

関連の強い電子系における超伝導

東大理 小形 正男

この講義では、電子相関の強い電子系を取り上げ、その基本的な問題、用いられる手法、得られる物理的な結果や描像について述べる。対象となる物質は、高温超伝導体と、強相関の状態ではないかもしれないが比較の対象としての鉄系超伝導体、有機導体における超伝導体などである。モット絶縁体とそこにおけるスピン自由度・電荷自由度の振舞い。モット絶縁体にキャリアを導入した場合に予想される状態などについて考える。さらに超伝導状態の一般的な議論とともに、強相関電子系において超伝導となる場合に、どのような特徴があり得るのか、相図上でどのような状態が可能であるか、超伝導発現のメカニズムとしてどのようなものがあり得るかなどについても考える。いくつかの典型的な式や状態を見ながら、その絵解きを試みる。絶縁体などにおいては実空間描像がよいが、一方、金属や超伝導では波数空間描像がよい。両者の間をどのようにつなげればよいか考える。

以下は夏の学校の講義の際のテキストですが、日本語で書かれた参考書も文末の参考文献のところに挙げました(1)~(7)。また適宜ホームページに改訂されたものを挙げていく予定です。
<http://hosi.phys.s.u-tokyo.ac.jp/~ogata/>
 これらを参考に、是非勉強してみてください。

1. 通常のBCS超伝導

この夏の学校では超伝導に集中して議論することにしよう。そのために、まずはよく分かっているConventionalな超伝導BCS理論についてまとめておこう。1957年にBCS理論[1]が出されて、それまで知られていた超伝導体(後に強結合と考えられるPbなどを除いて)についてほぼ完全に理解されたという印象がある。もちろんこれに満足せず、新しい超伝導理論を考える必要はある。しかし画期的なアイデアによるBCS理論とBCS波動関数がどのようなものであるのか、それがどのように理解されるのかということを中心に、今後の発展を考えたい。

BCSの元の論文を読むと分かるが、最初に変分法による試行波動関数として以下のBCS波動関数が提案されている。

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] |0\rangle. \quad (1)$$

まずはこの波動関数をじっくり味わうことにしよう。 $c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}$ の部分がクーパ対の生成を表しているが、その重みが $v_{\mathbf{k}}$ 、クーパ対が存在しない場合の重みが $u_{\mathbf{k}}$ となっている。この両者の線形結合が波動関数に含まれている点が重要なアイデアである。具体的な $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ の関数形は

$$u_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad (2)$$

である。 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は相互作用がないときの電子の運動エネルギーを表すもので、 $E_{\mathbf{k}}$ は超伝導状態での準粒子の励起エネルギーを表し $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$ である。また、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ が超伝導の秩序変数(またはギャップ関数)であり、s波超伝導の場合は波数 \mathbf{k} によらない一定値

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta \quad (s\text{波}) \quad (3)$$

講義ノート

$d_{x^2-y^2}$ -波 超伝導の場合は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta(\cos k_x - \cos k_y) \quad (d_{x^2-y^2}\text{波}) \quad (4)$$

などと取ればよい。

$\Delta_{\mathbf{k}}$ の値を一定として、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ の関数として $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ を書いたものが図1(a)である。(2) 式で超伝導の秩序変数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ が $\Delta_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$ となる極限を調べるとわかるが、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu > 0$ のとき (つまりフェルミ球の外側) では $u_{\mathbf{k}} = 1, v_{\mathbf{k}} = 0$ となり、逆に $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu < 0$ のとき (つまりフェルミ球の内側) では $u_{\mathbf{k}} = 0, v_{\mathbf{k}} = 1$ となっている (図1(b)参照)。このとき BCS の波動関数は単に

$$\prod_{|\mathbf{k}| < k_F} [c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger] |0\rangle, \quad (5)$$

と書ける。これは $|\mathbf{k}| < k_F$ のフェルミ球の内側の $c_{\mathbf{k}\uparrow}$ と $c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ が詰まっているということで、通常の金属を表しているといえる。つまり $\Delta_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$ という単純な極限で、(1) 式は金属状態を表すことができる。超伝導状態と通常金属状態は紙一重なのである。

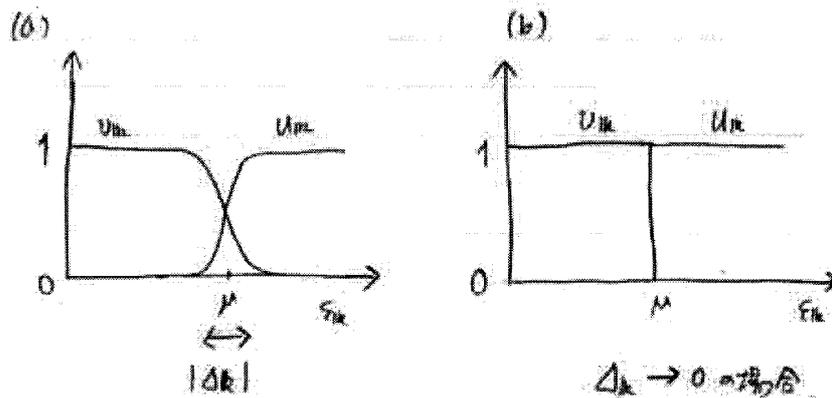


図 1:

超伝導状態と金属状態の本質的な違いはフェルミ面付近で $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$ となり、その結果図1(a)のように $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ が振舞うことである。フェルミ面近傍で上で述べたようにクーパ対が存在する状態と存在しない状態との線形結合となっている。さらに $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$ (つまりギャップの存在) のため、 $c_{\mathbf{k}\uparrow}$ と $c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ の2つの電子は束縛状態を作ることがわかる。これが実空間でのクーパ対である [2]。s波、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導などという場合、この束縛状態が2つの電子の相対座標の関数としてs波、 $d_{x^2-y^2}$ -波の対称性を持つことを意味している。実空間での様子を図2に図示した。ギャップ Δ があるとき、 $\xi = \hbar v_F / \Delta$ という大きさの束縛状態となる。一方(5)式で表される金属状態では上向きスピンと下向きスピンの間の相関はない。

式(1)のような画期的な変分波動関数の提案によって問題が一気に解決したのは、BCS理論と Laughlin の分数量子ホール効果の理論が典型的なものである。ただし変分法は $T = 0$ の基底状態に対する手法なので、そのままでは有限温度への拡張ができない。しかし超伝導の場合、適当な平均場 $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle$ を考えることによって、同等な理論を作ることができる [3]。(平均場近似は一種の変分法であることを思い出そう。) その結果、有限温度での議論ができ、ある温度

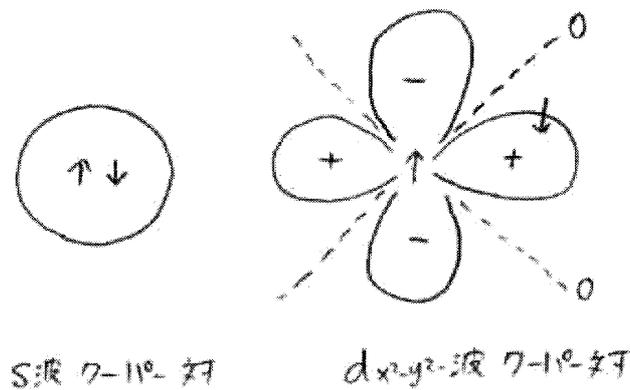


図 2:

T_c で金属状態が超伝導状態へと相転移することを示すことができる。このときの相転移の性質は、統計力学で磁性体の問題として習う相転移の性質とほとんど同じものが得られる。秩序変数 Δ が $T_c - T$ のルートに比例して増加するとか、 $T = T_c$ において比熱の飛びがあるという事柄が得られ、実験とよく一致することが示される。

通常相転移と違うのは、秩序変数が $\langle c_{k\uparrow} c_{-k\downarrow} \rangle$ となっている点である。このため電子数が 2 個違う状態が波動関数、または平均場近似の解に含まれている。このことは (1) の波動関数からも明らかである。実際、(1) の波動関数の \prod_k の積を展開すると、いろいろな粒子数の状態の重ね合わせになっていることがわかる。しかし現実の固体中の電子数は保存するので、(1) 式の波動関数は気に入らない。よく行われる説明はグランド・カノニカル分布を考えているのでよいというものである。または、波動関数 (1) の中から粒子数がちょうど N 個であるような部分だけを取り出したものが真の波動関数となっていると、思っているのもよい (はずである)。(第 3 章も参照)

