

## 小特集－超伝導と高圧力－

この小特集は、さる5月18日東京大学物性研究所で行われた、日本高圧学会主催の“未来を拓く高圧力技術セミナーシリーズ(8)－超伝導と高圧力－”の講師の方々の解説、並びに、超伝導の理論的解説を高田氏に、超伝導物質への衝撃圧縮効果の解説を庄野氏にお願いして編集したものである。

執筆者はそれぞれこの分野で第一線で活躍されている方々で、その内容は非常に密度が濃く、含蓄があり、レベルの高いものとなったことに世話人として非常に満足している。

20世紀初頭、低温での高圧力発生技術の開発によって、初めて超伝導現象が発見されたが、現在では、全く新しい超伝導体として注目されている、酸化物高温超伝導体、有機物超伝導体、重い電子系の超伝導体などの基礎的研究はもとより、超伝導材料の開発、超伝導の幅広い利用に関しても高圧力技術の果たす役割は益々重要となっている。日本での高圧力技術はその出発点で欧米に比して約半世紀遅れてスタートしたが、いまやっとその先端が見えるところまでになった。21世紀に向かっていまこそ独自の新しい技術の確立が早急に求められる。そのためには既成の領域を越えた、幅の広い視野にたって、高圧力技術の利用を考える必要がある。

“物質は高圧力のもとで相転移を起こす”ということは高圧力技術によって確立された普遍の真理である。同じことが温度、磁場によっても帰結された。ここでとりあげた超伝導はほんの一例にすぎないが、物質の性質の多様さと同時に物性の深淵さを示している。高圧力、強磁場、温度を自由自在に駆使できる多重極限技術の開発はこの深淵なる物性の研究手段として極めて重要である。21世紀での強力な手段の一つとして期待されよう。

この小特集がきっかけとなって、多くの若い研究者がこの分野で活躍していただければ幸いである。

おわりにあたって、ご多忙中にもかかわらずセミナーの講師と、さらにはこの特集に寄稿してくださいました執筆者の方々に感謝いたします。またセミナーを企画してご尽力下さいました守時、神田両企画幹事、事務局の白岩さんに心から御礼申し上げます。

毛利信男(東京大学物性研究所)

# 理論

## Theory

高田 康民

Yasutami Takada

A review is given for the development of theories for superconductivity in order to give a proper perspective for the theory to clarify the mechanism of high- $T_c$  superconductivity in copper oxides. A preliminary result for the doped fullerenes is also mentioned.

### 1. はじめに

物理学を一口で定義しようと思えば、自然の法則を定量的に解明する学問と言えよう。ただ、この定義が意味を持つには、自然はある恒久的規則のもとで動いていることを前提としなければならないが、物理学のこれまでの発展と成果を見れば、この仮定は成り立つと考えてもよさそうである。しかし、古典力学から量子力学への移行を例に挙げれば分かるように、現在正しいと考えられている法則自体は決して普遍的に正しいとは言いきれず、常に進化する。すなわち、今、一般的に正しいと考えられている法則も、我々がこれまで考えてきた特殊な条件の下で近似的に成り立つだけかもしれない、そして、それはより普遍的な法則に取って代わられる可能性がある。この法則の進化は実験技術や理論的洞察力にブレークスルーが起こって、自然の中に有意義な階層を新たに見いだした時に起こる。そして、法則はこれまでに知られていた階層でも、そして新たな階層でも正しいように統一される。

さて、自然の豊かな階層構造に根ざす自然法則の進化の分かりやすい例の多くは、素粒子物理学の分野にある。しかし、凝縮物質を扱う物性物理学においても、問題とする現象に対する理解が幾つもの階層にわたって深まってきた場合には、やはり、その現象を記述する法則も進化・発展してきた。これから述べる「超伝導」に対する理論は、そのような階層的進化をしてきた重要な典型例である。そして、その進化の過程で生まれた諸概念は、物性物理学に

