

電子相関と超伝導

柳沢 孝

1 電子相関と超伝導

1.1 高温超伝導は可能か

電子・フォノン機構による超伝導体は s 波の超伝導体であり、ほとんどが BCS 理論により実験結果を説明できる。1975 年までに発見された超伝導体は、ロバーツ (Roberts) によりまとめられている [1]。この時点ですでに 5000 個を超える化合物のデータがあり、参考文献の数はおよそ 2000 である。これらの超伝導体はほとんどが s 波の超伝導体であり、電子・フォノン機構によるものと考えられる。BCS 理論はこれらの超伝導物性の説明に成功を取めた。BCS 理論により、超伝導ギャップの 2 倍と $k_B T_c$ との比が 3.528、また T_c での比熱のとび ΔC と T_c 直上での正常状態の電子比熱との比は 1.426 という普遍的な値になることが示され、多くの実験により確認された。超伝導状態は、摂動が時間反転対称性を破るかどうかで反応が大きく異なることが予言され、実際に超音波吸収の実験や核磁気緩和時間の測定における T_c でのピークの存在により確認された。超伝導状態は時間反転対称性を破らない摂動に対しては緩やかに反応するが、時間反転対称性を破る摂動に対しては強く反応する。また、BCS 理論は超伝導臨界温度 T_c に同位体効果が存在することを示した。化合物の構成元素をその同位体に置き換えると T_c が変化する。その原子の質量を M とすると

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (1)$$

と表わされる。BCS 理論は $\alpha = 0.5$ と予言した。実際、水銀に対する質量 M (統一原子質量単位にて) の 199.5 から 203.4 への置換において、4.185K から 4.146K への T_c が観測され、 $\alpha \approx 0.50$ という結果が得られた。これは、電子・フォノン機構による超伝導であることを明快に示している。す

ず(Sn)、鉛(Pb) においては、 α の測定値はそれぞれ 0.505、0.478 であり、0.5 に近い。

超伝導特性が BCS 理論の予言からのずれを示す超伝導体を強結合超伝導体という。例えば、遷移金属超伝導体の中には、 α が 0.5 からずれているものがあり、これはクーロン相互作用または強結合の効果により説明される。 α が 0.5 より小さくなることは、クーロン相互作用の効果により説明できる。モレル(Morel) とアンダーソン(Anderson) が最初に考えたように、電子間のクーロン斥力の大きさを $\mu \equiv U/\epsilon_F$ とすると、くりこみの効果によりクーロン斥力は μ そのものではなく

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\epsilon_F/\omega_D)} \quad (2)$$

により表わされる [2]。ここで、 ϵ_F はフェルミエネルギーであり、 ω_D はデバイエネルギーである。 ω_D に M 依存性があるために、 μ^* から同位体効果の係数 α への補正が現われる。それが α を小さくするのである。強結合超伝導の理論は、電子・フォノン相互作用におけるスペクトル構造(エネルギー依存性) を考慮したものであり、グリーン関数法により記述される。このような取り扱いはエリアシュベルグ(Eliashberg) により始められた。なお、近藤淳により超伝導体の 2 バンドモデルが考察されたが、その動機は α の 0.5 からのずれを弱結合理論の枠組みで説明しようというところにあった [3]。電子対のバンド間トランスファー項(すなわちジョセフソン項) が同位体効果に補正を与え、 α が 0.5 からずれる。これは実際に、鉄ヒ素系超伝導体において実現していると考えられる [4, 5]。

電子・フォノン相互作用による超伝導において、どれくらいの高さの臨界温度 T_c が可能であろうか。エリアシュベルグ方程式に基づいた強結合理論を使い、マクミラン(McMillan) は T_c に対して次の表式を与えた [6]:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right). \quad (3)$$

ここで、 λ は電子・フォノン相互作用の強さを表わす結合定数である。また、 $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ であり、 μ^* はすでに導入したクーロン相互作用の効果を表わすパラメーターである。 μ^* の値は通常の金属ではおよそ 0.1 程度でよいと考えられている。 μ^* は現象論的パラメーターであり、 T_c 、デバイ振動数 ω_D 、同位体効果の係数 α が実験から求まれば決定することができる。そのように決められた値がおおよそ 0.1 である。ミクロな計算から μ^* を決

めるのは難しいであろう。フェルミ面上で平均化された電子・フォノン相互作用の強さを $\alpha(\omega)$ 、フェルミ面でのフォノンのスペクトル関数と状態密度との積を $F(\omega)$ とすると、 λ は次で与えられる：

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} d\omega \frac{\alpha(\omega)^2 F(\omega)}{\omega}. \quad (4)$$

電子・フォノン相互作用の行列要素を I と書くと、 λ は近似的に次のように表わされる：

$$\lambda \simeq \frac{N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle}{M\omega_D^2}. \quad (5)$$

ここで、 $N(\epsilon_F)$ はフェルミ面における状態密度、 M は原子の質量である。 $K \equiv M\omega_D^2$ は原子の振動のばね定数に対応する。マクミランの式は、基本的には BCS 理論による式にくりこみの補正 $1 + \lambda$ とクーロン相互作用による補正 μ^* を考慮したものとなっている。この式によると、結合定数 λ が大きくなっても、くりこみ効果 $1 + \lambda$ および $\lambda - \mu^*$ のためにそのまま T_c の上昇は期待できない。マクミランはこの式に基づいた考察から、 T_c には上限があり高くても 30 K 程度であろうと予想した。これは、BCS の壁と呼ばれている。マクミランの予想が正しいかどうかはわからないが、これまで見つかっている電子・フォノン相互作用によると考えられる超伝導体はいくつかの例外を除いて 30 K 以下の臨界温度を示している。例外的に高い T_c を示す超伝導体について次節で議論する。

なお、アレン (Allen) とダインズ (Dynes) はマクミランの式を再検討し [7]、マクミランの式の因子 $\theta_D/1.45$ を $\omega_{\log}/1.2$ で置き換えた。ここで、 ω_{\log} は、 $\ln \omega$ の重み関数 $g(\omega) = (2/\lambda)\alpha^2 F(\omega)$ による平均 $\langle \ln \omega \rangle$ を使い、 $\omega_{\log} = \exp(\langle \ln \omega \rangle)$ と表わされる。すなわち、

$$\omega_{\log} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} d\omega \alpha(\omega)^2 F(\omega) \frac{\ln \omega}{\omega}\right) \quad (6)$$

となる。また、電子・フォノン相互作用が大きい場合を議論し、 $\lambda \gg 1$ なら漸近的に $T_c \propto \sqrt{\lambda}$ であり、結晶が安定なら高温超伝導も可能であろうとした。

1.2 電子・フォノン相互作用による高温超伝導体

1.2.1 MgB₂

MgB₂は電子・フォノン相互作用による超伝導体であると考えられるが、 T_c は39Kであり30Kを越えている[8]。MgB₂においては、幸運にも T_c を高くする要因がいくつか重なり、高い T_c が実現していると考えられる。それらを挙げると次のようになる[9]:

