

博士論文

補償金属的バンド構造を持つ近藤系の超伝導

埼玉大学大学院 理工学研究科
理工学専攻 物質科学コース

飯村 翔馬

指導教員 星野 晋太郎 助教

令和3年3月

論文要旨

超伝導体は完全導電性や完全反磁性、磁束の量子化を伴う渦の形成などの多彩な物性を示し、多くの研究者の興味を惹きつけてきた。超伝導発現機構の研究は既存の現象の起源を解明するだけでなく、将来的には新たな超伝導体の設計にもつながる重要な研究課題である。超伝導の微視的な発現機構としては Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS) の3人によって提案された BCS 理論が知られている。彼らは「伝導電子間の局所的な引力によって s 波 Cooper 対が形成され、フルギャップ超伝導が実現する」と論じた。一方、 f 電子系超伝導体の発見に始まり、従来の BCS 理論ではその発現機構が説明できない非従来型超伝導体が現在に至るまでに数多く発見されている。

f 電子系では、局在性を示す f 電子と固体中を遍歴する伝導電子の相互作用によって、重い電子状態や多極子秩序などの多彩な物性が発現する。重い電子の形成に重要であるのが近藤効果、すなわち「局在スピンとして振る舞う f 電子と伝導電子が低温領域で一重項(近藤一重項)を形成する現象」である。一方、超伝導に関しては、 f 電子の局在性に由来する強い斥力が s 波対の形成を阻害するため、非局所的な Cooper 対(非 s 波対)の形成によるノーダルギャップ超伝導が実現すると考えられてきた。しかし近年、重い電子系超伝導体 $CeCu_2Si_2$ 及び UBe_{13} におけるフルギャップ状態の実現が報告されており、これらの超伝導体中では非 s 波対の形成とは異なる超伝導発現機構が実現している可能性がある。

本研究では強い斥力を伴う f 電子系においてもフルギャップ超伝導を実現する発現機構を提案する。この問題を考えるにあたり、 UBe_{13} の特徴的な化学構造に着目する。 UBe_{13} は f 電子を供給する U 元素に比べて Be 元素を多く含むため、その伝導バンド構造に Be の性質を強く引き継いでいる可能性がある。単体の Be は Fermi 準位上に電子バンドと正孔バンドを持つ補償金属であることから、我々は超伝導発現機構を論じる舞台として、 f 電子の局在スピンの補償金属と相互作用する「補償金属的バンド構造を持つ近藤系」を着想した。この系では電子と正孔が近藤一重項の形成に関して競合するため、低温領域における基底状態は「近藤効果を通じた電子と正孔の量子力学的重ね合わせ」によって実現し、ゲージ対称性の破れた超伝導状態の出現が期待される。 f 電子系の超伝導発現機構としては磁気秩序などが抑制される量子臨界点近傍における揺らぎを媒介した対形成やマルチチャンネル近藤効果などが議論されてきたが、「補償金属系における電子と正孔の競合の効果」に着目したのは本研究が初めての例である。

本研究では「補償金属的バンド構造を持つ近藤系」の超伝導発現機構の確立とその物性の解明を目的とする。微視的な模型に超伝導状態を記述する平均場理論を適用し、解析計算・数値計算の両面から研究を行った。以下に本研究の主な成果を記す。

・超伝導発現機構：秩序変数と電磁応答

補償金属バンドを自由電子近似して得られる低エネルギー有効模型を用いて物理量の解析計算を行い、超伝導状態の物理的描像を明らかにする。補償金属的バンド構造を持つ近藤系では、伝導電子間の2体の束縛状態(Cooper 対)ではなく、電子、正孔、局在スピンの3体の束縛状態である「複合体ペア」の形成によってフルギャップ状態が実現することを明らかにする。また、その1粒子励起スペクトルは従来の BCS 理論とは異なる間接ギャップ構造を持つことを示す。

さらに電磁応答関数の微視的な計算を行い、超伝導応答の機構を解明する。複合体ペアの秩序化によるゲージ対称性の破れによって2次的に誘起された伝導電子間の Cooper 対が電流を運び、超伝導応答を示すことを明らかにする。また、磁場侵入長を解析的に計算し、従来の BCS 理論で知られる値よりも長いスケールを持つことを示す。

• 伝導バンド構造に対する超伝導状態の頑強さ

低エネルギー有効模型では記述できないバンド構造の詳細に対する超伝導状態の安定性を調べるため、強束縛模型を用いて秩序変数である複合体ペア振幅の自己無撞着計算を行う。伝導バンド構造が異なるいくつかの模型に対して解析を行い、複合体ペア振幅は常伝導状態の Fermi 面の枚数や異方性などに対して頑強であることを明らかにする。

• 磁場誘起相転移

本研究で提案する超伝導発現機構の同定にはその物性における BCS 超伝導との差異を明らかにすることが重要である。BCS 理論では常伝導状態の Zeeman エネルギーが Cooper 対形成による凝縮エネルギーを上回ることによって1次転移が生じる Pauli 対破壊効果が知られている。外部磁場による対破壊効果に着目し、補償金属的バンド構造を持つ近藤系に Zeeman 項を加えた強束縛模型を用いて自己無撞着方程式の数値解析を行う。まず、BCS 理論と同様のフルギャップ状態から常伝導状態への1次転移が存在することを示す。この1次転移は Pauli 対破壊効果の近藤一重項に対するアナロジーとして理解できる。一方で、通常の BCS 超伝導には見られないフルギャップ状態からギャップレス超伝導状態への Lifshitz 転移が安定に存在し得ることを明らかにする。

• 渦束縛状態の物性

超伝導の代表的な物性の1つである渦の性質に着目する。BCS 理論では超伝導渦の中心付近に束縛された低エネルギー準粒子が出現することが知られている。実空間強束縛模型による数値解析を行い、我々が提案した超伝導発現機構の下で生じる渦は BCS 超伝導とは対照的な以下のような特性を持つことを示す。(i) 秩序変数の空間変調は相互作用の値に依存せず、かつ格子定数程度の短い長さスケールによって特徴付けられる。(ii) 束縛エネルギーはバルクギャップと同程度のエネルギースケールを持つ。また、準古典 Green 関数の理論を構築し、上述した渦の特性は伝導電子の自己エネルギーが周波数の逆数に比例するという特徴的な構造に起因することを明らかにする。

本研究において、補償金属的バンド構造を持つ近藤系ではフルギャップ超伝導が実現し、様々な物性に BCS 超伝導との差異が現れることを明らかにする。また、この超伝導状態は伝導電子間の Cooper 対の形成ではなく、電子と正孔の近藤効果への競合による複合体ペアの形成によって実現することを示す。したがって、本研究の結果は補償金属系における強相関現象の概念を拡張するものであると考えられる。

目次

1 序論	5
1.1 超伝導	5
1.1.1 背景	5
1.1.2 超伝導ギャップ関数と非従来型超伝導	6
1.1.3 重い電子系超伝導体: UBe_{13}	7
1.2 近藤効果と重い電子の形成	9
1.2.1 抵抗極小の近藤理論	9
1.2.2 近藤格子模型と重い電子の形成	10
1.2.3 重い電子系の平均場理論	11
1.3 2チャンネル近藤効果と相転移現象	13
1.3.1 軌道自由度とマルチチャンネル近藤効果	13
1.3.2 2チャンネル近藤格子と相転移現象	16
1.3.3 UBe_{13} の電子状態に関する考察と2チャンネル近藤格子模型の拡張	18
1.4 研究目的	19
2 補償金属的バンド構造を持つ近藤系の超伝導状態に対する平均場理論	20
2.1 CMCB-KL 模型	20
2.2 平均場理論	21
3 CMCB-KL 模型の超伝導発現機構	24
3.1 低エネルギー有効模型	24
3.2 解析結果	25
3.2.1 エネルギー分散	25
3.2.2 秩序変数	26
3.2.3 自己無撞着方程式	27
3.2.4 2次的に誘起される Cooper 対	29
3.2.5 他バンドの混成による影響	31
3.2.6 議論および結論	33
4 強束縛模型を用いた数値解析	34
4.1 Fermi 面の異方性による影響	34
4.1.1 強束縛模型	34
4.1.2 Fermi 面の歪みによる影響	35
4.1.3 複数の Fermi 面を持つ場合	37
4.2 磁場誘起相転移	39
4.2.1 強束縛模型	39
4.2.2 秩序変数の磁場依存性	40

5	渦束縛状態の物性とその微視的な起源	44
5.1	強束縛模型における Bogoliubov-de Gennes 方程式の数値解析	44
5.1.1	平均場理論	44
5.1.2	孤立渦に対する数値計算	45
5.1.3	トポロジカル欠陥としての孤立渦	46
5.1.4	渦中心近傍の準粒子スペクトル	48
5.2	低エネルギー有効理論	51
5.2.1	連続体極限における BdG ハミルトニアンと Dyson-Gor'kov 方程式	51
5.2.2	Eilenberger 方程式	55
5.2.3	Meissner 応答	57
5.3	Kramer-Pesch 近似を用いた渦束縛状態の解析	59
5.3.1	準粒子の束縛エネルギー	59
5.3.2	空間変調の長さスケール及びエネルギー分散	61
5.4	応用への展望	64
6	結論	65
A	Green 関数	67
B	平均場理論を用いた物理量の計算	68
B.1	非 Kramers 系の有効ハミルトニアン	68
B.2	CMCB-KL 模型の 1 粒子 Green 関数	69
B.3	複合体ペア振幅の空間相関	70
B.4	自己無撞着方程式	71
B.5	ペア振幅	73
B.6	超伝導応答	74
B.6.1	Meissner 応答	74
B.6.2	超音波吸収	76
B.7	d 電子の混成による超伝導状態への影響	77
C	強束縛模型による Kramers 系の数値解析	80
D	渦束縛状態のエネルギー分散	81
E	BCS 理論	83

1 序論

序論として本論文の主な研究対象である f 電子系超伝導体に関する実験結果を紹介し、研究目的を述べる。また、 f 電子系の代表的な物性である近藤効果について説明した後、本研究に関連する先行研究について紹介する。

以下では $\hbar = k_B = 1$ の単位系を取り、強束縛模型を用いる際には格子定数 $a = 1$ とする。

1.1 超伝導

1.1.1 背景

超伝導とは「物質中の電気抵抗が0になる現象」として Kamerlingh Onnes によって初めて発見された [1]。Kamerlingh Onnes は初めて He の液化に成功し、Hg が約 4.2K で超伝導転移を示すことを発見した。その後の研究において、Meissner と Ochsenfeld は超伝導体に磁場を印加すると、その内部から磁束が排除される完全反磁性 (Meissner 効果) を発見し、超伝導が完全導体とは異なる状態であることを明らかにした [2]。現在に至るまでに数多くの化合物及び、圧力下も含めれば多くの金属元素の単体が超伝導を示すことが明らかにされており、超伝導は Fermi 粒子系の低温領域における基本的な相の1つとして認識されている。理論的な研究としては現象論的に Meissner 効果を説明した London 理論 [3] や、超伝導の相転移を記述した Ginzburg-Landau (GL) 理論 [4] を経て、現在では超伝導状態の微視的な発現機構として知られる Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論 [5] が提唱された。Cooper は Fermi 準位の上に置かれた2つの伝導電子の間に引力相互作用がはたらく場合、両者が束縛状態を形成した状態 (Cooper 対) がエネルギー的に安定であることを示した [6]。BCS の3人は固体中の伝導電子の間には格子振動が媒介する有効的な引力相互作用が働く事に着目し、「超伝導状態は物質中の伝導電子が形成する多数の Cooper 対の凝縮によって実現する」という描像を提案した [5]。彼らが提案した変分波動関数理論は Meissner 効果など、現実の超伝導体の物性を非常によく再現する事に成功し、BCS 理論は超伝導の普遍的な発現機構として受け入れられている。また、BCS 理論における超伝導転移は自発的な $U(1)$ ゲージ対称性の破れによって実現すると解釈され、その秩序変数は Cooper 対の振幅を表す量であることからペア振幅と呼ばれる¹。超伝導転移が生じると Fermi 準位近傍にギャップが生じ、低エネルギー領域のエネルギースペクトルが常伝導状態から大きく変化する。このエネルギーギャップの大きさがペア振幅によって特徴付けられることから、超伝導の秩序変数はギャップ関数とも呼ばれる。

¹ $U(1)$ ゲージ対称性の破れとは超伝導体中の電子の波動関数の位相 θ が1つの値に定まることを指す。BCS 理論では粒子数の異なる状態の重ね合わせによって位相を揃えた状態を表現するため、粒子数保存則が破れている点が問題視されていた。一方、ゲージ対称性の破れた状態にはその位相の選び方 ($0 \leq \theta < 2\pi$) だけ無数に縮退が存在する。Anderson [7] や南部 [8] らは平均場近似では無視される揺らぎの項まで考慮し、このような位相を揃えた状態の間の遷移を表す集団励起 (南部-Goldstone モード) が電子間の Coulomb 相互作用と結合することで粒子数保存則を保ったまま超伝導物性を再現できることを示した。すなわち、(揺らぎまで含めた) 全ハミルトニアンはゲージ対称性を保っているが、状態がゲージ対称性を破ることによって超伝導が実現する。BCS 理論はゲージ対称性の破れた状態を表現することで、超伝導の物理的描像を個別励起の範囲ではよく記述することができる手法として広く受け入れられている。

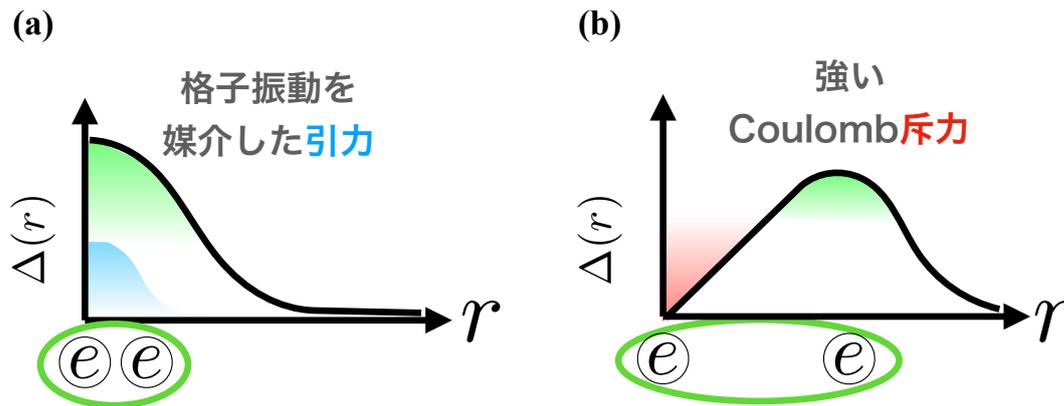


図 1.1: Cooper 対形成の概念図。左右の図における縦軸はペア振幅の絶対値、横軸はペアを形成する 2 つの伝導電子の相対距離を表す。パネル (a)、(b) はそれぞれ従来型、非従来型超伝導における対形成の概略を示す。

BCS 理論では電子間の引力相互作用が重要になるため、電子間にはたらく強い斥力が物性を支配する強相関電子系は超伝導体を実現するには不利であると考えられてきた。しかし、1979 年に重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 [9] が発見されたことをきっかけに、1986 年の銅酸化物超伝導体 [10] の発見など、BCS 理論における従来の枠組みではその超伝導発現機構が説明できない「非従来型超伝導体」が数多く発見され、現在の超伝導研究における中心的な課題となっている [11]。本論文では、BCS 理論で説明されたように格子振動を媒介とする局所的な引力によって Cooper 対が形成される場合を従来型超伝導、あるいは BCS 超伝導と呼ぶ。これに対して非従来型超伝導体はそのギャップ関数の構造から「異方的超伝導」とも呼ばれ、BCS 超伝導とは区別される。以下ではこのギャップ関数の構造と超伝導発現機構の関連について述べた後、近年報告された f 電子系超伝導体に関する研究結果を紹介し、本論文における研究目的を述べる。

1.1.2 超伝導ギャップ関数と非従来型超伝導

まず、多くの金属単体や近年発見された高圧下の水素化合物 [12] のような従来型の超伝導体では格子振動を媒介とする局所的な有効引力がはたらくため、局所・等方的な s 波 Cooper 対の形成が好まれる。Cooper 対の空間分布を表すギャップ関数が図 1.1(a) に示したような局所・等方的な構造をとる時、運動量空間においては一様かつ等方的にエネルギーギャップを開いたフルギャップ超伝導状態が実現する。一方で、銅酸化物や鉄ニクタイト化合物 [13] をはじめとする非従来型の超伝導体では、局所的にはたらく Coulomb 斥力を避けるため空間的に非局所・異方的な Cooper 対の形成 (異方的超伝導) が好まれる [14]。この場合、ギャップ関数の異方性が運動量空間におけるエネルギー分散に反映され、非従来型超伝導体では Fermi 準位上に節 (ノード) を持ったノーダルギャップ状態が実現すると考えられている。このような超伝導発現機構とギャップ構造の関係という観点から、 f 電子系超伝導体に関する研究において興味深い実験結果が報告された。

f 電子系では、局在性の強い f 電子の間にはたらく Coulomb 斥力に起因して、伝導電子の有効質量が百倍から千倍程度に増大した重い電子状態が出現することが知られてい

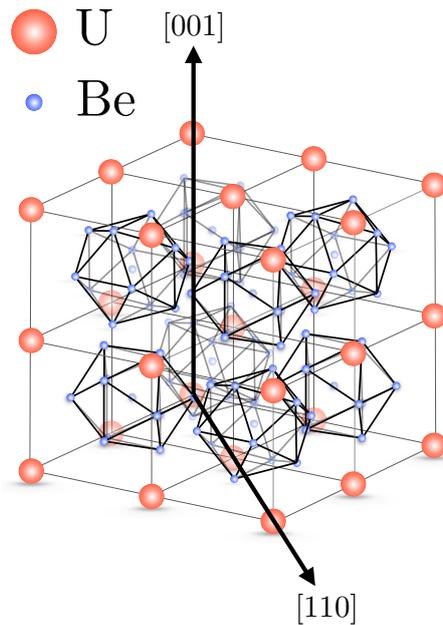


図 1.2: UBe_{13} の結晶構造 [24] の概略

る [15]。この現象を指して、電子間相互作用が強くはたらく f 電子系は重い電子系と呼ばれる。重い電子系超伝導体は非従来型超伝導の典型例であり、局所的な対形成はエネルギー的に不利であると考えられてきた [14, 16]。

しかし、近年行われた角度分解磁場中比熱の測定によって、最初期に発見された重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 [9] 及び UBe_{13} [17] ではフルギャップ状態が実現していることが報告された [18, 19]。上述したように、重い電子系では非局所的な Cooper 対の形成によってノードルギャップ構造を伴う異方的超伝導が実現すると考えられてきたため、 CeCu_2Si_2 や UBe_{13} のフルギャップ超伝導状態は通常非従来型超伝導とは異なる発現機構によって実現している可能性がある。本研究では重い電子系においてもフルギャップ状態を実現し得る超伝導発現機構を提案し、その物理的性質を解明することを目的とする。我々はこの問題を考えるにあたり、重い電子系超伝導体 UBe_{13} に着目する。そこで以下では UBe_{13} の物性について簡単に紹介する。

1.1.3 重い電子系超伝導体: UBe_{13}

UBe_{13} は転移温度約 0.9 K の超伝導体である [17]。常伝導状態における電子比熱係数は $\gamma \simeq 1.1 \text{ J}/(\text{K}^2\text{mol})$ と非常に大きな値を示し、1979 年に発見された CeCu_2Si_2 [9] に続く 2 例目の重い電子系超伝導体として知られている。発見当初は比熱 [17, 20] や核磁気共鳴 (NMR) [21]、超音波吸収 [22] などの超伝導物性から従来型とは異なる非 s 波の超伝導が実現していると考えられていたが、近年行われた角度分解磁場中比熱の測定によってフルギャップ状態の実現が報告された [19]。

ここでは角度分解磁場中比熱の原理について簡単に述べ、 UBe_{13} に対する実験結果を紹介

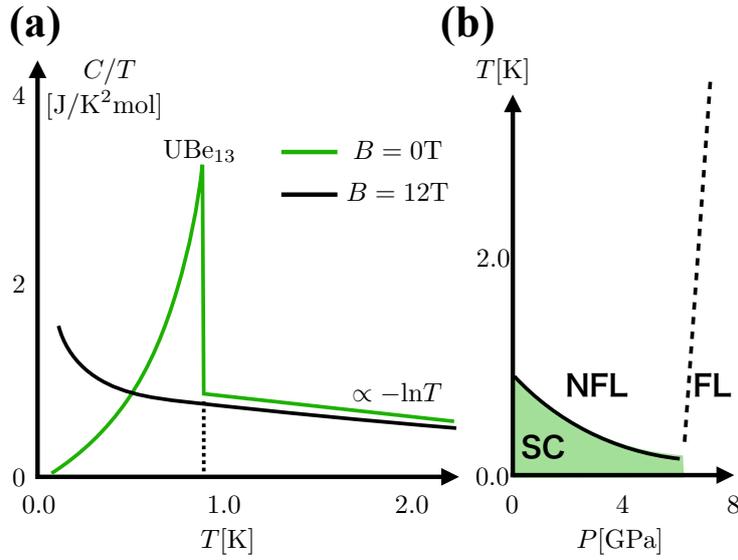


図 1.3: (a) 比熱の温度依存性 [25] と (b) UBe_{13} の温度圧力相図 [30] の概略

介する。超伝導体に磁場 \mathbf{H} を印加すると遮蔽電流が生じるため、その流速 $\mathbf{v}_s(\perp \mathbf{H})$ に対して $\delta E \simeq \mathbf{k}_F \cdot \mathbf{v}_s$ だけ超伝導体内を動く準粒子の運動エネルギーが増加する [23]。ここで \mathbf{k}_F は Fermi 波数である。フルギャップ状態の場合、磁場が小さければこのエネルギーシフトによる比熱への影響はほとんど無視できる²。一方、ノーダルギャップ状態ではこのエネルギーシフトによる影響が比熱の磁場方向依存性に現れる。ノーダルギャップ構造はギャップ関数が Fermi 波数 \mathbf{k}_F と同じ方向に節を持つ時に実現する。このノード方向を $\mathbf{k}_F^{\text{node}}$ とする。 $\mathbf{k}_F^{\text{node}}$ では超伝導ギャップが閉じるため、 $\mathbf{k} \simeq \mathbf{k}_F^{\text{node}}$ の準粒子がエネルギーシフトを受けると Fermi 準位上に有限の状態密度が出現する。したがって、磁場強度を固定して角度依存性を見た場合、磁場 \mathbf{H} が $\mathbf{k}_F^{\text{node}}$ と垂直な方向を横切る時に $\mathbf{v}_s \parallel \mathbf{k}_F^{\text{node}}$ よりエネルギーシフトの大きさが最大となり、比熱が極値を示す。 UBe_{13} に対する角度分解磁場中比熱の測定を行った先行研究 [19, 24] では、低温 ($T = 0.08\text{ K}, 0.14\text{ K}$) において超伝導転移温度と同程度のエネルギースケールの磁場 ($|\mathbf{H}| = 1\text{ T}$) を印加し、磁場方向を結晶の $[001] \rightarrow [111] \rightarrow [110]$ 軸 (図 1.2) 方向へ回転させても比熱係数の角度変化は見られず、等方的なフルギャップ状態の実現を示唆する結果が報告されている。

一方、 UBe_{13} はその転移温度直上まで比熱や電気抵抗 [17] などの物理量が、通常³の金属とは異なる温度依存性を示す「非 Fermi 液体 (Non-Fermi Liquid: NFL)」と呼ばれる金属状態が実現する点でも知られている。図 1.3(a) に比熱係数 $C(T)/T$ の温度依存性の磁場の値に対する変化 [25] の概略を示す。 $B = 0\text{ T}$ の $T = 0.9\text{ K}$ における比熱の跳びは超伝導転移を示す。 $T \gtrsim 0.9\text{ K}$ の常伝導相においては、比熱係数の温度依存性が $C(T)/T \propto -\ln T$ に従い、Fermi 液体に期待される $C(T)/T = \text{const.}$ とは異なる振る舞いを示す。超伝導転移が抑制された $B = 12\text{ T}$ においても比熱係数は $B = 0\text{ T}$ と同様の対数的な温度依存性

²運動エネルギーの増加による影響が無視できても、超伝導体中に磁束が侵入することで部分的に超伝導が破壊され、低エネルギーの準粒子励起が可能になることで有限の比熱係数が生じる。

³通常とは、アルカリ金属などのように自由電子的な記述が成立することを指す。このように物理量の温度依存性などが自由電子と同じように振る舞う金属状態を Fermi 液体 (Fermi Liquid: FL) と呼ぶ。

を示しており、非 Fermi 液体的挙動が磁場に対して頑強であることが知られている [25]。このような磁場に対する頑強さから、 UBe_{13} の非 Fermi 液体状態の起源は磁氣的ではない自由度に関連していると考えられる。その候補の 1 つとして、後に説明する四極子近藤効果 [26–28] が知られている。一方、 UBe_{13} に対して圧力を印加すると、常伝導相において非 Fermi 液体状態が Fermi 液体状態へ連続的に移り変わる [29]。さらに、非 Fermi 液体的挙動の消失する圧力領域では、その低温領域において超伝導相も消失することが明らかにされた [30]。したがって、 UBe_{13} の超伝導発現機構を理解する上で常伝導相における非 Fermi 液体状態との関連は重要な点であると考えられる。以下では重い電子状態や非 Fermi 液体状態の形成に関して重要な役割を果たす近藤効果について説明する。

1.2 近藤効果と重い電子の形成

1.2.1 抵抗極小の近藤理論

本節では f 電子系における代表的な物性である重い電子の形成に重要な役割を果たす近藤効果について紹介する。近藤効果とは金属中に存在する局在スピンと伝導電子の間の磁氣的な相互作用によって生じる量子多体現象である。磁性不純物を含む金属中において、電気抵抗の温度依存性が低温で極小を示す現象の存在が 1930 年代から知られていた [31]。その微視的な起源については 30 年に渡って不明であったが、1964 年、近藤により伝導電子と不純物スピンの間に働く反強磁性的な相互作用が抵抗極小現象の起源であることが明らかにされた [32]。近藤は抵抗極小を示す合金系には必ず不純物の局在磁気モーメントが存在することに着目し、伝導電子と局在スピンの相互作用する以下のハミルトニアンを用いて抵抗極小現象を説明した。

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}_c, \quad (1.1a)$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} |\sigma\rangle \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \langle\sigma'|, \quad (1.1b)$$

$$\mathbf{s}_c = \frac{1}{2N} \sum_{kk'\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'}. \quad (1.1c)$$

ここで $c_{k\sigma}$ ($c_{k\sigma}^\dagger$) は運動量 \mathbf{k} 、スピン σ の伝導電子の消滅 (生成) 演算子を表し、 ξ_k は Fermi 準位から測った運動エネルギーである。 \mathbf{S} は局在スピンを表し、磁性不純物上に局在した電子のスピン状態 $|\sigma = \uparrow, \downarrow\rangle$ によって定義する。ここでは簡単のため軌道縮退を無視した。 $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$ は Pauli 行列を表す。また、近藤カップリング $J > 0$ は局在スピン \mathbf{S} と伝導電子スピン \mathbf{s}_c の相互作用を表す。このハミルトニアンは s-d 模型あるいは近藤模型と呼ばれている。 f 電子系においては、局在性の強い f 電子間の Coulomb 相互作用によって 2 重占有が禁止され、スピンの自由度のみが残ることで近藤模型が実現する。また、ここでは不純物系を考えているが、固体中のような周期系への拡張については後で述べる。

近藤は相互作用項による電気抵抗 $\rho_e(T)$ への寄与を計算し、通常用いられる第 1Born 近似の次の項まで考慮することで以下の結果を得た。

$$\rho_e(T) = \rho_B [1 - 2J\rho(0)\ln(T/D)] \quad (1.2)$$

$\rho_B \propto J^2$ は第 1Born 近似の計算によって得られる抵抗率である。また、 $\rho(0)$ および D は伝導電子の Fermi 準位における状態密度、バンド幅の半値を表す。式 (1.2) の第 2 項は相互作用が反強磁性的 ($J > 0$) である時、低温に向かって増大する。実際の物質中では格子振動に由来する電気抵抗 $\rho_{ph}(T) \propto T^5$ も存在するため、格子振動が支配的な高温領域から低温領域に向かって抵抗は一度減少するが、式 (1.2) の第 2 項が支配的になることで増大が起こり、全体の温度依存性としては極小を示す。以上のように、磁性不純物を含む金属における抵抗極小現象は伝導電子と局在スピンの間にはたらく反強磁性的な相互作用に起因することは近藤によって初めて明らかにされた [32]。

このようにして抵抗極小問題の起源は明らかにされたが、式 (1.2) の第 2 項が $T \rightarrow 0$ で発散的な振る舞いを示すことから、低温領域における相互作用の摂動論的な取り扱いの破綻が指摘された [33]。芳田らはこの発散的な傾向から、相互作用によって局在スピンの伝導電子スピンと一重項を形成した状態の出現を示唆していると考え、近藤模型 [式 (1.1a)] の基底状態を考察した。その結果、低温領域における基底状態は $\xi \sim v_F/T_K$ 程度の空間的広がりを持ち、スピン 1 個分だけ分極した伝導電子の雲が局在スピンを遮蔽し、一重項を形成することが明らかにされた [34, 35]。ここで v_F は伝導電子の Fermi 速度、 T_K は近藤温度と呼ばれ、以下のように定義される。

$$T_K = D \exp \left[-\frac{1}{J\rho(0)} \right] \quad (1.3)$$

このエネルギースケールは基底一重項状態と通常の金属状態のエネルギー差に相当し、局在スピンの近藤一重項を形成して消失する温度の目安を与える。また、局在スピンの消失に伴って、近藤温度よりも低温領域における振る舞いは有効的に相互作用のない電子系として記述することができる。このような考え方は局所 Fermi 液体論として知られており、Wilson によって近藤模型が数値的に解かれた後 [36]、Nozierés によってその理論体系が構築された [37]。

1.2.2 近藤格子模型と重い電子の形成

実際の f 電子系では周期的に並んだ磁性イオンの上に局在した f 電子のスピンが存在する。このような状況を反映し、重い電子系を記述する基本的な模型の 1 つが以下の近藤格子模型である [38]。

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i^c \quad (1.4)$$

ここで $\mathbf{s}_i^c = (1/2) \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}$ はサイト i 上における伝導電子スピンである。近藤格子模型において、重い電子の形成は以下のようにして理解される。近藤カップリング J が伝導電子のバンド幅 $2D$ に比べて大きい場合、近藤温度 T_K [式 (1.3)] 以下で各サイト上における伝導電子と局在スピンの一重項形成が進んでいく⁴。各サイト上の局在スピンは伝導

⁴近藤格子模型においては伝導電子を介した局在スピン間の相互作用の存在が知られており、これを Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用と呼ぶ [38–40]。RKKY 相互作用は、あるサイトで誘起されたスピン分極 $\langle s^c \rangle \sim J\chi_c$ ($\chi_c \sim \rho(0) \sim 1/D$: 伝導電子の帯磁率) を持つ伝導電子が遍歴し、別のサイトの局在スピんに内場 $J\langle s^c \rangle$ を発生させる効果である。したがって、そのエネルギースケールは $T_{\text{RKKY}} \sim J^2/D$ によって与えられ、近藤格子模型の J/D の小さい領域では $T_{\text{RKKY}} > T_K$ となり、局在スピンの磁気秩序を生じる可能性もある [41]。

電子との混成を通じて、 $1/T_K$ 程度の時間スケールでそのスピン状態を変化させながら伝導電子を散乱するため、 $T \lesssim T_K$ では近藤格子系においても不純物系と同様に抵抗の上昇が見られる。しかし、近藤格子系では空間的に広がりを持った近藤一重項の波動関数同士が互いに重なり合うことによって、サイト間のコヒーレンスが発達する可能性がある。この場合、元々はサイト毎に独立だった一重項状態の波動関数の位相 (すなわち局在スピンの状態) が結晶全体で揃うため、伝導電子の散乱体としての性質を次第に失っていく。結果的に1つの運動量でその状態が指定されるコヒーレントな状態が生じ、 $T \ll T_K$ において抵抗は減少に転じる。このようにして近藤格子模型における非磁性の基底状態として重い電子状態が形成される。ここで述べた重い電子的振る舞いは CeCu_6 [42] などにおいて実際に確認されている。

1.2.3 重い電子系の平均場理論

本節では重い電子状態の性質を定性的に理解することができる手法として知られる近藤格子模型の平均場理論を紹介する [43, 44]。この手法では局在スピンと伝導電子の相互作用をフェルミオン間の有効的な混成模型として書き換えることで重い電子の形成を記述する。まずは局在スピンを記述するフェルミオンの自由度 $\{f_{i\uparrow}, f_{i\downarrow}\}$ を以下のように導入する。

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma'}, \quad (1.5a)$$

$$\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} = 1 \quad (1.5b)$$

式 (1.5b) は各サイトに必ず1個だけ局在した f 電子が存在することを表し、 $f_{i\sigma}$ は拘束条件が課された自由度であることから擬フェルミオンと呼ばれる。この拘束条件を記述するために、近藤格子模型に $\sum_i \varepsilon_{if} (\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} - 1)$ という未定乗数項を加える。ここで ε_{if} は式 (1.5b) を記述するために導入された Lagrange の未定乗数であり、擬フェルミオンに対する化学ポテンシャルとしてはたらく。そのため、以下ではこの未定乗数を f 準位と呼ぶ。ここまでの手続きは近藤格子模型をフェルミオンの自由度を用いて書き換えるものである。次に、以下の平均場 V_i を導入し、相互作用項の分解を行う。

$$J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i^c \simeq \sum_{i\sigma} \left(V_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \text{h.c.} \right) + \text{const.}, \quad (1.6a)$$

$$V_{i\sigma} = \frac{1}{4} J \left(\langle f_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger \rangle + 2 \langle f_{i\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \right) \quad (1.6b)$$

$\bar{\sigma}$ は σ とは反対の成分を表し、 $\bar{\uparrow} = \downarrow$ である。ここで導入した平均場 $V_{i\sigma}$ は、伝導電子と擬フェルミオンの間の混成を記述する行列要素を表す。重い電子は近藤一重項の形成に伴う常磁性的な基底状態であるため、スピンに依存しない平均場解 $V_{i\uparrow} = V_{i\downarrow} \equiv V_i$ が実現する。また、並進対称性を仮定して平均場及び f 準位もサイト i に依らないとすれば、近藤格子模型の平均場有効ハミルトニアンは以下の cf 混成模型として与えられる。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger & f_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & V^* \\ V & \varepsilon_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ f_{\mathbf{k}\sigma} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

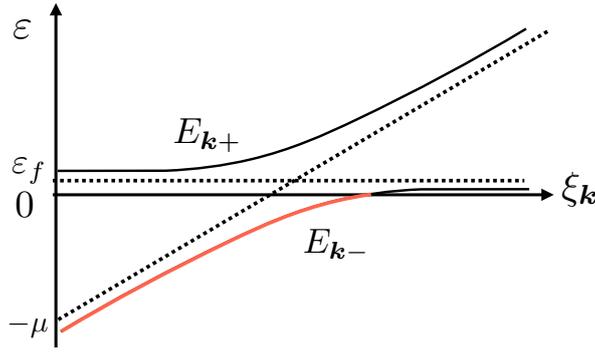


図 1.4: 平均場理論による準粒子バンドの概略図

ここで $c_{k\sigma}, f_{k\sigma}$ は伝導電子、擬フェルミオンの消滅演算子の Fourier 成分である。この cf 混成模型を対角化することにより、準粒子のエネルギー分散を以下のように得られる。

$$E_{k\pm} = \frac{1}{2} \left(\xi_k + \varepsilon_f \pm \sqrt{(\xi_k - \varepsilon_f)^2 + 4|V|^2} \right) \quad (1.8)$$

このエネルギー分散の概略を図 1.4 に示した。式 (1.8) のエネルギー分散は伝導電子の 1 粒子エネルギー ξ_k のみを通して運動量に依存するため、横軸を ξ_k に取ってバンド構造を示した。伝導電子と擬フェルミオンの混成によってバンドギャップが形成され、2 枚に分裂したエネルギーバンド構造が実現する。伝導電子数 $n_c = 1$ (ハーフフィリング) の場合、擬フェルミオンを加えた全粒子数が偶数となるため、Fermi 準位が混成ギャップの中に位置するように f 準位 ε_f が決まりバンド絶縁体となる。このような振る舞いはハーフフィリングの近藤格子模型の基底状態においても確認されており、通常バンド絶縁体とは区別して近藤絶縁体と呼ばれる [45]。

一方、 $n_c \lesssim 1$ の場合には金属状態が実現する。Fermi 準位近傍の低エネルギー領域では f 準位に由来するほとんど平坦なバンド構造を持つ有効質量の大きい準粒子、すなわち重い電子状態が出現する。重い電子の形成に伴って再構成された Fermi 面の体積には、伝導電子だけでなく局在スピンの自由度も寄与している [46]。この意味で、近藤格子における f 電子は電荷を持たない自由度であるにも関わらず、伝導電子との混成を通じて遍歴性を獲得する。平均場理論によるエネルギー分散は、近藤効果に重要なスピンの揺らぎの効果を十分に考慮した手法として知られる動的平均場理論 (DMFT) を用いて計算された伝導電子の一粒子励起スペクトル [47] の低エネルギー領域の振る舞いをよく再現する。ゆえに、重い電子バンドが形成される低温領域においては平均場理論を用いた近藤格子系の記述が正当化される。

また、式 (1.6b) の自己無撞着方程式が非自明な解を持つ条件は以下のように与えられる。

$$\frac{1}{J} = \frac{3}{4N} \sum_k \frac{f(E_{k-}) - f(E_{k+})}{E_{k+} - E_{k-}} \quad (1.9)$$

N は格子点数である。 $f(x) = 1/(e^{x/T} + 1)$ は Fermi 分布関数を表す。右辺は正の量であるので、相互作用 J が反強磁性的である場合のみ非自明な解が存在する。また、その転移

温度 T_c は

$$T_c = 1.13D \exp \left[-\frac{4}{3J\rho(0)} \right] \quad (1.10)$$

となる。近藤効果は本来、温度の低下に伴って局在スピンの伝導電子スピンの一重項が形成されるクロスオーバーであり、自発的対称性の破れを伴う相転移現象ではない。そのため、転移温度近傍においては平均場理論の使用が正当化できない。しかし、ここで得た転移温度はより正確な手法を用いて見積もられた重い電子形成のクロスオーバーのエネルギースケールを再現している [48]。このように、近藤格子系に対する平均場理論は重い電子状態の性質を定性的に再現することができる。

1.3 2チャンネル近藤効果と相転移現象

1.3.1 軌道自由度とマルチチャンネル近藤効果

ここまでは f 電子および伝導電子のスピン自由度のみに着目してきた。しかし、現実の物質中ではスピン以外にも軌道の自由度が存在し、近藤効果に影響を及ぼす [49]。ここでは再び金属中に1つの磁性元素を含む場合から出発し、軌道自由度の存在による近藤効果への影響を考える。

まずは伝導電子の自由度について考える。軌道自由度について考えるため、伝導電子を磁性元素の周りで部分波へと展開する。その部分波のうち、 f 電子と混成を通じて相互作用するのは f 電子と同じ対称性を持つ成分のみであるため、それらの成分のみを残して運動エネルギー項 \mathcal{H}_0 は以下のように書き換えられる。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{k\gamma} \xi_k c_{k\gamma}^\dagger c_{k\gamma} \quad (1.11)$$

ここで γ は f 電子との相互作用に寄与する部分波の成分を表し、系が球対称である場合には軌道角運動量 l 、磁気量子数 m 及びスピン σ の組となる。しかし、 f 電子系では以下に述べるように、スピン軌道相互作用及び結晶場分裂によって決まる軌道の自由度によって局在状態が記述されるため、伝導電子の軌道 γ も同様の自由度について考える。

続いて磁性元素に着目し、その原子極限における f 電子の自由度について考える。 f 電子を最外殻軌道に含むランタノイド、アクトノイド系列の元素ではスピン軌道相互作用のエネルギースケールは数千 K に及ぶ。そのため、磁性元素上の f 電子の状態は良い量子数である全角運動量 J によって指定され、 $(2J+1)$ 重に縮退する。この時、基底状態の全角運動量 J は原子内の Coulomb 相互作用及びスピン軌道相互作用を考慮する Hund の規則に従って決定される。加えて固体中では、磁性元素を取り囲むイオンによる静電ポテンシャル (配位子場) によって $(2J+1)$ 重の縮退が解かれ、結晶の対称性を反映したいくつかの多重項へと分裂する。これを結晶場分裂と呼ぶ。 f 電子系における結晶場分裂の典型的なエネルギースケールは数十から数百 K であり、結晶場分裂による低エネルギー多重項を考慮することで f 電子系の低温領域における物性を理解することができる。

軌道自由度を踏まえた上で再び f^1 配置の場合を考える。スピン軌道相互作用の下では軌道角運動量 $L = 3$ 、スピン角運動量 $S = 1/2$ が合成され、全角運動量 $J = 5/2$ の六重項

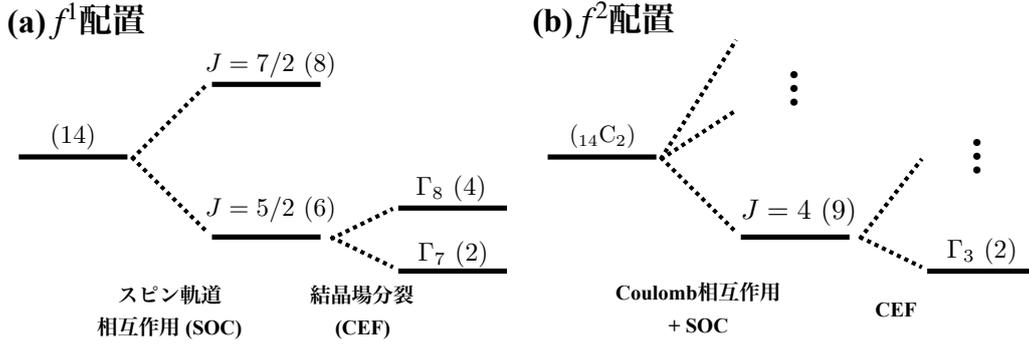


図 1.5: (a) f^1 配置及び (b) f^2 配置の結晶場分裂

f^1 配置		f^2 配置	
$\Gamma_7(2)$	$ \Gamma_7; \pm\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} \pm\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \mp\frac{3}{2}\rangle$	$\Gamma_1(1)$	$ \Gamma_1\rangle = \sqrt{\frac{5}{24}}(+4\rangle + -4\rangle) + \sqrt{\frac{14}{24}} 0\rangle$
$\Gamma_8(4)$	$ \Gamma_8; +, \pm\rangle = \sqrt{\frac{5}{6}} \pm\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \mp\frac{3}{2}\rangle$ $ \Gamma_8; -, \pm\rangle = \pm\frac{1}{2}\rangle$	$\Gamma_3(2)$	$ \Gamma_3; +\rangle = \sqrt{\frac{7}{24}}(+4\rangle + -4\rangle) - \sqrt{\frac{10}{24}} 0\rangle$ $ \Gamma_3; -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(+2\rangle + -2\rangle)$
		$\Gamma_4(3)$	$ \Gamma_4, \pm\rangle = \sqrt{\frac{1}{8}} \pm 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}} \mp 1\rangle$ $ \Gamma_4, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(+4\rangle - -4\rangle)$
		$\Gamma_5(3)$	$ \Gamma_5, \pm\rangle = \sqrt{\frac{7}{8}} \pm 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}} \mp 1\rangle$ $ \Gamma_5, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(+2\rangle - -2\rangle)$

