

# 空間反転対称性のない系での超伝導

スイス連邦工科大学チューリッヒ校 (ETH-Zürich)

林 伸彦・Manfred Sigrist

平成 18 年 8 月 31 日

## 1 はじめに

鏡に映るあちらがわの世界とこちらがわの世界．もしそれらの間に不均衡があると……．自然界における鏡像反転の対称性の破れは，これまでさまざまな領域において絶えず人々の興味を惹きつけてきた．[1] 固体結晶において，結晶の構造に空間反転の対称性が欠損していると，そこには鏡像反転の対称性の破れた系が実現する．[2] そのような結晶構造をもつ物質のうち，超伝導性を示すものがいくつか知られている．とくにここ数年の間に，そのような物質で新しいものが次々と発見され，さらにそれらが通常の超伝導体とは異なった物性を示す兆候があるということで，現在，空間反転対称性のない系での超伝導について関心が高まってきている．本記事では，その超伝導の基本的な特徴について解説するとともに最近の研究の発展について述べる．

空間反転対称性のない系での超伝導について，目を惹く一つの特徴は，その詳細は後述するが，スピン・シングレットとトリプレットの超伝導が混成する可能性があるということだ．二つの電子（フェルミオン）からなるクーパーペアの波動関数には，通常，パウリの原理とパリティの保存則とによって，次の制限が課せられている：スピン・シングレットのペアであれば必ず電子ペアの相対座標に関して偶関数であるし，あるいはスピン・トリプレットのペアであれば必ず奇関数であり，それらの内どちらか一方の状態しか実現しえない．ところが，空間反転対称性のない系では，この制限が解除され，両者が共存したシングレット・トリプレット混合の超伝導状態が可能となる．

結晶構造に空間反転対称性のない物質の存在は，古くから知られており，それらのうちにはいくつか超伝導性を示すものが見られたようである．[3, 4] また理論としては従来，表面などの二次元平面での超伝導 [5, 6, 7] や，空間反転中心を欠くポテンシャルをもつ不純物を含んだ伝導体 [8] といった文脈で空間反転対称性の破れた系の超伝導が，主に議論されてきた．そのような中，現在の関心の高まりの端緒となったのは，今からほんの数年前の，重い電子系の物質としては始めて空間反転対称性のない結晶構造をもった，超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の発見 [9] であるといえよう．また同時期に，圧力下で超伝導を示すアクチノイド系の物質  $\text{UIr}$  [10, 11, 12] が発見され，その後希土類系の  $\text{CeRhSi}_3$  [13] が発見された．これらも空間反転対称性のない結晶構造をもつ．それら最近になり発見された物質が，アクチノイド・希土類原子を含むことによる強相関電子や磁気秩序（磁気ゆらぎ）といった特徴と，空間反転対称性のない超伝導との間の相互の関わりにおいて，新たな関心を惹き起こしている．一方で，互いに同じ結晶構造をもつ  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  という二つの超伝導体もまた近年になって発見され，これらも結晶構造に空間反転対称性がない．[14, 15, 16] それら  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  は，前述の物質と異なり強相関や磁気オーダーといった性質を示さず，そして後で述べるように，これら二つの物質は互いに全く異なった超伝導特性を示しており，空間反転対称性のない超伝導現象そのものを調べる上での，二つの互いに対照的な比較物質として興味深い

系となっている．その他にも空間反転対称性のない超伝導物質として， $\text{CeIrSi}_3$ [17] や  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ [18] などが最近新たに発見され注目されている．また， $\text{CePt}_3\text{Si}$  と同じ結晶構造の  $\text{LaPt}_3\text{Si}$  (超伝導体) も， $\text{CePt}_3\text{Si}$  との比較物質として興味深い．[19]

以下ではまず，空間反転対称性のない結晶構造についての一つの例として  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の場合を見てみたのち (§2)，空間反転対称性の欠損が何によって (§3)，そしてどのように (§4) 系の電子構造 (常伝導状態) に影響を及ぼすかを解説する．このことが，空間反転対称性のない系での超伝導を考える上での基礎となる．それから次に超伝導状態に移り，空間反転対称性のない超伝導がもつ特徴について解説する (§5-§7)．そのうち §5 では，空間反転対称性のない系が示す一般的な性質について紹介し，そしてその一方で §6 と §7 では「スピンシングレット・トリプレット混合」の超伝導状態に特化した事柄を説明する．§8 では，具体的な物質の中から本記事では  $\text{CePt}_3\text{Si}$  および  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  に注目して，実験・理論の両面から最近の研究の発展を紹介する．最後に §9 で，まとめを行う．

## 2 空間反転対称性の欠損

空間反転対称性のない結晶構造の例として図 1 に， $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造の模式図を示す． $\text{CePt}_3\text{Si}$  の単位格子は tetragonal であり，結晶の  $c$  軸だけは，他の  $a$  軸および  $b$  軸から区別される．簡明さのため図では，Pt 原子は省略して描いていない (より詳細な結晶構造については，文献 [9] の図 1 を参照のこと)．ここで重要なのは，Si 原子の位置である．単位格子中に Si 原子は，一つだけ含まれる．その位置がもし図 1 の単位格子の中心位置 (破線の丸の位置) にあれば，結晶は空間反転対称性をもつことになる．しかし実際には， $\text{CePt}_3\text{Si}$  では，Si 原子の位置が中心位置から結晶の  $c$  軸に沿った方向にズレている (図 1 では，分かりやすいよう少々大袈裟に描いてある)．その結果  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造は， $ab$  面を鏡面とした鏡面反転について非対称である (図 2)．すなわちこの系は，空間座標  $r \rightarrow -r$  の反転について一般に非対称であり (特殊な場合である  $r = (r_a, r_b, r_c = 0)$  のときは対称)，このことをもってして「系に空間反転対称性がない」と呼ぶ．

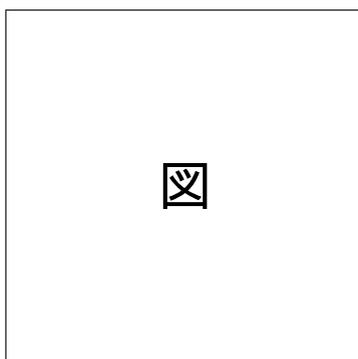


図 1:  $\text{CePt}_3\text{Si}$  結晶構造の模式図 (簡明さのため Pt 原子は描かれていない.)

## 3 スピン軌道相互作用

このような結晶構造における空間反転対称性の欠損は，何によって電子状態に影響を及ぼすのだろうか？それは，スピン軌道相互作用を通してである．

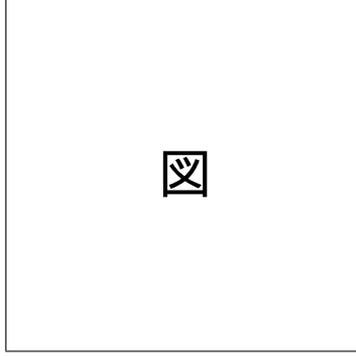


図 2:  $c$  軸に垂直な面についての鏡像反転 .

電場  $E$  中を走る電子は, その速度  $v$  の大きさに比例した相対論的効果により, 次のスピン軌道相互作用のエネルギーをもつ ( $S$  はスピン演算子,  $\hbar = 1$  .)

$$H_{SO} = -\frac{e}{2mc^2} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}] \cdot \mathbf{S} \equiv \mathbf{G} \cdot \mathbf{S}. \quad (1)$$

もし結晶に空間反転対称性があれば, 電子の感じる電氣的な一体ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{E} = \nabla V(\mathbf{r})$ ) は単位格子の内に空間反転対称点をもち, 結晶中の電子の Bloch 関数を  $\phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$  として, スピン軌道相互作用  $H_{SO}$  (したがってベクトル  $\mathbf{G}$ ) の単位格子中の平均はゼロとなる [20]:

$$\int_{u.c.} d^3r \phi_k^*(\mathbf{r}) \mathbf{G} \phi_k(\mathbf{r}) = \int_{u.c.} d^3r \phi_k^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{e}{2mc^2} [\mathbf{v} \times \mathbf{E}] \right\} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$= -\frac{e}{2mc^2} \int_{u.c.} d^3r \mathbf{J}_k(\mathbf{r}) \times \nabla V(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$\rightarrow 0. \quad (4)$$

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2mi} [u_k^*(\mathbf{r})(i\mathbf{k} + \nabla)u_k(\mathbf{r}) + u_k(\mathbf{r})(i\mathbf{k} - \nabla)u_k^*(\mathbf{r})]. \quad (5)$$

ここで,  $\mathbf{k}$  は波数ベクトルである ( $\hbar = 1$  としているので運動量であるともいえる) .

ところが,  $V(\mathbf{r})$  が空間反転対称点をもたない非対称な分布であるとき (例えば, §2 の結晶の例では,  $V(r_a, r_b, -r_c) \neq V(r_a, r_b, r_c)$ ), そのようなときにはベクトル  $\mathbf{G}$  の単位格子中の平均すなわち式 (3) は有限の値をとり, したがって有限のスピン軌道相互作用がもたらされることになる (より詳細については文献 [20] を参照) . また, その  $z \leftrightarrow -z$  の鏡像反転が欠損している場合には, 電場は  $\mathbf{E} \parallel \hat{z}$  であり, したがって式 (1) の  $\mathbf{G} \sim \mathbf{v} \times \mathbf{E} \sim \mathbf{k} \times \mathbf{E}$  は,  $\mathbf{G} \sim \mathbf{k} \times \hat{z} = (k_y, -k_x, 0)$  となる (下の式 (8) のベクトルの形は, この議論により導かれる) . ここで座標軸は,  $\hat{x} \parallel \hat{a}$ ,  $\hat{y} \parallel \hat{b}$ ,  $\hat{z} \parallel \hat{c}$  ととった .

空間反転対称性の欠損によって生じるそのスピン軌道相互作用を考慮して, CePt<sub>3</sub>Si の (常伝導状態の) 電子構造を記述するモデルとして次のハミルトニアン  $H = H_0 + H_1$  が考えられた . [21] ( $c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger$  と  $c_{\mathbf{k}\eta}$  は波数  $\mathbf{k}$ , スピン  $\eta$  の準粒子の生成消滅演算子,  $\varepsilon(\mathbf{k})$  はスピン軌道相互作用のないときの分散関係,  $\hat{\sigma}$  はパウリ行列からなるベクトル,  $\alpha$  はスピン軌道相互作用の強さを表すパラメータ.)

