N - 1$ 個あるいは $N + 1$ 個に増減させたときの電子系全体のエネルギーおよび運動量の変化である。基底状態 Ψ_g^N にある N -電子系の

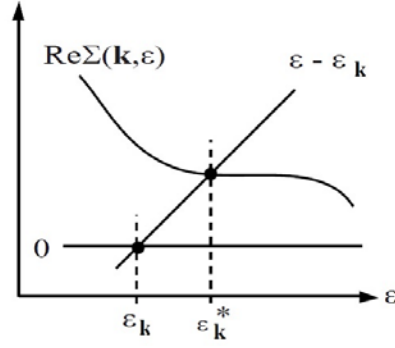


図 5: $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (5)) の作図による解法。

光電子・逆光電子スペクトルを与えるスペクトル関数は、

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N) + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N), \quad (6)$$

で与えられる [8]。ここで、 Ψ_i^{N-1} は $N-1$ -電子系の、 Ψ_i^{N+1} は $N+1$ -電子系の固有状態、 E_g^N は N -電子系基底状態の固有エネルギー、 E_i^{N-1} 、 E_i^{N+1} は $N-1$ -電子系、 $N+1$ -電子系の固有エネルギー、 $c_{\mathbf{k}}$ 、 $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ は運動量 $\mathbf{k}$ を持つブロッホ電子の消滅・生成演算子である。 $\varepsilon \equiv \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu < \mu$ は光電子スペクトル部分を、 $\varepsilon > \mu$ は逆光電子スペクトル部分を表わす。光電子スペクトルにおける結合エネルギー E_B は μ を基準に測り、 $E_B = -\varepsilon + \mu = E_i^{N-1} - E_g^N + \mu$ で定義される。スペクトル関数 (式 (6)) は、**一粒子グリーン関数**:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -i \int_0^\infty dt \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}\} | \Psi_g^N \rangle e^{i\varepsilon t - 0^+ t} \\ &= \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}}^\dagger \frac{1}{\varepsilon + i0^+ + H - E_g^N} c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle + \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon + i0^+ - H + E_g^N} c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \\ &= \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N} - i\pi \delta(\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N) \right] \\ &\quad + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N} - i\pi \delta(\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

の虚部で与えられる:

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \varepsilon). \quad (8)$$

ここで、 H は多電子系のハミルトニアン、 P は積分主値を表わす²。一電子近似では、グリーン関数は $G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = 1/[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i0^+]$ で与えられることが式 (7) から導ける。これを

² $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は $G(\mathbf{k}, t) \equiv -i\theta(t) \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger\} | \Psi_g^N \rangle$ のフーリエ変換、 $\{A, B\} \equiv AB + BA$ 、 $A(t) \equiv e^{iHt} A e^{-iHt}$ である。

式 (8) に代入すると $A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ (式 (3)) が得られ、 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ に重み 1 のデルタ関数的ピークが現われる。電子相関が働くと、裸の電子、正孔に代って「相互作用の着物を着た」電子、正孔が系の**素励起 (準粒子)**となる。準粒子は、そのエネルギーが電子・正孔のエネルギー $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ からずれ、有限の寿命を持つ。このエネルギーのずれと寿命幅を表すのが複素数である**自己エネルギー** $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の実部と虚部で、グリーン関数は

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (9)$$

で与えられる (**ダイソン方程式**)。自己エネルギーの補正が加わったスペクトル関数は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \varepsilon) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2 + [\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

と書ける。方程式 (5) の解 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ が $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ のピークを与え、**準粒子バンド** $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ を与える。

$\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ のまわりでテーラー展開して式 (10) に代入すると、ローレンツ型関数に似た関数

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq \frac{z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{\pi} \frac{-z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^*]^2 + [z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2}, \quad (11)$$

が得られる。ここで、 $z_{\mathbf{k}}(\varepsilon) \equiv [1 - \partial \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) / \partial \varepsilon]^{-1} (< 1)$ は**繰り込み因子**と呼ばれる量である。式 (11) は、準粒子ピーク近傍のスペクトル関数が、積分強度 $\sim z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) (< 1)$ 、半値幅 $-2z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ をもつローレンツ型関数で近似されることを示している。

グリーン関数は線型応答関数であり、因果率に従う。すなわち、グリーン関数の実部と虚部は**クラマース-クローニツヒの関係**を満たし、複素 ε 平面の上半分で解析的になる。このために、自己エネルギーの実部と虚部もクラマース-クローニツヒの関係を満たす： $\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \mu) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$ 、 $\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon') - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \mu)}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$ 。この関係は、系の微視的な性質 (絶縁体か、金属かなど) に関わらず満足されなければならない。

1.4.1 フェルミ準位近傍のスペクトル関数

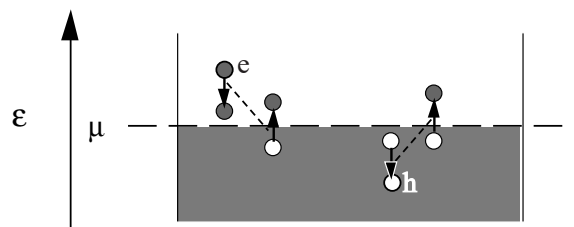


図 6: フェルミ準位 μ 近傍の電子 (e) の寿命を決める電子-電子散乱 (左) と、ホール (h) の寿命を決める電子-電子散乱 (右)

フェルミ準位近傍のスペクトル関数を、フェルミ液体について詳しく見てみる。フェルミ準位のわずかに上側 (下側) に付け加えられた電子 (ホール) は、図 6 に示すように電

子-電子散乱により電子-ホール対を励起してエネルギーを失う。エネルギー ε の電子が励起できる電子-ホール対の状態数は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例するので、フェルミ準位 μ 近傍の準粒子が電子励起により散乱される確率は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例する。したがって、 $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \propto \hbar/\tau$ は $(\varepsilon - \mu)^2$ に比例する。クラマース-クロニツヒ関係式を満たすためには、 $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は μ 近傍で奇関数で、テーラー展開の最低次 ($\varepsilon - \mu$ に比例した部分) は負の傾きを持つ必要がある³：

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq -\alpha_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu) - i\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2. \quad (12)$$

ここで、 $\alpha_{\mathbf{k}}$ 、 $\beta_{\mathbf{k}}$ は正の定数である。

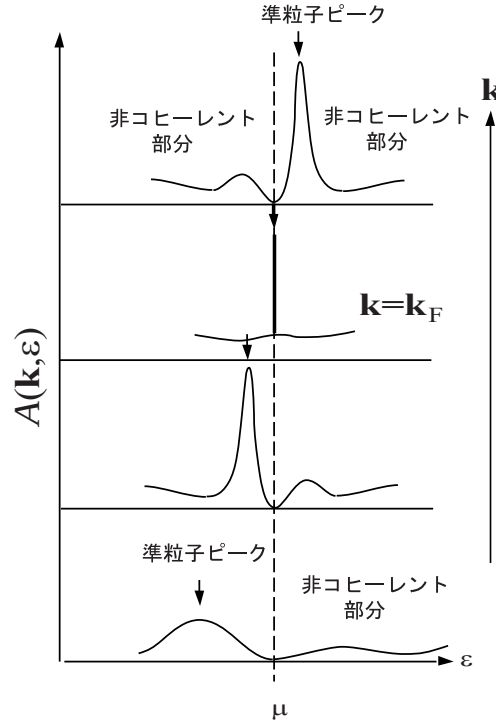


図 7: フェルミ液体の一粒子スペクトル関数のフェルミ面近傍での振舞い。準粒子ピーク以外の部分は非コヒーレント部分。

フェルミ液体の自己エネルギー (12) を一粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (11)) に代入すると、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &\simeq \frac{1}{\pi} \frac{\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)]^2 + \beta_{\mathbf{k}}^2(\varepsilon - \mu)^4} \\ &= \frac{z}{\pi} \frac{z\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \mu - z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^2 + [z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2]^2} \end{aligned} \quad (13)$$

