

# 磁場角度回転比熱測定による超伝導研究

東京大学 物性研究所 橘高 俊一郎

## はじめに

本稿は2016年8月に高野山で行われたJ-Physics 若手夏の学校のテキストとして執筆した。対象とする研究テーマは「超伝導の発現メカニズム」である。2011年に超伝導はその最初の発見から100年を迎え、多くの雑誌で特集記事が組まれた。例えば、論文雑誌『Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) のSpecial topics (Vol. 81, Issue 1)』、『日本物理学会誌 Vol. 66, No. 10』、『固体物理 Vol. 46, No. 9』、『パリティ Vol. 26, No. 10』などが挙げられる。これらの特集記事は超伝導研究のこれまでの歴史を垣間見る機会を与えてくれる。来年にはBardeen、Cooper、Schriefferによる超伝導の基礎理論「BCS理論」の発表 [1] から60年を迎えようとしている。図1にその一部を示すようにこれまでに多数の超伝導体が発見され、従来のBCS理論の枠に収まらないエキゾチックな超伝導も珍しくなくなってきた。そのエキゾチック超伝導の研究はご存知の通り、1979年の重い電子系超伝導体  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の発見 [2] が始まりである。それを契機に数々の重い電子系物質や有機伝導体、銅酸化物や鉄系化合物などで個性豊かな超伝導が発見され、超伝導現象は枠に囚われない多彩な量子現象として広く受け入れられるようになった。

こうした多種多様な超伝導がいかに発現したのかを解き明かすことは固体物理学の重要課題である。そこで本稿では「超伝導発現メカニズムに迫るためには何をどのように調べれば良いか？」というシンプルな問いに対して一種の回答を提示することを目指した。先に答えを言ってしまうと、「超伝導メカニズムを解明するための鍵は超伝導ギャップ対称性にあり、そのギャップ異方性は磁場角度回転比熱測定から明らかにできる。」が筆者の回答である<sup>\*1)</sup>。なぜ超伝導ギャップが鍵となるのか、どのようにして実験からギャップ構造を決めるのかを初学者でも理解できるように順を追って解説するように努めた。

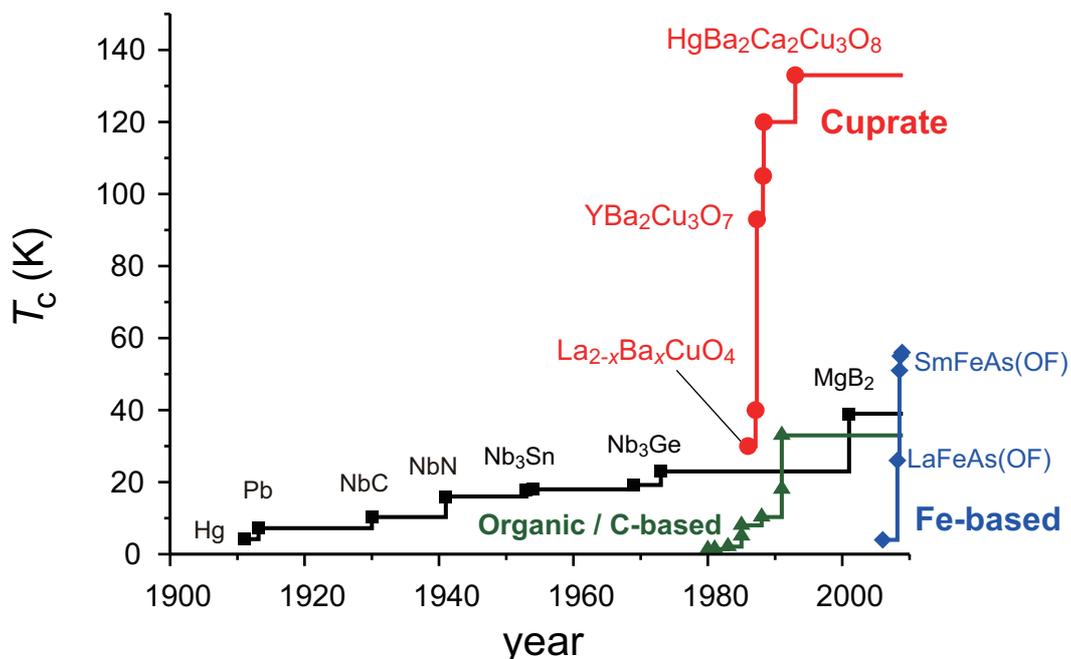


図1: 超伝導転移温度の推移 (筆者ホームページ [3] より)。

\*1) もちろん他にも様々なアプローチがあり、これが唯一の回答ではない。筆者のこれまでの経験から言える一種の回答であるご理解いただきたい。

本稿の構成内容は次の通りである。今回の夏の学校では主題に「超伝導」を含む講義が他に見当たらなかったため、第1章では「超伝導の基礎」としてやや基本的な内容から導入を行うことにした。例えば、超伝導秩序変数の定義やその一般的な表記の仕方を紹介し、超伝導を議論する上で重要なギャップ方程式の導出などをBCS理論に基づいて解説する。第2章では「超伝導ギャップ対称性について」と題したやや詳しい解説を行い、ギャップ対称性の分類方法やその研究意義について紹介する。第3章では「比熱の基礎と測定法」という題目で熱力学の観点から固体における比熱の特徴やその測定法について解説する。また、比熱測定用の試料用温度計は小型で安価な低温用温度計として他の実験にも役立つと思い、§3.5で紹介することにした。第4章で本稿の主題でもある「磁場角度回転比熱測定によるギャップ構造の研究法」を解説する。最後に第5章で「磁場角度回転比熱測定の具体例」として  $CeMIn_5$  ( $M=Co, Ir$ ) や  $URu_2Si_2$  のノード構造を解明した研究や、重い電子系ながらフルギャップの超伝導状態にあることが見出された  $CeCu_2Si_2$  の研究について紹介する。

本稿では全体の流れを掴みやすいように、各節の“– Key Points –”を冒頭に箇条書きにし、解説も1-2ページで簡潔にまとめるように努めた。そのため、重要な数式の導出や展開など思い切って省略した部分も少なくない。本稿を執筆するにあたり主にこちらの教科書 [4-9] や解説 [10-12] を参考にしたので、詳しく勉強されたい方はそちらも参照されたい。特に、第1章、第2章の内容は2011年に同じく高野山で開催された「重い電子系若手秋の学校」の柳瀬氏によるテキスト [10] が大いに参考になった。BCS理論の基本的な内容から最近の専門的な内容まで初学者にも分かりやすく解説されており、ぜひ一読されることをお勧めする。もちろん良書は他にも数多く存在するので、気になった点は様々な文献を参照して理解を深めることをお勧めしたい。本稿を執筆する中で、筆者自身の勉強不足もあって様々な文献を読む機会に恵まれたが、新たな視点に気づかされるなど貴重な経験ができたように思う。最後に、参考までに本稿の章立てを以下に記載しておく。

## 目次

- |                        |  |
|------------------------|--|
| 1 超伝導の基礎               | 4 磁場角度回転比熱測定によるギャップ構造の研究方法                     |
| 1.1 クーパー対の形成           | 4.1 ノード構造と低エネルギー準粒子励起                          |
| 1.2 秩序変数               | 4.2 渦糸状態における準粒子励起                              |
| 1.3 BCS理論によるギャップ方程式の導出 | 4.3 準粒子励起の磁場方位依存性                              |
| 1.4 非従来型超伝導への拡張        | 4.4 ノードギャップと異方的フルギャップ                          |
| 2 超伝導ギャップ対称性について       | 5 磁場角度回転比熱測定の具体例                               |
| 2.1 線形化ギャップ方程式の解       | 5.1 $CeCoIn_5$ : $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導            |
| 2.2 ギャップ対称性の分類         | 5.2 $CeIrIn_5$ : $d_{x^2-y^2}$ 波か水平ラインノードギャップか |
| 2.3 電子間引力とギャップ対称性      | 5.3 $URu_2Si_2$ : 水平ラインノードの検出                  |
| 2.4 ギャップ対称性解明へのアプローチ   | 5.4 $CeCu_2Si_2$ : 予想外の重い電子系フルギャップ超伝導          |
| 3 比熱の基礎と測定法            |  |
| 3.1 比熱に関する基礎知識         | おわりに   |
| 3.2 超伝導状態の比熱           |  |
| 3.3 比熱の測定手法：準断熱法と緩和法   |  |
| 3.4 比熱の測定手法：交流法        |  |
| 3.5 比熱測定用セルの設計         |  |

# 1 超伝導の基礎

## 1.1 クーパー対の形成

### – Key points –

- ▷ 超伝導は電子対凝縮により実現し、クーパー対 (通常は重心運動量がゼロ) は軌道とスピンの成分を持つ
- ▷ 一般にスピン- (三) 重項超伝導は軌道成分が偶 (奇) で全スピンの  $S = 0$  ( $S = 1$ ) の対状態を指す
- ▷ 電子間に何らかの引力が働けばエネルギーの低い束縛状態が必ず形成される【電子間引力の解明が重要課題】

超伝導とは、フェルミ粒子である 2 つの電子が何らかの引力でペア (クーパー対) を組み、そのボーズ粒子化した電子対が凝縮して実現するコヒーレントな状態を指す。最もエネルギーの低い状態に対凝縮するので一般にクーパー対の重心運動量はゼロ ( $q = k_1 + k_2 = 0$ )、すなわち反対向きの波数 ( $k; -k$ ) を持つ電子がペアを組む。結晶に空間反転対称性がある場合には系のパリティが保存され、スピン軌道相互作用が十分弱ければクーパー対 (2 電子系) の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (1.1)$$

のように軌道成分  $\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  とスピン成分  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  に分離して書ける。 $r_i$  と  $\sigma_i$  はそれぞれ  $i$  番目の電子の座標とスピンを表している。2 体波動関数  $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$  は電子 (フェルミ粒子) の入れ替えに対して反対称になることが要請されるので、クーパー対の軌道成分  $\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  が相対座標  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  の偶関数であれば、クーパー対のスピン成分  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  は全スピン  $S = 0$  のスピン-重項状態

$$|S = 0, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.2)$$

をとる。一方、 $\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  が奇関数であれば、 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  は全スピン  $S = 1$  のスピン三重項状態

$$|S = 1, S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (1.3)$$

$$|S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.4)$$

$$|S = 1, S_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (1.5)$$

となり、クーパー対はスピン自由度を持つ。

クーパー対が形成される条件について考えてみよう [13, 14]。フェルミ面の外側に置かれた 2 つの電子が相互作用する場合の Schrödinger 方程式をスピンに依存しない相互作用  $V(\mathbf{r})$  を用いて記述すると、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (E + 2E_F)\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (1.6)$$

のように書ける。ここで  $E_F$  はフェルミエネルギーであり、 $E$  は  $2E_F$  から測ったエネルギーを指す。式 (1.6) をフーリエ変換すると、

$$(2\xi_{\mathbf{k}} - E)\varphi(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}' > k_F} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\varphi(\mathbf{k}') \quad \left( \xi_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E_F \right) \quad (1.7)$$

と書きかえられる (Pauli の原理より  $|\mathbf{k}| \leq k_F$  の平面は使えない)。  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  はクーパー対が  $(\mathbf{k}; -\mathbf{k})$  から  $(\mathbf{k}'; -\mathbf{k}')$  に遷移する際の電子間相互作用であり、より一般的な形にするため  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  を  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  と置き換えた。相互作用がない  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 0$  の場合には  $E < 0$  の解は存在せず、電子対は形成されない。一方、フェルミ面近傍 ( $-E_c < \xi_{\mathbf{k}} < E_c$ ) の電子に引力 ( $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -|V_0|$ ) が働くと  $E < 0$  の束縛状態が必ず現れる。特に、常伝導状態のフェルミ面での状態密度  $N_0$  と  $|V_0|$  の積が十分小さい弱結合においては束縛エネルギーは

$$E \approx -2E_c \exp\left(-\frac{2}{N_0|V_0|}\right) \quad (1.8)$$

となる。式 (1.8) は僅かでも電子間に引力が働けばクーパー対を形成した方がエネルギー的に得であることを示している。超伝導の発現メカニズムを明らかにするためには電子対を形成するための『引力』  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  の正体を明らかにすることが重要であり、超伝導研究の主要課題に位置付けられている。

## 1.2 秩序変数

### – Key points –

- ▷ 超伝導エネルギーギャップ  $\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k})$  が超伝導を特徴づける秩序変数である
- ▷ 超伝導状態は  $U(1)$  ゲージ対称性を自発的に破るコヒーレントな状態である
- ▷ 超伝導秩序変数はクーパー対の期待値や電子間引力相互作用と密接に関係する

磁性体では、スピン間に働く相互作用エネルギーが低くなるように臨界温度以下ではスピンを規則正しく配列した秩序状態に相転移する。こうした秩序相を特徴づける量として秩序変数が用いられる。強磁性体の場合は、1 スピンあたりの平均磁化

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle \quad (1.9)$$

が秩序変数であり、反強磁性体ではスタッガード磁化

$$m_S = \frac{1}{N} \sum_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \langle S_i \rangle \quad (1.10)$$

が良い秩序変数である。ここで  $\langle S_i \rangle$  はスピン  $S_i$  の統計平均値である。例えば、反強磁性体のスピン配列はスタッガード磁化の  $Q$  ベクトルを用いて  $Q = (0, 0, \pi/a)$  のように表現される。

では、超伝導の秩序変数は何か。それは準粒子の励起に必要なエネルギーギャップ（超伝導ギャップ）である。詳細は次節以降で述べるが、その定義はフェルミ粒子の生成消滅演算子  $c^\dagger, c$  を用いて

$$\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \rangle \quad (1.11)$$

$$\Delta_{\sigma',\sigma}^*(-\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}',\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger \rangle \quad (1.12)$$

である。この式から超伝導秩序変数  $\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k})$  が電子間相互作用  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  と密接に関係していることが分かる。また、生成消滅演算子に対して  $c^\dagger \rightarrow c^\dagger e^{-i\theta}$ ,  $c \rightarrow c e^{i\theta}$  のゲージ操作をした際に、対演算子の統計平均  $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle$  および  $\langle c c \rangle$  が不変でない点、つまり磁性体とは違って  $U(1)$  ゲージ対称性を破っている点が特徴である。これは超伝導状態で巨大な数の粒子が位相を揃えていることを意味しており、電子対がボーズ凝縮した状態を表している。ちなみに強磁性体の秩序変数

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \left( \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle \right) \quad (1.13)$$

では  $U(1)$  ゲージ対称性は保たれるが、 $SU(2)$  のスピン回転対称性が破られる。

### 実空間でみた超伝導秩序変数

実空間では超伝導秩序変数は  $r$  と  $r'$  の座標にある電子の間に働く相互作用  $V(r - r')$  を使って

$$\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle c_{\mathbf{r}',\sigma'} c_{\mathbf{r},\sigma} \rangle \quad (1.14)$$

$$\Delta_{\sigma',\sigma}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}',\sigma'}^\dagger \rangle \quad (1.15)$$

と定義できる。 $\langle c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}',\sigma'}^\dagger \rangle$  は対を生成させる演算子の期待値、すなわちクーパー対の期待値を表しており、秩序変数はそれと電子間相互作用  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  の積の形をとる。 $\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  を  $r - r'$  の関数として式 (1.14) をフーリエ変換してみると

$$\begin{aligned} \Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k}) &= \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

となり、式 (1.11) と同じ形になる。ここで、

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (1.17)$$

$$\langle c_{\mathbf{r},\sigma'} c_{\mathbf{r},\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \langle c_{\mathbf{k}'',\sigma'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \rangle e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}'} = \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \rangle e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (\because \mathbf{q} = 0) \quad (1.18)$$

を用いた。電子対のエネルギー幅  $\delta E$  ( $\sim v_F \delta p$ ) はギャップサイズ  $2\Delta$  程度なので、不確定性原理 ( $\delta p \cdot \delta x \sim \hbar$ ) からクーパー対はコヒーレンス長  $\xi \sim \hbar v_F / (2\Delta)$  程度の広がりを持つ<sup>\*2)</sup>。

<sup>\*2)</sup> BCS 理論によれば Pippard のコヒーレンス長は  $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$  である。一方、GL 理論で用いられる  $\xi(T)$  は  $T_c$  で発散し、臨界磁場  $H_c(T)$  と磁場侵入長  $\lambda(T)$  を用いて  $\xi(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi H_c(T)\lambda(T)}$  あるいは  $\xi^2(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi H_c^2(T)}$  と書ける ( $\Phi_0$  は磁束量子)。低温では  $\xi_0 \approx \xi(T)$  が良く成り立つ。

### 1.3 BCS 理論によるギャップ方程式の導出

#### – Key points –

- ▷ BCS 理論では相互作用する 2 電子系ハミルトニアンにゲージ対称性を破る平均場近似を適用する
- ▷ 超伝導状態における準粒子 (クーパー対を壊して励起) は Bogoliubov 準粒子で記述される
- ▷ BCS 理論により導かれるギャップ方程式を解けば超伝導秩序変数を決定できる

以下、BCS 理論に倣って超伝導秩序変数  $\Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k})$  を導出してみよう。一般に相互作用する電子系のハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\mathbf{k},\mathbf{k}') c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\sigma'}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \quad (1.19)$$

第 1 項が電子の運動エネルギー、第 2 項が  $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')$  のフーリエ変換から  $\mathbf{q} = 0$  を仮定して得られた弱結合近似<sup>\*3)</sup> の電子間相互作用である ( $n(\mathbf{r})$  は粒子数演算子)  $\langle c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\sigma'}^{\dagger} \rangle$  と  $\langle c_{-\mathbf{k},\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} \rangle$  を平均場として選び (ゲージ対称性の破れを仮定) 揺らぎの 2 次の項 ( $c^{\dagger} c^{\dagger} - \langle c^{\dagger} c^{\dagger} \rangle$ ) ( $cc - \langle cc \rangle$ ) を落として式 (1.19) のハミルトニアンを整理すると

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma,\sigma'} \left[ \Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\sigma'}^{\dagger} + \text{h.c.} \right] - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma,\sigma'} \Delta_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\sigma'}^{\dagger} \rangle \quad (1.20)$$

と書きかえられる。ここで、式 (1.11)、(1.12) の超伝導秩序変数が登場した。

では、式 (1.20) のハミルトニアンを解いてみよう。ここで問題を簡略化するために BCS 理論に倣って、 $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) = 0$ ,  $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta(\mathbf{k})$  のスピン一重項超伝導を仮定する。ユニタリー行列を用いて Bogoliubov 変換

$$\begin{pmatrix} c_{\mathbf{k},\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

を行えば ( $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ ) 式 (1.20) のハミルトニアンは  $\hat{U}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}$  として

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} & c_{-\mathbf{k},\downarrow} \end{pmatrix} \hat{U}(\mathbf{k}) \hat{U}^{\dagger}(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & \Delta(\mathbf{k}) \\ \Delta^*(\mathbf{k}) & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \hat{U}(\mathbf{k}) \hat{U}^{\dagger}(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k},\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} + \text{const.} \quad (1.22)$$

$$= E_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} & \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

と対角化できる<sup>\*4)</sup>。 $\alpha_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k},\sigma}$  はクーパー対を壊して励起される固有エネルギー  $E_{\mathbf{k}}$  の準粒子の数を表し、 $E_{\mathbf{k}}$  は  $\langle \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle = 0$  となる  $T = 0$  の基底エネルギーである。この準粒子は Bogoliubov 準粒子と呼ばれ、超伝導状態の準粒子として知られる。その準粒子の励起エネルギーは

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (1.24)$$

であり、フェルミ面上 ( $\xi_{\mathbf{k}} = 0$ ) では  $E_{\mathbf{k}} = |\Delta(\mathbf{k})|$  となる。すなわち、 $\Delta(\mathbf{k})$  は準粒子の励起エネルギーのギャップであり、クーパー対を壊すには  $2|\Delta(\mathbf{k})|$  のエネルギーが必要になる。Bogoliubov 準粒子がフェルミ統計  $\langle \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle = f(E_{\mathbf{k}}) = 1/[\exp(\beta E_{\mathbf{k}}) + 1]$  に従うことを思い出すと、式 (1.21) より

$$\langle c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle = -\frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E_{\mathbf{k}}} \left( 1 - \langle \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle - \langle \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle \right) = -\frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (1.25)$$

となる。これを式 (1.11) に代入すればギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k},\mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (1.26)$$

が導かれる。このギャップ方程式を解くことで超伝導秩序変数を決定することができ、 $\Delta(\mathbf{k}) \neq 0$  の解が存在すれば超伝導が発現することを意味する。

<sup>\*3)</sup> 電子間相互作用の周波数依存性を無視しており、遅延効果を考慮していない。代わりに相互作用が弱いことを仮定して、引力の働くエネルギー範囲にカットオフエネルギーを導入している [15]。

<sup>\*4)</sup> 対角化の条件から  $|u_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2}(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}})$ ,  $|v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2}(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}})$  が得られ、 $E_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} [(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2 / (2E_{\mathbf{k}}) \tanh(E_{\mathbf{k}}/2k_{\text{B}}T)]$  である。基底状態  $\Psi_{\text{g}}$  は準粒子の真空状態であるので、任意の  $\mathbf{k}$  について  $\alpha_{\mathbf{k},\uparrow} \Psi_{\text{g}} = 0$ ,  $\alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} \Psi_{\text{g}} = 0$  が要請され、真空状態を  $|0\rangle$  とすれば  $\Psi_{\text{g}} = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle$  と書ける。

## 1.4 非従来型超伝導への拡張：ギャップ関数の行列表記

### – Key points –

- ▷ ハミルトニアンがスピンに依存する項を持つ場合、スピン空間を扱える行列表記が便利である
- ▷ ギャップ関数はスピン空間の  $2 \times 2$  行列で記述できる
- ▷ スピン三重項超伝導のギャップ関数は  $d$  ベクトルを用いて表記すると都合がよい

これまではスピンに依存しない相互作用を仮定してきたが、より一般的な議論をするためにスピン揺らぎなど準粒子のスピンに依存する相互作用も扱いたい。そこで、§1.3 で用いたスピンに依存しない相互作用  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  の代わりに  ${}^3\text{He}$  の超流動をうまく説明したスピンに依存する相互作用  $V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を用いることにしよう [14]。この相互作用は  $(\mathbf{k}, \alpha; -\mathbf{k}, \beta)$  の粒子対を  $(\mathbf{k}', \gamma; -\mathbf{k}', \delta)$  に遷移する相互作用を表しており、フェルミ統計より  $V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V_{\beta,\alpha,\gamma,\delta}(-\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V_{\alpha,\beta,\delta,\gamma}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}') = V_{\delta,\gamma,\beta,\alpha}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  の対称性に従う。スピン空間での回転に対して不変な場合には、

$$V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + V_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}')(\boldsymbol{\sigma})_{\alpha\delta} \cdot (\boldsymbol{\sigma})_{\beta\gamma} \quad (1.27)$$

のように書ける。ここで、 $\boldsymbol{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$  は Pauli 行列であり、

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

である。式 (1.27) の第 2 項はスピンの揺らぎを媒介として働く相互作用であり、 $\mu_0\boldsymbol{\sigma}$  の磁気モーメントを持つ準粒子が  $\delta r$  離れた位置に存在する  $\mu_0\boldsymbol{\sigma}'$  の準粒子から受ける分子場によって生じるエネルギー変化から導出される [4, 14]。式 (1.27) によれば、スピン一重項超伝導は  $V = V_1 - 3V_2$ 、スピン三重項超伝導は  $V = V_1 + V_2$  であり<sup>\*5)</sup>、スピン揺らぎを媒介にしたポテンシャル  $V_2 (< 0)$  はスピン三重項状態を安定化させる傾向にある。これまでの議論では  $V_2 = 0$  を仮定していたことに相当する。

### ハミルトニアンの行列表示

上記のようなスピンに依存する相互作用を持つ場合、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} c_{-\mathbf{k},\beta}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}',\gamma} c_{\mathbf{k}',\delta} \quad (1.29)$$

このときの平均場ハミルトニアンはスピンに依存した項を含むので、スピン空間を扱える行列表記で以下のように書くと便利である。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} & c_{\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} & c_{-\mathbf{k},\uparrow} & c_{-\mathbf{k},\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_0 & \hat{\Delta}(\mathbf{k}) \\ \hat{\Delta}^*(\mathbf{k}) & -\xi_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k},\uparrow} \\ c_{\mathbf{k},\downarrow} \\ c_{-\mathbf{k},\uparrow}^{\dagger} \\ c_{-\mathbf{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

ここで、 $\hat{\sigma}_0$  は  $2 \times 2$  の単位行列であり、超伝導ギャップ関数  $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$  はスピン空間の  $2 \times 2$  行列

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

で記述される。また、4 種類の超伝導秩序変数およびその複素共役は次のように定義される。

$$\Delta_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma,\delta} V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{-\mathbf{k}',\gamma} c_{\mathbf{k}',\delta} \rangle \quad (1.32)$$

$$\Delta_{\beta,\alpha}^*(-\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\gamma,\delta} V_{\delta,\gamma,\beta,\alpha}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}',\delta}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}',\gamma}^{\dagger} \rangle \quad (1.33)$$

フェルミ粒子の反対称性により、ギャップ関数はその転置行列と  $\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = -\hat{\Delta}^t(-\mathbf{k})$  の関係にある。

<sup>\*5)</sup>  $(\boldsymbol{\sigma})_i \cdot (\boldsymbol{\sigma})_j$  をスピン一重項状態の  $|\phi_{i,j}^s\rangle = (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$  に作用させると  $(\boldsymbol{\sigma})_i \cdot (\boldsymbol{\sigma})_j |\phi_{i,j}^s\rangle = -3|\phi_{i,j}^s\rangle$  になる。 $V_1$  はスピン変化を伴わないが、 $V_2$  はスピンの変化を伴うことが分かる。

### スピン一重項超伝導のギャップ関数

スピン一重項超伝導の場合は  $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) = 0$ 、 $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})$  となるので

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \psi(\mathbf{k}) \\ -\psi(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} = i\hat{\sigma}_y\psi(\mathbf{k}) \quad (1.34)$$

と表現される。ちなみにスピン成分が反対称なので、 $\psi(\mathbf{k}) = \psi(-\mathbf{k})$  となる。このギャップ関数を用いてエネルギー固有値を求めると式 (1.24) が導かれる。

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\psi(\mathbf{k})|^2} \quad (1.24)$$

### スピン三重項超伝導のギャップ関数

スピン三重項超伝導の場合はクーパー対がスピン 1 の自由度を持つので、式 (1.3)-(1.5) のようにスピン状態の基底が 3 つ存在する。それらをスピン空間での回転操作に便利な基底

$$\hat{x} = |S_x = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (1.35)$$

$$\hat{y} = |S_y = 0\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (1.36)$$

$$\hat{z} = |S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.37)$$

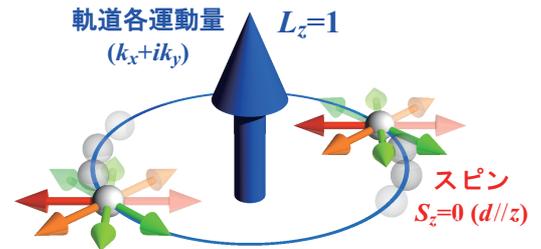


図 1.1:  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \hat{z}(k_x + ik_y)$  の電子対の概念図。