- (1) ホウ素(B)は軽い元素であるため、対応するデバイ振動数 ω_D が大きい。
- (2) s 軌道と p 軌道が強く混成しているため、固い結晶が実現している。 $\omega_D \sim 100$ meVと見積もられている。
- (3) マクミランの式に現われる μ^* が小さい。 $\mu^* \leq 0.1$ と考えられている。また、フェルミエネルギーはデバイ振動数より十分大きい: $\epsilon_F \gg \hbar\omega_D$ 。
- (4) 電子・フォノンの結合定数 λ が大きい: $\lambda \sim 1$ 。
- (5) 強い電子格子相互作用にもかかわらず、格子の不安定性が起きにくい。2次元的なフェルミ面が関係していると考えられる。

MgB₂はこのような条件が重なると、電子・フォノン機構においても40K級の超伝導が可能であることを示している。

1.2.2 Ba_{1-x}K_xBiO₃

ビスマス(Bi)を含む酸化物Ba_{1-x}K_xBiO₃(BKBO)は T_c が約30Kである: $T_c \sim 30$ K[10, 11, 12, 13]。等方的なギャップを持つ s -波超伝導体であり、主たる超伝導の起源は電子・フォノン相互作用であると考えられている。母物質のBaBiO₃はペロブスカイト構造をした酸化物である。バンド計算によるとBaBiO₃は金属的[14, 15, 16]または半金属的[16]であるが、実際は絶縁体である。現実のBaBiO₃においては、ギャップの値が約2eVの電荷密度波が形成されている[17]。Bi⁺³とBi⁺⁵のビスマスが交互に並んだ電荷密度波状態となっている。これにカリウム(K)をドーピングすると、約 $x \sim 0.3$ で電荷密度波から超伝導へと相転移が起こる。BKBOに対して電子・フォノン相互作用によるエリアシュベルグ理論に基づいた計算があり、 x の増加と共に T_c は増加し、 $x = 0.7$ で $T_c \sim 30$ Kも可能であろうと主張されている[18]。しかし、現実には比較的小さな x に対して30Kの超伝導が実現していることから、電子間相互作用が T_c を押し上げてい

るという考えもある。ビスマスは BaBiO_3 においては +3 価と +5 価として存在し、平均の価数は +4 価である。このように結晶中では +3 と +5 は存在するが +4 価は存在しない(あるいは +1 と +3 は存在するが +2 価は存在しない、または +2 と +4 は存在するが +3 価は存在しない) という元素が自然界には多数存在する。このような現象は価数スキップと呼ばれている [19, 20, 21, 22]。これは、価数が +3 と +5 の間でゆらいでいると見ることもでき、実効的に引力が働いていると解釈することもできる。これにより比較的高い T_c が実現している可能性がある。

1.2.3 ドープされた C_{60}

ドープされたフラーレンも電子・フォノン超伝導体としては高い T_c を示す [23, 24]。フラーレン C_{60} 分子は面心立方格子 (fcc) をなしている。セシウム (Cs) をドープしたフラーレン Cs_3C_{60} において最高 $T_c = 38 \text{ K}$ が実現した [25]。セシウムをドープした C_{60} は面心立方格子ではなく A15 型の体心立方格子 (bcc) をなしている。常圧では絶縁体であり、4 kbar の加圧により超伝導体となり 7 kbar 下で最高 T_c に達する。軽い炭素原子のフォノン振動数が高いこと、および絶縁体の近くにあるためバンド幅が小さく電子の状態密度も高いことが T_c を上げている要因であろう。超伝導が絶縁体・金属転移の近くに存在することから、単純な電子・フォノン相互作用による超伝導ではなく、電子相関が何らかの働きをして T_c を上げていると考えられる。常圧でモット絶縁体であるため、クーロン相互作用の効果を無視することはできないであろう。

1.2.4 マティアス則

T_c を上げるにはどうしたらよいであろうか。マティアス (Matthias) はそのための指針を与えた [26]。それらは次のようである：

- (1) 結晶は立方格子がよい。対称性が高い方がよい。
- (2) d 電子系がよい。 d 電子数は 3、5、7 のように奇数がよい。
- (3) 磁性を持たない方がよい。磁気秩序状態の近くにない方がよい。
- (4) 金属絶縁体転移の近くにない方がよい。

d 電子数は奇数がよいと言っているのは、状態密度にピークがあると考えたからである。マティアス則は基本的には状態密度の形状に関係してい

ると考えられる [27, 28]。また、磁性は超伝導を壊し、絶縁体の近くでは T_c は上がらないだろうというのは、当時としては自然な考えであった。マティアスの考えは A15 化合物において成功した。Nb₃Ge は A15 化合物の中で最高の $T_c = 23.9$ K を示した [29]。実際に全電子数が 19 個、すなわち 1 原子あたり 4.75 個のときに最高 T_c が実現した。また、Pb、Bi、Tl 等を含む AuCu₃ 構造の超伝導体に対して電子数を変えた時の T_c の変化も報告されている [30, 31]。しかし、その後の超伝導の歴史をたどればわかるように、マティアス則に従って高温超伝導体が発見されたことは残念ながらなかった。

1.2.5 T_c を上げるには

それでは、高い T_c の超伝導を実現するためにはどうすればよいであろうか。電子・フォノン相互作用による超伝導の T_c が一般に高くなれないのは、カットオフのエネルギーであるデバイ温度が数 100 K と低いからである。弱結合の BCS 理論では臨界温度はデバイ温度より 2 桁近く小さくなってしまい、エリアシュベルグの強結合理論においてもデバイ温度に比べかなり小さくなる。軽い元素を構成原子とする化合物は一般にデバイ温度が高いであろう。究極的には金属水素が実現すれば高温超伝導体になると予想される。ダイヤモンド (デバイ温度: 2000K~2200K) やグラフェン (デバイ温度: ~2800K) も高温超伝導体の候補であろう。層状構造は状態密度を増大させるため、超伝導にとって有利である。電子・フォノン結合定数 λ も大きいほど良いが、理論的な計算により求めることは難しい。

高い T_c を期待するには、エネルギースケールの大きい相互作用に基づく超伝導機構を考える必要がある。電子・フォノン相互作用以外に候補にあがるのが電子間相互作用の強い強相関電子系である。電子間のクーロン相互作用は数 eV ~ 10000 K のエネルギーの相互作用であるので、高い T_c が期待できるのである。問題は、そのような非フォノン機構により本当に超伝導が可能であろうか、ということにある。これについて次の節以降で考察していきたい。

1.3 電子相関とは

ここで考える電子相関は主として電子間のクーロン相互作用によるものである。クーロン相互作用と言っても、 $1/r$ のポテンシャルで与えられる長距離力のクーロン相互作用ではなく、同じ原子にいる電子間に働くクーロン相互作用やフント結合等の交換相互作用である。長距離のクーロン相互作用は遮蔽効果により小さくなっていると考え、同一原子上のクーロン相互作用のみを考慮するモデルをハバードモデルという [32, 33, 34]。簡単のため、一つの原子上には一つの軌道状態のみを考えると、ハバードモデルは次の式で与えられる：

