学位論文

鉄系超伝導体の超伝導対称性に関する理論的研究
(Theoretical study of pairing symmetries in iron-based superconductors)

平成21年12月　博士（理学）　申請

東京大学大学院理学系研究科
物理学専攻

永井　佑紀

Abstract

日本語

2008 年 2 月に東工大細野グループによって報告された鉄系超伝導体は、その超伝導転移温度 T_c の高さと組成の組み合わせの豊富さから現在世界中で非常に精力的に研究されている。鉄系超伝導体は鉄を含む二次元的な伝導層を持ち、ドープを行うことで超伝導相が生じる。また、何もドープをしない場合には磁性相を持つ。これらの性質は、二次元的な伝導層を持ち母物質が絶縁体である銅酸化物超伝導体によく似ている。鉄系超伝導体がなぜ T_c が高いのか、どのような超伝導発現機構を持つのか、を調べることは、鉄系超伝導体に限らず高温の超伝導体を探索する上で重要である。また、鉄系超伝導体は鉄の複数の $3d$ 軌道がフェルミ面を構成しておりマルチバンド的な系となっている。鉄系超伝導体の研究を通じて、より普遍的な、系のマルチバンド性が様々な物理量に与える影響を研究することも大きな目的の一つである。

鉄系超伝導体で実現している超伝導の候補の一つに、$\pm s$ 波超伝導がある。$\pm s$ 波超伝導とは、超伝導ギャップはフェルミ面上のすべての領域で開いているという意味で s 波超伝導的であり、複数のフェルミ面間で超伝導秩序変数の符号が異なる超伝導である。しかしながら、異なるフェルミ面上で超伝導秩序変数の符号が異なるという性質を実験的に確認することは難しい。なぜなら、バルクの系では、超伝導秩序変数の情報は多くの場合絶対値として現れ、符号の変化という超伝導秩序変数の位相は検出することが難しいからである。

本論文では、鉄系超伝導体の超伝導秩序変数の対称性の同定の為の実験を提案するため、現象論的理論手法を用いる。特に、超伝導秩序変数の符号が各フェルミ面上で異なるという情報を、どのような実験手法で取り出すことができるかについて考察する。ここで言う現象論的理論手法というのは、超伝導秩序変数をある形に仮定するという意味である。

本論文では、鉄系超伝導体の超伝導状態の性質に関する現状についてまとめ、その超伝導対称性の実験的同定を行うための方法を理論的に研究した。具体的には、

- 核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の測定：バルク系での物理量
- ポイントコンタクトスペクトロスコピー等界面に敏感な実験：界面での準粒子の散乱に起因する束縛状態
- STM/STS による準粒子干渉効果測定実験：渦糸コア中の準粒子の不純物散乱
- 磁場回転比熱・熱伝導率実験による超伝導ギャップ異方性の測定：状態密度の磁場回転依存性

等の実験を解析および予言する。その際、鉄系超伝導体に特徴的なマルチバンド性と、$\pm s$ 波という新奇な超伝導秩序変数がこれらの実験結果にどのような影響を及ぼすかを調べる。以下に各章で行った研究について述べる。

第 2 章では、有効二次元 5 バンドモデルを用いて、核磁気緩和率 $1/T_1$ と超流動密度の温度依存性を計算した。そして、核磁気緩和率 $1/T_1$ が T_c 直下でコヒーレンスピークを持たず、低温で $1/T_1 \propto T^3$ となることと、超流動密度が低温でフラットになることは、異方的 $\pm s$ 波超伝導シナリオによって説明できることを示した。このときの異方性の強さは、超伝導ギャップの最大値が最小値の四倍程度である。また、この章のもととなった論文が出版されたあとの研究の進展として、第

一原理計算結果による複数のバンドからなる三次元的フェルミ面と等方的 $\pm s$ 波超伝導を用いての実験の説明についても述べた。このとき、$BaFe_2As_2$（122 系と呼ぶ）に関しては、角度分解光電子分光で得られた超伝導ギャップを使うことで、核磁気緩和率の $1/T_1$ の振る舞いを説明することに成功した。LaOFeAs(1111 系と呼ぶ) に関しては、各バンドごとに異なる大きさの超伝導ギャップを用意し、あるバンドのフェルミ面上の超伝導ギャップが他のバンドの超伝導ギャップよりもかなり小さいと仮定することで、核磁気緩和率の $1/T_1$ の振る舞いを説明することができた。有効二次元 5 バンドモデルの結果も、第一原理計算結果による三次元的フェルミ面を用いた結果も、フェルミ面上のある場所での超伝導ギャップが他の場所よりも小さくなっていなければ、核磁気緩和率 $1/T_1$ の低温での振る舞いを説明できないという意味では同じ結論となっている。

第 3 章では、$\pm s$ 波超伝導を検出するための方法として界面にできる Andreev 束縛状態に着目した。界面にできる Andreev 束縛状態はポイントコンタクトスペクトロスコピーによって検出可能である。我々は、マルチバンド系の界面束縛状態を調べるために、松本と斯波によるシングルバンド系の界面束縛状態の理論を n バンド系へと拡張した。我々は、準古典近似を用いることによって、マルチバンド系の無摂動 Green 関数を界面に垂直な運動量 k_x で積分する方法を開発した。そして、準古典条件 $\Delta/E_f \ll 1$ が成り立つマルチバンド系における界面にゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) が出現する条件を導出し、その条件式は超伝導秩序変数の大きさに依存せず相対的な位相差に依存することを見いだした。鉄系超伝導体もフェルミエネルギー E_F が超伝導ギャップ Δ よりはるかに大きいため、準古典条件は適用可能であるはずである。我々は、今回開発した手法を用いて、2 バンドモデルと 5 バンドモデルの両方の場合の、$\pm s$ 波超伝導を仮定した時の界面での状態密度のエネルギー依存性を計算した。その結果、どのエネルギーで状態密度のピークが出るか（Andreev 束縛状態がどのエネルギーに出現するか）は、超伝導ギャップの大きさの異方性にほとんど依らず、界面の角度と常伝導状態の性質に依っていることがわかった。我々のこの結論は、$\pm s$ 波超伝導体でのポイントコンタクトスペクトロスコピーの結果が、物質の組成やドープ量という常伝導状態の性質に依存して非常に複雑になるであろうことを示唆している。

第 4 章では、様々な超伝導対称性における渦糸コアでの不純物効果を調べた。STM/STS を用いた準粒子干渉効果の測定を用いると、超伝導状態の不純物散乱のコヒーレンス因子を調べることができる。我々は、渦糸まわりにできる低エネルギー Andreev 束縛状態が非磁性不純物によってどのように散乱するかを、渦糸近傍低エネルギー領域で有効な解析的理論である Kramer-Pesch 近似 (KPA) を用いて、不純物自己エネルギーの虚部をとって不純物散乱率を計算することで調べた。マルチバンド系の渦糸コア中では、シングルバンド系には存在しない符号反転前方散乱が生じうる。ここで、符号反転前方散乱とは、超伝導秩序変数が散乱の前後で符号が変化し、散乱前後の準粒子のフェルミ速度がほとんど変わらない散乱である。この散乱の不純物散乱強度は非常に強い。電子的フェルミ面とホール的フェルミ面の複数のフェルミ面を持つ鉄系超伝導体の場合、$\pm s$ 波超伝導を仮定すると、$\boldsymbol{q}$ 空間中の広い領域にわたって強いアーク状ピークが現れる。したがって、クリーンな $\pm s$ 波超伝導体は、STM/STS 測定による dI/dV の $\boldsymbol{q}$ 依存性を調べることで特定できるはずである。

第 5 章では、超伝導ギャップノードの運動量空間中の位置を実験的に検出できる方法のひとつである磁場回転比熱・熱伝導率測定の低磁場領域での新しい理論解析手法として、Kramer-Pesch 近似を導入した。我々は KPA を用いて典型的なフェルミ面を持つ系をいくつか仮定し、面内で磁場を回転した場合のゼロエネルギー状態密度 (ZEDOS) を計算した。この結果は、実験結果を解析す

る際に現実的なフェルミ面をきちんと考慮しなければ、誤った結論を出してしまう可能性があることを示唆している。複雑なフェルミ面を持つ系への KPA の適用例として、YNi_2B_2C を考えた。第一原理計算によって得られたフェルミ面と STM/STS 実験の結果を再現する超伝導ギャップ構造を用いれば、Izawa らや Park らの磁場回転比熱・熱伝導率実験の結果を再現できることを見いだした。最後に、もう一つの KPA として、Mel'nikov らが用いていた KPA を Riccati 方程式から導出し、その精度がいままで使っていた KPA よりもよいことを確かめた。

本論文においては、鉄系超伝導体の超伝導対称性が $\pm s$ 波超伝導であるかどうかを実験的に調べる手段について理論的に研究した。その結果、第３章で研究した界面束縛状態の観測では $\pm s$ 波超伝導に関する確定的な情報を得ることができず、、第４章で研究したクリーンな系での STM の QPI パターンの解析であれば、$\pm s$ 波超伝導と他の超伝導を十分に区別できることがわかった。また、それらの研究を通じて、鉄系超伝導体に限らない一般的なマルチバンド超伝導体の物性に関する研究を行った。その結果、準古典近似においても「非連結なフェルミ面を持つシングルバンド系」と「マルチバンド系」に違いが現れる場合（第３章）と現れない場合（第４章）があることがわかった。

Abstract

Much attention has been focused on novel Fe-based superconductors since the recent discovery of superconductivity at the high temperature 26K in $LaFeAsO_{1-x}F_x$. It is important to identify the superconducting order parameter to elucidate the mechanism of superconductivity in those high-T_c materials. A $\pm s$-wave pairing symmetry has been theoretically proposed as one of the candidates for the pairing symmetry in Fe-pnictide superconductors. The $\pm s$-wave symmetry means that the symmetry of pair potentials on each Fermi surface is s-wave and the relative phase between them is π. A key point to identify the $\pm s$-wave symmetry is a detection of the sign change in the order parameters between Fermi surfaces. It is difficult to detect the relative phase of the order parameters in a bulk material.

In this thesis, we investigate the nuclear spin-lattice relaxation rate and the superfluid density (Chapter 2), the tunneling spectroscopy at a surface (Chapter 3), the impurity scattering rate in vortex core (Chapter 4), and the field-angle dependence of the zero-energy density of states (Chapter 5). We also investigate the differences between multi-band systems and single-band systems through the studies about Fe-based superconductors.

In Chapter 2, we discuss the nuclear magnetic relaxation rate and the superfluid density with the use of the effective five-band model proposed by Kuroki *et al.*. We show that a fully-gapped anisotropic $\pm s$-wave superconductivity consistently explains experimental observations. In our phenomenological model, the gaps are assumed to be anisotropic on the electron-like Fermi surface around the M point, where the maximum of the anisotropic gap is about four times larger than the minimum.

In Chapter 3, we discuss the tunneling spectroscopy at a surface in multi-band systems with the use of the quasiclassical approach. We extend the single-band method by Matsumoto and Shiba into n-band systems. We show that the appearance condition of the zero-bias conductance peak does not depend on details of the pair-potential anisotropy, but it depends on details of the normal state properties. The surface density of states in the two-band and five-band superconductors are presented.

In Chapter 4, we investigate the impurity scattering rates for quasi-particles in vortex cores of sign-reversing s-wave superconductors. With the use of the Born and Kramer-Pesch approximation (KPA) for Andreev bound states, we show that the sign-reversed forward scattering are dominant in vortex cores. Owing to the coherence factor in vortex cores of $\pm s$-wave superconductors, the impurity scattering rate of the Andreev bound states has a characteristic distribution at the Fermi surfaces. The impurity scattering rate can be observed through the quasiparticle interference effect by the STM/STS experiments.

In Chapter 5, we introduce the Kramer-Pesch approximation as a new method to analyze the field-angle-dependent experiments such as the heat capacity and the thermal conductivity experiments. The KPA yields as merit that one can quantitatively compare theoretical calculations with experimental results without involving heavy numerical computations, even for realistic complicated Fermi surfaces.

目 次

第 1 章 序論：鉄系超伝導体の現時点での概論 1
1.1 はじめに：鉄系超伝導体の発見 1
1.2 鉄系超伝導体の種類 2
1.2.1 ROFeAs: 1111 系 3
1.2.2 AFe_2As_2: 122 系 9
1.2.3 LiFeAs: 111 系 14
1.2.4 FeSe: 11 系 14
1.2.5 22426 系 $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ 15
1.2.6 FeAs 面の結晶構造と T_c 17
1.3 鉄系超伝導体の共通の特徴 17
1.3.1 高い上部臨界磁場 18
1.3.2 母物質における磁気転移の存在 18
1.4 超伝導秩序変数の対称性に関する実験 18
1.4.1 Cooper ペアがスピン一重項か三重項か：Knight shift の測定 21
1.4.2 超伝導ギャップにノードがあるかないか：超流動密度の測定他 22
1.4.3 秩序変数の対称性：$1/T_1$ の測定他 30
1.4.4 他とは異なる振る舞いをする系に関して 36
1.5 実験の現状のまとめと理論 36
1.6 本論文の目的 41
1.7 本論文の構成 42

第 2 章 鉄砒素系超伝導体の核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の解析 45
2.1 序論 45
2.2 モデル 46
2.3 核磁気緩和率の温度依存性 49
2.4 超流動密度の温度依存性 53
2.5 状態密度 54
2.6 その他のシナリオ 55
2.7 まとめ 58

第 3 章 マルチバンド超伝導体の界面束縛状態の準古典近似による解析 59
3.1 序論 59
3.2 界面束縛状態の理論の構築 61

3.2.1 界面のモデル 61
3.2.2 軌道表示とバンド表示 63
3.2.3 準古典的アプローチ 64
3.2.4 フェルミ波数程度の振動の除去 66
3.3 ゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) の出現条件 67
3.4 簡単な例：２バンドモデル 68
3.4.1 モデル 68
3.4.2 解析計算による結果 69
3.4.3 数値計算による結果 71
3.5 5 バンドモデルによる計算結果 72
3.6 議論 76
3.6.1 利点 76
3.6.2 バンド対角の仮定について 76
3.6.3 他の論文との比較 76
3.7 まとめ 77

第 4 章 $\pm s$ 波超伝導体における渦糸コア中での不純物散乱率 79
4.1 序論 79
4.2 Born 近似と準古典的アプローチ 81
4.2.1 軌道表示とバンド表示 81
4.2.2 Born 近似 82
4.2.3 準古典 Green 関数 83
4.3 Kramer-Pesch 近似 (KPA) 86
4.4 解析計算結果 89
4.4.1 符号保存散乱：sign-conserved scattering 89
4.4.2 符号反転散乱：sign-reversed scattering 91
4.5 鉄系超伝導体への応用 91
4.5.1 モデル 91
4.5.2 等方的 s 波超伝導 92
4.5.3 d 波超伝導 94
4.5.4 等方的 $\pm s$ 波超伝導 95
4.6 議論 96
4.7 まとめ 98

第 5 章 磁場回転比熱・熱伝導率実験の新しい解析手法の提案 99
5.1 はじめに 99
5.2 Riccati 方程式 102
5.3 Doppler shift 法による方法 103
5.4 KPA による方法 104
5.5 KPA による計算結果 106
5.5.1 KPA による状態密度の磁場の大きさ依存性 106

5.5.2 KPA による計算結果とその他の手法との比較 107
5.6 Doppler shift 法の問題点 111
5.7 KPA による計算例：YNi_2B_2C 113
5.8 もう一つの KPA による方法との比較 115
5.8.1 経緯 115
5.8.2 Kramer-Pesch オリジナルによる方法 116
5.8.3 従来の KPA や Mel'nikov らの方法との比較 118
5.9 まとめ 119

第 6 章 まとめと今後の展望 121
6.1 各章のまとめ 121
6.2 鉄系超伝導体の超伝導対称性の実験的検出手法について 123
6.3 系のマルチバンド性が物理量に与える影響と準古典近似 124
6.4 マルチバンド系における準古典運動方程式 124
6.5 まとめ 125

付 録 A マルチバンド超伝導における核磁気緩和率 127
A.1 核磁気緩和率と動的磁化率の関係 127
A.1.1 核磁気共鳴 127
A.1.2 核スピン－格子系の緩和 127
A.1.3 電子系の緩和率の一般的表示 129
A.1.4 第二量子化による表現 132
A.1.5 揺動散逸定理 133
A.2 シングルバンド系での超伝導状態の核磁気緩和率 136
A.2.1 Wick の定理による分解 136
A.2.2 スペクトル表示 136
A.2.3 準古典近似 137
A.3 マルチバンド系での超伝導状態の核磁気緩和率 139

付 録 B 準古典近似を用いない ZBCP の出現条件の導出 141

付 録 C 準古典近似に関するいくつかの式の導出 143
C.1 Eilenberger 方程式の導出 143
C.1.1 準古典異常 Green 関数 143
C.1.2 準古典 Green 関数 143
C.1.3 磁場がある場合の Gor'kov 方程式 145
C.1.4 Eilenberger 方程式の導出 145
C.1.5 一様系における解 147
C.1.6 規格化条件 150
C.2 Eilenberger 方程式から Riccati 方程式への変形 150
C.2.1 Eilenberger 方程式 151

C.2.2 Projection Method 151
C.3 式 (4.67) から式 (4.73) の導出 153
C.4 簡単なモデルでの準粒子の寿命 γ_k の導出 155

付 録 D Kramer-Pesch 近似の導出 159
D.1 Riccati 方程式 159
D.2 単一渦糸系 160
D.3 Kramer-Pesch 近似:従来のやり方 161
D.3.1 0 次の解 162
D.3.2 1 次の解 162
D.3.3 積分の評価 165
D.4 Kramer-Pesch 近似:KPA 原論文に基づいたやり方 165
D.4.1 0 次の解 165
D.4.2 1 次までの解 166
D.4.3 積分の評価 167

謝辞 171

論文リスト 173

参考文献 175

第1章　序論：鉄系超伝導体の現時点での概論

1.1　はじめに：鉄系超伝導体の発見

2008 年 2 月、東工大細野グループは、J. Am. Chem. Soc. に $T_{\rm c} = 26$K の新しい高温超伝導体を発見したことを報告した [1] 。彼らが発見したのは $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ という物質である。この物質の母物質 LaOFeAs は、FeAs 層を LaO 層が挟む構造をしている (図 1.1)。この母物質は超伝導にはならず、O の位置に F をドープすることで超伝導が生じる（図 1.2(a)）。また、母物質の電気抵抗には極大点 (図 1.2(a) の $T_{\rm anom}$) が存在するが、超伝導状態になるドープされた物質ではこの極大点は存在しない。

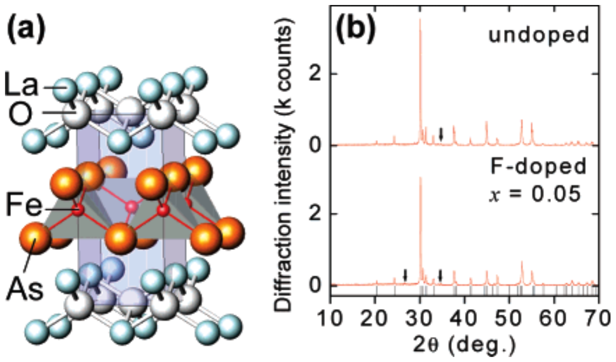


図 1.1:　(a)LaOFeAs の結晶構造と (b) 粉末 XRD パターン [1]。

LaOFeAs の結晶構造 (図 1.1(a)) は、FeAs 層を伝導層として持つ構造であれば LaOFeAs 以外でも超伝導になる可能性があること示唆していた。また、比較的高い超伝導転移温度を持つ MgB_2 と異なり、組成を様々に変更できる可能性も持っていた。そのため、銅酸化物高温超伝導体以来の高い超伝導転移温度を持つバラエティ豊かな物質群が発見されたという意味で、LaOFeAs の発見は極めて大きなインパクトをもたらした。

$La(O_{1-x}F_x)FeAs$ の発見の報告のすぐ後、中国と日本のグループが超伝導転移温度が 50K を超える物質 $Sm(O_{1-x},F_x)FeAs$、$NdFeAsO_{1-y}$ を報告した [2, 3]。$NdFeAsO_{1-y}$ は O を F で置換してドープする代わりに、O を欠損させてドープを行った物質である。これらの物質の発見により、零抵抗となる超伝導転移温度が 50K を超える CuO 面を含まない物質群が初めて発見されたことになった。参考のため、超伝導転移温度の上昇の歴史を図 1.3 に示す。もし液体窒素温度 77K を超える超伝導体が見つかれば、冷却のコストダウンが可能になり産業への応用可能性が高まる。そのため、鉄系超伝導体の研究は銅酸化物高温超伝導体発見以来の大活況を呈することになった。また、

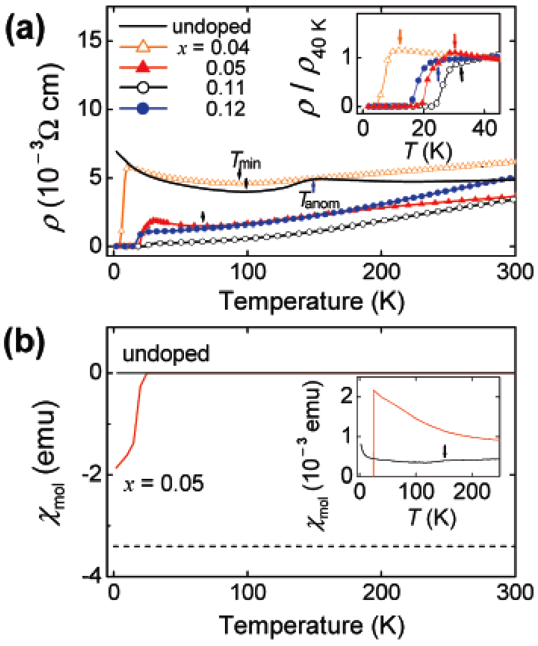


図 1.2: (a) 電気抵抗の温度依存性と (b) スピン感受率の温度依存性 [1]。

銅酸化物高温超伝導体が発見された 20 年前には開発されていなかった新しい実験手法が多く開発されており、プレプリントサーバーが整備されている現在、鉄系超伝導体の研究の進展速度は非常に早い。2010 年 2 月において、発見からちょうど丸二年が経つことになるが、その間に数多くの実験が行われ、鉄系超伝導体の基本的な物性が大分わかってきた。現時点でわかっている物性、特に超伝導状態に関する物性を、本序論ではまとめることにする。なお、これらの物質群には Fe の代わりに Ni を含むものや、As の代わりに P を含むものがあるが、便宜上すべて「鉄系超伝導体」と本論文では呼ぶことにする。

本論文執筆とほぼ同時期に日本物理学会誌 No.11 に鉄系超伝導体の小特集が組まれた [5, 6, 7]。この小特集では、鉄系超伝導体の超伝導の性質の他に磁性や関連する物性に関しても述べられている。

1.2 鉄系超伝導体の種類

鉄系超伝導体は非常に多くの種類がある。現時点で、これらの鉄系超伝導体を詳細に分類するのは極めて困難である。鉄系超伝導体は同じ構造でもドープ量が異なれば異なる T_c を示す。また、ドープ量自体も、試料合成の際の仕込み量がわかっても「実際にどのくらいドープされたか」を系統的に扱うのは難しい。この節では、現在発見されている鉄系超伝導体を構造別に、ROFeAs（1111 系）[1]、AFe_2As_2（122 系）[2]、FeSe（11 系）、LiFeAs（111 系）、ペロブスカイト系 $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$

[1] R:希土類
[2] A:アルカリ土類金属

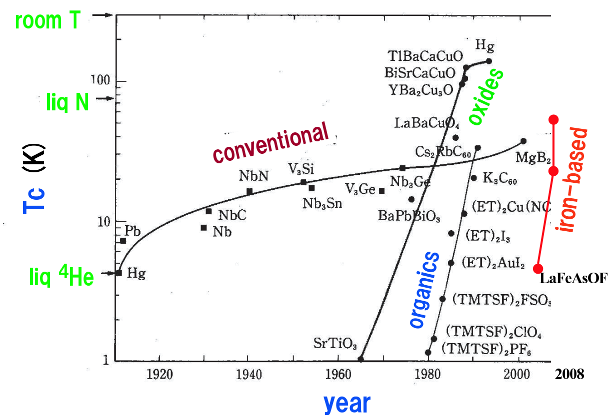


図 1.3: 超伝導転移温度上昇の歴史 [4]。

(Sc-22426) の 5 種類に分類する。その後、伝導面である FeAs 面に着目して、FeAs 面の結晶構造と T_c の関係について現時点で議論されていることをまとめる。

1.2.1 ROFeAs: 1111 系

東工大細野グループらが発見した LaOFeAs が代表的な物質である。T_c が 50K を超える $Sm(O_{1-x},F_x)FeAs$ や $NdFeAsO_{1-y}$ などもこの物質群である。これらの物質群は 1111 系と呼ばれている。超伝導となる組成は、ROMPn と書いたときには

- R には Sm, Nd, Pr, Ce, La, Gd, Tb[8], Dy[8]
- M には Mn, Fe, Co, Ni
- Pn には P, As

などが入る。$RFeAsO_{0.85}$ における (R = Sm, Nd, Pr, Ce, La) それぞれの組成での T_c を図 1.4 に示す。

1111 系は、母物質の O を F に置換したり、O を欠損させたり、あるいは La を Sr に置換したり [9] することで超伝導が生じる。これは価数を考えると理解することができる。1111 系の母物質は $(RE)^{3+}O^{2-}Fe^{2+}As^{3-}$ と書くことができる。もし O^{2-} を F^{1-} に置換したり O^{2-} の割合を減らしたりすると、電子が余る。余った電子が FeAs 面に供給されることで電子ドープが起きると考えることができる。一方、La^{3+} を Sr^{2+} に置換すると、ホールが余る。このホールが FeAs 面に供給されるとホールドープが起きると言える。[10]

鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c は圧力に敏感である。$La(O_{1-x}F_x)FeAs$ の T_c の圧力依存性を図 1.5 に示す [11, 12]。常圧下で T_c ∼ 24K 程度であった $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ は、圧力をかけることで T_c ∼ 43K 程度まで上昇し、その後下降する。一方、常圧下での T_c が比較的高い ($T_c \sim 44K$)$CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ の場合、圧力を強くしていくと単調に T_c は減少する（図 1.6）[13]。

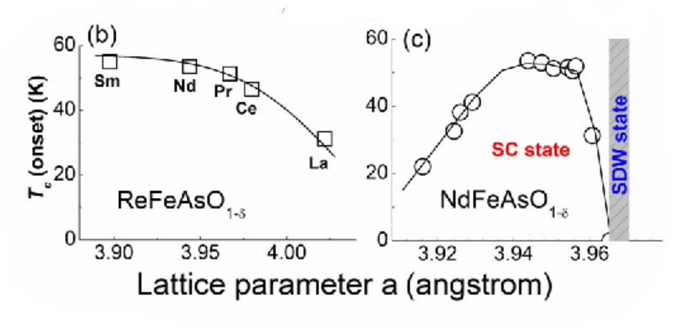


図 1.4:　格子定数 a と T_c の関係。[2]

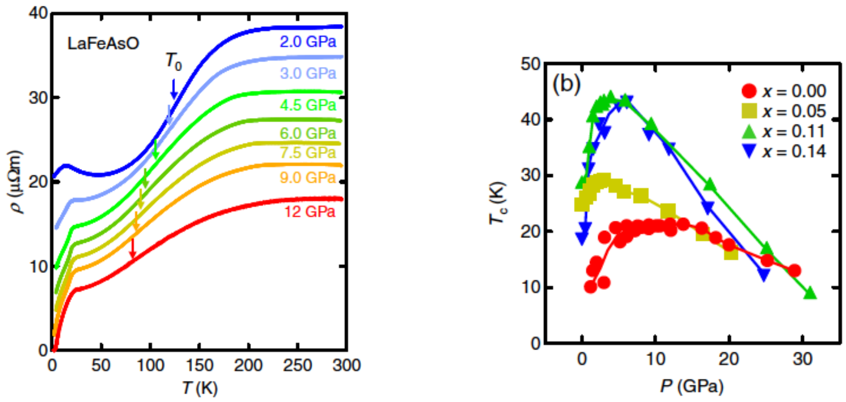


図 1.5:　左：母物質 LaOFeAs の電気抵抗の圧力による違い [11]。右：La($\mathrm{O}_{1-x}\mathrm{F}_x$)FeAs の T_c の圧力依存性 [11, 12]。

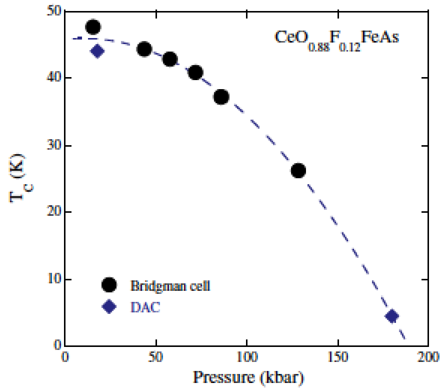


図 1.6: $CeO_{0.88}F_{0.12}FeAs$ の T_c の圧力依存性 [13]。

特に興味深いのは、ノンドープ系であるはずである母物質 LaOFeAs も圧力をかけると超伝導が生じるという点である [11]。このとき、抵抗の極大点 $T_{\rm anom}$ が圧力を強くしていくと低温側にシフトし、抵抗の温度依存性が単調増加になったところで超伝導が生じている。これは、O を F に置換するなどして電子ドープを行ったときの変化に似ている。

相図

$La(O_{1-x}F_x)FeAs$ の電子相図は、電気抵抗 [1] やミューオンスピン緩和 (μSR)[14] などの実験結果から得られている。横軸を F のドープ量としたときの電子相図を図 1.7 に示す。ノンドープの母物質の電気抵抗（図 1.2 上）には、140K あたりに異常が見られる。図 1.7 右の μSR による相図と照らし合わせると、140K あたりの抵抗の異常 $T_{\rm anom}$ は磁気秩序相への相転移近傍で生じていることがわかる。ただし、この抵抗の異常が構造相転移に由来するのか磁気秩序相への相転移に由来するのかは、これらのデータからは判断できない。一つの興味のある問題として、磁気秩序相と超伝導相の境界領域で何が起きているのか、量子臨界点が存在するのかどうか、がある。しかし、これら二つの図からでは、超伝導層の左側 (低ドープ側) でどのように超伝導相と他の相がつながっているかがわからない。次に、$CeFeAsO_{1-x}F_x$ の電気抵抗による相図と中性子散乱による相図を図 1.8 に示す [15, 16]。$T = 0$ での相転移である量子臨界点がこの物質で存在しているかどうかは、この実験結果からは判断できないが、これらの図から、低ドープ側で現れる磁気秩序相が消失してから超伝導相が生じているということは予想できる。1111 系の相図のこの特徴は、後述する 122 系の相図とは異なっている。

ただし、$SmFeAsO_{1-x}F_x$ を μSR で測定した Drew らのグループは、図 1.9 のような相図を描いていることを指摘しなければならない [17]。彼らは $0.1 < x < 0.15$ というドープ量において超伝導と磁性の共存が見られたと述べている。この相図が他の測定によって裏付けられるかどうか、この振る舞いが Sm という組成のみの性質なのかどうか、超伝導と磁性の共存が 1111 系で存在するかどうか、などは、今後明らかにすべき問題である。

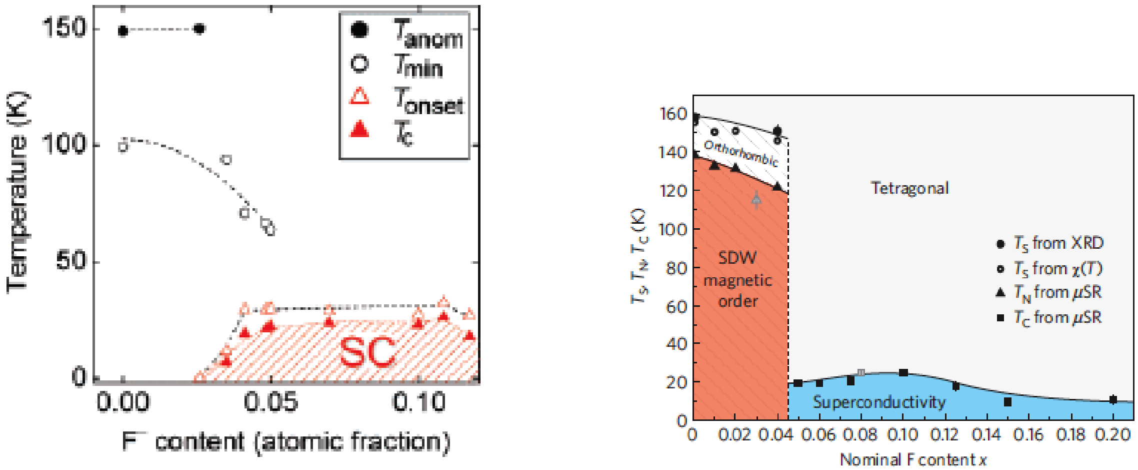


図 1.7: 左：電気抵抗から得られた $\mathrm{La(O_{1-x}F_x)FeAs}$ の相図 [1]。右：μSR から得られた相図 [14]。

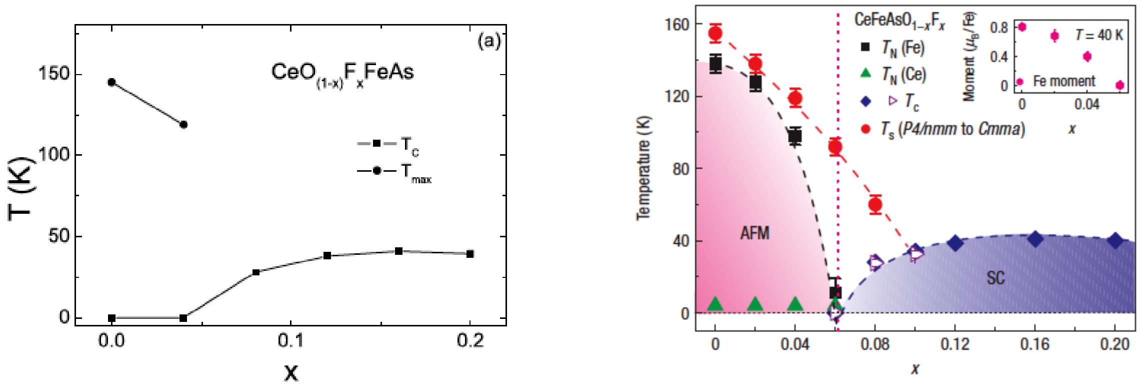


図 1.8: 左：電気抵抗から得られた $\mathrm{CeFeAsO_{1-x}F_x}$ の相図 [15]。右：中性子散乱から得られた相図 [16]。

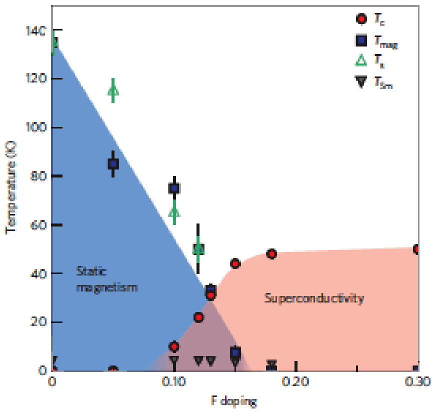


図 1.9: μSR から得られた $SmFeAsO_{1-x}F_xFeAs$ の相図 [17]。

電子構造とフェルミ面

物質の電子構造は、実験的には、光電子分光や角度分解光電子分光で調べることができる。また、理論的には、第一原理計算と呼ばれるバンド計算によってバンド図やフェルミ面を得ることができる。

$LaFeAsO_{1-x}F_x$ ($x = 0, 0.06, 0.07$) 及び $LaFePO_{0.94}F_{0.06}$ の光電子分光の実験結果を図 1.10 に示す [18, 19]。まず、それぞれの物質におけるスペクトルは、組成が異なっていても大体似ていることがわかる。また、バンド計算結果（図 1.10 右下部）と比較すると、フェルミエネルギー近傍では Fe の d 軌道由来の一粒子状態密度 (DOS) が支配的であることがわかる。次に、母物質のバンド計算結果を図 1.11 に示す [20]。この図においても、フェルミエネルギー近傍では Fe の d 軌道が支配的であることがわかる[3]。このバンド計算による LaOFeAs のフェルミ面を図 1.12 に示す。まず、この系の特徴として、フェルミ面が二次元的な円筒形であることが挙げられる。これは、図 1.11 の Γ 点から Z 点への分散が平坦であるためである。また、図 1.12 から、円筒形的な形状をしたフェルミ面が複数あることが見てとれる。これらのフェルミ面は二つに分類できる。Γ 点周りのホール的フェルミ面と、M 点周りの電子的フェルミ面の二つである（図 1.11 を参照）。バンド図 1.11 は、フェルミ面を構成している Fe の d 電子は複雑に絡み合っており、この系がマルチバンドの系であることを示唆している。

この 1111 系に対して、角度分解光電子分光実験 (ARPES) が行われている [21, 22, 23]。しかし、現時点できちんとバルクの電子状態を観測しているかどうかはわからないといわれている[4]。なぜなら、1111 系は単結晶を割った表面に界面状態が形成されやすく[5]、ARPES はその特異な表面状態を観測してしまう可能性があるからである。また、1111 系の ARPES の実験は 122 系と比べるとほとんど行われておらず論文数が少ないということ自体が、1111 系の ARPES の実験が難しい

[3]各論文は計算手法の違いによって、バンド図やフェルミ面の形状に違いが見られるが、定性的にはどれもほぼ変わらないと見なせる。
[4]2009 年 7 月に行われた「新規材料による高温超伝導基盤技術 (TRIP)」第二回領域会議での議論より。
[5]産総研永崎氏や理研花栗氏との private comm.

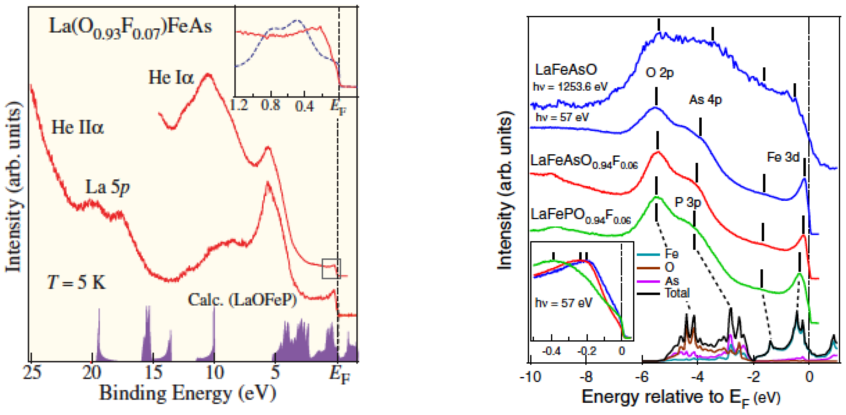


図 1.10:　左：$LaFeAsO_{0.93}F_{0.07}$ の価電子帯光電子分光スペクトル [18]。右：$LaFeAsO_{1-x}F_x$（$x = 0, 0.06$）と $LaFePO_{0.94}F_{0.06}$ の価電子帯光電子分光スペクトルと、それらのバンド計算結果 [19]。

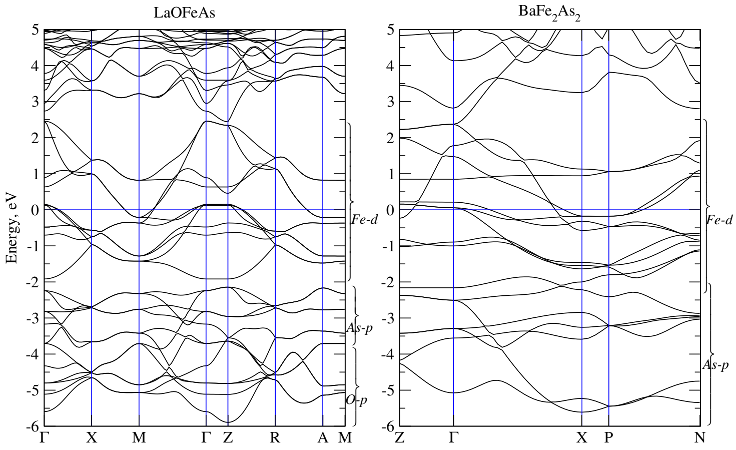


図 1.11:　母物質 LaOFeAs と $BaFe_2As_2$ のバンド計算結果 [20]。

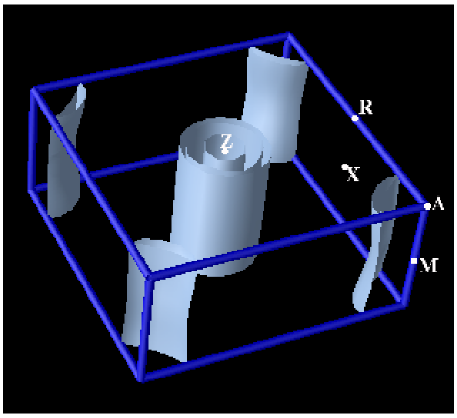


図 1.12: 母物質 LaOFeAs のフェルミ面 [20]。

ことを意味している[6]。実際、図 1.13 を見ると、LaOFeP は局所密度近似 (LDA) バンド計算結果（図中赤線）と比較的よい一致を示しているが、LaOFeAs は LDA バンド計算結果[7]とは合わない。この ARPES を行った Lu らは、この違いを LaOFeAs の電子状態を LDA によって再現できないためと結論づけているが、Lu らの ARPES が表面状態を観測してしまっている可能性もある。Nishi らは [23]、ホールが過剰にドープされて大きくなった Γ 点周りのホール的フェルミ面が観測されていることから、1111 系の ARPES の結果は表面状態を観測した結果ではないかと述べている。

1.2.2 AFe_2As_2: 122 系

122 系と呼ばれる物質群は、2008 年 5 月にドイツのグループである Rotter らによって報告された [24]。彼らは $BaFe_2As_2$ の Ba を K に置換することで、$T_c = 38$K という高い転移温度を持つ超伝導体を発見した（図 1.14）。同様の組成で高い T_c を持つ物質は他には $(Sr_{1-x}K_x)_2As_2$（$T_c \sim 38$K）がある。超伝導になる組成は、AFe_2As_2 と書いたときには、A = K, Ca, Ba/K, K/Sr, Ca/Sr などである[8]。また、Fe を Co で置き換えた $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ も超伝導となる [25]。そして、122 系の母物質 $BaFe_2As_2$ も、1111 系の母物質 LaOFeAs 同様に圧力をかけると超伝導相を生じる [26]。

122 系の結晶構造を図 1.15 に示す。また、フェルミ面を図 1.16 に示す。この物質には FeAs 層が二層あり、Ba はその間に位置し、1111 系よりも構造がシンプルである。図 1.11 右のバンド図を見ると、Γ-Z 間に平坦ではないバンドがフェルミエネルギー近傍に存在しており[9]、その結果、Z 点周りに三次元的フェルミ面が存在していることがわかる（図 1.16 参照。）[10]。また、電子的フェルミ面の三次元性が 1111 系よりも強い。これらの原因は、122 系では 1111 系の絶縁層である LaO 層に対応する層には Ba 原子しかおらず、z 方向にも電子が移動可能であることによると考えられる。

---

[6] 単結晶が 122 系よりも作りにくいというのも原因の一つであると考えられる。
[7] 非磁性の基底状態を仮定した計算。
[8] ここで「a/b」は「a を b で置換する」を意味する。
[9] Γ-Z 方向は k_z 方向であり、この方向にバンドが k 依存性を持つということは k_z 方向に分散を持っていることを意味する。
[10] Z 点近傍に閉じた丸い形状が見える。

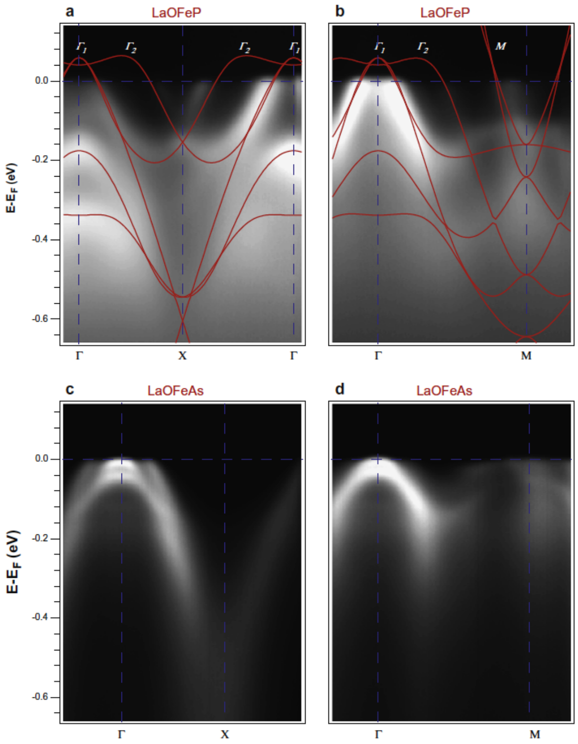


図 1.13: 母物質 LaOFeP と LaOFeAs の ARPES スペクトル [21]。

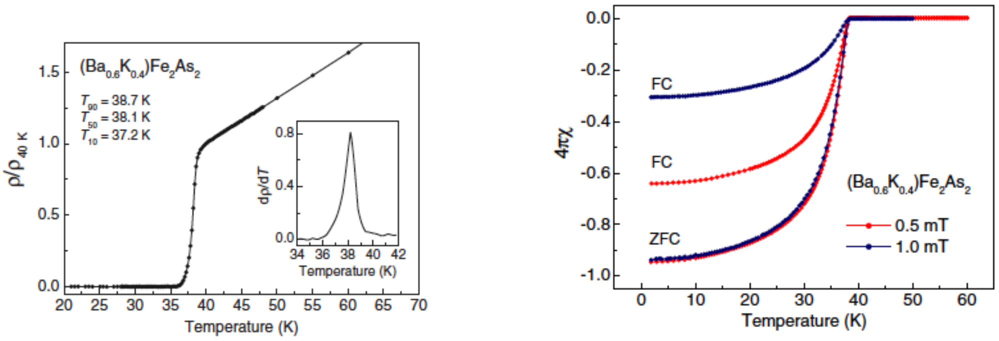


図 1.14: 左：$(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe_2As_2$ の電気抵抗の温度依存性 [24]。右：磁気感受率 [24]。

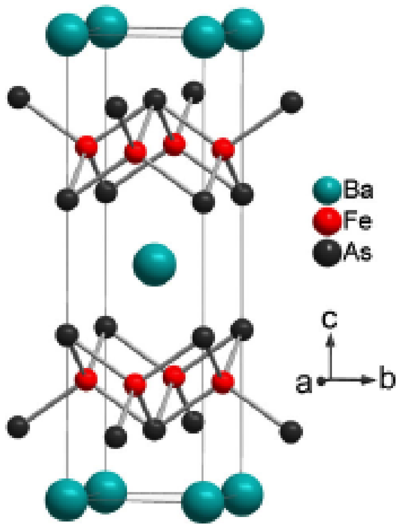


図 1.15:　$BaFe_2As_2$ の結晶構造 [24]。

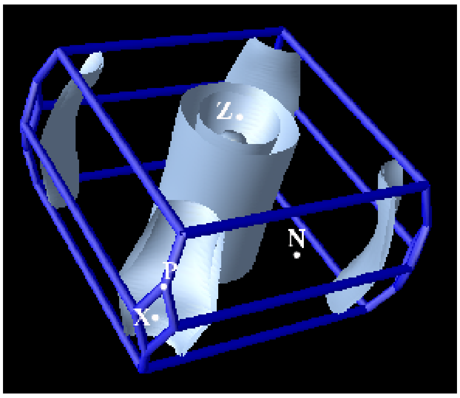
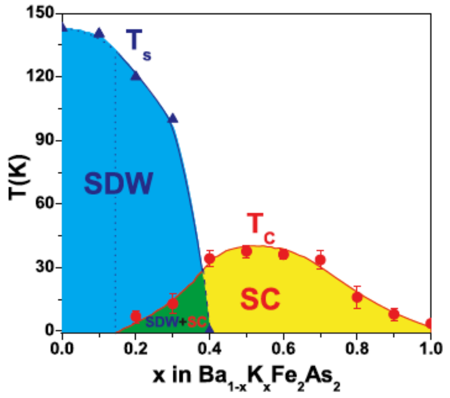


図 1.16:　母物質 $BaFe_2As_2$ のフェルミ面 [20]。



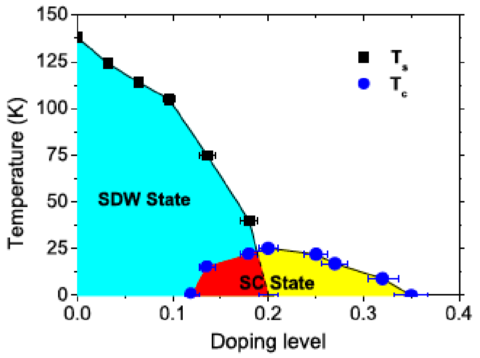


図 1.17: 左：中性子散乱と電気抵抗より求めた $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の相図 [27]。右：電気抵抗より求めた $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ の相図 [28]。

相図

122 系の電子相図は 1111 系と異なっている。$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ と $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ の相図を図 1.17[27, 28] に示す。あるドープ量において、超伝導相と磁性相が共存している領域が存在していることがわかる。これらの振る舞いは、Sm 以外の 1111 系の相図（図 1.7、図 1.8）とは異なっている。1111 系と 122 系の違いを超伝導相と磁性相が共存しているかどうかで説明することは、1111 系でも共存領域を持つ Sm-1111 の相図 (図 1.9) が報告されているので難しい。122 系の相図は、ドープ量を増やしていくと、「スピン密度波 (SDW)」が消失した直後に超伝導転移温度が最大になっている。この振る舞いは 1111 系には見られないようである。

角度分解光電子分光

良質な単結晶が作成可能でありきれいな表面が得られやすいことから、122 系の角度分解光電子分光実験は盛んに行われている [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]。Ding らの実験結果（図 1.18 図 1.19）と Evtushinsky らの実験結果（図 1.20）を示す [35, 37]。 バンド計算結果と同様に、Γ 点近傍のホール的フェルミ面と、M 点近傍の電子的フェルミ面が ARPES で観測されている。122 系においては、超伝導ギャップの運動量空間依存性も測定されており、各フェルミ面において等方的に超伝導ギャップが開いているように見える。バンド計算によると、122 系は 1111 系よりもフェルミ面の三次元性が強いと考えられている (図 1.16)。一方、ARPES では通常二次元的な超伝導ギャップの情報しか得られない[11]。したがって、122 系の超伝導ギャップがフェルミ面上で本当に等方的であるかどうかは、他の実験手法を相補的に用いることによって判断されるべきである。

[11] 三次元 ARPES を行って超伝導ギャップの大きさを得ることは可能 [50] だが、いまのところ鉄系超伝導体において超伝導ギャップの大きさの三次元的分布は得られていない。

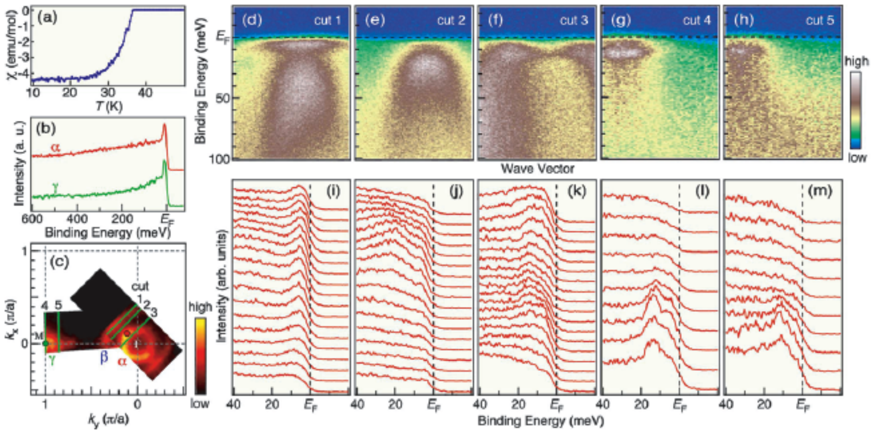


図 1.18:　Ding らによる $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$($T_c = 37$K) の ARPES 測定結果 [35]。

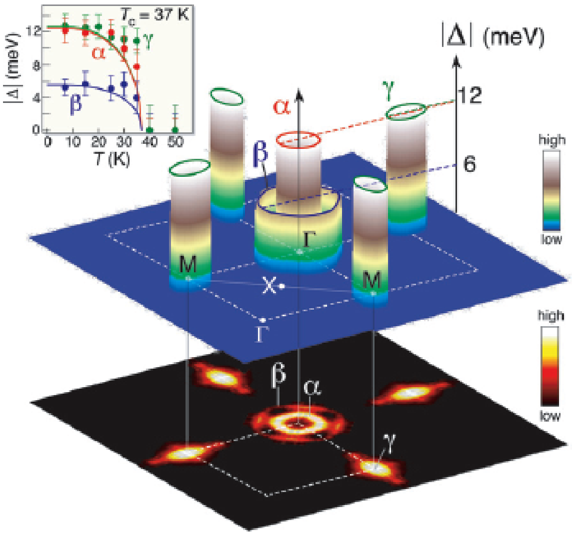


図 1.19:　$Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ の超伝導ギャップの運動量空間依存性。Ding らの ARPES による結果 [35]。

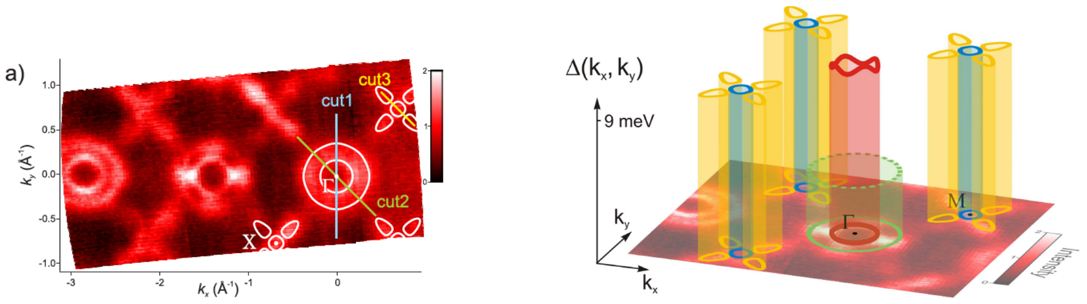


図 1.20:　左：$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2(T_c = 32K)$ の光電子強度分布。右：超伝導ギャップの運動量空間依存性。Evtushinsky らの ARPES 測定結果 [37]。

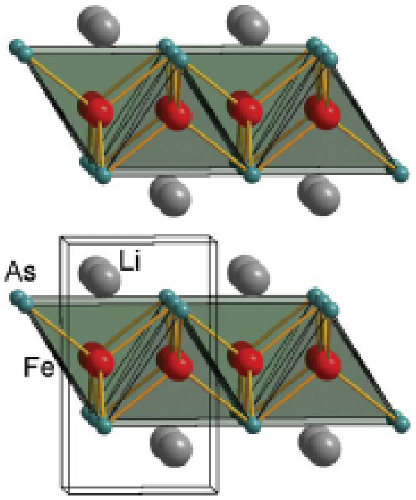


図 1.21:　LiFeAs の結晶構造 [53]。

1.2.3　LiFeAs: 111 系

LiFeAs や NaFeAs は 111 系と呼ばれる物質群である。LiFeAs は母物質自体が $T_c \sim 18$K で超伝導となり [51]、NaFeAs はドープ量に応じて 12 ∼ 25K で超伝導となる [52]。LiFeAs の結晶構造を図 1.21 に示す。FeAs 層の間に Li が配置されており、122 系よりもさらに単純な構造である。111 系に関する実験は数えるほどしかない [51, 53, 54, 52, 55, 56]。今後の研究の進展が望まれる。

1.2.4　FeSe: 11 系

FeSe が $T_c \sim 8$K で超伝導になることを報告したのは Hsu らのグループである [57]。その後、FeSe の Se サイトを Te に 50 %置換すると $T_c \sim 15.2$K まで上昇することがわかった [58]。また、

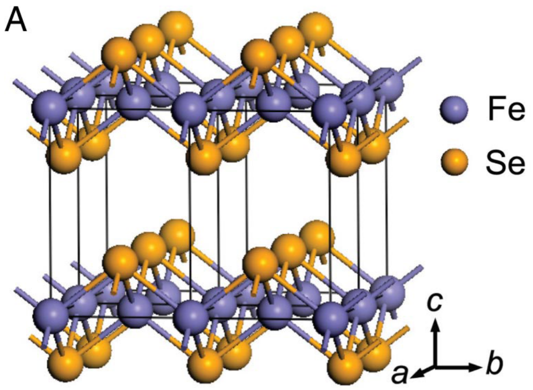


図 1.22: FeSe の結晶構造 [57]。

FeSe に圧力を 1.48GPa かけると、オンセットの T_c が 27K まで上昇することも報告された [59]。これらの物質群は 11 系と呼ばれている。

FeSe の結晶構造を図 1.22 に示す。見てわかるように、1111 系や 122 系、111 系よりもシンプルな構造をしている。特に注目すべきは、他の鉄系超伝導体に見られた「絶縁層」が存在せず、グラファイトのように FeSe 面が積み上がってできたような結晶構造をしている点である。このような構造においても高い T_c を持つということは、鉄系超伝導体が高い T_c を持つ原因は「伝導面」(FeSe 面や FeAs 面)にあることを示唆している。このように、11 系は鉄系超伝導体の様々な物性を調べる上で非常に有用な物質群であるといえる[12]。

1.2.5 22426 系 $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$

2009 年 3 月、東大下山グループが新しい種類の鉄系超伝導体をアメリカ物理学会とプレプリントサーバーで報告した [60]。彼らは $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ が $T_c \sim 17$K(オンセット)で超伝導になることを報告した(図 1.23)。この物質の結晶構造を図 1.24 に示す。すぐに見てわかることとして、「絶縁層」が非常に厚いことが挙げられる。実際、a 軸の長さが 4.016(1) Å であるのに対し c 軸の長さは 15.543 Å であり、$Sr_4Sc_2O_6$ 層が厚い。他の鉄系超伝導体は、As を P に置換した場合でも超伝導を示すが T_c は数 K 程度と低い。一方、この超伝導体は As ではなく P を持つにも関わらず $T_c \sim 17$K と比較的高い。これらの事実から、二次元性が高い構造では T_c が高いと予想され、鉄系超伝導体の超伝導発現機構が何らかの二次元性に由来する可能性が示唆される。ただし、この超伝導体の P を As に置換した物質は超伝導を示さないので [61]、何が超伝導にとって有利かは慎重に判断しなければならないだろう。

22426 系もその後高い T_c を持つ物質が報告された。中国 Hai-Hu Wen のグループは $(Fe_2As_2)(Sr_4V_2O_6)$ が $T_c \sim 37.2$K(オンセット) の超伝導を示すことを報告した [62]。また、下山グループは $(Fe_2As_2)(Sr_4Mg_{1-x}Ti_{1+x}O_6)$ の T_c がドープ量依存性を持ち、最適ドープ量 $x = 0.6$ において $T_c \sim 39$K(オンセット) の超伝導を示すことを報告した [63]。22426 系はまだ報告されたばかりであり、今後の実験の進展に期待する。

[12] 毒性を持つ As を含まないという点でも扱いやすい物質である。

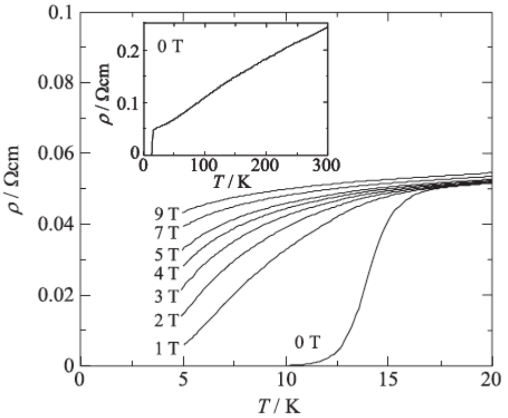


図 1.23: $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ の電気抵抗の温度依存性 [60]。

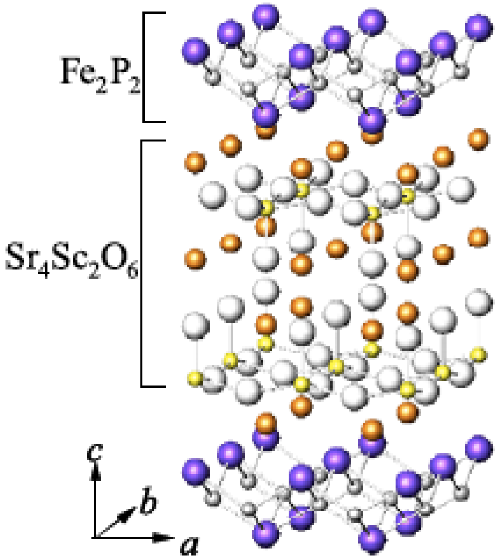


図 1.24: $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ の結晶構造 [60]。

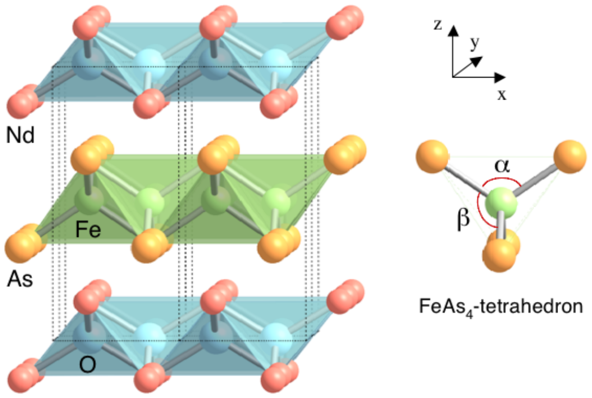


図 1.25: FeAs の四面体を特徴づける角度 α、β。[64]

1.2.6 FeAs 面の結晶構造と T_c

ここでは、鉄系超伝導体の伝導を担うと考えられている面、FeAs 面（11 系の場合は FeSe 面）について述べる。図 1.1(a) を見ればわかるように、FeAs 面は As が作る四面体の中心に Fe 原子が配置されてできている。この面だけを取り出して上から眺めると、鉄原子が正方格子を組んでいる。また、第一原理計算による電子構造の理論計算の結果や角度分解光電子分光による実験結果などから、フェルミレベル近傍では鉄の複数の d 軌道が支配的であることがわかっている [19]。これはつまり、電子は鉄原子による正方格子上を飛び回り伝導していることを意味している。

FeAs 面は As を頂点とする四面体で構成されている。この構造を特徴づけるには四面体のボンド角 α、β やボンド長などをパラメータとして用いればよい（図 1.25）。鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c と結晶構造の関係については、Lee らによって作成された興味深いプロットが存在する（図 1.26）[64]。Lee らは、様々な鉄系超伝導体の T_c と As-Fe-As のボンド角 α との関係をプロットすると、ほとんどの物質が一つの曲線上に乗ることを見いだした。また、この曲線が極大値を持つとき（T_c が最大となるとき）の角度 α は、As による四面体がちょうど正四面体になるときの角度（$\alpha = 109.47^\circ$）に近いことを指摘し、超伝導転移温度は四面体のボンド角と密接な関係にあることを示唆した。彼らの主張が正しければ、鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c は 60K 程度で頭打ちになることを意味している。ただし、なぜ四面体がちょうど正四面体になるときに T_c が高いのか、についての理論的根拠があるわけではない。

T_c と結晶構造の関係に関する研究として、As の Fe 面からの高さ (pnictogen height) と T_c の関係を議論したものもある [65]。

1.3 鉄系超伝導体の共通の特徴

鉄系超伝導体は実にさまざまな種類があり、多彩な物性を持っている。その多彩な物性の中から、比較的共通の特徴を抜き出し、述べる。

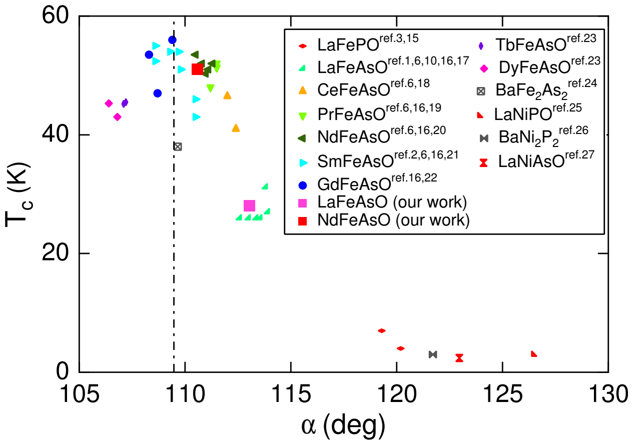


図 1.26: T_c と As-Fe-As ボンド角 α との関係 [64]。点線は正四面体における角度（$\alpha = 109.47°$）。

1.3.1　高い上部臨界磁場

図 1.27、図 1.28 に $NdFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ と $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ の上部臨界磁場の温度依存性を示す [66, 67]。1111 系、122 系ともに、非常に高い上部臨界磁場を持つことがわかる。また、同じ温度では、FeAs 層に平行になるように ab 軸に磁場をかけた場合の方が垂直に磁場をかけた場合より H_{c2} の値が大きい。

1.3.2　母物質における磁気転移の存在

電気抵抗の温度依存性（図 1.2）や図 1.7 右の μSR による相図等から、1111 系の母物質には 140K あたりになんらかの磁気転移があることがわかる。また、比熱測定においても（図 1.29 左）同様の温度領域に相転移が見られる [68]。

122 系の母物質も、中性子散乱実験で求めた相図（図 1.17 左）や電気抵抗の温度依存性（図 1.29 右）[24] から、140K あたりに磁気的転移があることがわかる。

11 系は FeSe は $T_c \sim 8$K の超伝導になるが、FeTe は超伝導にならない（図 1.30）[69]。$FeTe_{0.92}$ では、90K 付近に抵抗の異常が存在する[13]。この異常は置換量を増やしていくと低温にシフトし、異常が消えた頃に超伝導が生じるように見える。FeTe を母物質と見なせば、この傾向は 1111 系や 122 系に似ている。

1.4　超伝導秩序変数の対称性に関する実験

超伝導秩序変数の対称性を明らかにすることは、超伝導発現機構を解明するためには重要である。新しい超伝導体が発見されたときに実験的に確認すべき点としては、

[13] Te_1 ではなく $Te_{0.92}$ なのは、合成する際どうしても欠損が入ってしまうかららしい。

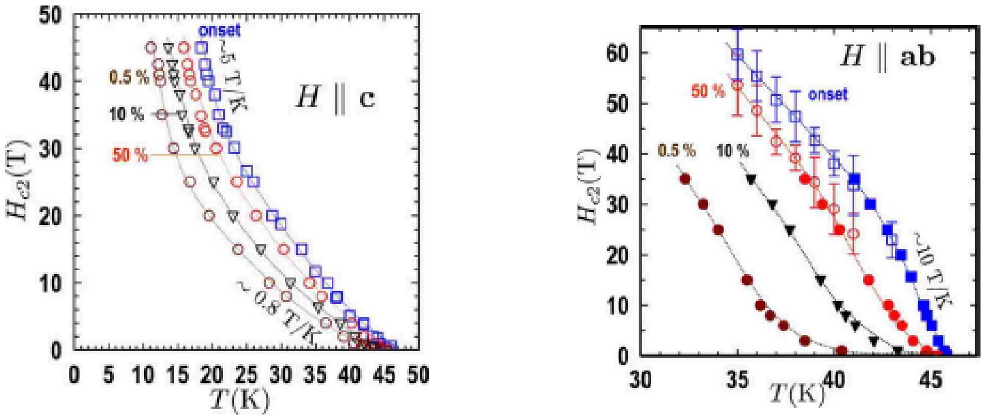


図 1.27: $NdFeAsO_{0.7}F_{0.3}$ の上部臨界磁場の温度依存性 [66]。左：c 軸に平行な磁場。右：ab 軸に平行な磁場。

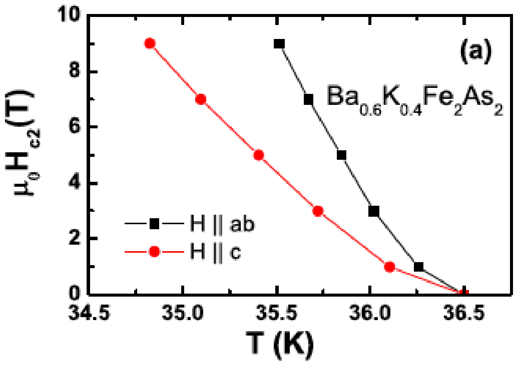


図 1.28: $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ の上部臨界磁場の温度依存性 [67]。

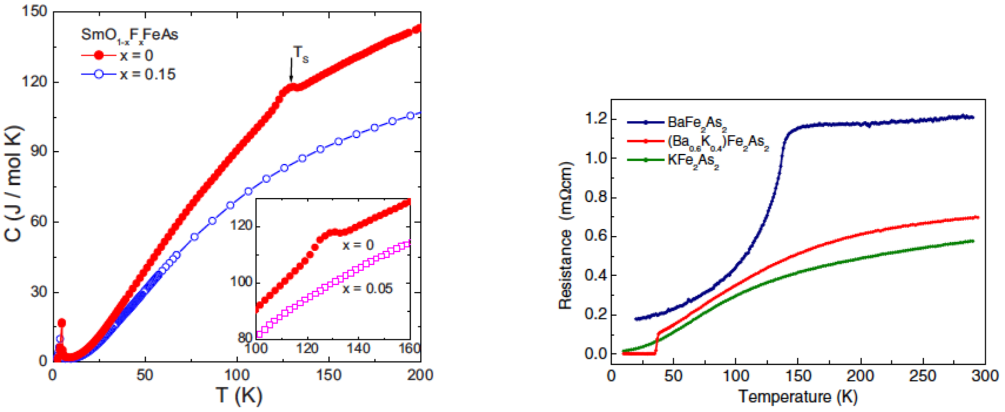


図 1.29:　左：$SmO_{1-x}F_xFeAs$ の比熱の温度依存性 [68]。右：$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の電気抵抗の温度依存性 [24]。

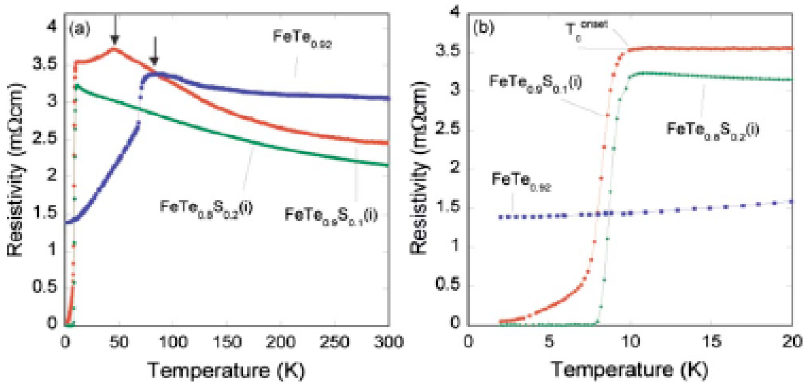


図 1.30:　$FeTe_{1-x}Se_x$ の電気抵抗の温度依存性 [69]。

- Cooper ペアがスピン一重項か三重項か
- 超伝導ギャップにノードが存在するか
- 超伝導秩序変数の対称性は何か

等がある。この節ではこれらの事について、現在実験的にわかっていることを述べる。

1.4.1 Cooper ペアがスピン一重項か三重項か：Knight shift の測定

鉄系超伝導体で実現している超伝導がどのような Cooper ペアによって実現されているかを知るためには、Cooper ペアの波動関数のスピン部分がスピン一重項かスピン三重項かを知る必要がある。この情報をプローブする実験手法の一つとして NMR（核磁気共鳴）がある [70, 71]。