に取り換えて

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k})|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \sqrt{2}[d_x(\mathbf{k})\hat{x} + d_y(\mathbf{k})\hat{y} + d_z(\mathbf{k})\hat{z}] \quad (1.38)$$

の関係を満たすベクトル  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (d_x(\mathbf{k}), d_y(\mathbf{k}), d_z(\mathbf{k}))$  を導入すると、対称性に基づいた議論をする際に都合がよい。この基底の取り換えは、 $l = 1$  の軌道状態の 3 つの基底を球面調和関数を用いた  $Y_{1\pm 1}$ ,  $Y_{10}$  から  $Y_{1\pm 1} = \sqrt{3/8\pi}(k_x \pm ik_y)$ ,  $Y_{10} = \sqrt{3/4\pi}k_z$  の関係を満たすフェルミ面上の方向ベクトル  $(k_x, k_y, k_z)$  に基底を取り換えることに対応する。 $\mathbf{d}$  ベクトルが  $\hat{x}$  方向を向いていれば、 $x$  軸と垂直方向を向くスピンの対を形成していると考えれば分かりやすい。この  $\mathbf{d}$  ベクトルを用いてギャップ関数を表現すると、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\hat{\sigma}_y, \quad (1.39)$$

となる。スピン成分が対称なので  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(-\mathbf{k})$  の関係を満たすことが要請される。このギャップ関数を用いてハミルトニアンを解けば、ユニタリー状態 ( $\hat{\Delta}(\mathbf{k})\hat{\Delta}^*(\mathbf{k}) \propto \hat{\sigma}_0$ ) のエネルギー固有値は

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k})} \quad (1.40)$$

と求められる。例えば、 $^3\text{He}$  超流動の A 相は  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \hat{z}(k_x \pm ik_y)$  (図 1.1) と表現され、クーパー対のスピンの  $z$  軸に垂直な方向を向いていること、およびエネルギーギャップが  $|\Delta(\mathbf{k})|^2 = |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{d}^*(\mathbf{k})| = |\Delta_0|^2(k_x^2 + k_y^2)$  と北極・南極 ( $k_x = k_y = 0$ ) にポイント状のゼロを持つ異方的な構造をしていることが知られている。

### 空間反転対称性が破れた超伝導のギャップ関数

結晶の空間反転対称性が破れている場合にはパリティが保存されないため、スピン一重項とスピン三重項のクーパー対が混成する。例えば、Rashba 型の強いスピン軌道相互作用によってフェルミ面が 2 つに分裂する場合、同一バンド内でのみ電子対を形成すると仮定すれば、ギャップ関数はスピン一重項超伝導のスカラー秩序変数  $\psi(\mathbf{k})$  とスピン三重項超伝導のベクトル秩序変数  $\mathbf{d}(\mathbf{k})$  を用いて

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = [\psi(\mathbf{k}) + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}]i\hat{\sigma}_y \quad (1.41)$$

と書ける [16, 17]。ただし、 $\mathbf{d}$  ベクトルが反対称スピン軌道相互作用ベクトルと平行であることを仮定した。このとき、分裂した 2 つのフェルミ面上のギャップ  $\Delta_+$  と  $\Delta_-$  は以下のように書ける。

$$|\Delta_{\pm}(\mathbf{k})| = \left| \psi(\mathbf{k}) \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k})| \right| \quad (1.42)$$

## 2 超伝導ギャップ対称性について

### 2.1 線形化ギャップ方程式の解 (異方性がない場合)

#### – Key points –

- ▷ 系が等方的な場合、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  は球面調和関数  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  を用いて展開できる
- ▷ 球面調和関数で展開した  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を線形化ギャップ方程式に代入すると  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta^{(l,m)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  が解となる
- ▷ 軌道量子数  $l$  の中で最も高い  $T_c$  を持つ秩序変数  $\Delta^{(l,m)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  (縮重度は  $2l+1$ ) の超伝導が実現する
- ▷ 軌道量子数  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  の超伝導をそれぞれ  $s$  波、 $p$  波、 $d$  波、 $f$  波、 $\dots$  と呼ぶ

具体的にどのような超伝導秩序変数が現れるのかを知るために、ギャップ方程式 (1.26) を解いてみよう。式 (1.26) では  $E_{\mathbf{k}}$  の中にも  $\Delta(\mathbf{k})$  が含まれているので非線形な積分方程式となっている。そこで  $\Delta(T) \rightarrow 0$  となる  $T \simeq T_c$  を考えることにして\*6)、線形化したギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2\xi_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{\xi_{\mathbf{k}'}}{2k_B T}\right) \quad (2.1)$$

を用いることにする。通常クーパー対はフェルミ面近傍の電子で構成されるので、波数  $\mathbf{k}$  の足し合わせはフェルミ面近傍 ( $|\xi_{\mathbf{k}}| < E_c$ ) に制限し、 $\sum_{\mathbf{k}'}$  として表現した。式 (2.1) のギャップ方程式を解くためには  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  の情報が不可欠である。今、クーパー対はフェルミ面近傍の電子で構成されているので、球状のフェルミ面を仮定すれば相互作用を  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(k_F \hat{\mathbf{k}}, k_F \hat{\mathbf{k}}')$  と近似することができる。ここで  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$  は単位ベクトルであり、この近似は  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を2つの単位ベクトル  $\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}'$  の間の角度  $\theta$  のみの関数として扱うことに相当する。つまり、式 (1.27) の  $V_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 、 $V_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  はいずれも球面調和関数を用いて以下のように展開できる。

$$V_{1,2}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \sum_l (2l+1) V_{1,2}^{(l)} P_l(\cos \theta) = -4\pi \sum_l V_{1,2}^{(l)} \sum_m Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}') \quad (2.2)$$

ここで、 $P_l(x)$  はルジャンドル関数であり、 $V_{1,2}^{(l)} > 0$  のときに引力となるように係数の符号を決めた。 $V_1, V_2$  が球面調和関数で展開できるので、 $V_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を球面調和関数で展開しても一般性を失わない。ギャップ方程式 (2.1) に球面調和関数を用いて展開した  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を代入すると、それぞれの  $(l, m)$  に対して独立なギャップ方程式が得られ、

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta^{(l,m)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.3)$$

が解となる\*7)。超伝導転移温度は常伝導状態のフェルミ面での状態密度  $N_0$  を用いて

$$1 = N_0 V^{(l)} \int_{-E_c}^{E_c} d\xi \frac{1}{2\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_B T_c^{(l)}}\right) \quad (2.4)$$

から求めることができ、

$$k_B T_c^{(l)} \simeq 1.13 E_c \exp\left(-\frac{1}{N_0 V^{(l)}}\right) \quad (2.5)$$

と書ける。この中で最も高い  $T_c$  を持つ軌道各運動量  $l$  の秩序変数が超伝導を実現する\*8)。このとき、 $V^{(l)}$  が磁気量子数  $m$  によらないため  $m = -l, -l+1, \dots, l$  の  $(2l+1)$  個の秩序変数が縮退する。一般に、超伝導は軌道量子数  $l$  に応じて  $s$  波 ( $l=0$ )、 $p$  波 ( $l=1$ )、 $d$  波 ( $l=2$ )、 $f$  波 ( $l=3$ )、 $\dots$  と呼ばれる。スピン成分が  $\chi(\sigma, \sigma') = -\chi(\sigma', \sigma)$  のスピン一重項超伝導では軌道成分のパリティが偶となる  $l=0, 2, 4, \dots$  の状態、 $\chi(\sigma, \sigma') = \chi(\sigma', \sigma)$  のスピン三重項超伝導では軌道成分のパリティが奇の  $l=1, 3, 5, \dots$  の状態が許される。従来型の BCS 超伝導は §2.3 で解説するように、 $l=0$  の  $s$  波超伝導である。また、超伝導ではないが空間的に等方的な超流動  $^3\text{He}$  の粒子対は  $Y_{1m}(\hat{\mathbf{k}})$  ( $m = -1, 0, 1$ ) の線型結合で記述される  $p$  波状態 ( $l=1$ ) にあることが知られている\*9)。

\*6) つまり、 $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \rightarrow \xi_{\mathbf{k}}$  と近似する。

\*7) 式 (2.3) と  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -4\pi \sum_{l'} V^{(l')} \sum_{m'} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}')$  を式 (2.1) に代入し、 $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$  (球面調和関数の直交関係) を用いて式を整理すれば確かに解の形になっていることが確認できる。その両辺を  $\Delta^{(l,m)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  で割れば、式 (2.4) が得られる。尚、式整理の際に波数  $\mathbf{k}'$  の和をエネルギー  $\xi$  に対する積分に置き換えた。

\*8)  $T < T_c^{(l)}$  ではギャップ方程式の非線形項により異なる  $(l, m)$  の成分が結合する。しかしながら式 (2.5) によれば  $T_c$  に対して  $V^{(l)}$  はその逆数が指数関数的に効いてくる。したがって、通常は  $l$  が異なれば  $T_c^{(l)}$  も大きく異なり、その影響は無視できる。

\*9)  $^3\text{He}$  超流動の高温高圧下 A 相では、スピン揺らぎの効果により  $Y_{1m}(\hat{\mathbf{k}})$  の3重縮退が破れて  $Y_{1\pm 1}(\hat{\mathbf{k}})$  のみの状態 (ABM 状態) が実現する [4]。

## 2.2 ギャップ対称性の分類 (異方性がある場合)

### - Key points -

- ▷ ギャップ対称性は結晶の属する点群の既約表現で分類され、多くの場合ノード構造から秩序変数を絞り込める
- ▷ スピン自由度を持つスピン三重項超伝導では、クーパー対に対するスピン軌道相互作用も考慮する必要がある

空間的に等方的な系では  $\Delta(\mathbf{k})$  が  $(2l+1)$  重に縮退する軌道量子数  $l$  の状態  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  の線型結合 ( $m = -l, -l+1, \dots, l$ ) で記述できることを前節で述べた。本節では、強い異方性のある実際の結晶においてどのようなギャップ対称性の超伝導が実現するのかについて考えてみたい。

まずは対称操作について考えよう。超伝導秩序変数はハミルトニアンのもつ対称性のもとで一定の変換性を示し、等方的な系での対称操作の群は、球 (3次元空間) の任意の軸についての回転対称操作  $SO(3)$ 、空間反転対称操作  $\mathcal{P}$ 、スピン空間での回転対称操作  $SU(2)$ 、時間反転対称操作  $\mathcal{T}$ 、 $U(1)$  ゲージ対称操作の各群により構成され

$$G = SO(3) \otimes \mathcal{P} \otimes SU(2) \otimes \mathcal{T} \otimes U(1) \quad (2.6)$$

と表せる。連続的な回転対称性がある等方的な系では量子数  $(l, m)$  が無限に存在するので、超伝導秩序変数は  $T_c$  の最も高い量子数の状態  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$  にユニークに決まった。一方、実際の結晶では結晶場の異方性により回転対称性が破れるので、

$$G = G \otimes SU(2) \otimes \mathcal{T} \otimes U(1) \quad (2.7)$$

と結晶の点群  $G$  を用いて対称操作の群が書き換えられる。この群は離散的な回転対称性しか持たないので有限の量子数  $(l, m)$  しか許されない。そのため軌道量子数  $l$  の秩序変数における  $2l+1$  重の縮退は解け、程度の差こそあるが異なる  $l$  の状態も混成するようになる。その混成の仕方は結晶が属する点群  $G$  の既約表現によって分類される [18]。

点群の既約表現には「 $A_{1g}$ 」や「 $B_{2g}$ 」のようなMulliken記号がよく用いられる。1次元表現では、主軸の  $C_n$  軸まわりに  $2\pi/n$  回転させたときに元と重なれば「 $A$ 」、元と反対称になれば「 $B$ 」と表現される。2次元表現の場合には「 $E$ 」、3次元表現の場合には「 $T$ 」で表現される。下付きの数字には、主軸に垂直な  $C_2$  軸 (もしくは主軸を含む対称面) に対して対称であれば「1」、反対称であれば「2」がつき、さらに対称中心が反転対称 (gerade) のときに「 $g$ 」、反転反対称 (ungerade) のときに「 $u$ 」がつく。Mulliken 記号の他に「 $\Gamma_1$ 」や「 $\Gamma_5$ 」のようなBethe記号が用いられることもある。

### スピン一重項超伝導の分類

$D_{4h}$  の対称性を持つ正方晶でスピン一重項超伝導が起きた場合の秩序変数の分類を表1にまとめた。図2.1には  $k = k_0(\sin\theta_k \cos\phi_k, \sin\theta_k \sin\phi_k, \cos\theta_k)$  におけるそれぞれのギャップサイズをフェルミ球上に3次元プロットした。表1の一番右の列にまとめたように、それぞれの既約表現の超伝導ギャップは特徴的なノード構造を持つ。 $B_{1g}$  と  $B_{2g}$  はどちらも縦ラインノードが4本であるが、フェルミ面上に現れる位置が異なっており、前者は  $\langle 110 \rangle$  方向、後者は  $\langle 100 \rangle$  方向である。したがって、フェルミ面上におけるノードのタイプと位置を明らかにできれば、ギャップ対称性をかなり絞り込むことができる。ただし、ノードの位置にフェルミ面がなければフルギャップのように見えることもあるので、フェルミ面のトポロジーも併せて考慮する必要がある。また、結晶の対称性に守られない偶発的なノードも起こりうることに注意したい。例えば、 $A_{1g}$  対称性に属する  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0(\cos k_x + \cos k_y)$  や  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 \cos k_x \cos k_y$  は偶発的なノードを持つことがあり (図2.1参照)、実際に一部の鉄系超伝導体でこうした  $s_{\pm}$  型超伝導の可能性が議論されている [19, 20]。

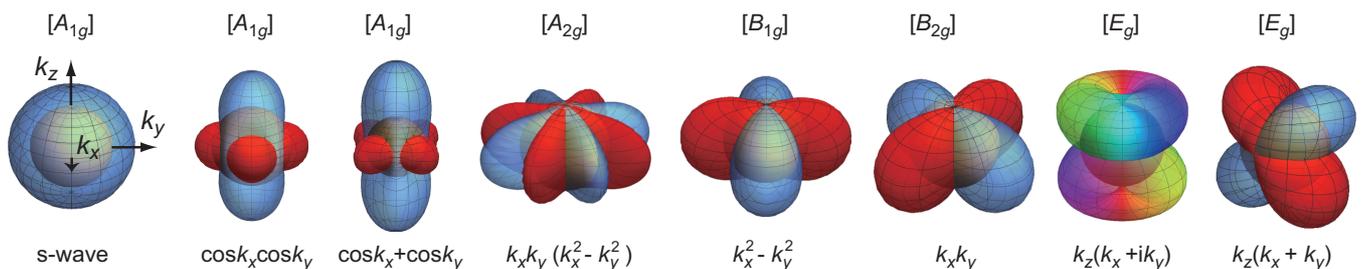


図 2.1: 球状のフェルミ面上に描いた様々な対称性の超伝導ギャップ構造。

Bethe	Mulliken	超伝導秩序変数	球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ で表記した秩序変数	ノード
$\Gamma_1^+$	$A_{1g}$	$a_1 + a_2(3k_z^2 - 1)$	$a_1 Y_{00}(\hat{\mathbf{k}}) + a_2 Y_{20}(\hat{\mathbf{k}})$	なし
$\Gamma_2^+$	$A_{2g}$	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$	$Y_{4-4}(\hat{\mathbf{k}})$	8L <sub>V</sub>
$\Gamma_3^+$	$B_{1g}$	$k_x^2 - k_y^2$	$Y_{22}(\hat{\mathbf{k}}) + Y_{2-2}(\hat{\mathbf{k}})$	4L <sub>V</sub>
$\Gamma_4^+$	$B_{2g}$	$k_x k_y$	$Y_{22}(\hat{\mathbf{k}}) - Y_{2-2}(\hat{\mathbf{k}})$	4L <sub>V</sub>
$\Gamma_5^+$	$E_g(1, \pm i)$	$k_z(k_x \pm ik_y)$	$[Y_{21}(\hat{\mathbf{k}}) - Y_{2-1}(\hat{\mathbf{k}})] \pm i[Y_{21}(\hat{\mathbf{k}}) + Y_{2-1}(\hat{\mathbf{k}})]$	L <sub>H</sub> + 2P
$\Gamma_5^+$	$E_g(a_3, a_4)$	$k_z(a_3 k_x + a_4 k_y)$	$a_3[Y_{21}(\hat{\mathbf{k}}) - Y_{2-1}(\hat{\mathbf{k}})] + a_4[Y_{21}(\hat{\mathbf{k}}) + Y_{2-1}(\hat{\mathbf{k}})]$	L <sub>H</sub> + 2L <sub>V</sub>

表 1:  $D_{4h}$  対称性の正方晶におけるギャップ対称性の分類 (スピン三重項超伝導の場合)。一般に実現し易い低次の秩序変数のみをまとめた。「Bethe」と「Mulliken」の欄にはそれぞれの記号で既約表現を示した。「ノード」の欄には対称性に守られたノードのタイプと数をまとめた。L<sub>V</sub>、L<sub>H</sub>、P はそれぞれ縦ラインノード、水平ラインノード、ポイントノードを意味し、その前に付く数字はそれらの数を表す。 $a_i$  は秩序変数の重みを表す係数。

### スピン三重項超伝導の分類

原子番号の大きい  $f$  電子系などでは結晶場や有効的な  $E_F$  に比べてスピン軌道相互作用が強いため、まず 1 電子状態のスピンが上向きと下向きスピンの線型結合になる。このとき結晶に空間反転対称性があれば全角運動量  $J$  がよい量子数となるので、擬スピン  $J$  が対凝縮したと考えれば良い。問題はクーパ対がスピン軌道相互作用を強く受ける場合である。スピン三重項超伝導は  $S = 0$  とスピン自由度を持たないため、パリティが保存されていればスピン軌道相互作用の影響を受けることはない。一方、スピン三重項超伝導では  $S = 1$  のスピン自由度を持つのでスピン軌道相互作用が重要となり、スピン空間での回転が独立でなくなるためスピン自由度も含めてギャップ対称性を分類する必要が出てくる。対称操作としては  $SU(2)$  が  $G$  に吸収され、軌道とスピンの両成分が変更を受ける。例えば正方晶でスピン三重項超伝導が起きた場合、スピン軌道相互作用が十分弱ければギャップ対称性は表 2 のように分類されるが [10, 21]、強ければ表 3 のように分類される [18, 21]。 $d$  ベクトルは後者では常にある方向に固定されるが、前者では磁場によって回転する。クーパ対のスピン軌道相互作用は電子系と違って弱いこともあるようなので、慎重な判断が求められる。

Bethe	Mulliken	超伝導秩序変数	ノード
$\Gamma_1^-$	$A_{1u}$	$k_x k_y k_z (k_x^2 - k_y^2)$	L <sub>H</sub> + 8L <sub>V</sub>
$\Gamma_2^-$	$A_{2u}$	$a_1 k_z + a_2 k_z (5k_z^2 - 3)$	L <sub>H</sub>
$\Gamma_3^-$	$B_{1u}$	$k_x k_y k_z$	L <sub>H</sub> + 4L <sub>V</sub>
$\Gamma_4^-$	$B_{2u}$	$k_z (k_x^2 - k_y^2)$	L <sub>H</sub> + 4L <sub>V</sub>
$\Gamma_5^-$	$E_u(1, \pm i)$	$a_3(k_x \pm ik_y) + a_4[k_x(k_x^2 - 3k_y^2) \pm ik_y(k_y^2 - 3k_x^2)]$ $+ a_5[k_x(5k_z^2 - 1) \pm ik_y(5k_z^2 - 1)]$	2P

表 2:  $D_{4h}$  対称性におけるギャップ対称性の分類とノード構造 (スピン三重項超伝導でスピン軌道相互作用が弱い場合)。秩序変数を複数成分の線型結合で表しているが、一般には高次の成分は混ざりにくく低次の成分が実現しやすい。

Bethe	Mulliken	超伝導秩序変数	ノード
$\Gamma_1^-$	$A_{1u}$	$a_1 \hat{z} k_z + a_2 (\hat{x} k_x + \hat{y} k_y)$	なし
$\Gamma_2^-$	$A_{2u}$	$a_3 (\hat{x} k_y - \hat{y} k_x) + a_4 (\hat{x} k_y + \hat{y} k_x) (k_x^2 - k_y^2)$	2P
$\Gamma_3^-$	$B_{1u}$	$a_5 (\hat{x} k_x - \hat{y} k_y) + a_6 \hat{z} k_z (k_x^2 - k_y^2)$	2P
$\Gamma_4^-$	$B_{2u}$	$a_7 (\hat{x} k_y + \hat{y} k_x) + a_8 \hat{z} k_x k_y k_z$	2P
$\Gamma_5^-$	$E_u(1, \pm i)$	$\hat{z} (k_x \pm ik_y)$	2P

表 3:  $D_{4h}$  対称性におけるギャップ対称性の分類とノード構造 (スピン三重項超伝導でスピン軌道相互作用が強い場合)。

## 2.3 電子間引力とギャップ対称性

### – Key points –

- ▷ ギャップ対称性を明らかにすれば電子間引力の正体も解明に向けて大きく前進する
- ▷ BCS 理論では格子揺らぎを介した等方的な電子間引力を仮定して  $s$  波ギャップが導かれる
- ▷ 有効質量が大きくなる強相関電子系ではギャップにノードが出来やすい
- ▷ フェルミ面上で  $\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) < 0$  が満たされれば、波数  $Q$  のスピン揺らぎが電子間引力となりうる

ギャップ方程式 (1.26) を見れば明らかなように、ギャップ対称性  $\Delta(\mathbf{k})$  は電子間相互作用  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を色濃く反映する。したがって、ギャップ対称性を明らかにすれば電子間引力の正体も解明に向けて大きく前進することになる。本節では、(1) 格子揺らぎを電子間引力とする従来型 BCS 超伝導、(2) 強相関電子系で期待される異方的超伝導、(3) スピン揺らぎを電子間引力とするエキゾチック超伝導に焦点を絞って解説したい。

### (1) 格子揺らぎを電子間引力とする従来型 BCS 超伝導

従来型 BCS 理論では等方的に働く電子格子相互作用が電子間引力として採用され、以下の仮定がなされた。

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \begin{cases} -|V_0| & (|\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D \text{ のとき}) \\ 0 & (\text{それ以外のとき}) \end{cases} \quad (2.8)$$

相互作用のカットオフエネルギー  $E_c$  はデバイエネルギー  $\hbar\omega_D$  である。式 (2.8) をギャップ方程式 (1.26) に代入すれば、 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  が波数方向に依らないのでギャップ関数も波数方向に依存しないフルギャップの  $s$  波型 ( $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta = \text{定数}$ ) が導かれる<sup>\*10)</sup>。ギャップ方程式 (1.26) で  $T \rightarrow 0$  の低温極限を考えれば  $\Delta(T = 0) = 2\hbar\omega_D \exp[-1/N_0|V_0|]$  が得られ、 $T \rightarrow T_c$  の高温極限 ( $\Delta \rightarrow 0$  と近似) を考えれば式 (2.5) の  $T_c$  の表式  $k_B T_c \simeq 1.13\hbar\omega_D \exp[-1/N_0|V_0|]$  が得られる。さらに、それらの比をとることで  $\Delta(0)/k_B T_c \simeq 1.76$  という  $\omega_D$  に依らない定数が得られる。この物質に依らない定数は BCS 理論の重要な帰結であり、多くの超伝導体で近い値が報告されている。1.76 よりも大きな  $\Delta(0)/k_B T_c$  を持つ超伝導体もしばしば報告されるが、それらは強結合超伝導体と呼ばれ強い電子格子相互作用の効果が示唆される。例えば相互作用によって準粒子に有限の寿命が生じれば、寿命の効果によって  $T_c$  が下げられる一方、絶対零度のギャップはあまり影響を受けないので<sup>\*11)</sup>、 $\Delta(0)/k_B T_c$  が 1.76 より大きな値を示すことがある。こうした強結合効果を取り入れた  $T_c$  の表式として MacMillan の式<sup>\*12)</sup> がよく知られている [22]。また、BCS 超伝導体の特徴として、 $T_c$  がデバイ周波数  $\omega_D$  に比例することが挙げられる。言い換えれば、 $\omega_D$  は同位体質量  $M$  と  $\omega_D \propto 1/\sqrt{M}$  の関係にあるので、格子揺らぎを介した BCS 超伝導体では  $T_c$  と  $M$  の間に  $T_c \propto 1/\sqrt{M}$  の関係が成り立つと期待される。

ここでクーパー対の期待値を反映する超伝導秩序変数の軌道成分について考えてみよう。 $\Delta(\mathbf{k})$  を対電子の相対座標に関してフーリエ変換すれば

$$\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (2.9)$$

と表せる。 $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta$  の  $s$  波ギャップの場合には、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  のときに  $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  が最も大きくなるので同一サイトにいる電子同士が最も対を組み合わせやすいことが分かる。電子が同じサイトに存在すれば強いクーロン斥力が働くので、同一サイトの電子が対を形成することは奇妙に思われるかもしれない。しかし、格子揺らぎによる遅延効果を考えればクーロン斥力は対形成の邪魔にはならないことが容易に理解できる。伝導電子が固体中を運動した場合を考えよう。電子は負の電荷を持つので結晶中の陽イオンが引き寄せられて格子が歪む。その格子が歪んで生じた電荷の偏りに、負の電荷を持つ別の伝導電子が引き寄せられて実効的な電子間引力が働く。通常金属ではフェルミ速度が  $10^8$  cm/s 程度、デバイ振動数は  $10^{13}$  s<sup>-1</sup> 程度なので、格子が歪む間に元の伝導電子は  $1000 \text{ \AA}$  進むことになる。それに対して遮蔽されたクーロン相互作用が働く範囲はせいぜい  $1 \text{ \AA}$  程度であり、同一サイトの電子が対を組むとはいっても十分な電子間距離が確保されており、クーロン斥力は回避できる。

\*10) ただし、 $|\xi_{\mathbf{k}}| > \hbar\omega_D$  のときは  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ 。

\*11) 一般に準粒子の寿命は温度が下がると長くなるため。

\*12) MacMillan の  $T_c$  公式は、電子格子相互作用の有効な強さ  $\lambda$  と遅延効果によって弱められたクーロン斥力の効果  $\mu^*$  を用いて