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (7)$$

と書かれる。ここで、 $c_{i\sigma}^\dagger$ 、 $c_{i\sigma}$ は伝導電子の生成、消滅演算子であり、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は数演算子を表わす。 t_{ij} はサイト i とサイト j の間の電子の飛び移りを表わす行列要素であり、トランスファー積分または重なりなどと呼ばれる。近接サイトへのトランスファー積分を t 、次近接へを t' と書く。 U はクーロンエネルギーの大きさであり、正の時 $U > 0$ は斥力を表わす。同じサイトにスピナップおよびダウンの電子が来ると U だけエネルギーが高くなり、 U が大きいほど電子は避けあつて動かなければならなくなるため動きにくくなる。これが電子相関効果である。第一原理計算においては、密度汎関数法により長距離クーロン相互作用の効果も含めた電子状態計算がなされているので、第一原理計算の結果を再現するような重なり積分 $\{t_{ij}\}$ を用いれば、長距離クーロン相互作用の効果を含めると考えることができる。

これから考える電子相関は、オンサイト相互作用 U によるものである。一見簡単そうなモデルであるが、いろいろな物理的相が存在し奥の深いモデルである。一原子あたり一つの電子がいる場合(すなわちハーフフィリングの場合)、 U が大きくなると系は絶縁体状態となる。強相関効果による絶縁体を議論するために、ハバードは現在ハバードモデルと言われているモデルを考えたのである。クーロン相互作用 U からは磁性も現われる。 U/t が非常に大きいとし、 t/U による摂動により隣接原子上の電子間に反強磁性の交換相互作用が働くことが導かれる [35]。すなわち、スピンモデルはハバードモデルから導くことができる。実際、芳田奎著『磁性』 [36, 37] においては、磁性の記述はハバードモデルから始まっている。

銅酸化物高温超伝導体や重い電子系は強相関系の典型であるが、多くの超伝導体が見つかっている。セリウム(Ce) などの f 軌道の電子をもつ希土類元素を含む化合物は重い電子系と呼ばれている [38]。 f 電子は d 電子に比べ非常に局在しているため、 f 電子間には強い電子相関が働いている。近藤効果とも密接な関係をもっている [36, 37, 39, 40, 41, 42]。電子・フォノン相互作用によって形成される電子対はスピン 1 重項の s 波状態にあるが、重い電子系における電子対は異方的な対称性をもち、ギャップ関数がゼロとなるノードがフェルミ面上に存在する。これは、重い電子系における超伝導が電子・フォノン相互作用によるのではない、すなわち非フォノン機構による超伝導であることを示している。非フォノン機構による超伝導は非 BCS 型超伝導と呼ばれることがある。銅酸化物高温超伝導体においても電子対(クーパー対) は異方的な対称性をもっている [43, 44, 45]。したがって、非フォノン機構による超伝導であると考えられている。非 BCS 型超伝導の可能性のある化合物の例を表 1 に掲げた。

非フォノン機構の相互作用の有力な候補が、同じ原子上の電子に働くオンサイトの斥力クーロン相互作用である。クーロン相互作用は eV (~ 10000 K) という大きなエネルギーをもちながら、重い電子系の超伝導転移温度は残念ながらほとんどが数 K 以下であり非常に低い。このように T_c が低いのは、 f 電子間の強いクーロン斥力のために、電子の有効質量があまりに大きくなりすぎているためである。重い電子系では電子の有効質量の増大因子は大きいもので数 100 から数 1000 にも達する。これはエネルギーのカットオフが小さくなることを意味している。重い電子系では、近藤温度 T_K が有効的なバンド幅のエネルギースケールを与える。これは、バンド電子の質量 m に対して有効質量を m^* と書くと、ほぼ $m^*/m \simeq D/T_K$ の関係が成り立つことを示している。ここで、 D はバンド幅を表わす。有効的なバンド幅 $D/(m^*/m)$ がほぼ T_K となっている。経験的に有効質量が大きいほど T_c が低いという傾向がある。式で表わすと、

$$k_B T_c \simeq 0.1t/(m^*/m) \quad (8)$$

である。ここで、 t は重なり積分(トランファー) を表わし、 $t_{\text{eff}} = t/(m^*/m)$ は有効的重なり積分である。銅酸化物高温超伝導体においては、有効質量の増大はそれほど大きくなく 5 \sim 10 倍の程度である。エネルギーカットオフを重い電子系と銅酸化物高温超伝導体とで比べると、その比はおおよそ 100 であり、ほぼ T_c の比となっている。これらのことは、銅酸化物高温

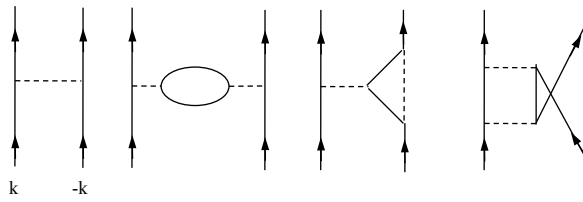


図 1: 2 次のオーダーまでの電子対相互作用。点線がクーロン相互作用などの電子間相互作用を表わし、実線は電子の伝搬関数(グリーン関数)を表わしている。

超伝導体と重い電子系の超伝導はともに電子相関を起源とすることを示唆している。また、有機物の超伝導体 [46] に対しても同様の議論をあてはめることができる。

斥力であるクーロン相互作用が本当に超伝導を引き起こすのだろうかという疑問は当然ながら生じる。実は、この疑問に対する答はまだ完全には与えられていない。この疑問に対する研究が高温超伝導の研究であるとも言える。

1.4 電子相関と超伝導

電子間相互作用により超伝導が引き起こされるかどうかは古くから研究されていた。電子間に引力が働くならそれが非常に弱いものであっても(フェルミ面の存在により)電子対ができる、というのがクーパーの結果であった。この引力がもっと一般的な、引力とは限らない相互作用の場合にはどうなるであろうか。電子相関が超伝導に及ぼす効果は古くから研究の対象とされてきた。コーン(Kohn)とラッティンジャー(Luttinger)はこの問題を考察し、相互作用の形にかかわらず温度を下げていけば温度は非常に低いかもしれないがある温度で電子対を形成するであろうと予想した [47]。長距離の振動部分から引力が現れるであろうと考えた。ギャップ方程式は次の形に表わされる((1.68) 式参照) :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Delta_{\mathbf{k}'} \frac{1 - 2f(E_{\mathbf{k}'})}{2E_{\mathbf{k}'}}. \quad (9)$$

ここで、 $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ である。 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は電子対間に働く相互作用を表す。(1.68) 式では球面調和関数で展開して $l = m = 0$ の項のみを残しているが、