表 1: 立方対称結晶場中の f 電子の固有波動関数。括弧内の数字は縮退度を表す。

が安定な状態として選ばれる。この六重項は立方対称構造を持つ結晶中ではさらに二重項 (Γ_7) と四重項 (Γ_8) に分裂する。ここで導入した Γ_n は Bethe 記号と呼ばれ、結晶の点群対称性の下での既約表現を表す記号である。電子数が奇数の場合、時間反転対称性によって縮退が少なくとも 2 重に保たれることが Kramers の定理として知られており、これらの固有状態は Kramers 多重項と呼ばれる。基底状態として Γ_7 状態の二重項が選ばれた場合には、この時間反転対称性によって保護された自由度をスピンと見なすことができ、 f^1 配置の局在状態は前節までと同様に扱うことができる。

次に、U や Pr 系の化合物中で実現する f^2 配置の原子極限を考える⁵。この場合には Kramers の定理は適用されず、 f 電子の局在状態はスピンとは異なる自由度によって特徴付けられる。まず、 f 電子間の Coulomb 相互作用を考慮すると全軌道角運動量 $L = 5$ 及び全スピン角運動量 $S = 1$ が選ばれ、スピン軌道相互作用によって全角運動量 $J = 4$ が安定な状態として実現する。さらに配位子場の影響を考慮すれば、立方対称結晶場中では一重項 (Γ_1)、二重項 (Γ_3) および 2 つの三重項 (Γ_4, Γ_5) へと分裂する。 Γ_3 状態 (表 1 右) に着目すると、この縮退は時間反転対称性とは関係がないことから非 Kramers 二重項と呼ばれる。Cox は UBe_{13} の非 Fermi 液体的挙動を念頭に置き、立方晶中の f^2 配置における基底状態として Γ_3 状態の非 Kramers 二重項を仮定し、局在した四極子の自由度が伝導電子と相互作用する四極子近藤効果を提案した [26–28]。表 1 右に非 Kramers 二重項の波動

⁵最外殻軌道の電子配置はそれぞれ $\text{U}: (5f)^3(6d)^1(7s)^2$, $\text{Pr}: (4f)^3(6s)^2$ であり、固体中で 4 価の U イオンや 3 価の Pr イオンが実現すると、 f 電子の局在極限では主量子数の違いはあるが同じ f^2 電子配置をとる。

関数 $|\Gamma_3, \alpha\rangle$ ($\alpha = \pm$) を示した。 $|M\rangle$ ($M = -4, \dots, 4$) は全角運動量 $J = 4$ 、およびその z 成分 \hat{J}_z の固有値 M の状態を表す。非 Kramers 二重項は $\langle \Gamma_3, \alpha | \hat{J}_z | \Gamma_3, \alpha \rangle = 0$ であり、磁気双極子モーメントの自由度を持たないが、 $\hat{Q}_{z^2} \equiv (3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2)/2$ で定義される電気四極子モーメントの自由度 $\langle \Gamma_3, \pm | \hat{Q}_{z^2} | \Gamma_3, \pm \rangle = \pm 4$ を持つ。この四極子モーメントの自由度は以下に定義する擬スピン \mathbf{T} を用いて記述することができる⁶。

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} |\Gamma_3, \alpha\rangle \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} \langle \Gamma_3, \alpha'|, \quad (1.13)$$

f^1 配置の場合にはスピン自由度を通して伝導電子と f 電子が結合していたが、 f^2 配置の場合には四極子自由度が伝導電子と局在した擬スピンを結合する。伝導電子の部分波のうち、四極子自由度を持つのは図 1.5(a) の表中に示した $J = 5/2$ の Γ_8 四重項であり、 $|\Gamma_8; \pm, \sigma\rangle$ は四極子モーメント $\langle \Gamma_8; \pm, \sigma | \hat{Q}_{z^2} | \Gamma_8; \pm, \sigma \rangle = \pm 4$ を持つ。また、 Γ_8 状態の伝導電子は四極子自由度とは別に時間反転対称性によって保護された縮退を持つため、これをスピンの自由度とみなし、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ によってラベルした。この時、四極子自由度を通じて伝導電子と f 電子の間には以下のような相互作用が生じる。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = J \sum_{\sigma} \mathbf{T} \cdot \mathbf{t}_{\sigma}^{\sigma}, \quad (1.14)$$

ここで $\mathbf{t}_{\sigma}^{\sigma}$ はスピン σ の伝導電子の四極子モーメントを表す。この時、1つの擬スピン (\mathbf{T}) に対して、2つの伝導電子のチャンネル自由度 ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) が結合している。一般に、大きさ S の局在スピンに対して n 個のチャンネルの伝導電子が相互作用する問題は Nozierés と Blandin によって提案され、マルチチャンネル近藤効果として知られている [49]。非 Kramers 二重項が置かれた状況は”スピン”と”軌道”の役割が入れ替わっているものの $S = 1/2$ 、 $n = 2$ の場合に相当し、2チャンネル近藤効果を実現する最初の具体例として知られている。また、近年では Nd^{3+} イオンを含む金属に対して、Kramers 二重項による2チャンネル近藤効果も提案されている [51]。

マルチチャンネル近藤模型の厳密解は Bethe 仮設 [52] や共形場理論 [53] を用いた計算により求められ、その物理量の振る舞いなども調べられている [54]。 $n = 2$ の場合には比熱の温度依存性は $C/T \propto -\ln T$ となり、 UBe_{13} の非 Fermi 液体的挙動を再現する [図 1.3(a)]。また、絶対零度においても有限の残留エントロピー $S(0) = \frac{1}{2} \ln 2$ が存在するという特異な振る舞いを示す。Nozierés らはこのような特異な振る舞いについて以下のような説明を与えた。通常の近藤模型では高温領域で $\ln 2$ のエントロピーを持つ不純物スピンを1つのチャンネルの伝導電子が遮蔽することで残留エントロピーのない近藤一重項状態が実現する [図 1.6(a)]。これによって有効的に相互作用のない局所 Fermi 液体が実現する。

⁶ Γ_3 二重項を記述する独立な物理量は、以下で与えられる Γ_3 状態間の積表現の既約分解によって得ることができる。

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \quad (1.12)$$

ここで電気四極子を表す Γ_3 は擬スピンの x, z 成分 (対称積表現) に、一方 y 成分 (反対称積表現) に相当する Γ_2 は時間反転対称性を破る磁気八極子を表し、正確には擬スピンの y 成分は電気四極子の自由度ではない。この対称性の違いから式 (1.14) において、近藤カップリングの $\mu = x, y, z$ 成分は $J_x = J_z \neq J_y$ のような異方性を持つことが許される。しかし、この異方性は2チャンネル近藤効果に起因する非 Fermi 液体的挙動に定性的な影響を及ぼさないことが知られている [50]。

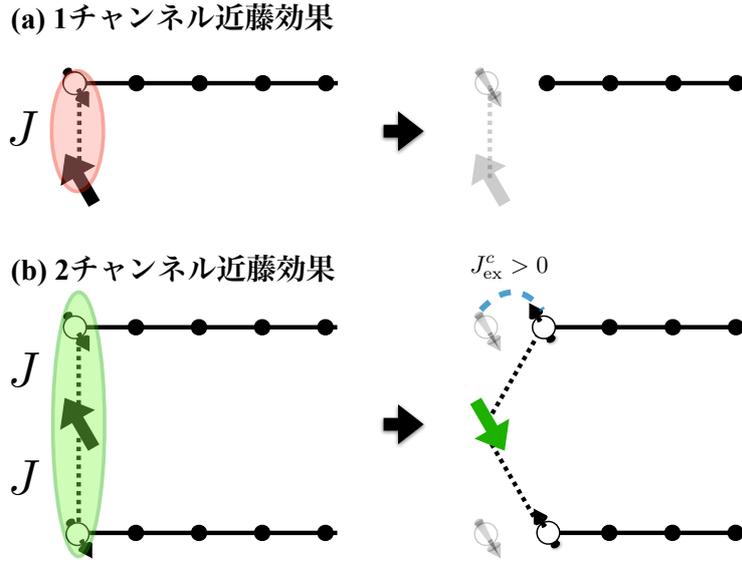


図 1.6: n チャンネル近藤効果の概念図。パネル (a)(b) は $n = 1, 2$ と対応。黒丸と実線は伝導電子の格子を表す。黒の角矢印は局在スピン、白丸矢印は伝導電子スピンを表し、黒の点線は近藤カップリングを意味する。図中の J_{ex}^c は混成を通じた伝導電子間の交換相互作用。

一方、2チャンネル近藤模型では局在スピン S を遮蔽しようとして2つのチャンネルの伝導電子が局在スピンとは反対向きのスピン分極を生じ、正味スピン1つ分の分極 S' が不純物サイト上に残る [図 1.6(b)]。不純物サイト上の伝導電子は局在スピンと反対方向のスピン状態を全て占有するため、隣接するサイト上の伝導電子のうち、局在スピンと同じスピンを持つ状態のみが混成を通じてスピン S' の遮蔽に参加する。しかし、同様にして、隣接するサイト上にスピン分極が残る。このプロセスは際限なく繰り返され、2チャンネル近藤効果ではいつまでも局在スピンが遮蔽されず、不純物サイト上に有限のエントロピーが残留する。

1.3.2 2チャンネル近藤格子と相転移現象

2チャンネル近藤効果の周期系に対する拡張は以下に与えられる2チャンネル近藤格子 (Two-Channel Kondo Lattice: TCKL) 模型である。

$$\mathcal{H} = \sum_{k\alpha\sigma} \xi_k c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} + J \sum_{i\alpha} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_{i\alpha}^c \quad (1.15)$$

ここで α は伝導電子のチャンネル自由度を表す。2チャンネル近藤系では不純物サイト上に絶対零度においても有限の残留エントロピーが存在するため、局在スピンが周期的に並んだ TCKL 模型では相転移を伴う基底状態の出現が期待される。TCKL 模型における秩序状態に関しては様々な先行研究が存在し、局在スピンの反強磁性相 [55, 56] や伝導電子のチャンネル対称性の自発的破れ [57, 58] などが知られているが、ここでは本研究に関連する超伝導状態に関する結果について紹介する。

Emery らは2チャンネル近藤模型の不純物サイト上で超伝導対形成への不安定性を表すペア感受率が増強されることを見出し [59]、1次元格子系の絶対零度ではこのペア感受

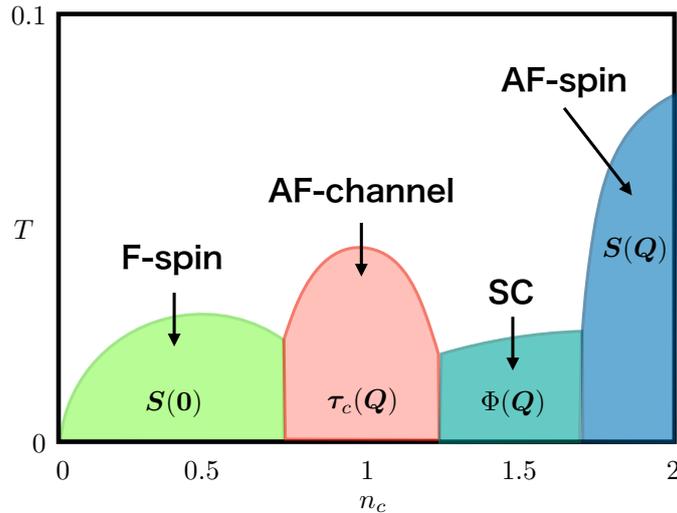


図 1.7: TCKL 模型の温度 T -フィリング n_c 相図 [66] の概略。横軸の $n_c = 2$ は伝導電子のハーフフィリングを表し、エネルギーの次元量はバンド幅の半値に対して規格化されている。

率が発散することを明らかにした [60]。この超伝導状態は、伝導電子が空間でなく時間的に離れて Cooper 対を形成し、ペア振幅が時間及びその Fourier 変換である周波数空間の原点に節を持つ奇関数となることから奇周波数超伝導 [59, 61–63] と呼ばれる。また、無限次元系に対する解析によってハーフフィリング近傍の TCKL 模型 [56] や他の関連する模型 [64, 65] においても奇周波数超伝導の可能性が示唆された。その後の数値計算手法の発達によって、TCKL 模型では有限の重心運動量を持つ奇周波数 Cooper 対の形成によって生じる特異な超伝導相が安定に存在することが明らかにされた [66]。図 1.7 は TCKL 模型の温度 T -フィリング n_c 平面における相図 [66] の概略を表す。 S , τ_c , Φ で示された領域はそれぞれ局在スピン、伝導電子のチャンネル自由度、及び伝導電子間の奇周波数ペアによる秩序状態を表す。引数は秩序変数の重心運動量を表し、例えば $S(0)$ [$S(Q)$] はそれぞれ強磁性 (F) [反強磁性 (AF)] を意味する。ハーフフィリング ($n_c = 2$) 近傍では局在スピンによる反強磁性相が現れるが [55, 56]、 $n_c = 1.5$ 付近においては格子定数の逆数程度の大きな重心運動量を持った奇周波数超伝導が実現する。この相図に現れる秩序状態の低エネルギー領域における物理的性質は、局在スピンを記述する仮想的なフェルミオン (第 1.2.3 節参照) を導入することで得られる有効的な平均場ハミルトニアンによって再現できることが示されている [66, 67]。また、TCKL 模型の超伝導状態は転移温度以下においても Fermi 準位上に有限の状態密度が残ったギャップレス超伝導であること [66–68] や、フルギャップ超伝導の実現には近藤カップリングに対するファインチューニングが必要であることが報告されている [69]。

一方、奇周波数超伝導には従来の Cooper 対形成とは異なる側面があることが知られている。奇周波数超伝導は同時刻でそのペア振幅が消えるという特異な性質を持つため、その転移を検出する静的な秩序変数としてはペア振幅の微分係数に着目すれば良いことが Emery らによって示された [59]。Balatsky-Bonca [70] や Abrahams ら [71] はその微分係数が多体の物理量に対応することを指摘した。TCKL 模型におけるこの多体の量は、局在スピンと伝導電子間の Cooper 対による束縛状態の振幅という意味を持ち [60, 64–66, 69, 72, 73]、

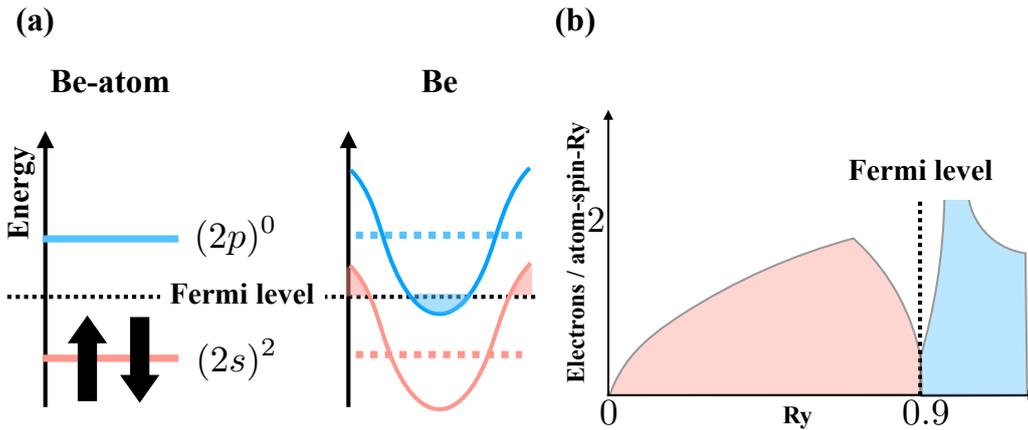


図 1.8: (a)Be における補償金属バンド形成の概略 (b)Be の状態密度 [76] の概略

複合体ペア振幅 [59,63,70,74] と呼ばれる。このように、TCKL 模型の超伝導に関する先行研究において、複合体ペア振幅は奇周波数超伝導の出現を記述する秩序変数として議論されてきた。

1.3.3 UBe_{13} の電子状態に関する考察と 2 チャンネル近藤格子模型の拡張

UBe_{13} におけるフルギャップ超伝導状態は常伝導相における非 Fermi 液体状態と密接に結びついているため [図 1.3(b)]、非 Kramers 二重項による 2 チャンネル近藤効果は超伝導発現機構を提案する上で良い出発点の 1 つであると考えられる。しかし、TCKL 模型における超伝導に関する先行研究では Cooper 対が有限の重心運動量を持ち、かつギャップレスな超伝導の出現が報告されており、 UBe_{13} におけるフルギャップ超伝導の実現を説明するには至っていない。しかし、これまでの先行研究では非 Kramers 二重項という U 元素に由来する局在 f 電子の情報には考慮されてきたが、伝導電子のバンド構造については注目されてこなかった。そこで我々は UBe_{13} の特徴的な化学構造に着目し、その伝導バンド構造について考察する。

UBe_{13} は、その単位胞に含まれる Be 元素の個数が局在 f 電子を供給する U 元素に比べて多いという特徴を持つ。そこで、 UBe_{13} の伝導バンド構造は Be 単体の性質を強く反映すると仮定する。Be 単体中では、Fermi 準位上に正の有効質量を持つ電子バンドと負の有効質量を持つ正孔バンドが共存する補償金属が実現することが知られている [75,76]。Be 単体が補償金属的な伝導バンド構造を持つ理由はその原子極限における電子配置から理解することができる。図 1.8(a) に示したように Be 原子の最外殻軌道は完全に占有された $2s$ 軌道と非占有の $2p$ 軌道から構成される。固体中ではこれらの最外殻電子が運動エネルギーを獲得するため、Fermi 準位近傍に電子的な Fermi 面と正孔的な Fermi 面が形成されると考えられる。Be 単体の状態密度の計算結果 [76] の概略を図 1.8(b) に示した。Fermi 準位近傍で状態密度が小さくなるのは伝導電子の sp 混成に起因する。

以上の伝導バンドに関する考察に加えて f 電子の局在極限を仮定すると、 UBe_{13} の電子状態は U に由来する局在 f 電子が周期的に並び、Be に起因する補償金属的なバンド構造を持つ伝導電子と相互作用する近藤格子系 [補償金属的な伝導バンドを持つ近藤格子

(Kondo-Lattice with Compensated Metallic Conduction Bands: CMCB-KL)] によって記述できると考えられる。後に示すように、CMCB-KL 模型は電子と正孔という2つの軌道(チャンネル)が局在スピンと結合する2チャンネル近藤系であり、先行研究では考慮されてこなかった伝導バンド構造に特徴を持つ。この系では、電子と正孔という2つのチャンネルが近藤一重項の形成に関して競合するため、低温領域における基底状態では近藤一重項の形成を通じて電子と正孔が量子力学的に重ね合わせられ、ゲージ対称性の破れた超伝導状態を実現することが期待される。

また、このような状況は UBe_{13} に限らず、「Be 原子と類似した最外殻電子配置を持つ元素が単位胞内に多く含まれる」という特徴的な化学構造を持つ物質において広く実現する可能性がある。例えば、Zn 原子の電子配置は $(3d)^{10}(4s)^2(4p)^0$ であるため、重い電子系超伝導体である $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ [77] も候補物質に当たる。

1.4 研究目的

本研究では重い電子系におけるフルギャップ超伝導の新しい発現機構の提案とその物理的性質の解明を目的とする。その際、Fermi 準位上に電子バンドと正孔バンドが共存する補償金属系に着目する。補償金属系は電子-正孔間に引力が働くことで Fermi 面の再構成が起こるエキシトン凝縮などの強相関現象の舞台として古くから議論されてきた [78, 79]。しかし、補償金属系の強相関現象に関する先行研究において近藤効果に起因する相転移現象はこれまで議論されていない。我々は UBe_{13} の化学構造に着目することで「局在したスピン自由度と結合した補償金属」(CMCB-KL 模型) という量子系を着想した。本論文では、TCKL 模型の秩序状態の記述に用いられる平均場理論を CMCB-KL 模型に適用し、その超伝導状態の性質および物理的描像の解明を目指す。

本論文の構成は以下の通りである。まず第2章では本論文で用いる CMCB-KL 模型の平均場理論について解説を行う。第3章では連続体極限の模型を用いて種々の物理量の解析的な表式の導出を行い、CMCB-KL 模型における超伝導発現機構を解明する。第4章では強束縛模型を用いた数値計算を行い、補償金属のバンド構造や外部磁場による超伝導状態への影響を議論する。第5章では超伝導体内部に渦が形成されることで生じる秩序変数の空間非一様性による影響を議論する。強束縛模型を用いた数値計算により、秩序変数の空間変調の特徴的な長さスケールや、渦内部に現れる低エネルギー準粒子の励起スペクトルの特性を明らかにする。また、超伝導状態の準古典理論の構築に取り組み、渦の特性の物理的な起源を明らかにする。第6章では本論文で得られた結果を要約する。付録では解析計算の詳細などを補足する。

2 補償金属的バンド構造を持つ近藤系の超伝導状態に対する平均場理論

本章では補償金属的バンド構造を持つ2チャンネル近藤格子模型 (CMCB-KL 模型) についての詳細とその解析に用いる平均場理論について紹介する。

2.1 CMCB-KL 模型

補償金属的バンド構造を持つ近藤系の電子状態は以下の模型によって記述される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}},$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ij\alpha\sigma} \xi_{\alpha\sigma,ij} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\alpha\sigma}, \quad (2.1a)$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{i\alpha} J_\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_{i\alpha}^c, \quad (2.1b)$$

$$\mathbf{s}_{i\alpha}^c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma'} \quad (2.1c)$$

$c_{i\alpha\sigma}$ ($c_{i\alpha\sigma}^\dagger$) はスピン $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 、および補償金属のバンド $\alpha = 1, 2$ で記述される座標 \mathbf{R}_i 上の伝導電子の消滅 (生成) 演算子を表す。 $\xi_{\alpha\sigma,ij}$ は伝導電子の運動エネルギーを記述する行列要素であり、以下では $\alpha = 1$ を電子的な Fermi 面 (電子面)、 $\alpha = 2$ を正孔的な Fermi 面 (正孔面) を持つバンドの自由度に対応させる。 \mathbf{S}_i は局在スピンを表し、結合定数 J_α を通じて各バンドの伝導電子スピン $\mathbf{s}_{i\alpha}^c$ と相互作用する。以上の模型を CMCB-KL 模型と呼び、その概略を図 2.1 に示す。

上記のモデルでは局在した f 電子の自由度として、時間反転対称性によって縮退が守られた Kramers 二重項を仮定した。一方、U 化合物や Pr 化合物中の f^2 電子配置で実現される非 Kramers 二重項の局在状態は時間反転対称性とは関係のない擬スピンの自由度 \mathbf{T}_i によって記述される [26–28]。この擬スピンは伝導電子とバンドの自由度を介して結合

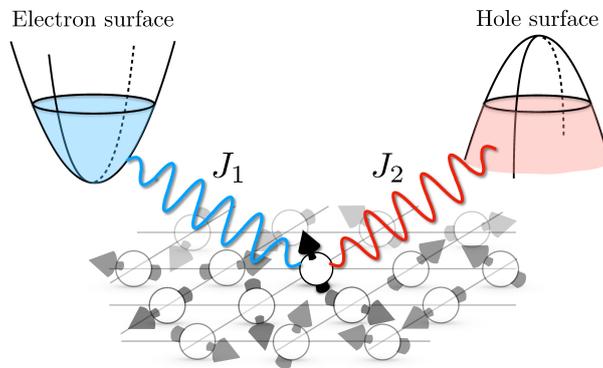


図 2.1: CMCB-KL 模型の概略図

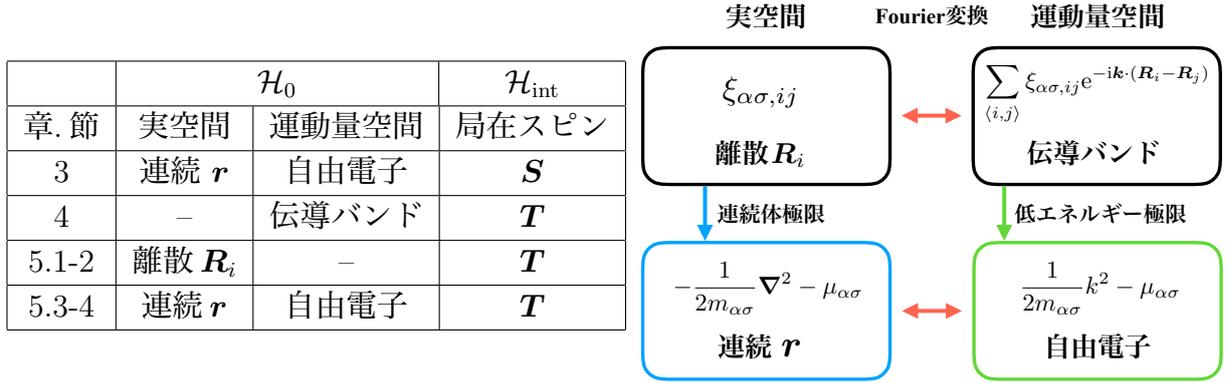


表 2: 各章で扱う CMCB-KL 模型の設定。左表の \mathcal{H}_0 欄中の横線はその表示を使用しないことを意味する。右図は各章で扱う運動エネルギー項 \mathcal{H}_0 の表示 (“連続 \mathbf{r} ”、“離散 \mathbf{R}_i ”、“自由電子”、“伝導バンド”) の関係を表す。

し、その相互作用は以下のように与えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{i\sigma} J_\sigma \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{t}_{i\sigma}^c, \quad (2.2a)$$

$$\mathbf{t}_{i\sigma}^c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} c_{i\alpha'\sigma} \quad (2.2b)$$

系の時間反転対称性はハミルトニアンが $\mathbf{t}_{i\uparrow}^c$ と $\mathbf{t}_{i\downarrow}^c$ の入れ替えの下で不変であることを要請するため、結合定数は $J_\uparrow = J_\downarrow = J$ を満たす⁷。したがって、非 Kramers 系では必ず 2 つの自由度 ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) の間で近藤一重項の形成に関する競合が生じる。

本論文では研究目的に応じて、CMCB-KL 模型をいくつかの表示で扱う (表 2 参照)。第 3 章では超伝導状態の物理的描像を明らかにするため、局在スピンの自由度としては Kramers 二重項 (\mathbf{S}) を採用し、補償金属バンドを自由電子近似することで得られる連続体極限の低エネルギー有効模型を用いて物理量の解析計算を行う。第 4 章以降では U 系や Pr 系化合物中の f^2 電子配置の基底状態として実現する非 Kramers 二重項を念頭に、擬スピン (\mathbf{T}) との相互作用を扱う。また、運動エネルギー項に関しては以下に述べる。第 4 章では補償金属バンドの Fermi 面の枚数や異方性などの詳細や、外部磁場に対する超伝導状態の安定性を議論するため、強束縛模型を用いて伝導バンド構造を記述する。第 5 章では秩序変数の空間変調を記述する実空間強束縛模型を用いた数値計算を行い、超伝導の代表的な物性である渦の性質を調べる。また、その起源を解明するため、連続体極限として得られる実空間描像の有効模型を用いて準古典 Green 関数理論を構築する。設定の詳細は各章で再度説明する。

2.2 平均場理論

次に CMCB-KL 模型における超伝導状態を記述するための平均場理論を導入する。近藤効果に重要な局所的な電子相関を十分に考慮した DMFT に基づく先行研究では、重心

⁷この時、時間反転変換 $\Theta c_{i\alpha\sigma} \Theta^{-1} = \sum_{\sigma'} c_{i\alpha\sigma'} \epsilon_{\sigma'\sigma}$ に対して $\Theta \mathcal{H}_{\text{int}} \Theta^{-1} = \mathcal{H}_{\text{int}}$ が成立する。

運動量を持つ Cooper 対の形成による新奇な超伝導相を含む、いくつかの非自明な秩序状態の存在が明らかにされている [58, 66]。さらに文献 [67] において、これらの秩序状態の性質は平均場理論を用いて再現できることが示されており、秩序変数が十分に発達した低温領域では近藤格子系の平均場理論による記述が正当化されると考えられる。そこで本研究では、近藤格子系の秩序状態を記述する方法として十分に確立された手法である平均場理論を適用し、CMCB-KL 模型における超伝導状態の物理的性質の解明を目指す。

ここでは格子上の強束縛模型を念頭に平均場理論を導入する。局在スピンの自由度が Kramers 二重項 (\mathbf{S})、非 Kramers 二重項 (\mathbf{T}) のいずれの場合にも同様な自己無撞着方程式が得られるため、本節では物理的な描像が理解しやすい Kramers 二重項について扱い、非 Kramers 二重項の平均場理論は付録 B.1 に記す。秩序状態を記述する平均場理論においても、通常近藤格子模型の解析と同様に局在スピンの自由度を記述する擬フェルミオンの自由度を導入する。式 (1.5a)-(1.5b) と同様に擬フェルミオンを導入することで CMCB-KL 模型は以下のフェルミオン模型に書き換えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_0 + \varepsilon_f \sum_i \left(\sum_{\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} - 1 \right) \\ & - \frac{1}{4} \sum_{i\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} (\boldsymbol{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma_3\sigma_4}) \left[J_1 \left(f_{i\sigma_1}^{\dagger} c_{i1\sigma_4} \right) \left(c_{i1\sigma_3}^{\dagger} f_{i\sigma_2} \right) + J_2 \left(f_{i\sigma_1}^{\dagger} \bar{c}_{i2\sigma_4} \right) \left(\bar{c}_{i2\sigma_3}^{\dagger} f_{i\sigma_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで正孔を生成する演算子 $\bar{c}_{i2\sigma}^{\dagger} = \sum_{\sigma'} \epsilon_{\sigma\sigma'} c_{i2\sigma'}$ を導入した。ただし、 $\hat{\epsilon} = i\hat{\sigma}^y$ は完全反対称テンソルである。次に局在スピンと伝導電子の凝縮を記述する平均場を以下のように導入する。

$$V_{i1\sigma} = \frac{1}{4} J_1 \left(\langle f_{i\sigma} c_{i1\sigma}^{\dagger} \rangle + 2 \langle f_{i\bar{\sigma}} c_{i1\bar{\sigma}}^{\dagger} \rangle \right), \quad (2.4a)$$

$$\begin{aligned} W_{i2\bar{\sigma}} &= \frac{1}{4} J_2 \left(\langle f_{i\sigma} \bar{c}_{i2\sigma}^{\dagger} \rangle + 2 \langle f_{i\bar{\sigma}} \bar{c}_{i2\bar{\sigma}}^{\dagger} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{4} J_2 \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \left(\langle f_{i\sigma} c_{i2\bar{\sigma}} \rangle - 2 \langle f_{i\bar{\sigma}} c_{i2\sigma} \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.4b)$$

これらの平均場はそれぞれ擬フェルミオンと電子、正孔との混成を記述する行列要素となる [67–69]。また、擬フェルミオンの粒子数に対する拘束条件は平均値 $\sum_{\sigma} \langle f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \rangle = 1$ によって与えられる。以上のように平均場を導入した時、相互作用項は以下のように書き換えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} \simeq \sum_{i\sigma} \left[\left(V_{i1\sigma}^* c_{i1\sigma}^{\dagger} + W_{i2\bar{\sigma}}^* \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} c_{i2\bar{\sigma}} \right) f_{i\sigma} + \text{h.c.} \right] + \text{const.} \quad (2.5)$$

このように相互作用項は電子 ($c_{1\sigma}^{\dagger}$) と正孔 ($c_{2\bar{\sigma}}$) の自由度が重ね合わされた状態と擬フェルミオンによる混成項へと書き換えられる。この重ね合わせ状態は BCS 理論における Bogoliubov 準粒子と類似しており、この有効ハミルトニアンが U(1) ゲージ対称性を破る状態を記述していることが分かる。後に見るように、この超伝導状態の発現に重要なのは $V_{i1\sigma}$ と $W_{i2\bar{\sigma}}$ の非自明な解が共存することである。したがって、CMCB-KL 模型の超伝導

状態は以下で与えられる有効ハミルトニアンを自己無撞着に解くことで記述される。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\sigma} \vec{\Psi}_{\sigma}^{\dagger} \hat{\mathcal{H}}_{\sigma} \vec{\Psi}_{\sigma},$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\xi}_{1\sigma} & 0 & \hat{V}_{1\sigma}^{\dagger} \\ 0 & -\hat{\xi}_{2\bar{\sigma}}^T & \hat{W}_{2\bar{\sigma}}^{\dagger} \\ \hat{V}_{1\sigma} & \hat{W}_{2\bar{\sigma}} & \hat{\epsilon}_f \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$\vec{\Psi}_{\sigma} = (\vec{c}_{1\sigma}, \vec{c}_{2\bar{\sigma}}^{\dagger}, \vec{f}_{\sigma})$ は南部基底であり、格子点数 N に対して $\vec{c}_{\alpha\sigma} = (c_{1\alpha\sigma}, c_{2\alpha\sigma}, \dots, c_{N\alpha\sigma})^T$ 及び $\vec{f}_{\alpha} = (f_{1\alpha}, f_{2\alpha}, \dots, f_{N\alpha})^T$ である。各ブロックの N 次元正方行列の要素は $(\hat{\xi}_{\alpha\sigma})_{ij} = \xi_{\alpha\sigma,ij}$ 、 $(\hat{\epsilon}_f)_{ij} = \epsilon_f \delta_{ij}$ 、 $(\hat{V}_{1\sigma})_{ij} = V_{i1\sigma} \delta_{ij}$ 及び $(\hat{W}_{2\bar{\sigma}})_{ij} = W_{i2\bar{\sigma}} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \delta_{ij}$ と与えられる。

ここで平均場がチャンネル $\alpha = 1, 2$ に対して非対称に導入されている点について述べる。この非対称性は擬フェルミオンの自由度の導入の仕方が一意でないことに関連している [67]。実際、擬フェルミオンを $f_{i\sigma} \rightarrow \sum_{\sigma'} f_{i\sigma'}^{\dagger} \epsilon_{\sigma'\sigma}$ と置き換えれば、式 (2.5) 内でのチャンネル自由度が互いに入れ替わった有効モデルを得ることができる⁸。この意味で擬フェルミオンは局在スピンを記述するために導入された仮想的な自由度であり、物理的な自由度ではない。しかし、元々の局在スピンの演算子 S_i を用いて物理量を定義すれば擬フェルミオンの導入の任意性に伴う問題はないため、その統計平均を有効ハミルトニアンを用いて評価すれば伝導電子の自由度 $\alpha = 1, 2$ 及び $\sigma = \uparrow, \downarrow$ の間の対称性は保たれる。

第5章では磁場の侵入に伴う平均場の空間非一様性について議論するため、式 (2.6) で与えられる実空間描像の有効ハミルトニアンを自己無撞着に解く。一方で、第3章と第4章では空間一様なバルク解の性質を調べる。この場合には $V_{i1\sigma} = V_{1\sigma}$ 及び $W_{i2\bar{\sigma}} = W_{2\bar{\sigma}}$ となるため、Fourier 変換を実行して運動量表示に移った方が解析計算および数値計算の取り扱いが容易になる。場の演算子の Fourier 変換を次のように定義する。

$$\Psi_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \Psi_{i\sigma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (2.7)$$

ただし、 $\Psi_{i\sigma} = (c_{i1\sigma}, c_{i2\bar{\sigma}}^{\dagger}, f_{i\sigma})^T$ 及び $\Psi_{\mathbf{k}\sigma} = (c_{\mathbf{k}1\sigma}, c_{-\mathbf{k}2\bar{\sigma}}^{\dagger}, f_{\mathbf{k}\sigma})^T$ である。この時、式 (2.6) は以下のように書き換えられる。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\sigma} \Psi_{\mathbf{k}\sigma} + \text{const.}, \quad (2.8a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\sigma} = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}1\sigma} & 0 & V_{1\sigma}^* \\ 0 & -\xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}} & W_{2\bar{\sigma}}^* \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \\ V_{1\sigma} & W_{2\bar{\sigma}} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} & \epsilon_f \end{pmatrix} \quad (2.8b)$$

ここで $\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\sigma}$ は Bloch ハミルトニアンのスピン σ 成分を表す。また、 $\xi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ は $\xi_{ij,\alpha\sigma}$ から定義される補償金属のエネルギー分散を表し、反転対称性 $\xi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} = \xi_{-\mathbf{k}\alpha\sigma}$ 仮定した。さらに、平均場理論が正当化される低温領域では f 電子のエネルギー準位は Fermi 準位近傍に位置するため、以下では $\epsilon_f = 0$ とおく。ここまでの結果は f 電子の局在状態として Kramers 二重項を仮定した結果であるが、非 Kramers 二重項を仮定した場合の有効ハミルトニアンは式 (2.6) において $\alpha = 1, 2 \leftrightarrow \sigma = \uparrow, \downarrow$ と読み換えることで得られる。詳細は付録 B.1 に記す。

⁸この変換の下で局在スピンの交換関係は不変である。

3 CMCB-KL 模型の超伝導発現機構

本章では局在スピンと相互作用する補償金属の超伝導発現機構やその物理的性質を明らかにする。その際、超伝導状態の記述には平均場理論を適用し、補償金属の伝導バンド構造を記述する低エネルギー有効模型を用いることで物理量の解析計算を行う。

3.1 低エネルギー有効模型

超伝導状態の基本的な性質を理解するため、低エネルギー領域の自由度を記述する連続体極限の有効模型を用いて解析を行い、種々の物理量の解析的な表式を導出する。連続体極限の低エネルギー有効理論におけるハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\alpha\sigma} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha} d\mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger \xi_{\mathbf{k}\alpha} \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma\sigma'} J_\alpha \int d\mathbf{r} \mathbf{S}(\mathbf{r}) \cdot \psi_{\alpha\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \psi_{\alpha\sigma'}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで、 $\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ ($\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger$) は波数 \mathbf{k} 、チャンネル α 及びスピン σ の伝導電子の消滅 (生成) 演算子を表す。また、補償金属のエネルギー分散 $\xi_{\mathbf{k}\alpha}$ を以下のように与える。

$$\xi_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{2m_\alpha} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_\alpha)^2 - \mu_\alpha \quad (3.2)$$

ここで $\alpha = 1$ を電子バンド、 $\alpha = 2$ を正孔バンドに対応させる。 m_α は伝導電子の有効質量であり、 $m_1 > 0$ 、 $m_2 < 0$ である。また、化学ポテンシャル μ_α を各バンドに対して導入し、 $\mu_1 > 0$ 及び $\mu_2 < 0$ とする。この模型において電子と正孔の数密度が同数である場合には $m_1\mu_1 = m_2\mu_2$ が成立する。 \mathbf{K}_α は電子面、正孔面の中心を表しており、波数に関する積分を実行する範囲 \mathcal{K}_α はカットオフ k_c に対して $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_\alpha| < k_c$ で定義する。また、対応するカットオフエネルギーを $|\xi_{\mathbf{k}\alpha}| \equiv D_\alpha$ ($\gtrsim |\mu_\alpha|$) と定義し、 $|\xi_{\mathbf{k}\alpha}| < D_\alpha$ の範囲に存在する伝導電子が局在スピンの凝縮に寄与すると考える。 $J_\alpha > 0$ は各 Fermi 面と局在スピン密度 $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ の近藤カップリングを表す。ここでは局在スピンの自由度として物理的描像の理解しやすい Kramers 二重項を採用し、スピン自由度を通じた近藤効果を考えている。また、この局在スピン密度 $\mathbf{S}(\mathbf{r})$ は格子点 \mathbf{R}_i 上に局在した f 電子のスピン演算子 \mathbf{S}_i に対して $\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ と定義する。

第2章で導入した平均場理論を適用し、超伝導状態を記述する。上述の低エネルギー有効模型において、局在スピンの擬フェルミオン表示 [式 (1.5a)] 及び平均場 [式 (2.4a)-(2.4b)] は格子点の添字 i を空間座標 \mathbf{r} に置き換え、以下のように定義される。

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} f_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} f_{\sigma'}(\mathbf{r}), \quad (3.3a)$$

$$V = \frac{3}{4} J_1 \langle f_\sigma(\mathbf{r}) \psi_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.3b)$$

$$W = \frac{3}{4} J_2 \langle f_\sigma(\mathbf{r}) \psi_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.3c)$$

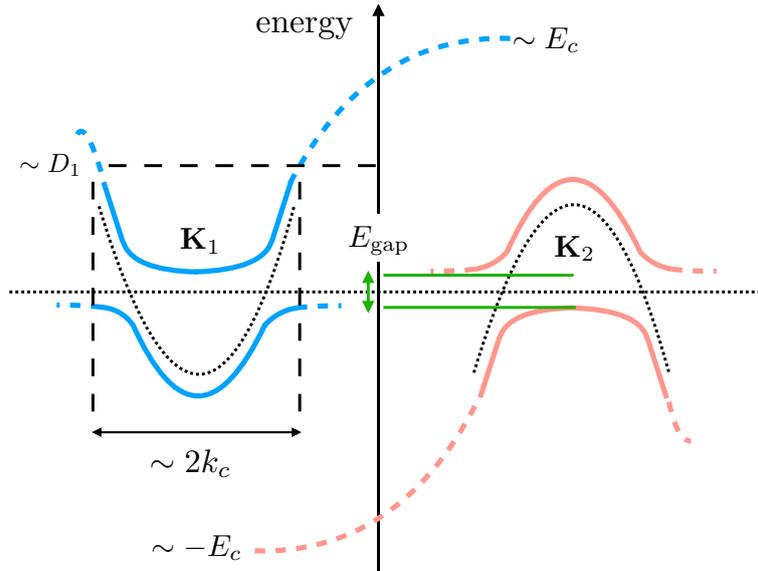


図 3.1: エネルギー分散の概略図

ここで $\psi_{2\sigma}^\dagger = \sum_{\sigma'} \epsilon_{\sigma\sigma'} \psi_{2\sigma'}$ は正孔を生成する演算子である。以下ではまず初めに超伝導状態のエネルギー分散や秩序変数について調べるため、平均場が非自明な解を持つと仮定して解析を行う。その際、CMCB-KL 模型の超伝導は局在スピンと伝導電子の近藤一重項形成を介して実現することを考慮して、平均場に対しては $V_{1\uparrow} = V_{1\downarrow} = V$ 及び $W_{2\uparrow} = W_{2\downarrow} = W$ という非磁性な解を仮定した⁹。この仮定の妥当性は自己無撞着方程式の解析を実際に行うことで確認することができる (付録 B.4 参照)。

