

電子相関と超伝導

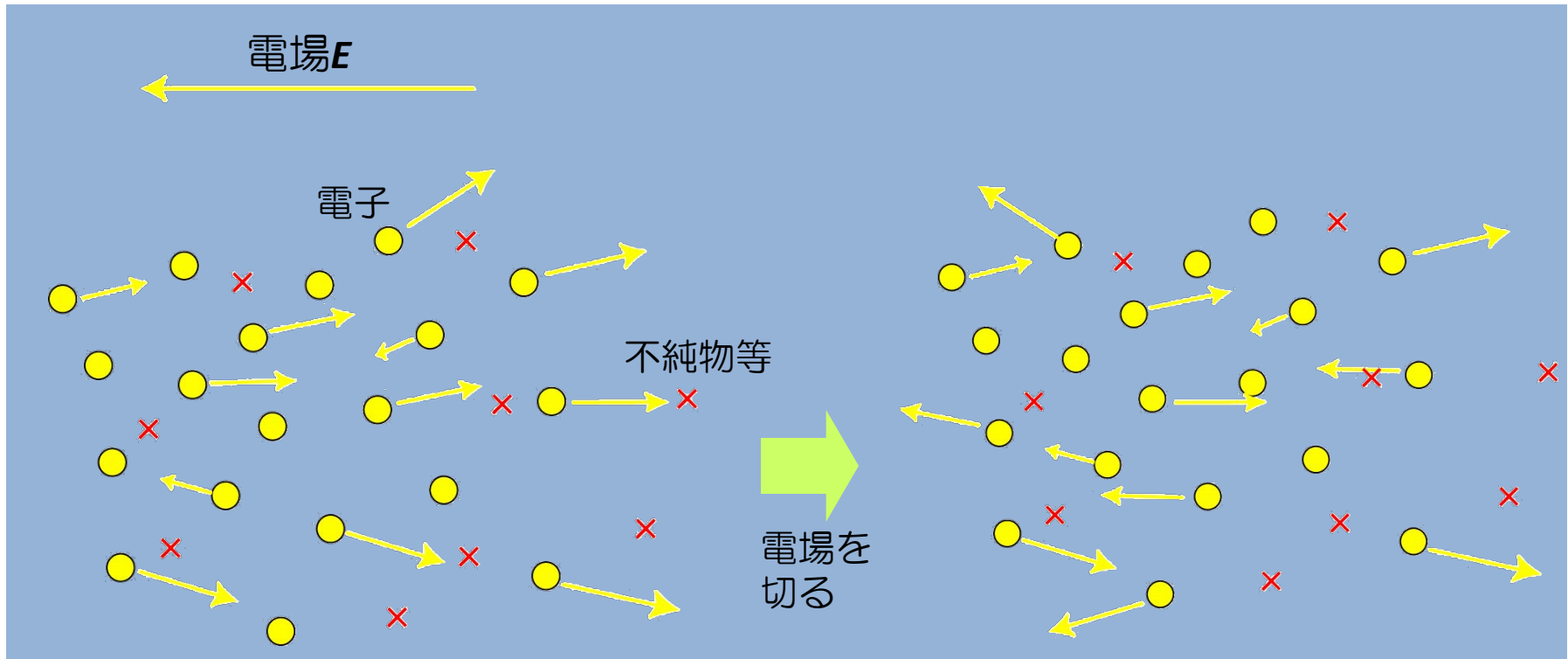
担当：

大阪大学・大学院理学研究科・物理学専攻
黒木和彦

kuroki@phys.sci.osaka-u.ac.jp

- 前半：超伝導の微視的理論
- 後半：電子相関による超伝導
現実の物質に対する応用例

電流と電気抵抗

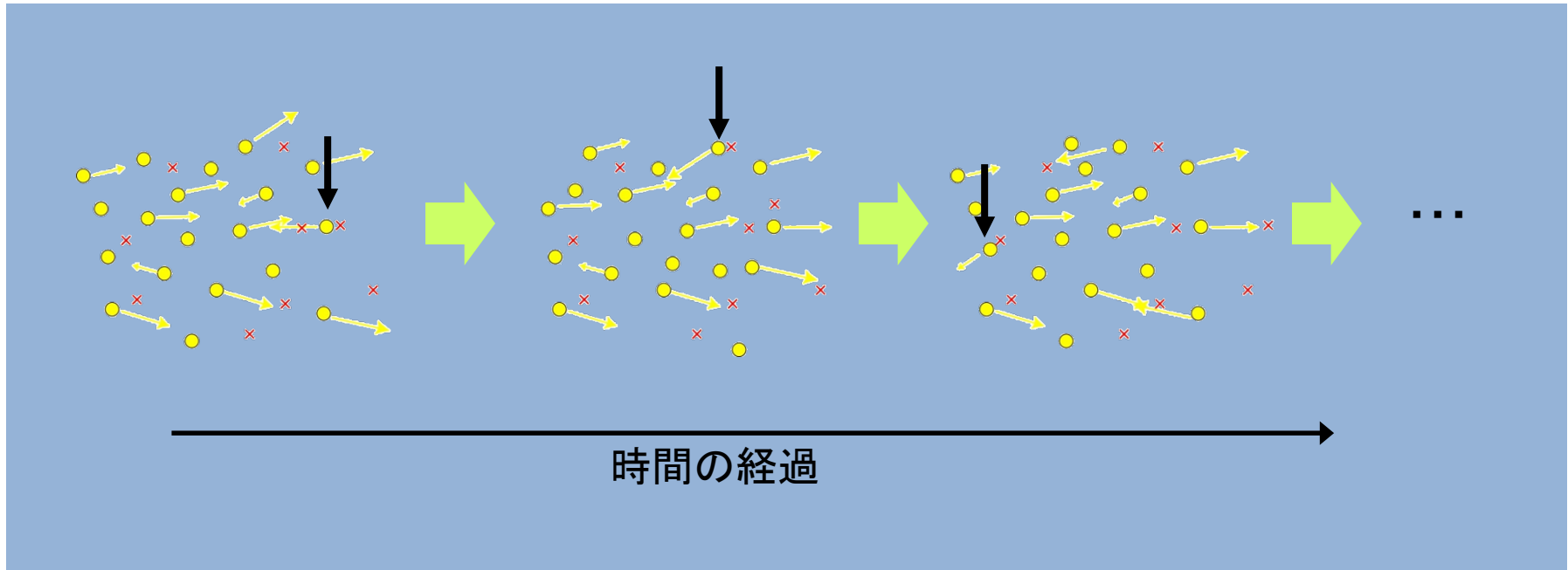


電場と反対方向に電子の正味の流れがある

電場を切ると右向きと左向きの電子が同数の状態に落ち着き、正味の電子の流れはなくなる

不純物、欠陥、イオン振動等が要因となって電気抵抗が生じる

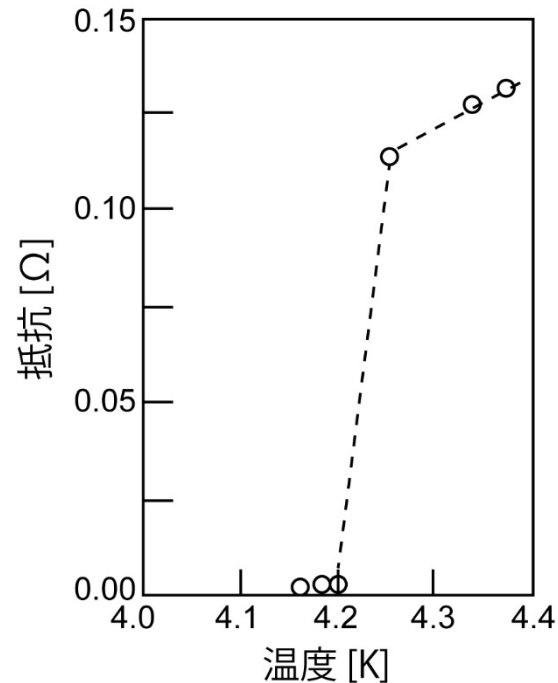
電流の減衰は 「すばやく、しかし徐々に」おこる



電場を切った際に電流が流れなくまでの過程は、無数にある電子の運動量が次々とすばやく、しかしあくまで一個づつ変わる変化である。

超伝導の発見

超伝導とは
ある臨界温度(T_c)と呼ばれる
温度以下において、
電気抵抗が0になる現象



1911年、カマリン・オネスが
水銀において超伝導現象を発見

超伝導の応用例

MRI（磁気共鳴画像法）

リニアモーターカー(磁気浮上)

超電導エネルギー貯蔵装置

超電導ケーブルによる送電

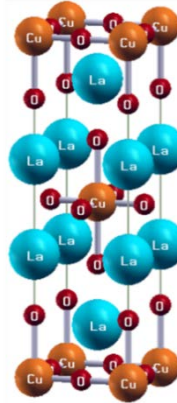


大きな問題点の一つ：超伝導転移温度は一般に極めて低い

高温超伝導の発見

「銅酸化物」

Bednorz, Muller 1986,
1987年ノーベル賞



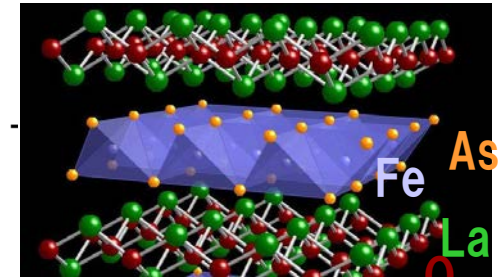
cuprates

liquid nitrogen

“unconventional”

