

# パリティ対称性の破れと磁性・多極子・超伝導

京都大学 理学研究科 柳瀬 陽一

## 概要

近年の物性物理学では、様々なシーンにおいて空間反転対称性 (パリティ対称性) が破れた量子相の特異性に出会うことがある。その研究分野はトポロジカル絶縁体・超伝導体、スピントロニクス、マルチフェロイクス、カイラル磁性、多極子秩序、エキゾチック超伝導など多岐にわたるが、残念なことに細分化されてもいる。本稿では、空間反転対称性が欠如した系におけるスピン軌道相互作用の基礎的事項を導入し、「多極子」の観点からこれらの研究分野を俯瞰することを試みる。また、パリティ対称性の破れが生み出すエキゾチック量子相の一例としてトポロジカル超伝導について解説する。

## 1 はじめに

固体中の電子が織りなす多彩な物理現象は古くから知られている。磁性、超伝導、金属絶縁体転移などがその中核をなす現象であろう。固体電子系はよりランダムな系と比べて高い対称性を持っているため、対称性に基づいて物質相を分類し、その多彩な現象を特徴づけることがしばしば有効である。このテキストでは、その中でも近年大きな注目を集めるようになった、パリティ対称性 (=空間反転対称性) に焦点を当てる。

はじめに、「なぜパリティ対称性なのか？」という疑問に答えておきたい。事実として、結晶中には様々な対称性がある。空間反転対称性の他に例えば鏡映 (ミラー) 対称性、回転対称性、回映対称性などがある。空間並進操作も含めると映進 (グライド) 対称性と螺旋 (スクリュウ) 対称性が独立に存在し、これらは近年の注目を集める非共型対称性である。また、常磁性状態では時間反転対称性が存在し、超伝導状態では粒子ホール対称性がある。これらの中でパリティ対称性が重要視される理由には様々なものがあるだろう。磁性・多極子研究の観点から見ると、パリティ対称性の破れは電気と磁気の非自明な結合を産み出し、多彩な創発電磁応答の起源となる。超伝導研究の観点から見ると、パリティ対称性がない結晶ではクーパー対のスピン一重項・三重項混合が起こり、新奇な超伝導状態が実現される。また、パリティ対称性を自発的に破る奇パリティ超伝導はトポロジカル超伝導の有力な候補である。

以上で述べた理由により、パリティ対称性をキーワードとする物性研究が、様々な分野で行われている。トポロジカル絶縁体・超伝導体、マルチフェロイクス、スピントロニクス、カイラル磁性、多極子秩序、エキゾチック超伝導などがその例であり、これらの研究分野を横断する試みも盛んである。パリティ対称性の破れは、しばしばスピン軌道相互作用を通じて興味深い諸現象を産み出す。このテキストでは、パリティ対称性が欠如した結晶における反対称スピン軌道相互作用の基礎的事項から出発し、それが上記の諸分野で活躍する様を例示する。

## 2 固体電子系のスピン軌道相互作用

まず、スピン軌道相互作用は相対論的効果であることを述べておきたい。非相対論的量子力学の基礎方程式がシュレディンガー方程式であることは、学部3年の前後で学んだことと思う。シュレディンガー方程式にはスピン軌道相互作用の元になる項が含まれていない<sup>1</sup>。一方、相対論的量子力学の基礎方程式である

<sup>1</sup>もちろん、現象論的にスピン軌道相互作用を含めたシュレディンガー方程式を考えることは出来る。しかし、それは非相対論的量子力学の基礎方程式とは異なるものである。

ディラック方程式はスピン軌道相互作用を含むので、フォーマルにはそこから出発してスピン軌道相互作用を導出することになる。ここまで理解できれば、難しい計算をしなくても、どのような状況でスピン軌道相互作用が生まれるのか、ざっくりと理解することが出来る。相対論的効果は粒子の運動が光速に近いときに現れるからである。

では、固体中の電子の速度はどの程度光速に近いのだろうか。まず、電子の典型的な速度であるフェルミ速度を考えてみよう。 $p_F = m_e v_F = \hbar k_F$  であるから、金属におけるフェルミ波数の典型的な値  $k_F = 2\pi \times 1$  [nm<sup>-1</sup>] を用いてざっくり見積もると  $v_F \sim 10^6$  [m/s] 程度になる。人類最速の男（2018年現在はウサイン・ボルト）でも  $v = 10^1$  [m/s] をわずかに超える程度であるから、人間世界の感覚ではかなり速い速度で電子は運動している。しかし、光速  $c \approx 3 \times 10^8$  [m/s] と比べると 100 分の 1 程度でしかない。相対論効果は  $v/c$  の 2 乗のオーダーで効くから、相対論効果は非常に小さいように思える。しかし、現実には、固体電子系はスピン軌道相互作用に由来する諸現象を示しているのである。

実際のところ、上で計算した電子の結晶運動量に対応する運動は、無視できるほど小さなスピン軌道相互作用しか産み出さない。しかし、結晶運動量は真の運動量とは異なるものである。すなわち、電子の真の速度が光速に近い領域（＝原子核の近傍）でスピン軌道相互作用が生じるのである。この点を理解しておくことが、固体電子系のスピン軌道相互作用を理解する上でしばしば重要になる。

## 2.1 原子のスピン軌道相互作用：LS 結合

前節で原子核近傍の運動がスピン軌道相互作用の主要因であることを述べたので、原子におけるスピン軌道相互作用について導入しておこう。それは LS 結合としてよく知られているものである。

$$H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.1)$$

$\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  はそれぞれ軌道角運動量演算子、スピン演算子である。結合定数  $\lambda$  は以下のように与えられる。

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle. \quad (2.2)$$

ここでは原子内部のポテンシャルを球対称ポテンシャル  $V(r)$  で近似した。 $\langle \dots \rangle$  は量子力学的な期待値を表す。

式 (2.2) を見ると分かる通り、原子のスピン軌道相互作用の大きさ  $\lambda$  は原子内部のポテンシャル  $V(r)$  に加えて注目する電子の波動関数に依存する。前者のみを考えて LS 結合が原子番号のべき乗に比例すると記述する教科書がしばしば見られるようだが、それは正しくない。実際には、電子波動関数の広がり具合に応じて（より複雑だが系統的な）原子依存性を示す。この点に関しては、解説 [1] に詳細が記されているので、ご興味がある方は参照されたい。物質依存性を考える際には、あるいは物質探索をする際には重要な情報が含まれていると思う。ざっくりと言うと、非放射性元素でスピン軌道相互作用が大きい原子はビスマス、鉛、タリウムの順である。スピン軌道相互作用と電子相関の協奏現象を調べる際には 5d 電子系や f 電子系が良い候補になりうるだろう。

## 2.2 パリティ対称性がない結晶の反対称スピン軌道相互作用

つぎに、パリティ対称性がない結晶に特有の反対称スピン軌道相互作用について述べよう。以下では結晶構造がパリティ対称性を保存していない場合について考える。事実として、そのような物質は全く珍しくない。超伝導体として有名な CePt<sub>3</sub>Si [2, 3, 4] の構造を図 1 に例示する。磁気秩序や多極子秩序によって自発的にパリティ対称性が破れる現象については 3 章で議論する。

前節では原子におけるスピン軌道相互作用を導入したが、ここでは球対称ポテンシャルを仮定しているので、パリティ対称性が破れている結晶の特徴はどこにも入っていない。言い換えると、LS 結合はあらゆる

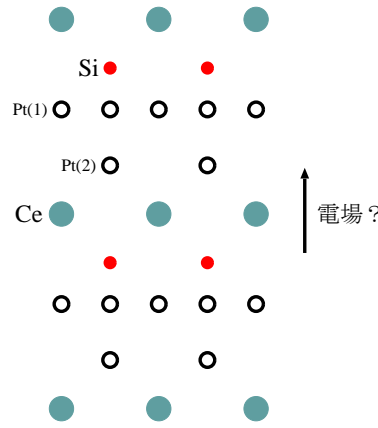


図 1 空間反転対称性が欠如した超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の結晶構造 [2]。Ce 原子から見て Si の位置が上下非対称になっているので、ab 面の鏡映対称性が破れている。ポーラーな結晶なので、ラシュバ型スピン軌道相互作用が現れる。

結晶に存在する。パリティ対称性がない結晶では、LS 結合に由来する有効的なスピン軌道結合として、以下のような反対称スピン軌道相互作用が現れる<sup>2</sup>。

$$H_{\text{ASOC}} = \alpha \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{k}). \quad (2.3)$$

ここで、 $\mathbf{S}(\mathbf{k}) = \sum_{ss'} \boldsymbol{\sigma}_{ss'} c_{\mathbf{k}s}^\dagger c_{\mathbf{k}s'}$  は波数  $\mathbf{k}$  を持つ電子のスピン演算子である。 $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  は反対称スピン軌道相互作用を特徴づけるベクトルであり、しばしば  $\mathbf{g}$  ベクトルと呼ばれる。

微視的な導出<sup>3</sup>については解説 [5, 6] に譲ることにして、ここではまず、このようなスピン軌道相互作用がパリティ対称性と時間反転対称性の両方がある系には現れないことを示そう。証明に際して、波数が極性ベクトルであるのに対し、スピンの軸性ベクトルであることに注意する必要がある。すなわち、空間反転操作  $\mathcal{P}$  に対して、

$$\mathcal{P} \mathbf{k} \mathcal{P}^{-1} = -\mathbf{k}, \quad \mathcal{P} \mathbf{S} \mathcal{P}^{-1} = \mathbf{S}, \quad (2.4)$$

である。また、時間反転操作  $\mathcal{T}$  に対して、

$$\mathcal{T} \mathbf{k} \mathcal{T}^{-1} = -\mathbf{k}, \quad \mathcal{T} \mathbf{S} \mathcal{T}^{-1} = -\mathbf{S}, \quad (2.5)$$