さて、このような BCS 型波動関数が実際に実現するかどうかであるが、フェルミ面がある金属では、一般的に低温にすれば必ずなんらかの超伝導状態に転移すると考えられている [4,5]。つまりフェルミ面上にギャップが開いてエネルギーを下げ、超伝導になるという不安定性が必ず存在する。ただしこの場合、超伝導は s 波とは限らない。また具体的に超伝導転移温度がどのような値になるかはモデルの詳細に強く依存する。大抵の場合は、実験的に到達できないような超低温であるのかもしれない。しかし実際には (幸運なことに) 人類が比較的到達可能な数 K のところで超伝導転移が起こることも数多くある。さらに最近では、あらゆる単体元素を超高圧、極低温にして超伝導が実現するということが確かめられつつある [6]。

BCS 理論は、このように比較的単純な平均場近似によって得られるものであるが、その有用性は Predictability にある。(比較的) 簡単な計算によりいろいろな物理量が計算できる。さらに好ましいことは、実験との比較が非常に容易である点である。超伝導転移温度 T_c を正確に予言することは非常に難しい (または無理) だが、 T_c とフェルミ速度などが与えられると、それ以外の物理量について単純な関係式がいろいろと得られる。たとえば s 波超伝導の場合、ギャップ

講義ノート

プ Δ を温度の関数として測定したものを $\Delta(T)$ とすると

$$\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_c} = 3.5 \quad (6)$$

であるとか、 $T = T_c$ 近傍で

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (7)$$

となるとか、 $T = T_c$ での比熱のとび ΔC は $T = T_c$ での金属状態での比熱 $C_n = \gamma T_c$ と比較して

$$\frac{\Delta C}{C_n} = 1.43 \quad (8)$$

となるというような関係式である。これらは実験と容易に比較することができ、その結果がBCSの予言と非常によく合うのである。これがBCS理論が深く信じられる要因となっている。

s波BCS状態の場合には、フェルミ面上に一様にエネルギー・ギャップが開いている。これだけを見ると半導体と同じように見える。しかし超伝導体の特徴は、超伝導電流が流れている状態が低エネルギーで実現するという点である。一方、半導体の場合には下のバンドにちょうど電子が詰まっているので、低エネルギー状態によって電流を流すことができない。

2. 電子相関のある系での超伝導

以上のBCS理論の理解のもとに、電子相関の強い電子系での超伝導を考えていこう。1986年に銅酸化物の高温超伝導体が発見される以前には、重い電子系や有機導体における超伝導が知られていた。これらは、基本的に、相関のある電子液体であるフェルミ液体から出発したBCS理論で片がつくと考えられていた。しかし銅酸化物において100Kを越える超伝導体が発見されたことによって、何か我々のそれまで知らなかった新しい現象が起こっているのではないかという大きな期待が持たれたのである。しかし、現在までのところ超伝導状態そのものについては、それほど異常は見られていない。たとえば、2つの電子によるクーパー対が存在しているのはConventionalな超伝導体と同じようであるし、超伝導状態の性質もBCS理論とその $d_{x^2-y^2}$ -波への拡張と考えて矛盾しないように見える。

もちろん、全く新しい超伝導メカニズムとして、任意統計の性質をもつエニオン(anyon)という粒子による超伝導などが考えられたが、今のところ認められるまでには至っていない。つまり、銅酸化物高温超伝導体は基本的に $d_{x^2-y^2}$ -波BCS超伝導理論で理解できそうである。現在明確にしたい問題は、超伝導を引き起こす引力のメカニズムは何であるかという点である。また、それと密接に関連しているが、超伝導転移温度より高温側での「普通は通常金属になる温度領域」で、高温超伝導体が「異常な金属状態」になっている原因を解明するということがもう1つの重要な問題となっている。(4章で述べる)

この章では、まず電子相関がある系での超伝導について、一般的に考えられることをみておこう。

電子相関とは基本的にクーロン斥力による電子同士の相互作用効果である。まずs波超伝導体で、これまで電子相関がどのように扱われてきたかみてみよう。クーパー対はs波的な束縛状態をつくる(図2)ので、2つの電子の束縛波動関数 $\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ は同じ位置($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$)において振幅をもつ。もし2つの電子間にクーロン斥力が働かならば、この束縛状態はエネルギー的

に損である。BCS理論はクーロン斥力の効果を考慮していないので単純なs波束縛状態が安定解として得られたが、これにクーロン斥力が入るとどうなるだろうか。

教科書的には、クーロン斥力の効果は高エネルギーの領域における「くりこみ」の効果によって実効的に小さくなり、フェルミ面付近での超伝導秩序変数を決定する段階では、もともとの斥力の大きさが μ^* という値にくりこまれて小さくなる。もしフォノンによる引力 λ の方が μ^* より強ければ、クーロン斥力があってもクーパ対を形成し超伝導となる。この現象を実空間でみると、2つの電子が同じ位置にくるときの束縛状態の振幅が小さくなるという効果として現れると考えられる。例えば、図3(b)のようなクーパ対の波動関数を実現していると考えればよい。これが一般的なs波超伝導における電子相関の効果である。

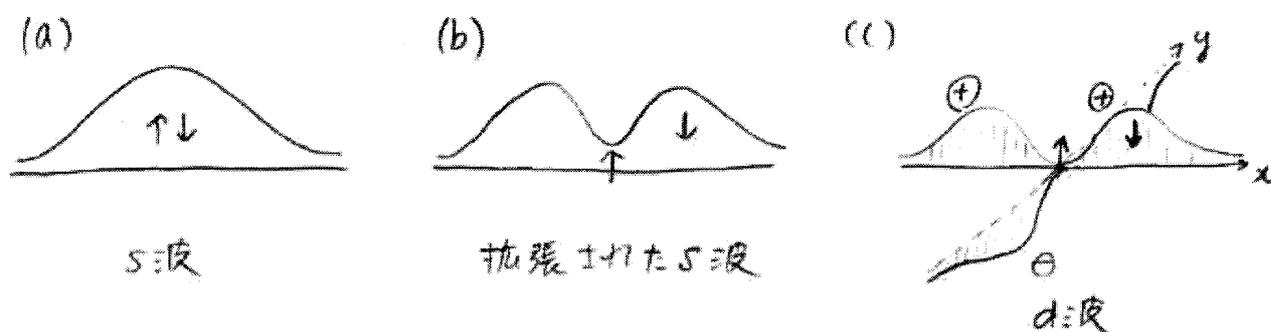


図 3:

しかし高温超伝導などクーロン斥力がもっと強い場合、このような束縛状態の変形だけではクーロン斥力を避けることができない。この場合s波ではなく、p波、d波などの高次の角運動量をもったクーパ対を形成することによってクーロン斥力を避けることができる。実際、p波、d波の場合には、量子力学で習うように、同じ位置での振幅は0となるので(図3(c))、短距離のクーロン斥力を避けることができる。また、s波、d波の場合にはクーパ対の空間対称性が偶なので、スピン空間の対称性は奇でなければならない。このためクーパ対のスピンはsingletとなる。一方p波の場合にはクーパ対の空間対称性が奇なので、スピン空間の対称性は偶のtripletの対となる。

現在までのところ高温超伝導体や重い電子系の超伝導はd波であると認められている。p波であるものは、液体He3と Sr_2RuO_4 という物質が代表的なもので、これ以外には幾つかの重い電子系や有機伝導体で可能性が議論されているだけという状況である。このように、p波超伝導は固体中ではなかなか実現していないようである。順序としては、波動関数の節が少ないp波がs波の次に実現しそうなものであるが、スピンtripletを組まなければならないという点がネックになっていて、実現が難しいのかもしれない。また、スピンsingletの組み合わせは1通りしかないが、スピンtripletであれば、スピンの S^z 成分が1, 0, -1の3通りあるので、内部自由度が多彩にある。このためいろいろと新しく面白い現象が考えられている。

教科書にあるように、クーパ対の束縛状態の広がり $\xi (= \hbar v_F / \Delta)$ 程度であり、conventionalな超伝導体では ξ は比較的大きく電子間平均距離よりは長い。そうすると1つのクーパ対の間に他のクーパ対が大量に存在していることになる。これに対して、高温超伝導などのよう

講義ノート

に転移温度が高くなると、 Δ は大きくなり ξ は小さくなる。しかし電子密度が大きい場合、やはりクーパ対の重なりは、かなりあると考えられる。例えば、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導の場合には、クーパ対を形成している2つの電子が同じ位置にくることはないが、他のクーパ対に属する電子が同じ位置に来てしまうことはおおいに有り得る。電子相関の効果はもちろんこのような場合にも働くので、単にp波、d波超伝導となっただけではクーロン斥力を避けきることができない。この場合どのような波動関数を考えればよいのか、次に考えよう。

3. 真に強相関の系での超伝導: RVB 超伝導

ここでは、実空間の電子相関を考慮した超伝導波動関数を考えよう。これははじめ Anderson によってスピン系について提唱された RVB 状態 [7] というものの超伝導への拡張となっている。