とどまらず、物理学全体に大変大きな貢献を果たしている。なお、普遍的法則を探求するというよりも、法則を用いるという立場に立つと、必ずしも普遍的なものが一番よいというわけではなく、考えている階層で近似的に成り立つ法則の方が役に立つ。本来、物性理論の主要な任務のなかには、ある階層での近似法則の提示、及び、その近似法則と普遍的な法則との関連の明確化が含まれる。超伝導理論はこの雛形であるといえる。以下では、このような階層性の観点から、超伝導を解説することを試み、そして、その延長線上で高温超伝導の理論がいかにあるべきかという私見を述べたい。

### 2. 超伝導理論の階層性

#### 2.1 マイスナー効果

超伝導という名前はマクロな大きさのある種の金属の電気抵抗がある臨界温度  $T_c$  以下では零になるという現象に因んで付けられた。この変化は熱力学的な相転移であり、潜熱の発生を伴わないので2次転移である。しかし、電気抵抗が零というよりも、より基本的な現象はマイスナー効果である。すなわち、弱い静定磁場は  $T_c$  以下では超伝導体の内部から完全に排除されるということである。(マイスナー効果が起こると電気伝導度が無限大であることを電磁気学的にいえるが、逆に電気伝導度が無限大でもマイスナー効果が必ず起こるとはいえない。)セミマクロな立場からマイスナー効果を見ると、これは外部磁場に反応して大体  $\lambda = 10^{-6}$  m 程度の厚みを

持った表面層の中を永久電流が流れて磁場を遮蔽していることになる。

## 2.2 GL理論

このセミマクロな階層で超伝導を現象論的に説明する理論がGinzburgとLandauとによって発表された。彼ら(GL)の考え方は次の通りである。まず超伝導は2次の相転移の問題だから、転移の上下で対称性の減少(破れ)が生じ、それに対応して破れの程度を定量的に表現する秩序パラメータがあるはずである。ところで、転移の上下で電磁場に対する応答が変わるのであるから、秩序パラメータもこれに結びついたものと考えられる。すなわち、ゲージ場と結合するようなパラメータのはずである。そのようなパラメータに対する概念を考えるのは容易ではなかったが、GLは巨視的な電子場 $\Psi$ という概念を導入し、この2次相転移で破れる対称性はゲージ不変性であることを明確にした。

ところで、そもそも相転移現象は電子間相互作用がないと起こらないので、どうしてこのような相転移が起こるのかという問題は、その相互作用の起源と働きを微視的に考えることに帰着する。しかし、GLは少なくともセミマクロの階層ではそのような考察をしなくてもマクロな超伝導現象を表現する法則(方程式)が導けることを示した。すなわち、GLが仮定したのは、ミクロな階層で何らかの電子間相互作用がうまく働いた結果、 $\Psi$ が発生すること、及び、 $\Psi$ は温度 $T$ が転移温度 $T_c$ 近傍では小さく、それについて自由エネルギー $F$ を展開することができるということである。そして、 $F$ の $\Psi$ についての展開のうち、2次及び4次の項のみを取り入れ、各項の係数には実験から決められるべき現象論的定数を割りあて、電磁場中のこの自由エネルギーが最小になると言う条件から方程式(GL方程式)を導いた。この理論は大成功をおさめ、高温超伝導を含め、あらゆる超伝導体の $T_c$ 近傍の振る舞い、とりわけ、空間的に不均一な電磁場に対する超伝導体の応答を正しく、しかも手軽に与えている。また、GL方程式を規定する2つの長さ(磁場侵入長 $\lambda$ とコヒーレンス長 $\xi$ )の比の違いによって第1種と第2種

の超伝導体という概念が有り得ることが予言され、実験的に確かめられた。特に、第2種超伝導体における渦糸構造の発見が重要である。最近では、銅酸化物高温超伝導体における渦糸が実験・理論両面でもよく議論されているが、このような研究の理論的動機の一つは、これが素粒子論における「超対称大統一理論」、とりわけ、「超紐理論」に何らかの有用なヒントを与えるかも知れないと考えられているためである。