である。 $\mathbf{g}(\mathbf{k})$  の中身の  $\mathbf{k}$  がただの数で演算子ではないことに注意すると、反対称スピン軌道相互作用が以下の対称操作に従うことが分かる。

$$\mathcal{P} H_{\text{ASOC}} \mathcal{P}^{-1} = \alpha \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{g}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{k}), \quad (2.6)$$

$$\mathcal{T} H_{\text{ASOC}} \mathcal{T}^{-1} = \alpha \sum_{\mathbf{k}} -\mathbf{g}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{k}). \quad (2.7)$$

よってハミルトニアンがこれらの対称性を同時に保存するためには、 $\alpha \mathbf{g}(\mathbf{k}) = 0$  でなければならない。すなわち反対称スピン軌道相互作用  $H_{\text{ASOC}}$  は存在しない。一方、パリティ対称性がない結晶では前者が保存される必要はないので、 $\mathbf{g}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{g}(\mathbf{k})$  を満たせば時間反転対称性を保存したまま  $H_{\text{ASOC}}$  が存在できる。このように、 $\mathbf{g}$  ベクトルは波数  $\mathbf{k}$  に対して反対称である。それが、反対称スピン軌道相互作用と呼ばれる所以である。そのスピン系における対応物がジャロシンスキー・守谷相互作用である。

<sup>2</sup>Antisymmetric spin-orbit coupling (反対称スピン軌道相互作用) を略してしばしば ASOC と呼ばれる。

<sup>3</sup>反対称スピン軌道相互作用の起源についてはしばしば誤った説明を目にすることがある。その多くは、スピン軌道相互作用が相対論的効果であることを正しく踏まえていないものである。詳細については解説 [5, 6] を参照されたい。

一方、強磁性体のように時間反転対称性が破れている系では、波数に関して対称な  $\mathbf{g}$  ベクトルが許される。それが定数  $\alpha\mathbf{g}(\mathbf{k}) = \mu_B H$  であれば、式 (2.3) はよく知られたゼーマン結合を表す。逆に考えると、反対称スピン軌道相互作用を波数に依存した (奇パリティの) ゼーマン結合とみなすこともできる<sup>4</sup>。

つぎに、反対称スピン軌道相互作用が電子状態に与える影響を考えよう。ゼーマン項と同様にスピン状態のエネルギーが分裂し、なおかつ分裂の仕方が  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  で逆であることから、図 2(b) のようなバンド構造が得られる。反対称性により  $\mathbf{k} = 0$  では [より一般に言う、時間反転対称運動量 (TRIM) では]、スピン分裂が消失し、ディラック型の電子状態が現れる。反対称スピン軌道相互作用がないときのスピン縮退した状態の分散関係を  $\varepsilon(\mathbf{k})$  とすると、エネルギー固有値は

$$E_1(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) + \alpha|\mathbf{g}(\mathbf{k})|, \quad \text{for } |\mathbf{k}, \uparrow\rangle, \quad (2.8)$$

$$E_2(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \alpha|\mathbf{g}(\mathbf{k})|, \quad \text{for } |\mathbf{k}, \downarrow\rangle, \quad (2.9)$$

である。ただし、スピン量子化軸を  $\mathbf{g}$  ベクトルの方向に選び、 $\alpha > 0$  とした。

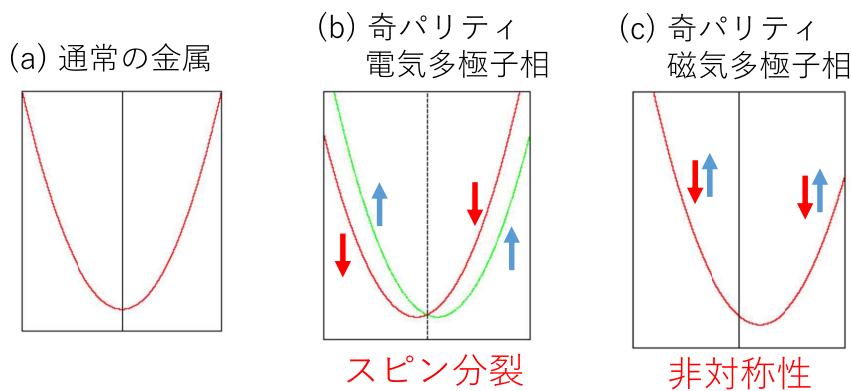


図 2 (a) 通常金属、(b) 空間反転対称性が欠如した結晶 (= 奇パリティ電気多極子相)、(c) 奇パリティ磁気多極子相の典型的なバンド構造。(b) ではバンドのスピン分裂が、(c) では非対称性が生じている。

対称性の観点からこのような電子構造になることを理解できる。通常の電子系、すなわちパリティ対称性  $P$  と時間反転対称性  $T$  がある系では、いつも電子状態に 4 重縮退がある。 $T$  と  $P$  と  $PT$  により、

$$T: |\mathbf{k}, \uparrow\rangle \rightarrow |-\mathbf{k}, \downarrow\rangle, \quad (2.10)$$

$$P: |\mathbf{k}, \uparrow\rangle \rightarrow |-\mathbf{k}, \uparrow\rangle, \quad (2.11)$$

$$PT: |\mathbf{k}, \uparrow\rangle \rightarrow |\mathbf{k}, \downarrow\rangle, \quad (2.12)$$

と状態が移り変わり、それらが直交かつ縮退していることが保証されるので、全て合わせると  $|\pm\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ ,  $|\pm\mathbf{k}, \downarrow\rangle$  の 4 状態が縮退するからである (図 3)。このうち、 $PT$  対称性に守られた縮退がいわゆるクラマース縮退である。一方、パリティ対称性がない結晶では、 $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$  と  $|\mathbf{k}, \downarrow\rangle$  の縮退が保証されるのみで他との縮退はとける。この状況が図 2(b) の電子状態に相当する。波数  $\mathbf{k}$  を固定すると、クラマース縮退が解けていることがわかる。これをバンドのスピン分裂と呼ぶ。

## 2.3 群論的分類

前節で、パリティ対称性がない結晶では反対称スピン軌道相互作用により電子バンドがスピン分裂することを示した。各バンドが持つスピンの向きは  $\mathbf{k}$  に対して反対称である。このようにスピンと運動量が強く

<sup>4</sup>現実の物質ではいつもゼーマン結合項は波数に依存し、それをバンド表示すると式 (2.3) となる。しかし、パリティ対称性がある結晶では  $\mathbf{g}$  ベクトルは必ず偶パリティ  $\mathbf{g}(-\mathbf{k}) = \mathbf{g}(\mathbf{k})$  である。

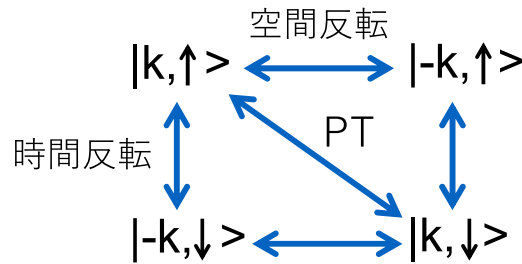


図 3 空間反転対称性、時間反転対称性、それらを結合した  $PT$  対称性に守られた電子状態の縮退。

結合した様をスピン・運動量ロッキングと呼び、各バンドにおけるスピンの波数依存性をスピン織目構造と呼ぶ。g ベクトルの向きがスピン織目構造を記述する。スピン織目構造に対しては、結晶が持つ他の対称性（鏡映、回転、回映など）が強い制限を与える。それを系統的に知るために、群論に基づく一般的な処方箋を活用できる<sup>5</sup>。

32 ある結晶点群のうち空間反転対称性をもたないものは全部で 21 ある。それぞれの点群における反対称スピン軌道相互作用の対称性は、Frigeri が 2006 年に書いた博士論文にまとめられている [8]。その内容を私なりにアレンジしてまとめたものが以下の表 1 である [9]。この表により、結晶の対称性さえ分かれば反対称スピン軌道相互作用が持つ対称性を決定することが出来る。

表 1 に示した様々な反対称スピン軌道相互作用のうち、最も有名なものは界面効果や電界効果が誘起するラシュバ型スピン軌道相互作用である。ラシュバ型スピン軌道相互作用はポーラーな点群  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{6v}$ , を持つ系に現れ、その g ベクトルは以下のものである。

$$\mathbf{g}(\mathbf{k}) = (k_y, -k_x, 0). \quad (2.13)$$

立方晶の点群  $O$  や  $T_d$  に現れる反対称スピン軌道相互作用をドレッセルハウス型スピン軌道相互作用と呼ぶこともある。また、点群  $D_{3d}$  の反対称スピン軌道相互作用は二次元系では一軸性  $\mathbf{g}(\mathbf{k}) \parallel \hat{z}$  を示し、ゼーマン型と呼ばれる。遷移金属ダイカルコゲナイド等においてその重要性が示されている [10]。他は特に名前がつけられていないものが多い。

表 1 を見る際の注意事項は以下のとおりである。

- 波数に関して低次の項のみを示した。そのため、ブリルアンゾーン内の時間反転対称点 ( $\Gamma$  点など) の近傍でのみ正確な表式となっている。
- 時間反転対称点から遠く離れた波数では一般に高次項が無視できない。実際に表 1 に示した波数依存性とは大きく異なるスピン織目構造が得られることがあり、それがしばしば物性に影響する<sup>6</sup>。しかし、そのような場合でも、ブリルアンゾーン内の対称軸上では表 1 が正しい結果を与える。例えば、点群  $C_{4v}$  に現れるラシュバ型スピン軌道相互作用は [100] 軸上や [110] 軸上で必ず波数と垂直な方向を向く。
- 点群  $D_{2d}$  については  $D_{4h}$  からの対称性の低下による実現法が 2 通りあるため、2 つとも表に示した。