強い電子相関の効果として、前章の最後で考えたようなクーパ対の重なりを何とか避けるということを考えよう。そのために新たに射影演算子を導入する。例えば、実空間で2つの電子（上向きスピンの電子と下向きスピンの電子）が同じ格子点に来てしまうことを禁止する射影演算子を作ることができる。具体的には

$$P_G = \prod_i (1 - n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}) \quad (9)$$

とすればよい。上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が両方とも格子点 i サイトにいるとき、 $n_{i\uparrow} = 1, n_{i\downarrow} = 1$ となるので、 $P_G = 0$ となる。それ以外の場合は $P_G = 1$ となるという演算子である。

この射影演算子を波動関数にかけてしまえば、電子が2つ重なった状態は自動的に排除される。例えば、(1) 式の BCS 状態に演算してしまえば

$$|\Psi_G\rangle = P_G|\text{BCS}\rangle = P_G \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle, \quad (10)$$

となる。実際、 $|\text{BCS}\rangle$ という波動関数は、様々な実空間での電子配置状態の重ね合わせである。その多数の電子配置の中で1箇所でも2つの電子が同じ格子点にいるようなものは、射影演算子 P_G のためにいきなり0になってしまう。それ以外の電子配置のみが生き残り、その残ったものの線形結合が $|\Psi_G\rangle = P_G|\text{BCS}\rangle$ である。実空間配置の一例を図示すれば、図4のようになる。図で、長円で囲まれた \uparrow と \downarrow の対はクーパ対を表す。これが重なることなく敷きつめられている。たまに穴がある。このようにかかなり乱暴に射影された状態ではあるが、これが強相関領域での超伝導状態の有力候補であるといえる。

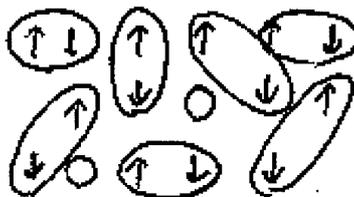


図 4:

BCS 波動関数は波数 \mathbf{k} で書かれているのに対し、相関の効果を表す P_G が実空間表示となっていることが、この波動関数を複雑で多彩なものとしている。

実際、銅酸化物高温超伝導体はモット絶縁体 (5章で述べる) の近傍で実現しているので、電子相関が非常に大きいと考えられる。Anderson はこのような超伝導状態が実現していると提唱し、さらに以前スピン系で考えられていた RVB 状態とみなせるといふ画期的なことを見出した [8]。実際 (10) 式を以下のように変形していくと、RVB 状態が得られる。

$$\begin{aligned}
 P_G|\text{BCS}\rangle &= P_G \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\
 &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \prod_{\mathbf{k}} \left[1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\
 &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \prod_{\mathbf{k}} \exp \left(\frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\
 &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \exp \left(\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\
 &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \exp \left(\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \tag{11}
 \end{aligned}$$

ここで $a_{i,j}$ は

$$a_{i,j} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \tag{12}$$

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}}. \tag{13}$$

として定義されたものである。さらに粒子数が N と決まっているので、その成分を取り出すと、

$$P_G|\text{BCS}\rangle = \frac{1}{(N/2)!} \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) P_G \left(\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \right)^{\frac{N}{2}} |0\rangle. \tag{14}$$

となる。

さてスピン一重項超伝導の場合 $a_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} に関して偶関数なので、 $a_{j,i} = a_{i,j}$ であることがわかる。この性質を使うと、(14) 式の最後の表式の和は

$$\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger = \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{i,j} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger). \tag{15}$$

と書き換えることができる。この式は (14) 式の波動関数が、いろいろなスピン一重項のボンドの配置 (valence bond 状態) の重ね合わせであることを意味している。このときの valence bond は $c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger$ で表されており、その振幅が $a_{i,j}$ であるということになる。valence bond の重ね合わせということで resonating valence bond、略して RVB という。

このように、BCS 波動関数に P_G が演算されたものは、スピン一重項の valence bond が同じ場所にくることのない状態となっている (図4)。この valence bond がそのままスピン一重項のクーパー対となれば、高温超伝導が実現するだろうというのが Anderson のアイデアである。図4の状態は、このように考えたクーパー対が相当ぎっしりと詰っている状態である。クーパー

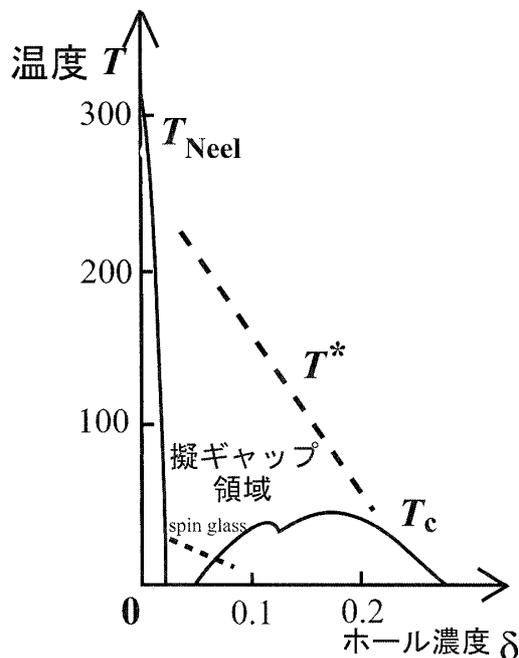


図 5: 模式的な高温超伝導体の相図。点線は相転移ではなくクロスオーバーを表している ([12] から改変)。

対同士は P_G の射影演算子によって重なり合うことができないから、図の○で示した穴のところをうまく使って移動するしかない。これで本当に超伝導になっているかは別の問題であるが、ある程度数値計算によって超伝導相関が十分発達していることが確かめられている [9-11]。

4. 高温超伝導物質の相図

次に強相関状態の代表例である高温超伝導を例にとって、強相関の場合に相図上のような状態が可能であるか見てみよう。図5は高温超伝導体の典型的な相図である。横軸は母物質にドーブされたキャリア数 δ 、縦軸は温度 T である。典型的な物質は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) という系で、Sr 濃度 x が2次元 CuO_2 面へのキャリア・ドーブ量 δ に対応する ($\delta = x$)。

この系の性質は、超伝導転移温度 T_c が最高になる δ_M ($\delta_M \sim 0.15$) を境に変わると考えられている。 δ_M より大きいドーブ量 (オーバードープ領域) では、 $T > T_c$ の金属状態は通常の金属と同じように見える。しかし、 δ_M より小さいドーブ量 (アンダードープ領域) で、 T_c より上の温度 $T_c < T < T^*$ において、いろいろな物理量に異常が見られる。この領域は「異常金属相」と呼ばれている。この領域を特徴づけているのは、さまざまな物理量における励起エネルギーに“ギャップ”があるように見えるという振舞いなので、「擬ギャップ相」とも呼ばれる。この擬ギャップについては後で詳しく述べる。

図5の相図から予想されるように、この異常金属相は $\delta = 0$ の母物質の性質に密接に関連していると考えるのが自然である。 $\delta = 0$ のとき、系は高温からのすべての温度領域で絶縁体である。本来金属であるべき電子密度 (バンド構造) であるにもかかわらず、このように絶縁体になっている状態をモット絶縁体という。

高温から温度を下げていくと、325 K (T_{Neel}) で反強磁性状態への相転移が起こる。このときの磁気的な相関は2次元の Heisenberg スピンモデルでよく記述できるので、この反強磁性転移

は2次元 Heisenberg モデルによるものと考えてよい。モット絶縁体であるために電荷は動くことができないが、スピンの自由度だけが残っており、それが磁性の相転移を起したと考えればよい。したがって高温超伝導や図5の「異常金属相」を理解するためには、モット絶縁体にキャリアがドーピングされた doped Mott insulator を調べる必要がある。