ここでは $\ell = m = 0$ に限定しないより一般的な相互作用を考える。コーンとラッティンジャーは図 1.3 に示すような相互作用を考えた。ここで、点線はクーロン相互作用などの電子間に働く相互作用を表している。図 1.3 の第一項は電子対が電子間相互作用により散乱されるプロセスを表している。第二項以下は相互作用の二次のプロセスを表わしている。相互作用とギャップ関数を球面調和関数で展開しよう ((1.5) 式および (1.55) 式を参照)。温度 T は十分低いとして弱結合の近似をし、波数についての角度積分はフェルミ面上の積分で近似する。 k と k' のなす角を θ とすると、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は θ の関数 $V(\cos\theta)$ としてよい。すると、球面調和関数による展開はルジャンドル関数による展開となり、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ も θ の関数 $\Delta(\theta)$ としてルジャンドル関数で展開して、 $\Delta(\theta) = \sum_{\ell} \Delta_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta)$ とする。両辺の Δ_{ℓ} の係数を比較すると T_c を決める式は次のようになる。

$$-\frac{1}{2}N(\epsilon_F)V_{\ell} = \lambda_{\ell}. \quad (10)$$

ここで、

$$V_{\ell} = \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta P_{\ell}(\cos\theta) V(\cos\theta) \quad (11)$$

であり、 $N(\epsilon_F)$ はフェルミ面における状態密度である。 T_c は、 λ_{ℓ} により $k_B T_c = \omega_{c,\ell} \exp(-1/\lambda_{\ell})$ で与えられる(チャンネル ℓ のカットオフを $\omega_{c,\ell}$ とした)。相互作用が斥力であると図 1.3 の初項が正の寄与をし、ギャップ方程式は解を持ち得ない。しかしながら、 ℓ が大きければこの初項からの寄与は小さくなりギャップ方程式は解を持ち、超伝導状態が実現するであろう。したがって、電子間に相互作用があるならば温度を下げていけばいつかは超伝導になるであろう。ただし、強磁性などのほかの秩序状態にならないと仮定している。(ハバードモデルについて次に議論するが、ここでの議論をハバードモデルに適用したものが文献 [48, 49, 50] にある。ハバードモデルにおいては相互作用が短距離斥力相互作用であるので、図 1.3 の初項は $\ell > 0$ に対しては寄与しない。)

超伝導に対する電子相関の効果は、バーク (Berk) とシュリーファー (Schrieffer) によっても考察された [51]。モレル (Morel) とアンダーソン (Anderson) はクーロン相互作用の効果の一つのパラメーター μ^* で表したが、バークらはより詳しく電子・フォノン機構の強結合理論に基づいて、超伝導に対する強磁性スピン相関の効果調べた。その結果、強磁性スピン相関が強ければ超伝導は起こらず、パラジウム (Pd) のように強磁性相

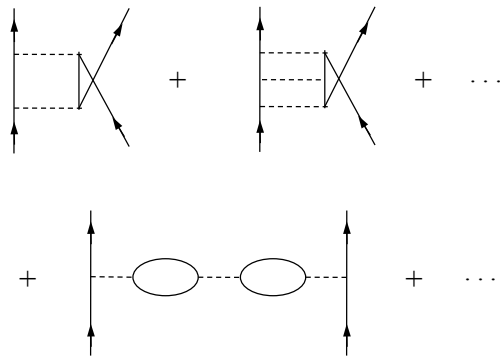


図 2: ハバードモデルにおける電子対間の有効相互作用。

関の強い物質は超伝導にならないだろうと予想した。しかし、彼らは異方的電子対の可能性は考えなかった。

銅酸化物高温超伝導体は d 電子と p 電子が伝導に関わっており、重い電子系も f 電子と、より軌道が広がった d 電子等が伝導に関与しており、ともに多バンド系であるが、簡単のため d 電子のみの 1 バンド系を考え、 d 電子間にオンサイトのクーロン相互作用が働いているとしよう。

ハバードモデルに基づいて、電子対生成について考察してみよう。コーンとラッティンジャー、あるいはバークとシュリーファーの方法のハバードモデルへの応用と見ることもできる。まず、クーロン相互作用 U は電子間に反強磁性的な相関を引き起こす。すなわち、隣り合う電子は $\uparrow\uparrow$ と並ぶよりも $\uparrow\downarrow$ と並びたがる。エネルギー U を損して中間状態で二重占有状態 $\uparrow\downarrow$ を作ることによりエネルギーを得るからである。クーロン相互作用はスピンによらない相互作用であるが、パウリの排他原理によりスピンに依存した相互作用となるのである。この反強磁性相関から超伝導が引き起こされないだろうか、というアイデアから出発するのがハバードモデルにおける超伝導理論である。反強磁性相関はスピン感受率により表わされ、摂動の最低次では次で与えられる。

$$\chi_0(\mathbf{q}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{p}}}{\xi_{\mathbf{p}} - \xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}. \quad (12)$$

ここで、 $f_{\mathbf{p}}$ はフェルミ分布関数であり、 $\xi_{\mathbf{p}}$ は電子のエネルギー分散である。また、振動数は 0 とした。 $U^2 \chi_0$ は図 1.3 の第四項で表される有効相互作用である。電子対に対する有効的相互作用は、高次項を含めると図 1.4 のようにダイアグラムで表わすことができる。ここでは、スピン \uparrow, \downarrow の

電子からなる電子対への有効相互作用を示した。波数 k 、 $-k$ の電子対が k' 、 $-k'$ に散乱される時、 $q = k - k'$ とおいて、 $\chi_0 = \chi_0(q, i\omega_m)$ と書くと

$$\begin{aligned} V_{\text{pair}}(q, i\omega_m) &= U + \frac{U^2\chi_0}{1 - U\chi_0} + \frac{U^3\chi_0^2}{1 - (U\chi_0)^2} \\ &= U + \frac{3}{2}U^2\frac{\chi_0}{1 - U\chi_0} - \frac{1}{2}U^2\frac{\chi_0}{1 + U\chi_0} \end{aligned} \quad (13)$$

となる。ギャップ方程式は、グリーン関数法により

$$\Delta(k, i\epsilon_n) = -\frac{1}{\beta N} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\text{pair}}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\epsilon_n - i\epsilon_{n'}) G(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'}) G(-\mathbf{k}', -i\epsilon_{n'}) \Delta(\mathbf{k}', i\epsilon_{n'}) \quad (14)$$

と求まる。ここで、 $G(k, i\epsilon_n)$ は 1 電子のグリーン関数、 $\Delta(k, i\epsilon_n)$ はギャップ関数である。

弱結合の近似においてはギャップ方程式は次のようになる。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Delta_{\mathbf{k}'} \frac{1 - 2f(E_{\mathbf{k}'})}{2E_{\mathbf{k}'}}. \quad (15)$$

ここで、 $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ である。 U の 2 次までの有効的相互作用は

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = U + U^2\chi_0(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{0}) \quad (16)$$

で与えられる。この有効相互作用は正準変換によっても求めることができる [48, 49, 50]。このギャップ方程式は左辺と右辺の符号が異なるために、単純にギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ を定数とすると解を持たない。すなわち、 s 波の解は存在しない。スピン感受率 $\chi_0(q, 0)$ は $q = (\pi, \pi)$ にピークをもつことから、 $k - k' \simeq (\pi, \pi)$ の時 $\Delta_{\mathbf{k}}$ と $\Delta_{\mathbf{k}'}$ の符号が異なるようにすると解が得られる (図 1.4 参照)。こうして、 d 波の対称性をもつ解の存在が示される。このように、ハバードモデルには d 波の超伝導相が存在する可能性がある。