次に、この表を導出する方法について解説しよう。以下では 2 つの方法を紹介する。

**方法 1** 愚直に対称要素を全て考え、不変な反対称スピン軌道相互作用を導出する。

ここでは点群  $C_{4v}$  のラシュバ型スピン軌道相互作用を例として説明しよう。波数に関して一次の項まで考えることにすると、g ベクトルは一般に  $k_i s_j$  ( $i, j = x, y, z$ ) の線形結合で書ける。ここで例えば (100) 面の鏡映対称性を考えると、極性ベクトルである波数  $\mathbf{k}$ 、軸性ベクトルであるスピン  $\mathbf{s}$  はそれぞれ以下のように変

<sup>5</sup>物性物理学における群論の方法については優れた教科書 [7] を参照されたい。

<sup>6</sup> $Sr_2RuO_4$  の界面超伝導 [11] や  $SrTiO_3/LaAlO_3$  の界面超伝導 [12] の例が挙げられる。

表 1 反対称スピン軌道相互作用の群論的分類表 [9]。各点群における  $g$  ベクトルの対称性を示した。

結晶系 (基礎点群)	点群	反対称スピン軌道相互作用 [ $\alpha g(\mathbf{k})$ ]	基礎点群の表現
立方晶 ( $O_h$ )	$O$	$\alpha (k_x s_x + k_y s_y + k_z s_z)$	$A_{1u}$
	$T_d$	$\alpha [k_x(k_y^2 - k_z^2)s_x + k_y(k_z^2 - k_x^2)s_y + k_z(k_x^2 - k_y^2)s_z]$	$A_{2u}$
	$T$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y + k_z s_z)$ $+ \alpha_2 [k_x(k_y^2 - k_z^2)s_x + k_y(k_z^2 - k_x^2)s_y + k_z(k_x^2 - k_y^2)s_z]$	$A_{1u} + A_{2u}$
正方晶 ( $D_{4h}$ )	$D_4$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z$	$A_{1u}$
	$C_{4v}$	$\alpha (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{2u}$
	$D_{2d}^{[110]}$	$\alpha (k_x s_x - k_y s_y)$	$B_{1u}$
	$D_{2d}^{[100]}$	$\alpha (k_y s_x + k_x s_y)$	$B_{2u}$
	$C_4$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z + \alpha_3 (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{1u} + A_{2u}$
	$S_4$	$\alpha_1 (k_x s_x - k_y s_y) + \alpha_2 (k_y s_x + k_x s_y)$	$B_{1u} + B_{2u}$
六方晶 ( $D_{6h}$ )	$D_6$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z$	$A_{1u}$
	$C_{6v}$	$\alpha (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{2u}$
	$D_{3h}$	$\alpha_1 [2k_x k_y k_z s_x - (k_x^2 - k_y^2)k_z s_y] + \alpha_2 (k_y^3 - 3k_x^2 k_y) s_z$	$B_{2u}$
	$C_6$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z + \alpha_3 (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{1u} + A_{2u}$
	$C_{3h}$	$\alpha_1 [2k_x k_y k_z s_x - (k_x^2 - k_y^2)k_z s_y] + \alpha_2 (k_y^3 - 3k_x^2 k_y) s_z$ $+ \alpha_3 [2k_x k_y k_z s_x + (k_x^2 - k_y^2)k_z s_y] + \alpha_4 (k_x^3 - 3k_x k_y^2) s_z$	$B_{1u} + B_{2u}$
三方晶 ( $D_{3d}$ )	$D_3$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z$	$A_{1u}$
	$C_{3v}$	$\alpha (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{2u}$
	$C_3$	$\alpha_1 (k_x s_x + k_y s_y) + \alpha_2 k_z s_z + \alpha_3 (k_y s_x - k_x s_y)$	$A_{1u} + A_{2u}$
直方晶 ( $D_{2h}$ )	$D_2$	$\alpha_1 k_x s_x + \alpha_2 k_y s_y + \alpha_3 k_z s_z$	$A_u$
	$C_{2v}$	$\alpha_1 k_y s_x + \alpha_2 k_x s_y$	$B_{1u}$
単斜晶 ( $C_{2h}$ )	$C_2$	$\alpha_1 k_x s_x + \alpha_2 k_y s_y + \alpha_3 k_z s_z + \alpha_4 k_y s_x + \alpha_5 k_x s_y$	$A_u$
	$C_s$	$\alpha_1 k_z s_x + \alpha_2 k_z s_y + \alpha_3 k_x s_z + \alpha_4 k_y s_z$	$B_u$
三斜晶 ( $C_i$ )	$C_1$	$\alpha_1 k_x s_x + \alpha_2 k_y s_y + \alpha_3 k_z s_z + \alpha_4 k_y s_x + \alpha_5 k_x s_y$ $+ \alpha_6 k_z s_x + \alpha_7 k_z s_y + \alpha_8 k_x s_z + \alpha_9 k_y s_z$	$A_u$

換される。

$$(k_x, k_y, k_z) \rightarrow (-k_x, k_y, k_z), \quad (2.14)$$

$$(s_x, s_y, s_z) \rightarrow (s_x, -s_y, -s_z). \quad (2.15)$$

9つの項のうち、この変換の下で不変なものは  $k_x s_y$ ,  $k_x s_z$ ,  $k_y s_x$ ,  $k_z s_x$  の4つである。次に (010) 面の鏡映対称性を課すと、 $k_x s_y$  と  $k_y s_x$  だけが残る。この2項の線形結合のうち、[001] 軸まわりの4回回転対称性に対して不変なのは  $k_y s_x - k_x s_y$  だけなので、表1に示された結果が得られる。この愚直な方法もある意味分かりやすいので悪くはないが、もう少し系統的で簡便な導出法が以下の方法2である。

方法2 基礎点群の表現の基底関数を導出する。

基礎点群とは、各結晶系において空間反転対称性を含む高い対称性を持つ点群を指す。空間反転対称性が欠如した点群は全て基礎点群の部分群になっている。ハミルトニアンはスカラーなので、そこに現れる項は全て点群の恒等表現でなければならない。一方、反対称スピン軌道相互作用は空間反転対称性を破るので、基礎点群の恒等表現ではない。すなわち、基礎点群の恒等表現でない表現をその部分群に制限し、それを簡約したときに部分群の恒等表現を含んでいれば、その表現の基底関数は対称性から許される反対称スピン軌道相互作用を自然に含んでいる。

具体的な手順としては、点群の相関表を見て上の条件を満たすものを探せばよい。例として正方晶の相関表(の一部)を表2に示す。 $A_1$  表現が恒等表現である。この表が示すことは、 $D_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}^{[110]}$ ,  $D_{2d}^{[100]}$  における反対称スピン軌道相互作用がそれぞれ  $D_{4h}$  の  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  表現に属している、ということである。これらの表現の波数空間における基底関数が表1に示した反対称スピン軌道相互作用に他ならない。他の点群に対しても同様に、基礎点群の既約表現の基底関数から反対称スピン軌道相互作用が得られる。実際、表1はそのようにして得られたものである。

表2 点群  $D_{4h}$  とその部分群の既約表現の相関表

$D_{4h}$	$D_4$	$C_{4v}$	$D_{2d}^{[110]}$	$D_{2d}^{[100]}$
$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$A_{2g}$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$
$B_{1g}$	$B_1$	$B_1$	$B_1$	$B_2$
$B_{2g}$	$B_2$	$B_2$	$B_2$	$B_1$
$E_g$	$E$	$E$	$E$	$E$
$A_{1u}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$
$A_{2u}$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_2$
$B_{1u}$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_{2u}$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$
$E_u$	$E$	$E$	$E$	$E$

### 3 多極子秩序

2章ではパリティ対称性を持たない結晶の反対称スピン軌道相互作用と電子構造について述べた。ところで、結晶構造とは何だろうか。極論すると、それは電荷分布の一種である。古典電磁気学によると、電荷分布を多極子展開により記述することが出来る。実際、多極子は結晶構造に加えて電子系の自由度を包含するより一般的な概念である。また、以下で述べるように、電子系は電気多極子に加えて磁気多極子の自由度を持っている。電気および磁気多極子は、固体電子系の様々な秩序相を記述する基本的な概念である。

空間反転対称性が欠如した結晶はある種の電気多極子状態に相当する。そのカウンターパートである磁気多極子状態も存在する。電子系における多くの秩序相とそれらに特有の応答は、実にこの多極子に基づいて記述される。このアイデアにより、マルチフェロイクス、スピントロニクス、多極子物理など様々な分野を統一的に理解することが出来る。それを概観することが本章の目的である。

#### 3.1 電磁場の多極子展開

古典電磁気学において<sup>7</sup>、スカラーポテンシャル  $\phi(\mathbf{r})$  とベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  は以下のように多極子展開される [13, 14, 15]。ここでは静的な状況を考え、クーロンゲージ  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  を採用している。

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} a_l Q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{r})}{r^{l+1}}, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} b_l M_{lm} \frac{\mathbf{Y}_{lm}^l(\hat{r})}{r^{l+1}}. \quad (3.2)$$

ここで、 $Y_{lm}(\hat{r})$ ,  $\mathbf{Y}_{lm}^l(\hat{r})$  はスカラー型およびベクトル型の球面調和関数であり、 $a_l, b_l$  は適当な定数である。電荷  $e$  と磁気モーメント  $\mathbf{M}$  を持つ点状粒子の集団に対しては、電気多極子モーメント  $Q_{lm}$ , 磁気多極子モーメント  $M_{lm}$  はそれぞれ以下のように得られる。

$$Q_{lm} = e \sum_i r_i^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i), \quad (3.3)$$

$$M_{lm} = \sum_i \mathbf{M} \cdot \nabla_i \left( r_i^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i) \right). \quad (3.4)$$