「鉄ヒ素系」

Kamihara, Hosono 2008



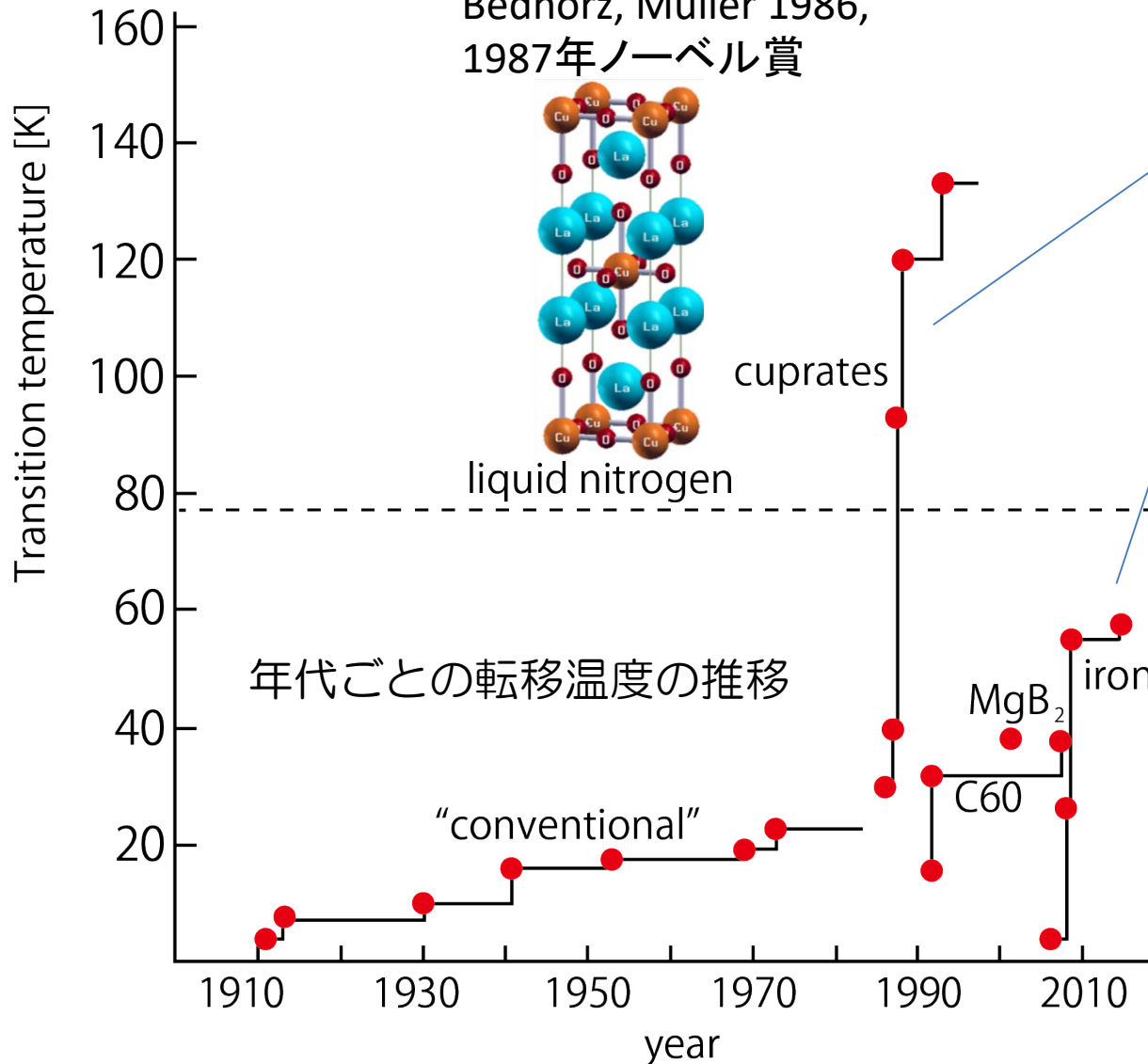
iron-based

MgB₂

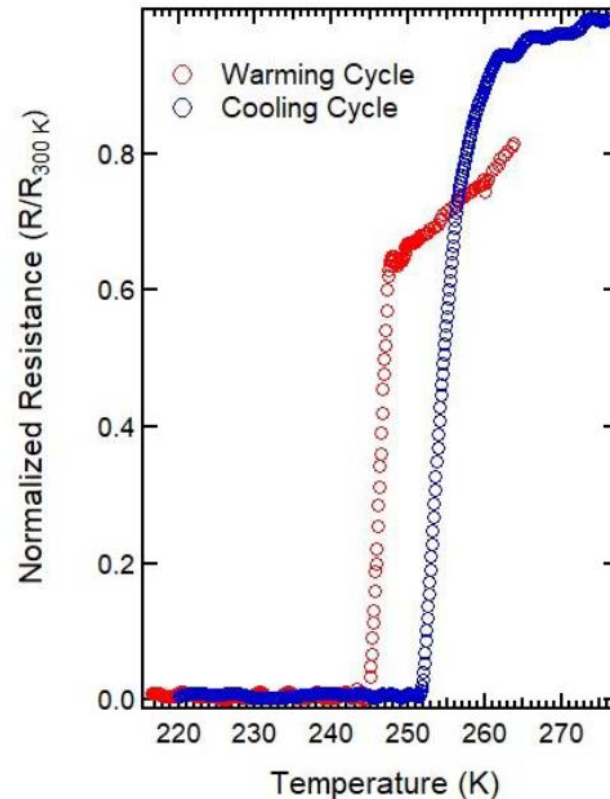
C60

年代ごとの転移温度の推移

“conventional”