## 2.3 BCS理論

しかし、GL理論が避けた問題、すなわち、元々フェルミ粒子である電子がどうしてボーズ粒子のように巨視的な場 $\Psi$ を形成することができるのかという疑問、また、ゲージ対称性の破れは電荷保存則( $f$ -総和則[脚注])と一見相反することであるが、それがどのようなミクロな意味付けを持つのかという問題はこのセミマクロな階層では分からない。また、実験技術が進んで、電気伝導などのようなマクロな物性ではなく、もっとミクロな電子物性の情報が得られるようになると、その解析には、よりミクロな階層での理論が必要である。これらに対して答えを出したのが、BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer)理論である。この理論では、まずイオン系の分極を媒介とする効果を暗に想定することによって、フェルミ面近傍の電子間に弱い引力 $-V$ が働いているというモデル・ハミルトニアンを考える。この引力の場合は、斥力と違い、いくら $V$ が小さくても、スレーター行列式で表される状態は電子対形成に対して不安定になる(Cooper不安定性)。その結果、電子は2個ずつの対を形成し、いわば、ボーズ粒子のようにふるまい、そして、これらの電子対の凝縮によって、GL理論に現れる $\Psi$ の形成に結びつく。また、GL理論に現れた $F$ の展開係数は、現象論ではなく、電子の質量やフェルミ波数等を使ってミクロに決められた。すなわち、GL方程式がBCS理論から導出され、セミマクロの階層での理論とミクロな階層での理論との関連がわかった。

このように、BCS理論の主要概念は電子対形成ということであり、それは磁束の量子化やJoseph

[ $f$ 総和則] もともと、原子や分子による光吸収などの電磁的相互作用を記述する物理量として、無次元の振動子強度 $f$ が用いられてきた。この時、いろいろな励起モードに対応する $f$ を全て足し合わせると、その系に含まれる電子の総数になるというのが $f$ 総和則の内容であり、これは原子・分子に限らず、あらゆる系で成り立つものである。そして、電子の総数に関連することから、全電荷保存則として理解できる。

son 効果などで直接確かめられている。更に、対形成に伴って1電子スペクトルが大きな変化を受け、エネルギー・ギャップが出現する。これが電子比熱などの熱力学的な性質だけでなく、超音波吸収係数や核磁気共鳴などの外場に対する応答関数に特徴的なふるまいを与える。ただし、電子対は時間反転対称な状態間で作られるため、外場による摂動が時間反転対称性を破るか破らないかで応答の様子は変わる。いずれにしても、従来の超伝導体については、計算された応答関数は全て実験と良く一致する。

また、マイスナー効果と関連して、電磁場に対する応答も計算された。BCSの元の理論では $f$ -総和則を満たさない不完全なものであったが、Bogoliubov, Anderson, Nambuらによってこの問題が解決された。すなわち、電磁場に対する応答関数は $f$ -総和則を満たすために長波長極限では常にその縦波成分は零でないといけない。そして、電子対が形成されていないときは長波長の極限では縦波成分と横波成分とは区別がつかず、従って、応答関数は常に零になり、マイスナー効果が起こらない。しかし、電子対が作られると、縦波と横波との対称性が破られ、横成分については $f$ -総和則が満たされなくなるためにマイスナー効果が出現することが示された。なお、この縦成分と横成分との分離に伴い、電流パーテックス関数に特異点が現れるが、これは対称性の破れに伴って一般的に出現するゴールドストーン・モードに対応する。また、マイスナー効果を光子の立場から見ると、光子は超伝導体中では質量を持つことによって、その内部に入っていけないことになることと解釈されるが、これはゲージ場に質量を与える機構(ヒッグス機構)として、その後、素粒子物理学がゲージ理論で統一されていく上でなくてはならない概念を与えた。

しかし、このBCS理論の段階では引力 $-V$ の大きさが計算されるわけではない。勿論、その微視的な起源はイオン分極によるものと考えられたが、それは仮定されたものであり、いわば、現象論的パラメータである。すなわち、

$$T_c = 1.134\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (1)$$

というBCS理論で得られる関係式と実験で求められる $T_c$ とを用いて $-V$ を決める立場を取る。ここで、 $\omega_D$ はデバイ・エネルギー、 $N(0)$ はフェルミ面での状態密度である。このことを逆にいえば、 $-V$