このような考えに基づいた研究が、ある種の乱雑位相近似 (RPA) [52, 53, 54, 55] あるいはゆらぎ交換近似 (FLEX) [56, 57, 58] 等によりなされてきた。また、この方法は多軌道系にも拡張でき、鉄ヒ素系超伝導体などに応用されている [59]。異なる軌道間の感受率が大きい場合、軌道間のペアリングにより超伝導が引き起こされる可能性がある。

ここで、電子相関の超伝導状態に及ぼす効果を議論しよう。電子相関により引き起こされる超伝導は電子対の対称性が異方的になるため、等方的な s 波とは異なった物性が現れてくる。電子相関系における超伝導の特異

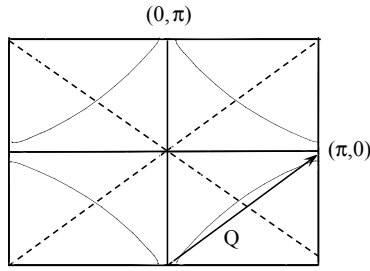


図 3: ベクトル $Q = (\pi, \pi)$ が符号の異なるギャップ関数をつなぐことにより、ギャップ方程式に解が存在する。点線においてギャップ関数はゼロとなり、点線を横切る時に符号を変える。細い実線はフェルミ面を表わす。このフェルミ面は LSCO 系の高温超伝導体のフェルミ面に対応している。

性は異方的対称性から生じる。 s 波超伝導は非磁性不純物によっては超伝導状態が壊されず、 T_c は下がらないが、 d 波超伝導体においては非磁性不純物によっても対破壊効果により T_c の低下がおこる。渦糸状態においても s 波とは異なった物性が現われ、それらは渦糸の章で議論される。超伝導状態が磁気秩序と共存する可能性もあり、銅酸化物高温超伝導体では反強磁性と共存し、低ドーピング域ではストライプ的秩序状態と共存している [60, 61, 62, 63]。磁場依存性についても s 波とは異なる物性を示す可能性がある。

1.5 強相関領域における超伝導

ハバードモデルにおいて超伝導状態が実現する可能性が示されたが、高温超伝導が実現するのは強相関領域であろう。乱雑位相近似やゆらぎ交換近似で扱えるのは弱相関の領域である。 U がバンド幅より大きい強相関領域においては、電子相関を考慮した計算が必要となる。実際に、銅酸化物高温超伝導体は強相関領域にあると考えられる。量子変分モンテカルロ法によりハバードモデルを調べた結果を紹介しよう [64, 65, 66]。この方法は、次で与えられる相関のある BCS 波動関数に基づいている。

$$\psi_G = P_G \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle. \quad (17)$$

ここで、 $u_{\mathbf{k}}$ および $v_{\mathbf{k}}$ は BCS のパラメーターであり (1.5 節参照)、 P_G は電子相関を制御する演算子である。 $u_{\mathbf{k}}$ 、 $v_{\mathbf{k}}$ は規格化条件 $u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ を

満たしており、比は

$$\frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}} + (\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}} \quad (18)$$

で与えられる。 $\xi_{\mathbf{k}}$ は化学ポテンシャル μ から測った電子分散を表わしている: $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ 。 $\Delta_{\mathbf{k}}$ はギャップ関数であり、波動関数を最適化するための変分パラメーターである。2次元格子状においては、次のような形のギャップ関数が使われる:

$$d: \Delta_{\mathbf{k}} = \Delta (\cos(k_x) - \cos(k_y)), \quad (19)$$

$$s^*: \Delta_{\mathbf{k}} = \Delta (\cos(k_x) + \cos(k_y)), \quad (20)$$

$$s: \Delta_{\mathbf{k}} = \Delta. \quad (21)$$

それぞれ、 d 波、異方的 s 波および(等方的) s 波の電子対に対応している。 Δ が変分パラメーターである。また、 P_G は、 $P_G = \prod_j (1 - (1-g)n_{j\uparrow}n_{j\downarrow})$ と表わされる。 g は変分パラメーターである。なお、アンダーソン(Anderson)はこの波動関数を共鳴電子価結合状態(RVB)を表わす波動関数と考えた [67]。図 1.5 はハバードモデルに対する基底状態のエネルギーを超伝導ギャップパラメーター Δ の関数として計算したものである [64]。計算は2次元ハバードモデルの基底状態に対してなされたものである。2次元系においては有限温度では一般に長距離秩序は存在しないが [68, 69]、基底状態(絶対零度 $T = 0$) では長距離秩序が存在し得る(次節参照)。実際、計算結果は d 波のギャップに対しては有限の Δ においてエネルギーが最小になることを示している。すなわち、 d 波の超伝導状態が安定になる。系のサイズを大きくした極限では、1原子あたりの超伝導凝縮エネルギーは 10^{-4} eV のオーダーである。銅酸化物高温超伝導体と比較のため $t = 0.5$ eV とすると、サイズ無限大の極限で ~ 0.2 meV となる [70, 71]:

$$E_{\text{cond}}/N_s \approx 0.2 \text{ meV}. \quad (22)$$

YBCO 系の高温超伝導体に対する比熱のデータから超伝導凝縮エネルギーを見積もると、銅原子 1 個を含む単位格子あたり $0.17 \sim 0.26$ meV となる [65, 72]。臨界磁場のデータからもほぼ同様の結果が得られる [73]。このように、計算値と実験値は非常に近い値であることがわかる。この値が銅酸化物高温超伝導体における特徴的なエネルギースケールである。

超伝導凝縮エネルギーは U の増加とともに増大し、非常に大きくなると減少に転ずる。図 1.5 にその U 依存性の概形を示す。強相関領域と言っ

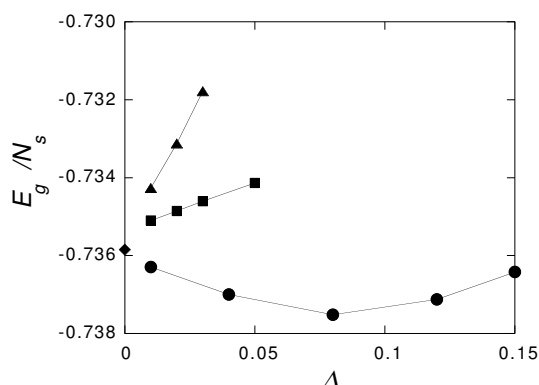


図 4: 基底状態のエネルギーの Δ 依存性(10×10 格子)。丸は d 波、四角は異方的 s 波、三角は s 波に対するエネルギーを表わす。相互作用パラメーターを $U/t = 8$ 、次近接トランスファー $t' = 0$ 、電子数密度を $n_e = 0.84$ とした。