3.2 解析結果

3.2.1 エネルギー分散

まずは $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha$ の低エネルギー領域における超伝導状態のエネルギー分散について考える。常伝導状態において電子面と正孔面は運動量空間上で重なり合うことは無いと考える。この時、領域 \mathcal{K}_α 内の Fermi 準位近傍にはバンド $\xi_{\mathbf{k}\alpha}$ の伝導電子 $\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ と擬フェルミオン $f_{\mathbf{k}\sigma}$ のみが存在するため、低エネルギー領域の振る舞いは有効的に式 (1.7) と同様の混成模型によって記述できる。そのため、エネルギー分散は以下のように与えられる。

$$E_{\mathbf{k}\alpha\pm} = \frac{1}{2} \left(\xi_{\mathbf{k}\alpha} \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}\alpha}^2 + 4|V_\alpha|^2} \right) \quad (3.4)$$

ただし $V_2 \equiv W$ と定義した。図 3.1 にこのエネルギー分散の概略を示した。図中の点線は伝導電子のエネルギー分散及び Fermi 準位を表し、式 (3.4) のエネルギー分散を実線で示した。伝導電子のスペクトルは擬フェルミオンとの混成を通じて Fermi 準位上にエネルギーギャップを開く。また、このエネルギーギャップは運動量遷移を伴う励起で最小値を示

⁹非磁性解を仮定した場合には $\langle f_\uparrow(\mathbf{r})\psi_{1\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle = \langle f_\downarrow(\mathbf{r})\psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle$ 、 $\langle f_\uparrow(\mathbf{r})\psi_{2\downarrow} \rangle = -\langle f_\downarrow(\mathbf{r})\psi_{2\uparrow} \rangle$ が成立する。式 (3.3b)-(3.3c) ではこの条件を用いている。

す間接ギャップ構造を取るという点でBCS理論とは異なっており、その大きさは式(3.4)から $E_{\text{gap},\alpha} \sim |V_\alpha|^2/|\mu_\alpha| + |V_\alpha|^2/D_\alpha$ と見積もることができる¹⁰。このエネルギーギャップ $E_{\text{gap},\alpha}$ は比熱の温度依存性のような熱力学的性質に反映される。一方、運動量遷移を伴わない直接ギャップは Fermi 波数上で最小値 $2|V_\alpha| \gg E_{\text{gap},\alpha}$ を示し、光学伝導度 $\sigma(\omega)$ のスペクトルにはこの直接ギャップの大きさが反映される。

3.2.2 秩序変数

次にこの超伝導状態を特徴付ける秩序変数について考える。平均場理論の有効ハミルトニアンでは V 及び W が自己無撞着方程式を満たす非自明な解を持つ場合に電子と正孔の重ね合わせられた状態が実現し、ゲージ対称性の破れた超伝導状態を記述することができる[式(2.5)参照]。その意味で平均場 V 及び W を秩序変数とみなすこともできるが、擬フェルミオン f_σ は局在スピンの低エネルギー励起を記述するために導入された補助的な自由度であるため、元々の模型[式(3.1)]に含まれる自由度から物理的な秩序変数を定義する必要がある。通常、ゲージ対称性が破れた状態に対しては伝導電子間のペア振幅 $\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'} \rangle$ が有限になると考えられる。しかし、Fermi 準位近傍の自由度のみを考えると、

$$\langle -T_\tau [\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}(\tau) \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'}] \rangle = 0 \quad (3.5)$$

となり、Cooper 対の周波数依存性を考慮しても伝導電子間のペア振幅は有限な値を持たない。したがって、伝導電子間の Cooper 対は低エネルギー領域におけるギャップの形成に伴う凝縮エネルギーの利得には寄与していない。その代わりにCMCB-KL模型においては局在スピンの凝縮によるゲージ対称性の破れを記述する複合体ペア振幅 [59, 63, 70] が有限な値を持つ秩序変数となる。複合体ペア振幅は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle S^\mu(\mathbf{R}) \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha'\sigma'}(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}^\mu \hat{\epsilon})_{\sigma\sigma'} \epsilon_{\alpha\alpha'} V^* W F_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) F_{\alpha'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

2行目では平均場理論を適用し、低温極限 $T \rightarrow 0$ で評価を行った。詳細な導出は付録B.3に記す。ここで導入した関数 $F_\alpha(\mathbf{r})$ は複合体ペアの空間的な広がりを表し、以下のように与えられる。

$$F_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{K}_\alpha \cdot \mathbf{r}}}{k_{F\alpha} r} \rho_\alpha(0) \int_{-|\mu_\alpha|}^{D_\alpha} d\omega \frac{\sin\left(k_{F\alpha} r \sqrt{1 + \frac{\omega}{|\mu_\alpha|}}\right)}{\sqrt{\omega^2 + 4|V_\alpha|^2}} \quad (3.7)$$

ここで $\rho_\alpha(0)$ は伝導電子の Fermi 準位上の状態密度を表す。また、 $r = |\mathbf{r}|$ である。この関数の原点及び無限遠における漸近形は以下のように与えられる。

$$F_\alpha(r=0) = \rho_\alpha(0) \ln\left(\frac{D_\alpha |\mu_\alpha|}{|V_\alpha|^2}\right), \quad (3.8a)$$

$$F_\alpha(r \rightarrow \infty) = 2e^{i\mathbf{K}_\alpha \cdot \mathbf{r}} \rho_\alpha(0) \frac{\sin(k_{F\alpha} r)}{k_{F\alpha} r} e^{-r/\xi_\alpha} \quad (3.8b)$$

¹⁰ここでは電子面と正孔面が運動量空間内で離れた状況を考えているが(図3.1参照)、比較のために2つの Fermi 面が完全に重なった状況を記述する模型について解析を行った結果を付録Cに示す。

ここで、 $\xi_\alpha = |\mu_\alpha|/(k_{F\alpha}|V_\alpha|)$ は複合体ペア振幅の空間的な広がりを表しており、Fermi 準位近傍の伝導電子が混成 V_α を通して、局在スピンの周りに束縛されることを示す。以上より、CMCB-KL 模型において平均場 V, W が共存する時には、伝導電子間の Cooper 対のような2体の束縛状態ではなく、局在スピンも巻き込んだ3体の束縛状態の形成を記述する複合体ペア振幅のみが有限な値を示し、ゲージ対称性の破れを記述する秩序変数となる。TCKL 模型の超伝導に関する先行研究において、複合体ペア振幅は奇周波数超伝導の発現を記述する静的な秩序変数として議論されてきた [59, 63, 70]。しかし、我々が解析を行った結果、低エネルギー領域について考える限りは伝導電子間の奇周波数 Cooper 対は形成されておらず、エネルギーギャップの形成に伴う凝縮エネルギーの利得には寄与していない。この意味で、複合体ペア振幅の形成は必ずしも奇周波数超伝導の発現と一対一に対応するものではない。この側面は式 (3.1) の低エネルギー有効模型を用いた解析によって初めて明らかになった。

3.2.3 自己無撞着方程式

ここまでの解析では平均場 V, W が共に有限な値を持つと仮定してエネルギー分散及び秩序変数の性質を明らかにした。以下では具体的に自己無撞着方程式を解き、転移温度などの振る舞いを調べる。エネルギー分散の計算と同じく、 $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha$ の低エネルギー領域の振る舞いは伝導電子 ψ_α と擬フェルミオンの混成模型によって記述される。ゆえに、自己無撞着方程式が非自明な解を持つ条件は式 (1.9) と同様の表式になり、以下のように与えられる¹¹。

$$\frac{1}{J_\alpha} = \frac{3}{4} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_{\mathbf{k}\alpha-}) - f(E_{\mathbf{k}\alpha+})}{E_{\mathbf{k}\alpha+} - E_{\mathbf{k}\alpha-}} \quad (3.9)$$

この式の右辺の被積分関数は正の量であるので、 $J_\alpha > 0$ の反強磁性的相互作用の場合のみ解が存在する。

式 (3.9) から平均場 V_α が非自明な解を持つ温度は以下のように与えられる。

$$T_{c,\alpha} = \frac{2e^\gamma}{\pi} \sqrt{D_\alpha |\mu_\alpha|} \exp \left[-\frac{4}{3J_\alpha \rho_\alpha(0)} \right] \quad (3.10)$$

ここで γ は Euler 定数と呼ばれ、 $2e^\gamma/\pi \simeq 1.13$ である。この表式は近藤温度と同じである。一方、絶対零度において、エネルギーギャップの大きさを決める平均場の振幅

$$|V_\alpha(0)| = \sqrt{D_\alpha |\mu_\alpha|} \exp \left[-\frac{2}{3J_\alpha \rho_\alpha(0)} \right] \quad (3.11)$$

が得られる。したがって、エネルギー分散から見積もったエネルギーギャップの大きさはおおよそ

$$E_{\text{gap},\alpha} = (D_\alpha + |\mu_\alpha|) \exp \left[-\frac{4}{3J_\alpha \rho_\alpha(0)} \right] \quad (3.12)$$

¹¹平均場に対する自己無撞着方程式の導出の詳細は付録 B.4 参照。

と与えられ、 $T_{c,\alpha}$ と同程度であることがわかる。我々の理論では超伝導発現機構として近藤効果を考えているため、特徴的なエネルギースケールとして近藤温度が現れることは自然な帰結である。通常近藤格子における重い電子の形成はクロスオーバーであるため、平均場理論は低温領域でのみ正当化される。一方、本研究では自発的対称性の破れを伴う相転移現象について考えているため、低温極限から転移温度近傍まで平均場理論による外挿がうまく働く可能性がある。そこで以下では転移温度のエネルギースケールについて簡単な見積もりを与える。ここでは単純化した表式 $T_K = D \exp(-1/\lambda)$ を用いる。 $2D$ は伝導電子のバンド幅、 λ は近藤カップリングと状態密度の積 $J\rho(0)$ に対応する。ここで、重い電子系の解析に用いられる典型的な値として $2D = 10^4$ K、 $\lambda = 0.3$ を選ぶと $T_K \simeq 180$ K となる。一方、本研究で注目しているような補償金属では Fermi 準位近傍の状態密度が通常の金属に比べて小さいという特徴がある [図 1.8(b) 参照]。これを踏まえて $\lambda = 0.1$ を選ぶと $T_K \simeq 0.2$ K となり、重い電子系超伝導体の転移温度のエネルギースケールを再現することができる。

また、秩序状態の熱力学的安定性を確かめるため、低温領域における単位体積あたりの自由エネルギー密度 $F(T)$ を計算すると、常伝導状態の自由エネルギー密度 $F_0(T)$ との差は以下で与えられる¹²。

$$F(T) - F_0(0) \simeq -2 \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) \left[|V_{\alpha}(0)|^2 + 2 \left(\frac{TD_{\alpha}}{|V_{\alpha}(0)|} \right)^2 e^{-\beta|V_{\alpha}(0)|^2/D_{\alpha}} \right] \quad (3.14)$$

ここでは簡単のため $D_{\alpha} = |\mu_{\alpha}|$ とおいた。右辺大括弧内の第 1 項は近藤一重項の形成による凝縮エネルギーを表している。また、第 2 項は低温極限の熱励起を記述しており、比熱が温度に対して指数関数的に減衰することを示している。

超伝導転移温度については、局在スピンの自由度を Kramers 二重項に選んだ場合と非 Kramers 二重項に選んだ場合を分けて考える必要がある。一般に、電子バンドと正孔バンドのエネルギー分散は非対称であり、Fermi 準位上の状態密度などが異なるため $T_{c,1} \neq T_{c,2}$ である。この非対称性について考える。対称な極限 $T_{c,1} = T_{c,2}$ では複合体ペアの形成を通じて、有限の転移温度 $T_c = T_{c,1} = T_{c,2}$ で超伝導が発現する。この極限を出発点に取った時、有限の転移温度を持つ超伝導相が伝導バンドの非対称性をわずかに考慮しただけで消失するとは考えにくい。そのため、超伝導転移温度は複合体ペア振幅が有限になる $T_c \sim \min(T_{c,1}, T_{c,2})$ によって与えられると考えられる。また、 $T_K \sim \max(T_{c,1}, T_{c,2})$ はどちらか一方のチャンネルにおける近藤効果のクロスオーバーの温度スケールを表していると考えられる。 $T_{c,1} > T_{c,2} \neq 0$ とすると、まず $T \lesssim T_{c,1}$ で重い電子状態が形成される。この時、局在スピンの共鳴準位は $n_f = 1$ を満たすように決まるため電子数密度 n_1 に対して $\varepsilon_f \simeq n_1|V_1|^2/|\mu_1| \sim n_1T_{c,1}$ と与えられる。この共鳴準位が $|\varepsilon_f| \lesssim T_{c,2}$ を満たす時には、 $\alpha = 2$ の正孔バンドに対しても共鳴準位が Fermi 準位近傍に存在すると見なせるため、

¹²系の体積 Ω に対して、自由エネルギー密度の差は以下で与えられる [80]。

$$F - F_0 = \frac{1}{\Omega} \int_0^1 d\lambda \frac{1}{\lambda} \langle \lambda \mathcal{H}_{\text{int}} \rangle_{\lambda} \quad (3.13)$$

ここで $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ は $\mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}_{\text{int}}$ による統計平均を表す。相互作用項を平均場理論に基づいて分解し、低温極限を考慮することで式 (3.14) を得ることができる。

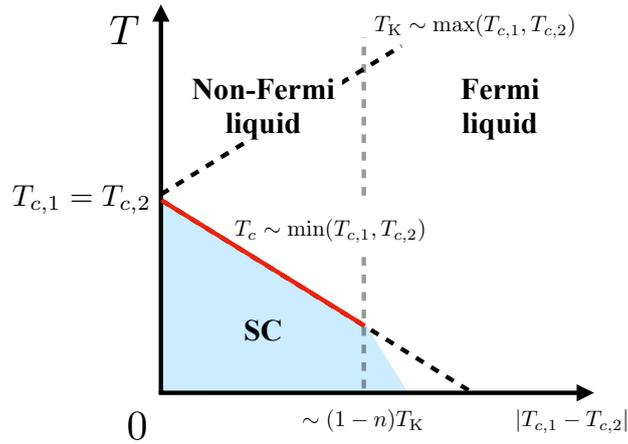


図 3.2: Kramers 系の概念的な超伝導相図

$T \lesssim T_{c,2}$ では正孔バンドも近藤効果を起こす。この場合、 $T \lesssim T_{c,2}$ において電子、正孔、局在スピンの凝縮を通じて超伝導状態が実現する。ゆえに、 $|T_{c,1} - T_{c,2}| \lesssim (1 - n_1)T_{c,1}$ では超伝導相が存在する。 $T_{c,1} \neq 0, T_{c,2} = 0$ の極限では、 $\alpha = 1$ の電子バンドのみが近藤効果に寄与し、 $T \lesssim T_{c,1}$ において重い電子状態を形成した Fermi 液体が実現する。したがって、伝導バンドの非対称性を考慮した場合の定性的な相図は図 3.2 のようになる。

一方で、局在スピンの非 Kramers 二重項である場合には 2 つの”チャンネル”自由度 ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) の等価性が時間反転対称性によって保護されるので、常に 1 つの温度スケール T_c のみが現れる。詳細は付録 B.4 に記す。

3.2.4 2 次的に誘起される Cooper 対

ここまでの議論では Fermi 準位近傍の自由度のみを考えることで、式 (3.6) の複合体ペア振幅がゲージ対称性を破る秩序変数となり、凝縮エネルギーの利得へ寄与する一方、伝導電子間の Cooper 対の振幅は 0 になることを示した。しかし、このような状況において外部電場は電荷自由度を持つ伝導電子にのみ作用し、局在スピンの作用しないため、複合体ペア自身がこの外部電場によって運ばれることはない。このままでは複合体ペアの秩序状態には Meissner 効果が存在しないことになってしまうが、これまでの議論に用いた低エネルギー有効モデルには含まれていなかった高エネルギー側の情報を考慮することで、伝導電子間の Cooper 対が 2 次的に誘起される可能性が残されている。このように誘起される Cooper 対は模型の高エネルギー領域の詳細に依存するため、ここでは 1 つの起源としてエネルギー分散のカットオフ E_c 、つまり伝導電子のバンド幅の存在について考える [図 3.1 参照]。この時、Cooper 対は Fermi 準位近傍の伝導電子と高エネルギー領域 ($|\xi_{k\alpha}| \sim E_c$) に位置する電子によって形成される。物理量の計算の際には E_c^{-1} の次数でべき展開することで高エネルギー領域の寄与を摂動論的に取り込むことができる (付録 B.5 参照)。このようにして計算した伝導電子間の Cooper 対の振幅は E_c^{-1} の 1 次のオーダー

の量になり、以下のように与えられる。

$$\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'} \rangle = -\frac{V^*W}{E_c} \epsilon_{\sigma\sigma'} (\hat{\sigma}^z \hat{\epsilon})_{\alpha\alpha'} \sum_{\lambda} \frac{\theta(k_c - |\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda|)}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}\lambda}^2 + 4|V_\lambda|^2}} \quad (3.15)$$

この Cooper 対の半径 ξ_C は $\xi_\alpha = |\mu_\alpha|/(k_{F\alpha}|V_\alpha|)$ に対して $\xi_C \sim \max(\xi_1, \xi_2)$ と与えられるため、複合体ペア振幅と同程度の空間的な広がりを持つ。このようにバンドカットオフを考慮することで伝導電子間のペア振幅が有限になるため、超伝導電流を運ぶことができる。

次に Meissner 効果について考えるため、久保公式 [81] を用いて電磁応答関数を計算する。ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{q})$ に対する線形応答の範囲で全電流密度の μ 成分は $j_\mu = -\sum_\nu K_{\mu\nu} A_\nu$ と表すことができる。ここで導入した電磁応答関数は反磁性的な寄与 $K_{\mu\nu}^d$ と常磁性的な寄与 $K_{\mu\nu}^p$ に分離することができる、各寄与は以下のように与えられる。

$$K_{\mu\nu}^p(\mathbf{q}) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\beta d\tau \langle \hat{j}_\mu^p(\mathbf{q}, \tau) \hat{j}_\nu^p(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.16a)$$

$$K_{\mu\nu}^d(\mathbf{q}) = \delta_{\mu\nu} \sum_{\alpha\sigma} \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^2 \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}\alpha}}{\partial k_\mu^2} \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \rangle \quad (3.16b)$$

ただし、 \hat{j}_μ^p は電流演算子の常磁性成分であり

$$\hat{j}_\mu^p(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\sigma} \int d\mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}-\alpha\sigma}^\dagger (e v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu) \psi_{\mathbf{k}+\alpha\sigma} \quad (3.17)$$

と定義される。ここで、 $\mathbf{k}_\pm = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}/2$ とした。また、 $v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu = \partial \epsilon_{\mathbf{k}\alpha} / \partial k_\mu$ は伝導電子の速度、 $e < 0$ は素電荷を表す。ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}\alpha}$ はバンド幅を考慮したエネルギー分散で、高エネルギー側の情報も含んでいる。誘起された Cooper 対による電磁応答関数のうち、 E_c^{-1} の最低次の寄与は以下のように与えられる。

$$K_{\mu\nu}(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}) \simeq \sum_{\alpha} \frac{4|V_1^* V_2|^2 n_{\alpha} e^2}{E_c^2 |V_{\alpha}|^2 |\tilde{m}_{\alpha}|} \delta_{\mu\nu} \quad (3.18)$$

ここで n_{α} は電子 ($\alpha = 1$) および正孔 ($\alpha = 2$) の数密度を表し、 $n_2 = \sum_{\sigma} \langle \bar{\psi}_{2\sigma}^\dagger \bar{\psi}_{2\sigma} \rangle$ である。また、 \tilde{m}_{α} ($\sim -m_{\alpha}$) は $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_{\alpha}$ におけるバンド $\epsilon_{\mathbf{k}\alpha}$ の有効質量を表す。詳細な導出は付録 B.6.1 に記す。得られた応答関数の大きさは従来の BCS 理論と比べて $(|V_{\alpha}|/E_c)^2$ だけオーダーが小さいため、誘起された Cooper 対 $\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'} \rangle$ による Meissner 応答は BCS 超伝導体と比べて $\mathcal{O}(E_c/|V|)$ だけ長い磁場侵入長を示す。この振る舞いは以下のようにして理解できる。まず、常伝導状態では常磁性成分 K^p と反磁性成分 K^d は同じ大きさを持ち、符号だけが異なるため互いにキャンセルする。この状況は通常近藤絶縁体 (バンド絶縁体) であっても同様である。一方、超伝導状態では Cooper 対が誘起されることで常磁性 (反磁性) 成分がわずかに減少 (増加) し、合計では $\mathcal{O}(E_c^{-2})$ だけ反磁性の寄与が残ることで Meissner 効果を示す。このように、高エネルギー側から誘起される Cooper 対は凝縮エネルギーの利得への寄与は小さいが、超伝導状態に期待される自然な電磁応答を記述する上で重要な役割を担っている。また、TCKL 模型の超伝導に関する先行研究では有限の重心運動量を持つ奇周波数 Cooper 対による Meissner 効果の実現が報告されている [67]。一方、本研究において超伝導応答に主要な寄与をもたらすのは従来の BCS 超伝導と同じ、重心運動量を持たず、また同時刻に有限な振幅を持つ偶周波数 Cooper 対 [式 (3.15)] である。

3.2.5 他バンドの混成による影響

前節では低エネルギー有効模型には含まれていないバンドカットオフの存在を考慮し、2次的に誘起される伝導電子間の Cooper 対が電流を運ぶことを明らかにした。一方、実際の物質中では、補償金属的なバンド構造を形成する軌道 ($\alpha = 1, 2$) が低エネルギー領域の支配的な自由度であるとしても、高エネルギー領域には他の軌道に由来するバンド構造が存在し得る。本節ではこのような補償金属的なバンド構造を持つ電子以外の伝導電子が存在することによる超伝導状態への影響を議論する。

本研究では「 UBe_{13} の伝導バンド構造はその特徴的な化学構造を反映し、Be 単体の補償金属という性質を引き継ぐ」という仮定に基づいて CMCB-KL 模型におけるフルギャップ超伝導の発現機構を論じた。以下ではより UBe_{13} に近い状況を想定するため、U 元素に含まれる $6d$ 電子が固体中を遍歴し、Be 元素に由来する補償金属的なバンド構造を持つ伝導電子と混成する状況を考える¹³。以下ではこの $6d$ 電子 (以下 d 電子) による超伝導状態への影響を考慮するため、CMCB-KL 模型に d 電子の混成を記述する以下の項を加える。

$$\mathcal{H}_d = \varepsilon_d \sum_{\mathbf{k}\sigma} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} (V_d d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} + \text{h.c.}) \quad (3.19)$$

$d_{\mathbf{k}\sigma}$ は運動量 \mathbf{k} 、スピン σ を持つ d 電子の消滅演算子を表す。ここでは簡単のため、 d 電子の軌道縮退を無視した。以下では $d_{\mathbf{k}\sigma}$ 及び $c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ で記述される伝導電子を区別するため、改めて前者を d 電子、後者を伝導電子と呼ぶ。 ε_d, V_d は d 電子のエネルギー準位および伝導電子 $c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ との混成を表す。主に Be の $2s, 2p$ 電子から構成される伝導電子 $c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ に比べて d 電子は波動関数の広がり小さいため、ここではエネルギー分散の波数依存性は無視し、伝導電子との混成 V_d を通じて運動エネルギーを獲得すると考える。また、U サイト上では d 電子や f 電子の波動関数が水素様原子ポテンシャル中の波動関数で近似できると仮定すると、直交性から d - f 電子間の混成はなく、交換相互作用が生じない。したがって、ここでは d 電子は局在スピンの自由度と直接結合しないと考える。以上のように d 電

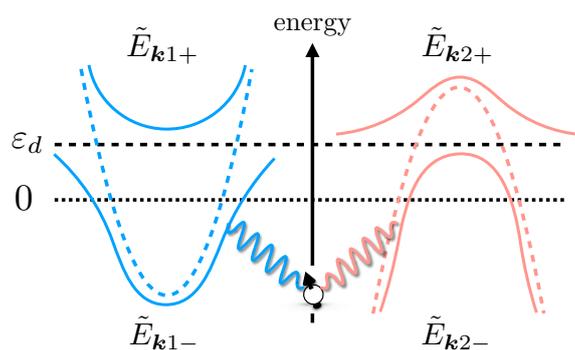


図 3.3: 常伝導状態のエネルギー分散 $\tilde{E}_{\mathbf{k}\alpha\pm}$ の概略図

¹³U の原子極限における電子配置は $(5f)^3(6d)^1(7s)^2$ であり、 UBe_{13} で期待される 4 価のイオン [26] を考えると $6d$ 電子も伝導を担う。実際に UBe_{13} の $5f$ 軌道以外の自由度による伝導バンド構造を第一原理計算手法の 1 つである局所密度近似に基づいて計算すると、Fermi 準位近傍では Be 元素に由来する $2s, 2p$ 電子と U 元素に由来する $6d$ 電子が混成した補償金属的なバンド構造が得られる。本論文ではバンド計算に基づく現実的な CMCB-KL 模型の構築には立ち入らず、簡略化した模型 [式 (3.19)] を用いて議論を行う。

子を導入した時、常伝導状態のエネルギー分散 $\tilde{E}_{\mathbf{k}\alpha\pm}$ は以下で与えられる。

$$\tilde{E}_{\mathbf{k}\alpha\pm} = \frac{1}{2} \left[\xi_{\mathbf{k}\alpha} + \varepsilon_d \pm \sqrt{(\xi_{\mathbf{k}\alpha} - \varepsilon_d)^2 + 4|V_d|^2} \right] \quad (3.20)$$

このエネルギー分散の概略を図3.3に示した。 d 電子との混成を通じて常伝導状態のFermi面が再構成され、非対称なエネルギーバンド構造を持った伝導電子が局在スピンと相互作用する。このモデルでは d 電子のエネルギー準位や混成の大きさによって、電子面・正孔面がFermi準位上にギャップを開く可能性があり、その場合には超伝導転移が生じなくなる。そこで以下では \mathcal{H}_d に対する超伝導状態の安定性を議論するため、 d 電子数 n_d を固定し、転移温度の混成 V_d に対する変化を調べる。その際、 ε_d は n_d を固定するために V_d の関数として決定される。簡単のため、U,Be元素の各軌道に含まれる最外殻電子の UBe_{13} の単位胞あたりの個数から d 電子数 n_d は $n_d < n_c$ を満たすと仮定する。ただし、 $n_c = n_1 = n_2 < 1$ は電子(n_1)および正孔(n_2)の粒子数を表す。この時、低エネルギー有効模型を用いて d 準位 ε_d の V_d 依存性を計算すると、下部エネルギーバンド $\tilde{E}_{\mathbf{k}\alpha-}$ は $\max(\tilde{E}_{\mathbf{k}1-}), \max(\tilde{E}_{\mathbf{k}2-}) > 0$ を満たすことが示せる(詳細は付録B.7参照)。ゆえに、電子($\alpha = 1$)、正孔($\alpha = 2$)の自由度が共にFermi準位上に共存し、超伝導転移が起こり得る。

次に転移温度 $T_{c,\alpha}$ の V_d 依存性を考える。 d 電子との混成ギャップの形成によって凝縮エネルギーの利得に寄与する低エネルギー領域の電子数が減るため、 V_d が有限になると転移温度 $T_{c,\alpha}$ は減少する。しかし、電子面と正孔面がギャップアウトせずにFermi準位上に共存するため、転移温度は有限な値を持つ。転移温度 $T_{c,\alpha}$ の V_d に対する変化は自己無撞着方程式を解くことで得られ、以下で与えられる。

$$T_{c,\alpha}/T_{c,\alpha}^{(0)} \simeq \begin{cases} 1 - \frac{1}{2n_c(2-n_c)} \frac{|V_d|^2/D}{T_{c,\alpha}^{(0)}} & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \lesssim n_d T_{c,\alpha}^{(0)} \right) \\ \left(1 - \frac{n_d}{2n_c(2-n_c)} \right) \left[1 + \left(\frac{1}{2n_c^2} + \frac{1}{2(2-n_c)^2} + \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^z(n_c-1)}{n_c^2(2-n_c)^2} \right) \frac{|V_d|^2/D}{D} \right] & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \gtrsim n_d T_{c,\alpha}^{(0)} \right) \end{cases} \quad (3.21)$$

簡単のために $2D = D_1 + \mu_1 = D_2 + |\mu_2|$ と置き、 $|V_d|/D \ll 1$ を仮定した。 $T_{c,\alpha}^{(0)}$ は式(3.10)の $V_d = 0$ の転移温度を表す。 $T_{c,\alpha}$ の V_d に対する変化を図3.4に示す。 n_d を固定した場合、 $|V_d|$ が小さい領域では d 準位 ε_d がFermi準位近傍に位置し、 $|V_d|$ の増加に伴って混成ギャップが発達するので転移温度が減少する。一方、 $|V_d|$ が増加するにつれて d 準位 ε_d はFermi準位から離れるため(付録B.7参照)、低エネルギー領域に対する d 電子の混成による影響は小さくなる。そのため、 $\varepsilon_d \simeq T_{c,\alpha}^{(0)}$ を目安に転移温度の減少が抑制され、 $T_{c,\alpha}/T_{c,\alpha}^{(0)} \gtrsim (1-n_c)/(2-n_c) > 0$ 程度の有限値を示す。したがって、 UBe_{13} 中に存在する $6d$ 電子は混成ギャップの形成によって伝導バンド構造に影響を及ぼすことで転移温度を低下させるが、局在スピンとは直接相互作用しないために「電子と正孔による近藤効果への競合」を阻害しない。ゆえに、提案した超伝導発現機構はその候補物質である UBe_{13} 中で懸念される $6d$ 電子の混成に対して頑強であると考えられる。

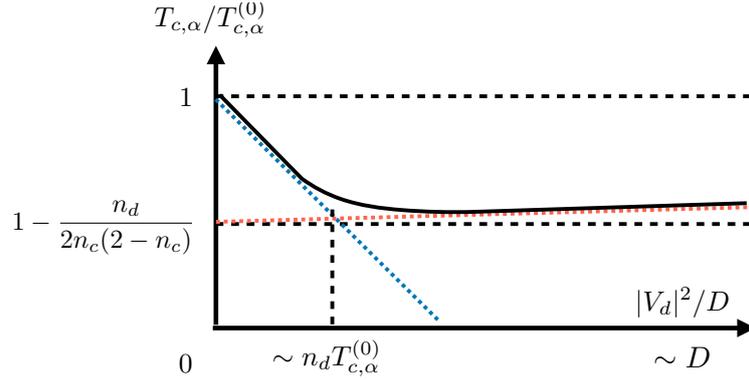


図 3.4: 転移温度 $T_{c,\alpha}$ の $|V_d|$ 依存性。青とピンクの点線は式 (3.21) を表す。

3.2.6 議論および結論

本節では他の秩序状態との競合についてコメントする。電子相関のある補償金属系では励起子絶縁体 [78, 79, 82] や電荷密度波 [83] などの秩序状態が知られており、本研究で提案した超伝導発現機構と競合すると考えられる。これらの秩序状態への不安定性は伝導電子のバンド構造の詳細に依存し、一般には Fermi 面のネスティングが重要になる。一方で、我々の提案した超伝導発現機構は局所的な物理現象である近藤効果に起因するため、Fermi 面の異方性のような運動量空間の構造に対しては頑強であると期待される。この予想については Fermi 面の異方性を取り入れた強束縛模型を用いて自己無撞着方程式を解析することで検証を行う。結果の詳細については第 4.1 節に記す。

本章では平均場理論に基づいて局在スピンと相互作用する補償金属系におけるフルギャップ超伝導の発現機構を確立し、その物理的性質を明らかにした。超伝導状態におけるエネルギーギャップは BCS 理論の s 波超伝導とは異なる間接ギャップ構造を示し、そのエネルギースケールは超伝導発現機構を反映した近藤温度によって与えられる。また、補償金属の特性である Fermi 準位上における小さい状態密度を考慮することで重い電子系の超伝導転移温度のエネルギースケールを定性的に再現できることを示した。

低エネルギー有効模型を用いた解析の結果、エネルギーギャップの形成による凝縮エネルギーの低下に寄与する秩序変数は伝導電子間の Cooper 対ではなく、局在スピン、電子、正孔の 3 体の束縛状態を記述する複合体ペア振幅であることを示した。さらに、線形応答理論に基づいて電磁応答関数を計算し、高エネルギー領域から 2 次的に誘起された Cooper 対が反磁性電流を運ぶという超伝導応答の発現機構を明らかにした。その際、超伝導応答に主要な寄与を及ぼすのは先行研究で報告されているような奇周波数 Cooper 対ではなく、偶周波数 Cooper 対であることを示した。この点において、CMCB-KL 模型におけるフルギャップ超伝導は従来の TCKL 模型における超伝導状態とは異なる特徴を持つことを明らかにした。また、本研究で提案した発現機構の候補物質である UBe_{13} を念頭に CMCB-KL 模型を拡張し、U 元素に由来する d 電子の混成に対して超伝導状態は頑強であることを示した。

4 強束縛模型を用いた数値解析

4.1 Fermi 面の異方性による影響

前章では低エネルギー領域を記述する連続体極限の模型を用いた解析計算によって超伝導発現機構やその物理的描像について調べた。その際、解析計算を実行するために伝導バンド構造としては等方的な Fermi 面を持つ模型を仮定していたが、実際の物質中では電子面と正孔面の形状は互いに異なっても良い。そこで本節では Fermi 面の異方性を取り入れた強束縛模型を用いて数値解析を行い、伝導バンド構造による超伝導状態への影響について調べる。具体的には伝導バンド構造として (i) 伝導電子の Fermi 面が異方的である場合、(ii) 複数の Fermi 面が存在する場合、の 2 つを例にとりて考える。

4.1.1 強束縛模型

本節ではバンド構造による超伝導状態への影響を調べるため、強束縛模型を用いた解析を行う。その際、局在 f 電子の自由度としては Pr、U 系化合物の立方対称結晶場中における f^2 電子状態の基底状態と考えられている非 Kramers 二重項を仮定し、以下の強束縛模型を用いる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \xi_{\mathbf{k}\alpha} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} + J \sum_{i\sigma} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{t}_{i\sigma}^c \quad (4.1)$$

この模型に対しても超伝導状態の記述には平均場理論を適用し、以下の自己無撞着方程式を解く。

$$V_{i\alpha\uparrow} = \frac{J}{4} \left(\langle f_{i\alpha} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger \rangle + 2 \langle f_{i\bar{\alpha}} c_{i\bar{\alpha}\uparrow}^\dagger \rangle \right), \quad (4.2a)$$

$$W_{i\bar{\alpha}\downarrow} = \frac{J}{4} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \left(\langle f_{i\alpha} c_{i\bar{\alpha}\downarrow} \rangle - 2 \langle f_{i\bar{\alpha}} c_{i\alpha\downarrow} \rangle \right), \quad (4.2b)$$

$$\sum_{\alpha} \langle f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} \rangle = 1 \quad (4.2c)$$

$f_{i\alpha}$ は擬スピン \mathbf{T}_i を記述する擬フェルミオンの演算子であり、 $\mathbf{T}_i = (1/2) \sum_{\alpha\alpha'} f_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} f_{i\alpha'}$ として導入した。擬フェルミオンの粒子数に対する拘束条件 [式 (4.2c)] を記述するためにはポテンシャル $\epsilon_f \sum_i (\sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} - 1)$ を加える必要があるが、非 Kramers 二重項を局在スピンの自由度に選んだ場合には超伝導状態の粒子正孔対称性から $\epsilon_f = 0$ に取ることができ (詳細は付録 C 参照)。また、並進対称性を仮定し、 $V_{i\alpha\uparrow} = V_{\alpha\uparrow}$ 、 $W_{i\bar{\alpha}\downarrow} = W_{\bar{\alpha}\downarrow}$ とする。この時、平均場理論の有効ハミルトニアンは以下で与えられる。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \Psi_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\alpha} \Psi_{\mathbf{k}\alpha} + \text{const.}, \quad (4.3a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\alpha} = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}\alpha} & 0 & V_{\alpha\uparrow}^* \\ 0 & -\xi_{\mathbf{k}\bar{\alpha}} & W_{\bar{\alpha}\downarrow}^* \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \\ V_{\alpha\uparrow} & W_{\bar{\alpha}\downarrow} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3b)$$

以上の模型の概略を図 4.1 に示す。導出の詳細については第 2 章および付録 B.1 を参照。

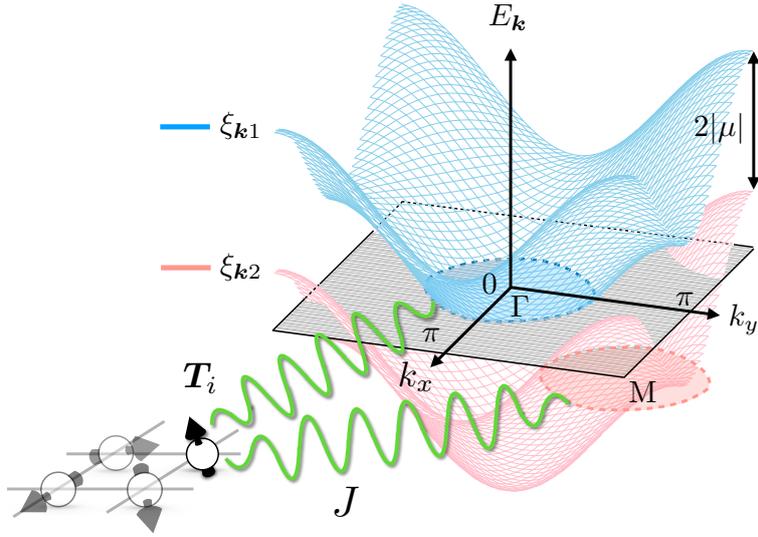


図 4.1: 強束縛模型の概略図。 $\xi_{k\alpha} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu\sigma_{\alpha\alpha}^z$ に対して青とピンクの曲面はそれぞれ ξ_{k1} と ξ_{k2} のエネルギー分散を表す。灰色の平面は Fermi 準位を表し、周囲を囲む黒い実線は 2次元正方格子の Brillouin ゾーンの境界である。また、青およびピンクの破線で描かれた円は電子面と正孔面を表す。

4.1.2 Fermi 面の歪みによる影響

ここでは電子面と正孔面が1枚ずつ存在する場合を仮定し、前節で導入した伝導電子のエネルギー分散 $\xi_{k\alpha}$ を以下のように選ぶ。

$$\begin{cases} \xi_{k1} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 2t'(\cos k_x - \cos k_y) - \mu \\ \xi_{k2} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - 2t'(\cos k_x - \cos k_y) + \mu \end{cases} \quad (4.4)$$

ここでは簡単のために2次元正方格子を仮定し、 $k_{x,y} \in [-\pi, \pi)$ とする。 t' は Fermi 面の異方性をコントロールするパラメタであり、 $t \geq t' > 0$ とする。以下では、等方的な場合 ($t' = 0$) のバンド幅 $2D = 8t$ をエネルギーの単位に選ぶ。また、異方的な場合も $\partial\xi_{k\alpha}/\partial k_{x,y} = 0$ で与えられるバンドの底 [$\mathbf{k} = (0, 0)$] と頂点 [$\mathbf{k} = (\pi, \pi)$] のエネルギー差によって決まるバンド幅は $8t$ であり、等方的な場合と変わらない。ポテンシャル $\mu < 0$ は $\alpha = 1$ ($\alpha = 2$) のバンドをエネルギー正(負)の方向へシフトさせ、 ξ_{k1} は Γ 点 [$\mathbf{k} = (0, 0)$] 近傍に電子面を、 ξ_{k2} は M 点 [$\mathbf{k} = (\pi, \pi)$] 近傍に電子面と全く同じ大きさの正孔面を形成する。一般に補償金属系では、電子面の囲む運動量空間の体積は常に正孔面の囲む体積と同じになる。この模型の常伝導状態における Fermi 面を図 4.2(a) に示した。青線及び赤線はそれぞれ電子面 $\xi_{k1} = 0$ 、正孔面 $\xi_{k2} = 0$ を表す。

自己無撞着方程式は反復法を用いて数値解を求める。その際、収束判定は平均場の相対誤差に対する閾値を 10^{-4} によって与える。得られた数値解の伝導電子数 $n_1 = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} f(\xi_{k1})$ に対する依存性を図 4.2(b) に示した。ここではフルギャップ状態に着目するため、電子面と正孔面が十分に離れた状況になるように低キャリア領域 $n_1 \leq 0.5$ の解を調べた。図 4.2 内のすべてのパラメタに対して、 $n_f = 1, \varepsilon_f = 0$ 及び $|V_{1\uparrow}| = |V_{2\uparrow}| = |W_{1\downarrow}| = |W_{2\downarrow}|$ を満たす解が得られる。また、図 4.2(b) に示したように、 t'/t の値によらずに超伝導状態が残

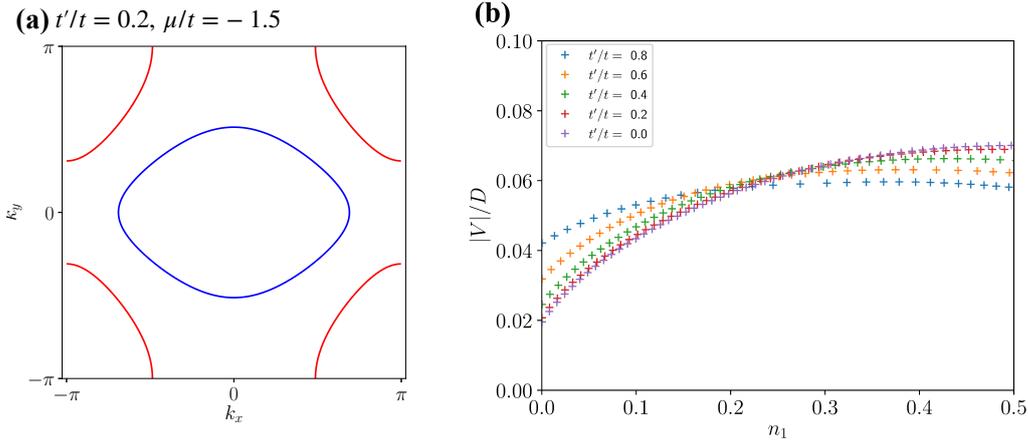


図 4.2: (a) 式 (4.4) で表される Fermi 面の構造。 $\mu = -1.5t, t' = 0.2t$ 。 (b) 平均場 $|V|$ の n_1 依存性。図中のマーカーは t' の値を表す。近藤カップリング $J/D = 0.4$ 、温度 $T/D = 2.5 \times 10^{-4}$ 、 \mathbf{k} 点のメッシュは $N = 200^2$ 。