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \eta} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\eta}, \quad (6)$$

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \eta, \eta'} \alpha g(\mathbf{k}) \cdot \hat{\sigma}_{\eta\eta'} c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\eta'} \quad (7)$$

$$g(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{k_F} (-k_y, k_x, 0). \quad (8)$$

この  $H_1$  と  $\alpha g(\mathbf{k})$  はそれぞれ、上述のスピン軌道相互作用  $H_{SO}$  と  $G$  の単位格子中の平均に対応している。ここで、軌道ベクトル  $g(\mathbf{k})$  は、系がもつ時間反転対称性を保証するために、 $g(-\mathbf{k}) = -g(\mathbf{k})$  という反対称性もつことが要請される。[20] それで、このようなスピン軌道相互作用のことを、「反対称スピン軌道相互作用 (Antisymmetric Spin-Orbit Coupling (ASOC))」と呼ぶ。また、具体的な  $g(\mathbf{k})$  として式 (8) の形のものを考えるとき、そのスピン軌道相互作用のことを「Rashba 型のスピン軌道相互作用」と呼ぶことがある。[22] (係数  $\sqrt{3/2}$  は単なる規格化因子。) それは CePt<sub>3</sub>Si のように一つの面 ( $xy$  面) のみについて鏡像対称性が欠損している系に典型的な  $g(\mathbf{k})$  の形である。別の結晶対称性の系に対しては、別の形の  $g(\mathbf{k})$  を考えることになる (例として、Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B と Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B の場合について文献 [23] を参照)。

## 4 フェルミ面上のスピン構造

前節の反対称スピン軌道相互作用の影響は、どのように電子構造において反映されるのであろうか? この節では、それを見ていく。

ハミルトニアン  $H = H_0 + H_1$  (式 (6)-(8)) は、次式のようにスピン空間の  $2 \times 2$  行列で表すことができるが、それは、スピン軌道相互作用  $H_1$  があるため非対角となっている。

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \varepsilon(\mathbf{k}) \end{pmatrix} - i\alpha \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{k_F} \begin{pmatrix} 0 & k_- \\ -k_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

( $k_{\pm} \equiv k_x \pm ik_y$ .) この  $\hat{H}$  は、次のユニタリ行列 ( $\hat{U}_k^\dagger \hat{U}_k = \hat{U}_k \hat{U}_k^\dagger = \hat{\sigma}_0$ ) によって対角化される。[24, 25]

$$\hat{U}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i\bar{k}_- \\ -i\bar{k}_+ & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{U}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i\bar{k}_- \\ i\bar{k}_+ & 1 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

ここで、 $\bar{k}_{\pm} = k_{\pm}/|k_{\pm}| = (k_x \pm ik_y)/\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ 。これにより、

$$\hat{U}_k^\dagger \hat{H} \hat{U}_k = \begin{pmatrix} \varepsilon(\mathbf{k}) - \alpha|g(\mathbf{k})| & 0 \\ 0 & \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha|g(\mathbf{k})| \end{pmatrix}, \quad (11)$$

となる。このことは、スピン軌道作用  $H_1$  によってスピン縮退が解けて、バンドが二つ ( $\xi_I(\mathbf{k})$  と  $\xi_{II}(\mathbf{k})$ ) に分裂していることを意味する ( $\xi_{I,II}(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \alpha|g(\mathbf{k})|$ )。結果としての、二つに分裂したフェルミ面の模式図を図 3 に示す ( $g(\mathbf{k})$  として Rashba 型の式 (8) を採用した場合)。

ここで、これらのフェルミ面について二点注目すべき点がある。まず一点目は、波数空間においてフェルミ面は反転対称性 ( $\mathbf{k} \longleftrightarrow -\mathbf{k}$ ) を保っているということである。つまり、スピン軌道作用の影響下であっても、分散関係は反転対称  $\xi_{I,II}(-\mathbf{k}) = \xi_{I,II}(\mathbf{k})$  の関係をみたす。これは、実空間のほうで空間反転対称性が欠損していることと対照的である。たとえ結晶構造において空間反転対称性が欠損していても、時間反転対称性が保たれている限り、 $\xi_{I,II}(-\mathbf{k}) = \xi_{I,II}(\mathbf{k})$  となるのである (ここで  $\varepsilon(\mathbf{k})$  自体も、時間反転対称性が保たれている限り、結晶ポテンシャルが  $V(-\mathbf{r}) \neq V(\mathbf{r})$  であっても  $\varepsilon(-\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})$  の関係をみたしている)。[20]

次に注目すべき二点目は、フェルミ面上でのスピンの特徴である。式 (10) のユニタリ行列  $\hat{U}_k$  は、スピン空間での回転を表す。[25] そしてその  $\hat{U}_k$  は、波数の方向  $\bar{k}$  に依存している。元々の非対角ハミルトニアン (9) ではスピン量子化軸は  $z$  軸であった。それから各波数の方向  $\bar{k}$  ごとにスピン空間で回転を行い (すなわち  $\hat{U}_k$  を作用させ)、その結果として、対角化された式 (11) を得た。この回転操作により、各波数の方向  $\bar{k}$  ごとにスピン量子化軸が回転されている。したがって、図 3 のようにフェルミ面上の各点ごとに、それぞれ異なった方向にスピン量子化軸が向くことになる。ある波数の方向  $\bar{k}$  のフェルミ面上の点において、フェルミ面に平行な軸に沿ってアップ・スピンなら分裂した一方のフェルミ面、またダウン・スピンなら他方のフェルミ面といったように、各方向  $\bar{k}$  ごとに量子化軸があり、それに沿ってのスピンの向きによって、二つの分裂したフェルミ面をラベルすることができる。これは、一様磁場によってゼーマン分裂した二つのフェルミ面が、すべての波数方向について共通の量子化軸 (磁場に平行な軸) に沿ったスピンのアップ・ダウンでラベルされる (図 4) ことと対照的である。[26]

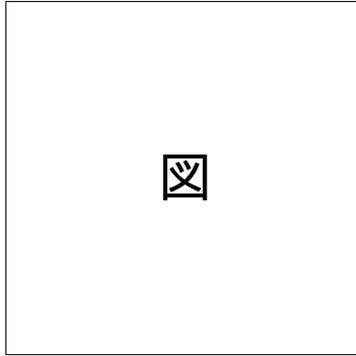


図 3: 二つに分裂したフェルミ面 (I と II) の模式図。点線は分裂前のフェルミ面。矢印はそれぞれのフェルミ面上のスピンの向きをあらわす。

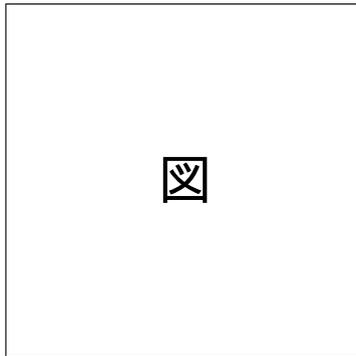


図 4: 一様な外磁場  $B$  によりゼーマン分裂したフェルミ面の  $k$  空間における模式図。矢印はスピンの向きをあらわす。

## 5 超伝導状態

ここまでの節で、結晶構造における空間反転対称性の欠損は反対称スピン軌道相互作用 (ASOC) をもたらし、そのスピン軌道相互作用によってフェルミ面はスピン縮退が解けて二つに分裂し、そしてそのフェルミ面上において、スピン量子化軸が波数方向ごとに異なるような電子構造が形成されていることを見てきた。この節以降では、そのような系での超伝導状態について考える。

空間反転対称性の欠損した系では、本来的にはクーパーペアのスピン・シングレットとスピン・トリプレットの状態間の区別がなくなる (詳細は次節で解説) が、しかし便宜上まずそれらを区別して考えることができる。その超伝導オーダーパラメーターのシングレット成分とトリプレット成分について、それらの間の大きさの比については、各々の物質中の超伝導引力のメカニズムおよび反対称スピン軌道相互作用の強さに依存する。そのため物質によって、スピン・シングレットがほぼ支配的な極限の状態、あるいはその逆であるスピン・トリプレット極限の状態が実現している可能性はありえる。

この節では、シングレットとトリプレットの混成の割合によらない、一般的な、空間反転対称性の欠損した系での超伝導の特徴を幾つかあげてみたい。

### 5.1 磁場と電流のカップリング

反対称スピン軌道相互作用の存在のため、電子のスピンと軌道の自由度とが結合している。言い換えれば、図 3 のようにフェルミ面上で、スピン構造が波数方向に依存している。そのことによって、系に磁場を引加して系のスピンの影響を与えるとそれに応答して電流 (電子の軌道の自由度 (波数) に関係) が流れる、また逆に、系に電流を流すとそれに応答したスピンによる磁化があらわれる。[5, 6, 24, 27]

### 5.2 スピン帯磁率

核磁気共鳴 (NMR) によるナイトシフトの測定によって、系のスピン帯磁率の温度依存性を観測することができる。通常、空間反転対称性のある系では、スピン帯磁率の温度依存性によって超伝導のクーパーペアがスピン・シングレット状態なのかトリプレット状態なのかを同定することができる。なぜならば、シングレット状態では超伝導転移温度  $T_c$  以下で常にスピン帯磁率は減少していき、温度  $T = 0$  でスピン帯磁率はゼロとなるのに対し、トリプレット状態では、外磁場  $B$  の方向とトリプレット・クーパーペアのスピン状態をあらわす  $d$  ベクトルとが垂直 ( $d \perp B$ ) のときに、スピン帯磁率が  $T_c$  以下で変化しないという性質があるからである。しかしながら、空間反転対称性の欠損した系ではその状況が異なってくる。[5, 7, 20, 28, 29] ( $d$  ベクトルとは: クーパーペアのスピン状態  $|s_1 s_2\rangle$  はベクトル  $d = (d_x, d_y, d_z)$  によって次のようにあらわされる (スピン量子化軸は  $z$  軸にとるものとする)。  $|\uparrow\uparrow\rangle \sim d_x - id_y$ ,  $|\downarrow\downarrow\rangle \sim d_x + id_y$ , そして  $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \sim d_z$ .)