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

と書かれる。強結合 ( $\lambda > 1$ ) にしていくと  $T_c$  は飽和するため、通常金属ではせいぜい  $T_c \sim 40 \text{ K}$  が限界と予想された (BCS の壁) [22]。近年、超高压下硫化水素で  $T_c \sim 200 \text{ K}$  の従来型超伝導が発見されたが [23]、強結合かつ水素の高いデバイ周波数により高い  $T_c$  が実現したと思われる。

## (2) 強相関電子系で期待される異方的超伝導

強相関電子系、特に  $f$  電子を含む重い電子系では前述の事情が一変し、格子揺らぎを介した対形成が難しくなる。仮に伝導電子の有効質量が通常金属の 1000 倍近く増強されたとしよう。すると伝導電子は  $10^5$  cm/s 程度でゆっくりと運動するようになり、格子が歪む間に僅か  $1 \text{ \AA}$  しか進めなくなる。したがって、格子揺らぎによる遅延効果の恩恵が十分に受けられず、クーロン斥力を回避できない<sup>\*13)</sup>。そのため、同一サイトでは対を組まず空間的に離れた電子と対を組む方が好ましくなる。同一サイトの電子と対を組まない条件は、 $r = r'$  で秩序変数  $\Delta(r - r')$  がゼロになれば良いので、式 (2.9) より

$$\sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.10)$$

であることが分かる。すなわち、フェルミ面上で  $\mathbf{k}$  を変化させたときに  $\Delta(\mathbf{k})$  が符号を変えるような異方的超伝導、例えば  $l = 1$  ( $p$  波) や  $l = 2$  ( $d$  波) などの高次の秩序変数による超伝導であれば、対電子が同一サイトに存在する確率がゼロとなりクーロン斥力を回避できる。こうした非  $s$  波超伝導では、特定の場合を除けば<sup>\*14)</sup> 表 1-3 に示したようにある波数  $\mathbf{k}$  で超伝導ギャップがゼロになる「ノード」を持つ。§4.1 で解説するように、ノードの有無は比熱などの物理量の温度変化から検証することができ、多くの強相関電子系で実際にノードの存在を支持する実験結果が得られている。

## (3) スピン揺らぎを電子間引力とするエキゾチック超伝導

格子揺らぎを媒介とした従来型  $s$  波超伝導以外の例として、スピン揺らぎで発現するエキゾチック超伝導を紹介しよう。スピン揺らぎによる電子間相互作用はスピナー重項超伝導の場合、

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \simeq \frac{3}{2} U^2 \chi_s(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad (2.11)$$

と近似できる [25, 26]。  $U$  は同一サイトでのクーロン斥力、 $\chi_s(\mathbf{q})$  は相互作用の効果を取り入れたスピン磁化率である。ある  $Q$  ベクトルで  $\chi_s(\mathbf{q})$  が大きなピークを持つとすれば、式 (2.11) はフェルミ面上で波数が  $Q$  だけ異なる準粒子間に強い斥力が働くことを意味する。簡単のため、 $\chi_s(\mathbf{q}) \sim \delta(\mathbf{q} - Q)$  と近似してギャップ方程式 (1.26) に代入すれば、

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &\sim - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{3}{2} U^2 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - Q) \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T}\right) \\ &\sim - \frac{3U^2}{4E_{\mathbf{k}+Q}} \Delta(\mathbf{k} + Q) \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}+Q}}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

が得られる。式 (2.12) 右辺の  $(U^2/E_{\mathbf{k}+Q}) \tanh(E_{\mathbf{k}+Q}/2k_B T)$  は常に正なので、 $\Delta(\mathbf{k}) \neq 0$  の解を持つ条件は、

$$\Delta(\mathbf{k}) \Delta(\mathbf{k} + Q) < 0 \quad (2.13)$$

である。つまり、フェルミ面上で波数  $Q$  だけ変化させたときに符号を変えるような秩序変数であればスピン揺らぎは有効的な電子間引力として働くことができる。図 2.2 に概念図を示すように、銅酸化物高温超伝導体では  $Q = (\pi, \pi)$  のスピン揺らぎを介した  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導、一部の鉄系高温超伝導体では電子面とホール面を結ぶ  $Q = (\pi, 0), (0, \pi)$  ベクトルのスピン揺らぎを介した  $s_{\pm}$  型超伝導<sup>\*15)</sup> の可能性が議論されている。

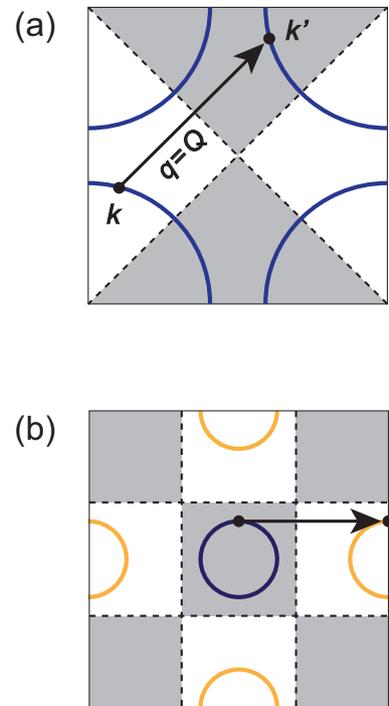


図 2.2: (a) 銅酸化物および (b) 鉄ヒ素系の高温超伝導体を想定したフェルミ面 (太い実線) とギャップ関数の位相変化の概念図。(a) は  $d_{x^2-y^2}$  波、(b) は  $s_{\pm}$  型のギャップ関数を仮定した。破線でギャップ関数が符号を変える場所 (すなわちノード)、色でギャップ関数の符号を表現した。フェルミ面上で  $Q$  ベクトル (矢印) だけ離れた準粒子はギャップの符号を反転させている様子が分かる。

\*13) 従来型  $s$  波でもクーロン斥力効果を取り込むと  $r \sim r'$  でクーバー対の期待値がやや下がるが、コヒーレンス長  $\xi \sim \hbar v_F / (2\Delta)$  が長いために電子間距離を広げれば比較的速やかにクーバー対の期待値は回復した [24]。一方、重い電子系では  $\xi$  が短くなるので相対的にクーバー対の期待値は回復しにくくなり、クーロン斥力の影響を強く受ける傾向にある。

\*14) 例えば、超流動  $^3\text{He}$  の B 相 (BW 状態) の秩序変数は  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{x}k_x + \hat{y}k_y + \hat{z}k_z$   $\Delta(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -k_x + ik_y & k_z \\ k_z & k_x + ik_y \end{pmatrix}$  の  $p$  波状態であるがギャップにノードは持たない。

\*15) 軌道揺らぎを介した  $s_{++}$  型超伝導 (ギャップの符号反転を伴わない) の可能性も指摘されている [27]。軌道揺らぎの  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  への寄与は柳有起氏による本夏の学校テキスト [28] に詳しい解説がある。

## 2.4 ギャップ対称性解明へのアプローチ

### – Key points –

- ▷ クーパー対のスピ成分は、超伝導状態のスピ磁化率を直接観測できるナイトシフトの実験から検証できる
- ▷ クーパー対の軌道成分は、磁場角度回転比熱測定をはじめ様々な実験からアクセスできる

ギャップ対称性を解明するためには超伝導秩序変数のスピ成分と軌道の成分それぞれを実験から明確にする必要がある。本節では、クーパー対のスピ成分・軌道成分にアクセスできる代表的な研究手法について紹介したい。

### クーパー対のスピ成分

クーパー対のスピ成分に関しては、超伝導状態のスピ磁化率  $\chi_s$  を直接観測できるナイトシフト (Knight shift) の実験が強い証拠を与える。ナイトシフトとは電子が核の位置に作る磁場によって共鳴磁場がシフトする現象であり、NMR や偏極中性子散乱、スピ偏極させた  $\mu\text{SR}$  の実験から調べられる。超伝導反磁性の寄与が支配的な通常の磁化率測定とは異なり、原子核をプローブとした局所的な磁化率測定と言える。スピ三重項超伝導の場合には  $S = 0$  なので  $T \rightarrow 0$  で  $\chi_s \rightarrow 0$  となる。すなわち、いずれの磁場方向でもクーパー対のスピは磁場方向に偏極できないため、ナイトシフトは  $T_c$  以下でクーパー対の形成と共に減少する。一方、スピ三重項超伝導の場合には  $d$  ベクトルと磁場の関係に依存する。 $d \parallel H$  であればスピ三重項超伝導と同様に  $\chi_s$  は減少するが、 $d \perp H$  であればクーパー対のスピが磁場方向に偏極できるので、ナイトシフトは常伝導状態と比べて変化しない<sup>\*16)</sup>。したがって、超伝導状態でナイトシフトが変化しなければスピ三重項超伝導の可能性が大きく高まる。ただし、ヴァンブレック磁化率<sup>\*17)</sup> や超伝導反磁性も測定に寄与するので、それらの影響を吟味した上で慎重に判断する必要がある。また、スピ軌道相互作用が弱い場合には  $d$  ベクトルが磁場で回転する可能性があることにも注意したい。

別の方法として、パウリ常磁性による対破壊効果からクーパー対のスピ成分を推察することもできる。 $S = 0$  のスピ三重項超伝導の場合には、磁場中でゼーマンエネルギーの利得  $[\chi_n - \chi_s(T)]H^2/2$  が<sup>\*18)</sup> 超伝導凝縮エネルギー  $H_c^2(T)/8\pi = (1/2)N_0\Delta^2(T)$  より大きくなると、超伝導を壊してスピを偏極させることが知られている。このゼーマン効果による対破壊はパウリ常磁性効果と呼ばれる。パウリ常磁性効果が起きる磁場  $H_P$  はゼーマンエネルギーと凝縮エネルギーが等しくなる磁場で与えられるので、

$$H_P(T) = \frac{\sqrt{2}\Delta(T)}{g\mu_B\sqrt{1 - \chi_s(T)/\chi_n}} \quad (2.14)$$

と書ける。スピ三重項超伝導の場合には、 $d \perp H$  であれば  $\chi_s(T) = \chi_n$  なので  $H_P = \infty$  であり、パウリ常磁性による対破壊は生じない<sup>\*19)</sup>。したがって、実際の測定で得られた低温  $H_{c2}$  が  $H_P$  を大きく超えていれば<sup>\*20)</sup> スピ三重項超伝導の可能性が一気に高まる。実際に実験を行う上では軌道対破壊効果で決まる上部臨界磁場  $H_{c2}^{\text{orb}}$  との比較が参考になる。WHH 理論 [29] によれば  $H_{c2}^{\text{orb}}$  は  $T_c$  における温度磁場相図の傾きから

$$H_{c2}^{\text{orb}}(T=0) \sim -0.7T_c \left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T \sim T_c} \quad (2.15)$$

と見積もられる。実際の測定で得られた低温  $H_{c2}$  が式 (2.15) の見積もりと比べて明らかに低く、 $H_P$  程度に抑えられているようであれば、その方向にはクーパー対のスピが偏極できないことが強く示唆される。またパウリ常磁性効果が十分強ければ、低温  $T \lesssim 0.58T_c$  で磁場中の超伝導相転移が 2 次ではなく 1 次転移になることが理論的に予言されている [30]。実際に CeCoIn<sub>5</sub> では低温で  $H_{c2}$  が強く制限されたところで超伝導 1 次相転移が発見されており、パウリ常磁性効果の強いスピ三重項超伝導体として良く理解されている [31, 32]<sup>\*21)</sup>。

<sup>\*16)</sup>  $d = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$  のような場合には、いずれの磁場方位でも  $\chi_s$  は減少するが低温で有限の値をとる。例えば  $H \parallel z$  に磁場をかけると、 $|\uparrow\uparrow\rangle$  と  $|\downarrow\downarrow\rangle$  の  $\chi_s$  は変化しないが、 $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$  の  $\chi_s$  はゼロに向かう。式 (1.35)-(1.37) の表記を用いれば、 $\hat{x}$  と  $\hat{y}$  の  $\chi_s$  は変化せず、 $\hat{z}$  の  $\chi_s$  のみゼロに向かうので  $\chi_s$  は  $\chi_n$  の 1/3 だけ減少する。

<sup>\*17)</sup> 外部磁場による摂動効果で基底状態に励起状態が弱く混成し、磁場と同じ方向に磁化が生じる現象。通常は温度に依存しない磁化率であり、 $T_c$  以下でも変化しない。

<sup>\*18)</sup> 常伝導状態のスピ磁化率  $\chi_n$  は  $g$  因子と状態密度  $N_0$  を用いて  $\chi_n = (1/2)g^2\mu_B^2N_0$  である。

<sup>\*19)</sup>  $d \parallel H$  の場合には、クーパー対のスピが磁場と垂直方向を向いているのでパウリ常磁性による対破壊効果が起き得る。

<sup>\*20)</sup> BCS 理論の  $\Delta(0) = 1.764k_B T_c$  と  $\chi_s(0) = 0$ 、自由電子の  $g = 2$  を代入すれば目安となる評価式  $\mu_0 H_P(0) = 1.86T_c$  が得られる (磁場の単位はテスラ)。

<sup>\*21)</sup> 最近、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> でも  $H \parallel ab$  の磁場下で低温  $H_{c2}$  の制限を伴う超伝導 1 次相転移が発見された [33-35]。ところが、ナイトシフトの実験結果は Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> がスピ三重項超伝導体であることを支持しており [36, 37]、パウリ常磁性効果は許されない。これらの実験事実を矛盾なく説明する良いシナリオは今のところ見当たらず、クーパー対のスピ成分の決定が簡単な問題でないことが窺える。

## クーパー対の軌道成分

クーパー対の軌道成分に関しては、§2.2 で解説したようにフェルミ面上に開く超伝導ギャップのノード構造を明らかにすることが重要となる。ノードのタイプや有無は比熱、熱伝導率、核磁気緩和率、磁場侵入長などの物理量の温度変化を調べればある程度判断することができる。さらに超伝導ギャップにおけるノードの位置を調べるには磁場角度回転の比熱・熱伝導率測定が強力な研究手法の一つである。詳しい原理は第4章で述べるが、簡潔に言えばバルク量である比熱や熱伝導率から低エネルギー準粒子励起の磁場方位依存性を調べることでノード方向を特定できる。比熱は重いバンド、熱伝導率は熱を運ぶ軽いバンドの準粒子の寄与を主に反映するので、これらの測定は多バンドの超伝導ギャップ構造も調べられる相補的な研究手法となっている。準粒子状態密度はギャップの絶対値に依存するので、これらの手法からギャップの符号変化までとらえることは残念ながら出来ない。しかし、我々はノードの周りでギャップの符号が変化することを知っているの、ギャップゼロの位置を明らかにすればギャップの符号も推察することができる。

超伝導ギャップ構造は他にも様々な実験から決定することができる。例えば、中性子小角散乱実験 (small-angle neutron scattering: SANS) などから渦糸構造を観測して、渦糸格子の配向する軸方向からノード方向を決める手法が挙げられる [38–40]。また、角度分解光電子分光測定 (angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) からバンド毎の超伝導ギャップを選択的に観測する手法も開発されている [41]。他に手軽な方法として  $H_{c2}$  の異方性からノード位置を推察する方法もあるが、 $v_F$  の異方性やパウリ常磁性効果などの影響も受けやすいため、議論が複雑化する傾向にある [42, 43]。

超伝導ギャップの符号変化をとらえる実験手法としては、銅酸化物高温超伝導体のギャップ対称性の解明に大きく貢献したジョセフソン  $\pi$  接合を用いた位相干渉効果の実験が有名である [44]。しかしながら、ジョセフソン接合の作成に高度な技術を要するため、報告例は多くない。別の手段として、中性子非弾性散乱実験による磁気共鳴ピークの観測が挙げられる [45, 46]。§2.3 で紹介したスピン揺らぎを介した超伝導の場合、波数  $q = Q$  における中性子非弾性散乱に  $T_c$  以下で  $E \sim 2|\Delta|$  のエネルギー領域にシャープなピークが現れることが期待される。したがって磁気共鳴ピークが観測されれば、スピン揺らぎを介したエキゾチック超伝導 (ギャップの符号変化を伴う) の有力な証拠となりうる。ただし、ギャップの符号変化がなくても非弾性散乱ピークが生じる機構も提唱されており、確実な証拠とまでは言えないようである [47]。他に、走査型トンネル分光法 (scanning tunneling spectroscopy: STS) でギャップの符号変化にも敏感な準粒子干渉パターンを調べ、そのフーリエ変換からギャップ対称性を検証する手法が開発されている [48]。最近では重い電子系超伝導体への応用例も報告された [49, 50]。また、ギャップの符号が変化する異方的超伝導では非磁性不純物に対して  $T_c$  が敏感に変化するので [51]、試料依存性 [52] や元素置換 [53]、電子線照射による点欠陥導入 [54] などの効果も参考になる。

## 時間反転対称性の破れ

エキゾチック超伝導には時間反転対称性を破るものが存在する。例えば、クーパー対の軌道成分が  $k_x \pm ik_y$  や  $k_z(k_x \pm ik_y)$  のように複数の秩序変数が縮退した状態にあり、複素共役をとったときに元と一致しない場合がそれにあたる。この新たな超伝導状態は、虚部の符号 (ギャップ位相) が正 (左巻き) と負 (右巻き) の 2 通りが許されるのでカイラル超伝導とも呼ばれ、 $T_c$  以下では時間反転対称性の破れに伴い自発的な内部磁場を発生させる。したがって、この自発的內部磁場を実験から検知できればカイラル超伝導の有力候補となる。例えば、Kerr 効果や  $\mu$ SR、走査型のホールプローブや SQUID、ジョセフソン接合を用いた実験などから時間反転対称性の有無を調べることができる。時間反転対称性の破れた超流動・超伝導の有力候補として、 $^3\text{He}$  超流動の A 相、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{UPt}_3$ 、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  などが挙げられる。

カイラル超伝導では 2 つの状態があるためカイラルドメインを形成する。例えば  $k_x \pm ik_y$  のカイラル  $p$  波の場合、秩序変数の軌道成分は  $k_x + ik_y$  と  $k_x - ik_y$  が共に存在し、ドメイン壁を作って住み分ける。前者と後者の内部磁場は互いに逆向きなので、ミクロなプローブで見ると内部磁場は存在するが、複数ドメインをとらえるようなマクロなプローブで見ると一見内部磁場が無いかのように見えてしまう点に注意を要する [55]。近年では、カイラルドメイン壁の運動を対象とした研究 [56] やカイラル超伝導揺らぎに着目した研究 [57, 58] が展開されており、新たな研究テーマも開拓されつつある。未だカイラル超伝導体の候補物質は少なく、この分野は発展途上と言えよう。

複数の秩序変数が縮退している場合、超伝導多重相を持つことも特徴の一つである<sup>\*22)</sup>。例えば、磁場や圧力歪みなどにより結晶の対称性を下げて秩序変数の縮退を解けば、超伝導相内部に相転移が期待される (例えば  $k_x + ik_y$  から  $k_x$  への相転移)。しかしながら、現実の系で超伝導多重相が見出された例は少なく、前述の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  や  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  でも確立されていない<sup>\*23)</sup>。数少ない例として、 $\text{UPt}_3$  の超伝導多重相が有名である [60]。他に、U サイトを部分的に Th で置換した  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$  でも超伝導 2 段転移が報告されており [61, 62]、ギャップ対称性の解明が待たれている。

<sup>\*22)</sup> 時間反転対称性の破れが必要条件ではないことに注意したい。例えば  $p$  波超伝導の  $(k_x + ik_y)\hat{z}$  と  $k_x\hat{y} + k_y\hat{x}$  はいずれも超伝導多重相を持ち得るが、前者は時間反転対称性を破っているのに対して、後者は時間反転対称性を破っていない。

<sup>\*23)</sup>  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では以前、磁場中で超伝導 2 段転移が報告されたが [59]、最近の高純度な微小結晶を用いた測定では単一の 1 次相転移しか観測されなかった [34, 35]。おそらく、以前観測された 2 段転移は結晶中のモザイク構造に起因するものと思われる。

### 3 比熱の基礎と測定法

#### 3.1 比熱に関する基礎知識

##### – Key points –

- ▷ 比熱測定では電子比熱だけでなく格子比熱や核比熱も一緒に測るため、余分な寄与を差し引く必要がある
- ▷ 電子比熱  $C_e$  は温度  $T$  に比例し、その傾きは伝導電子の状態密度に比例する
- ▷ デバイ模型の格子比熱  $C_{ph}$  は低温で  $T^3$  に比例し、高温では温度に依存しない Dulong-Petit の法則を満たす
- ▷ 極低温測定では核比熱  $C_n$  が大きくなる傾向にあり、核スピン分裂が小さい範囲では  $C_n \propto H^2/T^2$  に従う

比熱  $C$  はある熱量  $\delta'Q$  を準静的に与えたときの温度上昇  $\delta T$  から

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta'Q}{\delta T} \quad (3.1)$$

と定義される。熱力学の第一法則より系の体積  $V$  が一定の過程では<sup>\*24)</sup>

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (3.2)$$

であり ( $C_V$  は定積比熱)、内部エネルギー  $U$  の温度  $T$  微分という重要な意味を持つ熱力学量である。しばしば「比熱」の代わりに「熱容量」が用いられるが、前者は示強変数、後者は示量変数という違いがあるだけで定性的な振る舞いは同じである。一般に固体の比熱には、(i) 電子比熱、(ii) 格子比熱、(iii) 核比熱、(iv) 磁気比熱などの寄与が含まれる。本節では、(i)-(iii) に焦点を絞り、それぞれの特徴を簡単に紹介する。

##### (i) 電子比熱

自由電子モデルを採用すれば、温度を 0 K から  $T$  まで熱したときの単位体積当たりの内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = \int_{-E_F}^{\infty} (E + E_F) N(E) f(E, T) dE - \int_{-E_F}^0 (E + E_F) N(E) dE \quad (3.3)$$

と状態密度  $N(E)$  を用いて表されるので、電子比熱の表式

$$C_e = \frac{dU}{dT} = \int_{-E_F}^{\infty} E N(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \quad \left( \because E_F \int_{-E_F}^{\infty} N(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE = E_F \frac{\partial n}{\partial T} = 0 \right) \quad (3.4)$$

が得られる [63]。  $\partial f / \partial T$  はフェルミ面近傍でのみ大きな値を持つので  $N(E) \sim N_0$  と近似して

$$C_e \approx \frac{\pi^2}{3} N_0 k_B^2 T \quad (= \gamma T) \quad (3.5)$$

と書ける。これにより電子比熱は温度に比例し、電子比熱係数  $\gamma$  を実験から決めれば常伝導状態のフェルミ面での状態密度  $N_0$  を評価できることが分かる。

##### (ii) 格子比熱

固体 1 mol 中に  $r$  個の原子を含む  $N_A$  個の基本単位格子が存在する場合、1 mol あたりの格子比熱はデバイ近似により

$$C_{ph} = 9r N_A k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.6)$$

で与えられる [63]。デバイ温度  $\Theta_D$  は物質固有のデバイ遮断周波数  $\omega_D$  を用いて  $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$  である。この式を見れば格子比熱はどの物質でも定性的には同じであり、実験から  $\Theta_D$  を決めれば良いことが分かる。 $T \gg \Theta_D$  の高温領域では式 (3.6) は  $C_{ph} = 3r N_A k_B$  となり、温度に依存しない Dulong-Petit の法則を満たす。一方、 $T \ll \Theta_D$  の低温極限では

$$C_{ph} = \beta T^3 = \frac{12\pi^4}{5} r N_A k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (3.7)$$

が得られ、格子比熱は温度の三乗に比例する。 $\Theta_D$  は  $T^3$  の係数より決められる。

以上のように、普通の金属では低温で  $C = \gamma T + \beta T^3$  に従うことが良く知られている。格子比熱は高温で支配的な寄与を示すが、十分低温 ( $T \lesssim 1$  K) にすれば  $T^3$  で減衰し電子比熱に比べて無視できるようになる。

\*24) 通常、固体の比熱測定からは定圧比熱  $C_P$  が得られる。両者の差は熱力学関係式から線膨張率  $\alpha$ 、体積弾性率  $B$  を用いて  $C_P - C_V = 9\alpha^2 B V T$  と表され、熱膨張が大きい限り低温でその差は無視できる。

## (iii) 核比熱

試料が核スピン  $I$ 、天然存在比  $n_a$  の原子核を含む場合、それぞれの原子核が 1 mol あたり  $n_a R \ln(2I + 1)$  の巨大なエントロピーを持つ。この  $(2I + 1)$  個に縮退した核スピンの状態は、(a) 外部磁場や (b) 核電気四重極モーメントと電場勾配の相互作用、(c) 磁気秩序による内部磁場などによって縮退が解け、低温でショットキー型の比熱を示す。このような比熱を核比熱と呼び、低温測定でしばしば観測される。超伝導準粒子の性質を調べるには準粒子状態密度と関係のある電子比熱が重要なので (§3.2 を参照)、核比熱の寄与が大きい場合には正しく差し引かなければならない。ここでは (a) と (b) の場合を簡潔に解説する。(c) に関しては他の文献 [64, 65] に詳しい解説があるのでそちらをご参照願いたい。

まず、核スピン  $I$  が (a) 外部磁場  $H$  を感じた場合を考えよう。ゼーマンエネルギーは  $E_m = -g_N m \mu_N H$  で表せる。ここで  $g_N$  は核  $g$  因子、 $m$  は磁気量子数 ( $m = -I, -I+1, \dots, I$ )、 $\mu_N$  は核磁子である。化合物 1 mol あたり核スピン  $I$  を持つ原子核の数を  $N$  とすると、

自由エネルギーは  $F = -Nk_B T \ln \sum_{m=-I}^I \exp(-E_m/k_B T)$  であり、核比熱はブリルアン関数  $B_I(x)$  を用いて

$$C_n = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -N\alpha \frac{\partial B_I(\alpha/k_B T)}{\partial T} \quad (3.8)$$

と書ける。ただし  $\alpha = g_N I \mu_N H$  とおいた。通常は核スピンのゼーマン分裂は小さいので高温極限 ( $\alpha \ll k_B T$ ) で近似すれば<sup>\*25)</sup>

$$C_n \simeq N \frac{(g_N \mu_N)^2 I(I+1) H^2}{3k_B T^2} \quad (3.9)$$

が良く成り立つ。具体例として In の核比熱を計算してみると、 $^{113}\text{In}$  ( $I = 9/2$ ,  $\mu = 5.5239\mu_N$ ,  $n_a = 4.29\%$ ) と  $^{115}\text{In}$  ( $I = 9/2$ ,  $\mu = 5.5357\mu_N$ ,  $n_a = 95.71\%$ ) があるので<sup>\*26)</sup>、 $C_n \simeq 13.9(\mu_0 H/T)^2 \mu\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  となる<sup>\*27)</sup>。式 (3.8) を用いて計算した In の核比熱を図 3.1 に示すが、低磁場であれば比較的低い温度まで高温極限の近似が成り立っている。