超高压下における「室温超伝導」



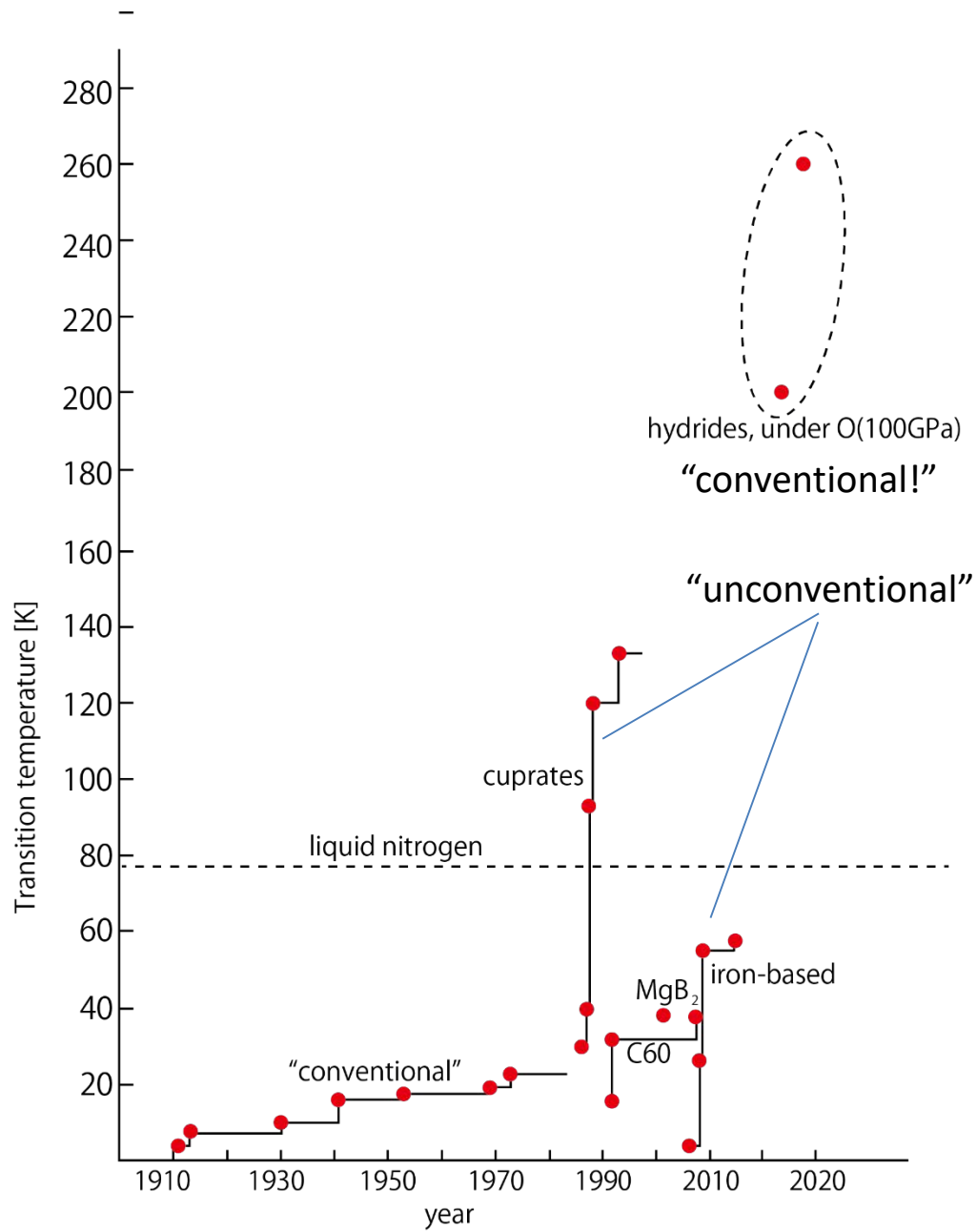
LaH_{10}

190 GPa
(約200万気圧)

従来型超伝導
理論予測あり！！

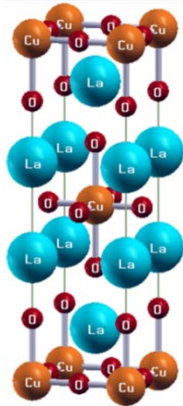
M. Somayazulu et al, 2018

高温超伝導の展開



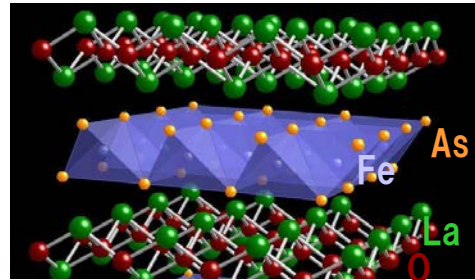
高温超伝導・従来型と非従来型

銅酸化物



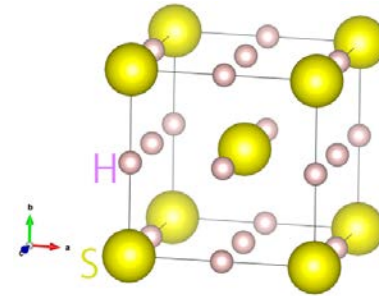
Bednorz & Muller
1986

鉄系超伝導



Kamihara, Hosono *et al.*
2008

水素化物



Drozdov, Erements *et al.*
2015

非従来型

電子相関によるペアリング

実験による発見以前に理論なし

従来型

フォノン媒介によるペアリング