以降、簡便のために  $0 < m$  に対して以下の実数表示を用いる。

$$Q_{lm}^+ = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (Q_{lm} + Q_{lm}^*), \quad Q_{lm}^- = \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}} (Q_{lm} - Q_{lm}^*), \quad (3.5)$$

$$M_{lm}^+ = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (M_{lm} + M_{lm}^*), \quad M_{lm}^- = \frac{(-1)^m}{i\sqrt{2}} (M_{lm} - M_{lm}^*). \quad (3.6)$$

例えば、 $(Q_{11}^+, Q_{11}^-, Q_{10}) \propto e(x, y, z)$  は電気双極子、 $(M_{11}^+, M_{11}^-, M_{10}) \propto (M_x, M_y, M_z)$  は磁気双極子を表す。より高次のモーメント  $l = 2, 3, 4, \dots$  には四極子、八極子、十六極子... という名前が付けられている。他に、ベクトルポテンシャルの多極子展開には磁気トロイダルモーメントが現れる。磁場  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  には寄与しないので式 (3.2) のように無視されることが多いが、固体電子系の物性に対して重要な影響を与えることもある。以下では磁気トロイダル双極子モーメント  $\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{M}_i$  についても議論する。

<sup>7</sup>古典電磁気学における多極子展開は、電荷、電流、スピンのソースから十分離れた場所、すなわち固体外における電磁場を記述する。一方、固体内部の電磁応答を議論する際には、より精密な多極子モーメントの定義が必要になる。その定式化について最近大きな発展があった [16] ばかりなので、ここで詳細を述べることは控える。



### 3.2 多極子秩序とパリティ

前節で述べた多極子モーメントが固体電子系において自発的に現れることがしばしばある。電気双極子モーメントが現れる秩序が強誘電秩序であり、磁気双極子モーメントが現れる秩序が強磁性秩序である。より高次のケースは高次多極子秩序と呼ばれている。最近の例では、鉄系超伝導体の電気四極子秩序 [ $Q_{22} \propto xy$ ] が話題を集めている。

ここで、多極子モーメントを時間反転およびパリティに対する偶奇性で分類しよう。電気（磁気）多極子は時間反転に対して偶（奇）である。また、 $l$  が奇数（偶数）の電気多極子は奇パリティ（偶パリティ）である。一方、磁気モーメントが軸性ベクトルであることを考えると、 $l$  が奇数（偶数）の磁気多極子は偶パリティ（奇パリティ）である。これらを表3にまとめた。

表 3 時間反転  $\mathcal{T}$ 、パリティ  $\mathcal{P}$ 、その合成操作  $\mathcal{PT}$  に対する多極子モーメント偶奇性。座標  $\mathbf{r}$ 、波数  $\mathbf{k}$ 、磁気モーメント  $\mathbf{M}$  も示した。

	$\mathcal{P}$	$\mathcal{T}$	$\mathcal{PT}$
電気多極子 ( $l$ : 偶数)	+	+	+
電気多極子 ( $l$ : 奇数)	-	+	-
磁気多極子 ( $l$ : 偶数)	-	-	+
磁気多極子 ( $l$ : 奇数)	+	-	-
位置座標 $\mathbf{r}$	-	+	-
波数 $\mathbf{k}$	-	-	+
磁気モーメント $\mathbf{M}$	+	-	-

高次多極子秩序に関する研究の歴史は古く、主として d 電子系、f 電子系の強相関物質が研究対象とされてきた [17, 18]。しかし、そこで研究されてきた局所的な多極子は偶パリティ多極子に限定されている。その理由は単純である。d 電子のみ、あるいは f 電子のみを含むモデルで奇パリティの局所多極子を構成することは出来ないからである。一般に、 $\langle d_{i,\alpha}^\dagger d_{i,\beta} \rangle$  あるいは  $\langle f_{i,\alpha}^\dagger f_{i,\beta} \rangle$  のパリティは偶である<sup>8</sup>。奇パリティの局所多極子を構成するためには  $\langle d_{i,\alpha}^\dagger f_{i,\beta} \rangle$  のようにパリティが異なる軌道の組み合わせが必要となる。しかし、 $d$ - $f$  軌道間クーロン相互作用は小さいので、そのような秩序はまず起こらない。

一方、近年では、電荷・スピン・軌道に加えて副格子の自由度を含めた『拡張多極子』による奇パリティ多極子秩序の研究が盛んに行われている。そこでキーポイントになるのは、局所的な空間反転対称性が欠如した結晶構造である。例えば図4に示す1次元ジグザグ鎖は大域的な空間反転対称性を保存しているが、原子サイトが持つ局所対称性は空間反転対称性を欠いている。そのような結晶には必ず副格子自由度があり、パリティ操作は原子サイトの入れ替えを伴う。そのような結晶において、局所的な偶パリティ多極子が副格子間で反強的に秩序するとき、対称性の観点から奇パリティ多極子秩序とみなされる。原子サイトの入れ替えにより秩序変数の符号が変わるので、秩序変数のパリティは奇である。ただし、これは原子サイトに局在した多極子ではなく、1ユニットセル全体で定義された『拡張多極子』である。これまでに、磁気単極子 [19]、磁気四極子 [20, 21, 22, 23]、磁気トロイダル双極子 [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]、電気八極子 [31, 32]、磁気十六極子 [33]、電気トロイダル多極子 [34] などの秩序相が理論的に調べられている。そして、実はこのような秩序を示す物質が広範に存在することが、最近の研究により分かってきた [35]。

しかし、実を言うと、電気・磁気多極子モーメントは球対称な空間の基底であり、実際の結晶における基底ではない。正確な議論のためには、結晶の対称性に応じた多極子秩序の分類が必要である。また、現

<sup>8</sup> $d_{i,\alpha}^\dagger, f_{i,\alpha}^\dagger$  は d 電子および f 電子の生成演算子。i は原子サイトを表し、 $\alpha$  はスピンや軌道などの内部自由度を表す。

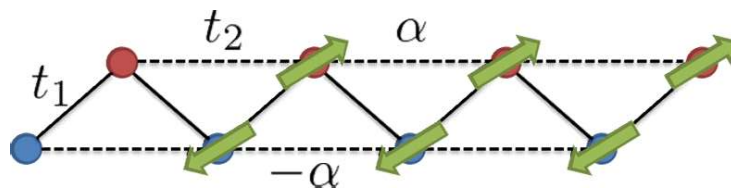


図 4 奇パリティ磁気多極子秩序に分類される磁気構造の例。1次元ジグザグ格子の”反強磁性”を示した。1ユニットセル内の拡張多極子を定義すると、磁気四極子および磁気トロイダル双極子が有限になっていることが分かる [20]。

実の物質における秩序構造は図 4 のように単純ではない。一見するだけでは多極子モーメントの存在が分からないことも多く、そのような場合にも多極子秩序を同定する処方箋が必要である。次節で述べる群論的分類がこれらの問題を解決する。

### 3.3 多極子秩序の群論的分類

以下に示す表は、正方晶における多極子秩序の分類を示している。表 4 が電気多極子秩序を、表 5 は磁気多極子秩序を分類している。一般に量子相を点群の既約表現により分類することが出来るが [7]、ここでも多極子秩序を点群  $D_{4h}$  の既約表現で分類している。正方晶以外の結晶における分類も既に終了している [35]。類似する研究として、Sigrist-Ueda らによる異方的超伝導の群論的分類学が有名である [36]。近年の超伝導研究はこの分類学に基づいて行われてきたと言っても過言ではない。表 4 および表 5 は、Sigrist-Ueda 理論の多極子バージョンとも言えるものである。

群の既約表現のうち、 $A_{1g}$  等の  $g$  表現が偶パリティ秩序を表し、 $A_{1u}$  等の  $u$  表現が奇パリティ秩序を表す。表に示した実空間基底関数が、既約表現に対応する多極子秩序変数に他ならない。例えば、磁気多極子の  $B_{1u}$  表現には磁気四極子  $M_{22}^+$  と磁気十六極子  $M_{42}^+$  が含まれている。正方晶ではこの両者は必ず共存する。

表に示した波数空間基底関数を見ると、興味深い性質に気が付くだろう。偶パリティ多極子の波数空間表現は単に実空間表現を  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{k}$  と置き換えることで得られる。一方、奇パリティ多極子の波数空間での表現は、実空間表現と全く違う形になっている。具体的に見てみると、奇パリティ電気多極子は波数空間ではスピンの依存している。これは、2章で述べたスピン・運動量ロッキングに他ならない。一方、奇パリティ磁気多極子の波数空間表現はスピンに依存していない。これは、図 2(c) に示すスピン縮退した非対称バンド構造を示唆する。

実際にモデルを構成して計算してみると、確かにこのような特徴的なバンド構造が得られる [20, 23, 31, 33]。その起源はやはり反対称スピン軌道相互作用に帰着される。ここで考えている局所的なパリティ対称性が無い結晶では、副格子に対して符号を変える反対称スピン軌道相互作用が存在する [37]。

$$H_{ASOC} = \alpha \sum_{\mathbf{k}, m} \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \sigma_{mm}^z \mathbf{S}_m(\mathbf{k}). \quad (3.7)$$