静磁場中の核スピン系にエネルギー $\hbar\omega_0$ の電磁波を照射すると、電磁波のエネルギーが

$$\hbar\omega_0 = \gamma\hbar H_0 \tag{1.1}$$

のとき、核スピン系はエネルギーを吸収（放出）しエネルギー準位が m から $m\pm1$ へと変化する（付録 A も参照）。ここで、γ は gyromagnetic ratio 「磁気回転比」、H_0 は外部磁場である。これはつまり、共鳴周波数 ω_0 は外部磁場 H_0 に比例することを意味する。実際の測定においては、核が同じでもその核が含まれている固体の種類が違うと比例定数が違っている。これは、共鳴を観測している核の位置に生ずる余分な磁場 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{loc}}$ が固体によって違うからである。特に、金属中の電子によって作られる $\boldsymbol{H}_{\mathrm{loc}}$ は外部磁場 H_0 に比例するので、共鳴振動数のシフトを測定すれば金属中の超微細場の平均値 $\langle\boldsymbol{H}_{\mathrm{loc}}\rangle$ が求められる。このシフトを Knight shift と呼ぶ。また、金属中の電子の Knight shift は主としてフェルミの接触超微細相互作用によって生じ、パウリのスピン磁化率に比例する。スピン磁化率 χ_{e} は、外部磁場 H_0 が存在する場合の、上向きスピンと下向きスピンを持つ伝導電子の数の差で決まる。超伝導状態において、もし Cooper ペアの波動関数がスピン一重項であれば、ペアポテンシャルは

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = i\hat{\sigma}_y\psi(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \psi(\boldsymbol{k}) \\ -\psi(\boldsymbol{k}) & 0 \end{pmatrix} \tag{1.2}$$

と表され [72]、上向きスピンと下向きスピンが Cooper ペアとなっている。外部磁場が上向きにかかっているとき、Cooper ペアの片方の下向きスピンの電子は上向きになろうとする。しかし、両方上向きの電子の Cooper ペアは存在しないので、Cooper ペアを壊さないと電子のスピンは上向きになれない。Cooper ペアを壊すには超伝導ギャップ程度のエネルギーが必要なので、無限小のエネルギーでは Cooper ペアは壊れない。その結果、スピン磁化率は $T\to0$ でゼロになる。一方、Cooper ペアの波動関数がスピン三重項であれば、スピン空間においてペアポテンシャルは

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = i(\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} -d_x(\boldsymbol{k})+id_y(\boldsymbol{k}) & d_z(\boldsymbol{k}) \\ d_z(\boldsymbol{k}) & d_x(\boldsymbol{k})+id_y(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

と表され、$\boldsymbol{d}$ ベクトルの向きが磁場に対してどの向きに向いているかが重要となる。外部磁場 $\boldsymbol{H}_0$ と $\boldsymbol{d}$ ベクトルが平行のとき $(\boldsymbol{H}_0 \parallel \boldsymbol{d})$、上向きスピンと下向きスピンの Cooper ペアのみが存在する

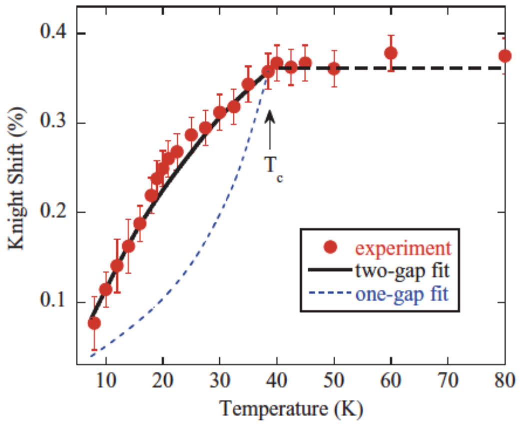


図 1.31:　$PrFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ の ^{75}As の Knight shift の温度依存性 [73]。磁場は ab 面に印加している。

ので、スピン一重項の場合と同じ結果になる。外部磁場 $\boldsymbol{H}_0$ と $\boldsymbol{d}$ ベクトルが垂直のとき ($\boldsymbol{H}_0 \perp \boldsymbol{d}$)、上向きスピン同士の Cooper ペアや下向きスピン同士の Cooper ペアが存在する。外部磁場が上向きにかかっているとき、下向きスピン同士の Cooper ペアのスピンは上向きスピンの Cooper ペアになろうとする。スピン一重項の時とは異なり、下向きスピンの電子は Cooper ペアを壊さずにすむ。なぜなら、上向きスピン同士の Cooper ペアと下向きスピン同士の Cooper ペアはエネルギーが同じで縮退しているので、Cooper ペア組み替えに余分なエネルギーを必要としないからである。よって、超伝導状態であっても超伝導の性質が反映されず、常伝導状態と同じスピン磁化率になるのである。外部磁場 $\boldsymbol{H}_0$ がこの二つの方向以外を向いている場合には、絶対零度では有限のスピン磁化率が残る。

図 1.31 に、$PrFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ の ^{75}As の ab 面に外部磁場を印加したときの Knight shift の温度依存性を示す [73]。図 1.31 を見ると、T_c 以下で Knight shift が減少し、$T \to 0$ でほとんどゼロになることがわかる。もしこの超伝導体がスピン三重項の Cooper ペアを持っているのであれば、$\boldsymbol{d}$ ベクトルは ab 面内にかかっている磁場に平行な方向 ($\boldsymbol{H}_0 \parallel \boldsymbol{d}$) を向いていなければならない。しかしながら、$d$ ベクトルが磁場に依らず一定の方向を向いているならば、実験で用いた多結晶試料中では d ベクトルの方向は揃っていない。よって、$\boldsymbol{d}$ ベクトルが磁場に平行な方向を向いているために絶対零度で Knight shift がゼロになっているということはありえない。ゆえに、この超伝導体の Cooper ペアの波動関数はスピン一重項であることがわかる。

1.4.2　超伝導ギャップにノードがあるかないか：超流動密度の測定他

超伝導状態では、フェルミ面に超伝導ギャップが開いている。この超伝導ギャップの運動量空間依存性を調べることで、実現している超伝導状態の引力の起源に関する情報を得ることができる。例えば、BCS 理論に従う通常金属の超伝導状態の引力の起源は電子-格子相互作用である。弱結合

BCS 理論では電子同士の引力は同時刻デルタ関数型相互作用:

$$V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=g\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{1.4}$$

で近似することができるので[14]、フーリエ変換すると運動量依存性はない。よって、超伝導ギャップはフェルミ面上の各点で等方的に開くのである。このような超伝導を等方的 s 波超伝導と呼ぶ。一方、銅酸化物超伝導体や重い電子系超伝導体などの非従来型超伝導体においては、超伝導ギャップがフェルミ面上のある領域においてゼロになっているものがある。超伝導ギャップがゼロとなっている場所をノードと呼ぶ。もしある超伝導体にノードが存在すれば、そのノード領域では準粒子は余分なエネルギーなしで励起することができる。その結果、低温での物理量の温度依存性の振る舞いが、通常の s 波超伝導の場合とは定性的に異なってくる。

超伝導ギャップのノードの有無を調べる実験としては

- 比熱の温度依存性の測定
- 比熱の磁場依存性の測定
- μSR による超流動密度の温度依存性の測定
- 磁場侵入長による超流動密度の温度依存性の測定
- 熱伝導率の温度依存性の測定
- 熱伝導率の磁場依存性の測定
- NMR の核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の測定
- 角度分解光電子分光 (ARPES) による超伝導ギャップの運動量空間依存性の測定
- Scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) による dI/dV の電圧依存性の測定

等がある。ARPES と STM/STS 以外は、低温での準粒子励起の振る舞いからノードの有無を検出するプローブである。ARPES と STM/STS は超伝導ギャップの直接観測を行うことができるが、きれいな表面を持つ単結晶が得られないと測定が難しい。

さまざまな物理量の低温での温度依存性を決めているのは、準粒子励起である。準粒子励起が熱によってどの程度誘起されるかは、準粒子の状態密度のエネルギー依存性によって決まる。超伝導ギャップがすべてのフェルミ面において開いているときは、ギャップ以下の励起エネルギーに対して状態密度はゼロなので、低温にすると準粒子は指数関数的に減少する。d 波超伝導体のようなラインノードをもつ超伝導体の場合は、状態密度はゼロエネルギーから線形に立ち上がるので、熱励起した準粒子は低温になるにつれて温度とともに線形に減少する。運動量空間中でどのようにギャップノードが形成されているかによって、状態密度のエネルギー依存性は異なる。しかし、どのようなギャップノードが形成されているにせよ、ノードが存在する場合には低エネルギーで何らかのベキで状態密度がたちあがる。したがって、ノードの有無を議論する場合には、ある物理量が

[14] 強結合 BCS 理論では相互作用が周波数 ω に依るので同時刻ではなくなるが、同一地点で生じるの引力相互作用であることは変わらない。

温度を下げていったときに温度について指数関数的に減少するかどうかを見ればよい。ただし、この議論が正確に成り立つのは絶対零度近傍のみなので、そもそもひとつのべきに乗らないような温度依存性を持つ物理量 (大きさの異なる超伝導ギャップが開いている系の場合起きうる) の場合は、判断が難しいことがある。また、低温でゼロに向かう物理量は測定値に対するノイズの影響が低温に向かうにつれて相対的に大きくなるため、低温で期待値が有限となる物理量（超流動密度など）の方が、判断しやすい。

鉄系超伝導体は様々な組成を持つ物質があり、それらすべてが共通の超伝導対称性を持っているかどうか（ノードがあるかどうか等）は、よくわかっていない。そこで、1111 系や 122 系のそれぞれを代表する物質において、超伝導ギャップにノードがあるかどうかを判定しうる超流動密度の温度依存性の測定結果をここでは示し、議論する。

1111 系

1111 系での超流動密度の温度依存性の実験結果を以下に示す。

1. Luetkens らの $LaO_{1-x}F_xFeAs$ 多結晶の μSR 測定 [74]($x = 0.1$, $x = 0.075$): 低温でフラット（図 1.32 左）
2. Khasanov らの $SmFeAsO_{0.85}$ 多結晶の μSR 測定 [75]: 低温でフラット（図 1.32 右）
3. Khasanov らの $NdFeAsO_{0.85}$ 多結晶の μSR 測定 [75]: 低温でべき的？(図 1.32 右)
4. Malone らの $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ 単結晶の磁場侵入長測定 [76]: 低温でフラット（図 1.33 左）
5. Hashimoto らの $PrFeAsO_{1-y}$ 単結晶 ($T_c \sim 35$K アンダードープ領域) の磁場侵入長測定 [77]: 低温でフラット（図 1.33 右）
6. Martin らの RFeAsO$_{0.9}$F$_{0.1}$ 単結晶 (R =La, Nd) の磁場侵入長測定 [78]: 低温でフラットではない（図 1.34 左）
7. Luetkens らの $LaO_{1-x}F_xFeAs$ 多結晶の μSR によるドーピング依存性の測定 [79]: ドープ量によって変化。低ドープ側は低温でフラット、高ドープ側 ($x = 0.15, 0.20$) はフラットではない（図 1.34 右）
8. Ren らの $LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs$ 多結晶の磁場侵入長測定 [80]: 低温でフラットではない[15]。
9. Ahilan らの $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ 多結晶の ^{19}F 核 NMR での NMR line の broadening から求めた磁場侵入長測定 [81]: 低温でフラットではない？(図 1.35 左)
10. Takeshita らの $LaFeAs(O_{0.94}F_{0.06})$ 多結晶の μSR 測定 [82]: 低温でフラットとは言えない。2 ギャップ的?（図 1.35 右）

[15] 彼らは $\Delta\lambda$ の温度依存性はプロットしているが、磁場侵入長に対応する $\lambda(0)^2/\lambda(T)^2$ はプロットしていない。

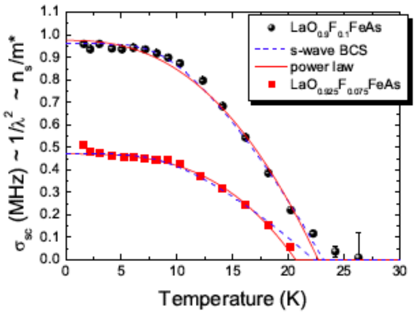


FIG. 4: Temperature dependence of σ_{sc} measured in a field of $\mu_0 H$ = 0.07 T for $LaO_{0.925}F_{0.075}FeAs$ and $LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs$. The $\sigma_{sc}(T)$ were fitted using a standard BCS curve and a power law $1-(T/T_c)^n$. In case of $LaO_{0.925}F_{0.075}FeAs$ the points below 4 K were omitted in the fit.

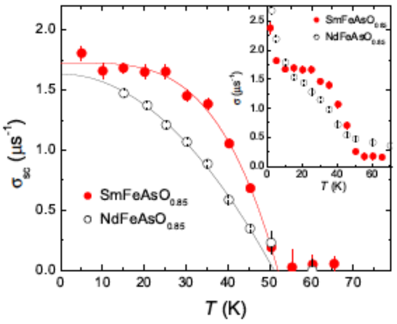


FIG. 2: (Color online) Temperature dependences of $\sigma_{sc} \propto \lambda_{ab}^{-2}$ for $SmFeAsO_{0.85}$ and $NdFeAsO_{0.85}$ measured after field cooling the samples in $\mu_0 H = 0.2$ T. The inset shows the total Gaussian depolarization rate $\sigma = (\sigma_{sc}^2 + \sigma_{nm}^2)^{1/2}$.

図 1.32:　左：Luetkens らの $LaO_{1-x}F_xFeAs$ の μSR 測定による超流動密度の温度依存性 [74]($x = 0.1$, $x = 0.075$)。右：Khasanov らの $SmFeAsO_{0.85}$ と $NdFeAsO_{0.85}$ の μSR 測定による超流動密度の温度依存性 [75]

見てすぐにわかるように、さまざまな実験結果があり、互いにコンシステントな結果にはなっていない。

さまざまな温度依存性の振る舞いが得られてしまう理由のひとつは、鉄系超伝導体のマルチバンド性が考えられる。BCS 理論に従うような等方的なシングルバンド s 波超伝導体の場合、超流動密度は低温でフラットになる。これは、準粒子励起が低温になるにつれて指数関数的に減少するためである。鉄系超伝導体は、ARPES や第一原理計算の結果が示しているように、フェルミ面が複数あるマルチバンド超伝導体である。フェルミ面が複数あったとしても、それらすべてのフェルミ面上に等方的に超伝導ギャップが開いていれば BCS 的シングルバンド s 波超伝導体と同じ振るまいをするはずである。多様な温度依存性の原因は、大きさの異なる超伝導ギャップが複数開いている可能性、超伝導ギャップがフェルミ面上で強い異方性を持つ可能性、その両方の可能性、等が考えられる。しかし、どんな理由であるにせよ、超伝導ギャップがすべてのフェルミ面上で開いてさえいれば不純物による束縛状態を除けば準粒子は絶対零度付近では励起できないはずであり、フェルミ面上のどこかで超伝導ギャップがゼロになっていれば絶対零度付近でも準粒子は励起できるはずである。実験結果を見ると、どちらのケースもあるように思える。したがって、物質や実験グループにより実験結果がこれほどバラエティに富んでいる理由は、鉄系超伝導体のマルチバンド性だけでは説明できない。

1111 系は良質な界面を得ることが難しいために、ARPES や STM/STS 測定が難しい。ARPES は行われてはいるが [22, 23]、界面で電荷分布が再構成されている様子が観測されている。そして、すべてのフェルミ面上の超伝導ギャップを観測することはできていない。

122 系

122 系の超流動密度の温度依存性に関する実験結果を以下に記す。

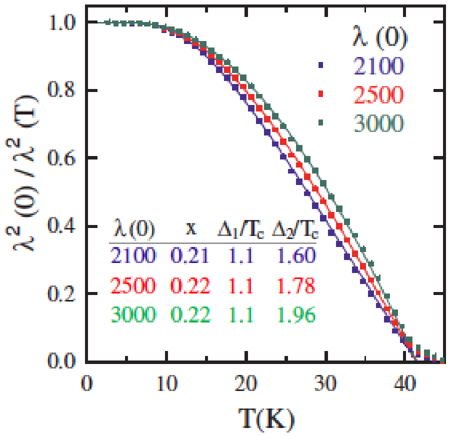


FIG. 2: (color online). Calculated normalized superfluid density $[\lambda^2(0)/\lambda^2(T)]$ versus temperature for sample #1, using different assumed values for the zero temperature penetration depth $\lambda(0)$. The solid lines are fits to the two gap model described in the text, and the inset table shows the fit parameters.

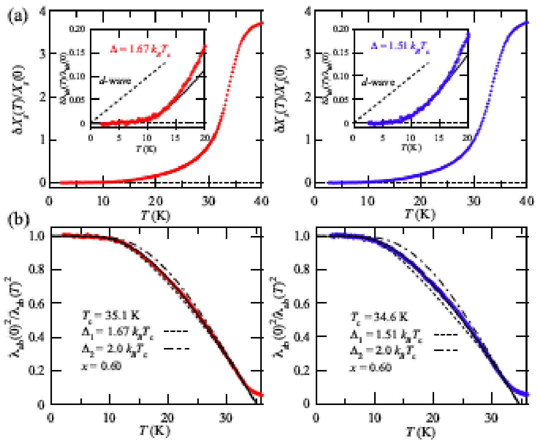


FIG. 2: (color online). (a) Temperature dependence of $\delta X_s(T)/X_s(0)$, which corresponds to $\delta\lambda_{ab}(T)/\delta\lambda_{ab}(0)$ in the superconducting state, for crystals #1 (left) and #2 (right). Note that the experimental X_s is limited by $\mu_0\omega\delta_{cl}/2$ above T_c. Inset is an expanded view at low temperatures. The dashed lines represent T-linear dependence expected in clean d-wave superconductors with line nodes. The solid lines are low-T fits to Eq. (2). (b) Temperature dependence of the superfluid density $\lambda^2_{ab}(0)/\lambda^2_{ab}(T)$. The solid lines are the best fit results to the two-gap model, and the dashed and dashed-dotted lines are the single gap results for Δ_1 and Δ_2, respectively. T_c is defined by the temperature at which the superfluid density becomes zero.

図 1.33: 　左：Malone らの $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ の磁場侵入長測定 [76]。右：Hashimoto らの $PrFeAsO_{1-y}$($T_c \sim 35$K アンダードープ領域) の磁場侵入長測定 [77]。

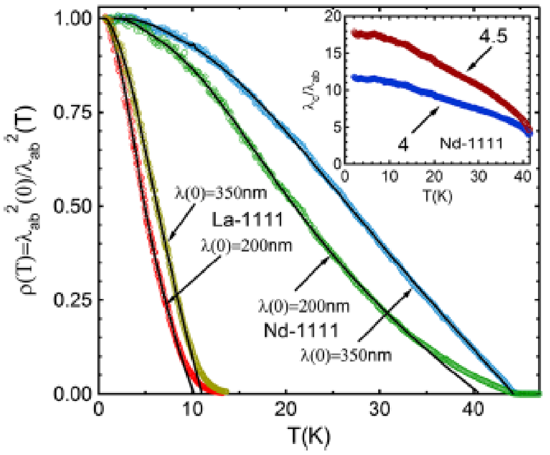


FIG. 4 (color online). The superfluid density, $\rho(T)$, for R-1111 crystals calculated with the two values of 200 and 350 nm for $\lambda_L(0)$ = (symbols). Solid lines are fits to the two-gap model described in the text. Inset: temperature dependent anisotropy of the penetration depth.

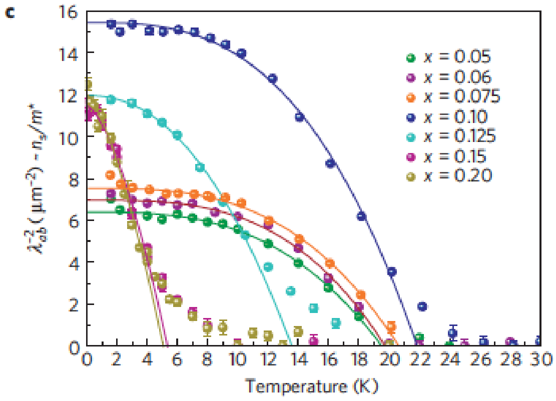


図 1.34: 左：Martin らの RFeAsO$_{0.9}$F$_{0.1}$ (R =La, Nd) の磁場侵入長測定 [78]。右：Luetkens らの LaO$_{1-x}$F$_x$FeAs の μSR によるドーピング依存性の測定 [79]。

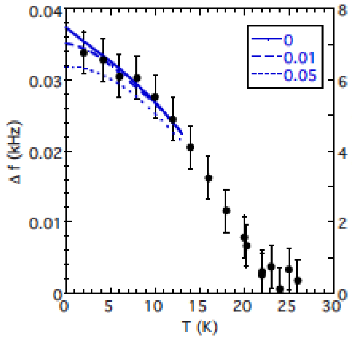


FIG. 3. (Color online) Temperature dependence of the broadening of the Gaussian linewidth Δf below T_c. The right axis shows the conversion to λ^{-2} (see main text). Curves represent a theoretical fit to an energy gap with d-wave symmetry, without disorder (solid curve) and with a mild disorder Γ/T_c=0.01 (dashed curve) and Γ/T_c=0.05 (dotted curve), where Γ is the scattering rate (Ref. 19).

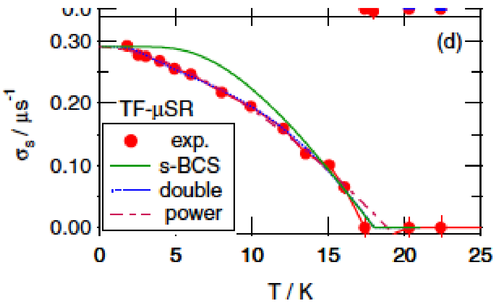


Fig. 3. (Color online) Temperature dependence of dc magnetic susceptibility measured at 1 mT (a), and that of physical parameters deduced by analyzing TF-μSR spectra in superconducting (f_s, δ_s) and magnetic (f_m, Λ_m) phases (b–c), and of σ_s (= $\sqrt{2}\delta_s$) proportional to superfluid density (d). Curves in (d) are fits by models described in the text.

図 1.35: 左：Ahilan らの LaFeAsO$_{0.89}$F$_{0.11}$ の ^{19}F 核 NMR での NMR line の broadening から求めた磁場侵入長測定 [81]。右：Takeshita らの LaFeAs(O$_{0.94}$F$_{0.06}$) の μSR 測定 [82]。

1. Hashimoto らの $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2(x \approx 0.55)$ 単結晶の磁場侵入長測定 [83]: サンプルの汚さで低温でのフラット具合が変化する（図 1.36 参照。）
2. Luan らの $Ba(Fe_{0.95},Co_{0.05})_2As_2$ の magnetic force microscopy と scanning SQUID による超流動密度測定 [84]: 低温でフラット。two-gap モデルでフィットできる（図 1.37 左）
3. Gordon らの $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ 単結晶の磁場侵入長測定 [85]: 低温でベキ的振る舞い。有限のギャップレス領域あるいはポイントノードの存在を示唆？

Hashimoto らは、$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2(x \approx 0.55)$ 単結晶の磁場侵入長測定において、サンプルの汚さの度合いによって、超流動密度の低温の振る舞いが変化することを見いだした (図 1.36 右)。図 1.36 左に示した磁化率と抵抗率の温度依存性を見ると、測定されている三つの単結晶試料は、他の実験で使われている試料と比べて特段に汚い（転移がブロードになっている）わけではない。磁化率の温度依存性では、offset の転移温度に 5K ほどの差が見られるが、onset の転移温度には差は見られない。抵抗率の温度依存性では、#3 の試料が他の二つの試料に比べて転移温度でのシャープな抵抗の減少が見られる。#1 と#2 の試料は、磁化率も抵抗率もほとんど変わらない。磁場侵入長から見積もられた超流動密度の温度依存性は、#3 の試料では低温でフラットであり、#1 と#2 の試料はベキ的に見える。また、#1 と#2 の試料の間にもベキの違い（低温での減少の具合）が見られる。これらの結果から、Hashimoto らは、122 系のこの物質はフルギャップ超伝導体であり、超流動密度の低温でのベキ的振る舞いは不純物によるものと結論づけている。もし試料の質によって超流動密度の低温での振る舞いが異なることが鉄系超伝導体の普遍的な性質であるならば、1111 系の超流動密度の低温での振る舞いの違いも試料の質の違いとして理解できるかもしれない。

122 系では角度分解光電子分光 (ARPES) の実験結果は、Hashimoto らの主張するフルギャップ超伝導とコンシステントである。Ding らの実験結果（図 1.18 図 1.19）と Evtushinsky らの実験結果（図 1.20）を見ると [35, 37]、Ba を K にある割合置換した $Ba_xK_{1-x}Fe_2As_2$ においては、超伝導ギャップは等方的に開いていることがわかる。また、二つの実験ともに、Γ 点付近の内側のホール的フェルミ面と、電子的フェルミ面での超伝導ギャップの大きさが等しく、Γ 点付近の外側のホール的フェルミ面での超伝導ギャップがその半分となっている。超伝導ギャップが運動量空間で等方的かどうかは、三次元的情報が得られない ARPES では結論を得ることはできない。しかし、これらの実験は、少なくとも超伝導ギャップにノードはなくフルギャップ的であることを示唆している。

11 系

11 系の超流動密度の温度依存性の実験結果は少ない。Khasanov らの $FeSe_{0.85}$ の μSR による超流動密度の温度依存性 [86] を図 1.38 に示す。彼らは、$FeSe_{0.85}$ においては、マルチバンドでフルギャップの超伝導状態が実現していると結論づけている。

花栗らは、$FeTe_{1-x}Se_x$ において STM/STS 測定を行っており、彼らの dI/dV 測定によれば、状態密度はフルギャップ的である [87]。

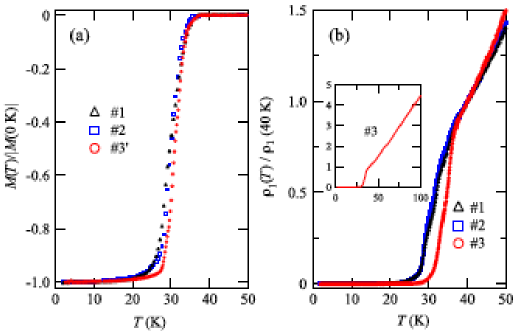


FIG. 1 (color online). (a) Temperature dependence of dc magnetization in the zero-field-cooling condition under a 20-Oe field along the c axis. (b) Temperature dependence of the normalized 28 GHz microwave resistivity $\rho_1(T)/\rho_1$ (40 K). Inset: the same plot for crystal 3 up to 100 K.

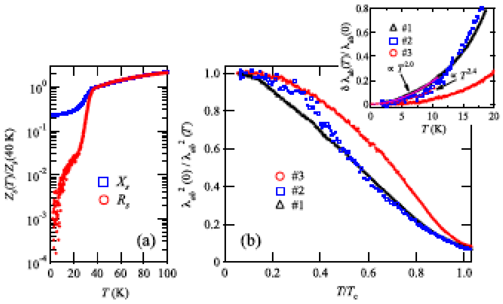
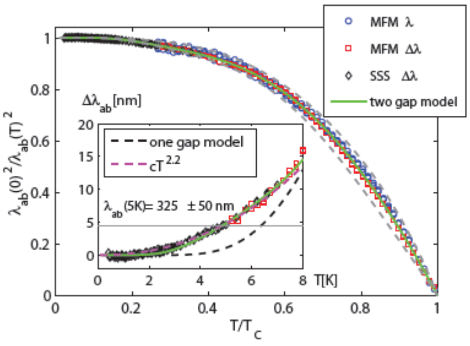


FIG. 2 (color online). (a) Temperature dependence of the surface resistance R_s and X_s in crystal 3. (b) Normalized superfluid density $\lambda^2_{ab}(0)/\lambda^2_{ab}(T)$ for 3 samples with different normal-state scattering rates (see Table I). The inset shows the low-temperature change in the penetration depth.

図 1.36: Hashimoto らの $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2 (x \approx 0.55)$ 単結晶での、左：磁化率と抵抗、右：磁場侵入長の温度依存性 [83]



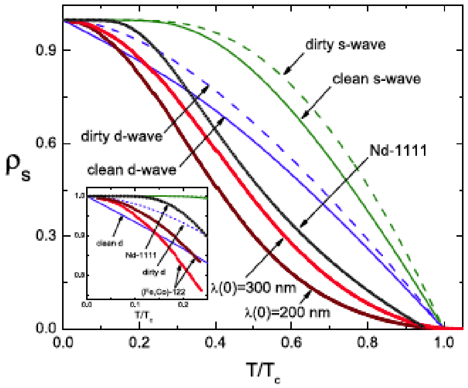


FIG. 3 (color online). Superfluid density, ρ_s, as a function of normalized temperature for $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ using $\lambda(0) =$ 200 nm and 300 nm. Also shown for comparison are calculated curves for clean and dirty s-wave and d-wave pairings as well as the best fit of the $NdFeAsO_{1-x}F_x$ compound (circles) from Ref. [15].

図 1.37: 左：Luan らの $Ba(Fe_{0.95},Co_{0.05})_2As_2$ の magnetic force microscopy と scanning SQUID による超流動密度測定 [84]。右：Gordon らの $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ 単結晶の磁場侵入長測定 [85]

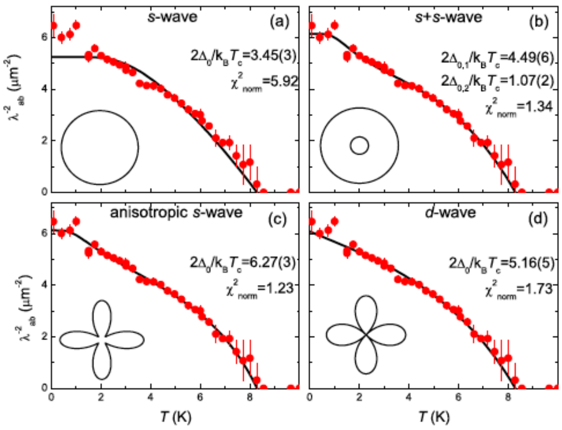


FIG. 3. (Color online) Temperature dependence of λ_{ab}^{-2} of $FeSe_{0.85}$ obtained from measured σ_{sc} by means of Eq. (3). The fitting curves (solid black lines) were obtained within the following models of the gap symmetries: (a) *s*-wave, (b) *s*+*s*-wave, (c) anisotropic *s*-wave, and (d) *d*-wave. The corresponding angular dependences of the gaps are shown as the insets.

図 1.38: Khasanov らの $FeSe_{0.85}$ の μSR による超流動密度の温度依存性 [86]。

まとめ

現時点では、122 系に関しては、ARPES による超伝導ギャップの観測と超流動密度の温度依存性の測定は、両方ともフルギャップ超伝導を示唆しておりコンシステントであると言える。

一方、1111 系に関しては、ARPES ですべてのフェルミ面の超伝導ギャップが観測できていない。超流動密度の温度依存性は、物質や実験グループによって異なる振る舞いが得られている。この振る舞いの違いが、122 系で Hashimoto らの主張する試料の質の違いと同じ理由で起きているのであれば、1111 系もフルギャップ超伝導である可能性が高い。

11 系に関しては、まだ実験結果が十分に出そろってはいないが、フルギャップではないかと予想されている。

1.4.3　秩序変数の対称性：$1/T_1$ の測定他

超伝導秩序変数の対称性を同定する為には、超伝導秩序変数の絶対値の大きさだけではなく位相の情報を得る必要がある。この節では、核磁気緩和率（NMR）測定によるスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の実験結果について議論する。$1/T_1T$ は付録 A で述べるようにスピン磁化率に関連する物理量である。そして、この量は、次章以降で述べるように、状態密度 (通常 Green 関数) の二乗に関する量とコヒーレンス効果 (異常 Green 関数) の二乗に関する量の和で表される。その結果、低温では状態密度の情報を、転移温度近傍ではコヒーレンス因子の情報を得ることができる。

鉄系超伝導体では、T_c 以下の温度領域まで含めた NMR の実験が非常に多く行われている [73, 81, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104]。Nakai らは、面内磁場 $H \sim 9.89$T 下での $LaO_xF_{1-x}FeAs$ の $x = 0.04, 0.07, 0.11$ における ^{75}As 核の NMR 測定を行い、$1/T_1$ の温度依存性を測った [88, 93]。彼らの実験結果を図 1.39 右に示す。彼らの測定では、$1/T_1$ は T_c 直下で Hebel-Slichter ピーク (コヒーレンスピーク) を持たず、低温で T^3 に比例して減少している。この T^3 の振る舞いが磁場の強さによってどのように変化するかを調べるために、$x = 0.11$ の試料において磁場依存性を調べた [105]。その結果、5.2T から 12T の磁場領域で 4K ($T \sim 0.2T_c$)

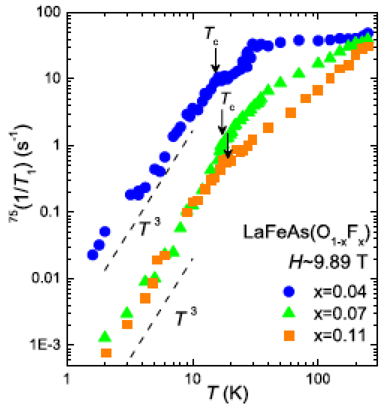


FIG. 3. (Color online) T dependence of $1/T_1$ measured at the peak corresponding to $H \| ab$.

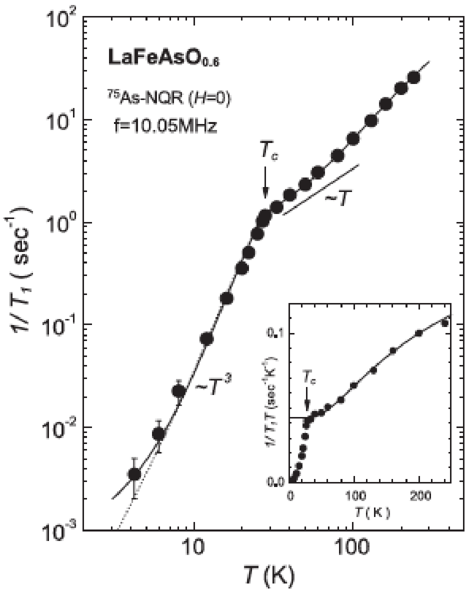


図 1.39: 左：Nakai らによる面内磁場 $H \sim 9.89$T 下での $\mathrm{LaO}_x\mathrm{F}_{1-x}\mathrm{FeAs}$ の $x = 0.04, 0.07, 0.11$ における ^{75}As 核の NMR 測定による $1/T_1$ の温度依存性 [93]。右：Mukuda らによる酸素欠損試料 $\mathrm{LaFeAsO}_{0.6}$ の ^{75}As-NQR 測定による $1/T_1$ の温度依存性 [91]。

まで T^3 の振る舞いが見られることが確認された。T_c 直下にコヒーレンスピークがなく低温で T^3 の温度依存性を $1/T_1$ が示すことは、Grafe らの $\mathrm{LaFeAs(O_{0.9}F_{0.1})}$ での測定でも確かめられている [89]。さらに、酸素欠損試料 $\mathrm{LaFeAsO}_{0.6}$ の ^{75}As-NQR 測定（無磁場）においても、同様の T^3 の振る舞いが見られる（図 1.39 左）[91]。また、Terasaki らは、As サイトの NMR の他に Fe サイトの NMR を行っており、その $1/T_1$ の結果も似たような低温での T^3 の振る舞いを示す。このような $1/T_1$ の温度依存性は、11 系でも Se の NMR において観測されている [106]。

$1/T_1$ の低温での T^3 の振る舞いが見られるということと T_c 直下にコヒーレンスピークがないということを一番シンプルに説明するには、ラインノードを持つ超伝導が鉄系超伝導体で実現していると考えればよい。ラインノードを持つ超伝導の場合、T_c 直下のコヒーレンスピークは存在しない。また、d 波超伝導であれば状態密度のエネルギー依存性はゼロエネルギー近傍で線形になっているので、状態密度の二乗に比例する量である $1/T_1T$ は T^2 に比例し、実験結果を説明できる。

しかしながら、ラインノードをもつと言われている他の種類の非従来型超伝導体とは異なる振る舞いもある。Nakai らは、残留状態密度に由来する Korringa 則（$1/T_1 \propto T$）が低温でも観測されず、T^3 の振る舞いが低温までずっと観測されていることを指摘している。通常、超伝導ギャップにノードが存在すると、そのノードまわりの準粒子は不純物の影響を受けやすく、低エネルギー領域での状態密度はエネルギー E に依らなくなる。状態密度が E に依らなくなると $1/T_1T$ も T に依らなくなるので、$1/T_1$ は T に比例し Korringa 則が現れる。実際、ノードを持つと言われている多くの非従来型超伝導体 (銅酸化物など) において、$1/T_1$ が T に比例するという振る舞いが観測されており、その T に比例する領域は不純物の量によって変化することがわかっている。

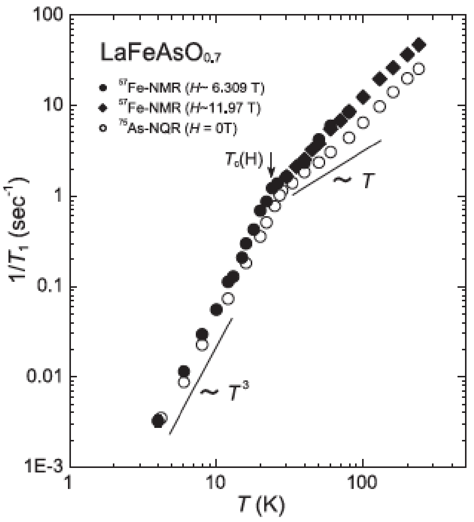


Fig. 3. T dependence of ^{57}Fe-NMR $1/T_1$ at $H = 6.309$ and 11.97 T, along with the ^{75}As-NQR $1/T_1$ for $LaFeAsO_{0.6}$ ($T_c = 28$ K).][6] In the SC state, ^{57}Fe-$1/T_1$ follows a T^3-like dependence upon cooling without the coherence peak just below $T_c(H) = 24$ K, which resembles the result of ^{75}As-NQR.

図 1.40:　Terasaki らの $LaFeAsO_{0.6}$ の $1/T_1$ の異なる磁場下での温度依存性 [92]。

さらに、磁場をかけてもかけなくても振る舞いが変わらないというのも、ラインノードを持つと言われる他の非従来型超伝導体とは異なる。通常、ノードを持つ超伝導体に磁場をかけると、状態密度が増えることにより $1/T_1$ が増大する。これは、vortex 周りでの超流動流による準粒子励起の磁場依存性に由来すると解説される[16]。この状態密度の増大は磁場に敏感であり、磁場が増大するとこの状態密度も増大する。一方、フルギャップ超伝導体では vortex 周りの超流動流による励起エネルギーよりも超伝導ギャップのエネルギーの方が大きいので準粒子は励起されず状態密度の増大は見られない[17]。図 1.40 の Terasaki らの実験結果を見ると、無磁場 NQR も $H \sim 6.309$T の NMR も $H \sim 11.97$T の NMR も、$1/T_1$ はほとんど同じ値で温度依存性も同じになっていることがわかる。この結果はフルギャップ超伝導を示唆しているようにも考えられる。さらに、他の非従来型超伝導体で $1/T_1$ が T^3 の振る舞いを示すのは非常に高品質な試料に限られるが、鉄系超伝導体ではさまざまな組成や物質で T^3 の振る舞いが見られる、ということも、いままでの非従来型超伝導体と鉄系超伝導体の性質が異なっている点である。

以上に述べた理由から、ラインノードを持つような超伝導対称性を仮定すれば NMR 実験での $1/T_1$ の測定をすべて説明できるわけではないことがわかった。また、前節で述べたように、状態密度のエネルギー依存性に由来する低温での物理量の温度依存性のべきは、本来は絶対零度に非常に近い温度領域のみで成り立つ。このことは、NMR 実験の $1/T_1$ の低温での T^3 の温度依存性が果

[16] 状態密度は磁場の平方根に比例する（Volovik 効果）。この現象の説明は磁束の周りの超流動流によってドップラーシフトを受けて励起した準粒子が磁場よって増大すると解説されることが多い。本論文第 5 章では、vortex 周りに束縛された状態が系全体に広がったと考えてもこの状態密度の磁場依存性を説明できることを示している。

[17] フルギャップ超伝導体では低エネルギーの準粒子束縛状態は vortex 近傍にのみ存在しているため系全体に広がることができないと考えて説明することもできる。

たして本当にラインノードを示唆する結果なのかを慎重に考えなければならないことを意味する。前節で議論したように、クリーンな試料では超流動密度の温度依存性が低温でフラットになるという Hashmoto らの 122 系の結果が 1111 系など他の組成の物質にも適用できるのであれば、超流動密度の温度依存性の実験結果はフルギャップ超伝導を示唆している。しかし、s 波超伝導であると仮定すると、NMR 実験の $1/T_1$ が T_c 直下にコヒーレンスピークを持たないことを説明できない。

では、NMR 実験での $1/T_1$ が T_c 直下にコヒーレンスピークを持たないということを、どのように考えればよいのだろうか。$1/T_1$ の T_c 直下のコヒーレンスピークは、異常 Green 関数のフェルミ面積分の二乗の寄与によって生じる。異常 Green 関数の符号は、超伝導秩序変数の符号と対応している（次章参照。)。たとえば、$\Delta = \cos 2\theta (\theta = \arctan(k_y/k_x))$ で表される d 波超伝導体の場合、運動量空間中で超伝導秩序変数が正である領域と負である領域が同じ面積である。このとき、フェルミ面上で積分すると、正と負がちょうど打ち消し合って積分値はゼロとなる。よって、d 波超伝導体においてはコヒーレンスピークは現れない[18]。また、s 波超伝導体においてはフェルミ面上で超伝導秩序変数の符号はすべて等しいので、積分値がゼロになることはなく、コヒーレンスピークが現れる。鉄系超伝導体の NMR 実験の結果を説明するためには、T_c 直下のコヒーレンスピークが現れないような超伝導対称性を用いなければならない。

鉄系超伝導体の超伝導対称性として有力視されているのは、$s_\pm$ 波超伝導 ($\pm s$ 波超伝導とも呼ばれている) である。バンド計算や ARPES から、鉄系超伝導体は図 1.12 のようなフェルミ面を持っていることがわかっている。ほとんどの鉄系超伝導体は、Γ 点にホール的フェルミ面、M 点 (あるいは X 点) に電子的フェルミ面を持っている。$\pm s$ 波超伝導とは、ノードがどこにもないという意味で s 波超伝導的であるがホール的なフェルミ面と電子的なフェルミ面上に開いた超伝導ギャップの符号は異なる、という超伝導である。二種類のフェルミ面上で符号の違う超伝導秩序変数を持つ場合、異常 Green 関数をすべてのフェルミ面で積分したときに積分値がゼロになる可能性がある。このとき、$1/T_1$ の T_c 直下のコヒーレンスピークは現れず、実験を説明することができる。また、超流動密度の温度依存性は、超伝導ギャップがすべてのフェルミ面上で開いている（フルギャップ）ために、低温でフラットになり、実験結果とコンシステントである。ただし、NMR 測定の $1/T_1$ の低温での T^3 の振る舞いは、単純に $\pm s$ 波超伝導を仮定しても、超伝導ギャップが完全に開いているために説明できない。

いくつかのグループが、フルギャップの $\pm s$ 波超伝導は、$1/T_1$ の低温での T^3 の振る舞いと T_c 直下にコヒーレンスピークがないことを矛盾なく説明できると主張している [107, 108, 109]。これらのグループは、低温での $1/T_1$ の T^3 の振る舞いを不純物効果で説明している。$\pm s$ 波超伝導体中では、準粒子が不純物によって散乱された際に超伝導秩序変数の符号が変化する場合があり、このとき特異な不純物状態が超伝導ギャップ以下のエネルギー領域に生じる。この不純物状態は不純物の種類や強さによって変化するが、通常の不純物状態と違って状態密度がエネルギー依存性を持てば、$1/T_1T$ も温度依存性を持つことになる。この特異な不純物由来の $1/T_1$ が T^3 の振る舞いを示すように適当に不純物の種類や強さを選んでやれば、実験結果を説明することができる。しかしながら、さまざまな物質や組成において $1/T_1$ が低温で T^3 になることを彼らのシナリオで説明する為には、T^3 を示すすべての試料において同じ種類で同じ強さの不純物が導入されていなければならない。

[18] 理論的には、通常 Green 関数由来の弱いピークが T_c 直下に現れる。しかしながら銅酸化物超伝導体などのラインノードを持つ多くの超伝導体の $1/TT_1$ にはこの弱いピークは観測されない。不純物効果などによってならされて消えてしまっていると考えられている。

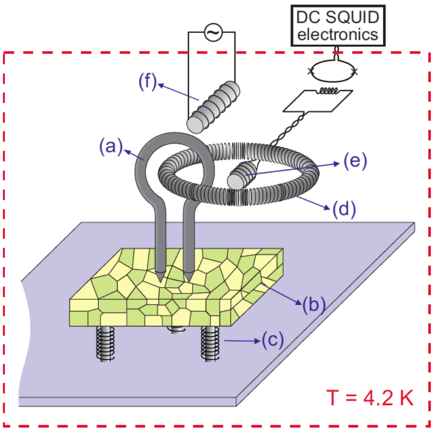


Figure 1. C.-T. Chen *et al.*

図 1.41:　Chen らの半整数量子化磁束の検出実験のセットアップ [111]。

我々は、さまざまな物質や組成において $1/T_1$ の T^3 の振る舞いが現れることを説明する為に、低温での状態密度のエネルギー依存性を、不純物状態由来とするのではなく異方的 $\pm s$ 波超伝導ギャップ由来とした [110]。この議論に関しては、本博士論文の「鉄砒素系超伝導体の核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の解析」（第 2 章）において詳細に述べている。

超伝導秩序変数に符号変化があるのではないかという実験結果は、NMR 測定以外にも存在する。2008 年 5 月、Chen らは Nb-$NbFeAsO_{0.88}F_{0.12}$ のループ構造を作り Flux の測定を行い（図 1.41）、半整数量子化磁束侵入の検出に成功したと報告した [111]（図 1.42）。この論文の著者の一人には、銅酸化物高温超伝導体において半整数量子化磁束を検出することで銅酸化物超伝導体の対称性が d 波超伝導であることを決定づけた論文 [112] の第一著者である C.C. Tsuei が含まれている。通常の s 波超伝導体であれば、超伝導リング中に侵入する磁束は量子化磁束の整数倍である。彼らは、多結晶でできた超伝導リング中のあるループ中で超伝導秩序変数の符号 N 回変わるとき、N が偶数のときは整数量子化磁束、N が奇数であれば半整数量子化磁束が現れると述べている。通常の s 波超伝導体においては超伝導秩序変数の符号は変化しないので整数量子化磁束しか現れない。鉄系超伝導体で $\pm s$ 波超伝導が実現しているとすると、同一の多結晶の粒の中に超伝導秩序変数の異なるフェルミ面が存在しており、粒と粒の境界では位相差 π と位相差ゼロの両方の接合が存在していることになる。したがって、彼らが考えるような π 接合が奇数回起きて半整数量子化磁束が起きるというシナリオは素朴すぎる可能性がある。ただし、超伝導秩序変数の符号が運動量空間で変化しなければ整数量子化磁束しか現れないので、半整数量子化磁束の侵入を観測できているということは、鉄系超伝導体の超伝導秩序変数に何らかの位相変化があることを実験は示唆している。彼らの実験結果はただちに $\pm s$ 波超伝導を示唆する結果ではないが、何らかのエキゾチックな超伝導が起きている可能性を示唆している。

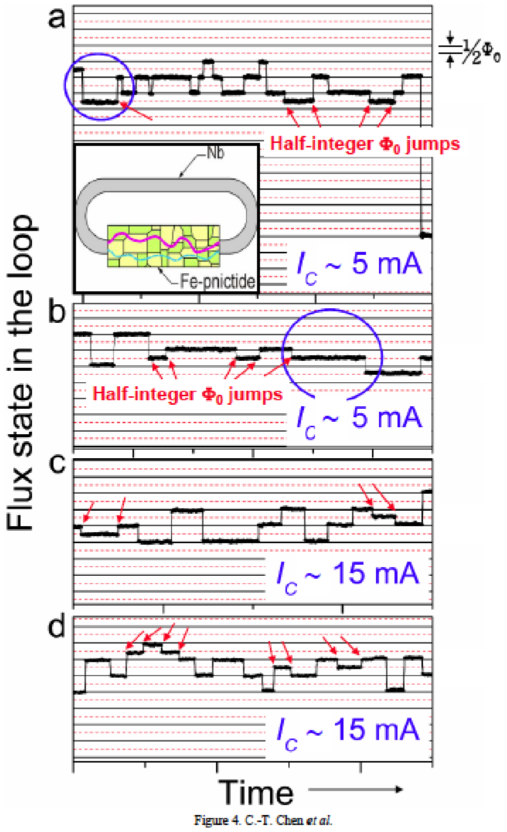


図 1.42: Chen らの半整数量子化磁束の検出実験の測定結果 [111]。

1.4.4 他とは異なる振る舞いをする系に関して

最近、122 系において、As を P に部分的に置換した物質 $R\mathrm{Fe_2(As_{1-x}P_x)_2}$ (R = Ba, Sr) の物性が調べられている [113, 114, 115, 116, 117, 118]。この物質については、Hashimoto らは、$\mathrm{BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2}$ の超流動密度の温度依存性が低温でべきに従い、熱伝導率が無磁場で有限の値をもって $\sqrt{H}$ 的に立ち上がることを報告している [114]（図 1.43)。彼らはこの物質の測定データと $\mathrm{(Ba_{0.45},K_{0.55})Fe_2As_2}$ や $\mathrm{(Ba_{0.75},K_{0.25})Fe_2As_2}$ の測定データを比較し、振る舞いが異なることを指摘した。また、Nakai らは、$\mathrm{BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2}$ の ^{31}P-NMR を行い、$1/T_1$ の温度依存性を測定した。彼らは、$1/T_1$ が T に比例するという Korringa 則が低温の広い領域で成り立っていることを見いだし、$1/T_1$ は磁場の大きさに比例して上昇することをを報告している [115]（図 1.44)。前述したように超伝導転移温度以下で Korringa 則が成り立つということは何らかの準粒子励起が低温で存在しているということを示唆しており、フルギャップ超伝導であると予想されている多くの他の鉄系超伝導体では観測されていない。超流動密度の温度依存性、熱伝導率の温度依存性、$1/T_1$ の温度依存性の三つの結果より、$\mathrm{BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2}$ は超伝導ギャップにラインノードを持つと示唆される[19]。

As を P に置換しても、電荷は導入されない。したがって、$R\mathrm{Fe_2(As_{1-x}P_x)_2}$ の x を変えることは電子やホールのドープ量を変えることにはなっていない。図 1.44 に示すように、$x = 0$ と $x = 1$ は超伝導ではない。しかしながら、最適な置換量 $x \sim 0.33$ において $T_\mathrm{c} \sim 33$K の超伝導を示す。第一原理計算によると、フェルミ面の形状は x を変えてもほとんど変わらず [113]（図 1.45)、この物質はホール的フェルミ面と電子的フェルミ面を持つマルチバンド性のある物質である。フェルミ面の形状が似ているにも関わらず、他の鉄系超伝導体と超伝導対称性が異なる可能性があるこの物質は極めて興味深い。

もし $R\mathrm{Fe_2(As_{1-x}P_x)_2}$ の超伝導ギャップにラインノードを持つならば、そのラインノードの場所がフェルミ面上のどこにあるかを実験的に同定することは重要である。ラインノードの場所の情報は、磁場回転比熱・熱伝導率実験によって調べることができるはずである。

1.5 実験の現状のまとめと理論

鉄系超伝導体はその T_c の高さと実現しうる超伝導体のバラエティの多さから盛んに研究されている。また、銅酸化物超伝導体の研究により培った高精度な実験手法が数多く存在するため、様々な角度から鉄系超伝導体の物性は調べられている。しかしながら、現時点ではどのような超伝導対称性が実現しているかはコンセンサスが得られていない。また、組成依存性やドープ量依存性に関する系統的なデータは出そろっていないため、そもそも鉄系超伝導体すべてが同じ超伝導対称性なのかどうかも、まだわからない。

鉄系超伝導体の超伝導対称性の候補の一つとして、$\pm s$ 波超伝導が考えられている。この $\pm s$ 波超伝導というのは、すべてのフェルミ面に超伝導ギャップが開いており s 波的であり（フルギャップ超伝導)、かつ異なるバンドからなるフェルミ面間で超伝導秩序変数の符号が異なる、という超伝導である。フルギャップ超伝導であるというのは、1111 系 122 系の超流動密度（磁場侵入長等

[19]三つのうち二つが成り立っているように見えるにも関わらずラインノードではないという物質は $\mathrm{MgB_2}$ 等があり、三つとも成り立っているように見える物質は例外なくノードを持つ [119]。

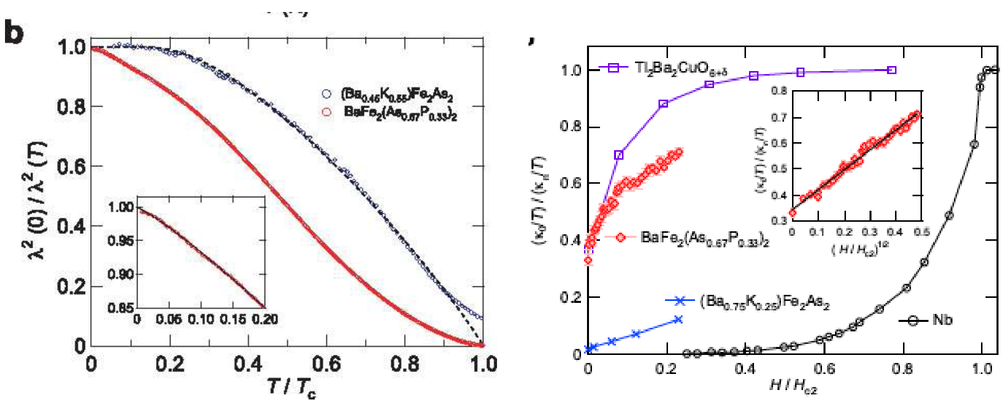


図 1.43: Hashimoto らの $BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ の超流動密度の温度依存性 (図左) と熱伝導率の磁場依存性 (図右)[114]。

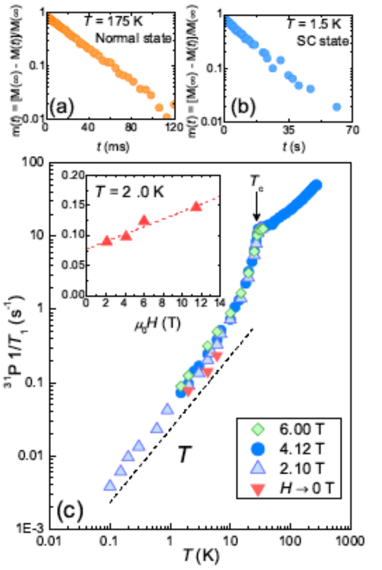


FIG. 4: (Color online) (a) and (b) show ^{31}P nuclear-spin relaxation curves for 175 K and 1.5 K in 4.12 T, exhibiting clear single exponential behavior. (c) ^{31}P T^{-1} under 2.1, 4.12, and 6.0 T. Inset in panel (c) shows ^{31}P T_1^{-1} vs magnetic field at 2 K; a linear fit is used to extrapolate T_1^{-1} for $H \to 0$ T.

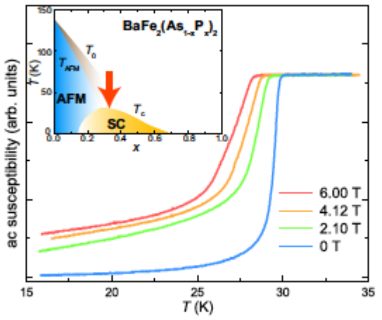


FIG. 1: (Color online) AC susceptibility of $BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ obtained with an NMR coil at ~ 17 MHz, indicating $T_c(H = 0) = 30$ K. Inset: Schematic phase diagram of $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$. T_0 (T_{AFM}) represents the structural (AFM) ordering temperature. The arrow denotes the present sample, which is near optimum doping.

図 1.44: Nakai らの $BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ の NMR の $1/T_1$ の温度依存性 (図左) と感受率の温度依存性 (図右)[115]。

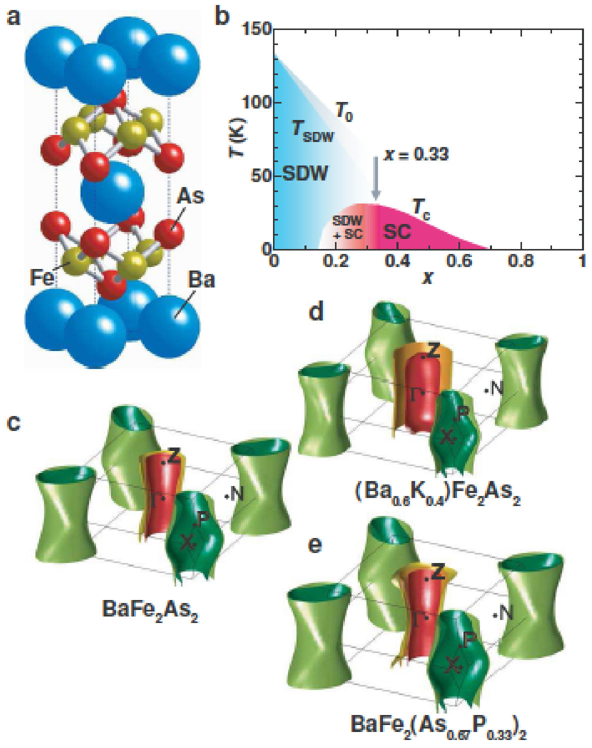


図 1.45: Kasahara らの $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の電子相図と結晶構造とフェルミ面 [113]。

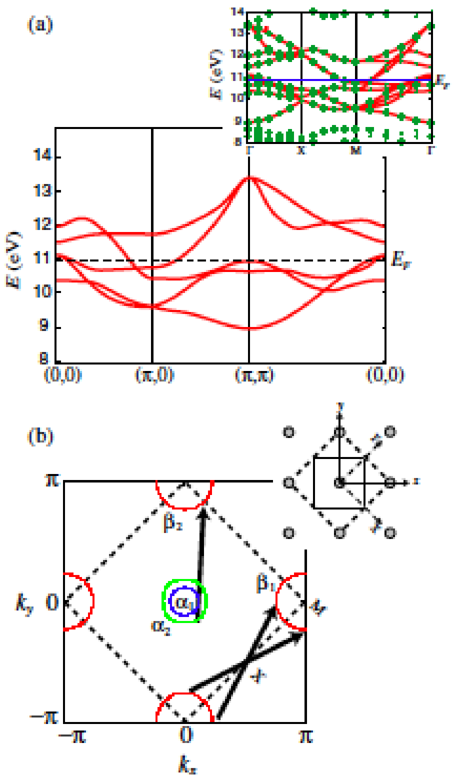
によって測定）の温度依存性が低温でフラットであり、122 系の角度分解光電子分光による運動量空間での超伝導ギャップの大きさ測定においてどこにもノードが見つからない、等の実験結果から予想されている。異なるバンドからなるフェルミ面間で超伝導秩序変数の符号が異なっているというのは、1111 系 122 系 11 系の NMR の $1/T_1$ が T_c 直下にコヒーレンスピークを持たないということと、1111 系多結晶の半整数量子化磁束侵入の観測、等の実験結果から予想されている。

理論側においては、Mazin らが早くから (2008 年 3 月から)$\pm s$ 波超伝導実現の可能性を指摘していた [120]。彼らは、似たようなフェルミ面が複数あることに着目し、似たフェルミ面間にネスティングがあるとすれば、反強磁性揺らぎによる超伝導ペア形成が起こるのではないかと指摘した。反強磁性揺らぎを起こすネスティングベクトル $\boldsymbol{q}$ の始点と終点では超伝導秩序変数の符号が変化するため、この超伝導は $\pm s$ 波超伝導である。Kuroki らは、LaOFeAs の第一原理計算によって得られた結果を使い、鉄の d 軌道 5 つの自由度だけを残した二次元有効 5 バンドタイトバインディングモデルを作った [121]。彼らは、乱雑位相近似 (RPA) によって感受率を計算し、様々な超伝導対称性の Eliashberg 方程式の固有値の大きさを比較して、実際に実現しうる超伝導対称性を調べた。その結果、Mazin らの述べた電子-ホールフェルミ面間のネスティングベクトル $\boldsymbol{q}$ による反強磁性揺らぎが支配的な状況であれば $\pm s$ 波超伝導が実現するが、電子-電子フェルミ面間やホール-ホールフェルミ面間のネスティングベクトル $\boldsymbol{q}$ による反強磁性揺らぎが支配的な状況であればラインノードを持つ d 波超伝導が実現することがわかった（図 1.46 左）。また、彼らは FeAs 層の As の高さをパラメータとして同様の計算を行い、T_c が高いものは $\pm s$ 波超伝導になることを示唆している [65]（図 1.46 右）。

もし反強磁性ゆらぎが超伝導 Cooper ペア形成のための糊であるならば、該当する $\boldsymbol{q}$ ベクトルに反強磁性揺らぎが実験的に観測されなければならない。中性子散乱実験において、$\pm s$ 波超伝導を作る $\boldsymbol{q}$ ベクトルにおいてレゾナンスピークが見られたという報告がある [122, 123]（図 1.47）。彼らは、系が超伝導状態になると、該当する $\boldsymbol{q}$ において中性子散乱強度のピークが増大することを指摘している。$CeCoIn_5$ や銅酸化物超伝導体においても、反強磁性揺らぎによる中性子散乱強度のピークの増大が見られている [124, 125, 126, 127]。従って、鉄系超伝導体の中性子散乱のピークも反強磁性揺らぎ由来であると彼らは予想している。

以上の実験結果や理論結果を総合して考えると、$\pm s$ 波超伝導が鉄系超伝導体の超伝導対称性としてもっとも有力であると考えることができる。しかしながら、$\pm s$ 波超伝導以外の超伝導対称性では全く実験結果を説明できないかというと、そうではない。たとえば、Onari らは、有効 5 バンドモデルと RPA を用いて感受率の虚部を計算し中性子散乱実験と比較すると、通常の符号反転を持たない s 波超伝導で実験を説明できることを指摘している [128]。彼らは、彼らの計算では s 波超伝導でも $\pm s$ 波超伝導でもピークが生じ、s 波超伝導の場合の方が $\pm s$ 波超伝導の場合よりもピークが小さくなっていることから、中性子散乱実験で測定されている強度のピークが銅酸化物等の他の系と比べて弱いということとコンシステントであると述べている。また、名古屋大学の佐藤らのグループは、NMR の $1/T_1$ が T_c 直下でコヒーレンスピークを持たないことも、不純物によるダンピング効果を考えれば通常の s 波超伝導でも説明できると述べている [129]。そして、鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導と比べて不純物を入れても T_c があまり下がらないという実験結果があることと、理論的には $\pm s$ 波超伝導は不純物効果に対して弱い [130] ということが矛盾しており、$\pm s$ 波超伝導は鉄系超伝導体の超伝導対称性ではないと述べている。

この他に、先ほど述べたような、現在理論側から提唱されている反強磁性揺らぎによる超伝



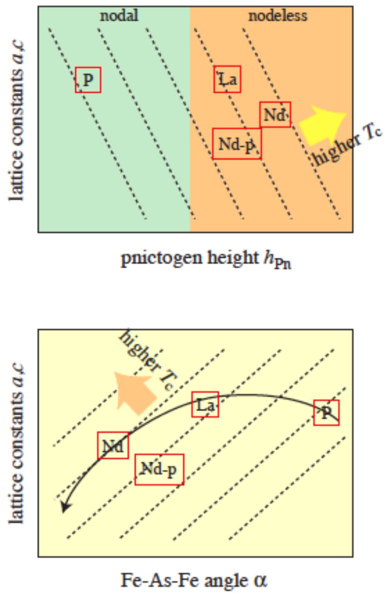


FIG. 19: (Color online) Schematic superconducting phase diagram on the h_{Pn}-$[a, c]$ (upper) and α-$[a, c]$ (lower) planes. The dashed lines are schematic contours of T_c. The curved arrow in the lower panel schematically indicates how the lattice parameters vary as the bond angle α is decreased in ref.47 The shorthands for materials are the same as in Table I.

図 1.46:　左：Kuroki らの有効 5 バンドモデルとフェルミ面 [121]。右：Kuroki らの As の Fe 面からの高さと T_c の関係 [65]。

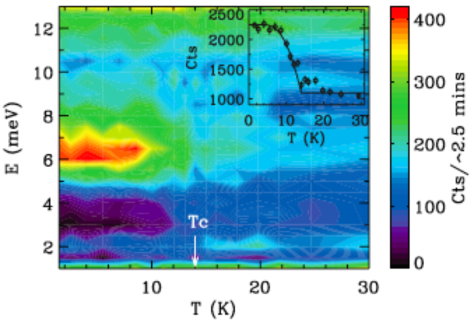


FIG. 4 (color). The energy scan at $\mathbf{Q} = (0.46, 0.46, 0.66)$ as a function of temperature indicating association between the spin resonance and superconductivity in $FeSe_{0.4}Te_{0.6}$. The sample-turned background was subtracted from the data. The inset shows the integrated intensity of the resonance between 5 meV and 8 meV as a function of temperature, and the line is a fit to mean field theory with $T_c = 14$ K.

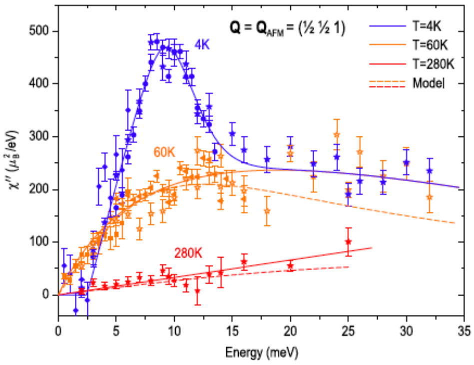


図 1.47:　左：Qiu らによる $FeSe_{0.4}Te_{0.6}$ の中性子散乱実験 [122]。右：Inosov らの $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$ の中性子散乱実験 [123]。

導発現機構が正しいかどうかも、まだコンセンサスが得られていない。なぜなら、前節で述べた $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ が、磁場侵入長や NMR 等の測定からラインノードを持つと実験的には示唆されているからである。Kuroki らの理論においては、高い T_c を持つ物質はフルギャップになると示唆されている。しかし、$BaFe_2(As_{0.66}P_{0.33})_2$ の T_c は 35K 近くあり、他の $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ などのフルギャップと呼ばれている物質の T_c と比べて遜色がない。したがって、鉄系超伝導体の超伝導発現の微視的機構に関しては、現状ではまだわからないことが多い。

以上から、鉄系超伝導体の超伝導対称性、特に $\pm s$ 波超伝導が実現しているかどうかを実験的に確かめることが、鉄系超伝導体の超伝導の微視的機構を明らかにするために非常に重要であることがわかる。

1.6　本論文の目的

鉄系超伝導体で実現している超伝導が $\pm s$ 波超伝導であるかどうかを実験的に明らかにすることは、鉄系超伝導体の超伝導発現機構解明のためには非常に重要なことである。しかしながら、異なるフェルミ面上で超伝導秩序変数の符号が異なるという性質を実験的に確認することは難しい。なぜなら、バルクの系では、超伝導秩序変数の情報は多くの場合絶対値として現れ、符号の変化という超伝導秩序変数の位相は検出することが難しいからである。バルクの系においては、超伝導秩序変数の符号が異なるという情報は、核磁気緩和率の $1/T_1$ のように、フェルミ面上での積分量として間接的に物理量に影響を与える。超伝導秩序変数の位相を直接的に検出するためには、あるフェルミ面上の準粒子が超伝導秩序変数の符号の異なるフェルミ面へ散乱される効果がはっきりと現れる物理量を測定しなければならない。

本論文では、鉄系超伝導体の超伝導秩序変数の対称性の同定のための実験を提案するため、現象論的理論手法を用いる。特に、超伝導秩序変数の符号が各フェルミ面上で異なるという情報を、どのような実験手法で取り出すことができるかについて考察する。ここで言う現象論的理論手法というのは、超伝導秩序変数をある形に仮定するという意味である。

本論文においては、

- 核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の測定：バルク系での物理量
- ポイントコンタクトスペクトロスコピー等界面に敏感な実験：界面での準粒子の散乱に起因する束縛状態
- STM/STS による準粒子干渉効果測定実験：渦糸コア中の準粒子の不純物散乱
- 磁場回転比熱・熱伝導率実験による超伝導ギャップ異方性の測定：状態密度の磁場回転依存性

等の実験を解析および予言する。その際、鉄系超伝導体に特徴的なマルチバンド性と、$\pm s$ 波という新奇な超伝導秩序変数がこれらの実験結果にどのような影響を及ぼすかを調べる。

鉄系超伝導体という最近発見された物質を念頭において具体的な研究を行うことの他に、本博士論文では、より普遍的な、系のマルチバンド性が様々な物理量に与える影響を研究することも大きな目的の一つである。マルチバンド性を持つ超伝導体としては MgB_2 が挙げられるが、この物質の超伝導秩序変数の対称性は s 波であり、バンドが複数あるという情報は物理量には主に和として

寄与していた。一方、鉄系超伝導体は、もし $\pm s$ 波超伝導が実現しているのであれば、超伝導秩序変数に内部位相差があるために、それぞれのバンドの寄与は単純な和で書けるとは限らない。また、多くの超伝導体の物理量の記述に成功している準古典近似のマルチバンド系への拡張にも興味がある。マルチバンド系では準古典近似に基づく理論は現時点で完全ではなく、シングルバンド系と同じような理論が構築できるかどうかもわからない。そこで、鉄系超伝導体という現実に存在する物理系を通してマルチバンド系の準古典近似による記述の試みを行い、マルチバンド系とシングルバンド系の違いを明らかにする。

1.7 本論文の構成

本論文は序章を入れて五つの章からなり、主とする章は以下のように四つの論文の内容を含んでいる。

第2章 核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の解析：
YN, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura and M. Machida
Nuclear magnetic relaxation and superfluid density in Fe-pnictide superconductors: An anisotropic $\pm s$-wave scenario
New J. Phys. **10**, 103026 (2008).

第3章 マルチバンド超伝導体の界面束縛状態の準古典近似による解析：
YN and N. Hayashi
Surface Bound States in n-band Systems with Quasiclassical Approach
Phys. Rev. B **79**, 224508 (2009).

第4章 $\pm s$ 波超伝導における渦糸コア中での不純物散乱率：
YN and Y. Kato
Impurity Scattering Rate in Vortex Core of Sign-reversing s-wave Superconductors
arXiv:0908.4451

第5章 磁場回転比熱・熱伝導率実験の新しい解析手法の提案：
YN and N. Hayashi
Kramer-Pesch approximation for analyzing field-angle-resolved measurements made in unconventional superconductors: A calculation of the zero-energy density of states
Phys. Rev. Lett. **101**, 097001 (2008).