次に原子核が (b) 電気四重極モーメント  $Q$  を持ち ( $I \geq 1$ )、原子核位置での電場勾配  $q$  と相互作用する場合を考えよう。その核四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \frac{h\nu_Q}{6} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (3.10)$$

で与えられる。 $\nu_Q$  と  $\eta$  はそれぞれ核四重極共鳴周波数 (NQR frequency) と非対称パラメータである<sup>\*28)</sup>。外部磁場がかかると更に  $-g_N \mu_N I \cdot (1 + K) \cdot H$  の項が加わる [66, 67]。例えば  $I = 3/2$ ,  $\eta = 0$  の場合は式 (3.10) のハミルトニアンは容易に解けて、高温極限で比熱は  $C \simeq N h^2 \nu_Q^2 / (4k_B T^2)$  であることが分かる<sup>\*29)</sup>。実際の測定でもゼロ磁場比熱を  $C \propto T^{-2}$  でフィットして差し引ける場合が多い。

まとめると、通常は核スピン分裂は小さいので高温極限の表式

$$C_n \simeq \frac{a_0 + a_1 H^2}{T^2} \quad (3.11)$$

が良い近似となる。したがって、極低温の比熱測定結果を式 (3.11) を用いてフィットし、得られた結果を核比熱として差し引けば大抵の場合は問題ない。フィッティングから得られた係数  $a_1$  が式 (3.9) で求めた係数と良い一致を示せば核比熱を正しく評価できている指標となる<sup>\*30)</sup>。

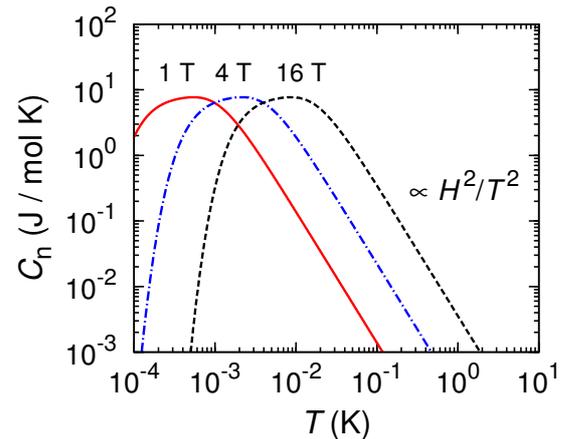


図 3.1: 式 (3.8) を用いて計算した In の核比熱。

\*25)  $B_I(x) = \frac{2I+1}{2I} \coth\left(\frac{2I+1}{2I}x\right) - \frac{1}{2I} \coth\left(\frac{1}{2I}x\right)$ 。  $x \ll 1$  のとき  $B_I(x) \simeq \frac{I+1}{3I}x$  とできる。

\*26) 核スピン  $I$ 、核二重極磁気モーメント  $\mu (= g_N I \mu_N)$ 、天然存在比  $n_a$  の値は理科年表 (2007 年) を参照した。

\*27) 実験結果と比較しやすいように計算結果は SI 単位系で示した。したがって磁場の単位はテスラである。

\*28)  $\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2hI(2I-1)}$  と定義される。電場勾配テンソルを  $V_{ij}$  とすると、 $eq = V_{zz}$ ,  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  で表され、前者は立方対称からのずれ (主軸である  $z$  軸方向の電場勾配) を、後者は軸対称からのずれを反映した量になっている。

\*29) 固有値  $E = \pm h\nu_Q/2$  (それぞれ 2 重に縮退) が得られ、1 mol (原子  $N$  個) あたりの比熱は  $C = \frac{N h^2 \nu_Q^2}{4k_B T^2} \cosh^{-2}(\beta h\nu_Q/2)$  と書ける。

\*30) 例えば、 $T_1$  が比熱測定時間に比べて顕著に長い場合には核スピン緩和が十分に起きず、核比熱の寄与が過小評価されてしまうこともある。

### 3.2 超伝導状態の比熱

#### – Key points –

- ▷ 超伝導状態の電子比熱の温度依存性はギャップ方程式を数値的に解いて得られた  $\Delta(T)$  を用いて計算できる
- ▷ 低温極限では電子比熱は  $N(E=0)$  に比例するが、有限温度になると  $N(E \neq 0)$  からの寄与も無視できない
- ▷ 比熱の温度依存性からギャップ構造を解析するにはマイナーギャップの有無を慎重に判断する必要がある
- ▷ 超伝導状態の電子比熱はエントロピーバランスの式を満たさなければならない
- ▷ 比熱測定や磁化測定から超伝導の熱力学的臨界磁場を求めることができる

式 (1.23) の対角化したハミルトニアンから明らかなように、超伝導状態のエントロピーはフェルミ粒子系のエントロピーと同様の形で書けるので、

$$S = -2k_B \sum_k \left[ f(E_k) \ln f(E_k) + (1 - f(E_k)) \ln(1 - f(E_k)) \right] \quad (3.12)$$

である。したがって  $C = T(\partial S / \partial T)$  の関係から超伝導状態の電子比熱は次のように書ける。

$$C_e(T) = \frac{2}{T} \int_{-E_F}^{\infty} N(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \left( E^2 - \frac{T}{2} \frac{\partial \Delta^2}{\partial T} \right) dE \quad (3.13)$$

ここでは等方的ギャップを仮定し、波数  $k$  の和  $\sum_k$  をエネルギーに対する積分  $\int_{-E_F}^{\infty} N(E) dE$  に置き換えた<sup>\*31)</sup>。超伝導ギャップの温度依存性  $\Delta(T)$  は、ギャップ方程式 (1.26) を数値的に解くことで得られる。実際に BCS 超伝導の  $s$  波ギャップ  $\Delta_{\text{BCS}}(T)$  を計算した結果を図 3.2 に示す。ギャップサイズは低温で温度にほとんど依存せず、弱結合近似では  $1.764k_B T_c$  で一定となる。したがって、 $\Delta(T)$  の温度依存性が無視できる  $T_c$  に比べて十分低い温度領域に限れば比熱は以下のように書き換えられる。

$$C_e(T) \simeq \int_0^{\infty} N(E) \frac{E^2}{k_B T^2} \frac{dE}{\cosh^2(E/2k_B T)} \quad (3.14)$$

ここで、今後の議論で重要となるゼロエネルギーの準粒子状態密度  $N(E=0)$  と低温比熱の関係を確認しておこう。式 (3.14) 中に含まれる関数  $x^2 / \cosh^2(x)$  は  $x \approx 1.20$  にピークを持つことから、比熱は  $E \approx 2.4k_B T$  の準粒子状態密度を主に反映することが分かる。したがって、 $T \rightarrow 0$  の低温極限では比熱は  $N(E=0)$  と比例関係にある。ただし、実際の測定は有限温度で行われるので  $N(E \neq 0)$  からの寄与にも十分注意しなければならない。

図 3.2 の BCS ギャップ  $\Delta_{\text{BCS}}(T)$  を用いて式 (3.13) からフルギャップ超伝導体の比熱  $C_e(T)$  を数値的に求めると、図 3.3 の結果になる。 $T_c$  における比熱の飛びは  $\Delta C / \gamma T_c = 1.43$  であり、 $k_B T \ll \Delta(T=0) (= \Delta_0)$  の低温領域ではエネルギーギャップの影響により指数関数的な温度依存性  $C_e \propto T^{-3/2} \exp(-\Delta_0/k_B T)$  が見られる。これらの振る舞いはそれぞれ高温極限、低温極限の近似をすれば解析的に求めることもできる。

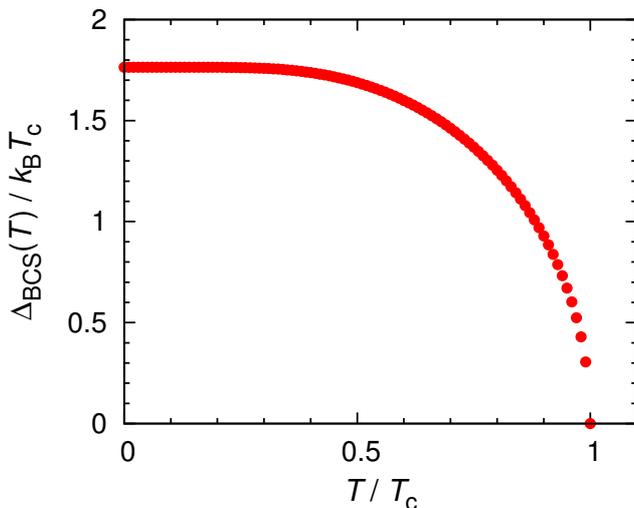


図 3.2: BCS フルギャップ  $\Delta_{\text{BCS}}(T)$  の温度依存性。

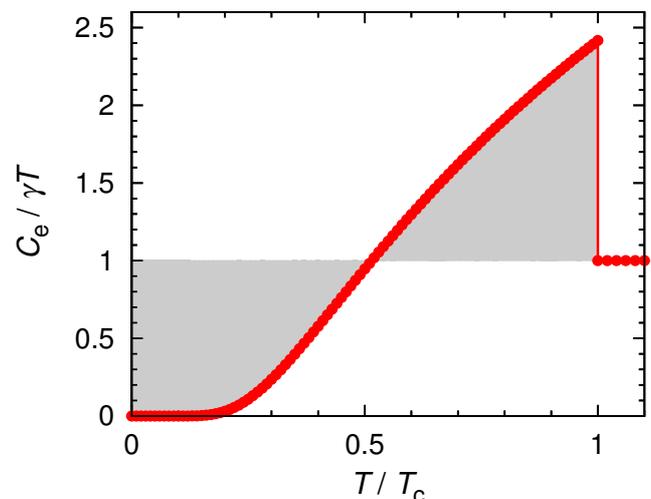


図 3.3: BCS フルギャップ超伝導体の比熱の温度依存性。

\*31) 異方的ギャップ  $\Delta(\phi, \theta)$  の場合、状態密度を  $N(E, \phi, \theta) = N_0 \text{Re}[E / \sqrt{E^2 - |\Delta(\phi, \theta)|^2}]$  として  $\phi, \theta$  に対する角度積分も行う必要がある。

強相関物質では多バンド構造を持つことが珍しくないの  
で、バンド毎に異なるサイズのギャップを持つこともあり  
得る。ここで、比熱に対する多バンド効果の影響について  
考えよう。図 3.4(a) に様々なギャップサイズを用いて計算  
した比熱の温度依存性を示す。計算に用いたギャップは  $\alpha$   
モデル [68] に基づき  $\Delta(T) = (\alpha/\alpha_{\text{BCS}})\Delta_{\text{BCS}}(T)$  とした  
( $\alpha_{\text{BCS}} = 1.76$ )。図 3.4(a) を見ればギャップサイズによっ  
て比熱の振る舞いが大きく変わり、 $\alpha$  値すなわちギャップ  
サイズが小さくなるにつれて  $T_c$  での比熱の飛びが小さく  
なり、比較的低温から比熱が上昇し始めることが分かる。  
これらの結果は、比熱の飛びが主に  $\partial\Delta^2/\partial T$  の大きさに  
決まることと、低温極限で  $C_e \propto T^{-3/2} \exp(-\Delta_0/k_B T)$  と  
なることを考えれば、当然の結果と言える。

多バンド超伝導体の比熱は現象論的に複数のギャップ  
を仮定して計算される [69]。具体例として、状態密度比  
が  $\gamma_1 : \gamma_2 = 65 : 35$  の 2 つのバンドにそれぞれ  $\alpha_1 (= \Delta_1/k_B T_c) = 1.76$  と  $\alpha_2 (= \Delta_2/k_B T_c) = 0.7$  のフルギャ  
ップが開いた場合を考える。この場合の比熱は、図 3.4(a) の  
 $\alpha = 1.76$  と  $0.7$  の結果をそれぞれ  $C_1$ 、 $C_2$  として

$$C_e(T) = C_1(T) \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} + C_2(T) \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (3.15)$$

より計算することができる [69]。得られた計算結果を図  
3.4(b) に示す。中間温度領域では一見フルギャップ的に見  
えないが、マイナーギャップよりも十分低温まで冷却すれ  
ば低温比熱の指数関数的な振る舞いを観測することができ  
る。逆にいえば、多バンド超伝導体の場合にはマイナー  
ギャップよりも十分低温まで測定しなければ誤った結論を  
導いてしまう恐れがあるので注意が必要である。

ここで、比熱に関する熱力学的な関係式について触れておこう。まず、超伝導状態と常伝導状態のエントロピーは  $T_c$   
で一致しなければならないので (2 次相転移の場合)  $C = T(\partial S/\partial T)$  の関係からエントロピーバランスの式

$$\int_0^{T_c} \frac{C_e^{(\text{sc})}(T) - C_e^{(\text{n})}(T)}{T} dT = 0 \quad (3.16)$$

が導かれる。実際の測定でエントロピーバランスの関係が成立していれば、超伝導からの寄与を正しく測れている良い  
根拠となる。常伝導状態の比熱がフェルミ液体的で  $C_e^{(\text{n})}(T) = \gamma T$  であれば、超伝導状態の比熱  $C_e^{(\text{sc})}(T)$  は図 3.3 の網  
掛部の面積を一致させるように振る舞うことが求められる。

次に、超伝導と常伝導状態の自由エネルギーをそれぞれ  $F_{\text{sc}}(T)$ 、 $F_{\text{n}}(T)$  として、熱力学的臨界磁場  $H_c$  と  $F_{\text{sc}}(T) = F_{\text{n}}(T) - H_c^2(T)/(8\pi)$  の関係があることを思い出そう。自由エネルギーとエントロピーが  $dF = -SdT$  の関係にあり、さらに比熱とエントロピーが  $TdS = CdT$  の関係にあるので、以下の関係式が成り立つ。

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = \int_T^{T_c} dT' \int_{T'}^{T_c} \frac{C_e^{(\text{sc})}(T'') - C_e^{(\text{n})}(T'')}{T''} dT'' \quad (3.17)$$

つまり、比熱の測定結果を式 (3.17) に代入すれば  $H_c(T)$  を求めることができる。また、 $H_c$  は磁化曲線からも

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = - \int_0^{H_c} [M_{\text{sc}}(H) - M_{\text{n}}(H)] dH \quad (3.18)$$

の関係式から求めることができる。比熱と磁化の両方の測定からそれぞれ  $H_c(T)$  を決めて両者が良く一致すれば、実験  
データに超伝導以外の余計な寄与が含まれておらず熱力学的にも信頼できる結果となっていることが分かる。さらに、  
Maxwell の関係式より比熱と磁化の間に以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\delta}{\delta H} \frac{C_e(T, H)}{T} = \frac{\delta^2}{\delta T^2} M(T, H). \quad (3.19)$$

こうした熱力学の関係式を検証することで熱力学的に正しい結果であることを示せる点は比熱測定のメリットである。

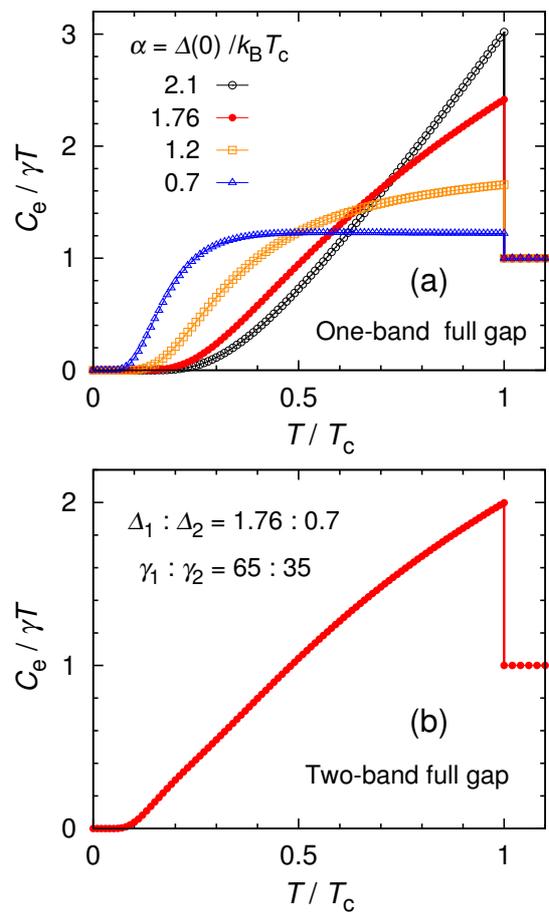


図 3.4: (a)  $\alpha$  モデルを用いて計算した様々なギャップ  
サイズにおける比熱の温度依存性。(b) 2 バンドのフル  
ギャップ模型を用いた比熱の計算結果。

### 3.3 比熱の測定手法：準断熱法と緩和法

#### – Key points –

- ▷ 試料系と熱浴が熱的に弱く結合しているときの熱緩和曲線および比熱の表式は熱平衡方程式を解いて得られる
- ▷ 断熱法・準断熱法では、試料系に一定の熱量を与えたときの温度の飛びから比熱を求める
- ▷ 緩和法では、試料系と熱浴の間の熱抵抗  $R_T = 1/\kappa$  と熱緩和時間  $\tau$  を測定から見積もることにより比熱を得る

比熱は式 (3.1) の定義の通り、完全に断熱された試料系 (図 3.5: 熱抵抗  $R_T = \infty$ ;  $\kappa = 0$ ) に一定の微小な熱量  $\Delta Q$  を加えて、それに伴う温度上昇  $\Delta T$  を測定すれば  $C = \Delta Q/\Delta T$  から求められる。この比熱測定法を「断熱法」と呼び、系を孤立系として記述できる限り潜熱を伴う 1 次相転移の測定にも有効である。

しかしながら、実験室でそのような断熱された測定環境を準備するには技術的な困難を伴い、また冷却に時間を要するなど様々なデメリットがある。そのため多くの場合、試料系と熱浴が熱的に弱く結合しているような準断熱条件下で測定が行われる。温度  $T_0$  に固定された熱浴と熱抵抗  $R_T (= 1/\kappa)$  で弱く結合している試料系について考えよう (図 3.5:  $\kappa \neq 0$ )。式 (3.1) を  $\delta'Q = C\delta T$  と変形して両辺を時間  $t$  で微分すると、

$$\frac{d'Q}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad (3.20)$$

が得られる。試料温度を  $T(t)$ 、試料系に与える単位時間当たりの熱量を  $P(t)$  とすると、熱平衡方程式は

$$P(t) - \kappa[T(t) - T_0] = C \frac{dT}{dt} \quad (3.21)$$

となる。ただし、 $C$  と  $\kappa$  の温度変化が無視できる狭い温度範囲を想定し、試料系に温度勾配の生じない理想的な環境を仮定した (試料内部の熱伝導が良く、試料と試料ステージ間の熱接触が良好)。 $P(t) = P_0$  として  $t \rightarrow \infty$  の極限を考えると、与える熱量と熱浴へ逃げる熱量が釣り合うので式 (3.21) の右辺はゼロになり、以下の関係式が得られる。

$$\kappa = \frac{P_0}{T(t = \infty) - T_0} \left( = \frac{P_0}{\Delta T^{\text{sat}}} \right) \quad (3.22)$$

$T(\infty) = T_0 + \Delta T^{\text{sat}}$ 、 $T(0) = T_0$  を考慮して式 (3.21) の微分方程式を解くと、加熱時の試料温度の時間変化  $T(t)$  は以下のように導かれる。

$$T(t) = T_0 + \Delta T^{\text{sat}} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (\tau = C/\kappa) \quad (3.23)$$

図 3.6 のように試料に単位時間当たり熱量  $P_0$  を  $0 \leq t \leq t_0$  の時間だけ与えた場合を考えよう ( $\Delta Q = P_0 t_0$ )。例えば、試料ステージに取り付けた抵抗値  $R$  の抵抗器に直流電流  $I_0$  を流せば単位時間当たり  $P_0 = I_0^2 R$  の熱量を与えることができる。試料温度は加熱の間に  $T_0$  から  $T_0 + \Delta T$  に上昇し、式 (3.23) より時刻  $t_0$  における温度上昇  $\Delta T$  は

$$\Delta T = \Delta T^{\text{sat}} [1 - \exp(-t_0/\tau)] \quad (3.24)$$

と表すことができる。また、加熱停止後の試料温度の時間変化  $T_{\text{cool}}(t)$  は、式 (3.21) に  $P = 0$  を代入した微分方程式を解けば、

$$T_{\text{cool}}(t) = \Delta T \exp[-(t - t_0)/\tau] + T_0 \quad (3.25)$$

と熱緩和時間  $\tau$  で下降することが分かる。ここで  $T_{\text{cool}}(t_0) = \Delta T + T_0$ 、 $T_{\text{cool}}(\infty) = T_0$  を用いた。式 (3.21) の両辺を  $0 \leq t \leq t_0$  の区間で積分すると、

$$\int_0^{t_0} \{P_0 - \kappa[T(t) - T_0]\} dt = C \int_0^{t_0} \frac{dT}{dt} dt \quad (3.26)$$

なので、式 (3.23) を式 (3.26) に代入して整理すれば以下の比熱の表式が得られる。

$$C = \frac{P_0 t_0}{\Delta T} \frac{\tau}{t_0} [1 - \exp(-t_0/\tau)] \quad (3.27)$$

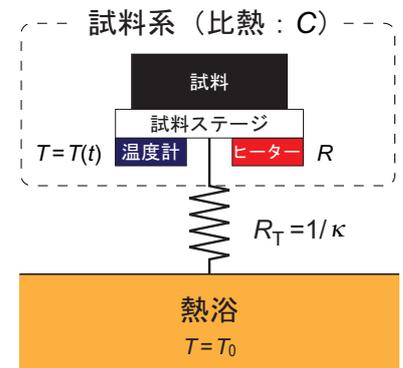


図 3.5: 比熱測定系の模式図。

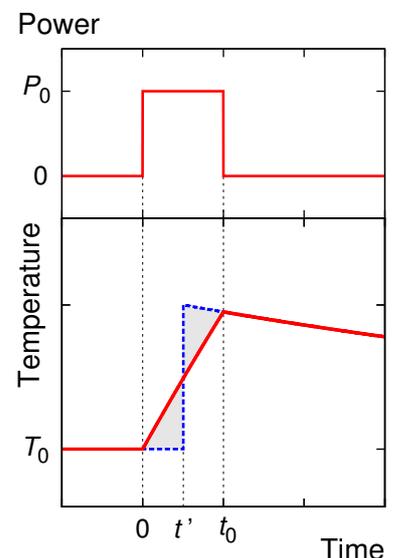


図 3.6: 準断熱法で測定時の熱量  $P$  と試料温度  $T$  の時間変化 (実線)。太い破線は加熱が瞬間的であると仮定したときの温度変化。

試料と熱浴が良く断熱 ( $t_0/\tau \ll 1$ ) されていれば、 $x \ll 1$  のとき  $(1 - e^{-x})/x \approx 1$  を用いて

$$C \approx \frac{P_0 t_0}{\Delta T} \left( = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad (3.28)$$

と近似することができ、断熱法の表式と一致する。一方、断熱性が比較的悪いときには、熱浴に逃げる熱量が多くなり比熱は過大評価される傾向にある。その影響は式 (3.27) の熱緩和に起因する係数を  $\Delta T$  に押しつけることで回避できる。新たに温度の飛び  $\Delta T' = T_{\text{cool}}(t') - T_0$  を定義して、

$$C = \frac{P_0 t_0}{\Delta T'} = \frac{P t_0}{\Delta T \exp[-(t' - t_0)/\tau]} \quad (3.29)$$

と書くことにしよう。これは、ある時刻  $t'$  ( $0 < t' < t_0$ ) において熱量  $\delta Q (= P_0 t_0)$  が瞬間的に与えられ、温度の飛び  $\Delta T'$  が生じたモデルに焼き直されたことに対応する (図 3.6 の太い破線)。この時刻  $t'$  は式 (3.27) と式 (3.29) を比較すれば、「 $T = T_0$  と  $t = t'$  および  $T = T(t)$  で囲まれた面積」と「 $T = T(t)$  と  $t = t'$  および  $T = T_{\text{cool}}(t)$  で囲まれた面積」(図 3.6 網掛部) が等しくなる時刻と一致することが容易に示せる。すなわち断熱条件が良くない場合でも、熱緩和曲線を「等面積の法則」が成り立つ時間  $t'$  まで外挿して  $\Delta T'$  を求めれば、比熱の値を正確に知ることができる。この比熱測定法を「準断熱法」と呼ぶ。ちなみに  $t'$  は  $x = t_0/\tau$  に対して以下の関係にある。

$$t' = t_0 - \tau \ln \frac{t_0/\tau}{1 - \exp(-t_0/\tau)} \approx \frac{t_0}{2} \left( 1 + \frac{1}{12} x + O(x^3) \right) \quad (x \ll 1) \quad (3.30)$$

この関係式から分かるように、 $t_0$  を熱緩和時間  $\tau$  に対して十分短く設定していれば  $t' \sim t_0/2$  として問題ない。

一方、図 3.7 のように熱緩和時間  $\tau$  が短くなると  $\Delta T'$  の正確な見積もりは困難になる。その場合、加熱・冷却時の温度変化をそれぞれ式 (3.23) と式 (3.25) でフィットして  $\tau$  を見積もれば、式 (3.23) で導入した

$$C = \kappa \tau \quad (3.31)$$

の関係式から比熱の値を求めることができる。熱抵抗  $\kappa^{-1}$  は式 (3.22) を用いて加熱時の温度変化から見積もれる。この比熱測定法は「緩和法」と呼ばれ、 $\tau$  が数秒程度まで短くなると準断熱法より精度が出る場合もある。

式 (3.31) の  $\tau$  は別の方法でも見積もることができる。加熱を始めた  $t_0$  秒後に試料温度が十分飽和して熱供給を停止した場合を考えよう。その際の温度変化は式 (3.25) の単一の緩和曲線で書けるとする。式 (3.25) の両辺から  $T_0$  を引いて  $t_0 \leq t < \infty$  の区間で積分を実行すると、

$$\int_{t_0}^{\infty} [T_{\text{cool}}(t) - T_0] dt = \Delta T^{\text{sat}} \tau \quad (3.32)$$

となり (ただし、 $\Delta T = \Delta T^{\text{sat}}$  とした) 式 (3.31) と式 (3.32) より比熱は以下の表式で書ける。

$$C = \frac{\kappa}{\Delta T^{\text{sat}}} \int_{t_0}^{\infty} [T_{\text{cool}}(t) - T_0] dt \quad (3.33)$$

すなわち、 $T = T_{\text{cool}}(t)$  と  $T = T_0$  および  $t = t_0$  で囲まれる面積を求めることで  $\tau$  および比熱の値を知ることができる。この手法は長い  $\tau$  を含む複数の熱緩和時間がある場合に特に有効である。実際に、低温で電子比熱に大きな核比熱が加わったときや、極めて長い緩和時間の磁気秩序を示す物質などで複数の緩和が見られることがある [70, 71]。そのような場合の緩和曲線は

$$\frac{T_{\text{cool}}(t) - T_0}{\Delta T^{\text{sat}}} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp[-(t - t_0)/\tau_n] \quad (3.34)$$