の起源を問わなくても、超伝導に特有なマイクロな電子物性を記述することが出来る階層がセミマイクロな階層と「本当にマイクロ」な階層の間にあることを意味する。ここで、「本当にマイクロ」というのは、物性理論における第一原理から出発する立場を指したもので、この立場では、物質をお互いにクーロン相互作用する多数の電子とイオンの集団からなる複合系として取り扱う。なお、このBCS理論の階層を「セミマイクロ」と呼べば、この階層が存在し得る理由は、BCS理論が適用される代表的な超伝導体において、この理論の核心である電子対の空間的拡がり $\xi \approx 10^{-8}$ m程度で、マイクロな階層の代表的な大きさである $10^{-10}$ mよりずっと大きいためであると考えられる。また、式(1)の形自体は $T_c$ の同位体効果を説明できるので、妥当なものと考えられていた。すなわち、同位体を用いてイオンの質量 $M$ を変えた場合の $T_c$ の変化を

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (2)$$

と書いた場合、BCS理論が出た当時、実験が可能なほとんどの超伝導体においては $\alpha$ が0.5であった。そして、この $T_c$ の変化は $\omega_D$ の変化として理解された。

## 2.4 エリアシュバーク理論

いずれにしても、元来、クーロン斥力で避けあっている電子間に有効的に引力が働く機構を定量的に解明し、 $T_c$ を第一原理的に決定するには、セミマイクロの階層を越えて、よりマイクロな階層、或いは、第一原理的な立場に立った理論が必要である。また、同位体効果を更に多くの超伝導体について調べると、 $\alpha$ が0.5であるのはむしろ例外的で、普通は0.5より小さく、 $d$ 電子が関与する超伝導体ではほぼ0になるものもある。これらの問題の解明に向けて、Eliashbergは次のような理論を与えた。すなわち、イオン分極を媒介とする、いわゆるフォノン機構と考えられているBCS型の超伝導体においては、電子系を規定する代表的なエネルギーであるフェルミ・エネルギー $\epsilon_F$ がイオン系のそれであるデバイ・エネルギー $\omega_D$ よりも2桁以上大きいので、フォノンを媒介とする電子散乱過程の途中では電子の波動関数は変化しないと考えられる。このため、たとえ第一原理のハミルトニアンから出発しても、比較的容易に計算できる形で自己エネルギーやギャップ方程式の表式が得られることを示し、それから $T_c$ を

決める方程式を導いた。散乱の途中で波動関数の変化を考えないというのは、いわゆるパーテックス補正を無視するということである。あるいは、電子とイオンとの相関によって電子の波動関数に変形する効果を考えないこともいいかえられる。このパーテックス補正の無視を正当化する条件

$$\epsilon_F \gg \omega_D \quad (3)$$

は、電子間のクーロン斥力の効果を取り扱う際にも重要な役割を果たす。そもそも、条件(3)が成り立てば、フォノンによる影響を考える必要があるのは、フェルミ面近傍の電子だけとなる。ところで、そのような電子は、クーロン斥力だけが働いているときはフェルミ流体における擬粒子として取り扱え、適当に状態密度  $N(0)$  などを定義し直せば、大部分のクーロン斥力の効果を既に取り込んだ状態になっており、擬粒子間の残った直接のクーロン斥力  $\mu$  の効果はもはや弱いものと考えられる。しかも、(3)の条件を反映して、クーロン散乱とフォノンを媒介とする散乱の反応時間の差は大きく、そのため、イオン分極による引力を考える際には、 $\mu$  は更に

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\epsilon_F}{\omega_D}\right)} \quad (4)$$

のように弱められることが Bogoliubov や Morel と Anderson によって示された。この  $\mu^*$  を擬クーロンポテンシャルと呼ぶ。

この Eliashberg によって導かれた積分方程式は、その後、McMillan によって、いろいろな超伝導物質との対応の中で数値的に解かれ、その結果、彼は  $T_c$  に対する McMillan の公式としてよく知られている表式を提出した。

$$T_c = \frac{\omega_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (5)$$

ここで、 $\lambda$  は電子とイオンとの結合の強さを表現する無次元の定数であり、いわゆる  $\alpha^2 F(\Omega)$  関数を用いて

$$\lambda = \int_0^{\infty} d\Omega \frac{2}{\Omega} \alpha^2 F(\Omega) \quad (6)$$