スピン・シングレット状態を考えてみる。その  $T_c$  以下でのスピン帯磁率の減少の割合は、反対称スピン軌道相互作用の強さ  $\alpha$  (式 (7) 参照) が大きくなるほど、小さくなる ( $T = 0$  でのスピン帯磁率の値も上記のようなゼロではなく有限となる)。[20] さらにその  $\alpha$  が超伝導ギャップの大きさ ( $\sim k_B T_c$ ) に比べて十分大きい極限 ( $\alpha \gg k_B T_c$ ) において、スピン帯磁率は  $T_c$  以下で減少しなくなり、スピン・トリプレット状態と同じ振る舞いを示すようになる。したがって、そのようにスピン軌道相互作用の強さが超伝導ギャップの大きさに比べて十分大きい場合 (例えば、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  ではそうになっていると考えられている [30]) には、スピン帯磁率の温度変化からクーパーペアのスピン

状態を同定することができないことになる．また，式 (8) の Rashba 型のスピン軌道相互作用を考えた場合には，外場が  $z$  軸方向のときとそれに垂直な  $xy$  面内の方向のときとで，スピン帯磁率は異なった振る舞いをする事になり，状況は少々複雑になるが，しかしこの場合でも， $\alpha \gg k_B T_c$  においてスピン・シングレット状態とトリプレット状態とは同じ温度変化を示し，これらクーパーペアのスピン状態をスピン帯磁率の観測で判別できなくなる．[20]

### 5.3 ヘリカル状態

CePt<sub>3</sub>Si など近年注目されている空間反転対称性の欠損した物質は，第二種超伝導体である．すなわち，磁場下において超伝導体の内部に，磁場が量子化された磁束（渦糸）の形で侵入する．その状態は一般に混合状態あるいは渦糸状態などと呼ばれる．空間反転対称性の欠損した系では「ヘリカル状態」という特異な渦糸状態の実現する可能性がある．[31, 32] 次にこのヘリカル状態について説明する．

外場  $B$  によるゼーマン効果を考える．ハミルトニアン  $H = H_0 + H_1$  (式 (6)–(8)) に，ゼーマン項  $H_Z = \sum_{\mathbf{k}, \eta, \eta'} \mu B \cdot \hat{\sigma}_{\eta\eta'} c_{\mathbf{k}\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\eta'}$  が付け加わる．このとき励起エネルギーは次のようになる．[32]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\alpha^2 |\mathbf{g}(\mathbf{k})|^2 + 2\alpha \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mu \mathbf{B} + (\mu \mathbf{B})^2}. \quad (12)$$

そこでスピン軌道相互作用の効果が十分大きい極限において ( $\alpha \gg \mu |\mathbf{B}|$ )，この式は次のように近似できる．

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) \approx \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \alpha |\mathbf{g}(\mathbf{k})| \pm \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mu \mathbf{B}. \quad (13)$$

ここで，右辺の  $\varepsilon(\mathbf{k}) \pm \alpha |\mathbf{g}(\mathbf{k})|$  ( $= \xi_{I,II}(\mathbf{k})$ ) の部分は，ゼーマン効果のない場合の，空間反転対称性の欠損により分裂した二つのフェルミ面（図 3）に対応した二つのバンドの分散関係である．それら二つのフェルミ面は，それぞれゼーマン効果による  $\pm \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mu \mathbf{B}$  の項のために，波数空間の中で構造の変更をうける．具体的なその変更をみるために，例として，式 (8) の Rashba 型のスピン軌道相互作用  $\mathbf{g}(\mathbf{k}) = \sqrt{3/2}(-k_y, k_x, 0)/k_F$  ( $\sim \hat{z} \times \mathbf{k}$ ) の場合を考える． $y$  軸に沿った磁場  $B = (0, B, 0)$  がかったとすると，このとき  $\pm \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mu \mathbf{B}$  の項は， $\pm \sqrt{3/2} k_x \mu B / k_F$  となる（なぜなら  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \sim (\hat{z} \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{B} \sim (\mathbf{k} \times \mathbf{B}) \cdot \hat{z}$ ）結果として，ゼーマン効果により，二つのバンドの分散関係は， $\xi_I(\mathbf{k}) \rightarrow \xi_I(\mathbf{k}) + \sqrt{3/2} k_x \mu B / k_F$  および  $\xi_{II}(\mathbf{k}) \rightarrow \xi_{II}(\mathbf{k}) - \sqrt{3/2} k_x \mu B / k_F$  と変更をうける．この結果を図示すると図 5 のように，フェルミ面は  $x$  軸に沿ってズレることとなる．このように中心のズレたフェルミ面上では，クーパーペアは  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  の間ではなく，ズレのベクトルを  $\mathbf{q}$  として， $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  と  $-\mathbf{k} + \mathbf{q}$  の電子間で形成される．その結果，超伝導オーダーパラメーター  $\Delta$  には， $\Delta e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$  のように位相因子が付く．この状態をヘリカル状態と呼ぶ．[31] これは，いわゆる Flude-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態 [33, 34] と，状況が似ている．ただし，FFLO 状態が低温領域でしか実現しないのに対して，この空間反転対称性の欠損した系に特徴的なヘリカル状態は，超伝導転移温度  $T_c$  以下のすべての温度領域で実現し，この点，FFLO 状態と全く異なる．

### 5.4 空間変調のある超伝導

上の §§5.3 では，磁場下でのゼーマン効果による，空間変調のある超伝導状態，すなわちクーパーペアの重心が有限の値  $\mathbf{q} \neq 0$  をもつような状態（ヘリカル状態）に言及した．一方，ゼロ磁場

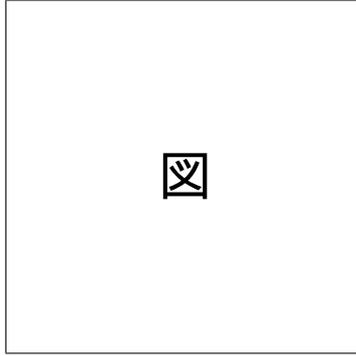


図 5: それぞれベクトル  $q$  の分だけ互い違いにずれた二つのフェルミ面 I と II の模式図 .

下であっても, 空間反転対称性のない系では, 図 3 のような二つに分裂した別々のフェルミ面の間 (I と II の間) でペアを組む場合,  $q \neq 0$  の超伝導状態が可能となり得る . 文献 [35, 36] では, そのような  $q \neq 0$  のスピン・トリプレット超伝導状態の安定性が調べられている .

## 5.5 渦糸コア内のスピン磁気モーメント

磁場中の混合状態 (渦糸状態) において, 各々の磁束線 (渦糸) のまわりには, 渦電流が流れている . そのとき §5.1 で述べた現象と同様に, その渦電流に誘起されたスピンの磁気モーメントが渦糸コア周辺にあらわれる . [31, 37, 38, 39] 例として, 式 (8) の Rashba 型のスピン軌道相互作用のもとで  $z$  軸に平行な磁場をかけた場合の, 孤立渦糸まわりのスピン磁気モーメント分布の模式図を図 6 に示す . この例では, 磁束線に垂直な面内で, 渦糸中心から動径方向に沿った方向に磁気モーメントがあらわれている . [38] この場合には, 磁気モーメントによる磁化  $M$  に関して,  $\text{rot}M = 0$  となっている . [37] 一方,  $z$  軸に垂直な磁場をかけた場合には  $\text{rot}M \neq 0$  となり, そのことによる興味深い現象が文献 [39] において報告されている .

空間反転対称性の欠損した系での, そのようなスピン磁気モーメントは, スピン軌道相互作用で分裂した二つのフェルミ面が非等価のときに, 有限の値をもってあらわれることになる . すなわち, それら二つの分裂したフェルミ面上の状態密度が互いに異なっているか, あるいはそれらの上での超伝導ギャップ構造が互いに異なっているか, これらのうちどちらかの条件または両方の条件が成立しているときに, 有限のスピン磁気モーメントがあらわれる .

## 6 シングレット・トリプレット混合のペアリング状態

空間反転対称性の欠損した系における超伝導の大きな特徴は, スピン・シングレット状態とトリプレット状態とが混成したクーパーペアリング状態が可能だということである . [5, 7] 以下このことについて説明する .

### 6.1 どうして混成が許可されるか

空間反転対称性のある通常の系では, 超伝導状態はシングレット状態かトリプレット状態かのどちらかにはっきり区別され, それらの混成は系の対称性から許可されない . 一方, 系に空間反転対

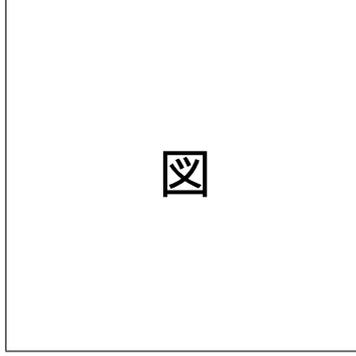


図 6: 渦糸コア内に誘起されたスピン磁気モーメントの空間分布の模式図．真ん中の黒点が渦中心の位置をあらわす．

称性が欠損していれば，それら二つの状態の混成が許可される．これらのことをみるために，位置  $r$ ，スピン変数  $s$  として，電子 1 ( $r_1, s_1$ ) と電子 2 ( $r_2, s_2$ ) とを考え，それらの電子によって形成されたクーパーペアの波動関数（オーダーパラメーター） $\Delta(r_1 - r_2; s_1, s_2) = \Phi(r_1 - r_2)F(s_1, s_2)$  を考える．ここで，軌道部分の関数  $\Phi$  とスピン部分の関数  $F$  について，

$$\text{偶関数:} \quad \Phi_{\text{even}}(-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) = \Phi_{\text{even}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (14)$$

$$\text{奇関数:} \quad \Phi_{\text{odd}}(-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) = -\Phi_{\text{odd}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (15)$$

$$\text{シングレット:} \quad F_s(s_2, s_1) = -F_s(s_1, s_2), \quad (16)$$

$$\text{トリプレット:} \quad F_t(s_2, s_1) = F_t(s_1, s_2), \quad (17)$$

と分類できる．ここに，シングレット状態： $F_s(s_1, s_2) = \alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)$ ，そしてトリプレット状態： $F_t(s_1, s_2) = \alpha(s_1)\alpha(s_2), \beta(s_1)\beta(s_2)$ ，または  $\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)$ （スピン・アップ関数： $\alpha(s) = \delta_{s,\uparrow}$ ，スピン・ダウン関数： $\beta(s) = \delta_{s,\downarrow}$ ）