る。このような Fermi 面の異方性に対する頑強さは、超伝導発現機構が近藤効果という空間的に局所的な現象に起因するためであると考えられる。

次に Fermi 面の異方性による超伝導状態密度への影響を調べる。伝導電子の部分状態密度は以下のようにして計算する。まず、ハミルトニアンに対角化表示へのユニタリ変換を $\hat{U}_{\mathbf{k}\alpha}$ とし、 $\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\alpha} = \hat{U}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{E}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{U}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$ のように表す。このとき、 α バンドのスピンの伝導電子の状態密度 $\rho_{\alpha\uparrow}(\omega)$ は以下で与えられる。

$$\rho_{\alpha\uparrow}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^3 \left| \left(\hat{U}_{\mathbf{k}\alpha} \right)_{1\lambda} \right|^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}\alpha\lambda}) \quad (4.5)$$

ここで $\lambda = 1, 2, 3$ はエネルギー固有値を表す。また、右辺の $\hat{U}_{\mathbf{k}\alpha}$ の添字を $1 \rightarrow 2$ と置き換えることで得られる $\rho_{\bar{\alpha}\downarrow}(\omega)$ という量は $\bar{\alpha}$ バンド、スピン \downarrow の電子の正孔表示における状態密度を表す。図 4.3 はいくつかの $(n_1, t'/t)$ に対して計算した超伝導状態における伝導電子の部分状態密度を表す。赤線、青線はそれぞれ電子バンドと正孔バンドによる寄与を表しており、粒子正孔対称性が成立している。図 4.3(a)(b) では Fermi 準位上にエネルギーギャップが開いている。このギャップの大きさは $\sim 0.01D$ のスケールになっており、近藤カップリング J や平均場の振幅 $|V|$ に比べて小さく、近藤ギャップ ($\sim |V|^2/D$) の値に近い。一方、図 4.3(c) に示した $t'/t = 0.8, n_1 = 0.4$ の場合では超伝導状態においても Fermi 準位上に有限の状態密度が残ったギャップレス状態が実現している。挿入図はこのパラメタにおける常伝導状態の Fermi 面を表しており、電子面と正孔面が運動量空間内で重なりを持っている。したがって、フルギャップ状態を実現するには第 3 章で用いた低エネルギー有効模型のように、電子面と正孔面が重なりを持たない状況が必要であることを強束縛模型を用いた数値計算から確認することができた。また、図 4.3 に示したパラメタでは、状態密度はバンド端 $\omega \sim E_g$ において発散しておらず、BCS 理論において知られる $\rho(\omega) \propto (\omega - E_g)^{-1/2}$ という典型的な振る舞いとは異なる。

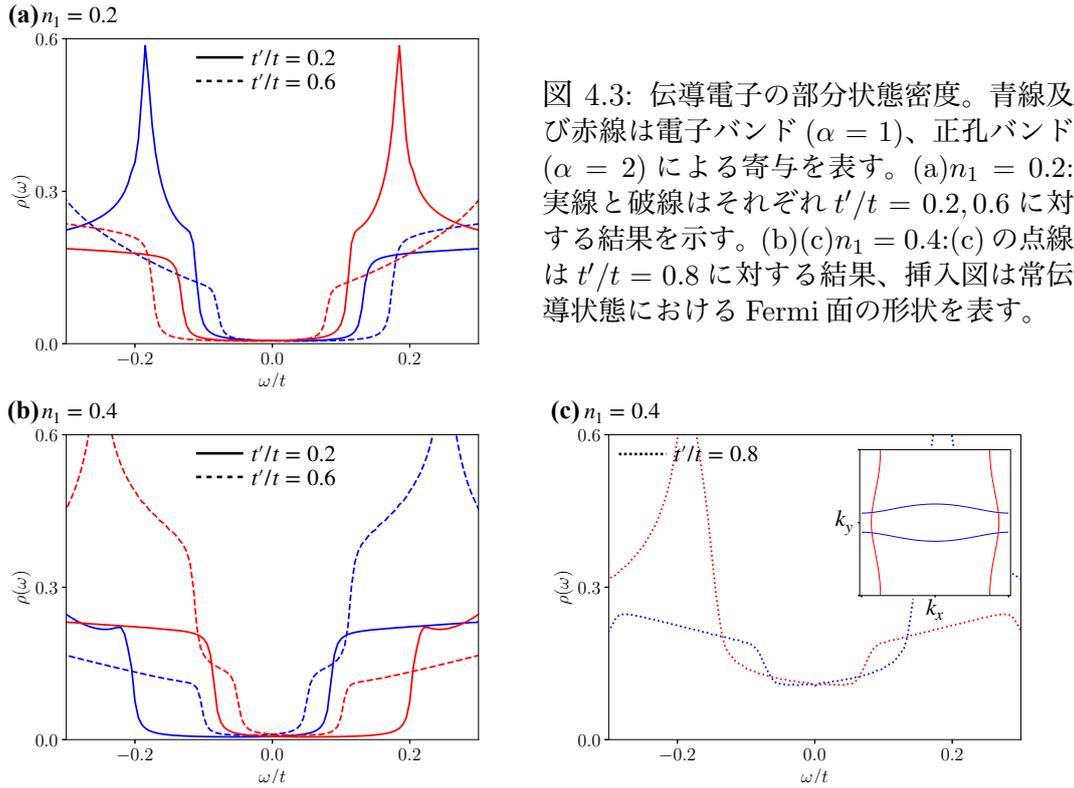


図 4.3: 伝導電子の部分状態密度。青線及び赤線は電子バンド ($\alpha = 1$)、正孔バンド ($\alpha = 2$) による寄与を表す。(a) $n_1 = 0.2$: 実線と破線はそれぞれ $t'/t = 0.2, 0.6$ に対する結果を示す。(b)(c) $n_1 = 0.4$: (c) の点線は $t'/t = 0.8$ に対する結果、挿入図は常伝導状態における Fermi 面の形状を表す。

4.1.3 複数の Fermi 面を持つ場合

Fermi 面の構造による影響に関して、次はマルチバンドによる効果を調べる。前節では伝導電子の各バンドが Fermi 面を 1 枚ずつ形成する場合を考えたが、ここでは各バンドが 2 枚の Fermi 面を持つ以下のエネルギー分散を考える。

$$\begin{cases} \xi_{k1} = -4t\cos k_x \cos k_y + t'(\cos 2k_x - \cos 2k_y) - \mu \\ \xi_{k2} = -4t\cos k_x \cos k_y + t'(\cos 2k_x - \cos 2k_y) + \mu \end{cases} \quad (4.6)$$

ここで $t \geq t' > 0$ とすると、前節と同様にバンド幅は $8t$ となる。図 4.4 に式 (4.6) で記述される Fermi 面の構造を示した。青、赤の実線は電子面と正孔面に対応する。 $\mu < 0$ の場合には $\mathbf{k} = (0, 0)$ 及び $\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ [$\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 及び $\mathbf{k} = (0, \pi)$] の近傍に 2 枚の電子 (正孔) ポケットを持つ伝導バンド構造が実現する。図 4.4(b) は自己無撞着方程式の数値解を表しており、数値解析を行った全てのパラメタに対して前節の模型と同じく $n_f = 1, \varepsilon_f = 0$ 及び $|V_{1\uparrow}| = |V_{2\uparrow}| = |W_{1\downarrow}| = |W_{2\downarrow}| = |V|$ を満たす解が得られる。得られた数値解はパラメタの詳細に依存しておらず、式 (4.6) で与えられる複数の Fermi 面を持つ模型に対しても、超伝導状態が広い範囲で存在することを確認することができた。

図 4.5 に $t'/t = 0.2, 0.6$ 及び $n_1 = 0.2, 0.4$ における伝導電子の部分状態密度の計算結果を示した。これらのパラメタ領域では電子面と正孔面の運動量空間における重なりはなく、状態密度のフルギャップ性が保たれている。得られた結果は図 4.3 と類似しているが、図 4.5(a) の $n_1 = 0.2$ の場合にはエネルギーギャップ近傍に状態密度の発散的振る舞いが見られており、BCS 理論における s 波超伝導の状態密度と似た構造をとる。一方、図 4.5(b) の

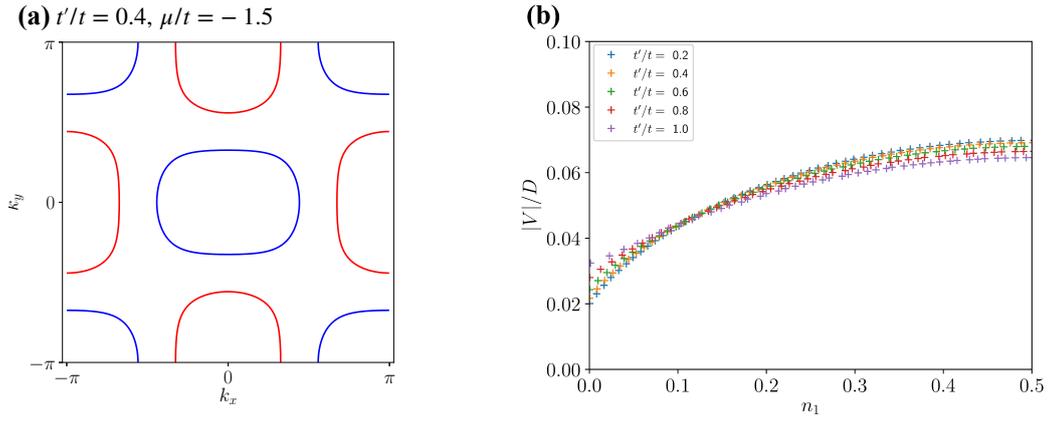


図 4.4: (a):式 (4.6) で表される Fermi 面の構造。 $t'/t = 0.4, \mu/t = -1.5$ 。 (b):平均場 $|V|$ の n_1 依存性。図中のマーカーは t' の値を表す。近藤カップリング $J/D = 0.4$ 、温度 $T/D = 2.5 \times 10^{-4}$ 、 \mathbf{k} 点のメッシュは $N = 200^2$ である。

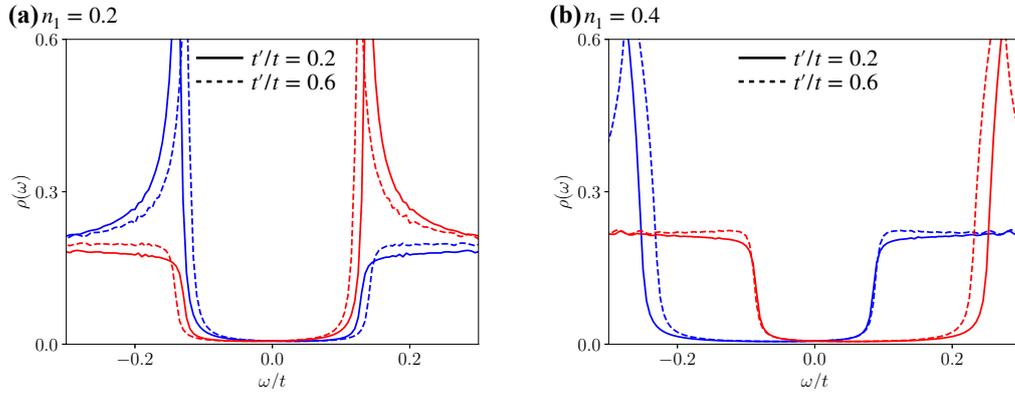


図 4.5: 超伝導状態における伝導電子の部分状態密度。実線 (破線) は $t'/t = 0.2(0.6)$ を表す。図 4.5(a)(b) はそれぞれ $n_1 = 0.2, 0.4$ に対する結果である。

$n_1 = 0.4$ の場合には部分状態密度の発散は Fermi 準位から離れた高エネルギー側に埋もれてしまうため、物理量の低温領域における振る舞いへの影響は小さくなると考えられる。したがって、ギャップ端近傍における状態密度の発散は頑強な性質ではなく、超伝導状態を構成する補償金属の伝導バンド構造に依存するということがわかった。

4.2 磁場誘起相転移

本論文で提案した超伝導発現機構の同定には、その物性における BCS 超伝導との差異を明らかにすることが重要である。そこで本節では外部磁場の印加による対破壊効果について調べる。従来の BCS 理論において、Cooper 対は 2 個の電子が一重項を形成した状態であるため、超伝導体に対して外部磁場を印加しても Zeeman 効果によるエネルギー利得はない。しかし、外部磁場が大きくなると常伝導状態における Zeeman エネルギーの利得が超伝導状態の Cooper 対形成による凝縮エネルギーを上回る。この時、伝導電子スピンの磁場によって強制的に揃えられることで Cooper 対が破壊され、超伝導状態から常伝導状態への 1 次転移が起こることが知られている。この臨界磁場を Pauli 限界と呼ぶ [84]。

本節では前節に引き続いて非 Kramers 二重項と相互作用する補償金属に着目し、超伝導状態における対破壊効果について調べる。式 (4.1) に外部磁場による Zeeman 項を加え、自己無撞着方程式の数値解を求める。

4.2.1 強束縛模型

前節の解析の結果、異方性やマルチバンド性などの Fermi 面の構造の詳細は超伝導状態の安定性へ大きく影響しないことを明らかにした。そこで以下では簡単のため、伝導電子の運動エネルギーとして等方的な電子面と正孔面が 1 枚ずつ存在する状況を考える。具体的には式 (4.4) の $l' = 0$ の場合として与えられるエネルギー分散

$$\xi_{k\alpha} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu\sigma_{\alpha\alpha}^z \quad (4.7)$$

を用いる (図 4.1 参照)。平均場理論の有効ハミルトニアンは式 (4.3b) と同様である。

次に磁場との相互作用について考える。立方対称結晶場中の f^2 電子配置の基底状態として実現する非 Kramers 二重項は磁気双極子の自由度を持たないため (第 1.3.1 節参照)、擬スピンの演算子は結晶場の励起状態 $\{\Gamma_4, \Gamma_5\}$ との混成を通して磁場と結合する。外部磁場による 2 次摂動 [85] を考えると、CMCB-KL 系と磁場の相互作用は以下で与えられる。

$$\mathcal{H}_Z = h \sum_{i\alpha\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'}^z c_{i\alpha\sigma'} + \Delta_f(h) \sum_i T_i^z, \quad (4.8)$$

ここで $h = \mu_B H$ は伝導電子の Zeeman エネルギーを表す。また、外部磁場は z 軸方向を向いていると仮定した¹⁴。第 1 項は伝導電子スピンの Zeeman 効果を表し、 g 因子は $g = 2$ とした。また、擬スピンの Zeeman 分裂を記述する $\Delta_f(h)$ は $\Gamma_{3,4,5}$ 状態 (第 1.3.1 節参照) の結晶場ハミルトニアンのエネルギー固有値 $E_{3,4,5}$ [86] を用いて $\Delta_f(h) = 4(g_J h)^2 \left(\frac{1}{E_5 - E_3} - \frac{7}{3(E_4 - E_3)} \right)$ と表される。 g_J は Lande の g 因子であり、Hund 則によって決まる f^2 電子配置の $J = 4$ 多重項に対しては $g_{J=4} = 4/5$ と与えられる。この式の導出では簡単のため、励起 J 多重

¹⁴磁場が $\mathbf{H} = h(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$ と与えられる場合、擬スピンの Zeeman 項は

$$\mathcal{H}_Z = \Delta_f(h) \sum_i \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} T_i^z + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2\theta \cos 2\varphi T_i^x \right), \quad (4.9)$$

と記述される。

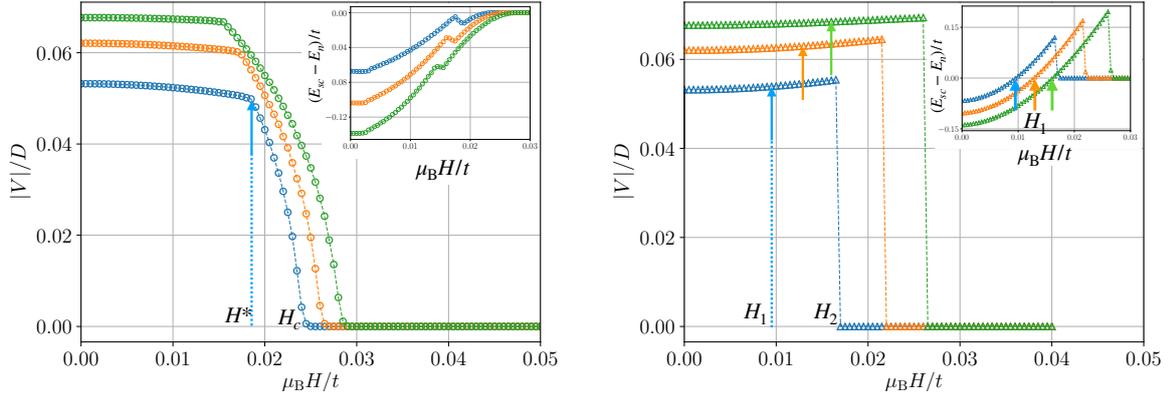


図 4.6: 秩序変数の磁場依存性。青色、橙色、及び緑色のマーカーはそれぞれ $\mu/t = -3.0$ 、 -2.5 及び -2.0 の値に対応する。温度 $T/D = 2.5 \times 10^{-4}$ 及び \mathbf{k} 点の分割数 300^2 に対して、有限サイズ効果を避けるため近藤カップリングを $J/D = 0.4$ に取る。ただし、 $J/D = 0.2$ に対しても計算を行っており、定性的に同じ結果を得ている。

項との混成は無視している。擬スピンの Zeeman 分裂 $\Delta_f(h)$ は磁場の方向でなく、結晶場分裂の詳細に依存して正負両方の値を取るため、以下では $\delta_f \equiv \Delta_f(h)/h^2$ をパラメタとして扱い、その物性への影響を調べる。 δ_f の変化は後に示す臨界磁場の値をスケールするだけであるので、ここでは $\delta_f t = \pm 400$ の結果のみ示す。

4.2.2 秩序変数の磁場依存性

前節と同様に反復法を用いて自己無撞着方程式 (4.2a)-(4.2c) の数値解を計算する。収束条件も前節と同様に、平均場および擬フェルミオンの粒子数の相対誤差に対する閾値を 10^{-4} に選ぶ。また、常伝導相において電子面と正孔面が十分に離れ、フルギャップ超伝導を実現するようなパラメタ $\mu \leq -2t$ について調べる。

図 4.6 に平均場の磁場依存性を示す。図 4.6(a)[図 4.6(b)] は $\delta_f t = -400(+400)$ に対する結果を表す。また、挿入図は超伝導状態 (E_{sc}) と常伝導状態 (E_n) の全エネルギーの差を表している。図 4.6 中の全てのパラメタに対して、 $|V_{1\uparrow}| = |V_{2\downarrow}| \simeq |V_{1\downarrow}| = |V_{2\uparrow}|$ 及び $n_f = 1$ が成立する。 $\alpha = 1$ の平均場に注目すると、前節とは異なり、平均場が $\| |V_{1\uparrow}| - |V_{1\downarrow}| \| \sim h \ll t$ のようにわずかにスピン分極しているため、図中ではその平均値を示している。この分裂は伝導電子の Zeeman 分裂によってスピン $\uparrow(\downarrow)$ の伝導電子の Fermi 準位上における状態密度が減少 (増加) することに起因する。

図 4.6(a) において秩序変数が $H > H^*$ で急激に減少し、 $H = H_c$ において 2 次相転移することがわかる。一方、図 4.6(b) では、磁場の小さい領域において秩序変数がわずかに増強されている。これは非 Kramers 二重項が Zeeman 分裂することで擬フェルミオンの共鳴準位 $\varepsilon_f \pm \Delta_f(h)/2$ 上の伝導電子の状態密度が大きくなることに起因する。この増強の後、秩序変数は $H = H_2$ で不連続な 1 次転移を示す。実際、挿入図の常伝導状態とのエネルギー差は $H = H_1 < H_2$ を境に超伝導状態が不安定になっており、 $H_1 < H < H_2$ の領域では準安定状態として存在することを示している。

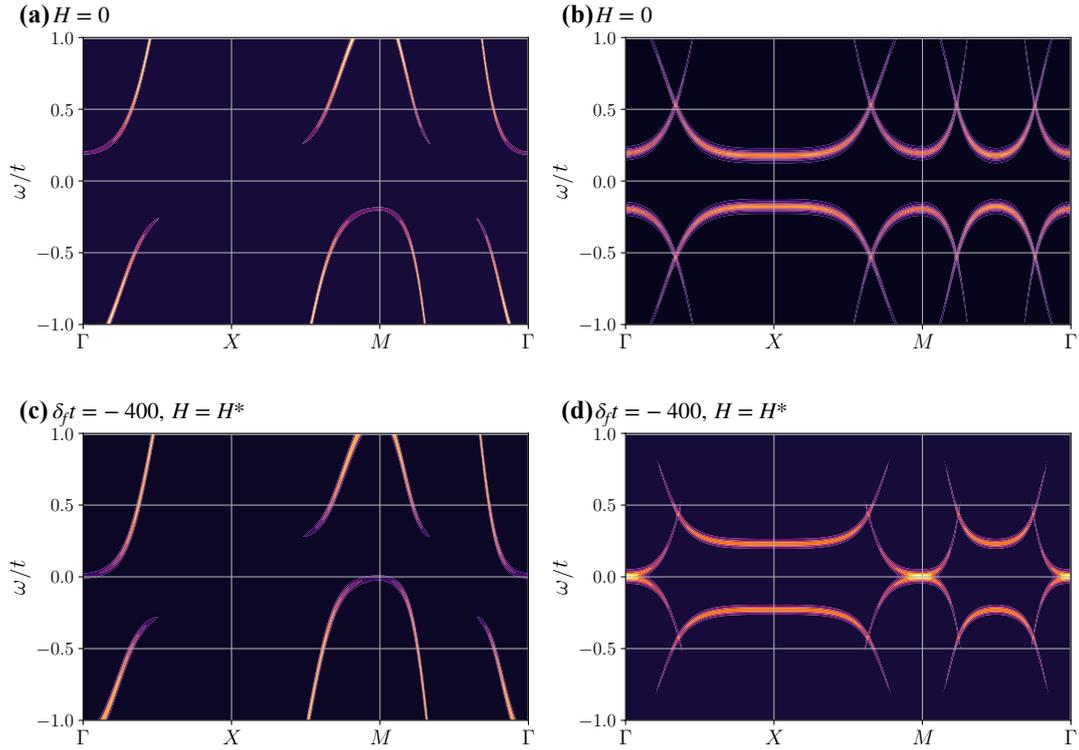


図 4.7: 伝導電子 [パネル (a),(c)] 及び擬フェルミオン [パネル (b),(d)] の一粒子スペクトル。 $\mu/t = -3.0$ 。スペクトル関数の計算には Lorentz 型のデルタ関数 $\delta(x) = \eta/(\pi(\eta^2 + x^2))$, $\eta = 0.02t$ を扱った。図中の横軸は正方格子上的高対称点 $\Gamma = (0, 0)$, $X = (\pi, 0)$, $M = (\pi, \pi)$ を結ぶ運動量を表す。

これらの磁場誘起相転移の起源を調べるために、伝導電子と擬フェルミオンのスペクトル関数 [式 (B.12a)-(B.12b) 参照] を計算する。以下では $\mu/t = -3.0$ とする。図 4.7 は磁場による 2 次相転移を示す $\delta_f t = -400$ [図 4.6(a)] に対する結果を表す。左 (右) 側のパネルは伝導電子 (擬フェルミオン) の $|\omega| \leq t$ における一粒子スペクトルを表す。 $H = 0$ におけるスペクトルはフルギャップな構造を示している。磁場を印加すると、準粒子のエネルギー分散のうち Γ 点付近の伝導バンドの底 (M 点付近の価電子バンドの頂点) が Fermi 準位に向かって下降 (上昇) する。図 4.7(c) 及び (d) に示したように、 $H = H^*$ に達したところでフルギャップ状態からギャップレス状態へと Fermi 面のトポロジーが変化する Lifshitz 転移が起こり、 $H^* < H < H_c$ では Γ 点及び M 点近傍に Bogoliubov 準粒子の Fermi 面 (Bogoliubov-Fermi 面 [87]) が形成される。このような磁場印加による Fermi 面の形成は比熱の温度依存性などの熱力学的な性質に反映されることが期待される。

一方で、超伝導状態から常伝導状態への 1 次転移が見られた $\delta_f t = +400$ の場合 (図 4.8)、超伝導状態が不安定になる $H = H_1$ においても伝導電子のスペクトル (図 4.8(e) 及び (f)) には $H = 0$ の結果と比べて定性的な変化は見られていないが、磁場の増強に伴って X 点近傍の重い準粒子バンドが Fermi 準位に向かって近づいている。準安定状態の終点 $H = H_2$ において、この準粒子バンドが Fermi 準位に達する一方、伝導電子のスペクトルは Fermi 準位近傍に波動関数の重みを持たず、フルギャップ状態を保ったまま 1 次転移する。

以下では δ_f の符号に依存して生じる磁場誘起相転移の機構について議論する。図 4.9 は

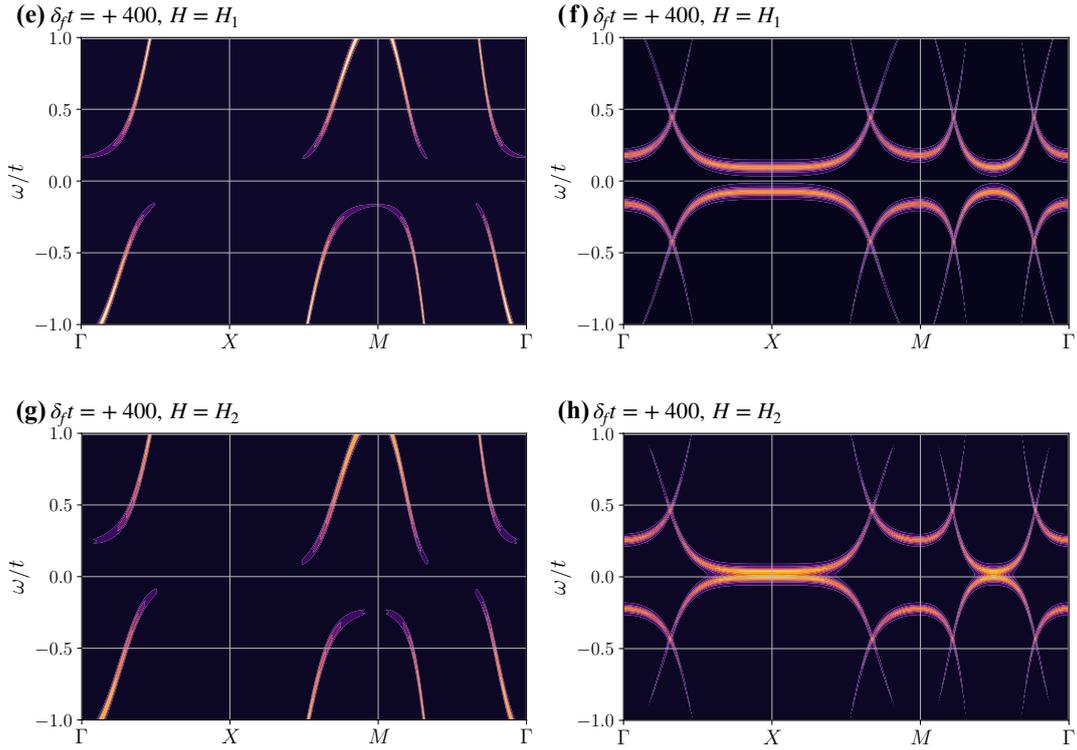


図 4.8: 伝導電子 [パネル (e),(g)] 及び擬フェルミオン [パネル (f),(h)] の一粒子スペクトル。 $\delta_f t$ の値を除いて図 4.7 と同じパラメタを使用。

磁場印加によって生じる Lifshitz 転移の概略を示す。図 4.9(a) において、準粒子のエネルギー分散を黒色の実線で示した。点線は南部表示の伝導電子のバンド構造を表し、左右の放物線はそれぞれ ξ_{k1} 及び $(-\xi_{k2})$ に対応する。また、水平の破線は Fermi 準位を表す。図 4.9(a) では式 (4.3b) で与えられる Bloch ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_{k\alpha}$ の $\alpha = 1$ ブロックによって記述される分散を示しているが、 $\alpha = 2$ のブロックは粒子正孔対称な分散を与える。磁場の増加に伴って非 Kramers 二重項の共鳴準位が分裂し、 $\delta_f < 0$ の場合には伝導バンドが下降し、 $\delta_f > 0$ の場合には価電子バンドが上昇することで Fermi 準位を横切り、図 4.9(b) に示したような Bogoliubov-Fermi 面が形成される。

$\delta_f > 0$ の場合、平坦な準粒子バンドが $H = H_2$ において Fermi 準位に到達し、凝縮エネルギーを大きく損失するために非 Kramers 二重項の Zeeman 分裂によるエネルギー利得が上回るようになる。したがって、超伝導状態から擬スピンの完全に分極した常伝導状態への 1 次転移が生じる。これは従来の BCS 理論においてスピン一重項を組んだ Cooper 対が壊されることのアナロジーで、今回の系では局在スピンと伝導電子の近藤一重項が破壊されることによる相転移現象である。一方、 $\delta_f < 0$ の場合、 $\Gamma(M)$ 点近傍の準粒子バンドは X 点近傍に比べてバンドの曲率が大きいいため、Lifshitz 転移に伴う凝縮エネルギーの損失は $\delta_f > 0$ の場合に比べて小さいと期待される。そのため、ギャップレス超伝導状態が $H^* \leq H \leq H_c$ の有限な範囲で存在すると考えられる。これらの臨界磁場の値については以下のようにして見積もることができる。凝縮エネルギーの利得を Zeeman エネルギーが上回った時に相転移が起こることから、臨界磁場の値は $|\delta_f|(\mu_B H)^2 \simeq |V|^2/D \simeq T_c$ と

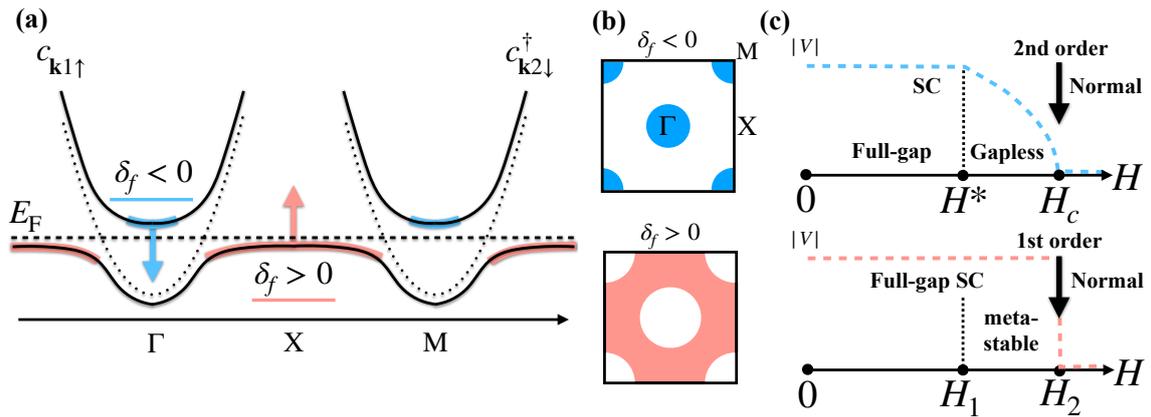


図 4.9: 磁場誘起相転移の概略図。(a):超伝導状態のエネルギー分散関係。(b):Bogoliubov-Fermi面の概略図。 $\delta_f < 0(> 0)$ の場合には小さい(大きい)Fermi面が形成される。(c):秩序変数の磁場依存性および相図の概略図。

見積もられる。ここで T_c は超伝導転移温度を表す。 $T_c \sim 1[\text{K}]$ 及び $|\delta_f| \sim 10^{-2}[\text{K}^{-1}]$ を仮定すれば $H \sim 10[\text{T}]$ において相転移が生じると期待される。

本節の最後に δ_f の符号について述べておく。式 (4.8) から、 δ_f の符号は結晶場ハミルトニアン of 励起状態 $\{\Gamma_4, \Gamma_5\}$ の分布によって決まる。立方対称結晶場中の f^2 電子配置 ($J = 4$ 多重項) のエネルギーダイアグラム [86] によると、非 Kramers 二重項が基底状態となるパラメタ領域では $E_4 < E_5$ が広い範囲で実現するため、 $\delta_f < 0$ の方が実現しやすいと考えられる。ゆえに、フルギャップ超伝導からギャップレス超伝導への磁場誘起相転移の検出は我々の提案した超伝導発現機構を同定するための手がかりの1つとなる。

5 渦束縛状態の物性とその微視的な起源

本章では超伝導の代表的な物性の1つである量子渦の内部に生じる低エネルギー準粒子の物理的性質を明らかにする。

一般に超伝導体は磁場への応答によって2種類に分類される [88]。多くの金属単体に代表される第1種超伝導体は磁束を内部から排除し、臨界磁場に達すると常伝導状態へと相転移する。一方、第2種超伝導体に磁場を印加すると、下部臨界磁場を超えたところで磁束が超伝導体の内部に侵入する。この時、部分的に超伝導が壊れることで秩序変数が空間非一様性を獲得し、量子渦が形成される。このような超伝導状態における渦の物理はこれまでも広く研究されてきた [89]。その具体的な例の1つとして、磁場を印加した s 波超伝導体が渦を形成することで生じる低エネルギー束縛状態、Caroli-de Gennes-Matricon モード (CdGM モード) が知られている [90]。また、鉄系超伝導体におけるトポロジカルに非自明な渦束縛状態は量子計算への応用を目指し、研究がなされている [91–93]。これらの実空間における低エネルギー準粒子の励起スペクトルは走査型トンネル顕微鏡を用いた測定によって実際に観測されている [94]。

前節までの一様系に対する解析の結果、本研究で提案した超伝導状態においては (i) 従来の BCS 超伝導体よりも長い磁場侵入長を持つ。(ii) Bogoliubov-Fermi 面の出現を伴う磁場誘起相転移が存在する。など、BCS 理論との差異が存在することを明らかにした。したがって、秩序変数の空間非一様性を伴う渦束縛状態の性質にも BCS 超伝導との差異が現れ、その検出が超伝導発現機構の同定に向けた手がかりになると期待できる。

以下では CMCB-KL 模型における超伝導渦の性質の解明を目指す。前章と同様に局在スピンの自由度として非 Kramers 二重項を考え、平均場理論を用いて超伝導状態を記述する。まずは平均場の空間非一様性を考慮した実空間強束縛模型を数値的に解くことで、渦の物理的な性質を明らかにする。また、渦の特性の物理的起源を明らかにするため、実空間表示の Green 関数を用いた解析を行う¹⁵。Green 関数の従う Dyson-Gor'kov 方程式に対して準古典近似を適用し、Eilenberger 方程式 [95] を導出、秩序変数の空間非一様性による超伝導状態への影響を記述するための理論形式を構築する。また、BCS 超伝導体中の渦束縛状態の解析に用いられた Kramer-Pesch 近似 [96, 97] を適用することで、本研究で提案した超伝導状態における CdGM モードの準粒子励起スペクトルを導出する。

5.1 強束縛模型における Bogoliubov-de Gennes 方程式の数値解析

5.1.1 平均場理論

実空間強束縛模型を以下のように導入する。本節でも局在スピンの自由度は非 Kramers 二重項の擬スピン T_i を選び、前章 [式 (4.1)] と同じ CMCB-KL 模型を考える。また、磁束が超伝導薄膜に侵入していると仮定し、2次元正方格子上の模型を考える。伝導電子の運動エネルギーは簡単のために等方的な電子面と正孔面を1枚ずつ持つ模型 [式 (4.7), $\mu < 0$] を採用する。この時、電子バンド ξ_{k1} の底から測った Fermi エネルギーは $E_F = 4t + \mu$ に

¹⁵Green 関数法の基礎事項については付録 A 参照。

よって与えられる。本節では秩序変数の非一様性を考慮するため、運動エネルギーについても以下の実空間表示を用いる。

$$\mathcal{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha \sigma} \left(c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\alpha\sigma} + \text{h.c.} \right) - \mu \sum_{i\alpha\sigma} \sigma_{\alpha\alpha}^z n_{i\alpha\sigma} \quad (5.1)$$

第1項のサイトについての和は正方格子上の最近接格子点の組について取る。以下では実空間の座標を $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i)$ 、 $X_i = i_x - (N_x - 1)/2$ ($i_x = 0, \dots, N_x - 1$) 及び $Y_i = i_y - (N_y - 1)/2$ ($i_y = 0, \dots, N_y - 1$) と表し、格子点数は $N = N_x N_y$ によって与える。

前節までと同様に平均場[式(4.2a)-(4.2b)]を導入し、超伝導状態を記述する以下のBdGハミルトニアンを自己無撞着に解く。

$$\mathcal{H}_{\text{BdG}} = \sum_{\alpha} \vec{\Psi}_{\alpha}^\dagger \hat{\mathcal{H}}_{\alpha} \vec{\Psi}_{\alpha} + \text{const.}, \quad (5.2a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\alpha} = \begin{pmatrix} \hat{\xi}_{\alpha} & 0 & \hat{V}_{\alpha\uparrow}^\dagger \\ 0 & -\hat{\xi}_{\alpha}^T & \hat{W}_{\alpha\downarrow}^\dagger \\ \hat{V}_{\alpha\uparrow} & \hat{W}_{\alpha\downarrow} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2b)$$

ここで $\vec{\Psi}_{\alpha} = (\vec{c}_{\alpha\uparrow}, \vec{c}_{\alpha\downarrow}^\dagger, \vec{f}_{\alpha})^T$ は南部基底であり、 $\vec{c}_{\alpha\sigma} = (c_{1\alpha\sigma}, c_{2\alpha\sigma}, \dots, c_{N\alpha\sigma})^T$ 及び $\vec{f}_{\alpha} = (f_{1\alpha}, f_{2\alpha}, \dots, f_{N\alpha})^T$ である。各ブロックの N 次元正方行列の要素は $(\hat{\xi}_{\alpha})_{ij} = t_{ij} - \mu\sigma_{\alpha\alpha}^z \delta_{ij}$ 、 $(\hat{V}_{\alpha\uparrow})_{ij} = V_{i\alpha\uparrow} \delta_{ij}$ 及び $(\hat{W}_{\alpha\downarrow})_{ij} = W_{i\alpha\downarrow} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \delta_{ij}$ と与えられる¹⁶。ただし、 $t_{ij} = -t$ は (i, j) が最近接格子点の組の時のみ値を取る。

5.1.2 孤立渦に対する数値計算

以下では式(5.1)に与えたBdGハミルトニアンの運動エネルギー項に開放端条件を課す。また、電子面と正孔面が運動量空間内で離れた状況を仮定し、 $\mu/t = -3$ ($E_F/t = 1$) とする。自己無撞着方程式[(4.2a)-(4.2a)]は反復法を用いて数値解を求める。この時、収束判定の条件は各格子点上の平均場の相対誤差に対する閾値を 10^{-4} とする。孤立した渦の性質を調べるため、超伝導体に侵入した磁束同士が互いに十分離れていると見なせるような弱い磁場を仮定する。このような弱磁場の極限では磁束量子1個分の磁場が磁場侵入長の2乗程度の面積に広まることに加えて、CMCB-KLモデルの超伝導状態における磁場侵入長はBCS理論における典型的な値よりも長いという特徴を考慮し、ベクトルポテンシャルによる影響は無視して電子の速度ポテンシャルの位相欠陥として超伝導渦を記述する。磁束量子1個分の超伝導渦を記述するため、平均場の初期条件として以下の空間非一様な値を出発にとる。

$$V_{i\alpha\uparrow} = |V_{i\alpha\uparrow}| \exp[i\theta_{i\alpha\uparrow}], \quad (5.3a)$$

$$W_{i\bar{\alpha}\downarrow} = |W_{i\bar{\alpha}\downarrow}| \exp[i\theta_{i\bar{\alpha}\downarrow}] \quad (5.3b)$$

ただし、整数 $\nu_{\alpha\sigma} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ に対して $\theta_{i\alpha\sigma} = \nu_{\alpha\sigma} \tan^{-1}(Y_i/X_i)$ と定義する。 $\varphi(\mathbf{R}_i) \equiv \tan^{-1}(Y_i/X_i)$ は2次元極座標における各格子点の方位角を表す。CMCB-KLモデルの超伝導

¹⁶平均場が空間非一様の場合も $\varepsilon_f = 0$ とおけば、 $\sum_{\alpha} \langle f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} \rangle = 1$ を満たす。

状態における渦度はそれぞれの平均場の渦度の差 $\delta\nu_\alpha = \nu_{\alpha\uparrow} - \nu_{\alpha\downarrow}$ によって与えられる。これは超伝導状態を記述する秩序変数である複合体ペア振幅 $\Phi_{i\alpha\alpha'\sigma\sigma'} \equiv \langle \mathbf{T}_i \cdot c_{i\alpha\sigma} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} c_{i\alpha'\sigma'} \rangle$ が平均場理論では

$$\Phi_{i\alpha\alpha'\sigma\sigma'} \propto |V_{i\alpha\uparrow}| |W_{i\alpha\downarrow}| \exp[-i\delta\nu_\alpha \varphi(\mathbf{R}_i)] \quad (5.4)$$

と分解されることにも表れている。したがって、 $(\nu_{\alpha\uparrow}, \nu_{\alpha\downarrow}) = (1, 0)$ における超伝導状態の物性と $(\nu_{\alpha\uparrow}, \nu_{\alpha\downarrow}) = (0, -1)$ における超伝導状態の物性は全く等価である。ゆえに、以下では磁束量子1個分の超伝導渦を調べる場合には $\nu_{\alpha\uparrow} = 1$ 及び $\nu_{\alpha\downarrow} = 0$ に選ぶ。また、比較のために、系の中央に渦ではなく不純物ポテンシャル (次節参照) を導入した場合も計算する。