第2章では、実験で測定されている核磁気緩和率と超流動密度の温度依存性、特に低温で $1/T_1$ が T^3 に依存するという実験結果を、$\pm s$ 波超伝導で説明できるかどうかを調べた。その際、黒木らの有効5バンド模型 [121] と準古典近似を用いて物理量を計算した。

第3章では、d 波超伝導体で実験的にポイントコンタクトスペクトロスコピーで観測されているゼロエネルギーコンダクタンスピーク (ZBCP) が、マルチバンド $\pm s$ 波超伝導体では観測できるかどうかを調べた。その際、界面に関する松本斯波の理論 [131] をマルチバンド系に拡張した準古典近似的理論を開発し、マルチバンド系での界面束縛状態がどのようなパラメータに敏感に依存する

かについて調べた。簡単な例として 2 バンドモデル、鉄系超伝導体を念頭において有効 5 バンドモデルの二つのモデルにおいて界面での状態密度を計算した。

第 4 章では、STM/STS による準粒子干渉効果の測定実験を念頭において、$\pm s$ 波超伝導体の渦糸コア中での不純物散乱率を計算した。第二種超伝導体に磁場をかけると超伝導磁束が侵入する。この磁束まわりには準粒子の束縛状態が生じる。系が十分にクリーンなとき（平均自由行程 l がコヒーレンス長 ξ より長いとき）には、準粒子は不純物によって別の束縛状態へ散乱される。この準粒子束縛状態を低エネルギー低磁場で有効な解析的手法である Krame-Pesch 近似で取り扱い、Born 近似を用いて不純物散乱率を求めた。

第 5 章では、磁場回転比熱・熱伝導率実験を念頭において、面内で磁場を回転させたときの状態密度の変化を調べた。その際、磁場は低いとして単一渦糸を仮定し、Kramer-Pesch 近似を用いて状態密度を計算した。そして、他の手法との比較を行い、Kramer-Pesch 近似による方法の精度を調べた。

まとめと今後の展望は、第 6 章で述べる。

付録は全部で四つある。付録 A では、第 2 章に関係する超伝導状態での核磁気緩和率を導出し、マルチバンド系とシングルバンド系の $1/T_1T$ の導出を行った。付録 B では、第 3 章で計算した準古典近似を用いないゼロバイアスコンダクタンスピークの条件式の導出を行った。付録 C では、第 4 章や第 5 章で用いる準古典近似に関連するいくつかの式の導出を行った。付録 D では、渦糸コア近傍で成り立つ近似手法である Kramer-Pesch 近似の詳細な導出を行った。

第2章　鉄砒素系超伝導体の核磁気緩和率及び超流動密度の温度依存性の解析

2.1　序論

鉄系超伝導体の超伝導秩序変数の対称性を調べるために、まず、バルクの系に着目して研究を行った。

序章において述べたように、鉄系超伝導体の核磁気緩和率測定の実験結果と超流動密度測定の実験結果は、互いに矛盾しているように見える。測定された核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を見ると、T_c 直下にコヒーレンスピークがなく、多くの物質で低温で $1/T_1 \propto T^3$ に比例していた（序章参照）。この結果は素朴に考えると、鉄系超伝導体の超伝導ギャップにラインノードが存在するという結論になる。一方、磁場侵入長測定から見積もられた超流動密度の温度依存性の測定では低温で温度に依存しない振る舞いが見られていた。この結果は、鉄系超伝導体の超伝導ギャップにはノードがないという結論になる。二種類の実験結果が両方とも正しいのであれば、通常の s 波でも d 波でもない、今まで考えられてこなかった超伝導対称性が鉄系超伝導体では実現していることを示唆している。理論側では、$\pm s$ 波超伝導が鉄系超伝導体の超伝導対称性の候補として挙げられていた。この $\pm s$ 波超伝導というのは、フェルミ面の各場所で超伝導ギャップが開いているという意味では s 波的であるが、異なるフェルミ面間の超伝導秩序変数の位相差 π となっているという超伝導である。理論側が提唱している $\pm s$ 波超伝導は、フェルミ面のすべての領域で超伝導ギャップが開いているので、超流動密度の低温での温度依存性の振る舞いを説明することができる。また、核磁気緩和率 $1/T_1$ の T_c 直下にコヒーレンスピークがないことも、その超伝導秩序変数の内部位相差によって説明することができる。しかしながら、核磁気緩和率 $1/T_1$ の低温でのベキ的振る舞いは、簡単には説明できない。いくつかのグループは、この $\pm s$ 波超伝導を仮定し、不純物効果を考えることで、核磁気緩和率実験の $1/T_1$ の T_c 直下にコヒーレンスピークがないということと低温でべき的になるということを説明できると報告した [107, 108, 109, 132, 133]。これらのグループの一部は、$\pm s$ 波超伝導ではユニタリー極限の不純物散乱に由来する低エネルギー状態がギャップの内側に生じることによって $1/T_1$ が低温でべきになるというシナリオを用いている。なお、ボルン極限の不純物散乱では超伝導ギャップ近傍の状態密度を変更させるだけであり、$1/T_1$ の低温のべきの起源にはならない [132, 134]。

ある具体的な物質の超伝導状態を調べる為には、その物質の常伝導状態の性質、つまり電子構造を考慮しなければならない。鉄系超伝導体の電子構造に関する理論は、第一原理計算も含めてたくさん行われている [121, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153] 。Kuroki らは、鉄原子の $3d$ 軌道に由来する有効5バンド模型を作っている [121]。ミニマルモデルとして、バンド計算のフェルミ面を再現するように作られたより簡単な

2バンドモデルも提唱されている [154, 155, 156, 157, 158]。しかしながら、Aritaらは、フェルミレベル近傍のバンド分散を正しく記述する為には5つあるいは4つのバンドが必要であると述べている [159, 160]。また、彼らは乱雑位相近似 (RPA) を用いて感受率を計算した結果、運動量空間で異方的な $\pm s$ 波超伝導が鉄系超伝導体の超伝導対称性として有力ではないかと述べている [159]。

この章において、我々は核磁気緩和率と超流動密度の温度依存性を、有効5バンドモデルを用いて計算した。その際、異方的 $\pm s$ 波超伝導を仮定し、比較的系がきれいであるとして、核磁気緩和率と超流動密度の温度依存性を矛盾なく説明できる異方性のパラメータを探した。核磁気緩和率の低温での温度依存性のべきは、実験グループによって異なる主張がされている。もっとも大きな温度依存性としては、$1/T_1$ のべきが T^6 に比例するという実験の報告もある [161]。したがって、鉄系超伝導体の普遍的な性質として、「鉄系超伝導体のNMRの低温での $1/T_1$ のべきは T^3 となる」をとらえることは問題である。考えなければならないのは、ある物質に着目した際に、その物質を測定した実験結果を再現できるパラメータが存在するか、存在するのであればどのような値か、である。$1/T_1$ が T^3 になる物質も T^6 になる物質も、何らかの原因によりそのような温度依存性になっているのであろうが、まだ不純物の量や組成を系統的に変化させた実験が存在しないので、共通の機構で低温の振る舞いが決まっていると結論づけることはできない。したがって、我々は、$1/T_1$ の低温でのべきが T^3 となるような物質において、異方的 $\pm s$ 波超伝導で実験結果を説明できるかを試みる。また、異方的 $\pm s$ 波超伝導以外のシナリオでも実験結果を説明できるかどうかを調べるために、第一原理計算を用いたフェルミ面を使っての実験結果の説明を試みた [162]。鉄系超伝導体の核磁気緩和率の温度依存性に関する普遍的な実験事実は、低温での $1/T_1$ のべきの振る舞いではなく、$1/T_1$ の T_c 直下にコヒーレンスピークが無いという事実である。理論側から提唱される超伝導対称性は、この実験事実を説明できなくてはならない。

本章は以下のように構成されている。第2節においては、有効5バンドモデルと仮定するペア関数を導入する。第3節においては核磁気緩和率の温度依存性について議論し、第4節においては超流動密度の温度依存性について議論する。そして第5節においては、第3節第4節で決定した異方性パラメータによる状態密度のエネルギー依存性について議論する。第6節において、第一原理計算と等方的 $\pm s$ 波超伝導を組み合わせた計算結果について報告する。第7節はまとめである。

2.2　モデル

鉄砒素系超伝導体を記述するモデルとして、Kurokiらによる有効5バンドモデル [121]

$$H_0 = \sum_{ij}\sum_{\mu\nu}\sum_{\sigma}\Big[t(x_i - x_j, y_i - y_j; \mu, \nu)c^\dagger_{i\mu\sigma}c_{j\nu\sigma} + t(x_j - x_i, y_j - y_i; \nu, \mu)c^\dagger_{j\nu\sigma}c_{i\mu\sigma}\Big] + \sum_{i\mu\sigma}\epsilon_\mu n_{i\mu\sigma}, \tag{2.1}$$

を用いる。ここで、$c^\dagger_{i\mu\sigma}$ はスピン σ を持つサイト i における μ 番目の軌道上の電子を生成する演算子であり、$n_{i\nu\sigma} = c^\dagger_{i\mu\sigma}c_{i\mu\sigma}$、$t$ はホッピングパラメータである。ホッピングは第五近接まで考慮し、その値は表2.1の通りである [121]。また、各軌道のオンサイトのエネルギーは $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5) = (10.75, 10.96, 10.96, 11.12, 10.62)$eV である。このモデルのバンド分散とフェルミ面を図2.1(a)(b)に示す。フェルミ面は全部で四つあり、$(k_x, k_y) = (0, 0)$ 近傍の二つのホールポケット (α_1、α_2) と、$(\pi, 0)(\beta_1)$ と $(0, \pi)(\beta_2)$ の近傍の二つの電子ポケットからなる。

(μ,ν) \ $[\Delta x, \Delta y]$	[1,0]	[1,1]	[2,0]	[2,1]	[2,2]	σ_y	I	σ_d
(1,1)	−0.7		−0.4	0.2	−0.1	+	+	+
(1,2)	−0.8					−(1,3)	−	−
(1,3)	0.8	−1.5			−0.3	−(1,2)	−	+
(1,4)		1.7			−0.1	−	+	+
(1,5)	−3.0			−0.2		+	+	−
(2,2)	−2.1	1.5				+(3,3)	+	+
(2,3)	1.3		0.2	−0.2		+	+	−
(2,4)	1.7			0.2		+(3,4)	−	−
(2,5)	−2.5	1.4				−(3,5)	−	+
(3,3)	−2.1	3.3		−0.3	0.7	+(2,2)	+	+
(3,4)	1.7	0.2		0.2		+(2,4)	−	+
(3,5)	2.5			0.3		−(2,5)	−	−
(4,4)	1.6	1.2	−0.3	−0.3	−0.3	+	+	+
(4,5)				−0.1		−	+	−
(5,5)	3.1	−0.7	−0.2			+	+	+

表 2.1: 0.1eV を単位としたホッピング積分 $t(\Delta x, \Delta y; \mu, \nu)$。$[\Delta x, \Delta y]$ は平面内のホッピングベクトル、(μ,ν) はどのような軌道間でのホッピングがあるかを示す。σ_y、I、σ_d はそれぞれ $t(\Delta x, -\Delta y; \mu, \nu)$、$t(-\Delta x, -\Delta y; \mu, \nu)$、$t(\Delta y, \Delta x; \mu, \nu)$ である。ここで、(μ,ν) の列中の '±' と '$\pm(\mu',\nu')$' はそれぞれ $\pm t(\Delta x, \Delta y; \mu, \nu)$ と $\pm t(\Delta x, \Delta y; \mu', \nu')$ に対応している。この表は、$t(\Delta x, \Delta y; \mu, \nu) = t(-\Delta x, -\Delta y; \nu, \mu)$ という関係を利用することで、第五近接までの $\geq$ 0.01eV のすべての平面内ホッピングを記述している [121]。

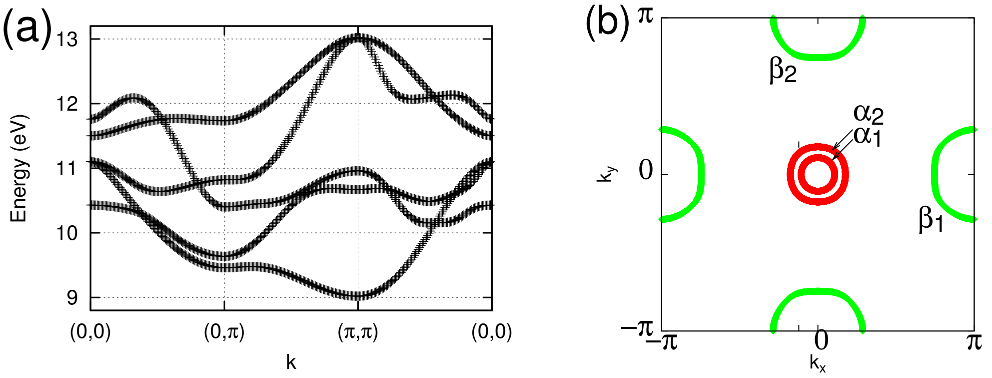


図 2.1: (a) 有効 5 バンドモデルのバンド分散。(b) フェルミエネルギーが E_F = 10.97eV のときのフェルミ面 [110]。

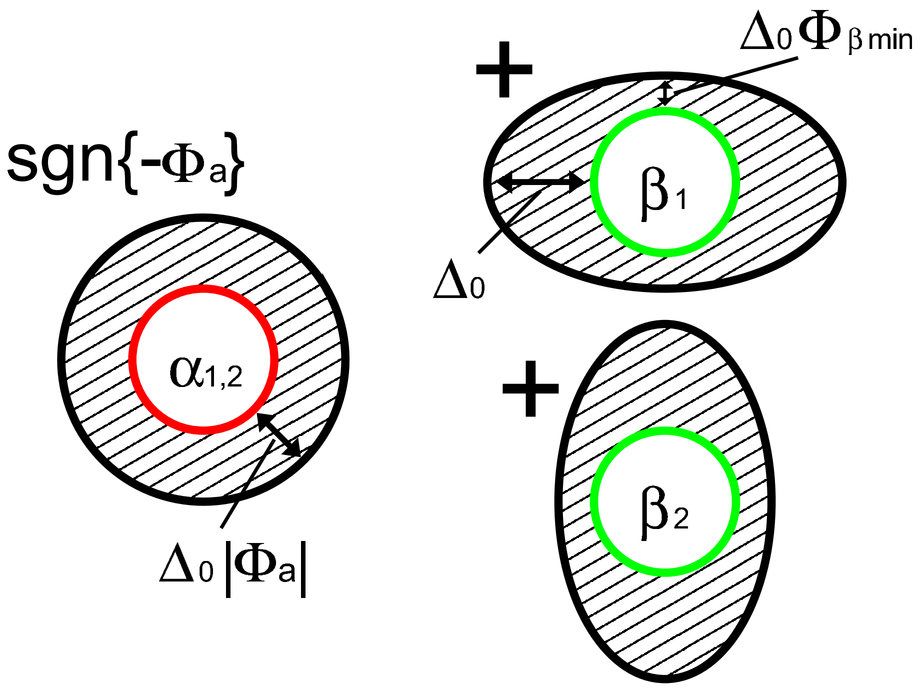


図 2.2: それぞれのフェルミ面におけるペア関数の模式図。赤円はホール的フェルミ面、緑円は電子的フェルミ面を表す。斜線領域はそのフェルミ面上での超伝導ギャップの大きさを模式的に示している。

Arita らはこの 5 バンドモデルに対して 5 バンド RPA の計算を行っている [159]。その結果を図に示す。彼らの結果は、ペア関数が $\pm s$ 波対称性であり異方的であることを示唆しているように見える。この結果を我々のフェルミ面で考えると、等方的な s 波ペア関数がフェルミ面 $\alpha_{1,2}$ にあり、異方的な $\pm s$ 波ペア関数がフェルミ面 $\beta_{1,2}$ にあるということになる。また、このフェルミ面 $\beta_{1,2}$ 上のペア振幅の最大値と最小値の比は 5 倍程度である [159]。これらの結果をふまえて、図 2.2 のような異方的 $\pm s$ 波ペア関数を仮定する：

$$\Delta_{\alpha_{1,2},\beta_{1,2}}(\boldsymbol{k}) = \Delta_0\Phi_{\alpha_{1,2},\beta_{1,2}}(\boldsymbol{k})\tanh(a\sqrt{T_{\mathrm{c}}/T-1}), \tag{2.2}$$

$$\Phi_{\alpha_{1,2}}(\boldsymbol{k}) = -\Phi_a, \tag{2.3}$$

$$\Phi_{\beta_{1,2}}(\boldsymbol{k}) = \frac{(1+\Phi_{\beta\mathrm{min}})}{2} \pm \frac{(1-\Phi_{\beta\mathrm{min}})\cos(2\phi_{1,2})}{2}. \tag{2.4}$$

ここで、$\Phi_{\alpha_{1(2)}}(\boldsymbol{k})$ と $\Phi_{\beta_{1(2)}}(\boldsymbol{k})$ はそれぞれフェルミ面 $\alpha_1(\alpha_2)$ 上と $\beta_1(\beta_2)$ 上でのペア振幅である。ギャップの温度依存性を表す式 (2.2) は、a を $a = 1.74$ とすれば BCS の温度依存性をよく再現する。ϕ_1,ϕ_2 はそれぞれ、$(\pi,0)$ 方向から測った $(k_x,k_y) = (\pi,0)$ と $(0,\pi)$ まわりでの角度である。ギャップの異方性を表すパラメータ $\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ は $0 \leq \Phi_{\beta\mathrm{min}} \leq 1$ が変域である。もし $\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ が大きくなると、異方性は小さくなる。$-\Phi_a$ の符号は α フェルミ面と β フェルミ面上ペア関数の相対位相を表している。もし Φ_a が正 (負) ならば、ペアリングは $\pm s$ 波 (s 波) となる。

我々は、フェルミ面 $\alpha_{1,2}$ 上のペア関数は常に等方的であり、フェルミ面 $\beta_{1,2}$ 上のペア関数は異方的であると仮定している。フェルミ面 $\alpha_{1,2}$ 上のペア振幅の大きさは $\Delta_0|\Phi_a|$ であり、フェルミ面 $\beta_{1,2}$ 上のペア振幅の最大値（最小値）は Δ_0 ($\Delta_0\Phi_{\beta\mathrm{min}}$) である。Arita らの RPA の計算結果をこれらのパラメータで表現すると $\Phi_a \sim 0.2$、$\Phi_{\beta\mathrm{min}} \sim 0.2$ と見積もることができる。我々は Φ_a,、$\Phi_{\beta\mathrm{min}}$、Δ_0/T_{c} をパラメータとして考えて核磁気緩和率 $1/T_1$ や超流動密度 ρ_{xx} を計算することになる。計算するペア関数は以下の四つに分類される：

- 等方的 s 波 ($\Phi_a < 0$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 1$)
- 異方的 s 波 ($\Phi_a < 0$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} \neq 1$)
- 等方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a > 0$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 1$)
- 異方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a > 0$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} \neq 1$)

なお、Knight-shift の測定からスピン三重項の可能性は排除されているので [73]、我々はスピン一重項超伝導を考える。

2.3 核磁気緩和率の温度依存性

鉄砒素系超伝導体は、超伝導ギャップのオーダーは数 meV から十数 meV 程度、フェルミエネルギーのオーダーが 1eV 程度であるので、$E_F \gg \Delta$ とみなすことができ、準古典近似を用いることができる。準古典近似はフェルミ面直上の情報のみを取り扱う近似であるため、マルチバンド系の核磁気緩和率もシングルバンド系の核磁気緩和率と同様に導出することができる（付録 A 参照)。

準古典近似における核磁気緩和率 $1/T_1T$ は、

$$\frac{T_1(T_c)T_c}{T_1(T)T} = \frac{1}{4T}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\cosh^2(\omega/2T)}W(\omega) \tag{2.5}$$

$$W(\omega) = \left\langle a^{22}_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega)\right\rangle_{\rm FS}\left\langle a^{11}_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},-\omega)\right\rangle_{\rm FS} - \left\langle a^{21}_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega)\right\rangle_{\rm FS}\left\langle a^{12}_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},-\omega)\right\rangle_{\rm FS}. \tag{2.6}$$

$$\equiv W_{GG}(\omega) + W_{FF}(\omega). \tag{2.7}$$

と書くことができる。ここで

$$a^{11}_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega) = \frac{1}{2}\Big[g_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega+i\eta) - g_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega-i\eta)\Big], \tag{2.8}$$

$$a^{22}_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega) = \frac{1}{2}\Big[\bar{g}_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega+i\eta) - \bar{g}_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega-i\eta)\Big], \tag{2.9}$$

$$a^{12}_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega) = \frac{i}{2}\Big[f_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega+i\eta) - f_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega-i\eta)\Big], \tag{2.10}$$

$$a^{21}_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},\omega) = \frac{i}{2}\Big[\bar{f}_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega+i\eta) - \bar{f}_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n\to\omega-i\eta)\Big], \tag{2.11}$$

であり、各項に含まれる準古典 Green 関数は

$$g_{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n) = \bar{g}_{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n) = \frac{\omega_n}{\sqrt{\omega_n^2+|\Delta(\boldsymbol{k}_{\rm F})|^2}}, \tag{2.12}$$

$$f_{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n) = \frac{\Delta(\boldsymbol{k}_{\rm F})}{\sqrt{\omega_n^2+|\Delta(\boldsymbol{k}_{\rm F})|^2}}, \tag{2.13}$$

$$\bar{f}_{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}_{\rm F},i\omega_n) = \frac{\Delta^*(\boldsymbol{k}_{\rm F})}{\sqrt{\omega_n^2+|\Delta(\boldsymbol{k}_{\rm F})|^2}}. \tag{2.14}$$

と書ける。ブラケット $\langle\cdots\rangle_{\rm FS}$ はフェルミ面平均：

$$\left\langle\cdots\right\rangle_{\rm FS} = \frac{\displaystyle\sum_{i=\alpha_1,\alpha_2,\beta_1.\beta_2}\int\cdots\frac{dS_{{\rm F},i}}{|\boldsymbol{v}_{\rm F}(\boldsymbol{k}_{\rm F})|}}{\displaystyle\sum_{i=\alpha_1,\alpha_2,\beta_1.\beta_2}\int\frac{dS_{{\rm F},i}}{|\boldsymbol{v}_{\rm F}(\boldsymbol{k}_{\rm F})|}}, \tag{2.15}$$

を意味している。$dS_{{\rm F},i}$ はバンド i が作るフェルミ面の面積素である。$\omega_n = \pi T(2n+1)$ はフェルミオンの松原周波数である。ここでは、$\hbar = k_{\rm B} = 1$ である単位系を用いている。また、smearing factor は $0.1T_{\rm c}$ 程度と仮定する[1]。ペアリングの 結合の強さを表すパラメータ $2\Delta_0/T_{\rm c}$ は、BCS の値 3.53 に近い値として $2\Delta_0/T_{\rm c} = 4$ と仮定する。我々の表式において、コヒーレンス因子は $1+W_{FF}/W_{GG}$ と書ける。W_{FF} はコヒーレンス効果を表す項である。もし d 波超伝導であればこの項はゼロになる。

まず始めに、通常の（符号反転のない）s 波超伝導 $(\Phi_a < 0)$ を考える。等方的 s 波超伝導 $(\Phi_a = -1, \Phi_{\beta\min} = 1)$ と異方的 s 波超伝導 $(\Phi_a = -1, \Phi_{\beta\min} = 0.2)$ の場合の核磁気緩和率の温度依存性を図 2.3 に示す。どちらの場合も、W_{FF} がゼロではないために $T_{\rm c}$ 直下にコヒーレンスピークが存在している。ゆえに、これらのペア関数は実験を説明できない。

[1] 平均自由行程 l は $l/\xi_0 = \pi\Delta_0/2\eta$ である。この平均自由行程は、$l = v_F\tau$ の τ と v_F に、 散乱確率 η と緩和時間 τ の関係 $\eta = 1/2\tau$ と 絶対零度でのコヒーレンス長 ξ_0 の表式 $\xi_0 = v_F/\pi\Delta_0$ から求めた。今回の計算で用いたパラメータ $\eta = 0.1T_{\rm c}$、$2\Delta_0/T_{\rm c} = 4$ のとき、平均自由行程は $l \approx 30\xi_0$ と見積もられる。したがって、この系は clean な系に近い。

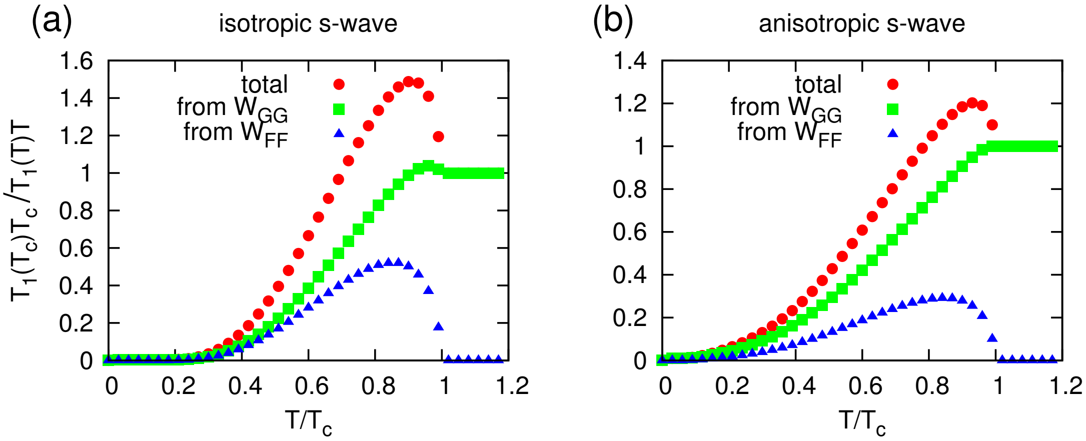


図 2.3:　5 バンドモデルでの核磁気緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性（赤丸）。(a) 等方的 s 波 ($\Phi_a = -1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 1$) と (b) 異方的 s 波 ($\Phi_a = -1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.2$)。$2\Delta_0/T_c = 4$、スメアリング因子 $\eta = 0.1T_c$。緑四角は状態密度と関係する W_{GG} の寄与を、青三角はコヒーレンス効果と関係する W_{FF} を表している。

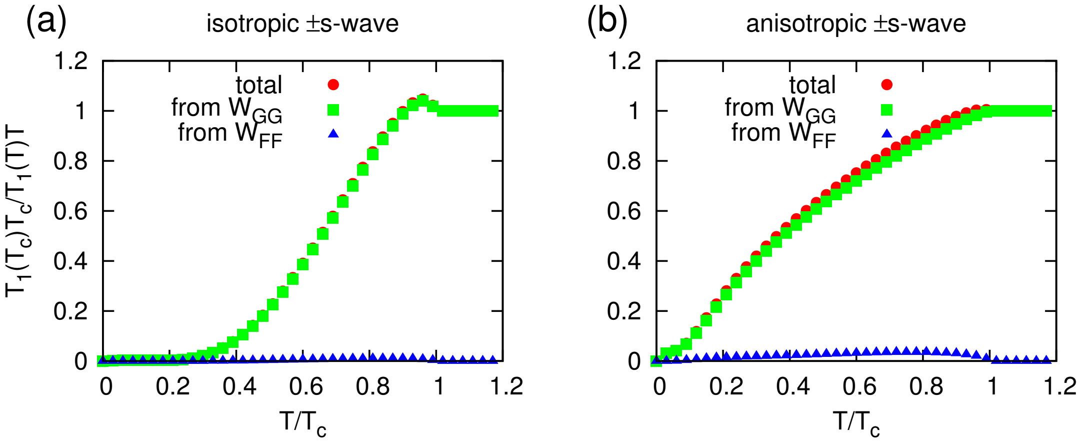


図 2.4:　5 バンドモデルでの核磁気緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性（赤丸）。(a) 等方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a = 1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 1$) と (b) 異方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a = 0.2$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.2$)。$2\Delta_0/T_c = 4$、スメアリング因子 $\eta = 0.1T_c$。緑四角は状態密度と関係する W_{GG} の寄与を、青三角はコヒーレンス効果と関係する W_{FF} を表している。

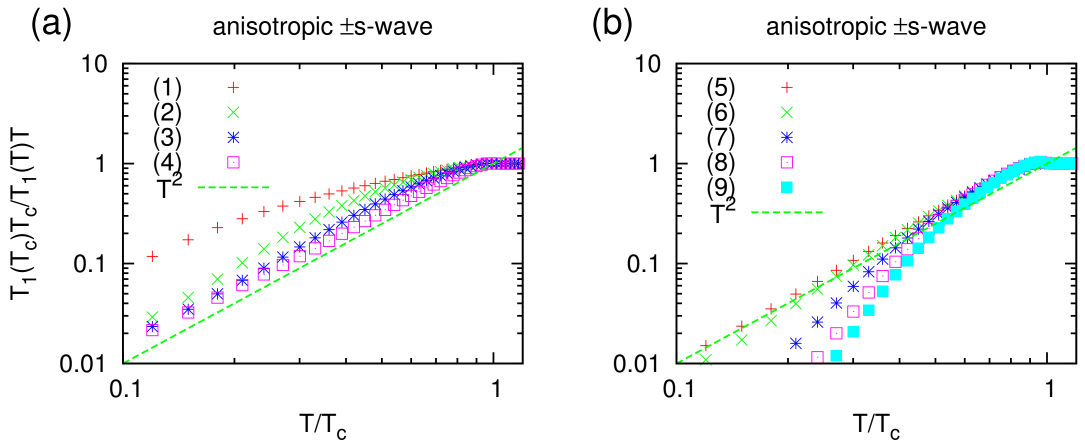


図 2.5:　5 バンドモデルによる核磁気緩和率の温度依存性 $1/T_1T$。(a) $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.2$、$\Phi_a = 0.2$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3), 1 (4)。(b) $\Phi_a = 1$、$\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ =0.25 (5), 0.3 (6), 0.5 (7), 0.75 (8), 1 (9)。$2\Delta_0/T_\mathrm{c} = 4$、スメアリング因子 $\eta = 0.1T_\mathrm{c}$。点線は T^2 のプロット。

次に、$\pm s$ 波超伝導を考える ($\Phi_a > 0$)。図 2.4(a)(b) はそれぞれ等方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a = 1, \Phi_{\beta\mathrm{min}} = 1$) と異方的 $\pm s$ 波 ($\Phi_a = 0.2, \Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.2$) の場合の核磁気緩和率の温度依存性である。ここで用いた異方性は Arita らの RPA 計算の結果 [159] をもとにした。どちらのケースでも、T_c 直下でのコヒーレンスピークは小さい。これは、W_{FF} がほとんどゼロだからである。一般的に、W_{FF} がゼロになるかどうかは、それぞれのフェルミ面上での状態密度の差などに依る。今回用いた 5 バンドモデルにおいては、ホール的フェルミ面 $\alpha_{1,2}$ と電子的フェルミ面 $\beta_{1,2}$ の状態密度の差はほとんどない。その結果、それぞれのフェルミ面上で符号が変化するような $\pm s$ 波においては、フェルミ面平均をとると W_{FF} がほとんどゼロになるのである。T_c 直下のコヒーレンスピークが無いという点ではこれらの $\pm s$ 波超伝導は実験結果を説明していると言えるが、低温での振る舞いは実験とは異なっている。等方的 $\pm s$ 波では、低温ではベキ的減少ではなく指数関数的減少となっており異なる。$\Phi_a = 0.2, \Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.2$ である異方的 $\pm s$ 波では、上に凸の関数となっており異なる。

我々はもっとも実験を再現するペア関数を、Φ_a と $\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ をパラメータとして振ることで求めたい。「実験を再現する」という条件は、具体的には

- T_c 直下のコヒーレンスピークがない
- 低温で $1/T_1T$ がベキ的（$1/T_1T \propto T^2$）振る舞いをする

という条件である。図 2.5 に、様々な試行ペア関数による $1/T_1T$ の温度依存性をプロットした。まず最初に、図 2.5(a) のように、β フェルミ面の超伝導ギャップの異方性を $\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ と固定して、α フェルミ面の超伝導ギャップの大きさを変化させた。Φ_a を $\Phi_a = 0.2$ から大きくしていくと、図 2.5(a) の傾きで示されるべきの指数が実験結果のべきの指数（~ 2）に近づいていくのがわかる。このパラメータ領域でもっとも実験結果に近いべきになるのは、$\Phi_a = 1$ のときである。次に、$\Phi_a = 1$ と固定したときに、β フェルミ面の超伝導ギャップの異方性を弱めていく ($\Phi_{\beta\mathrm{min}}$ を増やしていく) こ

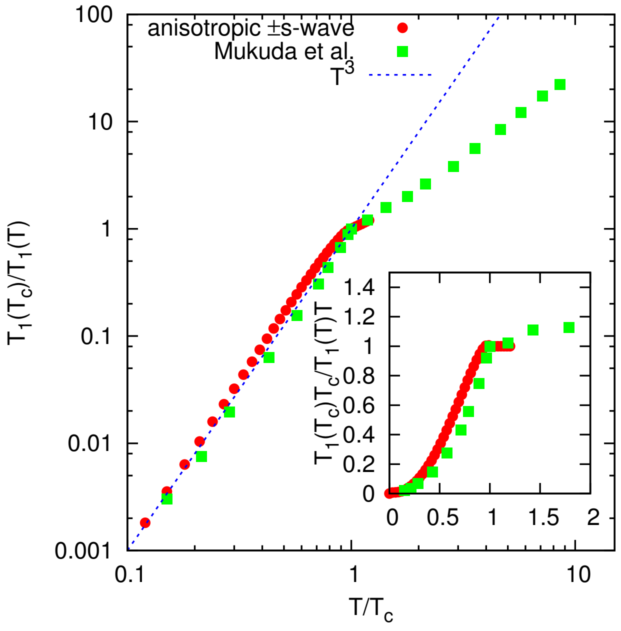


図 2.6: 核磁気緩和率の温度依存性 $1/T_1$ の log-log プロット。赤丸は異方的 $\pm s$ 波のペア関数の結果 ($\Phi_a = 1$, $\Phi_{\beta\min} = 0.25$, $2\Delta_0/T_c = 4$、スメアリング因子 $\eta = 0.1T_c$)。緑四角は Mukuda らの $LaFeAsO_{0.6}$ での ^{75}As-NQR の実験結果 [91]。点線は T^3 のプロット。インセット：同じデータを log-log ではないスケールでプロットしたもの。

とで得られる結果を 2.5(b) に示す。その結果、実験結果に最も近い値は $\Phi_{\beta\min} = 0.25$ となった。これは β フェルミ面での超伝導ギャップの最大値が最小値の 4 倍であることを意味する。

得られたパラメータ（$\Phi_a = 1, \Phi_{\beta\min} = 0.25$）による我々の計算結果と、$LaFeAsO_{0.6}$ の ^{75}As-NQR 測定結果の比較を図 2.6 に示した。図 2.6 を見ればわかるように、低温でのべき的振る舞い $1/T_1 \propto T^3$ も含めて我々の用いた異方的 $\pm s$ 波超伝導ペア関数は実験結果をよく再現していることがわかる。

2.4 超流動密度の温度依存性

次に、上で得られた異方的 $\pm s$ 波ペア関数が超流動密度の温度依存性を説明できるかを調べる。超流動密度 ρ_{xx} は

$$\frac{\rho_{xx}}{\rho_0} = \frac{2\pi T}{\left\langle \left\{ v_{Fx}(\boldsymbol{k}_F) \right\}^2 \right\rangle_{FS}} \sum_{\omega_n > 0} \left\langle \frac{\left\{ v_{Fx}(\boldsymbol{k}_F) \right\}^2 \left| \Delta(\boldsymbol{k}_F) \right|^2}{\left(\omega_n^2 + \left| \Delta(\boldsymbol{k}_F) \right|^2 \right)^{3/2}} \right\rangle_{FS}, \tag{2.16}$$

と書ける [163, 164]。ここで、ρ_0 は絶対零度における超流動密度であり、v_{Fx} は $(\pi, 0)$ 方向のフェルミ速度の要素である。

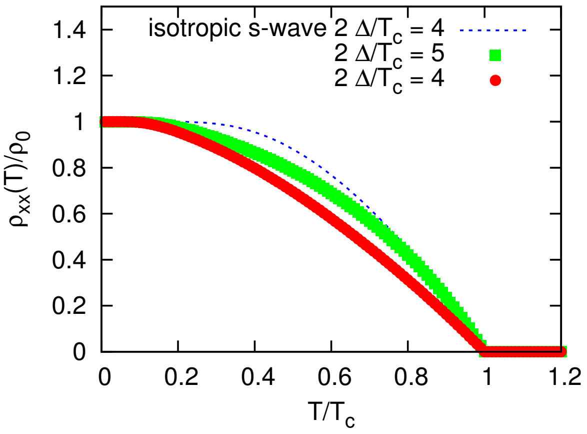


図 2.7:　異方的 $\pm s$ 波ペア関数 ($\Phi_a = 1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.25$) を仮定した時の超流動密度 ρ_{xx} の温度依存性。$2\Delta_0/T_\mathrm{c} = 4$ (赤丸), 5 (緑四角)。点線は、等方的 s 波ペア関数のときの超流動密度 $\rho_{xx}(T)(2\Delta_0/T_\mathrm{c} = 4)$。$\rho_0$ は $T = 0$ での超流動密度。

図 2.7 に示すように、異方的 $\pm s$ 波ペア関数 ($\Phi_a = 1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.25$) の超流動密度 $\rho_{xx}(T)$ は低温領域では温度に依存しない。$2\Delta_0/T_\mathrm{c}$ の値を大きくしていくと、等方的 s 波の場合に近づいていく。以上から、異方的 $\pm s$ 波ペア関数は実験で得られる超流動密度のフルギャップ的振る舞いを説明できる [74, 75, 76, 77, 78, 79]。この結果とは対照的に、d 波のようなノードを持つペア関数の場合には、絶対零度近傍では超流動密度は強い温度依存性を持つことが一般的に知られている。

2.5　状態密度

得られた異方的 $\pm s$ 波ペア関数 ($\Phi_a = 1$, $\Phi_{\beta\mathrm{min}} = 0.25$, $2\Delta_0/T_\mathrm{c} = 4$) 状態密度のエネルギー依存性を図 2.8 に示す。この状態密度は

$$N^\mathrm{s}(E) = N^\mathrm{n}\mathrm{Re}\langle g_{\uparrow\uparrow}(i\omega_n \to E + i\eta)\rangle_\mathrm{FS} \tag{2.17}$$

から計算される。ここで、N^n はフェルミレベルにおける常伝導状態の状態密度であり、$g_{\uparrow\uparrow}$ は式 (2.12) で定義されたものである。状態密度には、$|E| < \Phi_{\beta\mathrm{min}}\Delta_0 = 2\Phi_{\beta\mathrm{min}}T_\mathrm{c} = 0.5T_\mathrm{c}$ ($\Phi_{\beta\mathrm{min}}\Delta_0$ はフェルミ面 $\beta_{1,2}$ における最小のギャップ) の領域にギャップが開いている。このような状態密度を考えていたので、超流動密度は低温で温度依存しなかったのである。一方、$\Phi_{\beta\mathrm{min}}\Delta_0 (= 0.5T_\mathrm{c}) < |E| < \Delta_0 (= 2T_\mathrm{c})$ の領域では、状態密度はエネルギーに対してリニアになっている。その結果、核磁気緩和率はラインノードライクな振る舞いをしたのである。状態密度は $|E| = 2T_\mathrm{c} = \Delta_0$ のギャップ端においてシングルピーク構造を持っている。これは、フェルミ面 $\alpha_{1,2}$ と $\beta_{1,2}$ 上の超伝導ギャップの最大値が等しい ($\Phi_a = 1$) からである[2] 。

加えて、図 2.8 に示されているように、異方的 $\pm s$ 波ペア関数の状態密度はエネルギーに対して単調増加関数である ($|E| < \Delta_0$)。一方、ユニタリー散乱に起因した状態密度や複数ギャップが開い

[2] フェルミ面 $\alpha_{1,2}$ と $\beta_{1,2}$ 上の超伝導ギャップの最大値はそれぞれ $\Delta_0|\Phi_a|$ と Δ_0 で表されている。

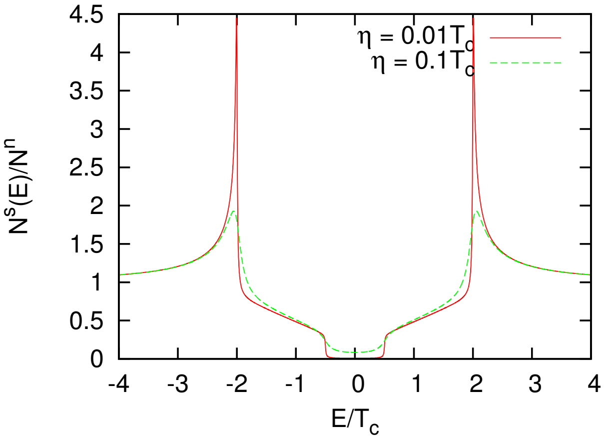


図 2.8: $T=0$ における異方的 $\pm s$ 波ペア関数 ($\Phi_a=1$, $\Phi_{\beta\min}=0.25$, $2\Delta_0/T_\mathrm{c}=4$) の状態密度のエネルギー依存性。N^n はフェルミレベルにおける常伝導状態の状態密度。緑の点線はスメアリング因子 $\eta=0.1T_\mathrm{c}$、赤線は $0.01T_\mathrm{c}$ 。

た状態密度の場合には、非単調関数となる [132, 134]。この違いのどちらが正しいは、STM/STS などのスペクトルスコピーの実験によって確認されるであろう。

2.6 その他のシナリオ

この節では、異方的 $\pm s$ 超伝導以外で実験結果を説明するモデルについて述べる [162]。

異方的 $\pm s$ 波超伝導は確かに NMR の $1/T_1$ や超流動密度の実験結果を説明することができるが、122 系の ARPES の実験結果では、超伝導ギャップは運動量空間で等方的に開いていると報告されている [35, 37]（図 1.18, 1.19, 1.20）。この食い違いを我々のモデルの範囲内で説明するのは難しい。しかし、我々の用いた有効 5 バンドモデルが対象としている 1111 系と 122 系で超伝導状態の性質にどの程度違いがあるかはまだわかっておらず、超伝導ギャップが運動量空間で等方的に開いているのは 122 系だけという可能性もある。そこで、異方的 $\pm s$ 波超伝導以外で NMR の $1/T_1$ と超流動密度の温度依存性を矛盾なく説明できるシナリオがあるかどうかを、調べる必要がある。また、有効 5 バンドモデルは比較的二次元的である 1111 系を対象としており、122 系での有効モデルは 3 次元 10 バンドモデルになってしまい [165]、物理量を計算するのは難しい。

1111 系、122 系のそれぞれの物性を反映させた物理量を計算する為には、第一原理計算によって得られたバンド分散とフェルミ面を用いればよい。本章で用いた準古典近似を使えば、第一原理計算に基づいたフェルミ面を使っても現実的な時間内で計算を行うことができる。実際、以前我々は $\mathrm{YNi_2B_2C}$ において磁場回転状態密度を計算している [166]。

得られた結果を図 2.9,2.10 に示す。使っている超伝導ギャップは 5 種類であり、各フェルミ面上では等方的に開いているがそれぞれのフェルミ面上での大きさは異なっているもの（等方的 $\pm s$ 波超伝導）を考えている。1111 系、122 系それぞれで二種類 (CaseL1,CaseL2,CaseB1,CaseB2) の超伝導ギャップの比の組を用いた。1111 系においては、図 2.9(c)(d) に示すように、あるフェルミ面

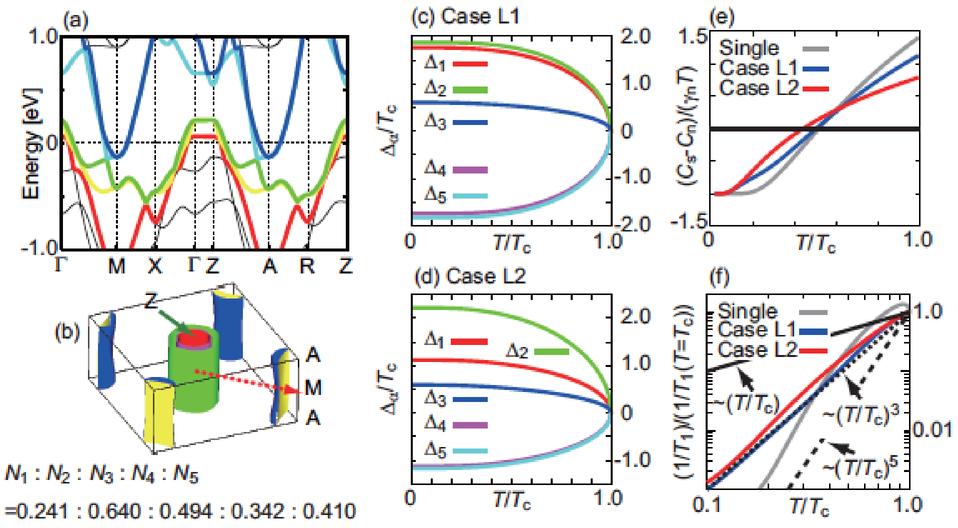


FIG. 2: (color online) (a) The band structure calculated by the generalized gradient approximation using structural measurement values of LaFeAsO. (b) The Fermi surfaces and the density of states at the Fermi energy. Indices (α=1, 2, 3, 4, 5) are assigned from Γ(zone center) to M. Temperature dependence of the superconducting pair-potential Δ_α in (c) and (d). Here, "L" of Case L1 or L2 stands for LaFeAsO. (e) Temperature dependences of $(C_s - C_n)/T$. $C_{s(n)}$ is the specific heat of the superconducting state (normal state). (f) Temperature dependences of the nuclear magnetic relaxation rate $1/T_1$.

図 2.9: (a)LaFeAsO の第一原理計算によるバンド図。(b) フェルミ面。(c),(d) 超伝導ギャップの温度依存性。(e)T_1 以下の比熱の温度依存性。(f)$1/T_1$ の温度依存性 [162]。

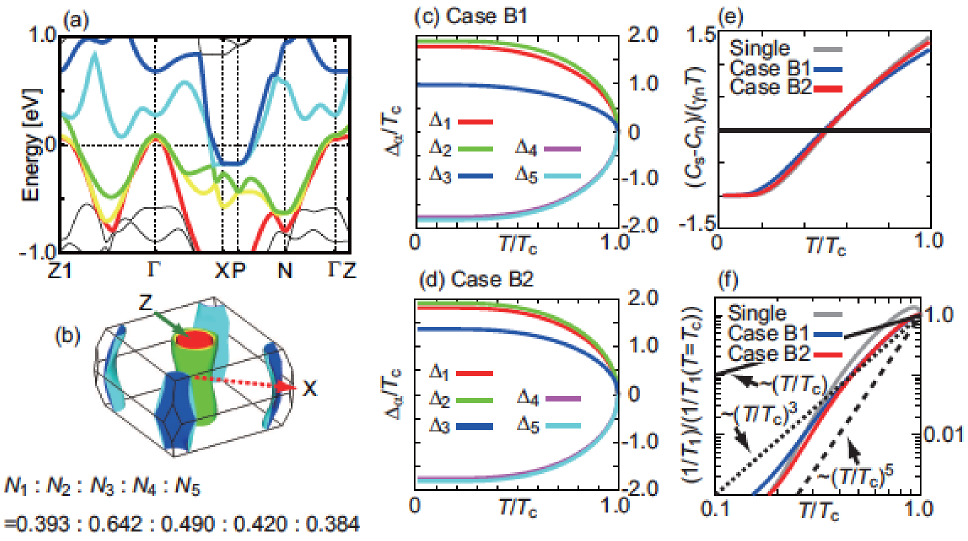


FIG. 1: (color online) (a) The band structure calculated by the generalized gradient approximation using structural measurement values of $BaFe_2As_2$. (b) The Fermi surfaces and the density of states at the Fermi energy. Indices (α=1, 2, 3, 4, 5) are assigned from Γ(zone center) to X. Temperature dependences of the superconducting pair-potential Δ_α are displayed in (c) and (d). Here, "B" of Case B1 or B2 stands for $BaFe_2As_2$. (e) Temperature dependences of $(C_s - C_n)/T$. $C_{s(n)}$ is the specific heat of the superconducting state (normal state). (f) Temperature dependences of the nuclear magnetic relaxation rate $1/T_1$.

図 2.10: (a)$BaFe_2As_2$ の第一原理計算によるバンド図。(b) フェルミ面。(c),(d) 超伝導ギャップの温度依存性。(c) は ARPES の実験結果 [47] から得られた超伝導ギャップの比をもとにしている。(e)T_1 以下の比熱の温度依存性。(f)$1/T_1$ の温度依存性 [162]。

が非常に小さな超伝導ギャップを持つと仮定することで、$1/T_1$ の低温と転移温度近傍の振る舞いを説明することができている。一方、122 系では、図 2.10(c) に示すように、Case B1 において、ARPES で得られている超伝導ギャップの比（Γ 点近傍の内側のフェルミ面と X 点のフェルミ面の超伝導ギャップの大きさが等しく、Γ 点近傍の外側のフェルミ面の超伝導ギャップの大きさが内側のギャップの大きさの半分 [47]）の情報を入れて計算し、$1/T_1$ の振る舞いを説明することができている。

これらの計算結果は、低温での $1/T_1$ がベキ的になるために小さなギャップを導入している。本章で我々が提唱した異方的 $\pm s$ 波超伝導では、低温での $1/T_1$ の温度依存性を説明する為にギャップの小さい領域を導入している。つまり、運動量空間中の場所がどこであるにせよ、フェルミ面上のある場所では超伝導ギャップが他の場所よりも小さくなっていなければ低温での振る舞いは説明できない、ということである。この意味で、二つのシナリオは同じ結論に達している。このどちらのシナリオがより正しいかは、やはり STM/STS 実験などのスペクトロスコピー測定によって明らかにされるであろう。

2.7　まとめ

我々は有効 5 バンドモデルを用いて、核磁気緩和率 $1/T_1$ と超流動密度 ρ_{xx} の温度依存性を計算した。そして、NMR の $1/T_1$ が $T_{\rm c}$ 直下でコヒーレンスピークを持たず、低温で $1/T_1 \propto T^3$ となることと、超流動密度が低温でフラットになることは、異方的 $\pm s$ 波超伝導シナリオによって説明できることを示した。

我々のシナリオは Parker ら [107] や Chubukov ら [108] や Band と Choi[132, 133] の理論と、$\pm s$ 波超伝導を仮定しているという意味で似ている。しかしながら、彼らの理論は不純物散乱が本質的であるという意味では我々の理論とは異なる。彼らの理論では不純物散乱率の大きさが我々の理論よりも大きく仮定されており、実験結果を説明する為にユニタリー極限の不純物散乱やボルン極限とユニタリー極限の間の領域の不純物散乱を考えたりしている。一方、我々は、比較的クリーンな系を考えており、またユニタリー極限や有限の phase shift が起こるような不純物散乱は考えていない。他の違いとしては、Band と Choi の論文では [133] $2\Delta_0/T_{\rm c} \approx 7.5$ という非常に大きな値を仮定してフィッティングを行っているが、我々は $2\Delta_0/T_{\rm c} \approx 4$ を仮定して実験を説明している。

最後に、他のシナリオでの実験結果の説明が可能かどうかを調べる為に、異方的 $\pm s$ 波超伝導シナリオではない、比較的小さな超伝導ギャップを持つフェルミ面がある等方的 $\pm s$ 波シナリオによって実験結果を説明することを試みた。その結果、第一原理計算によって得られたフェルミ面を使った等方的 $\pm s$ 波モデルでも、核磁気緩和率の温度依存性の振る舞いを説明することができることがわかった。これら二つのシナリオから言えるのは、運動量空間中の場所がどこであるにせよフェルミ面上のある場所では超伝導ギャップが他の場所よりも小さくなっていなければ、低温での振る舞いは説明できないということである。

他のグループの結果も含め、様々なシナリオによって NMR の $1/T_1$ の温度依存性は説明を試みられている。実際に鉄系超伝導体でどのような超伝導対称性が実現しどのシナリオがより正しいかは、STM/STS 等のスペクトルスコピー測定によって明らかになるであろう。

第3章　マルチバンド超伝導体の界面束縛状態の準古典近似による解析

3.1　序論

前章では、核磁気緩和率 $1/T_1$ や超流動密度などのバルクな系での物理量について議論した。本章では、界面が存在する系について議論する。

鉄系超伝導体の超伝導対称性が $\pm s$ 波かどうかを実験的に検出することは非常に重要である。$\pm s$ 波超伝導は、運動量空間の異なるフェルミ面上の超伝導秩序変数の相対的な位相差が π である超伝導である。バルクな系では、この相対的な内部位相差を検出することは難しい。このような内部位相差を検出する方法は、銅酸化物超伝導体の界面や接合の研究を通して理解されてきた。界面や接合において、準粒子が散乱により超伝導秩序変数が異なる状態に変化したとき、界面や接合には Andreev 束縛状態が形成される [167, 168, 169]。Andreev 束縛状態を通じて超伝導体の相対位相を検出できることから、界面や接合における理論的研究が鉄系超伝導体においても行われている [170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178]。ゼロエネルギーでの Andreev 束縛状態は、トンネルスペクトロスコピー実験において、ゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) として鉄系超伝導体でも観測されている（図 3.1）[179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188] 。

鉄系超伝導体は、いままでにはあまり無かったマルチバンド性が重要な非従来型超伝導体であるという意味でも、興味深い。マルチバンド性を持つ超伝導体としては、MgB_2 が挙げられるが、この物質は従来型 s 波超伝導体であると考えられている。鉄系超伝導体のフェルミ面は鉄の $3d$ 軌道が混成してできたバンドからできており、Kuroki らは LaOFeAs の第一原理計算の結果から鉄の $3d$ 軌道の自由度を抜き出すことで有効 5 バンドモデルを構築している [121]。

本章の目的は、マルチバンド超伝導体の界面束縛状態を取り扱うための理論を構築することにある。銅酸化物超伝導体のようなシングルバンド系での界面束縛状態を取り扱うための理論は、松本と斯波が開発している [131]。我々はこの松本斯波の理論をマルチバンド系に拡張する。鉄系超伝導体でも $\Delta/E_{\mathrm{F}} \ll 1$ が成り立つので（前章参照）、我々は準古典的方法を使うことができる。この方法を使うと、我々はフェルミ面直上の準粒子のみを考えればよい事になる。さらに、準古典的方法は通常の計算方法よりも一つの積分を解析的に実行している分計算時間がかからない。そのため、界面角度依存性などを簡単に調べることができる。我々は、マルチバンド超伝導体における、$\pm s$ 波や d 波などの様々な対称性に適用できる一般的な ZBCP の出現条件を探す。開発した手法を用いて、簡単な例として 2 バンドモデル、実際の鉄系超伝導体のモデルとして有効 5 バンドモデルのもと界面での状態密度を計算する。

本章の構成を以下に述べる。第 2 節では、準古典近似的方法を用いた我々の手法について述べる。我々はフェルミ波数の逆数程度の細かい振動を除去することで Green 関数の簡潔な表現を得

Table 1. Summary of PCAR and STM results on the gap structure of a variety of oxyarsenide samples.

Composition	Technique	Polycrystal/ single crystal	T_c (K)	Number of gaps observed	V-shape or zbcp of DOS	$2\Delta/kT_c$ of gaps observed
$(Ba_{0.55}K_{0.45})Fe_2As_2$	PCAR [15]	Single	23–27	2	No	1.8–4.6 8.3–10.2
$Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$	STM [12]	Poly	32	1	V	7.25
$SmFeAsO_{0.85}$	STM [10]	Poly	52	1	V shape	3.55–3.8
$SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$	PCAR [9]	Poly	42	1	No	3.68
$SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	PCAR [14]	Poly	51.5	2	Zbcp	1.7 4.5
$LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	PCAR [13]	Poly	28	1	Zbcp	3.35
$LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	PCAR [8]	Poly	27	2	No	2.4–3.95 8.4–10.3
$NdFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	PCAR [11]	Poly	51	1	No	1.36–3.2
$NdFeAsO_{0.85}$	PCAR [33]	Poly	45	1	Zbcp	3.57
$TbFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	PCAR[a]	Poly	50	2	Sometimes Zbcp	2.1 3.9

[a]Indicates the current study.

図 3.1: Yates らがまとめた、ポイントコンタクトスペクトロスコピー (PCAR) と STM の実験結果 [179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188]。表中の青字の文献番号は Yates らの論文の文献番号であり、本論文の文献番号とは異なる。

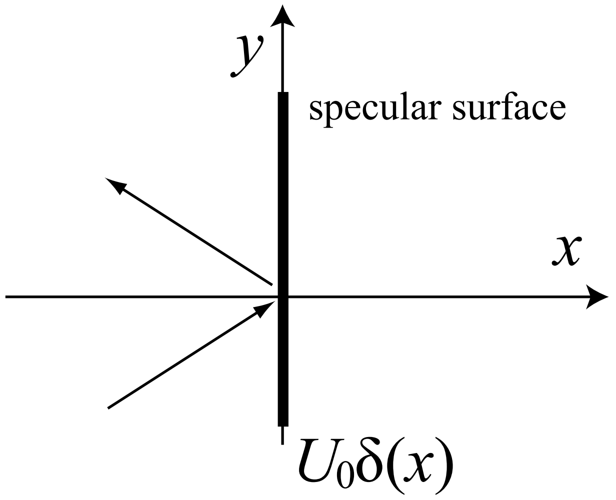


図 3.2: 鏡面的界面の模式図。

る。第 3 節では、この手法を用いて導出したマルチバンド超伝導体における ZBCP の出現条件について述べる。第 4 節では、簡単な例として 2 バンドモデルの結果を述べ、第 3 節で解析的に導出した ZBCP の出現条件が正しいことを示す。第 5 節では、実際の 1111 系を念頭において有効 5 バンドモデルを使った計算の結果について示す。第 6 節と第 7 節では議論とまとめを行う。

3.2 界面束縛状態の理論の構築

3.2.1 界面のモデル

シングルバンド超伝導においては松本斯波の理論 [131] が存在する。彼らは、d 波超伝導におけるゼロバイアスコンダクタンスピークについて議論した。我々は松本斯波の理論をマルチバンド超伝導への拡張を行うことにする。なお、1 原子当たり n 個の原子軌道を持つ格子系を n 軌道系と呼ぶことにする。

簡単のため二次元超伝導体に鏡面的な界面が接合されている系を考える。ここで考える鏡面的な界面とは、図 3.2 のような、界面に平行な方向の準粒子運動量が保存する散乱のみが起こる界面である。松本斯波の論文にならい [131]、このような界面を作るポテンシャルとして時間反転対称性をもつポテンシャル V:

$$\check{V}(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r})\check{\tau}_3 \tag{3.1}$$

を導入する。ここで、$\check{\tau}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ は南部空間におけるパウリ行列であり、$\boldsymbol{r} = (x, y)$ は実空間の座標である。また、*hat* $\hat{a}$ は orbital space での $n \times n$ の行列を意味し、*check* $\check{a}$ は 2×2 の南部空間と $n \times n$ の orbital space からなる $2n \times 2n$ の行列を意味することにする。

界面が存在する場合の Green 関数を考える。導入したポテンシャルの効果は Green 関数には

$$\check{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \check{G}_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \int d\boldsymbol{r}'' \check{G}_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'')U(\boldsymbol{r}'')\check{\tau}_3\check{G}(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}). \tag{3.2}$$

という形で入る。ここで、$\check{G}_0$ は無摂動 Green 関数であり、ポテンシャル U が入っていないときの Green 関数を意味する。x 軸に平行な界面を図 3.2) のように $x = 0$ に置き、そのポテンシャルはデルタ関数で表される:

$$U(\boldsymbol{r}) = U_0\delta(x) \tag{3.3}$$

とする。このとき、y 方向に存在する並進対称性を利用して y に関して式 (3.2) をフーリエ変換すると

$$\check{G}(x,k_y,x',k_y') = 2\pi\delta(k_y - k_y')\check{G}(x,x',k_y), \tag{3.4}$$

$$\check{G}(x,x',k_y) = \check{G}_0(x,x',k_y) + \check{G}_0(x,0,k_y)U_0\check{\tau}_3(1 - \check{G}_0(0,0,k_y)U_0\check{\tau}_3)^{-1}\check{G}_0(0,x',k_y). \tag{3.5}$$

となる[1]。さらに、松本斯波の方法にならい、$U_0 \to \infty$ の極限をとることによって、界面を表現することにする[2]。このとき、Green 関数は

$$\check{G}(x,x',k_y) = \check{G}_0(x,x',k_y) + \check{G}_P(x,x',k_y), \tag{3.6}$$

となる。ここで、摂動 Green 関数 $\check{G}_P$ を

$$\check{G}_P(x,x',k_y) \equiv -\check{G}_0(x,0,k_y)\check{G}_0(0,0,k_y)^{-1}\check{G}_0(0,x',k_y). \tag{3.7}$$

と定義した。y 方向に運動量 k_y を持つ準粒子の場所 x における状態密度 $N(x,k_y)$ は、遅延 Green 関数：

$$\hat{G}^R(x,x,k_y) = \hat{G}(x,x,k_y)|_{i\omega_m \to E+i\eta}. \tag{3.8}$$

を用いて

$$N(x,k_y) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\,[\mathrm{Tr}\,\hat{G}^R(x,x,k_y)], \tag{3.9}$$

と書ける。ここで、ω_m はフェルミオンの松原振動数であり、η は無限小の正数である。式 (3.7) から、状態密度が大きな値を取るのは $\check{G}_0(0,0,k_y)$ の行列式が小さくなるときであることがわかる。無摂動 Green 関数 $\check{G}_0^R(x,x',k_y)$ は

$$\check{G}_0^R(x,x',k_y) = \frac{1}{2\pi}\int dk_x e^{ik_x(x-x')}\check{G}_0^R(k_x,k_y), \tag{3.10}$$

とフーリエ変換することができ、$\check{G}_0^R(k_x,k_y)$ は、基底として原子軌道を用いた「軌道表示」の $2n\times 2n$ 行列のハミルトニアン:

$$\check{H}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{o}} \equiv \begin{pmatrix} \hat{H}^{\mathrm{o}} & \hat{\Delta}^{\mathrm{o}} \\ \hat{\Delta}^{\mathrm{o}\dagger} & -\hat{H}^{\mathrm{o}} \end{pmatrix}, \tag{3.11}$$

[1] ここで、$\hbar = 1$ とし、$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{k}$ は無次元であるとした。

[2] U_0 が有限の場合の理論は柏谷-田仲のレビューに詳しい [169]。U_0 が有限である場合と今回のような場合において、束縛状態が現れるか否かという点では定性的に同じ結果を与える。

を用いて

$$\check{G}_0^R(k_x,k_y) = (E - \check{H}_{\rm N}^{\rm o}(k_x,k_y))^{-1}. \tag{3.12}$$

と書くことができる。以後、上添字の o は orbital の基底で表された行列を意味する。なお、$\hat{H}^{\rm o}$ は orbital space での $n \times n$ 行列によって表現された常伝導状態のハミルトニアンであり、$\hat{\Delta}^{\rm o}$ は同じく orbtal space での超伝導秩序変数である。

3.2.2 軌道表示とバンド表示

式 (3.10) のフーリエ変換は、Green 関数がフェルミ面近傍で局在するため計算が行いにくい。そのため、シングルバンド超伝導体を対象とした松本斯波の論文では、準古典近似的な精神で積分を手で行った。マルチバンド超伝導体においても、同様に準古典近似的な精神で式 (3.10) の積分を手で行いたい。しかし、マルチバンド系では軌道の自由度があるためにそのままでは松本斯波の理論が適用できない。そこで、「バンド表示」を用いて計算の見通しをよくすることを考える。

「バンド表示」の $n \times n$ 行列のハミルトニアンを

$$\hat{H}^{\rm b}(k_x,k_y) \equiv \hat{P}^{-1}(k_x,k_y)\hat{H}^{\rm o}(k_x,k_y)\hat{P}(k_x,k_y), \tag{3.13}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_n \end{pmatrix}. \tag{3.14}$$

と定義する。ここで、λ_i $(i = 1,2,\cdots,n)$ は軌道表示のハミルトニアン $\hat{H}^{\rm o}$ の固有値であり、$\hat{P}$ は固有ベクトルからなるユニタリー行列である。$\lambda_i > \lambda_j$ $(i < j)$ が満たされているとする。このバンド表示での $2n \times 2n$ 行列の南部空間でのハミルトニアンは

$$\check{U}(k_x,k_y) \equiv \begin{pmatrix} \hat{P}(k_x,k_y) & 0 \\ 0 & \hat{P}(k_x,k_y) \end{pmatrix}, \tag{3.15}$$

$$\hat{\Delta}^{\rm b} \equiv \hat{P}^{-1}\hat{\Delta}^{\rm o}\hat{P}. \tag{3.16}$$

を用いて

$$\check{H}_{\rm N}^{\rm b}(k_x,k_y) \equiv \check{U}^{-1}(k_x,k_y)\check{H}_{\rm N}^{\rm o}(k_x,k_y)\check{U}(k_x,k_y), \tag{3.17}$$

$$= \begin{pmatrix} \hat{H}^{\rm b} & \hat{\Delta}^{\rm b} \\ \hat{\Delta}^{\rm b\dagger} & -\hat{H}^{\rm b} \end{pmatrix}, \tag{3.18}$$

と書き表すことができる。一般に、$\hat{\Delta}^{\rm b}$ はバンド間ペアリングに起因する非対角要素を持つ行列である。我々は、バンド内ペアリングが主要な寄与をしているとしてこの行列 $\hat{\Delta}^{\rm b}$ が

$$\hat{\Delta}^{\rm b} \approx \begin{pmatrix} \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_n \end{pmatrix}. \tag{3.19}$$

のように書けていると仮定する。この仮定は各フェルミ面では単一のペアポテンシャルのみが定義されていることを意味する。また、Δ_i は i 番目のバンドのペアポテンシャルである。式 (3.12) に式 (4.6) を代入すると、Green 関数 $\check{G}_0^R(k_x, k_y)$ は

$$\check{G}_0^R(k_x, k_y) = \check{U}(E - \check{H}^{\rm b})^{-1}\check{U}^{-1}. \tag{3.20}$$

と書ける。式 (3.19) の仮定のもとでは、$(E - \check{H}^{\rm b})^{-1}$ は簡単に計算することができて、

$$\check{G}_0^R(k_x, k_y) = \check{U}\begin{pmatrix} \hat{A}_+ & \hat{B} \\ \hat{B}^\dagger & \hat{A}_- \end{pmatrix}\check{U}^{-1}, \tag{3.21}$$

となる。ここで、$A_\pm$ や B は

$$\hat{A}_\pm = \begin{pmatrix} \frac{E\pm\lambda_1}{-|\Delta_1|^2+E^2-\lambda_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{E\pm\lambda_n}{-|\Delta_n|^2+E^2-\lambda_n^2} \end{pmatrix}, \tag{3.22}$$

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta_1}{-|\Delta_1|^2+E^2-\lambda_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\Delta_n}{-|\Delta_n|^2+E^2-\lambda_n^2} \end{pmatrix}. \tag{3.23}$$

と定義した。さらに、式 (3.21) はハミルトニアンの固有ベクトルからなる行列 M

$$[\hat{M}_i]_{jk} = [\hat{P}]_{ji}[\hat{P}]^*_{ki}. \tag{3.24}$$

を用いれば

$$\check{G}_0^R(k_x, k_y) = \sum_i \check{G}^i(k_x, k_y), \tag{3.25}$$

$$\check{G}^i \equiv \frac{1}{-|\Delta_i|^2 + E^2 - \lambda_i^2}\begin{pmatrix} (E+\lambda_i)\hat{M}_i & \Delta_i\hat{M}_i \\ \Delta_i^*\hat{M}_i & (E-\lambda_i)\hat{M}_i \end{pmatrix}, \tag{3.26}$$

と書くことができる。式 (3.25) は各バンド上で定義される Green 関数の和によって表現されているので、式 (3.10) より $\check{G}_0^R(x, x', k_y)$ は

$$\check{G}_0^R(x, x', k_y) = \sum_i \frac{1}{2\pi}\int dk_x e^{ik_x(x-x')}\check{G}^i(k_x, k_y). \tag{3.27}$$

と表現される。この表現を用いることによって、各バンドを独立に扱うことができ、独立に k_x 積分ができるようになった。

3.2.3　準古典的アプローチ

次に、式の k_y 積分を準古典的精神を用いて実行することにする。準古典近似は、$|\Delta_i| \ll E_{\rm F}$ という関係が満たされていると仮定したもとでの近似である。この関係は、鉄系超伝導体や従来型超

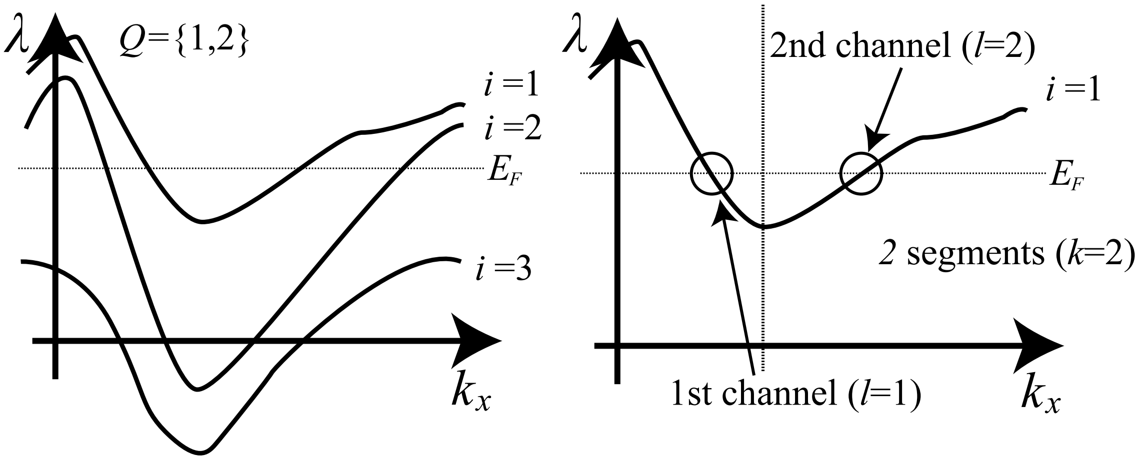


図 3.3: k_y を固定した時のバンド分散の k_x 依存性の模式図。

伝導体など多くの系で成り立っている。シングルバンド系においては、$|\Delta_i| \ll E_{\rm F}$ が成り立っている状況では、Green 関数がフェルミ面近傍で強く局在していた。そのため、Green 関数以外の関数はフェルミ面近傍では Green 関数に比べてゆっくりと変化しているので、その k 依存性を落とし $k = k_{\rm F}$ の値に置き換えることができた。

マルチバンド系では、フェルミ面を構成しているバンドとそうでないバンドが存在している。いま、我々は k_x 積分を実行する方法を考えているので、k_y を固定して考える。運動量空間において、k_y を固定した直線を考える。この直線上において、n 本のバンドを二つのグループ：

- 固有エネルギー $\lambda_i(k_x, k_y)$ がフェルミレベルを横切るバンド（図 3.3 の $i = 1$ と 2）
- 固有エネルギー $\lambda_i(k_x, k_y)$ がフェルミレベルを横切らないバンド（図 3.3 の $i = 3$）