さて，パウリの原理から，二つの電子（フェルミオン）の交換に際して波動関数にはマイナスの符号があらわれなくてはならない．すなわち，二電子の交換（ $1 \leftrightarrow 2$ ）に対し， $\Delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1; s_2, s_1) = -\Delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; s_1, s_2)$  である．このパウリの条件をみたすクーパーペアの波動関数として，軌道関数  $\Phi$  とスピン関数  $F$  の次の二種類の組み合わせだけが許可される．

$$\Delta_{\text{even},s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; s_1, s_2) = \Phi_{\text{even}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)F_s(s_1, s_2), \quad (18)$$

$$\Delta_{\text{odd},t}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; s_1, s_2) = \Phi_{\text{odd}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)F_t(s_1, s_2). \quad (19)$$

これらは，それぞれ「偶パリティとスピン・シングレット」の組み合わせ，そして「奇パリティとスピン・トリプレット」の組み合わせである．

ここからが重要な点となるが，系に空間反転対称性がある場合，波動関数はパリティ演算子（空間反転演算子） $P$  の固有状態でなくてはならない（ $P\Delta = \pm\Delta$ ）．演算子  $P$  は，軌道部分の関数  $\Phi$  のほうだけに作用（ $r \rightarrow -r$ ）し， $P\Phi_{\text{even}} = \Phi_{\text{even}}$  および  $P\Phi_{\text{odd}} = -\Phi_{\text{odd}}$  である．ここでもしも， $\Delta = \Delta_{\text{even},s} + a\Delta_{\text{odd},t}$ （ $a$  は定数）のような混成状態を考えると，これは

$$P\Delta = P\Delta_{\text{even},s} + aP\Delta_{\text{odd},t} \quad (20)$$

$$= \Delta_{\text{even},s} - a\Delta_{\text{odd},t} \quad (21)$$

$$\neq \Delta, \quad (22)$$

となり、この状態は空間反転対称性からくる上の条件  $P\Delta = \pm\Delta$  をみたさない。したがって、そのような混成状態は、空間反転対称性のある系では対称性的に許可されないことになる。ところが、空間反転対称性の欠損した系では、その対称性の条件  $P\Delta = \pm\Delta$  をみたす必要がない。ゆえに、上記の  $\Delta = \Delta_{even,s} + a\Delta_{odd,t}$  といった混成状態が許可される。これが、空間反転対称性の欠損した系においてスピン・シングレット（偶パリティ）状態とスピン・トリプレット（奇パリティ）状態との混成が許可されるということである。

以上は混成が対称性的に許可されることの説明である。なお、許可されるだけでなく実際に混成が起きるためには、電子間のシングレット・トリプレット混合の相互作用の存在、または反対称スピン軌道相互作用によって分裂した二つのフェルミ面上において状態密度の値に差があることが必要である。[25]

## 6.2 どのような状態同士が混成するか

どのようなシングレット状態とトリプレット状態が混成するのだろうか？まず、空間反転対称性の欠損した系の超伝導について、スピン・トリプレット（奇パリティ）状態を考えよう。シングレット超伝導の場合に、時間反転操作によって互いに入れ替わる二つの電子の状態の間でクーバーペアが組まれるのと同様に、トリプレット超伝導の場合には、時間反転および空間反転の操作によって入れ替わる二つの電子の状態の間でクーバーペアが組まれる。[40] そこで（外磁場の印加によるゼーマン効果などの）時間反転対称性の破れがシングレット超伝導を壊す方向に働くのと同様に、空間反転対称性の欠損は一般に、トリプレット超伝導の形成に対して不利に働くことが知られている。しかしながら、それには例外があり、トリプレット超伝導を特徴付けるオーダーパラメーターである  $d$  ベクトルが反対称スピン軌道相互作用のベクトル  $g(\mathbf{k})$  に平行（ $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$ ）などときには、空間反転対称性の欠損がトリプレット超伝導を抑制しない。[21] したがって、空間反転対称性の破れの度合いが十分に大きい場合（ $\alpha \gg k_B T_c$ ）には、 $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$  であるようなトリプレット超伝導状態が最も安定に実現しやすい。以下では、フェルミ面の全体でこの条件  $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$  が成り立っている状態を考える。

ここでは図1のように、tetragonal な結晶構造を考え、 $z \leftrightarrow -z$  の鏡像反転が欠損している場合を例として考える。その系は  $C_{4v}$ （ $z$  軸まわりの 0, 90, 180, 270 度回転、 $xz$  および  $yz$  面についての鏡像反転、そして  $xz$  および  $yz$  面を  $z$  軸まわりに 45 度回転させた面についての鏡像反転）の操作に対する対称性をもつ（例えば  $\text{CePt}_3\text{Si}$  はそのような物質である。[9]）反対称スピン軌道相互作用としては式 (8) の Rashba 型の  $g(\mathbf{k}) = \sqrt{3/2}(-k_y, k_x, 0)/k_F$  を採用する。そして上述のように、 $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$  を仮定する。このときの対称群の規約表現の基底関数を表1に示す。

シングレット（偶パリティ）状態とトリプレット（奇パリティ）状態とが混成する際には、表1において同じ表現のうち同士（例えば  $A_1$  同士）のものが混成できる。したがって、例として最も対称性の高い  $A_1$  を考え、トリプレット（奇パリティ）状態を  $d(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k})$  とすると、これに混成できるシングレット（偶パリティ）状態は  $s$  波状態ということになる。またもう一つ別の例で、もし  $B_1$  を考え  $d(\mathbf{k}) = (k_x^2 - k_y^2)g(\mathbf{k})$  だとすると、これに混成するのは  $k_x^2 - k_y^2$  となる。なお、文献 [25, 38, 41, 42, 43, 44, 45] では最も対称性の高い  $A_1$  の場合を考え、そのときのシングレット・トリプレット混合の状態において、超伝導転移温度  $T_c$  への不純物の影響、[25] 核磁気緩和率  $T_1^{-1}$  の温度変化、[41, 43] 超流動密度（磁場侵入長）の温度変化、[42] そして渦糸コアの構造 [38, 43, 44, 45] が理論的に調べられた。

表 1: 対称群  $C_{4v}$  の規約表現の基底関数．ただし， $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$  が仮定されている．

表
---

## 7 ギャップノード

CePt<sub>3</sub>Si では，熱伝導 [46] および磁場侵入長 [47] の測定から，超伝導状態での準粒子励起のギャップにおいて，ラインノード（フェルミ面上で線状にギャップがつぶれた部分）が存在することが示唆されている．また Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B においても，磁場侵入長の測定から，ラインノード・ギャップの存在が示唆されている．[23, 48] そのラインノード出現の起源としては，いろいろな可能性が考えられる．例えば CePt<sub>3</sub>Si では，反強磁性オーダーが超伝導と共存していると考えられているため，その磁気オーダーの影響で超伝導ギャップにノードができるというシナリオが提案されている．[24, 49] また，CePt<sub>3</sub>Si のフェルミ面の構造の特異性によりギャップノードが出現する機構が発見された．[50] あるいは他の機構として，もしも §5.4 において言及したような空間変調のある超伝導状態（ゼロ磁場下での FFLO 状態）が実現するならば，FFLO 状態（LO 状態）のように超伝導ギャップは，実空間において値がゼロとなるノードをもち，熱力学量の温度依存性にはベキ乗の振舞いがゼロ磁場でもあらわれることが可能となる．[36] この節では，以上とは別の機構によるラインノード形成のシナリオについて解説する．それは，前節で説明したシングレット・トリプレット混成によるものである．[25, 41, 42]

まずは超伝導オーダーパラメーターのトリプレット成分について，§6.2 のように  $d(\mathbf{k}) \parallel g(\mathbf{k})$  を仮定する．シングレット成分の波数  $k$  依存性を  $f(k)$  とすると，一般にこれに混成するトリプレット成分の  $k$  依存性は，§6.2 の例（表 1）と同様に， $d(\mathbf{k}) = f(k)g(\mathbf{k})$  となる．そしてこれら二つの成分が混成した状態のオーダーパラメーター（平均場） $\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = [\Psi_s f(k)\hat{\sigma}_0 + \Delta_t f(k)g(\mathbf{k}) \cdot \hat{\sigma}]i\hat{\sigma}_y$  を考え，この平均場と §3 の常伝導状態のハミルトニアン  $H_0 + H_1$  とから BCS ハミルトニアンを構成し対角化する．そうすると，反対称スピン軌道相互作用により分裂した二つのフェルミ面 I と II のそれぞれに対して，次のオーダーパラメーターが対応することが分かる．[51]

$$\Delta_I(\mathbf{k}) = f(k)(\Psi_s + \Delta_t |g(\mathbf{k})|), \quad (23)$$

$$\Delta_{II}(\mathbf{k}) = f(k)(\Psi_s - \Delta_t |g(\mathbf{k})|). \quad (24)$$

ここで， $\Psi_s$  と  $\Delta_t$  は，それぞれシングレット成分とトリプレット成分の振幅である．

さて，もし  $f(k)$  が非  $s$  波でありフェルミ面上にノードをもてば，ギャップ  $\Delta_I(\mathbf{k})$  と  $\Delta_{II}(\mathbf{k})$  は両方ともギャップノードをもつことになる．この場合，非  $s$  波の  $f(k)$  の因子のため，例えば通常の  $d$  波超伝導などの場合と同様の状況となり，核磁気緩和率  $T_1^{-1}$  の温度変化には超伝導転移温度  $T_c$  の直下にコヒーレンス・ピーク（Hebel-Slichter ピーク）はあらわれないことになる．ところが，

CePt<sub>3</sub>Si では NMR 実験により,  $T_1^{-1}$  にコヒーレンス・ピークが観測された . [52] このことは, この物質では  $f(\mathbf{k})$  の因子が, 非  $s$  波とは違う (すなわち  $s$  波である) 可能性が高いことを示唆している . そこで以下では,  $f(\mathbf{k})$  を  $s$  波と仮定し, その場合でもギャップにノードを形成することが可能であることをみてみよう (以下,  $f(\mathbf{k}) = 1$  とする) .