で表され、複数の緩和時間  $\tau_n$  があっても全体の比熱は以下のように式 (3.33) と同様の形で書ける。

$$C_{\text{total}} = \kappa \sum_{n=1}^{\infty} a_n \tau_n = \frac{\kappa}{\Delta T^{\text{sat}}} \int_{t_0}^{\infty} [T_{\text{cool}}(t) - T_0] dt \quad (3.35)$$

以上のように、比較的長い時間の熱緩和が含まれていても、十分長い時間測定を行って熱緩和曲線の面積を求めれば試料の比熱を正しく知ることができる。加熱時の熱緩和曲線でも同様で、以下の式から比熱が求まる。

$$C_{\text{total}} = \frac{\kappa}{\Delta T^{\text{sat}}} \int_0^{t_0} [(T_0 + \Delta T^{\text{sat}}) - T(t)] dt \quad (t_0 \rightarrow \infty) \quad (3.36)$$

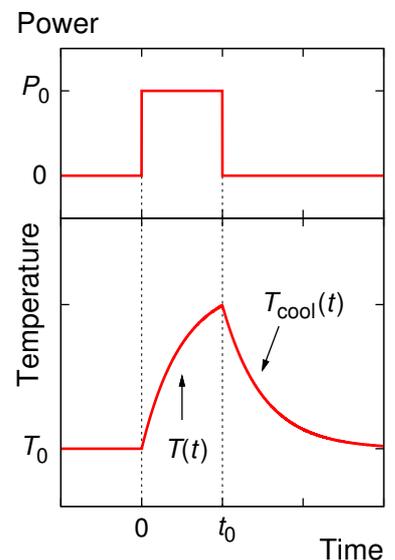


図 3.7: 緩和法で測定時の熱量  $P$  と試料温度  $T$  の時間変化。

### 3.4 比熱の測定手法：交流法

#### – Key points –

▷ 交流法とは、周波数  $\omega$  の交流熱の下での試料温度の振動から比熱を求める手法である（断熱性が悪いときに有効）

熱容量が極めて小さい試料の比熱を測定する場合や、熱浴と試料系間の熱抵抗が比較的小さい圧力下比熱測定などの際には、熱緩和時間  $\tau (= C/\kappa)$  が極めて短くなり ( $\tau < 1$  s)、緩和法での測定も厳しくなる。そのような断熱性の悪い環境では「交流法」と呼ばれる測定法が一般に用いられる。

抵抗値  $R$  のヒーターに正弦波の交流電流  $I(t) = I_0 \cos(\omega t/2)$  を流した場合を考えよう。このとき熱量  $P(t)$  は  $P(t) = P_0 [1 + \cos(\omega t)]$  と書ける ( $P_0 = I_0^2 R/2$ )。熱平衡方程式 (3.21) に試料温度を

$$T(t) = T_{DC} + T_{AC} \cos(\omega t - \phi) \quad (3.37)$$

として代入すると、以下の3つの関係式が導かれる。

$$P_0 = \kappa (T_{DC} - T_0) \quad (3.38)$$

$$\tan \phi = \frac{\omega C}{\kappa} \quad (= \omega \tau) \quad (3.39)$$

$$T_{AC} = \frac{P_0}{\omega C} \frac{1}{\sqrt{1 + 1/(\omega \tau)^2}} \quad (3.40)$$

式 (3.38) は熱量の直流成分による温度上昇の効果で、式 (3.22) と同様の形をとる。すなわち、試料温度は与えた熱量の直流成分により一定の温度上昇を示した上で微小に振動する (図 3.8)。式 (3.39)、(3.40) より

$$C = \frac{P_0}{\omega T_{AC}} \sin \phi \quad \left( = \frac{P_0}{\omega T_{AC}} \frac{1}{\sqrt{1 + 1/(\omega \tau)^2}} \right) \quad (3.41)$$

が導かれ、 $T_{AC}$ 、 $P_0$ 、 $\phi$  を正確に測定することで比熱の値を求めることができる。ただし、測定は  $\sin \phi \sim 1$  の条件下、すなわち  $\omega \tau \gg 1$  で行う

ことが理想であり、 $T_{AC}$  が  $1/\omega$  に比例する周波数域であることが一つの目安になる。この表式は試料内部の緩和時間  $\tau_1$  が無視できるとき ( $\omega \tau_1 \ll 1$ ) に有効であり、そうでない場合には  $\tau_1$  の効果も取り入れた表式を用いる必要がある [72, 73]。

上では交流電流に正弦波を用いたが、代わりに矩形波を用いた場合についても紹介しよう。矩形波の交流電流を流したときに単位時間あたりに与えられる熱量は

$$P(t) = \begin{cases} I_0^2 R & (0 \leq t \leq \pi/\omega) \\ 0 & (\pi/\omega \leq t \leq 2\pi/\omega) \end{cases} \quad (3.42)$$

であり、三角関数を用いて以下のように展開できる。

$$P(t) - \frac{I_0^2 R}{2} = \frac{I_0^2 R}{2} \left[ \frac{4}{\pi} \sin(\omega t) + \frac{4}{3\pi} \sin(3\omega t) + \frac{4}{5\pi} \sin(5\omega t) + \dots \right] \quad (3.43)$$

$$= \frac{I_0^2 R}{2} \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin[(2n-1)\omega t]}{2n-1} \quad (3.44)$$

ロックインアンプでは周期  $\omega$  の成分のみ検出できるので、右辺の和で第一項 ( $n=1$ ) 以外の項を無視すると、

$$P(t) \sim P_0 \left[ 1 + \frac{4}{\pi} \cos(\omega t) \right] \quad (3.45)$$

と近似できる。正弦波を用いたときの  $P(t)$  と比べて交流成分だけが  $1.27 (= 4/\pi)$  倍大きくなっていることが分かる。すなわち、同じ  $T_{AC}$  を発生させるにしても矩形波を用いた方が熱量の直流成分による温度上昇  $T_{DC} - T_0$  を抑えることができ、極低温測定時には特に有効である。熱平衡方程式 (3.21) を解けば  $T_{AC}$  の表式は

$$T_{AC} = \frac{4P_0/\pi}{\omega C} \frac{1}{\sqrt{1 + 1/(\omega \tau)^2}} \quad (3.46)$$

であり、このとき比熱は以下の表式で与えられる。

$$C = \frac{4P_0/\pi}{\omega T_{AC}} \sin \phi \quad \left( = \frac{4P_0/\pi}{\omega T_{AC}} \frac{1}{\sqrt{1 + 1/(\omega \tau)^2}} \right) \quad (3.47)$$

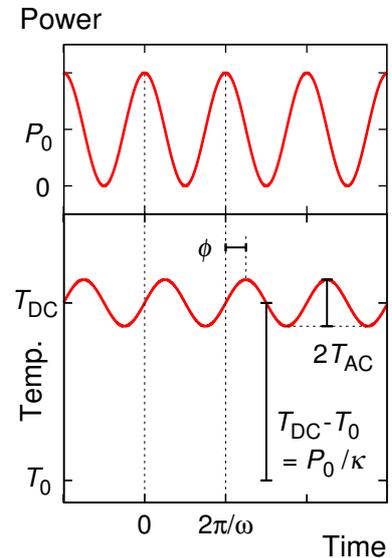


図 3.8: 交流法で測定時の熱量  $P$  と試料温度  $T$  の時間変化。

### 3.5 比熱測定用セルの設計

#### – Key points –

- ▷ アデンダ熱容量を抑えるために、試料用の温度計やヒーター、試料ステージの熱容量は小さい方が好ましい
- ▷ 市販の厚膜チップ抵抗器（単価が数円程度）の中には小型の低温用温度計として優秀なものがある

比熱測定用セルの試料系は、(i) 試料用温度計、(ii) 試料加熱用ヒーター、さらに多くの場合 (iii) 試料ステージで構成される。本節では、感度の良い比熱測定用セルの設計指針について述べたいと思う。

#### (i) 試料用温度計

比熱測定用セルの試料用温度計には抵抗温度計や熱電対などが用いられる。ここでは筆者が用いている抵抗温度計について紹介したい。比熱測定を感度良く行うためには熱容量の小さい小型で抵抗温度変化の大きい温度計が好ましい。抵抗温度計には、カーボン温度計、ゲルマニウム温度計、プラチナ温度計、セルノックス（薄膜抵抗センサー）など様々なものがあるが、低温測定 ( $T \lesssim 4 \text{ K}$ ) においてはルテニウム酸化物温度計がお勧めである。その長所として、抵抗の温度変化が半導体的で低温で高感度の温度計になること、安定性が良く繰り返し使えること、磁場に比較的鈍感であること、小型なものが安価に入手できること、などが挙げられる。Scientific Instruments 社の RO600 はゼロ磁場で温度較正さえすれば公開されている関数を用いて磁場中でも正確な温度計として使用できる優れたものである。しかし、価格がやや高く、サイズも  $1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$  と試料用温度計としてはやや大きめであった。そこで、単価が数円程度で入手可能な市販の小型厚膜チップ抵抗器の中から低温用温度計として使用できそうなものを探した結果が図 3.9 である。詳細は筆者のホームページ [3] で公開しているので、そちらもご覧いただきたい。どの抵抗器が温度計として優秀かは測定を行う温度領域にもよるが、図 3.9 の 1E-202 (KOA, RK73B1E 2 k $\Omega$ :  $1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) や 1F-622 (同, RK73B1F 6.2 k $\Omega$ :  $0.4 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ )、MCR004-622 (ROHM, MCR004 6.2 k $\Omega$ :  $0.4 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ ) などを用いている。注意点として、(1) 安定性向上のため使用前に何度か熱サイクルを経験させておくこと、(2) 若干の個体差があるため各個体について温度較正が必要であること、(3) 弱い磁場依存性を持つので正確な温度計測のためには磁場中較正も必要であること、(4) 抵抗値が巨大になると熱雑音の影響を無視できなくなるので 100 k $\Omega$  を大きく超えないこと、(5) 極低温ではショットキー型の比熱異常を示すアデンダ熱容量の差し引きが重要になることなどが挙げられる。

#### (ii) 試料加熱用ヒーター

試料の加熱には、抵抗体に電流を流した際に発生するジュール熱を用いることが多い。例えば、小型のチップ抵抗器や蒸着した金属薄膜などが良い候補物質である。図 3.9 であれば MCR004-241 (ROHM, MCR004 240  $\Omega$ :  $0.4 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ ) がヒーターに適している。また、ストレインゲージ（例えば、KYOWA, KFR-02N-120-C1）も低温用ヒーターとして使うことができる。温度計やヒーターは熱浴から断熱させる必要があるので、導線には熱伝導率の低い NbTi 超伝導線や PtRh 線などを用いている<sup>\*32)</sup>。

#### (iii) 試料ステージ

試料ステージがあれば試料の取り付け・取り外しが容易になり、トルクや振動の影響も抑え易くなるので便利である。一方で、試料ステージは比熱測定への寄与が大きくなりやすいので、精密比熱測定には不利に働く。ステージの影響を抑えるためには、デバイ温度が高く比熱異常を示さないものが良い。例えば、水晶 ( $\Theta_D = 470 \text{ K}$ )、銅 (343 K)、銀 (225 K) などが挙げられる。場合によっては、試料ステージは無くても良い。圧力中では温度計とヒーターを試料に直接貼り付けて測定を行っている。様々なデザインの比熱測定用セルを作成し、対象物質の特性に応じて使い分けると良い。

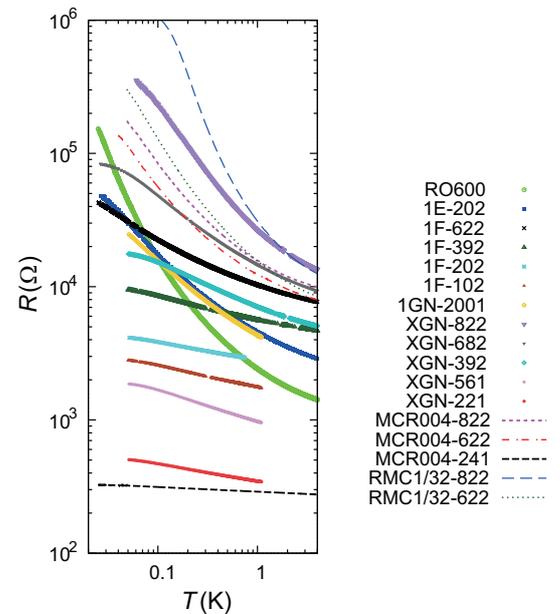


図 3.9: 様々な市販の厚膜チップ抵抗器の低温温度依存性（筆者のホームページ [3] より）。

\*32) 超伝導線はフラックスジャンプの影響などで磁場掃引時に発熱しやすいが断熱性は良い。超伝導でない PtRh 線などの合金ではフラックスジャンプによる発熱はないが断熱性が比較的悪く、交流法での測定が必要になる場合も多い。

## 4 磁場角度回転比熱測定によるギャップ構造の研究手法

### 4.1 ノード構造と低エネルギー準粒子励起

– Key points –

- ▷ 低エネルギーの準粒子励起は超伝導ギャップにおけるノード構造によって異なる
- ▷ 準粒子状態密度と関係する物理量の温度依存性から超伝導ギャップにおけるノードの有無やタイプを推察できる

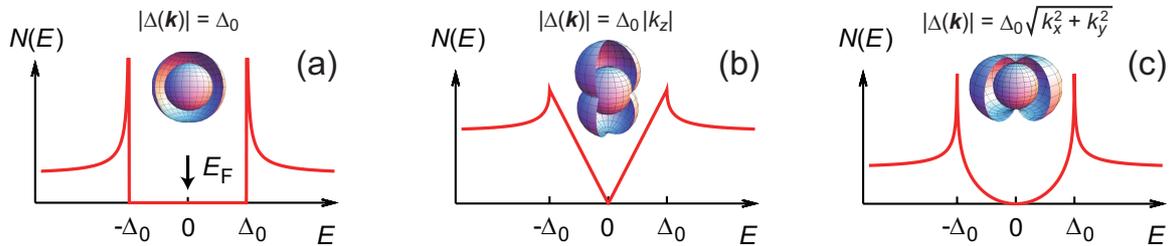


図 4.1: (a) フルギャップ、(b) ラインノード (1st order)、(c) ポイントノード (1st order) における準粒子状態密度  $N(E)$ 。

本節では超伝導ギャップ構造と密接に関係する準粒子の低エネルギー励起について紹介する。超伝導ギャップにノードが備わっていると、低エネルギーでも一部のクーパ対が壊されて準粒子が励起される。その準粒子の量はどのような構造のギャップを超えてきたかに依存するので、その性質を利用してギャップの情報を得る。

クリーンな系での準粒子状態密度は以下の式で書かれる ( $N_0$  は常伝導状態の状態密度、 $E$  は  $E_F$  から測ったエネルギー)。

$$N(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) = N_0 \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{4\pi} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \operatorname{Re} \left[ \frac{E}{\sqrt{E^2 - |\Delta(\phi, \theta)|^2}} \right] \quad (4.1)$$

超伝導ギャップ  $\Delta(\phi, \theta)$  は波数空間の極座標表示でその異方性を取り入れた。図 4.1 挿入図のようにフェルミ面上で超伝導ギャップが (a) フルに開いている場合 [ $\Delta(\phi, \theta) = \Delta_0$ ] (b) ラインノード状になっている場合 [ $\Delta(\phi, \theta) = \Delta_0 \cos\theta$ ] (c) ポイントノード状になっている場合 [ $\Delta(\phi, \theta) = \Delta_0 \sin\theta$ ] の低エネルギー準粒子励起を考えよう。式 (4.1) より、それぞれの準粒子状態密度は  $\Delta_0$  に比べて十分低いエネルギー領域では (a) 0, (b)  $E$ , (c)  $E^2$  に比例し (図 4.1)、定性的に異なるエネルギー依存性を持つことが分かる。このノード構造に由来する低エネルギー準粒子励起の違いは、ゼロ磁場における比熱や熱伝導率、磁場侵入長、核磁気緩和率のような準粒子状態密度と関係する物理量の温度依存性に明確に現れる。例えば、それぞれの状態密度のエネルギー依存性を低温比熱の表式 (3.14) に代入して計算すれば

$$C_e \propto \begin{cases} T^{-3/2} \exp(-\Delta_0/k_B T) & \text{for (a) full gap} \\ T^2 & \text{for (b) 1st order line nodes (or 2nd order point nodes)} \\ T^3 & \text{for (c) 1st order point nodes} \\ T & \text{for (d) gapless (normal state)} \end{cases} \quad (4.2)$$

が得られる。1st order nodes は超伝導ギャップのノードの次数を表し、例えば  $k_z$  および  $(k_x + ik_y)$  ギャップがそれぞれ 1 次のライン、ポイントノードを持つのに対して、 $k_z^2$  は 2 次のラインノード、 $(k_x + ik_y)^2$  は 2 次のポイントノードを持つ。ちなみに  $(3k_z^2 - 1)$  は 2 次ではなく 1 次のラインノードを 2 本持つ。結果だけ示せば低温での核磁気緩和率  $T_1$  も

$$1/T_1 \propto \begin{cases} T^{-1} \exp(-\Delta_0/k_B T) & \text{for (a) full gap} \\ T^3 & \text{for (b) 1st order line nodes (or 2nd order point nodes)} \\ T^5 & \text{for (c) 1st order point nodes} \\ T & \text{for (d) gapless (normal state)} \end{cases} \quad (4.3)$$

と求めることができる。核磁気緩和率はギャップの符号変化を伴わないフルギャップ超伝導の場合に  $T_c$  直下でコヒーレンスピークを示すことでも知られる。式 (4.2)、(4.3) で示したノードがある場合に期待される温度の冪乗に比例した振る舞いは、フルギャップ超伝導で期待される指数関数的な温度依存性とは対照的であるため、ノードの有無やタイプを判別する際にしばしば用いられる。ただし、§3.2 で述べたようなマイナーギャップを持つ多バンド超伝導の可能性もあるので、中間温度領域ではなく準粒子状態密度がゼロに接近する極低温領域で調べることが重要になる。

## 4.2 渦糸状態における準粒子励起

### – Key points –

- ▷ フルギャップ超伝導体では準粒子状態密度  $N(H, E = 0)$  は磁場（渦糸の数）に比例して緩やかに上昇する
- ▷ 低磁場で  $N(H, E = 0)$  が  $\sqrt{H}$  的に急上昇すればノードが存在する強い証拠となる
- ▷ ノード由来の  $\sqrt{H}$  的振る舞いを観測するにはクリーンな試料を用いた極低温・低磁場測定が欠かせない

前節では準粒子励起の温度依存性について解説した。本節では、準粒子励起の磁場依存性に着目する。

### 渦糸周りに局在する準粒子

第2種超伝導体に下部臨界磁場  $H_{c1}$  を越える磁場を印加すると、超伝導体内部に磁束が侵入して渦糸状態になる。渦糸の周りには円運動する準粒子が励起され、超伝導遮蔽電流の役割を担う。この円運動する準粒子は渦糸周りにコヒーレンス長  $\xi$  程度の範囲で局在し、系全体での局在した準粒子の状態密度  $N_{\text{loc}}$  は、渦糸の数（すなわち磁場）におおよそ比例する。等方的ギャップの場合には低磁場で

$$\frac{N_{\text{loc}}(H, E = 0)}{N_0} \sim \frac{H}{0.8H_{c2}} \quad (4.4)$$

となることが微視的理論に基づく数値計算から示されている [74]。右辺の  $H/H_{c2}$  の傾きが1より大きい理由は、磁場が  $H_{c2}$  に近づくと異なる渦糸内に局在した準粒子同士が重なり合い、状態密度の上昇が鈍るためと理解できる。

### Volovik 効果：渦糸周りに局在しない準粒子

次に、渦糸状態で準粒子が受けるドップラー効果、所謂 Volovik 効果 [75] に注目する。渦糸周りを流れる超伝導遮蔽電流の流速を  $v_s$  ( $\perp H$ ) とすると、それを担う準粒子（フェルミ速度  $v_F$ 、有効質量  $m_e$ ）の状態密度はドップラー効果を受けて  $\delta E = m_e v_F \cdot v_s (= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_s)$  だけエネルギーシフトする。フルギャップの場合はそもそも準粒子の低エネルギー励起状態がないので、ドップラーシフトが起きてもその影響は無視できる程度である<sup>\*33)</sup> (図 4.2)。したがって、系全体の状態密度は渦糸周りに局在した準粒子だけを考えればよく、フルギャップ超伝導の場合は式 (4.4) で良く記述できる。

一方、ギャップにノードがあると状況は大きく異なる [21, 75]。ノード方向に運動量を持つ準粒子はドップラーシフトを僅かでも受けると有限のゼロエネルギー状態密度が生じ(図 4.3)、渦糸外でも目立って励起されるようになる。渦糸中心からの距離を  $r$ 、シフト量を  $\delta E_{r,\phi} = m_e v_F (\frac{\hbar}{2m_e r}) \cos \phi$  とすると ( $H \perp v_F^{(\text{node})}$ )、非局在の準粒子状態密度  $N_{\text{deloc}}(H, E = 0)$  は渦糸の単位格子内での積分

$$N_{\text{deloc}}(H, E = 0) = \frac{1}{\pi R^2} \int_{\xi}^R r dr \int_0^{2\pi} d\phi N(\delta E_{r,\phi}) \quad (R \sim \xi \sqrt{H_{c2}/H}) \quad (4.5)$$

より見積もられる。ラインノードの場合  $N(E) \propto |E|$  なので  $N_{\text{deloc}}(H) \propto \sqrt{H/H_{c2}}$  が容易に導ける<sup>\*34)</sup>。低磁場領域では  $N_{\text{deloc}}/N_{\text{loc}} \sim \sqrt{H_{c2}/H} \gg 1$  なので、低磁場で  $N(H)$  が  $\sqrt{H}$  的に急上昇すればノードが存在する強い証拠となる。ノード付近の低エネルギー準粒子励起はドップラー効果以外にも熱励起や不純物の影響を強く受けるため [79]、クリーンな試料を用いた極低温・低磁場測定が欠かせない。また、ノード由来の低エネルギー励起はある種のスケールング則を満たすことが期待される。例えばラインノードの場合は  $x = \sqrt{(H/H_{c2})}/(T/T_c)$  をスケールングパラメータとして、 $x \gg 1$  のときに  $x$  に比例、 $x \ll 1$  のときに一定となるような関数  $F(x)$  を用いて  $C_e(T, H)/T^2 = F(x)$  となる [80]。前者は  $C_e \propto \sqrt{H}$ 、後者は  $C_e \propto T^2$  に対応し、 $T/T_c \sim \sqrt{H/H_{c2}}$  を境にドップラー効果による励起が支配的な状態と熱励起が支配的な状態が移り変わることを表している。こうしたスケールング則が成り立てばノードの存在はより有力になる。

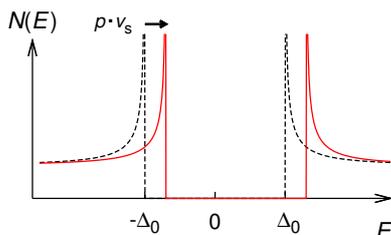


図 4.2: フルギャップのドップラー効果。

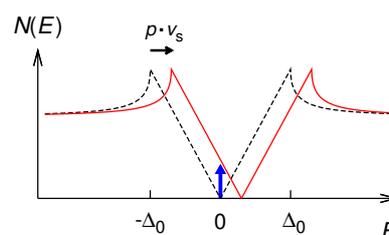


図 4.3: ラインノードのドップラー効果。

<sup>\*33)</sup> ノードギャップに比べれば少ないが、フルギャップでも磁場を上げれば渦糸外に低エネルギーの準粒子が励起されるので若干の影響はある [74, 76]。

<sup>\*34)</sup> フェルミ球の北極と南極にポイントノードだけを持つ  $\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 |\sin \theta|$  の場合、ポイントノード方向の磁場 ( $H \parallel z$ ) 下では  $v_F \cdot v_s \sim 0$  になるので  $N(H) \propto H/H_{c2}$  となる。一方、 $H \perp z$  の磁場下では低磁場で  $(H/H_{c2}) \ln(H_{c2}/H)$  [21, 77] あるいは  $(H/H_{c2})^{0.64}$  [78] に比例して上昇する。

### 4.3 準粒子励起の磁場方位依存性

#### – Key points –

- ▷ ドップラー効果によるエネルギーシフトは  $v_F$  と  $v_s$  の内積に比例するため、磁場方位 ( $H \perp v_s$ ) に依存する
- ▷ 回転磁場中において  $N(E=0)$  が極小をとる磁場方向からノード方向を決定できる
- ▷ ノード由来の回転磁場中比熱振動は温度磁場領域によって符号が反転するので注意が必要である

前節までに準粒子励起の温度・磁場変化からノードのタイプと有無を判別できることを紹介した。しかしながら、これらの情報だけではギャップ対称性の解明に繋がるフェルミ面におけるノードの位置まで特定することはできない。そこで、準粒子励起の磁場方位依存性から超伝導ギャップのノード位置を明らかにする手法が1999年に Vekhter らによって考案された [81]。

ドップラー効果によるエネルギーシフト量が  $m_e v_F \cdot v_s$  であることは前節で述べた。このシフトがフェルミ速度  $v_F$  と超伝導遮蔽電流  $v_s$  ( $\perp H$ ) の内積で書けることに注目しよう。あるノードの  $v_F$  方向に磁場をかけると ( $v_F \perp v_s$ ) そのノード周りで励起される準粒子のドップラーシフト量は抑えられ ( $v_F \cdot v_s \sim 0$ )、そこでのゼロエネルギー準粒子状態密度も抑制されることになる。つまり、磁場を回転させて準粒子状態密度  $N(H, E=0)$  を調べれば、全体の状態密度が抑制される磁場方向からノード位置を決めることができるというアイデアである<sup>\*35)</sup>。例えば擬2次元フェルミ面を持つ  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導体であれば、 $ab$  面内での回転磁場中で  $N(H, E=0)$  は4回対称の振動を示し、低磁場領域ではノードが存在する  $\langle 110 \rangle$  方向の磁場下で極小をとることが期待される [ 図 4.4(ii) ]。

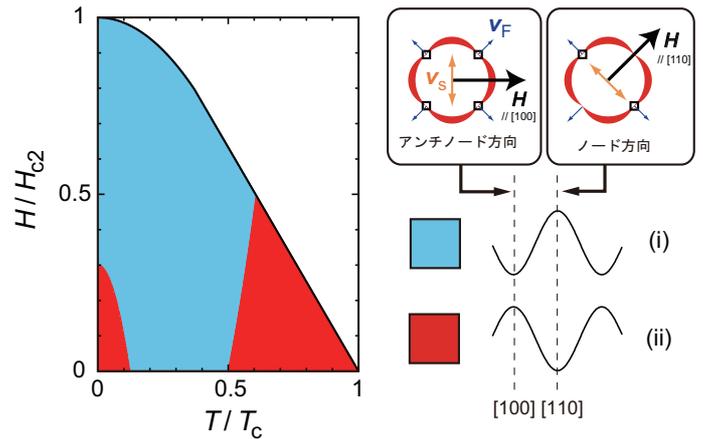


図 4.4: 比熱振動の温度磁場変化の概念図。擬2次元円筒状フェルミ面に  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップを仮定した場合。