にわける。前者のグループでは、準古典近似的なアプローチを用いて $\check{G}^i(k_x, k_y)$ の k_x 積分を実行することができる。なぜなら、$\check{G}^i(k_x, k_y)$ はフェルミレベル近傍で局在した関数だからである。後者のグループでは、$\check{G}^i(k_x, k_y)$ の k_x 積分は数値的に実行しなければならない。しかし、Green 関数はフェルミレベルを横切らないため滑らかな関数となっており、数値積分は容易に実行できる。

前者のグループに属するバンド上の Green 関数 $\check{G}^i(k_x, k_y)$ を準古典近似的アプローチで積分を行う。バンドごとの Green 関数を定義することができたおかげで、松本斯波の方法と同様の方法で積分を実行することができる。シングルバンド系との違いは、固有ベクトルの積からなる行列 M が存在していることだけである。この行列 M も Green 関数と比べてゆっくりと変動しているとすれば、$M^i(k_x, k_y)$ を $M^i(k^i_{{\rm F}x}, k_y)$ のように置き換えることができ、準古典的な近似をそのまま使うことができる。

まず、k_y を固定した直線上のあるバンドを、図 3.3 のようにいくつかの領域にわける。それぞれの領域は、固有エネルギーがフェルミエネルギーを満たす点 $(\lambda_i = E_{\rm F})$ を必ず一つだけ含むようにわける。この点は散乱の一つのチャンネルを意味している。また、l はチャンネルインデックスで

あり、k は l の最大値である。i 番目のバンドの k_x 積分を

$$\int dk_x \sim \sum_{l=1}^{k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda_i}{v_i(\lambda_i)}. \tag{3.28}$$

と近似する。$k_x(\lambda_i)$ を λ_i の関数として $\lambda_i = E_{\mathrm{F}}$ の周りで一次で近似：

$$k_x(\lambda_i) = k_{\mathrm{F}x} + \lambda_i / v_{\mathrm{F}x} \tag{3.29}$$

すると、留数定理を用いて

$$\frac{1}{2\pi} \int dk_x e^{ik_x(x-x')} \check{G}^i(k_x, k_y) = -i \sum_{l=1}^{k} \check{G}^F_{i,l}(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}), \tag{3.30}$$

のように積分を実行することができる。ここで、

$$\check{G}^F_{i,l}(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \equiv \frac{e^{ik^{i,l}_{\mathrm{F}x}(x-x')} e^{i|x-x'|\frac{\sqrt{E^2-|\Delta_i|^2}}{|v^{i,l}_{\mathrm{F}x}|}}}{2|v^{i,l}_{\mathrm{F}x}|\sqrt{E^2-|\Delta_i|^2}} \check{F}(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}), \tag{3.31}$$

$$\check{F}(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \equiv \begin{pmatrix} f_+(k^{i,l}_{\mathrm{F}x})\hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) & \Delta_i(k^{l}_{\mathrm{F}x})\hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \\ \Delta_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x})\hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) & f_-(k^{i,l}_{\mathrm{F}x})\hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \end{pmatrix}, \tag{3.32}$$

$$f_\pm(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \equiv E \pm \mathrm{sgn}\,(x-x')\mathrm{sgn}\,(v^{i,l}_{\mathrm{F}x})\sqrt{E^2-|\Delta_i|^2}, \tag{3.33}$$

であり、$k^l_{\mathrm{F}x}$ と $v^l_{\mathrm{F}x}$ は l 番目のチャンネルにおけるフェルミ波数とフェルミ速度である。上式を用いることによって、式 (3.2.3) は

$$\check{G}^R_0(x, x', k_y) = -i \sum_{i\in Q} \sum_{l=1}^{k} \check{G}^F_{i,l}(x, x', k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) + \sum_{i\notin Q} \frac{1}{2\pi} \int dk_x e^{ik_x(x-x')} \check{G}^i(k_x, k_y), \tag{3.34}$$

と書き換えることができる。このとき、集合 Q の要素は、ある k_y を固定して k_x を変化させたときにエネルギー分散がフェルミレベルを横切るバンドの番号である。また、超伝導秩序変数はフェルミレベル近傍にのみ有限の値を持つとして、フェルミ面を横切らないバンド ($i \notin Q$) においては $\Delta_{i\notin Q} = 0$ と仮定した。式 (3.34) の右辺第二項は無視することができないことに注意しなければならない。なぜなら、この項を除いて $\check{G}^R_0(0, 0, k_y)^{-1}$ を計算すると人工的な発散が生じてしまうからである。

3.2.4 フェルミ波数程度の振動の除去

準古典近似が成り立つ状況 ($|\Delta_i| \ll E_{\mathrm{F}}$) においては、$k_{\mathrm{F}}\xi \gg 1$ が成り立っている。ここで、ξ はコヒーレンス長である。準古典近似が成り立つこの状況下においては、フェルミ波長 $1/k_{\mathrm{F}}$ で特徴づけられる短い振動は除去することができる。

式 (3.34) は

$$\check{K}_{i\in Q}(k_x,k_y) \equiv -i\sum_l^k G^F_{i,l}(x,x',k_x)\delta(k_x-k^{i,l}_{\mathrm{F}x}), \tag{3.35}$$

$$\check{K}_{i\notin Q}(k_x,k_y) \equiv \frac{1}{2\pi}\check{G}^i(k_x,k_y). \tag{3.36}$$

を用いると

$$\check{G}^R_0(x,x',k_y) = \sum_i \int dk_x \check{K}_i(k_x,k_y)e^{ik_x(x-x')}, \tag{3.37}$$

となる。したがって、式 (3.7) の摂動 Green 関数 $\check{G}_P(x,x',k_y)$ は

$$\check{G}^R_P(x,x',k_y) = -\sum_{i,i''}\int dk_x dk''_x e^{i(k_x x-k''_x x')}\check{K}_i(k_x,k_y)\check{G}^R_0(0,0,k_y)^{-1}\check{K}_{i''}(k''_x,k_y). \tag{3.38}$$

と書くことができる。短周期の振動は $\exp[i(k_x x-k''_x x')]$ の因子が原因なので、この振動の包絡線を取れば ($\exp[i(k_x x-k''_x x')]\to 1$) よい。その結果、摂動 Green 関数は

$$\check{G}^R_P(x,x',k_y) = -\sum_i\int dk_x \check{K}_i(k_x,k_y)\check{G}^R_0(0,0,k_y)^{-1}\sum_{i''}\int dk''_x\check{K}_{i''}(k''_x,k_y). \tag{3.39}$$

となる。よって、上式が発散するとき (Andreev 束縛状態が出現するとき) は、$\det\check{G}^R_0(0,0,k_y)=0$ となって $\check{G}^R_0(0,0,k_y)^{-1}$ が発散するときであることがわかる。

3.3 ゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) の出現条件

つぎに、n バンド系でのエネルギーがゼロのときに束縛状態が出現する条件を考える。この束縛状態によるピークをゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) と呼ぶ。

フェルミレベルを通るバンド ($i\in Q$) では、ゼロエネルギーでの式 (C.39) の $\check{G}^F_{i,l}(x=0,x'=0,k^{l,i}_{\mathrm{F}x})$ は

$$\check{G}^F_{i,l}(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) = \frac{\mathrm{sgn}\,(\Delta_i)}{2|v^{i,l}_{\mathrm{F}x}|}\begin{pmatrix} 0 & \hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) \\ \hat{M}_i(k^{i,l}_{\mathrm{F}x}) & 0\end{pmatrix}. \tag{3.40}$$

となり、フェルミレベルを通らないバンド ($i\notin Q$) では式 (3.26) は

$$\check{G}^i = \frac{1}{-\lambda_i^2}\begin{pmatrix}\lambda_i\hat{M}_i & 0 \\ 0 & -\lambda_i\hat{M}_i\end{pmatrix}, \tag{3.41}$$

となる。ここで、超伝導秩序変数はフェルミレベル近傍にのみ値があるとして、$i\notin Q$ を満たす i での超伝導秩序変数はゼロ ($\Delta_i=0$) とおいた。これら二つの式を式 (3.34) に代入し、$\det\check{G}^R_0(0,0,k_y)=0$ を計算すると、ZBCP の出現条件：

$$\det\begin{pmatrix}-\hat{I} & \hat{L} \\ \hat{L} & \hat{I}\end{pmatrix} = 0, \tag{3.42}$$

が得られる。ここで、

$$\hat{L} \equiv -i \sum_{i\in Q} \sum_{l} \frac{\mathrm{sgn}\,(\Delta_i(k_{\mathrm{F}x}^{i,l}))}{2|v_{\mathrm{F}x}^{i,l}|} \hat{M}_i(k_{\mathrm{F}x}^{i,l}), \tag{3.43}$$

$$\hat{I} \equiv \sum_{i\notin Q} \frac{1}{2\pi} \int \frac{dk_x}{\lambda_i(k_x)} \hat{M}_i(k_x). \tag{3.44}$$

である。

式 (3.43) は、ZBCP の出現条件は**超伝導ギャップの異方性によらず、その符号のみによっている**ことを意味している。なぜならば、式 (3.43) において、超伝導ギャップの情報というのは $\mathrm{sgn}\,(\Delta_i(k_{\mathrm{F}x}^{i,l}))$ という形でのみ含まれているからである。また、ZBCP の出現条件にとっては $\hat{M}_i$, $v_{\mathrm{F}x}^{i,l}$ などの項がより重要であることから、これらの結果は、**ZBCP の出現条件は超伝導状態の情報ではなく常伝導状態の情報によっている**ことを意味している。

3.4 簡単な例：2バンドモデル

3.4.1 モデル

簡単な例として、2バンド超伝導体における状態密度を計算する。考えるモデルは、正方格子上の二次元2バンド強束縛モデルである。一つの格子点には二つの軌道があるとする。このとき、軌道表示の常伝導状態のハミルトニアンは 2×2 の行列形式：

$$\hat{H}^{\mathrm{o}} = \begin{pmatrix} -t\cos(k_a) - \mu & 2t'\sin(k_a)\sin(k_b) \\ 2t'\sin(k_a)\sin(k_b) & -t\cos(k_b) - \mu \end{pmatrix}, \tag{3.45}$$

で表される。ここで、k_a と k_b は運動量空間での結晶軸に固定された座標、μ は化学ポテンシャル、t と t' はそれぞれ軌道内、軌道外ホッピングの強さである。この節では、格子定数 a を 1 とする。このハミルトニアンを対角化する基底を選ぶとバンド表示になる。バンド表示での常伝導状態のハミルトニアン $\hat{H}^{\mathrm{b}}$ は

$$\hat{H}^{\mathrm{b}} = \hat{P}^{-1}\hat{H}^{\mathrm{o}}\hat{P} = \begin{pmatrix} \lambda_A & 0 \\ 0 & \lambda_B \end{pmatrix}. \tag{3.46}$$

と書ける。ここで、$\lambda_{A(B)}$ は $A(B)$ バンド上でのエネルギー分散である。系のフェルミ面の例を図 3.4 に示した。フェルミ面はハーフフィリングに近い状況では二つの部分からなる。

我々は 2 バンド s 波超伝導体を考えるとする。このときのペアポテンシャルはバンド表示では

$$\hat{\Delta}^{\mathrm{b}} = \begin{pmatrix} \Delta_A & 0 \\ 0 & \Delta_B \end{pmatrix}. \tag{3.47}$$

と対角的になっているとする。ここで、$\Delta_{A(B)}$ は $A(B)$ バンド上でのペアポテンシャルである。

次に、結晶軸に固定された座標系 $(k_a{,}k_b)$ を

$$\begin{pmatrix} k_a \\ k_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix}. \tag{3.48}$$

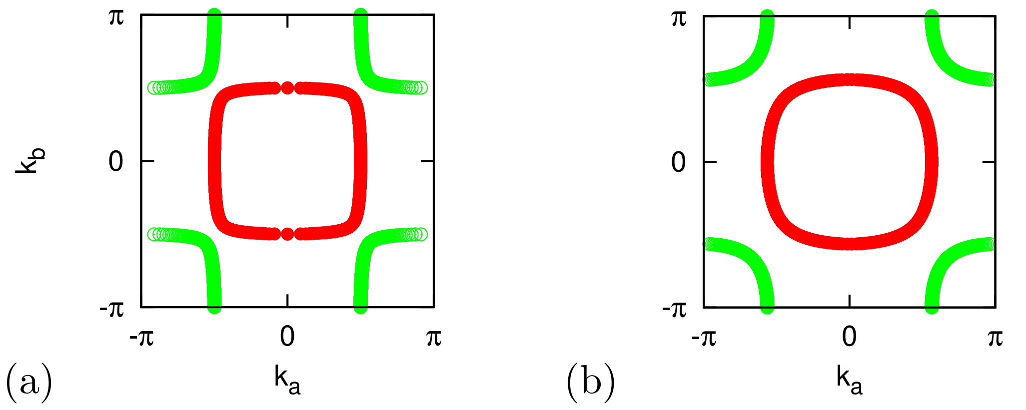


図 3.4: 2 バンドモデルでのフェルミ面 (a) ハーフフィリング ($\mu = 0$)、$t' = 0.1t$. (b) $\mu = 0.2t$、$t' = 0.2t$.

のように、界面に沿った方向を x 軸とした座標系 (k_x,k_y) と関連づける。ここで、θ は k_a と k_x の角度である。したがって、もし [110] 界面 を考えたければ、$\theta = \pi/4$ とすればよい。

鏡面的界面においては、散乱の前にある運動量 k_y を持っている準粒子は、散乱の後も運動量 k_y を持つ。よって、全ての散乱プロセスを考える為には、同じ k_y を持つすべてのフェルミ面上の準粒子を考えなければならない。そのためには、界面を基準とした座標系 (k_x, k_y) においてブリルアンゾーンを考えた方がわかりやすい。結晶軸を基準とした座標系 (k_a, k_b) で全ての散乱プロセスを考えようとすると、数え落としが生じる可能性がある。たとえば、結晶軸を基準とした座標系 (k_a, k_b) で描かれたブリルアンゾーンである図 3.4(a) では、[110] 界面 ($\theta = \pi/4$) の $\pi\sqrt{2}/4 < k_y < \pi\sqrt{2}/2$ の領域[3]は内側のフェルミ面 (赤点) 内でのみ散乱が起きているように見える。しかし、[110] 界面においては、図 3.5 のように、外側のフェルミ面も散乱の終状態になりうる。

[110] 界面を持つハーフフィリングの系では、式 (3.34) の第二項は消える。なぜなら、図 3.5 を見ればわかるように、A バンドからなるフェルミ面も B バンドからなるフェルミ面も同じ大きさであり、どんな k_y に固定しても一つのバンドがフェルミレベルを横切れば他のバンドも横切る形になっているからである。この状況では、式 (3.44) の $\hat{I}$ はゼロである。ゆえに、ZBCP の出現条件式 (3.42) は

$$\det \hat{L} = 0. \tag{3.49}$$

とシンプルな形に書くことができる。

3.4.2 解析計算による結果

[110] 界面を持つハーフフィリングの系

この小節では、[110] 界面 ($\theta = \pi/4$) を持つハーフフィリングの系は軌道間ホッピング t' がどんな強さでも ZBCP が常に生じることを解析的に示す。

[3] k_y 軸は図 3.4(a) では $(k_a, k_b) = (-1, 1)$ の向きを向いている。

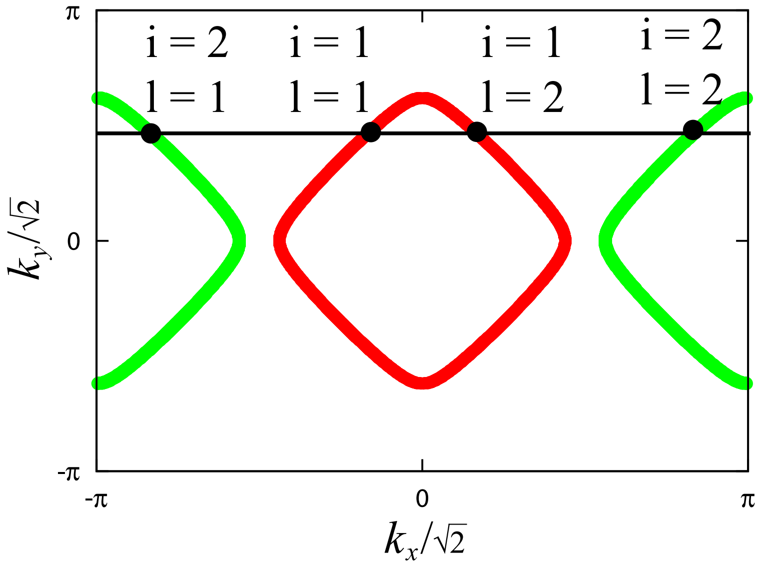


図 3.5: フェルミ面 ($\mu = 0$ and $t' = 0.1t$) と k_y を固定したときの k_x の直線。

運動量空間で $k_a = (k_x - k_y)/\sqrt{2} = n\pi$ あるいは $k_b = (k_x + k_y)/\sqrt{2} = n\pi$ を満たす直線上では、常伝導状態のハミルトニアン $\hat{H}^{\mathrm{o}}$ を対角化するユニタリー行列 $\hat{P}$ は

$$\hat{P}(k_y) = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, k_x - k_y = n_{\mathrm{e}}\pi, \text{ or } k_x + k_y = n_{\mathrm{e}}\pi, \\ \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, k_x - k_y = n_{\mathrm{e}}\pi, \text{ or } k_x + k_y = n_{\mathrm{e}}\pi, \end{cases} \tag{3.50}$$

のように書くことができる。ここで、$n_{\mathrm{e(o)}}$ は偶数 (奇数) である。これらの行列 $\hat{P}(k_y)$ を式 (3.43) に代入することで、行列 $\hat{L}$ は

$$\hat{L} \propto \frac{\mathrm{sgn}\,(\Delta_A) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_B)}{|v_{\mathrm{F}x}|} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.51}$$

と書けることがわかる。ゆえに、$k_a = (k_x - k_y)/\sqrt{2} = n\pi$ あるいは $k_b = (k_x + k_y)/\sqrt{2} = n\pi$ が満たされた直線上においての ZBCP の出現条件式 (3.49) は

$$\mathrm{sgn}\,(\Delta_A) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_B) = 0, \tag{3.52}$$

となる。この出現条件式は、符号反転 s 波 ($\pm s$ 波) 超伝導であれば常に満たされている。$\pm s$ 波超伝導とは、それぞれのフェルミ面上では s 波超伝導ギャップを持っているがその相対位相が π となっている超伝導である [120, 121, 110, 133, 159, 189, 109, 191, 190, 192, 193]。以上から、$n = 0$ である $k_a = 0$ あるいは $k_b = 0$ の直線とフェルミ面が交わる運動量空間中の点において、ZBCP が生じる。

[110] 界面を持つ軌道間ホッピングがない $t'/t = 0$ 系の場合

軌道間ホッピングがない $t'/t = 0$ 場合、[110] 界面を持つ系において ZBCP が常に生じることを解析的に示す。

$t'/t = 0$ の系では、ユニタリー行列 $\hat{P}$ は

$$\hat{P}(k_y) = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & k_x k_y > 0, \\ \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & k_x k_y < 0. \end{cases} \tag{3.53}$$

と書くことができる。これらのユニタリー行列を使って前小節の式 (3.50) と同様に議論すると、ZBCP の出現条件は前小節と同じ式 (3.52) となる。

[110] 界面を持ち軌道間ホッピングがない $t'/t = 0$ ハーフフィリングの系の場合

最後に、準古典近似を使った場合と使わなかった場合の ZBCP の出現条件の違いを議論する。付録に示したように、ハーフフィリングで $t' = 0$ の系であれば準古典近似なしでも ZBCP の出現条件を求めることができる。

準古典近似なしでの ZBCP の出現条件 $(k_y > 0)$ は

$$\Delta_{ab} = 0, \tag{3.54}$$

$$I_1 = 0 \text{ or } I_2 = 0, \tag{3.55}$$

$$I_{1,2} = \frac{\ln\left(\frac{(\sin(\pm k_y/\sqrt{2}) + \sqrt{1+|\Delta_A/t|^2})^2}{(\sin(\pm k_y/\sqrt{2}) - \sqrt{1+|\Delta_A/t|^2})^2}\right)}{2\sqrt{1+|\Delta_A/t|^2}} - \frac{\ln\left(\frac{(\sin(\pm k_y/\sqrt{2}) + \sqrt{1+|\Delta_B/t|^2})^2}{(\sin(\pm k_y/\sqrt{2}) - \sqrt{1+|\Delta_B/t|^2})^2}\right)}{2\sqrt{1+|\Delta_B/t|^2}}, \tag{3.56}$$

$$\Delta_{ab} = -\pi\left(\frac{\mathrm{sgn}\,(\Delta_B/t)}{\sqrt{1+|\Delta_A/t|^2}} + \frac{\mathrm{sgn}\,(\Delta_B/t)}{\sqrt{1+|\Delta_B/t|^2}}\right). \tag{3.57}$$

と書ける。ここで、簡単のためペアポテンシャル Δ_A、Δ_B は $\boldsymbol{k}$ に依らないと仮定した。上の条件式は、ZBCP の出現条件はそれぞれのバンドでのペアポテンシャルの大きさ $|\Delta_A|$、$|\Delta_B|$ によることを意味している。この結果は準古典近似の条件式 (3.52) とは異なる。ただし、 $|\Delta_{A,B}/t| \ll 1$ の極限を取った場合、条件式 (3.56) (3.57) は準古典近似の条件式 (3.52) と一致する。したがって、準古典近似の結果と非準古典近似の結果が一致するこの極限 $|\Delta_{A,B}|/t \ll 1$ が、準古典近似の適用条件であることが予想できる。

3.4.3 数値計算による結果

界面での状態密度は、式 (3.9) を用いて

$$N(E) = \frac{1}{2\pi}\int dk_y N(x=0, k_y). \tag{3.58}$$

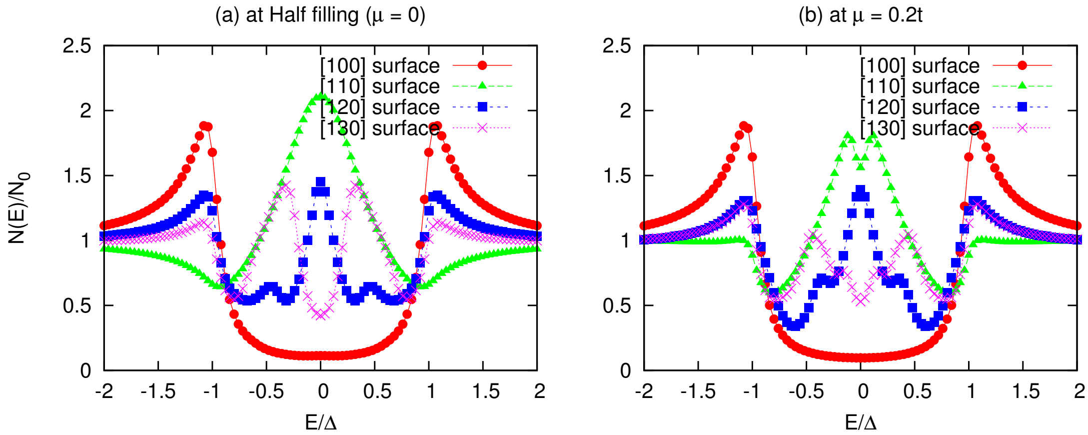


図 3.6: 様々な角度の界面における状態密度のエネルギー依存性。各バンド上でのペアポテンシャルはそれぞれ $\Delta_A = \Delta = 0.001t$、$\Delta_B = -\Delta_A$。(a) ハーフフィリング ($\mu = 0$) 、(b)$\mu = 0.2t$。軌道間ホッピングの強さは $t' = 0.1t$、スメアリングファクターは $\eta = 0.1\Delta$ とした。

となる。この節では、$\pm s$ 波超伝導体を仮定し [120, 121, 110, 133, 159, 189, 109, 191, 190, 192, 193] 数値的に状態密度を計算する。

界面角度 θ 依存性

界面の角度 θ を変化させたときの状態密度のエネルギー依存性を図 3.6、図 3.7 に示す。これらの図から、Andreev 束縛状態のピークの位置が界面角度 θ に依っていることがわかる。また、図 3.6 と図 3.7 では各バンド上の超伝導ギャップの大きさの比が異なっているにも関わらず、Andreev 束縛状態のピークの位置は変化していない。これはピークの位置はペアポテンシャルの大きさに依らないことを示唆している。

軌道間ホッピング t' の強さ依存性

次に、軌道間ホッピング t' の強さ依存性を調べる。ここで、[110] 界面 ($\theta = \pi/4$) を考える。図 3.8(a) を見ればわかるように、ハーフフィリング ($\mu = 0$) においては軌道間ホッピングの強さに依らず ZBCP は生じる。ハーフフィリングがずれると ($\mu = 0.2t$)、図 3.8(b) のように、軌道間ホッピングがゼロ ($t' = 0$) である系でのみ ZBCP は生じる。これらの結果は、解析的な計算により得られた ZBCP の出現条件式 (3.52) が正しいことを示唆している。

3.5　5 バンドモデルによる計算結果

次に、Kuroki らの 5 バンドモデルを用いて界面状態密度の界面角度依存性を計算する [194]。Kuroki らの 5 バンドモデルに関しては、前章にて述べたのでここでは割愛する。フェルミエネ

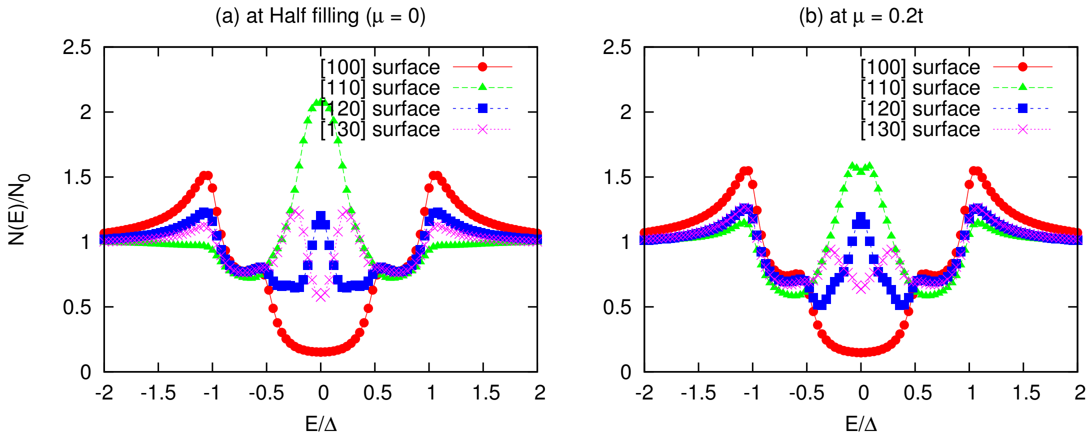


図 3.7: 様々な角度の界面における状態密度のエネルギー依存性。各バンド上でのペアポテンシャルはそれぞれ $\Delta_A = \Delta = 0.001t$、$\Delta_B = -0.5\Delta_A$。(a) ハーフフィリング ($\mu = 0$)、(b)$\mu = 0.2t$。軌道間ホッピングの強さは $t' = 0.1t$、スメアリングファクターは $\eta = 0.1\Delta$ とした。

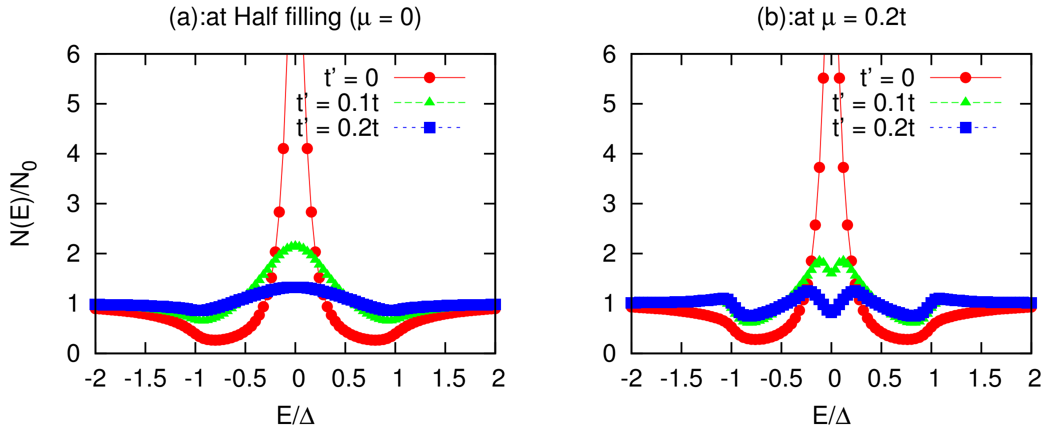


図 3.8: 軌道間ホッピングの強さ t' を変化させた時の [110] 界面における状態密度のエネルギー依存性。各バンド上でのペアポテンシャルはそれぞれ $\Delta_A = \Delta = 0.001t$、$\Delta_B = -\Delta_A$。(a) ハーフフィリング ($\mu = 0$)、(b)$\mu = 0.2t$。スメアリングファクターは $\eta = 0.1\Delta$ とした。

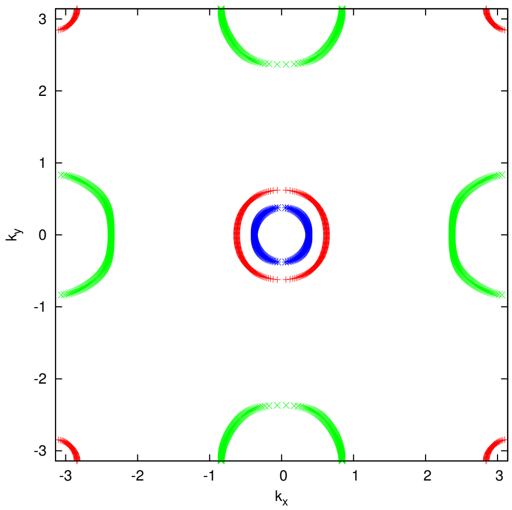


図 3.9: $E_{\mathrm{F}} = 10.94\mathrm{eV}$ のときのフェルミ面。

ルギーが $E_{\mathrm{F}} = 10.97\mathrm{eV}$、$E_{\mathrm{F}} = 10.94\mathrm{eV}$ である二種類の系を考える。フェルミエネルギーが $E_{\mathrm{F}} = 10.97\mathrm{eV}$ の系は、前章で核磁気緩和率や超流動密度を計算した系と全く同じであり、フェルミ面は図 2.1 である。フェルミエネルギーが $E_{\mathrm{F}} = 10.94\mathrm{eV}$ の系のフェルミ面を図 3.9 に示す。見て分かるように、(π, π) の位置に $E_{\mathrm{F}} = 10.97$ の系にはなかったフェルミ面が生じている。これは、フェルミエネルギーが下がったために、フェルミエネルギー下に存在したホール的バンドが顔をだしたことに対応している。

図 3.10 と図 3.11 にそれぞれの界面状態密度のエネルギー依存性を示す。図 3.10 の左と右は、等方的 $\pm s$ 波超伝導の場合と異方的 $\pm s$ 波超伝導の場合のそれぞれの結果である。左右の結果を見比べてわかることは、どの角度の界面においても、ピークの位置がどちらも同じであるということである。これは、界面束縛状態のピークの位置は超伝導ギャップの異方性に依らないことを示唆しており、前節で解析的に示した「ZBCP の位置がギャップの異方性に依らない」という結果が有限エネルギーの束縛状態にも適応できることを意味している。次に、同じ等方的 $\pm s$ 波超伝導であるがフェルミエネルギーが異なる場合の計算結果である図 3.10 左と図 3.11 を比較する。この場合は、[210] 界面の結果である緑四角の結果を見比べればわかるように、ピーク位置が両者で異なっている。図 3.10 左では [210] 界面では有限エネルギーにピークがあるが、図 3.11 ではエネルギーがゼロのところにピークがある。この結果は、ZBCP の出現条件式 (3.42) が常伝導状態の性質に依っていることとコンシステントである。

界面に生じる状態密度のピークは Andreev 束縛状態の形成により生じているので、超伝導ギャップに符号変化がない通常の s 波のような場合にはギャップの内側にはピークは出現しない。逆に言えば、ギャップの内側に何らかのピークが実験的に観測されたとすれば、それは $\pm s$ 波超伝導の証拠のひとつになるであろう。

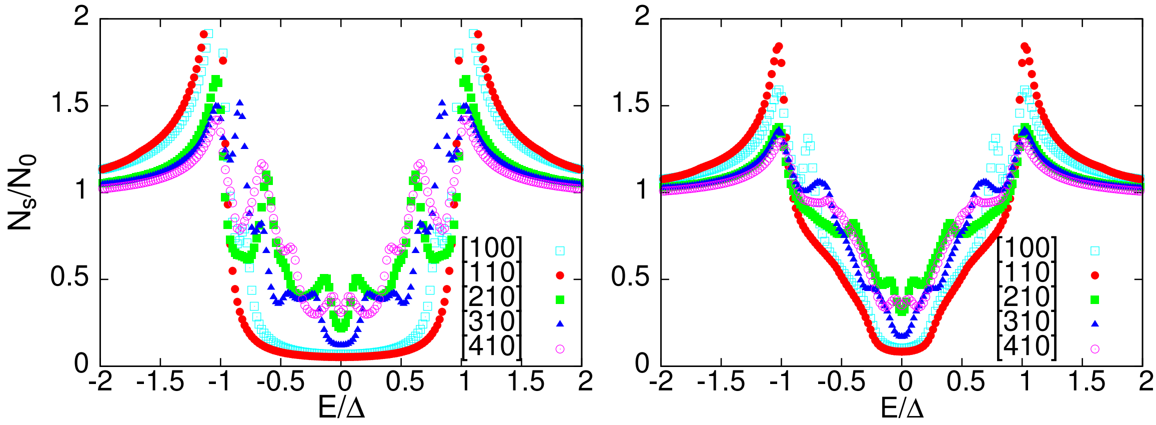


図 3.10: 5 バンドモデルでの界面状態密度の界面角度依存性 [194]。左：等方的 $\pm s$ 波。右：前章で得た異方的 $\pm s$ 波 [110]。スメアリング因子 $\eta = 0.05\Delta$、フェルミエネルギー $E_{\mathrm{F}} = 10.97\mathrm{eV}$。$\Delta$ は超伝導ギャップの最大値。

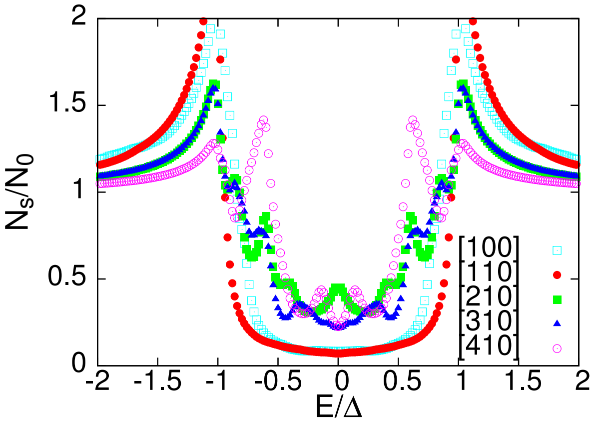


図 3.11: 5 バンドモデルでの界面状態密度の界面角度依存性 [194]。等方的 $\pm s$ 波超伝導。$\eta = 0.05\Delta$、$E_{\mathrm{F}} = 10.94\mathrm{eV}$。

3.6 議論

3.6.1 利点

我々が開発した準古典的近似を用いた手法の主な長所は、簡単に状態密度の界面角度依存性を調べられる点と、複数バンド系においても計算機時間が他の手法と比べてかからなく済むという点である。

通常、強束縛模型などの格子点の模型を考える場合には界面としてのポテンシャル障壁をどのように導入するかという問題がある。結晶軸に対して平行ではない界面を導入する場合、離散的な格子点で形成されたギザギザな界面を導入することになる。このとき、最近接よりも遠いホッピングを持つ系を考えると、ポテンシャルが一層では足りなくなり、多層のポテンシャルを入れるなどの配慮が必要になると言われている [173]。一方、我々の準古典近似的手法では、フェルミ波数の逆数、つまり格子点程度の振動をすべてならしてしまっている。これは、特徴的な長さスケールが超伝導ギャップのコヒーレンス長になっていることを意味しており、この長さスケールでは界面としてのポテンシャルは十分に滑らかであり、連続系と考えてよい。

3.6.2 バンド対角の仮定について

我々は、ペアポテンシャルはバンド表示において対角的になっており、非対角要素は存在しないと仮定している。この仮定は、バンド間で Cooper ペアが形成されないということを意味している。もし、異なるバンド上の電子が Cooper ペアを形成すると、Cooper ペアは重心運動量を持つ。大抵の超伝導体の場合、重心運動量を持つ Cooper ペアはバルクの系ではエネルギー的に許されない。

3.6.3 他の論文との比較

大成らは、松本斯波の方法をベースとして準古典近似を使わずに界面 Andreev 束縛状態を計算している [173]。彼らの計算は、我々と同じ 2 バンドモデルを用いた場合、Andreev 束縛状態のピーク位置は超伝導ギャップの大きさの比に依り、ZBCP はハーフフィリングで常に生じるわけではない、ということを示している。この結果は、我々の準古典近似による結果と異なっており矛盾が生じているように思える。しかし、彼らの計算と我々の計算では用いているパラメータが異なっており、そのパラメータの違いが結果の相違を生んでいる可能性がある。我々の論文と彼らの論文の中でのパラメータの違いとして、ホッピングに対してのペアポテンシャルの大きさの違いがある。彼らは論文中でペアポテンシャルの大きさを $\Delta \sim 0.1t$ としている。このパラメータ領域は、我々の使っている準古典近似が成り立つ条件 $(\Delta/t \ll 1)$ から外れている可能性がある。また、我々が準古典近似を使わないで $t' = 0$ のときに導出した ZBCP の出現条件式 (3.56) を見ると、ZBCP はそれぞれの超伝導ギャップの大きさに依っていることがわかる。そして、この式 (3.56) は $\Delta/t \ll 1$ の極限で準古典近似の条件式 (3.52) に一致する。以上から、大成らの結果と我々の結果との違いは、系が準古典近似領域に入っているか入っていないかの違いではないかと考えられる。

鉄系超伝導体において、Kuroki らの 5 バンド強束縛モデルのホッピングパラメータの値は表 2.1 より最大値は 300meV 程度であり、バンド幅は図 2.1(a) より 2〜3eV である。一方、超伝導ギャッ

プの大きさのオーダーは第 1 章で述べたように、ARPES 等から 10meV 程度である。したがって、準古典近似が成り立つ条件 ($\Delta/t \ll 1$) は鉄系超伝導体では満たされていると我々は考えている。

我々の導出した界面束縛状態の理論は、d 波対称性も含めた一般的なマルチバンド超伝導体において適用できる理論である。ZBCP の出現条件は式 (3.42) で与えられる。たとえば、簡単な例としてとりあげた 2 バンドモデルにおいて、ハーフフィリングで [110] 界面の場合を考える。このとき、式 (3.42) は

$$\mathrm{sgn}\,(\Delta_{A1}) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_{A2}) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_{B1}) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_{B2}) = 0 \tag{3.59}$$

と書ける。ここで Δ_{A1} と Δ_{A2} は図 3.5 中の内側の赤線で示されているフェルミ面上でのペアポテンシャルであり、Δ_{B1} と Δ_{B2} は図 3.5 中の外側の緑線で示されているフェルミ面上でのペアポテンシャルである。もし、2 バンドの d 波超伝導体であれば、$\Delta_{A1} = -\Delta_{A2}$ かつ $\Delta_{B1} = -\Delta_{B2}$ が成り立ち、条件式を満たして ZBCP が生じる。もし内側の赤線で示されたフェルミ面しか持たないシングルバンド超伝導体の場合、ZBCP 出現の条件式は

$$\mathrm{sgn}\,(\Delta_{A1}) + \mathrm{sgn}\,(\Delta_{A2}) = 0 \tag{3.60}$$

となる。この式は、界面での散乱プロセス $A_1 \leftrightarrow A_2$ において超伝導秩序変数の位相が π 変わるときに ZBCP が生じるということを意味しており、d 波超伝導体の界面問題を論じた論文の結果と等価である [167, 168, 169, 131]。

3.7 まとめ

我々は、松本と斯波によるシングルバンド系の界面束縛状態の理論 [131] を n バンド系へと拡張した。我々は準古典的近似を用いることで、マルチバンド系の無摂動 Green 関数を界面に垂直な運動量 k_x で積分する方法を開発した。そして、準古典条件 $\Delta/E_{\mathrm{F}} \ll 1$ が成り立つマルチバンド系における界面に ZBCP が出現する条件を導出し、その条件式は超伝導秩序変数の大きさに依存せず相対的な位相差にのみ依存することを見いだした。

我々は今回開発した手法を用いて、簡単な例として 2 バンドモデルと 1111 系を念頭においた系として有効 5 バンドモデルの両方の場合での界面での状態密度のエネルギー依存性を計算した。その結果、どのエネルギーで状態密度のピークが出るか (Andreev 束縛状態がどのエネルギーに出現するか) は、界面の角度と常伝導状態の性質に依存しており、超伝導状態の超伝導ギャップの異方性にはほとんど依らないことがわかった。この結論は、$\pm s$ 波超伝導体でのトンネルスペクトロスコピー実験の結果は、物質の組成やドープ量に依存して非常に複雑になるであろうことを示唆している。ただし、超伝導ギャップのエネルギーの内側に状態が存在するのであれば、それが運動量空間中の超伝導秩序変数分布に何らかの位相変化があることを示唆していることは、シングルバンド系と変わらない。よって、鉄系超伝導体のトンネルスペクトロスコピー実験の結果超伝導ギャップの内側にピークが生じており、それが実験グループに依らず存在するのであれば、$\pm s$ 波超伝導の証拠の一つとなりうるだろう。

第 4 章　$\pm s$ 波超伝導体における渦糸コア中での不純物散乱率

4.1　序論

本章では、$\pm s$ 波超伝導体に特徴的な超伝導秩序変数の位相分布を実験的に導出する方法として、STM/STS 実験による準粒子干渉効果に着目することにする。

以前の章において何度も述べているように、鉄系超伝導体が $\pm s$ 波超伝導体であることを確かめるには、フェルミ面間で超伝導秩序変数の符号が異なることを実験的に検出できなくてはならない。超伝導秩序変数の符号が変化していることを検出する為には、何らかの手段で準粒子が異なる符号のフェルミ面へ散乱されなければならない。前章では、この符号の変化をとらえる為に散乱体として界面を導入し、そこに生じる Andreev 束縛状態の有無について調べた。Andreev 束縛状態は磁場を印加したときに第二種超伝導体に侵入する渦糸の周りにも形成される [195, 196, 197, 198]。この束縛状態は Caroli-deGennes-Matricon mode とも呼ばれる [195]。フルギャップ超伝導体では、低エネルギー領域では準粒子はこの Andreev 束縛状態に起因したものしかおらず、渦糸近傍にのみ存在する。そこで、超伝導秩序変数の符号の変化をとらえる為に散乱体として不純物を導入し、その不純物が Andreev 束縛状態にどのような影響を与えるかを調べることは有意義である。

不純物散乱が超伝導秩序変数の位相に敏感であるということは、銅酸化物超伝導体の STM/STS 測定での準粒子干渉効果 (QPI) として実験的にもわかっている [199, 200, 201, 202, 203, 204] 。たとえば、花栗らは、$Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ において、QPI パターンの磁場依存性から d 波超伝導のコヒーレンス因子を検出している [203]。d 波超伝導体であれば、図 4.1 左のように、フェルミ面上のある場所から他の場所へ散乱されるプロセスは、散乱前後で超伝導秩序変数の符号が変化する過程と変化しない過程の二種類である。磁場をかけて超伝導渦糸を系に導入すると、超伝導ギャップの空間変動が起きて準粒子が散乱される。この超伝導ギャップの非一様性による準粒子散乱は、散乱前後で超伝導秩序変数の符号が変化しない場合に強く、変化すると弱い [205, 206, 207, 208]。彼らは、この系に新しい散乱体として渦糸を導入することによって QPI パターンがどのように変化するかを観測し、超伝導体のコヒーレンス因子を特定した。したがって、鉄系超伝導体においても STM/STS で得られる QPI パターンを解析すれば $\pm s$ 波超伝導のコヒーレンス因子を検出できるかもしれない [209]。ただし、鉄系超伝導体が銅酸化物超伝導体と異なり超伝導ギャップが完全に開いているとすれば、無磁場の場合には通常の不純物散乱が起きず、得られる QPI パターンの物理的解釈は慎重に行わなければならない。

QPI パターンに関する実験では、準粒子の不純物散乱率が磁場を入れた場合と入れていない場合でどう変化するかという情報が、超伝導対称性を同定する為に必要である。もし、鉄系超伝導体の超伝導対称性が $\pm s$ 波であるとすれば、磁場がかかっていないときはギャップ以下のエネルギー

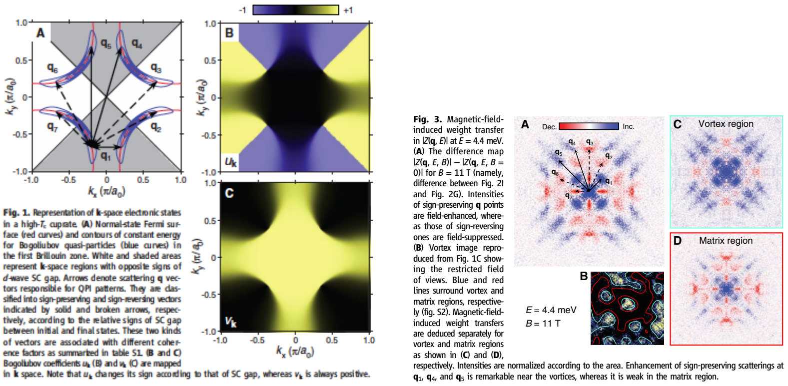


図 4.1: 銅酸化物超伝導体 $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ における QPI パターン。左：散乱の種類。右：QPI パターンの磁場依存性。

を持つ状態はなく、磁場をかけると渦糸近傍に形成される Andreev 束縛状態由来の低エネルギー束縛状態がギャップ以下に現れるはずである。したがって、STM/STS 測定から得られる QPI パターンには、Andreev 束縛状態に由来するコヒーレンス効果が含まれているはずであり、考慮しなければならない。しかしながら、鉄系超伝導体の QPI パターンの以前の理論的研究では、この効果は考慮されていない [209]。また、前述したように無磁場での QPI パターンの起源に関しては慎重な議論が必要である。磁場を印加して Andreev 束縛状態が形成された場合、準粒子の散乱はこの Andreev 束縛状態間の散乱となり、扱いやすい。

渦糸コア中の Andreev 束縛状態の不純物散乱率は、s 波とカイラル p 波超伝導体の場合においては、準古典近似 [210, 211] による解析的理論で研究されてきた [212, 213, 214]。これらの解析的理論による結果は、自己無撞着ボルン近似を使った数値計算結果 [215, 216] と定性的に一致することが確認されている。また、渦糸コアの Andreev 束縛状態を解析的に扱う近似手法はもともと Kramer と Pesch がきれいな超伝導体で成り立つように作った手法 [196] を、不純物がある場合に拡張したものである。そこで我々は、渦糸コア中の Andreev 束縛状態の不純物散乱率を解析的に取り扱うこの方法を、Kramer-Pesch 近似 (KPA) と呼ぶことにする。

鉄系超伝導体のフェルミ面は複数のバンドからなる。したがって本来ならばマルチバンド性をきちんと取り入れなければならない。しかしながら、前章で示したように、同じフェルミ面内で Cooper ペアが組まれているとすれば、準古典近似の Green 関数は各バンドごとに独立に定義することができる。このとき、各バンドごとに定義された準古典 Green 関数が従う運動方程式である Eilenberger 方程式を KPA で解くことができれば、我々はシングルバンド超伝導体で Born 散乱を扱った文献 [212, 213] が用いた手法をマルチバンド系に拡張することができる。

本章の目的は、準古典近似を用いて、二次元マルチバンド超伝導体の渦糸コア中での不純物散乱の振る舞いを明らかにすることである。特に、±s 波超伝導という従来全く考慮されてこなかった超伝導対称性を仮定したとき、不純物散乱率がどのようになるのかを調べる。我々は、Kramer-Pesch 近似を用いて、始状態 $\boldsymbol{k}$ から終状態 $\boldsymbol{k}'$ へと不純物によって散乱された準粒子の不純物散乱率 $\Gamma_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ の表式を得る。そして、散乱前後で超伝導秩序変数の符号が変わらない場合 (符号保存散乱) と変わる場合 (符号反転散乱) で不純物散乱率がどう変化するかを調べる。

本章の構成について以下に述べる。第 2 節では、マルチバンド超伝導体に対するボルン近似と準古典近似について述べる。バンド間の Cooper ペアリングだけを仮定することで、シングルバンド系とほとんど同じやり方でマルチバンド系のボルン近似を考えることができる。第 3 節では、Kramer-Pesch 近似による単一渦糸コア中の不純物自己エネルギーを導出する。また得られた自己エネルギーの表式を用いて、渦糸コア中での不純物散乱率 $\Gamma_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ の解析的表式を導出する。第 4 節では、結果について述べる。我々はまず、符号保存散乱と符号反転散乱の両方の場合について、コヒーレンス効果の散乱角度依存性について議論する。その後、等方的 s 波、d 波、等方的 $\pm s$ 波の各超伝導対称性の場合に、不純物散乱率の $\boldsymbol{q} \equiv \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$ 依存性がどうなるかを、簡単な鉄系超伝導体を念頭においたモデルを使って調べる。第 5 節はまとめである。

4.2 Born 近似と準古典的アプローチ

4.2.1 軌道表示とバンド表示

二次元的な超伝導体を考えることにする。また、結晶の単位胞あたり n 個の原子軌道を持つ n 軌道系を考える。このとき、ハミルトニアンとして

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma,\mu,\nu} \epsilon_{\boldsymbol{k},\mu,\nu} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu\sigma} c_{\boldsymbol{k},\nu\sigma} + \sum_{\boldsymbol{k},\mu,\nu} \Delta_{\boldsymbol{k},\mu,\nu} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\nu\downarrow} + \text{h.c.}, \tag{4.1}$$

を導入する。ここで、$c^{\dagger}_{k\mu\sigma}$ は、μ 番目の軌道上のスピン σ 運動量 $\boldsymbol{k}$ を持つ電子を生成（消滅）させる演算子である。このハミルトニアンを $2n \times 2n$ の南部空間と軌道空間の行列表示にすると

$$\check{H}^{\text{o}}_{\text{N}}(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} \hat{H}^{\text{o}}(k_x, k_y) & \hat{\Delta}^{\text{o}}(k_x, k_y) \\ \hat{\Delta}^{\text{o}\dagger}(k_x, k_y) & -\hat{H}^{\text{o}}(k_x, k_y) \end{pmatrix}, \tag{4.2}$$

と書ける。この「軌道表示」は結晶の単位胞の原子軌道を基底としている。ここで、$\hat{H}^{\text{o}}$ は軌道空間での $n \times n$ 行列の常伝導状態のハミルトニアンであり、$\hat{\Delta}^{\text{o}}$ は超伝導秩序変数である。以後、添字「o」は原子軌道を基底とした行列を意味することとし、*hat* $\hat{a}$ は軌道空間の自由度を持つ $n \times n$ 行列、*check* $\check{a}$ は南部空間と軌道空間の自由度を持つ $2n \times 2n$ 行列を意味することとする。軌道表示における $2n \times 2n$ 行列の無摂動 Green 関数は

$$\check{G}^{\text{o}}_0(k_x, k_y; i\omega_n) = [i\omega_n \check{1} - \check{H}^{\text{o}}_{\text{N}}(k_x, k_y)]^{-1}. \tag{4.3}$$

と定義される。ここで、ω_n はフェルミオンの松原周波数である。

次に、「バンド表示」の $n \times n$ 行列のハミルトニアンを

$$\hat{H}^{\text{b}}(k_x, k_y) \equiv \hat{P}^{-1}(k_x, k_y) \hat{H}^{\text{o}}(k_x, k_y) \hat{P}(k_x, k_y), \tag{4.4}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_n \end{pmatrix}. \tag{4.5}$$

と定義して導入する。ここで λ_i $(i=1,2,\cdots,n)$ は i 番目に大きな固有値であり、$\hat{P}$ はハミルトニアン $\hat{H}^{\rm o}(k_x,k_y)$ の固有ベクトルからなるユニタリー行列である。この「バンド表示」での南部空間を含めた $2n\times 2n$ 行列のハミルトニアンは

$$\check{H}^{\rm b}_{\rm N}(k_x,k_y) \equiv \check{U}^{-1}(k_x,k_y)\check{H}^{\rm o}_{\rm N}(k_x,k_y)\check{U}(k_x,k_y), \tag{4.6}$$

$$= \begin{pmatrix} \hat{H}^{\rm b} & \hat{\Delta}^{\rm b} \\ \hat{\Delta}^{\rm b\dagger} & -\hat{H}^{\rm b} \end{pmatrix}, \tag{4.7}$$

と与えられる。ここで、

$$\check{U}(k_x,k_y) \equiv \begin{pmatrix} \hat{P}(k_x,k_y) & 0 \\ 0 & \hat{P}(k_x,k_y) \end{pmatrix}, \tag{4.8}$$

$$\hat{\Delta}^{\rm b} \equiv \hat{P}^{-1}\hat{\Delta}^{\rm o}\hat{P}. \tag{4.9}$$

である。よって、バンド表示での $2n\times 2n$ 行列の無摂動 Green 関数は

$$\check{G}^{\rm b}_0(k_x,k_y;i\omega_n) = \check{U}(k_x,k_y)^{-1}\check{G}^{\rm o}_0(k_x,k_y;i\omega_n)\check{U}(k_x,k_y). \tag{4.10}$$

となる。一般的には、$\hat{\Delta}^{\rm b}$ はバンド間ペアリングに由来する非対角要素が含まれている。

4.2.2 Born 近似

次に、多軌道系の不純物散乱を Born 近似で取り扱う。これは、強度の弱いたくさんの不純物がある状況を考えることを意味する。このとき、Born 近似での軌道表示での Green 関数は

$$\check{G}^{\rm o}(\boldsymbol{k}) = \check{G}^{\rm o}_0(\boldsymbol{k}) + \check{G}^{\rm o}_0(\boldsymbol{k})\check{\Sigma}^{\rm o}(\boldsymbol{k})\check{G}^{\rm o}_0(\boldsymbol{k}), \tag{4.11}$$

と書ける。ここで、

$$\check{\Sigma}^{\rm o}(\boldsymbol{k}) \equiv n_{\rm imp}\int \frac{d\boldsymbol{k}_1}{(2\pi)^2}\check{u}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)\check{G}^{\rm o}_0(\boldsymbol{k}_1)\check{u}(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}), \tag{4.12}$$

$$\check{u}(\boldsymbol{k}) \equiv \begin{pmatrix} \hat{u}(\boldsymbol{k}) & 0 \\ 0 & -\hat{u}(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix}. \tag{4.13}$$

を導入した。$n_{\rm imp}$ は不純物の密度、$\hat{u}(\boldsymbol{k})$ は不純物ポテンシャルである。バンド表示の Green 関数は式 (4.10) と式 (4.11) を用いれば

$$\check{G}^{\rm b}(\boldsymbol{k}) = \check{G}^{\rm b}_0(\boldsymbol{k}) + \check{G}^{\rm b}_0(\boldsymbol{k})\check{\Sigma}^{\rm b}(\boldsymbol{k})\check{G}^{\rm b}_0(\boldsymbol{k}), \tag{4.14}$$

と得られる。ここで、バンド表示の自己エネルギー $\check{\Sigma}^{\rm b}$ や不純物ポテンシャル $\check{v}$ を

$$\check{\Sigma}^{\rm b}(\boldsymbol{k}) \equiv n_{\rm imp}\int \frac{d\boldsymbol{k}_1}{(2\pi)^2}\check{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1)\check{G}^{\rm b}_0(\boldsymbol{k}_1)\check{v}(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}), \tag{4.15}$$

$$\check{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1) \equiv \check{U}(\boldsymbol{k})^{-1}\check{u}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)\check{U}(\boldsymbol{k}_1). \tag{4.16}$$

と定義した。ここで、軌道表示とバンド表示における不純物ポテンシャルの違いについて説明しておく。軌道表示の不純物ポテンシャル $\check{u}$ は $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ の関数であった。しかし、バンド表示の不純物ポテンシャル $\check{v}$ は、$\check{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1)$ と書けることからわかるように $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ の関数ではない。今回計算する物理量に関してはこの違いは重要ではない。しかし、不純物の種類や性質が大事な物理量を計算する際には、もともとの軌道表示においてどのような不純物ポテンシャルを考えているかを慎重に見極めてバンド表示の不純物ポテンシャルを導入しなければならない。さて、ペアリングとしてバンド内のペアリングが支配的であると仮定することによって、$\hat{\Delta}^{\rm b}$ の非対角（バンド間）要素を無視することができる。Cooper ペアの重心運動量がゼロになるような通常のペアリングを考えるのであれば、この仮定は妥当である。この仮定のもとでは、正常及び異常自己エネルギー $\hat{\Sigma}^{\rm b,A}(\boldsymbol{k})$ は

$$\hat{\Sigma}^{\rm b,N}_{ij}(\boldsymbol{k}) = n_{\rm imp}\int \frac{d\boldsymbol{k}_1}{(2\pi)^2}\sum_m \hat{v}_{im}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1)\hat{G}^{\rm b}_{0,mm}(\boldsymbol{k}_1)\hat{v}_{mj}(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}), \tag{4.17}$$

$$\hat{\Sigma}^{\rm b,A}_{ij}(\boldsymbol{k}) = n_{\rm imp}\int \frac{d\boldsymbol{k}_1}{(2\pi)^2}\sum_m \hat{v}_{im}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1)\hat{F}^{\rm b}_{0,mm}(\boldsymbol{k}_1)\hat{v}_{mj}(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}), \tag{4.18}$$

と書ける。ここで、i,j,k はバンドのインデックスである。また、Kopnin のテキストの notation にそろえる為に [198]

$$\hat{v}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1) \equiv \hat{P}(\boldsymbol{k})^{-1}\hat{u}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)\hat{P}(\boldsymbol{k}_1), \tag{4.19}$$

$$\check{G}^{\rm b}_0 \equiv -\begin{pmatrix} \hat{G}^{\rm b}_0 & \hat{F}^{\rm b}_0 \\ \hat{F}^{\rm b\dagger}_0 & -\hat{\bar{G}}^{\rm b}_0 \end{pmatrix}. \tag{4.20}$$

を定義した。そして、簡単のために摂動 Green 関数 $\check{G}^{\rm b}$ も無摂動 Green 関数 $\check{G}^{\rm b}_0$ と同様にバンド空間で対角的になっていると仮定する。例えば、2 バンドモデルにおける Green 関数は

$$\check{G} = \begin{pmatrix} G_\alpha & 0 & F_\alpha & 0 \\ 0 & G_\beta & 0 & F_\beta \\ -F^\dagger_\alpha & 0 & \bar{G}_\alpha & 0 \\ 0 & -F^\dagger_\beta & 0 & \bar{G}_\beta \end{pmatrix}. \tag{4.21}$$

と書ける [189, 217, 218, 219]。このような仮定を行うことで、無摂動 Green 関数も摂動 Green 関数もバンド空間で対角的なので、自己エネルギーもバンド空間で対角的にすることができる。

4.2.3 準古典 Green 関数

まず、$|\Delta_i| \ll E_F$ が成り立っていると仮定する。この関係式は、従来型超伝導体の多くの系で成り立っている。これまでの章でも述べたように、鉄系超伝導体においても、バンド幅が数 eV、超伝導秩序変数は 10meV 程度のオーダーなので、この関係式は成り立っている。この仮定下においては、準古典近似と呼ばれる近似法を用いることができる [198, 210, 211] 。

あるバンド m 上の Green 関数 $\hat{G}^{\rm b}_{0,mm}(\boldsymbol{k}_1)$ はフェルミ波数 $\boldsymbol{k}^m_{1F}$ の周りで局在しているので、バンド i 上の自己エネルギー $\hat{\Sigma}^{\rm b}_i(\boldsymbol{k})$ は

$$\hat{\Sigma}^{\rm b}_i(\boldsymbol{k}) \sim n_{\rm imp}\sum_m \int \frac{dS_{F,\hat{k}^m}}{v_{F,\hat{k}^m}}\hat{v}_{im}(\boldsymbol{k},\hat{k}_1)\left(\int d\xi_{k^m_1}\hat{G}^{\rm b}_{0,mm}(k_1)\right)\hat{v}_{mi}(\hat{k}_1,\boldsymbol{k}). \tag{4.22}$$

と書くことができる。ここで、$\hat{k}_1$ は $\boldsymbol{k}_1$ 方向の単位ベクトルであり、$v_{F,\hat{k}^m}$ は m バンド上でのフェルミ速度、$dS_{F,\hat{k}^m}$ は m バンド上でのフェルミ面積素である。次に、正常及び異常準古典 Green 関数 g,f を

$$\Delta(\boldsymbol{k}_F) \equiv \sum_m \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^m} \Delta_m(\boldsymbol{k}_F^m), \tag{4.23}$$

$$v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}'_F) \equiv \sum_{m,m'} \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^m} \delta_{\boldsymbol{k}'_F,\boldsymbol{k}_F^{m'}} \hat{v}_{mm'}(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}'_F), \tag{4.24}$$

$$g(\boldsymbol{k}_F) \equiv \sum_m \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^m} \oint d\xi_{k^m} \hat{G}^{\mathrm{b}}_{mm}(k^m), \tag{4.25}$$

$$f(\boldsymbol{k}_F) \equiv \sum_m \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^m} \oint d\xi_{k^m} \hat{F}^{\mathrm{b}}_{mm}(k^m), \tag{4.26}$$

と定義して導入する。ここで、$\oint d\xi_{k^m}$ は m バンド上のフェルミ面に近い極を取る積分を意味する。これらの関数を用いると、準古典近似における正常及び異常自己エネルギーはそれぞれ

$$\Sigma^{\mathrm{N}}(\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}} \langle v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}) g(\boldsymbol{k}_{1,F}) v(\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F) \rangle_{\mathrm{FS}}, \tag{4.27}$$

$$\Sigma^{\mathrm{A}}(\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}} \langle v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}) f(\boldsymbol{k}_{1,F}) v(\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F) \rangle_{\mathrm{FS}}, \tag{4.28}$$

と書くことができる。ここで、

$$\langle A(\boldsymbol{k}'_F) \rangle_{\mathrm{FS}} \equiv \int \frac{dS_F(\boldsymbol{k}'_F)}{v_F(\boldsymbol{k}'_F)} A(\boldsymbol{k}'_F). \tag{4.29}$$

をフェルミ面平均として定義した。式 (4.27) は

$$v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}^m) = \sum_{n,n'} \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^n} \delta_{\boldsymbol{k}_{1,F}^m,\boldsymbol{k}_F^{n'}} \hat{v}_{nn'}(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}^m) \tag{4.30}$$

$$= \sum_n \delta_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_F^n} \hat{v}_{nm}(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}^m) \tag{4.31}$$

$$g(\boldsymbol{k}_{1,F}^m) \equiv \sum_n \delta_{\boldsymbol{k}_{1,F}^m,\boldsymbol{k}_F^n} \oint d\xi_{k^n} \hat{G}^{\mathrm{b}}_{nn}(k^n), \tag{4.32}$$

$$= \oint d\xi_{k_1^m} \hat{G}^{\mathrm{b}}_{mm}(k_1^m) \tag{4.33}$$

と

$$\Sigma^N(\boldsymbol{k}_F^i) = \Sigma_i^{\mathrm{b}}(\boldsymbol{k}_F^i) \tag{4.34}$$

$$v(\boldsymbol{k}_F^i,\boldsymbol{k}_{1,F}^m) = \hat{v}_{im}(\boldsymbol{k}_F^i,\boldsymbol{k}_{1,F}^m) \tag{4.35}$$

を用いれば

$$\Sigma^{\rm N}(\boldsymbol{k}_F) = n_{\rm imp}\langle v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F})g(\boldsymbol{k}_{1,F})v(\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F)\rangle_{\rm FS}, \tag{4.36}$$

$$= n_{\rm imp}\int \frac{dS_F(\boldsymbol{k}_{1,F})}{v_F(\boldsymbol{k}_{1,F})} v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F})g(\boldsymbol{k}_{1,F})v(\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F) \tag{4.37}$$

$$= n_{\rm imp}\sum_m \int \frac{dS_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})}{v_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})} v(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}^m_{1,F})g(\boldsymbol{k}^m_{1,F})v(\boldsymbol{k}^m_{1,F},\boldsymbol{k}_F) \tag{4.38}$$

$$= n_{\rm imp}\sum_m \int \frac{dS_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})}{v_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})} \hat{v}_{im}(\boldsymbol{k}^i_F,\boldsymbol{k}^m_{1,F})g(\boldsymbol{k}^m_{1,F})\hat{v}_{mi}(\boldsymbol{k}^m_{1,F},\boldsymbol{k}^i_F) \tag{4.39}$$

$$= n_{\rm imp}\sum_m \int \frac{dS_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})}{v_F(\boldsymbol{k}^m_{1,F})} \hat{v}_{im}(\boldsymbol{k}^i_F,\boldsymbol{k}^m_{1,F})\left(\oint d\xi_{k^m_1}\hat{G}^{\rm b}_{mm}(k^m_1)\right)\hat{v}_{mi}(\boldsymbol{k}^m_{1,F},\boldsymbol{k}^i_F) \tag{4.40}$$

となり、確かに式 (4.22) を準古典近似 Green 関数 g,f を用いて書き表したものになっていることがわかる。ここで我々は、図 4.2 のような「有効シングルバンドフェルミ面」を導入した。これは、異なるバンド上 ($m \neq m'$) では $\boldsymbol{k}^m_F \neq \boldsymbol{k}^{m'}_F$ という関係が成り立つからである。その結果、フェルミ面上のある位置を波数ベクトル $\boldsymbol{k}_F$ で指定すれば、かならずバンドインデックスも一意に定まる。この関係式のおかげで、n バンド系をバンドインデックスを無視してシングルバンド系とみなすことができ、$n \times n$ の行列であった *hat* $\hat{a}$ はスカラー a と置き換えることができる。

準古典近似においては、自己エネルギーは局所的な物理量 $\Sigma(\boldsymbol{k}_{\rm F},\boldsymbol{r})$ で定義することができる [198]。この自己エネルギー $\Sigma(\boldsymbol{k}_{\rm F},\boldsymbol{r})$ はある場所 $\boldsymbol{r}$ における波数 $\boldsymbol{k}_F$ の準粒子が持つ自己エネルギーであるが、このような定義ができるのは、準古典近似による運動方程式は波数に関して独立な方程式 (Eilenberger 方程式) となっているからである。準古典 Green 関数も同様に局所的な物理量 $g(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{r})$ として定義できるとすれば、この $g(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{r})$ を式 (4.27) に代入すれば非一様系での局所的な自己エネルギー $\Sigma(\boldsymbol{k}_{\rm F},\boldsymbol{r})$ を計算することができる。

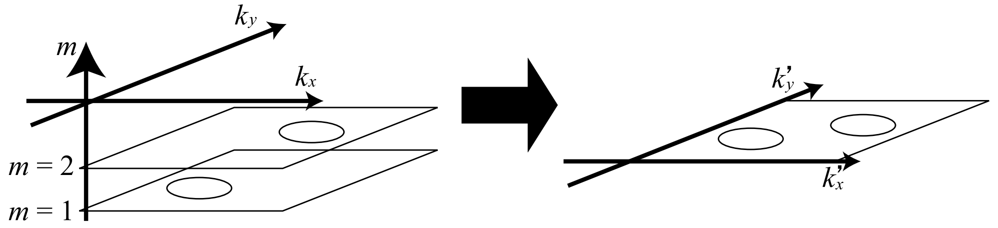


図 4.2: 有効フェルミ面の模式図。

南部空間の 2×2 の行列形式で定義された準古典 Green 関数 $\check{g}$ を

$$\check{g}(z,\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{r}) \equiv \begin{pmatrix} g & f \\ -\tilde{f} & -g \end{pmatrix}, \tag{4.41}$$

のように導入する。以後、*check* $\check{a}$ は 2×2 の行列であるとする。ここで、$\check{g}$ は、複素周波数 z、フェルミ波数 $\boldsymbol{k}_F$、実空間座標 $\boldsymbol{r} = r(\cos\phi,\sin\phi)$ の関数である。この準古典 Green 関数が従う運動方程式 (Eilenberger 方程式) は

$$-i\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)\cdot\boldsymbol{\nabla}\check{g} = \left[z\check{\tau}_3 - \check{\Delta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}_F) - \check{\Sigma},\check{g}\right], \tag{4.42}$$

であり、規格化条件は

$$\check{g}^2 = -\pi^2 \check{1}. \tag{4.43}$$

である。ここで、$\check{\Delta}$ は

$$\check{\Delta}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_F) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_F) \\ -\Delta^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_F) & 0 \end{pmatrix}, \tag{4.44}$$

与えられ、$\check{\tau}_3$ は南部空間でのパウリ行列である。この章では、$\check{g}$ は変数 z の複素上半面で解析的な関数であると考える。よって、正数 δ を用いて $z = \epsilon + i\delta$ とすると、遅延 Green 関数が得られる。さて、式 (4.42) を解く為に便利な変数 a,b を導入することにする [213, 220, 221, 222, 223, 224]。この変数 a,b は

$$\check{g} = \frac{-i\pi}{1+ab} \begin{pmatrix} 1-ab & 2ia \\ -2ib & -(1-ab) \end{pmatrix}. \tag{4.45}$$

と $\check{g}$ と関連づけられており、Riccati タイプの微分方程式

$$\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F) \cdot \boldsymbol{\nabla} a = -2(-iz + i\Sigma_{11})a - a^2(\Delta^* - \Sigma_{21}) + (\Delta + \Sigma_{12}), \tag{4.46}$$

$$\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F) \cdot \boldsymbol{\nabla} b = +2(-iz + i\Sigma_{11})b + b^2(\Delta + \Sigma_{12}) - (\Delta^* - \Sigma_{21}). \tag{4.47}$$

の解である。これら a,b は規格化条件 (4.43) を自動的に満たす（付録 C を参照。）。簡単のため、この章では超伝導ペア関数の関数系がある形で与えられている場合の Riccati 方程式を解く。

4.3 Kramer-Pesch 近似 (KPA)

我々は、Kramer-Pesch 近似 (KPA) を用いて単一渦糸中での不純物自己エネルギーを計算することにする [166, 213, 225] 。KPA の詳細な導出については付録 D にまとめることとして、この章では簡単に述べる。式 (4.46)(4.47) は $\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{\nabla}$ という形でしか $\boldsymbol{\nabla}$ が含まれないので、フェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)$ に平行な直線を考えることで一次元問題に帰着することができる。結晶軸 X と Y に沿った単位ベクトルをそれぞれ $\hat{\boldsymbol{a}}$ と $\hat{\boldsymbol{b}}$ とし、

$$\boldsymbol{r} = X\hat{\boldsymbol{a}} + Y\hat{\boldsymbol{b}}, \tag{4.48}$$

$$\equiv s\hat{\boldsymbol{v}} + y\hat{\boldsymbol{u}}, \tag{4.49}$$

$$r \equiv \sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{s^2 + y^2}, \tag{4.50}$$

$$\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{v}} \\ \hat{\boldsymbol{u}} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \cos\theta_v & \sin\theta_v \\ -\sin\theta_v & \cos\theta_v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{a}} \\ \hat{\boldsymbol{b}} \end{pmatrix}. \tag{4.51}$$

というフェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)$ に平行な座標系 (s, y) を導入する。ここで、θ_v は $\hat{\boldsymbol{a}}$ とフェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)$ がなす角度である。

Kramer-Pesch 近似では、Riccati 方程式の係数 a,b を、エネルギー ϵ とインパクトパラメータ y で摂動展開する[1]。渦糸の近くにおいて、超伝導ペア関数をインパクトパラメータ y に関して一次

[1]付録 D で示すように、Kramer-Pesch の原論文を Riccati 形式に直すと、エネルギー ϵ と超伝導ギャップの虚部による摂動展開とみなせることがわかっている。この章では、すでに発表した論文で用いた従来型 KPA を使用する。

までで展開すると

$$\Delta(\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{r}) = f(|s|)d(\boldsymbol{k}_F)\Delta_\infty \mathrm{sign}(s)e^{i\theta_v}\left(1+i\frac{y}{s}\right). \tag{4.52}$$

$$\equiv \Delta_0+\Delta_1 \tag{4.53}$$

となる。ここで、$f(s)$ はペアポテンシャルの大きさの実空間依存性を記述する関数であり $f(0)=0$ かつ $\lim_{s\to\infty} f(s)=1$ である。$d(\boldsymbol{k}_F)$ は運動量空間でのペアポテンシャルの変動を記述する関数である。付録 D から [213, 225]、a と b は

$$a_0 = -\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))e^{i\theta_v}, \tag{4.54}$$

$$b_0 = \mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))e^{-i\theta_v}, \tag{4.55}$$

$$a_1(s) = \frac{e^{u(s)}}{|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|}\int_{-\infty}^{s} ds'\left(2ia_0(\epsilon-\tilde{\Sigma})+2i\frac{y}{s'}\Delta_0\right)e^{-u(s')}, \tag{4.56}$$

$$b_1(s) = \frac{e^{u(s)}}{|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|}\int_{\infty}^{s} ds'\left(-2ib_0(\epsilon-\tilde{\Sigma})+2i\frac{y}{s'}\Delta_0^\dagger\right)e^{-u(s')}, \tag{4.57}$$

$$u(s) = \frac{2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty}{|v_F(\boldsymbol{k}_F)|}\int_0^{|s|} ds' \tanh(s/\xi). \tag{4.58}$$

となる。ここで、$\tilde{\Sigma}$ を $\tilde{\Sigma}$

$$\tilde{\Sigma}(s,\boldsymbol{k}_F) \equiv \Sigma_{11} - \frac{i}{2}\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))\left(e^{i\theta_v}\Sigma_{21}+e^{-i\theta_v}\Sigma_{12}\right), \tag{4.59}$$

と定義して導入した。また、$f(s)=\tanh(s/\xi)$ とした。低エネルギーかつ渦糸近傍において、Green 関数は [213, 225]

$$\check{g} \sim \frac{-2\pi i}{a_1b_0+a_0b_1}\check{M}, \tag{4.60}$$

$$\check{M} \equiv \begin{pmatrix} 1 & ia_0 \\ -ib_0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{4.61}$$

と書ける。この Green 関数の分母 $a_1b_0+a_0b_1$ は[2]

$$a_1b_0+a_0b_1 = \frac{2Ce^{u(s)}}{|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|}\left(\epsilon - 2y\frac{|d(\boldsymbol{k}_F)|^2\Delta_\infty^2}{|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|} - \Sigma_k\right). \tag{4.62}$$

と書ける。ここで、$C \equiv |\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|/(2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty)$ と定義した。Σ_k は

$$\Sigma_k = \frac{1}{C}\int_{-\infty}^{\infty} ds\tilde{\Sigma}(s)e^{-u(s)}, \tag{4.63}$$

$$\gamma_k = \mathrm{Im}\,\Sigma_k, \tag{4.64}$$

であり、エネルギーに対して補正をかける項であるから、「有効不純物自己エネルギー」と考えてよい。この自己エネルギー Σ_k は、渦糸の近傍での運動量 $\boldsymbol{k}$ を持つ準粒子が感じる不純物効果を意味している [213]。

[2] 付録 D 参照。

次に、Born 近似での不純物由来の自己エネルギーの虚部を求めることにする。自己エネルギーの虚部は準粒子の寿命の逆数を表しており、不純物散乱がどの程度強いかを見る指標となる。pure な超伝導体 ($\Sigma_k = 0$) において、渦糸コア近傍の Green 関数は KPA を用いると

$$\check{g}_0(s, \boldsymbol{k}_F, \epsilon) = \frac{\pi|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|e^{-u(s)}}{C(\boldsymbol{k}_F)} \frac{\epsilon - E(y, \boldsymbol{k}_F) - i\delta}{(\epsilon - E(y, \boldsymbol{k}_F))^2 + \delta^2} \check{M}, \tag{4.65}$$

と書ける。ここで、

$$E(y, \boldsymbol{k}_F) \equiv y \frac{2\Delta_\infty^2 |d(\boldsymbol{k}_F)|^2}{|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|}. \tag{4.66}$$

を定義した。この式 (4.65) を Born 近似での自己エネルギーの表式 (4.27) に代入すると、式 (4.46)(4.47) 中の正常及び異常自己エネルギー Σ_{ij} は

$$\Sigma_{ij}(s, y, \boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}} \left\langle v_{\boldsymbol{k}_F, \boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F}, \boldsymbol{k}_F} \frac{\pi|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_{1,F})|e^{-u(s'')}}{C(\boldsymbol{k}_{1,F})} \frac{\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}) - i\delta}{(\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}))^2 + \delta^2} \check{M}_{ij} \right\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{4.67}$$

となる。ここで、$\boldsymbol{k}_{1,F}$ の方向に沿った軸を持つ座標系 (s'', y'):

$$y' = s \sin(\theta_v - \theta_{v'}) + y \cos(\theta_v - \theta_{v'}), \tag{4.68}$$

$$s'' = s \cos(\theta_v - \theta_{v'}) - y \sin(\theta_v - \theta_{v'}), \tag{4.69}$$

を導入した。そして、$\theta_{v'}$ はベクトル $\hat{\boldsymbol{a}}$ とフェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{k}_{1,F}$ のなす角度である。ゆえに、$\tilde{\Sigma}$ の虚部 $\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s, \boldsymbol{k}_F)$ は、$\delta \to 0$ のとき

$$\begin{aligned} \mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s, y, \boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}} \Big\langle & v_{\boldsymbol{k}_F, \boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F}, \boldsymbol{k}_F} \frac{\pi^2 |\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_{1,F})| e^{-u(s'')}}{C(\boldsymbol{k}_{1,F})} \\ & \times \delta(\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}))(1 - \mathrm{sign}[d(\boldsymbol{k}_F) d(\boldsymbol{k}_{1,F})] \cos(\theta_v - \theta_{v'})) \Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \end{aligned} \tag{4.70}$$

となる。次に Σ_k を求めるため s で積分を行う。その際、デルタ関数 $\delta(\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}))$ を

$$\delta(\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F})) = \frac{\delta(s - s_0)}{\left| \frac{\partial E}{\partial s}|_{s=s_0} \right|} \tag{4.71}$$

$$s_0(k, k') = \frac{\epsilon}{\sin(\theta_v - \theta_{v'})} \left(\frac{|\boldsymbol{v}_F(k')|}{2\Delta_\infty^2 |d(k')|^2} - \frac{|\boldsymbol{v}_F(k)|}{2\Delta_\infty^2 |d(k)|^2} \cos(\theta_v - \theta_{v'}) \right), \tag{4.72}$$

と変形すると、

$$\gamma_k = n_{\mathrm{imp}} \langle v_{k,k'} v_{k',k} \, (1 - \ \mathrm{sign}[d(k)d(k')] \cos(\theta_v - \theta_{v'})) \, \frac{2\pi^2}{|\sin(\theta_v - \theta_{v'})|} \frac{|d(k)|}{|d(k')|} \frac{|\boldsymbol{v}_F(k')|}{|\boldsymbol{v}_F(k)|} e^{-u(s_0)} e^{-u(s_0')} \rangle_{\mathrm{FS}}, \tag{4.73}$$

が得られる。ここで、

$$s_0'(k, k') \equiv s_0(k, k') \cos(\theta_v - \theta_{v'}) - \epsilon \frac{|\boldsymbol{v}_F(k)|}{2\Delta_\infty^2 |d(k)|^2} \sin(\theta_v - \theta_{v'}). \tag{4.74}$$

と定義した。ゆえに、渦糸コア中に置いて、初期状態に運動量 $\boldsymbol{k}$ を持つ準粒子が運動量 $\boldsymbol{k}'$ の状態へと散乱された時の不純物散乱率 $\Gamma_{k,k'}$ は

$$\Gamma_{k,k'} = n_{\rm imp} v_{k,k'} v_{k',k} \left(1 - \ {\rm sign}[d(k)d(k')]\cos(\theta_v - \theta_{v'})\right) \frac{2\pi^2}{|\sin(\theta_v - \theta_{v'})|} \frac{|d(k)|}{|d(k')|} \frac{|\boldsymbol{v}_F(k')|}{|\boldsymbol{v}_F(k)|} e^{-u(s_0)} e^{-u(s_0')}. \tag{4.75}$$

となる。そして、渦糸コア中での不純物散乱によるコヒーレンス因子は

$$1 - \ {\rm sign}[d(k)d(k')]\cos(\theta_v - \theta_{v'}). \tag{4.76}$$

と表すことができる。式 (4.75) の不純物散乱率は、不純物散乱の行列要素 $v_{k,k'} v_{k',k}$、散乱角 $(\theta_v - \theta_{v'})$、散乱の前後の超伝導秩序変数の位相 ${\rm sign}[d(k)d(k')]$ に主に依っていることがわかる。

不純物散乱率 $\Gamma_{k,k'}$ は、運動量 $\boldsymbol{k}$ と $\boldsymbol{k}'$ の準粒子の局所状態密度の積にも依っている。局所状態密度は準粒子のインパクトパラメータで特徴づけることができる。運動量 $\boldsymbol{k}$ を持つ準粒子は渦糸コアの周りで束縛状態を形成する。Kramer-Pesch 近似においては、インパクトパラメータ y と束縛状態のエネルギー ϵ は

$$y \propto \epsilon \frac{2|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)|}{|d(\boldsymbol{k}_F)|^2 \Delta_\infty^2} \tag{4.77}$$

という関係を持つ[3]。この式は、各準粒子が渦糸コアから y だけ離れた一本の trajectory を持ち、局所状態密度はその trajectory の包絡線で理解できることを意味している [225] 。等方的 s 波シングルバンド超伝導体においては、上式が運動量依存性を持たないために、渦糸コア近傍での局所状態密度のパターンは円形となる [225] 。複数のフェルミ面を持つフルギャップ超伝導体においては、上式の $|d(\boldsymbol{k}_F)|$ がフェルミ面ごとに異なるために、渦糸コア近傍での局所状態密度は複数の円状のパターンからなる。いずれにしても、どちらの場合でも、Andreev 束縛状態を形成する準粒子の trajectory を明確に定義できるので（図 4.3)、渦糸コア中でどのような散乱プロセスが支配的かを詳細に調べることができる。

4.4 解析計算結果

4.4.1 符号保存散乱：sign-conserved scattering

まず、$d(k)d(k') > 0$ の場合を考える。この場合、散乱の前後でペア関数の符号は変化しない。不純物散乱行列 $v_{k,k'} v_{k',k}$ の運動量依存性がそれほど大きくないとき、散乱角 $(\theta_v - \theta_{v'})$ に依存して不純物散乱率は変化する。式 (4.75) の散乱角依存性 $(\theta_v - \theta_{v'})$ は

$$\Gamma_{k,k'} \propto \frac{1 - \cos(\theta_v - \theta_{v'})}{|\sin(\theta_v - \theta_{v'})|}. \tag{4.78}$$

と書ける。ここで、分子はコヒーレンス因子、分母は状態密度からの寄与を表している。上式を見てわかるのは、前方散乱 $(\theta_v - \theta_{v'} = 0)$[4]は、コヒーレンス因子がゼロ：

$$\frac{1 - \cos(\theta_v - \theta_{v'})}{|\sin(\theta_v - \theta_{v'})|} \sim |\theta_v - \theta_{v'}|. \tag{4.79}$$

[3]付録 D 参照。

[4]通常用いる前方散乱は運動量変化が少ない散乱を意味するが、ここではフェルミ速度が散乱の前後でほとんど変化しない散乱を前方散乱と定義している。

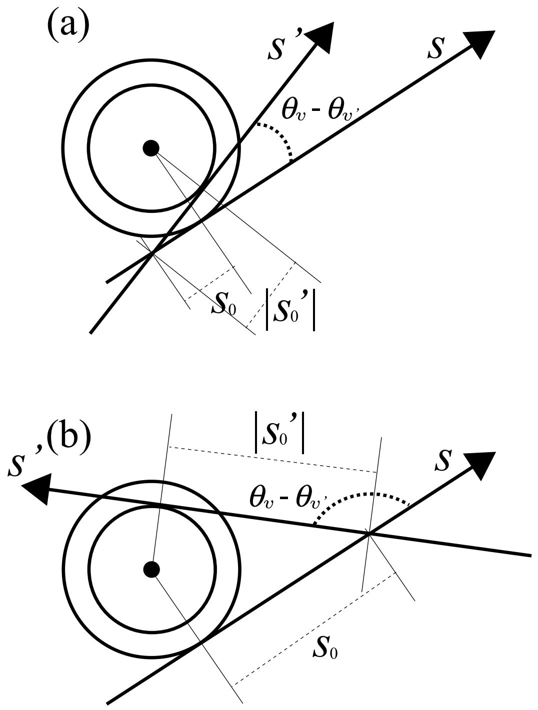


図 4.3: 低エネルギー領域での単一渦糸コア周りで生じる不純物散乱の模式図。(a) 前方散乱。(b) 後方散乱。

になるために完全に抑制されるということである。一方、後方散乱の場合には $(\theta_v - \theta_{v'} = \pi)$、分子が有限で分母がゼロになるので不純物散乱率は発散してしまうように一見思える。しかし、式 (4.75) には $\exp(-u(s'_0))$ という因子があるので、後方散乱もゼロになる。図 4.3(b) を見ればわかるように、後方散乱が起きる場所はほとんどの場合渦糸コアから遠く離れており $(s'_0 \gg \xi_0)$、準粒子状態密度が小さいために不純物散乱率も小さい。

4.4.2 符号反転散乱：sign-reversed scattering

散乱の前後で超伝導秩序変数が変化する $(d(k)d(k') < 0)$ 場合、式 (4.75) の散乱角依存性 $(\theta_v - \theta_{v'})$ は

$$\Gamma_{k,k'} \propto \frac{1+\cos(\theta_v - \theta_{v'})}{|\sin(\theta_v - \theta_{v'})|}. \tag{4.80}$$

と書ける。まず、後方散乱の場合 $(\theta_v - \theta_{v'} = \pi)$、$\exp(-u(s'_0))$ がゼロになりかつコヒーレンス因子もゼロなので、不純物散乱は完全に抑制される。一方、前方散乱の場合 $(\theta_v - \theta_{v'} = 0)$、式 (4.80) の分子が有限で分母がゼロになるため、不純物散乱は極めて大きくなる。式 (4.80) の分母は状態密度に由来する。図 4.3(a) を見ると、前方散乱は渦糸コア近傍で起こりうる散乱であることがわかる。

ここで、非常に大きな不純物散乱率をもたらす「符号反転前方散乱」はシングルバンド超伝導体ではほとんど起きないことを指摘しておく。なぜなら、シングルバンド超伝導体においては、運動量空間中でお互いに近い準粒子が前方散乱を起こし、運動量空間中で近い準粒子のペア関数の符号は同じであるために、その前方散乱は符号保存散乱であるからである。一方、鉄系超伝導体のように電子面とホール面を持つようなマルチバンド超伝導体においては、バンド間の散乱が符号反転前方散乱になりうる。二つのフェルミ面上の超伝導秩序変数の符号が異なっているような符号反転 s 波であれば、不純物散乱の $\boldsymbol{q}$ 依存性が異常となる可能性がある。なぜなら、符号反転前方散乱の強度が他の散乱と比べて非常に大きいからである。ここで、$\boldsymbol{q} \equiv \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$ は散乱前後の準粒子の運動量の差と定義した。

4.5 鉄系超伝導体への応用

4.5.1 モデル

鉄系超伝導体の簡単化したモデルとして 2 バンド超伝導体を考え、その不純物散乱の $\boldsymbol{q}$ 依存性 $\Gamma_{k,k+q}$ を調べることにする。この節では、鉄系超伝導体が複数のフェルミ面を持っていることを考慮し [35] 、二つのホール面と二つの電子面を持った図 4.4 のような系を考えることにする。この図 4.4 では結晶軸を 45° 回転させている。ホール的フェルミ面 α_1 (α_2) は中心が $(k_x, k_y) = (0, 0)$ である直径 $1.2/\sqrt{2}$ $(0.6/\sqrt{2})$ の円である。電子的フェルミ面 β_1 (β_2) は中心が $(k_x, k_y) = (\pi/\sqrt{2}, \pi/\sqrt{2})$ $((k_x, k_y) = (-\pi/\sqrt{2}, \pi/\sqrt{2}))$ である直径 $0.8/\sqrt{2}$ の円である。簡単のため、フェルミ速度の大きさは運動量空間で等方的 $(|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k})| = 1)$ であるとする。また、不純物散乱行列 $v_{k,k'}v_{k',k}$ はその平均で置き換えることにする $(v_{k,k'}v_{k',k} = 1)$。今回計算する不純物散乱率の場合、この仮定は $v_{k,k'}v_{k',k}$

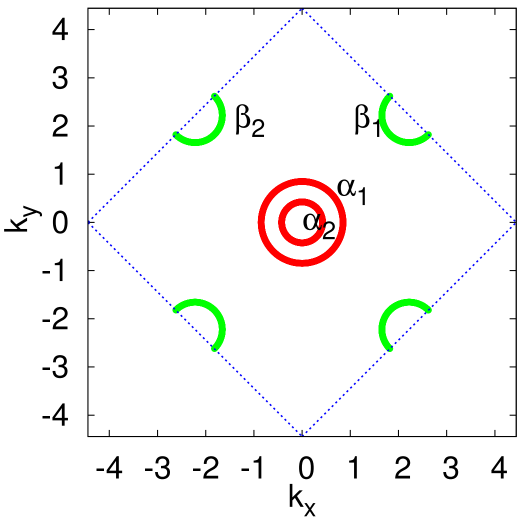


図 4.4: 二つのホール面 α_1, α_2 と二つの電子面 β_1, β_2。青い点線による四角は第一ブリルアンゾーンを意味する。

が有限でありさえすれば定性的に妥当な結果を与える。なぜなら、「符号反転前方散乱」が起きるような領域では $v_{k,k'}v_{k',k}$ 以外の因子が極めて大きくなり、$v_{k,k'}v_{k',k}$ の依存性にはほとんど依らないからである。我々は三つの異なる超伝導秩序変数対称性

- 等方的 s 波超伝導: $d(\boldsymbol{k}) = 1$
- d 波超伝導: $d(\boldsymbol{k}) = 2k_xk_y/(k_x^2 + k_y^2)$ (図 4.5(a))
- 等方的 $\pm s$ 波超伝導: $d(\boldsymbol{k}) = -1(\alpha$ バンド)、$d(\boldsymbol{k}) = 1(\beta$ バンド) (図 4.5(b))

を考える。

4.5.2 等方的 s 波超伝導

まず始めに、等方的 s 波超伝導を考える。この場合には、すべての散乱が符号保存散乱である。図 4.6 に示すように、不純物散乱率は $\boldsymbol{q}$ 空間のすべての場所で有限値である。この結果は 4.4.1 節の結果とコンシステントである。図 4.6 中の x 軸である q_x が最大値 $q_{x\max}$ を取る場合は、このモデルの場合、始状態として図 4.4 中の左上のフェルミ面上で一番小さな k_x を持つ点 $(k_x = k_{x\min})$ を選び、終状態として右上のフェルミ面上で一番大きな k_x を持つ点 $(k_x = k_{x\max} = -k_{x\min})$ を選んだ場合であり、そのときの値は $q_{x\max} = 2k_{x\min} \sim 5$ である。q_y に関しても同様である。

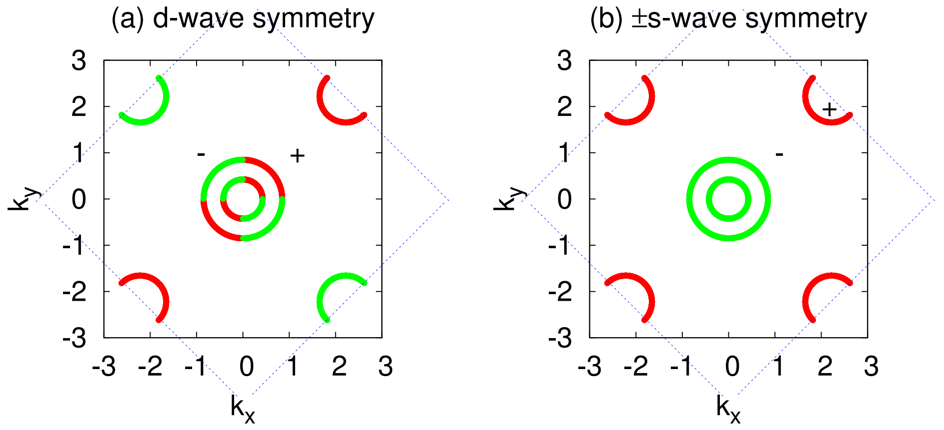


図 4.5: ペア数の符号の模式図。(a):d 波超伝導。(b):$\pm s$ 波超伝導。青い点線は第一ブリルアンゾーンの境界線。

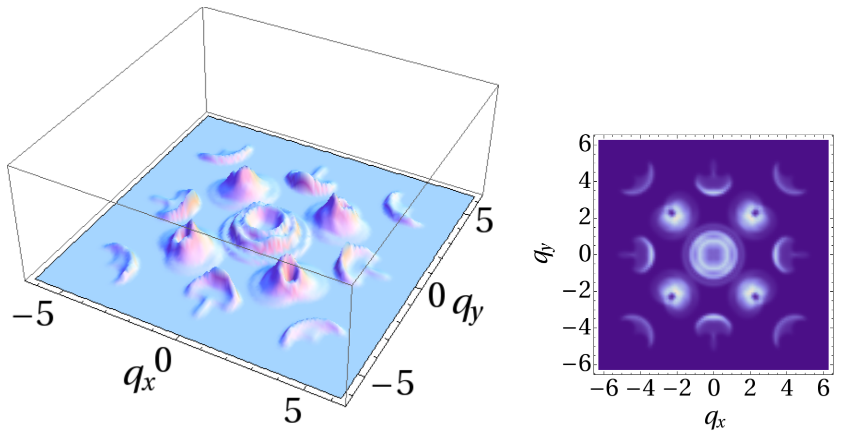


図 4.6: 等方的 s 波超伝導体における不純物散乱率 $\Gamma_{k,k+q}$ の $\boldsymbol{q}$ 依存性。エネルギーは $\epsilon = 0.3\Delta_\infty$ とした。

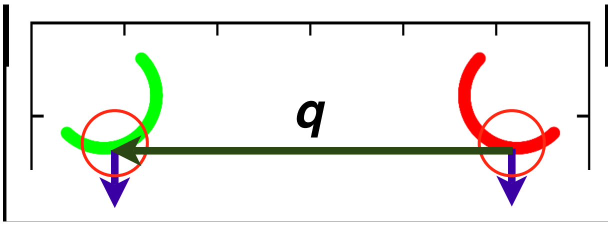


図 4.7:　d 波超伝導において符号反転前方散乱が起きる例。

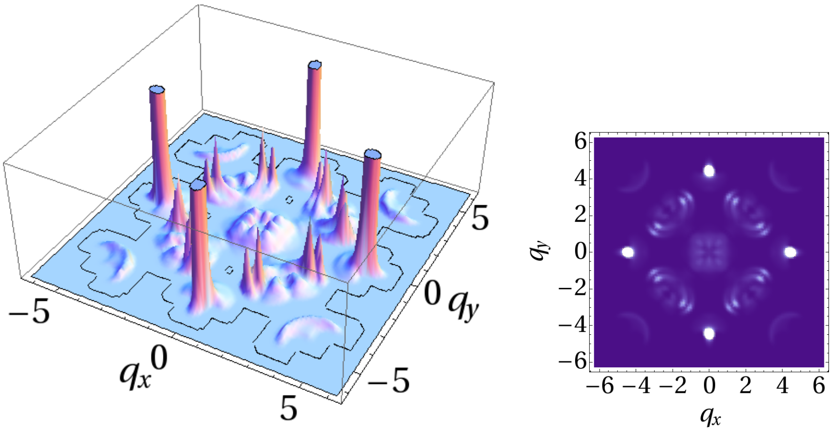


図 4.8:　d 波超伝導体における不純物散乱率 $\Gamma_{k,k+q}$ の $\boldsymbol{q}$ 依存性。$d(\boldsymbol{k} = 2k_x k_y/(k_x^2 + k_y^2)$。エネルギーは $\epsilon = 0.3\Delta_\infty$ とした。

4.5.3　d 波超伝導

次に、我々は図 4.5(a) に示される d 波超伝導を考える。この場合、β_1 フェルミ面と β_2 フェルミ面の準粒子の散乱が主として効いてくる。なぜなら、この二つのフェルミ面間の散乱のいくつかは符号反転前方散乱だからである。具体的には、β_2 フェルミ面上での $(k_x, k_y) = (\pi, \pi - 0.8)/\sqrt{2}$ $(\theta_v = -\pi/2)$ から β_2 フェルミ面上での $(k_x, k_y) = (-\pi, \pi - 0.8)/\sqrt{2}$ $(\theta_{v'} = -\pi/2)$ への散乱は符号反転前方散乱である（図 4.7）。ここで、我々は $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v}'$ が成り立つものを「前方散乱」と定義している。式 (4.80) から、このような散乱においては、不純物散乱率は発散することがわかる。図 4.8 に示すように、不純物散乱率の $\boldsymbol{q}$ 依存性は対応する $\boldsymbol{q}$ において大きなピークを持つ。一般的には、d 波超伝導体においては、符号反転前方散乱に対応するピークの有無や場所は、フェルミ面の形状やフェルミ速度の方向の異方性に強く依存する。例えば、β フェルミ面の形状を円形から楕円形に変化させたとき、図 4.7 の $\boldsymbol{q}$ でつながれた準粒子のフェルミ速度は同じ向きにならない。

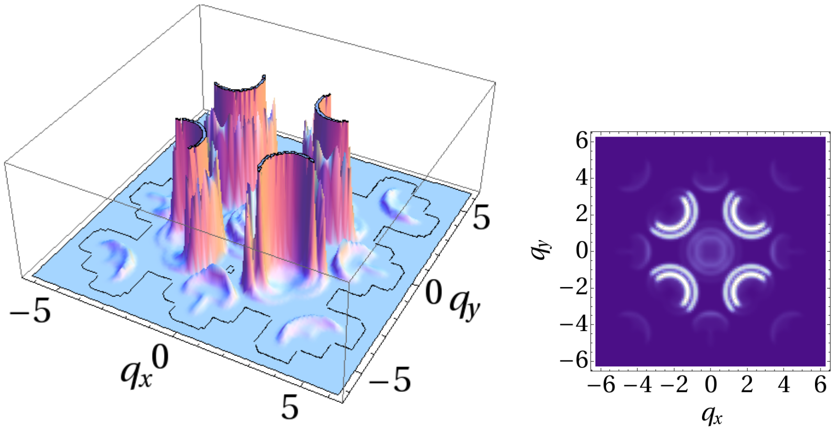


図 4.9: 等方的 $\pm s$ 波超伝導体における不純物散乱率 $\Gamma_{k,k+q}$ の $\boldsymbol{q}$ 依存性。エネルギーは $\epsilon = 0.3\Delta_\infty$ とした。

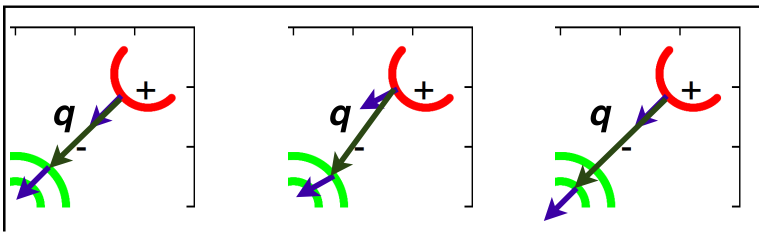


図 4.10: $\pm s$ 波超伝導において符号反転前方散乱が起きる例。

4.5.4 等方的 $\pm s$ 波超伝導

最後に、我々は図 4.5(b) に示される等方的 $\pm s$ 波超伝導体を考える。この場合、バンド間散乱が不純物散乱率に主要な寄与をする。図 4.9 には、$\boldsymbol{q}$ 空間においてアーク状の強い強度分布が見られる。このアーク状の強度分布は、α_1 あるいは α_2 のフェルミ面上の準粒子が β_1 あるいは β_2 の準粒子へと符号反転前方散乱された結果生じている（図 4.10 参照。)。 符号反転前方散乱が起きる $\boldsymbol{q}$ 空間での領域は、$\pm s$ 波超伝導体の方が d 波超伝導体よりも広い。$\pm s$ 波超伝導体はその定義からつねに二つ以上のフェルミ面を持つため、符号反転前方散乱は起きやすい。式 (4.80) にあるように、符号反転散乱においてもっとも重要な因子の一つは散乱の前後におけるフェルミ速度の方向である。鉄系超伝導体のような電子面とホール面のフェルミ面を持つ系では、お互いのフェルミ面の形状が似ていれば似ているほど、フェルミ速度の方向が同じ領域が増えるので、$\boldsymbol{q}$ 空間での強い強度分布の領域が広くなる。なお、アーク状領域がちょうど半円になっているのは始状態と終状態のブリルアンゾーンの切り方に由来するものであり、適当なブリルアンゾーンを選べば円形にすることもできる[5]

[5] どのようなブリルアンゾーンを選ぶかには任意性があるが、その任意性は物理的な結果に影響を与えない。

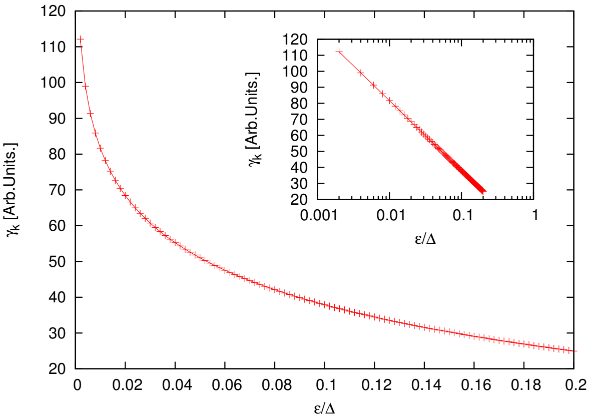


図 4.11: 準粒子の寿命に関係する量 γ_k のエネルギー依存性。等方的 ±s 波の場合。

4.6 議論

我々の KPA を用いた不純物散乱率の計算方法は、三次元系にも容易に拡張できる。拡張する為には、方程式上でのフェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F$ を、渦糸に垂直な平面上にフェルミ速度ベクトルを射影したベクトルに置き換えればよい [225]。三次元系の Riccati 方程式 (4.46)(4.47) は、渦糸方向に並進対称性があるために二次元系の Riccati 方程式と同じ形になる。

準粒子の寿命 γ_k のエネルギー依存性を議論する。今回考えているような簡単なモデルにおいては、式 (4.63) 中の s 積分よりも先に式 (4.70) に含まれるフェルミ面積分を実行することができ（付録 C 参照)、

$$\gamma_k(\epsilon) = 4\pi \int_0^\infty \sum_{n'} k_{n'} \frac{v_{F,n'}}{v_{F,n}} e^{-u(s)} e^{-u(s')} \frac{4s^2 + \epsilon^2 v_{F,n}^2 - \mathrm{sign}[d_n d_{n'}]\epsilon^2 v_{F,n} v_{F,n'}}{|s'|(4s^2 + \epsilon^2 v_{F,n}^2)} \frac{|\mathrm{Re}\, s'|}{|s'|} \tag{4.81}$$

$$s' \equiv \sqrt{s^2 + 4\epsilon^2 (v_{F,n} - v_{F,n'})} \tag{4.82}$$

が得られる。ここで、$n(= 1, 2, 3, 4)$ は各フェルミ面 $(\alpha_1,\ \alpha_2,\ \beta_1,\ \beta_2)$ を表すインデックスである。また、d_n は n 番目のフェルミ面上の超伝導ギャップの大きさであり、±s 波超伝導では $d_{1,2} = -1$, $d_{3,4} = 1$ である。また、$\Delta_\infty = 1$ とおいてある。$v_{F,n}$ は n 番目のフェルミ面の準粒子のフェルミ速度の大きさであり、$v_{F,1} = v_{F,2}$, $v_{F,3} = v_{F,4}$ and $v_{F,1} = 0.8 v_{F,3}$ を仮定した。k_n は n 番目のフェルミ面の半径である。本来 γ_k はインパクトパラメータ y にも依るのだが、ここでは、一番大きな γ_k を考える為に、クリーンリミットで束縛状態を作るときのエネルギー ϵ とインパクトパラメータ y の関係 $y = 2|v_F|\epsilon$ を用いた。図 4.11 に示すように、γ_k は $\epsilon \to 0$ で log 発散する。この結果は、通常の s 波超伝導体の場合における結果とコンシステントである [226]。

我々の数値計算結果は超伝導ギャップの大きさがバンド間で異なっていたりフェルミ面上で異方的になっていたとしても定性的には変わらない。なぜなら、超伝導ギャップの大きさの異方性は、式 (4.75) を見ればわかるように、散乱前後の超伝導ギャップの大きさの比 $|d(k)|/|d(k')|$ を通じて不純物散乱率に影響を与えるからである。式 (4.75) には $e^{-u(s_0)} e^{-u(s_0')}$ という始状態と終状態の状態密度の積による寄与が含まれている。この因子には s_0,s_0' が含まれており、s_0,s_0' には超伝導ギャッ

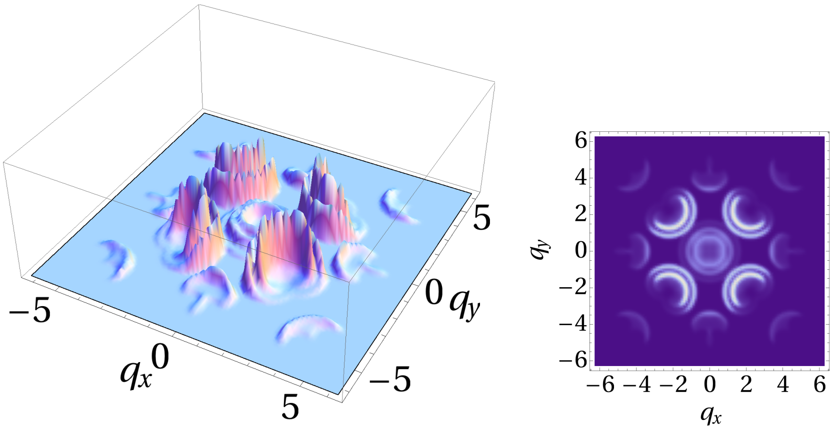


図 4.12: 等方的 $\pm s$ 波超伝導体における不純物散乱率 $\Gamma_{k,k+q}$ の $\boldsymbol{q}$ 依存性。エネルギーは $\epsilon = 0.3\Delta_\infty$ とした。フェルミ速度の大きさは、$\alpha_{1,2}$ フェルミ面上のフェルミ速度の大きさ $v_{F,n}(n = 1,2)$ が $\beta_{1,2}$ フェルミ面上のフェルミ速度の大きさ $v_{F,m}(m = 3,4)$ よりも小さいとした ($v_{F,n} = 0.8v_{F,m}$)。

プの大きさの情報 $|d(k)|$,$|d(k')|$ やフェルミ速度の異方性の情報 $\boldsymbol{v}_F(k)$,$\boldsymbol{v}_F(k')$ が含まれている。つまり、不純物散乱率 $\Gamma_{k,k'}$ には、この因子を通じて超伝導ギャップの大きさやフェルミ速度の大きさの異方性の情報が含まれている。しかしながら、図 4.12 を見ればわかるように、$e^{-u(s_0)}e^{-u(s_0')}$ の変化は不純物散乱率 $\Gamma_{k,k'}$ の振る舞いを定性的に変化させることはない。

最後に、今回得られたような $\pm s$ 波超伝導体の渦糸コア中での不純物効果の振る舞いはどのように実験的に観測できるかということを議論する。不純物散乱は、STM/STS によって実際に観測できる QPI 効果の起源の一つとして考えることができる。ただし、渦糸コアがないときの不純物散乱はまだよくわかっていない。なぜなら、渦糸コア由来ではない不純物散乱は、超伝導状態の性質の他に不純物の種類や常伝導状態の性質（バンド構造など）にも依存するからである。コヒーレンス因子の情報を持つ QPI 効果を STM/STS によって観測する為には、磁場を印加する必要がある。実際の実験においては、磁場を印加する前とした後の QPI パターンの変化を見ることで超伝導対称性を議論している。いままで見てきたように、渦糸コア近傍での不純物散乱は符号反転前方散乱が起きているか否かで $\boldsymbol{q}$ 依存性が大きく異なる。よって、渦糸コアの存在する場合（磁場をかけた場合）の結果は、渦糸コアが存在しない場合（磁場をかけていない場合）の結果と比べて理解しやすい。もし、dI/dV の $\boldsymbol{q}$ 依存性の分布に非常に強いアーク状のピークが観測され、かつ、$\boldsymbol{q} = 0$ の領域の強度が相対的に弱い場合、その超伝導体が $\pm s$ 波超伝導体であるという一つの直接的な証拠となる。これらのピークはエネルギーを低くすればするほど強くなる。また、この不純物散乱の効果は渦糸コアでの Andreev 束縛状態同士の散乱に起因しているので、よりはっきりと観測する為には、よりはっきりと Andreev 束縛状態が dI/dV に見えているサンプルで測定する必要がある。

4.7　まとめ

我々は、様々な超伝導対称性における渦糸コアでの不純物効果を調べた。我々は、低エネルギーでの Andreev 束縛状態によって引き起こされる不純物散乱にとって、符号反転前方散乱が最も重要な寄与をすることを発見した。$\pm s$ 波超伝導体は、STM/STS 測定による dI/dV の $\boldsymbol{q}$ 依存性中に、強いアーク状ピークと原点近傍の弱い強度があれば同定できる。また、我々は、位相敏感な効果を測定するためには、磁場をかけた系を調べることが重要であることを示した。

第 5 章　磁場回転比熱・熱伝導率実験の新しい解析手法の提案

5.1　はじめに

この章では、超伝導体に超伝導ギャップノードが存在しているとき、そのノードの運動量空間中での場所を磁場回転比熱・熱伝導率実験で検出する方法について述べる。鉄系超伝導体の多くは超伝導ギャップにノードを持たないと言われているが、$BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ などの物質では、ラインノードがあると言われており、そのノードの場所を実験的に同定することは重要である。

非従来型超伝導体と呼ばれる超伝導ギャップのノードが存在すると言われている物質は、銅酸化物超伝導体や重い電子系超伝導体、ボロカーバイド、有機超伝導体などがある。これらの非従来型超伝導体の超伝導発現機構を理解するためには、運動量空間中のどこに超伝導ギャップノードが存在するかを明らかにすることが必要となる。

超伝導ギャップノードの運動量空間での位置を知る方法としては、角度分解光電子分光 (ARPES) があるが、この測定はきれいな表面が得られなければうまくいかない。近年、磁場の方向を変えながら比熱や熱伝導率を測定することで、超伝導ギャップノードの位置を検出する方法が開発されている [227, 228]。磁場をある面内で回転させると、それに応じて比熱や熱伝導率の値が振動する [229, 230]（図 5.1 参照）。この振動のパターンを見ることで、超伝導ギャップ構造の詳細の情報を得ることができる。

非従来型超伝導体で磁場回転比熱・熱伝導率測定が用いられた例として、YNi_2B_2C について述べる[1]。この超伝導体は、ポイントノードを持つ s 波超伝導体であると実験的に示唆されている [229, 230]。ポイントノードの存在についての実験的な証拠の一つとして言われているのは、面内磁場回転熱伝導率の polar-angle 依存性が非常に強いという実験事実である（図 5.1 参照）。なぜなら、彼らの著者の一人である Maki が、ポイントノードとラインノードでは polar-angle 依存性が異なり、polar-angle 依存性が強ければその超伝導体のノードはポイントノードであると予想していたからである [229]（図 5.2 参照）。彼らの予想に使われた理論計算は、Doppler shift 法と呼ばれる近似手法である。この手法は、多くの物質の磁場回転比熱・熱伝導測定において解析法として使われている [228]。しかしながら、後述するように、Doppler shift 法は、定量的解析を行うには十分ではない近似法である。特に、フェルミ面の異方性が強い場合、正しくない結果を得てしまう可能性がある。YNi_2B_2C は、通常 Doppler shift 法で仮定されてきた簡単なフェルミ面よりもはるかに複雑なフェルミ面を持っており [232]、Doppler shift 法で解析してよいかに疑問が残る。

Doppler shift 法で実験結果を解析するときに問題となることは、主に二つである。ひとつ目の問題は、振動の周期の大きさを大きく見積もりすぎるということである。Doppler shift 法では振幅の

[1] この物質に関しては、著者の修士論文 [231] で詳細にレビューを行っている。

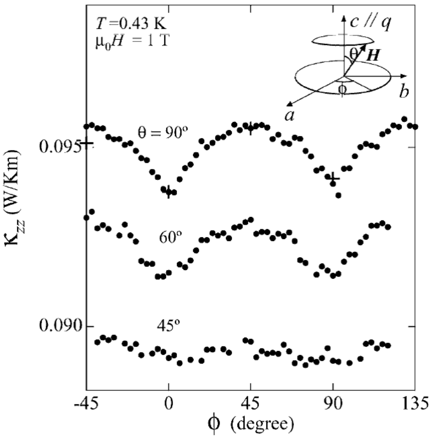


FIG. 2. Angular variation of κ_{zz} at $H = 1$ T and $T = 0.43$ K ($q \parallel c$). κ_{zz} are measured by rotating $H = H(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ conically as a function of ϕ at fixed $\theta = 90°$, $60°$, and $45°$ (see the inset). The crosses represent the data obtained under the field cooling condition at each angle.

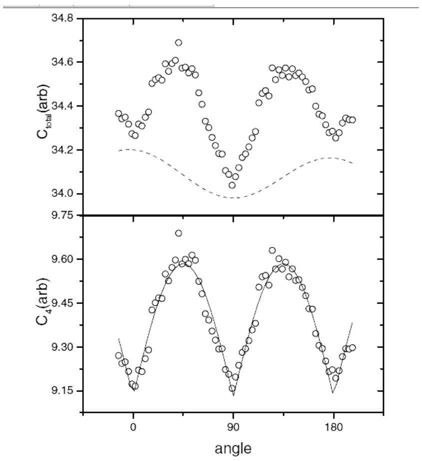


FIG. 2. Field directional dependence of the heat capacity at 2 K in 1 T. The field angle α is measured with respect to the a axis. The top panel shows the total heat capacity (open circles) and the twofold component, $C_2(\alpha)$, relative to the baseline of 34.1 (dashed line). The bottom panel shows the same data after subtracting the background, $C_4(\alpha) = C_{\mathrm{total}}(\alpha) - C_0 - C_2(\alpha)$. The solid line describes a fit with a cusped function, $C_4(\alpha) = c_4(1 + \Gamma|\sin 2\alpha|)$ with $\Gamma = 0.05$.

図 5.1: 左：Izawa らの熱伝導率の面内磁場方向依存性の測定 [229]。右：Park らの比熱の面内磁場方向依存性の s 測定 [230]。

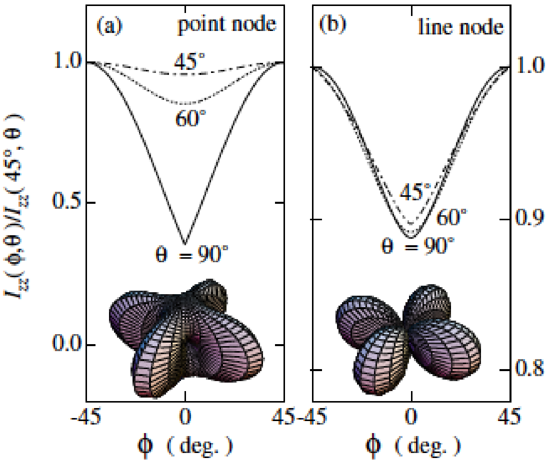


FIG. 3 (color). Angular variation of $I_{zz}(\phi, \theta)$ normalized by $I_{zz}(45°, \theta)$ as a function of ϕ at $\theta = 90°$ (solid lines), 60° (dashed lines), and 45° (dash-dotted lines), which are calculated by the gap functions with (a) point node and (b) line node. For the definition of θ and ϕ, see the inset of Fig. 2. The corresponding gap functions are illustrated in the insets. For details, see the text.

図 5.2: ポイントノードとラインノードでの状態密度の磁場依存性の違い [229]。Doppler shift 法を使用。

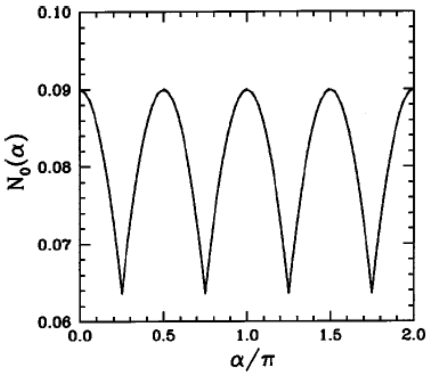


図 5.3: 円筒形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体における、状態密度の面内磁場依存性。Vehkter らによる単一渦糸系での Doppler shift 法による計算結果 [233]。

最大値と最小値の比は 30%と計算されるが [233]、実際に多くの実験で観測されている振幅の比は数%程度である [227, 228]。そして、準古典近似の範囲内で完全に自己無撞着的に数値的[2]に計算した振幅の比 [234] は、実験結果と同じく数%であり、Doppler shift 法による計算結果とは異なる。もうひとつの問題は、Doppler shift 法で計算すると面内にかけた磁場がノード方向に平行となったときにカスプ的な極小点が現れるが、これは本当か、という問題である (図 5.3)。Miranovic らは、球形フェルミ面を用いた準古典近似による完全に数値的な計算結果では、極小点はカスプ的にならずブロードになると報告している [234]（図 5.4）。実験結果では、ほとんどの物質においてカスプ的極小点は見られない [227, 228]。カスプ的極小点が見られるのは、YNi_2B_2C の場合だけである [229, 230]。次節以降でより詳細に議論するように、Doppler shift 法はその近似手法の原因により、実際の物質が持つような複雑なフェルミ面を持つ系ではあまり正しい結果を与えない。これら二つの問題点は数値的にきちんと計算すれば原理的に解決できる問題であるが、自己無撞着な数値計算は計算時間がかかりすぎてしまい実際の物質にあるような複雑なフェルミ面を持つ系の計算は実行できない。Doppler shift 法の他に用いられている近似法として、Brandt-Pesch-Tewordt(BPT) 法という上部臨界磁場近傍でよく成り立つ方法がある [235]。この BPT 法は、低温低磁場領域では計算が大変でありどの程度精度があるかも不明である。Doppler shift 法は単一渦糸系を考えているので低温低磁場領域がもっともよい適応領域であるはずだが、上述したような問題を抱えている。それゆえに、低温低磁場領域で精度よく計算できる近似手法が必要とされている。

本章では、磁場回転比熱・熱伝導率測定の解析手法として、Kramer-Pesch 近似 (KPA) による計算手法を導入する。そして、この KPA によるゼロエネルギー状態密度 (ZEDOS) の磁場回転角度依存性は、直接微分方程式を解いた数値計算結果とコンシステントであることを示す。KPA の計算を行うにあたって必要な計算機時間は、Doppler shift 法による計算機時間とほぼ同程度であり、直接数値計算を行った場合と比べてはるかに短い。KPA を使うと、重い計算をせずに現実的な複雑なフェルミ面を持った系の状態密度を計算することもできる。さらに、Doppler shift 法では取り入れていない渦糸コア近傍の状態の寄与を KPA は正しく取り入れており、Doppler shift 法がう

[2]自己無撞着なギャップ方程式をきちんと解いた計算をここでは、完全に数値的な計算、としている。

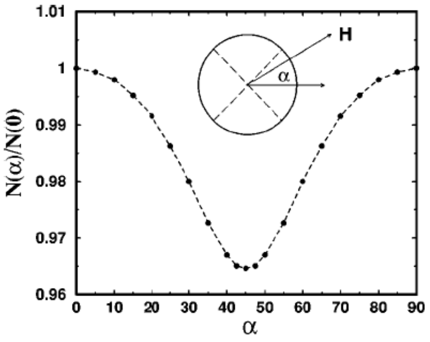


図 5.4: 球形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体における、状態密度の面内磁場依存性。Miranovic らによる渦糸格子系での自己無撞着な数値計算 [234]。$B = 0.0217H_{c2}^{\mathrm{node}}$。

まくいかないような系でも KPA であれば正しく計算することができる。

本章の構成は以下の通りである。第 2 節では、準古典近似で用いられる Riccati 方程式について述べる。第 3 節では、Doppler shift 法を Riccati 方程式から導出する方法について延べ、Doppler shift 法がどのような近似手法であるのか議論する。第 4 節では、Kramer-Pesch 近似によって状態密度の磁場方向依存性を計算する方法について述べる。第 5 節では、KPA による計算結果を示す。特に、ノードの種類とフェルミ面の形状が磁場回転状態密度にどのような影響を及ぼすかを調べる。第 6 節では、KPA の結果をふまえたうえで、Doppler shift 法の問題点について議論する。第 7 節では、KPA の精度をさらに上げる改良について述べ、前節まで使っていた KPA と比べてどの程度精度がよくなったかについて述べる。第 8 節はまとめである。

5.2 Riccati 方程式

比熱や熱伝導率は準粒子の状態密度 (DOS) に依存しているため、DOS の磁場回転依存性を計算することで実験結果を解析することができる。準古典近似における運動方程式は Eilenberger 方程式であるが、この方程式は Riccati 形式の方程式:

$$\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{\nabla} a + 2\tilde{\omega}_n a + a\Delta^* a - \Delta = 0 \tag{5.1}$$

$$\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{\nabla} b - 2\tilde{\omega}_n b - b\Delta b + \Delta^* = 0 \tag{5.2}$$

に書き換えることができる（付録 C 参照。）。このとき、準古典 Green 関数 g は

$$g = -i\pi \frac{1-ab}{1+ab} \tag{5.3}$$

であり、$\boldsymbol{v}_F$ はフェルミ速度ベクトル、$i\tilde{\omega}_n = i\omega_n + (e/c)\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{A}$ である。ω_n は松原周波数、$\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャルで、今、$\hbar = 1$ としている。

また、フェルミ速度に沿った座標系 (s, y) を導入することにより (付録 D 参照)、Riccati 方程式は

$$v_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}a + 2\tilde{\omega}_n a + a\Delta^* a - \Delta = 0 \tag{5.4}$$

$$v_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}b - 2\tilde{\omega}_n b - b\Delta b + \Delta^* = 0 \tag{5.5}$$

という一次元の一階微分方程式に書き直すことができる。

5.3 Doppler shift 法による方法

まず始めに、Doppler shift 法による Green 関数を Riccati 形式から導出する。Doppler shift 法では、渦糸周りのペアポテンシャル Δ を大きさと位相 $\Phi(s, \boldsymbol{k})$ にわけ、

$$\Delta(s, \boldsymbol{k}) = |\Delta(s, \boldsymbol{k})| \exp(i\Phi(s, \boldsymbol{k})) \tag{5.6}$$

と置く。このとき、

$$a = \tilde{a}\exp(-i\Phi) \tag{5.7}$$

$$b = \tilde{b}\exp(i\Phi) \tag{5.8}$$

という変数変換を行うと、Riccati 方程式は

$$v_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}\tilde{a} + \left(2\tilde{\omega}_n - iv_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}\Phi\right)\tilde{a} + \tilde{a}^2|\Delta| - |\Delta| = 0 \tag{5.9}$$

$$v_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}\tilde{b} - \left(2\tilde{\omega}_n - iv_{F\perp}\frac{\partial}{\partial s}\Phi\right)\tilde{b} - \tilde{b}^2|\Delta| + |\Delta| = 0 \tag{5.10}$$

となる。ここで、$|\Delta(s, \boldsymbol{k})| = \Delta_0(\boldsymbol{k})$、$\partial\tilde{a}/\partial s = 0$ という仮定を行うと、この Riccati 方程式は、エネルギーを $\omega_n + i\boldsymbol{v}_F \cdot m\boldsymbol{v}_{\rm s}$ を置き換えたバルクの Riccati 方程式に等しくなる。Doppler shift 法とは、準粒子が渦糸の周りで回転する超流動電流に起因する Doppler shift を受けて、バルクのエネルギーが $\delta E = m\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{v}_{\rm s}$ だけシフトしたとみなす方法である。このとき、$\boldsymbol{v}_{\rm s}$ は渦糸周りの超流動速度であり、磁場に垂直 ($\boldsymbol{v}_{\rm s} \perp \boldsymbol{H}$) である。

エネルギーゼロでの状態密度 (ZEDOS) は、準粒子が Doppler shift を受けた分だけ生じ、

$$N(E = 0) \sim \mathrm{Re}\left\langle \frac{|\delta E|}{\sqrt{(\delta E)^2 - |\Delta|^2}} \right\rangle \tag{5.11}$$

となる。ここで、ブラケット $\langle\cdots\rangle$ は運動量空間でのフェルミ面での平均と実空間での渦糸格子の単位胞の平均をとるという操作である。通常、s 波超伝導のように超伝導ギャップがフェルミ面で完全に開いている場合、ギャップのエネルギースケールの方が Doppler shift のエネルギーよりも大きいので ($|\delta E| < |\Delta|$)、ZEDOS はゼロである。一方、ギャップノードをもつ d 波超伝導体の場合、超伝導ギャップノード ($|\Delta(\boldsymbol{k})| = 0$) 近傍においては、必ず $|\delta E| > |\Delta|$ の領域が存在する。このような領域においてのみ Doppler shift の効果が支配的になり、有限の ZEDOS が生じる。ただし、もしギャップノード近傍の準粒子のフェルミ速度が $\boldsymbol{v}_F \parallel \boldsymbol{H}$ であれば、$\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{v}_{\rm s} = 0$ となるために Doppler shift 項は存在せず ($\delta E = 0$)、ZEDOS はゼロになる。故に、磁場をノードが存在する

面内で回転させると、ZEDOS は磁場の角度に依存して変化することになる。実験で測定できる量である比熱 $C(\boldsymbol{H})/T$ は、$T \to 0$ の極限で ZEDOS に一致するが、そのために、磁場 $\boldsymbol{H}$ がギャップノードの方向を向いたときに最小値を取る[3]。

Doppler shift 法で仮定した $\partial\tilde{a}/\partial s = 0$ は、$|\tilde{a}| = |\tilde{a}|$ の空間変動を無視した近似である。その結果、ペアポテンシャル Δ、a、b が空間的に大きく振動する渦糸コアの周りでは成り立たない。Dahm らは、d 波超伝導体において、Doppler shift 法は、本来重要であるはずの渦糸コアから遠く離れて伸びているギャップノード方向の準粒子の束縛状態からの寄与を正しく評価できないことを示した [236]。

5.4　KPA による方法

Kramer-Pesch 近似は、前章で述べたように、低エネルギー領域に存在する Andreev 束縛状態のみを取り出した近似である。つまり、Doppler shift 法が無視していた渦糸コアからの寄与を正しく取りいれた近似である。KPA では、Riccati 方程式の a,b をエネルギーと渦糸コアからのインパクトパラメータに関する一次までの摂動展開を行う[4]。

KPA を行うには、磁場に固定された座標系を導入する必要がある。結晶軸に固定された座標系において座標 $\boldsymbol{R}$ は

$$\boldsymbol{R} = X\hat{\boldsymbol{a}} + Y\hat{\boldsymbol{b}} + Z\hat{\boldsymbol{c}} \tag{5.12}$$

と書ける。ここで、$\hat{\boldsymbol{a}}$,$\hat{\boldsymbol{b}}$,$\hat{\boldsymbol{c}}$ は結晶の a 軸 b 軸 c 軸に沿った単位ベクトルである。磁場に固定された座標系は、磁場 $\boldsymbol{H}$ に沿った単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{c}}_{\rm M}$ とそれに垂直でお互いに直交する単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{a}}_{\rm M}$,$\hat{\boldsymbol{b}}_{\rm M}$ を用いて表される。その結果座標 $\boldsymbol{R}$ は

$$\boldsymbol{R} = X_{\rm M}\hat{\boldsymbol{a}}_{\rm M} + Y_{\rm M}\hat{\boldsymbol{b}}_{\rm M} + Z_{\rm M}\hat{\boldsymbol{c}}_{\rm M} \tag{5.13}$$

となる。これらの座標系は座標変換:

$$\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{a}}_{\rm M} \\ \hat{\boldsymbol{b}}_{\rm M} \\ \hat{\boldsymbol{c}}_{\rm M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_{\rm M}\cos\theta_{\rm M} & -\sin\alpha_{\rm M}\cos\theta_{\rm M} & -\sin\theta_{\rm M} \\ \sin\alpha_{\rm M} & \cos\alpha_{\rm M} & 0 \\ \cos\alpha_{\rm M}\sin\theta_{\rm M} & -\sin\alpha_{\rm M}\sin\theta_{M} & \cos\theta_{\rm M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{a}} \\ \hat{\boldsymbol{b}} \\ \hat{\boldsymbol{c}} \end{pmatrix} \tag{5.14}$$

によって結びつけられている[5]。磁場 $\boldsymbol{H}$ の向きが変化しても、磁場に固定された座標系をつねに用いることにすれば KPA はいままで通りに使うことができる。また、磁場に沿った座標軸 $Z_{\rm M}$ 方向には並進対称性がある。Riccati 方程式は、フェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F$ を xy 面内に射影したベクトル $\boldsymbol{v}_{F\perp}$:

$$\boldsymbol{v}_{F\perp} = (\boldsymbol{v}_F \cdot \hat{\boldsymbol{a}}_{\rm M})\hat{\boldsymbol{a}}_{\rm M} + (\boldsymbol{v}_F \cdot \hat{\boldsymbol{b}}_{\rm M})\hat{\boldsymbol{b}}_{\rm M} \tag{5.15}$$

[3] 正確には、磁場 $\boldsymbol{H}$ がギャップノード近傍の準粒子のフェルミ速度の方向を向いたとき。一般的には、フェルミ面が異方的である場合、$\boldsymbol{k}_F \parallel \boldsymbol{v}_F$ は成り立たないためである。

[4] より正確な KPA は次節以降に述べる。

[5] c 軸を回転軸として α_M だけ回して a 軸 b 軸から $a_{\rm M}$ 軸 $b_{\rm M}$ 軸をずらし、その後、$b_{\rm M}$ 軸を回転軸として $a_{\rm M}$ 軸 $c_{\rm M}$ 軸を $\theta_{\rm M}$ だけ回転させている。

とフェルミ速度ベクトルに沿った座標系 (s, y):

$$\boldsymbol{r} = X_{\mathrm{M}}\hat{\boldsymbol{a}}_{\mathrm{M}} + Y_{\mathrm{M}}\hat{\boldsymbol{b}}_{\mathrm{M}} \tag{5.16}$$

$$= s\hat{\boldsymbol{v}} + y\hat{\boldsymbol{u}} \tag{5.17}$$

$$\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{v}} \\ \hat{\boldsymbol{u}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_v & \sin\theta_v \\ -\sin\theta_v & \cos\theta_v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{a}}_{\mathrm{M}} \\ \hat{\boldsymbol{b}}_{\mathrm{M}} \end{pmatrix} \tag{5.18}$$

を用いると

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|\frac{\partial}{\partial s}a + 2\omega_n a + a\Delta^* a - \Delta = 0 \tag{5.19}$$

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|\frac{\partial}{\partial s}b - 2\omega_n b - b\Delta b + \Delta^* = 0 \tag{5.20}$$

と書くことができる。ここで、原点 $\boldsymbol{r} = 0$ に渦糸中心があるときの超伝導ギャップ $\Delta(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_F)$ は

$$\Delta(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}_F) = \Delta_\infty d(\boldsymbol{k}_F)\tanh(|\boldsymbol{r}|/\xi_0)e^{i\alpha} \tag{5.21}$$

という関数形であるとする。ここで α は実空間での極座標表示の変数である。さらに、第二種超伝導体極限 $A \to 0$ かつ $i\omega_n = \epsilon + i\eta$ と置く。式 (4.65) を得る際と同じ議論を用いることにより、KPA による準古典遅延通常 Green 関数 g は

$$g(s, \boldsymbol{k}_F, \epsilon, \boldsymbol{H}) = \frac{\pi|\boldsymbol{v}_{F\perp}|e^{-u(s)}}{C}\frac{\epsilon - E - i\eta}{(\epsilon - E)^2 + \eta^2}, \tag{5.22}$$

$$E(y, \boldsymbol{k}_F) \equiv y\frac{2\Delta_\infty^2|d(\boldsymbol{k}_F)|^2}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)|}. \tag{5.23}$$

$$C \equiv \frac{|\boldsymbol{v}_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)|}{2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty} \tag{5.24}$$

$$u(s) \equiv \frac{2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty}{|v_F(\boldsymbol{k}_F)|}\int_0^{|s|} ds' \tanh(s/\xi_0) \tag{5.25}$$

となる。故に、状態密度 $N(\epsilon)$ は準古典遅延通常 Green 関数の虚部をとればよいので、

$$N(\epsilon) = \langle\frac{\pi|\boldsymbol{v}_{F\perp}|e^{-u(s)}}{C}\frac{\eta}{(\epsilon - E)^2 + \eta^2}\rangle \tag{5.26}$$

となる。ここで $\langle\cdots\rangle$ は Doppler shift 法のときと同じ積分範囲:

$$\langle\cdots\rangle = \frac{1}{\pi r_a^2}\int_0^{r_a} rdr\int_0^{2\pi} d\alpha\frac{\int\cdots\frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|}}{N_0} \tag{5.27}$$

$$s = r\cos(\alpha - \theta_v) \tag{5.28}$$

$$y = r\sin(\alpha - \theta_v) \tag{5.29}$$

$$N_0 \equiv \int\frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} \tag{5.30}$$

である。さらに、

$$\exp(-u(s)) = \exp\left(\frac{2|d(\boldsymbol{k}_{F\perp})|\Delta_\infty}{|v_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)|}\xi_0\log[\cosh[|s|/\xi_0]]\right) = [\cosh[|s|/\xi_0]]^{-\frac{2|d|\Delta_\infty\xi_0}{|v_{F\perp}|}} \tag{5.31}$$

と

$$\frac{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}{C} = 2|d|\Delta_\infty \tag{5.32}$$

と
　を用いれば

$$N(\epsilon, \boldsymbol{H}) = 2\eta \frac{\Delta_\infty}{r_a^2} \int_0^{r_a} r dr \int_0^{2\pi} d\alpha \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} \frac{|d|[\cosh(r\cos(\alpha-\theta_v)/\xi_0)]^{-2|d|\Delta_\infty \xi_0/|v_{F\perp}|}}{(\epsilon - E)^2 + \eta^2} \frac{1}{N_0} \tag{5.33}$$

となる[6]。ここで、r 積分のカットオフ r_a は渦と渦の距離:

$$r_a/\xi_0 = \sqrt{H_{c2}/H} \tag{5.34}$$

$$H_{c2} \equiv \Phi_0/(\pi\xi_0^2) \tag{5.35}$$

である。考えている系は、$\eta \to 0$ で clean limit である。η が有限の場合には、不純物によるスメアリングの効果が考慮される。

5.5　KPA による計算結果

5.5.1　KPA による状態密度の磁場の大きさ依存性

　KPA が状態密度の磁場の大きさ依存性を正しく計算できるかどうかを調べる。まず、渦糸一本あたりの状態数 N_{vortex} は

$$N(\epsilon, \boldsymbol{H}) = N_{\text{vortex}}(\epsilon, \boldsymbol{H}) \frac{1}{\pi r_a^2} \tag{5.36}$$

と定義される。$r_a \propto 1/\sqrt{H}$ なので上式は、

$$N(\epsilon, \boldsymbol{H}) \propto N_{\text{vortex}}(\epsilon, \boldsymbol{H}) \times H \tag{5.37}$$

であり、この単位体積 (面積) あたりの状態密度 N が比熱である。
　計算を簡単化するため、clean limit $\eta \to 0$ とする。このとき、N_{vortex} は

$$N_{\text{vortex}} = 2\pi^2 \Delta_\infty \int_0^{r_a} r dr \int_0^{2\pi} d\alpha \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} |d| [\cosh(r\cos(\alpha-\theta_v)/\xi_0)]^{-2|d|\Delta_\infty \xi_0/|v_{F\perp}|} \delta(\epsilon - E) \tag{5.38}$$

$$= 2\pi^2 \Delta_\infty \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} |d| \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{r_a} r dr [\cosh(r\cos(\alpha-\theta_v)/\xi_0)]^{-2|d|\Delta_\infty \xi_0/|v_{F\perp}|} \delta(\epsilon - E) \tag{5.39}$$

となる。また、以後の解析では重要にならないため、$N_0 = 1$ とした。

---

[6]論文中の式 (3) と若干違うが、こちらの式は ξ_0 と Δ_∞ との関係式を使っていないためである。こちらの式の方が不要な仮定を必要としない分正確であると考えられる。

cosh の因子は、r の関数と考えると

$$\xi_k = \frac{|v_{F\perp}|}{2|d|\Delta_\infty} \tag{5.40}$$

程度で減衰する関数と見なすことができる。よって、状態数 $N_{\rm vortex}$ は

$$N_{\rm vortex} \sim \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|}|d| \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{r_a} r dr \delta(\epsilon - E)\Theta(\xi_k - r) \tag{5.41}$$

と大雑把に見積もることができる。$N_{\rm vortex}$ が r_a に依るかどうかは、r_a と ξ_k のどちらが大きいかで決まる。もし、$r_a > \xi_k$ であれば、$N_{\rm vortex}$ は

$$N_{\rm vortex} \sim \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|}|d| \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\xi_k} r dr \delta(\epsilon - E) \tag{5.42}$$

となり、$N_{\rm vortex}$ は r_a に依らない。故に、

$$N \propto H \tag{5.43}$$

となる。これはノードを持たない超伝導体での Volovik の議論と等しい。

一方、$r_a < \xi_k$ のときは、デルタ関数 $\delta(\epsilon - E)$ を

$$\delta(\epsilon - E) = \sum_i \frac{\delta(\alpha - \alpha_i)}{r|\cos(\alpha_i - \theta_v)\frac{2\xi_0\Delta_\infty^2|d(\boldsymbol{k}_F)|^2}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)|}|} = \sum_i \frac{\delta(\alpha - \alpha_i)}{r|\cos(\alpha_i - \theta_v)|K} \tag{5.44}$$

$$\sin(\alpha_i - \theta_v) \equiv \frac{\epsilon}{rK} \tag{5.45}$$

$$K \equiv \frac{2\xi_0\Delta_\infty^2|d(\boldsymbol{k}_F)|^2}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)|} \tag{5.46}$$

と変形して α 積分を行うと、

$$N_{\rm vortex} \sim \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|}|d| \sum_i \frac{1}{|\cos(\alpha_i - \theta_v)|K} \int_0^{r_a} dr \tag{5.47}$$

$$= r_a \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|}|d| \sum_i \frac{1}{|\cos(\alpha_i - \theta_v)|K} \tag{5.48}$$

となり、

$$N \propto \sqrt{H} \tag{5.49}$$

となる。ノードを持つ超伝導体では、必ず $\xi_k > r_a$ の領域が存在する。これが Volovik の $\sqrt{H}$ と呼ばれる磁場の大きさ依存性である。

5.5.2 KPA による計算結果とその他の手法との比較

KPA による計算結果が定量的にどの程度直接数値計算の結果と近いかを調べ、Doppler shift 法の結果とも比較する。直接数値計算とは、Riccati の微分方程式を数値的に解く計算を意味する。磁

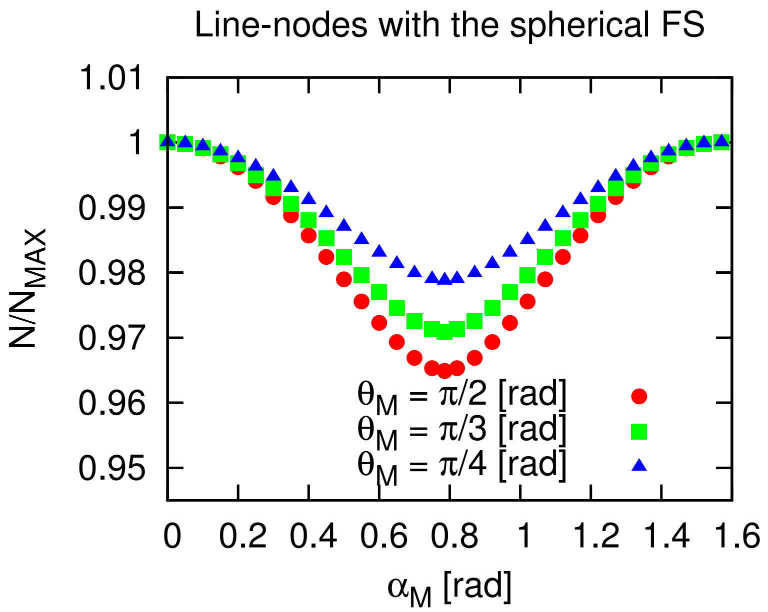


図 5.5:　球形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体での KPA で計算した ZEDOS の磁場回転依存性。赤丸、緑四角、青三角はそれぞれ polar angle が $\theta_{\rm M}=\pi/2$、$\pi/3$、$\pi/4$ の場合。スメアリング因子は $\eta=0.05\Delta_\infty$、カットオフの長さは $r_a=7\xi_0$ とした。

場の回転に関するパラメータとして、c 軸から傾けた polar angle を θ_M、a 軸から傾けた horizontal angle を α_M とする。

まず始めに、$d_{x^2-y^2}$ 波超伝導の場合を考える。我々は、球形フェルミ面を持つ系の $d_{x^2-y^2}$ 波 $(d=\cos 2\phi \sin^2\theta)$ 超伝導の、KPA によるゼロエネルギー状態密度 (ZEDOS)$(\epsilon=0)$ を考える。このときの ZEDOS の磁場回転依存性は、図 5.5 に示すように、極小点はカスプ的ではなく、その最大値と最小値の振幅の比は 3.5%である。この結果は, Miranovic らの渦糸格子系でのセルフコンシステントな数値計算結果（カスプ的極小点無し、最大値と最小値の振幅の比が 3.5%。）とほぼ一致する（図 5.4）[234]。同様の計算を Doppler shift 法で計算すると、カスプ的極小点無し、最大値と最小値の振幅の比が 4.9%となった。

次に、円筒形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波 $(d=\cos 2\phi)$ 超伝導の場合の ZEDOS の磁場回転依存性を調べた。図 5.6(a)(b) に示すように、KPA の計算結果では、カスプ的極小点が存在し、最大値と最小値の振幅の比は 20%-23%となった。この KPA の計算結果と比較する為に、我々は Riccati 方程式を直接数値的に解いて ZEDOS の磁場回転依存性を計算した。その際、単一渦糸を考え、その周りの超伝導ギャップの形を式 (5.21) に仮定し、四次のルンゲクッタ法で非自己無撞着に計算した。図 5.6(b) に示すように、カスプ的極小点が存在し、最大値と最小値の振幅の比は 18%となった。一方、Doppler shift 法では、最大値と最小値の振幅の比は 30%ととても大きな値となることが知られている [233]（図 5.7 参照。）。

さて、次に我々は、ZEDOS の振幅の最大値と最小値の比がどの程度 polar angle に依存してい

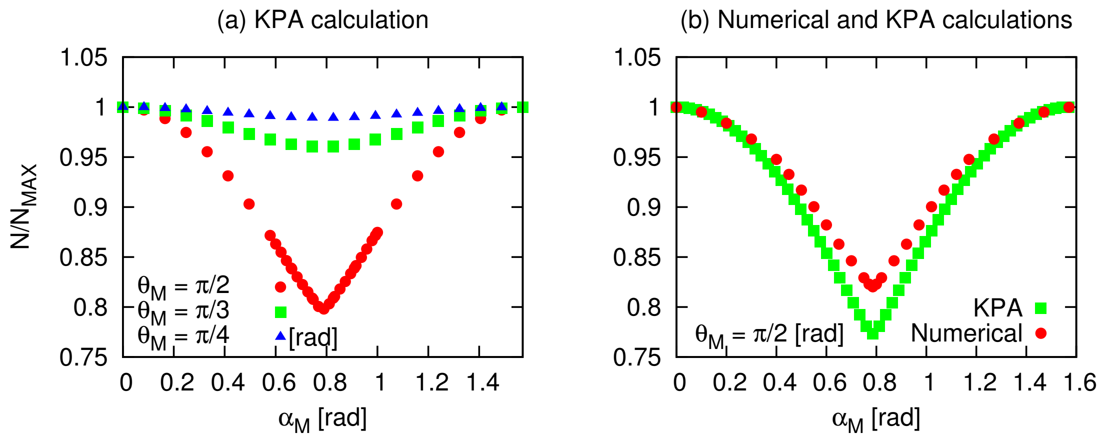


図 5.6: 円筒形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の ZEDOS の磁場回転依存性。(a):KPA による計算結果。それぞれの結果は polar angle θ_M が異なる。$\eta = 0.05\Delta_0$、$r_a = 7\xi_0$。(b)KPA による計算結果と Riccati 方程式を四次のルンゲクッタ法で数値的に解いて得られた結果の比較。$\theta_\mathrm{M} = \pi/2$、$r_a = 5\xi_0$。

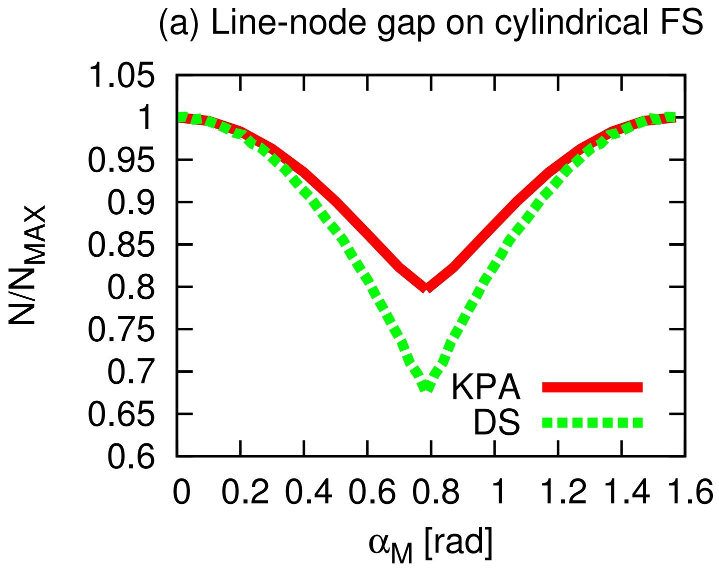


図 5.7: 円筒形フェルミ面を持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の ZEDOS の磁場回転依存性。赤線：KPA、緑線：Doppler shift 法 [237]。

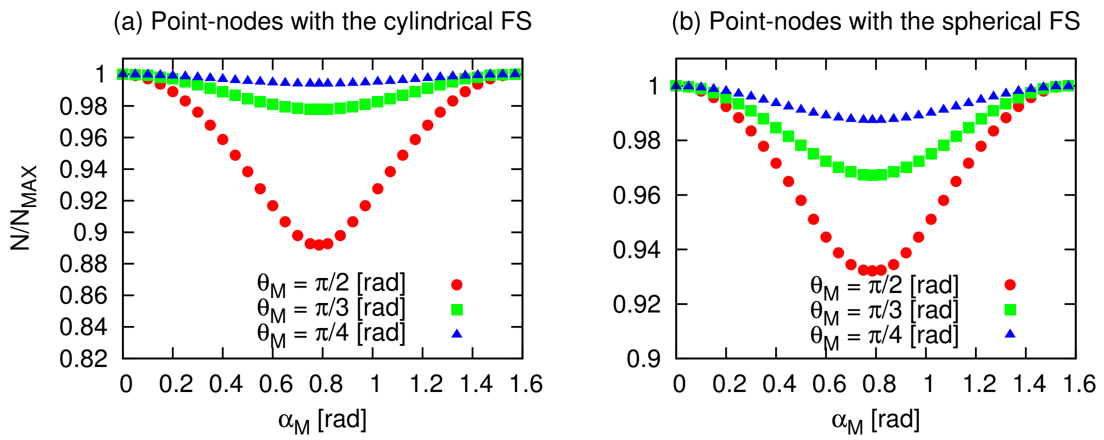


図 5.8: ポイントノードを持つ超伝導体の ZEDOS の磁場回転依存性。KPA による計算。(a) 円筒形フェルミ面。(b) 球形フェルミ面。$\eta = 0.05\Delta_0$、$r_a = 7\xi_0$.