式 (23) と (24) における振幅  $\Psi_s$  と  $\Delta_t$  との間の相対位相は, 弱結合のギャップ方程式を解くことによって, 0 または  $\pi$  であることが分かる . [25, 41, 42] すなわち, 片方が実数であれば他方も実数である . そこで  $\Psi_s > 0, \Delta_t > 0$  を仮定すると,  $\Delta_{\text{I}}(\mathbf{k}) = \Psi_s + \Delta_t |g(\mathbf{k})|$  は常に正の値をとるが, 一方  $\Delta_{\text{II}}(\mathbf{k}) = \Psi_s - \Delta_t |g(\mathbf{k})|$  はそこに含まれるマイナス符号のために, ある  $\mathbf{k}$  でゼロとなる可能性がある .

具体例として式 (8) の Rashba 型の  $g(\mathbf{k}) \propto (-k_y, k_x, 0)$  を考えた場合,  $\Delta_{\text{I,II}}(\theta) = \Psi_s \pm \Delta_t \sin \theta$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ) と書きあらわすことができる . [41, 42] ここで, 極座標で  $k_z$  軸から測った角度  $\theta$  は, 波数  $\mathbf{k}$  の方向をあらわす . このとき  $\Delta_t > \Psi_s > 0$  であれば, 分裂した二つのフェルミ面のうちの片方 (フェルミ面 II) における超伝導ギャップ  $|\Delta_{\text{II}}(\theta)| = |\Psi_s - \Delta_t \sin \theta|$  は, 三次元のフェルミ面上でライン状のギャップノードをもつことになる (図 7 と 8) . [25, 41, 42] (他の例として, Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B に対して提案された  $g(\mathbf{k})$  ベクトルの場合について文献 [23] を参照 .)

この機構によるラインノード・ギャップ形成の安定性 (フェルミ・エネルギーやオーダーパラメーター成分などの値の微小変化に対してギャップノードが消失しない安定性) が, トポロジカルな議論によって, 系に時間反転対称性があるという条件のもとで証明されている . [53] また一方, 外磁場を印加して系の時間反転対称性を破った場合 (ゼーマン効果により) 磁場の方向に依存して上の機構によるラインノードが消失することも示された . [54]

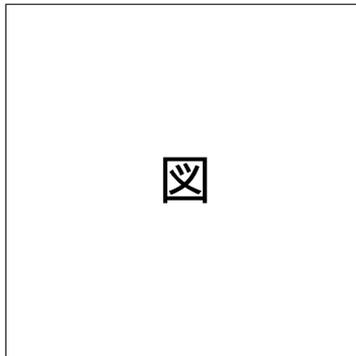


図 7: フェルミ面 II 上のラインノード・ギャップ形成の模式図 . (a) フェルミ面の断面図 .  $\Psi_s = \Delta_t \sin \theta$  となる角度  $\theta$  で, ギャップ・ノードが形成される . (b) 三次元のフェルミ面上にラインノードが形成される様子 .

## 8 具体的な物質

この節では, 近年関心を持たれている空間反転対称性の欠損した物質 (§1 参照) の中から, とくに CePt<sub>3</sub>Si および Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B と Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B に注目して, それら具体的な物質における最近の研究の発展についてみてみよう . なお, 以下で言及するもの以外にも多くの興味深い研究がなされており, ここでは関連の研究すべては網羅できていない点あらかじめご了承ください .

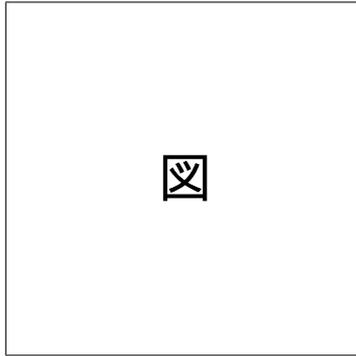


図 8: フェルミ面 I と II の上のギャップ構造の模式図 .

## 8.1 CePt<sub>3</sub>Si

CePt<sub>3</sub>Si は、重い電子系の超伝導体としては初めての、空間反転対称性の欠損した結晶構造をもつ物質として発見された . [9] 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の測定値  $\sim 3\text{--}5\text{T}$  が、超伝導転移温度  $T_c \approx 0.75\text{K}$  から評価されるパウリ・リミッティングの磁場の値  $\sim 1\text{T}$  をはるかに越えていることから、[9, 55] 超伝導クーパーペアリング状態は少なくとも純粋なスピン・シングレット状態ではないことが推察されている . この物質では Ce 原子サイトにおいて磁気モーメントが存在していると考えられ、中性子散乱実験によると、モーメントは  $ab$  面内に向いており、その面内で強磁性的、 $c$  軸方向に沿って反強磁性的にオーダーしている . [56] この磁気オーダーは  $T_N = 2.2\text{K}$  以下で起き、 $T_c$  以下の温度では超伝導と共存している . [52, 57] ただし一方で、そのような磁気オーダーは CePt<sub>3</sub>Si に存在しないとの主張もある . [58, 59] フェルミ面については、バンド計算による複数のフェルミ面のうちの一部のみが、ドハース・ファンアルフェン効果の実験で確認されている . [60]

比熱  $C$  の初期の測定の結果 [9] においては、ゼロ温度極限での  $C/T$  の値に大きな残留値がみられていた . [61] ところが最近の試料の質の向上により、実験においてゼロ温度極限での  $C/T$  の残留値はほぼゼロに近づいている . [62] また従来の試料において、CePt<sub>3</sub>Si の超伝導転移温度  $T_c$  に関して比熱の跳びがかなりブロード [63, 64] であることから、UPt<sub>3</sub> のような超伝導二段転移の可能性がかつて指摘された . [63] しかしながら、比熱の跳びがよりシャープな質のよい試料での実験結果は、跳びのピークは一段だけであり、 $T_c \approx 0.46\text{K}$  ( $< 0.75\text{K}$ ) を示し、またそのピークは高温側に小さなテールを温度  $0.8\text{K}$  あたりまでもつ . [62] そして、そのテールが始まる温度  $\approx 0.8\text{K}$  は同じ試料での電気抵抗減少の onset 温度に等しく、[62] それが従来の試料で報告されていた超伝導転移温度  $T_c \approx 0.75\text{K}$  に近いことは興味深い . すなわち、従来の  $T_c \approx 0.75\text{K}$  は、もしかすると真のバルクの  $T_c$  ではないのかも知れない、と考えられる .

核磁気緩和率  $T_1^{-1}$  の観測では、超伝導転移に伴うコヒーレンスピークが見られ、より低温での温度依存性については自明でない振る舞いとなっている . [52] ナイトシフトの観測によるスピン帯磁率は、磁場を  $ab$  面内と  $c$  軸とのそれぞれに平行にかけたときの両者について、 $T_c$  以下で温度変化はなかった . [65, 66] このスピン帯磁率の結果は、初期の理論での、磁場を  $ab$  面内方向にかけた場合の値がゼロ温度極限において、磁場を  $c$  軸方向にかけた場合の半分の値まで減少するという予測 [20] と一致しない (この理論的予測はシングレット・トリプレットの混成を考慮してもほぼ変更されない . [67]) しかしながら、スピン帯磁率がどちらの方向でも変化しないというその実験結果は、不純物による効果、[67] 状態密度の特異性および電子間の強相関による効果、[68] あるいは磁気オーダーの存在による効果 [69] として理論的に説明可能である . CePt<sub>3</sub>Si はクリーンな物

質であることから、[9] 不純物効果よりも、強相関による効果および磁気オーダーによる効果の可能性が高いと考えられる。

超伝導ギャップの構造については、§7 で述べたように、実験的にラインノード・ギャップの存在が示されている一方、[46, 47] 理論的にそれを説明する仕方には諸説がありまだ確定していないのが現状である。その他、前節までに言及したものの他に  $\text{CePt}_3\text{Si}$  関連の理論としては、常伝導状態での磁気オーダー、[70] 磁気オーダーによる超伝導メカニズム、[71] ドハース・ファンアルフェン効果、[72] 核磁気緩和率、[24, 41, 73] トンネル接合・ジョセフソン接合 [74, 75, 76, 77] などについての理論的研究がなされている。

関連物質として  $\text{LaPt}_3\text{Si}$  がある。これは、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  と同じ空間反転対称性の欠損した結晶構造をもち、また、だいたいほぼ同じくらいの  $T_c$  で超伝導になる。[19] NQR による核磁気緩和率の測定によると、 $\text{LaPt}_3\text{Si}$  は異方的  $s$  波超伝導の特徴を示している。[19] なお、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Pt}_3\text{Si}$  において  $x$  を変化させた場合、 $T_c$  は、 $x = 0$  ( $\text{CePt}_3\text{Si}$ ) と  $x = 1$  ( $\text{LaPt}_3\text{Si}$ ) の間で連続的には変化せず、 $x = 0$  から  $x$  を増やしていくと早くも  $x \approx 0.02$  で超伝導状態は破壊される。[78] この点、以下で述べる  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  の場合と較べて対照的である。

## 8.2 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  は、[14, 15, 16, 79] 互いに同じ cubic の結晶構造をもち、結晶の  $a, b, c$  軸にそれぞれ垂直な面についての鏡像対称性が欠損している。[80] バンド計算が文献 [81, 82, 83] でなされている。これらの物質は磁気オーダーや強相関電子の存在といった兆候を示していない。[84, 85] 実験的に、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  は超伝導ギャップがフルに開いた  $s$  波超伝導体、[23, 48, 86, 87, 88, 89] 一方  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  はギャップにラインノードのあるアンコンベンショナル（異方的）超伝導体 [23, 48] であることが示唆されている。

現在、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  のほうの  $s$  波超伝導ギャップに関して、それがシングル・ギャップなのか、それともマルチ・ギャップなのかについてが幾分問題となっている。[79] 文献 [87, 88, 89] では、等方的なシングル・ギャップが主張されている。一方、Yuan らは文献 [48] において、磁場侵入長の低温領域での温度変化が 2 ギャップモデルによってよくフィッティングできると提案している。そのフィッティング結果は、片方のギャップからの寄与が他方と較べて非常に小さいことを示しており、したがってそれはほぼシングル・ギャップの状況に近いことを意味しており、文献 [87, 88, 89] の実験結果と深刻には矛盾していないと考えられる。また、Yuan らの別の文献 [23] では、 $T_c$  以下の全温度領域で、§7 で述べたようなシングレット・トリプレット混合の理論モデルを用いて、磁場侵入長の実験データがフィッティングされている（§4 で述べたスピン縮退の解けた二つのフェルミ面により実効的に 2 ギャップの系となっている）。そのフィッティングでは、二つの大きさの異なるギャップが互いに同じくらいの寄与を与えるという結果になっており、確かに文献 [87, 88, 89] の主張との食い違いがある。このことはもしかするとすると、文献 [23] で用いた、シングル・バンドで等方的なフェルミ面および完全に等方的なシングレット成分という簡単化された理論モデルが、実際にはかなり複雑なフェルミ面 [81, 82, 83] をもったこの物質に適用するには不十分であることを示唆しているのかも知れない、とも考えられる。現時点で確実にいえるであろうことは、文献 [23] の  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  に対する実験データは、少なくとも、シングルギャップで完全に等方的な BCS ギャップを仮定したモデルから得られる計算結果からはいくらかのズレが見られる、すなわち「完全に理想的な等方的シングル・ギャップ」では説明できないということである。