ここでアンダードーピング領域での「擬ギャップ」的振舞いについてまとめておこう [12]。

- (1) 擬ギャップという振舞いは最初 NMR の実験で見られた [13]。つまり T^* の温度以下で、NMR の緩和率 T_1^{-1} が減少したのである。このことはスピン自由度が絡んだ励起エネルギーにギャップ的なものが現れていることを示している。
- (2) 同様に中性子散乱実験でも、低エネルギーの励起が抑制されていることが見られる [14]。また「共鳴ピーク」と呼ばれるものも T^* の温度以下で成長する。この共鳴ピークは T_c 以下の温度でさらに成長する。
- (3) 他の物理量、たとえば光学伝導度やホール効果 [15] にもギャップ的振舞いが見られる。
- (4) 角度分解型光電子分光という手法によって、直接、電子の励起スペクトルが観測できるが、ここにおいても $T > T_c$ でギャップが得られている [16]。実際超伝導になるよりも高温の温度領域で、あたかも $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導であるかのようなギャップが見られる。さらに本来一筆書きで書かれるはずのフェルミ面が一部しか見られないという非常に特異な現象もあり、「フェルミ・アーク」と呼ばれている。
- (5) Nernst 効果という実験が可能であるが、この解析から $T > T_c$ で、超伝導体中にしか発生しない筈の磁束が生じているといわれている [17]。これについては全く謎である。ただしこの現象は T^* からではなく、もう少し低い温度 (T_c よりは上) から始まる。
- (6) 超伝導ギャップの大きさ Δ_0 はトンネルスペクトルの解析から得られるが、ドーピング量 δ の減少とともに Δ_0 が増加するという結果が得られている。一方図5に示すように T_c は下るので、このことは超伝導ギャップの大きさ Δ_0 と T_c が比例しないということを意味している。これは BCS の結論 (たとえば (6) 式) と完全に矛盾する。実は Δ_0 と T^* が比例していて、BCS のような関係式

$$2\Delta_0 = 4.3k_B T^*. \quad (16)$$

が成り立つといわれている [18]。

- (7) μ SR の実験から超流動成分の密度 n_s が得られる。BCS 理論では n_s は電子密度に比例して欲しいところであるが、実験結果はそうではなく、 n_s がドーピング量 δ (つまりモット絶縁体に導入された穴の数) に比例していることを示している。別の見方をすると、この結果は n_s が超伝導転移温度 T_c に比例しているということもできる (植村プロット [19])。
- (8) 擬ギャップ状態から超伝導状態へ転移するときの比熱のとび等の振舞いは、BCS 理論の場合からかけ離れたものである [20]。

これらの実験結果は、モット絶縁体に近いアンダードーピング領域での超伝導は、一筋縄ではいかなない金属状態のもとに発生しているということを意味している。これを理解することが、高温超伝導のメカニズムを解明するために (最も) 重要であると考えられる。

講義ノート

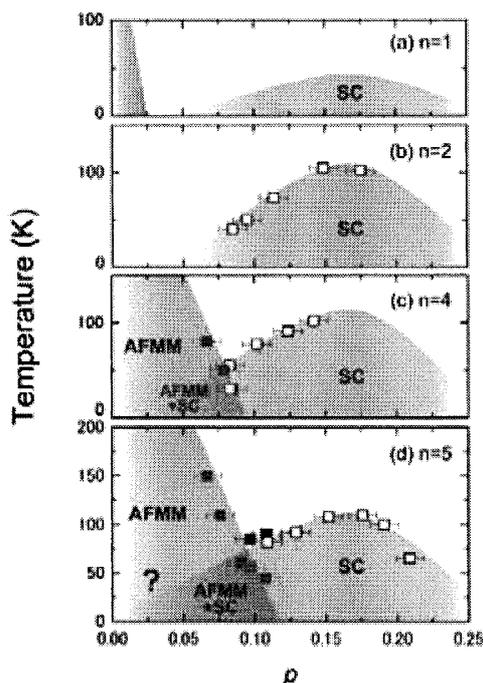


図 6: NMR から決められた多層銅酸化物高温超伝導体の相図。(a) は 1 枚の LSCO の場合、(b,c) は F を持つ系、(d) は 5 枚の CuO_2 面をもつ水銀系の結果である。AFMM は反強磁性金属相、SC は超伝導相を意味する。黒四角は多層のうち内側の層の結果で、白四角は一番外側の層の結果を示す。arXiv:1101.3928 から転載 [21]

上記の擬ギャップの問題以外に、反強磁性と $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導の様々な関係も高温超伝導体の特徴の 1 つである。

- (1) 阪大の北岡グループの NMR の実験結果が図 6 である [21]。彼らは 5 層の超伝導面をもつ Hg-1245 ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$) という物質を調べ、反強磁性と超伝導が共存するという結論を得た。最近では $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{F},\text{O})_2$ ($n = 2, 3, 4$) 系についても詳しく調べられている。図 6 の結果は、図 5 の相図において反強磁性相が 2% ドーピングで消失するという事実と対照的である。この違いの原因は系の乱れの違いであろうと考えられている。図 5 の方は Sr をドーピングすることによる乱れが大きい、図 6 の方は乱れが少いと考えられる。理論で考えるような理想的なモデル系の相図は後者であり、反強磁性と超伝導の共存という可能性がおもしろい。
- (2) 中性子散乱の実験でも超伝導と反強磁性の共存が示唆されている [22]。
- (3) 銅酸化物超伝導体に非磁性不純物である Zn を導入すると、その Zn の近傍に反強磁性的な磁気モーメントが現れるという NMR のデータがある [23]。これは通常の BCS 超伝導体では理解できない現象である。
- (4) 超伝導体中に導入された磁束の内部の電子状態も異常を示しているのではないかと考えられている。通常の BCS 理論における磁束の内部は、 T_c 以上の金属状態と似たものになっているとされている。ところが高温超伝導体の磁束内部では、電子状態密度が異常になっており、さらに内部で反強磁性的な相関が発達していることも示唆されている [24,25]。

5. ハバードモデル

上記の相関や超伝導を調べるためによく使われているモデルが t - J モデルとハバードモデルである。 t - J モデルについては章を改めて扱う [12]。ハバードモデルは第2量子化の形で

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(ij)\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - t' \sum_{(ij)'\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (17)$$

と書ける。第一項は電子が隣のサイト (最近接) に、第二項は次近接サイトに移動するという運動エネルギーを表すものである。固体物理の tight-binding 近似にしたがって飛びうつり積分を t や t' としている。 (ij) は最近接、 $(ij)'$ は次近接サイトの対に関する和を表している。高温超伝導体のモデルとしては、2次元正方格子を組む Cu 原子の位置が i, j などのサイトであると思えばよい。

ハバードモデルは、電子相関をもつ最もシンプルなモデルとして古くから調べられているモデルである。相互作用 (クーロン斥力) の強さ U と電子の平均密度 n 、次元性、格子の形によって特徴づけられる。このモデルを考える理論的興味は以下の点である。

- (1) 一般にハバードモデルで超伝導が生じるかどうか。
- (2) ハバードモデルの U を大きくしていくとモット絶縁体になると思われるが、この相転移はどのようなものか。
- (3) 弱相関領域と強相関領域は、どのようにつながっているのか。また、どのような定性的な違いがあるのか。超伝導に関しては、弱相関領域では BCS 的、強相関領域では RVB 的と考えられるが、これら両者はどのように関連しているか。
- (4) キャリアを導入したときに、モット絶縁体の痕跡は残るかどうか。また、隣どうしのホッピング t だけでなく、次近接サイトへのホッピング t' が正の場合 (ホールドーピング) と負の場合 (電子ドーピング) での違いはなにか。

などである。

まず、比較的分かりやすい U が小さい場合から考えてみよう。この場合、Drude モデルによって金属状態がよく記述できるように、固体中の電子は自由電子ガスとして記述しても大まかな性質が理解できるといえる。これがバンド計算などの基礎となっている。もしバンドの途中まで電子が詰まっていれば、無限小のエネルギーで電流が流れている状態をつくることができるので金属である。また電子が、あるバンドまで完全に詰まった状態だと絶縁体 (または半導体) となる。電流を流すには有限のエネルギーギャップを越えて、次のバンドまで電子を励起しなければならないからである。

バンドはもともと各原子の軌道が重なることによって作られたものなので、絶縁体の状態は簡単に書けば図7(a)のようになる。つまり各原子の軌道に上向きスピンと下向きスピンの2個ずつが完全に詰まっていて、これ以上動けない状態である。これは電子密度 $n = 2$ の場合に相当する。このバンドに少しすき間があれば、電子が動くことができる ($n < 2$)。これが金属状態である (図7(b))。

さて、実際には電子間にクーロン斥力が存在し、金属中の電子の平均距離が大体 1\AA だとすると、クーロン斥力の大きさは 1Ry にもなるはずである。それでも金属状態が普遍的に見られ

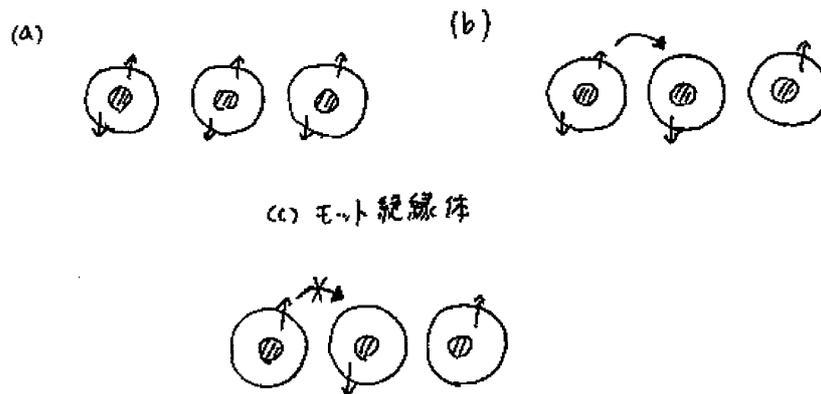


図 7:

るのには何らかの理由がなければならない。これについては、いくつか理由が考えられているが、1つには他の電子やイオンによるクーロン斥力の遮蔽効果である。もう1つはLandauによるフェルミ液体理論である。これは自由な1粒子状態からクーロン斥力の相互作用を徐々に加えて行っても、結局はもとの1粒子状態と定性的に変わらない状態になっているという考え方である。こうしてできた状態を準粒子と呼んでいる。実際、フェルミ面の存在とパウリの排他原理のために、クーロン相互作用が低温では効きづらいということがわかる [5]。ただし準粒子は相互作用によって他の粒子を引きずりながら動かなければならないので、裸の質量よりは重くなってしまふ。この状態の極端な場合が重い電子系であり、有効質量が裸の電子の1000倍にもなる。この場合、相互作用の効果は質量や状態密度などに繰り込まれると考えればよい。

次に U が大きい場合のモット絶縁体を考えてみよう。モット絶縁体という概念は、上記のフェルミ液体という概念に対抗するものである。バンド絶縁体とは異なり、図7(c)のように各原子に1つずつの電子が存在する場合を考える。これは電子密度が $n = 1$ の場合に対応する。もしクーロン斥力 U が大きければ、1つの電子が隣の場所(サイト)に移動しようとしても跳ね返されてしまい動けないのである。このような絶縁体をモット絶縁体という。前の章でも出てきたが、 $U = 0$ ならば本来金属になるべきところ、絶縁体になっている状態である。

図7(b)のような金属の場合にも、電子が隣に移動しようとすると同じようなクーロン斥力を感じそうであるが、隣に移動する前後で同じだけのクーロン斥力を感じることになるので、エネルギーの損にならないのである。

このようにモット絶縁体は特殊な電子密度の場合に生じる。図7(a)のバンド絶縁体のときにはバンドが完全に詰まっていて $n = 2$ なので、密度がその半分のモット絶縁体を half-filling ともいう。図5や6の高温超伝導体の相図でいうと、この half-filling の状況は $\delta = 0$ の場合に相当する。

$n = 1$ であっても、 U が小さいときは金属である可能性がある。一方 U が大きくなれば、どこかの時点でモット絶縁体になる。このことは U の関数として金属-絶縁体転移が起こることを意味している。この金属-絶縁体転移については次の6章で述べる。

この章の最後に、モット絶縁体中のスピン自由度について考えておこう。図7(c)のように、モット絶縁体では各サイトに1つずつ電子が動けずにいるので、局在スピンの存在している。これに対して、金属状態では上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が、各サイトに等確率で訪れるのでスピンの期待値は0である。またバンド絶縁体でも図7(a)のようにスピンは打ち消して0になる。このようにモット絶縁体では局所的なスピンが生き残るのが特徴である。

隣どうしのスピンの間に、どのような相互作用が存在するか考えてみよう。図7(c)のように、電子が隣のサイトに移動することが完全に排除されてしまうと、電子は全く動けないので何も相互作用がなくなる。この場合は各サイトに自由な局在スピンがいることになる。しかし、クーロン相互作用は有限の大きさなので、エネルギーが U だけ上がるにしても隣のサイトに移動することは可能である。このような場合、 U だけエネルギーが高い状態を中間状態(virtual state)として量子力学の摂動計算を行えばよい。この2次摂動を少し詳しく行ってみよう。

上で述べたような中間状態を介した2次摂動のエネルギーは

$$E^{(2)} = \frac{t^2}{E_0 - E_1} = -\frac{t^2}{U} \quad (18)$$

である。分母は初期状態のエネルギー E_0 と中間状態のエネルギー E_1 の差なので今の場合 U である。これは、図8(a)(b)のように電子が1つ隣のサイトに行って、すぐ戻って来るプロセスによるものであるが、図8(c)や(d)のように、電子が入れ替わって戻って来るプロセスもある。このときは電子の交換によって(18)式にさらに (-1) がかかる。また、図8(e)(f)のように、同じスピンが並んでいる場合は、パウリの排他律によって2次摂動が生じないことに注意しよう。

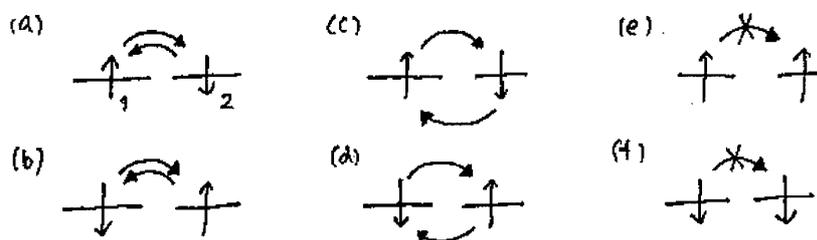


図 8:

こうして得られた2次摂動のプロセスを書き出すと図9のようになる。それぞれのエネルギーが書いてある。実はこれらのプロセスは、量子力学で習うスピン演算子を用いて等価なものを作ることができる。図9(a,b,e,f)は、2つのスピンの反対方向を向いているときだけエネルギーが $-t^2/U$ という負の値になるということだから

$$\frac{t^2}{U} (2S_1^z S_2^z - \frac{1}{2}) \quad (19)$$

と書ける。 S_1^z は左側のスピンの演算子の z 成分で $\pm 1/2$ の値を持つ。同じように図9(c,d)のプロセスはスピンが入れ替わるプロセスなのでスピンの昇降演算子 S_1^+, S_1^- などを用いて

$$\frac{t^2}{U} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \quad (20)$$

講義ノート

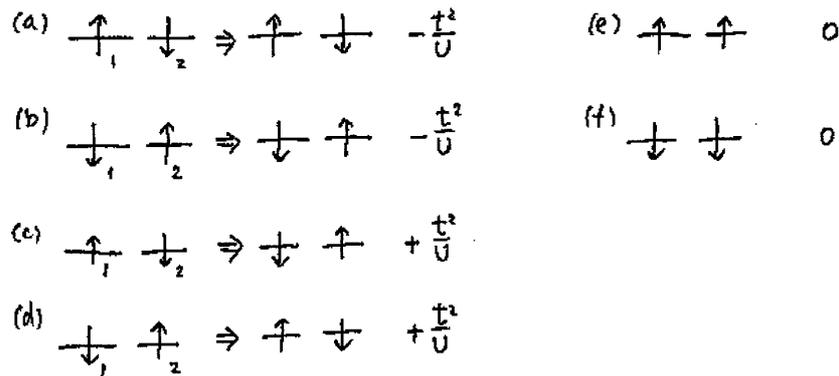


図 9:

と書ける。式 (19) と (20) の両者を合わせるとちょうど $2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - 1/2$ の形にまとめられることがわかる。最後に、図 9 ははじめにサイト 1 のスピンのみがサイト 2 へ行くというプロセスを示しているものだが、逆に最初にサイト 2 のスピンのみがサイト 1 へ行くというプロセスもあるので、ちょうど 2 倍となる。結局、有効ハミルトニアンは

$$\frac{4t^2}{U} \left(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{4} \right) \quad (21)$$

となる。スピン演算子のベクトル内積の形になっているが、これはスピン空間でのスピン回転に対してハミルトニアンが対称的であることを意味している。

この有効ハミルトニアンは、Heisenberg 型のスピンハミルトニアンと呼ばれるものであり、全体の符号がプラスということは隣り合うスピン同士が逆向きになることを嗜好することを意味している。これは反強磁性的な相互作用である。なぜ逆向きを嗜好するかというと、図 8 のように逆向きであれば 2 次摂動が効き、さらに 2 次摂動ではエネルギーが下るという一般則があるからなのである。

今の場合、出発点はモット絶縁体なので、電荷の自由度についてはエネルギーギャップが存在する。一方スピンの自由度に関しては (21) 式の有効ハミルトニアンとなり、その特徴的なエネルギースケールは $J = 4t^2/U$ となっている。このように、モット絶縁体ではスピンと電荷の自由度が全く独立に振舞っている。

6. ハバードモデルにおける金属-絶縁体転移：モット転移

この章では $n = 1$ の場合に、金属-絶縁体転移がどのように起こるのかをみてみよう。

単純な正方格子上的ハバードモデルの場合（次近接サイトへのホッピング項 t' が 0 の場合）、基底状態では反強磁性秩序が出現してしまうので、磁性秩序を伴わない純粋な金属-絶縁体転移を議論することが難しい。そこで t' を含めたハバードモデルを用いてモット金属-絶縁体転移が詳しく研究されるようになってきた [26,27]。ホッピング項に t' を加えると、反強磁性状態にとってフラストレーションが生じ、反強磁性秩序が抑えられるので、磁性を伴わない純粋な意味でのモット金属-絶縁体転移が議論できるのである。