るのかを調べる。Izawa らは、熱伝導率の磁場の polar angle 依存性を実験的に測定している。我々は、Fermi 面の形状の違いと、超伝導ギャップの対称性の違いによって ZEDOS の polar angle 依存性がどのように変わるかを調べる。その際、以下の四つのケース：

- ラインノードと球形フェルミ面を持つ系: $d_{x^2-y^2}$ 波 ($d = \cos 2\phi \sin^2\theta$)
- ラインノードと円筒形フェルミ面を持つ系 $d_{x^2-y^2}$ 波 ($d = \cos 2\phi$)
- ポイントノードと球形フェルミ面を持つ系: $s + g$ 波 ($d = (1 + \sin^4\theta \cos 4\phi)/2$)
- ポイントノードと円筒形フェルミ面を持つ系: $s + g$ 波 ($d = (1 + \cos^4(k_z/2) \cos 4\phi)/2$)

を考える。

図 5.5 と図 5.8(b) に示すように、同じ球形フェルミ面でもラインノードを持つかポイントノードを持つかで polar angle 依存性は異なっている。球形フェルミ面でラインノードを持つ場合は、polar angle 依存性は強くない。しかし、球形フェルミ面でポイントノードを持つ場合もそれほど polar angle 依存性は強くないので、これら二つの超伝導対称性の区別をつけるのは難しい。

一方、円筒形フェルミ面の場合では、図 5.6(a) と図 5.8(a) に示されているように、ラインノードの場合もポイントノードの場合も強い polar angle 依存性を示す。ただし、円筒形フェルミ面でラインノードの場合は、円筒形フェルミ面でポイントノードの場合と比べて振幅の最大値と最小値の比が大きい。

以上より、比熱や熱伝導率の面内磁場回転の polar angle 依存性からは、ラインノードを持つかポイントノードを持つかは実験的に判断できない、ということがわかる。なぜなら、ZEDOS の polar angle 依存性は、超伝導ギャップの形状よりもフェルミ面の形状に依っているからである。

円筒形フェルミ面と球形フェルミ面でなぜ ZEDOS が異なるのかを、d 超伝導体の場合において

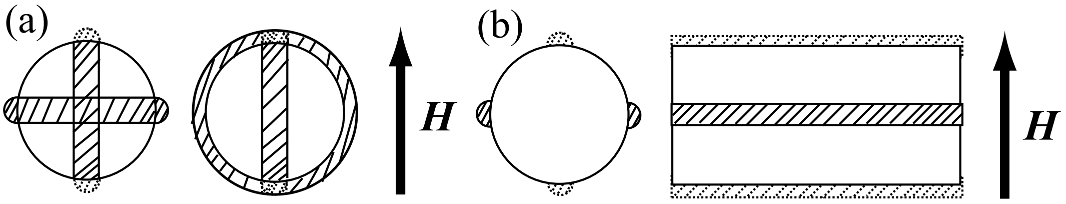


図 5.9: フェルミ面上でのギャップノード領域の模式図。d 波超伝導の場合。(a):球形フェルミ面。(b):円筒形フェルミ面。それぞれの左と右の図は上面図と側面図。斜線領域はギャップノード近傍を意味している。

考える。式 (5.48) の議論より、clean limit $\eta \to 0$ での状態密度 N は

$$N \sim \frac{1}{\pi r_a^2} \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} |d| \sum_i \frac{1}{|\cos(\alpha_i - \theta_v)|} \frac{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}{2\xi_0 \Delta_\infty^2 |d|^2} \int_0^{r_a} dr \cosh[r\cos(\alpha_i - \theta_v)]^{-2|d|\Delta_\infty \xi_0 / |v_{F\perp}|} \tag{5.50}$$

と書ける。この状態密度を各波数ごとの状態密度 N_k

$$N \equiv \int \frac{dS_F}{|\boldsymbol{v}_F|} N_k \tag{5.51}$$

にわけて考える。$|d| \sim 0$ であるギャップノード領域においては、N_k は

$$N_k \sim \frac{1}{|d|} \sum_i \frac{1}{|\cos(\alpha_i - \theta_v)|} \frac{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}{2\xi_0 \Delta_\infty^2} \int_0^{r_a} dr \tag{5.52}$$

となり、N_k は $|\cos(\alpha_i - \theta_v)| = 0$ のときか $d = 0$ のときに発散する。それ以外の領域では、$|\cos(\alpha_i - \theta_v)| = 0$ のときのみに発散する。よって、ギャップノード近傍での準粒子状態密度 N_k の方が、アンチノード近傍の準粒子の準粒子状態密度 N_k よりも状態密度 N への寄与が大きい。従って、ギャップノード近傍の準粒子のフェルミ速度 $\boldsymbol{v}_F$ と磁場 $\boldsymbol{H}$ が平行になったとき、状態密度は小さくなる。円筒形フェルミ面と球形フェルミ面で ZEDOS が違うのは、ある磁場とフェルミ速度が平行になるギャップノード近傍領域がフェルミ面上でどの程度を占めているかが違うからである。球形フェルミ面の場合は、フェルミ面が球なので、$\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{v}_F$ となる領域はポイント状に存在する (図 5.9(a) 参照。)。一方、円筒形フェルミ面の場合には、同じフェルミ速度 $\boldsymbol{v}_F$ を持つ準粒子が円筒形に沿って存在する。そのため、$\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{v}_F$ となる領域は円筒の上の直線状領域である。このような広い領域が vortex に束縛されなくなるので、ZEDOS は劇的に小さくなり、カスプ的極小点が現れる。磁場が完全に面内を向いていればギャップノード近傍の準粒子は完全に ZEDOS に寄与しなくなるが、polar angle を変化させ面内から磁場を傾けると、$\boldsymbol{v}_F$ には磁場に垂直な成分も含まれるので ZEDOS に寄与する項が残る。よって、磁場回転依存性は弱まる。

5.6 Doppler shift 法の問題点

Doppler shift 法において DOS に寄与する準粒子は、式 (5.11) から

$$|m\boldsymbol{v}_F \cdot \boldsymbol{v}_{\rm s}| > |\Delta(\boldsymbol{k}_F)| \tag{5.53}$$

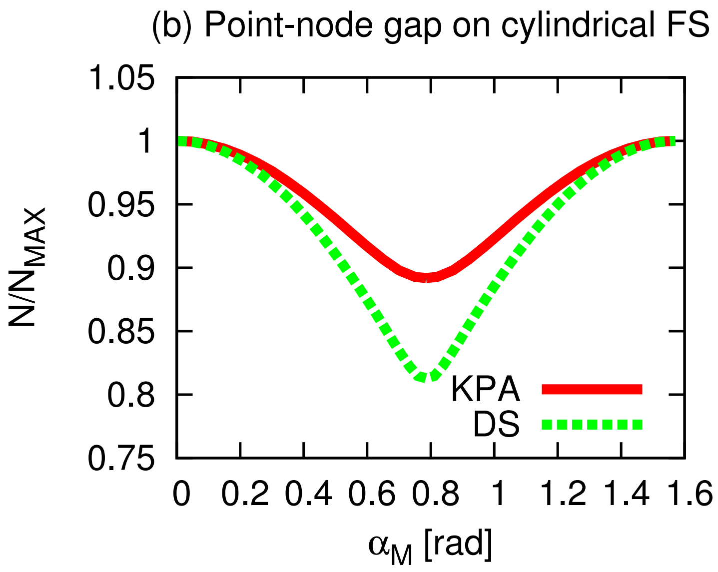


図 5.10: 円筒形フェルミ面とポイントノードを持つ超伝導体の ZEDOS の磁場回転依存性。赤線：KPA、緑線：Doppler shift 法 [237]。

を満たす準粒子のみである。よって、$|\Delta(\boldsymbol{k}_F)|$ が小さくなるノード方向の準粒子が DOS に寄与し、$|\Delta(\boldsymbol{k}_F)|$ が十分に大きいアンチノード方向の準粒子は完全に無視されている。この特徴は、Doppler shift 法がギャップノード近傍の準粒子の寄与が KPA のものと比べて相対的に大きく見積もりすぎる原因となっている。その結果、ZEDOS の面内磁場回転を行ったときにより大きな振幅が得られてしまうのである。Doppler shift 法におけるこの問題点は、第一原理計算に基づくような複雑なフェルミ面を使って超伝導対称性を議論する際に、誤った結論を出してしまう可能性がある。たとえば、フェルミ面のある限られた領域において円筒形フェルミ面的にフラットな形状をしており、そこにポイントノードが存在する場合を考える。このとき、このフラットな形状をしている領域において超伝導ギャップが十分に小さければ、Doppler shift 法では、円筒形フェルミ面上のラインノードの場合のようにカスプ的極小点が生じうる。なぜなら、有限の長さのギャップノードと、運動量空間全体にわたる直線状のラインノードは、ギャップノード近傍だけ見ていても区別がつきにくいからである。もう一つの例として、円筒形フェルミ面とポイントノードを持つ超伝導体の場合の面内磁場回転 ZEDOS の Doppler shift 法による結果を図 5.10 に示す。見てわかるように、Doppler shift 法を用いるとカスプ的極小点が得られてしまう。一方、KPA では、最大値と最小値の振幅の比は Doppler shift 法と比べると大きくなく、また極小点はカスプ的ではない。これは、KPA は、Doppler shift 法が無視したアンチノード近傍の準粒子の DOS への寄与を正しく取り入れているからである。別の言葉で言い換えれば、KPA は、実空間でのギャップノード（渦糸コア）と運動量空間でのギャップノードの両方の寄与を取り入れた近似であると言える。

5.7 KPA による計算例：YNi_2B_2C

磁場回転比熱・熱伝導率測定が行われている YNi_2B_2C を解析する為に、KPA を用いて磁場回転 ZEDOS の計算を行った。その際、フェルミ面としては第一原理計算によって得られたものを使用し、超伝導ギャップは STM/STS 測定の結果とコンシステントとなるものを使用した。なお、本小節の結果は Journal of Physics: Conference Series **150** 052177 (2009) において出版済みである。

この物質は第一原理計算によると三種類のフェルミ面からなる (図 5.11 参照)。STM/STS 測定

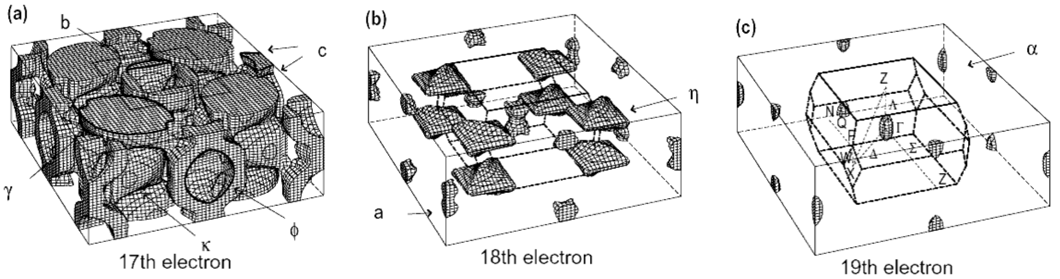


図 5.11: バンド計算によるフェルミ面 [232]。

の結果を用いて超伝導ギャップを決める方法に関しては、修士論文 [231] 及び Physical Review B **76** 214514 (2007) にまとめてある。このとき得られたポイントノードの位置を図 5.12 に示す。

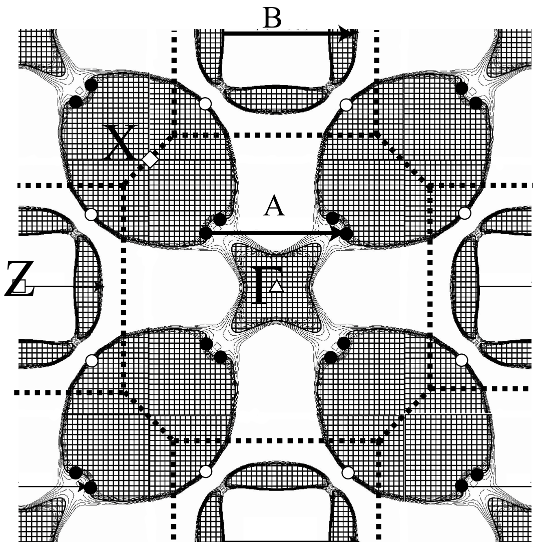


図 5.12: STM/STS 測定と比較して得られた超伝導ギャップの位置 [166]。黒丸がギャップノード、白丸がギャップの値が最大値の半分の場所。

実際のフェルミ面は三種類あるが、一番小さな 19th バンド由来のフェルミ面は DOS が小さいので、ZEDOS を計算する際には無視できる。実際、DOS の大きさは 17th、18th、19th バンド由

来のフェルミ面からの寄与をそれぞれ N_{F17}、N_{F18}、N_{F19} とすると、

$$N_{F17} = 48.64 \text{ [states/Ry]}$$
$$N_{F18} = 7.88 \text{ [states/Ry]}$$
$$N_{F19} = 0.38 \text{ [states/Ry]}$$

である [232]。そこで、一番大きな 17th バンド由来のフェルミ面には STM/STS 測定と比較して得られた超伝導ギャップ構造を用い、18th バンド由来のフェルミ面には等方的にギャップが開いているとして、ZEDOS の磁場回転依存性を計算した。その結果を図 5.13 に示す。

17th バンド由来のフェルミ面が作る ZEDOS は、図 5.13(a) に示すように、[100] 方向や [010] 方向に極小点を持つ四回回転対称の面内磁場回転依存性を持つ。これは、ギャップノード近傍の準粒子 (図 5.12 の黒丸近傍) のフェルミ速度が [100] 方向や [010] 方向を向いているからである。

図 5.13(b) の 18th バンド由来のフェルミ面のみを使用した ZEDOS が、超伝導ギャップを等方的と仮定したにもかかわらずカスプ的極小点を持っているのは、フェルミ面の形状に由来するものである。18th バンド由来のフェルミ面は比較的四角い形をしており、その四角の一辺の領域の準粒子のフェルミ速度と磁場が平行になったとき、比較的広い領域の準粒子が束縛されなくなるので DOS が小さくなる。該当するフェルミ速度は a 軸に平行なので、図 5.13(b) の ZEDOS は 0[rad] や $\pi/2$[rad] で極小点を取る。なお、宇田川らは、KPA とは異なる方法で、四角いフェルミ面と等方的ギャップを用いてカスプ的極小点を得ている [238]。また、Doppler shift 法では、このようなギャップが開いているフェルミ面では DOS は生じない。

17th バンド由来のフェルミ面と 18th バンド由来のフェルミ面の両方を考慮して計算した ZEDOS は、図 5.13(c) が示すように、ほとんど図 5.13(a) と変わらない。これは、18th バンド由来のフェルミ面の DOS が、17th バンド由来のフェルミ面の DOS より小さいため ($r = N_{F18}/N_{F17} = 7.88\text{[states/Ry]}/48.64\text{[states/Ry]} \sim 0.16$) である。

振幅の最大値と最小値の比は 8%程度である。YNi_2B_2C の熱伝導率の測定では、0.43K で 1T のとき 2%[229]、0.5T のとき 4.5%[239] である。また、比熱の測定では、2K で 1T のとき 4.7%[230] である。KPA が低温低磁場極限で有効である近似であることを考えれば、我々の得た結果はこれらの実験結果とコンシステントであると言える。ただし、より詳細に比較するには、実際に比熱や熱伝導率を計算しなければならない。極小値の方向に関しては、実験結果とコンシステントである。これらの結果から、STM/STS 測定を解析して得られた超伝導ギャップ構造は、比熱・熱伝導率の面内磁場回転依存性の実験結果とコンシステントであることがわかる。しかしながら、我々の計算した ZEDOS と熱伝導率の極小値付近での鋭さに関して言えば、実験結果の方が鋭くカスプ的になっているので、我々の超伝導ギャップ構造は実験の完全な説明を与えているわけではない。また我々の用いた超伝導ギャップでは、熱伝導率測定の polar angle 依存性は説明できない。これらの問題は、STM/STS 測定の情報には含まれない k_c 軸方向の超伝導ギャップの異方性を考慮にいれることで解消できるかもしれない。

第一原理計算から得られた YNi_2B_2C の複雑な三次元的なフェルミ面を用いて KPA で ZEDOS を計算できたということは、他の多くの物質においても現実のフェルミ面を用いて解析することが可能であることを示している。

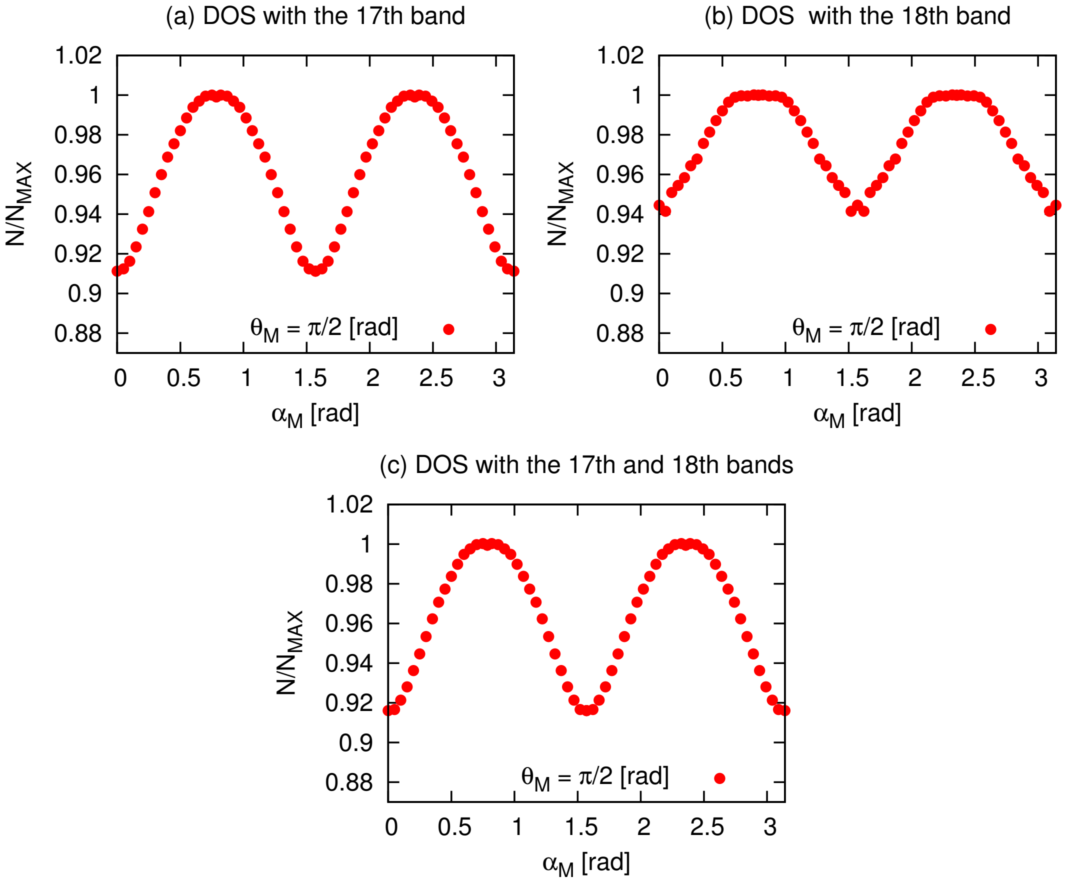


図 5.13: YNi_2B_2C の ZEDOS の面内磁場回転依存性。(a)17 番目のバンド由来のフェルミ面のみを考慮した場合。(b)18 番目のバンド由来のフェルミ面のみを考慮した場合。(c)17 番目と 18 番目のフェルミ面を両方を考慮した場合。超伝導ギャップは STM/STS 測定を再現するものを使用。$\eta = 0.05\Delta_0$、$r_a = 7\xi_0$。

5.8 もう一つの KPA による方法との比較

5.8.1 経緯

Mel'nikov らは、Kramer と Pesch の原論文に基づく (Riccai 方程式を使わない)KPA が、本来近似の適応領域外の $\epsilon \sim \Delta$ の領域まで、BdG 方程式を解くことによる数値計算結果 ($k_F\xi = 1/200$) とよく一致することを示した [240]。我々がいままで用いてきた KPA は、Riccati 方程式をエネルギー ϵ、インパクトパラメータ y で摂動展開する方法である。そのため、我々の手法では、束縛状態のエネルギーとインパクトパラメータは常に比例関係 $\epsilon \sim y$ にある。実際の数値計算では、$\epsilon \to \Delta$ で $y \to \infty$ になることがわかっており、我々の手法は高エネルギー領域ではうまくいかない。Mel'nikov の方法も我々の方法も Kramer-Pesch の原論文を参考にしているという意味で同じ方法であり同じ精度になるはずだが、異なっている。これは、我々の Riccati 方程式を用いた摂動

論における摂動パラメータがオリジナルの KPA と異なることを意味する。

5.8.2 Kramer-Pesch オリジナルによる方法

Mel'nikov らの論文や Kramer-Pesch の論文は Riccati 方程式を用いない方法なので、そのままではどのような摂動展開を行っているかがわかりにくい。よって、彼らの論文の方法を Riccati 方程式を用いた方法に焼き直す。

彼らの用いた摂動論は、超伝導ギャップの虚部に関する一次の摂動であることがわかった（付録 D 参照。）。まず、Riccati 方程式の a, b と超伝導ギャップ Δ を

$$a = \bar{a}e^{i\theta_v} \tag{5.54}$$

$$b = \bar{b}e^{-i\theta_v} \tag{5.55}$$

$$\Delta = \bar{\Delta}e^{i\theta_v} \tag{5.56}$$

として $\bar{a}, \bar{b}, \bar{\Delta}$ を導入する。このとき Riccati 方程式は

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}\bar{a} = +2i\epsilon\bar{a} - \bar{a}^2\Delta^* + \Delta, \tag{5.57}$$

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}\bar{b} = -2i\epsilon\bar{b} + \bar{b}^2\Delta - \Delta^*. \tag{5.58}$$

となる[7]。

ここで、超伝導ギャップ $\bar{\Delta}$ を

$$\Delta_{\rm R} = {\rm Re}\,\bar{\Delta} = f(s,y)d(k_F)\Delta_\infty\frac{s}{\sqrt{s^2+y^2}} \tag{5.59}$$

$$\Delta_{\rm I} = {\rm Im}\,\bar{\Delta} = f(s,y)d(k_F)\Delta_\infty\frac{y}{\sqrt{s^2+y^2}} \tag{5.60}$$

と実部と虚部にわけると、Riccati 方程式は

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|\frac{\partial}{\partial s}\bar{a}(s) - 2i\epsilon\bar{a} + (\Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I})\bar{a}^2 - \Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I} = 0 \tag{5.61}$$

$$|\boldsymbol{v}_{F\perp}|\frac{\partial}{\partial s}\bar{b}(s) + 2i\epsilon\bar{b} - (\Delta_{\rm R} + i\Delta_{\rm I})\bar{b}^2 + \Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I} = 0 \tag{5.62}$$

と書くことができる。KPA オリジナルの摂動論を Riccati 方程式を用いて行うには、この Riccati 方程式をエネルギー ϵ と超伝導ギャップの虚部 $\Delta_{\rm I}$ の 1 次までで展開して解けばよい。

計算の詳細は付録 D を参照することにして、結果だけを述べる。KPA オリジナルによる準古典遅延通常 Green 関数 g は

$$g = \frac{-i\pi}{-\frac{2i}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}e^{u(s)}\left[(\epsilon+i\eta)\int_{-\infty}^{\infty}e^{-u(s)}ds' - |d(k_F)|\Delta_\infty\int_{-\infty}^{\infty}f(s',y)\frac{y}{\sqrt{s'^2+y^2}}e^{-u(s')}ds'\right]} \tag{5.63}$$

[7] ここまでは従来の KPA と同じである。

となる。ここで超伝導ギャップの空間依存性 $f(s,y)$ を

$$f(s,y)=\frac{r}{\sqrt{r^2+\xi^2}}=\frac{\sqrt{s^2+y^2}}{\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}} \tag{5.64}$$

と置けば、$u(s)$ は

$$u(s)=2\frac{|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\left(\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}-\sqrt{y^2+\xi^2}\right) \tag{5.65}$$

となり、Green 関数の分母に含まれる積分は、定積分:

$$\int_0^\infty e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx=aK_1(a) \tag{5.66}$$

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{x^2+a^2}}e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx=K_0(a) \tag{5.67}$$

を用いると評価することができ、Green 関数は

$$g=\frac{-i\pi}{-\frac{4i}{v_F}e^{2\frac{|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)\sqrt{y^2+\xi^2}\left[\epsilon+i\eta-E(s,y,\boldsymbol{k}_F)\right]} \tag{5.68}$$

$$=\frac{\pi|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}{4\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{e^{-2\frac{|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}}{(\epsilon-E(s,y,\boldsymbol{k}_F))\,K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)} \tag{5.69}$$

$$=\frac{\pi|\boldsymbol{v}_{F\perp}|e^{-2\frac{|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}}{4K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{\epsilon-E(s,y,\boldsymbol{k}_F)-i\eta}{(\epsilon-E(s,y,\boldsymbol{k}_F))^2+\eta^2} \tag{5.70}$$

となる。ここで、

$$E(s,y,\boldsymbol{k}_F)=|d(k_F)|\Delta_\infty\frac{y}{\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{K_0\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)}{K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)} \tag{5.71}$$

であり、$K_n(x)$ は n 次の第二種変形ベッセル関数 (McDonald 関数) である[8]。局所状態密度は $N(\epsilon,s,y)=(-1/\pi)\mathrm{Im}\,g(\epsilon,s,y)$ と計算できるので、

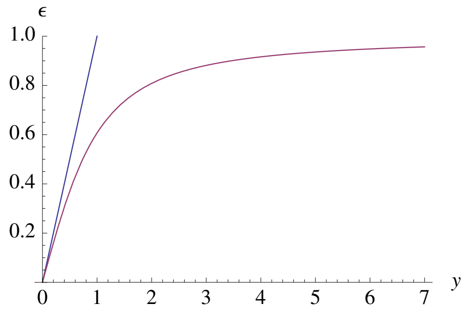
$$N(\epsilon,s,y)=\frac{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|e^{-2\frac{|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}}{4K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{|\boldsymbol{v}_{F\perp}|}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{\eta}{(\epsilon-E(s,y,\boldsymbol{k}_F))^2+\eta^2} \tag{5.72}$$

となる。Andreev 束縛状態のエネルギーのインパクトパラメータ y 依存性は

$$\epsilon=|d(k_F)|\Delta_\infty\frac{y}{\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{K_0\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)}{K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)} \tag{5.73}$$

である。

[8] このエネルギーとインパクトパラメータの関係式は、超伝導グラフェンでの渦糸状態について議論した Khaymovich の論文 [241] に載っていることに導出したあとに気づいた。したがって、我々が初めて得た表式ではない。



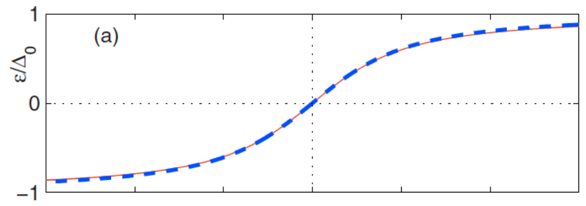


図 5.14: 左：縦軸エネルギー ϵ、横軸インパクトパラメータ y。縦軸、横軸の単位はそれぞれ Δ_∞、ξ。青線：従来の我々が使用していた KPA、赤線：式 (5.73)。右：Mel'nikov らの結果 [240]。

5.8.3 従来の KPA や Mel'nikov らの方法との比較

図 5.14 左に、Andreev 束縛状態 ϵ のインパクトパラメータ y 依存性を示す。今回得られた式 (5.73) は、図 5.14 右の Mel'nikov らの結果と完全に一致する。Mel'nikov らは $k_F\xi = 1/200$ における単一渦糸での BdG 方程式を解いた結果が、準古典近似の KPA による結果と等しいことを示しているので、我々の Riccati 方程式を用いた方法も BdG 方程式を解いた結果によく一致することが予想される。ここで、従来の KPA として載せた青線の原点の傾きが赤線と異なるのは、従来の KPA の近似精度が悪いからではないことを指摘しておく。従来のインパクトパラメータ y で摂動展開して得た KPA も、積分を数値的に評価すれば、赤線の原点における接線の傾きに一致する。

次に、インパクトパラメータ y を固定しギャップの異方性 $d(k_F)$ を変化させた場合の結果を見る。これらの結果から、ギャップの異方性は従来の KPA の

$$\epsilon \sim y|d(k_F)|^2 \tag{5.74}$$

ではなく、

$$\epsilon \sim y|d(k_F)| \tag{5.75}$$

に近いことがわかる。これは、エネルギーを固定したとき、インパクトパラメータ y が

$$y \sim \frac{1}{|d(k_F)|} \tag{5.76}$$

のように $|d(k_F)|$ に反比例していることを意味している。

また、図 5.14 左の結果から、新しい KPA はかなりの高いエネルギー領域まで精度が良いことがわかるので、状態密度ではなく有限温度有限磁場の比熱や熱伝導率の KPA による計算[9]も実行可能であることがわかる。

以上の結果から、今後、鉄系超伝導体等の第一原理計算結果に基づいたフェルミ面を使って磁場回転 ZEDOS を計算する場合は、この新しい KPA を使ったほうがよいことがわかる。2009 年 12

[9] 有限温度領域ではフェルミ分布関数と Green 関数の積のエネルギー積分が必要となるので、高エネルギー領域まで精度がよいことが要求される。

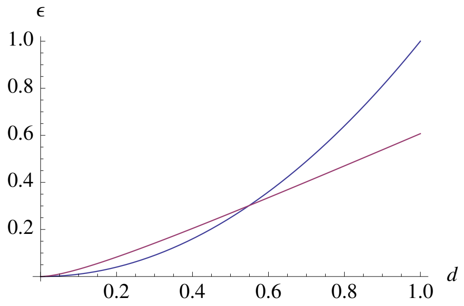


図 5.15: Mel'nikov らの結果との比較。縦軸エネルギー ϵ、横軸 $d(k_F)$。青線：従来の我々が使用していた KPA、赤線：式 (5.73)。

月現在、ノードを持つと言われている鉄系超伝導体 $\mathrm{BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2}$ ($T_\mathrm{c} \sim 30\mathrm{K}$) の磁場回転状態密度計算を第一原理計算結果に基づいたフェルミ面を用いて行うため、日本原子力研究開発機構システム計算科学センターの中村博樹氏、中井宣之氏、町田昌彦氏と、大阪府立大学ナノ科学・材料研究センターの林伸彦氏との共同研究を行っている。

5.9 まとめ

我々は、Kramer-Pesch 近似を磁場回転比熱・熱伝導率実験の新しい解析手法として導入した。KPA を用いて典型的なフェルミ面を持つ系をいくつか仮定し、面内で磁場を回転した場合のゼロエネルギー状態密度 (ZEDOS) を計算した。その結果、面内磁場回転 ZEDOS にはフェルミ面の形状の効果が影響を及ぼすことがわかった。この結果は、実験結果を解析する際に現実的なフェルミ面形状を考えなければ誤った結論を出してしまう可能性があることを示唆している。また、Doppler shift 法は超伝導ギャップノード近傍の準粒子由来の状態密度を過大評価してしまい、その結果フェルミ面形状の効果を正しく反映されないことがわかった。

我々は、複雑なフェルミ面を持つ系の例として $\mathrm{YNi_2B_2C}$ を考え、第一原理計算によって得られたフェルミ面と STM/STS 実験の結果を再現する超伝導ギャップ構造を用いれば、Izawa らや Park らの磁場回転比熱・熱伝導率実験の結果を再現できることを見いだした。この結果は、第一原理計算と組み合わせた ZEDOS の計算が、実際に現実的な計算機時間内で実行できることを示した例でもある。

最後に、もう一つの KPA として知られている、Mel'nikov らが用いている KPA を Riccati 方程式から導出し、その精度がいままで使っていた KPA よりも良いことを確かめた。今後、鉄系超伝導体の磁場回転比熱・熱伝導率測定の解析を第一原理計算結果に基づくフェルミ面を使って議論する際には、この新しい KPA を使って計算したほうがよいだろう。我々は 2009 年 12 月現在、鉄系超伝導体 $\mathrm{BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2}$ を念頭において状態密度の磁場回転依存性を調べている。

第6章　まとめと今後の展望

6.1　各章のまとめ

第1章では、現時点での鉄系超伝導体の超伝導状態に関して実験的にわかっていることを述べ、何を明らかにすべきかについて議論した。鉄系超伝導体には、1111 系 122 系 111 系 122 系 22426 系とたくさんの種類がある。それらの超伝導発現機構がすべて同じであるかどうかは、まだわかっていない。現時点で多くの鉄系超伝導体で実現している超伝導対称性として有力なのは、$\pm s$ 波超伝導である。$\pm s$ 波超伝導とは、すべてのフェルミ面上で超伝導ギャップで開いているという意味では s 波超伝導であるが、異なるバンドからなるフェルミ面間（ホール的フェルミ面と電子的フェルミ面）での超伝導秩序変数の符号が異なる超伝導である。1111 系や 122 系の超流動密度の温度依存性の測定、122 系の角度分解光電子分光実験による超伝導ギャップの観測、11 系の STM/STS による dI/dV のエネルギー依存性などから、すべてのフェルミ面上で超伝導ギャップが開いていると予想されている。異なるバンドからなるフェルミ面間で超伝導秩序変数の符号が異なっているというのは、1111 系 122 系 11 系の NMR 測定の $1/T_1$ が $T_{\rm c}$ 直下にコヒーレンスピークを持たないということと、1111 系多結晶の半整数量子化磁束侵入の観測、等の実験結果から予想されている。理論側でも、異なるバンド間のフェルミ面にネスティングが存在していることによる反強磁性揺らぎによる $\pm s$ 波超伝導の実現のシナリオが提唱されていた。以上の実験結果や理論結果から、$\pm s$ 波超伝導が鉄系超伝導体の超伝導対称性としてもっとも有力であると考えられている。しかしながら、$\pm s$ 波超伝導を仮定しなくても実験結果を説明できると主張するグループもあり、本当に $\pm s$ 波超伝導が鉄系超伝導体の超伝導対称性かどうかを調べることは重要である。本博士論文では、まず $\pm s$ 波超伝導シナリオが NMR 測定の $1/T_1$ と超流動密度の温度依存性を説明できることを第２章で示した。第３章と第４章では実験的に $\pm s$ 波超伝導を検出するための方法を論じた。

$R{\rm Fe}_2({\rm As}_{1-x}{\rm P}_x)_2$ $(R = {\rm Ba}, {\rm Sr})$ 等の一部の物質では、超流動密度の温度依存性や熱伝導率の磁場依存性、NMR 測定の $1/T_1$ の温度依存性などから、超伝導ギャップにノードがあると考えられている。これらの「例外」な物質の超伝導ギャップノードの運動量空間での場所を特定することができれば、他の「通常」の鉄系超伝導体の物性との比較を通して、鉄系超伝導体で実現している超伝導発現機構が明らかになるかもしれない。本博士論文の第５章では、超伝導ギャップノードの運動量空間での場所を特定するための実験手段である磁場回転比熱・熱伝導率測定に着目し、より定量性のある新しい理論解析手法を提案した。

以下に、各章で行ったことの概要について述べる。

第２章では、有効二次元５バンドモデルを用いて、核磁気緩和率 $1/T_1$ と超流動密度の温度依存性を計算した。そして、NMR の $1/T_1$ が $T_{\rm c}$ 直下でコヒーレンスピークを持たず、低温で $1/T_1 \propto T^3$ となることと、超流動密度が低温でフラットになることは、異方的 $\pm s$ 波超伝導シナリオによって説明できることを示した。このときの異方性の強さは、超伝導ギャップの最大値が最小値の四倍程

度である。また、異方的 $\pm s$ 波超伝導シナリオ以外でも NMR の実験結果を説明できるかどうかを調べるため、第一原理計算結果による複数のバンドからなる三次元的フェルミ面を用いて等方的 $\pm s$ 波超伝導を仮定しての計算も行った。その際、1111 系の具体例として LaOFeAs、122 系の具体例として $BaFe_2As_2$ の第一原理計算結果を用いてそれぞれ議論した。このとき、122 系に関しては、角度分解光電子分光で得られた超伝導ギャップを使うことで、核磁気緩和率の $1/T_1$ の振る舞いを説明することに成功した。1111 系に関しては、各バンドごとに異なる大きさの超伝導ギャップを用意し、あるバンドのフェルミ面上の超伝導ギャップが他のバンドの超伝導ギャップよりもかなり小さいと仮定することで、核磁気緩和率の $1/T_1$ の振る舞いを説明することができた。有効二次元 5 バンドモデルの結果も、第一原理計算結果による三次元的フェルミ面を用いた結果も、フェルミ面上のある場所での超伝導ギャップが他の場所よりも小さくなっていなければ、NMR の $1/T_1$ の低温での振る舞いを説明できないという意味では同じ結論となっている。

第 3 章では、$\pm s$ 波超伝導を検出するための方法として界面にできる Andreev 束縛状態に着目した。界面にできる Andreev 束縛状態はポイントコンタクトスペクトロスコピー (PCAR) によって検出可能である。我々は、マルチバンド系の界面束縛状態を調べるために、松本と斯波によるシングルバンド系の界面束縛状態の理論を n バンド系へと拡張した。我々は、準古典近似を用いることによって、マルチバンド系の無摂動 Green 関数を界面に垂直な運動量 k_x で積分する方法を開発した。そして、準古典条件 $\Delta/E_F \ll 1$ が成り立つマルチバンド系における界面にゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) が出現する条件を導出し、その条件式は超伝導秩序変数の大きさに依存せず相対的な位相差に依存することを見いだした。鉄系超伝導体もフェルミエネルギー E_F が超伝導ギャップ Δ よりはるかに大きいため、準古典条件は適用可能であるはずである。我々は、今回開発した手法を用いて、2 バンドモデルと 5 バンドモデルの両方の場合の、$\pm s$ 波超伝導を仮定した時の界面での状態密度のエネルギー依存性を計算した。その結果、どのエネルギーで状態密度のピークが出るか（Andreev 束縛状態がどのエネルギーに出現するか）は、超伝導ギャップの大きさの異方性にほとんど依らず、界面の角度と常伝導状態の性質に依っていることがわかった。我々のこの結論は、$\pm s$ 波超伝導体での PCAR の結果が、物質の組成やドープ量という常伝導状態の性質に依存して非常に複雑になるであろうことを示唆している。実際に多数行われている PCAR の実験では、鉄系超伝導体で ZBCP が出るか出ないかということのコンセンサスが得られておらず、もしかすると、物質や実験ごとに異なる結果を与えるということ自体が、鉄系超伝導体が $\pm s$ 波超伝導である証拠のひとつかもしれない。しかしながら、鉄系超伝導体の研究はまだ始められて 2 年ほどであり、実験手法や試料の質など実験的に最適化すべき条件が整えられていない可能性も高く、まだ結論を出すには早いであろう。ただし、超伝導ギャップのエネルギーよりも低いエネルギーに状態が存在するのであれば、それが運動量空間中の超伝導秩序変数に何らかの位相変化があることを示唆している。よって、鉄系超伝導体のスペクトロスコピーの実験において超伝導ギャップの内側に何らかのピーク構造があり、それが実験グループに依らずに存在することがわかれば、$\pm s$ 波超伝導の証拠のひとつとなりうるだろう。

第 4 章では、様々な超伝導対称性における渦糸コアでの不純物効果を調べた。STM/STS を用いた準粒子干渉効果の測定を用いると、超伝導状態の不純物散乱のコヒーレンス因子を調べることができる。我々は、渦糸まわりにできる低エネルギー Andreev 束縛状態が非磁性不純物によってどのように散乱するかを、渦糸近傍低エネルギー領域で有効な解析的理論である Kramer-Pesch 近似を用いて、不純物自己エネルギーの虚部をとって不純物散乱率を計算することで調べた。マルチバ

ンド系の渦糸コア中では、シングルバンド系には存在しない符号反転前方散乱が生じうる。ここで、符号反転前方散乱とは、超伝導秩序変数が散乱の前後で符号が変化し、散乱前後の準粒子のフェルミ速度がほとんど変わらない散乱である。この散乱の不純物散乱強度は非常に強い。電子的フェルミ面とホール的フェルミ面の複数のフェルミ面を持つ鉄系超伝導体の場合、$\pm s$ 波超伝導を仮定すると、$\boldsymbol{q}$ 空間中の広い領域にわたって強いアーク状ピークが現れる。したがって、$\pm s$ 波超伝導体は、STM/STS 測定による dI/dV の $\boldsymbol{q}$ 依存性を調べることで特定できるはずである。

第５章では、超伝導ギャップノードの運動量空間中の位置を実験的に検出できる方法のひとつである磁場回転比熱・熱伝導率測定の低磁場領域での新しい理論解析手法として、Kramer-Pesch 近似 (KPA) を導入した。従来実験結果の解析に使われていた手法は、Doppler shift 法と呼ばれる方法である。Doppler shift 法は簡便な計算手法なので多くの物質の解析に使われてきたが、我々は Doppler shift 法がフェルミ面の形状の効果を系によっては正しく反映できない可能性を指摘した。Doppler shift 法は渦糸コア近傍の状態を無視する近似である。状態密度は、超伝導ギャップノード近傍の準粒子が渦糸近傍の超流動流による Doppler 効果を受けて励起することによって生じる。そのため、Doppler shift 法の問題点は、超伝導ギャップノード近傍の寄与を過大評価してしまう点にある。また、Doppler shift 法で計算するにあたって、フェルミ面の形状の効果というのはほとんど注意を払われてこなかった。我々は KPA を用いて典型的なフェルミ面を持つ系をいくつか仮定し、面内で磁場を回転した場合のゼロエネルギー状態密度 (ZEDOS) を計算した。この結果は、実験結果を解析する際に現実的なフェルミ面をきちんと考慮しなければ、誤った結論を出してしまう可能性があることを示唆している。我々は微分方程式を直接数値的に解いた計算結果と KPA による結果を比較し、Doppler shift 法とは異なり定量的にもよく数値計算結果を KPA は再現することを確認した。複雑なフェルミ面を持つ系への KPA の適用例として、YNi_2B_2C を考えた。第一原理計算によって得られたフェルミ面と STM/STS 実験の結果を再現する超伝導ギャップ構造を用いれば、Izawa らや Park らの磁場回転比熱・熱伝導率実験の結果を再現できることを見いだした。最後に、もう一つの KPA として Mel'nikov らが用いていた KPA を Riccati 方程式から導出し、その精度がいままで使っていた KPA よりもよいことを確かめた。今後、鉄系超伝導体の磁場回転比熱・熱伝導率測定の解析を第一原理計算に基づくフェルミ面を使って議論する際には、この新しい KPA を使った方がよいだろう。

6.2 鉄系超伝導体の超伝導対称性の実験的検出手法について

これら各章の結果を踏まえて、鉄系超伝導体の超伝導対称性に関して本論文が明らかにしたことを述べる。まず、実験の状況としては、「$\pm s$ 波超伝導が実現しているか否か」に関しては、「現時点では確定的な実験は存在しない」と言える。そして、鉄系超伝導体が $\pm s$ 波超伝導であるかどうかを実験的検出する本論文で検討した手法は二つあり、それぞれの結果は

- ポイントコンタクトスペクトロスコピー実験では、超伝導対称性が $\pm s$ 波であるかどうかを判断しづらい（第３章）
- クリーンな系での QPI パターンの STM/STS による測定が有力（第４章）

となっている。したがって、STM/STS で観測した際に磁束近傍に Andreev 束縛状態が形成されていることが見える程度にクリーンな鉄系超伝導体があれば、その物質の磁場中での QPI パター

ンと第 4 章で計算した不純物散乱率の $\boldsymbol{q}$ 依存性を比較することで、「その物質で $\pm s$ 波超伝導が実現しているか否か」が判断できるはずである。

超伝導ギャップにノードがあると実験的に予想されている物質 $BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ に関しては、磁場回転比熱・熱伝導率測定を行うことで超伝導ギャップノード位置の情報が検出できるはずである。その際には、第 5 章で開発した KPA による手法と、第一原理計算によって得られた $BaFe_2(As_{0.33}P_{0.67})_2$ のフェルミ面の情報を用いることで、現実的な計算機時間内で理論解析が可能となる。

6.3　系のマルチバンド性が物理量に与える影響と準古典近似

系のマルチバンド性が物理量に与える影響を研究する舞台として、鉄系超伝導体は良い舞台である。特に、系のマルチバンド性と $\pm s$ 波超伝導のようなアンコンベンショナルな超伝導が物理量に及ぼす影響については、鉄系超伝導体が発見される以前には十分に研究がなされていなかった。

本論文では、準古典近似を用いてマルチバンド系の研究を行った。準古典近似とは、フェルミ面直上の準粒子のみを取り出す近似である。シングルバンド系では、フェルミエネルギー E_F が超伝導ギャップ Δ よりもはるかに小さい $(\Delta/E_F \ll 1)$ というのが準古典近似の適用条件である。第３章では、鉄系超伝導体に限らず、一般的なマルチバンド系に適用可能な理論を構築した。特に、「複数の非連結フェルミ面があるシングルバンド系」と「マルチバンド系」の違いは、この理論では顕著である。なぜならば、バンド空間の行列で表されている Green 関数の逆行列を取るという操作はシングルバンド系には無く、マルチバンド系ではその行列の行列式の値がゼロになるかならないかが束縛状態を作るか作らないかを決めるからである。第 4 章では「複数の非連結フェルミ面があるシングルバンド系」と「マルチバンド系」の違いはほとんど現れない。なぜならば、取り扱っている不純物散乱による自己エネルギーが Born 近似であるからである。Born 近似の場合、バンド空間の行列の自己エネルギーの表式に、行列の無摂動 Green 関数の積が現れない。したがって、Born 近似以外の自己エネルギーの表式の場合には、シングルバンド系とマルチバンド系の違いが現れる可能性がある。

鉄系超伝導体では準古典近似の適用条件が満たされていると考えられている。しかしながら、あるドープ領域では準古典近似が破綻しうる。鉄系超伝導体はドープ量によってフェルミ面が上下し、電子的フェルミ面とホール的フェルミ面を持つ。電子ホールどちら側でも、大量にドープするとフェルミエネルギーがバンドの底に接する。バンドの底は VanHove 特異点となっており、状態密度の波数依存性が非常に大きい。準古典近似ではフェルミ面直上の情報のみを取り出すので、VanHove 特異点近傍では成り立たない可能性がある。ただし、運動量空間の特定の領域のみで準古典近似が破れている状況であるので、運動量空間で積分した結果得られる物理量にどの程度 VanHove 特異点が影響するかはわからない。VanHove 特異点の存在が準古典近似にどのような修正を要求するのかという問題は、鉄系超伝導体だけの問題ではなく、未解明である。

6.4　マルチバンド系における準古典運動方程式

シングルバンド系での Eilenberger 方程式に対応するマルチバンド系のバンド空間の行列形式の準古典運動方程式は、現時点で存在しない。準古典近似でマルチバンド系を扱う場合には、それぞ

れのバンドごとに定義された準古典 Green 関数が従う Eilenberger 方程式と、異なるバンド間の情報をつなげるためのギャップ方程式を解くことが多い。そのため、シングルバンド系では存在する準古典 Green 関数に対するダイヤグラムの手法に対応する手法がマルチバンド系にあるかどうかもよく研究されていない。マルチバンド系での行列形式の準古典運動方程式を構築することができれば、どのような条件において系のマルチバンド性が重要となるのかがより良く理解できるだろう。

6.5 まとめ

鉄系超伝導体は、その転移温度の高さと実現しうる超伝導体のバラエティーの豊かさから、発見以来非常に多くの研究がなされている。本博士論文では、鉄系超伝導体の超伝導状態の性質に関する現状についてまとめ、その超伝導対称性の実験的同定を行うための方法を理論的に研究した。また、鉄系超伝導体の研究を通じて、系のマルチバンド性が様々な物理量にどのような影響を与えるのか、マルチバンド系での準古典理論がどのような理論となり得るのか、を研究した。

鉄系超伝導体の超伝導対称性を同定する為の実験手法を理論的になるべく多く提案することは重要である。また、多くの研究者が納得のできる超伝導対称性同定の方法を提案することは、鉄系超伝導体研究に限らず重要な課題である。

付 録A　マルチバンド超伝導における核磁気緩和率

A.1　核磁気緩和率と動的磁化率の関係

A.1.1　核磁気共鳴

まず最初に、核スピンだけの系を考えてみる。この系に静磁場 $\boldsymbol{H}_0$ をかけると、ゼーマン相互作用：

$$H_{\mathrm{n}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H}_0 \tag{A.1}$$

が生じる。ここで、γ は gyromagnetic ratio「磁気回転比」である。もしこの静磁場が z 方向であれば

$$H_{\mathrm{n}} = -\gamma\hbar H_0 I_z \tag{A.2}$$

となる。ゼーマン相互作用以外のハミルトニアンが無い場合、この系の固有値は I_z の固有値に対応して

$$E = -\gamma\hbar H_0 m \tag{A.3}$$

$$m = I, I-1, \cdots, -I \tag{A.4}$$

という幅 $\Delta E = \gamma\hbar H_0$ の離散化したエネルギーになる。

静磁場のかかったこの系に、エネルギー $\hbar\omega_0$ の電磁波を x 方向に照射する。この電磁波のエネルギーが

$$\hbar\omega_0 = \Delta E \tag{A.5}$$

となる ω_0 のとき、核スピン系はエネルギーを吸収（放出）し、準位が m から $m \pm 1$ に変化する。この核スピンによるエネルギーの吸収を核磁気共鳴吸収と言う。

A.1.2　核スピン−格子系の緩和

次に、先ほど考えた核スピンの系の他に「格子」系（電子など）が存在し、スピン系と格子系でエネルギーのやり取りがある場合を考える。格子系の粒子は常に温度 T の熱平衡状態にあるとする。核スピン系の温度を T_{s} とすると[1]、核スピン系が熱平衡状態になったとき、$T_{\mathrm{s}} = T$ である。簡

[1]スピン温度が定義できないような非平衡状態もあるが、ここではスピン温度が定義できる程度にゆっくりとした変化のみを考えることにする。

単のため $I=1/2$ の系を考える。このとき、$m=+1/2$ と $m=-1/2$ の準位の占有数をそれぞれ N^{s}_{+}、N^{s}_{-} とする。格子系の i 番目の準位の占有数を N_{i}、i 番目の準位よりもエネルギーが $\hbar\omega_0$ 高い準位 i' の占有数を $N_{i'}$ とする。

熱平衡時のスピン系の磁化を M_0 とする。何らかの理由でスピン系の磁化が M_0 からずれたとき、どのように M_0 に緩和するのかを考える。スピン系と格子系がエネルギーを交換する確率を $U_{ii'}$ とし、$U_{ii'}=U_{i'i}=U_{\mathrm{i}}$ であれば、N^{s}_{+} と N^{s}_{-} の時間発展は

$$\frac{dN^{\mathrm{s}}_{+}}{dt}=N^{\mathrm{s}}_{-}W_{\downarrow}-N^{\mathrm{s}}_{+}W_{\uparrow} \tag{A.6}$$

$$\frac{dN^{\mathrm{s}}_{-}}{dt}=N^{\mathrm{s}}_{+}W_{\uparrow}-N^{\mathrm{s}}_{-}W_{\downarrow} \tag{A.7}$$

$$W_{\downarrow}\equiv\sum_{\mathrm{i}}N_{\mathrm{i}}U_{\mathrm{i}} \tag{A.8}$$

$$W_{\uparrow}\equiv\sum_{\mathrm{i}}N_{i'}U_{\mathrm{i}} \tag{A.9}$$

と書くことができる。したがって、占有数の差 $n^{\mathrm{s}}\equiv N^{\mathrm{s}}_{+}-N^{\mathrm{s}}_{-}$ の時間発展は

$$\frac{dn^{\mathrm{s}}}{dt}=2(N^{\mathrm{s}}_{-}W_{\downarrow}-N^{\mathrm{s}}_{+}W_{\uparrow}) \tag{A.10}$$

と書ける。定常状態では $dn^{\mathrm{s}}/dt=0$ なので、

$$0=2\sum_{\mathrm{i}}(N^{s(0)}_{-}N_{\mathrm{i}}-N^{s(0)}_{+}N_{i'})U_{\mathrm{i}} \tag{A.11}$$

$$\frac{N^{s(0)}_{-}}{N^{s(0)}_{+}}=\frac{\sum_{\mathrm{i}}N_{i'}}{\sum_{\mathrm{i}}N_{\mathrm{i}}} \tag{A.12}$$

$$=\frac{\sum_{\mathrm{i}}e^{-\hbar\omega_0/k_{\mathrm{B}}T}N_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{i}}N_{\mathrm{i}}} \tag{A.13}$$

$$=e^{-\hbar\omega_0/k_{\mathrm{B}}T} \tag{A.14}$$

となる。これは、熱平衡状態では $T=T_{\mathrm{s}}$ であることを意味している。また、

$$W_{\uparrow}=e^{-\hbar\omega_0/k_{\mathrm{B}}T}W_{\downarrow} \tag{A.15}$$

である。

式 (A.10) は $N^{\mathrm{s}}=N^{\mathrm{s}}_{+}+N^{\mathrm{s}}_{-}$ を用いると

$$\frac{dn^{\mathrm{s}}}{dt}=2(\frac{1}{2}(N^{\mathrm{s}}-n^{\mathrm{s}})W_{\downarrow}-\frac{1}{2}(N^{\mathrm{s}}+n^{\mathrm{s}})W_{\uparrow}) \tag{A.16}$$

$$=N^{\mathrm{s}}(W_{\downarrow}-W_{\uparrow})-n^{\mathrm{s}}(W_{\downarrow}+W_{\uparrow}) \tag{A.17}$$

$$=\frac{n^{\mathrm{s}}_0-n^{\mathrm{s}}}{T_1} \tag{A.18}$$

である。ここで、

$$n^{\mathrm{s}}_0\equiv N^{\mathrm{s}}\left(\frac{W_{\downarrow}-W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}+W_{\uparrow}}\right) \tag{A.19}$$

$$\frac{1}{T_1}\equiv W_{\downarrow}+W_{\uparrow} \tag{A.20}$$

と定義した。もし、$\hbar\omega_0/k_{\mathrm{B}}T \ll 1$ であれば、

$$W_{\downarrow} - W_{\uparrow} \sim \left(1 - \left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right) W_{\downarrow} \tag{A.21}$$

$$= \frac{\hbar\omega_0}{k_{\mathrm{B}}T} W_{\downarrow} \tag{A.22}$$

$$W_{\downarrow} + W_{\uparrow} \sim \left(1 + \left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right) W_{\downarrow} \tag{A.23}$$

$$\sim 2W_{\downarrow} \tag{A.24}$$

$$n_0^{\mathrm{s}} \sim \frac{N^{\mathrm{s}}}{2} \frac{\hbar\omega_0}{k_{\mathrm{B}}T} W_{\downarrow} \tag{A.25}$$

$$\frac{1}{T_1} \sim 2W_{\downarrow} \tag{A.26}$$

となる。

式 (A.18) の解は

$$n = n_0^{\mathrm{s}} + Ae^{-t/T_1} \tag{A.27}$$

である[2]。式 (A.18) から、定常状態 $dn^{\mathrm{s}}/dt = 0$ のときの解は $n^{\mathrm{s}} = n_0^{\mathrm{s}}$ であることがわかる。磁化 M_z は占有数の差で定義でき、$M_z \equiv \gamma\hbar(n^{\mathrm{s}}/2)$ であるから、磁化に関しても

$$M_z = M_0 + Ae^{-t/T_1} \tag{A.28}$$

という関係式がある。この関係式は、「なんらかの摂動で生じた磁化 M_z は、指数関数的に熱平衡値 M_0 に近づく」ということを意味しており、この式の特徴的な時間スケール T_1 をスピンー格子緩和率（いわゆる核磁気緩和率）と呼ぶ。

A.1.3 電子系の緩和率の一般的表示

核磁気緩和率 $1/T_1$ は式 (A.121) によって遷移確率と関連づけられている。核スピン系と電子系をあわせた系を考える。系のハミルトニアンを

$$H = H_{\mathrm{e}} + H_{\mathrm{n}} + H_{\mathrm{int}} \tag{A.29}$$

とする。H_{e} は電子系のハミルトニアンであり、H_{n} は核スピンと外場 $\boldsymbol{H}$ によるゼーマン相互作用：

$$H_{\mathrm{e}} = -\gamma\hbar\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{H} \tag{A.30}$$

であり、H_{int} は核スピンと電子系の相互作用 (hyperfine coupling：超微細相互作用)：

$$H_{\mathrm{int}} = -\gamma\hbar\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{h} \tag{A.31}$$

である。ここで、核スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ が

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\boldsymbol{I} \tag{A.32}$$

[2] A は積分定数

であり、磁場 $\boldsymbol{H}$ でのゼーマン相互作用が

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} \tag{A.33}$$

であることを用いた[3]。$\boldsymbol{h}$ は電子系が核スピンに与える磁場である。

hyperfine coupling が無ければ、核スピンの状態と電子系の状態は独立に指定できて[4]、

$$|\mathrm{I}\rangle = |i, I_z\rangle \tag{A.34}$$

と書ける。ここで、i は電子系 H_e の厳密な多体固有状態であり、I_z は核スピンである。H_int を $H_\mathrm{e} + H_\mathrm{n}$ に対する摂動として考える。始状態をエネルギー ϵ_I を持つ状態 $|\mathrm{I}\rangle$、終状態をエネルギー ϵ_F を持つ状態 $|\mathrm{F}\rangle$ としたとき、摂動 H_int による遷移確率 $w_{|\mathrm{I}\rangle \to |F\rangle}$ はフェルミの黄金律により

$$w_{|\mathrm{I}\rangle \to |F\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle I | H_\mathrm{int} | F \rangle|^2 \tag{A.35}$$

と書ける。

遷移確率 $W_\uparrow$ は、核スピン系が $m = 1/2$ から $m = -1/2$ に遷移し、電子系が i から f に遷移する確率なので、

$$|\mathrm{I}\rangle = |\mathrm{i}, +1/2\rangle \tag{A.36}$$

$$|\mathrm{F}\rangle = |\mathrm{f}, -1/2\rangle \tag{A.37}$$

となり、全系のエネルギーは

$$\epsilon_\mathrm{i} = E_\mathrm{i} + \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{A.38}$$

$$\epsilon_\mathrm{f} = E_\mathrm{f} - \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{A.39}$$

となる。ここで、電子系の状態 l のエネルギーを E_l と定義した。

このとき、遷移確率 $W_\uparrow$ は、

$$W_\uparrow = \sum_\mathrm{i} \rho_\mathrm{e,i} \sum_\mathrm{f} w_{|\mathrm{I}\rangle \to |F\rangle} \tag{A.40}$$

である。ここで、ρ_e は電子のハミルトニアンの密度行列

$$\rho_\mathrm{e} = \frac{e^{-\beta H_\mathrm{e}}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_\mathrm{e}}} \tag{A.41}$$

であり、ρ_i はその対角成分 (i, i) である。つまり、式 (A.40) は $w_{|\mathrm{I}\rangle \to |\mathrm{F}\rangle}$ の電子系の熱力学平均を取っていることに対応する。さらに、

$$\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{h} = I_x h_x + I_y h_x + I_z h_z = \frac{1}{2}(I_+ h_- + I_- h_+) + I_z h_z \tag{A.42}$$

[3]最初の節の静磁場の系と同じ。
[4]核スピンには最初の節の静磁場がかかっており、電子系は別のハミルトニアンで記述され、間に相互作用が無いため。

と書け[5]、$w_{|\mathrm{I}\rangle\to|F\rangle}$ に寄与する項は I_+h_- しかないことを考えると、遷移確率 $W_\uparrow$ は、

$$W_\uparrow = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{i,f}\rho_{e,i}|\langle -1/2|\hbar\gamma I_+/2|1/2\rangle|^2|\langle \mathrm{i}|h_-|\mathrm{f}\rangle|^2\delta(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0) \tag{A.43}$$

$$= \frac{\pi\hbar\gamma^2}{2}\sum_{i,f}\rho_{e,i}|\langle \mathrm{i}|h_-|\mathrm{f}\rangle|^2\delta(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0) \tag{A.44}$$

と書くことができる。

この遷移確率をさらに計算していく。デルタ関数 $\delta(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0)$ はフーリエ変換すると

$$\delta(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{dt}{2\pi\hbar}e^{i(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0)t/\hbar} \tag{A.45}$$

となるので、

$$W_\uparrow = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{dt}{2\pi\hbar}\frac{\pi\hbar\gamma^2}{2}\sum_{i,f}\rho_{e,i}|\langle \mathrm{i}|h_-|\mathrm{f}\rangle|^2 e^{i(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f}-\hbar\omega_0)t/\hbar} \tag{A.46}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega_0 t}\sum_{i,f}\rho_{e,i}|\langle \mathrm{i}|h_-|\mathrm{f}\rangle|^2 e^{i(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f})/\hbar} \tag{A.47}$$

が得られ、

$$\sum_\mathrm{f}|\langle \mathrm{i}|h_-|\mathrm{f}\rangle|^2 e^{i(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f})t/\hbar} = \sum_\mathrm{f}\langle \mathrm{i}|e^{iE_\mathrm{i}t/\hbar}h_-e^{-iE_\mathrm{f}t/\hbar}|f\rangle\langle f|h_-^\dagger|i\rangle \tag{A.48}$$

$$= \sum_\mathrm{f}\langle \mathrm{i}|e^{iH_\mathrm{e}t/\hbar}h_-e^{-iH_\mathrm{e}t/\hbar}|f\rangle\langle f|h_+|i\rangle \tag{A.49}$$

$$= \langle \mathrm{i}|e^{iH_\mathrm{e}t/\hbar}h_-e^{-iH_\mathrm{e}/\hbar}h_+|i\rangle \tag{A.50}$$

$$= \langle \mathrm{i}|h_-(t)h_+(0)|i\rangle \tag{A.51}$$

を用いると[6]、

$$W_\uparrow = \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega_0 t}\sum_\mathrm{i}\rho_\mathrm{e,i}\langle \mathrm{i}|h_-(t)h_+(0)|i\rangle \tag{A.52}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega_0 t}\mathrm{Tr}\left(\rho_\mathrm{e,i}h_-(t)h_+(0)\right) \tag{A.53}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty}dte^{-i\omega_0 t}\langle h_-(t)h_+(0)\rangle \tag{A.54}$$

が得られる。ここで、最後の $\langle\cdots\rangle$ は電子系の熱力学平均である。

もう一つの遷移確率 $W_\downarrow$ は、始状態と終状態が

$$|I\rangle = |\mathrm{i}, -1/2\rangle \tag{A.55}$$

$$|\mathrm{F}\rangle = |\mathrm{f}, +1/2\rangle \tag{A.56}$$

[5] $I_\pm = I_x \pm iI_y$。

[6] $h_-^\dagger = h_+$ である。

であり、全系のエネルギーは

$$\epsilon_{\mathrm{i}} = E_{\mathrm{i}} - \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{A.57}$$

$$\epsilon_{\mathrm{f}} = E_{\mathrm{f}} + \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{A.58}$$

なので

$$W_{\downarrow} = \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_+(t)h_-(0)\rangle \tag{A.59}$$

になる。

最後に、核磁気緩和率 $1/T_1$ を求める。そのために、

$$W_{\uparrow} = -\frac{\gamma^2}{4}\int_{\infty}^{-\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(-t)h_+(0)\rangle \tag{A.60}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(0)h_+(t)\rangle \tag{A.61}$$

と変形すると[7]、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle (h_-(0)h_+(t) + h_+(t)h_-(0))\rangle \tag{A.62}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle \{h_+(t), h_-(0)\}\rangle \tag{A.63}$$

が得られる。

A.1.4　第二量子化による表現

得られた核磁気緩和率を第二量子化によって表現する。まず、第二量子化の手続きを復習する。ある場所 x での状態密度 $\rho(x)$ は

$$\rho(x) = \sum_i \delta(x - x_i) \tag{A.64}$$

と書ける。ここで i は粒子のインデックス。このとき、第二量子化した状態密度の演算子 $\hat{\rho}(x)$ は、場の演算子 $\hat{\psi}(x)$ を用いて

$$\hat{\rho}(x) = \sum_{\alpha,\beta}\int dx' \hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(x)\delta(x - x')\hat{\psi}_{\beta}(x') \tag{A.65}$$

$$= \sum_{\alpha}\hat{\psi}^{\dagger}_{\alpha}(x)\hat{\psi}_{\alpha}(x) \tag{A.66}$$

と書ける。

[7]時間に対して並進対称性が存在するため。

式 (A.63) に出てくる h_+ は、核スピンが感じる電子スピンによる磁場である。したがって、ある場所 x の核スピンが感じる電子スピンの磁場 $\boldsymbol{h}$ は、

$$\boldsymbol{h} = A\boldsymbol{S}(x) \tag{A.67}$$

と書ける。ここで、接触型の相互作用を仮定した。故に、核磁気緩和率 $1/T_1$ を第二量子化の表示で書く為には、$S_l(l = x, y, z)$ を第二量子化の表示で書ければよい。ある場所 x のスピン密度 $S_l(x)$ は

$$S_l(x) = \sum_{\mathrm{i}} \sigma_l \delta(x - x') \tag{A.68}$$

なので、場の演算子を用いると

$$\hat{S}_l(x) = \sum_{\alpha,\beta} \int dx' \hat{\psi}^\dagger_\alpha(x) \sigma_l \delta(x - x') \hat{\psi}_\beta(x') \tag{A.69}$$

$$= \sum_{\alpha,\beta} \hat{\psi}^\dagger_\alpha(x) \sigma_l \hat{\psi}_\alpha(x) \tag{A.70}$$