で定義される。この  $F$  は中性子散乱実験などで測られるフォノンのスペクトル関数であり、 $\alpha^2 F$  全体は適当に計算された電子格子相互作用定数を用いてフェルミ面において平均化することから得られる。また、(5)式で与えられる  $T_c$  から同位体効果の係数  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \mu^* \ln \frac{\omega_D}{1.45 T_c} \right)^2 \frac{1 + 0.62\lambda}{1 + \lambda} \right] \quad (7)$$

で与えられる。式(5)と(7)を組み合わせると、実験で与えられる  $(T_c, \alpha)$  から  $(\lambda, \mu^*)$  が決められることになり、バンド計算などの第一原理的な計算によって与えられた  $\lambda$  の値が妥当かどうかチェックできることになる。

### 3. 高温超伝導

以上述べてきた事情を模式的に図に示したのが Fig. 1 である。そして、銅酸化物超伝導体が出現す

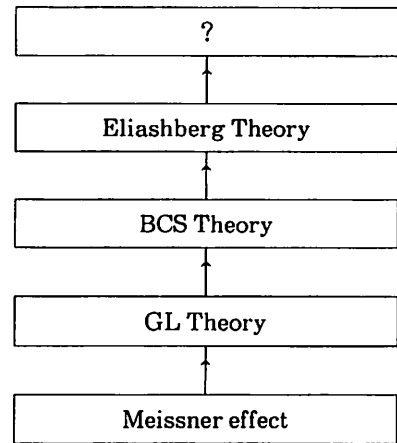


Fig.1. Hierarchy of superconductivity theory.

る以前においては、超伝導の理論の主流はいかに  $\lambda$  を正確に計算して、実験で測られる  $T_c$  を第一原理的にうまく再現するか、また、このような計算技術を駆使して、いかに大きな  $\lambda$  を得て高い  $T_c$  が期待できるような「新物質」を予言できるかということであった。ここで、「新物質」と括弧をつけて書いたのは、化学的に新しい物質を指すだけでなく、物質自体はありふれていても高い圧力をかけるなどの技術によって極限的な状況下におかれた物質も含ませたいからである。後者の例としては、水素に超高压力(数百 GPa 以上)をかけて作る金属水素における超伝導が挙げられる。これは理論的には Eliashberg 理論の単純な応用問題とも考えられるが、ただ、エネルギーのスケールが  $\epsilon_F$  も  $\omega_D$  も共に 1 桁以上大きくなるので、 $T_c$  が 100 K 程度になることが期待されている。この実験的検証に向けて、今後も多くの努力が傾けられるであろう。

しかし、 $\epsilon_F$  が普通の金属よりはむしろ 1 桁以上小

さいと考えられるような銅酸化物で、 $T_c$ が100 K以上の超伝導が発見された。今日では、Hg-Ba-Ca-Cu-O系で $T_c$ が約135 Kと報告されている。この超伝導発現機構に対して、これまで実に様々な観点から理論的提案があった。例えば、Eliashberg理論の適用範囲は逸脱しているものの、それを単に応用してフォノン機構として解明できると主張するものが一方にあれば、GL理論の階層では違いが出ないとしても、そこに現れる $\Psi$ の形成は単に電子対の凝縮として考えるのではなく、エニオンに由来すると考えるエニオン超伝導理論が他方にある。また、BCSの階層のところで、電子対のようなものを考えても、BCSハミルトニアンではなく、違ったモデル・ハミルトニアン、例えば、ハバード模型、 $t$ - $J$ 模型[脚注]、 $d$ - $p$ 模型[脚注]等を考え、それに基礎を置く議論を展開している。ただし、そこにもRVB(Resonating Valence Bond)理論から、対形成のための従来のフォノンを単にスピンの揺らぎに置き換えたもの迄いろいろある。

確かに銅酸化物の超伝導体を解明するには、どの階層の理論まで立ち戻って考え直せばよいのかは自明ではなく、上に述べたようないろいろなアプローチが有ってよいと思う。しかし、超伝導体の性質自体は、これまでの超伝導体と比べて、 $T_c$ が高く $\xi$ が $10^{-9}$ m程度と大変短いことを除けば、定性的にそ