5.1.3 トポロジカル欠陥としての孤立渦

まずは超伝導渦の特徴的な長さスケールについて調べる。BCS 超伝導において、長さスケール ξ のパラメタ依存性はバルクの超伝導ギャップ Δ 及び Fermi 速度 v_F に対して $\xi \sim v_F/\Delta$ と与えられる。一方、CMCB-KL 模型の超伝導における長さスケールに現れ得るエネルギースケールには2つの候補がある。1つは直接ギャップの大きさを特徴付ける $|V| = |V_{\alpha\uparrow}| = |W_{\alpha\downarrow}|$ であり、実際に複合体ペア振幅や Cooper 対の半径は $\sim v_F/|V|$ によって与えられている (第3.2.2節参照)。もう1つが近藤ギャップ $E_g \sim \rho(0)|V|^2$ である。ここで、 $\rho(0)$ は伝導電子の Fermi 準位上の状態密度である。このように、CMCB-KL 模型の超伝導における空間変調の長さスケールのパラメタ依存性は非自明であるため、まずは秩序変数の空間変調を調べ、その長さスケールを明らかにする。

図5.1(a)にCMCB-KL模型における平均場の振幅の空間依存性を示す。得られた平均場の絶対値は $Y = 0$ について対称であるため、超伝導渦の中心付近での空間変調に着目し、 $Y_i = 1/2$ における断面を示した。また、図5.1(a)では $|V_{i1\uparrow}| = |V_{i2\uparrow}| = |W_{i1\downarrow}| = |W_{i2\downarrow}| \equiv |V_i|$ という関係がパラメタに依存せずに満たされている。平均場の振幅は超伝導渦の中心付近でわずかに抑制されているが、格子定数程度の距離でバルクの値に回復する。また、平均場の空間変調は実空間における平均値 $|\bar{V}| = \sum_i |V_i|/N$ に対する規格化の下でよくスケールされていることがわかる。このようなパラメタに依存しない振る舞いは、BCS理論における s 波超伝導の典型的な振る舞いとは対称的である。

比較のため、図5.1(b)に引力 Hubbard 模型 (付録E参照、以下ではBCS模型と呼ぶ。) に対する BdG 方程式を自己無撞着に解いて得たギャップ関数の空間依存性を示した。図5.1(b)において、超伝導渦の半径はギャップ関数の値が小さくなるにつれて広がっていく様子が見られる。一方で、BCS理論においてもギャップ関数の値が大きい場合には超伝導渦の長さスケールが小さくなる様子が見られており、CMCB-KL模型の超伝導における短い長さスケールの出現は伝導電子が有効的に大きな平均場を感じていることを示唆していると考えられる。この性質については第5.2節において、近藤系の超伝導を特徴付けるペアポテンシャルの構造と関連することを明らかにする。

図5.1(c)(d)では、長さスケールのパラメタ依存性を明らかにするため強束縛模型の離散メッシュに対する平均場の微分 $\delta|V(X_i + 1/2)| = |V(X_i + 1)| - |V(X_i)|$ を計算した結果を示す。図5.1(c)及び(d)はそれぞれCMCB-KL模型及び、BCS模型における平均場の

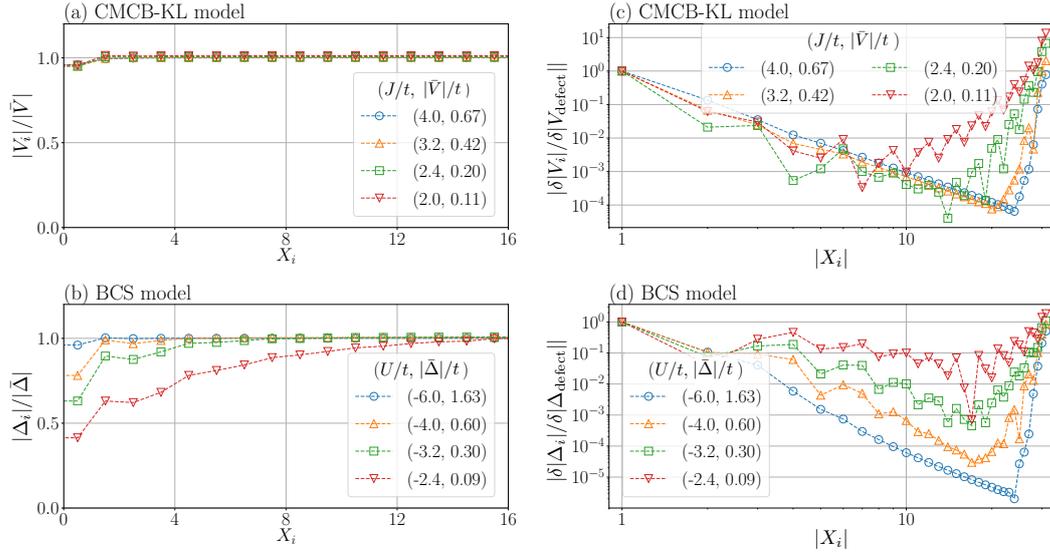


図 5.1: $N_x = N_y = 64$ に対する超伝導渦が存在する場合の自己無撞着方程式の数値解 ($Y_i = 1/2$)。パネル (a)(b) では、平均場の大きさはそれぞれの実空間平均 (a): $|\bar{V}| = \sum_i |V_i|/N$ 及び (b): $|\bar{\Delta}| = \sum_i |\Delta_i|/N$ で規格化した値を示している。右列のパネルは平均場の微分 (c): $\delta|V(X_i + 1/2)| = |V(X_i + 1)| - |V(X_i)|$ 及び (d): $\delta|\Delta(X_i + 1/2)| = |\Delta(X_i + 1)| - |\Delta(X_i)|$ を表す。 $X_i = 0$ と $X_i = 32$ はそれぞれ超伝導渦の中心と、系の y 軸に平行な境界の座標を表す。各パネルにおいて、マーカーの形は計算に使ったパラメタの値と対応している。詳細は各図を参照。Fermi エネルギーは $E_F/t = 1$ であり、温度は $T = 0$ としている。

微分の両対数プロットを示す。ここで、微分の値は渦の存在する $X_i = 1/2$ の値で規格化している。図 5.1(c)(d) において、 k_F^{-1} 程度の周期を持つ Friedel 振動が見られ、また微分値は渦の中心 ($X_i = 0$) と系の境界 ($X_i = 32$) から離れるに従って減衰する。

図 5.1(c) において、CMCB-KL 模型の微分係数の減衰の長さスケールは渦の中心付近においてほとんどパラメタに依存しない。一方で、系の境界付近では $|\bar{V}|$ が小さくなるに従って減衰長が大きくなる様子が見られている。この振る舞いは $\xi_c = v_F/|V|$ で与えられるコヒーレンス長に整合しており、渦の中心付近ではコヒーレンス長とは別の長さスケールが生じている可能性を示唆している。参考までに BCS 模型に対する同様のプロットを図 5.1(d) に示した。渦の中心付近及び系の境界近傍における減衰の長さスケールはどちらもパラメタに依存し、 $|\bar{\Delta}|$ が小さくなるにつれて増大する様子が見られる。

CMCB-KL 模型における特徴的な長さスケールが渦特有の性質であることを示すため、位相欠陥ではない不純物ポテンシャルが存在する場合の自己無撞着方程式の解の性質を調べる¹⁷。そのため、BdG ハミルトニアンに対して、以下で与えられる非磁性の不純物ポテンシャル U_{imp} を加える。

$$U_{\text{imp}} = \sum_{i\alpha} u_i (n_{i\alpha\uparrow} + n_{i\alpha\downarrow} + n_{if\alpha}) \quad (5.5)$$

ここで $n_{if\alpha} = f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha}$ は擬フェルミオンの粒子数演算子である。サイトについての和は原点付近の格子点 $(X_i, Y_i) = (\pm 1/2, 1/2)$ 及び $(\pm 1/2, -1/2)$ について取る。ここでは伝導電

¹⁷秩序変数の初期条件 [式 (5.3a)-(5.3b)] を $\nu_{\alpha\sigma} = 0$ として計算する。

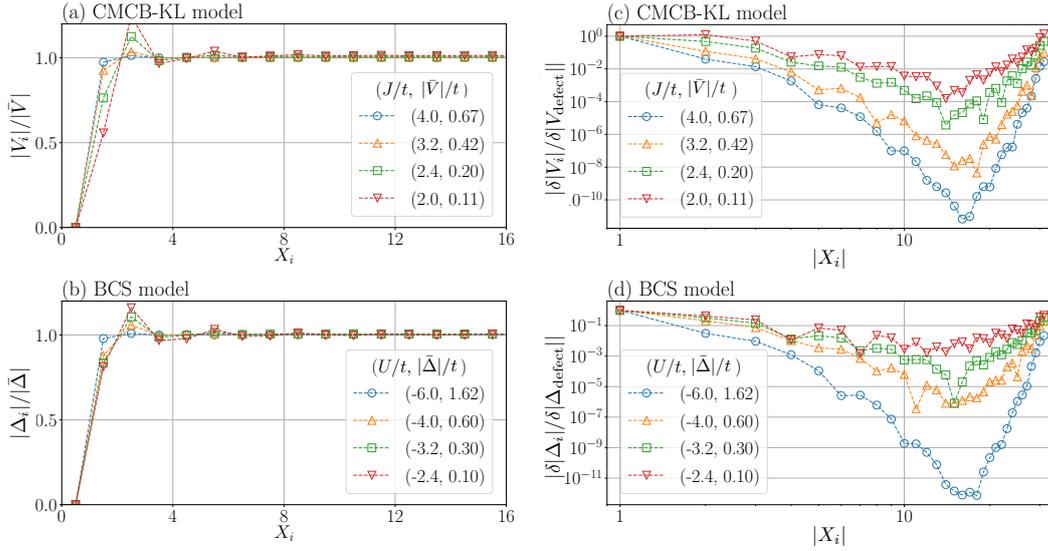


図 5.2: 不純物ポテンシャルが存在する場合の平均場の自己無撞着解。(a)(b) はそれぞれ CMCB-KL 及び BCS 理論における平均場の振幅、(c)(d) は平均場の微分係数を表す。ここでの計算には図 5.1 と同じパラメタを用いている。

子と擬フェルミオンが不純物サイト上には存在しないように $u_i/t = 40$ に選び、擬フェルミオンの拘束条件は不純物サイト上でのみ $\sum_{\alpha} \langle f_{i\alpha}^{\dagger} f_{i\alpha} \rangle = 0$ とする。図 5.2 に自己無撞着方程式の解 [図 5.2(a) 及び図 5.2(b)] とその微分係数 [図 5.2(c) 及び図 5.2(d)] を示した。不純物ポテンシャルが存在する場合には CMCB-KL 模型 [図 5.2(a)]、BCS 模型 [図 5.2(b)] は互いに似た振る舞いを示している。特に、超伝導渦 [図 5.1(b)] の存在時に見られたようなパラメタに依存しない長さスケールは今回の計算結果には現れておらず、その特徴的な振る舞いは CMCB-KL 模型における渦特有の性質であることがわかる。

5.1.4 渦中心近傍の準粒子スペクトル

前節では CMCB-KL 模型における渦近傍の空間変調がパラメタに依存しない格子定数程度の長さスケールによって特徴付けられることを明らかにした。そのため、渦束縛状態の性質にも BCS 理論とは異なる特徴が見られると期待される。そこで本節では孤立渦の出現に伴って生じる準粒子の低エネルギー領域における性質を調べる。BdG ハミルトニアン \hat{H}_{α} を対角化することによって波動関数の実空間分布とエネルギー固有値 $\{E_{\gamma}^{\alpha}\} (\gamma = 1, 2, \dots, 3N)$ は固有状態を表す。) を得ることができる。この 2つの情報を結びつけるため、エネルギー固有状態の実空間における広がりを表す以下の量 R_{γ}^{α} を導入する。

$$R_{\gamma}^{\alpha} = \sum_{I=(i,\zeta)} \sqrt{X_i^2 + Y_i^2} |U_{I\gamma}^{\alpha}|^2 \quad (5.6)$$

ここで $U_{I\gamma}^{\alpha} = (\hat{U}^{\alpha})_{I\gamma}$ は BdG ハミルトニアンの固有状態の波動関数を表し、 $(\hat{U}^{\alpha\dagger} \hat{H}_{\alpha} \hat{U}^{\alpha})_{\gamma\gamma'} = E_{\gamma}^{\alpha} \delta_{\gamma\gamma'}$ によって与えられる。 $I = (1, 2, \dots, 3N)$ は格子点 \mathbf{R}_i とフェルミオンの自由度 $\zeta = (c_{\alpha\uparrow}, c_{\alpha\downarrow}^{\dagger}, f_{\alpha})$ をまとめたインデックスである。CMCB-KL 模型における平均場はほとんど空間的に一様であると見なせるため [図 5.1(a) 参照]、以下では自己無撞着方程式を解

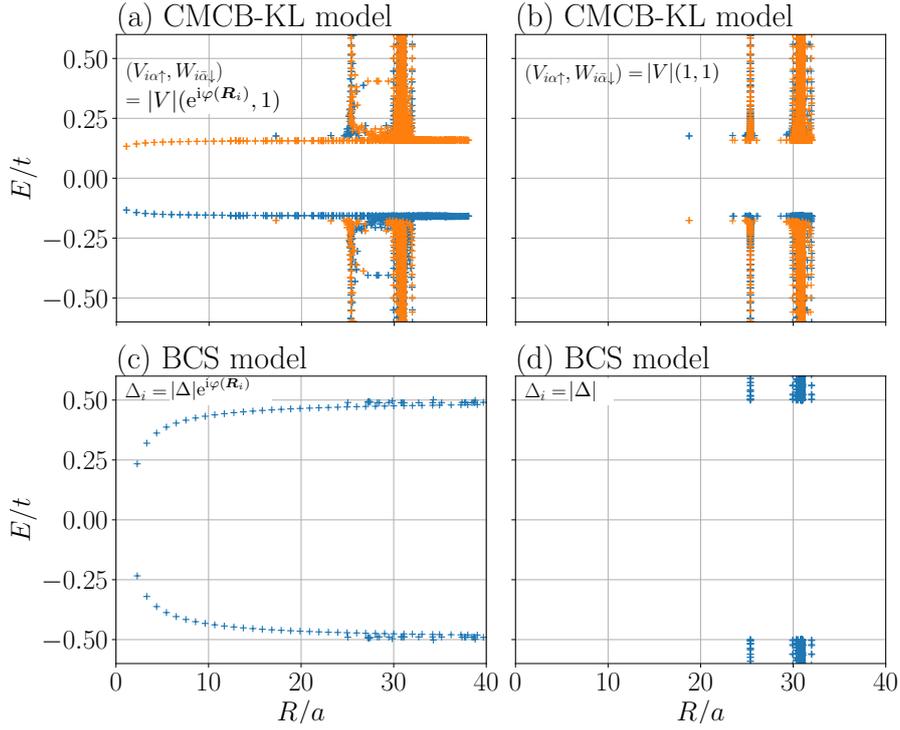


図 5.3: 固有値 $\{E_\gamma\}$ の $\{R_\gamma\}$ に対する分散関係。 $|V|/t = 0.5$ に対して、(a) $(V_{i\alpha\uparrow}, W_{i\bar{\alpha}\downarrow}) = |V|(e^{i\varphi(\mathbf{R}_i)}, 1)$ (渦度 $\nu = 1$) (b) $(V_{i\alpha\uparrow}, W_{i\bar{\alpha}\downarrow}) = |V|(1, 1)$ ($\nu = 0$) の結果を表す。青色と橙色のマーカーはそれぞれ $\hat{H}_{\alpha=1}$ と $\hat{H}_{\alpha=2}$ の寄与を表す。(c) 及び (d) は $|\Delta|/t = 0.5$ とした BCS 模型の結果を示している。その他のパラメタは $E_F/t = 1$ 、 $N_x = N_y = 80$ としている。

く代わりにペアポテンシャル $(V_{i\alpha\uparrow}, W_{i\bar{\alpha}\downarrow}) = |V|(e^{i\nu\varphi(\mathbf{R}_i)}, 1)$ を用いて計算を行う¹⁸。整数 ν は渦度であり、 $\nu = 0$ は渦がない場合を表す。格子点数は $N_x = N_y = 80$ とする。

図 5.3 に Fermi 準位近傍の $\{E_\gamma^\alpha\}$ と $\{R_\gamma^\alpha\}$ の関係を示す。図 5.3(a) 及び図 5.3(b) はそれぞれ渦が存在する場合 ($\nu = 1$) 及び存在しない場合 ($\nu = 0$) の結果を表す。図 5.3(a)-(b) に示した両方の場合において、 $|E|/t \gtrsim 0.2$ の領域では R_γ (~ 30) が E_γ に依存しないという特徴的な振る舞いが見られる。この振る舞いは一様解 $|U_{I\gamma}|^2 = 1/(3N)$ を仮定することで得られる値 $R_\gamma \sim 0.4\sqrt{N} \sim 30$ と整合しており、バルクに現れる空間的に広がった状態に起因していると考えられる。

一方で、渦を仮定した場合 [図 5.3(a)] の低エネルギー領域には $R_\gamma \simeq 0$ まで続くほとんど平坦なブランチが現れており、低エネルギー領域に存在する固有状態が渦の中心近傍に局在していることを示唆している。これらの特徴的な振る舞いは BCS 模型に対する同様のプロットにも現れており、ペアポテンシャル $|\Delta_i| = |\Delta|e^{i\nu\varphi(\mathbf{R}_i)}$ を用いて数値計算を行った結果を図 5.3(c) ($\nu = 1$) 及び図 5.3(d) ($\nu = 0$) に示した。CMCB-KL 模型と BCS 模型の結果を比較すると、後者の方が渦中心近傍のブランチが R_γ に対して鋭く変化している点に違いがあることがわかる。

波動関数の広がり [式 (5.6)] の計算を通してバルクのエネルギーギャップよりも低エネルギー

¹⁸本節以降では、超伝導状態を記述するために BdG ハミルトニアンにパラメタとして導入した平均場をペアポテンシャルと呼び、自己無撞着方程式の解と区別する。

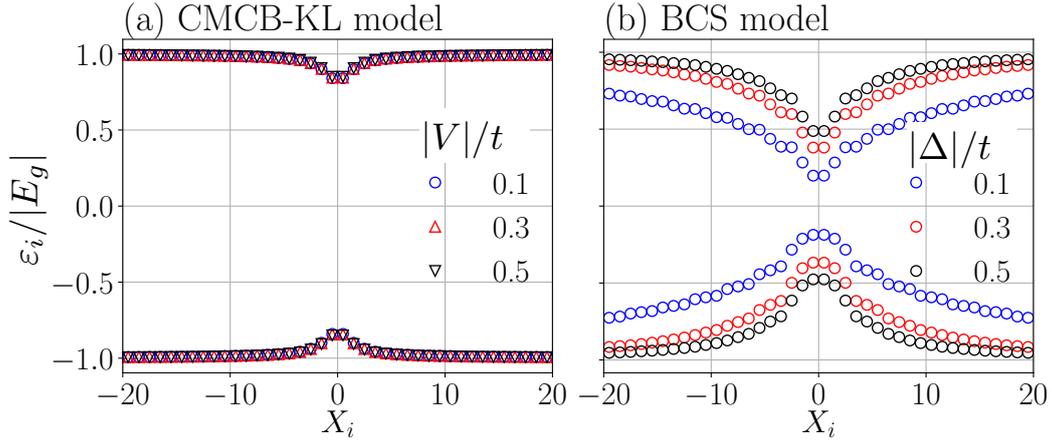


図 5.4: エネルギー $\varepsilon_{i,\zeta=\uparrow}$ の X_i に対する依存性。エネルギーの値はバルクギャップ $|E_g|$ に対して規格化している。図 5.4(a) において、青色の円、赤色の上向き三角、黒色の下向き三角のマークはそれぞれ $|V|/E_F = 0.1, 0.3, 0.5$ に対応する。図 5.4(a) では青、赤、黒のマークは $|\Delta|/E_F = 0.1, 0.3, 0.5$ を表す。 $N_x = N_y = 120$ 。

ギーの固有状態は中心付近への局在性を示すことが分かった。次に渦中心付近に出現する低エネルギー準粒子のエネルギー分散を調べるため、局所状態密度 $\rho_I(\omega) = \sum_{\gamma} |U_{I\gamma}|^2 \delta(\omega - E_{\gamma})$ のエネルギー分布について考える。そこで局所状態密度 $\rho_I(\omega)$ の低エネルギー領域の振る舞いを記述する以下の関数 $F_I(\omega)$ を導入する。

$$F_I(\omega) = \frac{\sum_{\Lambda_- < E_{\gamma} < \Lambda_+} |U_{I\gamma}|^2 \delta(\omega - E_{\gamma})}{\sum_{\Lambda_- < E_{\gamma} < \Lambda_+} |U_{I\gamma}|^2} \quad (5.7)$$

ここではカットオフ Λ_{\pm} に対して、規格化条件 $\int_{\Lambda_-}^{\Lambda_+} d\omega F_I(\omega) = 1$ を課す。このカットオフを渦のない場合のエネルギーギャップの最小値 E_g に選ぶことで、 $\Lambda_- < E_{\gamma} < \Lambda_+$ を満たす低エネルギー状態による局所状態密度への寄与を抽出する。

このように導入した局所状態密度のエネルギー分布 $F_I(\omega)$ を利用することで、低エネルギー状態のエネルギー期待値 ε_I を以下のように定義することができる。

$$\varepsilon_I \equiv \int_{\Lambda_-}^{\Lambda_+} d\omega \omega F_I(\omega) = \frac{\sum_{\Lambda_- < E_{\gamma} < \Lambda_+} E_{\gamma} |U_{I\gamma}|^2}{\sum_{\Lambda_- < E_{\gamma} < \Lambda_+} |U_{I\gamma}|^2} \quad (5.8)$$

ε_I は $\Lambda_- < \omega < \Lambda_+$ における局所状態密度 $\rho_I(\omega)$ の ω 軸上のピーク位置と見做すことができる。以下では BdG ハミルトニアンが粒子正孔対称性 $\rho_{i\uparrow}(\omega) = \rho_{i\downarrow}(-\omega)$ を示すことから $\sigma = \uparrow$ の伝導電子による寄与についてのみ考える¹⁹。

図 5.4(a) 及び図 5.4(b) はそれぞれ CMCB-KL 模型、BCS 模型におけるエネルギー ε_I の数値計算の結果を表す。ここでは R_{γ} [式 (5.6)] の計算と同じペアポテンシャルを用いることで $N_x = N_y = 120$ に対する計算を行った²⁰。図中のエネルギースケールは、各パラメタに対して渦がない場合のエネルギーギャップ (バルクギャップ $|E_g|$) の値で規格化してい

¹⁹ $(\Lambda_+, \Lambda_-) = (|E_g|, 0), (0, -|E_g|)$ を分けて数値計算を行う。

²⁰BCS 模型では引力相互作用が小さいほど平均場の空間変調は大きくなるが [図 5.1(c)], $U/t = -4.0, -3.2$ ($|\Delta|/E_F \simeq 0.6, 0.3$) に対する自己無撞着解を用いて図 5.4(b) と同様のプロットを行ったとこ

る。CMCB-KL 模型 [図 5.4(a)] において、エネルギー ε_{if} はフルギャップな振る舞いを示しており、そのエネルギーギャップの大きさは $E_F \gg |V|$ の場合にもバルクギャップ $|E_g|$ に対してスケールされていることがわかる。この性質は図 5.4(b) に示した BCS 模型の場合とは大きく異なっており、BCS 模型ではペアポテンシャル $|\Delta|$ の減少に伴って励起エネルギーの最小値も減少している²¹。この振る舞いは BCS 理論における s 波超伝導体の渦束縛状態の励起エネルギーの最小値が $\sim |\Delta|^2/E_F$ と与えられることに関連している。

これまでの強束縛模型を用いた計算によって、CMCB-KL 模型における渦束縛状態は相互作用の大きさに依存しない格子定数程度の長さスケール及び、バルクギャップと同程度の励起エネルギーを持つ準粒子の存在によって特徴付けられることを明らかにした。次に、従来の BCS 超伝導体とは対照的なこれらの特性の物理的起源を明らかにする。

5.2 低エネルギー有効理論

本節では CMCB-KL 模型における渦束縛状態の特性の物理的な起源を調べるため、低エネルギー領域を記述する連続体極限の有効模型及び、対応する Green 関数の準古典理論の構築を行う。準古典理論では空間変調の長さスケールが十分に長い極限 (準古典極限) を仮定するが、CMCB-KL 模型における格子定数程度の長さスケールの出現は明らかにその精神に反してしまう。しかし、準古典極限から長さスケールの短い量子極限までの外挿が上手くはたらく可能性が残されている²²。CMCB-KL 模型の超伝導に対する準古典理論が定性的に正しいことは以下に示すように、強束縛模型による数値計算の結果を再現することをもって保証される。

以下ではまず第 5.2.1 節において、低エネルギー領域を記述する有効ハミルトニアンと対応する Green 関数を導入する。第 5.2.2 節では Eilenberger 方程式を導出し、その規格化条件を決定する。最後に、BCS 超伝導体の渦束縛状態を調べるために導入された Kramer-Pesch 近似 [96, 97] を用いて、CMCB-KL 模型における渦束縛状態のエネルギースペクトルの解析的な導出を行う。

5.2.1 連続体極限における BdG ハミルトニアンと Dyson-Gor'kov 方程式

第 3 章と同様の連続体極限における CMCB-KL 模型を導入し、系の空間非一様性を記述するためにその実空間表示を用いる。ここでは強束縛模型を用いた数値計算の結果の物理的な起源を明らかにすることを目的とし、電子バンド ξ_{k1} と正孔バンド ξ_{k2} を放物面的な分散で近似することで得られる補償金属の単純な模型を用いる。また、数値計算で仮定

る、エネルギー分散のパラメタ依存性の傾向には定性的な違いは見られなかった。そこで、自己無撞着方程式を解く代わりに一様なペアポテンシャルを導入することで、より大きなシステムサイズを必要とする $|\Delta|/E_F = 0.1$ におけるエネルギー分散を計算し、ここではそのパラメタ依存性の傾向のみを議論する。

²¹ $|\Delta|/E_F = 0.1$ のエネルギー分散のサイズ依存性 ($N_x = N_y = 80, 100, 120$) を調べると渦の中心付近の振る舞いはほとんど変化しないのに対して、エネルギー分散の裾 ($|X_i| = N_x/2$) での値はサイズを大きくするに従ってバルクギャップの値へ近づいていくことを確認している。そのため、図 5.4(b) のエネルギー分散において、渦の中心付近の振る舞いには有限サイズ効果は影響していないと考えられる。

²²BCS 理論においても、低エネルギー準粒子の熱的な励起によって渦の半径が格子定数程度に小さくなる Kramer-Pesch 効果の存在が準古典理論を用いて予言され [96]、実際の物質中で観測されている [98]。

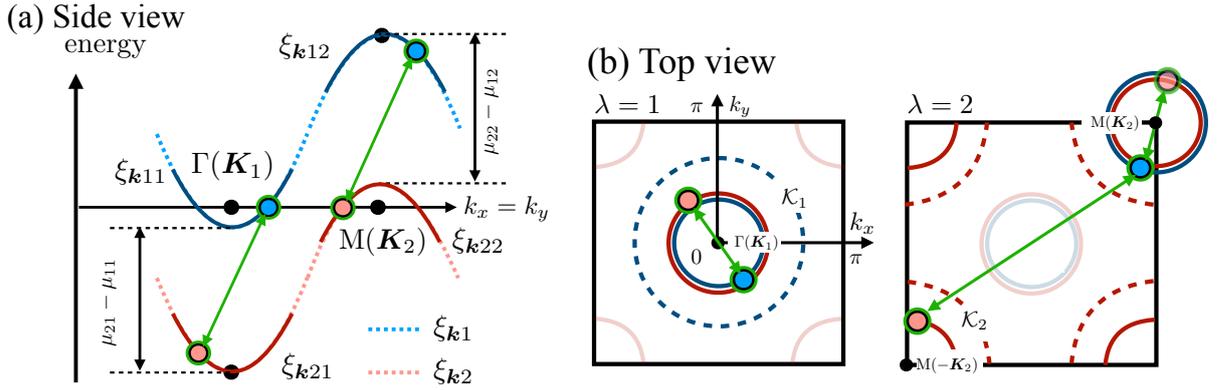


図 5.5: 低エネルギー有効模型の概略図。図 5.5(a) 及び図 5.5(b) はそれぞれエネルギー分散を $k_x = k_y$ の断面、及びエネルギー軸方向から見た図である。図 5.5(a) における青色と桃色の点線は強束縛模型のエネルギー分散 $\xi_{k\alpha} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \mu\sigma_{\alpha\alpha}^z$ を表す。紺色及び赤色の実線は式 (5.9) で与えられる放物線バンドを表す。図 5.5(b) において、領域 \mathcal{K}_λ を紺色 ($\lambda = 1$) 及び赤色 ($\lambda = 2$) の破線で示した。青色及び桃色の円形のマーカーはそれぞれバンド ξ_{k1} 、 ξ_{k2} の伝導電子を表し、緑色の矢印はペア形成を表す。

したような電子面と正孔面が運動量空間で離れている状況では、1 粒子の運動エネルギーを以下のように近似することができる。

$$\xi_{k\alpha} \simeq \frac{1}{2m_{\alpha\lambda}} (\mathbf{k} - \sigma_{\alpha\alpha}^z \mathbf{K}_\lambda)^2 - \mu_{\alpha\lambda} \quad (\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\lambda) \equiv \xi_{k\alpha\lambda} \quad (5.9)$$

\mathbf{K}_λ はそれぞれの Fermi 面の中心を表している。上の近似は強束縛模型の運動エネルギーにおいて $\mu \rightarrow -4t$ の極限を考えることに相当し、 $\mathbf{K}_1 = (0, 0)$ 及び $\mathbf{K}_2 = (\pi, \pi)$ と対応する。 $\xi_{k\alpha\alpha} (\lambda = \alpha)$ と $\xi_{k\alpha\bar{\alpha}} (\lambda = \bar{\alpha})$ はそれぞれバンド α の低エネルギー領域及び高エネルギー領域を記述しており、図 5.5 にその概略を示した。 $m_{\alpha\lambda}$ 及び $\mu_{\alpha\lambda}$ はカットオフ k_c に対して $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda| < k_c$ で指定される運動量空間の領域 \mathcal{K}_λ 内のバンド α の有効質量、及び化学ポテンシャルを表す。BCS 理論では Fermi 準位近傍の伝導電子間で Cooper 対が形成される。しかし、我々の提案した理論においては、Fermi 準位近傍の自由度が局在スピンを巻き込んだ 3 体の束縛状態である複合体ペア振幅を形成し、凝縮エネルギーの利得に寄与する一方で、伝導電子間の Cooper 対の自由度を説明するには Fermi 準位近傍の低エネルギー領域のみでなく、高エネルギー側の伝導電子を考慮する必要がある (第 3.2.4 節参照)。また、外場は電荷自由度を持つ伝導電子のみに作用するため、磁束の侵入に伴う渦の形成を含む電磁応答の記述には伝導電子間の Cooper 対の存在を考慮する必要がある、伝導電子の高エネルギー領域における情報を理論に組み込むことが重要である。

以上の近似の下で、運動エネルギー項の実空間表示は以下のように与えられる。

$$\sum_{k\alpha} \xi_{k\alpha} c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \simeq \sum_{\alpha\lambda\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_{\alpha\sigma,\lambda}^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla_{\alpha\lambda}^2}{2m_{\alpha\lambda}} - \mu_{\alpha\lambda} \right] \psi_{\alpha\sigma,\lambda}(\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

ここで微分演算子 $\nabla_{\alpha\lambda} = \nabla - i\sigma_{\alpha\alpha}^z \mathbf{K}_\lambda$ を導入した。また、 $\psi_{\alpha\sigma,\lambda}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\lambda$ における伝

導電子の消滅演算子を表し、以下のように定義する。

$$\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \psi_{\alpha\sigma,\lambda}(\mathbf{r}), \quad (5.11a)$$

$$\psi_{\alpha\sigma,\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_{\lambda}} d\mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.11b)$$

ただし、低エネルギー有効理論を用いる際には第3章の記法に倣って、伝導電子の消滅(生成)演算子を $c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \rightarrow \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$ ($c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^{\dagger} \rightarrow \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^{\dagger}$) と置き換えて記述する。同様に、擬フェルミオンの自由度は以下のように表す。

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} f_{\alpha,\lambda}(\mathbf{r}), \quad (5.12a)$$

$$f_{\alpha,\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_{\lambda}} d\mathbf{k} f_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.12b)$$

数値計算を行う際は弱磁場の極限を仮定していたが(第5.1.2節参照)、第5.2.3節において導出した準古典理論を用いてバルクの Meissner 応答を再現できることを確認するため、ここではベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ を導入する。そこでゲージ原理に従い、場の演算子の空間微分 $\nabla \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$ は $\nabla \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) \rightarrow (\nabla - ie\mathbf{A}(\mathbf{r}))\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})$ 及び $\nabla \psi_{\alpha\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \rightarrow (\nabla + ie\mathbf{A}(\mathbf{r}))\psi_{\alpha\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ と変換する²³。

一方で、相互作用項の実空間表示は式(B.5)において格子点を表す添字 i を実空間座標 \mathbf{r} に置き換えたものである。したがって、磁場中における実空間表示の低エネルギー有効モデルは以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A^{\text{eff}} = \sum_{\lambda\alpha} \int d\mathbf{r} & \left[\psi_{\alpha\uparrow,\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hat{D}_{\alpha\lambda}^2}{2m_{\alpha\lambda}} - \mu_{\alpha\lambda} \right) \psi_{\alpha\uparrow,\lambda}(\mathbf{r}) + \psi_{\bar{\alpha}\downarrow,\lambda}(\mathbf{r}) \left(\frac{\hat{D}_{\bar{\alpha}\lambda}^2}{2m_{\bar{\alpha}\lambda}} + \mu_{\bar{\alpha}\lambda} \right) \psi_{\bar{\alpha}\downarrow,\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}) \right. \\ & \left. + \left\{ \left(V_{\alpha\uparrow}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha\uparrow,\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}) + W_{\bar{\alpha}\downarrow}^*(\mathbf{r}) \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \psi_{\bar{\alpha}\downarrow,\lambda}(\mathbf{r}) \right) f_{\alpha,\lambda}(\mathbf{r}) + \text{h.c.} \right\} \right] \quad (5.13) \end{aligned}$$

ただし、 $\hat{D}_{\alpha\lambda} = \nabla - i(\sigma_{\alpha\alpha}^z \mathbf{K}_{\lambda} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))$ 及び $\hat{D}_{\bar{\alpha}\lambda} = \nabla + i(\sigma_{\alpha\alpha}^z \mathbf{K}_{\lambda} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))$ である。ここでは平均場の空間変調の長さスケール ξ が $k_F \xi \gg 1$ を満たす準古典極限を考えるため、 $V_{1\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_{1\uparrow,1}^{\dagger}(\mathbf{r}) f_{1,2}(\mathbf{r})$ のような領域 \mathcal{K}_1 と \mathcal{K}_2 をまたぎ、Fermi 波数に比べて大きな運動量の遷移を伴う散乱過程の行列要素を無視した。数値計算の結果はCMCB-KLモデルにおける空間変調の長さスケールが格子定数程度であることを示しているが、第5.3節において、準古典近似に基づいて導出した理論形式は量子極限まで外挿可能であり、渦束縛状態の物性を定性的に再現できることを示す。

渦束縛状態について解析を行うため、空間非一様性を伴う超伝導体の記述に用いられてきた Green 関数法の1つである Eilenberger 方程式を導出する [95, 99]。そのため、まずは式(5.13)の低エネルギー有効ハミルトニアンから Dyson-Gor'kov 方程式を導出し、その

²³正孔は電磁場に対して電子と逆の応答を示すという直感から、伝導電子の有効質量と電磁場の導入の関係は非自明であるが、元の強束縛模型に対して Peierse 位相を導入すればゲージ原理と同様の結論が得られる。

準古典極限を考えるという方針を取る。まず、実空間表示の伝導電子の Green 関数 (電子 Green 関数) を以下のように定義する。

$$\hat{G}_{\alpha\lambda}^c(x, x') = \langle -T_\tau [\vec{\psi}_{\alpha\lambda}(x) \vec{\psi}_{\alpha\lambda}^\dagger(x')] \rangle \quad (5.14)$$

ただし、 $x = (\mathbf{r}, \tau)$ であり、ここで導入した Heisenberg 描像の演算子は

$$\vec{\psi}_{\alpha\lambda}(x) = e^{\tau \mathcal{H}_A^{\text{eff}}} \left(\psi_{\alpha\uparrow, \lambda}(\mathbf{r}), \psi_{\alpha\downarrow, \lambda}^\dagger(\mathbf{r}) \right)^T e^{-\tau \mathcal{H}_A^{\text{eff}}} \quad (5.15)$$

及び $\vec{\psi}_{\alpha\lambda}^\dagger(x) = (\vec{\psi}_{\alpha\lambda}(\mathbf{r}, -\tau))^\dagger$ と定義する。また、対応する松原 Green 関数は

$$\begin{aligned} \hat{G}_{\alpha\lambda}^c(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int_0^\beta d(\tau - \tau') \hat{G}_{\alpha\lambda}^c(x, x') e^{i\omega_n(\tau - \tau')} \\ &= \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{\alpha\lambda}(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') & \mathcal{F}_{\alpha\lambda}(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \mathcal{F}_{\alpha\lambda}^\dagger(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') & -\bar{\mathcal{G}}_{\alpha\lambda}(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.16)$$

によって与えられる。強束縛模型の数値解析によって超伝導渦の形成時にも自己無撞着方程式の非自明な解が存在することを既に確認したため、以下では有限のペアポテンシャル $V_{\alpha\uparrow}, W_{\alpha\downarrow}$ が与えられた際の電磁応答について考える。この時、局在擬スピンを記述するために導入された擬フェルミオン $f_{\alpha\lambda}(\mathbf{r})$ の情報は既にペアポテンシャルの中に含まれており、伝導電子の Green 関数のみで完結した理論形式を構築することができる。

電子 Green 関数は式 (5.13) の低エネルギー有効ハミルトニアンから導出される以下の2通りの Dyson-Gor'kov 方程式に従う。

$$\delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\tau}^0 = \left(i\omega_n \hat{\tau}^0 - \hat{\xi}_{\alpha\lambda}^L(\mathbf{r}) - \hat{\Sigma}_\alpha^c(i\omega_n, \mathbf{r}) \right) \hat{G}_{\alpha\lambda}^c(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (5.17a)$$

$$\delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\tau}^0 = \hat{G}_{\alpha\lambda}^c(i\omega_n; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(i\omega_n \hat{\tau}^0 - \hat{\xi}_{\alpha\lambda}^R(\mathbf{r}') - \hat{\Sigma}_\alpha^c(i\omega_n, \mathbf{r}') \right), \quad (5.17b)$$

ここで $\hat{\tau}^0$ は2次元の単位行列である。また、 $\hat{\tau}^{i=1,2,3}$ は南部基底 $\vec{\psi}_{\alpha\lambda}(\mathbf{r})$ の自由度を記述する Pauli 行列である。 $\hat{\xi}_{\alpha\lambda}^L(\mathbf{r})$ は運動エネルギーを記述する演算子であり、以下のように定義される。

$$\hat{\xi}_{\alpha\lambda}^L(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} -\frac{\hat{D}_{\alpha\lambda}^2}{2m_{\alpha\lambda}} - \mu_{\alpha\lambda} & 0 \\ 0 & \frac{\hat{D}_{\bar{\alpha}\lambda}^2}{2m_{\bar{\alpha}\lambda}} + \mu_{\bar{\alpha}\lambda} \end{pmatrix}, \quad (5.18)$$

また $\hat{\xi}_{\alpha\lambda}^R(\mathbf{r})$ は $(\hat{D}_{\alpha\lambda}, \hat{D}_{\bar{\alpha}\lambda})$ を $(\hat{D}_{\alpha\lambda}, \hat{D}_{\bar{\alpha}\lambda})$ に置き換えることで得られる²⁴。さらに、伝導電子の自己エネルギー $\hat{\Sigma}_\alpha^c(i\omega_n; \mathbf{r})$ を以下のように導入する。

$$\hat{\Sigma}_\alpha^c(i\omega_n; \mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \Sigma_{\alpha\uparrow}(i\omega_n; \mathbf{r}) & \Delta_\alpha(i\omega_n; \mathbf{r}) \\ \Delta_\alpha^\dagger(i\omega_n; \mathbf{r}) & \Sigma_{\alpha\downarrow}(i\omega_n; \mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (5.19)$$

²⁴式 (5.17b) において $\hat{\xi}_{\alpha\lambda}^R(\mathbf{r}')$ は電子 Green 関数に対して右から掛かるが、その中に含まれる微分演算子は電子 Green 関数の行列要素に対して左から作用すると定義する。

ここで自己エネルギーの各成分は

$$\Sigma_{\alpha\uparrow}(i\omega_n; \mathbf{r}) = \frac{|V_{\alpha\uparrow}(\mathbf{r})|^2}{i\omega_n}, \quad (5.20a)$$

$$\Sigma_{\bar{\alpha}\downarrow}(i\omega_n; \mathbf{r}) = \frac{|W_{\bar{\alpha}\downarrow}(\mathbf{r})|^2}{i\omega_n}, \quad (5.20b)$$

$$\Delta_{\alpha}(i\omega_n; \mathbf{r}) = \frac{V_{\alpha\uparrow}^*(\mathbf{r})W_{\bar{\alpha}\downarrow}(\mathbf{r})\epsilon_{\alpha\bar{\alpha}}}{i\omega_n}. \quad (5.20c)$$

及び $\Delta_{\alpha}^{\dagger}(i\omega_n; \mathbf{r}) = (\Delta_{\alpha}(-i\omega_n; \mathbf{r}))^*$ によって与えられる。式 (5.20c) から分かるように、Cooper 対形成を誘起するペアポテンシャル (異常自己エネルギー²⁵ Δ_{α}) はフェルミオンの松原周波数 ω_n の奇関数である。このような異常自己エネルギーの周波数依存性は TCKL 模型の奇周波数超伝導状態においても確認されている [67]。一方、CMCB-KL 模型における超伝導状態では複合体ペア振幅によるゲージ対称性の破れから誘起された Cooper 対の偶周波数成分 [式 (3.15)] が Meissner 応答に重要である (付録 B.6.1 参照)。この意味で CMCB-KL 模型は偶周波数超伝導状態にあたる。また、周波数 ω_n の逆数に比例する異常自己エネルギーの周波数依存性は低エネルギー領域 $\omega_n \rightarrow 0$ でペアポテンシャルが有効的に増大することを示唆している。