第一原理計算による理論予言

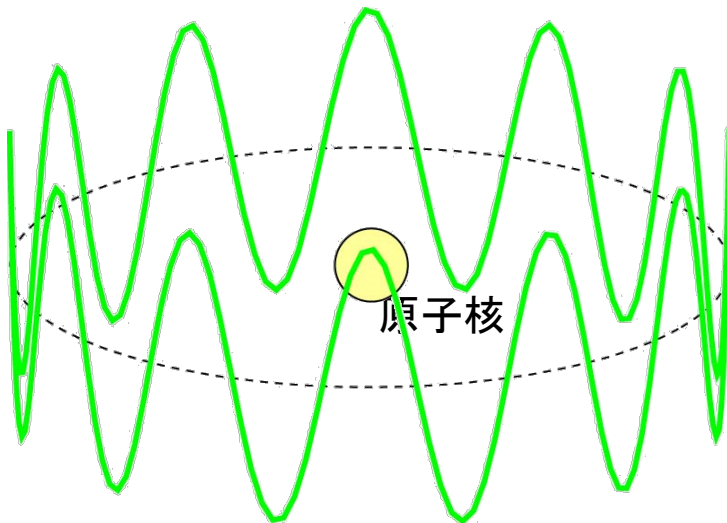
電子の波動性

量子力学では電子の状態は波として記述される

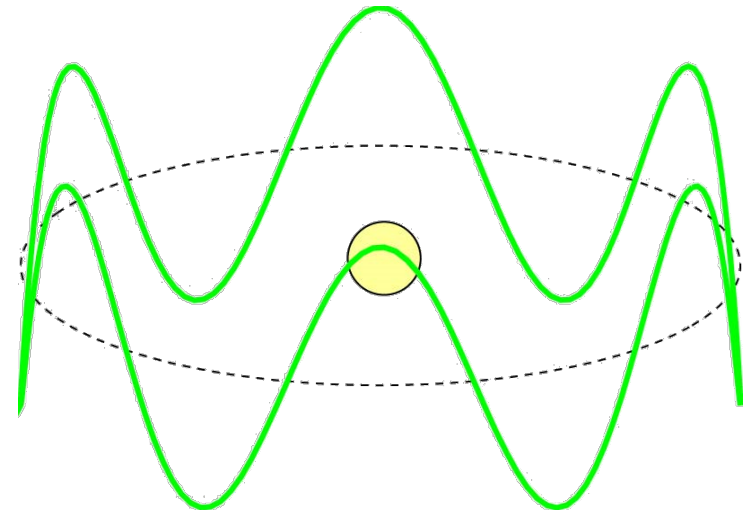
まず、一個の原子の原子軌道の場合

安定な状態（定常状態）に落ち着くための条件

電子の波



波長の整数倍=円周の長さ
[ボーアの量子化条件]



ある定常状態から別の定常状態
に移るには不連続な変化が必要

一個の電子の波は「微視的な(目に見えない世界の)波動現象」である

フェルミ粒子とボーズ粒子

固体中の伝導電子：波数 k 、スピン s で指定される一電子状態
電子はフェルミ粒子 $\leftrightarrow$ ボーズ粒子

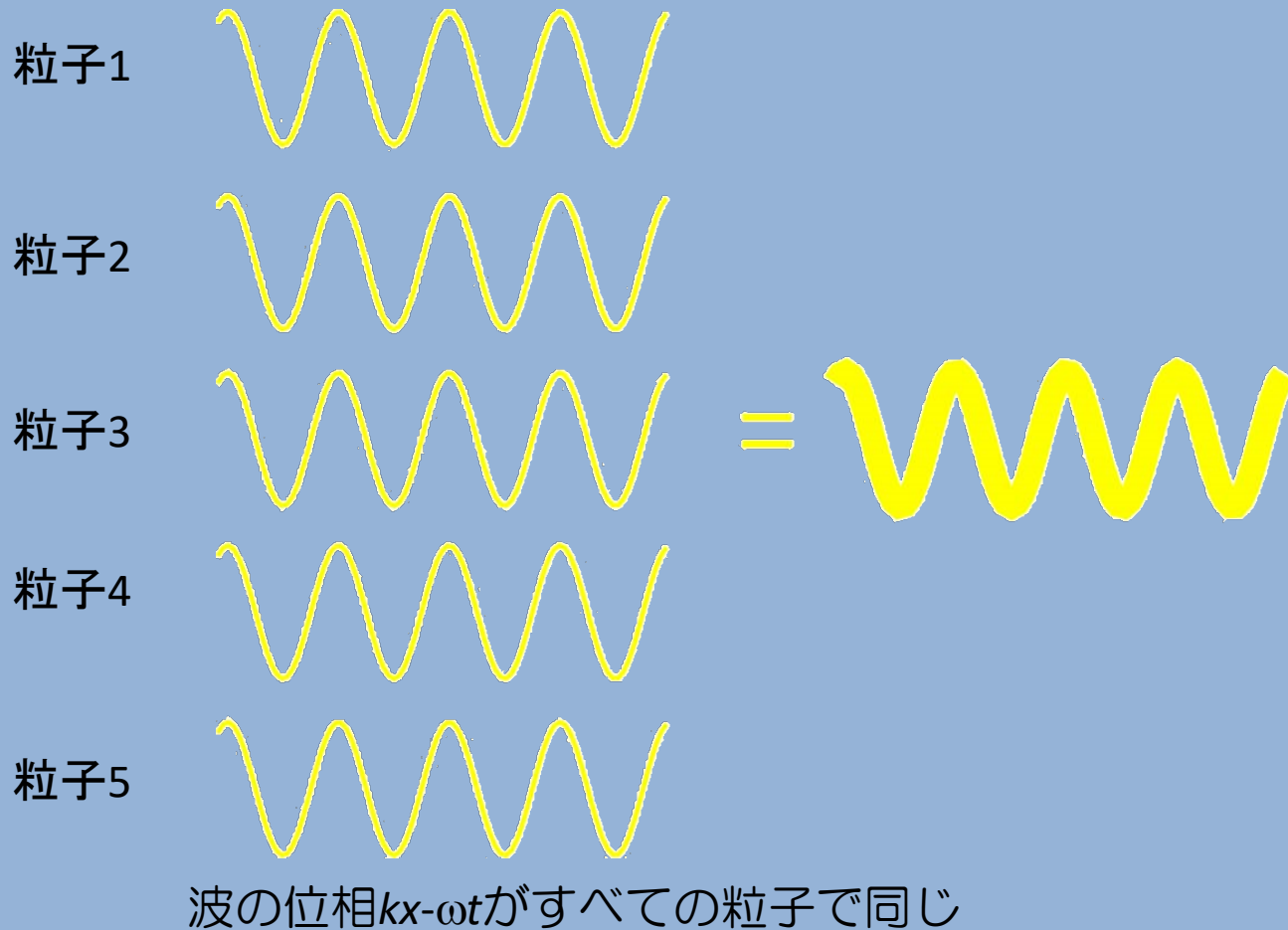
ボーズ粒子：スピンは $\hbar$ の整数倍
一つの同じ状態(k, s)に何個の粒子がいてもOK