そのとき  $\mathbf{g}$  ベクトルは副格子の局所対称性で決まり、やはり表 1 から得られる。簡単のため図 4 に例示した 1次元ジグザグ鎖の磁気四極子秩序相を考えると、平均場ハミルトニアンは以下ようになる。

$$H = \sum_{ks} \varepsilon(k) \left[ c_{k1s}^\dagger c_{k2s} + \text{c.c.} \right] + \sum_{kms} \varepsilon'(k) c_{kms}^\dagger c_{kms} - h_{AF} \sum_k [S_1^z(k) - S_2^z(k)] + H_{ASOC}. \quad (3.8)$$

$\mathbf{g}(k) = \sin k \hat{z}$  なので、一粒子の分散関係は以下のように得られる [20]。

$$E_{\pm}(k) = \varepsilon'(k) \pm \sqrt{\varepsilon(k)^2 + (\alpha \sin k - h_{AF})^2}. \quad (3.9)$$

表 4 正方晶における電気多極子秩序の分類 [33]。実空間の基底関数が電気多極子モーメントを表す。波数空間における基底関数も示した。奇パリティ秩序に対しては、波数空間の基底関数がスピン・運動量ロッキングを表している。

既約表現	実空間における基底関数 (=電気多極子)	波数空間における基底関数	
$A_{1g}$	$Q_{20}$	$z^2$	$k_z^2$
	$Q_{40}$	$z^4$	$k_z^4$
	$Q_{44}^{\pm}$	$x^4 - 6x^2y^2 + y^4$	$k_x^4 - 6k_x^2k_y^2 + k_y^4$
		$xy(x^2 - y^2)$	$k_xk_y(k_x^2 - k_y^2)$
$A_{2g}$	$Q_{44}^-$	$xy(x^2 - y^2)$	$k_xk_y(k_x^2 - k_y^2)$
$B_{1g}$	$Q_{22}^+$	$x^2 - y^2$	$k_x^2 - k_y^2$
	$Q_{42}^+$	$(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)$	$(k_x^2 - k_y^2)(7k_z^2 - k^2)$
$B_{2g}$	$Q_{22}^-$	$xy$	$k_xk_y$
	$Q_{42}^-$	$xy(7z^2 - r^2)$	$k_xk_y(7k_z^2 - k^2)$
$E_g$	$Q_{21}^{\pm}$	$[zx, yz]$	$[k_zk_x, k_yk_z]$
	$Q_{41}^{\pm}$	$[zx(7z^2 - 3r^2), yz(7z^2 - 3r^2)]$	$[k_zk_x(7k_z^2 - 3k^2), k_yk_z(7k_z^2 - 3k^2)]$
	$Q_{43}^{\pm}$	$[zx(x^2 - 3y^2), yz(x^2 - 3y^2)]$	$[k_zk_x(k_x^2 - 3k_y^2), k_yk_z(k_x^2 - 3k_y^2)]$
$A_{1u}$	$(Q_{54}^-)$	$xyz(x^2 - y^2)$	$k_xs_x + k_ys_y + k_zs_z$ $k_zs_z - k_xs_x, k_zs_z - k_ys_y$
$A_{2u}$	$Q_{10}$	$z$	$k_ys_x - k_xs_y$
	$Q_{30}$	$z(5z^2 - 3r^2)$	
$B_{1u}$	$Q_{32}^-$	$xyz$	$k_xs_x - k_ys_y$
$B_{2u}$	$Q_{32}^+$	$z(x^2 - y^2)$	$k_ys_x + k_xs_y$
$E_u$	$Q_{11}^{\pm}$	$[x, y]$	
	$Q_{31}^{\pm}$	$[x(5z^2 - r^2), y(5z^2 - r^2)]$	$[k_xs_z, k_ys_z], [k_zs_x, k_zs_y]$
	$Q_{33}^{\pm}$	$[x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$	

表 5 正方晶における磁気多極子秩序の分類 [33]。磁気モノポール  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}$  および磁気トロイダル双極子  $\mathbf{T} = \mathbf{r} \times \mathbf{S}$  も含めている。実空間の基底関数が磁気多極子モーメントを表す。奇パリティ秩序に対しては、波数空間の基底関数が非対称なバンド構造を表している。

既約表現	実空間における基底関数 (=磁気多極子)		波数空間における基底関数
$A_{2g}$	$M_{10}$	$s_z$	$s_z$
	$M_{30}$	$z(xs_x + ys_y), z^2s_z$	$k_z(k_x s_x + k_y s_y), k_z^2 s_z$
$B_{1g}$	$M_{32}^-$	$xy s_z, z(ys_x + xs_y)$	$k_x k_y s_z, k_z(k_y s_x + k_x s_y)$
$B_{2g}$	$M_{32}^+$	$(x^2 - y^2)s_z, z(xs_x - ys_y)$	$(k_x^2 - k_y^2)s_z, k_z(k_x s_x - k_y s_y)$
$E_g$	$M_{11}^\pm$	$[s_x, s_y]$	$[s_x, s_y]$
	$M_{31}^\pm$	$[zxs_z, yzs_z], [z^2s_x, z^2s_y]$ $[x^2s_x, y^2s_y], [xys_x, xys_y]$	$[k_z k_x s_z, k_y k_z s_z], [k_z^2 s_x, k_z^2 s_y]$ $[k_x^2 s_x, k_y^2 s_y], [k_x k_y s_x, k_x k_y s_y]$
	$M_{33}^\pm$	$[xys_x, xys_y], [(x^2 - y^2)s_x, (x^2 - y^2)s_y]$	$[k_x k_y s_x, k_x k_y s_y], [(k_x^2 - k_y^2)s_x, (k_x^2 - k_y^2)s_y]$
$A_{1u}$	$M_{20}$	$2zs_z - xs_x - ys_y$	$k_x k_y k_z (k_x^2 - k_y^2)$
	Monopole	$xs_x + ys_y + zs_z$	
	$M_{40}$	$z^3 \hat{z}, z^2(xs_x + ys_y)$	
	$M_{44}^+$	$(x^2 + y^2)(xs_x + ys_y), (x^2 - y^2)(xs_x - ys_y)$ $xy(ys_x + xs_y)$	
$A_{2u}$	$T_z$	$ys_x - xs_y$	$k_z$
	$M_{44}^-$	$(x^2 - y^2)(ys_x + xs_y), xy(xs_x - ys_y)$	
$B_{1u}$	$M_{22}^+$	$xs_x - ys_y$	$k_x k_y k_z$
	$M_{42}^+$	$z(x^2 - y^2)s_z$ $z^2(xs_x - ys_y), (x^2 - y^2)(xs_x + ys_y)$	
$B_{2u}$	$M_{22}^-$	$ys_x + xs_y$	$k_z(k_x^2 - k_y^2)$
	$M_{42}^-$	$xyzs_z$ $z^2(ys_x + xs_y), xy(xs_x + ys_y)$	
$E_u$	$M_{21}^\pm$	$[xs_z + zs_x, ys_z + zs_y]$	$[k_x, k_y]$
	$T_x, T_y$	$[zs_y - ys_z, xs_z - zs_x]$	
	$M_{41}^\pm$	$[zx(xs_x + ys_y), yz(xs_x + ys_y)]$	
	$M_{43}^\pm$	$[x(x^2 - y^2)s_z, y(x^2 - y^2)s_z]$ $[z(x^2 - y^2)s_x, z(x^2 - y^2)s_y], [xyzs_x, xyzs_y]$	

確かに、波数  $k$  に対して非対称なバンド構造となっており、反対称スピン軌道相互作用と分子場  $h_{AF}$  がその原因であることが分かる。なお、バンドは  $PT$  対称性に守られた 2 重縮退 (クラマース縮退) [7] をしている。奇パリティ磁気多極子は一般に  $PT$  対称性を保存し、そのとき縮退が残ることは図 3 からも分かる。

一般に奇パリティ多極子相では実空間の多極子モーメント (= 電荷、磁気モーメントの分布) から単純には想像できない波数空間の変形が起こる。その非自明な双対性が奇パリティ多極子相の特徴であり、分類表はその構造を明確に示している。

### 3.4 奇パリティ磁気多極子物質 $BaMn_2As_2$

奇パリティ磁気多極子秩序を示す物質の具体例として、 $BaMn_2As_2$  を紹介する。この物質の結晶構造は鉄系超伝導体の母物質として有名な  $BaFe_2As_2$  と同一であり、鉄をマンガンに置換したものとみなすことが出来る。この構造は  $ThCr_2Si_2$  構造と呼ばれるものであり、 $CeCu_2Si_2$ ,  $URu_2Si_2$  など数多くの強相関電子系物質が同じ構造をとる。 $BaMn_2As_2$  は室温よりはるかに高い  $T_N = 625K$  で磁気転移する。中性子散乱の実験により同定された磁気構造を図 5 に示す [38]。鉄系超伝導体のストライプ型反強磁性秩序とは異なり、 $BaMn_2As_2$  を含む多くのマンガンニクタイトは所謂 G タイプの反強磁性秩序を示す。しかし、 $ThCr_2Si_2$  構造はユニットセルに二つの副格子を含むため、この反強磁性秩序は並進対称性を破らない。すなわち波数ベクトル  $\mathbf{q} = 0$  の秩序なので、なんらかの強制的秩序変数で特徴づけられるべきである。この状況は、3.2 節で述べた『拡張奇パリティ多極子』秩序にほかならない。