5.2.2 Eilenberger 方程式

次に Dyson-Gor'kov 方程式 (5.17a)-(5.17b) から Eilenberger 方程式を導出する。式 (5.17b) と式 (5.17a) の差を取り、2つの伝導電子の間の重心座標 $\mathbf{r}_G = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$ に関する空間微分 $\nabla_{\mathbf{r}_G}$ について展開する。準古典近似では平均場 (自己エネルギー) やベクトルポテンシャルの空間変調が十分に緩やかであると仮定し、重心座標の微分に関する展開を1次で打ち切る。この2本の Dyson-Gor'kov 方程式の差を取る導出法は BCS 理論における Eilenberger 方程式の導出にも用いられている。標準的な手続き [99] に従って、相対座標 $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ に関する積分を実行することで以下に与えられる Eilenberger 方程式を導出することができる。

$$\left[\hat{B}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}_G), \hat{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}_G) \right] = i\mathbf{v}_{F\lambda} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_G} \hat{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}_G), \quad (5.21a)$$

$$\hat{B}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}_G) = \hat{\tau}^3 \left(i\omega_n - \frac{1}{2} E_c \sigma_{\alpha\alpha}^z + e\mathbf{v}_{F\lambda} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_G) - \hat{\Sigma}_{\alpha}^c(i\omega_n; \mathbf{r}_G) \right) \quad (5.21b)$$

ここで $\hat{\mathbf{k}}_{F\lambda} = \mathbf{k}_{F\lambda}/|\mathbf{k}_{F\lambda}|$ は各 Fermi 面の中心 \mathbf{K}_{λ} から測った Fermi 運動量 $\mathbf{k}_{F\lambda}$ の単位ベクトルである。 $\mathbf{v}_{F\lambda} = \mathbf{k}_{F\lambda}/m_{\lambda}$ は \mathcal{K}_{λ} における Fermi 速度であり、 $m_{\lambda} = m_{1\lambda} = m_{2\lambda}$ は \mathcal{K}_{λ} 内の伝導電子の有効質量を表す。 $E_c \equiv (\mu_{\alpha\lambda} - \mu_{\bar{\alpha}\lambda})\sigma_{\alpha\alpha}^z = 2|\mu| > 0$ は伝導バンド間の分裂を表し、このエネルギースケールを通して伝導電子間の Cooper 対が形成される (図 5.5 参照)。 $\hat{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}_G)$ は準古典極限における Green 関数 (準古典 Green 関数) であり、以

²⁵以下では $\hat{\Sigma}^c$ の非対角成分を異常自己エネルギーと呼ぶのに対して、対角成分は通常自己エネルギーと呼ぶ。

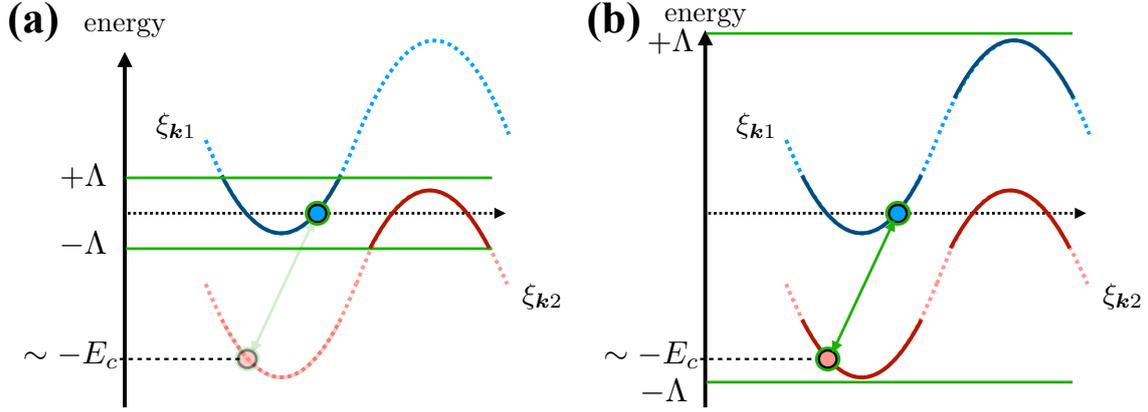


図 5.6: CMCB-KL 模型におけるエネルギー積分と $E_c \rightarrow \infty$ の極限の順序の概念図。 Λ はエネルギー積分のカットオフであり、(a) $\Lambda < E_c \rightarrow \infty$ 及び (b) $E_c < \Lambda \rightarrow \infty$ を表す。

下で与えられる。

$$\begin{aligned} \hat{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}) &= \oint d\xi_{\mathbf{k}\lambda\lambda} \int d\mathbf{R} \hat{G}_{\alpha\lambda}^c(i\omega_n; \mathbf{r}_+, \mathbf{r}_-) \hat{\tau}^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ &\equiv \begin{pmatrix} g_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}) & -f_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}) \\ f_{\alpha\lambda}^\dagger(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}) & \bar{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.22)$$

ここで $\mathbf{r}_\pm = \mathbf{r} \pm \mathbf{R}/2$ は 2 つの伝導電子の座標である。積分 \oint は Cooper 対の形成に寄与する Fermi 波数近傍 ($\xi_{\mathbf{k}\lambda\lambda} = 0$) における Green 関数の極による寄与を拾うことを意味する。以下では表示を簡単にするため、引数 $(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\lambda}; \mathbf{r})$ は必要がなければ省略する。

Eilenberger 方程式を解くことで得られる準古典 Green 関数は平均場が空間非一様である領域から十分離れた遠方に向かってバルク状態へと連続的に変化する。このような解を導出するため、以下では準古典 Green 関数の満たす規格化条件について考える。ある $\hat{g}_{\alpha\lambda}$ が Eilenberger 方程式 (5.21a) を満たす時、 $\hat{g}_{\alpha\lambda}\hat{g}_{\alpha\lambda}$ もまた式 (5.21a) の解となるため、以下のように表すことができる。

$$\hat{g}_{\alpha\lambda}\hat{g}_{\alpha\lambda} = a\hat{\tau}^0 + b\hat{g}_{\alpha\lambda} \quad (5.23)$$

$\hat{\tau}^0$ は Eilenberger 方程式の自明な解である 2 次元単位行列を表す。ここで導入された係数 a, b は座標に依存しない定数であり、バルク状態の準古典 Green 関数を考えることで決定することができる。準古典 Green 関数のバルク解は式 (5.22) から導出することができる。その導出の過程では上で導入した E_c という量に関する極限操作の順序が重要になる。低エネルギー領域の自由度を考えるとときには $E_c \rightarrow \infty$ の極限を考えるが、この極限は式 (5.22) におけるエネルギー積分の後に実行する必要がある。もし、先に $E_c \rightarrow \infty$ の極限を実行してしまうと伝導電子間の Cooper 対形成に必要な高エネルギー領域の情報が準古典 Green 関数に取り込まれず、規格化条件を満たすような定数 a, b を定めることができなくなってしまう (図 5.6)。この点に留意すれば準古典 Green 関数のバルク解を以下のように

に得ることができる。

$$\hat{g}_{\alpha\lambda}(i\omega_n) = \frac{\pi \text{sgn}(\omega_n) \sigma_{\alpha\alpha}^z}{\sqrt{\Omega_{n\alpha}^2 + \Delta_\alpha(i\omega_n) \Delta_\alpha^\dagger(i\omega_n)}} \begin{pmatrix} i\Omega_{n\alpha} & -\Delta_\alpha(i\omega_n) \\ \Delta_\alpha^\dagger(i\omega_n) & -i\Omega_{n\alpha} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

ここで導入した $\Omega_{n\alpha}$ は以下のように定義される。

$$i\Omega_{n\alpha} = i\omega_n - \frac{1}{2} E_c \sigma_{\alpha\alpha}^z - \frac{1}{2} (\Sigma_{\alpha\uparrow}(i\omega_n) + \Sigma_{\bar{\alpha}\downarrow}(i\omega_n)) \quad (5.25)$$

ゆえに、式 (5.23) の規格化条件は

$$a = -\pi^2, \quad (5.26a)$$

$$b = 0 \quad (5.26b)$$

によって与えられる。これらの規格化条件は BCS 理論で用いられる条件と全く同じである。

5.2.3 Meissner 応答

前節において導出した Eilenberger 方程式 (5.21a) 及び準古典 Green 関数の規格化条件 [式 (5.26a)-(5.26b)] の正当性を確かめるため、それらを用いて電磁応答を計算し、バルク解の超流動密度 [式 (3.18)] を再現できることを示す。準古典理論において電流密度は以下のように計算できる [99]。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{e}{\beta} \sum_{n\alpha} \rho_\alpha(0) \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}_{F\alpha}}{4\pi} \mathbf{v}_{F\alpha} \text{Tr} \left[\hat{\tau}^3 \hat{g}_{\alpha\alpha}(i\omega_n, \hat{\mathbf{k}}_{F\alpha}; \mathbf{r}) \right] \quad (5.27)$$

ここで $d\hat{\mathbf{k}}_{F\alpha}$ は $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha$ の Fermi 面上の立体角に関する積分を表す。 $\rho_\alpha(0)$ は伝導電子 $\psi_{\alpha\sigma,\alpha}$ の Fermi 準位上における状態密度であり、 α に関する和は電子バンドと正孔バンドの低エネルギー領域による寄与を足し合わせることを意味する。ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ による線形応答を計算するため、準古典 Green 関数を $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 及びその導入に伴って生じる平均場の空間変調に対して摂動展開した表式 $\hat{g}_{\alpha\lambda} = \hat{g}_{\alpha\lambda}^{(0)} + \hat{g}_{\alpha\lambda}^{(1)} + \dots$ を用いる。ただし、上付き添字は摂動の次数を表しており、線形応答を計算するには 1 次で展開を打ち切れば良い。この時、規格化条件 [式 (5.26a)-(5.26b)] から以下の関係式を得る。

$$g_{\alpha\lambda}^{(0)} + \bar{g}_{\alpha\lambda}^{(0)} = 0, \quad (5.28a)$$

$$g_{\alpha\lambda}^{(1)} + \bar{g}_{\alpha\lambda}^{(1)} = 0, \quad (5.28b)$$

$$(g_{\alpha\lambda}^{(0)})^2 - f_{\alpha\lambda}^{(0)} f_{\alpha\lambda}^{\dagger(0)} = -\pi^2, \quad (5.28c)$$

$$2g_{\alpha\lambda}^{(1)} g_{\alpha\lambda}^{(0)} = f_{\alpha\lambda}^{(1)} f_{\alpha\lambda}^{\dagger(0)} + f_{\alpha\lambda}^{(0)} f_{\alpha\lambda}^{\dagger(1)}. \quad (5.28d)$$

これらの関係式と Eilenberger 方程式を連立させることで準古典 Green 関数を計算することができる。摂動の 0 次の項は式 (5.24) と同じ形で与えられる。また、摂動の 1 次の項を

記述する Eilenberger 方程式は規格化条件を用いることで以下のように書き換えることができる²⁶。

$$\Delta_\alpha g_{\alpha\lambda}^{(1)} - i\Omega_{n\alpha} f_{\alpha\lambda}^{(1)} = \frac{1}{2} i\mathbf{v}_{F\lambda} \cdot (\nabla - 2ie\mathbf{A}(\mathbf{r})) f_{\alpha\lambda}^{(0)}, \quad (5.29a)$$

$$i\Omega_{n\alpha} g_{\alpha\lambda}^{(1)} - \Delta_\alpha^\dagger f_{\alpha\lambda}^{(1)} = \frac{1}{2} i\mathbf{v}_{F\lambda} \cdot \nabla g_{\alpha\lambda}^{(0)} \quad (5.29b)$$

以上より、摂動の1次の項は以下のように与えられる。

$$g_{\alpha\lambda}^{(1)} = -\frac{\pi \text{sgn}(\omega_n) \sigma_{\alpha\alpha}^z |V_{\alpha\uparrow}^* W_{\bar{\alpha}\downarrow}|^2}{\omega_n^2 \left(\Omega_{n\alpha}^2 + \Delta_\alpha \Delta_\alpha^\dagger \right)^{\frac{3}{2}}} e\mathbf{v}_{F\lambda} \cdot \left(\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2e} \nabla \theta(\mathbf{r}) \right) \quad (5.30)$$

ここで $\Delta_\alpha(i\omega_n; \mathbf{r}) = |V_{\alpha\uparrow}^*(\mathbf{r}) W_{\bar{\alpha}\downarrow}(\mathbf{r})| e^{i\theta(\mathbf{r})} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} / (i\omega_n)$ と表せることを用いた。得られた準古典 Green 関数はゲージ変換 $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla\chi(\mathbf{r})$ 及び $\theta(\mathbf{r}) \rightarrow \theta(\mathbf{r}) + 2e\chi(\mathbf{r})$ の下で不変であり、物理的な U(1) ゲージの自由度が伝導電子 $\psi_{\alpha\uparrow}$ と $\psi_{\bar{\alpha}\downarrow}$ の間の相対的な位相であることを示している。これは強束縛模型を用いた数値計算の結果において、渦状態の物性が式 (5.3a)-(5.3b) で導入した平均場の位相の差にのみ依存するという結果と整合する。Meissner 状態では U(1) ゲージ θ が空間に依らずに一様な値に固定されるため、電流密度の Fourier 成分は $\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -K(\mathbf{q})\mathbf{A}(\mathbf{q})$ によって与えられる。電流密度の定義 [式 (5.27)] から、Meissner 効果を記述する核 $K(\mathbf{q} \rightarrow 0) \equiv K$ は以下で与えられる。

$$K = \sum_\alpha \frac{n_\alpha^{SC}(T) e^2}{|m_\alpha|}, \quad (5.31a)$$

$$n_\alpha^{SC}(T) = n_\alpha \frac{1}{\beta} \sum_n \frac{\pi \text{sgn}(\omega_n) \sigma_{\alpha\alpha}^z |V_{\alpha\uparrow}^* W_{\bar{\alpha}\downarrow}|^2}{\omega_n^2 \left(\Omega_{n\alpha}^2 + \Delta_\alpha \Delta_\alpha^\dagger \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (5.31b)$$

ここで $n_\alpha^{SC}(T)$ は超流動密度を表し、 $n_\alpha = 4\rho_\alpha(0)|\mu_{\alpha\alpha}|/3$ は電子 ($\alpha = 1$) 及び正孔 ($\alpha = 2$) の数密度である。この超流動密度の低温極限での値を評価する。松原周波数 $\omega_n = (2n+1)\pi T$ は $T \rightarrow 0$ で連続変数であるとみなすことができるため、松原周波数に関する和を区分求積法を用いて以下のような積分に置き換える。

$$\lim_{T \rightarrow 0} T \sum_n F(\omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) \quad (5.32)$$

このようにして低温極限における超流動密度を求めると以下を得る。

$$\frac{n_\alpha^{SC}(T \rightarrow 0)}{n_\alpha} \simeq \left(\frac{|V|}{E_c} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{-4i \text{sgn}(x)}{x^2 [1 - i\frac{4}{x}]^{\frac{3}{2}}} = \frac{4|V|^2}{E_c^2} \quad (5.33)$$

²⁶式 (5.29a)-(5.29b) 右辺の $g^{(0)}, f^{(0)}$ は定数ではなく、秩序変数の空間依存性を考慮して微分を作用させた後に全体として ∇, \mathbf{A} の1次で展開を打ち切ることを意味する。

ただし $|V_{\alpha\uparrow}| = |W_{\alpha\downarrow}| = |V|$ とし、 $|V|/E_c$ の高次の項は無視した²⁷。以上から超伝導状態における磁場侵入長 λ は

$$\lambda = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 K}} = \frac{E_c}{2|V|} \left(\mu_0 \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha} e^2}{|m_{\alpha}|} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.34)$$

と与えられる。この結果は第3.2.4節において準古典近似を用いずに電磁応答関数を計算することで得た結果と一致している。このように、前節において導出した準古典理論はバルクの性質を再現可能であり、低温極限における超伝導状態の性質を正しく記述できる理論形式になっている。

5.3 Kramer-Pesch 近似を用いた渦束縛状態の解析

5.3.1 準粒子の束縛エネルギー

前節において、導出した Eilenberger 方程式が低温領域における超伝導物性を正しく記述していることを確認した。本節では渦の中心に束縛された低エネルギー準粒子の物理的性質を明らかにするため、Kramer-Pesch によって導入された準古典 Green 関数に対する摂動論的手法 [96,97] を用いる。式 (5.34) に示したように、CMCB-KL 模型の超伝導状態における磁場侵入長は従来の BCS 理論におけるフルギャップ超伝導体に比べて $\mathcal{O}(E_c/|V|) \gg 1$ だけ長いため、数値計算を行なった際と同様の渦が孤立していると見なせるような弱磁場領域ではベクトルポテンシャルによる影響は無視できる。この時、磁束量子 1 個分の孤立渦は以下のペアポテンシャルによって記述される。

$$\Delta_{\alpha}(z, \mathbf{r}) = \frac{|V(\mathbf{r})|^2 e^{i\varphi}}{z} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \quad (5.35)$$

ここで φ は 2 次元極座標における方位角を表す。 z は松原周波数を解析接続した複素周波数である。式 (5.35) では平均場の振幅 $V_{\alpha\uparrow}, W_{\alpha\downarrow}$ が $|V_{\alpha\uparrow}(\mathbf{r})| = |W_{\alpha\downarrow}(\mathbf{r})| \equiv |V(\mathbf{r})|$ を満たすことを用いた (第 5.1.2 節参照)。また、フルギャップな s 波超伝導状態を考えているため $r = |\mathbf{r}|$ に対して $|V(\mathbf{r})| = |V(r)|$ とおく。このようにしてペアポテンシャルを導入し、Eilenberger 方程式 (5.21a) を解くことで低エネルギー準粒子の性質を調べる。円筒座標系を用いるとペアポテンシャルは式 (5.35) のような単純な形で表すことができるが、Eilenberger 方程式 (5.21a) を解く際には空間微分の項を簡潔に記すため、慣習的には伝導電子の Fermi 速度と平行な軸を持つ座標系が用いられる [99]。その座標系において準粒子の位置は Fermi 速度の方向を表す角度 γ 、渦の中心から測った衝突パラメタ b 及び準粒子の運動の軌跡に沿った座標 u の 3 つの変数によって指定される。この座標系と円筒座標系、 xy 座標系の関係を図 5.7 に示す。本研究では伝導バンドが等方的な Fermi 面を持つと

²⁷ 超流動密度の導出過程においても $E_c \rightarrow \infty$ の極限操作の順序に注意する必要がある。自己エネルギーは $1/i\omega_n$ に比例するため、低温・低エネルギー極限では増大し、 E_c に比べて無視できない大きさになる。そのため、素朴に $E_c \rightarrow \infty$ の極限を取ることができない。また、式 (5.33) では超流動密度の解析的な表式を示したが、実際に式 (5.31b) の松原周波数に関する和を数値的に実行することによって同等の結果が得られることを確認している。

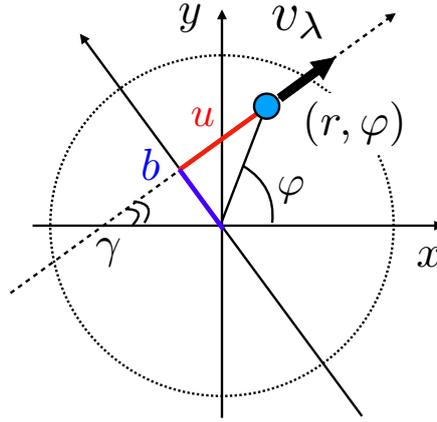


図 5.7: (u, b) の座標系と円筒座標系 (r, φ) の関係。

仮定しているため、準粒子のエネルギー分散を計算する際には $\gamma = 0$ を選ぶことができる。この時、Eilenberger 方程式 (5.21a) は以下のように表すことができる。

$$-iv_{F\lambda}\partial_u f_{\alpha\lambda} = 2\Lambda_\alpha(z)f_{\alpha\lambda} - 2\Delta_\alpha(z)g_{\alpha\lambda}, \quad (5.36a)$$

$$-iv_{F\lambda}\partial_u f_{\alpha\lambda}^\dagger = -2\Lambda_\alpha(z)f_{\alpha\lambda}^\dagger + 2\Delta_\alpha^\dagger(z)g_{\alpha\lambda} \quad (5.36b)$$

$v_{F\lambda} = |\mathbf{v}_{F\lambda}|$ は Fermi 速度の大きさを表す。 $\Lambda_\alpha(z)$ は

$$\Lambda_\alpha(z) = z - \frac{1}{2}E_c\sigma_{\alpha\alpha}^z - \frac{1}{2}(\Sigma_{\alpha\uparrow}(z) + \Sigma_{\bar{\alpha}\downarrow}(z)) \quad (5.37)$$

と定義され、 $\Lambda(i\omega_n) = i\Omega_{n\alpha}$ を満たす。以下では Kramer-Pesch 近似と呼ばれる準古典 Green 関数の摂動展開を用いて Eilenberger 方程式を解く。まずは準古典 Green 関数の境界条件に着目する。従来の BCS 超伝導体に対して Kramer-Pesch 近似を適用した文献 [96, 97] では、 $|\omega| \ll |\Delta_{\text{BCS}}|$ を満たす低エネルギー領域に準粒子が出現することから $\omega \simeq 0$ が摂動パラメータとみなされてきた。一方、CMCB-KL 模型の超伝導においては渦束縛状態の特徴的なエネルギースケールはバルクのエネルギーギャップ $|\omega| \sim |V|^2/E_c$ と同程度であるため、BCS 理論で用いられる $\omega \simeq 0$ に対する摂動論を考えることはできず、摂動論の適用が正当化されるエネルギー領域を考え直す必要がある。そこで、準古典 Green 関数 $g_{\alpha\lambda}$ の境界条件について考える。バルク極限 ($|u| \rightarrow \infty$) において、準古典 Green 関数 $g_{\alpha\lambda}$ はバルク解へと漸近し、

$$g_{\alpha\lambda}^{R,A}(\omega, |u| = \infty) = (-1)^{R,A}i\pi \frac{\Lambda_\alpha(\omega + i0^\pm)}{\sqrt{\Lambda_\alpha^2(\omega + i0^\pm) - \frac{|V_\infty|^4}{(\omega + i0^\pm)^2}}} \quad (5.38)$$

のように振る舞う。ここで $|V_\infty| = |V_{\alpha\uparrow}(u = \pm\infty)| = |W_{\bar{\alpha}\downarrow}(u = \pm\infty)|$ はバルク極限におけるペアポテンシャルの振幅を表す。上付き添字の R, A はそれぞれ遅延・先進準古典 Green 関数を意味し、右辺の $0^+, 0^-$ と対応する。また、 $(-1)^R = +1, (-1)^A = -1$ は解析接続に伴って生じる符号である。

準古典 Green 関数はこのような漸近的な振る舞いを示す一方で、図 5.4(a) に示したように低エネルギー準粒子に由来する局所状態密度のピークは渦の中心近傍にのみ存在す

る。これは束縛エネルギー ω_0 を持つ低エネルギー準粒子を記述する準古典 Green 関数 $g_{\alpha\lambda}(\omega_0, u)$ はバルク極限 ($|u| \rightarrow \infty$) で減衰して 0 になることを示している。したがって、低エネルギー準粒子を記述する準古典 Green 関数の境界条件 $g_{\alpha\lambda}(\omega_0, |u| = \infty) = 0$ を満たすように、 $\Lambda_\alpha(\omega_0, |u| = \infty) = 0$ が要求される。ゆえに、束縛エネルギー ω_0 を決定する方程式を以下のように得る。

$$\Lambda_\alpha(\omega_0, |u| = \infty) = \omega_0 - \frac{1}{2}E_c\sigma_{\alpha\alpha}^z - \frac{|V_\infty|^2}{\omega_0} = 0 \quad (5.39)$$

この方程式において中辺の第 3 項は式 (5.37) の通常自己エネルギー $\Sigma_{\alpha\uparrow}, \Sigma_{\alpha\downarrow}$ の周波数依存性を反映している。この方程式は 2 つの根 $\omega_0^{\eta=\pm}$ を持ち、以下のように与えられる。

$$\omega_0^\eta = \frac{1}{4} \left[E_c\sigma_{\alpha\alpha}^z + \eta\sqrt{E_c^2 + 16|V_\infty|^2} \right] \quad (5.40)$$

通常 $E_c \gg |V_\infty|$ が満たされるので、 $\eta = -\sigma_{\alpha\alpha}^z$ に対する解は近藤ギャップ程度の大きさを持つ低エネルギー励起であり、もう一方は Fermi 準位から離れた高エネルギー領域に位置する。そこで、この低エネルギー解を渦束縛状態の束縛エネルギー $\varepsilon_{\alpha 0}$ と見なす。 E_c は強束縛モデルのパラメタを用いると $E_c = 2|\mu|$ と表せるため、 $|\mu| \gg |V_\infty|$ の下で束縛エネルギーは以下のように近似される。

$$\varepsilon_{\alpha 0} \simeq -\sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{2|V_\infty|^2}{E_c} = -\sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{|V_\infty|^2}{|\mu|} \quad (5.41)$$

これは第 3.2.1 節で見積もったバルクのエネルギーギャップと同程度である。さらに、この束縛エネルギーは図 5.3(a) に示したエネルギー分散の計算結果と整合しており、電子バンド ($\alpha = 1$) は負のエネルギーを持つ束縛状態を形成する一方で、正のエネルギーを持つ準粒子は正孔バンド ($\alpha = 2$) に由来するという特徴を再現している。ゆえに、CMCB-KL 模型における渦束縛状態を特徴付けるエネルギースケールは、式 (5.39) に現れているように、超伝導電子の感じる通常自己エネルギー $\Sigma_{\alpha\uparrow}, \Sigma_{\alpha\downarrow}$ の特徴的な周波数依存性に起因する。ここで用いた束縛エネルギーの計算方法を BCS- s 波超伝導体に適用すると、式 (5.39) において E_c 及び $|V_\infty|^2/\omega_0$ という項がない状況を考えることになるため、 $\omega_0 = 0$ という結果が再現できる [96]。

5.3.2 空間変調の長さスケール及びエネルギー分散

前節では準粒子の束縛エネルギーを決定するため、衝突パラメタ $b = 0$ かつバルク極限 $|u| = \infty$ の境界条件について考えてきた。本節では特徴的な長さスケールの起源について調べるため、空間変調を表す座標 u に関する微分を含む Eilenberger 方程式 (5.36a) 及び (5.36b) を解く。式 (5.36a) 及び (5.36b) から対称性

$$f_{\alpha\lambda}(u) = -f_{\alpha\lambda}^\dagger(-u), \quad (5.42a)$$

$$g_{\alpha\lambda}(u) = g_{\alpha\lambda}(-u) \quad (5.42b)$$

が満たされるため、以下では式 (5.36a) についてのみ考える。 $u \gg b \gtrsim 0$ 及び、前節の結論から $z \simeq \varepsilon_{\alpha 0}$ を仮定し、 $\Lambda_\alpha(z) \propto (z - \varepsilon_{\alpha 0})$ と衝突パラメタ b を摂動とみなす。また、式

(5.35) に与えた円筒座標系で定義したペアポテンシャルは (u, b) 座標系では以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}\Delta_\alpha(z; u, b) &= \frac{|V(u, b)|^2}{z} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \frac{u + ib}{\sqrt{u^2 + b^2}} \\ &= \bar{\Delta}_\alpha(z; u) \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \text{sgn}(u) \left(1 + i \frac{b}{u}\right) + \dots\end{aligned}\quad (5.43)$$

ただし、 $\bar{\Delta}_\alpha(z; u) = |V(u)|^2/z$ は異常自己エネルギーの周波数依存性を記述する。この時、準古典 Green 関数の 1 次までの摂動展開 $g_{\alpha\lambda} = g_{\alpha\lambda}^{(0)} + g_{\alpha\lambda}^{(1)}$, $f_{\alpha\lambda} = f_{\alpha\lambda}^{(0)} + f_{\alpha\lambda}^{(1)}$ の各項は以下の方程式に従う。

$$-iv_{\text{F}\lambda} \partial_u f_{\alpha\lambda}^{(0)}(u) = -2\bar{\Delta}_\alpha(z, u) \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \text{sgn}(u) g_{\alpha\lambda}^{(0)}(u), \quad (5.44a)$$

$$-iv_{\text{F}\lambda} \partial_u f_{\alpha\lambda}^{(1)}(u) = 2\Lambda_\alpha(z, u) f_{\alpha\lambda}^{(0)}(u) - 2i\bar{\Delta}_\alpha(z, u) \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \frac{b}{|u|} g_{\alpha\lambda}^{(0)}(u), \quad (5.44b)$$

上付き添字は摂動展開の次数を表す。前節の結果から、摂動の 0 次の準古典 Green 関数が $g_{\alpha\lambda}^{(0)}(\pm\infty) = 0$ を満たすように $f_{\alpha\lambda}^{(0)}(u) = -ig_{\alpha\lambda}^{(0)}(u)$ を仮定する。この時、準古典 Green 関数は以下のように与えられる。

$$g_{\alpha\lambda}(u) = C_0 e^{-K_{\alpha\lambda}(z, u)}, \quad (5.45a)$$

$$f_{\alpha\lambda}(u) = -iC_0 \left[e^{-K_{\alpha\lambda}(z, u)} + \frac{2i}{v_{\text{F}\lambda}} \int_0^u du' \left(\Lambda_\alpha(z, u') + \bar{\Delta}_\alpha(z, u') \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \frac{b}{|u'|} \right) e^{-K_{\alpha\lambda}(z, u')} \right] \quad (5.45b)$$

ここで導入した係数 C_0 は $f_{\alpha\lambda}(u)$ がバルク極限における境界条件を満たすように後で定める。準古典 Green 関数の空間的な広がりを記述する関数 $K_{\alpha\lambda}(u)$ は

$$K_{\alpha\lambda}(u) = -\frac{2}{v_{\text{F}\lambda}} \int_0^{|u|} du' \bar{\Delta}_\alpha(z, u') \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \simeq \frac{E_c}{v_{\text{F}\lambda}} \int_0^{|u|} du' \frac{|V(u')|^2}{|V_\infty|^2} \quad (5.46)$$

と与えられる。再右辺では低エネルギー束縛状態が $z \simeq \varepsilon_{\alpha 0} = -2\sigma_{\alpha\alpha}^z |V_\infty|^2/E_c$ を満たすことを用いた。強束縛模型による数値計算の結果 [図 5.1(a)]、平均場の振幅はほとんど定数と見なせるので渦束縛状態 $g_{\alpha\lambda}(u) \sim e^{-|u|/\tilde{\xi}}$ の空間的な広がりを特徴付ける長さスケール $\tilde{\xi}$ は以下のように与えられる。

$$\tilde{\xi} \equiv \frac{v_{\text{F}\lambda}}{2|\bar{\Delta}_\alpha(\varepsilon_{\alpha 0}; \infty)|} \simeq \frac{v_{\text{F}\lambda}}{E_c} \quad (5.47)$$

このようにして得られた長さスケールは近藤カップリングの値に依らず、コヒーレンス長 $\xi_c = v_{\text{F}}/|V|$ に比べて $\mathcal{O}(|V|/E_c)$ だけ短い。また、 $E_c = 2|\mu|$ 及び $v_{\text{F}\lambda} = 2\sqrt{|\mu|t}$ を代入すると $\tilde{\xi} \simeq \sqrt{t/|\mu|} \sim 1$ となり、格子定数程度の短いスケールであることが分かる。

この短い空間スケールの出現は以下のようにして理解する事ができる。超伝導渦に束縛された低エネルギー状態は、式 (5.46) に見られるような異常自己エネルギーの逆数によって特徴付けられる長さスケールを持つ。これは BCS 理論も同様であるが、CMCB-KL 模

型においては周波数に依存した長さが出現する点が異なっている。異常自己エネルギーの周波数依存性を考慮すると、 $\xi(\omega) = v_F/|\Delta_\alpha(\omega)| = |\omega|v_F/|V|^2$ という周波数に比例した長さが生じる。その結果、低エネルギー領域では伝導電子が有効的に大きなペアポテンシャルを感じることを反映し、長さスケールは短くなっていく。 $|\omega|$ の最小値は束縛エネルギー $|\varepsilon_{\alpha 0}| \sim |V|^2/E_c$ であるため、結果的に式 (5.47) に示したペアポテンシャルや近藤カップリングの値には依存せず、格子定数程度に抑制された長さスケールが出現する。

$f_{\alpha\lambda}$ のバルク極限 ($|u| \rightarrow \infty$) における境界条件を考えることで式 (5.45b) の係数 C_0 を決定し、準粒子のエネルギー分散を計算する事ができる。詳細な計算は付録 D に記すが、低エネルギー準粒子を記述する準古典 Green 関数の解析的な表式は以下で与えられる。

$$g_{\alpha\lambda}(u, b; i\omega_n) = \pi |\varepsilon_{\alpha\lambda}(b)| \frac{e^{-K_{\alpha\lambda}(u)}}{i\omega_n - \varepsilon_{\alpha\lambda}(b)}, \quad (5.48)$$

$$\varepsilon_{\alpha\lambda}(b) = -\sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{2|V_\infty|^2}{E_c} + 2|V_\infty| \frac{b}{v_{F\lambda}/|V_\infty|} \quad (5.49)$$

準粒子のエネルギー分散において支配的なのは衝突パラメタの 0 次の項であり、渦の中心付近に束縛された状態はバルクのエネルギーギャップと同程度の励起ギャップを持つ。

以上の解析より、CMCB-KL 模型における渦束縛状態の特性である、相互作用の大きさに依存しない格子定数程度の長さスケール、そしてバルクギャップと同程度の束縛エネルギーを持つ準粒子励起が通常自己エネルギー及び異常自己エネルギーの特徴的な周波数依存性と関係していることを明らかにした。準粒子の束縛エネルギーは伝導電子と擬フェルミオンの混成から生じる通常自己エネルギーによって決定される。一方で、低エネルギー領域における準粒子は異常自己エネルギーの $1/\omega$ に比例するという特徴的な周波数依存性を反映して有効的に大きなペアポテンシャルを感じ、その空間的な広がり格子定数程度に抑制される。長さスケールの抑制に関しては、従来の BCS 理論においても、低エネルギー準粒子の熱的な励起を反映して渦の半径が格子定数程度に小さくなる Kramer-Pesch 効果が知られている [96, 98, 100]。従来の s 波超伝導における渦束縛状態はエネルギー分散 $\varepsilon(b) \sim |\Delta_\infty|^2 b/v_F$ によって特徴付けられるため²⁸、転移温度以下においても準粒子の熱による散乱が生じる。一方、CMCB-KL 模型における低エネルギー励起はバルクギャップ $|E_g| \sim T_c$ と同程度のギャップを持つため、転移温度以下では Kramer-Pesch 効果に重要な準粒子の熱励起はほとんど無視でき、異常自己エネルギーの周波数特性のみを反映して短い長さが出現していると考えられる。このように、CMCB-KL 模型の超伝導は特徴的な長さスケールの抑制に関して従来の BCS 超伝導とは異なる機構を持つ。

本節では、渦束縛状態の低エネルギー領域における性質を調べるため、準古典極限 ($k_F\xi \gg 1$) を仮定して解析を行った。数値計算から得られた格子定数程度の短い長さスケールの出現は準古典極限の精神に反しているが、弱磁場領域における孤立した渦に対しては 2次元の強束縛模型と準古典理論で定性的に同じ振る舞いが得られており、準古典極限からの外挿が上手く働く事がわかった。したがって、本節で構築した準古典理論は CMCB-KL 模型の超伝導における空間非一様性の影響を定性的に正しく記述できていると考えられる。

²⁸式 (5.49) において、第 1 項のギャップ項がなく、 $|V_\infty| \rightarrow |\Delta_\infty|$ と置き換えれば良い。

5.4 応用への展望

本節の最後に、BCS 超伝導とは異なる特性を示す CMCB-KL 模型の渦束縛状態に期待される利点として Majorana フェルミオンの検出可能性について述べる。Majorana フェルミオンとは自身とその反粒子が全く同じ状態であるフェルミオンの自由度を指す。超伝導状態を記述する Bogoliubov 準粒子は電子とその反粒子である正孔による重ね合わせ状態であるため、一部の超伝導体におけるゼロエネルギー状態では粒子と反粒子が等しく混ざり、互いに区別のつかなくなった Majorana フェルミオン状態が出現する²⁹。近年では Majorana フェルミオンの非可換統計性に基づく量子計算への応用を目指し、固体中における Majorana フェルミオン実現のためのプラットフォームが提案されている。その一例として、常伝導相の Fermi 準位近傍にパリティの異なるバンドが混成した反転バンド構造を持つ金属において BCS-*s* 波超伝導が実現した場合、磁場下で形成される渦糸の両端には局在した Majorana フェルミオンのペアが出現することが知られている [91, 101]。この Majorana フェルミオンは渦束縛状態の準位間隔 $E_{\text{gap}} \sim |\Delta|^2/E_F$ から決まるエネルギーギャップのさらに内側に出現する。通常の超伝導体では $|\Delta| \ll E_F$ であり、このエネルギーギャップはとても小さいため、比較的大きな $|\Delta|/E_F$ を持つ Fe(Se,Te) 系などの超伝導体において Majorana 状態が観測されている [92, 93, 102]。一方、CMCB-KL 模型における渦束縛状態はバルクギャップと同程度の大きなエネルギーギャップを持つ。そのため、CMCB-KL 模型においてバンド反転を伴う金属状態を考えた場合、渦束縛状態とエネルギー的によく分離したゼロエネルギー Majorana フェルミオンの出現とその実験的な検出が期待できる。

²⁹電子 (c) と正孔 (c^\dagger) に対して、Bogoliubov 準粒子は $\gamma = uc + vc^\dagger$ のように表される。波動関数のウェイト u, v が $v = u^*$ を満たすことで超伝導体中の準粒子として Majorana フェルミオン状態 $\gamma = \gamma^\dagger$ が実現する。

6 結論

本研究では重い電子系におけるフルギャップ超伝導の新しい発現機構として「補償金属系の電子と正孔による近藤効果への競合」を提案し、その超伝導状態における物理的性質の解明に取り組んだ。本論文の結果を以下にまとめる。

・超伝導発現機構:秩序変数と電磁応答

第3章では補償金属バンドの低エネルギー領域を記述する有効模型を用いることで、様々な物理量の解析計算を行った。超伝導状態におけるエネルギースペクトルはBCS超伝導とは異なる間接ギャップ構造を持ち、そのエネルギースケールは発現機構を反映した近藤温度によって記述される。また、補償金属の特性であるFermi準位近傍の状態密度の抑制を考慮することで重い電子系超伝導体の転移温度の典型的なエネルギースケールを再現できることを明らかにした。

低エネルギー領域の自由度に着目し、ゲージ対称性の破れを特徴づける秩序変数は局在スピン、電子、正孔の3体の束縛状態を記述する複合体ペア振幅であり、伝導電子間のCooper対は凝縮エネルギーの利得に寄与していないことを明らかにした。一方で、この複合体ペア自身は局在スピンを含むために外場と結合せず、超伝導のMeissner応答に直接寄与することができない。しかし、その秩序化によるゲージ対称性の破れが伝導電子間のCooper対を2次的に誘起することで反磁性電流を生じるという超伝導応答の発現機構を明らかにした。また、電磁応答係数から見積もった磁場侵入長はBCS超伝導の典型的な値に比べて大きな値を示すことを明らかにした。

・超伝導状態の伝導バンド構造に対する頑強さ

第4章の前半では補償金属のバンド構造による超伝導状態への影響を調べるため、Fermi面の異方性を取り入れた強束縛模型を用いて数値解析を行った。秩序変数の自己無撞着解はFermi面の異方性や枚数などのバンド構造の詳細には依らず、広いパラメタ領域で存在することを明らかにした。この結果は発現機構である近藤効果が局所的な物理現象であることを反映していると考えられ、補償金属において従来議論されてきた励起子凝縮や電荷密度波などの秩序相への不安定性にはFermi面のネスティングが重要であることは対照的である。また、伝導電子の状態密度を計算した結果、BCS超伝導ではギャップ端において状態密度が発散的振る舞いを示すのに対して、CMCB-KL模型のフルギャップ超伝導状態では発散的振る舞いの有無が伝導バンド構造の詳細に依存することを示した。

・磁場誘起相転移

第4章の後半では外部磁場による対破壊効果を調べた。その結果、フルギャップ状態から常伝導状態への1次転移、及びフルギャップ状態からギャップレス超伝導状態へのLifshitz転移を伴う2次相転移が存在することを明らかにした。磁場による1次転移はBCS理論におけるPauli対破壊効果の近藤一重項に対するアナロジーとして理解できる。一方で、磁場印加によってBogoliubov-Fermi面が形成されるLifshitz転移はBCS超伝導には見られない特性であり、比熱の磁場依存性などの測定が我々の提案した超伝導発現機構の実現を検証する手がかりの1つとなることを明らかにした。

・渦束縛状態の形成

第5章では超伝導渦の中心付近に生じる低エネルギー束縛状態の性質を調べた。秩序変数の空間非一様性を記述する実空間強束縛模型を用いて解析を行い、CMCB-KL 模型の渦には以下のような2つの特性があることを明らかにした。

1. 空間変調の長さスケールは相互作用の値に依存せず、格子定数程度の短い値を示す。
2. 束縛エネルギーはバルクギャップと同程度のエネルギースケールを持つ。

これらの特性の物理的起源を解明するため、準古典 Green 関数に対する理論形式の構築を行った。強束縛模型の低エネルギー極限として得られる有効ハミルトニアンから Green 関数を定義し、その準古典極限を考えることで Eilenberger 方程式を導出した。その導出過程において得られた伝導電子の自己エネルギーは周波数の逆数に比例し、低エネルギー領域で増大する構造を持つ。また、Kramer-Pesch 近似を用いて準粒子の励起スペクトルの解析計算を行った結果、通常自己エネルギーが準粒子の束縛エネルギーを決定し、異常自己エネルギーが低エネルギー領域では有効的に増強されることによって空間変調の長さスケールを抑制することを明らかにした。したがって、CMCB-KL 模型の渦の特性は局在スピンの凝縮という超伝導発現機構を反映した自己エネルギーの特徴的な周波数依存性と関連があることを明らかにした。

本研究によって、補償金属的伝導バンドを持つ近藤系のフルギャップ超伝導状態は従来のような伝導電子間の Cooper 対の形成ではなく、電子と正孔による局在スピンの凝縮を介して実現することを示した。また、その発現機構が近藤効果であることを反映して、様々な物性に BCS 超伝導との差異が現れることを明らかにした。したがって、本研究の結果は補償金属系における強相関現象の概念を拡張するものであると考えられる。

A Green 関数

本研究では超伝導状態の物理的性質を調べる際に Green 関数を用いた解析を行う。本研究では平均場理論を適用し、2体相互作用を分解することで得られる1体問題の有効ハミルトニアンを用いて秩序状態を記述する。そこで本章では Green 関数を用いて1体問題を扱う方法について要点をまとめる。以下の1体問題のハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H} = \sum_{ss'} \psi_s^\dagger(\hat{\mathcal{H}})_{ss'} \psi_{s'} \quad (\text{A.1})$$