系のすべての粒子が同じ波数 k を持つことが可能
これを「ボーズ・アインシュタイン凝縮」(BEC)という

全ての粒子の波としての位相 $kx - \omega t$ がそろろう！
「コヒーレント(coherent)な状態」

コヒーレントな状態



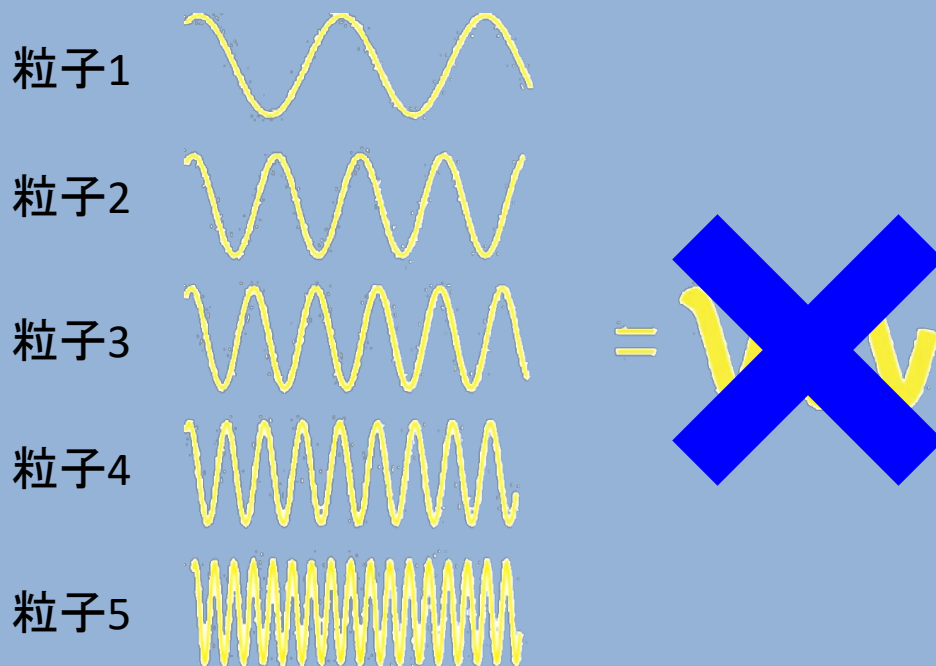
多粒子系全体としての状態を位相の定まった波として表せる

フェルミ粒子とボーズ粒子

フェルミ粒子：スピンは $\hbar$ の半整数($1/2, 3/2, \dots$)倍
一つの状態(k, s)にはひとつの粒子しかいられない



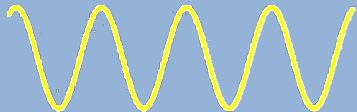
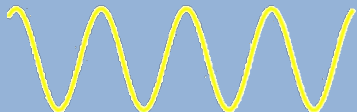
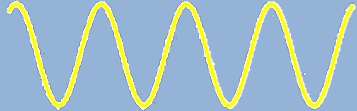
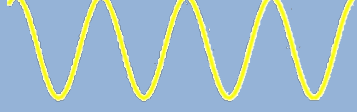
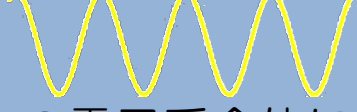
多粒子系では各粒子の波の位相はバラバラ



多粒子系全体として状態を位相の定まった波で表せない

フェルミ粒子 $\times 2$ = ボーズ粒子

スピン $+\hbar/2$ の電子とスピン $-\hbar/2$ の電子が対をつくって
スピンがうち消しあって $s=0$ ($\hbar$ の整数倍) になればボーズ粒子となる！

電子対1	$\uparrow_{k_1+q} + \downarrow_{-k_1} =$	$\textcircled{s=0}_q$	
電子対2	$\uparrow_{k_2+q} + \downarrow_{-k_2} =$	$\textcircled{s=0}_q$	
電子対3	$\uparrow_{k_3+q} + \downarrow_{-k_3} =$	$\textcircled{s=0}_q$	
電子対4	$\uparrow_{k_4+q} + \downarrow_{-k_4} =$	$\textcircled{s=0}_q$	
電子対5	$\uparrow_{k_5+q} + \downarrow_{-k_5} =$	$\textcircled{s=0}_q$	

$=$ 

クーパー対が形成されると、結晶中の電子系全体に対して、波としての位相を定義することが可能となる

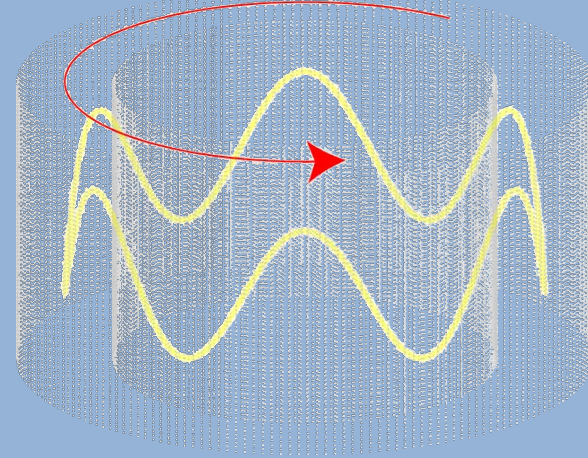
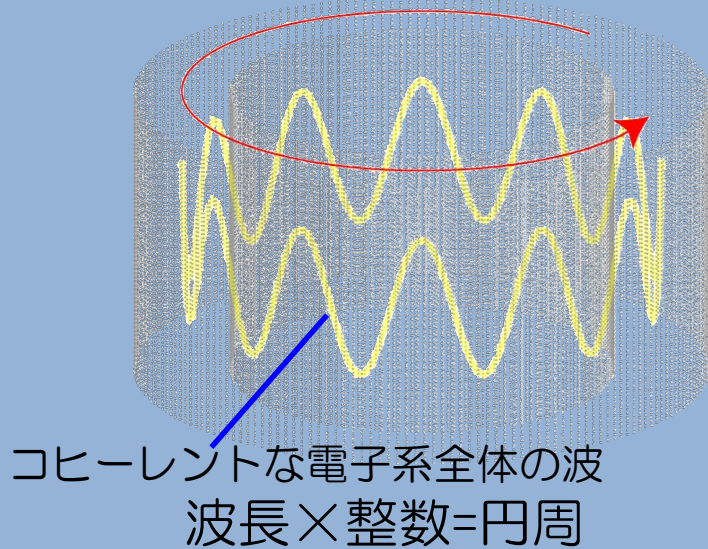


巨視的な(目にみえる世界の)量子波動現象

巨視的な波の安定な定常状態： 永久電流

リング内を流れる電流

波長の長い、すなわち波数（電子対の運動量）
の小さい状態に移った場合、電流は減少している



電子系全体が、ある状態から別の状態に移るには、結晶中の
(10^{23} 個もある)全ての電子の状態を（一個ずつではなく）いっせいに
変える、不連続な変化が必要→不可能!!