てよい $U/t = 10 \sim 12$ において極大を示し、この領域で高温超伝導が可能であることを示している。 U がさらに大きくなると、電子間のスピン相関が弱くなり超伝導を引き起こすことができなくなる。変分モンテカルロ法による計算では、 $U/t \sim 7$ を境にして、強相関領域と弱相関領域に分かれて大きく電子状態の性質が異なっている [74, 75]。すなわち、超伝導には最適なパラメーター領域がある。

なお、擬 2 次元系物質ではあっても、現実には弱いながらも 3 次元方向にも自由度があり、2 次元系で発達した電子対相関が 3 次元的な秩序として実現して超伝導転移が起きると考えられる。電子相関のある系に対しては 2 次元系において計算がなされることが多いが、2 次元系で超伝導が起きるといっても 3 次元方向の相関も成長することにより超伝導が実現すると考えられている。とはいえ、銅酸化物超伝導体などの層状構造化合物に対しては、3 次元系での計算も必要であろう。そのような計算も現在進行中である。

ハバードモデルの超伝導の可能性に関しては、実は問題が残っている。それは、量子モンテカルロ法による数値計算の結果との整合性である。量子モンテカルロ法は統計誤差の範囲内で厳密な結果を与える計算方法である。量子モンテカルロ法はその方法の性格上、 U/t が比較的小さい弱相関領域を取り扱うことができる。2 次元ハバードモデルに対してなされてき

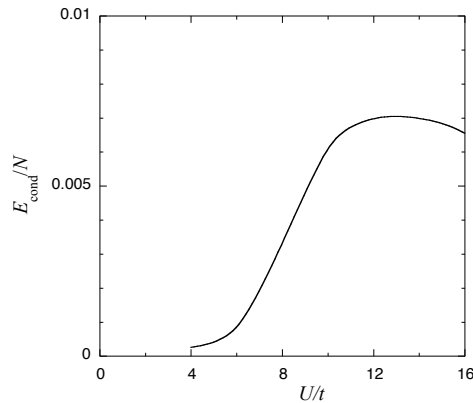


図 5: 基底状態の超伝導凝縮エネルギーの U 依存性 (10×10 格子)。 $t'/t = -0.2$ 、電子数密度は $n_c = 0.84$ とした。

た量子モンテカルロ法による結果の多くが、超伝導相関は大きくならず、超伝導相の存在には否定的である [76, 77]。第一の理由は、 U/t が小さい弱相関領域における計算であるからである。強相関領域においてもそうであるのかどうかは明らかにすべき課題である [78]。最近の最適化された波動関数による計算によると、クーロン相互作用がバンド幅よりも大きい強相関領域において、超伝導相が存在することが示唆されている [79]。

1.6 2次元系における相転移について

2次元系においては有限温度では相転移が起こらないことが知られている。これは、マーミン (Mermin) とワグナー (Wagner) [68] およびコールマン (S. Coleman) [69] により示された。長距離秩序が存在すると自発的対称性の破れにともなう南部・ゴールドストーン・ボソンが存在するが、低次元系ではそのゆらぎが大きくなるために長距離秩序が壊されてしまう。絶対零度ではマーミン・ワグナー・コールマンの定理は適用できないため、長距離秩序の存在は否定されない。例えば、二次元反強磁性ハイゼンベルグモデルには基底状態に長距離秩序が存在することが知られている [80]。2次元古典 XY モデルにはコスタリッツ・サウレス (Kosterlitz-Thouless) の相転移が存在するが、相関関数は $r^{-T/(2\pi J)}$ のように振る舞い、指数は温度 T に比例する [37, 81, 82]。 $T = 0$ では長距離秩序が存在する。2次元ハバードモデルにおいては、 s 波電子対の相関関数に対して次の不等式が示

されている [83]:

$$|\langle c_{x\uparrow}^\dagger c_{x\downarrow}^\dagger c_{y\downarrow} c_{y\uparrow} + \text{h.c.} \rangle| \leq 2|x-y|^{-\alpha f(\beta)}. \quad (23)$$

ここで、 α は定数であり、 $f(\beta)$ は低温では $f(\beta) \simeq 1/\beta$ のように振る舞う ($\beta = 1/k_B T$)。s 波の超伝導は斥力ハバードモデルではあり得ないので、この不等式は引力ハバードモデル ($U < 0$) に対するものと考えらるべきであるが、 $T = 0$ では長距離秩序の存在を否定していない。

また、コールマンが論文において指摘しているように、コールマンの議論はゴールドストーン・ヒッグス系に対しては適用できず、ゴールドストーン・ヒッグス系には相転移がないとは言えない。超伝導体もゴールドストーン・ヒッグス系と見ることができ、南部・ゴールドストーン・モードである位相のゆらぎは、クーロン相互作用と結合してプラズマモードとなり、長距離秩序を壊すはずのゆらぎのモードが消えてしまう。超伝導体にコールマンの定理を適用してよいかは自明でないであろう。したがって、2次元系に超伝導相転移が存在しないかどうかは微妙な問題となる。

1.7 銅酸化物超伝導体の有効モデルについて

銅酸化物超伝導体の有効ハミルトニアンとして t - J モデルがよく知られている。ここでは、 t - J モデルについても考えてみよう。ハミルトニアンは次で与えられる:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} (1 - n_{i,-\sigma}) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} (1 - n_{j,-\sigma}) + J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (24)$$

伝導電子からはアップスピンとダウンスピンの二重占有状態が排除されている。ハバードモデルにおいて、 U/t が無限大の極限からの展開を考えると、運動エネルギーの項と t/U のオーダーのいくつかの項が現れ、 t - J モデルと類似したモデルが得られる。運動エネルギーとスピンの交換相互作用 $J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ を残したものが t - J モデルである。交換相互作用は J/t がある程度以上の大きさであるならば異方的電子対をもつ超伝導を引き起こすと考えられる [84]。 J/t が大きければ高温超伝導が実現しても不思議ではない。その超伝導はハバードモデルの強相関領域における超伝導と類似のものであろう。しかしながら、 t - J モデルは一つの理想化されたモデルと捉えるべきであろう。現実の物質では U/t は決して無限大ではないからである、また無限大と近似できるほど大きくはないからである。

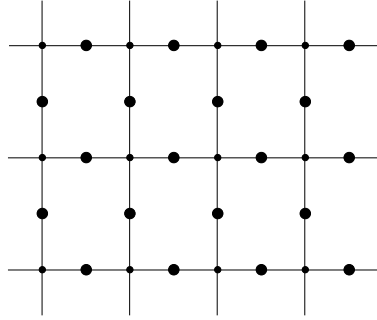


図 6: 銅酸化物高温超伝導体の銅-酸素面の格子。大きな丸が酸素原子、小さな丸が銅原子を表わしている。銅原子上のスピンの周りの4つの酸素原子の上にいるスピンと作るスピン一重項状態がツァン・ライス一重項である。