我々はこの問題を考えるために (10) 式の RVB 型波動関数 $|\Psi_G\rangle = P_G|\text{BCS}\rangle$ のような変分関数を考えて、基底状態 ($T = 0$) におけるハバードモデルの相図を調べた [27]。ただし、ハバードモデルの U が大きい領域と U が小さい領域とを統一的に調べるためには (10) 式の P_G のように 2 つの電子が同じ格子上にきてしまうこと (2 重占有) を完全に禁止してしまっはよくない。そのために P_G の代わりに、2 重占有の数をコントロールする射影演算子を導入する。

具体的には比較的簡単で、

$$P_g = \prod_i (1 - (1 - g)n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}) \quad (22)$$

という射影演算子を考えればよい。もしパラメータ g が 0 であれば、もとの P_G と全く同じで 2 重占有を完全に禁止する。一方 $g = 1$ であれば、 P_g は単に 1 となるので何も操作が行われないうことになり、2 重占有は自由に生じる。 g が 0 と 1 の中間の値をとれば、2 重占有の数は適当に抑えられることになる。

今後、この 2 重占有状態を 1 つの粒子のように考え、doublon と書くことにしよう。一方、電子の平均密度は $n = 1$ なので、doublon が N 個存在する場合、必ず電子が 0 個のサイトも N 個存在することになる。高温超伝導以来の名前として、この 0 個の状態も 1 つの粒子であるかのように考え holon と書くことにする。英語で表記するときは doublon と holon でよいが、カタカナにすると「ダブロン」「ホロン」となって何となく締りがいい。漢字表記は決っていないが、例えば「重子」「空子」(じゅうし、くうし) とでも呼んでみよう (本邦初)。

話を元に戻すと、モット金属-絶縁体転移を調べるために、ハバードモデルに対する RVB 型の波動関数として

$$P_g|\text{BCS}\rangle \quad (23)$$

を考えることにする。変分するパラメータとしては、 P_g の中に含まれる g と、 $|\text{BCS}\rangle$ の中に含まれる超伝導秩序変数 Δ ((4) 式の $d_{x^2-y^2}$ -波の Δ) の 2 つがあることになる。実際には、さらに doublon と holon の間の「束縛状態」というものも考慮したいので、この束縛状態の数をコントロールする変分パラメータも加えている [27]。

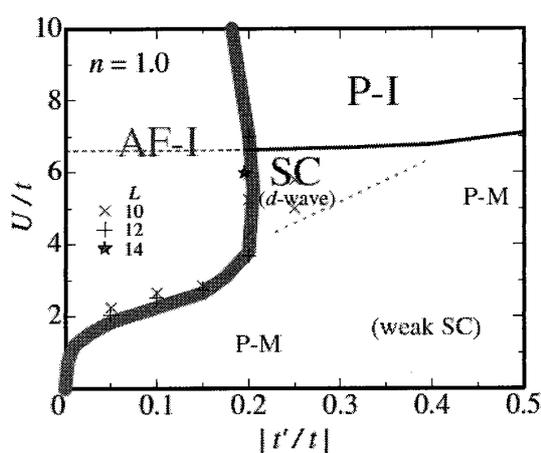


図 10: AF-I は反強磁性絶縁体、P-I は非磁性絶縁体 (モット絶縁体)、SC は超伝導、P-M は金属状態をそれぞれ表す。 $U_c = 6.5t$ 付近の 1 次相転移線を境に、強相関領域と弱相関領域に分れている [27]。

講義ノート

数値計算の結果、得られた相図は図 10 のようになった。 $U/t = 6.5$ 付近で明確な 1 次相転移が見られる。また、得られた変分波動関数中の二重占有 (doublon) の密度を U/t の関数として描いたものが図 11 である。 $U/t = 6.5$ 付近で、1 次相転移であることを反映して doublon の密度が急に減少していることがわかる。実際、 U が小さい領域では金属状態 (さらに $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態) となっていて、 U が大きい領域では絶縁体になっていると考えられる。つまり $n = 1$ のハバードモデルにおいて、 U を徐々に大きくしていくと、金属から非磁性絶縁体への 1 次転移が起こることを示唆していることがわかった。これがモット転移である。

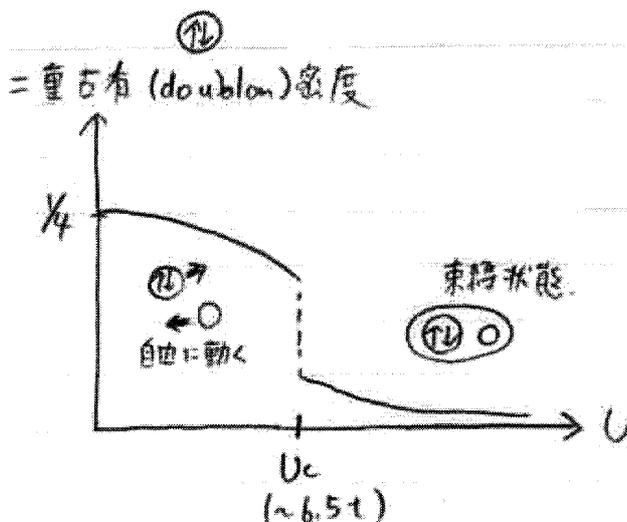


図 11:

この転移はちょうど液体-気体の相転移のようなものだと考えればよい。液体-気体相転移では、秩序変数はその物質の密度である。密度が相転移のところで飛びをもつのである。同じように金属-絶縁体転移では doublon の密度が 1 次相転移する。

図 10, 11 からわかるように、 $U/t = 6.5$ 付近が弱相関と強相関との境界である。さらに詳しく波動関数の様子を調べると、強相関の領域 ($U > 6.5t$) では、doublon が holon と束縛状態を作っているとみなすことができることがわかる。(先程の日本語名を用いると、「重-空束縛状態」ということになる。) 一方、弱相関の領域 ($U < 6.5t$) では doublon と holon は独立に運動しており、フェルミ液体の状況と見なすことができる。これはちょうど KT 転移の場合の vortex-antivortex の束縛状態と解離状態の相転移と類似したものである。これが第 5 章はじめのハバードモデルに関する問題 (2) の解答であると考えている。

今のモデルで t を小さくしていった系が正方格子に近付いていくと、反強磁性状態が基底状態となり、上記のような純粋な金属-絶縁体転移 (モット転移) は見られなくなる。この反強磁性について一言だけ付け加えておこう。 U が大きい場合にモット絶縁体状態から温度を下げたときに実現する反強磁性体の状態と、 U が小さい時に生じる可能性のある spin density wave (SDW) 状態との違いを明確にしておくことは非常に大事である。

U が小さい時の SDW 状態は、フェルミ面のネスティングと呼ばれる現象により起こる。SDW などの空間変動を持つ秩序変数が成長した場合、その波数に応じてフェルミ面上にギャップが

生じる。この場合でも、状態は金属から絶縁体的に変化する。一方モット絶縁体のもとで生じる反強磁性も、秩序変数が生じて磁気転移する。基底状態 ($T = 0$) で見ると、両者の見かけは似ているが、本質的に以下の点で異なる。

- (1) SDW 転移はフェルミ面の不安定化から生じるものであり、転移温度以上では金属状態に戻る。一方のモット絶縁体中の反強磁性の場合には、転移温度以上からすでに絶縁体であり、転移温度付近で残っているスピンの自由度が相転移を起こすのである。つまりスピンの自由度と電荷の自由度が独立に振舞う。
- (2) SDW 秩序変数の空間波数 (または波長) は、フェルミ面のさしわたし (ネスティング・ベクトル) の大きさで決定される。一方、モット絶縁体中の反強磁性の波数は実空間の事情で決まり、フェルミ面とは無関係である。
- (3) 一般的に SDW の場合の磁気モーメントの大きさは小さい。一方、モット絶縁体中の反強磁性の場合には、高温からスピンの絶対値が成長しているため、磁気転移温度以下での磁気モーメントの大きさも大きい。

ただし $t = 0$ 付近の2次元正方格子上的ハバードモデルでは、ネスティング・ベクトルと実空間での反強磁性の波数が両方とも (π, π) であるため、両者の区別をつけることは難しい。相転移温度以上の状態が金属的であるか絶縁体的であるかを調べれば両者の区別がつかずであるが、今までのところそこまでの理解は進んでいない。また正方格子からずれたモデルでのSDWと反強磁性状態を比較することも可能ではあるが、こちらもフラストレーションの問題と絡んで、完全な理論はできていない。

また、高温超伝導体の実験事実としては、 $n = 1 (\delta = 0)$ の場合、 T_N 以上の温度で反強磁性が消滅して常磁性状態になったときにも、系は絶縁体のままである。このことは系が強相関のモット絶縁体であることを意味している。もしハバードモデルの弱相関領域でSDWが実現するのであれば、高温超伝導のモデルとしてはモット絶縁体を実現する U の大きい領域を調べなければならない。実際、実験から決められる t と U の値は $U/t = 8 - 10$ 程度で与えられるので、図10の相図上で強相関領域に含まれる。