ここで $\psi_s(\psi_s^\dagger)$ は座標 (\mathbf{R}_i または \mathbf{r})、スピン σ 、チャンネル α などをまとめた物理的な自由度 s で表されるフェルミオンの消滅 (生成) 演算子である。Green 関数は以下のように導入される。

$$\hat{G}(\tau) = \langle -T_\tau [\vec{\psi}(\tau) \vec{\psi}^\dagger] \rangle = -\theta(\tau) \langle \vec{\psi}(\tau) \vec{\psi}^\dagger \rangle + \theta(-\tau) \langle \vec{\psi}^{\dagger T} \vec{\psi}^T(\tau) \rangle \quad (\text{A.2})$$

$\vec{\psi} = (\psi_{s_1}, \psi_{s_2}, \dots)^T$ である。ここで $\langle \dots \rangle$ は \mathcal{H}_0 による統計平均を表す。 τ は虚時間と呼ばれる実変数であり、 $A(\tau) = e^{\tau \mathcal{H}_0} A e^{-\tau \mathcal{H}}$ は演算子 A の Heisenberg 表示を表す。 $\theta(x)$ は階段関数であり、 $T_\tau[\dots]$ は演算子積の順序を τ の大きい方から順に左へ並び替えた積 (時間順序積) を表す。式 (A.2) の定義から、1体の物理量 $O = \sum_{ss'} \psi_s^\dagger(\hat{O})_{ss'} \psi_{s'}$ の統計平均は以下のように表すことができる。

$$\langle O \rangle = \sum_{ss'} (\hat{O})_{ss'} G^{s's}(0^-) = \text{Tr} [\hat{O} \hat{G}(0^-)] \quad (\text{A.3})$$

ここで $G^{ss'}(\tau)$ は Green 関数の (s, s') 成分であり、 0^- は負の無限小量を表す。このように Green 関数を計算することで1体の物理量の統計平均を評価することができる。

また、式 (A.2) の定義から $\hat{G}(\tau)$ は逆温度 $\beta = 1/T$ に対する反周期関数となるため、その Fourier 変換は以下のように与えられる。

$$\hat{G}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau \hat{G}(\tau) e^{i\omega_n \tau} \quad (\text{A.4})$$

ここで $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$ はフェルミオンの松原周波数、 $\hat{G}(i\omega_n)$ は松原 Green 関数と呼ばれる。松原 Green 関数は1体問題のハミルトニアンに対しては以下のような簡便な表式によって計算できる。

$$\hat{G}(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n \hat{1} - \hat{\mathcal{H}}} \quad (\text{A.5})$$

この松原 Green 関数と式 (A.4) の逆変換を組み合わせることで $\hat{G}(\tau)$ を計算することができる。また、松原 Green 関数には以下のような物理的な意味がある。式 (A.5) から、松原 Green 関数は実軸上にはのみ極を持つため $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$ (0^+ は正の無限小) に解析接続することができる。さらにその虚部を取ることで、以下に定義される一粒子励起のスペクトル関数 $\rho_s(\omega)$ を得ることができる。

$$\rho_s(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{ss}(\omega + i0^+)] = \sum_\alpha |U_{s\alpha}|^2 \delta(\omega - E_\alpha) \quad (\text{A.6})$$

ここで $U_{s\alpha} = (\hat{U})_{s\alpha}$ 、 E_α はハミルトニアン \mathcal{H}_0 の固有ベクトル及びエネルギー固有値を表し、 $(\hat{U}^\dagger \hat{\mathcal{H}} \hat{U})_{\alpha\alpha'} = E_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}$ によって定義される。スペクトル関数 $\rho_s(\omega)$ はハミルトニアンのエネルギー固有値、固有ベクトルに関する情報を持つ量になっており、松原 Green 関数を得ることは1体のハミルトニアンに対する Schrödinger 方程式を解くことと等価である。

本節の最後に相互作用の効果を有効的なポテンシャルとして記述する自己エネルギーを導入する。平均場理論において、自己エネルギーは有効ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ に対する Green 関数 [式 (A.5)] と、 $\hat{\mathcal{H}}$ から相互作用の効果を差し引いた運動エネルギー項 $\hat{\mathcal{H}}_0$ から定義される Green 関数 $\hat{G}_0(i\omega_n) = (i\omega_n \hat{1} - \hat{\mathcal{H}}_0)^{-1}$ に対して、以下のように定義される。

$$\hat{\Sigma}(i\omega_n) \equiv \hat{G}_0^{-1}(i\omega_n) - \hat{G}^{-1}(i\omega_n) \quad (\text{A.7})$$

この方程式は Dyson 方程式³⁰と呼ばれる。

B 平均場理論を用いた物理量の計算

B.1 非 Kramers 系の有効ハミルトニアン

本節では局在スピンの自由度として非 Kramers 二重項を仮定した場合の平均場理論についてまとめる。非 Kramers 系の CMCB-KL 模型は以下で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \xi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} + J \sum_{i\sigma} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{t}_{i\sigma}^c \quad (\text{B.1})$$

擬スピン \mathbf{T}_i を記述するフェルミオンを以下のように導入する。

$$\mathbf{T}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} f_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} f_{i\alpha'}, \quad (\text{B.2a})$$

$$\sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} = 1. \quad (\text{B.2b})$$

この時、CMCB-KL 模型は以下のフェルミオン模型に書き換えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \xi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} + \varepsilon_f \sum_i \left(\sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} - 1 \right) \\ & - \frac{J}{4} \sum_{i\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha_1\alpha_2} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha_3\alpha_4}) \left[\left(f_{i\alpha_1}^\dagger c_{i\alpha_4\uparrow} \right) \left(c_{i\alpha_3\uparrow}^\dagger f_{i\alpha_2} \right) - \left(f_{i\alpha_1}^\dagger c_{i\alpha_3\downarrow}^\dagger \right) \left(c_{i\alpha_4\downarrow} f_{i\alpha_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Kramers 系と同様に、平均場 [式 (4.2a)-(4.2b)] を以下のように導入する。

$$V_{i\alpha\uparrow} = \frac{J}{4} \left(\langle f_{i\alpha} c_{i\alpha\uparrow}^\dagger \rangle + 2 \langle f_{i\bar{\alpha}} c_{i\bar{\alpha}\uparrow}^\dagger \rangle \right), \quad (\text{B.4a})$$

$$W_{i\bar{\alpha}\downarrow} = \frac{J}{4} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \left(\langle f_{i\alpha} c_{i\bar{\alpha}\downarrow} \rangle - 2 \langle f_{i\bar{\alpha}} c_{i\alpha\downarrow} \rangle \right). \quad (\text{B.4b})$$

³⁰超伝導の平均場理論における Dyson 方程式は Gor'kov-Dyson 方程式とも呼ばれる。

この時、平均場ハミルトニアンは以下の混成模型として与えられる。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \xi_{\mathbf{k}\alpha} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} + \sum_{i\alpha} \left[\left(V_{i\alpha\uparrow}^* c_{i\alpha\uparrow}^\dagger + W_{i\bar{\alpha}\downarrow} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} c_{i\bar{\alpha}\downarrow} \right) f_{i\alpha} + \text{h.c.} \right] + \text{const.} \quad (\text{B.5})$$

さらに、並進対称性 $V_{i\alpha\uparrow} \rightarrow V_{\alpha\uparrow}$, $W_{i\bar{\alpha}\downarrow} \rightarrow W_{\bar{\alpha}\downarrow}$ を仮定すれば平均場ハミルトニアンは以下のように書き換えられる。

$$\mathcal{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \Psi_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}\alpha\uparrow} & 0 & V_{\alpha\uparrow}^* \\ 0 & -\xi_{\mathbf{k}\bar{\alpha}\downarrow} & W_{\bar{\alpha}\downarrow}^* \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \\ V_{\alpha\uparrow} & W_{\bar{\alpha}\downarrow} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} & \varepsilon_f \end{pmatrix} \Psi_{\mathbf{k}\alpha} \quad (\text{B.6})$$

ここで $\Psi_{\mathbf{k}\alpha} = (c_{\mathbf{k}\alpha\uparrow}, c_{-\mathbf{k}\bar{\alpha}\downarrow}^\dagger, f_{\mathbf{k}\alpha})^T$ である。

B.2 CMCB-KL 模型の 1 粒子 Green 関数

平均場の自己無撞着方程式や粒子数などの統計平均、電子のエネルギースペクトルなどを計算するため、以下で定義される 1 粒子 Green 関数を導入する。

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = \langle -T_\tau [\Psi_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger] \rangle = -\theta(\tau) \langle \Psi_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle + \theta(-\tau) \langle \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger T} \Psi_{\mathbf{k}\sigma}^T(\tau) \rangle \quad (\text{B.7})$$

$\Psi_{\mathbf{k}\sigma} = (c_{\mathbf{k}1\sigma}, c_{-\mathbf{k}2\bar{\sigma}}^\dagger, f_{\mathbf{k}\sigma})^T$ は式 (2.8a) で導入した南部基底である。また、対応する松原 Green 関数 [式 (A.5)] は CMCB-KL 模型 [式 (2.8a)] を用いて以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \hat{G}_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n) &= \left(i\omega_n \hat{1} - \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\sigma} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{d_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n)} \begin{pmatrix} i\omega_n(i\omega_n + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) - |W_{2\bar{\sigma}}|^2 & V_{1\sigma}^* W_{2\bar{\sigma}} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} & V_{1\sigma}^*(i\omega_n + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) \\ V_{1\sigma} W_{2\bar{\sigma}}^* \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} & i\omega_n(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}1\sigma}) - |V_{1\sigma}|^2 & W_{2\bar{\sigma}}^* \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}}(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}1\sigma}) \\ V_{1\sigma}(i\omega_n + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) & W_{2\bar{\sigma}} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}}(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}1\sigma}) & (i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}1\sigma})(i\omega_n + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$\omega_n = (2n + 1)\pi/\beta$ はフェルミオンの松原周波数を表す。 $\hat{1}$ は 3 次元の単位行列を表し、 $d_{\mathbf{k}\sigma}(z)$ は複素数 z に対して以下で定義される。

$$\begin{aligned} d_{\mathbf{k}\sigma}(z) &= \det \left[z \hat{1} - \hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}\sigma} \right] \\ &= z(z - \xi_{\mathbf{k}1\sigma})(z + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) - |V_{1\sigma}|^2(z + \xi_{\mathbf{k}2\bar{\sigma}}) - |W_{2\bar{\sigma}}|^2(z - \xi_{\mathbf{k}1\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

この松原 Green 関数を用いて平均場などの計算を行う。まずは擬フェルミオンの自由度を含む量に着目する。平均場の自己無撞着方程式 [(2.4a)-(2.4b)] や擬フェルミオンの粒子数 n_f は以下のように表すことができる。

$$V_{1\sigma} = -\frac{J_1}{4N\beta} \sum_{\mathbf{k}n} \left[G_{\mathbf{k}\sigma}^{31}(i\omega_n) + 2G_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{31}(i\omega_n) \right] e^{-i0^+}, \quad (\text{B.10a})$$

$$W_{2\bar{\sigma}} = -\frac{J_2}{4N\beta} \sum_{\mathbf{k}n} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \left[G_{\mathbf{k}\sigma}^{32}(i\omega_n) - 2G_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{32}(i\omega_n) \right] e^{-i0^+}, \quad (\text{B.10b})$$

$$n_f = \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{k}\sigma n} G_{\mathbf{k}\sigma}^{33}(i\omega_n) e^{-i0^-} \quad (\text{B.10c})$$

ここで $G_{k\sigma}^{ij}(\tau)$ は $\hat{G}_{k\sigma}$ の i 行 j 列目の成分であり、 $0^+(0^-)$ は正(負)の無限小を表す。

次に伝導電子に関する自由度に着目する。超伝導状態の電磁応答を担うのは電磁場と結合する伝導電子であるため、解析の際には伝導電子の自由度を記述する Green 関数を度々用いる。伝導電子の自由度は式 (B.8) で与えられる Green 関数のうち、左上 2 行 2 列のブロックによって記述される。そこで、このブロック行列を電子 Green 関数 $\hat{G}_{k\sigma}^c$ として以下のように再定義しておく。

$$\hat{G}_{k\sigma}^c(i\omega_n) = \begin{pmatrix} G_{k\sigma}^{11}(i\omega_n) & G_{k\sigma}^{12}(i\omega_n) \\ G_{k\sigma}^{21}(i\omega_n) & G_{k\sigma}^{22}(i\omega_n) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{k\sigma}(i\omega_n) & \mathcal{F}_{k\sigma}(i\omega_n) \\ \mathcal{F}_{k\sigma}^\dagger(i\omega_n) & -\bar{\mathcal{G}}_{k\sigma}(i\omega_n) \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

この時、伝導電子の一粒粒子スペクトル $\rho_{k\alpha\sigma}(\omega)$ は電子 Green 関数の対角成分によって

$$\rho_{k1\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\mathcal{G}_{k\sigma}^R(\omega)], \quad (\text{B.12a})$$

$$\rho_{k2\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [(\bar{\mathcal{G}}_{k\bar{\sigma}}^R(-\omega))^*], \quad (\text{B.12b})$$

と与えられる。ただし、 $\mathcal{G}^R(\omega) = \mathcal{G}(i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+)$ は遅延 Green 関数と呼ばれる。また、伝導電子間の Cooper 対の性質は以下で定義される異常 Green 関数によって記述される。

$$\mathcal{F}_{k\sigma}(i\omega_n) = \frac{V_{1\sigma}^* W_{2\bar{\sigma}} \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}}}{d_{k\sigma}(i\omega_n)} = (\mathcal{F}_{k\sigma}^\dagger(-i\omega_n))^* \quad (\text{B.13})$$

Cooper 対の振幅 $\langle \psi_{k\alpha\sigma} \psi_{-k\alpha'\sigma'} \rangle$ は異常 Green 関数を用いれば以下のように表すことができる。

$$\langle \psi_{k\alpha\sigma} \psi_{-k\alpha'\sigma'} \rangle = -\sigma_{\sigma\sigma'}^x \frac{1}{\beta} \sum_n \left(\sigma_{\alpha\alpha'}^+ \mathcal{F}_{k\sigma}(i\omega_n) e^{-i0^+} - \sigma_{\alpha\alpha'}^- \mathcal{F}_{k\bar{\sigma}}(i\omega_n) e^{-i0^-} \right) \quad (\text{B.14})$$

ここで $\hat{\sigma}^\pm = (\hat{\sigma}^x \pm i\hat{\sigma}^y)/2$ とした。

B.3 複合体ペア振幅の空間相関

式 (3.6) で与えられる複合体ペア振幅の導出を記す。式 (3.6) において、局在スピンを擬フェルミオンで書き換え、平均場有効ハミルトニアンを用いて統計平均を評価すると以下のように書き換えられる。

$$\Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}; \mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sigma_{\sigma_1\sigma_2}^\mu [\delta_{\alpha 1} \delta_{\alpha' 2} \delta_{\sigma_1\sigma'} F_{1\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) F_{2\sigma_2\sigma'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) - \delta_{\alpha 2} \delta_{\alpha' 1} \delta_{\sigma_1\sigma'} F_{1\sigma'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) F_{2\sigma_2\sigma}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})], \quad (\text{B.15})$$

ただし、 $F_{1\sigma}(\mathbf{r})$ 及び $F_{2\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ は以下で定義される。

$$F_{1\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_{k1\sigma} f_{k\sigma}^\dagger \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.16a})$$

$$F_{2\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_{-k2\sigma'}^\dagger f_{k\sigma}^\dagger \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.16b})$$

低温極限において $F_{1\sigma}(\mathbf{r}), F_{2\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} F_{1\sigma}(\mathbf{r}) &= \frac{V^*}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_1} \frac{f(E_{\mathbf{k}1-}) - f(E_{\mathbf{k}1+})}{E_{\mathbf{k}1+} - E_{\mathbf{k}1-}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{V^*}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_1} d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}1}^2 + 4|V|^2}} \equiv V^* F_1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{B.17a})$$

$$\begin{aligned} F_{2\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) &= \frac{W^* \epsilon_{\sigma\sigma'}}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_2} \frac{f(E_{\mathbf{k}2-}) - f(E_{\mathbf{k}2+})}{E_{\mathbf{k}2+} - E_{\mathbf{k}2-}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{W^* \epsilon_{\sigma\sigma'}}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_2} d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}2}^2 + 4|W|^2}} \equiv W^* \epsilon_{\sigma\sigma'} F_2(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{B.17b})$$

関数 $F_\alpha(\mathbf{r})$ は式 (3.7) に与えた。ゆえに、複合体ペア振幅の表式 (3.6) を得る。

次に関数 $F_\alpha(\mathbf{r})$ の振る舞いを調べる。運動エネルギー $\xi_{\mathbf{k}\alpha}$ は \mathbf{K}_α を原点に取れば等方的であるため、その座標系において角度積分を実行することができる。この時、 $F_\alpha(\mathbf{r})$ は以下のように書き換えられる。

$$F_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{K}_\alpha \cdot \mathbf{r}}}{k_{F\alpha} r} \rho_\alpha(0) \int_{-|\mu_\alpha|}^{D_\alpha} d\omega \frac{\sin\left(k_{F\alpha} r \sqrt{1 + \frac{\omega}{|\mu_\alpha|}}\right)}{\sqrt{\omega^2 + 4|V_\alpha|^2}} \quad (\text{B.18})$$

ただし $\rho_\alpha(0)$ は伝導電子の Fermi 準位上の状態密度を表し、連続体極限の下では $\rho_\alpha(0) = \sqrt{m_\alpha^3 \mu_\alpha} / 2\pi^2$ である。 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ において $F_\alpha(\mathbf{0})$ は

$$\begin{aligned} F_\alpha(\mathbf{0}) &= \rho_\alpha(0) \int_{-|\mu_\alpha|}^{D_\alpha} d\omega \frac{\sqrt{1 + \frac{\omega}{|\mu_\alpha|}}}{\sqrt{\omega^2 + 4|V_\alpha|^2}} \\ &\simeq \rho_\alpha(0) \log\left(\frac{D_\alpha |\mu_\alpha|}{|V_\alpha|^2}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

と書き換えられる。ただし、2行目に移る際 $D_\alpha, |\mu_\alpha| \gg |V_\alpha|$ を用いた。一方、 $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ に対しては以下のような表式を得ることができる。

$$F_\alpha(|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) \simeq 2e^{i\mathbf{K}_\alpha \cdot \mathbf{r}} \rho_\alpha(0) \frac{\sin(k_{F\alpha} r)}{k_{F\alpha} r} K_0\left(\frac{r}{\xi_\alpha}\right), \quad (\text{B.20})$$

$K_0(z)$ は0次の第2種変形 Bessel 関数であり、 $K_0(z) = \int_0^\infty dx \cos(zx) / \sqrt{1+x^2}$ によって与えられる。その $|z| \gg 1$ における漸近形は $K_0(z) \sim e^{-z}$ となるため、 $F_\alpha(\mathbf{r})$ の $r \gg \xi_\alpha = v_{F\alpha} / |V_\alpha|$ における振る舞いは式 (3.8b) で与えられる。

B.4 自己無撞着方程式

本節では自己無撞着方程式 (B.10a)-(B.10b) を解き、転移温度などの表式を導出する。第3章では常磁性的な解を仮定し、 $V_{1\uparrow} = V_{1\downarrow} = V$ 及び $W_{2\uparrow} = W_{2\downarrow} = W$ としてエネルギー

分散などの物理的性質を計算した。本節ではこの仮定の正当性についても補足する。以下では第3章で用いた低エネルギー有効模型を用いて考える。式(B.10a)-(B.10b)において運動量の和を実行する際、その Fermi 準位近傍の自由度を表す $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha$ の領域ではカットオフエネルギー D_α に対して $|\xi_{\mathbf{k}\bar{\alpha}}| \gg D_\alpha \geq |\xi_{\mathbf{k}\alpha}|$ が成立することを考慮して [図 3.1(b) 参照]、Green 関数を $|\xi_{\mathbf{k}\alpha}/\xi_{\mathbf{k}\bar{\alpha}}|$ に対して展開する。低エネルギー領域の自由度について考える場合には展開の0次の寄与を調べれば良いため、自己無撞着方程式は以下のように書き換えられる。

$$\begin{pmatrix} V_{1\uparrow} \\ V_{1\downarrow} \end{pmatrix} = \hat{C}_1 \begin{pmatrix} V_{1\uparrow} \\ V_{1\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} W_{2\uparrow} \\ W_{2\downarrow} \end{pmatrix} = \hat{C}_2 \begin{pmatrix} W_{2\uparrow} \\ W_{2\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.21a})$$

$$\hat{C}_\alpha = \frac{J_\alpha}{4} \begin{pmatrix} I_{\alpha\uparrow} & 2I_{\alpha\downarrow} \\ 2I_{\alpha\uparrow} & I_{\alpha\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.21b})$$

$$I_{\alpha\sigma} = \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{f(E_{\mathbf{k}\alpha\sigma-}) - f(E_{\mathbf{k}\alpha\sigma+})}{E_{\mathbf{k}\alpha\sigma+} - E_{\mathbf{k}\alpha\sigma-}} \quad (\text{B.21c})$$

ここで $E_{\mathbf{k}\alpha\sigma\pm} = (\xi_{\mathbf{k}\alpha} \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}\alpha}^2 + 4|V_{\alpha\sigma}|^2})/2$ である。 $\{V_{1\sigma}, W_{2\sigma}\}$ に関する方程式は同じ形をしているので、以下では $\{V_{1\sigma}\}$ の方程式について考える。まずは転移温度 $T_{c,1}$ を考える。転移温度近傍を仮定し、方程式(B.21a)を平均場について線形化すると以下のように書き換えることができる。

$$\frac{3}{4}\rho_1(0)J_1 \ln\left(\frac{2e^\gamma}{\pi}\beta_{c,1}\sqrt{D_1|\mu_1|}\right) \begin{pmatrix} V_{1\uparrow} \\ V_{1\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{1\uparrow} \\ V_{1\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{B.22})$$

ここでは $T_{c,1} \ll D_1, \mu_1$ を仮定し、BCS理論でも用いられる積分公式 $\int_0^D dx \tanh(x/2)/x \simeq \ln(2e^\gamma D/\pi)$ ($D \gg 1$) を用いた。したがって、転移温度は右辺の係数行列の固有値を計算することで得ることができる。この係数行列は正負1つずつの固有値 $c_+ = 1, c_- = -3$ を持つが、 $\beta_{c,1}\sqrt{D_1|\mu_1|} \gg 1$ より相互作用が反強磁性的 ($J_1 > 0$) である場合には正の固有値 c_+ が転移温度を与え、式(3.10)が得られる³¹。一方、負の固有値を持つ固有ベクトル $\mathbf{v}_- = (1, -1)^T/\sqrt{2}$ が線形化した自己無撞着方程式(B.22)を満たすには $V_{1\uparrow} = V_{1\downarrow}$ が成立する必要がある。ゆえに、第3章で用いた常磁性解の仮定は自己無撞着方程式の解析から再現することができた。

また、 $V = (V_{1\uparrow} + V_{1\downarrow})/2$ の絶対零度における振幅 [式(3.11)] は以下のように導出される。 $V_{1\uparrow} = V_{1\downarrow}$ の時、低温極限では $I_{1\uparrow} = I_{1\downarrow} = F_1(\mathbf{0})$ が成立するので、 $V = (V_{1\uparrow} + V_{1\downarrow})/2$ に関する自己無撞着方程式は $1 \simeq (3J_\alpha/4)F_1(\mathbf{0})$ と表すことができる。ゆえに平均場 V の振幅は式(3.11)で与えられる。以上の結論は $W_{2\sigma}$ についても同様である。

さらに、非 Kramers 系の場合にも同様に自己無撞着方程式 [(B.4a)-(B.4b)] を線形化し、その固有値問題を考えることで転移温度を導出することができる。結果だけ記すと転移温度は以下で与えられる。

$$T_{c\uparrow} = T_{c\downarrow} = T_c = \frac{2e^\gamma}{\pi} D_0 \exp \left[-\frac{1}{2\lambda} \left\{ \sqrt{16 + \left(\frac{1}{a} - a - 2\lambda\delta\right)^2} - \left(\frac{1}{a} + a\right) \right\} \right] \quad (\text{B.23})$$

³¹一方、強磁性的な相互作用の場合には局在スピンは近藤効果を起こさず、低温極限において自由スピンとして振る舞う。そのため、本論文で提案した電子と正孔による近藤効果への競合は起こらない。

ここで $D_0 = (D_1 D_2 |\mu_1| |\mu_2|)^{\frac{1}{4}}$, $\delta = (1/4) \ln[D_1 |\mu_1| / (D_2 |\mu_2|)]$ 及び

$$a = \sqrt{\frac{\rho_1(0)}{\rho_2(0)}}, \quad \lambda = \frac{3}{4} J \sqrt{\rho_1(0) \rho_2(0)}, \quad b = \sqrt{16 + \left(\frac{1}{a} - a - 2\lambda\delta\right)^2} + \frac{1}{a} - a + 2\lambda\delta \quad (\text{B.24})$$

である。補償金属バンドが対称な極限 $\rho_1(0) = \rho_2(0) = \rho(0)$, $D_1 = D_2 = D$, $|\mu_1| = |\mu_2| = |\mu|$ では $a = 1, \delta = 0, b = 4$ より $T_c = 1.13 \sqrt{D|\mu|} \exp[-4/(3J\rho(0))]$ となる。このように、局在スピンの非 Kramers 二重項である場合には2つの自由度の等価性が時間反転対称性によって保護される ($J_{\uparrow} = J_{\downarrow} = J$) であるため、常に1つの温度スケール T_c のみが現れる。

B.5 ペア振幅

高エネルギー領域から誘起される伝導電子間のペア振幅について考えるため、バンド幅に対応するカットオフエネルギー E_c を導入する。伝導電子間の Cooper 対 $\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'} \rangle$ は以下で与えられる異常 Green 関数によって記述される。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n) &= \int_0^\beta d\tau \langle -T_\tau [\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}(\tau) \psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'}] \rangle e^{i\omega_n \tau} \\ &= \left(\delta_{\alpha 1} \delta_{\alpha' 2} \mathcal{F}_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n) - \delta_{\alpha 2} \delta_{\alpha' 1} \left(\mathcal{F}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}}^\dagger(i\omega_n) \right)^* \right) \sigma_{\sigma\sigma'}^x \\ &= \epsilon_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\sigma\sigma'} \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^z V^* W}{d_{\mathbf{k}}(\sigma_{\alpha\alpha}^z i\omega_n)}, \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\dagger\alpha\alpha'}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau \langle -T_\tau [\psi_{-\mathbf{k}\alpha'\sigma'}^\dagger(\tau) \psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger] \rangle e^{i\omega_n \tau} = \left(\mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(-i\omega_n) \right)^* \quad (\text{B.26})$$

ただし $d_{\mathbf{k}}(z)$ は $y_{\mathbf{k}\alpha} = z - \sigma_{\alpha\alpha}^z \xi_{\mathbf{k}\alpha}$ に対して、 $d_{\mathbf{k}}(z) = zy_{\mathbf{k}1}y_{\mathbf{k}2} - |V|^2 y_{\mathbf{k}2} - |W|^2 y_{\mathbf{k}1}$ である。 $\mathbf{k} \in \mathcal{K}_\alpha$ におけるペア振幅を考える場合、 $|\xi_{\mathbf{k}\alpha}| \rightarrow E_c (\gg |\xi_{\mathbf{k}\alpha}|, |V|, |W|)$ と置き換えれば良い。この時、異常 Green 関数は以下のように書き換えることができる。

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n) \simeq -\frac{V^* W}{E_c} \epsilon_{\sigma\sigma'} \left[(\hat{\sigma}^z \hat{\epsilon})_{\alpha\alpha'} F_{\mathbf{k}}^e(i\omega_n) + \epsilon_{\alpha\alpha'} F_{\mathbf{k}}^o(i\omega_n) \right], \quad (\text{B.27a})$$

$$F_{\mathbf{k}}^e(i\omega_n) = \frac{1}{2} \sum_{\Lambda=\pm} \sum_{\lambda} \frac{\theta(k_c - |\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda|)}{(i\omega_n - \Lambda \sigma_{\lambda\lambda}^z E_{\mathbf{k}\lambda+}) (i\omega_n - \Lambda \sigma_{\lambda\lambda}^z E_{\mathbf{k}\lambda-})}, \quad (\text{B.27b})$$

$$F_{\mathbf{k}}^o(i\omega_n) = \frac{1}{2} \sum_{\Lambda=\pm} \sum_{\lambda} \frac{\Lambda \theta(k_c - |\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda|)}{(i\omega_n - \Lambda \sigma_{\lambda\lambda}^z E_{\mathbf{k}\lambda+}) (i\omega_n - \Lambda \sigma_{\lambda\lambda}^z E_{\mathbf{k}\lambda-})} \quad (\text{B.27c})$$

$F_{\mathbf{k}}^{e(o)}(i\omega_n)$ は松原周波数に関して偶 (奇) な関数である。Cooper 対の振幅は異常 Green 関数の周波数に関する積分を実行することで得られ、式 (3.15) で与えられる。

Cooper 対が複合体ペア振幅から誘起されることを示すために、以下で与えられる異常 Green 関数 $\mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau)$ の運動方程式を調べる。

$$(-\partial_\tau - \xi_{\mathbf{k}\alpha}) \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau) = -\frac{J_\alpha}{2} \sum_{\sigma''} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sigma_{\sigma\sigma''}^\mu \Phi_{\mu,\sigma''\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau; \mathbf{k} + \mathbf{q}\tau, -\mathbf{k}0) \quad (\text{B.28})$$

ここで $\Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau; \mathbf{k}_1\tau_1, \mathbf{k}_2\tau_2)$ は以下で定義される複合体ペア振幅の Fourier 成分を表す。

$$\Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau; \mathbf{k}_1\tau_1, \mathbf{k}_2\tau_2) \equiv \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}'} \Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{0}\tau; \mathbf{r}\tau_1, \mathbf{r}'\tau_2) \quad (\text{B.29})$$

また、 $\Phi_{\mu,\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}\tau; \mathbf{r}\tau_1, \mathbf{r}'\tau_2) \equiv \langle T_\tau [S^\mu(\mathbf{R}, \tau) \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}, \tau_1) \psi_{\alpha'\sigma'}(\mathbf{r}'\tau_2)] \rangle$ は複合体ペアの虚時間表示である。Fourier 変換を実行することにより、異常 Green 関数を以下のように書き換えられる。

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n) = -\frac{J_\alpha}{2} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}\alpha}} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \sum_{\sigma''} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sigma_{\sigma\sigma''}^\mu \Phi_{\mu,\sigma''\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau; \mathbf{k} + \mathbf{q}\tau, -\mathbf{k}0). \quad (\text{B.30})$$

また、(B.30) の右辺は平均場理論において以下のように分解することができる。

$$\sum_{\sigma''} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sigma_{\sigma\sigma''}^\mu \Phi_{\mu,\sigma''\sigma'}^{\alpha\alpha'}(\tau; \mathbf{k} + \mathbf{q}\tau, -\mathbf{k}0) \simeq -\frac{2V^*W}{J_\alpha} \epsilon_{\sigma\sigma'} \epsilon_{\alpha\alpha'} \frac{1}{\beta} \sum_n \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^z(i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}\alpha})}{d_{\mathbf{k}}(\sigma_{\alpha\alpha}^z i\omega_n)} e^{-i\omega_n\tau}. \quad (\text{B.31})$$

これを代入すれば、異常 Green 関数の運動方程式から式 (B.25) の結果を再現することができる。式 (B.30) は Cooper 対と複合体ペア振幅の関係を表しており、ゲージ対称性の破れを記述するプライマリーな秩序変数である複合体ペア振幅が存在する場合には高エネルギー側のバンドカットオフを考慮することで伝導電子間の Cooper 対が誘起される。

B.6 超伝導応答

B.6.1 Meissner 応答

超伝導状態の電磁応答について考える。ベクトルポテンシャルに対する線形応答関数 $K_{\mu\nu}^{p,d}(\mathbf{q}, \nu_m)$ は電子 Green 関数を用いて以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^p(\mathbf{q}, \nu_m) &= e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\sigma\sigma'} \\ &\times \left[v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\alpha'}^\nu \mathcal{G}_{\mathbf{k}_+, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n + i\nu_m) \mathcal{G}_{\mathbf{k}_-, \sigma\sigma'}^{\alpha'\alpha}(i\omega_n) \right. \\ &\quad \left. + v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\alpha'}^\nu \mathcal{F}_{\mathbf{k}_+, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n + i\nu_m) \mathcal{F}_{\mathbf{k}_-, \sigma\sigma'}^{\alpha'\alpha}(i\omega_n) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

$$K_{\mu\nu}^d(\mathbf{q}, \nu_m) = \delta_{\mu\nu} \delta_{m0} e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha,\sigma} \frac{\partial v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu}{\partial k_\mu} \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(i\omega_n), \quad (\text{B.33})$$

ここで

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau \langle -T_\tau [\psi_{\mathbf{k}\alpha\sigma}(\tau) \psi_{\mathbf{k}\alpha'\sigma'}^\dagger] \rangle e^{i\omega_n\tau} \quad (\text{B.34})$$

と定義した。 $v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu = \partial \varepsilon_{\mathbf{k}\alpha} / \partial k_\mu$ は速度演算子、 $\mathbf{k}_\pm = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}/2$ である。 $\nu_m = 2\pi m/\beta$ はボソンの松原周波数を表す。また、電子 Green 関数 $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(z)$ の運動量微分は以下の関係式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial k_\mu} \mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(z) = (\mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(z))^2 v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu - \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\alpha\bar{\alpha}}(z) \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}}(z) v_{\mathbf{k}\bar{\alpha}}^\mu \quad (\text{B.35})$$

したがって、反磁性項 $K_{\mu\nu}^d$ は以下のように書き換えられる。

$$K_{\mu\nu}^d(\mathbf{q}, \nu_m) = -\delta_{\mu\nu} \delta_{m0} e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha} \sum_{\sigma} \times \left[v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\alpha}^\nu \mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha}(i\omega_n) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(i\omega_n) - v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\bar{\alpha}}^\nu \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n) \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n) \right], \quad (\text{B.36})$$

したがって、静的極限 ($\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}, \nu_m = 0$) における電磁応答関数は以下のように表すことができる。

$$K_{\mu\nu}^p(\mathbf{q}, 0) = +\tilde{K}_{\mu\nu} + \delta\tilde{K}_{\mu\nu}, \quad (\text{B.37a})$$

$$K_{\mu\nu}^d(\mathbf{q}, 0) = -\tilde{K}_{\mu\nu} + \delta\tilde{K}_{\mu\nu}, \quad (\text{B.37b})$$

ただし、 $\tilde{K}_{\mu\nu}$ 及び $\delta\tilde{K}_{\mu\nu}$ は以下のように定義する。

$$\tilde{K}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha,\sigma} v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\alpha}^\nu (\mathcal{G}_{\mathbf{k},\sigma\sigma}^{\alpha\alpha}(i\omega_n))^2, \quad (\text{B.38})$$

$$\delta\tilde{K}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha,\sigma} v_{\mathbf{k}\alpha}^\mu v_{\mathbf{k}\bar{\alpha}}^\nu \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n) \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n). \quad (\text{B.39})$$

ゆえに、電磁応答関数 $K = K^d + K^p = 2\delta\tilde{K}$ となり、異常 Green 関数による寄与のみを計算すれば良い。 $\delta\tilde{K}$ を求めるため、まずは松原周波数に関する和を実行する。式 (B.27a)-(B.27c) より以下を得る。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n) \mathcal{F}_{\mathbf{k},\sigma\bar{\sigma}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}}(i\omega_n) \\ &= \frac{|V^*W|^2}{E_c^2} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (|F_{\mathbf{k}}^e(i\omega_n)|^2 - |F_{\mathbf{k}}^o(i\omega_n)|^2) \\ &= \frac{|V^*W|^2}{E_c^2} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\lambda} \theta(k_c - |\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda|) \left(\frac{1}{(i\omega_n - E_{\mathbf{k}\lambda+})(i\omega_n - E_{\mathbf{k}\lambda-})} \right)^2 \\ &= \frac{2|V^*W|^2}{E_c^2} \sum_{\lambda} \frac{\theta(k_c - |\mathbf{k} - \mathbf{K}_\lambda|)}{(\xi_{\mathbf{k}\lambda}^2 + 4|V_\lambda|^2)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

得られた結果は正の量であり、2行目と比較することで異常 Green 関数の偶周波数成分 $F_{\mathbf{k}}^e(i\omega_n)$ の方が電磁応答に対して大きな寄与を持つことが分かる。以上より、 $\delta\tilde{K}_{\mu\nu}$ は以下

のように与えられる。

$$\begin{aligned}\delta\tilde{K}_{\mu\nu} &= \delta_{\mu\nu}e^2 \sum_{\lambda} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_{\lambda}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_{\mu}^2}{m_{\lambda}\tilde{m}_{\lambda}} \frac{8|V^*W|^2}{E_c^2} \frac{1}{(\xi_{\mathbf{k}\lambda}^2 + 4|V_{\lambda}|^2)^{\frac{3}{2}}} \\ &= \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \frac{2|V^*W|^2 n_{\lambda}e^2}{|V_{\lambda}|^2 E_c^2 |\tilde{m}_{\lambda}|}\end{aligned}\quad (\text{B.41})$$

ただし、 $n_{\lambda} = (3/4)\rho_{\lambda}(0)|\mu_{\lambda}|$ である。ゆえに、電磁応答関数は式 (3.18) で与えられる。

B.6.2 超音波吸収

以下では超伝導状態の超音波吸収について考える。線形応答の範囲で単位時間あたりのエネルギー吸収率 \bar{R} は以下で与えられる。

$$\bar{R}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\omega}{4} \text{Im} [P(\mathbf{q}, i\nu_m \rightarrow \omega + i0^+)], \quad (\text{B.42a})$$

$$P(\mathbf{q}, i\nu_m) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\beta} d\tau e^{i\nu\tau} \langle -T_{\tau} [\mathcal{V}(\mathbf{q}, \tau)\mathcal{V}(-\mathbf{q})] \rangle \quad (\text{B.42b})$$

ここで $\mathcal{V}(\mathbf{q})$ は以下のように定義する。

$$\mathcal{V}(\mathbf{q}) = u \sum_{\alpha\sigma} \int d\mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}-\alpha\sigma}^{\dagger} \psi_{\mathbf{k}+\alpha\sigma} \quad (\text{B.43})$$

ここで u は格子の歪みと電子の結合を表す定数である。この時、 $P(\mathbf{q}, i\nu_m)$ は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}P(\mathbf{q}, i\nu_m) &= u^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\sigma\sigma'} \\ &\times \left[\mathcal{G}_{\mathbf{k}+, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n + i\nu_m) \mathcal{G}_{\mathbf{k}-, \sigma'\sigma}^{\alpha'\alpha}(i\omega_n) - \mathcal{F}_{\mathbf{k}+, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n + i\nu_m) \mathcal{F}_{\mathbf{k}-, \sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'}(i\omega_n) \right]\end{aligned}\quad (\text{B.44})$$

ここで $E_c \rightarrow \infty$ の極限では異常 Green 関数による寄与は小さいので無視する。この時、超伝導状態のエネルギー吸収率は以下で与えられる。

$$\begin{aligned}\bar{R}_s(\mathbf{q}, \omega) &\simeq \frac{\pi\omega u^2}{2} \sum_{\alpha} \int_{\mathbf{k} \in \mathcal{K}_{\alpha}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &\times \sum_{\Lambda\Lambda'} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha\Lambda} a_{\mathbf{k}\alpha\Lambda'} [f(E_{\mathbf{k}\alpha\Lambda'}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha\Lambda})] \delta(\omega - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha\Lambda} + E_{\mathbf{k}\alpha\Lambda'})\end{aligned}\quad (\text{B.45})$$

ここで $a_{\mathbf{k}\alpha\Lambda} = \partial E_{\mathbf{k}\alpha\Lambda} / (\partial \xi_{\mathbf{k}\alpha})$ は固有状態の波動関数のウェイトを表す。さらに $\omega \rightarrow 0, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ の極限では、エネルギーギャップによってバンド間の遷移 ($\Lambda = \pm, \Lambda' = \mp$) が抑制されるため以下を得る。

$$\bar{R}_s(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}, \omega \rightarrow 0) \simeq \sum_{\alpha} \bar{R}_{n\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \left[f\left(\frac{|V_{\alpha}|^2}{|\mu_{\alpha}|}\right) + f\left(\frac{|V_{\alpha}|^2}{D_{\alpha}}\right) \right] \quad (\text{B.46})$$

$v_s = \omega/q$ は音速であり、 $v_s/v_{F\alpha} \ll 1$ と仮定した。 $\bar{R}_{n\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \pi\omega^2 u^2 \rho_{\alpha}(0)/(4v_{F\alpha}q)$ はバンド α の常伝導状態における吸収係数を表す。したがって、超音波吸収の温度依存性は近藤ギャップを反映した減衰を示す。

B.7 d 電子の混成による超伝導状態への影響

第3.2.5節で議論した d 電子の混成 V_d に対する転移温度の変化を考える。まずは d 電子のエネルギー準位 ε_d を決定するため、 d 電子および伝導電子の粒子数を計算する。低エネルギー有効模型を用いると電子数 n_1 は以下のように計算できる。

$$n_1 = 2 \int_{-\mu_1}^{D_1} d\xi \rho_1(\xi) \sum_{\Lambda=\pm} \frac{\partial \tilde{E}_\Lambda(\xi)}{\partial \xi} f(\tilde{E}_\Lambda(\xi)) \quad (\text{B.47})$$

$\tilde{E}_\pm(\xi) = (\xi + \varepsilon_d \pm \sqrt{(\xi - \varepsilon_d)^2 + 4|V_d|^2})/2$ は d 電子と伝導電子の混成バンドを表し、被積分関数に含まれる $\partial \tilde{E}_\pm(\xi)/\partial \xi$ はエネルギー固有状態の波動関数のウェイトを表す。以下では化学ポテンシャルの温度変化は小さいとし、低温極限で粒子数を評価することで d 準位の表式を評価する。 d 電子数 $n_d < 1$ の時には $\varepsilon_d > 0$ となるので、常伝導状態では伝導電子は下部エネルギーバンド $\tilde{E}_{k_{1-}}$ [式 (3.20)] のみに収容される。簡単のため、伝導電子の状態密度を $\rho_\alpha(\xi) = 1/(D_\alpha + |\mu_\alpha|) \equiv 1/2D = \text{const.}$ で近似すると上の積分を実行することができ、電子数 n_1 を以下のように表すことができる。

$$n_1 = \begin{cases} \frac{1}{D}(-\tilde{E}_-(-\mu_1)) & \left(\frac{|V_d|^2}{D_1} \leq \varepsilon_d \ll D_1 \right) \\ \frac{1}{D} \left(\tilde{E}_-(D_1) - \tilde{E}_-(-\mu_1) \right) & \left(0 < \varepsilon_d \leq \frac{|V_d|^2}{D_1} \right) \end{cases} \quad (\text{B.48})$$