が得られる。ここで、 $z_{\mathbf{k}} \equiv 1/(1+\alpha_{\mathbf{k}})$ (< 1) である。このスペクトル関数は、図 7 に示すように、 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ にピーク (準粒子ピーク) を持ち、ピークは、半値全幅 $\hbar/\tau_{\mathbf{k}} \approx -2z_{\mathbf{k}}\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ をもつローレンツ型関数で近似される。準粒子ピークの幅は、図 7 に示すように化学ポテ

³ここでは簡単のために $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \mu) = 0$ とする。

ンシャル μ から離れるにつれて増大する。準粒子ピーク以外の部分をスペクトル関数の**非コヒーレント部分**と呼び、**コヒーレント部分**である準粒子ピークと区別する。準粒子ピークが定義できるのは、準粒子ピークの寿命幅が $|\varepsilon - \mu|$ より小さい範囲なので、

$$-2z_{\mathbf{k}}\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = 2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon - \mu)^2 < |\varepsilon - \mu|$$

を満たす必要がある。したがって、フェルミ準位近傍 $|\varepsilon - \mu| < 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}$ の範囲に準粒子が存在する。(従って、 $\varepsilon_{QP} \equiv 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}$ は準粒子バンドのエネルギースケールと言ってよい。) 準粒子ピークを表すローレンツ関数に似た関数 (13) には 1 より小さい係数 $z_{\mathbf{k}}$ が掛かっており、準粒子ピークの積分強度は 1 より小さい。残りのスペクトル強度 $1 - z_{\mathbf{k}}$ が非コヒーレント部分として、広いエネルギー範囲に分布する。

フェルミ液体のフェルミ面近傍での一粒子スペクトル関数の振る舞いをさらに詳しく見てみる。図 7 に示すように、 $\mathbf{k}$ がフェルミ面に近づくにつれて準粒子ピークは狭くなっていき、 $\mathbf{k}$ がフェルミ波数 $\mathbf{k}_F$ と等しくなるとデルタ関数になるが、それまではスペクトル関数を μ の近傍で

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq \frac{\beta_{\mathbf{k}}}{\pi} \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2} \propto -\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$$

と展開でき、フェルミ準位ではスペクトル強度がゼロになることがわかる。 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ で準粒子ピークがデルタ関数 $z_{\mathbf{k}}\delta(\varepsilon - \mu)$ となると、それ以外の重み $1 - z_{\mathbf{k}}$ の部分 (非コヒーレント部分) は、式 (13) を $\varepsilon = \mu$ 近傍で展開して、

$$A(\mathbf{k}_F, \varepsilon) = \frac{z_{\mathbf{k}_F}}{\pi} \frac{z_{\mathbf{k}_F}\beta_{\mathbf{k}_F}}{1 + z_{\mathbf{k}_F}^2\beta_{\mathbf{k}_F}^2(\varepsilon - \mu)^2} \rightarrow \frac{z_{\mathbf{k}_F}^2\beta_{\mathbf{k}_F}}{\pi} (\varepsilon \rightarrow \mu),$$

となり、非コヒーレント部分が $\varepsilon = \mu$ で有限の強度をもつ。

1.4.2 高エネルギー部分も含むスペクトル関数

フェルミ液体のスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を $\mathbf{k}$ - ε 空間で強度プロットしたものを図 8 に示す。準粒子バンド $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ がフェルミ準位 μ を横切る波数 ($\varepsilon_{\mathbf{k}} = \mu$ を満たす $\mathbf{k}$) がフェルミ波数 $\mathbf{k}_F$ で、 $\mathbf{k}$ 空間における $\mathbf{k}_F$ の集合がフェルミ面である。準粒子がフェルミ準位を横切るときにデルタ関数になるので、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ をフェルミ準位まで積分した運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ は、図 8 に示すように、 $\mathbf{k}_F$ で不連続な飛びを示す。したがって、 $n(\mathbf{k})$ が不連続などびを示す $\mathbf{k}$ の集合としてもフェルミ面を定義できる。そのようにして定義されたフェルミ面が囲む体積 (を $(2\pi)^3$ で割ったもの) は電子密度 $\bar{n}$ ($\equiv N/V$) に等しく、相互作用に依存しない。これは**ラッティンジャーの総和則**とよれば、フェルミ液体の重要な性質となっている。

図 8 に示した準粒子バンドの分散 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^* = z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + \mu$ は、電子相関のない場合のバンド分散 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ に比べて、 μ を中心に分散幅が $z_{\mathbf{k}}$ (< 1) 倍に狭くなっている。すなわち、準粒子の質量 m^* が、電子相関のない場合の m_b に比べて、 $z_{\mathbf{k}}^{-1}$ (> 1) 倍に増大している。準粒子バンドがフェルミ準位を横切るときの速度 $v_F \equiv (1/\hbar)d\varepsilon_{\mathbf{k}}^*/dk$ (**フェルミ速度**と呼ばれる) も、同様に $z_{\mathbf{k}}$ 倍に減少している。これは、電子が互いに避けあって運動するために、速度が遅くなるという電子相関効果のためと考えられる。 $z_{\mathbf{k}}$ は**繰り込み因子**

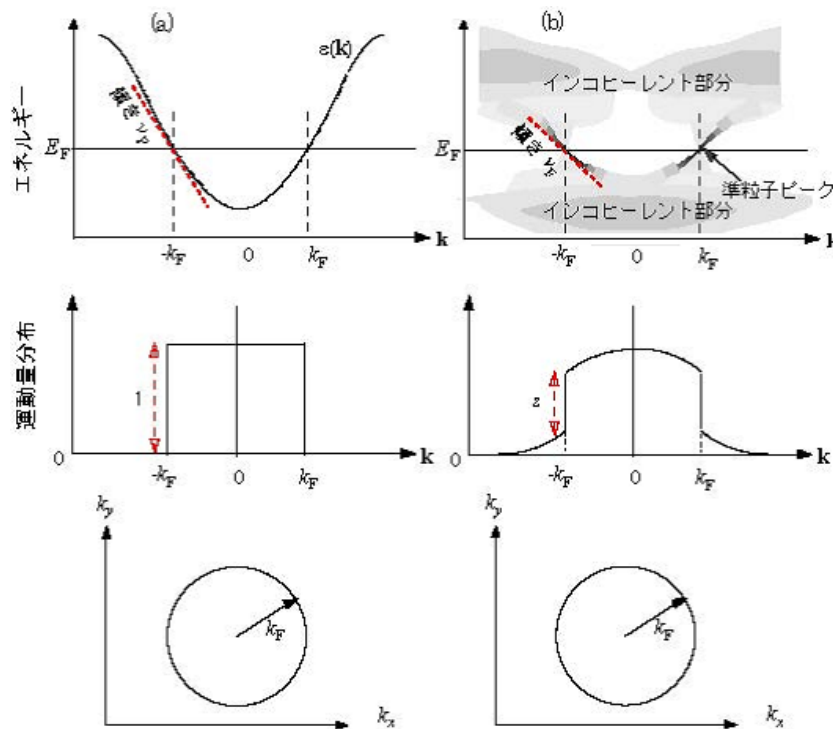


図 8: 2次元電子系のバンド構造 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ 、運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ 、フェルミ面 $\mu = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ 、 k_F はフェルミ波数、 v_F はフェルミ速度（フェルミ準位 E_F における電子の群速度）[9]。(a) 相互作用のない場合。(b) 電子相関のある場合。 z (< 1) は繰り込み因子。グレイ・スケールの濃淡はスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の強度分布を表す。

と呼ばれ、一般の自己エネルギーに対して、

$$z_{\mathbf{k}} \equiv \left[1 - \frac{\partial \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]^{-1} \bigg|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F, \varepsilon=\mu}$$

で定義される。繰り込み因子 $z_{\mathbf{k}}$ の物理的意味を考えるため、フェルミ面上の電子の生成・消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ 、 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ を用いて、 $z_{\mathbf{k}} \equiv |\langle \Psi_{N-1,g} | \hat{a}_{\mathbf{k}} | \Psi_{N,g} \rangle|^2 = |\langle \Psi_{N+1,g} | \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle|^2$ と表わすと、 $z_{\mathbf{k}}$ が小さいほど、電子またはホールの付加により他の電子が追従して変化する電子相関の効果が強いことを示していることがわかる。運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ は、図 8 に示すように、準粒子ピークがフェルミ準位を横切る $\mathbf{k}$ （フェルミ面）での不連続なとびの量は、準粒子ピークのスペクトル重み $z_{\mathbf{k}}$ (< 1) に等しい。