§3.2 で述べたように  $N(E=0)$  は  $T \rightarrow 0$  の低温比熱測定から調べることができるが、実際の測定は有限温度で行われるので、 $N(E \neq 0)$  の寄与についても考慮しなければならない。微視的理論に基づく数値計算結果によれば、温度や磁場を高くすると  $N(E \neq 0)$  のギャップノードに起因する回転磁場中振動は  $N(E=0)$  の振動と比べて符号が反転することが分かっている [82, 83]<sup>\*36)</sup>。つまり、ノード方向の磁場下で比熱が極小を示す所謂「ドップラー領域」は低温低磁場に限定される。その境界は  $T \sim 0.1T_c$ ,  $H \sim 0.3H_{c2}$  であることが単純なモデルに基づく数値計算結果から示されているが [83, 84] (図 4.4)、フェルミ面の形状などにも依存する [84] ので実際の系に近い条件で行った数値計算結果と比較するなどして「ドップラー領域」が否かを慎重に判断したい。

上で述べた微視的理論に基づく準粒子状態密度の数値計算には幾つかの手法がある。ここでは一例として Eilenberger 方程式を解く手法について簡潔に紹介する [74, 76, 78, 83, 85]。具体的には、以下に示す Eilenberger 方程式 [86] を数値的に解いて渦糸格子中の準古典グリーン関数  $g, f, f^\dagger$  を決定し、それらを用いて準粒子状態密度の温度・磁場・磁場方位依存性を評価することになる。

$$\omega_n + i\mu B + \mathbf{v}_F \cdot [\nabla + i\mathbf{A}(r)]f = \Delta(r)\phi(k)g, \quad (4.6)$$

$$\omega_n + i\mu B - \mathbf{v}_F \cdot [\nabla - i\mathbf{A}(r)]f^\dagger = \Delta^\dagger(r)\phi(k)g \quad (4.7)$$

ここで、 $\omega_n (= 2n\pi T)$  は松原周波数であり、 $g, f, f^\dagger$  には  $g = (1 - ff^\dagger)^{1/2}$  の関係がある。 $\phi(k)$  はギャップの波数依存性を表し、例えば  $d_{x^2-y^2}$  波の場合には  $\phi(k) = \cos 2\phi_k$  のように定義される。また、 $\mu$  はパウリ常磁性効果の強さを制御するパラメータである。 $v_F$  はフェルミ速度であり、CeCoIn<sub>5</sub> のような波打った擬2次元円筒状フェルミ面を想定する場合には、 $\mathbf{k}_F \propto (k_{F0} \cos \phi_k, k_{F0} \sin \phi_k, k_z)$  において  $\mathbf{v}_F \propto (\bar{v} \cos \phi_k, \bar{v} \sin \phi_k, \bar{v}_z \sin k_z)$  を仮定すれば良い。また、面内異方性を  $\bar{v} = 1 + \beta \cos 4\phi_k$ 、面間異方性を  $\bar{v}_z$  により取り入れることも可能である。以上のように、実際のフェルミ面を想定したモデルでの計算が可能であり、計算結果と実験結果が良く一致すればギャップ対称性を結論づける良い根拠となる。

<sup>\*35)</sup> ここで言うノード位置とは、磁場方向と平行な  $v_F$  を持つフェルミ面上のどこかである。擬2次元の円筒状フェルミ面に近似できる場合は、 $v_F \parallel \mathbf{k}_F$  なので準粒子状態密度が極小を示す磁場方位  $H (\perp v_s)$  とノードのある  $\mathbf{k}_F$  方向は一致する。

<sup>\*36)</sup> どの磁場方位でも  $N(E)$  を  $E$  に対して積分すれば同じ値をとるので、ある  $E$  で回転磁場中の  $N(E)$  の大小関係が反転することは自然である。

## 4.4 ノードギャップと異方的フルギャップ

### – Key points –

- ▷  $N(E=0)$  の回転磁場中振動はフルギャップ超伝導体でもギャップサイズや  $v_F$  に異方性があれば観測される
- ▷ ノードを持つギャップと異方的フルギャップの違いは極低温・低磁場の準粒子励起に現れる

前節までに、ギャップにノードを持つ超伝導体ではゼロエネルギー準粒子状態密度  $N(E=0)$  が磁場方向とノード位置の関係に依存し、回転磁場中で振動することを紹介した。良く似た  $N(E=0)$  振動はギャップにノードの無い異方的フルギャップ超伝導体でもしばしば観測される。この異方的フルギャップ超伝導体で見られる振動も渦糸外に励起される準粒子に起因する [74, 85]。例えば、ギャップの大きさや  $v_F$  に異方性があれば渦糸の外に励起された準粒子状態密度が有意な異方性を持つことになる。そのため、異方的フルギャップでも  $N(E=0)$  の磁場依存性が一見  $\sqrt{H}$  的になることもあり<sup>\*37)</sup>、 $N(E=0)$  振動の起源がギャップノードか異方的フルギャップかを慎重に見極めなければならない。

ノードを持つギャップと異方的フルギャップはどのようにして見分ければ良いのだろうか。それらの違いは低温低磁場の準粒子励起に現れる。図 4.5(a) に  $d_{x^2-y^2}$  波、異方的  $s$  波、等方的  $s$  波 (ただし  $v_F$  が異方的) ギャップを仮定した微視的理論計算結果 [85] を示す。方位角  $\phi$  回転磁場中における  $N(E=0)$  の最大と最小の比を磁場に対してプロットした。計算では、ギャップ異方性を  $\Delta(\phi, \theta) = \Delta_0 \sqrt{1 + a \cos 4\phi}$ 、フェルミ球における  $v_F$  の異方性を  $v_F(\phi, \theta) = v_{F0}(1 + b \cos 4\phi)$  と仮定し、 $d$  波ギャップを  $a = 1, b = 0$ , 異方的  $s$  波ギャップを  $a = 0.5, b = 0$ ,  $v_F$  が異方的な等方的ギャップを  $a = 0, b = 0.5$  として取り入れている。図 4.5(a) の計算結果に注目すると、 $d$  波ギャップでは低磁場にしても  $N(E=0)$  振動が有限に残るのに対して  $s$  波ギャップでは低磁場になると  $N(E=0)$  振動が消失することが分かる。これは、 $d$  波ではギャップゼロが存在するので僅かな磁場でも低エネルギー励起が生じるが、フルギャップの場合にはギャップサイズに比べて十分低い温度磁場領域になると準粒子が渦糸内に局在することを反映している。したがって、ギャップ極小に比べて十分低い温度磁場領域<sup>\*38)</sup> まで測定すれば厳密にはギャップノードと異方的フルギャップを区別することは可能である。実際に異方的フルギャップ超伝導体として知られる  $\text{CeRu}_2$  ( $T_c = 6.3$  K) では、中間の温度磁場領域で比熱の回転磁場中振動が観測されるが、低温低磁場では消失することが報告されている [図 4.5(a), 4.5(b)] [87, 88]。しかしながら、ギャップ極小が極めてゼロに近い異方的フルギャップの場合や  $T_c$  が高くない超伝導体の場合にはこうした検証は非現実的である。式 (4.1) の  $N(E)$  がギャップの絶対値に依存することから明らかなように本研究手法ではギャップの符号をとらえることができないので、ギャップの符号変化に敏感な実験からの情報が鍵となる。

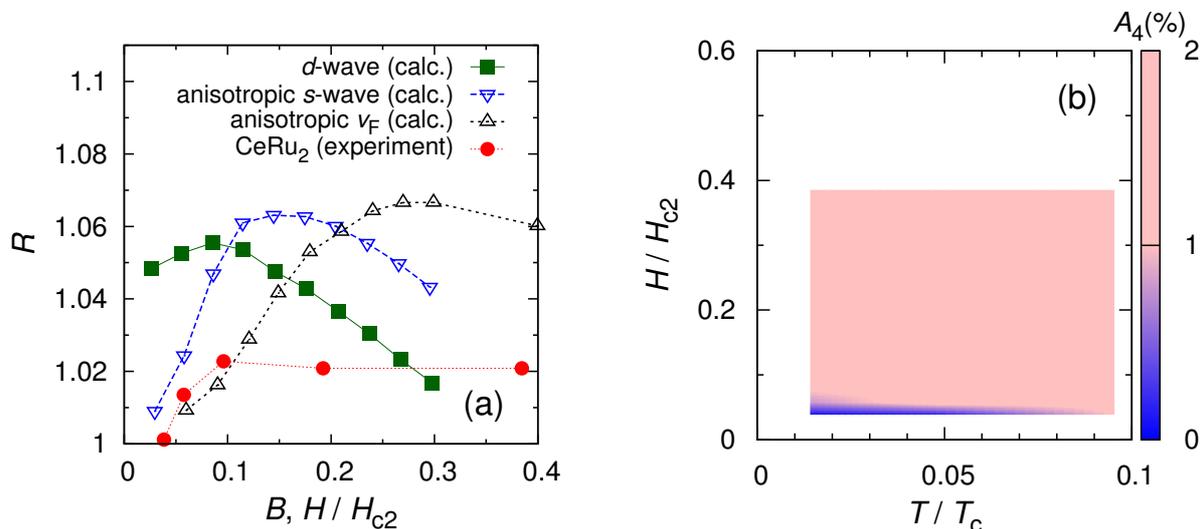


図 4.5: (a) 微視的理論計算から得られたゼロエネルギー状態密度の異方性  $R = N(E=0)_{\max}/N(E=0)_{\min}$  の磁場  $B$  依存性 [85] と  $(\bar{1}10)$  面内回転磁場中比熱測定から得られた  $\text{CeRu}_2$  の異方性  $R = C_{H\parallel[001]}/C_{H\parallel[110]}$  の  $H/H_{c2}$  依存性 ( $T/T_c \sim 0.014$ ) [87]。 (b)  $C_{H\parallel[001]} - C_{H\parallel[110]} = 2C_H A_4$  から見積もった  $\text{CeRu}_2$  の比熱の相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線図 [87]。低温低磁場で比熱振動が消失し、異方的  $s$  波モデルと良く合う。

<sup>\*37)</sup> 低磁場極限での傾きを  $\left. \frac{dN(E=0)}{dH} \right|_{H=0} = N_0/(\alpha H_{c2})$  で表すと、通常の等方的フルギャップは  $\alpha = 0.8$  で広い磁場範囲において  $N(E=0) \propto H$  の振る舞いを示すのに対して、異方性が強くなると  $\alpha$  は小さくなり、ノード超伝導体の上凸の  $\sqrt{H}$  的振る舞い ( $\alpha \sim 0$ ) に近づいていく [74]。

<sup>\*38)</sup> 理論上は、振動の符号変化が起きる温度 ( $T \sim 0.1T_c$ ) より十分低温で、かつ  $H/H_{c2} \sim \Delta_{\min}/\Delta_{\max}$  よりも十分低い磁場を要する。

## 5 磁場角度回転比熱測定の実例

### 5.1 CeCoIn<sub>5</sub>: $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導

#### – Key points –

- ▷  $ab$  面内回転磁場中で比熱振動が観測されたが、ギャップ対称性は  $d_{x^2-y^2}$  か  $d_{xy}$  かで議論になった
- ▷ 極低温低磁場で比熱振動の符号反転が見出され、 $d_{x^2-y^2}$  波のギャップ対称性であることが結論づけられた
- ▷ 本研究により磁場角度回転比熱測定からギャップ対称性を明らかにするための指針が示された

Experiment	Remark	Suggestion	Reference
(a) NMR ナイトシフト	$T_c$ 以下でナイトシフトが減少	スピン-重項状態	[66, 89]
(b) 比熱、磁化	超伝導 1 次転移; パウリ常磁性効果	スピン-重項状態	[31, 32]
(c) $\mu$ SR	ミュオンスピン緩和率が温度に不変	時間反転対称性の保存	[90]
(d) 核磁気緩和率	$1/T_1 \propto T^3$ , no coherence peak	ラインノードの存在	[89]
(e) 中性子非弾性散乱	$Q = (1/2, 1/2, 1/2)$ のスピン共鳴	$\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) < 0$	[45]
(f) 中性子弾性散乱	低温高磁場超伝導相: $Q$ -phase	反強磁性秩序と超伝導の共存	[91]
(g) 磁場角度回転熱伝導率	$\langle 100 \rangle$ 方向の磁場下で極小 ( $H \parallel ab$ )	$k_x^2 - k_y^2$ 型の縦ラインノード	[92]
(h) 磁場角度回転比熱	$\langle 100 \rangle$ 方向の磁場下で極小 ( $H \parallel ab$ )	$k_x k_y$ 型の縦ラインノード	[93]
★ 磁場角度回転比熱	$T \sim 0.1T_c$ で $C_e(\phi)$ 振動が符号反転	$k_x^2 - k_y^2$ 型の縦ラインノード	[94]

表 4: CeCoIn<sub>5</sub> のギャップ対称性に関する文献リストの一部。

それでは、実際にノード構造を決定した例を見ていこう。本章では、磁場角度回転比熱測定に関する研究に重点を置く。「§2.4 ギャップ対称性解明へのアプローチ」で紹介したような、その他の実験に関しては詳細を省き、代わりに各節の冒頭に重要と思われる文献の一部を表にまとめた。詳しく知りたい方はそちらの文献等を参照されたい。尚、本稿で主に解説する文献に ★ 印を付けた。

本節では、本研究手法の発展に大きく貢献した重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> の研究を取り上げる。正方晶  $D_{4h}$  の CeCoIn<sub>5</sub> は様々な物理量が低温で非フェルミ液体的性質を示し、反強磁性量子臨界点近傍にあると考えられている。図 5.1 に示すように、その異常な金属状態は  $T_c = 2.3$  K で強結合 ( $\Delta C/\gamma T_c = 4.5$ ) の超伝導状態に転移し、電子比熱が低温で  $T^2$  的に振る舞う ( $C_e/T \propto T$ ) ことからギャップにラインノードを持つ異方的超伝導であることが発見当初 (2001 年) から指摘されていた [95]。その後明らかにされた様々な実験事実をもとに CeCoIn<sub>5</sub> のギャップ対称性は  $d$  波であると結論づけられ、残す問題は  $d_{xy}$  波 ( $B_{2g}$ ) か  $d_{x^2-y^2}$  波 ( $B_{1g}$ ) かであった。

§4.3 で紹介した準粒子状態密度の磁場方位依存性からノード方向を決める手法は 1999 年に考案された。2000 年代前半には、この手法を用いて CeCoIn<sub>5</sub> のノード構造を決めるべく熱伝導率 [92] と比熱 [93] の  $ab$  面内回転磁場中測定が行われ、いずれの測定でも  $\langle 100 \rangle$  方向に極小を持つ明確な 4 回対称の振動が観測された。ところが、これらの測定からギャ

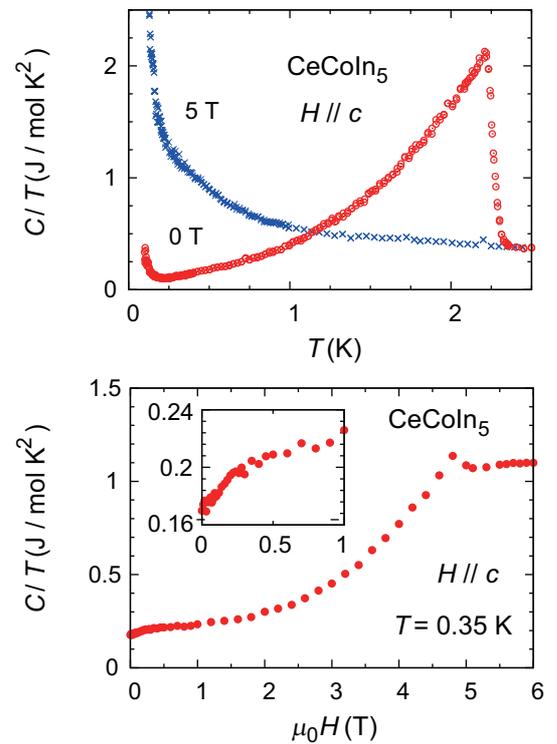


図 5.1: CeCoIn<sub>5</sub> の比熱の温度・磁場依存性。極低温では核比熱が顕著になるが、それを除けばゼロ磁場比熱はラインノードで期待される  $C/T \propto T$  の振る舞いを低温域で示す。低磁場ではノードの存在を示唆する  $\sqrt{H}$  的な比熱の上昇も見られる。常伝導状態 ( $\mu_0 H_{\parallel c} = 5$  T) の比熱は非フェルミ液体的。

ブ対称性を特定するには至らず、議論は平行線のままであった。その理由は、測定が $^3\text{He}$ 温度領域( $T > 0.3\text{ K} \sim 0.13T_c$ )に限られており、観測された振動が「ドップラー領域」内の振動であるか否かを決定づける証拠がなかったためである。

この問題に決着をつけたのが、2010年に報告された希釈冷凍機温度まで行われた磁場角度回転比熱測定 [94] である。§4.3で解説したように、理論面から「ドップラー領域」が $0.1T_c$ 以下の低温低磁場にある可能性が2006年に予言され [82]、比熱振動の符号反転の観測を目指して $0.1\text{ K}$ 付近の極低温まで $ab$ 面内回転磁場中比熱測定が行われた。図5.2(a)に実験結果の一部を示す。期待通り、 $T/T_c \lesssim 0.12$ ,  $H/H_{c2} \lesssim 0.15$ の低温低磁場領域において符号反転した比熱振動が見出され、 $0.3\text{ K}$ の振動は「ドップラー領域」外のものであることが浮き彫りとなった。電子比熱振動を関数

$$C_e(T, H, \phi) = C_0(T) + C_H(T, H)[1 - A_4(T, H) \cos 4\phi] \quad (5.1)$$

でフィットして、得られた相対振動振幅 $A_4$ を等高線プロットすると図5.2(b)のようになる。 $C_0$ はゼロ磁場比熱、 $C_H$ は磁場で上昇した比熱、 $\phi$ は $ab$ 面における磁場と $[100]$ 軸の間の角度を表している。図5.2(c)には、 $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップを仮定した微視的理論に基づく $A_4(T, H)$ の数値計算結果を示した [83, 94]。CeCoIn<sub>5</sub>のフェルミ面を $\bar{v}_z = 0.5$ ,  $\beta = 0.5$ として計算に取り入れ、強いパウリ常磁性効果を考慮して $\mu = 2.0$ と設定している。図5.2(b), 5.2(c)を比較すれば、実験結果と $d_{x^2-y^2}$ 波を仮定した理論計算結果は特徴が良く似ていることが分かる。これらの結果から $0.1T_c$ 以下の低磁場領域で観測される振動が「ドップラー領域」の振動であると結論づけられ、CeCoIn<sub>5</sub>は $\langle 110 \rangle$ 方向にノードを持つ $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体であることが確実となった。最近では、STSによる準粒子干渉実験からも $d_{x^2-y^2}$ 波ギャップであることが確かめられている [49, 50]。

このCeCoIn<sub>5</sub>の一連の研究により、本研究手法を用いて超伝導ギャップ構造を解明するための指針が示され、ギャップ対称性の研究に有効かつ強力な研究手段として一定の市民権を得たと言える。

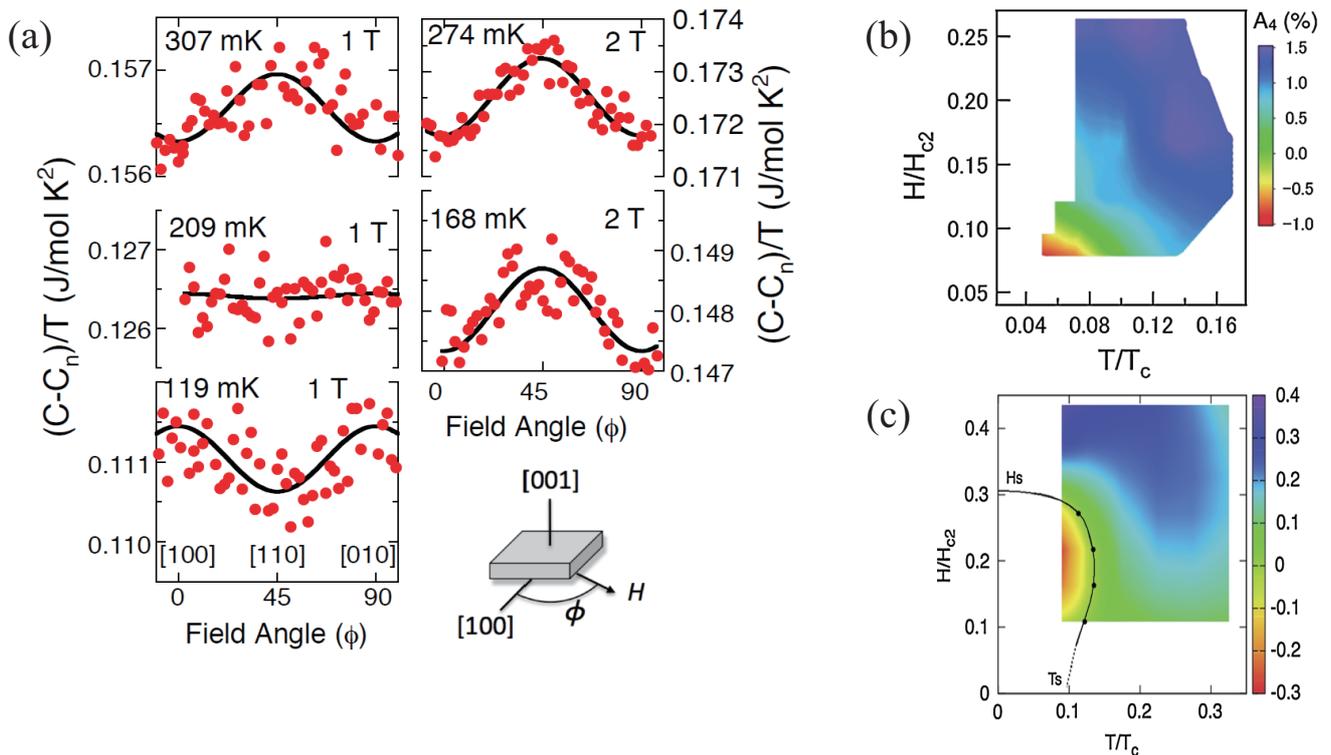


図 5.2: (a) CeCoIn<sub>5</sub> の  $ab$  面内磁場角度回転比熱。(b) 実験から得られた比熱の相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線マップ。(c)  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導 ( $\mu = 2.0$ ,  $\beta = 0.5$ ) を仮定した微視的理論計算から得られた比熱の相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線マップ。文献 [94] より。

## 5.2 CeIrIn<sub>5</sub>: $d_{x^2-y^2}$ 波か水平ラインノードギャップか

### – Key points –

- ▷  $ab$  面内回転磁場中実験から CeCoIn<sub>5</sub> と同様に  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導を支持する比熱振動を見出した
- ▷  $c$  軸周りに円錐状に回転させた磁場中での比熱測定から水平ラインノードが存在しないことを示した

	Experiment	Remark	Suggestion	Reference
(a)	CeRh <sub>1-x</sub> Ir <sub>x</sub> In <sub>5</sub> の $T_c(x)$	$x \sim 0.9$ で $T_c$ の極小傾向	別の対形成メカニズム	[96, 97]
(b)	$\mu$ SR	ミュオンスピン緩和率が温度に不変	時間反転対称性の保存	[90]
(c)	核磁気緩和率	$1/T_1 \propto T^3$ , no coherence peak	ラインノードの存在	[89]
(d)	磁場角度回転熱伝導率	$ab$ 面内回転磁場中で 4 回対称振動	$k_x^2 - k_y^2$ 型の 4L <sub>V</sub>	[98]
(e)	ユニバーサル熱伝導率	$T \rightarrow 0$ の熱伝導率が $J \parallel a$ で普遍的	$k_z = 0$ に L <sub>H</sub> 有	[99]
★	磁場角度回転比熱	$ab$ 面内回転磁場中で 4 回対称振動 円錐状回転磁場中で $A_4(\theta)$ が単調減少	$k_x^2 - k_y^2$ 型の 4L <sub>V</sub> L <sub>H</sub> 無	[100]

表 5: CeIrIn<sub>5</sub> のギャップ対称性に関する文献リストの一部。

CeCoIn<sub>5</sub> の関連物質で、Co サイトを Ir に置換した CeIrIn<sub>5</sub> は  $T_c = 0.4$  K で超伝導を示す。また、Co サイトを Rh で置換した物質も良く調べられていて、CeRhIn<sub>5</sub> は常圧では  $T_N = 3.8$  K の反強磁性体である。CeRhIn<sub>5</sub> は CeCoIn<sub>5</sub> と比較的良く似た特徴を持ち、圧力で反強磁性秩序相を抑制するとその近傍で最高  $T_c \sim 2.2$  K の超伝導が発現する [103]。圧力下の磁場角度回転比熱測定から CeCoIn<sub>5</sub> と同様の  $d_{x^2-y^2}$  型であることが報告されており [104]、CeRhIn<sub>5</sub> も CeCoIn<sub>5</sub> と同様にスピン揺らぎを介した対形成メカニズムである可能性が高い。一方、Ir サイトに Rh を一部置換した CeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>In<sub>5</sub> の相図 (図 5.3 挿入図) では  $x = 0.8 - 0.9$  で  $T_c$  が極小傾向を示し、 $x \sim 0.5$  でようやく反強磁性相が現れることから分かるように [96, 97]、CeIrIn<sub>5</sub> の超伝導相近傍には目立った磁気量子臨界点は見当たらない<sup>\*39)</sup>。すなわち、Ce(Co,Rh)In<sub>5</sub> と CeIrIn<sub>5</sub> の超伝導は別のメカニズムで起きている可能性があり、理論面から前者はスピン揺らぎで後者は Ce の価数揺らぎを介した超伝導である可能性が指摘されていた [106]。

こうした背景の中、CeIrIn<sub>5</sub> の超伝導メカニズム解明を目指してギャップ対称性の研究が進められた。まず、熱伝導率の  $ab$  面内回転磁場中測定が行われ、CeCoIn<sub>5</sub> と良く似た  $d_{x^2-y^2}$  波を示唆する振動が報告された [98]。一方、熱伝導率の熱流方向に対する異方性からは偶パリティ  $E_g(1, \pm i)$  の  $k_z(k_x \pm ik_y)$  または奇パリティ  $A_{2u}$  対称性の  $k_z$  のような水平ラインノードを持ったギャップ構造の可能性が指摘された [99, 107]。いずれの実験結果もある仮定をすればお互いのモデルの枠内で説明が可能と議論が展開され、新たなアプローチからギャップ構造の問題に切り込む必要があった。