外場がなくても電流は減少しない: 電気抵抗0の永久電流

超伝導の理論解明：電子たちが2つずつ 「ペア」を組むと、超伝導が起こる

ジョン・バーディーン、レオン・クーパー、
ボブ・シュリーファアの3人によるBCS理論

1957年提唱、1972年ノーベル物理学賞

電子たちは、イオンの振動を「ノリ」として利用して、
ペアを作る。（このとき、電子間にはたらくクーロン反発力が
通常、邪魔になる。）



波数空間における電子の生成・消滅演算子



$$= |1, 0, 1, 1, 0, 1\rangle_{\uparrow} \\ = c_{k_1 \uparrow}^{\dagger} c_{k_3 \uparrow}^{\dagger} c_{k_4 \uparrow}^{\dagger} c_{k_6 \uparrow}^{\dagger} |0\rangle$$

電子間相互作用がない場合のハミルトニアン

$$H = \sum_{k, \sigma} \varepsilon(k) \boxed{c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}} \leftarrow \text{電子の数演算子}$$

↑
バンド分散

大分配関数とフェルミ分布

大分配関数

$$\Xi = \text{Tr} \exp\{-\beta(H - \mu N)\} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

電子間相互作用がない場合

$$\begin{aligned} H - \mu N &= \sum_{k,\sigma} \varepsilon(k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \mu \sum_{k,\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \\ &= \sum_{k,\sigma} \underbrace{\{\varepsilon(k) - \mu\}}_{\xi(k)} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \end{aligned}$$

電子占有率の期待値=フェルミ分布

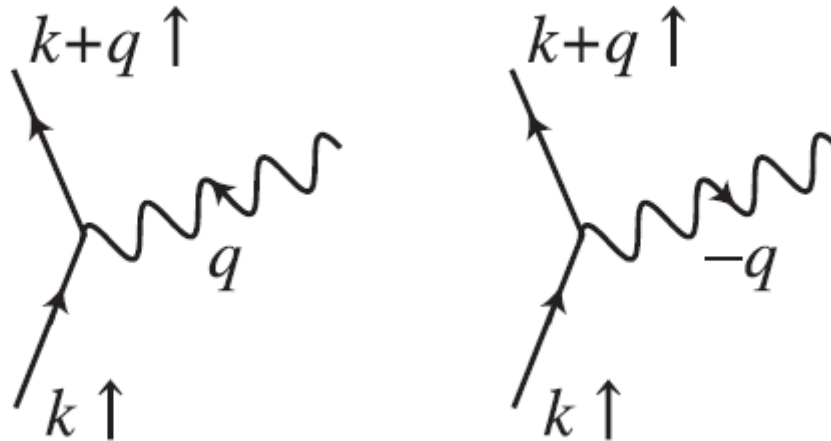
$$\langle n_{k\sigma} \rangle = \frac{\text{Tr} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \exp\{-\beta(H - \mu N)\}}{\Xi} = \frac{1}{\exp\{\beta\xi(k)\} + 1}$$

BCS理論の数学的記述

電子フォノン相互作用

$$H_{\text{el-ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

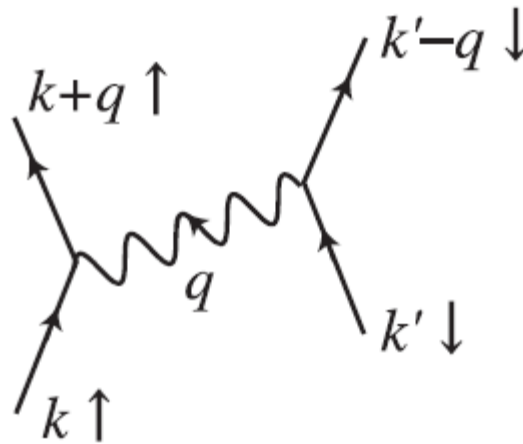
フォノンの生成消滅演算子



“ファインマン・ダイアグラム”

フォノンが媒介する有効電子間相互作用

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} \frac{\alpha^2(\mathbf{q})}{\hbar \omega(\mathbf{q})} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$



以下の形の相互作用のみを抽出（超伝導に最も重要）

$$(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \rightarrow (\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$$

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}$$

$$\xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu$$

バンド分散 化学ポテンシャル

平均場近似

スピン系するとき：

$$S S \longrightarrow \\ \langle S \rangle S + S \langle S \rangle \\ - \langle S \rangle \langle S \rangle$$

電子系するとき：

$$C C C C \longrightarrow \\ \langle C C \rangle C C + C C \langle C C \rangle \\ - \langle C C \rangle \langle C C \rangle$$

ハミルトニアンを以下のように近似

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{BCS}} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) (c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} + \text{H.c}) \\ & + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle \end{aligned}$$

ここで、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} \rangle$$

“秩序パラメーター”， “ギャップ関数”

ボゴリューボフ変換：
 “準粒子”の生成・消滅

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \\ c_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}}\alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}}\alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}\end{aligned}$$

$\alpha, \alpha^{\dagger}$ がフェルミオンの反交換関係を満たすために

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$$

$\alpha, \alpha^{\dagger}$ を用いてハミルトニアンを書き、 $\alpha\alpha$ や $\alpha^{\dagger}\alpha^{\dagger}$ の項が消えるよう

$$2\xi(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} + \Delta(\mathbf{k})v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}^2 = 0$$

を課すと、

$$\mathcal{H} = E_{\text{GS}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})(\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}),$$

$$E_{\text{GS}} = \sum_{\mathbf{k}} \left[2\xi(\mathbf{k})v_{\mathbf{k}}^2 + 2\Delta(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} + \Delta(\mathbf{k})\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \right] \quad \text{：基底状態エネルギー}$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right],$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right],$$

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + \Delta(\mathbf{k})^2}$$

$$|\Psi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad \text{：基底状態波動関数}$$