れほど変わるものではない。s波電子対ではなく、d波対であるということが伝えられているが、たとえそうであったとしても、エニオンとかRVB理論とかというような違いではなく、BCSやEliashberg理論でd波対を考えればよいだけのことである。この観点からは、銅酸化物に対して、Fig.1の階層構造のどこか途中の段階から新たな派生構造を考えるよりも、むしろ、Eliashberg理論を進化させる方向(Fig.1で?と書いた階層での理論)で議論をすべきであると思える。そもそも、銅酸化物ほど $T_c$ は高くないが、単純にEliashberg理論を適用できないと思えるような風変わりな超伝導物質群がここ10年ほどの間にいろいろと見つかっている。この風変わりな超伝導体というのは、 $UBe_{13}$ 、 $UPt_3$ 、 $CeCu_2Si_2$ などのいわゆる重フェルミオン系、 $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ などの有機物、 $PbMoS_8$ 、 $LaMo_6Se_8$ などのシェブレル化合物、 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 、およびアルカリ金属、アルカリ土類金属をドーブしたフラーレンなどである。これらと銅酸化物とを含めて何か共通の理論、あるいは概念で説明できないものだろうか。それが出来るとすれば、やはり、Eliashberg理論の上に立つ新しい共通の階層においてではなかろうか。

ところで、そのような共通の概念が本当に有り得るのだろうか。この点に関して、何かそういうこと

**[ $t$ - $J$ 模型]** ある格子点から隣の格子点に電子が移る際のホッピング積分 $t$ と、同じ格子点にスピンの逆向きの電子が来た時のクーロン反発力 $U$ から成る格子上の電子模型をハバード模型というが、この模型で $U/t$ が1よりずっと大きくなった場合には、電子は同じ格子点を同時に占めることはなく、隣合ったときでも反強磁性的にスピンの向きが異なる方がエネルギー的に得をする。 $U$ が大きい強相関の条件下にあるハバード模型のこのような性質だけを抜き出してモデル化した模型を $t$ - $J$ 模型という。すなわち、二重占有を禁止した格子点上を最近接格子点間のホッピング積分 $t$ で動く電子系で、隣合った格子点上の電子間に交換積分 $J$ の反強磁性的相互作用を考えた模型である。格子模型での多体効果、とりわけ、クーロン斥力による電子間の避けあいの効果について理論的に研究するために提出されたものであるが、これがどれ程、現実の物質の性質を反映するか、疑問が多いと思われる。

**[ $d$ - $p$ 模型]** ハバード模型や $t$ - $J$ 模型が現実の銅酸化物を記述するには余りにも単純化し過ぎているということから、少なくともフェルミ準位付近に来る銅の3dバンドと酸素の2pバンドをあらかじめ取り扱う模型である。すなわち、ハバード模型を $d$ と $p$ という二つのバンドからなる系に拡張したものである。この事によって確かに現実の物質をより忠実に記述できるかも知れないが、この模型は正確な解が期待されないほど複雑で、理論の模型としての簡潔さに欠けるとの批判を免れない。すのため、この模型を出発点として、ハバード模型や $t$ - $J$ 模型を導き出そうとする多くの試みがあるが、それらが妥当かどうか、未だ明らかでない。また、この模型も結局は実験的に決める多くのパラメータを含む現象論的の範疇に入るもので、もしそうであれば、これほど複雑な模型を考える必要はないのではないかと疑問も残る。現実の系を本当に出来るだけ忠実に記述したいのであれば、もっと第一原理的な立場で、よく知られた近似方法(とその改良)によって研究すべきではないかと思われる。