また、 t - J モデルは銅酸化物高温超伝導体に対するより基本的モデルである d - p モデル [66, 85, 86] (図 1.7 参照) から導かれるとされている [87]。ハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\begin{aligned}
H_{dp} = & \epsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \epsilon_p \sum_{i\sigma} (p_{i+\hat{x}/2\sigma}^\dagger p_{i+\hat{x}/2\sigma} + p_{i+\hat{y}/2\sigma}^\dagger p_{i+\hat{y}/2\sigma}) \\
& + t_{dp} \sum_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger (p_{i+\hat{x}/2\sigma} + p_{i+\hat{y}/2\sigma} - p_{i-\hat{x}/2\sigma} - p_{i-\hat{y}/2\sigma}) + \text{h.c.}] \\
& + t_{pp} \sum_{i\sigma} [p_{i+\hat{y}/2\sigma}^\dagger p_{i+\hat{x}/2\sigma} - p_{i+\hat{y}/2\sigma}^\dagger p_{i-\hat{x}/2\sigma} \\
& - p_{i-\hat{y}/2\sigma}^\dagger p_{i+\hat{x}/2\sigma} + p_{i-\hat{y}/2\sigma}^\dagger p_{i-\hat{x}/2\sigma} + \text{h.c.}] \\
& + U_d \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}. \tag{25}
\end{aligned}$$

$d_{i\sigma}$ および $p_{i+\hat{\alpha}/2\sigma}$ ($\alpha = x, y$) がそれぞれ銅原子上の d 電子と酸素原子上の p 電子の演算子を表わしている。 t_{dp} が d 電子と p 電子の間の重なり積分、 t_{pp} が p 電子間の重なり積分である。 U_d は銅電子上のクーロン相互作用であり、酸素原子上での p 電子間のクーロン相互作用も考えてもよい。ツァン (Zhang) とライス (Rice) は、銅原子と酸素原子上のホールから成る局所の一重項状態を考え、銅原子上のホールに対する有効的な運動エネルギー項を導いた。ホールの一重項を電子が存在しない状態と考えると、その項は、 $U/t \rightarrow \infty$ のハバードモデルと同じである。すなわち、ツァンと

ライスの局所一重項を考えると、 U が無限大のハバードモデルが導かれる。 d 電子間の交換相互作用 J は酸素原子を介した超交換相互作用から現われる。これら二つを加えると t - J モデルとなる。簡単に言うと、局所的な一重項をフェルミオンが存在しない状態と考えてしまうと、あとは局所一重項を作っていない銅原子上のホール(フェルミオン)のみを考えればよい、という考えである。ドーパされたホールが銅原子上のホールと強い一重項状態をつくると仮定しており、交換相互作用 J は導いたのではなく手で加えている。また、酸素原子上にドーパされたホールは、両側の二つの銅原子のホールのスピン相関をフラストレーションの効果により乱す働きもする。これは、 t - J モデルには含まれていない効果である。

参考文献

- [1] B. W. Roberts, J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 581-821 (1976).
- [2] P. Morel and P. W. Anderson, Phys. Rev. 125, 1263 (1962).
- [3] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 29, 1 (1963).
- [4] P. M. Shirage, K. Kihou, K. Miyazawa, C.-H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, T. Yanagisawa, Y. Tanaka and A. Iyo, Phys. Rev. Lett. 103, 257003 (2009).
- [5] T. Yanagisawa, K. Odagiri, I. Hase, K. Yamaji, P. M. Shirage, Y. Tanaka A. Iyo and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 094718 (2009).
- [6] W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- [7] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B12, 905 (1975).
- [8] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature 410, 63 (2001).
- [9] S. Uchida, *High Temperature Superconductivity The Road to Higher Critical Temperature* (Springer, 2014).
- [10] C. Chailout, J. P. Remeika, A. Santoro and M. Mareizo, Solid State Commun. 56, 829 (1985).

表 1: 特異な超伝導物質の例。電子対対称性については、いまだに確定していないものが多い。有力と考えられている対称性を記した。

物質	Tc	電子対対称性	結晶構造	
CeCu ₂ Si ₂	0.6 K	<i>d</i> 波	体心正方晶	[88, 89]
UPt ₃	0.52 K	<i>p</i> or <i>f</i> 波	六方晶	[90, 91]
UBe ₁₃	0.86 K	<i>p</i> 波	立方晶	[92]
URu ₂ Si ₂	1.2 K		体心正方晶	[93, 94]
CeRu ₂	6.2 K	<i>s</i> 波	ラーベス型立方晶	[95]
UPd ₂ Al ₃	2 K	<i>d</i> 波	六方晶	[96, 97]
UNi ₂ Al ₃	1 K	<i>p</i> 波?	六方晶	[97, 98]
CeCoIn ₅	2.3 K	<i>d</i> 波	HoCoGa ₅ 型	[99, 100]
CeRhIn ₅	2.1 K	<i>d</i> 波	HoCoGa ₅ 型	[101]
	(16.3 kbar)			
CeRh ₂ Si ₂	0.35 K		体心正方晶	[102]
	(9 kbar)			
UGe ₂	0.8 K	<i>p</i> 波?	斜方晶	[103]
	(13.5 kbar)			
URhGe	0.25 K	<i>p</i> 波?	斜方晶	[104]
Sr ₂ RuO ₄	1.4 K	<i>p</i> or <i>f</i> 波	ペロブスカイト	[105]
PrOs ₄ Sb ₁₂	1.85 K	点ノード?	スクツテルダイト	[106]
Na _x CoO _{2-y} ·H ₂ O	5 K	<i>p</i> 波?	三角格子	[107]
Ba _{1-x} K _x BiO ₃	30 K	<i>s</i> 波	ペロブスカイト	[10]
MgB ₂	39 K	<i>s</i> 波	六方晶	[8]
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	36 K	<i>d</i> 波	ペロブスカイト	
YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}	90 K	<i>d</i> 波	ペロブスカイト	
Tl ₂ Ba ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+4}	125 K	<i>d</i> 波	ペロブスカイト	
HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+2+δ}	135 K	<i>d</i> 波	ペロブスカイト	
LaO _{1-x} F _x FeAs	26 K		ZrCuSiAs 型	[108]
NdFeAsO _{1-y}	54 K		ZrCuSiAs 型	[109]

- [11] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, Phys. Rev. B37, 3745 (1988).
- [12] R. J. Cava et al., Nature 332, 814 (1988).
- [13] D. G. Hinks et al., Nature 333, 836 (1988).
- [14] A. W. Sleight, J. J. Gillson and P. E. Bierstedt, Solid State Commun. 17, 27 (1975).
- [15] C. Chailout et al., Solid State Commun. 65, 1363 (1988).
- [16] L. E. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B28, 4227 (1983).
- [17] S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, Phase Transition 8, 95 (1987).
- [18] M. Shirai, N. Suzuki and K. Motizuki, J. Phys. Condens. Matt. 2, 3553 (1990).
- [19] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).
- [20] C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. 61, 2713 (1988).
- [21] W. A. Harrison, Phys. Rev. B74, 245128 (2006).
- [22] I. Hase and T. Yanagisawa, Phys. Rev. B76, 174103 (2007).
- [23] A. F. Hebard et al., Nature 350, 600 (1991).
- [24] K. Tanigaki et al., Nature 352, 222 (1991).
- [25] A. Y. Ganin et al., Nature Material 7, 367 (2008).
- [26] B. T. Matthias, Phys. Rev. 97, 74 (1955).
- [27] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B1, 373 (1970).
- [28] B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B18, 6411 (1978).
- [29] L. R. Testardi, J. H. Wernik and W. A. Reyer, Solid State Commun. 15, 1 (1974).