フェルミ液体の自己エネルギー (12) は、実際の自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を $\varepsilon = \mu$ のまわりでテーラー展開した最低次の項であり、これを広いエネルギー範囲にまで拡張することはできない。たとえば、自己エネルギーが満たすべきクラマース-クローニツヒ関係式は、広いエネルギー範囲の積分を行うので、満たされない。式 (12) が $|\varepsilon - \mu| \rightarrow \infty$ で発散することを考えると、積分も発散してしまうことがわかる。そこで、クラマース-クローニツヒ関係式を満たす自己エネルギーの例として、

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = g_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon - \mu}{(\varepsilon - \mu + i\Gamma_{\mathbf{k}})^2} \quad (14)$$

の関数形を考える (図 9)。式 (14) を $\varepsilon = \mu$ のまわりでテーラー展開すると、

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) \simeq -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\Gamma_{\mathbf{k}}^2}(\varepsilon - \mu) - 2i\frac{g_{\mathbf{k}}}{\Gamma_{\mathbf{k}}^3}(\varepsilon - \mu)^2 \quad (15)$$

となり、式 (12) と比較すると、式 (12) の係数 $\alpha_{\mathbf{k}}$ 、 $\beta_{\mathbf{k}}$ は、

$$\alpha_{\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}^2, \quad \beta_{\mathbf{k}} = 2g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}^3 = 2\alpha_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}}$$

で与えられる。さらに、電子相関の強い極限 ($z_{\mathbf{k}} \ll 1$) では

$$\alpha_{\mathbf{k}} = 1 + 1/z_{\mathbf{k}} \simeq 1/z_{\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = 2\alpha_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}} \simeq 2/z_{\mathbf{k}}\Gamma_{\mathbf{k}}$$

となり、ともに $z_{\mathbf{k}} \ll 1$ で増大する。

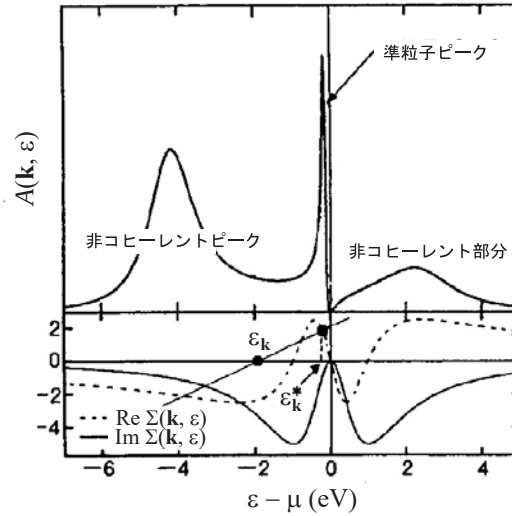


図 9: 広いエネルギー範囲における自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と一粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ 。自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = -10i(\varepsilon - \mu)/(\varepsilon - \mu + i)^2$ 、1 電子近似バンドエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu = -2$ eV に対して、 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式(5)) を解いて得られた準粒子エネルギー $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ と一粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を示す [1]

式 (14) で表される自己エネルギーのパラメータ $\Gamma_{\mathbf{k}}$ が電子相関効果の増大とともにどのように変化するかを見て、 $\Gamma_{\mathbf{k}}$ の物理的な意味を考察する。電子相関の強さは、電子間相互作用が増大し、系がフェルミ液体から他の相に転移する直前で最大になる ($z_{\mathbf{k}}$ がゼロに最も近づく) と考えられる。このときでも、電子間相互作用の強さは有限であるから、自己エネルギーの最大値も有限に留まる。 $|\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)|$ の最大値 $\Sigma_{\max} \sim g_{\mathbf{k}}/\Gamma_{\mathbf{k}} = \alpha_{\mathbf{k}}\Gamma_{\mathbf{k}} \sim \Gamma_{\mathbf{k}}/z_{\mathbf{k}}$ が有限に留まるためには、 $\Gamma_{\mathbf{k}}$ は $z_{\mathbf{k}}$ に比例して減少しなければならない。したがって、

$$\alpha_{\mathbf{k}} \simeq 1/z_{\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} \sim 2/z_{\mathbf{k}}^2\Sigma_{\max}$$

と、 $\beta_{\mathbf{k}}$ が $\alpha_{\mathbf{k}}$ よりも強い増大を示さなければならない。したがって、上で述べた準粒子のエネルギースケール ε_{QP} は、電子相関効果の増大とともに、

$$\varepsilon_{\text{QP}} \equiv 1/2z_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}} = (1/2z_{\mathbf{k}})(z_{\mathbf{k}}^2\Sigma_{\max}/2) = z_{\mathbf{k}}\Sigma_{\max}/4$$

のように減少する。ここで、フェルミ準位近傍の小さな準粒子エネルギースケール ε_{QP} が、フェルミ準位から離れたエネルギーでの $\Sigma_{\max}$ に影響されていることに注目して欲しい。これは、クラマース-クローニツヒ関係により広いエネルギー範囲が相互に関連していることを具多体的に示している。

スペクトル関数の高エネルギー部分が、式 (14) で与えられる自己エネルギーでどのように影響されるか見てみる。図 4 のように、 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (5)) の解を作図により ($\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ と $\varepsilon = \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の交点として) 求めると、図 9 に示すように、フェルミ準位 μ 近くに鋭い準粒子ピークを $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ が得られる他に、フェルミ準位から離れたところでも $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ が比較的小さく $\varepsilon \simeq \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ が満たされる場合にも、 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の非コヒーレント部分に幅広いピーク “非コヒーレント・ピーク” (あるいは “サテライト” と呼ばれる) を生じる。

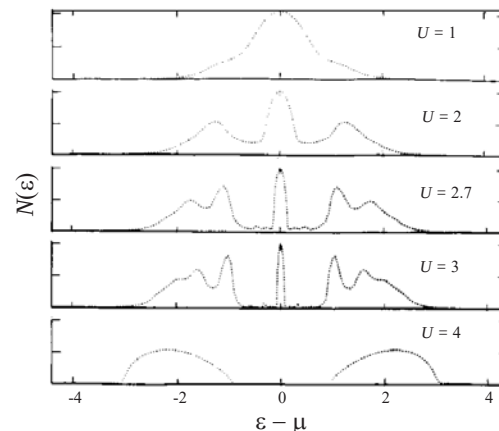


図 10: 無限次元ハバード・モデルで計算された状態密度 $n(\varepsilon)$ [10]。 U は原子内クーロン・エネルギー。エネルギー単位は $U = 0$ のときのバンド幅。

自己エネルギーが $\mathbf{k}$ に依存しない場合 ($\Sigma(\varepsilon) \equiv \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ と書ける場合)、 $z_{\mathbf{k}}$ は $\mathbf{k}$ に依存せず ($z_{\mathbf{k}} \equiv z$)、電子相関効果の増大 (z の減少) に伴い、準粒子の状態密度 (単位エネルギー当たりの $\mathbf{k}$ 点の数で与えられる) の増大 (z^{-1} 倍) と準粒子ピークの重みの減少 (z 倍) が厳密に打ち消し合って、フェルミ準位での状態密度 $n(\mu)$ は相互作用のない場合の $n_0(\mu)$ と変わらない。理論的には、無限次元のモデルの自己エネルギーは $\mathbf{k}$ に依存しないことが知られている。図 10 に示す、無限次元ハバード・モデルを用いた理論計算 [10] は、この状況を示している。相互作用 U/t の増大とともに、電子相関効果が増大 (すなわち、 z が減少) しているが、フェルミ準位上での状態密度は不変のまま、コヒーレント部分 (準粒子バンド) のバンド幅が減少している。