また、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  の組で興味深い点は、Pd 原子を Pt で置換した物質  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  もまた超伝導を示しており、その際に超伝導転移温度  $T_c(x)$  が、置換率  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の変化に伴っ

てスムーズに（ほぼ線形に）変化しているように見えることである．[16] 現在までのところ転移温度  $T_c(x)$  の実験結果には，異なったペアリング状態間での相転移を示す兆候はみられない．[16] しかしながら，前述のように  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  ( $x = 0$ ) で  $s$  波超伝導のフル・ギャップ状態， $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  ( $x = 1$ ) でアンコンベンショナル超伝導を示唆するラインノード・ギャップ状態であるため，もしそれらの互いに異なるペアリング状態間での相転移がどこかの  $x$  ( $0 < x < 1$ ) で起きるならば，転移温度  $T_c(x)$  にもなんらかのアノマリーがみられてもおかしくないはずである（例えば， $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$  の場合の様に [90]）．しかし，そのようなアノマリーは実験的に観測されていない．このことは，矛盾である．ただしここで，もしも，これら空間反転対称性の欠損した超伝導体において，シングレット・トリプレット混合の超伝導状態が実現しているのであれば，もしそうであるならば， $\text{Pd} \rightarrow \text{Pt}$  置換率  $x$  の変化に伴うスムーズな転移温度の変化は，シングレット・トリプレット混合比  $\Psi_s/\Delta_t$  のスムーズな変化によって自然に理解できる可能性があると考えられる．このことはまだ十分調べられてはおらず，将来のための面白い課題の一つである．

## 9 さいごに

以上，空間反転対称性の欠損 (§2) した結晶構造をもつ系の電子構造について解説を行い (§3 と §4)，反対称スピン軌道相互作用 (ASOC) と図 3 のようなフェルミ面上のスピン構造が重要であることを見た．その後で，そのような系に特徴的な超伝導状態について述べた (§5)．続いて，空間反転対称性の欠損した系において実現可能となる「シングレット・トリプレット混合のペアリング状態」について解説を行い (§6)，そのペアリング状態での超伝導ギャップのライン・ノード形成について説明した (§7)．そして具体的な物質の例として， $\text{CePt}_3\text{Si}$  および  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  と  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  に注目しながら最近の研究の発展について概観した (§8)．

本記事がもしも，このテーマ（空間反転対称性の欠損した系での超伝導）に関心をもち始めた方にとって，基本的なポイントを把握しさらに関連の文献を読み進めるための一助となりましたら本望です．

本記事の内容の多くは，次の方々との共同研究を通しての議論を参考としており，各氏には感謝申し上げる次第です：Daniel Agterberg, Paolo Frigeri, Huiqiu Yuan, Raminder Kaur, Igor Milat, 柳瀬陽一, 古賀昌久, 若林克法, 永井佑紀, 加藤雄介, Ernst Bauer, Ismaro Bonalde, Myron Salamon (敬称略)．そしてまた，本テーマの研究上において有益な議論をしていただいた他の多くの実験家と理論家の方々に感謝いたします．本原稿について有益なコメントを頂いた ETH-Zürich の柳瀬陽一氏と兼安洋乃氏にお礼申し上げます．

## 参考文献

- [1] マーティン・ガードナー「自然界における左と右」坪井忠二，藤井昭彦，小島弘 訳（紀伊國屋書店，1992）．
- [2] ただしここで考えている系には，右巻き左巻きの区別（カイラリティ）は存在しないことに注意されたい．
- [3] I. A. Sergienko and S. H. Curnoe: Phys. Rev. B **70** (2004) 214510.
- [4] I. A. Sergienko: Physica B **359-361** (2005) 581.

- [5] V. M. Edel'stein: Sov. Phys. JETP **68** (1989) 1244.
- [6] V. M. Edel'stein: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2004.
- [7] L. P. Gor'kov and E. I. Rashba: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 037004.
- [8] L. S. Levitov, Yu. V. Nazarov and G. M. Eliashberg: JETP Lett. **41** (1985) 445; Sov. Phys. JETP **61** (1985) 133.
- [9] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist and P. Rogl: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 027003.
- [10] T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T. C. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) L29.
- [11] T. Akazawa, H. Hidaka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, T. Fujiwara, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3129.
- [12] M. Sigrist: News and Comments in J. Phys. Soc. Jpn. (Nov. 2004) <http://www.ipap.jp/jpsj/news/jpsjnov2004.htm>
- [13] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki and T. Terashima: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 247004.
- [14] K. Togano, P. Badica, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Takeya and K. Hirata: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 247004.
- [15] P. Badica, T. Kondo, T. Kudo, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Togano: Appl. Phys. Lett. **83** (2004) 4433.
- [16] P. Badica, T. Kondo and K. Togano: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1014.
- [17] I. Sugitani, Y. Okuda, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 043703.
- [18] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, Y. Kasahara, Y. Shimono, Y. Matsuda, R. McDonald, C. H. Mielke, S. Yonezawa, Z. Hiroi, M. Arai, T. Kita, G. Blatter and M. Sigrist: cond-mat/0603309.
- [19] M. Yogi, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, P. Rogl and E. Bauer: J. Phys. Chem. Solids **67** (2006) 522.
- [20] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg and M. Sigrist: New J. Phys. **6** (2004) 115.
- [21] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, A. Koga and M. Sigrist: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 097001; **93** (2004) 099903(E).
- [22] E. I. Rashba: Sov. Phys. Solid State **1** (1959) 368.
- [23] H. Q. Yuan, D. F. Agterberg, N. Hayashi, P. Badica, D. Vandervelde, K. Togano, M. Sigrist and M. B. Salamon: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 017006.

- [24] S. Fujimoto: Phys. Rev. B **72** (2005) 024515.
- [25] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, I. Milat and M. Sigrist: cond-mat/0505108.
- [26] S. S. Saxena and P. Monthoux: Nature **427** (2004) 799.
- [27] S. K. Yip: Phys. Rev. B **65** (2002) 144508.
- [28] L. N. Bulaevskii, A. A. Guseinov and A. I. Rusinov: Sov. Phys. JETP **44** (1976) 1243.
- [29] K. V. Samokhin: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 027004.
- [30] K. V. Samokhin, E. S. Zijlstra and S. K. Bose: Phys. Rev. B **69** (2004) 094514; **70** (2004) 069902(E).
- [31] R. P. Kaur, D. F. Agterberg and M. Sigrist: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 137002.
- [32] D. F. Agterberg, P. A. Frigeri, R. P. Kaur, A. Koga and M. Sigrist: Physica B **378-380** (2006) 351.
- [33] P. Fulde and R. A. Ferrell: Phys. Rev. **135** (1964) A550.
- [34] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov: Sov. Phys. JETP **20** (1965) 762.
- [35] H. Tanaka, H. Kaneyasu and Y. Hasegawa: cond-mat/0608256.
- [36] H. Tanaka, H. Kaneyasu and Y. Hasegawa: unpublished.
- [37] S. K. Yip: J. Low, Temp. Phys. **140** (2005) 67.
- [38] N. Hayashi, Y. Kato, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri and M. Sigrist: Physica C **437-438** (2006) 96.
- [39] M. Oka, M. Ichioka and K. Machida: Phys. Rev. B **73** (2006) 214509.
- [40] P. W. Anderson: Phys. Rev. B **30** (1984) 4000.
- [41] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri and M. Sigrist: Phys. Rev. B **73** (2006) 092508.
- [42] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri and M. Sigrist: Phys. Rev. B **73** (2006) 024504.
- [43] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri, Y. Kato and M. Sigrist: Physica B **378-380** (2006) 388.
- [44] Y. Nagai, Y. Kato and N. Hayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 043706.
- [45] Y. Nagai, Y. Ueno, Y. Kato and N. Hayashi: cond-mat/0605441; to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) No.10.
- [46] K. Izawa, Y. Kasahara, Y. Matsuda, K. Behnia, T. Yasuda, R. Settai and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 197002.
- [47] I. Bonalde, W. Brämer-Escamilla and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 207002.

- [48] H. Q. Yuan, D. Vandervelde, M. B. Salamon, P. Badica and K. Togano: cond-mat/0506771.
- [49] S. Fujimoto: cond-mat/0605723.
- [50] Y. Yanase: unpublished.
- [51] M. Sigrist, D. F. Agterberg, P. A. Frigeri, N. Hayashi, R. P. Kaur, A. Koga, I. Milat and K. Wakabayashi: AIP Conf. Proc. **816** (2006) 124.
- [52] M. Yogi, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, P. Rogl and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 027003.
- [53] M. Sato: Phys. Rev. B **73** (2006) 214502.
- [54] I. Eremin and J. F. Annett: cond-mat/0606149.
- [55] T. Yasuda, H. Shishido, T. Ueda, S. Hashimoto, R. Settai, T. Takeuchi, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1657.
- [56] N. Metoki, K. Kaneko, T. D. Matsuda, A. Galatanu, T. Takeuchi, S. Hashimoto, T. Ueda, R. Settai, Y. Onuki and N. Bernhoeft: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) L207.
- [57] A. Amato, E. Bauer and C. Baines: Phys. Rev. B **71** (2005) 092501.
- [58] M. Ishikawa and N. Takeda: Solid State Commun. **133** (2005) 249.
- [59] M. Ishikawa, S. Yamashita, Y. Nakazawa, N. Wada and N. Takeda: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) L231.
- [60] S. Hashimoto, T. Yasuda, T. Kubo, H. Shishido, T. Ueda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Harima and Y. Onuki: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) L287.
- [61] E. Bauer, I. Bonalde and M. Sigrist: Fiz. Nizk. Temp. **31** (2005) 984, [Low Temp. Phys. **31** (2005) 748].
- [62] T. Takeuchi, M. Tsujino, T. Yasuda, S. Hashimoto, R. Settai and Y. Onuki: to be published in J. Mag. Magn. Mater.
- [63] E.-W. Scheidt, F. Mayr, G. Eickerling, P. Rogl and E. Bauer: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) L121.
- [64] J. S. Kim, D. J. Mixson, D. J. Burnette, T. Jones, P. Kumar, B. Andraka, G. R. Stewart, V. Craciun, W. Acree, H. Q. Yuan, D. Vandervelde and M. B. Salamon: Phys. Rev. B **71** (2005) 212505.
- [65] M. Yogi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, P. Rogl and E. Bauer: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 013709.
- [66] K. Ueda, K. Hamamoto, T. Kohara, G. Motoyama and Y. Oda: Physica B **359-361** (2005) 374.
- [67] P. A. Frigeri: Ph.D. Thesis, ETH-Zürich (2006).