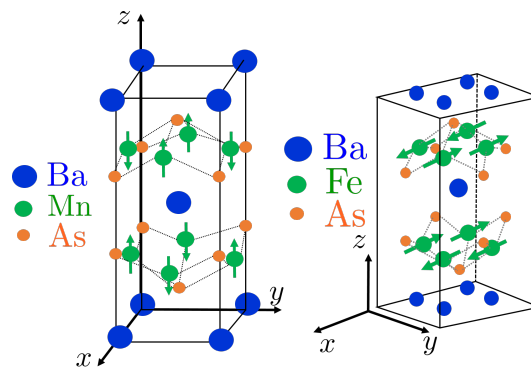


図 5  $BaMn_2As_2$  および  $BaFe_2As_2$  の結晶構造と磁気構造 [33]。

つぎのタスクは多極子秩序変数を同定することである。そのためには、3.3 節で述べた群論的分類が有用である。 $ThCr_2Si_2$  構造の結晶点群は正方晶の  $D_{4h}$  であり、磁気相のユニタリーな (= 時間反転を含まない) 対称性は点群  $D_{2d}^{[110]}$  である。表 2 によると、 $D_{4h}$  の  $B_{1u}$  表現は  $D_{2d}^{[110]}$  の恒等表現に入る。ということは、秩序変数の対称性は  $B_{1u}$  表現と結論できる。そして、表 5 をみると  $B_{1u}$  表現の実空間基底関数は、磁気四極子  $x\hat{x} - y\hat{y}$  と磁気十六極子  $(x^2 - y^2)z\hat{z}$  を含んでいる。これらが多極子秩序変数の候補だが、磁気モーメントが  $z$  方向を向いていることから、磁気十六極子が主要成分であることが分かる [33]。また、弱い磁気四極子成分がスピン軌道相互作用により誘起される。

このように一見すると通常の反強磁性のように見えるケースも対称性の分類をすると奇パリティ多極子秩序と同定されることがある。その際に群論的分類は大変有用なツールになる。なお、 $BaMn_2As_2$  は K-ドーピングにより磁気構造を保ったまま半導体・金属転移をする [39]。すなわち、 $Ba_{1-x}K_xMn_2As_2$  は遍歴性を持つ奇パリティ磁気多極子物質である。次節では遍歴多極子系に特有の電磁応答についても紹介する。

### 3.5 創発電磁応答

弾性歪み (P-even, T-even)、電場 (P-odd, T-even)、磁場 (P-even, T-odd)、電流 (P-odd, T-odd) は空間反転 (P) あるいは時間反転 (T) に対する偶奇性が異なるため、これらの対称性の元で線形かつ静的な結合をしない。逆に考えると、これらの対称性が破れた物質中では、通常は起こらない (真空のマクスウェル方程式に現れない) 応答が起こる。それらを一般に物質中の創発電磁応答と呼ぶ。奇パリティ多極子秩序は空間反転対称性を自発的に破るため、興味深い応答が数多く見られる。以下では、幾つかの例を紹介し、それらを群論的分類学により系統的に理解できることを示す。

#### 3.5.1 電気磁気効果

磁場による電気分極、あるいは電場による磁気分極を電気磁気効果と呼ぶ。

$$P_\mu = \alpha_{\mu\nu} H_\nu, \quad (3.10)$$

$$M_\nu = \alpha_{\mu\nu} E_\mu. \quad (3.11)$$

空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている系で起こる現象である。多極子の観点からは、磁気モノポール、磁気四極子、磁気トロイダル双極子を持つ (すなわち  $x_i s_j$  成分を持つ) 系に特有の応答と言える。電気磁気効果の歴史は古く、19世紀に P. Curie が行った研究に遡る [40]。最初の実現例は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であり、理論的予言 [41] に基づいて美しく実験的に示された [42, 43]。近年ではマルチフェロイクス分野において数多くの研究が行われている [44]。

磁気多極子の外場に対する応答を見ることで電気磁気効果の直感的な理解が得られる。例えば、 $x$  方向の電場の下で、 $E_x: x s_x \rightarrow \langle x \rangle s_x$  であるから、 $x s_x$  成分を持つ奇パリティ磁気多極子相では  $\alpha_{xx}$  が有限に現れる。同様の考え方に基づいて、磁気多極子秩序変数により電気磁気感受率テンソル  $\alpha_{\mu\nu}$  の対称性を決定することが出来る。例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の場合は点群  $D_{3d}$  の  $A_{1u}$  表現なので、磁気多極子モーメント  $A(x s_x + y s_y) + B z s_z$  を持つ。よって電気磁気テンソルは以下のように得られる [41]。

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

$\text{BaMn}_2\text{As}_2$  は磁気四極子モーメント  $x s_x - y s_y$  を有するので、

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

である [33]。

#### 3.5.2 エーデルシュタイン効果 (電流誘起磁性)

空間反転対称性が欠如した結晶、あるいは (ほぼ同義だが) 奇パリティ電気多極子系では、電流誘起の磁気モーメントが発生する [45]。かつてはこれも電気磁気効果と呼ばれていたが、最近はエーデルシュタイン効果と呼ばれることが多い。近年のスピントロニクス研究により、エーデルシュタイン効果を用いたスピン軌道トルクが提案され [46, 47, 48]、実際に強磁性体の電流誘起ドメイン反転も成功している [49]。そのことがエーデルシュタイン効果が大きな注目を集めるきっかけとなった。式の上では

$$M_\mu = \Upsilon_{\mu\nu} E_\nu, \quad (3.14)$$

と書かれ、一見すると前節の電気磁気効果と区別がつかない。しかし、磁気電気効果が平衡状態の現象であるのに対し、エーデルシュタイン効果は非平衡定常状態の現象であるなど、本質的に異なる応答である。両者の違いを表6にまとめた。電流誘起の現象であることを明示するために  $M_\mu = \Upsilon'_{\mu\nu} j_\nu$  と表記した方が良いかもしれない。

表6 電気磁気効果とエーデルシュタイン効果の比較

電気磁気効果	エーデルシュタイン効果
奇パリティ磁気多極子状態	奇パリティ電気多極子状態
平衡現象	非平衡現象
電場誘起	電流誘起
絶縁体および金属	金属
散逸なし	散逸あり

多極子の観点から見ると、エーデルシュタイン効果への直感的な理解は、波数空間の基底表現から得られる。例えば、電気双極子  $z$  の波数空間での表現は  $k_y s_x - k_x s_y$  である。x 方向の電流の下で、 $J_x: -k_x s_y \rightarrow -\langle k_x \rangle s_y$  であるから、y 方向の磁気モーメントが発生する。よってポーラーな系 (= 電気双極子相) では、以下の応答テンソルが得られる。

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ -a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

これが、所謂ラシュバ-エーデルシュタイン効果である。一般に、電流誘起の応答は波数空間の多極子表現から理解される。一方、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  が  $T = 200\text{K}$  付近で示す相転移 [50] は電気三十二極子秩序に同定される [35]<sup>9</sup>。秩序相の点群は  $D_{2d}$  なので、応答テンソルは以下のとおりである。

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

このようにエーデルシュタイン効果の応答テンソルは秩序相の対称性によってきまる。逆にエーデルシュタイン効果を用いて秩序相を決定することも出来るかもしれない。

### 3.5.3 圧電効果

空間反転対称性がない結晶では電場により弾性歪みが生じる現象、(逆) 圧電効果が起こる。

$$s_{\mu\nu} = e_{\mu\nu\lambda} E_\lambda, \quad (3.17)$$

弾性歪み  $s_{\mu\nu}$  を電場  $E_\lambda$  と結びつける3階のテンソル  $e_{\mu\nu\lambda}$  を圧電テンソルと呼ぶ。これは古くから知られている現象であり、電気磁気効果と同様19世紀に P. Curie が最初に発見したとされている。現在では、圧電素子として様々な製品に利用されており、我々の現代的な生活に欠かせない現象である [52]。

多極子の観点から見ると、圧電効果は奇パリティ電気多極子系の応答であり、その実空間表現から直感的な理解が得られる。例えば点群  $D_{2d}$  の結晶は正方晶の  $B_{1u}$  電気八極子秩序状態とみなせるので、その実空間表現は  $xyz$  である。z 軸方向の電場中で  $E_z: xyz \rightarrow xy(z)$  であるから、 $e_{xyz} \neq 0$  であることが分かる。つまり、z 方向の電場により [110] 方向の弾性歪みが生じる。

<sup>9</sup>第二高調波発生の実験は構造解析の結果と若干矛盾する対称性を報告している [51]。その場合は電気八極子秩序と同定される。

### 3.5.4 磁気圧電効果

圧電効果に類似した、ただし電場誘起ではなく電流誘起の応答が、奇パリティ磁気多極子状態に現れる。

$$s_{\mu\nu} = \tilde{e}_{\mu\nu\lambda} j_{\lambda}. \quad (3.18)$$

応答は以上のように表現される。つまり、電流を流すことによって弾性歪みが生じる。この応答は奇パリティ磁気多極子の研究を通じて発見された [33]。磁気秩序相に特有の応答であることから、磁気圧電効果と名付けられた。

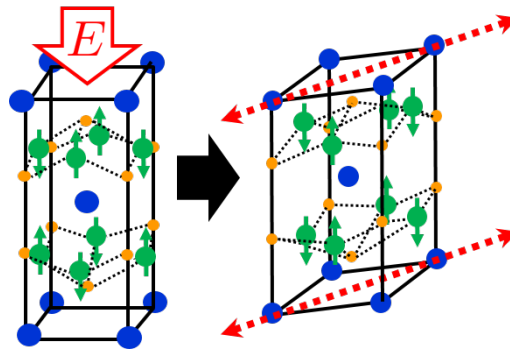


図 6 磁気十六極子秩序を示す金属  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{As}_2$  において期待される磁気圧電効果 [33]。z 軸方向の電流により [110] 方向の弾性歪みが生じる。