1.4.3 電子とボゾン励起との結合

固体中の電子は、電子間相互作用 (電子相関) の他に、電子-格子相互作用や電子-マグノン相互作用などの電子-ボゾン相互作用により単純なバンド描像から外れた振る舞いをする。これらの相互作用の効果も、エネルギーのシフトや有限の寿命幅として現われ、自己エネルギー補正で表現される [11]。電子相関と同様に、自己エネルギーの実部はエネ

ルギーのシフト、虚部は寿命幅を与え、両者の間にはクラマース - クローニツヒの関係が成立する。電子-格子相互作用により伝導電子の質量は重くなるので、フェルミ準位 μ 近傍のバンド分散は緩やかになる（フェルミ速度 v_F は低下する）。すなわち、電子-格子作用の強さを表す正の定数 λ を用いて、バンド分散が $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ から $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}/(1 + \lambda)$ へと変化する。このため、バンド分散は図 11 の左に示すように、フォノンのエネルギー ω_D 付近で“折れ曲がり”（キंक）が起こる。また、化学ポテンシャル μ から測った電子のエネルギーがフォノンのエネルギーを越えると、バンドは本来の $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ に戻る。さらに、クラマース - クローニツヒの関係によって、 μ から測った電子エネルギーがフォノンのエネルギーを越えると寿命幅が大きくなることが予言されている。実際、図 11 の左に示す Mo (110) 表面の表面状態で、このような振る舞いが観測されている [12]。キंकは銅酸化物高温超伝導体のノード方向 ($\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ 方向) でも観測されているが [13]、その起源が電子-格子相互作用（フォノン励起）か磁氣的相互作用（磁氣的励起）かは決着がついていない。しかし最近、磁性を持たない SrVO_3 のバンド分散でも若干弱いながらも同様なキंकが観測され、電子-格子相互作用が多くの物質でキंकを与える起源であることが示唆されている [14]。

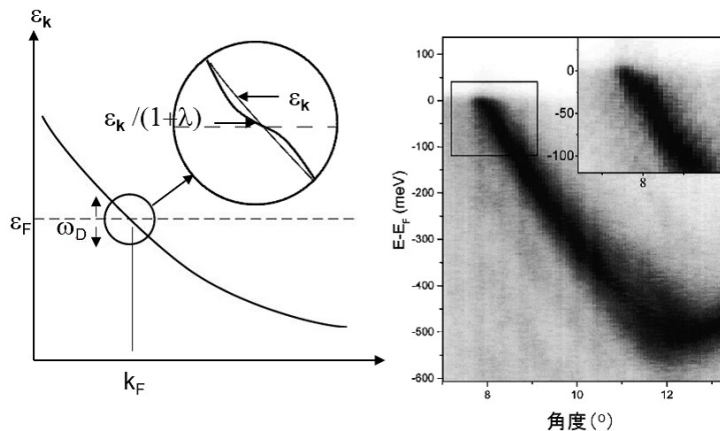


図 11: 電子-格子相互作用によるバンド分散の変化（左：バンド線り込みの模式図、 ω_D はフォノンのエネルギー）と、Mo 表面状態の光電子スペクトル（右）[12]。分散にわずかな折れ曲がり（キंक）が見える。

1.5 化学ポテンシャルのシフト

光電子スペクトルのエネルギー軸はすべて電子の化学ポテンシャル μ を基準としているので、スペクトルの一様なシフトから μ のシフトを実験的に見積もれる。バンド・フィリング制御で電子密度 n を増加させると、一般に化学ポテンシャル μ は上昇し、上昇速度 $\partial\mu/\partial n$ は電荷感受率 χ_c の逆数に等しい： $\partial\mu/\partial n = \chi_c^{-1}$ 。 χ_c は多電子系の最も基本的な物理量の一つであるから、化学ポテンシャルのシフトは重要な量であり、フィリング制御型金属-絶縁体転移の研究には重要な情報をもたらす。**フェルミ液体論**が適用できる普通の金属では、リジッド・バンド的な関係式 $\partial\mu/\partial n = (1 + F_s^0)/n^*(\mu)$ が成り立つ [15]。(図 12)

ここで、 $n^*(\mu)$ は化学ポテンシャルでの準粒子状態密度で m^* に比例し、 $F_s^0 (> 0)$ は準粒子間の反発を表わすパラメータである。したがって化学ポテンシャルのシフトは、準粒子の質量が増大すれば抑えられ、準粒子間の反発が増大すれば加速される。

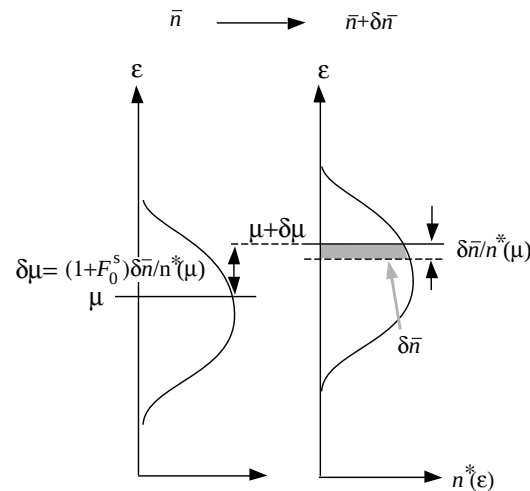


図 12: フェルミ液体における化学ポテンシャルのシフト。 δn : 微小な電子密度の増加、 $\delta \mu$: 微小な化学ポテンシャルの上昇、 $n^*(\epsilon)$: 準粒子状態密度、 F_s^0 : 準粒子間の反発を表すパラメータ。

常磁性金属-反強磁性絶縁体転移を示す多くのフィリング制御系では、ホール濃度の高い領域では化学ポテンシャルは早くシフトするが (~ 1 eV/電子)、モット絶縁体に近づく ($\delta \rightarrow 0$) にしたがってシフトは抑えられ、 m^* の増大が示唆されている [16]。実際、典型的フェルミ液体とされている三次元フィリング制御系 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) では、 $\delta = x \rightarrow 0$ で、電子比熱係数 γ の増大が示すように、 m^* が増大している [17]。ここで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ は、 $x = 0$ で $n = 1$ のモット絶縁体 LaTiO_3 、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 置換により x 個のホールをドーピングすると、Ti 3d バンドに $n = 1 - x$ 個の電子が入った金属となる。一方、超伝導酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のアンダー・ドーピング領域では、 $\delta = x \rightarrow 0$ で m^* が減少するにも関わらず [18]、化学ポテンシャルのシフトが抑えられている。これは、フェルミ液体に成り立つ関係式 $\partial \mu / \partial n \propto 1/m^*$ が破綻していることを意味する。このような非フェルミ液体的ふるまいは、下で述べるように、フェルミ面での“擬ギャップ”の形成によっている。

2 強相関物質・超伝導体

2.1 モット絶縁体とモット転移

強相関電子系の理論的な記述には、ハバード・モデル、アンダーソン・モデル、 $t - J$ モデル、 $d - p$ モデルなどのモデル・ハミルトニアンがよく使われる。これらのモデル・ハミルトニアンは、原子軌道エネルギー、移動積分、クーロン反発エネルギーなどをパラメータとして含んでいる。従って、現実の物質の物性を理論的に解明するには、これらの“電子構造パラメータ”の値を正しく見積もることが先決である。光電子スペクトルにお

ける高エネルギー・スケールの構造は電子構造パラメータの値を直接反映するので、光電子スペクトルの解析からパラメータを見積もることが可能である。例えば、スペクトルには、原子軌道エネルギー ε_d , ε_p , ... に対応した位置に構造が現われる。また、モット絶縁体では、電子相関で分裂した上下ハバード・バンドがそれぞれ光電子スペクトルと逆光電子スペクトルにあらわれるので、上下ハバード・バンドの分裂の大きさからクーロン反発 U を見積もれる。さらに、原子軌道間の移動積分 t を取り入れて、軌道混成によるエネルギー・シフトとスペクトル強度を考慮して解析すれば、 t を見積もれると同時に、 U , ε_d , ε_p , ... などもより正確に見積もることができる。