があるのではないかという示唆がUemuraによって与えられている[1]。すなわち、典型的なBCS型の超伝導体の場合、 $T_c$ をフェルミ面での状態密度 $N(0)$ (あるいは、正常相の電子比熱係数 $\gamma$ )の関数としてプロットすると、式(1)で示されるのに近い関係が見て取れることは既によく知られていたが、上に挙げたような物質群ではその関係がこのようなプロットでは明確ではない。しかし、 $T_c$ を $\epsilon_F$ の関数としてプロットすると、これらの物質群は全て概ね

$$T_c \approx 0.04\epsilon_F \quad (8)$$

のライン上に乗り、これ迄のBCS型の超伝導体とは違う振る舞いをする事が示された。

いいかえれば、これらの風変わりな超伝導体では、次元性迄も含めて各系の特殊性によらず、(8)式のような普遍的な関係があるという主張である。勿論、個々の物質について、どのように $\epsilon_F$ を決めるかということについて曖昧さがあり、また、式(8)が何かの超伝導機構を限定するような強いものではないと思える。しかしながら、これらの風変わりな超伝導物質については、フェルミ面付近の電子だけを議論するのは駄目で、 $\epsilon_F$ のエネルギー・スケールで議論すること、いいかえれば、フェルミ球全体の問題になっていることが分かる。このことをFig.1の階層性の観点から考えると、ミクロな階層の理論であるEliashberg理論にしてもフェルミ面近傍に限られた議論をしてきたが、風変わりな超伝導物質の超伝導発現機構を考えるには、より上の階層の理論、すなわち、フェルミ球全体の議論から始めた理論が必要で、それがたまたまフェルミ面に限られた議論でよいときはEliashberg理論に還元されるということであろう。

それでは、フェルミ球全体で考えるとはどういうことであろうか。フォノン機構のときには、 $\omega_D$ が $\epsilon_F$ と同じオーダーになる場合であり、そのとき、条件(3)は成り立たない。そのため、Eliashberg理論構築の大前提が崩れており、バーテックス補正を考慮しなければならない。また、直接のクーロン力の効果も決して $\mu^*$ などで単純に取り扱えるものではない。従って、これらを何らかの形で取り込んで、Eliashberg理論を進化させる必要がある。なお、フェルミ球全体で対を組めば、 $\xi$ はフェルミ波数の逆数のオーダーになるはずである。それゆえ、2つの電子はかなり強く結び付けられていて、これはス

モール・バイポーラロンの問題(即ち、BCS理論のような逆格子空間での対形成というよりも、むしろ、実空間での対形成と見なせるような問題)に帰着されるともいえる。勿論、この強い束縛状態形成を正しく扱うのは一般に大変難しいものであり、素粒子物理学でいえば、クォークをグルーオンで縛りつけて核子や中間子を作り上げるような問題に対応しようである。しかし、それだからこそ、BCSのような弱結合理論、Eliashbergのような(普通は強結合理論と呼ばれているものの)いわば中間結合的な理論の後に来る理論なのであろう。

さて、バーテックス補正というのは、散乱に際して電子相関を考えるということである。しかし、同じバーテックス補正といっても、電子間の直接のクーロン力による相関の場合と、フォノンを媒介にした力の場合とでは全然働きが違う。そもそも、クーロン力に起因する電子相関では、電子の波動関数はお互いに避ける方向に変形し、そのため、電荷の揺らぎに対する有効相互作用を弱める。そして、その分、スピンの揺らぎに対する有効相互作用を強める。銅酸化物や重フェルミオン系でよく問題にされるスピンの揺らぎを媒介とする力はこのようにして出てくるものである。一方、フォノンを媒介にする場合は、まず、電子とイオンの相関が重要になり、このとき、電子の波動関数の変形は電荷の揺らぎに対する有効相互作用を強める方向に働く。

このバーテックス補正を正しく入れた強結合超伝導理論建設のような難問に対しては、初めは比較的易しいものを対象にして考えた方がよさそうである。この点からは、銅酸化物よりもフラーレンの方が適当と思われる。この物質では、同位体効果の観測から、フォノンがある程度重要であると分かっている。ところで、電子フォノン相互作用についての第一原理的な計算からは、 $C_{60}$ の球面内振動に対応する高い振動数のフォノンが電子と比較的強く結合するが、伝導電子のエネルギー・スケールについては $C_{60}$ 球間のホッピング積分で決まり、それは小さいという特殊事情から、 $\epsilon_F$ も $\omega_D$ も共に大体1000 K程度である。電子フォノン相互作用を弱めずに、伝導電子系だけに負の圧力をかけて電子密度を小さくした系が実現されていると見なすことができようか。