7. ハバードモデルにおける超伝導

次に、 $n = 1$ のハバードモデルにキャリアを導入して、電子密度を $n = 1$ からずらしたとする。この場合、系の基底状態は反強磁性状態ではなく、超伝導 (それも特に高温超伝導) になる可能性がある。これについては近年精力的に理論計算、数値計算が進められてきている。これについて述べよう。

1つの手法は U が小さい領域の解明を目指して、RPA 近似やその拡張である FLEX (Fluctuation Exchange) 近似や摂動論 (U に関して3次) などの近似を用いて超伝導を調べようというものである。これらの手法を用いて、超伝導が $g = 0$ であっても安定して出現するという結果が得られている。もともと U が小さい領域では、SDW 状態への不安定性が相図上すぐ近くに存在している。このためSDW相近傍では、SDW を引き起こそうというスピンの揺らぎが大きくなる (この揺らぎが発散するところがSDW転移点である)。したがって、この揺らぎを用いた超伝導が可能であり、一般にスピン揺らぎによる超伝導と呼ばれている。

講義ノート

一方、最近開発されたガウシアン基底のモンテカルロ・シミュレーションによる計算では、ハバードモデルの $U = 6t$ までの弱相関領域では $d_{x^2-y^2}$ -波 超伝導相関が全く発達しないという報告がある [28]。(ただし、[28] の計算は $t' = 0$ の場合の計算であり、 $U = 6t$ であっても $t' (< 0)$ がある程度大きい領域 ($0.1 < |t'| < 0.2$) で SDW 相が安定化し、その相の近傍で超伝導が発達するという結果を報告する論文もある (電子密度は $n = 0.84$) [29]。) また、前の章の変分関数を用いた我々の数値計算の結果でも、 $U < 6.5t$ の弱相関領域では超伝導は存在するにしても非常に弱いという結果が得られている (図 12 参照)。

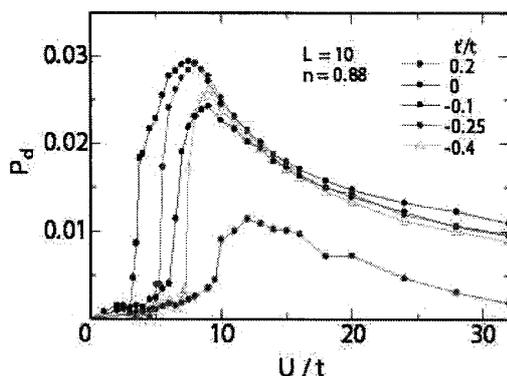


図 12: 変分モンテカルロ法によって得られた、 $n < 1$ の t - t' - U ハバードモデルにおける超伝導相関関数。いくつかの t' の場合に、 U/t の関数として示した。 t' の値に依存するが、 $U = 5t$ から $7t$ 付近より U が小さい弱相関領域では超伝導相関は非常に小さい。 U が大きい強相関領域では非常に大きな超伝導相関が得られる。 $n = 1$ の場合と異なり、キャリアが導入されているので、1 次相転移は起らずクロスオーバーとなっている。

このようにハバードモデルの弱相関領域における超伝導に関しては、近似理論では超伝導が得られるが、数値計算では超伝導を見出すのが難しいというのが現状である。どちらが正しいのかに関しては、純理論的に解明すべき問題である。

数値計算には系のサイズの問題や精度の問題が残っているが、個人的には、超伝導は存在するにしても特殊な状況 (たとえば van Hove 特異点がフェルミ面にかかった場合) で実現するだけであり、また、実現しても非常に弱いものではないかと思っている。確かに SDW 相のごく近傍にいけば揺らぎがどんどん大きくなるので高温の超伝導が可能かもしれないが、その領域は SDW のごく近傍に限られる可能性がある。一般に高温超伝導の相図のように、SDW (本当はモット絶縁体中の反強磁性) から離れたパラメータ領域では高温の超伝導は望めない。

U が大きい領域のハバードモデルに関しては、上記のような近似計算は用いることができない ($U/t = 4$ 程度以上に大きくすると SDW 相になってしまう) し、モンテカルロ・シミュレーションもできなくなってしまう。ここでは再び前の章の変分関数を用いた結果を紹介する。

図 12 に示したように、我々の結果では $U = 5t$ から $7t$ より大きい強相関領域のハバードモデルは、安定した $d_{x^2-y^2}$ -波 超伝導を基底状態として持つという結果になっている。さらに、この強相関領域での超伝導状態において doublon は存在しているが、この doublon は $n = 1$ のときと全く同様に必ず近くにいる holon と束縛状態を作っていることがわかった。しかし $n = 1$ の場合と違い、キャリア (ホール) を導入して $n < 1$ としているので、doublon と束縛状態を作っ

ても holon の残りがある。この過剰にあるホールを利用して電子は動き回り、ついには超伝導になっているという描像になると考えられる。これはまさしく図4に近い状況である。このような doublon-holon 束縛状態の形成はモット絶縁体の場合と同じであり、 $U > 5t$ から $7t$ の強相関領域における状態は「ドーピングされたモット絶縁体」であるといえる。これが第5章の最初に述べたハバードモデルに関する問題の内、(3) と (4) の一応の答えである。

8. t - J モデルにおける超伝導

ハバードモデルでの U の大きい領域からのアプローチがあり、これは t - J モデルによるアプローチと称されている [12,30]。これについては私を含め多くの研究がある。以下かなりバイアスがかかった結果について述べよう。

この場合は U が大きいのでキャリアのドーピングがあったとしても、5章で Heisenberg 型の交換相互作用を導き出したときのような t/U の展開が可能である。そうすると基本は (21) 式と同じ Heisenberg モデルとなるが、これにキャリアの導入による穴が開いていて、それが動きまわることができる。これを記述するもっともポピュラーなモデルが t - J モデル

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(i,j)\sigma} P_G \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) P_G + J \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (24)$$

である。実際ハバードモデルを出発ハミルトニアンとして、5章の最後で行ったような2次摂動の考え方を用いると、 t - J モデル (に類似のハミルトニアン) を導き出すことができる [31]。

(24) 式の第二項がキャリアが来ていない部分での Heisenberg 型の相互作用を表し、第一項が導入したキャリアが動き回る効果を表している。ここで P_G とは第3章で導入した射影演算子で、電子が飛びうつる前後で2重占有が起らないプロセスだけが許される。この射影演算子のおかげで、キャリアが動き回っても、キャリアから離れたところで存在するはずの局在スピンの保存されるのである。これはモット絶縁体にキャリアを導入したというモデルとなっている。

高温超伝導のモデルハミルトニアンをまじめに考える場合には、高温超伝導体の CuO_2 面に立ち戻って、ドーピングされたホールが酸素の p 軌道に入ることを考慮しなければならない。この場合には、自然に t - J モデルが得られる [32,12]。この場合のキャリアは、Zhang-Rice singlet と呼ばれる状態で、Cu 上の1つのスピンと O 上のドーピングされたスピンとの間でスピン一重項を組んだものである。この Zhang-Rice singlet が、いかにも Heisenberg スピン系の中を移動する「穴」(holon) のように振舞うということが示される [32,12]。高温超伝導体は出発物質が反強磁性をもつモット絶縁体であり、これに少数のキャリアを導入すると高温超伝導が実現するので、このような doped Mott insulator を調べるためには、 t - J モデルは最適のモデルといえる。

モット絶縁体近傍の高温超伝導を理解するためには、2次元 t - J モデルが解ければよいのであるが、2次元であるために厳密解は存在しないし、強相関であるための P_G の効果が非常に非自明な効果を与えていて、なかなか万人を納得させるような理論はまだ完成していない。現在までの理論の状況は [12] にレビューとしてまとめた。基底状態の変分関数として $P_G|\text{BCS}(d)$ 波) で表される RVB 型の超伝導状態を用いると、安定して $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導が得られることがわかっている [9,10,11,33]。これが高温超伝導を与えるのだと考えられている。

また、前の章で述べた U が大きい領域のハバードモデルでの超伝導の振舞いは、この t - J モデルでの振舞いとほぼ同じであると考えられる。ハバードモデルでは doublon-holon の束縛状態が存在するが、実はこの束縛状態こそが、 t - J モデルを導出する際の Heisenberg 型の交換相

講義ノート

相互作用を作るときの中間状態であることが分る。摂動論によればこの中間状態は波動関数に1次摂動として混じってくるが、この混じりが doublon-holon の束縛状態として現れているのである。