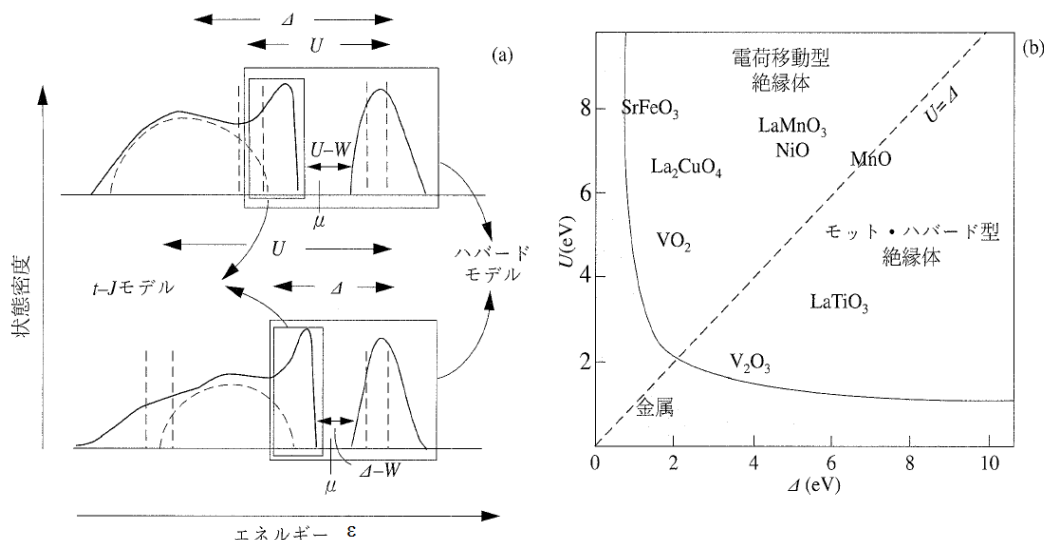


図 13: 遷移金属化合物モット絶縁体の電子構造 [20]。 $\Delta > U$ の場合をモット・ハバード型絶縁体、 $\Delta < U$ の場合を電荷移動型絶縁体と呼ぶ。破線が $p-d$ 混成前、実線が混成後の状態密度。(b) さまざまな遷移金属酸化物を電荷移動エネルギー Δ とクーロン反発エネルギー U に従ってプロットした Zaanen-Sawatzky-Allen 相図 [21]。

光電子スペクトルから電子構造パラメータを評価するのによく使われてきた手法は、遷移金属化合物の場合は電子配置間相互作用 (CI) クラスタ・モデル、希土類化合物の場合はアンダーソン不純物モデルを用いた解析である [2]。クラスタ・モデルは、 $d-p$ モデルで表わされる結晶格子から 1 個の遷移金属イオンとそれを取り囲む最近接非金属イオンからなるクラスタを切り出したものである。ここで、“ $d-p$ モデル” の“ d ” は遷移元素イオンの d 軌道、“ p ” は非金属元素イオンの p 軌道をあらわす。 $d-p$ モデルは、パラメータとして d 電子間の原子内クーロン反発 U 、 d 軌道- p 軌道間の移動積分 t_{pd} 、 d 軌道から p 軌道への電荷移動エネルギー Δ ($\equiv \varepsilon_d - \varepsilon_p$: ここで ε_d は d 軌道の電子親和準位、 ε_p は p 軌道のイオン化準位を表わす) を含んでいる。

パラメータ Δ , U の相対的な大きさによって、遷移金属化合物の電子構造は大きく変化する。図 13(a) は、モット絶縁体となっている遷移金属化合物の電子状態を示しており、非金属イオンの p 軌道は閉殻としている。 $\Delta > U$ の場合、モット絶縁体は、ハバード分裂した d バンドが $U - W$ 程度 (ここで、 W はバンド幅) のバンド・ギャップをもつ。これを **モット・ハバード型絶縁体** と呼ぶ。 $\Delta < U$ の場合、モット絶縁体は、 p バンドと上部ハ

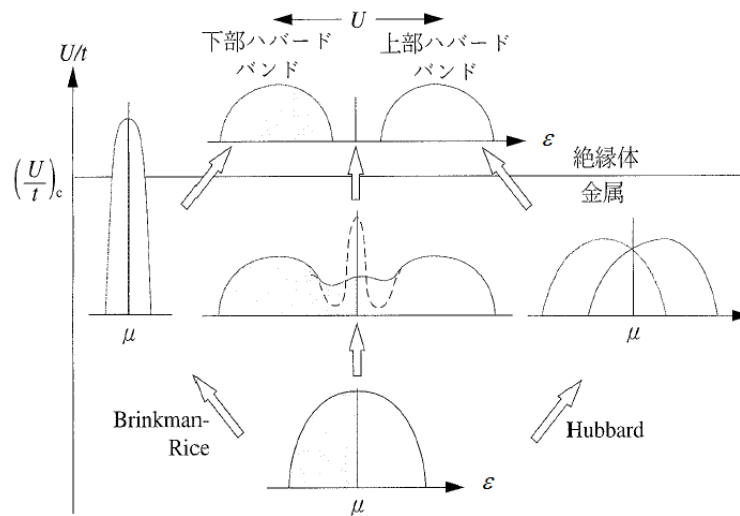


図 14: バンド幅制御型金属 → 絶縁体転移にともなう電子状態の変化 [20]。電子構造モデルとしてはハバード・モデルに基き、 p バンドは無視している。破線は動的平均場理論の予言 [10] (図 10)。

ハバードバンドの間に $\Delta - W$ 程度の大きさのバンド・ギャップをもち、**電荷移動型絶縁体**と呼ばれる。現在までに、さまざまな遷移金属化合物の電子構造パラメータが光電子分光により見積もられてきた。 Δ 、 U を縦軸、横軸にさまざまな物質をプロットしたもの (図 13(b)) [21] は **Zaanen-Sawatzky-Allen 相図** [22] とよばれ、 $\Delta > U$ がモット・ハバード型、 $\Delta < U$ が電荷移動型と分類される。バンドギャップの大きさが $\sim U - W$ または $\sim \Delta - W$ で与えられるので、 U 軸や Δ 軸の近くではギャップが閉じて金属となる。

ここでは、圧力や組成の変化により起こる相転移に話を限る。バンド幅 $W \propto t$ やバンドを占有する金属原子あたりの電子数 (バンド・フィリング) n が物質パラメータとして制御できる。モット絶縁体のバンド・ギャップは $U - W$ または $\Delta - W$ で与えられるから (図 13(a))、物理的圧力や化学的圧力によりバンド幅を広げてギャップを閉じることができれば、モット絶縁体を金属に転移させることができる (**バンド幅制御型金属-絶縁体転移**)。また、モット絶縁体にホールまたは電子をドーピングして n を整数値からずらすことによって、金属に転移させることができる (**フィリング制御型金属-絶縁体転移**)。

バンド幅制御型の金属-絶縁体転移において、Hubbard は金属から絶縁体への転移を図 14 の右側に示すように、 U/t の増加にともない伝導バンドが上下ハバード・バンドに分裂すると考えた [23]。一方 Brinkman と Rice は、同図の左側に示すように、 U/t が増加すると伝導バンドの幅が狭くなり (伝導電子の有効質量 m^* が重くなり)、バンド幅がゼロになり (m^* が転移点で発散し) 絶縁体になると考えた [24]。この 2 つ考えは一見、まったく異質で相容れないように思えるが (1970)、実はそれぞれが強相関の異なった側面を捕えていることが、光電子分光の実験から明らかになっている [25, 26]。ハバード・バンドは原子位置に局在した (インコヒーレントな) 励起を表わし、準粒子バンドは結晶全体に広がった (コヒーレントな) 励起を表わしている。Brinkman-Rice の理論はスペクトルのコヒーレント部分にのみ、Hubbard の描像はインコヒーレント部分にのみ注目していたことになる。Kotliar らの提唱した動的平均場理論は両部分を統一的に取り扱うのに成功して