- [68] S. Fujimoto: cond-mat/0605290.
- [69] Y. Yanase: unpublished.
- [70] T. Takimoto: Physica B **359-361** (2005) 747.
- [71] H. Shimahara: Phys. Rev. B **72** (2005) 134518.
- [72] V. P. Mineev and K. V. Samokhin: Phys. Rev. B **72** (2005) 212504.
- [73] K. V. Samokhin: Phys. Rev. B **72** (2005) 054514.
- [74] T. Yokoyama, Y. Tanaka and J. Inoue: Phys. Rev. B **72** (2005) 220504(R).
- [75] T. Yokoyama, Y. Tanaka and J. Inoue: cond-mat/0605372.
- [76] K. Børkje and A. Sudbø: Phys. Rev. B **74** (2006) 054506.
- [77] S. S. Mandal and S. P. Mukherjee: cond-mat/0607409.
- [78] D. P. Young, M. Moldovan, X. S. Wu, P. W. Adams and J. Y. Chan: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 107001.
- [79] P. Badica, K. Togano, H. Takeya, K. Hirata, S. Awaji and K. Watanabe: cond-mat/0607626.
- [80] U. Eibenstein and W. Jung: J. Solid State Chem. **133** (1997) 21.
- [81] S. Chandra, S. M. Jaya and M. C. Valsakumar: Physica C **432** (2005) 116.
- [82] S. K. Bose and E. S. Zijlstra: Physica C **432** (2005) 173.
- [83] K.-W. Lee and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **72** (2005) 174505.
- [84] T. Yokoya, T. Muro, I. Hase, H. Takeya, K. Hirata and K. Togano: Phys. Rev. B **71** (2005) 092507.
- [85] H. Takeya, K. Hirata, K. Yamaura, K. Togano, M. El Massalami, R. Rapp, F. A. Chaves and B. Ouladdiaf: Phys. Rev. B **72** (2005) 104506.
- [86] M. Nishiyama, Y. Inada and G. Q. Zheng: Phys. Rev. B **71** (2005) 220505(R).
- [87] R. Khasanov, I. L. Landau, C. Baines, F. La Mattina, A. Maisuradze, K. Togano and H. Keller: cond-mat/0601156.
- [88] I. L. Landau, R. Khasanov, K. Togano and H. Keller: cond-mat/0605346.
- [89] M. M. Doria, S. Salem-Sugui, Jr., P. Badica and K. Togano: Phys Rev B **73** (2006) 184524.
- [90] M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239, Sec. VII.B.

	偶パリティ	奇パリティ
A <sub>1</sub>	1	$\mathbf{g}(\mathbf{k})$
A <sub>2</sub>	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2) \mathbf{g}(\mathbf{k})$
B <sub>1</sub>	$k_x^2 - k_y^2$	$(k_x^2 - k_y^2) \mathbf{g}(\mathbf{k})$
B <sub>2</sub>	$k_x k_y$	$k_x k_y \mathbf{g}(\mathbf{k})$
E	$k_z k_x, k_z k_y$	$k_z k_x \mathbf{g}(\mathbf{k}), k_z k_y \mathbf{g}(\mathbf{k})$