となる。$l = x$ のときは、$\alpha =\uparrow$ かつ $\beta =\downarrow$ か、$\alpha =\downarrow$ かつ $\beta =\uparrow$ なので、

$$\hat{S}_x(x) = \sum_{\alpha,\beta} \hat{\psi}^\dagger_\alpha(x) \sigma_x \hat{\psi}_\alpha(x) \tag{A.71}$$

$$= \frac{\hbar}{2}(\hat{\psi}^\dagger_\uparrow(x)\hat{\psi}_\downarrow(x) + \hat{\psi}^\dagger_\downarrow(x)\hat{\psi}_\uparrow(x)) \tag{A.72}$$

である。故に、S_+ のときは、$\alpha =\uparrow$ かつ $\beta =\downarrow$ のときのみであり、

$$\hat{S}_+(x) = \hbar\hat{\psi}^\dagger_\uparrow(x)\hat{\psi}_\downarrow(x) \tag{A.73}$$

が得られる。

A.1.5 揺動散逸定理

最後に、揺動散逸定理を用いて、式 (A.63) と動的磁化率を関連づける。この節以降、$\hbar = k_{\mathrm{B}} = 1$ とする。

熱平衡状態における二つの演算子 A と B の積の平均を

$$\langle A(t)B(0)\rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \mathrm{Tr}\, \left(e^{-\beta H} e^{iHt} A(0) e^{-iHt} B(0)\right) \tag{A.74}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \mathrm{Tr}\, \left(B(0) e^{-\beta H} e^{iHt} A(0) e^{-iHt}\right) \tag{A.75}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \mathrm{Tr}\, \left(e^{\beta H} e^{-\beta H} B(0) e^{-\beta H} e^{iHt} A(0) e^{-iHt}\right) \tag{A.76}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \mathrm{Tr}\, \left(e^{-\beta H} B(0) e^{-\beta H} e^{iHt} A(0) e^{-iHt} e^{\beta H}\right) \tag{A.77}$$

と変形すると[8]、

$$\langle A(t)B(0)\rangle = \langle B(0)A(t + i\beta)\rangle \tag{A.78}$$

[8] トレースの巡回不変性を用いた。

という恒等式が成立していることがわかる[9]。

この恒等式を用いると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_+(t)h_-(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(0)h_+(t+i\beta)\rangle \tag{A.79}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega_0 (t'-i\beta)}\langle h_-(0)h_+(t')\rangle \tag{A.80}$$

$$= e^{\beta\omega_0}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(0)h_+(t)\rangle \tag{A.81}$$

となり、式 (A.63) を

$$\frac{1}{T_1} = (e^{\beta\omega_0}+1)\frac{\gamma^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(0), h_+(t)\rangle \tag{A.82}$$

と書き換えることができる。

この式では反交換関係の計算を行ったが、交換関係 $[h_+(t), h_-(0)] = h_+(t)h_-(0) - h_-(0)h_+(t)$ の積分も同様に計算してみると

$$([h_+(t), h_-(0)])_{\omega_0} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle [h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.83}$$

$$= (e^{\beta\omega_0}-1)\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_0 t}\langle h_-(0), h_+(t)\rangle \tag{A.84}$$

が得られ、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{e^{\beta\omega_0}+1}{e^{\beta\omega_0}-1}\frac{\gamma^2}{4}([h_+(t), h_-(0)])_{\omega_0} \tag{A.85}$$

$$= \frac{\gamma^2}{4}([h_+(t), h_-(0)])_{\omega_0}\coth\frac{\beta\omega_0}{2} \tag{A.86}$$

となる。

[9] Kubo-Martin-Schwinger の恒等式。

一方で、$([h_+(t), h_-(0)])_{\omega_0}$ は

$$([h_+(t), h_-(0)])_{\omega_0} = \int_{-\infty}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.87}$$

$$= \int_{-\infty}^{0} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle + \int_{0}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.88}$$

$$= \int_{0}^{\infty} dte^{-i\omega_0 t}\langle[h_+(-t), h_-(0)]\rangle + \int_{0}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.89}$$

$$= \int_{0}^{\infty} dte^{-i\omega_0 t}(-1)\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle + \int_{0}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.90}$$

$$= -\int_{0}^{\infty} dte^{-i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle + \int_{0}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle \tag{A.91}$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle\theta(t) + \int_{-\infty}^{\infty} dte^{i\omega_0 t}\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle\theta(t) \tag{A.92}$$

$$= -i\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{R*} + i\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{\mathrm{R}} \tag{A.93}$$

$$= -2\mathrm{Im}\,\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{\mathrm{R}} \tag{A.94}$$

と書ける。ここで、$\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{\mathrm{R}}$ は演算子 h_+ と h_- による遅延 Green 関数：

$$\langle\langle h_+(t)h_-(0)\rangle\rangle^{\mathrm{R}} \equiv i\langle[h_+(t), h_-(0)]\rangle\theta(t) \tag{A.95}$$

のフーリエ変換である。

以上から、

$$\frac{1}{T_1} = -2\frac{\gamma^2}{4}\mathrm{Im}\,\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{\mathrm{R}} \coth\frac{\beta\omega_0}{2} \tag{A.96}$$

となる。多くの実験において $\hbar\omega_0 \ll 1/\beta$ が成り立つので、$\coth(x) \sim 1/x$ から

$$\frac{1}{T_1} \sim -T\gamma^2\frac{\mathrm{Im}\,\langle\langle h_+h_-\rangle\rangle_{\omega_0}^{\mathrm{R}}}{\omega_0} \tag{A.97}$$

が得られる。

核磁気緩和率が遅延 Green 関数によって表現されたので、松原表示の動的磁化率を用いると見通しがよくなる。動的磁化率 $\chi_{-+}(x, x')$ を

$$\chi_{-+}(x, x', \tau) \equiv \langle T_\tau[S_-(x,\tau)S_+(x',0)]\rangle \tag{A.98}$$

$$= \langle T_\tau\psi_\downarrow^\dagger(x,\tau)\psi_\uparrow(x,\tau)\psi_\uparrow^\dagger(x',0)\psi_\downarrow(x',0)\rangle \tag{A.99}$$

と虚時間で定義し、そのフーリエ変換を

$$\chi_{-+}(x, x'; i\Omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\Omega_m\tau}\chi_{-+}(x, x', \tau) \tag{A.100}$$

と書けば、式 (A.97) は

$$\frac{1}{T_1T} \propto \lim_{\Omega\to 0+}\lim_{\delta\to 0+}\mathrm{Im}\,\frac{\chi_{-+}(x, x; i\Omega_m \to \Omega + i\delta)}{\Omega} \tag{A.101}$$

と書ける。ここで、$\Omega_m = \pi T(2m)$ は Bose-Matsubara 振動数である。

A.2　シングルバンド系での超伝導状態の核磁気緩和率

A.2.1　Wick の定理による分解

Green 関数を

$$G_{s,s'}(x,x';\tau) = -\langle T_\tau[\psi_s(x,\tau)\psi^\dagger_{s'}(x',0)]\rangle \tag{A.102}$$

$$F_{s,s'}(x,x';\tau) = -\langle T_\tau[\psi_s(x,\tau)\psi_{s'}(x',0)]\rangle \tag{A.103}$$

$$\bar{F}_{s,s'}(x,x';\tau) = -\langle T_\tau[\psi^\dagger_s(x,\tau)\psi^\dagger_{s'}(x',0)]\rangle \tag{A.104}$$

$$\bar{G}_{s,s'}(x,x';\tau) = -\langle T_\tau[\psi^\dagger_s(x,\tau)\psi^\dagger_{s'}(x',0)]\rangle \tag{A.105}$$

と定義する。これらの周期 τ の Green 関数のフーリエ変換は、

$$A(x,x';\tau) = \frac{1}{\beta}\sum_{\omega_\mathrm{n}} e^{-i\omega_\mathrm{n}\tau}A(x,x';i\omega_\mathrm{n}) \tag{A.106}$$

である。ここで、$\omega_\mathrm{n} = i\pi T(2n+1)$ は Fermi-Matsubara 振動数である。また、二種類の Green 関数の積 $A(\tau)B(\tau)$ の周期は 2τ であり、

$$\int_0^\beta d\tau e^{i\Omega_m\tau}A(\tau)B(\tau) = \frac{1}{\beta}\sum_{\omega_\mathrm{n}} A(i\omega_\mathrm{n})B(i\Omega_m - i\omega_\mathrm{n}) \tag{A.107}$$

bare な動的磁化率 $\chi_{-+}(x,x')$ は Wick の定理を用いて

$$\chi_{-+}(x,x',\tau) = \bar{G}_{\downarrow\downarrow}(x,x')G_{\uparrow\uparrow}(x,x') - \bar{F}_{\downarrow\uparrow}(x,x')F_{\uparrow\downarrow}(x,x') \tag{A.108}$$

と書ける。この動的磁化率のフーリエ変換は

$$\chi_{-+}(x,x';i\Omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\Omega_m\tau}[\bar{G}_{\downarrow\downarrow}(x,x')G_{\uparrow\uparrow}(x,x') - \bar{F}_{\downarrow\uparrow}(x,x')F_{\uparrow\downarrow}(x,x')] \tag{A.109}$$

となる。

A.2.2　スペクトル表示

式 (A.109) をさらに計算するために、いくつか下準備を行う。式 (A.109) は

$$Q(i\Omega_m) = \frac{1}{\beta}\sum_{\omega_\mathrm{n}} A(i\omega_\mathrm{n})B(i\Omega_m - i\omega_\mathrm{n}) \tag{A.110}$$

のような形をしているので、

$$Q(\Omega) = \lim_{\delta\to 0+} Q(i\Omega_m \to \Omega + i\delta) \tag{A.111}$$

を計算する方法がわかればよい。

まず、$A(i\omega_\mathrm{n})$ のスペクトル表示：

$$A(i\omega_\mathrm{n}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{a(\omega)}{i\omega_\mathrm{n} - \omega} \tag{A.112}$$

を導入する。このスペクトル表示を用いると式 (A.110) は

$$Q(i\Omega_m) = \frac{1}{\beta}\sum_{\omega_{\rm n}}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{a^A(\omega)}{i\omega_{\rm n}-\omega}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{a^B(\omega')}{i\Omega_m - i\omega_{\rm n}-\omega'} \tag{A.113}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' a^A(\omega)a^B(\omega')\frac{1}{\beta}\sum_{\omega_{\rm n}}\frac{1}{i\Omega_m - i\omega_{\rm n}-\omega'}\frac{1}{i\omega_{\rm n}-\omega} \tag{A.114}$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' a^A(\omega)a^B(-\omega')\frac{f(\omega')-f(\omega)}{\omega-\omega'-i\Omega_m} \tag{A.115}$$

となる。ここで、

$$\frac{1}{\beta}\sum_{\omega_{\rm n}}\frac{1}{i\Omega_m - i\omega_{\rm n}-\omega'}\frac{1}{i\omega_{\rm n}-\omega} = \frac{f(-\omega')-f(\omega)}{\omega+\omega'-i\Omega_m} \tag{A.116}$$

を用いた。

ゆえに、$i\Omega_m \to \Omega + i\delta(\delta \to 0+)$ と置くと、

$$Q(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' a^A(\omega)a^B(-\omega')\frac{f(\omega')-f(\omega)}{\omega-\omega'-\Omega-i\delta} \tag{A.117}$$

$$= \mathrm{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' a^A(\omega)a^B(-\omega')\frac{f(\omega')-f(\omega)}{\omega-\omega'-\Omega}$$
$$+ i\pi\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' a^A(\omega)a^B(-\omega')(f(\omega')-f(\omega))\delta(\omega-\omega'-\Omega) \tag{A.118}$$

となり、

$$\lim_{\Omega\to 0+}\mathrm{Im}\,\frac{Q(\Omega)}{\Omega} = -\pi\int_{-\infty}^{\infty} d\omega a^A(\omega)a^B(-\omega+\Omega)\frac{f(-\omega+\Omega)-f(\omega)}{\Omega} \tag{A.119}$$

$$= -\pi\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{a^A(\omega)a^B(-\omega)}{4\cosh^2(\beta\omega/2)}\lim_{\Omega\to 0+}\frac{-\sinh(\beta\Omega/2)}{\Omega} \tag{A.120}$$

$$= \pi\beta\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{a^A(\omega)a^B(-\omega)}{4\cosh^2(\beta\omega/2)} \tag{A.121}$$

と書ける。

A.2.3 準古典近似

$E_{\rm F} \gg \Delta$ であるような超伝導体においては、準古典近似を用いることができる。準古典 Green 関数は

$$\check{g} \equiv \check{\tau}_3 \int d\xi_k \begin{pmatrix} \hat{G} & \hat{F} \\ \hat{\bar{F}} & \hat{\bar{G}} \end{pmatrix} \equiv \check{\tau}_3 \begin{pmatrix} \hat{g}^{11} & \hat{g}^{12} \\ \hat{g}^{21} & \hat{g}^{22} \end{pmatrix} \tag{A.122}$$

と定義される。ここで、$'hat'$ $(\hat{A})$ はスピン空間での 2×2 行列を意味し、$'check'$ $(\check{A})$ はスピンと南部空間での 4×4 行列を意味する。

準古典 Green 関数 $\check{g}$ の従う方程式は Eilenberger 方程式:

$$i\boldsymbol{v}_{\rm F}\cdot\boldsymbol{\nabla}\check{g}+[i\omega_{\rm n}\check{\tau}_3-\check{\Delta},\check{g}]=0 \tag{A.123}$$

と呼ばれる。ここで、超伝導秩序変数 $\check{\Delta}$ は

$$\check{\Delta}=\begin{pmatrix} 0 & \hat{\Delta} \\ -\hat{\Delta}^{\dagger} & 0 \end{pmatrix} \tag{A.124}$$

である。この方程式の規格化条件は

$$\check{g}^2=-\pi^2\check{1} \tag{A.125}$$

である。通常よく用いられる準古典 Green 関数と $\check{g}$ との関係は

$$\check{g}=-i\pi\begin{pmatrix} \hat{g} & i\hat{f} \\ -i\hat{\bar{f}} & -\hat{\bar{g}} \end{pmatrix} \tag{A.126}$$

となっている。したがって、先ほど定義した準古典 Green 関数との関係は

$$\hat{g}^{11}=-i\pi\hat{g} \tag{A.127}$$

$$\hat{g}^{22}=-i\pi\hat{\bar{g}} \tag{A.128}$$

$$\hat{g}^{12}=\pi\hat{f} \tag{A.129}$$

$$\hat{g}^{21}=\pi\hat{\bar{f}} \tag{A.130}$$

となっている。

まず、$\tilde{x}=x-x'$ を定義して、Green 関数の $\tilde{x}'$ に関するフーリエ変換：

$$A(x,x')\equiv A(x,\tilde{x})=\int\frac{d^Dk}{(2\pi)^D}e^{ik\tilde{x}}A(r,k) \tag{A.131}$$

を導入する。ここで、D は考えている系の次元である。よって、$x=x'$ のとき、Green 関数は

$$A(x,x')=\int\frac{d^Dk}{(2\pi)^D}A(r,k) \tag{A.132}$$

となる。

さらに、準古典近似：

$$A(x,x)\sim N_{\rm F}\int\frac{dS_{\rm F}}{v_{\rm F}(\bar{k})}\int d\xi_k A(r;\bar{k},\xi_k)\equiv\langle a(r;\bar{k})\rangle_{\rm FS} \tag{A.133}$$

$$a(r;\bar{k})\equiv\int d\xi_k A(r;\bar{k},\xi_k) \tag{A.134}$$

を用いると、局所的な動的磁化率は

$$\begin{aligned}\chi_{-+}(x,x;i\Omega_m)=N_{\rm F}^2\frac{1}{\beta}\sum_{\omega_{\rm n}}\Big[&\Big\langle g^{22}_{\downarrow\downarrow}(x,\bar{k},i\omega_{\rm n})\Big\rangle_{\rm FS}\Big\langle g^{11}_{\uparrow\uparrow}(x,\bar{k},i\Omega_m-i\omega_{\rm n})\Big\rangle_{\rm FS}\\ &-\Big\langle g^{21}_{\downarrow\uparrow}(x,\bar{k},i\omega_{\rm n})\Big\rangle_{\rm FS}\Big\langle g^{12}_{\uparrow\downarrow}(x,\bar{k},i\Omega_m-i\omega_{\rm n})\Big\rangle_{\rm FS}\Big]\end{aligned} \tag{A.135}$$

と書ける。ここで、g^{ij} は準古典 Green 関数である。また、これらの準古典 Green 関数のスペクトル表示を a^{ij} とすると、式 (A.121) より核磁気緩和率は

$$\frac{1}{T_1T} \propto \frac{\beta\pi}{4}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\cosh^2(\omega/2T)}[\langle a^{22}_{\downarrow\downarrow}(\omega)\rangle_{\mathrm{FS}}\langle a^{11}_{\uparrow\uparrow}(-\omega)\rangle_{\mathrm{FS}} - \langle a^{21}_{\downarrow\uparrow}(\omega)\rangle_{\mathrm{FS}}\langle a^{12}_{\uparrow\downarrow}(-\omega)\rangle_{\mathrm{FS}}] \tag{A.136}$$

となる。ここで、Green 関数とそのスペクトル関数との関係：

$$A(i\omega_{\mathrm{n}} \to E \pm i\eta) = \mathrm{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{a(\omega)}{E-\omega} \mp i\pi a(E) \tag{A.137}$$

$$a(E) = \frac{i}{2\pi}[A(i\omega_{\mathrm{n}} \to E + i\eta) - A(i\omega_{\mathrm{n}} \to E - i\eta)] \tag{A.138}$$

と、式 (A.127)-式 (A.130) を用いると

$$\hat{a}^{11}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, E) = \frac{1}{2}[\hat{g}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E + i\eta) - \hat{g}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E - i\eta)] \tag{A.139}$$

$$\hat{a}^{22}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, E) = \frac{1}{2}[\hat{\bar{g}}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E + i\eta) - \hat{\bar{g}}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E - i\eta)] \tag{A.140}$$

$$\hat{a}^{12}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, E) = \frac{i}{2}[\hat{f}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E + i\eta) - \hat{f}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E - i\eta)] \tag{A.141}$$

$$\hat{a}^{21}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, E) = \frac{i}{2}[\hat{\bar{f}}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E + i\eta) - \hat{\bar{f}}(\boldsymbol{r}, \bar{\boldsymbol{k}}, i\omega_{\mathrm{n}} \to E - i\eta)] \tag{A.142}$$

と書ける。

A.3 マルチバンド系での超伝導状態の核磁気緩和率

シングルバンド系でのスピン演算子 $\hat{S}_+$ の第二量子化の演算子は、式 (A.73) のように場の演算子 ψ によって与えられている。マルチバンド系での場の演算子 ψ は、

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{i,k} e^{ikr}u_{i,k}(\boldsymbol{r})c_{i,k,\alpha} \tag{A.143}$$

と書くことができる。ここで、$u_{i,k}(\boldsymbol{r})$ は Bloch 関数、$c_{i,k,\alpha}$ はバンドインデックス i 波数 k スピン α の電子の消滅演算子、V は系の体積である。この場の演算子を

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) \equiv \sum_{\mathrm{i}} \psi_{i,\alpha} \tag{A.144}$$

$$\psi_{i,\alpha}(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{k} e^{ikr}u_{i,k}(\boldsymbol{r})c_{i,k,\alpha} \tag{A.145}$$

と置く。さらにバンド表示において超伝導ギャップも対角的 (バンド間でのペアリングがない) とすると、Green 関数は

$$G_{s,s'}(x,x';\tau) = -\langle T_\tau[\sum_{\mathrm{i}}\psi_{i,s}(x,\tau)\sum_j \psi^\dagger_{j,s'}(x',0)]\rangle \tag{A.146}$$

$$= -\sum_{\mathrm{i}}\langle T_\tau[\psi_{i,s}(x,\tau)\psi^\dagger_{i,s'}(x',0)]\rangle \tag{A.147}$$

$$= \sum_{\mathrm{i}} G^i_{s,s'}(x,x';\tau) \tag{A.148}$$

$$F_{s,s'}(x,x';\tau) = -\sum_{\mathrm{i}}\langle T_\tau[\psi_{i,s}(x,\tau)\psi_{i,s'}(x',0)]\rangle \tag{A.149}$$

$$= \sum_{\mathrm{i}} F^i_{s,s'}(x,x';\tau) \tag{A.150}$$

と書くことができる。これらの Green 関数をフーリエ変換し準古典近似を施すと

$$A(x,x) \sim N_{\mathrm{F}}\sum_{\mathrm{i}}\int\frac{dS_{i,F}}{v_{\mathrm{F}}(\bar{k})}\int d\xi_k A_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r};\bar{k},\xi_k) \tag{A.151}$$

$$= N_{\mathrm{F}}\sum_{\mathrm{i}}\int\frac{dS_{i,F}}{v_{\mathrm{F}}(\bar{k})}a_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r};\bar{k}) \tag{A.152}$$

となる。ここで、あるバンドのフェルミ面と他のバンドのフェルミ面は交差しないので、フェルミ波数を指定すれば自動的にバンドインデックスが定まる。よって、フェルミ面上のある場所を示す情報は (i,k_{F}) ではなく k_{F} のみでよい。以上から、「複数バンドの複数フェルミ面」を「一バンドの複数フェルミ面」と読み替えることで、

$$A(x,x) = N_F\int\frac{dS_{\mathrm{F}}}{v_{\mathrm{F}}(\bar{k})}a(\boldsymbol{r};\bar{k}) \tag{A.153}$$

が得られる[10]。この変形を行うことでシングルバンドの計算と見なすことができる。

[10]第三章でも同様の方法でマルチバンド系の準古典近似を導入している。

付 録B　準古典近似を用いないZBCPの出現条件の導出

この付録では、式 (3.2.3) を積分することで式 (3.55)、式 (3.57) の導出を行う。[110] 界面を持ち軌道間ホッピングがなく ($t'=0$) ハーフフィリングの 2 バンドモデルを考える。

常伝導状態のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\tilde{k}_x,\tilde{k}_y) &= -t\cos(\tilde{k}_x-\tilde{k}_y), &\text{(B.1)}\\ \epsilon_2(\tilde{k}_x,\tilde{k}_y) &= -t\cos(\tilde{k}_x+\tilde{k}_y). &\text{(B.2)}\end{aligned}$$

を用いて

$$\hat{H}^{\mathrm{o}} = \begin{pmatrix} \epsilon_1(\tilde{k}_x,\tilde{k}_y) & 0 \\ 0 & \epsilon_2(\tilde{k}_x,\tilde{k}_y) \end{pmatrix}, \tag{B.3}$$

と書ける。ここで、$\tilde{k}_x=k_x/\sqrt{2}$、$\tilde{k}_y=k_y/\sqrt{2}$ と定義した。各バンド上のペアポテンシャル $\Delta_{A,B}$ が $\boldsymbol{k}$ に依らないと仮定する。このとき、式 (3.53) ユニタリー行列を用いて軌道表示のペアポテンシャルは

$$\begin{aligned}\hat{\Delta}^{\mathrm{o}} &= \begin{pmatrix} \Delta_A\theta(\tilde{k}_x)+\Delta_B\theta(-\tilde{k}_x) & 0 \\ 0 & \Delta_A\theta(\tilde{k}_x)+\Delta_B\theta(-\tilde{k}_x) \end{pmatrix},\\ &\equiv \begin{pmatrix} \Delta_{\tilde{k}_x} & 0 \\ 0 & \Delta_{\tilde{k}_x} \end{pmatrix}. &\text{(B.4)}\end{aligned}$$

という $\boldsymbol{k}$ に依存した形になる。これらを用いると、無摂動 Green 関数 $\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E,k_x,k_y)$ は

$$\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E,\tilde{k}_x,\tilde{k}_y) = (E-\check{H}_{\mathrm{N}}^{\mathrm{o}})^{-1} \quad = \quad \begin{pmatrix} \hat{A}_+ & \hat{B} \\ \hat{B} & \hat{A}_- \end{pmatrix}, \tag{B.5}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}\hat{A}_\pm &= \begin{pmatrix} \frac{E\pm\epsilon_1}{-|\Delta_{\tilde{k}_x}|^2+E^2-\epsilon_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{E\pm\epsilon_2}{-|\Delta_{\tilde{k}_x}|^2+E^2-\epsilon_2^2} \end{pmatrix}, &\text{(B.6)}\\ \hat{B} &= \begin{pmatrix} \frac{\Delta_{\tilde{k}_x}}{-|\Delta_{\tilde{k}_x}|^2+E^2-\epsilon_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta_{\tilde{k}_x}}{-|\Delta_{\tilde{k}_x}|^2+E^2-\epsilon_2^2} \end{pmatrix}. &\text{(B.7)}\end{aligned}$$

という行列を導入した。

界面上のゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) の出現条件を求めるために、エネルギーをゼロ（$E=0$）とし、$x=0$、$x'=0$ とおき、$\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E=0,x=0,x'=0,k_y)$：

$$\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E=0,x=x'=0,\tilde{k}_y) \quad = \quad \int_{-\pi}^{\pi}\frac{d\tilde{k}_x}{2\sqrt{2}\pi}\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E=0,\tilde{k}_x,\tilde{k}_y). \tag{B.8}$$

を計算すればよい。この $\tilde{k_x}$ 積分は

$$\int\frac{d\tilde{k}_x\cos(\tilde{k}_x\pm\tilde{k}_y)}{|\Delta|^2+\cos^2(\tilde{k}_x\pm\tilde{k}_y)} \quad = \quad \int\frac{-dx}{|\Delta|^2+1-x^2}, \tag{B.9}$$

$$\int\frac{d\tilde{k}_x}{|\Delta|^2+\cos^2(\tilde{k}_x\pm\tilde{k}_y)} \quad = \quad \int\frac{dx\frac{1}{1+x^2}}{|\Delta|^2+\frac{1}{1+x^2}}. \tag{B.10}$$

を用いて解析的に実行することができる。したがって、行列の各要素ごとに $\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E=0,\tilde{k}_x,\tilde{k}_y)$ の積分を実行すると、

$$\check{G}_0^{\mathrm{R}}(E=0,x=0,x'=0,k_y)\propto\frac{1}{t}\begin{pmatrix} -I_1 & 0 & \Delta_{ab} & 0 \\ 0 & -I_2 & 0 & \Delta_{ab} \\ \Delta_{ab} & 0 & I_1 & 0 \\ 0 & \Delta_{ab} & 0 & I_2 \end{pmatrix}, \tag{B.11}$$

となる。ここで $I_{1,2}$ と Δ_{ab} はすでに式 (3.56)、(3.57) で定義したものと同一である。上式の逆行列は

$$[\check{G}_0^R]^{-1} \quad \propto \quad t\begin{pmatrix} \frac{-I_1}{(\Delta_{ab})^2+I_1^2} & 0 & \frac{\Delta_{ab}}{(\Delta_{ab})^2+I_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{-I_2}{(\Delta_{ab})^2+I_2^2} & 0 & \frac{\Delta_{ab}}{(\Delta_{ab})^2+I_2^2} \\ \frac{\Delta_{ab}}{(\Delta_{ab})^2+I_2^2} & 0 & \frac{I_1}{(\Delta_{ab})^2+I_1^2} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta_{ab}}{(\Delta_{ab})^2+I_2^2} & 0 & \frac{I_2}{(\Delta_{ab})^2+I_1^2} \end{pmatrix}. \tag{B.12}$$

と書ける。条件式 (3.6)、(3.7) が満たされるとき $[\check{G}_0^R]^{-1}$ が発散するので、このとき ZBCP が生じる。それ故に、

$$\Delta_{ab} \quad = \quad 0, \tag{B.13}$$

$$I_1=0 \quad \text{or} \quad I_2=0. \tag{B.14}$$

が ZBCP の出現条件式である。

付 録C　準古典近似に関するいくつかの式の導出

C.1 Eilenberger 方程式の導出

この節は、著者の修士論文 [231] に載せた内容の再掲である。

C.1.1 準古典異常 Green 関数

まず最初に、異常 Green 関数を考える。異常 Green 関数はペアポテンシャル Δ との関係がついていることからもわかるように、超伝導状態でのみ値を持ち、$\xi_{\boldsymbol{p}}^{-2}$ で減衰する。したがって、準古典異常 Green 関数を

$$\int \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) = \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv f(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.1}$$

$$\int \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F^\dagger(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) = \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F^\dagger(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv f^\dagger(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.2}$$

と定義する。ここで、周回積分は Fermi 面近傍の極を拾ってくるものとする。また、$\hat{\boldsymbol{p}}$ は極座標表示をしたさいの $\boldsymbol{r}$ 軸方向に対応する。

C.1.2 準古典 Green 関数

それに対して、Green 関数は常伝導状態でも値を持つ。したがって積分は発散してしまう。そこで、周回積分として

$$\oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} G(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv g(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.3}$$

を準古典 Green 関数として定義する。

また、全空間での積分が発散してしまうので、物理量を計算する際に単純に $\xi_{\boldsymbol{p}}$ の積分として準古典 Green 関数を用いることはできない。したがって、Green 関数 G を常伝導成分 $G^{(n)}$ と超伝導成分 $G - G^{(n)}$ に分ける。すると、

$$\int \frac{p^2 dp}{2\pi^2} G(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) = \int \frac{p^2 dp}{2\pi^2} G^{(n)} + \int \frac{p^2 dp}{2\pi^2} [G - G^{(n)}] \tag{C.4}$$

$$= \int \frac{p^2 dp}{2\pi^2} G^{(n)} + \nu(\hat{\boldsymbol{p}}) \oint d\xi_p [G - G^{(n)}] \tag{C.5}$$

となる。ただし、$\nu(\hat{\boldsymbol{p}})$ は $\hat{\boldsymbol{p}}$ 方向における Fermi 面上の状態密度である。ここで、

$$G^{(n)}(\boldsymbol{p}_1,\boldsymbol{p}_2;i\omega_n)=\int d\boldsymbol{r_1}d\boldsymbol{r_2}G^{(n)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;i\omega_n)e^{i(\boldsymbol{p}_1\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{p}_2\boldsymbol{r}_2)} \tag{C.6}$$

$$=\int d(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2G^{(n)}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;i\omega_n)e^{i\boldsymbol{p}_1(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}e^{i(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)\boldsymbol{r}_2} \tag{C.7}$$

$$=\int d(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)G^{(n)}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2;i\omega_n)e^{i\boldsymbol{p}_1(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}\int d\boldsymbol{r_2}e^{i(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)\boldsymbol{r}_2} \tag{C.8}$$

$$=G^{(n)}(\boldsymbol{p}_1;i\omega_n)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)(2\pi)^3 \tag{C.9}$$

$$=G^{(n)}(\boldsymbol{p};i\omega_n)(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{k}) \tag{C.10}$$

と

$$G^{(n)}(\boldsymbol{p};i\omega_n)=\frac{1}{\xi_{\boldsymbol{p}}-i\omega_n} \tag{C.11}$$

$$=\mathcal{P}\frac{1}{\xi_{\boldsymbol{p}}}+i\pi\mathrm{sign}(\omega_n)\delta(\xi_{\boldsymbol{p}}) \tag{C.12}$$

を用いると、

$$\oint d\xi_{\boldsymbol{p}}G^{(n)}=-i\pi\mathrm{sign}(\omega_n) \tag{C.13}$$

となり、超伝導成分の項内の被積分関数 $G^{(n)}$ を変形することができる。以上より、

$$\int\frac{p^2dp}{2\pi^2}G=\int\frac{p^2dp}{2\pi^2}G^{(n)}+\nu(\hat{\boldsymbol{p}})\left[\oint d\xi_{\boldsymbol{p}}G+i\pi\mathrm{sign}(\omega_n)(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{k})\right] \tag{C.14}$$

$$=(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{k})\mathcal{P}\int\frac{p^2dp}{2\pi^2}\frac{1}{\xi_{\boldsymbol{p}}}+\nu(\hat{\boldsymbol{p}})i\pi\left[g+(2\pi)^3\mathrm{sign}(\omega_n)\delta(\boldsymbol{k})\right] \tag{C.15}$$

が得られる。

$\bar{G}$ に関しても全く同様に

$$\oint\frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i}\bar{G}(\boldsymbol{p}_+,\boldsymbol{p}_-;i\omega_n)\equiv\bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n) \tag{C.16}$$

$$\int\frac{p^2dp}{2\pi^2}\bar{G}=(2\pi)^3\delta(\boldsymbol{k})\mathcal{P}\int\frac{p^2dp}{2\pi^2}\frac{1}{\xi_{\boldsymbol{p}}}+\nu(\hat{\boldsymbol{p}})i\pi\left[\bar{g}-(2\pi)^3\mathrm{sign}(\omega_n)\delta(\boldsymbol{k})\right] \tag{C.17}$$

となる。

また、準古典 Green 関数の行列表示として

$$\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n)=\begin{pmatrix} g(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n) & f(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n)\\ -f^\dagger(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n) & \bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n)\end{pmatrix} \tag{C.18}$$

を導入することにする。また、$\boldsymbol{k}$ に関して Fourier 変換を行うと

$$\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)=\begin{pmatrix} g(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) & f(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)\\ -f^\dagger(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) & \bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)\end{pmatrix} \tag{C.19}$$

$$=\int\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{k};i\omega_n) \tag{C.20}$$

となる[1]。上式からわかるように、準古典 Green 関数は空間座標として重心座標にのみ依存する関数である。Green 関数には 2 つの空間座標があったので、準古典近似を用いることで相対座標を落としたことになる。

C.1.3 磁場がある場合の Gor'kov 方程式

磁場があるときの Gor'kov 方程式は

$$\begin{pmatrix} \left(-\frac{\partial}{\partial\tau}+\frac{\grave{\nabla}^2}{2m}+\mu\right) & -\Delta(x) \\ \Delta^*(x) & \left(\frac{\partial}{\partial\tau}+\frac{\acute{\nabla}^2}{2m}+\mu\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(x,x') & F(x,x') \\ -F^\dagger(x,x') & \hat{G}(x,x') \end{pmatrix} = \delta(x-x') \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{C.21}$$

と書くことができる。ここで、

$$\acute{\nabla} \equiv \nabla - \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \tag{C.22}$$

$$\grave{\nabla} \equiv \nabla + \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \tag{C.23}$$

と定義した。$\grave{\nabla}$ は ψ に作用するとき、$\acute{\nabla}$ は $\psi^\dagger$ に作用するときに用いられる。

C.1.4 Eilenberger 方程式の導出

準古典 Green 関数が従う運動方程式を導く。Green 関数は Cooper pair の座標として相対座標 $\bar{\boldsymbol{r}}$ と重心座標 $\boldsymbol{r}$ を変数に持つ関数だったが、準古典 Green 関数は重心座標 $\boldsymbol{r}$ のみを変数に持つ関数である。したがって、Gor'kov 方程式において相対座標に関する情報が小さいと近似することで、準古典 Green 関数が従う運動方程式を得られると考えられる。その結果得られる運動方程式が Eilenberger 方程式である。

不純物などによる自己エネルギー Σ は小さいとして無視する。ペアポテンシャルはスピン一重項か unitary なスピン三重項であるとし、スピン添え字のない 2×2 の Gor'kov 方程式を用いる。また、ゲージとして

$$\nabla\cdot\boldsymbol{A} = 0 \tag{C.24}$$

をとり、$\boldsymbol{A}$ の二次の項を無視する。また、

$$\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r}) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r}) \\ -\Delta^*(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r}) & 0 \end{pmatrix} \tag{C.25}$$

とする。相対座標に関する振動が現れる項を小さいとして近似したいので、二つの Gor'kov 方程式の差をとると都合が良い。また、方程式は τ に関して Fourier 変換しておく。そうすると、

$$\check{G}^{-1}(\boldsymbol{r}_1,i\omega_n)\check{G}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;i\omega_n) - \check{G}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;i\omega_n)\bar{\check{G}}^{-1}(\boldsymbol{r}_2,i\omega_n) = \check{0} \tag{C.26}$$

[1] ここで、$\boldsymbol{r}$ を重心座標と定義しなおしている。

を変形して、相対座標を方程式から取り除けばよいことがわかる。

以下、式の変形である。

$$\begin{pmatrix} i\omega_n + \frac{1}{2m}(\nabla_1 - \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_1))^2 & 0 \\ 0 & -i\omega_n + \frac{1}{2m}(\nabla_1 + \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_1))^2 \end{pmatrix} \check{G} - \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1)\check{G} \tag{C.27}$$

$$-\check{G}\begin{pmatrix} i\omega_n + \frac{1}{2m}(\nabla_2 - \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_2))^2 & 0 \\ 0 & -i\omega_n + \frac{1}{2m}(\nabla_2 + \frac{ie}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_2))^2 \end{pmatrix} + \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)\check{G} \tag{C.28}$$

とし、Pauli 行列

$$\sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{C.29}$$

を用いれば、

$$\begin{aligned} &\frac{\nabla_1^2 - \nabla_2^2}{2m}\check{1}\check{G} + i\omega_n\left[\sigma^z, \check{G}\right] - \left\{\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1)\check{G} - \check{G}\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)\right\} \\ &\qquad - \frac{ie}{mc}\left\{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_1)\cdot\nabla_1\sigma^z\check{G} + \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_2)\cdot\nabla_2\check{G}\sigma^z\right\} \end{aligned} \tag{C.30}$$

となり、さらに変形すると、

$$\begin{aligned} &\frac{\nabla_1^2 - \nabla_2^2}{2m}\check{G} + i\omega_n\left[\sigma^z, \check{G}\right] - \left[\frac{\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1) + \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)}{2}, \check{G}\right] \\ &- \left[\frac{\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1) - \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)}{2}, \check{G}\right]_+ - \frac{ie}{mc}\left\{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_1)\cdot\nabla_1\sigma^z\check{G} + \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_2)\cdot\nabla_2\check{G}\sigma^z\right\} \end{aligned} \tag{C.31}$$

となる。相対座標に関する振動の特徴的な長さは p_{F}^{-1} であり、ペアポテンシャルは ξ 程度、ベクトルポテンシャルは λ_{L} 程度であるから、$p_{\mathrm{F}}^{-1} \ll \xi, \lambda_{\mathrm{L}}$ であれば、それらのその重心での値と等しいと近似でき

$$\left[\frac{\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1) + \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)}{2}, \check{G}\right] \sim \left[\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}), \check{G}\right] \tag{C.32}$$

$$\left[\frac{\check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_1, \boldsymbol{r}_1) - \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}_2, \boldsymbol{r}_2)}{2}, \check{G}\right]_+ \sim 0 \tag{C.33}$$

$$\left\{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_1)\cdot\nabla_1\sigma^z\check{G} + \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_2)\cdot\nabla_2\check{G}\sigma^z\right\} \sim \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\cdot\left\{\nabla_1\sigma^z\check{G} + \nabla_2\check{G}\sigma^z\right\} \tag{C.34}$$

となる。これらを用いれば、上式は

$$\frac{\nabla_1^2 - \nabla_2^2}{2m}\check{G} - \left[i\omega_n\sigma^z + \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}), \check{G}\right] - \frac{ie}{mc}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\cdot\left\{\nabla_1\sigma^z\check{G} + \nabla_2\check{G}\sigma^z\right\} \tag{C.35}$$

となる。ここで、微分演算子 ∇_1、∇_2 を、重心座標 $\boldsymbol{r}$ および相対座標 $\bar{\boldsymbol{r}}$ に関する微分演算子 ∇、$\bar{\nabla}$ で書き表せば、

$$\nabla_1 = \bar{\nabla} + \frac{1}{2}\nabla \tag{C.36}$$

$$\nabla_2 = -\bar{\nabla} + \frac{1}{2}\nabla \tag{C.37}$$

としてさらに書き直せば、

$$\frac{\nabla\bar{\nabla}}{m}\check{G} - \left[i\omega_n\sigma^z + \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}), \check{G}\right] - \frac{ie}{mc}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\cdot\left\{\left[\sigma^z, \bar{\nabla}\check{G}\right] + \frac{1}{2}\left[\sigma^z, \nabla\check{G}\right]_+\right\} \tag{C.38}$$

となる。また、Green 関数の相対座標 $\bar{\boldsymbol{r}}$ に関する Fourier 表示は

$$\check{G}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; i\omega_n) = \int \frac{d\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}\check{G}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}; i\omega_n)e^{i\boldsymbol{p}\cdot\bar{\boldsymbol{r}}} \tag{C.39}$$

である。式 (C.38) の第一項と最終項の係数の大きさを比べると、

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\nabla\check{G} \gg \frac{e}{2mc}\boldsymbol{A}\nabla\check{G} \tag{C.40}$$

であることがわかり、最終項は無視することができる。よって、式 (C.39) を式 (C.38) に代入して整理すると、

$$-i\boldsymbol{v}\cdot\nabla\check{G}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}; i\omega_n) = \left[i\omega_n\sigma^z - \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}) + \frac{e}{c}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\sigma^z, \check{G}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}; i\omega_n)\right] \tag{C.41}$$

となる。これで、相対座標 $\bar{\boldsymbol{r}}$ が陽に現れない方程式を作ることができた。

最後に、準古典 Green 関数に関する方程式にするために、Green 関数以外の $\xi_{\boldsymbol{p}}$ 依存性を無視し Fermi 面上の値に置き換え、両辺を $\xi_{\boldsymbol{p}}$ で周回積分すると、

$$-i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\nabla\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}; i\omega_n) = \left[i\omega_n\sigma^z - \check{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}) + \frac{e}{c}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\sigma^z, \check{g}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}; i\omega_n)\right] \tag{C.42}$$

$$= \left[\begin{pmatrix} i\omega_n + \frac{e}{c}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) & -\Delta(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}) \\ \Delta^*(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}) & -i\omega_n - \frac{e}{c}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix}, \check{g}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}; i\omega_n)\right] \tag{C.43}$$

となり、これが Eilenberger 方程式である。

また、これらを成分ごとに書き出すと、

$$-i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\nabla g(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}; i\omega_n) + \Delta^*(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})f - \Delta(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})f^\dagger = 0 \tag{C.44}$$

$$-i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\nabla\bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r}; i\omega_n) - \Delta^*(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})f + \Delta(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})f^\dagger = 0 \tag{C.45}$$

$$-i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\left(\nabla - \frac{2ie}{c}\boldsymbol{A}\right)f - 2i\omega_n f - \Delta(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})(g - \bar{g}) = 0 \tag{C.46}$$

$$i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\left(\nabla + \frac{2ie}{c}\boldsymbol{A}\right)f^\dagger - 2i\omega_n f^\dagger - \Delta^*(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{r})(g - \bar{g}) = 0 \tag{C.47}$$

となる。後に述べる規格化条件により、第 1 式と第 2 式、第 3 式と第 4 式が完全に同等となる。したがって、独立な方程式は二つのみである。

C.1.5 一様系における解

この小節では、磁場がゼロかつ空間的に一様な系における Gor'kov 方程式を解いた結果を用いて、準古典 Green 関数を得ることにする。ここでは singlet-pairing の場合を考えることにする。

一様系における Green 関数は

$$G(\boldsymbol{p};i\omega_n) = -\frac{i\omega_n + \xi_{\boldsymbol{p}}}{\omega_n^2 + \xi_{\boldsymbol{p}}^2 + |\Delta|^2} \tag{C.48}$$

$$F(\boldsymbol{p};i\omega_n) = -\frac{\Delta^*}{\omega_n^2 + \xi_{\boldsymbol{p}}^2 + |\Delta|^2} \tag{C.49}$$

である。系が時間反転対称性を持つことから

$$G(\boldsymbol{p};i\omega_n) = \bar{G}(-\boldsymbol{p};-i\omega_n) \tag{C.50}$$

$$= \bar{G}(\boldsymbol{p};-i\omega_n) \tag{C.51}$$

$$F^*(\boldsymbol{p};i\omega_n) = F^\dagger(-\boldsymbol{p};-i\omega_n) \tag{C.52}$$

$$= F^\dagger(\boldsymbol{p};-i\omega_n) \tag{C.53}$$

が成り立つので、

$$\bar{G}(\boldsymbol{p};i\omega_n) = -\frac{-i\omega_n + \xi_{\boldsymbol{p}}}{\omega_n^2 + \xi_{\boldsymbol{p}}^2 + |\Delta|^2} \tag{C.54}$$

$$F(\boldsymbol{p};i\omega_n) = \frac{\Delta}{\omega_n^2 + \xi_{\boldsymbol{p}}^2 + |\Delta|^2} \tag{C.55}$$

となる。準古典 Green 関数の定義は

$$\oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} G(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv g(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.56}$$

$$\oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} \bar{G}(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv \bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.57}$$

$$\int \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) = \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv f(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.58}$$

$$\int \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F^\dagger(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) = \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i} F^\dagger(\boldsymbol{p}_+, \boldsymbol{p}_-; i\omega_n) \equiv f^\dagger(\hat{\boldsymbol{p}}, \boldsymbol{k}; i\omega_n) \tag{C.59}$$

であるから、準古典 Green 関数は

$$g(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) \equiv -\oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i}\frac{i\omega_n+\xi_{\boldsymbol{p}}}{\omega_n^2+\xi_{\boldsymbol{p}}^2+|\Delta|^2} \tag{C.60}$$

$$= -\frac{\omega_n}{\sqrt{\omega_n^2+|\Delta|^2}} \tag{C.61}$$

$$\bar{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) \equiv -\oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i}\frac{-i\omega_n+\xi_{\boldsymbol{p}}}{\omega_n^2+\xi_{\boldsymbol{p}}^2+|\Delta|^2} \tag{C.62}$$

$$= \frac{\omega_n}{\sqrt{\omega_n^2+|\Delta|^2}} \tag{C.63}$$

$$f(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) \equiv \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i}\frac{\Delta}{\omega_n^2+\xi_{\boldsymbol{p}}^2+|\Delta|^2} \tag{C.64}$$

$$= \frac{\Delta}{i\sqrt{\omega_n^2+|\Delta|^2}} \tag{C.65}$$

$$f^\dagger(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) \equiv \oint \frac{d\xi_{\boldsymbol{p}}}{\pi i}\frac{\Delta^*}{\omega_n^2+\xi_{\boldsymbol{p}}^2+|\Delta|^2} \tag{C.66}$$

$$= \frac{\Delta^*}{i\sqrt{\omega_n^2+|\Delta|^2}} \tag{C.67}$$

となる。

ここで注意しなければならないのは、周回積分の範囲である。この積分は上半面と下半面の積分を足して 2 で割るかたちとなっている。以下に理由を示す。G は常伝導で値が零にならず、$\xi_{\boldsymbol{p}}$ で積分すると発散してしまうため、

$$\int_{-\infty}^{\infty} G d\xi_{\boldsymbol{p}} = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(n)} d\xi_{\boldsymbol{p}} + \int_{-\infty}^{\infty} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}} \tag{C.68}$$

のように、常伝導成分 $G^{(n)}$ と超伝導成分 $(G-G^{(n)})$ に分けていた。超伝導部分は十分遠方で 0 になるので、複素積分として

$$\int_{-\infty}^{\infty} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}} = \frac{1}{2}\left[2\int_{-\infty}^{\infty} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}} + \int_{C_1} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}} + \int_{C_2} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}}\right] \tag{C.69}$$

としてもよい。ここで、C_1、C_2 は図.C.1 のように定義されている。さらに、整理すれば

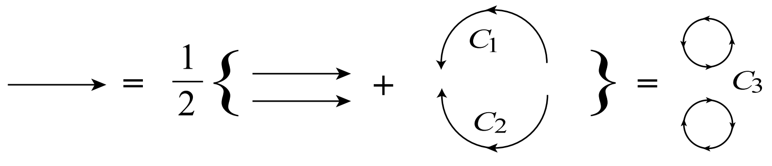


図 C.1: 複素平面における積分範囲。

$$\int_{-\infty}^{\infty} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}} = \frac{1}{2}\left[\int_{C_3} (G-G^{(n)}) d\xi_{\boldsymbol{p}}\right] = \frac{1}{2}\int_{C_3} G d\xi_{\boldsymbol{p}} - \frac{1}{2}\int_{C_3} G^{(n)} d\xi_{\boldsymbol{p}} \tag{C.70}$$

となる。したがって、準古典 Green 関数の積分範囲は C_3 であることがわかる。積分範囲を C_3 のようにとることで、準古典 Green 関数による状態密度が BCS 理論の状態密度が厳密に一致する。

C.1.6 規格化条件

Eilenberger 方程式は、行列積 $\check{g}\check{g}$ も解となっている。以下にそれを示す。Eilenberger 方程式を

$$-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla\check{g}=[B,\check{g}]=B\check{g}-\check{g}B \tag{C.71}$$

とおく。ここで、

$$B\check{g}=\check{g}B-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla\check{g} \tag{C.72}$$

$$B\check{g}\check{g}=\check{g}B\check{g}-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla\check{g}\check{g} \tag{C.73}$$

であるから、

$$[B,\check{g}\check{g}]=B\check{g}\check{g}-\check{g}\check{g}B=\check{g}B\check{g}-\check{g}\check{g}B-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla\check{g}\check{g} \tag{C.74}$$

$$=\check{g}[B,\check{g}]-i\boldsymbol{v}_F\cdot\{\nabla(\check{g}\check{g})-(\nabla\check{g})\check{g}\} \tag{C.75}$$

となり、式 (C.71) を用いると、

$$[B,\check{g}\check{g}]=\check{g}(-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla\check{g})-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla(\check{g}\check{g})+i\boldsymbol{v}_F\cdot(\nabla\check{g})\check{g} \tag{C.76}$$

$$=-i\boldsymbol{v}_F\cdot\nabla(\check{g}\check{g}) \tag{C.77}$$

となり、これは $\check{g}\check{g}$ が Eilenberger 方程式の解であることを示している。

さて、$\check{g}\check{g}$ が解であるということは、$\hat{\boldsymbol{p}}$ に沿って

$$\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)=\begin{pmatrix} gg-ff^\dagger & f(g+\bar{g}) \\ -f^\dagger(g+\bar{g}) & \bar{g}\bar{g}-ff^\dagger \end{pmatrix} \tag{C.78}$$

$$=A\check{1}+B\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n) \tag{C.79}$$

を満たすということである。なぜならば、$\check{g}$ に関する線形な方程式は、その解の線形結合も解であるからである。

ここで、これらの定数を決定したい。定数は系の状況によらないので、単純な状況で準古典 Green 関数の表式を求めることで定数を決定することにする。そこで、十分遠方において系が空間的に一様かつ $\boldsymbol{A}=0$ という状態に連続的に移項するという境界条件を課す。そうすることによって、空間的に一様な場合の準古典 Green 関数の具体的な表式から定数が求まる。準古典 Green 関数の具体的な表式は、式（C.61）～（C.67）であるから、規格化条件は

$$\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)=\check{1} \tag{C.80}$$

となる。この条件によって、4 個の Eilenberger 方程式のうち 2 個のみが独立となる。

C.2 Eilenberger 方程式から Riccati 方程式への変形

この節では Riccati 方程式を Eilenberger 方程式から導出する。この手法を Riccati formalism と呼ぶ。Riccati formalism というのは、Ashida ら [242] が超伝導常伝導金属界面における境界問題を

考える上で開発した手法である [220]。Adachi らの Riccati formalism をより見通しよくしたのは、Schopohl である。Schopohl も同様の手法を開発している [224]。Schopohl が用いた手法は一見すると Adachi らの手法とは異なるように思えるが、全く等価な手法である。さらに、この Riccati formalism を非平衡の場合に拡張したのは Eschrig であり [243]、その際、Shelankov によって開発された projection operator formalism を用いている [244]。

C.2.1 Eilenberger 方程式

一般的な場合、つまりスピン添え字を含めた 4×4 の Eilenberger 方程式は

$$-i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)=\left[\begin{pmatrix}\left(i\omega_n+\frac{e}{c}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right)\hat{\sigma}_0 & -\hat{\Delta}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r})\\ \hat{\Delta}^{\dagger}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r}) & \left(-i\omega_n-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right)\hat{\sigma}_0\end{pmatrix},\check{g}(\hat{\boldsymbol{p}},\boldsymbol{r};i\omega_n)\right] \tag{C.81}$$

と書くことができる。

C.2.2 Projection Method

次に、4×4 の行列微分方程式である Eilenberger 方程式を、2×2 の二元連立行列微分方程式である Riccati 方程式へと変形する。Eilenberger 方程式を Riccati 方程式に変形する方法はいくつかあるが、本論文ではスピン添え字を含む場合にも適用できる Eschrig の Projection method を用いることにする。

Projectors の定義

まず、4×4 の行列で表現される以下の projector を導入する：

$$\check{P}_{\pm}=\frac{1}{2}\left(\check{1}\mp\check{g}\right) \tag{C.82}$$

この行列が

$$\check{P}_{\pm}\cdot\check{P}_{\pm}=\check{P}_{\pm} \tag{C.83}$$

$$\check{P}_{+}\cdot\check{P}_{-}=\check{P}_{-}\cdot\check{P}_{+}=\check{0} \tag{C.84}$$

$$\check{P}_{+}+\check{P}_{-}=\check{1} \tag{C.85}$$

$$\check{g}=\check{P}_{-}-\check{P}_{+} \tag{C.86}$$

$$=-(2\check{P}_{+}-\check{1})=-(\check{1}-2\check{P}_{-}) \tag{C.87}$$

を満たすことは容易に確かめられる[2]。この projector を Eilenberger 方程式に代入すると、

$$i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}}\cdot\boldsymbol{\nabla}\check{P}_{\pm}+\left[\begin{pmatrix} i\omega_n\hat{\sigma}_0 & -\hat{\Delta}\\ -\bar{\hat{\Delta}} & -i\omega_n\hat{\sigma}_0\end{pmatrix},\check{P}_{\pm}\right]=0 \tag{C.88}$$

となる。ここで $\bar{\hat{\Delta}}\equiv-\hat{\Delta}^{\dagger}$ である。

[2] 規格化条件 $\check{g}\check{g}=\check{1}$ を用いる。

$\hat{a}_+$ 及び $\hat{b}_-$ の導入

次に、spin matrix を持つ 2×2 の行列 $\hat{a}_+$、$\hat{b}_-$ を導入する。$\check{P}_\pm$ を

$$\check{P}_+ = \begin{pmatrix} \hat{1} \\ -\hat{b}_- \end{pmatrix} (\hat{1} - \hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}(\hat{1}, \hat{a}_+) \tag{C.89}$$

$$\check{P}_- = \begin{pmatrix} -\hat{a}_+ \\ \hat{1} \end{pmatrix} (\hat{1} - \hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}(\hat{b}_-, \hat{1}) \tag{C.90}$$

と置けば、最初に定義した $\check{P}_\pm$ の性質のうち $\check{P}_\pm\cdot\check{P}_\pm = \check{P}_\pm$、$\check{P}_+\cdot\check{P}_- = \check{P}_-\cdot\check{P}_+ = \check{0}$ を満たしている。ここで

$$\check{P}_+ + \check{P}_- = \begin{pmatrix} -\hat{a}_+(\hat{1}-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}\hat{b}_- + (\hat{1}-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & -\hat{a}_+(\hat{1}-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1} + (\hat{1}-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ \\ (\hat{1}-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}\hat{b}_- - \hat{b}_-(\hat{1}-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & (\hat{1}-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1} - \hat{b}_-(\hat{1}-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ \end{pmatrix} \tag{C.91}$$

であるから、$\check{P}_+ + \check{P}_- = \check{1}$ を満たすためには

$$(\hat{1} - \hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ = \hat{a}_+(\hat{1} - \hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1} \tag{C.92}$$

という関係があればよい。

Matrix Riccati 方程式

式 (C.88) に式 (C.89) を代入して計算すると、$\hat{a}_+$ と $\hat{b}_-$ に関する方程式を得ることができる。
逆行列の微分が

$$\frac{d}{dx}\hat{A}^{-1}(x) = -\hat{A}^{-1}(x)\frac{d}{dx}\hat{A}(x)\hat{A}^{-1}(x) \tag{C.93}$$

となることに注意して、式を計算して整理すると

$$\begin{aligned} &i\boldsymbol{v}_{\rm F}\cdot\begin{pmatrix} -(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}(-\boldsymbol{\nabla}(\hat{a}_+\hat{b}_-))(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & -(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}(-\boldsymbol{\nabla}(\hat{a}_+\hat{b}_-))(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ \\ \hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}(-\boldsymbol{\nabla}(\hat{a}_+\hat{b}_-))(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & (1-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}(-\boldsymbol{\nabla}(\hat{b}_-\hat{a}_+))(1-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}\hat{b}_-\hat{a}_+ \end{pmatrix} \\ &+i\boldsymbol{v}_{\rm F}\cdot\begin{pmatrix} 0 & (1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\boldsymbol{\nabla}\hat{a}_+ \\ -\boldsymbol{\nabla}\hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & -(1-\hat{b}_-\hat{a}_+)^{-1}\boldsymbol{\nabla}(\hat{b}_-\hat{a}_+) \end{pmatrix} \\ &+\begin{pmatrix} \hat{\Delta}\hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & 2i\omega_n(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ \\ -\bar{\hat{\Delta}}(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} - \hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+\bar{\hat{\Delta}} & -\bar{\hat{\Delta}}(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ \end{pmatrix} \\ &+\begin{pmatrix} (1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+\bar{\hat{\Delta}} & \hat{\Delta}\hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{a}_+ + (1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{\Delta} \\ 2i\omega_n\hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1} & -\hat{b}_-(1-\hat{a}_+\hat{b}_-)^{-1}\hat{\Delta} \end{pmatrix} = \check{0} \end{aligned} \tag{C.94}$$

となる。右上の行列要素に着目して、左上の行列要素の関係式を代入して整理すると、

$$i\boldsymbol{v}_{\rm F}\cdot\boldsymbol{\nabla}\hat{a}_+ + 2i\omega_n\hat{a}_+ - \hat{a}_+\bar{\hat{\Delta}}\hat{a}_+ + \hat{\Delta} = 0 \tag{C.95}$$

となり、左下の行列要素に着目して、左上の行列要素の関係式を代入して整理すると

$$i\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \hat{b}_{-} - 2i\omega_n \hat{b}_{-} - \hat{b}_{-}\hat{\Delta}\hat{b}_{-} + \hat{\bar{\Delta}} = 0 \tag{C.96}$$

となる。これらが Matrix Riccati 方程式である [245, 243]。

また、$\check{g} = \check{P}_{-} - \check{P}_{+}$ であるから、

$$\check{g} = -\begin{pmatrix} \hat{a}_{+}(\hat{1} - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1}\hat{b}_{-} + (\hat{1} - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1} & \hat{a}_{+}(\hat{1} - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1} + (\hat{1} - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1}\hat{a}_{+} \\ -(\hat{1} - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1}\hat{b}_{-} - \hat{b}_{-}(\hat{1} - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1} & -(\hat{1} - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1} - \hat{b}_{-}(\hat{1} - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1}\hat{a}_{+} \end{pmatrix} \tag{C.97}$$

$$= -\begin{pmatrix} (1 - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1}(\hat{1} + \hat{a}_{+}\hat{b}_{-}) & 2(1 - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1}\hat{a}_{+} \\ -2(1 - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1}\hat{b}_{-} & -(1 - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1}(\hat{1} + \hat{b}_{-}\hat{a}_{+}) \end{pmatrix} \tag{C.98}$$

$$= -\begin{pmatrix} (1 - \hat{a}_{+}\hat{b}_{-})^{-1} & 0 \\ 0 & (1 - \hat{b}_{-}\hat{a}_{+})^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\hat{1} + \hat{a}_{+}\hat{b}_{-}) & 2\hat{a}_{+} \\ -2\hat{b}_{-} & -(\hat{1} + \hat{b}_{-}\hat{a}_{+}) \end{pmatrix} \tag{C.99}$$

となる。ここで、式 (C.92) を用いた。

変数変換

Scalar Riccati 方程式は

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\nabla} a_{+} + [2\omega_n + \Delta^{*} a_{+}]\, a_{+} - \Delta = 0 \tag{C.100}$$

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\nabla} b_{-} - [2\omega_n + \Delta b_{-}]\, b_{-} + \Delta^{*} = 0 \tag{C.101}$$

と書けるので、形式的に Scalar Riccati 方程式と一致させるために式 (C.96) の変数を $\hat{a}_{+} \to i\hat{a}$、$\hat{b}_{-} \to i\hat{b}$ と置きなおすと、

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \hat{a} + 2\omega_n \hat{a} + \hat{a}\hat{\Delta}^{\dagger}\hat{a} - \hat{\Delta} = 0, \tag{C.102}$$

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \hat{b} - 2\omega_n \hat{b} - \hat{b}\hat{\Delta}\hat{b} + \hat{\Delta}^{\dagger} = 0, \tag{C.103}$$

$$\check{g} = -\check{N} \begin{pmatrix} (\hat{1} - \hat{a}\hat{b}) & 2i\hat{a} \\ -2i\hat{b} & -(\hat{1} - \hat{b}\hat{a}) \end{pmatrix}, \tag{C.104}$$

$$\check{N} = \begin{pmatrix} (1 + \hat{a}\hat{b})^{-1} & 0 \\ 0 & (1 + \hat{b}\hat{a})^{-1} \end{pmatrix}. \tag{C.105}$$

となる。

C.3 式 (4.67) から式 (4.73) の導出

式 (4.67):

$$\Sigma_{ij}(s, y, \boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}} \left\langle v_{\boldsymbol{k}_F, \boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F}, \boldsymbol{k}_F} \frac{\pi |\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_{1,F})| e^{-u(s'')}}{C(\boldsymbol{k}_{1,F})} \frac{\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}) - i\delta}{(\epsilon - E(y', \boldsymbol{k}_{1,F}))^2 + \delta^2} \check{M}_{ij} \right\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.106}$$

が、$\delta \to 0$ の極限をとると式 (4.70):

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle v_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F} \frac{\pi^2|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_{1,F})|e^{-u(s'')}}{C(\boldsymbol{k}_{1,F})}\delta(\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F}))(1-\mathrm{sign}[d(\boldsymbol{k}_F)d(\boldsymbol{k}_{1,F})]\cos(\theta_v - \theta_{v'} \tag{C.107}$$

となることを示す。

まず、$\tilde{\Sigma}$ は Σ_{ij} を用いて式 (4.59):

$$\tilde{\Sigma}(s,\boldsymbol{k}_F) \equiv \Sigma_{11} - \frac{i}{2}\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))\left(e^{i\theta_v}\Sigma_{21} + e^{-i\theta_v}\Sigma_{12}\right), \tag{C.108}$$

と定義されている。また、式 (C.106) は Σ_{ij} の足に依る因子 M_{ij} と依らない因子 K に注意して書き直すと

$$\Sigma_{ij}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F})\check{M}_{ij}(\boldsymbol{k}_{1,F})\Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.109}$$

となる。よって、$\tilde{\Sigma}$ は

$$\tilde{\Sigma}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F})\left(M_{11} - \frac{i}{2}\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))\left(e^{i\theta_v}M_{21} + e^{-i\theta_v}M_{12}\right)\right)\Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.110}$$

と書ける。さらに、M_{ij}:

$$\check{M}(\boldsymbol{k}_{1,F}) \equiv \begin{pmatrix} 1 & ia_0(\boldsymbol{k}_{1,F}) \\ -ib_0(\boldsymbol{k}_{1,F}) & -1 \end{pmatrix}. \tag{C.111}$$

$$a_0 = -\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_{1,F}))e^{i\theta_{v'}}, \tag{C.112}$$

$$b_0 = \mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_{1,F}))e^{-i\theta_{v'}}, \tag{C.113}$$

を代入すると

$$\tilde{\Sigma}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F})\left(1 - \frac{i^2}{2}\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))\,\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_{1,F}))\left(-e^{i(\theta_v-\theta_{v'})} - e^{-i(\theta_v-\theta_{v'})}\right)\right)\Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.114}$$

$$= n_{\mathrm{imp}}\Big\langle K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F})\,(1-\,\mathrm{sign}[d(\boldsymbol{k}_F)d(\boldsymbol{k}_{1,F})]\cos(\theta_v-\theta_{v'}))\Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.115}$$

となる。よって、$\tilde{\Sigma}$ の虚部は

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle \mathrm{Im}(K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F}))\,(1-\,\mathrm{sign}[d(\boldsymbol{k}_F)d(\boldsymbol{k}_{1,F})]\cos(\theta_v-\theta_{v'}))\Big\rangle_{\mathrm{FS}}. \tag{C.116}$$

となる。

次に $\mathrm{Im}K(s,y,\boldsymbol{k}_F;\boldsymbol{k}_{1,F})$ を計算する。$\delta \to 0$ のとき、虚部を持つ因子は

$$\mathrm{Im}\left(\frac{\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F}) - i\delta}{(\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F}))^2+\delta^2}\right) = \mathrm{Im}\left(\frac{\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F})}{(\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F}))^2+\delta^2}\right) \tag{C.117}$$

$$= i\pi\delta(\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F})) \tag{C.118}$$

である。ゆえに、式 (C.107) が示された。

C.4　簡単なモデルでの準粒子の寿命 γ_k の導出

式 (4.70)：

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,\boldsymbol{k}_F) = n_{\mathrm{imp}}\Big\langle v_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F} \frac{\pi^2|\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_{1,F})|e^{-u(s'')}}{C(\boldsymbol{k}_{1,F})} \times \delta(\epsilon - E(y',\boldsymbol{k}_{1,F}))(1-\mathrm{sign}[d(\boldsymbol{k}_F)d(\boldsymbol{k}_{1,F})]\cos(\theta_v-\theta_{v'}))\Big\rangle_{\mathrm{FS}} \tag{C.119}$$

$$s'' \equiv s\cos(\theta_v-\theta_{v'}) - y\sin(\theta_v-\theta_{v'}) \tag{C.120}$$

のフェルミ面積分を、4 章で取り扱った鉄系超伝導体のモデルの場合に評価する。まず、考えているモデルにおいては、$v_{\boldsymbol{k}_F,\boldsymbol{k}_{1,F}} v_{\boldsymbol{k}_{1,F},\boldsymbol{k}_F} = 1$, $n_{\mathrm{imp}} = 1$, $\Delta_\infty = 1$, $C(n) = v_{F,n}/(2|d_n|)$ である。ここで、$d_n(n=1,2,3,4)$ は、各フェルミ面 (α_1, α_2, β_1, β_2) 上での超伝導ギャップの大きさであり、等方的 $\pm s$ 波超伝導の場合には $d_{1,2} = -1$, $d_{3,4} = 1$ である。また、$v_{F,n}$ は n 番目のバンドのフェルミ速度の大きさである。複数の円形のフェルミ面がある場合のフェルミ面積分 $\langle\cdots\rangle_{\mathrm{FS}}$ は

$$\langle\cdots\rangle_{\mathrm{FS}} = \sum_n \int_0^{2\pi} \cdots \frac{k_n d\theta_n}{2\pi} \tag{C.121}$$

と書ける。ここで、θ_n は各フェルミ面の中心から測った角度、k_n は各フェルミ面の半径である。このとき、$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,n,\theta)$ は

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,n,\theta) = \sum_{n'} \int_0^{2\pi} \frac{k_{n'}d\theta_{n'}}{2\pi} \pi^2 2e^{-u(s'')}\delta(\epsilon - E(y',n',\theta_{n'}))(1-\mathrm{sign}[d_n d_{n'}]\cos(\theta_n-\theta_{n'})) \tag{C.122}$$

となる。ここで、デルタ関数 $\delta(\epsilon - E(y',n',\theta_{n'}))$ を

$$\delta(\epsilon - E(y',n',\theta_{n'})) = \sum_i \frac{\delta(\theta_{n'}-\theta_i)}{\left|\frac{\partial E}{\partial\theta_{n'}}\right|_{\theta_{n'}=\theta_i}} \tag{C.123}$$

$$\epsilon = E(y',n',\theta_i) = y'\frac{2}{v_{F,n'}} \tag{C.124}$$

$$y' = \frac{\epsilon}{2}v_{F,n'} \tag{C.125}$$

$$\left|\frac{\partial E}{\partial\theta_{n'}}\right|_{\theta_{n'}=\theta_i} = \frac{\partial y'}{\partial\theta_{n'}}\Big|_{\theta_{n'}=\theta_i}\frac{2}{v_{F,n'}} = |s'|\frac{2}{v_{F,n'}} \tag{C.126}$$

$$s' \equiv s\cos(\theta_n-\theta_i) - y\sin(\theta_n-\theta_i) \tag{C.127}$$

と変形する。クリーンリミットの場合、束縛状態に関してインパクトパラメータ y とエネルギー ϵ の間に

$$y = \frac{\epsilon}{2}v_{F,n} \tag{C.128}$$

という関係がある（式 (D.70) 参照）。いま我々は束縛状態間の散乱を考えているので、あるエネルギー ϵ が与えられたとき、上述の関係が成り立つような y において散乱率が最大となる。今回考えているような各フェルミ面上で等方的なギャップの場合、同じフェルミ面上にいる準粒子であれば

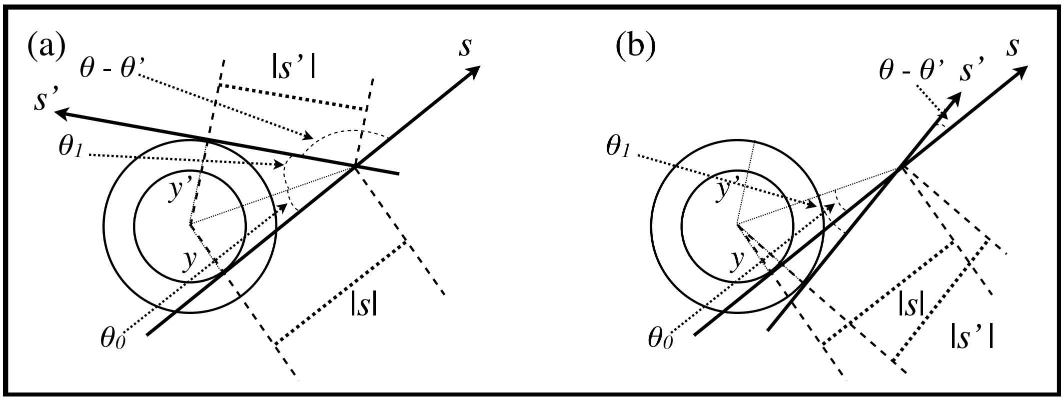


図 C.2: 終状態と始状態の模式図。(a) 後方散乱。(b) 前方散乱。

インパクトパラメータ y の値は変わらない。そして、フェルミ速度の向きが変わると結晶軸に対して y の向きが変化する。よって、準粒子が存在できる trajectory は、図 C.2 で描かれるような円に接する直線となる。束縛状態間の不純物散乱の場合は、半径 y と y' の二つの円のそれぞれに接する直線が交わった点が散乱の場所となる。