いる [10]。バンド電子に対する自己エネルギーの効果 (図 9) と考えても、定性的に同じ結果に至る。

一方、フィリング制御系の代表は銅酸化物高温超伝導体である。共通の構造ユニットである CuO_2 面にホールがドーピングされると、ドーピング量の増加とともに、基底状態が反強磁性絶縁体 $\rightarrow$ 超伝導体 $\rightarrow$ 通常金属と変化していく。銅酸化物は電荷移動型であるために、下部ハバード・バンドに代わって “Zhang-Rice 一重項” と呼ばれるバンドがバンド・ギャップの直下に形成される [27]。銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x < 0.35$) は、 La_2CuO_4 が $n = 9$ のモット絶縁体であり、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 置換により CuO_2 面にホールがドーピングされる。光電子分光・逆光電子分光・X 線吸収分光によれば、ホールのドーピング量 $\delta = x$ の増加にともない、上部ハバード・バンドと Zhang-Rice 一重項バンドからスペクトル強度が電荷移動ギャップを埋めるように移動して “ギャップ中状態” を形成する [28]。高濃度のホールがはいり超伝導が消える領域 ($x > 0.25$) では、上部ハバード・バンド、“Zhang-Rice 一重項” の強度は弱くなり、フェルミ端の強度 (準粒子バンドの強度) が強くなる。Mn や Fe をドーピングした半導体でも、“Zhang-Rice 一重項” に類似したスピンのより大きい状態が半導体母体のバンドギャップ中に形成され、不純物バンドとなり伝導や強磁性の媒介を担うことが ARPES を用いた研究で明らかになっている [29]。

最近、バンド幅制御、フィリング制御に加えて、強相関物質の新しい制御方法として**次元性制御**が行われている。電子相関は強いが金属性伝導を示す酸化物 SrVO_3 、 SrRuO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等をレーザー分子線エピタキシーにより膜厚を制御して作製し、数分子層まで薄くする (物質の次元性を三次元から二次元に近付けると) と絶縁体に転移する [30]。転移の機構は、電荷・スピン・軌道の自由度を持つ d 電子系なので複雑であるが、単純化した見方として、膜厚を薄くすると最近接原子の数が減り実質的にバンド幅が狭くなるバンド幅制御のひとつである考えることもできる。

2.2 反強磁性秩序・電荷秩序

銅酸化物高温超伝導体に対する反強磁性 (短距離) 秩序、反強磁性揺らぎの効果を調べるため、二次元正方格子上的隣り合う原子が逆向きにスピン分極した反強磁性状態を考える。上向きスピンを持つ ($\sigma = \uparrow$) 電子は、交換相互作用のため $\uparrow$ 方向にスピン分布した原子上でポテンシャルが低くなる。逆に下向きスピンを持つ ($\sigma = \downarrow$) 電子は、 $\downarrow$ 方向にスピン分布した原子上でポテンシャルが低くなる。スピン分極が上向きの原子と下向きの原子はそれぞれ**副格子**を作り、結晶ポテンシャルの周期は副格子の周期に等しくなる。 $\uparrow$ 向きに分極した原子のつくる副格子を α 副格子、 $\downarrow$ 向きに分極した原子のつくる副格子を β 副格子と呼ぶことにする。副格子は、二次元正方格子では単位格子ベクトル $\mathbf{a}'_1 = (\sqrt{2}a, \sqrt{2}a)$ 、 $\mathbf{a}'_2 = (-\sqrt{2}a, \sqrt{2}a)$ をもち、副格子の単位胞はもとの単位胞の 2 倍の体積を持つ。ブリルアン域は非磁性状態に比べて半分になる。 α 副格子および β 副格子上の単一原子軌道 (s 軌道あるいは銅酸化物の $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 軌道) を用いて、基底ブロッホ関数を作り、固有関数をこれらの線型結合 $\psi_{\mathbf{k}\uparrow} = c_{\mathbf{k}}^{\alpha}\psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} + c_{\mathbf{k}}^{\beta}\psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow}$ とする。これをシュレディンガー方程式 $h^{\text{MF}}\psi = \varepsilon\psi$ (ここで、 h^{MF} は一電子近似での平均場ハミルトニアン) に代入し、行列表

示にすると、

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} | h_0^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} \rangle - \Delta & \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} | h_0^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow} \rangle \\ \langle \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow} | h_0^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} \rangle & \langle \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow} | h_0^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow} \rangle + \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^\alpha \\ c^\beta \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c^\alpha \\ c^\beta \end{pmatrix} \quad (16)$$

となる。ここで、 h_0^{MF} は h^{MF} のうちスピンに依存しない部分で、 $\uparrow$ スピン電子は α 副格子で $-\Delta$ ($\Delta > 0$)、 β 副格子で $+\Delta$ のポテンシャルをスピン分極がない場合に比べて余計に感じている。行列の非対角要素には最近接原子間の移動積分 $-t$ が、対角要素には次最近接原子間の移動積分 $-t'$ が含まれている。最近接原子間の移動積分のみを有限 ($t \neq 0, t' = 0, \dots$) とする近似では、行列の非対角要素が非磁性状態のバンド構造に等しく ($\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} | h_0^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\beta\uparrow} \rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}}$)、対角要素 $\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} | h^{\text{MF}} | \psi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} \rangle$ 等は 0 であるため、

$$\begin{pmatrix} -\Delta & \varepsilon_{\mathbf{k}} \\ \varepsilon_{\mathbf{k}} & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c^\alpha \\ c^\beta \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c^\alpha \\ c^\beta \end{pmatrix} \quad (17)$$

となり、エネルギー固有値は、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\pm\uparrow} = \pm \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}, \quad (18)$$

となる。ここから、原子当りの電子数が $n = 1$ のとき、両副格子のポテンシャル差 2Δ がいかに小さくとも、Fermi 準位 $\varepsilon = \mu$ を中心に大きさ 2Δ のギャップが Fermi 面全面にわたって開くことがわかる⁴。

実際の物質では、次最近接原子間の移動積分 $-t'$ も有限で、 2Δ がある程度大きくないと Fermi 面全面にわたるギャップは開かない。より一般的して、スピン分極が波数 $\mathbf{Q}$ で空間的に振動する反強磁性体を考え (上記の 2 副格子の例は、 $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ の場合)、スピン分極による摂動ポテンシャルが、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 電子に対して $\pm\Delta$ であるとする。この摂動ポテンシャルにより、運動量 $\hbar\mathbf{k}$ のブロッホ軌道と運動量 $\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{Q}$ のブロッホ軌道 (いわゆる**折り畳まれたバンド**) が混成するので、反強磁性状態中の $\uparrow$ 電子の固有状態 $\psi_{\mathbf{k}\uparrow}^{AF} = c_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\uparrow}$ は、シュレディンガー方程式

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & \Delta \\ \Delta & \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \end{pmatrix} \quad (19)$$

を解いて、エネルギー固有値が、

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\pm\uparrow} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{2}\right)^2 + \Delta^2}, \quad (20)$$

と与えられる。 $\psi_{\mathbf{k}}$ に $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ を混成させて同じ結果を与える自己エネルギーは、

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{\Delta^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + i0^+} \quad (21)$$

⁴ 移動積分が副格子間にもみ存在するとき、この格子をバイパータイト格子と呼ぶ。バイパータイト格子では、副格子間のポテンシャル差が無限小であっても、あるエネルギーで $\mathbf{k}$ 空間全面にわたってギャップが開く。

である。

$Q = (\pi, \pi)$ の反強磁性短距離秩序が残る実際の電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体ではこのような折り畳まれたバンド構造と、その結果小さくなったフェルミ面 (図 15(b) の左方) が観測され、反強磁性ブリルアン域とフェルミ面の交点 (いわゆるホット・スポット) ではフェルミ面にギャップ・擬ギャップが開くが、アニール処理で反強磁性短距離秩序を抑えると、折り畳みやギャップ・擬ギャップが消える [31]。

以上述べてきた反強磁性状態のバンド構造は、 $\uparrow$ スピン電子と $\downarrow$ スピン電子に対して完全に同一である。従って、上に述べた反強磁体のバンド構造の特徴は、ポテンシャルの変調の起源がスピンの依らないもの、例えば、電荷分布が変調される**電荷密度波**状態 (電荷秩序状態) でも同様である。スピンの上下でポテンシャルが変調されたのと同様、電荷秩序状態では、電子密度の濃淡でポテンシャルが変調され、同じようなバンド構造の変化が見られる。