電流誘起の応答であることに対応して、磁気圧電効果は磁気多極子の波数空間における表現から得られる。例として、3.4 節で紹介した  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{As}_2$  を考えよう。この物質の磁気相は  $D_{4h}$  点群の  $B_{1u}$  表現に入るので、表 5 を参照すると、波数空間の基底関数は  $k_x k_y k_z$  である。これは、バンド構造に 4 面体型の非対称歪みが発生することを意味する。そのとき、z 方向の電流の下で、 $J_z: k_x k_y k_z \rightarrow k_x k_y \langle k_z \rangle$  であるから、 $\tilde{e}_{xyz} \neq 0$  となる。つまり、z 軸方向の電流により [110] 方向の弾性歪み  $s_{xy}$  が生じる。この磁気圧電応答の概念図を図 6 に示す。

圧電効果と磁気圧電効果の違いは、電気磁気効果とエーデルシュタイン効果の違いと相似している。圧電効果が平衡現象であるのに対し、磁気圧電効果は非平衡現象である。また前者が絶縁体で起こるのに対し、後者は金属の応答である。つまり、表 6 が (対応する多極子状態を除いて) この場合も成立する。

## 3.6 多極子超伝導

奇パリティ多極子状態では空間反転対称性が自発的に破れるため、超伝導に関しても興味深い現象が起こると期待される。以下では、最近提案された 2 つのエキゾチック超伝導相について紹介する。

### 3.6.1 磁気多極子が誘起する FFLO 超伝導

奇パリティ磁気多極子状態では一般に非対称なバンド構造が実現することを述べた。なかでも波数空間の表現が  $k_x, k_y, k_z$  など波数に関して線形の成分を含む「バンド構造の対称性が最も低い」ケースでは、超伝導相がいわゆる Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態になる [53]。FFLO 超伝導は有限の重心運動量  $q$  を持つクーパ対の量子凝縮相であり [54, 55]、BCS 理論の第一の仮定を破る状態である [56]。バンド構造が波数に関して線形の変形をするとき、フェルミ面状の準粒子の運動量期待値が有限になる。そのときクーパ対も有限の重心運動量を持つ方がエネルギー的に有利になるのである。



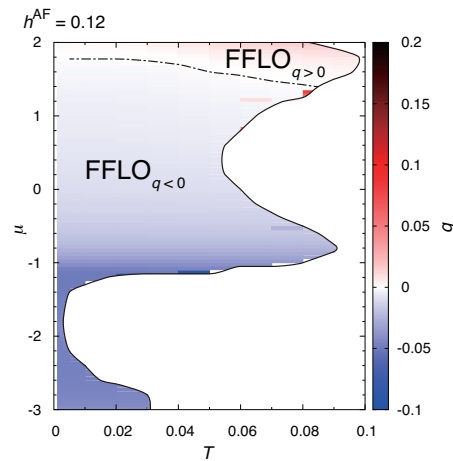


図 7 1次元ジグザグ格子における超伝導相図 [53]。磁気四極子およびトロイダル秩序と超伝導が共存することが仮定されている。温度・化学ポテンシャルによらず、常にクーバー対の重心運動量  $q$  は有限の値をとる。すなわち、FFLO 超伝導が安定になる。

1964年に理論的提案 [54, 55] が与えられて以来、長年 FFLO 超伝導の探索が行われてきた。重い電子系超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  や有機超伝導体、冷却原子気体に対する最近の実験により FFLO 超伝導を示唆する結果が得られているが、いま一つ状況がはっきりしない。その一つの理由として、FFLO 超伝導が高磁場中でのみ安定化すると考えられてきたことが挙げられる [57]。そのため候補物質とされる超伝導体は空間的に不均一なボルテックス状態となっており、少なくとも単純な FFLO 状態ではない。一方、奇パリティ磁気多極子秩序と超伝導が共存するときには、外部磁場を必要とせず、自発磁化もない。よって、ボルテックスを伴わない理想的な FFLO 超伝導を実現することが可能である。

ただし、現在までに、奇パリティ磁気多極子と共存する超伝導体は知られていない。理論的にはまず1次元ジグザグ格子模型において FFLO 超伝導の安定性が示され [53] (図7)、次に電子ドーパされた  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  が候補物質として提案された [23]。残念ながら、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  においては界面超伝導が示唆されている [58] のみで、今のところバルクの超伝導は実現されていない。他の物質に目を向けると、最近の分類結果により110を超える物質が奇パリティ磁気多極子状態にあると同定されている [35]。これらをキャリアドーピングあるいは加圧により超伝導化すると FFLO 超伝導が実現するのではないかと期待される。そのような実験研究はまだ行われていないので、今後の進展が期待される。

### 3.6.2 超伝導が誘起する電気双極子秩序

奇パリティ電気双極子秩序と共存する超伝導は、空間反転対称性が欠如した結晶における超伝導とほぼ同義である。2004年に  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の超伝導 [2] が発見されて以来数多くの研究が行われた結果、スピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導の共存、ヘリカル超伝導、異常磁性効果、など様々な物性が明らかになっている [59, 60, 61]。また、4章で述べるトポロジカル超伝導の重要なプラットフォームであることも知られている。

一方、最近の理論研究は超伝導が電気双極子秩序を誘発する可能性を示している [62]。そのメカニズムは2つある。一つは、異常磁性効果により磁場中で超伝導凝縮エネルギーを利得することである。このメカニズムにより、ゼロ磁場で通常の超伝導であったとしても外部磁場により電気双極子秩序を誘起することが出来る (図8左図)。これは磁場により電気分極を誘起するマルチフェロイクスの超伝導版であり、「超伝導マルチフェロイクス」とも呼べる現象である。もう一つのメカニズムとして、状態密度の増加により超伝導が強化されるケースがある。反対称スピン軌道相互作用により  $\mathbf{k} = 0$  (時間反転対称運動量) 近傍に線形分散のディラック点が現れるので、低密度領域では電気双極子秩序によりフェルミ面のリフシツ転移が起

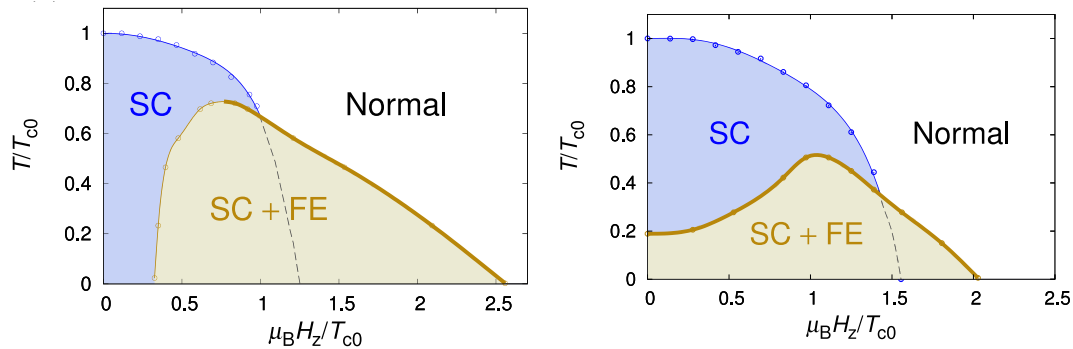


図 8 左図：強誘電量子臨界点近傍の典型的な平均場超伝導相図 [62]。右図：低キャリア密度領域の超伝導相図。横軸を磁場、縦軸を温度とした。

こる。それに伴い状態密度が増加するので、超伝導凝縮エネルギーを利得できる。このメカニズムは低密度領域でのみ働き、そのときゼロ磁場でも自発的に電気双極子秩序が起こる (図 8 右図)。

最近の実験研究により、強誘電的な構造相転移 (電気双極子秩序) と超伝導が共存する現象が発見され、「強誘電超伝導」として注目を集めている [63]。その物質  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  は低密度超伝導の世界記録を持つ物質でもある [64]。上で述べた理論はこの系で実現されていると期待される。

## 4 トポロジカル超伝導

近年、トポロジカルに非自明な波動関数を持つ超伝導体をトポロジカル超伝導体と呼ぶようになった。その特徴は表面あるいはボルテックスなどの欠陥にマヨラナ準粒子が現れることであり、その非可換統計性を用いた量子計算への応用も注目を集めている。21 世紀初頭に先駆的な研究 [65, 66] が行われ、トポロジカル絶縁体の発見をきっかけとして現在も膨大な研究が行われている [67, 68]。

パリティ対称性が欠如した系は、しばしばトポロジカル超伝導の舞台となる。本章ではその概要を述べ、外因的なトポロジカル超伝導と内因的なトポロジカル超伝導についてそれぞれ概説する。また、内因的なトポロジカル超伝導の新しいプラットフォームとして最近提案された、パリティ対称性がない系の異方的超伝導について紹介する。

### 4.1 トポロジカル周期表とトポロジカル超伝導

トポロジカル超伝導の解説を始めるにあたって、歴史的経緯とは順序が逆転するが、トポロジカル周期表から出発することにする。そうすることで全体を俯瞰する理解が得やすいと思う。トポロジカル周期表は、「ギャップのある」「フリーな」フェルミ粒子系の基底状態を対称性と次元性によって分類するものである。ギャップがある系を対象にするので、絶縁体と超伝導体が主な対象になる。ワイル半金属やノーダル超伝導体など、ギャップレスなトポロジカル相も存在するが、本稿でそれに触れる余裕はない。なお、フリーな、という言葉には、平均場理論による、という意味も含まれている。つまり、相互作用があっても平均場理論で近似される場合には適用可能な分類学である。超伝導の BCS 理論は大変性質の良い平均場理論である [56]。ただし、相互作用によりトポロジカル相の分類が変わることもある。この話題については 4.5 章で述べる。

トポロジカル周期表を表 7 に示す。この表は、系の対称性クラスと次元性によって決まるトポロジカル相の分類を示している。ここでの対称性クラスとは、時間反転対称性と粒子・ホール対称性、それらの合成であるカイラル対称性のみを用いて分類されたものであり、Altland-Zirnbauer (AZ) クラスと呼ばれている。