第4章の高温超伝導の実験のうち、図6で示したような、Hg-1245系での反強磁性と超伝導が共存するという興味深い結果がある。

理論の方でもこのような反強磁性と超伝導の共存は以前から見出されていた。実際、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導以外にも、エネルギー的に近い状態もいくつか提唱されている ([12] 参照)。とくに反強磁性状態は、 $\delta = 0$ において $d_{x^2-y^2}$ -波 RVB 状態と非常にエネルギーが近いので、ドーピングがある場合においても、反強磁性長距離秩序と $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導の共存状態を考えるのは自然である。実際、RVB 平均場近似でも共存状態が得られている [34] が、平均場近似のために反強磁性領域がとくに大きく広がってしまっている。2重占有の排除を厳密に取り扱う変分モンテカルロ法を用いると、共存の現れるドーピング領域は $\delta < 0.1$ の領域となる [35]。これは図6の実験結果とよく一致している。

この共存ないしは競合の問題は、系に乱れがあるときに面白い問題を提供すると思われる。実際、Znなどの不純物近傍とか、超伝導体中の磁束コアの周りでの局所的な磁気モーメント形成が議論されている。この問題は、スピンスングレットを形成しようとする傾向と、長距離の反強磁性秩序を形成しようとする傾向との競合であるといえる。これは $\text{Cu}(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_3$ の系 [36] で見られたような、シングレット状態中においても乱れによって局所的な交替磁化が生じるという興味深い現象と関連した性質であると考えられ、反強磁性交換相互作用の本質的な面白さと結びついた問題である。

おわりに

長いこと原稿を読んでいただき、ありがとうございました。講義では、これ以外に (1) スピン・電荷分離状態の典型例として1次元朝永・ラッティンジャー液体の話 (図13) や (2) フラストレーションの効果 (図14) について時間があればお話しします。

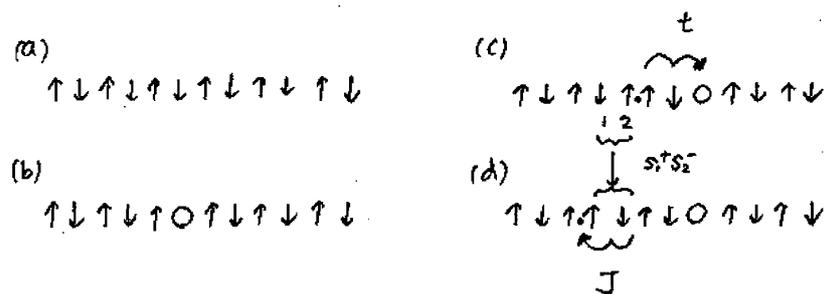


図 13:

例えば、フラストレーションを持たない正方格子から、フラストレーションを持つ三角格子へ連続変形できるようなモデルを用いて、そこで実現する超伝導状態を調べることができる [37]。その結果、正方格子上で安定化する $d_{x^2-y^2}$ -波対称性を持つ超伝導状態はしばらく安定であるが、

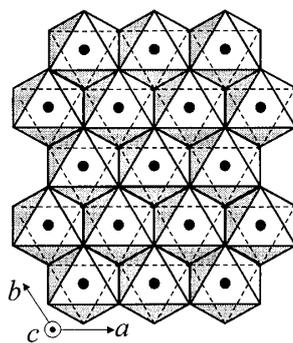


図 14:

三角格子に近いパラメータ領域では $d_{x^2-y^2}$ -波対称性に加えて id_{xy} という対称性を持つ秩序変数が出現し、結果として時間反転対称性を破った状態が実現することがわかる。とくに三角格子のパラメータでは、超伝導秩序変数の位相が 120 度構造を持つという非常に対称性の高い状態に自然に移行する。この状態と、最近の有機伝導体における超伝導、および Na_xCoO_2 の超伝導 (図 14) との関連についても興味がある。

[超伝導に関する教科書、その他]

- (1) 「超伝導ハンドブック」福山秀敏、秋光 純 編 (朝倉書店 2009 年)。最も最近までの成果を集大成したもの。高温超伝導以外にもほとんど全ての重要な物質系について、各専門家がコンパクトにまとめている。私も書かせていただきました。(高いけれども) 是非、一家に一冊、買って損はありません!
- (2) 「現代物理学最前線 4」“高温超伝導研究最前線”小形正男 (共立出版 2001 年)。理論家 (私) による、画期的な「実験」のレビュー。当時、相当力を入れてまとめました。ただ最後の校正で、論文番号が一部だけ乱れました。
- (3) 「高温超伝導の科学」立木 昌、藤田敏三 編 (裳華房 1999 年)。(1) 以前の高伝導に関するまとめ。
- (4) 「大学院 物性物理 2 強相関電子系」(講談社サイエンティフィク 1997 年)。立場の違う 2 人の著者により、強相関と超伝導が両方書かれています。
- (5) “2次元 t - J モデルの基底状態の相図はどこまでわかったか?” 小形正男、横山寿敏 (日本物理学会誌 Vol. 52, 1997 年 11 月号 p. 815-823)
- (6) “高温超伝導はどこまで理解されたか —強相関からのアプローチ—” 小形正男 (日本物理学会誌 Vol. 59, 2004 年 11 月号 p. 796-801.)
- (7) “高温超伝導の物理 —ドープされたモット絶縁体の具体的な描像—” 小形正男、横山寿敏 (固体物理 Vol. 44, 2009 年 8 月号)

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [2] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104** (1956) 1189.
- [3] N. N. Bogoliubov, Sov. Phys. JETP **7** (1958) 41.
- [4] W. Kohn and J. M. Luttinger, Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 524.
- [5] R. Shankar, Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 129.
- [6] レビューとして、K. Shimizu, K. Amaya, and N. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1345.
- [7] P. W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8** (1973) 153; P. Fazekas and P. W. Anderson, Phil. Mag. **30** (1974) 423.
- [8] P. W. Anderson, Science **235** (1987) 1196.
- [9] C. Gros, Phys. Rev. B **38** (1988) 931; Ann. Phys. (N.Y.) **189** (1989) 53.

講義ノート

- [10] H. Yokoyama and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2482.
- [11] A. Paramekanti, M. Randeria and N. Trivedi, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 217002 and *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054504.
- [12] *t*-*J* モデルに関するレビューおよび実験のまとめ。M. Ogata and H. Fukuyama, *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008) 036501.
- [13] H. Yasuoka, T. Imai, and T. Shimizu, *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. by H. Fukuyama, S. Maekawa, and A. P. Malozemoff (Springer, 1989). p. 254.
- [14] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Burllet, Y. J. Henry, and G. Lapertot, *Physica B* **169** (1991) 58, *Physica C* **185-189** (1991) 86, *Physica B* **186-188** (1993) 1, and *Physica B* **192** (1993) 109.
- [15] T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2568, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 1441; J. Takeda, T. Nishikawa, and M. Sato, *Physica C* **231** (1994) 293.
- [16] レビューとして、A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 473.
- [17] Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 024510.
- [18] T. Nakano, N. Momono, M. Oda, and M. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2622.
- [19] Y. J. Uemura, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2317 and *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2665.
- [20] J. W. Loram, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1740 and *Physica C* **235-240** (1994) 134.
- [21] Y. Kitaoka, H. Mukuda, S. Shimizu, S. Tabata, P. M. Shirage, and A. Iyo, arXiv:1101.3928, H. Mukuda, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 087001. 最近の $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{F},\text{O})_2$ ($n = 2, 3, 4$) 系については S. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 144523 and *Phys. Rev. B* **79** (2009) 064505, **83**, 144523 (2011).
- [22] T. Suzuki, *et al.*, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3229 and H. Kimura, *et al.*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6517.
- [23] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, and J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3140 and M.-H. Julien, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3422.
- [24] I. Maggio-Aprile, Ch. Renner, A. Erb, E. Walker, and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2754 and S. H. Pan, E. W. Hudson, A. K. Gupta, K.-W. Ng, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 1536.
- [25] R. I. Miller, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 137002 and K. Kakuyanagi, K. Kumagai, Y. Matsuda, and M. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 197003.
- [26] T. Kashima and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 3052. T. Mizusaki and M. Imada, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 014421.
- [27] H. Yokoyama, M. Ogata and Y. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 114706.
- [28] T. Aimi and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 112708.
- [29] K. Yamaji *et al.*, *Physica C* **445-448** (2006) 171; K. Yamaji, *et al.*, *Physica C* to be published.
- [30] レビューとして、P. W. Anderson, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) R755.
- [31] A. H. MacDonald, S. M. Girvin, and D. Yoshioka, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9753, see also *Phys. Rev. B* **41** (1990) 2565, *Phys. Rev. B* **43**, 6209 (1991)(E).
- [32] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3759.
- [33] H. Yokoyama and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 3615.
- [34] M. Inaba, H. Matsukawa, M. Saitoh and H. Fukuyama, *Physica C* **257** (1996) 299.
- [35] T. Giamarchi and C. Lhuillier, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12943. A. Himeda and M. Ogata, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R9935.
- [36] H. Fukuyama, T. Tanimoto and M. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1182, M. Saito and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3259; H. Fukuyama and M. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) Suppl. B. 122.
- [37] M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1839.