2.3 BCS 超伝導体

BCS 理論によれば、超伝導状態では化学ポテンシャル μ 付近で同じ $\mathbf{k}$ をもつ電子とホールが混成する。自己エネルギーは、電子 $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ にホール $\varepsilon = 2\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ を混成させる効果をもつ

$$\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{\varepsilon + \varepsilon_{\mathbf{k}} - 2\mu + i0^+} \quad (22)$$

与えられる。ここで、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は超伝導オーダーパラメータで、 s 波では定数、 d 波 ($d_{x^2-y^2}$ 波) では $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$ 、 $\delta \rightarrow 0$ である。この自己エネルギーを $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ (式 (5)) に代入して解くと、準粒子 (**ボゴリョボフ準粒子**) ピークのバンド分散:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^* = \mu \pm \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (23)$$

が得られる。すなわち、化学ポテンシャル μ を中心にフェルミ面全面にわたって $2|\Delta_{\mathbf{k}}|$ のギャップが開き、 μ の近傍のバンド分散は μ に対して対称的なバンド分散、すなわち電子-ホール対称性を示す。また、同じ $\mathbf{k}$ を持つ電子とホールが混成するために、フェルミ波数 k_F すなわちフェルミ面は常伝導状態に比べて変化しない。一方、上で示したように、スピン密度波 (反強磁性秩序)、電荷密度波 (電荷秩序) で開くギャップは、一般に電子-ホール対称性がなく、フェルミ面も変化する。反強磁性秩序状態でも、式 (18) のように電子-ホール対称のバンド構造が現れることがあるが、これは最近接原子間のみ移動積分が有限でパイパータイト格子になっており、原子当りの電子数が $n = 1$ という特殊な場合に限られる。超伝導ギャップは電子数 n に関わらず化学ポテンシャル μ の位置に現れる点でも、反強磁性や電荷秩序で現れるギャップとは本質的に異なる。

従って、電子-ホール対称性の有無はギャップや擬ギャップの起源を特定する決め手になるが、残念ながら逆光電子分光の分解能は ARPES に比べて 2 桁以上悪く、化学ポテンシャル μ より上の状態を実験的に調べるのは容易ではない。伝統的には、有限温度における μ より上への準粒子の励起を観測する方法、最近では、時間分解 ARPES 実験でポンプ光レーザーで μ より上に短時間だけ励起された準粒子を観測することが可能である。しかし、昇温は μ のごく近傍に限られ、レーザー励起は基底状態を壊してしまう可能性があるので、理想的には ARPES に匹敵する高分解能で逆光電子分光が可能になることが望まれる。

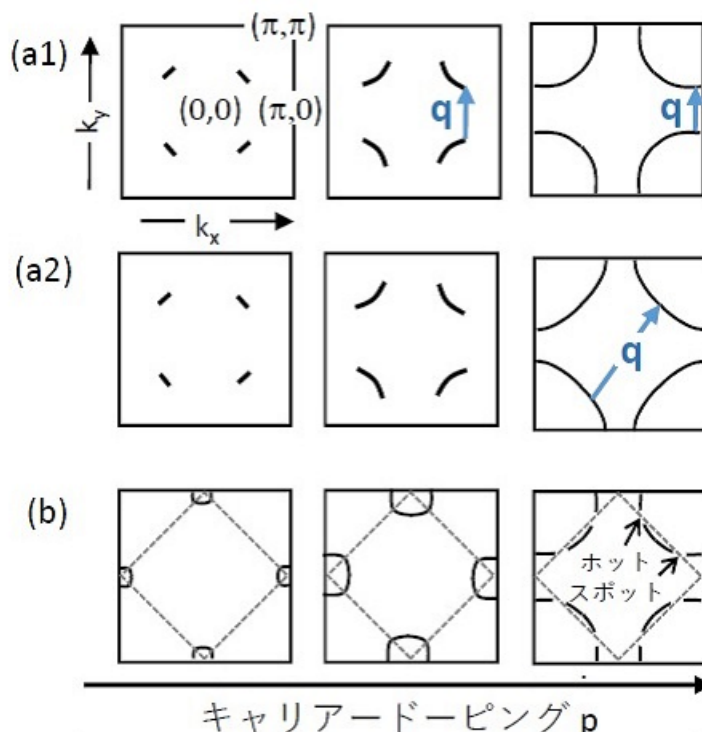


図 15: 最適ドーピングからアンダードーピング領域における銅酸化物高温超伝導体の常伝導状態のフェルミ面 [3]。二次元運動量 ($\mathbf{k}$) 空間の第 1 ブリルアン域におけるフェルミ・アークの形成。(a1) ホールドーピング型で第二近接 Cu 間の移動積分 t' が大きい場合 [4]。(a2) t' が小さい場合。(b) 電子ドーピング型。破線は反強磁性ブリルアン域。

2.4 高温超伝導体の擬ギャップ

ホールドーピング型銅酸化物高温超伝導体の不足ドーピング領域に見られる擬ギャップ現象とは、図 2 に示したバンド構造の $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 周辺 (d 波超伝導のオーダーパラメータ $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$ のノード ($k_x = \pm k_y$) から最も離れた”アンチノード領域”)に、 T_c より高温でもギャップが完全にあるいは不完全に開く現象で、その結果ノード方向を中心とした部分のみが”フェルミ・アーク”として残る (図 15(a1)(a2) の左方)。擬ギャップが開く温度 T^* は、ホールドーピング量 δ の減少とともに上昇する。図 16 に、これまでに ARPES によって明らかにされたギャップ構造の $\mathbf{k}$ 依存性、温度依存性を示す [32]。擬ギャップの大きさ Δ^* 、超伝導ギャップの大きさ Δ_{sc} 、擬ギャップ温度 T^* のホール濃度依存性、物質依存性は図 17 に示すとおりである。

ほぼ全ドーピング領域 ($0.08 < x < 1$) でフェルミ液体的ふるまい (常磁性金属) を示す $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ と、擬ギャップ的ふるまいを示すアンダー・ドーピング領域の超伝導銅酸化物を比較する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ のホール係数の大きさと符号 ($-e/(1-x)$) は、 d バンドに入った $1-x$ 個の電子が伝導キャリアであることを示しているのに対し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.2$) のホール係数の大きさと符号 ($+e/x$) は、 x 個のホールが伝導キャリアであることを示している。つまり、両系におけるフィリング制御型金属-絶縁体転移は、Imada によって提唱された 2 種類の金属 $\rightarrow$ 絶縁体転移、(1) $m^* \rightarrow \infty$ と (2) キャリア数 $\rightarrow 0$

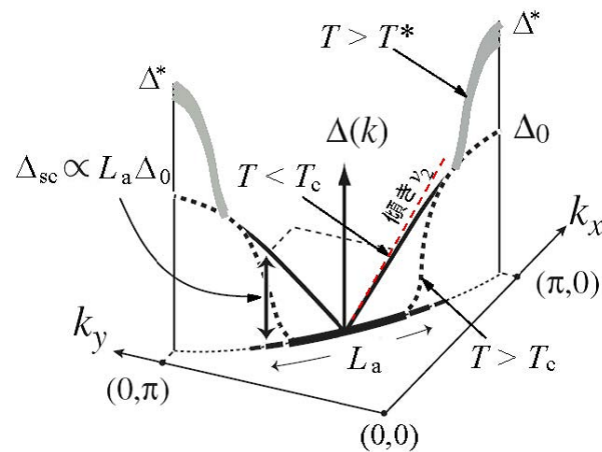


図 16: ギャップおよび擬ギャップ構造の模式図 [9]。Oda ら [34] が提唱したフェルミ・アーク描像に、 $(\pi, 0)$ 周辺に開くさらに大きな擬ギャップ Δ^* を加えたもの。 $T < T_c$ 、 $T_c < T < T^*$ の 2 温度領域について、ギャップの $\mathbf{k}$ 依存性を示す。 $T^* < T$ では擬ギャップは消え、通常のフェルミ面が現れる。 Δ_{sc} : フェルミ・アーク上に開く超伝導ギャップ。 L_a : アーク長、 Δ_0 : d 波超伝導オーダーパラメータの振幅。 v_2 : 超伝導状態におけるフェルミ面に沿った速度。 Δ_0 と v_2 は $\Delta_0 = (\sqrt{2}/a)v_2$ の関係にある。