では、CeIrIn<sub>5</sub> の超伝導ギャップ構造を比熱測定の立場から見てみよう。図 5.3 にゼロ磁場での  $C/T$  の温度依存性を示す。準粒子の低エネルギー励起は電子比熱の変化をもとに議論する必要があるが、CeIrIn<sub>5</sub> では  $T_c$  が 0.4 K と低いこともあって、ゼロ磁場でも核比熱の影響が顕著に現れる。図 5.3 に示すように式 (3.11) を用いて核比熱をうまく差し引くことができたが、極低温にするほど核比熱の寄与は大きくなり全体の比熱に対する電子比熱の寄与は相対的に小さくなる。そのため、CeIrIn<sub>5</sub> における電子比熱の精密測定は 80 mK ( $\sim 0.2T_c$ ) の低温までに限られた。

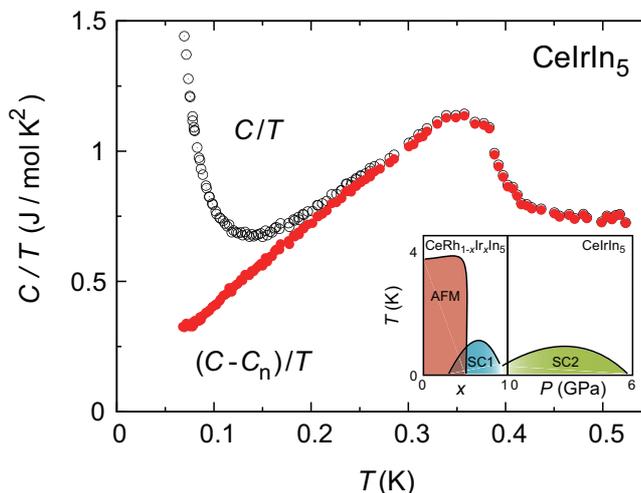


図 5.3: CeIrIn<sub>5</sub> のゼロ磁場比熱  $C/T$  の温度依存性 [101]。挿入図は CeIrIn<sub>5</sub> の静水圧力と Rh 置換効果の相図 [102]。

\*39) Ir サイトへの Rh 置換は負の圧力効果に相当する。 $x = 1$  の系に正の圧力 (静水圧力  $P$ ) をかけると低圧で  $T_c$  が上昇し、さらに圧力をかけるとドーム型の  $P-T_c$  相図を示す。したがって、 $x = 0.5$  近傍の超伝導相 (図 5.3 挿入図の SC1) とは別の超伝導相 (同 SC2) であることが示唆される。特に、SC2 相の低圧では  $T_c$  が上昇するにもかかわらず反強磁性揺らぎは強く抑制されるため [105]、磁気量子臨界点との関連性は低いと考えられた。

さて、本題に移ろう。図 5.4(a) に CeIrIn<sub>5</sub> の電子比熱 ( $C - C_n$ ) の  $ab$  面内磁場角度  $\phi$  依存性を示す。80 mK ( $\sim 0.2T_c$ ) の低温まで行われた測定では  $\langle 110 \rangle$  方向に極大を持つ 4 回対称の比熱振動が観測された。それぞれの結果を式 (5.1) でフィットして、得られた相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線プロットを図 5.4(b) に示す。この等高線プロットは図 5.4(c) に示す  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップを仮定した単純なモデル、すなわち §4.3 で紹介した理論による計算結果 ( $\bar{v}_z = 0.5, \beta = 0, \mu = 0$ ) [83] と大変良く一致する。この実験と計算結果の比較から「ドップラー領域」は  $0.15T_c$  以下に存在し、今回の測定はその領域外で行われたと判断できる。以上の結果は  $d_{x^2-y^2}$  波シナリオと矛盾しない。

ところが、上記の結果だけでは水平ラインノードを持つギャップ構造の可能性を排除することはできない。なぜなら、§4.4 で述べたように縦のラインノードではなくギャップサイズや  $v_F$  の異方性によって比熱振動が起きた可能性も考えられるからである。仮に水平ラインノードが  $k_z = 0$  にあるとすれば  $ab$  面内ではどの方向に磁場を向けてもノード方向と一致するため、比熱の磁場方位依存性は弱まるのが推察される。そこで、回転させる磁場の方向を水平ノードがあると思われる  $ab$  面から少し傾けて、 $c$  軸中心に円錐状に回転させた磁場中での比熱測定が試みられた。ここでは、円錐状に回転させた磁場と  $c$  軸との間の角度  $\theta$  を用いて回転磁場の傾斜角を特徴づける。図 5.4(d) の挿入図の上下にそれぞれ、 $k_z(k_x^2 - k_y^2)$  ギャップ (水平ラインノード + 4 回対称のフルギャップ or  $v_F$  の異方性を想定) と  $k_x^2 - k_y^2$  ギャップ (水平ラインノードなし) を仮定して行われた  $A_4(\theta)$  の微視的理論計算の結果を示す [100]。期待した通り、比熱の 4 回対称振動の相対振幅  $A_4$  は水平ラインノードがある場合には  $\theta = 90^\circ$  に極小を持ち、 $\theta = 90^\circ$  近傍で磁場を水平方向から傾けると  $A_4$  は増大することが示された。一方、水平ラインノードが無い場合には  $A_4$  は  $\theta$  とともに単調に減少するので、この定性的に異なる振る舞いをもとに水平ラインノードの有無を判別することができる。

実際に実験を行ってみると図 5.4(d) に示すように、 $A_4$  は  $\theta$  とともに単調に減少することが明らかとなった。この結果は水平ラインノードを持つ場合に期待される振る舞いと定性的に異なっており、CeIrIn<sub>5</sub> の超伝導ギャップに水平ラインノードがないことを決定づけるものである。したがって、CeIrIn<sub>5</sub> のギャップ対称性は CeCoIn<sub>5</sub> と同様の  $d_{x^2-y^2}$  波と結論づけられる。CeMIn<sub>5</sub> 系 ( $M = \text{Co, Rh, Ir}$ ) の超伝導ギャップ対称性が全て同じという事実は普遍的な対形成機構が備わっていることを示唆しており、いずれもスピン揺らぎを媒介とした超伝導であることが期待される<sup>\*40)</sup>。

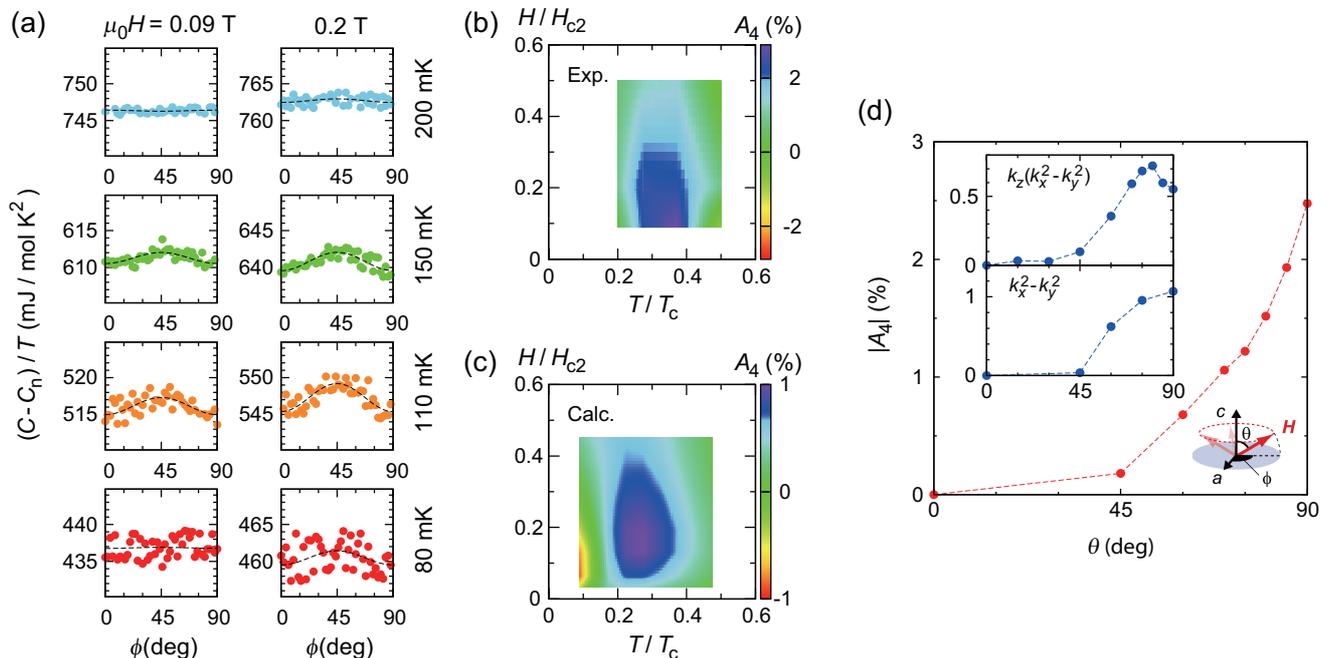


図 5.4: (a) CeIrIn<sub>5</sub> における比熱の  $ab$  面内磁場角度  $\phi$  依存性。 $\phi$  は  $[100]$  軸と磁場との角度。(b) 比熱の相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線マップ。(c)  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導 ( $\bar{v}_z = 0.5, \beta = 0, \mu = 0$ ) を仮定した微視的理論計算から得られた比熱の相対振動振幅  $A_4(T, H)$  の等高線マップ。(d)  $c$  軸中心に円錐状に回転させた磁場中での CeIrIn<sub>5</sub> の比熱振動から得られた  $A_4$  の  $\theta$  依存性 ( $T = 0.11 \text{ K}, H/H_{c2} = 0.2$ )。  $\theta$  は回転磁場と  $c$  軸との間の角度。(d) の挿入図上 (下) に水平ラインノードがある (ない) 場合を想定して計算した  $A_4(\theta)$  の結果を示した。文献 [100] より。

\*40) 圧力下での磁場角度回転比熱測定からも同様の結論が導かれている [108]。また最近の報告によれば、In サイトへの Hg や Cd の一部置換効果から CeIrIn<sub>5</sub> が反強磁性量子臨界点近傍にある可能性も指摘されている [109, 110]。CeIrIn<sub>5</sub> の非フェルミ液体的輸送特性を説明するには反強磁性揺らぎが重要との報告もある [102]。

5.3 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 水平ラインノードの検出

## - Key points -

▷ 比熱の *ac* 面内磁場方位依存性から水平ラインノードが存在する証拠を見出した

Experiment	Remark	Suggestion	Reference
(a) 総括	隠れた秩序	2011 年時点でのレビュー	[111]
(b) 温度磁場相図	強いパウリ常磁性効果	スピン-重項超伝導	[112]
(c) $\mu$ SR ナイトシフト	$T_c$ 以下で減少傾向	スピン-重項超伝導	[113]
(d) NMR ナイトシフト	$T_c$ 以下で変化は見られない	spin-singlet と矛盾 (?), 要検証	[114, 115]
(e) Kerr 効果	Kerr 回転角が $T_c$ 以下で変化	時間反転対称性の破れ	[116]
(f) 核磁気緩和率	$1/T_1 \propto T^3$ , no coherence peak	ラインノードの存在	[114, 117]
(g) 熱磁気効果	$T > T_c$ で巨大ネルンスト効果	カイラル超伝導揺らぎ	[57]
(h) 磁場角度回転熱伝導率	低磁場 $\sqrt{H}$ の上昇; $\phi$ に不変	$L_H$ 有 & $L_V$ 無 (軽いバンド)	[118, 119]
(i) 磁場角度回転比熱	$H \parallel c$ のみ $C \propto H$ ; $\phi$ に不変	$P$ 有 & $L_V, L_H$ 無 (重いバンド)	[120]
★ 磁場角度回転比熱	どの磁場方位でも $C \propto \sqrt{H}$ $C_e(\theta)$ に特徴的な肩構造	$L_H$ 有 & $L_V$ 無 (重いバンド)	[121]

表 6: URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のギャップ対称性に関する文献リストの一部。

§5.1 と §5.2 では比較的対称性の良い正方晶 *c* 軸周りで磁場を回転させた比熱測定を行い、 $k_z$  軸に平行に走る縦ラインノードの位置を特定した。本節では比較的対称性の悪い正方晶 *b* 軸中心に回転させた磁場中で磁場角度回転比熱測定を行い、水平ラインノードの存在を明確に示した研究について紹介したい。

本節で対象とする物質は室温で正方晶 ( $D_{4h}$ ) の結晶構造をとる URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> である。URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は 17.5 K で示す 2 次相転移「隠れた秩序」のメカニズムが難解なことで有名であるが [111]、低温 1.4 K で発現する超伝導もまたエキゾチックである。超伝導ギャップにノードを持つことが様々な物理量の温度変化から明らかにされ [114, 117, 118, 122]、Kerr 効果の実験からは超伝導状態で時間反転対称性が破れている可能性が指摘されている [116]。スピン成分に関しては、パウリ常磁性効果らしき  $H_{c2}$  リミットがいずれの磁場方向でも見られることから、スピン-重項状態が有力視される<sup>\*41)</sup> [112]。これらの実験事実を総合的に判断すれば、ギャップ対称性は表 1 の  $E_g$  に属する  $k_z(k_x \pm ik_y)$  が有力である<sup>\*42)</sup>。 $k_z(k_x \pm ik_y)$  ギャップは  $k_z = 0$  に水平ラインノード、 $k_x = k_y = 0$  にポイントノードを持つので、それらの存在を実験的に示せるかが鍵となる。

図 5.5(a) に URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の比熱の温度依存性を示す [121]。同図には、 $\Delta(0) = 1.6k_B T_c$  の  $k_z(k_x + ik_y)$  ギャップを仮定して単一バンドモデルで計算した比熱の結果も点線で示した。0.2 K 以下の低温で不純物由来と思われる  $C/T$  の僅かな上昇が見られるが、それを除けば比熱の温度依存性は  $E_g(1, \pm i)$  モデルで良く再現出来ている。

\*41) ただし、ナイトシフトの実験 [113–115] からコンセンサスは得られていないので確定とまでは言えない。

\*42) 最近、隠れた秩序相内で正方晶の対称性が僅かに低下している可能性が報告されているが [123]、その対称性の低下は十分小さいと考えて本節では低温でも結晶構造を  $D_{4h}$  のままで議論する。

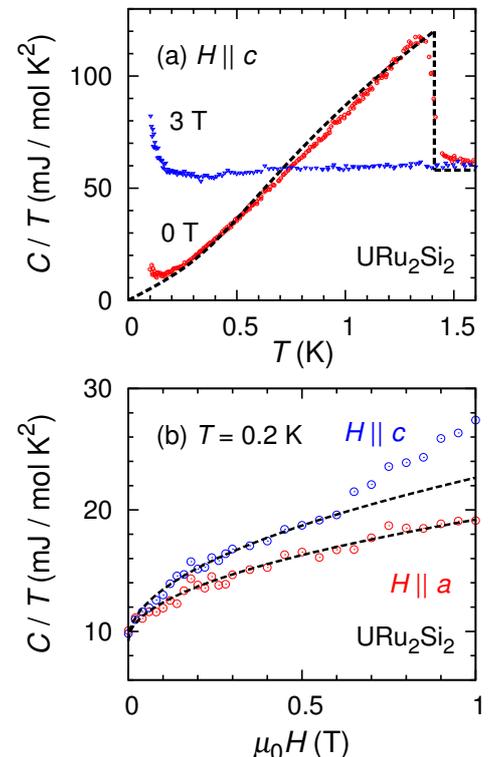


図 5.5: URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の比熱  $C/T$  の (a) 温度、(b) 磁場依存性。点線はカイラル *d* 波超伝導体で期待される振る舞い。文献 [121] より。

図 5.5(b) に  $T = 0.2 \text{ K}$  ( $\sim 0.14T_c$ ) における比熱の磁場依存性を示す [121]。2007 年に発表された論文 [120] では、 $c$  軸方向の磁場で  $\sqrt{H}$  的ではなく磁場に比例した比熱の振る舞いが観測され、フェルミ球の北極と南極の位置にポイントノードのみを持つギャップ構造ではないかと議論になった。しかし、そのギャップ構造の可能性は図 5.5(b) で  $\sqrt{H}$  的上昇がいずれの磁場方位でも観測されたことにより否定され、北極南極のポイントノード以外にノードがあることが事実となった。おそらく熱励起や不純物散乱の効果により  $C \propto H$  に見えてしまったものと推察される。

様々な実験からノードの存在が支持されたが、 $ab$  面内回転磁場中の比熱 [120, 121] や熱伝導率 [118, 119] 測定ではノード由来の準粒子励起を示唆する目立った振動は観測されなかった。この結果は、超伝導ギャップが  $c$  軸周りに等方的であることを意味しており、 $E_g(1, \pm i)$  ギャップと整合している。さらに図 5.6(a) に示すように、最近行われた  $ac$  面内における回転磁場中比熱測定から、低磁場領域 ( $\mu_0 H \sim 0.3 \text{ T}$ ) で比熱が  $\theta \sim 45^\circ$  付近に特徴的な肩構造を持つことが明らかにされた [121]。この肩構造が  $k_z = 0$  に存在する水平ラインノードに起因することが以下の考察から明らかになった。図 5.6(b) に  $E_g(1, \pm i)$  ギャップを仮定した微視的理論計算から得られた準粒子状態密度の  $xz$  面内における磁場角度依存性を示す [121, 124]。この計算は球状の等方的フェルミ面にパウリ常磁性効果が起こらない単純なモデルで行われたが、肩構造をはじめ低磁場領域の実験結果を非常に良く再現する結果が得られた。図 5.6(c) には低磁場 ( $B = 0.03$ ) における波数分解準粒子状態密度 (フェルミ面の各場所における準粒子励起) の磁場角度変化を示した。 $\theta \lesssim 45^\circ$  では水平ラインノード全体で準粒子が顕著に励起されているのに対して、 $\theta \gtrsim 60^\circ$  では磁場方向に近い水平ラインノードの一部 ( $k_y \sim 0$ ) で準粒子励起が強く抑制されていることが分かる。つまり、この  $k_y = 0$  周りでの準粒子励起の抑制が  $\theta \sim 45^\circ$  付近の肩構造の主な要因であり、ドップラーシフトの大きさ ( $\propto v_F \cdot v_s$ ) が  $\cos \theta$  の関数で変化するために  $\theta \gtrsim 60^\circ$  で準粒子励起が目立って抑制されたと解釈できる。

図 5.6(b) の計算結果によれば、磁場を上昇させると肩構造はハンプ構造へと変わり、さらに高磁場では状態密度の異方性が低磁場と比べて反転する<sup>\*43</sup>。URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では高磁場でパウリ常磁性効果が顕著になるため、理論計算で予測された比熱の異方性の逆転を実際に観測することはできなかったが、同じく水平ラインノードを持つと期待される [126] UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> においては、低磁場から高磁場まで図 5.6(b) の計算結果を見事に再現するかなのような比熱の振る舞いが観測された [125]。この結果は比較的異方性の大きい平面内で磁場を回しても、比熱の磁場方位依存性からノード位置の情報が得られることを実証している<sup>\*44</sup>。これら一連の研究により、磁場角度回転比熱測定は様々な角度から超伝導ギャップ構造にアプローチできる強力な手法へと大きく発展した。

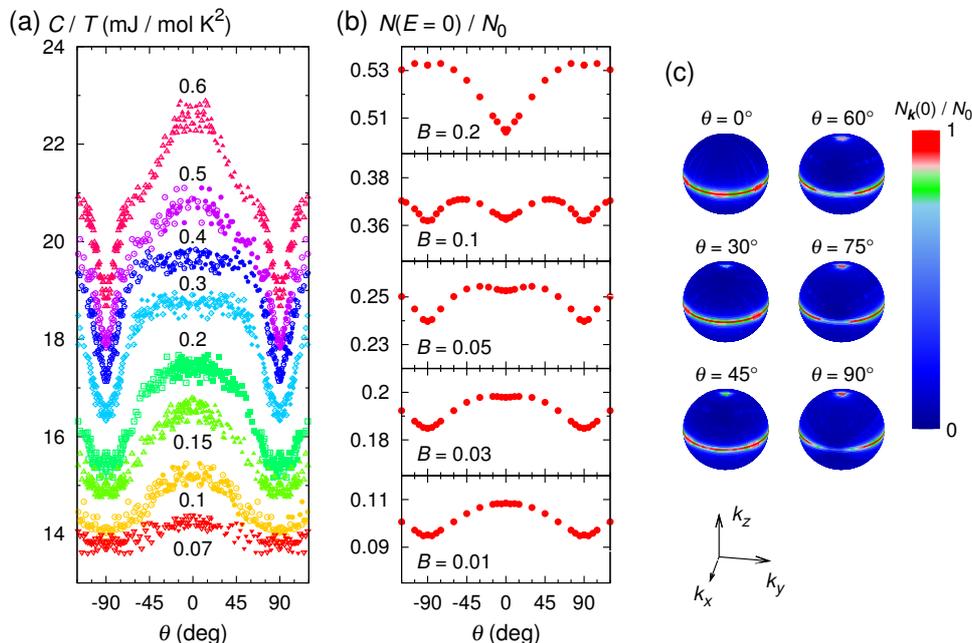


図 5.6: (a) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の比熱の  $ac$  面内磁場角度  $\theta$  依存性 ( $T = 0.2 \text{ K}$ )。数字は磁場の値 (単位はテスラ)。 $\theta$  は  $c$  軸から測った磁場の角度。(b) 微視的理論に基づいて計算された  $k_z(k_x + ik_y)$  型超伝導体における  $N(E = 0)$  の  $\theta$  依存性。(c) 球状フェルミ面にマップした  $B = 0.03$  の波数分解準粒子状態密度  $N_k(E = 0)$ 。文献 [121] より。

<sup>\*43</sup> ギャップ異方性を反映して  $H_{c2}$  も異方的になり、高磁場で状態密度の振動符号反転を引き起こす。 $C_e(\theta)$  の一連の変化はフェルミ面の形状には影響されにくいことが報告されている [124]。また、ポイントノードの寄与は小さく、例えば  $k_z$  と  $k_z(k_x + ik_y)$  で顕著な違いは期待できない [125]。

<sup>\*44</sup> URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の  $H_{c2}$  異方性が  $H_{c2}^{\parallel a}/H_{c2}^{\parallel c} \sim 4$  と比較的大きいため、研究開始当初は  $ac$  面内回転磁場中測定からノード由来の微弱な比熱異常を検出することは困難と思われた。

5.4 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 予想外の重い電子系フルギャップ超伝導

## - Key points -

- ▷ 重い電子系初の超伝導体 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> はギャップにラインノードを持つ *d* 波超伝導体であると長年考えられてきた
- ▷ CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 純良単結晶の比熱を極低温まで測定すると予想に反してフルギャップ超伝導体であることが判明した

Experiment	Remark	Suggestion	Reference
(a) 比熱	$T_c$ で大きな比熱の飛び	重い電子系初の超伝導発見	[2]
(b) NMR ナイトシフト	$T_c$ 以下でナイトシフトが減少	スピン-重項超伝導	[127]
(c) 核磁気緩和率	$1/T_1 \propto T^3$ , no coherence peak	ラインノードの存在	[128, 129]
(d) 中性子非弾性散乱	$Q = (0.215, 0.215, 1.458)$ のスピン共鳴	ギャップの符号反転, $d_{x^2-y^2}$ 型	[46, 130]
(e) $H_{c2}$ の方向依存性	弱い <i>ab</i> 面内異方性	$d_{xy}$ 型のギャップ異方性	[43]
★ 磁場角度回転比熱	低エネルギー準粒子励起の欠如	フルギャップ超伝導	[131, 132]

表 7: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のギャップ対称性に関する文献リストの一部。

本節では、1979 年に報告された重い電子系初の超伝導体 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $T_c \sim 0.6$  K) のギャップ対称性の研究について紹介する。1979 年以前に発見された超伝導体は従来の BCS 理論の枠内で概ね理解されており、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は非従来型超伝導体の先駆け的存在として知られている。§2.3 で述べたように、重い電子系の超伝導では何らかの方法で強いクーロン斥力を避ける必要があり、ギャップにノードを持つことは最も自然な解決策であると考えられてきた。実際に、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の核磁気緩和率  $1/T_1$  は  $T_c$  直下でコヒーレンスピークを示さず、低温で  $1/T_1 \propto T^3$  の振る舞いを示し [128, 129]、ラインノード超伝導体として良く理解することができる。さらに中性子非弾性散乱実験からは、 $Q = (0.215, 0.215, 1.458)$  にスピン共鳴らしきピーク構造が超伝導状態において観測され [46]、Ce115 系と同様にスピン揺らぎを介した *d* 波超伝導が最も有力な可能性として考えられてきた。筆者が研究に取り組み始めた 2012 年当時の問題は、 $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{xy}$  のいずれの対称性が実現しているかであり [43, 130]、ノード構造の決定により CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のギャップ対称性の問題は最終局面を迎える様相を呈していた。

その一方で、発見から 30 年以上が経過しているにもかかわらず、低エネルギー準粒子励起構造の解明はほとんど進んでいなかった。その理由は、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> が反強磁性量子臨界点のごく近傍に位置することを反映して、僅かな組成の変化で超伝導のみを示す S-type、反強磁性秩序のみを示す A-type、両方の転移を示す A/S-type と物性が過敏に変化し、純良単結晶が得られなかったためと推察される。本研究を遂行できたのは、2010 年に Geibel らのグループによって純良単結晶の育成法が確立され [133]、その純良単結晶を提供していただいたことに尽きる。

図 5.7 に S-type の CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 純良単結晶を用いて測定した比熱の温度依存性を示す。 $T_c \sim 0.6$  K で比熱が鋭い飛びを示した後、ラインノード超伝導体を思わせる  $C_e/T \propto T$  の振る舞いを中間温度域で示している。ところが 0.1 K 以下の極低温まで冷却すると、予想外なことに比熱はゼロに接近し、80 mK 以下では指数関数的な温度依存性を示すことが明らかになった。0.15 K 以下の低温比熱の温度依存性を式 (4.2)(a) のフルギャップ関数でフィットすると図 5.7 の点線となり、ギャップサイズは 0.4 K 程度と見積もられる。この値は BCS 理論で期待される  $\Delta_{BCS}(0) = 1.76k_B T_c$  ( $\sim 1$  K) と比べて小さく、マイナーギャップの存在が示唆される。さらに、 $T_c$  における比熱のトビも  $\Delta C/\gamma T_c \sim 1.2$  と小さく、マイナーギャップのバンドの有効質量が無視できない大きさであることが示唆された。§3.2 で紹介した  $\alpha$  モデルを用いて多バンド比熱の温度依存性を計算したところ、有効質量比  $\gamma_1 : \gamma_2 = 65 : 35$  の 2 つのギャップ  $\alpha_1 = 1.76$ ,  $\alpha_2 = 0.7$  を仮定すれば [図 3.4(b)]、中間温度域で一見ノード的と見られた振る舞いを含めて実験結果を比較的良く再現できることが分かった [131, 132]。