一般に、$y \neq y'$ であれば、$\epsilon - E(y', n', \theta_{n'})$ を満たす $\theta_{n'}$ は二種類ある。ただし、$n = n'$ のときは一種類しかない。図 C.2 にあるように、二種類はそれぞれ $\theta_n - \theta_{n'} > \pi/2$ の後方散乱（図 C.2(a)）と、$\theta_n - \theta_{n'} < \pi/2$ の前方散乱 (図 C.2(b)) である。$n = n'$ のときは図 C.2(a) の散乱のみが存在する。図 C.2 にあるように、どちらの場合も s と s' の間には

$$s^2 + y^2 = s'^2 + y'^2 \tag{C.129}$$

$$\cos\theta_0 = \frac{s}{\sqrt{s^2 + y^2}} \tag{C.130}$$

$$\cos\theta_1 = \frac{s'}{\sqrt{s^2 + y^2}} \tag{C.131}$$

が成り立っている。後方散乱（図 C.2(a)）では、$\theta_n - \theta_{n'}$ は

$$\theta_n - \theta_{n'} = \pi - (\theta_0 + \theta_1) \tag{C.132}$$

$$\cos(\theta_n - \theta_{n'}) = -\cos(\theta_0 + \theta_1) \tag{C.133}$$

$$= -\frac{s'}{\sqrt{s^2 + y^2}} \frac{s}{\sqrt{s^2 + y^2}} + \frac{y}{\sqrt{s^2 + y^2}} \frac{y'}{\sqrt{s^2 + y^2}} \tag{C.134}$$

$$= -\frac{1}{s^2 + y^2}(ss' - yy') \tag{C.135}$$

となる。前方散乱（図 C.2(b)）では、$\theta_n - \theta_{n'}$ は

$$\theta_n - \theta_{n'} = \theta_1 - \theta_0 \tag{C.136}$$

$$\cos(\theta_n - \theta_{n'}) = \cos(\theta_1 - \theta_0) \tag{C.137}$$

$$= \frac{s'}{\sqrt{s^2+y^2}}\frac{s}{\sqrt{s^2+y^2}} + \frac{y}{\sqrt{s^2+y^2}}\frac{y'}{\sqrt{s^2+y^2}} \tag{C.138}$$

$$= \frac{1}{s^2+y^2}(ss'+yy') \tag{C.139}$$

となる。以上から、式 (C.122) は

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,y,n,\theta) = \begin{cases} \sum_{n'} k_{n'}\pi e^{-u(s')} v_{F,n'} \dfrac{s^2+y^2-\mathrm{sign}[d_n d_{n'}]yy'}{|s'|(s^2+y^2)} & (n \neq n') \\ \sum_{n'} k_{n'}\pi e^{-u(s')} v_{F,n'} \dfrac{|s|}{(s^2+y^2)} & (n = n') \end{cases} \tag{C.140}$$

$$= \sum_{n'} k_{n'}\pi e^{-u(s')} v_{F,n'} \frac{s^2+y^2-\mathrm{sign}[d_n d_{n'}]yy'}{|s'|(s^2+y^2)} \tag{C.141}$$

$$s' = \sqrt{s^2+y^2-y'^2} \tag{C.142}$$

となる。s' の表式を見ると、s' は $y < y'$ である散乱過程はある特定の $|s|$ 以下で純虚数となることになる。これは、特定の $|s|$ 以下でこのような散乱過程が存在しないことを意味している。図 C.2 を見ればわかるように、このような s が小さく散乱点が半径 y' の外側の円の内部にある場合には、終状態に対応する trajectory の接線が引けない。

さらに式 (C.125)(C.129) を代入すると

$$\mathrm{Im}\tilde{\Sigma}(s,\epsilon,n,\theta) = \sum_{n'} k_{n'}\pi e^{-u(s')} v_{F,n'} \frac{4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2 - \mathrm{sign}[d_n d_{n'}]\epsilon^2 v_{F,n} v_{F,n'}}{|s'|(4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2)} \tag{C.143}$$

$$s' = \sqrt{s^2 + \frac{\epsilon^2 v_{F,n}^2}{4}\left(1 - \frac{v_{F,n'}^2}{v_{F,n}^2}\right)} \tag{C.144}$$

となる。式 (4.64) に上式を代入すると、

$$\gamma_k(\epsilon,n,\theta) = 2\int_0^\infty \mathrm{Im}\frac{ds}{C}\tilde{\Sigma}(s,\epsilon,n,\theta)e^{-u(s)} \tag{C.145}$$

$$= 4\int_0^\infty \sum_{n'} k_{n'} \frac{v_{F,n'}}{v_{F,n}} \pi e^{-u(s)} e^{-u(s')} \frac{4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2 - \mathrm{sign}[d_n d_{n'}]\epsilon^2 v_{F,n} v_{F,n'}}{|s'|(4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2)} \tag{C.146}$$

となる。$y' > y$ のとき、s' が純虚数となる s が存在する。この場合、そのような散乱過程は存在しないことを意味するので、積分範囲から除外しなければならない。したがって、

$$\gamma_k(\epsilon,n,\theta) = 4\pi\int_0^\infty \sum_{n'} k_{n'} \frac{v_{F,n'}}{v_{F,n}} e^{-u(s)} e^{-u(s')} \frac{4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2 - \mathrm{sign}[d_n d_{n'}]\epsilon^2 v_{F,n} v_{F,n'}}{|s'|(4s^2+\epsilon^2 v_{F,n}^2)} \frac{|\mathrm{Re}\, s'|}{|s'|} \tag{C.147}$$

とすればよい。

付 録D　Kramer-Pesch近似の導出

単一渦糸近傍における Andreev 束縛状態の摂動理論は Kramer と Pesch によって開発された [196]。この摂動理論を Kramer-Pesch 近似 (KPA) と呼ぶことにする。この章では、Riccati 方程式を用いて束縛状態の準古典 Green 関数を求める。その際、我々が以前から使用してきた KPA[246] と、Mel'nikov らが用いる Kramer-Pesch の原論文に基づく KPA を、Riccati 方程式に対する摂動論として考える。

D.1　Riccati 方程式

自己エネルギーも含まれた場合での Riccati 方程式は

$$\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)\cdot\boldsymbol{\nabla}a(\boldsymbol{r}) = -2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(\boldsymbol{r})\right)a(\boldsymbol{r}) - a(\boldsymbol{r})^2\left(\Delta^*(\boldsymbol{r}) - \Sigma_{21}(\boldsymbol{r})\right) + \left(\Delta(\boldsymbol{r}) + \Sigma_{12}(\boldsymbol{r})\right), \quad \text{(D.1)}$$

$$\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)\cdot\boldsymbol{\nabla}b(\boldsymbol{r}) = +2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(\boldsymbol{r})\right)a(\boldsymbol{r}) - a(\boldsymbol{r})^2\left(\Delta(\boldsymbol{r}) + \Sigma_{12}(\boldsymbol{r})\right) - \left(\Delta^*(\boldsymbol{r}) - \Sigma_{21}(\boldsymbol{r})\right), \quad \text{(D.2)}$$

となる。ここで、第二種超伝導極限[1]としてベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}$ を無視した。この Riccati 方程式において、$\boldsymbol{\nabla}$ は常に $\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)\cdot\boldsymbol{\nabla}$ の形でしか含まれないため、フェルミ速度 $\boldsymbol{v}_F$ の方向に沿った直線を考えれば方程式は一次元問題に帰着できる。また、準古典近似においては、Eilenberger 方程式がフェルミ面の各点各点に対して独立であるので、準古典 Green 関数はフェルミ面の各点各点で独立に求めることができる。そのため、二次元系であれば

$$\boldsymbol{r} = X\hat{\boldsymbol{a}} + Y\hat{\boldsymbol{b}}, \quad \text{(D.3)}$$

$$\equiv s\hat{\boldsymbol{v}} + y\hat{\boldsymbol{u}}, \quad \text{(D.4)}$$

$$r \equiv \sqrt{X^2+Y^2} = \sqrt{s^2+y^2}, \quad \text{(D.5)}$$

$$\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{v}} \\ \hat{\boldsymbol{u}} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \cos\theta_v & \sin\theta_v \\ -\sin\theta_v & \cos\theta_v \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{a}} \\ \hat{\boldsymbol{b}} \end{pmatrix}. \quad \text{(D.6)}$$

のように座標変換を定義すれば、Riccati 方程式は

$$v_F(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}a(s,y) = -2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(s,y)\right)a(s,y) - a(s,y)^2\left(\Delta^*(s,y) - \Sigma_{21}(s,y)\right) + \left(\Delta(s,y) + \Sigma_{12}(s,y)\right), \quad \text{(D.7)}$$

$$v_F(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}b(s,y) = +2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(s,y)\right)b(s,y) + b(s,y)^2\left(\Delta(s,y) + \Sigma_{12}(s,y)\right) - \left(\Delta^*(s,y) - \Sigma_{21}(s,y)\right). \quad \text{(D.8)}$$

---

[1] 磁場侵入長 λ とコヒーレンス長 ξ の間に $\lambda/\xi \to \infty$ が満たされる極限。

と書ける。ここで、θ_v は $\hat{\boldsymbol{a}}$ とフェルミ速度ベクトル $\boldsymbol{v}_F(\boldsymbol{k}_F)$ がなす角度、v_F はフェルミ速度ベクトルの大きさ $v_F = |\boldsymbol{v}_F|$ である。また、$\hat{\boldsymbol{a}}$,$\hat{\boldsymbol{b}}$ はある結晶軸に沿ったお互いに直交する単位ベクトルであり、$\hat{\boldsymbol{v}}$,$\hat{\boldsymbol{u}}$ はフェルミ速度ベクトルに平行及び垂直な単位ベクトルである。

三次元系では、z 方向に磁場のかかった渦糸系を考えている場合には z 方向に並進対称性があるので、すべてのベクトルを xy 面内に射影したベクトルを用いれば、Riccati 方程式は

$$v_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}a(s,y) = -2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(s,y)\right)a(s,y) - a(s,y)^2\left(\Delta^*(s,y) - \Sigma_{21}(s,y)\right) + \left(\Delta(s,y) + \Sigma_{12}(s,y)\right), \tag{D.9}$$

$$v_{F\perp}(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}b(s,y) = +2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}(s,y)\right)b(s,y) + b(s,y)^2\left(\Delta(s,y) + \Sigma_{12}(s,y)\right) - \left(\Delta^*(s,y) - \Sigma_{21}(s,y)\right) \tag{D.10}$$

と書ける。ここで $v_{F\perp}$ は磁場に垂直な平面内にフェルミ速度ベクトルを射影したベクトルである。

D.2　単一渦糸系

渦糸の中心を原点としたとき、超伝導ギャップ Δ を

$$\Delta(s,y,k_F) = f(s,y)\Delta_\infty d(k_F)e^{i\theta_{\mathrm{R}}} \tag{D.11}$$

$$= f(s,y)d(k_F)\Delta_\infty\frac{s+iy}{\sqrt{s^2+y^2}}e^{i\theta_v(k_F)} \tag{D.12}$$

と置く。ここで、$f(s,y)$ は超伝導ギャップの空間依存性を表す関数であり、$r \to \pm\infty$ で $f(s,y) \to 1$ となり $f(0,0) = 0$ である関数である。θ_{R} は図 D.1 にあるように結晶軸 $\boldsymbol{a}$ とベクトル $\boldsymbol{r}$ のなす角度である。$d(\boldsymbol{k}_F)$ は超伝導ギャップの運動量空間での異方性を表すパラメータで、最大値は 1 である。Δ_∞ は超伝導ギャップの最大値である。このとき、

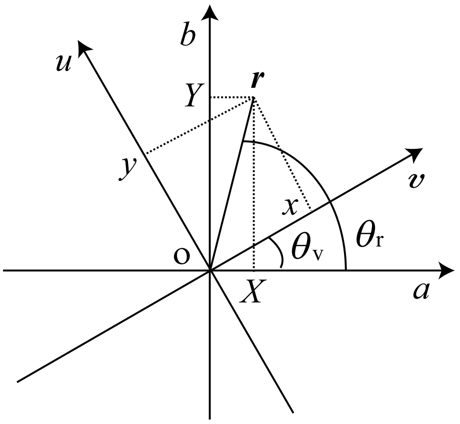


図 D.1: 座標系。$\boldsymbol{v}$ の方向はフェルミ速度の方向と等しい。a 軸と b 軸は結晶軸に固定されている。θ_r は a 軸と $\boldsymbol{r}$ の間の角度である。

$$a = \bar{a} e^{i\theta_v} \tag{D.13}$$

$$b = \bar{b} e^{-i\theta_v} \tag{D.14}$$

$$\Delta = \bar{\Delta} e^{i\theta_v} \tag{D.15}$$

と置くと、Riccati 方程式は

$$v_F(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}\bar{a} = -2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}\right)\bar{a} - \bar{a}^2\left(\Delta^* - \Sigma_{21}e^{i\theta_v}\right) + \left(\Delta + \Sigma_{12}e^{-i\theta_v}\right), \tag{D.16}$$

$$v_F(\boldsymbol{k}_F)\frac{\partial}{\partial s}\bar{b} = +2\left(-i\epsilon + i\Sigma_{11}\right)\bar{b} + \bar{b}^2\left(\Delta + \Sigma_{12}e^{-i\theta_v}\right) - \left(\Delta^* - \Sigma_{21}e^{i\theta_v}\right) \tag{D.17}$$

と変形することができる。このとき、準古典 Green 関数を $\bar{a}$,$\bar{b}$ で表すと

$$g(s, y, k_F, \epsilon) = \frac{1 - \bar{a}\bar{b}}{1 + \bar{a}\bar{b}} \tag{D.18}$$

となり、位相因子 $e^{i\theta_v}$ の影響は受けない。

D.3 Kramer-Pesch 近似:従来のやり方

我々が以前から使用してきた KPA は、Riccati 方程式をエネルギー ϵ とインパクトパラメータ y と自己エネルギー Σ の一次までの摂動を用いて解く方法である [246]。

式 (D.12) を y に関する 1 次までで展開すると

$$\begin{aligned}
\Delta(\boldsymbol{k}_F, s, y) &= f(|s|)\Delta_\infty d(\boldsymbol{k}_F)e^{i\theta_v}\frac{s}{\sqrt{s^2}}\left(1 + i\frac{y}{s}\right) & \text{(D.19)}\\
&= f(|s|)\Delta_\infty d(\boldsymbol{k}_F)e^{i\theta_v}\text{sign}\,(s)\left(1 + i\frac{y}{s}\right) & \text{(D.20)}\\
&\equiv (\Delta_0 + \Delta_1)e^{i\theta_v} & \text{(D.21)}\\
&= \Delta_0\left(1 + i\frac{y}{s}\right)e^{i\theta_v} & \text{(D.22)}
\end{aligned}$$

となる。また、Clean limit における空間的に一様な系での Riccati 方程式は

$$-2i\epsilon\bar{a} + \bar{\Delta}^*\bar{a}^2 - \bar{\Delta} = 0 \tag{D.23}$$

$$+2i\epsilon\bar{b} - \bar{\Delta}\bar{b}^2 + \bar{\Delta}^* = 0 \tag{D.24}$$

となり、解は

$$\bar{a} = \frac{i\epsilon + \sqrt{-\epsilon^2 + |\Delta|^2}}{\bar{\Delta}^*} \tag{D.25}$$

$$\bar{b} = \frac{i\epsilon + \sqrt{-\epsilon^2 + |\Delta|^2}}{\bar{\Delta}} \tag{D.26}$$

である。従って、$\epsilon = 0$ での解は

$$\bar{a}(\epsilon = 0) = \frac{|\bar{\Delta}|}{\bar{\Delta}^*} = \frac{\bar{\Delta}\bar{\Delta}^*\bar{\Delta}}{|\bar{\Delta}|^2} = \frac{\bar{\Delta}}{|\bar{\Delta}|} \tag{D.27}$$

$$\bar{b}(\epsilon = 0) = \frac{\bar{\Delta}^*}{|\bar{\Delta}|} \tag{D.28}$$

である。

D.3.1　0 次の解

0 次の Riccati 方程式は

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{a}_0(s) + \Delta_0 \bar{a}_0^2 - \Delta_0 = 0 \tag{D.29}$$

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{b}_0(s) - \Delta_0 \bar{b}_0^2 + \Delta_0 = 0 \tag{D.30}$$

となる。この微分方程式は Riccati 形式であり、

$$\bar{a}(s) = \tanh\left(u_0(s) + C\right) \tag{D.31}$$

が解である。ここで、

$$u_0(s) = \frac{1}{v_F}\int_0^s \Delta_0(s')ds' \tag{D.32}$$

である。一方、$s \to -s_c$ $(s_c > 0)$ で $\bar{a}$ が一様解：

$$\bar{a}_0 = \frac{\Delta_0}{|\Delta_0|} \tag{D.33}$$

になるとすると、$s \to -s_c$ のとき

$$\Delta_0 = \Delta_\infty d(k_F)\mathrm{sign}\left(-s_c\right) = -\Delta_\infty d(k_F) \tag{D.34}$$

なので、

$$\bar{a}_0 = -\mathrm{sign}(d(k_F)) \tag{D.35}$$

となる。このとき、式 (D.31) の積分定数 C は

$$C = -\mathrm{sign}(d(k_F)) \cdot \infty \tag{D.36}$$

となっている。一方、b は、$s \to s_c$ において一様解に一致する条件を課すと

$$\bar{b}_0 = \mathrm{sign}(d(k_F)) \tag{D.37}$$

となる。

D.3.2　1 次の解

まず始めに、不純物自己エネルギーを無視することにする。このとき、1 次までの Riccati 方程式は

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{a}_1(s) - 2i\epsilon\bar{a}_0 + 2\Delta_0\bar{a}_0\bar{a}_1 - i\frac{y}{s}\Delta_0 a_0^2 - i\frac{y}{s}\Delta_0 = 0 \tag{D.38}$$

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{b}_1(s) + 2i\epsilon\bar{b}_0 - 2\Delta_0\bar{b}_0\bar{b}_1 - i\frac{y}{s}\Delta_0 \bar{b}_0^2 - i\frac{y}{s}\Delta_0 = 0 \tag{D.39}$$

これらの微分方程式は定数変化法で解くことができる。まず、同次微分方程式：

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{a}_{1,0}(s) + 2\Delta_0 \bar{a}_0 \bar{a}_{1,0} = 0 \tag{D.40}$$

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{b}_{1,0}(s) - 2\Delta_0 \bar{b}_0 \bar{b}_{1,0} = 0 \tag{D.41}$$

の解 $\bar{a}_{1,0}$,$\bar{b}_{1,0}$ は

$$\bar{a}_{1,0}(s) = D_a \exp\left[-\frac{2}{v_F}\bar{a}_0 \int_0^s \Delta_0(s')ds'\right] \tag{D.42}$$

$$\bar{b}_{1,0}(s) = D_b \exp\left[\frac{2}{v_F}\bar{b}_0 \int_0^s \Delta_0(s')ds'\right] \tag{D.43}$$

となる。ここで、D_a,D_b は積分定数である。a_0 や b_0 の解や Δ_0 の具体形を代入すると、

$$\bar{a}_{1,0}(s) = D_a \exp\left[\frac{2}{v_F}\,\mathrm{sign}\,(d(k_F)) \int_0^s d(k_F) f(|s'|)\Delta_\infty \mathrm{sign}\,(s')ds'\right] \tag{D.44}$$

$$= D_a \exp\left[\frac{2\Delta_\infty}{v_F}|d(k_F)| \int_0^{|s|} f(s')ds'\right] \tag{D.45}$$

$$= D_a e^{u(s)} \tag{D.46}$$

$$\bar{b}_{1,0}(s) = D_b e^{u(s)} \tag{D.47}$$

$$u(s) \equiv 2\frac{\Delta_\infty |d(k_F)|}{v_F} \int_0^{|s|} f(s')ds' \tag{D.48}$$

となる。この同次の解を利用して定数変化法を用いると、

$$D_a(s) = \frac{1}{v_F}\int_{-s_c}^s (2i\epsilon \bar{a}_0 + 2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.49}$$

$$D_b(s) = \frac{1}{v_F}\int_{s_c}^s (-2i\epsilon \bar{b}_0 + 2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.50}$$

となるので、一次の解は

$$\bar{a}_1(s) = \frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{-s_c}^s (2i\epsilon \bar{a}_0 + 2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.51}$$

$$\bar{b}_1(s) = \frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{s_c}^s (-2i\epsilon \bar{b}_0 + 2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.52}$$

となる。

準古典 Green 関数を $\bar{a}$ と $\bar{b}$ に関する一次まで考えると、$\bar{a}_0\bar{b}_0 = -1$ より

$$g(s, y, k_F, \epsilon) = \frac{1}{1 + \bar{a}_0\bar{b}_0 + \bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0} = \frac{1}{\bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0} \tag{D.53}$$

と書けるので、$\bar{a}_1\bar{b}_0+\bar{b}_1\bar{a}_0$ を求める。$\bar{a}_1\bar{b}_0+\bar{b}_1\bar{a}_0$ は

$$\bar{a}_1\bar{b}_0=\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\int_{-s_c}^{s}(\epsilon\bar{a}_0\bar{b}_0+\Delta_\infty\mathrm{sign}(s')\frac{y}{s'}\Delta_0(s')b_0)e^{-u(s')}ds' \tag{D.54}$$

$$=-\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\int_{-s_c}^{s}\epsilon e^{-u(s)}ds'-\mathrm{sign}\left(d(k_F)\right)\Delta_\infty\int_{-s_c}^{s}f(|s'|)d(k_F)\frac{y}{|s'|}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.55}$$

$$=-\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{-s_c}^{s}e^{-u(s)}ds'-|d(k_F)|\Delta_\infty\int_{-s_c}^{s}f(|s'|)\frac{y}{|s'|}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.56}$$

$$\bar{b}_1\bar{a}_0=\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{s_c}^{s}e^{-u(s)}ds'-|d(k_F)|\Delta_\infty\int_{s_c}^{s}f(|s'|)\frac{y}{|s'|}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.57}$$

より

$$\bar{a}_1\bar{b}_0+\bar{b}_1\bar{a}_0=-\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{-s_c}^{s_c}e^{-u(s)}ds'-|d(k_F)|\Delta_\infty\int_{-s_c}^{s_c}f(|s'|)\frac{y}{|s'|}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.58}$$

となり、$s_c\to\infty$ とすれば

$$\bar{a}_1\bar{b}_0+\bar{b}_1\bar{a}_0=-\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{-\infty}^{\infty}e^{-u(s)}ds'-|d(k_F)|\Delta_\infty\int_{-\infty}^{\infty}f(|s'|)\frac{y}{|s'|}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.59}$$

である。$u(s')$ も $f(|s'|)$ も s' に関して偶関数なので被積分関数は偶関数であり、

$$\bar{a}_1\bar{b}_0+\bar{b}_1\bar{a}_0=-\frac{4i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{0}^{\infty}e^{-u(s)}ds'-y|d(k_F)|\Delta_\infty\int_{0}^{\infty}\frac{f(s')}{s'}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.60}$$

$$=-\frac{4i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon-y|d(k_F)|\Delta_\infty\frac{\int_0^\infty\frac{f(s')}{s'}e^{-u(s')}ds'}{\int_0^\infty e^{-u(s')}ds'}\right]\int_0^\infty e^{-u(s')}ds' \tag{D.61}$$

と書け、単一渦糸近傍での束縛状態のエネルギー ϵ のインパクトパラメータ依存性は

$$\epsilon=y|d(k_F)|\Delta_\infty\frac{\int_0^\infty\frac{f(s')}{s'}e^{-u(s')}ds'}{\int_0^\infty e^{-u(s)}ds'} \tag{D.62}$$

となる。よって、この近似ではエネルギー ϵ は

$$\epsilon\propto y \tag{D.63}$$

となっており、y に比例する。

不純物自己エネルギーを摂動の 1 次として取り扱った場合、上の議論をほとんどそのまま適用することができて、1 次の解は一次の解は

$$\bar{a}_1(s)=\frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{-s_c}^{s}(2i(\epsilon-\tilde{\Sigma})\bar{a}_0+2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.64}$$

$$\bar{b}_1(s)=\frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{s_c}^{s}(-2i(\epsilon-\tilde{\Sigma})\bar{b}_0+2i\frac{y}{s'}\Delta_0(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.65}$$

となる。ここで、有効自己エネルギー $\tilde{\Sigma}$ を

$$\tilde{\Sigma}(s,\boldsymbol{k}_F)\equiv\Sigma_{11}-\frac{i}{2}\mathrm{sign}(d(\boldsymbol{k}_F))\left(e^{i\theta_v}\Sigma_{21}+e^{-i\theta_v}\Sigma_{12}\right), \tag{D.66}$$

と定義した。

D.3.3 積分の評価

式 (D.62) の積分を評価する。従来の方法では、

$$f(s) = \tanh(|s|/\xi) \tag{D.67}$$

と置き、

$$\int_0^\infty \frac{\tanh(s'/\xi)}{s'/\xi} e^{-u(s')} d(s'/\xi) \sim \int_0^1 d(s'/\xi) \sim 1 \tag{D.68}$$

$$\int_0^\infty ds' e^{-u(s')} \sim \int_0^\infty ds' e^{-2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty \frac{s'}{v_F}} \sim \frac{v_F}{2|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty} \tag{D.69}$$

と近似して評価し、

$$\epsilon = y|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty \frac{1}{2\frac{v_F}{|d(\boldsymbol{k}_F)|\Delta_\infty}} \sim \frac{y}{\xi}|d(\boldsymbol{k}_F)|^2\Delta_\infty \tag{D.70}$$

を得た。ここで、$\xi \equiv v_F/(\pi\Delta_\infty)$ を用いた。

D.4 Kramer-Pesch 近似:KPA 原論文に基づいたやり方

次に、Kramer-Pesch の原論文に基づいたやり方で Riccati 方程式の摂動展開を行う。このときの摂動展開は、エネルギー ϵ と超伝導ギャップの虚部である。

まず、

$$\Delta_{\rm R} = {\rm Re}\,\bar{\Delta} = f(s,y)d(k_F)\Delta_\infty \frac{s}{\sqrt{s^2+y^2}} \tag{D.71}$$

$$\Delta_{\rm I} = {\rm Im}\,\bar{\Delta} = f(s,y)d(k_F)\Delta_\infty \frac{y}{\sqrt{s^2+y^2}} \tag{D.72}$$

と $\bar{\Delta}$ の実部と虚部を導入すると、Riccati 方程式は

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{a}(s) - 2i\epsilon\bar{a} + (\Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I})\bar{a}^2 - \Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I} = 0 \tag{D.73}$$

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{b}(s) + 2i\epsilon\bar{b} - (\Delta_{\rm R} + i\Delta_{\rm I})\bar{b}^2 + \Delta_{\rm R} - i\Delta_{\rm I} = 0 \tag{D.74}$$

と書くことができる。この Riccati 方程式を、エネルギー ϵ と $\Delta_{\rm I}$ の一次までで摂動展開して解く。前節と異なり、超伝導ギャップの空間依存性 $f(s,y)$ も y に依ったままであることに注意しておく。

D.4.1 0 次の解

0 次の Riccati 方程式は

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{a}_0(s) + \Delta_{\rm R}\bar{a}_0^2 - \Delta_{\rm R} = 0 \tag{D.75}$$

$$v_F \frac{\partial}{\partial s}\bar{b}_0(s) - \Delta_{\rm R}\bar{b}_0^2 + \Delta_{\rm R} = 0 \tag{D.76}$$

である。この方程式の解は、

$$\bar{a}(s) = \tanh\left(u(s) + C\right) \tag{D.77}$$

である。また、

$$u(s) = \frac{1}{v_F}\int_0^s \Delta_{\mathrm{R}}(s')ds' \tag{D.78}$$

である。前節と同様な境界条件で計算すると、0 次の解は

$$\bar{a}_0 = -\mathrm{sign}(d(k_F)) \tag{D.79}$$

$$\bar{b}_0 = \mathrm{sign}(d(k_F)) \tag{D.80}$$

となる。

D.4.2　1 次までの解

1 次までの Riccati 方程式は

$$v_F\frac{\partial}{\partial s}\bar{a}_1(s) - 2i\epsilon\bar{a}_0 + 2\Delta_{\mathrm{R}}\bar{a}_0\bar{a}_1 - i\Delta_{\mathrm{I}}a_0^2 - i\Delta_{\mathrm{I}} = 0 \tag{D.81}$$

$$v_F\frac{\partial}{\partial s}\bar{b}_1(s) + 2i\epsilon\bar{b}_0 - 2\Delta_{\mathrm{R}}\bar{b}_0\bar{b}_1 - i\Delta_{\mathrm{I}}\bar{b}_0^2 - i\Delta_{\mathrm{I}} = 0 \tag{D.82}$$

である。この方程式も前節と同様に計算することができて、1 次の解は

$$\bar{a}_1(s) = \frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{-s_c}^{s}(2i\epsilon\bar{a}_0 + 2i\Delta_{\mathrm{I}}(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.83}$$

$$\bar{b}_1(s) = \frac{1}{v_F}e^{u(s)}\int_{s_c}^{s}(-2i\epsilon\bar{b}_0 + 2i\Delta_{\mathrm{I}}(s'))e^{-u(s')}ds' \tag{D.84}$$

$$u(s) \equiv 2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\int_0^s \Delta_\infty f(s', y)\frac{s'}{\sqrt{s'^2 + y^2}}ds' \tag{D.85}$$

となる。

よって、$\bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0$ は

$$\bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0 = -\frac{2i}{v_F}e^{u(s)}\left[\epsilon\int_{-\infty}^{\infty}e^{-u(s)}ds' - |d(k_F)|\Delta_\infty\int_{-\infty}^{\infty}f(s', y)\frac{y}{\sqrt{s'^2 + y^2}}e^{-u(s')}ds'\right] \tag{D.86}$$

と書け、単一渦糸近傍での束縛状態のエネルギー ϵ のインパクトパラメータ依存性は

$$\epsilon = |d(k_F)|\Delta_\infty\frac{\int_{-\infty}^{\infty}f(s', y)\frac{y}{\sqrt{s'^2+y^2}}e^{-u(s')}ds'}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-u(s)}ds'} \tag{D.87}$$

となる。

D.4.3 積分の評価

式 (D.86) には積分が含まれており、この積分を評価しない限り簡便な計算が行えない。積分を手で実行するには、ギャップの空間変化 $f(s,y)$ の関数形を適当な形においてやればよい。今まで我々が用いてきた KPA では $f(s,y)$ は

$$f(s,y) = \tanh(\sqrt{s^2+y^2}/\xi) \tag{D.88}$$

を用いてきた。しかし、この関数では、積分を手で実行できない。そこで、Mel'nikov の論文にならい、

$$f(s,y) = \frac{r}{\sqrt{r^2+\xi^2}} = \frac{\sqrt{s^2+y^2}}{\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}} \tag{D.89}$$

という関数形を用いることにする。このとき、$u(s)$ は簡単に評価できて、

$$u(s) = 2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty \int_0^s \frac{\sqrt{s'^2+y^2}}{\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}}\frac{s'}{\sqrt{s'^2+y^2}}ds' \tag{D.90}$$

$$= 2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty \int_0^s \frac{s'}{\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}}ds' \tag{D.91}$$

$$= 2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty \left[\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}\right]_0^s \tag{D.92}$$

$$= 2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty \left(\sqrt{s^2+y^2+\xi^2} - \sqrt{y^2+\xi^2}\right) \tag{D.93}$$

となる。

次に、得られた $u(s)$ の表式を用いて式 (D.86) に含まれる積分を評価する。式 (D.86) は

$$\bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0 = -\frac{2i}{v_F}e^{2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}\left[\epsilon C - E\right] \tag{D.94}$$

$$C \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}}ds' \tag{D.95}$$

$$E \equiv |d(k_F)|\Delta_\infty \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y}{\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}} e^{-2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{s'^2+y^2+\xi^2}}ds' \tag{D.96}$$

と書ける。

式 (D.95)(D.96) は、第二種変形ベッセル関数を用いて表すことができる。$\tilde{s} = 2\frac{|d(k_F)|\Delta_\infty}{v_F}s'$,$\tilde{y} = 2\frac{|d(k_F)|\Delta_\infty}{v_F}y$, $\tilde{\xi} = 2\frac{|d(k_F)\Delta_\infty|}{v_F}\xi$ という変数変換を導入すると

$$C = 2\frac{v_F}{2|d(k_F)|\Delta_\infty}\int_0^\infty e^{-\sqrt{\tilde{s}^2+\tilde{y}^2+\tilde{\xi}^2}}d\tilde{s} \tag{D.97}$$

$$E = 2|d(k_F)|\Delta_\infty \frac{v_F}{2|d(k_F)|\Delta_\infty}\int_0^\infty \frac{\tilde{y}}{\sqrt{\tilde{s}^2+\tilde{y}^2+\tilde{\xi}^2}}e^{-\sqrt{\tilde{s}^2+\tilde{y}^2+\tilde{\xi}^2}}d\tilde{s} \tag{D.98}$$

である。まず、定積分：

$$\int_0^\infty e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx = aK_1(a) \tag{D.99}$$

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{x^2+a^2}}e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx = K_0(a) \tag{D.100}$$

となることを示す。ここで、$K_n(z)$ は第二種変形ベッセル関数であり、その積分表示は

$$K_n(z) = \frac{\sqrt{\pi}}{(n-\frac{1}{2})!}\left(\frac{z}{2}\right)^n \int_1^\infty e^{-zx}(x^2-1)^{n-\frac{1}{2}}dx \tag{D.101}$$

である。

まず、式 (D.100) を示す。変数変換 $\eta = \sqrt{x^2+a^2} - a$ を行うと、

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{x}{\sqrt{x^2+a^2}} = \frac{\sqrt{(\eta+a)^2-a^2}}{\eta+a} \tag{D.102}$$

より

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{x^2+a^2}} e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx = \int_0^\infty \frac{1}{\eta+a} e^{-(\eta+a)} \frac{\eta+a}{\sqrt{(\eta+a)^2-a^2}}d\eta \tag{D.103}$$

$$= \int_0^\infty e^{-(\eta+a)} \frac{1}{\sqrt{(\eta+a)^2-a^2}}d\eta \tag{D.104}$$

となり、さらに変数変換 $\eta = a(\xi - 1)$ を行うと、

$$\frac{d\eta}{d\xi} = a \tag{D.105}$$

より

$$\int_0^\infty e^{-(\eta+a)} \frac{1}{\sqrt{(\eta+a)^2-a^2}}d\eta = \int_1^\infty e^{-a\xi} \frac{1}{\sqrt{a^2\xi^2-a^2}}ad\xi \tag{D.106}$$

$$= \int_1^\infty e^{-a\xi} \frac{1}{\sqrt{\xi^2-1}}d\xi \tag{D.107}$$

となる。ここで、$n=0$ の第二種変形ベッセル関数 $K_0(z)$ は $(-\frac{1}{2})! = \sqrt{\pi}$ より

$$K_0(z) = \int_1^\infty e^{-zx}(x^2-1)^{-\frac{1}{2}}dx \tag{D.108}$$

なので、式 (D.100) が示された。

式 (D.99) を示す。さきほどと同様の変数変換を行うと

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{x^2+a^2}} e^{-\sqrt{x^2+a^2}}dx = \int_1^\infty e^{-a\xi} \frac{a\xi}{\sqrt{\xi^2-1}}d\xi \tag{D.109}$$

となる。ここで部分積分を行うと

$$\int_1^\infty e^{-a\xi} \frac{a\xi}{\sqrt{\xi^2-1}}d\xi = a\int_1^\infty e^{-a\xi} \frac{\partial}{\partial\xi}\sqrt{\xi^2-1}d\xi \tag{D.110}$$

$$= a\left[e^{-a\xi}\sqrt{\xi^2-1}\right]_1^\infty - a\int_1^\infty (-a)e^{-a\xi}\sqrt{\xi^2-1}d\xi \tag{D.111}$$

$$= a\int_1^\infty ae^{-a\xi}\sqrt{\xi^2-1}d\xi \tag{D.112}$$

となる。$n=1$ の第二種変形ベッセル関数 $K_0(z)$ は $(\frac{1}{2})! = \sqrt{\pi}/2$ より

$$K_1(z) = \int_1^\infty z e^{-zx}(x^2-1)^{\frac{1}{2}} dx \tag{D.113}$$

であるから、式 (D.99) が示された。

以上より、C と E は

$$C = 2\frac{v_F}{2|d(k_F)|\Delta_\infty}\sqrt{\tilde{y}^2+\tilde{\xi}^2}K_1(\sqrt{\tilde{y}^2+\tilde{\xi}^2}) \tag{D.114}$$

$$= 2\sqrt{y^2+\xi^2}K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right) \tag{D.115}$$

$$E = 2|d(k_F)|\Delta_\infty y K_0\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right) \tag{D.116}$$

となる。以上から、式 (D.86) は

$$\bar{a}_1\bar{b}_0 + \bar{b}_1\bar{a}_0 = -\frac{4i}{v_F}e^{2\frac{|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{s^2+y^2+\xi^2}}\sqrt{y^2+\xi^2}\left[\epsilon - |d(k_F)|\Delta_\infty\frac{y}{\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{K_0\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)}{K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)}\right] \tag{D.117}$$

となる。よって、式 (D.86) は

$$\epsilon = |d(k_F)|\Delta_\infty\frac{y}{\sqrt{y^2+\xi^2}}\frac{K_0\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)}{K_1\left(\frac{2|d(k_F)|}{v_F}\Delta_\infty\sqrt{y^2+\xi^2}\right)} \tag{D.118}$$

となる。

謝辞

博士課程在学中においては、理化学研究所のジュニアリサーチアソシエイト制度で 1 年間、日本学術振興会の特別研究員制度で 2 年間、生活費の援助をいただきました。各機関には感謝しています。また、本論文中の各章の研究を行うにあたり、科学研究費補助金「特別研究員奨励費」及び「新規材料による高温超伝導基盤技術」（TRIP）の支援を受けました。

この博士学位論文を作成するにあたっては、非常に多くの方々にお世話になりました。以下の方々に深く感謝いたします。指導教官である加藤雄介准教授には、研究に関する様々な助言・支援をいただきました。林伸彦講師には多くの論文において共同研究者となっていただき、論文の英文の直しから研究内容の議論まで、非常にたくさんのことに協力していただき、大変助かりました。加藤研究室の皆様（浅沼伸雄氏、渡部昌平氏、仲井良太氏、小田修太郎氏、高橋大介氏、田代憲司氏、根本隼氏、國見昌哉氏）には、セミナーや日頃の研究生活においてお世話になりました。共同研究者のみなさま（中村博樹博士、中井宣之博士、奥村雅彦博士、町田昌彦博士）や日本原子力研究開発機構システム計算科学センターのみなさま、理化学研究所古崎物性理論研究室のみなさま、駒場の物理部会の研究室のみなさま、その他、私に協力や助言をしてくださったすべての皆様に感謝します。最後に、ここまで健康に育ててくれた両親と、日頃よく支えてくれた妻宏子に深く感謝いたします。

論文リスト

原著論文

1. Y. Nagai, Y. Kato and N. Hayashi
   Analytical Result on Electronic States around a Vortex Core in a Noncentrosymmetric Superconductor
   "Journal of Physical Society of Japan" Institute of Pure and Applied Physics 75 pp 043706 (2006)

2. Y. Nagai, Y. Ueno, Y. Kato and N. Hayashi
   Analytical Formulation of the Local Density of States around a Vortex Core in Unconventional Superconductors
   "Journal of Physical Society of Japan" Institute of Pure and Applied Physics **75** pp 104701 (2006)

3. Y. Nagai, Y. Kato, N. Hayashi, K. Yamauchi and H. Harima
   Calculated Positions of Point Nodes in the Gap Structure of the Borocarbide Superconductor YNi_2B_2C
   "Physical Review B" American Physical Society **76**, pp 214514 (2007)

4. Y. Nagai and N. Hayashi
   Kramer-Pesch approximation for analyzing field-angle-resolved measurements made in unconventional superconductors: A calculation of the zero-energy density of states
   "Physical Review Letters" American Physical Society **101**, pp 097001 (2008)

5. Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura and M. Machida
   Nuclear magnetic relaxation and superfluid density in Fe-pnictide superconductors: An anisotropic $\pm s$*-wave scenario*
   "New Journal of Physics" Institute of Physics **10**, pp 103026 (2008)

6. Y. Nagai and N. Hayashi
   Surface Bound States in n-band Systems with Quasiclassical Approach
   "Physical Review B" American Physical Society **79**, pp 224508 (2009)

7. S. Nakakura, Y. Nagai and D. Yoshioka
   Uniform current in graphene strip with zigzag edges
   "Journal of Physical Society of Japan" Institute of Pure and Applied Physics **78**, pp 065003 (2009)

8. Y. Nagai and Y. Kato
Impurity Scattering Rate in Vortex Core of Sign-reversing s-wave Superconductors
arXiv:0908.4451 (unpublished)

9. N. Nakai, H. Nakamura, Y. Ota, Y. Nagai, N. Hayashi and M. Machida
First-principles-based $\pm s$-wave modelling for iron-based superconductors:Studies for specific heat and nuclear magnetic relaxation rate
arXiv:0909.1195 (unpublished)

Proceedings

1. Y. Nagai, H. Akera and H. Suzuura
Spatial Variations of the Hall Potential and the Electron Temperature in Quantum Hall Systems with a Filling Factor Step
The Proceedings of the 28th International Conference on the Physics of Semiconductors. 2006, AIP Conference Proceedings **893** 665 (2007)

2. Y. Nagai, N. Hayashi, Y. Kato, K. Yamauchi and H. Harima
Field angle dependence of the zero-energy density of states in unconventional superconductors: analysis of the borocarbide superconductor YNi_2B_2C
Journal of Physics: Conference Series **150** 052177 (2009).

3. N. Hayashi, Y. Nagai and Y. Higashi
Analysis of field-angle dependent specific heat in unconventional superconductors: a comparison between Doppler-shift method and Kramer-Pesch approximation
to be published in Physica C, doi:10.1016/j.physc.2009.10.045

4. Y. Nagai, N. Hayashi and M. Machida
Surface-angle dependence of the tunneling spectroscopy in iron-based superconductors: sign-reversing s-wave scenarios
to be published in Physica C, doi:10.1016/j.physc.2009.10.043

5. M. Machida, Y. Nagai, Y. Ota, N. Nakai, H. Nakamura, and N. Hayashi *Phenomenological theory for $\pm s$-wave superconducting states of iron-based superconductors* to be published in Physica C, doi:10.1016/j.physc.2009.10.087

参考文献

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

[2] Z. A. Ren, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao, Chin. Phys. Lett. **25**, 2215 (2008).

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

[4] H. Aoki, Physica B **404**, 700 (2009).

[5] 細野秀雄、松石聡、野村尚利、平松秀典、「鉄系超伝導物質」、日本物理学会誌　第 64 巻 807 (2009)

[6] 石田憲二、佐藤卓、芝内孝禎、藤森淳、「鉄系超伝導体研究の現状と課題ー物性」、日本物理学会誌　第 64 巻 817 (2009)

[7] 黒木和彦、有田亮太郎、青木秀夫、「鉄系超伝導体における理論的研究の現状ー有効模型とペアリング機構」、日本物理学会誌　第 64 巻 826 (2009)

[8] J-W. G. Bos, G. B.S. Penny, J.A. Rodgers, D. A. Sokolov, A.D. Huxley and J.P Attfield, Chem. Commun. **31** , 3634 (2008).

[9] H.-H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu, Euro. Phys. Lett. **82**, 17009 (2008).

[10] M. V. Sadovskii, Phys.-Usp. **51**, 1201 (2008). レビュー論文。

[11] H. Okada, K. Igawa, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113712 (2008).

[12] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Nature **453**, 376 (2008).

[13] D. A. Zocco, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, M. B. Maple, M. A. McGuire, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, J. R. Jeffries, S. T. Weir, and Y. K. Vohra, Physica C **468**, 2229 (2008).

[14] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Nature Materials **8**, 305 (2009).

[15] G.F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).

[16] J. Zhao, Q. Huang, C. de al Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. C. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, Nature Materials **7**, 953 (2008).

[17] A. J. Drew, Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, C. Baines, and C. Bernhard, Nature Materials **8**, 310 (2009).

[18] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, K. Terashima, K. Sugawara, T. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 063708 (2008).

[19] W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093714 (2008).

[20] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **88**, 679 (2008).

[21] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, Physica C **469**, 452 (2009).

[22] T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield, and A. Kaminski, Phys. Rev. Lett. **101**, 147003 (2008).

[23] I. Nishi, W. Malaeb, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Kotani, M. Kubota, K. Ono, M. Yi, D. H. Lu, R. Moore, Z.-X. Shen, M. Ishikado, A. Iyo, K. Kiho, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto, 2009 年日本物理学会年次大会概要集 25pRL-4

[24] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[25] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).

[26] P. L. Alireza, Y. T. C. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, S. E. Sebastian, and G. G. Lonzarich, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 012208 (2008).

[27] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen, EuroPhys. Lett. **85**, 17006 (2009).

[28] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, and X. H. Chen, New J. Phys. **11**, 045003 (2009).

[29] L. X. Yang, Y. Zhang, H.W. Ou, J. F. Zhao, D.W. Shen, B. Zhou, J. Wei, F. Chen, M. Xu, C. He, Y. Chen, Z. D. Wang, X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, M. Taniguchi, Z.Y. Lu, T. Xiang, and D. L. Feng, Phys. Rev. Lett. **102**, 107002 (2009).

[30] H. Liu, W. Zhang, L. Zhao, X. Jia, J. Meng, G. Liu, X. Dong, G. Chen, J. Luo, N. Wang, Y. Zhou, Y. Zhu, X. Wang, Z. Xu, C. Chen, and X. J. Zhou, Phys. Rev. B **78**, 184514 (2008).

[31] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, K. Gomes, A. Yazdani, G. F. Chen, J. L. Luo, N.L. Wang, and M. Z. Hasan, arXiv:0812.2289 (unpublished).

[32] P. Richard, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, Y.-M. Xu, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and H. Ding, Phys. Rev. Lett. **102**, 047003 (2009).

[33] V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, A. A. Kordyuk, G. L. Sun, J. T. Park, D. Haug, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, M. Knupfer, A. N. Yaresko, B. Büchner, A. Varykhalov, R. Follath, and S. V. Borisenko, Nature **457**, 569 (2009).

[34] L. Zhao, H. Liu, W. Zhang, J. Meng, X. Jia, G. Liu, X. Dong, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, G. Wang, Y. Zhou, Y. Zhu, X. Wang, Z. Zhao, Z. Xu, C. Chen, and X. J. Zhou, Chin. Phys. Lett. **25**, 4402 (2008).

[35] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, T. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, EuroPhys. Lett. **83**, 47001 (2008).

[36] Y. Zhang, J. Wei, H. W. Ou, J. F. Zhao, B. Zhou, F. Chen, M. Xu, C. He, G. Wu, H. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, X. H. Chen, and D. L. Feng, Phys. Rev. Lett. **102**, 127003 (2009).

[37] D. V. Evtushinsky, D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, A.Koitzsch, M. Knupfer, B. Buchner, M. S. Viazovska, G. L. Sun, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, B. Keimer, A. Varykhalov, A. A. Kordyuk, and S. V. Borisenko, Phys. Rev. B **79**, 054517 (2009).

[38] L. Wray, D. Qian, D. Hsieh, Y. Xia, L. Li, J.G. Checkelsky, A. Pasupathy, K.K. Gomes, C.V. Parker, A.V. Fedorov, G.F. Chen, J.L. Luo, A. Yazdani, N.P. Ong, N.L. Wang, and M.Z. Hasan, Phys. Rev. B **78**, 184508 (2008).

[39] P. Vilmercati, A. Fedorov, I. Vobornik, Manju U., G. Panaccione, A. Goldoni, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, D. J. Singh, and N. Mannella, Phys. Rev. B **79**, 220503(R) (2009).

[40] M. Yi, D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, X. J. Zhou, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Z. Hussain, D. J. Singh, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, Phys. Rev. B **80**, 024515 (2009).

[41] J. Fink, S. Thirupathaiah, R. Ovsyannikov, H.A. Duerr, R. Follath, Y. Huang, S. de Jong, M.S. Golden, Yu-Zhong Zhang, H.O. Jeschke, R. Valenti, C. Felser, S. Dastjani Farahani, M. Rotter, and D. Johrendt, Phys. Rev. B **79**, 155118 (2009).

[42] D. V. Evtushinsky, D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, M. S. Viazovska, R. Khasanov, A. Amato, H.-H. Klauss, H. Luetkens, Ch. Niedermayer, G. L. Sun, V. Hinkov, C. T. Lin, A. Varykhalov, A.Koitzsch, M. Knupfer, B. Büchner, A. A. Kordyuk, and S. V. Borisenko, New J. Phys. **11**, 055069 (2009).

[43] C. Liu, T. Kondo, Ni Ni, A. D. Palczewski, A. Bostwick, G. D. Samolyuk, R. Khasanov, M. Shi, E. Rotenberg, S. L. Budko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, Phys. Rev. Lett. **102**, 167004 (2009).

[44] T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X. -Y. Wang, C. -T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, and S. Shin, arXiv:0904.1632 (unpublished).

[45] T. Kondo, R. M. Fernandes, R. Khasanov, C. Liu, A. D. Palczewski, Ni Ni, M. Shi, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, arXiv:0905.0271 (unpublished).

[46] Y.-M. Xu, P. Richard, K. Nakayama, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, M. Neupane, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, H. Luo, H.-H. Wen, G.-F. Chen, N.-L. Wang, Z. Wang, Z. Fang, X. Dai, and H. Ding, arXiv:0905.4467 (unpublished).

[47] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo , N. L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi, EuroPhys. Lett. **85**, 67002 (2009).

[48] K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, Z.-A. Xu, H. Ding, and T. Takahashi, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**, 7330 (2009).

[49] W. Malaeb, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, K. Kihou, P. M. Shirage, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Nakajima, T. Tamegai, R. Arita, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123706 (2009).

[50] 馬場　輝久、博士論文（東京大学）2007.

[51] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, and C. Q. Jin, Solid State Commun. **148**, 538 (2008).

[52] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, and Y. Y. Xue, Physica C **469**, 326 (2009).

[53] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, Phys. Rev. B **78**, 060505(R) (2008).

[54] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, and S. J. Clarke, Chem. Commun. **45**, 5918 (2008).

[55] G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo, and N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **102**, 227004 (2009).

[56] E. Z. Kurmaev, J. McLeod, N. A. Skorikov, L. D. Finkelstein, A. Moewes, M. A. Korotin, Yu. A. Izyumov, S. Clarke, arXiv:0903.4901 (unpublished).

[57] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, and M. K. Wu, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 14262 (2008).

[58] K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. L. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo, D. C. Yan, and M. K. Wu, EuroPhys. Lett. **84**, 37002 (2008).

[59] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, Appl. Phys. Lett. **93**, 152505 (2008).

[60] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).

[61] H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 085001 (2009).

[62] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **79**, 220512(R) (2009).

[63] S. Sato, H. Ogino, N. Kawaguchi, Y. Katsura, K. Kishio, and J. Shimoyama, arXiv:0909.2945 (unpublished).

[64] C-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083704 (2008).

[65] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79** 224511 (2009).

[66] J. Jaroszynski, F. Hunte, L. Balicas, Youn-jung Jo, I. Raicevic, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, F. F. Balakirev, L. Fang, P. Cheng, Y. Jia, and H. H. Wen, Phys. Rev. B **78**, 174523 (2008).

[67] Z.-S. Wang, H.-Q. Luo, C. Ren, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **78**, 140501(R) (2008).

[68] L. Ding, C. He, J. K. Dong, T. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen, and S. Y. Li, Phys. Rev. B **77**, 180510 (2008).

[69] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, Appl. Phys. Lett. **94**, 012503 (2009).

[70] 益田義賀、核磁気共鳴の基礎、丸善 (1985)

[71] Y. Kuramoto and Y. Kitaoka, Dynamics of Heavy Electrons, Oxford Science Publications (2000).

[72] M. Sigrist and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).

[73] K. Matano, Z. A. Ren, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao, and G.-Q. Zheng, Europhys. Lett. **83**, 57001 (2008).

[74] H. Luetkens, H.-H. Klauss, R. Khasanov, A. Amato, R. Klingeler, I. Hellmann, N. Leps, A. Kondrat, C. Hess, A. Köhler, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Phys. Rev. Lett. **101**, 097009 (2008).

[75] R. Khasanov, H. Luetkens, A. Amato, H.-H. Klauss, Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, and Z.-X. Zhao, Phys. Rev. B **78**, 092506 (2008).

[76] L. Malone, J. D. Fletcher, A. Serafin, A. Carrington, N. D. Zhigadlo, Z. Bukowski, S. Katrych, and J. Karpinski, Phys. Rev. B **79**, 140501(R) (2009).

[77] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **102**, 017002 (2009).

[78] C. Martin, M. E. Tillman, H. Kim, M. A. Tanatar, S. K. Kim, A. Kreyssig, R. T. Gordon, M. D. Vannette, S. Nandi, V. G. Kogan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, Phys. Rev. Lett. **102**, 247002 (2009).

[79] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Nature Materials **8**, 305 (2009).

[80] C. Ren, Z.-S. Wang, H. Yang, X. Zhu, L. Fang, G. Mu, L. Shan, and H.-H. Wen, arXiv:0804.1726 (unpublished).

[81] K. Ahilan, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **78**, 100501(R) (2008).

[82] S. Takeshita, R. Kadono, M. Hiraishi, M. Miyazaki, A. Koda, Y. Kamihara, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103703 (2008).

[83] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **102**, 207001 (2009).

[84] L. Luan, O. M. Auslaender, T. M. Lippman, C. W. Hicks, B. Kalisky, J.-H. Chu, J. G. Analytis, L.-R. Fisher, J. R. Kirtley, and A. Moler, arXiv:0909.0744 (unpublished).

[85] R. T. Gordon, N. Ni, C. Martin, M. A. Tanatar, M. D. Vannette, H. Kim, G. D. Samolyuk, J. Schmalian, S. Nandi, A. Kreyssig, A. I. Goldman, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov, Phys. Rev. Lett. **102**, 127004 (2009).

[86] R. Khasanov, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Amato, C. Baines, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Katrych, H.-H. Klauss, H. Luetkens, A. Shengelaya, and N. D. Zhigadlo Phys. Rev. B **78**, 220510(R) (2008).

[87] T. Hanaguri, 鉄系高温超伝導体研究の最前線「メカニズムおよび物性のレビューと展望」、2009 年 11 月 28 日、日本原子力研究開発機構システム計算科学センター（東京都上野）.

[88] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 073701 (2008).

[89] H.-J. Grafe, D. Paar, G. Lang, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, J. Hamann-Borrero, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, and B. Büchner, Phys. Rev. Lett. **101**, 047003 (2008).

[90] T. Imai, K. Ahilan, F. Ning, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus: J. Phys. Soc. Jpn. **77 Suppl. C**, 47 (2008).

[91] H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093704 (2008).

[92] N. Terasaki, H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013701 (2009).

[93] Y. Nakai, S. Kitagawa, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Phys. Rev. B **79**, 212506 (2009).

[94] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103705 (2008).

[95] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013711 (2009).

[96] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, arXiv:0904.1571 (unpublished).

[97] S. Kawasaki, K. Shimada, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and G. qing Zheng, Phys. Rev. B **78**, 220506 (R) (2008).

[98] H.-J. Grafe, G. Lang, F. Hammerath, D. Paar, K. Manthey, K. Koch, H. Rosner, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, N. Leps, R. Klingeler, and B. Buchner, New J. Phys. **11**, 035002 (2009).

[99] T. Nakano, N. Fujiwara, K. Tatsumi, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, arXiv:0909.0318 (unpublished).

[100] M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, and Y. Miura, arXiv:0907.3007 (unpublished).

[101] K. Kitagawa, N. Katayama, H. Gotou, T. Yagi, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, arXiv:0906.4740 (unpublished).

[102] H. Fukazawa, Y. Yamada, K. Kondo, T. Saito, Y. Kohori, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, H.Kito, P.M. Shirage, K. Kihou, N. Takeshita, C.-H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083712 (2009).

[103] M.-H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatic, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G.F. Chen, N.L. Wang, and J.L. Luo, EuroPhys. Lett. **87**, 37001 (2009).

[104] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson, and A. Forget, Phys. Rev. B **80**, 140501(R) (2009).

[105] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 062001 (2009).

[106] H. Kotegawa, S. Masaki, Y. Awai, H. Tou, Y. Mizuguchi, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113703 (2008).

[107] D. Parker, O. V. Dolgov, M. M. Korshunov, A. A. Golubov, and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **78**, 134524 (2008).

[108] A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin, Phys. Rev. B **78**, 134512 (2008).

[109] M. M. Parish, J. Hu, and B. A. Bernevig, Phys. Rev. B **78**, 144514 (2008).

[110] Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura, and M. Machida, New J. Phys. **10**, 103026 (2008).

[111] C.-T. Chen, C. C. Tsuei, M. B. Ketchen, Z.-A. Ren, Z. X. Zhao arXiv:0905.3571 (unpublished).

[112] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, Lock See Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, and M. B. Ketchen, Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994).

[113] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, arXiv:0905.4427 (unpublished).

[114] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, arXiv:0907.4399 (unpublished).

[115] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Terashima, arXiv:0908.0625 (unpublished).

[116] S. V. Chong, S. Hashimoto, and K. Kadowaki, arXiv:0908.3284 (unpublished).

[117] H. L. Shi, H. X. Yang, H. F. Tian, J. B. Lu, Z. W. Wang, Y. B. Qin, Y. J. Song, J. Q. Li, arXiv:0909.4600 (unpublished).

[118] H. Shishido, A.F. Bangura, A.I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P.M.C. Rourke, H. Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Onuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y.Matsuda, T. Shibauchi, A. Carrington, arXiv:0910.3634 (unpublished).

[119] N. Nakai, private communication.

[120] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).

[121] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).

[122] Y. Qiu,W. Bao, Y. Zhao, C. Broholm, V. Stanev, Z. Tesanovic, Y. C. Gasparovic, S. Chang,J. Hu, B. Qian, M. Fang, and Z. Mao, Phys. Rev. Lett. **103**, 067008 (2009).

[123] D. S. Inosov, J. T. Park, P. Bourges, D. L. Sun, Y. Sidis, A. Schneidewind, K. Hradil, D. Haug, C. T. Lin, B. Keimer, and V. Hinkov, arXiv:0907.3632 (unpublished).

[124] S. Iikubo, M. Ito, A. Kobayashi, M. Sato, and K. Kakurai , J. Phys Soc. Jpn. **74**, 275 (2005).

[125] M. Ito, H. Harashina, Y. Yasui, M. Kanada, S. Iikubo, M. Sato, A. Kobayashi, and K. Kakurai , J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 265 (2002).

[126] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, A. Ivanov, G. D. Gu, N. Koshizuka, and B. Keimer , Nature **398**, 588 (1999).

[127] C. Stock, C. Broholm, J. Hudis, H. J. Kang, and C. Petrovic , Phys. Rev. Lett. **100**, 087001 (2008).

[128] S. Onari, H. Kontani and M. Sato, arxiv:0910.3472 (unpublished).

[129] M. Sato, 2009 年日本物理学会秋季大会の NMR セッションでのディスカッションにおいて。

[130] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009).

[131] M. Matsumoto and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 1703 (1995).

[132] B. Bang and H.-Y. Choi, Phys. Rev. B **79**, 054529 (2009).

[133] B. Bang and H.-Y. Choi, Phys. Rev. B **78**, 134523 (2008).

[134] G. Preosti and P. Muzikar, Phys. Rev. B **54**, 3489 (1996).

[135] S. Lebègue, Phys. Rev. B **75**, 035110 (2007).

[136] D. J. Singh and M.-H. Du, Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008).

[137] C. Cao, P. J. Hirschfeld, and H.-P. Cheng, Phys. Rev. B **77**, 220506(R) (2008).

[138] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **100**, 226402 (2008).

[139] G. Xu, W. Ming, Y. Yao, X. Dai, S. Zhang, and Z. Fang, Europhys. Lett. **82**, 67002 (2008).

[140] S. Ishibashi, K. Terakura, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053709 (2008).

[141] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **101**, 026403 (2008).

[142] Z. P. Yin, S. Lebègue, M. J. Han, B. Neal, S. Y. Savrasov, and W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. **101**, 047001 (2008).

[143] T. Yildirim, Phys. Rev. Lett. **101**, 057010 (2008).

[144] A. O. Shorikov, M. A. Korotin, S. V. Streltsov, S. L. Skornyakov, D. M. Korotin, and V. I. Anisimov, JETP **108**, 121 (2009).

[145] H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai, and M. Machida, arXiv:0806.4804 (unpublished).

[146] K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093711 (2008).

[147] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkima, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **88**, 144 (2008).

[148] H. Li, J. Li, S. Zhang, W. Chu, D. Chen, and Z. Wu, arXiv:0807.3153 (unpublished).

[149] P. V. Sushko, A. L. Shluger, M. Hirano, and H. Hosono, Phys. Rev. B **78**, 172508 (2008).

[150] L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, and H. Rosner, Phys. Rev. B **78**, 134511 (2008).

[151] F. Ma, Z.-Y. Lu, and T. Xiang, arXiv:0806.3526 (unpublished).

[152] V. Cvetkovic and Z. Tesanovic, Europhys. Lett. **85**, 37002 (2009).; Phys. Rev. B **80**, 024512 (2009).

[153] J. Wu, P. Phillips, and A. H. Castro-Neto, Phys. Rev. Lett. **101**, 126401 (2008).

[154] Q. Han, Y. Chen, and Z. D. Wang, Europhys. Lett. **82**, 37007 (2008).

[155] T. Li, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 425203 (2008).

[156] S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu, D. J. Scalapino, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **77**, 220503(R) (2008).

[157] S. Graser, G. R. Boyd, C. Cao, H.-P. Cheng, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **77**, 180514(R) (2008).

[158] M. Daghofer, A. Moreo, J. A. Riera, E. Arrigoni, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **101**, 237004 (2008).

[159] R. Arita, S. Onari, H. Usui, K. Kuroki, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 052010 (2009).

[160] R. Arita and H. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 113707 (2009).

[161] M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, and Y. Miura, arXiv:0907.3007 to be published in J. Phys. Soc. Jpn.

[162] N. Nakai, H. Nakamura, Y. Ota, Y. Nagai, N. Hayashi, and M. Machida, arXiv:0909.1195 (unpublished).

[163] C. H. Choi and P. Muzikar, Phys. Rev. B **39**, 11296 (1989).

[164] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri, and M. Sigrist, Phys. Rev. B **73**, 024504 (2006).

[165] R. Arita, private communication.

[166] Y. Nagai, Y. Kato, N. Hayashi, K. Yamauchi and H. Harima, Phys. Rev. B **76**, 214514 (2007).

[167] C. R. Hu, Phys. Rev. Lett. **72**, 1526 (1994).

[168] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995).

[169] S. Kashiwaya and Y. Tanaka, Rep. Prog. Phys. **63**, 1641 (2000).

[170] H.-Y. Choi and Y. Bang, arXiv:0807.4604 (unpublished).

[171] A. A. Golubov, A. Brinkman, O. V. Dolgov, I. I. Mazin, and Y. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **103**, 077003 (2009).

[172] M. A. N. Araújo and P. D. Sacramento, Phys. Rev. B **79**, 174529 (2009).

[173] S. Onari and Y. Tanaka, Phys. Rev. B **79**, 174526 (2009).

[174] D. Wang, Y. Wan and Q.-H. Wang, arXiv:0901.1419 (unpublished).

[175] J. Linder, I. B. Sperstad, and A. Sudbø, Phys. Rev. B **80**, 020503(R) (2009).

[176] J. Linder and A. Sudbø, Phys. Rev. B **79**, 020501(R) (2009).

[177] W.-F. Tsai, D.-X. Yao, B. A. Bernevig, and J.P. Hu, Phys. Rev. B **80**, 012511 (2009).

[178] P. Ghaemi, F. Wang, and A. Vishwanath, Phys. Rev. Lett. **102**, 157002 (2009).

[179] K. A. Yates, K. Morrison, J. A Rodgers, G. B. S. Penny, J.-W. G Bos, J. P. Attfield, and L. F. Cohen, New J. Phys. **11**, 025015 (2009). Table I にまとめられている。

[180] R.S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, J.S. Kim, R.K. Kremer, Phys. Rev. B **79**, 184526 (2009).

[181] T. Y. Chen, Z. Tesanovic, R. H. Liu, X. H. Chen, and C. L. Chien, Nature **453**, 1224 (2008).

[182] O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Z.-A. Ren, and Z. X. Zhao, Phys. Rev. B **78**, 092505 (2008).

[183] P. Samuely, P. Szabo, Z. Pribulova, M. E. Tillman, S. Bud'ko, and P. C. Canfield, Supercond. Sci. Technol. **22**, 014003 (2009).

[184] M. C. Boyer, Kamalesh Chatterjee, W. D. Wise, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and E. W. Hudson, arXiv:0806.4400 (unpublished).

[185] L. Shan, Y. Wang, X. Zhu, G. Mu, L. Fang, and H. H. Wen, Europhys. Lett. **83**, 57004. (2008).

[186] Y. L. Wang, L. Shan, L. Fang, P. Cheng, C. Ren and H. H. Wen, Supercond. Sci. Technol. **22**, 015018 (2009).

[187] P. Szabó, Z. Pribulová G. Pristáš, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and P. Samuely, Phys. Rev. B **79**, 012503 (2009).

[188] K. A. Yates, L. F. Cohen, Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, X.-L. Dong, and Z.-X. Zhao Supercond. Sci. Technol. **21**, 092003 (2008).

[189] Y. Senga and H. Kontani, New. J. Phys. **9**, 035005 (2009).

[190] M. M. Korshunov and I. Eremin, Phys. Rev. B **78**, 140509(R) (2008).

[191] K. Seo, B. A. Bernevig, and J. Hu, Phys. Rev. Lett. **101**, 206404 (2008).

[192] T. Nomura, J. Phys. Soc. Jpn. **77 Suppl. C**, 123 (2008).

[193] V. Stanev, J. Kang, and Z. Tesanovic, Phys. Rev. B **78**, 184509 (2008).

[194] Y. Nagai, N. Hayashi, and M. Machida, arXiv:0910.4040, to be published in Physica C.

[195] C. Caroli, P. G. deGennes and J. Matricon, Phys. Lett. **9**, 307 (1964).

[196] L. Kramer and W. Pesch, Z. Phys. **269**, 59 (1974).

[197] D. Rainer, J. Sauls and D. Waxman, Phys. Rev. B **54**, 10094 (1996).

[198] N. Kopnin, *Theory of Nonequilibrium Superconductivity* (Clarendon, Oxford, 2001). We referred to the section 5.5.1.

[199] J. E. Hoffman, K. McElroy, D.-H. Lee, K. M Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Science **297**, 1148 (2002).

[200] K. McElroy, R. W. Simmonds, J. E. Hoffman, D.-H. Lee, J. Orenstein, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Nature **422**, 592 (2003).

[201] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, J. C. Davis, C. Lupien, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, M. Ono, and H. Takagi, Nature Phys. **3**, 865 (2007).

[202] Y. Kohsaka, C. Taylor, P. Wahl, A. Schmidt, J. Lee, K. Fujita, J. W. Alldredge, K. McElroy, J. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, D.-H. Lee, and J. C. Davis, Nature **454**, 1072 (2008).

[203] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi and H. Takagi, Science **323**, 923 (2009).

[204] M. Maltseva and P. Coleman, Phys. Rev. B **80**, 144514 (2009).

[205] Q. Wang, D.-H. Lee, Phys. Rev. B **67**, 020511 (2003).

[206] R. S. Markiewicz, Phys. Rev. B **69**, 214517 (2004).

[207] R. S. Nunner, W. Chen, B. M. Andersen, A. Melikyan, P. J. Hirschfeld, Phys. Rev. B **73**, 104511 (2006).

[208] T. Pereg-Bamea, M. Franz, Phys. Rev. B **78**, 020509(R) (2008).

[209] Y. Y. Zhang, C. Fang, X. Zhou, K. Seo, W.-F. Tsai, B. A. Bernevig and J. Hu, Phys. Rev. B **80**, 094528 (2009).

[210] G. Eilenberger, Z. Phys. **214**, 195 (1968).

[211] A. Larkin and Yu. Ovchinnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **55**, 2262 (1968) [Sov. Phys. JETP **34**, 668 (1969)].

[212] N. B. Kopnin, Phys. Rev. B **60**, 581 (1999).

[213] Y. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3378 (2000).

[214] Y. Kato and N. Hayashi, Physica C **388-389**, 519 (2003).

[215] Y. Kato and N. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1721 (2002).

[216] Y. Tanuma, N. Hayashi, Y. Tanaka and A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **102**, 117003 (2009).

[217] M. Ichioka, K. Machida, N. Nakai, and P. Miranović, Phys. Rev. B **70**, 144508 (2004).

[218] A. Gumann, S. Graser, T. Dahm, and N. Schopohl, Phys. Rev. B **73**, 104506 (2006).

[219] S. Graser and T. Dahm, Phys. Rev. B **75**, 014507 (2007).

[220] Y. Nagato, K. Nagai and J. Hara, J. Low Temp. Phys. **93**, 33 (1993).

[221] S. Higashitani and K. Nagai, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 549 (1995).

[222] Y. Nagato, S. Higashitani, K. Yamada and K. Nagai, J. Low Temp. Phys. **103**, 1 (1996).

[223] N. Schopohl and K. Maki, Phys. Rev. B **52**, 490 (1995).

[224] N. Schopohl, arXiv:cond-mat/9804064 (unpublished).

[225] Y. Nagai, Y. Ueno, Y. Kato and N. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 104701 (2006).

[226] N. B. Kopnin and A. V. Lopatin, Phys. Rev. B **51**, 15291 (1995).

[227] T. Sakakibara, A. Yamada, J. Custers, K. Yano, T. Tayama, H. Aoki, and K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051004 (2007).

[228] Y. Matsuda K. Izawa, and I. Vekhter, J. Phys. Condens. Matter **18**, R705 (2006).

[229] K. Izawa, K. Kamata, Y. Nakajima, Y. Matsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, P. Thalmeier, and K. Maki, Phys. Rev. Lett. **89**, 137006 (2002).

[230] T. Park, M. B. Salamon, E. M. Choi, H. J. Kim, and S. I. Lee, Phys. Rev. Lett. **90**, 177001 (2003).

[231] 永井佑紀、修士論文（東京大学）、2007

[232] K. Yamauchi, H. Katayama-Yoshida, A. Yanase, and H. Harima, Physica C **412-414**, 225 (2004).

[233] I. Vekhter, P. J. Hirschfeld, J. P. Carbotte, and E. J. Nicol, Phys. Rev. B **59**, 9023(R) (1999).

[234] P. Miranovic, N. Nakai, M. Ichioka, and K. Machida, Phys. Rev. B **68**, 052501 (2003).

[235] A. B. Vorontsov and I. Vehkter, Phys. Rev. Lett **96**, 237001 (2006); Phys. Rev. B **75**, 224501 (2007); Phys. Rev. B **75**, 224502 (2007).

[236] T. Dham, S. Graser, C. Iniotakis, and N. Schopohl, Phys. Rev. B **66**, 144515, (2002).

[237] N. Hayashi, Y. Nagai, Y. Higashi, to be published Physica C (2009).

[238] M. Udagawa, Y. Yanase, and M. Ogata, Phys. Rev. B **71**, 024511 (2005).

[239] K. Kamata, Master thesis, University of Tokyo (2003).

[240] A. S. Melnikov, D. A. Ryzhov, and M. A. Silaev, Phys. Rev. B **78**, 064513 (2008).

[241] I. M. Khaymovich, N. B. Kopnin, A. S. Mel'nikov, and I. A. Shereshevskii, Phys. Rev. B **79**, 224506 (2009).

[242] M. Ashida, S. Aoyama, J. Hara and K. Nagai: Phys. Rev. B **40**, 8673 (1989).

[243] M. Eschrig, Phys. Rev. B **61**, 9061 (2000).

[244] A. L. Shelankov, J. Low Temp. Phys. **60**, 29 (1985).

[245] A. B. Vorontsov, J. A. Sauls, Phys. Rev. B **68**, 064508 (2003).

[246] M. Eschrig, Ph. D. Thesis, University of Bayreuth (1997).