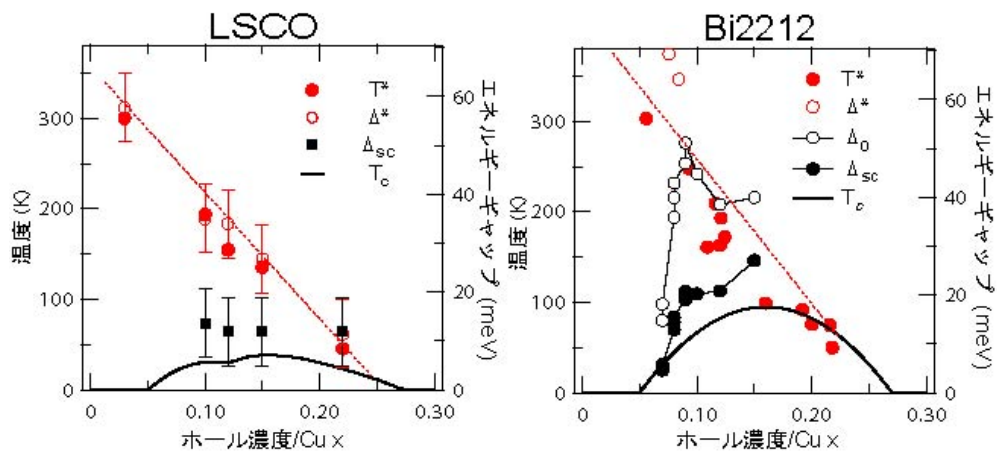


図 17: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) [35] および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) [36, 37] における擬ギャップ・エネルギー Δ^* 、擬ギャップ温度 T^* 、超伝導ギャップ・エネルギー Δ_{sc} 、超伝導転移温度 T_c 、ノード付近から外挿した超伝導ギャップの最大振幅 Δ_0 のホール濃度依存性 [9]。超伝導ギャップは両系で大きく異なるが、擬ギャップは両系で近い値を取る。

[33]、にそれぞれ対応しているように見える。

アンダー・ドープ銅酸化物のホール係数のホール濃度依存性は、母体の絶縁体のギャップの名残りがホールがドープされても残っているとして直観的に理解できる。実際、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトル $n(\epsilon)$ は、化学ポテンシャル近傍の状態密度がアンダー・ドープ領域で減少しており、状態密度が減少しているエネルギー範囲が拡大していることが、角度積分型光電子分光で明らかになっている [28]。これは、化学ポテンシャル上に擬ギャップが開いており、ホール濃度の減少とともに擬ギャップの深さと大きさが増大していることを示している。アンダー・ドープ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では強い反強磁性スピンゆらぎが存在することが知られているから、擬ギャップの原因は反強磁性短距離秩序と考えるのは一つの自然な考えである。また、クーパー対のインコヒーレントな揺らぎによるという主張も根強い [3]。しかし、後者の場合は超伝導の前駆現象であるため、擬ギャップは電子-ホール対称性を持つはずであるが、最近の ARPES の結果はこれに否定的である [38]。加えて最近は、電荷秩序 [39] や電子ネマティック秩序（回転対称性の自発的な破れ） [40] など新しい機構も提唱されており、機構解明にはまだ多くの精密な研究が必要である。

参考文献

- [1] 藤森淳：「大学院物性物理 2」伊達宗行監修（講談社、1996 年）p.321.
- [2] 藤森淳：電子分光、「物性測定の進歩 II」小林俊一編（丸善、1996 年）p.149.
- [3] 藤森淳：固体物理 **51**, No.11 (特集号：超伝導の新しい潮流), 627-638 (2016).
- [4] T. Yoshida *et al.* : Phys. Rev. B **74**, 224510 (2006).
- [5] N. P. Armitage *et al.* : Phys. Rev. Lett. **88**, 257001 (2002).
- [6] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **87**, 047003 (2001).
- [7] T. Yoshida *et al.* : Condens. Matter **19**, 125209 (2007).
- [8] 藤森淳：強相関物質の基礎—原子、分子から固体へ（内田老鶴圃、2005 年）
- [9] 藤森淳, 吉田鉄平：日本物理学会誌 **62**, 815 (2007).
- [10] X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, and G. Kotliar: Phys. Rev. Lett. **70**, 1666 (1993).
- [11] 藤森淳：「分光学会測定法シリーズ“放射光”：極限状態を見る放射光アナリシス」尾嶋正治編（学会出版センター）p.191-212.
- [12] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, and S. L. Hulbert: Phys. Rev. Lett. **83**, 2085 (1999).
- [13] A. Lanzara *et al.* : Nature **412**, 510 (2001).
- [14] S. Aizaki *et al.* : Phys. Rev. Lett. **109**, 056401 (2012).

- [15] N. Furukawa and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3331 (1992).
- [16] T. Yoshida, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Taguchi, T. Katsufuji and Y. Tokura: Europhys. Lett. **59**, 258 (2002).
- [17] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye: Phys. Rev. Lett. **70**, 2126 (1993).
- [18] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima, and K. Yamaya: Physica C **233**, 395 (1994).
- [19] A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Tamasaku, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa and K. Kishio: Phys. Rev. Lett. **79**, 2101 (1997).
- [20] 藤森淳：日本物理学会誌 **54**, 83-89 (1999).
- [21] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, K. B. Maiti, S. R. Barman, D. D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda: Phys. Rev. B **53**, 1161 (1996).
- [22] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [23] N. F. Mott: *Metal Insulator Transitions* (Taylor & Francis, 1974) p. 124.
- [24] W. F. Brinkman and T. M. Rice: Phys. Rev. B **2**, 4302 (1970).
- [25] I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haryuama, T. Maruyama and Y. Nishihara: Phys. Rev. Lett. **74**, 2539 (1995).
- [26] T. Yoshida, M. Hashimoto, T. Takizawa, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, and H. Eisaki: Phys. Rev. B **82**, 085119 (2010).
- [27] F. C. Zhang and T. M. Rice: Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- [28] A. Ino, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, T. Sasagawa, T. Kimura, K. Kishio, K. Tamasaku, H. Eisaki, and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2124.
- [29] M. Kobayashi, I. Muneta, Y. Takeda, Y. Harada, A. Fujimori, J. Krempasky, T. Schmitt, S. Ohya, M. Tanaka, M. Oshima, and V. N. Strocov: Phys. Rev. B **89**, 205204 (2014).
- [30] K. Yoshimatsu, T. Okabe, H. Kumigashira, S. Okamoto, S. Aizaki, A. Fujimori, and M. Oshima: Phys. Rev. Lett. **104**, 147601(2010).
- [31] M. Horio *et al.* : Nat. Commun. **7**, 10567 (2016).
- [32] T. Yoshida, M. Hashimoto, I. M. Vishik, Z.-X. Shen, and A. Fujimori: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011006 (2012).
- [33] M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1105 (1993).

- [34] M. Oda, R.M. Dipasupil, N. Momono and M. Ido: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 983 (2000).
- [35] M. Hashimoto, T. Yoshida, K. Tanaka, A. Fujimori, M. Okusawa, S. Wakimoto, K. Yamada, T. Kakeshita, H. Eisaki and S. Uchida: Phys. Rev. B **75**, 140503 (2007).
- [36] A. Kanigel *et al.* : Nature Phys. **2**, 447 (2006).
- [37] K. Tanaka, W.S. Lee, D.H. Lu, A. Fujimori, T. Fujii, Risdiana, I. Terasaki, D. J. Scalapino, T.P. Devereaux, Z. Hussain and Z.-X. Shen: Science **314**, 1910 (2006).
- [38] M. Hashimoto *et al.*: Nat. Phys. **6**, 414 (2010).
- [39] J. Chang *et al.* : Nat. Phys. **8**, 871 (2012).
- [40] O. Cyr-Choiniere, G. Grissonnanche, S. Badoux, J. Day, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer: Phys. Rev. B **92**, 224502 (2015).