“準粒子”は自由粒子なので、フェルミ分布に従う。

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(E(\mathbf{k}))$$

$$f(E) \equiv 1/(e^{\beta E} + 1)$$

これから、

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k})\right)$$

すると、 Δ の定義により、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k}')\right)$$

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}$$

これは、 Δ を自己無撞着に決める方程式で、**ギャップ方程式**と言われる

$E(\mathbf{k}) = \dots$ の式は、準粒子励起の分散関係を与える。

→ $\xi=0$ 近傍にギャップがある。基底状態はこのギャップに**守られている**。

もし $V(\mathbf{q})$ =定数なら,

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh[E(\mathbf{k}')/k_B T]}{2E(\mathbf{k}')} V(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}')$$

これは Δ が波数 $\mathbf{k}$ によらないことを示している。

有限の Δ は $V<0$ のとき、すなわち引力相互作用のときにのみ得られる。

以下のフォノン媒介による有効電子間相互作用はその条件を満たす。

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} \hbar \frac{\alpha^2(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

フォノン媒介ペアリングのとき、 V が小さいと仮定して近似すると、 T_c は

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp \left(- \frac{1}{VD(\varepsilon_F)} \right)$$

ω_D はフォノンのデバイ振動数,
通常 $\hbar \omega_D / k_B \sim O(100K)$

$D(\varepsilon_F)$ は電子系のフェルミエネルギーにおける状態密度
通常、 $VD(\varepsilon_F) \ll 1$

強結合超伝導では、 $VD(\varepsilon_F) \sim 1$

強結合のときでも、 T_c は数10Kが上限と考えられてきた。

超伝導はペア散乱によって起こる。

$V(k-k')$: ペアリング相互作用 $\rightarrow$ ペア散乱

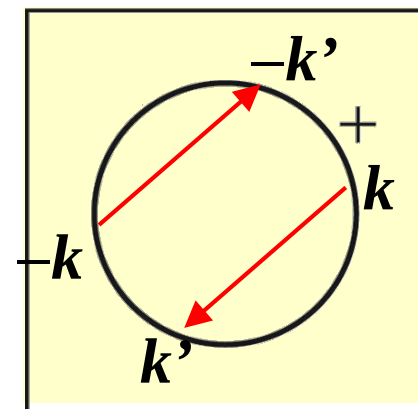
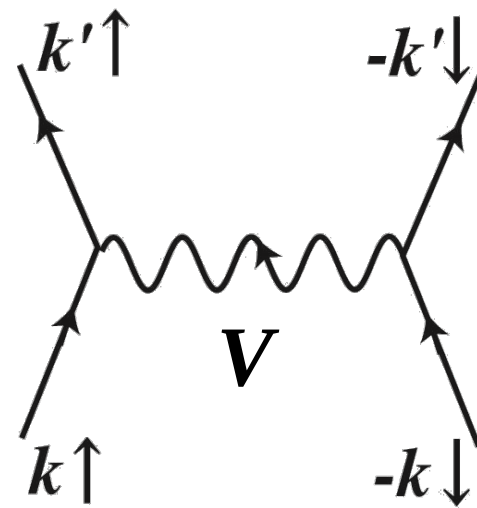
ギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh[E(\mathbf{k}')/k_B T]}{2E(\mathbf{k}')} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}')$$

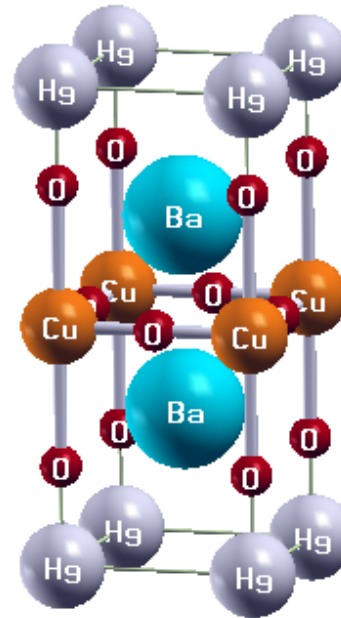
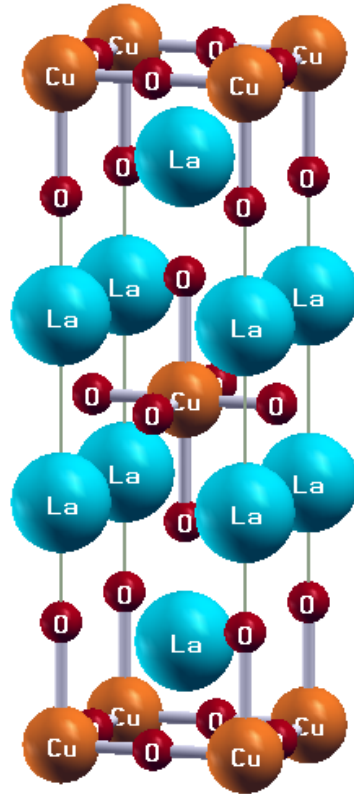
$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}$$