表 1

林・Sigrist

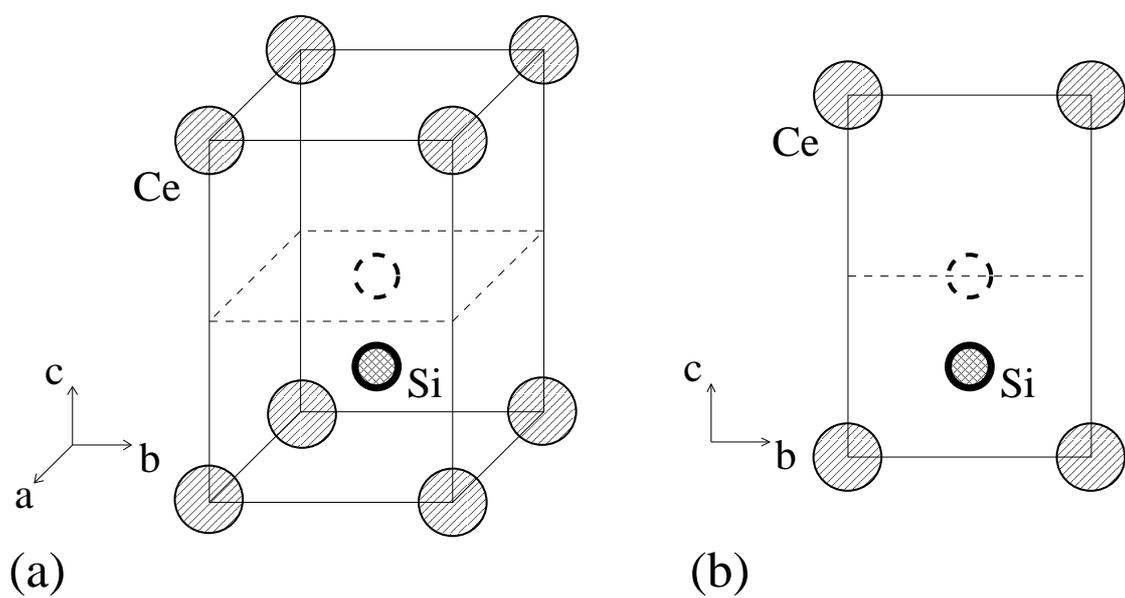


图 1 林·Sigris

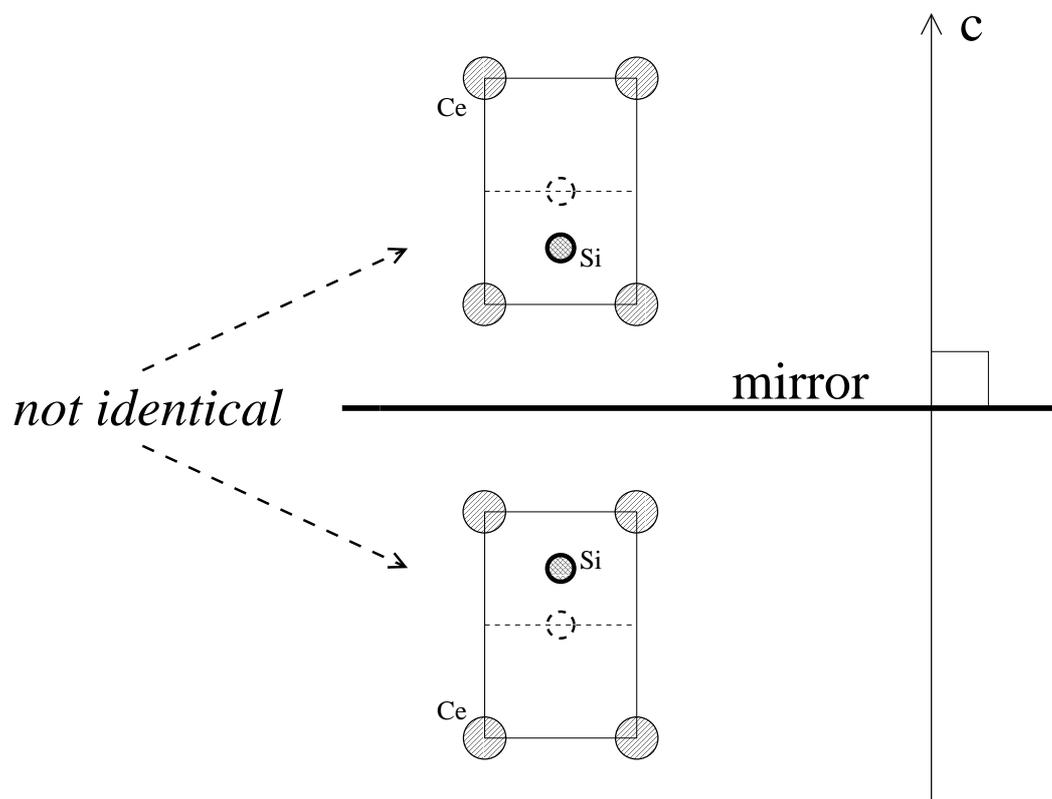


图 2

林 · Sigrist

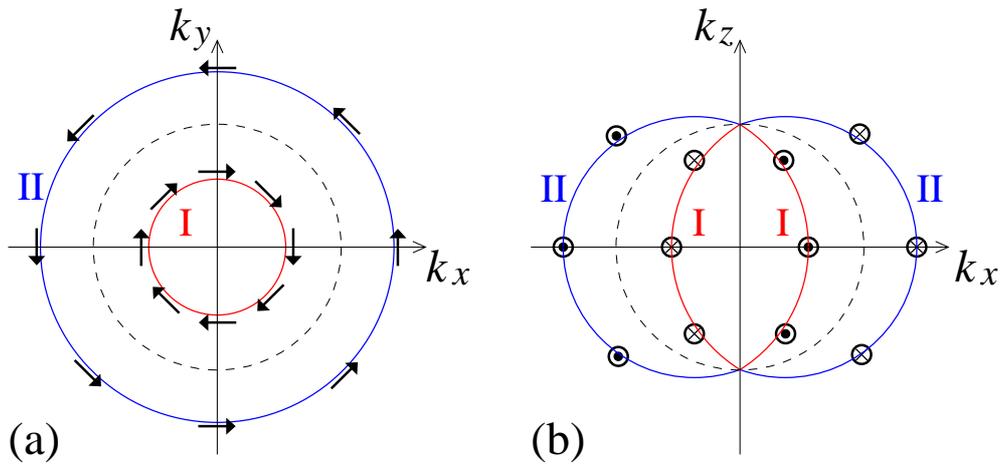


图 3

林 · Sigrist

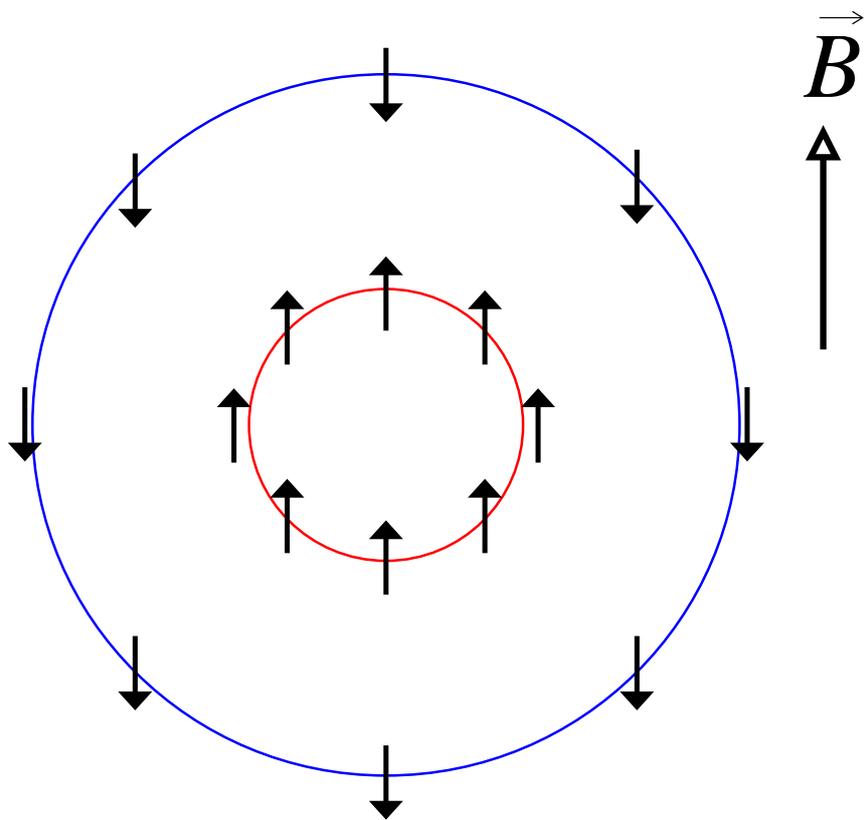


图 4

林 · Sigrist

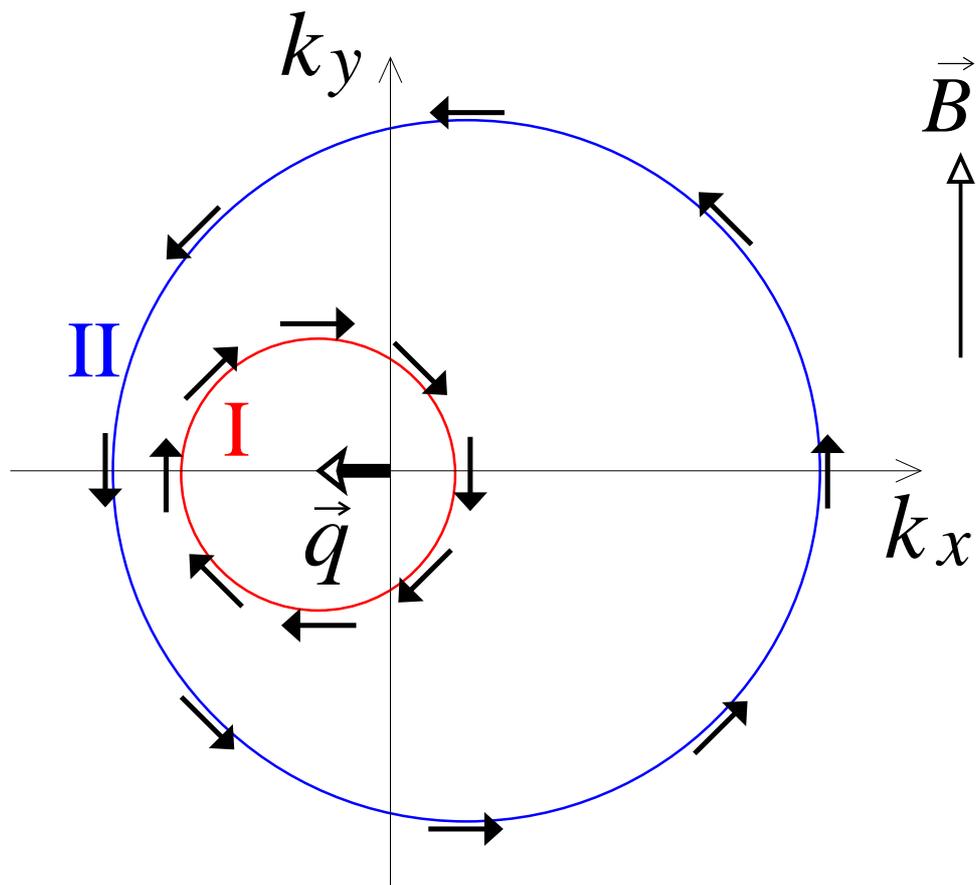


图 5

林 · Sigrist

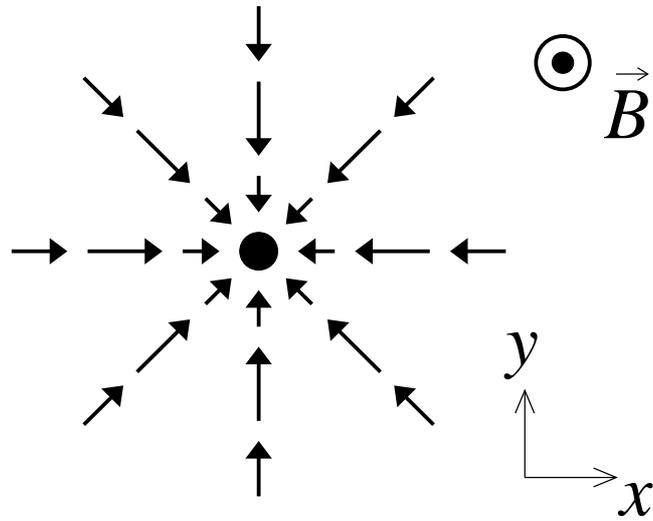


图 6

林 · Sigrist

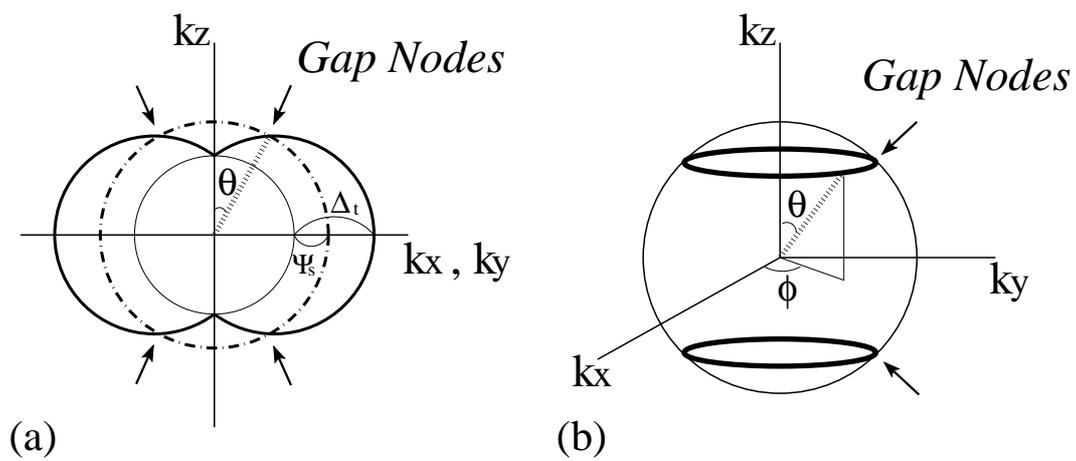


图 7

林 · Sigrist

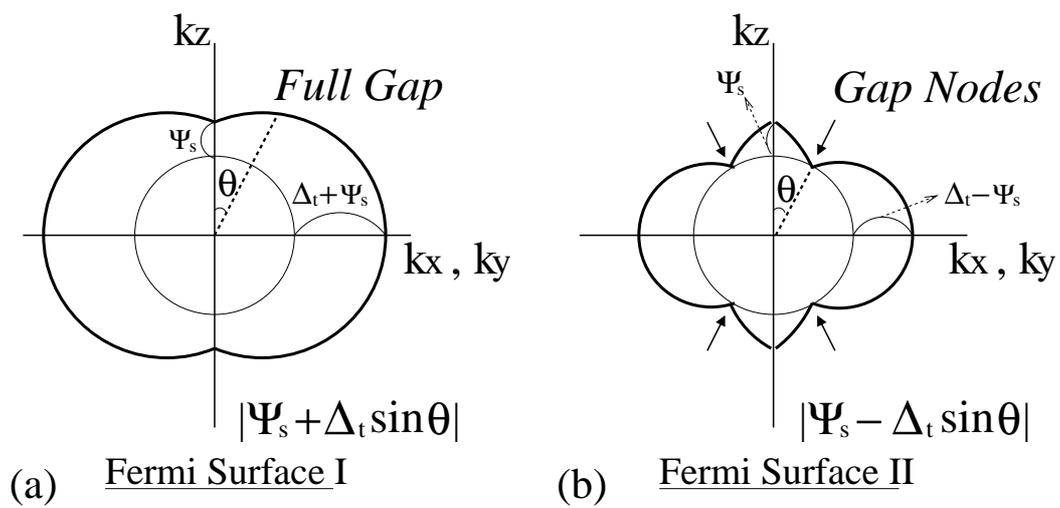


图 8

林 · Sigrist