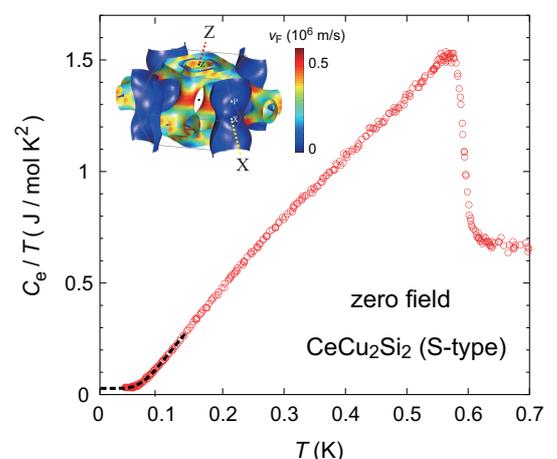


図 5.7: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の比熱  $C_e/T$  の温度依存性。点線はフルギャップで期待される振る舞い。挿入図はバンド計算から得られたフェルミ面。文献 [131] より。

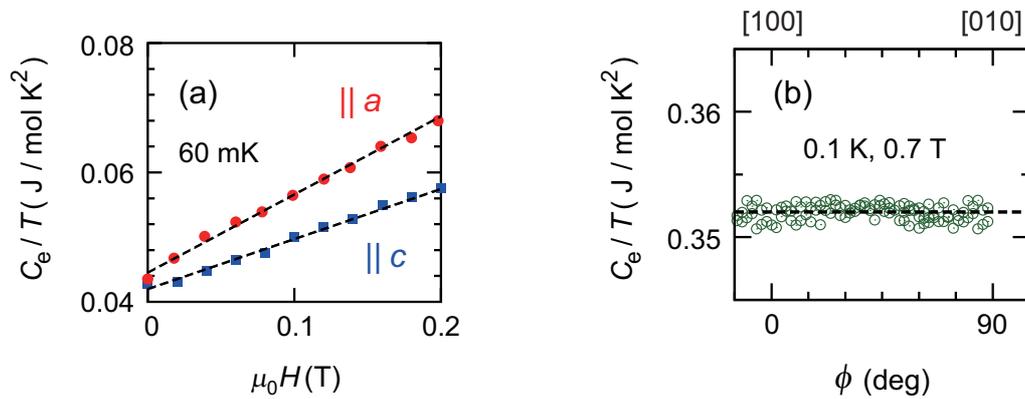


図 5.8: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の比熱の (a) 磁場依存性および (b) *ab* 面内における磁場角度依存性。文献 [132] より。

ノードが存在すれば比熱は低磁場で  $\sqrt{H}$  に比例して急上昇するはずである。ところが、図 5.8(a) に示すように、いずれの磁場方位でも低磁場比熱は磁場に比例して緩やかに上昇し、フルギャップ超伝導体に期待される振る舞いを示すことが明らかになった。ここでフルギャップ超伝導体の渦糸状態期待される関係式 (4.4) を思い出して、 $dC_e/dH|_{H \sim 0} \sim [C_e(H > H_{c2}) - C_e(H = 0)] / (0.8 H_{c2}^{\text{orb}})$  から軌道対破壊効果の  $H_{c2}^{\text{orb}}$  を見積もると、 $H \parallel a$  と  $H \parallel c$  でそれぞれ 8.4 T、14 T となる。これらの値は温度磁場相図の  $T_c$  における傾きから式 (2.15) で見積もられる  $H_{c2}$  (それぞれ 10 T と 15 T) と良い一致を見せ、フルギャップシナリオとの矛盾はない。図 5.8(b) に示す比熱の *ab* 面内磁場角度依存性でも目立った振動は見られず、これまで確実視されてきたラインノードがどこにも見当たらないという驚くべき結果となった。

これらの振る舞いの起源について、不純物散乱効果による可能性を検証しておくことは重要である。なぜならノード超伝導体に不純物が混入すると、不純物散乱の効果によってゼロエネルギーでも有限の準粒子状態密度が生じ、低温低磁場で状態密度の温度・磁場変化が一見フルギャップ的に見えてしまうことがあるためである [79]。しかし、そのような場合には低温で大きな残留状態密度が生じ、低温における  $C_e/T$  の値も大きくなる。また、低温比熱の温度変化は不純物量に強く依存するはずである。今回用いた試料の低温  $C_e/T$  の値が十分小さいことは明らかであり<sup>\*45)</sup>、異なる純度の試料でも低温比熱のフルギャップ的振る舞いは変わらず観測されている。したがって、ノード超伝導体における不純物散乱効果で説明することはできないという結論に至る。

以上の事実は CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> がフルギャップ超伝導体であることを強く支持している。しかし、比熱がフルギャップ的であるからと言ってすぐにフルギャップ超伝導体と結論づけることは危険である。例えば、ノードが存在するはずの位置にフェルミ面がない場合や、比熱測定では検出できない軽いバンドにだけノードが入っている場合には重いバンドの準粒子に敏感な比熱はあたかもフルギャップであるかのように振る舞ってしまう。これらの可能性を検証するには CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のフェルミ面を知る必要がある。残念ながら実験からの報告例は無いが、バンド計算結果が複数報告されている。LDA+U 法を用いて計算されたバンド構造 [131, 134] によれば (図 5.7 挿入図)、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は X 点まわりに重い電子バンド、Z 点まわりに比較的軽いホールバンドを持つ。前者は他の手法で計算された結果 [130, 135] とよく似ており、中性子非弾性散乱実験で観測された  $Q = (0.215, 0.215, 1.458)$  ピークに対応するネスティングベクトルも再現している。

図 5.7 挿入図のフェルミ面で考えれば、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のギャップ対称性はかなり絞り込める。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は正方晶 ( $D_{4h}$ ) の結晶構造を持つので表 1 の分類が使用できる。まず、重い電子バンドにノードが入る  $B_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$  波)  $A_{2g}$ 、 $E_g$  対称性の可能性は即座に排除できる。 $B_{2g}$  ( $d_{xy}$  波) 対称性の場合には軽いホール面だけに縦ラインノードが入るので慎重に判断しなければならない。しかしながら、比熱の温度変化が 2 バンドのフルギャップモデルで良く説明できた事実を重視すると、おそらく 2 番目に重いバンドにもノードは無いと考える方が自然である。実際に、軽いバンドの準粒子に敏感な熱伝導率や磁場侵入長の測定でもフルギャップ超伝導を支持する結果が最近報告されている [136–138]。したがって、単純に考えれば CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は  $A_{1g}$  型のフルギャップ超伝導体である<sup>\*46)</sup>。最近、理論面からは偶発的なノードを持つ所謂  $s_{\pm}$  超伝導が多極子ゆらぎにより実現する可能性が提案されている [134]。もちろん BCS 超伝導と同じ  $s_{++}$  型の可能性も排除されていないので、今後更なる検証が必要である。仮に後者であれば、重い電子系でどのようにクーロン斥力を避けて対形成しているのが大変興味深い。いずれにしても重い電子系超伝導の研究はこれまでにない新たな展開を迎えている。

\*45) dirty なラインノード超伝導体であるならば、 $C_e/T \propto T$  の振る舞いを  $T = 0$  に外挿すると残留状態密度を反映して正の値をとるはずであるが、図 5.7 では外挿した値が明らかに負の値を示しており、ラインノード超伝導とは矛盾する。

\*46)  $k_x = k_y = 0$  にフェルミ面がないので、北極南極位置にポイントノードを持つ  $d_{xy} + id_{x^2-y^2}$  型も考えられなくはないが、 $B_{1g}$  と  $B_{2g}$  の  $T_c$  が偶然縮退する特殊な条件が必要であり、秩序変数の縮退を示唆する実験結果も報告されていないのでその可能性は低いと思われる。

## おわりに

『はじめに』で述べた「超伝導発現メカニズムに迫るためには何をどのように調べれば良いか？」の問いに対する答えは得られたであろうか。本稿によって超伝導に対する理解が少しでも深まれば幸いに思う。本稿を執筆する中で筆者自身、曖昧に理解していた部分や誤って解釈していた点に多く気づかされた。その都度文献などを参照して今の形に辿りついたが、説明が不十分な点や誤りがあれば筆者の力不足によるものである。何かお気づきになられた方はご指摘、ご教示いただければ幸いである。本来であれば、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ と同様にフルギャップの超伝導状態にあることが判明した $\text{UBe}_{13}$ の研究 [139] や磁場角度回転比熱測定から超伝導多重相を持つ $\text{UPt}_3$ のノード構造を調べた研究 [140, 141] などについても紹介したいところであったが、その前に原稿の締め切りを迎えることになってしまった。興味を持たれた方は、こちらの雑誌 [142, 143] に解説記事が掲載されているのでご覧いただければ幸いである。

本稿で紹介したように、磁場角度回転比熱測定による超伝導ギャップ構造の研究はここ 10 年で大きな発展を遂げた。その中で、重い電子系初の超伝導体であり、その発見から 35 年以上が経過する  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  において予想外のフルギャップ超伝導が見出されたことには驚きを隠せない。これまで重い電子系では強いクーロン斥力を避けるためにギャップにノードを持つことが当たり前のように思われてきたが、その「常識」に一石を投じることとなった。エキゾチック超伝導には未だ多くの謎が残されており、今後の研究の展開が楽しみである。

## 謝辞

本稿で紹介した磁場角度回転比熱測定の結果は東大物性研の榊原グループを中心に行われた研究によるものです。榊原俊郎、清水悠晴、青木優也、安幸治、志村恭通、中辻知、酒井明人、青木大、本間佳哉、S. Seiro、C. Geibel、F. Steglich、網塚浩、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦、摂持力生、辺土正人、木村憲彰、町田一成、池田浩章、堤康雅、野本拓也、平木将行、市岡優典、各氏をはじめ有益な議論をしていただいた関係者の方々に深く感謝いたします。特に、榊原俊郎、町田一成、各氏には大変多くのことをご教授いただきました。また、大学院生時代に在籍した京都大学固体量子物性研究室の皆様にも大変お世話になりました。当時の輪講の経験が本稿の執筆に大いに役立ちました。改めてお礼申し上げます。本稿を執筆するにあたり、中村翔太、河野洋平、高野安正、各氏から有益なコメントをいただきました。ここに感謝いたします。最後に、このような機会を与えてくださった夏の学校の関係者の皆様にご心よりお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [3] 筆者ホームページ : <http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/kittaka/index.html>.
- [4] 山田一雄, 大見哲巨 : 「超流動」(培風館) .
- [5] 斯波弘行 : 「固体の電子論」(和光システム研究所) .
- [6] 川畑有郷, 安岡弘志編 : 「遍歴電子系の磁性と超伝導」(裳華房) 第 2 章, 上田和夫「電子相関の強い系の超伝導」.
- [7] 上田和夫, 大貫惇睦 : 「重い電子系の物理」(裳華房) .
- [8] M. Thinkham: “Introduction to superconductivity” (Dover, New York, 1996).
- [9] 丹羽雅昭 : 「超伝導の基礎」(東京電機大学出版局) .
- [10] 柳瀬陽一 : 「強相関電子系の異方的超伝導 : BCS 理論からエキゾチック超伝導へ」物性研究 **97** (2012) 824.
- [11] 芝内孝禎 : 「バルク測定で見る強相関電子系における対称性の破れ ~ 異方的超伝導から電子ネマティック状態まで ~ 」物性研究 **97** (2012) 875.
- [12] 松田祐司 : 「非従来型超伝導」物性研究・電子版 **4** (2015) 044205.

- [13] L. N. Cooper: Phys. Rev. **104** (1956) 1189.
- [14] A. J. Leggett: Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
- [15] 多田靖啓 : 「量子臨界点近傍の超伝導」 重い電子系若手秋の学校 (2009) テキスト pp. 95-136.
- [16] M. Sigrist, D. F. Agterberg, P. A. Frigeri, N. Hayashi, R. Kaur, A. Koga, I. Milat, K. Wakabayashi, and Y. Yanase: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 536.
- [17] S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051008.
- [18] M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239.
- [19] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 057003.
- [20] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 087004.
- [21] V. P. Mineev and K. V. Samokhin: “Introduction to Unconventional Superconductivity” (G & B Science Pub).
- [22] W. L. MacMillan: Phys. Rev. **167** (1968) 331.
- [23] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin: Nature **525** (2015) 73.
- [24] 小形正男 : 「超伝導と電子相関」 物性研究 **73** (1999) 309.
- [25] D. J. Scalapino: Phys. Rep. **250** (1995) 329.
- [26] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada: Phys. Rep. **387** (2003) 1.
- [27] H. Hosono and K. Kuroki: Physica C **514** (2015) 399.
- [28] 柳有起 : 「実験家向けの多極子入門」 J-Physics 若手夏の学校 (2016) テキスト pp. 1-37.
- [29] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. **147** (1966) 295.
- [30] G. Sarma: J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1029.
- [31] A. Bianchi, R. Movshovich, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 137002.
- [32] T. Tayama, A. Harita, T. Sakakibara, Y. Haga, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki: Phys. Rev. B **65** (2002) 180504(R).
- [33] S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 077003.
- [34] S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 083706.
- [35] S. Kittaka, A. Kasahara, T. Sakakibara, D. Shibata, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Tenya, and K. Machida: Phys. Rev. B **90** (2014) 220502(R).
- [36] K. Ishida, H. Murakawa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Mao, and Y. Maeno: J. Phys. Chem. Solids **69** (2008) 3108.
- [37] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida: J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 011009.
- [38] K. M. Suzuki, K. Inoue, P. Miranović, M. Ichioka, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 013702.
- [39] S. P. Brown, D. Charalambous, E. C. Jones, E. M. Forgan, P. G. Kealey, A. Erb, and J. Kohlbrecher: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 067004.
- [40] M. R. Eskildsen, E. M. Forgan, and H. Kawano-Furukawa: Rep. Prog. Phys. **74** (2011) 124504.

- [41] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda: *Science* **331** (2011) 439.
- [42] F. Weickert, P. Gegenwart, H. Won, D. Parker, and K. Maki: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 134511.
- [43] H. A. Vieyra, N. Oeschler, S. Seiro, H. S. Jeevan, C. Geibel, D. Parker, and F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 207001.
- [44] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley: *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 969.
- [45] C. Stock, C. Broholm, J. Hudis, H. J. Kang, and C. Petrovic: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 087001.
- [46] O. Stockert, J. Arndt, E. Faulhaber, C. Geibel, H. S. Jeevan, S. Kirchner, M. Loewenhaupt, K. Schmalzl, W. Schmidt, Q. Si, and F. Steglich: *Nat. Phys.* **7** (2011) 119.
- [47] S. Onari and H. Kontani: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 144518.
- [48] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, and H. Takagi: *Science* **323** (2009) 923.
- [49] M. P. Allan, F. Masee, D. K. Morr, J. V. Dyke, A. Rost, A. P. Mackenzie, C. Petrovic, and J. C. Davis: *Nat. Phys.* **9** (2013) 468.
- [50] B. B. Zhou, S. Misra, E. H. da Silva Neto, P. Aynajian, R. E. Baumbach, J. D. Thompson, E. D. Bauer, and A. Yazdani: *Nat. Phys.* **9** (2013) 474.
- [51] R. J. Radtke, K. Levin, H.-B. Schuttler, and M. R. Norman: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 653(R).
- [52] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 161.
- [53] E. D. Bauer, F. Ronning, C. Capan, M. J. Graf, D. Vandervelde, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, D. J. Mixson, N. O. Moreno, S. R. Brown, J. D. Thompson, R. Movshovich, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, and S. M. Kauzlarich: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245109.
- [54] Y. Mizukami, M. Konczykowski, Y. Kawamoto, S. Kurata, S. Kasahara, K. Hashimoto, V. Mishra, A. Kreisel, Y. Wang, P. Hirschfeld, Y. Matsuda, and T. Shibauchi: *Nat. Commun.* **5** (2014) 5657.
- [55] C. Kallin and A. J. Berlinsky: *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 154210.
- [56] M. S. Anwar, T. Nakamura, S. Yonezawa, M. Yakabe, R. Ishiguro, H. Takayanagi, and Y. Maeno: *Sci. Rep.* **3** (2013) 2480.
- [57] T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Sumiyoshi, S. Fujimoto, A. Levchenko, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: *Nat. Phys.* **11** (2015) 17.
- [58] H. Sumiyoshi and S. Fujimoto: *Phys. Rev. B* **90** (2014) 184518.
- [59] K. Deguchi, M. A. Tanatar, Z. Q. Mao, T. Ishiguro, and Y. Maeno: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2839.
- [60] R. Joynt and L. Taillefer: *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002) 235.
- [61] H. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1651.
- [62] F. Kromer, R. Helfrich, M. Lang, F. Steglich, C. Langhammer, A. Bach, T. Michels, J. S. Kim, and G. R. Stewart: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4476.
- [63] H. イバツハ, H. リュート (石井力, 木村忠正訳): 「固体物理学」 (Springer).
- [64] Y. Aoki, T. Namiki, S. Ohsaki, S. R. Saha, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2098.

- [65] 東京大学物性研究所編：「物性科学ハンドブック 概念・現象・物質」(朝倉書店)第5章, 榊原俊郎「基礎の物性実験 比熱・磁化測定からわかること」.
- [66] N. J. Curro, B. Simovic, P. C. Hammel, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: Phys. Rev. B **64** (2001) 180514(R).
- [67] 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** (2009) 083712.
- [68] H. Padamsee, J. E. Neighbor, and C. A. Shiffman: J. Low Temp. Phys. **12** (1973) 387.
- [69] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod, and N. E. Phillips: Europhys. Lett. **56** (2001) 856.
- [70] H. Tsujii, B. Andraka, K. A. Muttalib, and Y. Takano: Physica B **329-333** (2003) 1552.
- [71] D. Pomaranski, L. R. Yaraskavitch, S. Meng, K. A. Ross, H. M. L. Noad, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, and J. B. Kycia: Nat. Phys. **9** (2013) 353.
- [72] P. F. Sullivan and G. Seidel: Phys. Rev. **173** (1968) 679.
- [73] 梅尾和則：「高圧力・極低温下における交流法による比熱の絶対値測定」高圧力の科学と技術 **25** (2015) No. 4, 283.
- [74] N. Nakai, P. Miranović, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B **70** (2004) 100503.
- [75] G. E. Volovik: JETP Lett. **58** (1993) 469.
- [76] N. Nakai, P. Miranović, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B **73** (2006) 172501.
- [77] G. E. Volovik: J. Phys. C **21** (1988) L221.
- [78] P. Miranović, N. Nakai, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B **68** (2003) 052501.
- [79] C. Kübert and P. J. Hirschfeld: Solid State Commun. **105** (1998) 459.
- [80] G. E. Volovik and N. B. Kopnin: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 5028.
- [81] I. Vekhter, P. J. Hirschfeld, J. P. Carbotte, and E. J. Nicol: Phys. Rev. B **59** (1999) R9023.
- [82] A. Vorontsov and I. Vekhter: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 237001.
- [83] M. Hiragi, K. M. Suzuki, M. Ichioka, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 094709.
- [84] I. Vekhter and A. Vorontsov: Physica B **403** (2008) 958.
- [85] P. Miranović, M. Ichioka, K. Machida, and N. Nakai: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 7971.
- [86] G. Eilenberger: Phys. Rev. **153** (1967) 584.
- [87] S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Hedo, Y. Ōnuki, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 123706.
- [88] A. Yamada, T. Sakakibara, J. Custers, M. Hedo, Y. Ōnuki, P. Miranović, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 123704.
- [89] Y. Kohori, Y. Yamato, Y. Iwamoto, T. Kohara, E. D. Bauer, M. B. Maple, and J. L. Sarrao: Phys. Rev. B **64** (2001) 134526.
- [90] W. Higemoto, A. Koda, R. Kadono, Y. Kawasaki, Y. Haga, D. Aoki, R. Settai, H. Shishido, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1023.
- [91] M. Kenzelmann, T. Strässle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. D. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: Science **321** (2008) 1652.

- [92] K. Izawa, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 057002.
- [93] H. Aoki, T. Sakakibara, H. Shishido, R. Settai, Y. Ōnuki, P. Miranović, and K. Machida: *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) L13.
- [94] K. An, T. Sakakibara, R. Settai, Y. Ōnuki, M. Hiragi, M. Ichioka, and K. Machida: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 037002.
- [95] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, and P. Monthoux: *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) L337.
- [96] M. Nicklas, V. A. Sidorov, H. A. Borges, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 020505(R).
- [97] S. Kawasaki, M. Yashima, Y. Mugino, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 147001.
- [98] Y. Kasahara, T. Iwasawa, Y. Shimizu, H. Shishido, T. Shibauchi, I. Vekhter, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 207003.
- [99] H. Shakeripour, M. A. Tanatar, C. Petrovic, and L. Taillefer: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 184531.
- [100] S. Kittaka, Y. Aoki, T. Sakakibara, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Tsutsumi, M. Ichioka, and K. Machida: *Phys. Rev. B* **85** (2012) 060505.
- [101] Y. Aoki, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Tsutsumi, M. Ichioka, and K. Machida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) SB014.
- [102] Y. Nakajima, H. Shishido, H. Nakai, T. Shibauchi, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, R. Settai, Y. Onuki, H. Kontani, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 214504.
- [103] G. Knebel, D. Aoki, J.-P. Brison, and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 114704.
- [104] T. Park, E. D. Bauer, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 177002.
- [105] S. Kawasaki, G.-q. Zheng, H. Kan, Y. Kitaoka, H. Shishido, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 037007.
- [106] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104706.
- [107] H. Shakeripour, M. A. Tanatar, S. Y. Li, C. Petrovic, and L. Taillefer: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 187004.
- [108] X. Lu, H. Lee, T. Park, F. Ronning, E. D. Bauer, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 027001.
- [109] T. Shang, R. E. Baumbach, K. Gofryk, F. Ronning, Z. F. Weng, J. L. Zhang, X. Lu, E. D. Bauer, J. D. Thompson, and H. Q. Yuan: *Phys. Rev. B* **89** (2014) 041101.
- [110] Y. Chen, W. B. Jiang, C. Y. Guo, F. Ronning, E. D. Bauer, T. Park, H. Q. Yuan, Z. Fisk, J. D. Thompson, and X. Lu: *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 146403.
- [111] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer: *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1301.
- [112] J. P. Brison, N. Keller, A. Vernière, P. Lejay, L. Schmidt, A. Buzdin, J. Flouquet, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich: *Physica C* **250** (1995) 128.
- [113] E. Knetsch, A. A. Menovsky, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, A. Amato, R. Feyerherm, F. Gygax, A. Schenck, R. H. Heffner, and D. E. MacLaughlin: *Physica B* **186-188** (1993) 300.
- [114] Y. Kohori, K. Matsuda, and T. Kohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1083.
- [115] T. Hattori, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, T. D. Matsuda, and Y. Haga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 073711.

- [116] E. R. Schemm, R. E. Baumbach, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer, and A. Kapitulnik: *Phys. Rev. B* **91** (2015) 140506(R).
- [117] K. Matsuda, Y. Kohori, and T. Kohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 679.
- [118] Y. Kasahara, T. Iwasawa, H. Shishido, T. Shibauchi, K. Behnia, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, M. Sigrist, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 116402.
- [119] Y. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, and Y. Matsuda: *New J. Phys.* **11** (2009) 055061.
- [120] K. Yano, T. Sakakibara, T. Tayama, M. Yokoyama, H. Amitsuka, Y. Homma, P. Miranović, M. Ichioka, Y. Tsutsumi, and K. Machida: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 017004.
- [121] S. Kittaka, Y. Shimizu, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, Y. Tsutsumi, T. Nomoto, H. Ikeda, and K. Machida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 033704.
- [122] R. A. Fisher, S. Kim, Y. Wu, N. E. Phillips, M. W. McElfresh, M. S. Torikachvili, and M. B. Maple: *Physica B* **163** (1990) 419.
- [123] S. Tonegawa, S. Kasahara, T. Fukuda, K. Sugimoto, N. Yasuda, Y. Tsuruhara, D. Watanabe, Y. Mizukami, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi: *Nat. Commun.* **5** (2014) 4188.
- [124] Y. Tsutsumi, T. Nomoto, H. Ikeda, and K. Machida: *Phys. Rev. B* **94** (2016) 224503.
- [125] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Tsutsumi, T. Nomoto, H. Ikeda, K. Machida, Y. Homma, and D. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 037001.
- [126] N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, and T. Komatsubara: *Nature* **410** (2001) 340.
- [127] K. Ueda, Y. Kitaoka, H. Yamada, Y. Kohori, T. Kohara, and K. Asayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 867.
- [128] Y. Kitaoka, K. Ueda, K. Fujiwara, H. Arimoto, H. Iida, and K. Asayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 723.
- [129] K. Ishida, Y. Kawasaki, K. Tabuchi, K. Kashima, Y. Kitaoka, K. Asayama, C. Geibel, and F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 5353.
- [130] I. Eremin, G. Zwicknagl, P. Thalmeier, and P. Fulde: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 187001.
- [131] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, H. Ikeda, and K. Machida: *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 067002.
- [132] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, Y. Tsutsumi, H. Ikeda, and K. Machida: *Phys. Rev. B* **94** (2016) 054514.
- [133] S. Seiro, M. Deppe, H. Jeevan, U. Burkhardt, and C. Geibel: *Phys. Status Solidi B* **247** (2010) 614.
- [134] H. Ikeda, M.-T. Suzuki, and R. Arita: *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 147003.
- [135] G. Zwicknagl and U. Pulst: *Physica B* **186-188** (1993) 895.
- [136] 竹中崇了, 他 : 日本物理学会第 71 回年次大会 22aBM-7.
- [137] 大西隆史, 他 : 日本物理学会第 71 回年次大会 22aBM-9.
- [138] G. M. Pang, M. Smidman, J. L. Zhang, L. Jiao, Z. F. Weng, E. M. Nica, Y. Chen, W. B. Jiang, Y. J. Zhang, H. S. Jeevan, P. Gegenwart, F. Steglich, Q. Si, and H. Q. Yuan: arXiv:1605.04786.

- [139] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida: Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 147002.
- [140] S. Kittaka, K. An, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 024707.
- [141] S. Kittaka, K. An, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki, and K. Machida: J. Phys.: Conf. Ser. **391** (2012) 012031.
- [142] 橋高俊一郎, 榊原俊郎, 町田一成 : 「重い電子系における超伝導研究の新展開 磁場角度分解比熱測定からみたギャップ対称性 」 固体物理 **51** (2016) No. 8, 411.
- [143] T. Sakakibara, S. Kittaka, and K. Machida: Rep. Prog. Phys. **79** (2016) 094002.