有限の Δ を解として持つために、

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k}') < 0$$

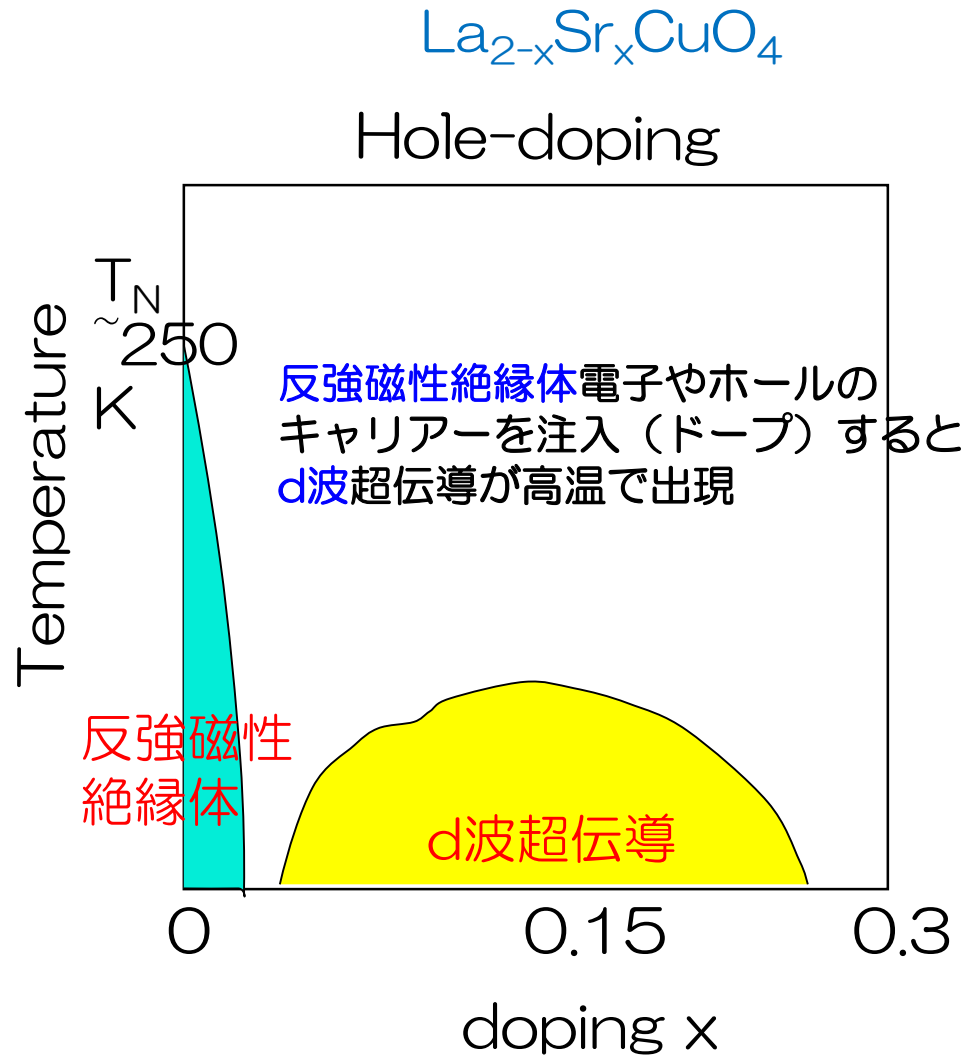


銅酸化物高温超伝導

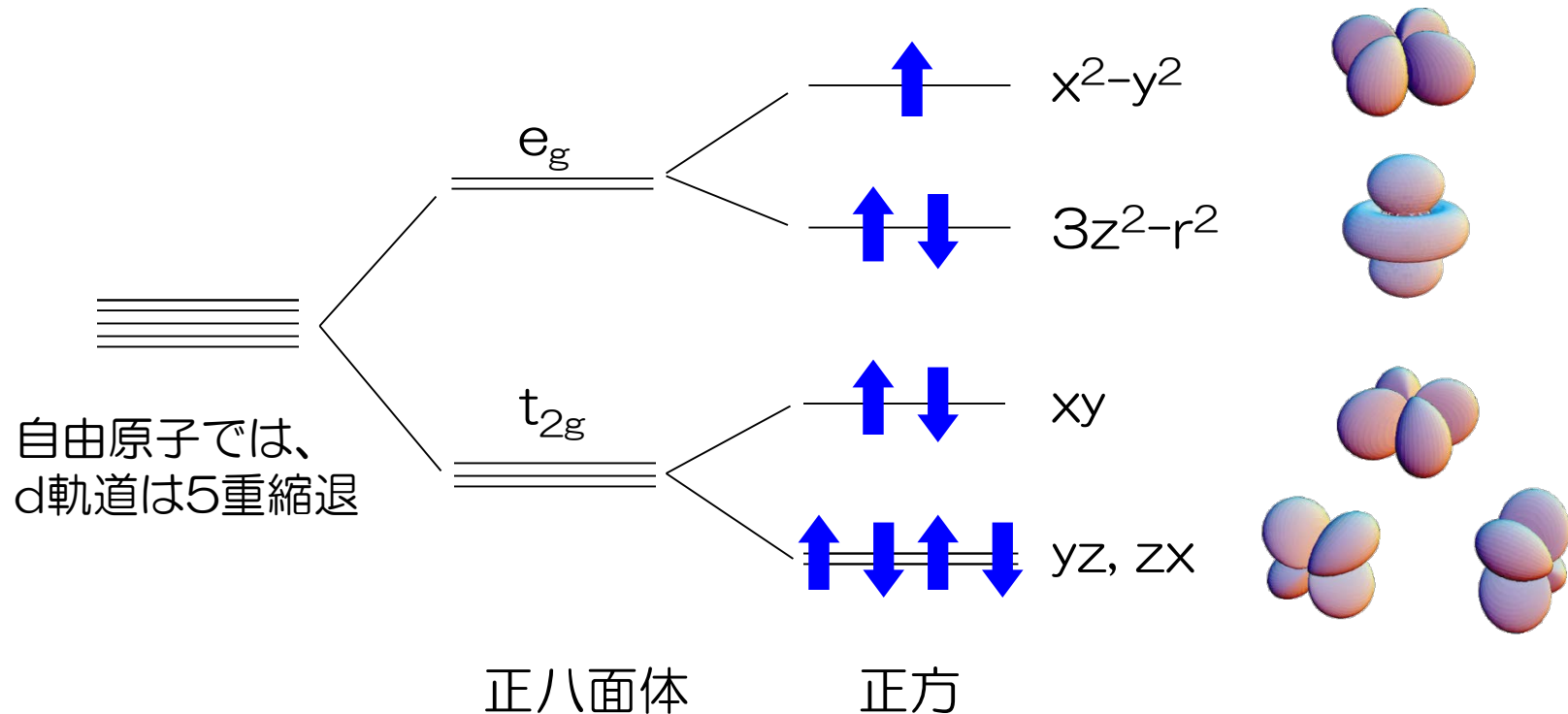


2次元CuO₂面が重要

銅酸化物超伝導体の相図



配位子場による3d軌道の分裂



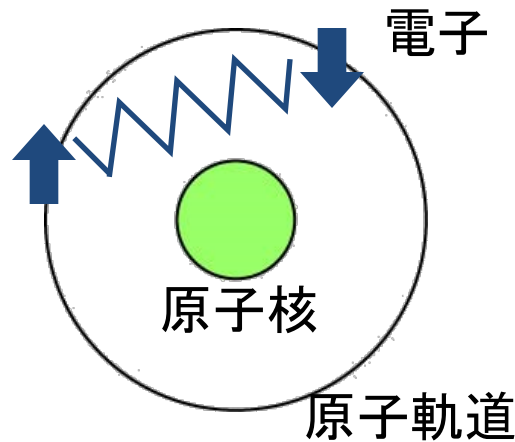
$\text{La}(+3)_2 \text{Cu}(+2) \text{O}(-2)_4$: ドープされていないとき d^9

$\text{La}(+3)_{2-x} \text{Sr}(+2)_x \text{Cu}(+2) \text{O}(-2)_4$: LaをSrで置換すると電子が抜ける、すなわちホールがドープされる

強い局在性により、 dx^2-y^2 軌道を二つの電子が占有すると、大きなクーロン斥力

強相関電子系

d軌道やf軌道: 原子軌道が狭いため、二つの電子がひとつの原子軌道に入ると非常に接近する→強いクーロン反発力による高いポテンシャル・エネルギー



強いクーロン反発力はペアリングを邪魔しそうであるが、これがむしろ要因となって高温超伝導を生む可能性？