したがって、(A)バーテックス補正の役割の解明と(B) $\mu^*$ の考察が必要になる。

この問題に関連して、最近、私はバーテックス補正が重要な強結合超伝導体に対する近似理論を展開

した。それはパーテックス補正と自己エネルギーとをワード恒等式を満たす形でお互いに自己無撞着に決めるというものである。まだ予備的な研究段階であるが、これまでの計算結果によれば、次のようなことがいえそうである。まず、(A)のパーテックス補正の効果については、式(5)の  $1 + \lambda$  の因子を消して  $T_c$  を上昇させる働きがある。一方、(B)のクーロン斥力の効果については、式(4)のような削減効果はないが、代わりにクーロン力の動的な効果としてのプラズモンが超伝導に有利に効いてきて、静電的な斥力効果  $\mu$  とはほぼ打ち消しあうようである。すなわち、 $\mu^*$  はほぼ零になるようである。今後、この理論による  $T_c$  の近似公式の導出を目指すとともに、より本格的な理論の構築を考えている。また、このような理論の次の応用として、n型にドーパした SrTiO<sub>3</sub> を考えている。この物質は既に長い歴史を持ち、 $T_c$  への圧力効果もユニークである。 $T_c$  自体は大変低いものの銅酸化物につながる性質を持つものとの見方もある[2]。

#### 4. おわりに

恐らく読者は高温超伝導体における  $T_c$  の圧力効果に対する理論的見解を期待されて、この小稿をご覧になったのではないかと推察します。しかし、高温超伝導に対する決定的な理論がない現在、私の力不足もあって、今それを示すことが出来ませんでした。代わりに過去半世紀にわたる超伝導理論発展の流れを書き、高温超伝導もその流れの中で理解すべきであることを強調しました。

これに関連して、最近亡くなられた小谷正雄先生の「自然は実に教育的にできている」というお言葉を思い出しています。先生は19世紀末から20世紀前半にかけての原子論や量子論の発展経過をみていわれたと聞いていますが、超伝導理論発展の歴史を見ても同じ想いを抱くのは私だけではないと思います。例えば、BCS理論建設のとき、同位体効果の係数  $\alpha$  がほぼ0.5のものしか見つかってなかったので、BCSがフォノン機構を容易に想定できたのであり、また、他の人もBCS理論をある程度受け入れ易かったと思います。もし、あの当時、 $\alpha$  が零のものが大多数であったならば、BCS理論も少し違う歩みをしたのではなかったのだろうか。自然は初めは分かりやすいヒントだけをそっと与えてくれたような気がしてならない。

そのような観点で、高温超伝導が発見される直前の状況を考えてみると、その当時、「もう超伝導の本質自体はよく分かったので、その原理を研究する必要は余りない」というように考えていた人が多かったのではないかと思う。その傲慢に対して、自然は銅酸化物という大変な難問で我々を驚かせた。しかし、余りに難問を与えすぎて、困っている様子を自然が同情して、少しは易しいが、しかし、確実に Eliashberg 理論よりは進んだ段階の理解が必要な フラーレンなどで研鑽を積むようにという親心を示しているのかもしれない。このあたりは人によっていろいろ違う意見があるとは思いますが、少なくとも私はこのように解釈して研究を進めている。

#### 参考文献

- [1] Y.J.Uemura *et al.*: Phys. Rev. Lett. **66**, 2665-2668(1991), "Basic Similarities among Cuprate, Bismuthate, Organic, Chevrel-Phase, and Heavy-Fermion Superconductors Shown by Penetration-Depth Measurements"; Nature **352**, 605-607(1991), "Magnetic-Field Penetration Depth in K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> Measured by Muon Spin Relaxation."
- [2] F.Gervais, J.-L.Servoin, A.Baratoff, J.G.Bednorz, G.Binnig: Phys. Rev. B **47**, 8187-8194 (1993), "Temperature Dependence of Plasmons in Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub>."

(1993年7月5日受理)