上式の場合分けは Fermi 準位が $E_{k_{1-}}$ を横切るか、 d 電子との混成ギャップの中に位置するかを表す。同様に、正孔の個数 n_2 は以下を満たす。

$$2 - n_2 = \begin{cases} \frac{1}{D}(-\tilde{E}_-(-D_2)) & \left(\frac{|V_d|^2}{|\mu_2|} \leq \varepsilon_d \ll |\mu_2| \right) \\ \frac{1}{D} \left(\tilde{E}_-(|\mu_2|) - \tilde{E}_-(-D_2) \right) & \left(0 < \varepsilon_d \leq \frac{|V_d|^2}{|\mu_2|} \right) \end{cases} \quad (\text{B.49})$$

以上から $V_d = 0$ の場合、 $\mu_\alpha(V_d = 0) \equiv \mu_\alpha^{(0)} = \sigma_{\alpha\alpha}^z n_c D$ 及び $D_\alpha(V_d = 0) \equiv D_\alpha^{(0)} = (2 - n_c)D$ を得る。一方で、 d 電子数は以下のように表すことができる。

$$n_d = 2 \sum_\alpha \int d\xi \rho_\alpha(\xi) \frac{\partial \tilde{E}_+(\xi)}{\partial \xi} \theta(\tilde{E}_-(\xi))$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{D} \left(2 \left(\varepsilon_d + \frac{|V_d|^2}{\varepsilon_d} \right) - \tilde{E}_+(-\mu_1) - \tilde{E}_+(-D_2) \right) & \left(\frac{|V_d|^2}{|\mu_2|} \leq \varepsilon_d \right) \\ \frac{1}{D} \left(\left(\varepsilon_d + \frac{|V_d|^2}{\varepsilon_d} \right) + \tilde{E}_+(|\mu_2|) - \tilde{E}_+(-\mu_1) - \tilde{E}_+(-D_2) \right) & \left(\frac{|V_d|^2}{D_1} \leq \varepsilon_d \leq \frac{|V_d|^2}{|\mu_2|} \right) \\ \frac{1}{D} \left(\tilde{E}_+(D_1) + \tilde{E}_+(|\mu_2|) - \tilde{E}_+(-\mu_1) - \tilde{E}_+(-D_2) \right) & \left(0 < \varepsilon_d \leq \frac{|V_d|^2}{D_1} \right) \end{cases} \quad (\text{B.50})$$

以上の関係式を粒子数の条件 $n_d = \text{const.}$ かつ $n_1 = n_2$ と組み合わせることで d 準位の表式を決定することができる。 d 電子のエネルギー準位だけでなく、伝導電子の化学ポテンシャル μ_1, μ_2 も V_d に依存して変化する。その変化分を $\mu_\alpha = \mu_\alpha^{(0)} - \delta\mu$ 及び $D_\alpha = D_\alpha^{(0)} + \sigma_{\alpha\alpha}^z \delta\mu$ と表す。 $V_d/D \ll 1$ の時、 ε_d 及び $\delta\mu$ は以下で与えられる。

$$\varepsilon_d \simeq \begin{cases} \frac{2}{n_d} \frac{|V_d|^2}{D} & (0 < n_d \leq 2n_c) \\ \frac{1}{n_d - n_c} \frac{|V_d|^2}{D} & (2n_c \leq n_d \leq 2) \end{cases} \quad (\text{B.51a})$$

$$\delta\mu \simeq \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_c} + \frac{1}{2 - n_c} \right) \frac{|V_d|^2}{D} & (0 < n_d \leq 2n_c) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_d - n_c} + \frac{1}{2 - n_c} \right) \frac{|V_d|^2}{D} & (2n_c \leq n_d \leq 2) \end{cases} \quad (\text{B.51b})$$

以下では $0 < n_d \leq 2n_c$ の場合に着目する。この時、常伝導状態のエネルギーバンド $\tilde{E}_{\mathbf{k}\alpha-}$ は $\alpha = 1, 2$ 共に Fermi 面を形成し、 d 電子との混成によってギャップアウトすることはない。ゆえに、超伝導転移温度は d 電子との混成によって変化するものの、有限な値を示す。

次に転移温度 $T_{c,\alpha}$ の V_d に対する変化を考える。 $\rho_\alpha(\xi) = \text{const.}$ を用いると、転移温度近傍の自己無撞着方程式は以下で与えられる³²。

$$\frac{4}{3J_1\rho_1(0)} = \sum_{\Lambda} \int_{\beta_{c,1}\tilde{E}_{\Lambda}(-\mu_1)}^{\beta_{c,1}\tilde{E}_{\Lambda}(D_1)} dx \frac{1}{2x} \tanh \frac{x}{2} \equiv I_1[V_d; \beta_{c,1}], \quad (\text{B.52a})$$

$$\frac{4}{3J_2\rho_2(0)} = \sum_{\Lambda} \int_{\beta_{c,2}\tilde{E}_{\Lambda}(-D_2)}^{\beta_{c,2}\tilde{E}_{\Lambda}(|\mu_2|)} dx \frac{1}{2x} \tanh \frac{x}{2} \equiv I_2[V_d; \beta_{c,2}] \quad (\text{B.52b})$$

以下では $I_1[V_d; \beta_{c,1}]$ を評価し、転移温度の表式を導出する。 $I_1[V_d; \beta_{c,1}]$ は積分範囲を変更することで $V_d = 0$ の値 $I_1^{(0)}$ とそこからの変化分 $\delta_1[V_d]$ に分けることができる。

$$\begin{aligned} I_1[V_d; \beta_{c,1}] &= I_1^{(0)} + \left(\int_{\beta_{c,1}D_1^{(0)}}^{\beta_{c,1}\tilde{E}_+(D_1)} + \int_{\beta_{c,1}\tilde{E}_-(-\mu_1)}^{-\beta_{c,1}\mu_1^{(0)}} - \int_{\beta_{c,1}\tilde{E}_-(D_1)}^{\beta_{c,1}\tilde{E}_+(-\mu_1)} \right) dx \frac{1}{2x} \tanh \frac{x}{2} \\ &\equiv I_1^{(0)} + \delta_1[V_d] \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

さらに $I_1^{(0)} = \ln(1.13\beta_{c,1}\sqrt{D_1^{(0)}\mu_1^{(0)}}) = 4/(3J_1\rho_1(0)) + \ln(\beta_{c,1}/\beta_{c,1}^{(0)})$ より、 $T_{c,1}/T_{c,1}^{(0)} = e^{\delta_1}$ である。 δ_1 の被積分関数は $x = 0$ 近傍にピークを持つ関数であり、 $|x| \gtrsim 2$ では $|\tanh(x/2)| \simeq 1$

³²付録 B.4 と同様に、 $V_{1\uparrow} = V_{1\downarrow}$ 及び $W_{2\uparrow} = W_{2\downarrow}$ を満たす常磁性的な解が現れる。

より $1/|x|$ で減衰することから以下のように評価することができる。

$$\begin{aligned} \delta_1 &\simeq \frac{1}{2} \ln \left[\frac{-\tilde{E}_+(D_1)\tilde{E}_-(-\mu_1)}{D_1^{(0)}\mu_1^{(0)}} \right] - \begin{cases} \frac{\beta_{c,1}}{4} \left(\tilde{E}_+(-\mu_1) - \tilde{E}_-(D_1) \right) & (\beta_{c,1}\varepsilon_d \lesssim 2) \\ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\tilde{E}_+(-\mu_1)}{\tilde{E}_-(D_1)} \right] & (\beta_{c,1}\varepsilon_d \gtrsim 2) \end{cases} \\ &\simeq \frac{n_c^2 - n_c + 1}{n_c^2(2 - n_c)^2} \left(\frac{|V_d|}{D} \right)^2 - \begin{cases} \frac{\beta_{c,1}^{(0)} D}{2n_c(2 - n_c)} \left(\frac{|V_d|}{D} \right)^2 & (\beta_{c,1}^{(0)}\varepsilon_d \lesssim 2) \\ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{1 + n_d/(2n_c)}{1 - n_d/(2(2 - n_c))} \right] & (\beta_{c,1}^{(0)}\varepsilon_d \gtrsim 2) \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

2行目では $|V_d|/D$ の2次まで展開した。以上より、転移温度 $T_{c,1}$ についても $|V_d|/D$ の2次で展開することができ、その V_d 依存性は以下で与えられる。

$$\begin{aligned} T_{c,1}/T_{c,1}^{(0)} &\simeq \begin{cases} 1 - \frac{1}{2n_c(2 - n_c)} \frac{|V_d|^2/D}{T_{c,1}^{(0)}} + \left(\frac{1}{2n_c^2} + \frac{1}{2(2 - n_c)^2} + \frac{n_c - 1}{n_c^2(2 - n_c)^2} \right) \frac{|V_d|^2/D}{D} & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \lesssim n_d T_{c,1}^{(0)} \right) \\ \sqrt{\frac{1 - n_d/(2(2 - n_c))}{1 + n_d/(2n_c)}} \left[1 + \left(\frac{1}{2n_c^2} + \frac{1}{2(2 - n_c)^2} + \frac{n_c - 1}{n_c^2(2 - n_c)^2} \right) \frac{|V_d|^2/D}{D} \right] & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \gtrsim n_d T_{c,1}^{(0)} \right) \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

$|V_d|^2/D \lesssim n_d T_{c,1}^{(0)}$ の場合、転移温度の変化に支配的な寄与を及ぼすのは第2項であり、第3項に比べて $\beta_{c,1}^{(0)} D \gg 1$ だけ大きい。ゆえに、 V_d の増加に対して転移温度は減少する。しかし、 V_d の増加に伴って d 準位が Fermi 準位から離れるため、転移温度の減少は $T_{c,1}/T_{c,1}^{(0)} \sim 1 - n_d/(2n_c(2 - n_c)) \geq (1 - n_c)/(2 - n_c) > 0$ 程度で抑えられる。

同様にして $T_{c,2}$ を評価することができ、その V_d 依存性は以下で与えられる。

$$\begin{aligned} T_{c,2}/T_{c,2}^{(0)} &\simeq \begin{cases} 1 - \frac{1}{2n_c(2 - n_c)} \frac{|V_d|^2/D}{T_{c,2}^{(0)}} + \left(\frac{1}{2n_c^2} + \frac{1}{2(2 - n_c)^2} - \frac{n_c - 1}{n_c^2(2 - n_c)^2} \right) \frac{|V_d|^2/D}{D} & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \lesssim n_d T_{c,2}^{(0)} \right) \\ \sqrt{\frac{1 - n_d/(2n_c)}{1 + n_d/(2(2 - n_c))}} \left[1 + \left(\frac{1}{2n_c^2} + \frac{1}{2(2 - n_c)^2} - \frac{n_c - 1}{n_c^2(2 - n_c)^2} \right) \frac{|V_d|^2/D}{D} \right] & \left(\frac{|V_d|^2}{D} \gtrsim n_d T_{c,2}^{(0)} \right) \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B.56})$$

得られた表式は式 (B.55) と $n_c \rightarrow 2 - n_c$ の変換の下で等価である。以上に対して $n_d \ll n_c$ を課すと式 (3.21) を再現する。

C 強束縛模型による Kramers 系の数値解析

本文中の強束縛模型を用いた解析は非 Kramers 二重項と結合した補償金属に対する結果であるため、ここでは参考までに Kramers 二重項と相互作用する補償金属の 2次元強束縛模型に対して自己無撞着計算を行った結果をまとめる。ハミルトニアンは以下で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1,2} \sum_{k\sigma} \xi_{k\alpha} c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\sigma,\sigma'} J_\alpha \mathbf{S}_i \cdot c_{i\alpha\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma'}$$

伝導電子の運動エネルギーは式 (4.7) と同様の等方的な Fermi 面を持つエネルギー分散 $\xi_{k\alpha} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - \sigma_{\alpha\alpha}^z \mu$ を用いる (図 4.1 参照)。本文と同様に、局在スピンを記述する擬フェルミオンを導入し、平均場近似を用いて超伝導状態を記述する。平均場は

$$V = \frac{3}{4} J_1 \langle f_{i\sigma} c_{i1\sigma}^\dagger \rangle,$$

$$W = \frac{3}{4} J_2 \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \langle f_{i\sigma} c_{i2\bar{\sigma}} \rangle$$

によって与えられ、平均場ハミルトニアンは以下のようになる [式 (2.8a)-(2.8b) 参照]。

$$\mathcal{H}^{\text{MF}} = \sum_{k,\sigma} \Psi_{k\sigma}^\dagger \begin{pmatrix} \xi_{k1} & 0 & V^* \\ 0 & -\xi_{k2} & W^* \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} \\ V & W \epsilon_{\sigma\bar{\sigma}} & \epsilon_f \end{pmatrix} \Psi_{k\sigma}, \quad (\text{C.2})$$

近藤効果の発生には局在スピンと結合する伝導バンドが Fermi 面を持つことが必要であるため、コヒーレント近藤効果における共鳴 f 準位 ϵ_f は Fermi 準位近傍に位置すると考えられる。これを踏まえて、第 3 章では $\epsilon_f = 0$ とし、Fermi 準位近傍の自由度のみを記述する低エネルギー有効模型を用いた解析を行った。一方、格子模型を考える場合には各サイトに 1 つずつ局在スピンが存在することを表す拘束条件 $n_f \equiv \sum_{\sigma} \langle f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \rangle = 1$ を用いる必要がある。以下ではこの 2 つの条件 $\epsilon_f = 0$ 、 $n_f = 1$ の比較を行う。

自己無撞着方程式を反復法を用いて数値的に解き、バンド 1 の伝導電子数 $n_1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f(\xi_{k1})$ に対する依存性を図 C.1 に示す。左側のパネルは式 (4.7) の運動エネルギーで記述される補償金属に対する結果を示しており、挿入図は Fermi 面の概略を表す。図 C.1 中の全てのパラメタに対して $|V| = |W|$ が満たされる。紫の線は $\epsilon_f = 0$ の結果を表し、この時常にフルギャップ状態が実現する。緑の線は $n_f = 1$ の結果である。 $0.2 \lesssim n_1 \lesssim 0.3$ ではフルギャップ状態が実現するが、それ以外ではキャリア (Bogoliubov 準粒子) のドーピングが起こり、ギャップレス状態になっている。このドーピングが生じる理由は、重い電子バンド形成のために $f_{\uparrow,\downarrow}$ の両方が伝導バンド ($\xi_{k1}, -\xi_{k2}$) と混成 [式 (C.2)] することで、粒子正孔対称性が破れることに起因する。一方で、非 Kramers 二重項を考えた場合 (第 4-5 章参照) には $\epsilon_f = 0$ の下で常に $\sum_{\alpha} \langle f_{\alpha}^\dagger f_{\alpha} \rangle = 1$ も満たされており、非 Kramers 系では Kramers 系よりも安定にフルギャップ状態が実現することを意味する。これは超伝導状態においても、擬フェルミオン f_1 と f_2 がそれぞれ ($\xi_{k1}, -\xi_{k2}$)、($-\xi_{k1}, \xi_{k2}$) と混成することで粒子正孔対称性が保たれるためである [式 (B.6)]。

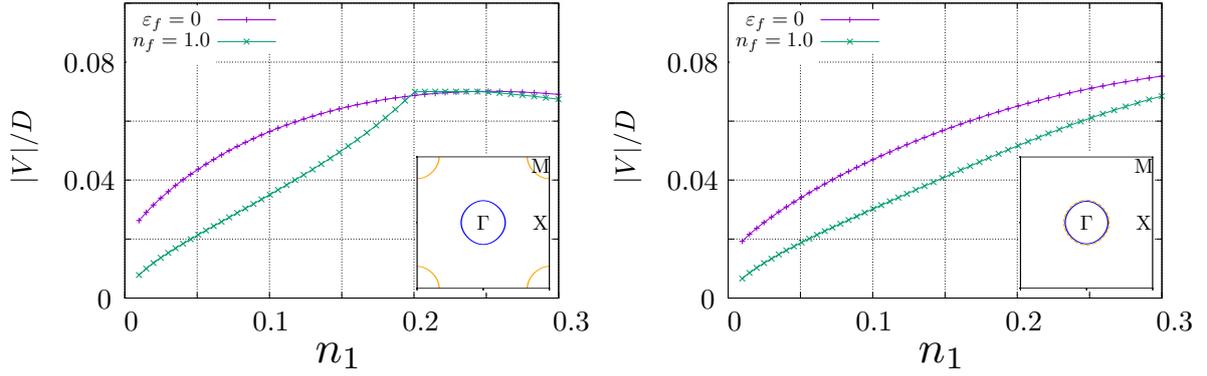


図 C.1: 平均場 $|V| = |W|$ の n_1 依存性。パラメタはバンド幅 $D = 8t$ に対して近藤カップリング $J_1/D = J_2/D = 0.4$ 、温度 $T = 2.5 \times 10^{-4}D$ 及び \mathbf{k} 点のメッシュ数は 300^2 。

参考までに、運動量空間内の同じ位置に電子面と正孔面が形成された場合についても解析を行う。この模型は式 (4.7) において $\alpha = 2$ のバンドを $k_{x,y} \rightarrow k_{x,y} + \pi$ とシフトすることで得られる。数値計算の結果を図 C.1 の右側のパネルに示した。この場合には常にギャップレス状態が出現する。これは式 (C.2) から理解することができる。電子面と正孔面が完全に重なっている状況 [図 C.1 右] は $\xi_{k_2} = -\xi_{k_1} = -\xi_{\mathbf{k}}$ 及び $|V| = |W|$ と置いた状況に対応するため、そのエネルギー分散は以下のように与えられる。

$$E_{k_0} = \xi_{\mathbf{k}}, \quad (\text{C.3})$$

$$E_{k_{\pm}} = \frac{1}{2} \left(\xi_{\mathbf{k}} \pm \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + 8|V|^2} \right) \quad (\text{C.4})$$

この結果、超伝導状態においても E_{k_0} が Fermi 面を形成しており、Fermi 準位上に有限の状態密度が残ったギャップレス超伝導が実現する。この模型においても自己無撞着方程式は式 (3.9) と同様の形を持ち、相互作用が反強磁性的である場合には超伝導状態が安定に存在する。近年では、金属の Fermi 面が Cooper 対形成への不安定性 [6] を示すのと同様に、超伝導状態における Fermi 面 (Bogoliubov-Fermi 面 [87]) による秩序状態への不安定性が議論されている [103–105]。この問題は非従来型超伝導体中で見つかっている超伝導相内における二段転移 [106, 107] との関連から興味深い問題である。

D 渦束縛状態のエネルギー分散

式 (5.49) のエネルギー分散の導出を記す。そのため、以下で与えられる準古典 Green 関数 $f_{\alpha\lambda}$ の境界条件から式 (5.45b) における係数 C_0 を決定する。

$$f_{\alpha\lambda}^{R,A}(\omega, |u| = \infty) = (-1)^{R,A} \pi \sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{\frac{|V_{\infty}|^2}{\omega \pm i\delta} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} \text{sgn}(u)}{\sqrt{-\Lambda_{\alpha}^2(\omega \pm i\delta) + \frac{|V_{\infty}|^4}{(\omega \pm i\delta)^2}}} \xrightarrow{\omega \rightarrow \epsilon_{\alpha 0}} (-1)^{R,A} \text{sgn}(u) \pi. \quad (\text{D.1})$$

式 (D.1) を式 (5.45b) と比較することにより、係数 C_0 は以下のように与えられる。

$$C_0 = \frac{\pi v_{F\lambda}}{2W(v_{F\lambda})} \frac{1}{z - \frac{1}{2}E_c \sigma_{\alpha\alpha}^z - \langle \Sigma(z) \rangle + \langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle}, \quad (\text{D.2a})$$

$$W(v_{F\lambda}) = \int_0^{\infty} du e^{-K_{\alpha\lambda}(u)}, \quad (\text{D.2b})$$

$$\langle \Sigma(z) \rangle = \frac{1}{W(v_{F\lambda})} \int_0^{\infty} du \frac{|V(u)|^2}{z} e^{-K_{\alpha\lambda}(u)}, \quad (\text{D.2c})$$

$$\langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle = \frac{1}{W(v_{F\lambda})} \int_0^{\infty} du \frac{b}{|u|} \frac{|V(u)|^2}{z} \epsilon_{\alpha\bar{\alpha}} e^{-K_{\alpha\lambda}(u)}. \quad (\text{D.2d})$$

図 5.1 に示したように平均場 $|V(u)|$ の空間変調はほとんど定数と見なせるので、 $|V(u)| \simeq |V_{\infty}|$ とおけば

$$K_{\alpha\lambda}(u) \simeq \frac{|u|}{v_{F\lambda}/E_c}, \quad (\text{D.3a})$$

$$W(v_{F\lambda}) \simeq \frac{v_{F\lambda}}{E_c}, \quad (\text{D.3b})$$

$$\langle \Sigma(z) \rangle \simeq \frac{|V_{\infty}|^2}{z}, \quad (\text{D.3c})$$

と得られる。また、 $\langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle$ は以下のように与えられる。

$$\langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle \simeq \frac{|V_{\infty}|^2}{z} \sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{E_c}{v_{F\lambda}} \int_0^{\infty} du \frac{b}{u} e^{-u/(v_{F\lambda}/E_c)}$$

この積分は $u \rightarrow 0$ で対数的な発散を含んでいるが、これは衝突パラメタ b に対する摂動展開を行ったことに由来する。対数発散をもたらす $1/u$ のファクターは式 (5.43) のペアポテンシャルに対して $1/\sqrt{u^2 + b^2} \simeq 1/u$ という近似を用いたことで生じる。したがって、 u に関する積分の下限を b に取り、 $u < b$ の領域では $1/\sqrt{u^2 + b^2} \simeq 1/b$ より、その積分結果への寄与は小さいため無視する。また、積分の上限 $v_{F\lambda}/E_c$ を導入し、被積分関数の指数関数項は無視する。この時、 $\langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle$ は以下のように評価できる。

$$\langle \bar{\Delta}'_{\alpha}(z) \rangle \simeq \frac{|V_{\infty}|^2}{z} \sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{b}{v_{F\lambda}/E_c} \log\left(\frac{v_{F\lambda}/E_c}{b}\right) \sim \frac{|V_{\infty}|^2}{z} \sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{b}{v_{F\lambda}/E_c}, \quad (\text{D.4})$$

最右辺では係数の対数ファクターを無視した。係数 C_0 の分母は式 (5.37) の $\Lambda_{\alpha}(z)$ において、 $|V_{\infty}|^2 \rightarrow |V_{\infty}|^2 (1 - \sigma_{\alpha\alpha}^z b/(v_{F\lambda}/E_c))$ と置き換えたものであることがわかる。したがって $E_c \gg |V_{\infty}|$ では

$$C_0 \simeq \frac{\pi v_{F\lambda}}{2W(v_{F\lambda})} \frac{z}{(z - \epsilon_{\alpha}(b))(z - \frac{1}{2}E_c \sigma_{\alpha\alpha}^z)}, \quad (\text{D.5})$$

及び

$$\epsilon_{\alpha}(b) = -\sigma_{\alpha\alpha}^z \frac{2|V_{\infty}|^2}{E_c} + 2|V_{\infty}| \frac{b}{v_{\lambda\perp}/|V_{\infty}|} \quad (\text{D.6})$$

を得ることができる。ここで $\varepsilon_\alpha(b)$ は渦束縛状態のエネルギー分散を表す。 $|z| \sim |\varepsilon_\alpha(b)| \ll E_c$ の低エネルギー領域ではこの係数 C_0 は以下のように書き換えることができる。

$$C_0 \simeq \frac{\pi|\varepsilon_\alpha(b)|}{z - \varepsilon_\alpha(b)}. \quad (\text{D.7})$$

ゆえに、準古典 Green 関数は以下のように与えられる。

$$g_{\alpha\lambda}(u, i\omega_n) = \pi|\varepsilon_\alpha(b)| \frac{e^{-K_{\alpha\lambda}(u)}}{i\omega_n - \varepsilon_\alpha(b)}. \quad (\text{D.8})$$

E BCS 理論

BCS 理論における s 波超伝導を記述する最も単純な格子模型は以下の引力 Hubbard 模型である。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{E.1})$$

ここで、 $c_{i\sigma}$ はサイト \mathbf{R}_i 上のスピン σ の電子の消滅演算子、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は粒子数演算子である。 $t > 0$ 及び $U < 0$ はそれぞれ伝導電子のホッピング、及び局所的な引力相互作用を表す。第5章では2次元正方格子を仮定し、 $\langle i, j \rangle$ は最近接格子点の組について和をとる。BCS 理論で議論されたスピン一重項 s 波超伝導状態は Cooper 対のペア振幅 $\Delta_i = U \langle c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \rangle$ によって記述される。この時、相互作用項は以下のように分解される。

$$U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \simeq \sum_i \Delta_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger + \text{h.c.} + \text{const.} \quad (\text{E.2})$$

渦束縛状態を議論する際には以下の BdG ハミルトニアンを自己無撞着に解く。

$$\mathcal{H}_{\text{BdG}} = \vec{\Psi}^\dagger \hat{\mathcal{H}} \vec{\Psi} + \text{const.}, \quad (\text{E.3})$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \hat{\xi} & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^\dagger & -\hat{\xi}^T \end{pmatrix} \quad (\text{E.4})$$

$\vec{\Psi} = (\vec{c}_\uparrow \ \vec{c}_\downarrow^\dagger)^T$ は実空間の南部基底を表し、 $\vec{c}_\sigma = (c_{1\sigma}, c_{2\sigma}, \dots, c_{N\sigma})^T$ である。各ブロック行列の要素は $(\hat{\xi})_{ij} = t_{ij} - \mu\delta_{ij}$ 及び $(\hat{\Delta})_{ij} = \Delta_i\delta_{ij}$ で与えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご支援とご協力をいただきましたことを感謝いたします。

本研究は埼玉大学大学院理工学研究科所属の星野晋太郎助教の指導の下で行われました。まず何より、私を博士課程へと導いていただけたことは人生における重要な転機の1つとなりました。進学以後は日々の研究を通して、物理学の面白さや奥深さ、そして1人の研究者として科学に向き合う姿勢をはじめとして、ここには記しきれないほど多くのことを学ばせていただきました。深く感謝いたします。

理化学研究所の平山元昭博士には共同研究者として、定期的に本研究内容に関する議論に長時間付き合ってください、多くのご助言をいただきましたことを感謝いたします。

埼玉大学の佐藤一彦教授、吉永尚孝教授、品岡寛助教には本論文の審査において有益なご助言をいただきましたことを感謝いたします。

Fribourg 大学の Philip Werner 教授、明治大学の楠瀬博明教授には議論する機会を設けていただき、本研究内容についてご助言いただきました。感謝いたします。

当研究室の後輩である岩崎龍太氏、田村駿太氏、加賀義邦氏、井口薫就氏、三木健也氏、三栖悠太郎氏には研究内容に関する日々の議論に加えて、数えきれないほどの研究発表練習に聴衆として参加していただきましたことを感謝いたします。

最後に埼玉大学入学から同大学院博士後期課程までの9年間の学生生活の間、私を温かく支援してくれた家族の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperature, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **120b** (1911) 261–263. H. Kamerlingh Onnes, The Disappearance of the Resistance of Mercury, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **122b** (1911) 264–266. H. Kamerlingh Onnes, On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **124c** (1911) 267–271.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Ein neuer Effect bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, *Naturwissenschaften*, **21** (1933) 787–788.
- [3] F. London and H. London, The Electromagnetic Equations of the Supraconductor, *Proc. R. Soc. Lond. A* **149** (1935) 71–88.
- [4] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, On the theory of superconductivity, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064–1082.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175–1204.
- [6] L. N. Cooper, Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas, *Phys. Rev.* **104** (1956) 1189–1190.
- [7] P. W. Anderson, Random-Phase Approximation in the Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* **112** (1958) 1900–1916.
- [8] Y. Nambu, Quasi-Particles and Gauge Invariance in the Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* **117** (1960) 648–663.
- [9] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1892–1896.
- [10] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189–193.
- [11] For a review, M. R. Norman, The Challenge of Unconventional Superconductivity, *Science* **332** (2011) 196–200.
- [12] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system, *Nature* **525** (2015) 73–76.
- [13] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296–3297.

- [14] For a review, M. Sigrist and K. Ueda, Phenomenological theory of unconventional superconductivity, *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991) 239–311.
- [15] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, 1993).
- [16] For a review, C. Pfleiderer, Superconducting phases of f -electron compounds, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 1551–1624.
- [17] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, UBe_{13} : An Unconventional Actinide Superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1595–1598.
- [18] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, H. Ikeda and K. Machida, Multiband Superconductivity with Unexpected Deficiency of Nodal Quasiparticles in $CeCu_2Si_2$, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 067002.
- [19] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi and K. Machida, Field-Orientation Dependence of Low-Energy Quasiparticle Excitations in the Heavy-Electron Superconductor UBe_{13} , *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 147002.
- [20] H. R. Ott, H. Rudigier, T. M. Rice, K. Ueda, Z. Fisk, and J. L. Smith, p -Wave Superconductivity in UBe_{13} , *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1915–1918.
- [21] C. Tien and I. M. Jiang, Magnetic resonance of heavy-fermion superconductors and high- T_c superconductors, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 229–238.
- [22] B. Golding, D. J. Bishop, B. Batlogg, W. H. Haemmerle, Z. Fisk, J. L. Smith and H. R. Ott, Observation of a Collective Mode in Superconducting UBe_{13} , *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2479–2482.
- [23] G. E. Volovik: Superconductivity with line of GAP nodes: density of states in the vortex, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **58** (1993) 457–461. [*JETP Lett.* **58** (1993) 469–473.]
- [24] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi and K. Machida, Heat capacity measurements on UBe_{13} in rotated magnetic fields: Anisotropic response in the normal state and absence of nodal quasiparticles, *J. Mag. Mag. Mat.* **400** (2016) 52–55.
- [25] P. Gegenwart, C. Langhammer, R. Helfrich, N. Oeschler, M. Lang, J. S. Kim, G. R. Stewart and F. Steglich, Non-Fermi liquid normal state of the heavy-fermion superconductor UBe_{13} , *Physica C* **408** (2004) 157–160.
- [26] D. L. Cox, Quadrupolar Kondo effect in uranium heavy-electron materials?, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1240–1243.

- [27] D. L. Cox, Selection rules for two-channel Kondo models of U^{4+} and Ce^{3+} ions in metals, *Physica B* **186-188** (1993) 312–316.
- [28] D. L. Cox and A. Zawadowski, Exotic Kondo effects in metals: Magnetic ions in a crystalline electric field and tunnelling centres, *Adv. Phys.* **47** (1998) 599–942.
- [29] M. C. Aronson, J. D. Thompson, J. L. Smith, Z. Fisk and M. W. McElfresh, Kondo coherence in UBe_{13} : Magnetoresistance at high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2311–2314.
- [30] Y. Shimizu, D. Braithwaite, D. Aoki, B. Salce and J.-P. Brison, Spin-Triplet p -Wave Superconductivity Revealed under High Pressure in UBe_{13} , *Phys. Rev. Lett.* **122** (2019) 067001.
- [31] For a review, G. J. van der Berg, Chapter IV Anomalies in Dilute Metallic Solutions of Transition Elements, *Prog. Low Temp. Phys.* **4** (1964) 194–264.
- [32] J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Prog. Theor. Phys.* **32** (1964) 37–49.
- [33] A. A. Abrikosov, Electron scattering on magnetic impurities in metals and anomalous resistivity effects, *Physics Physique Fizika* **2** (1965) 5–20.
- [34] K. Yosida, Bound State Due to the $s - d$ Exchange Interaction, *Phys. Rev.* **147** (1966) 223–227.
- [35] J. Kondo, Bound State in Metals due to a Fluctuating Perturbation, *Prog. Theor. Phys.* **36** (1966) 429–434.
- [36] For a review, K.G. Wilson, The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 773–840.
- [37] P. Nozières, A “fermi-liquid” description of the Kondo problem at low temperatures, *J. Low. Temp. Phys.* **17** (1974) 31–42.
- [38] T. Kasuya, A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45–57.
- [39] M. A. Ruderman and C. Kittel, Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99–102.
- [40] K. Yoshida, Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893–898.
- [41] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Physica B+C* **91** (1977) 231–234.

- [42] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Onuki, K. Shibusaki and T. Komatsubara, Coherent Kondo State in a Dense Kondo Substance: $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 1294–1304.
- [43] C. Lacroix and M. Cyrot, Phase diagram of the Kondo lattice, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 1969–1976.
- [44] G.-M. Zhang and L. Yu, Kondo singlet state coexisting with antiferromagnetic long-range order: A possible ground state for Kondo insulators, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 76–79.
- [45] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda, The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model, *Rev. Mod. Phys.* **69** (1997) 809–864.
- [46] R. M. Martin, Fermi-Surface Sum Rule and its Consequences for Periodic Kondo and Mixed-Valence Systems, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 362–365.
- [47] J. Otsuki, H. Kusunose and Y. Kuramoto, Evolution of a Large Fermi Surface in the Kondo Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 017202.
- [48] S. Capponi and F. F. Assaad, Spin and charge dynamics of the ferromagnetic and antiferromagnetic two-dimensional half-filled Kondo lattice model, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 155114.
- [49] Ph. Nozières and A. Blandin, Kondo effect in real metals, *J. Physique* **41** (1980) 193–211.
- [50] I. Affleck, A. W. W. Ludwig, H. -B. Pang and D. L. Cox, Relevance of anisotropy in the multichannel Kondo effect: Comparison of conformal field theory and numerical renormalization-group results, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 7918–7935.
- [51] T. Hotta, Two-Channel Kondo Effect Emerging from Nd Ions, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** (2017) 083704.
- [52] N. Andrei and C. Destri, Solution of the Multichannel Kondo Problem, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 364–367.
- [53] I. Affleck and A. W. W. Ludwig, Exact conformal-field-theory results on the multichannel Kondo effect: Single-fermion Green’s function, self-energy, and resistivity, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7297–7321.
- [54] I. Affleck and A. W. W. Ludwig, Universal noninteger “ground-state degeneracy” in critical quantum systems, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 161–164.
- [55] M. Jarrell, H. Pang, D. L. Cox and K. H. Luk, Two-Channel Kondo Lattice: An Incoherent Metal, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1612–1615.

- [56] M. Jarrell, H. Pang and D. L. Cox, Phase Diagram of the Two-Channel Kondo Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1996–1999.
- [57] R. Nourafkan and N. Nafari, Kondo lattice model at half-filling, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 255231.
- [58] S. Hoshino, J. Otsuki, and Y. Kuramoto, Diagonal Composite Order in a Two-Channel Kondo Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 247202.
- [59] V. J. Emery and S. Kivelson, Mapping of the two-channel Kondo problem to a resonant-level model, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 10812–10817.
- [60] V. J. Emery and S. A. Kivelson, Solution of an orbital Kondo array, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3701–3704.
- [61] V. Berezinskii, New model of the anisotropic phase of superfluid He³, *Pis'ma. Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1974) 628-631 [*JETP Lett.* **20** (1974) 287–288].
- [62] A. Balatsky and E. Abrahams, New class of singlet superconductors which break the time reversal and parity, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13125–13128(R).
- [63] P. Coleman, E. Miranda, and A. Tsvelik, Possible realization of odd-frequency pairing in heavy fermion compounds, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2960–2963.
- [64] F. B. Anders, Composite spin and orbital triplet superconductivity formed out of a non-Fermi-liquid phase, *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 020504(R).
- [65] F. B. Anders, Composite spin-triplet superconductivity in an symmetric lattice model, *Eur. Phys. J. B* **28** (2002) 9–28.
- [66] S. Hoshino and Y. Kuramoto, Superconductivity of Composite Particles in a Two-Channel Kondo Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 167204.
- [67] S. Hoshino, Mean-field description of odd-frequency superconductivity with staggered ordering vector, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 115154.
- [68] H. Kusunose, Mass-Imbalanced Superconductivity in Effective Two-Channel Kondo Lattice, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 113701.
- [69] P. Coleman, A. M. Tsvelik, N. Andrei, and H. Y. Kee, Co-operative Kondo effect in the two-channel Kondo lattice, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3608–3628.
- [70] A. V. Balatsky and J. Bonca, Even- and odd-frequency pairing correlations in the one-dimensional t-J-h model: A comparative study, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7445–7449.
- [71] E. Abrahams, A. V. Balatsky, D. J. Scalapino and J. R. Schrieffer, Properties of odd-gap superconductors, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1271–1278.

- [72] R. Flint and P. Coleman, Tandem Pairing in Heavy-Fermion Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 246404.
- [73] R. Flint, A. H. Nevidomskyy, and P. Coleman, Composite pairing in a mixed-valent two-channel Anderson model, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 064514.
- [74] P. Coleman, E. Miranda, and A. Tsvelik, Three-Body Bound States and the Development of Odd-Frequency Pairing, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1653–1656.
- [75] T. L. Loucks and P. H. Cutler, Band Structure and Fermi Surface of Beryllium, *Phys. Rev.* **133** (1964) A819–A829.
- [76] S.T. Inoue and J. Yamashita, Electronic Structure of Metallic Beryllium, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 677–683.
- [77] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake, Antiferroquadrupolar Ordering in a Pr-Based Superconductor $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 177001.
- [78] For a review, B. I. Halperin and T. M. Rice, Possible Anomalies at a Semimetal-Semiconductor Transition, *Rev. Mod. Phys.* **40** (1968) 755–766.
- [79] N. F. Mott, The transition to the metallic state, *Philos. Mag.* **6** (1961) 287–309.
- [80] For a reference, A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [81] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 570–586.
- [82] J. Kuneš, Excitonic condensation in systems of strongly correlated electrons, *J. Phys. Condens. Matter* **27** (2015) 333201.
- [83] L. F. Mattheiss, Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 3719–3740.
- [84] A. M. Clogston, Upper limit for the critical field in hard superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 266–267.
- [85] S. Washimiya, K. Shinagawa, and S. Sugano, Effective Hamiltonian for Non-Kramers Doublets, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 2976–2985.
- [86] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, The raising of angular momentum degeneracy of f -Electron terms by cubic crystal fields, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1381–1405.

- [87] D. F. Agterberg, P. M. R. Brydon and C. Timm, Bogoliubov Fermi Surfaces in Superconductors with Broken Time-Reversal Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **118** (2017) 127001.
- [88] A. A. Abrikosov, On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group, *Pis'ma. Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32** (1957) 1442–1452 [*Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 1174–1182].
- [89] For a reference, see R. D. Parks, *Superconductivity* (Dekker, New York, 1969).
- [90] C. Caroli, P. de Gennes, and J. Matricon, Bound Fermion states on a vortex line in a type II superconductor, *Phys. Lett.* **9** (1964) 307–309.
- [91] P. Hosur, P. Ghaemi, R. S. K. Mong, and A. Vishwanath, Majorana Modes at the Ends of Superconductor Vortices in Doped Topological Insulators, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 097001.
- [92] D. Wang, L. Kong, P. Fan, H. Chen, S. Zhu, W. Liu, L. Cao, Y. Sun, S. Du, J. Schneeloch, R. Zhong, G. Gu, L. Fu, H. Ding, and H.-J. Gao, Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor, *Science* **362** (2018) 333–335.
- [93] T. Machida, Y. Sun, S. Pyon, S. Takeda, Y. Kohsaka, T. Hanaguri, T. Sasagawa, and T. Tamegai, Zero-energy vortex bound state in the superconducting topological surface state of Fe(Se,Te), *Nat. Mater.* **18** (2019) 811–815.
- [94] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 214–216.
- [95] G. Eilenberger, Transformation of Gorkov's equation for type II superconductors into transport-like equations, *Z. Phys.* **214** (1968) 195–213.
- [96] L. Kramer and W. Pesch, Core structure and low-energy spectrum of isolated vortex lines in clean superconductors at $T \ll T_c$, *Z. Physik* **269** (1974) 59–64.
- [97] W. Pesch and L. Kramer, Local structure and thermodynamic properties of clean type II superconductors near H_{c1} at arbitrary temperature, *J. Low Temp. Phys.* **15** (1974) 367–386.
- [98] T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko and H. Takagi, Scanning tunneling microscopy/spectroscopy of vortices in LiFeAs, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 214505.
- [99] N. Kopnin, *Theory of Nonequilibrium Superconductivity* (Oxford University Press, New York, 2001).

- [100] F. Gygi and M. Schlüter, Self-consistent electronic structure of a vortex line in a type-II superconductor, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7609–7621.
- [101] G. Xu, B. Lian, P. Tang, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, Topological Superconductivity on the Surface of Fe-Based Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 047001.
- [102] P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G. D. Gu, H. Ding, and S. Shin, Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor, *Science* **360** (2018) 182–186.
- [103] H. Oh and E.-G. Moon, Instability of $j = \frac{3}{2}$ Bogoliubov Fermi surfaces, *Phys. Rev. B* **102** (2020) 020501(R).
- [104] S.-T. Tamura, S. Iimura and S. Hoshino, Electronic multipoles and multiplet pairs induced by Pomeranchuk and Cooper instabilities of Bogoliubov Fermi surfaces, *Phys. Rev. B* **102** (2020) 024505.
- [105] C. Timm, P. M. R. Brydon and D. F. Agterberg, Distortional weak-coupling instability of Bogoliubov Fermi surfaces, *arXiv:2011.02798* (2020).
- [106] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk and J. L. Smith, Phase transition in the superconducting state of $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ ($x=0-0.06$), *Phys. Rev. B* **31** (1995) 1651–1653(R).
- [107] T. Trappmann, H. v. Löhneysen and L. Taillefer, Pressure dependence of the superconducting phases in UPt_3 , *Phys. Rev. B* **43** (1991) 13714–13716(R).

論文目録

Papers

1. S. Iimura, M. Hirayama and S. Hoshino, Unconventional full-gap superconductivity in Kondo lattice with semimetallic conduction bands, *Phys. Rev. B* **100** (2019) 094532.
2. S. Iimura, M. Hirayama and S. Hoshino, Vortex bound state of a Kondo lattice coupled to a compensated metal, *Phys. Rev. B* **102** (2020) 064505.

Proceedings

1. S. Iimura, M. Hirayama and S. Hoshino, Fermi-surface Anisotropy Effects on Full-gap Superconductivity in Non-Kramers Doublets Coupled to Compensated Metals, *JPS Conf. Proc.* **29** (2020) 011003.
2. S. Iimura, M. Hirayama and S. Hoshino, Magnetic Field Induced Phase Transition in Superconducting State of Non-Kramers Doublet Kondo Lattice Systems with Semi-Metallic Conduction Bands, *JPS Conf. Proc.* **30** (2020) 011048.