- [30] F. E. Havinga, H. Damsma and M. H. Van Maaren, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 2653 (1970).
- [31] A. Iyo et al., *Scientific Reports* (2015) in press.
- [32] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* 276, 238 (1963).
- [33] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* 10, 159 (1963).
- [34] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* 30, 275 (1963).
- [35] A. B. Harris and R. V. Lange, *Phys. Rev.* 157, 295 (1967).
- [36] 芳田奎『磁性 I, II』(朝倉書店、1972) .
- [37] 芳田奎『磁性』(岩波書店、1991) .
- [38] 大貫惇睦、上田和夫『重い電子系の物理』(裳華房、1998) .
- [39] 山田耕作『電子相関』(岩波書店、1993) .
- [40] 斯波弘行『電子相関の物理』(岩波書店、2001) .
- [41] 近藤淳『金属電子論』(裳華房、1983) .
- [42] J. Kondo, *The Physics of Dilute Magnetic Alloys* (Cambridge University Press, 2012).
- [43] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B* 64, 189 (1986).
- [44] K. H. Bennemann and J. B. Ketterson (ed.), *The Physics of Superconductors* Vol. I, Vol. II (Springer, 2003).
- [45] J. R. Schrieffer and J. S. Brooks (ed.), *Handbook of high-temperature superconductivity - theory and experiment* (Springer, 2007).
- [46] T. Ishiguro, K. Yamaji and G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer, 2001).
- [47] W. Kohn and J. M. Luttinger, *Phys. Rev. Lett.* 15, 524 (1965).
- [48] J. Kondo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 808 (2001).

- [49] R. Hlubina, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 125214 (2007).
- [50] T. Yanagisawa, *New J. Physics* 10, 23014 (2008).
- [51] N. F. Berk and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* 17, 433 (1966).
- [52] K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma, *Phys. Rev.* B34, 6554 (1986).
- [53] D. J. Scalapino, E. Loh and J. E. Hirsch, *Phys. Rev.* B34, 8190 (1986).
- [54] T. Moriya, T. Takahashi and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 2905 (1990).
- [55] P. Monthoux, A. V. Balatsky and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3448 (1991).
- [56] N. E. Bickers, D. J. Scalapino and S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* 62, 961 (1989).
- [57] C.-H. Pao and N. E. Bickers, *Phys. Rev.* B89, 1586 (1994).
- [58] P. Monthoux and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1874 (1994).
- [59] H. Kontani and S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* 104, 157001 (2010).
- [60] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, *Nature* 375, 561 (1995).
- [61] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* 78, 338 (1997).
- [62] M. Matusda et al., *Phys. rev.* B62, 9148 (2000).
- [63] Y. Ando, A. N. Latorv, S. komiya, K. Segawa and X. F. Sun, *Phys. Rev. Lett.* 87, 017001 (2001).
- [64] T. Nakanishi, K. Yamaji and T. Yanagisawa, *J. Phys. Soc. jpn.* 66, 294 (1997).
- [65] K. Yamaji, T. Yanagisawa, K. Nakanishi and S. Koike, *Physica C*304, 225 (1998).

- [66] T. Yanagisawa, S. Koike and K. Yamaji, Phys. Rev. B64, 184509 (2001).
- [67] P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
- [68] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).
- [69] S. Coleman, Commun. Math. Phys. 31, 259 (1973).
- [70] K. Yamaji, T. Yanagisawa and S. Koike, Physica B284, 415 (2000).
- [71] T. Yanagisawa, M. Miyazaki and K. Yamaji, J. Phys.Soc. Jpn. 78, 013706 (2009).
- [72] J. W. Loram et al., Phys. Rev. Lett. 71, 1470(1993).
- [73] Z. Hao et al., Phys. Rev. B43, 2844 (1991).
- [74] H. Yokoyama, M. Ogata and Y. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 114706 (2006).
- [75] T. Yanagisawa and M. Miyazaki, Euro. Phys. Lett. 107, 27004 (2014).
- [76] S. Zhang, J. Carlson and J. E. Gubernatis, Phys. Rev. B66, 7464 (1997).
- [77] T. Aimi and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 113708 (2007).
- [78] T. Yanagisawa, New J. Physics 15, 033012 (2013).
- [79] T. Yanagisawa, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 114707 (2016).
- [80] J. A. Riera and A. P. Young, Phys. Rev. B39, 9697 (1989).
- [81] J. M. Kosterlitz and D. Thouless, J. Phys. C6, 1181 (1973).
- [82] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Perseus Books, Massachusetts, 1992).
- [83] T. Koma and H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. 68, 2348 (1992).
- [84] H. Yokoyama and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3615 (1996).
- [85] V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
- [86] S. Koikegami and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 768 (2000).

- [87] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* 37, 3759 (1988).
- [88] F. Steglich et al., *Phys. Rev. Lett.* 43, 1892 (1979).
- [89] 最近は、ギャップ関数がゼロとなるノードが存在しない可能性を示唆する報告もなされている: S. Kittaka et al., *Phys. Rev. Lett.* 112, 0607002 (2014). この対称性が比熱のデータを説明できるかどうかは明らかではない。
- [90] G. R. Stewart et al., *Phys. Rev. Lett.* 52, 679 (1984).
- [91] 藤 秀樹、他, *固体物理* 31, 19 (1996).
- [92] H. R. Ott et al., *Phys. Rev. Lett.* 52, 1551 (1983).
- [93] T. T. M. Palstra et al., *Phys. Rev. Lett.* 55, 2727 (1985).
- [94] H. Amitsuka et al., *Phys. Rev. Lett.* 83, 5114 (1999).
- [95] M. Hedo et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 272 (1997).
- [96] G. Geibel et al., *Z. Phys. B* 84, 1 (1991).
- [97] M. Kyogaku et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 4016 (1993).
- [98] K. Ishida et al., *Phys. Rev. Lett.* 89, 037002 (2002).
- [99] C. Petrovic et al., *Europhys Lett.* 53, 354 (2001).
- [100] K. Izawa et al., *Phys. Rev. Lett.* 87, 057002 (2001).
- [101] H. Hegger et al., *Phys. Rev. Lett.* 84, 4986 (2000).
- [102] R. Movshovich et al., *Phys. Rev. B* 53, 8241 (1996).
- [103] S. S. Saxena et al., *Nature* 406, 587 (2000).
- [104] D. Aoki et al., *Nature* 413, 613 (2001).
- [105] Y. Maeno et al., *Nature* 372, 532 (1994).
- [106] E. D. Bauer et al., *Phys. Rev. B* 65, R100506 (2002).
- [107] K. Takada et al., *Nature* 422, 53 (2003).

[108] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).

[109] H. Kito, A. H. Eisaki and Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 063707 (2008).