ここでは結晶の対称性など他の対称性は考えられていない。表の該当部分が  $\mathbb{Z}$  になっている場合は、波動関数の連続変形でつながらないトポロジカル相が無数にあり、整数のトポロジカル数で特徴づけられる。一方、 $\mathbb{Z}_2$  となっている場合は、波動関数が2種類に分類され、0 または 1 の二値をとる  $\mathbb{Z}_2$  トポロジカル数で特徴づけられる。この表は、Schnyder, Kitaev, 笠らにより、非線形シグマモデルにおけるトポロジカル項の分類や K 理論などを用いて得られた [69, 70, 71, 72]。

表7 トポロジカル周期表。系の対称性クラスと空間次元によって決まるトポロジカル相の分類を示している。時間反転対称性 (TRS)、粒子・ホール対称性 (PHS)、カイラル対称性 (CS) により 10 個の対称性クラス (AZ クラス) が存在する。

クラス	対称性			空間次元						
	TRS	PHS	CS	1	2	3	4	5	6	7
A	0	0	0	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0
AIII	0	0	1	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$
AI	+1	0	0	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$
BDI	+1	+1	1	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$
D	0	+1	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0
DIII	-1	+1	1	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$
AII	-1	0	0	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0
CII	-1	-1	1	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0
C	0	-1	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0
CI	+1	-1	1	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$

10 個ある AZ クラスのうち、粒子・ホール対称性を持つクラスが超伝導に対応する。粒子・ホール対称性は BCS 理論が持つ基本的な対称性である。一方、超伝導でない系では非常にアクシデンタルな状況でしか粒子・ホール対称性は存在しない。すなわち、AZ クラスのうち BDI, D, DIII, CII, C, CI のいずれかに属するトポロジカル相がトポロジカル超伝導である。反ユニタリーな対称性 (時間反転対称性と粒子・ホール対称性) に関しては、対称演算子の 2 乗が +1 であるケースと -1 であるケースは別の AZ クラスに属する。その符号がトポロジカル周期表にも掲載されている<sup>10</sup>。一般的な超伝導体では、粒子・ホール対称性の 2 乗は +1 なので、BDI, D, DIII が該当する<sup>11</sup>。また、スピン 1/2 の系では時間反転対称性の 2 乗が -1 なので [7]<sup>12</sup>、現実的なトポロジカル超伝導の対称クラスは D クラスと DIII クラスである<sup>13</sup>。前者は時間反転対称性がない超伝導体、後者は時間反転対称な超伝導体を記述する。トポロジカル周期表によると、D クラスは 1 次元と 2 次元で、DIII クラスは 1, 2, 3 次元でトポロジカル超伝導になり得ることが分かる。

<sup>10</sup>対称性がないケースは 0 と表記されている。

<sup>11</sup>スピン軌道相互作用がないスピン一重項超伝導などは CII, C, CI クラスで記述することも出来る。

<sup>12</sup>スピンレスなケースは BDI クラスになり得る。有名な 1 次元キタエフ模型 [66] はこのクラスに属している。

<sup>13</sup>結晶対称性を課すことで他の対称クラスが有効的に実現されることもある。いずれにしろ、BDI, CII, C, CI クラスが重要でないというわけでは決していない。

## 4.2 トポロジカル超伝導の例

本節では、トポロジカル超伝導の例をトポロジカル周期表に基づいて紹介する。ここではトポロジカル超伝導を外因的なものと内因的なものに大別する<sup>14</sup>。外因的なトポロジカル超伝導は、接合系などを用いて非超伝導体に超伝導体を貼り付けて近接効果により超伝導秩序変数を染み込ませて実現する。内因的なトポロジカル超伝導は、超伝導体そのものがトポロジカル超伝導になるものを指す。以下では両者を順に議論する。代表的な例に加えて思い当たる候補物質や理論的提案を述べるが、必ずもれがあると思う。どうかご容赦いただきたい。

### 4.2.1 外因的なトポロジカル超伝導

これまでに行われてきたトポロジカル超伝導探索の成果としては、外因的なトポロジカル超伝導の研究の方が数歩先を進んでいる。例として、半導体ナノワイヤ [74] や強磁性原子鎖 [75] が知られており、これらは1次元Dクラスに属する $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル超伝導である。これらを実現するには、空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用による $\Gamma$ 点 ( $\mathbf{k} = 0$ ) 近傍のディラック電子状態を利用する。外部磁場により $\Gamma$ 点にギャップを開けて、ギャップ内にフェルミ準位が入るように調整すると、トポロジカル超伝導になる (図9)<sup>15</sup>。パラメーターの精密な調整が必要になる上、超伝導ギャップを超えるゼーマン磁場やギャップ内の小さい状態密度といった超伝導にとっての悪条件が重なるので、内因的な超伝導体として実現することは難しいと考えられている。しかし、半導体の制御性を生かした実験研究によりトポロジカル超伝導そしてマヨラナ粒子が実現された。最近では量子異常ホール絶縁体と超伝導体の接合系において2次元Dクラスのトポロジカル超伝導も報告されている [79]。

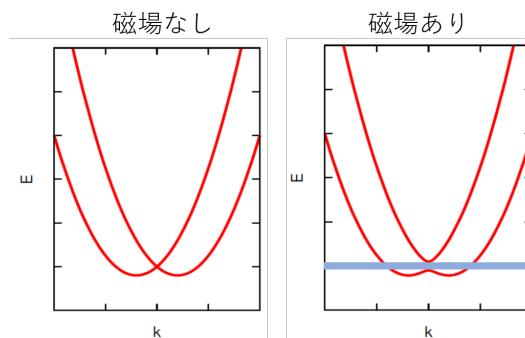


図9 ラッシュバ超伝導体にc軸方向のゼーマン磁場をかけると $\Gamma$ 点 ( $\mathbf{k} = 0$ ) にギャップが開く。ギャップ中 (右図の青い領域) にフェルミ準位が入るときトポロジカル超伝導が実現する [76, 77, 78]。

### 4.2.2 内因的なトポロジカル超伝導

超伝導体そのものの性質としてトポロジカル超伝導を実現できるか、という問題はそれほど簡単ではない。まず、バルク物質は3次元系なので厳密に考えると3次元DIIIクラスの可能性しかない。このクラスでトポロジカル超伝導が実現されるためには、奇パリティ超伝導であることが要請される<sup>16</sup>。しかし、これまでの超伝導研究の成果により、奇パリティ超伝導体 (=スピン三重項超伝導体) は滅多に存在しないこと

<sup>14</sup> これらの中間的な存在として、鉄系超伝導体のトポロジカル表面状態によるトポロジカル超伝導が最近発見されている [73]。

<sup>15</sup> 当初2次元系に対して提案された理論 [76] を1次元系に応用したものである [77]。

<sup>16</sup> 空間反転対称性がない系ではパリティが良い量子数でないので、偶パリティ超伝導と奇パリティ超伝導の間に明確な区別はない。その場合も、奇パリティ超伝導に連続変形でつながることが要請されるので、それに近い状態でなければならない。

が実験・理論の両面からわかっている。そのため候補となる物質は少ない。確実な3次元DIIIクラスのトポロジカル相は ${}^3\text{He}$ のB相であり[80]、候補として $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ や $\text{UCoGe}$ の高圧相などが研究されている。

つぎに、2次元系に目を向けよう。その対象として、酸化物界面や遷移金属ダイカルコゲナイド、Twisted 2層グラフェンなど近年の発展が著しい人工2次元超伝導が挙げられる。また、擬2次元的構造を有するバルク物質を「弱い」2次元トポロジカル超伝導とみなすことも出来る。DIIIクラスについてはやはり奇パリティ超伝導が候補となり、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ ヘテロ構造が理論的に提案されている[81]。

2次元Dクラスは奇パリティ超伝導（あるいはそれに近い状態）であることを要請されないので、より広い可能性が考えられる。ただし、時間反転対称性が破れている必要があるので、カイラル超伝導や強磁性超伝導が候補となる。2000年にRead-Greenが行った先駆的な理論研究[65]もこのクラスである。その代表的な候補物質はカイラルp波超伝導体 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ である[82]。また、3次元のカイラル超伝導体はトポロジカルに保護された点ノードを持つワイル超伝導になる。 $\text{UCoGe}$ ,  $\text{URhGe}$ ,  $\text{UGe}_2$ などの強磁性超伝導体[83]や $\text{UPt}_3$ [84],  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{SrPtAs}$ [85]が候補物質として知られている。

### 4.3 最近の提案：パリティ対称性が欠如した異方的トポロジカル超伝導

前節で述べたように、内因的なトポロジカル超伝導体の探索は容易でなく、候補とされる物質も多くない。その最大の理由は、奇パリティ超伝導体あるいはカイラル超伝導体・強磁性超伝導体が主要な候補であるにも関わらず、これらのエキゾチック超伝導体は自然界に稀にしか存在しないことである。では、他の超伝導体はなぜトポロジカル超伝導体にならないのだろうか？

まず、従来型のS波超伝導体は連続変形により自明な波動関数（＝原子極限の絶縁体を粒子・ホール空間に拡張したもの）になるため、明らかにトポロジカル超伝導体ではない。では非S波超伝導体の代表例である強相関電子系のd波超伝導体はどうかというと、ギャップ構造にノードがあるため、少なくともトポロジカル周期表で分類される「強い」トポロジカル超伝導体ではない。しかし、d波超伝導体がトポロジカルに全く自明なわけではなく、ノード自体がトポロジカルに守られているため、所謂マヨラナフラットバンドが表面状態として現れる[86]。この性質を利用して「強い」トポロジカル超伝導体を実現する方法が最近提案されている。

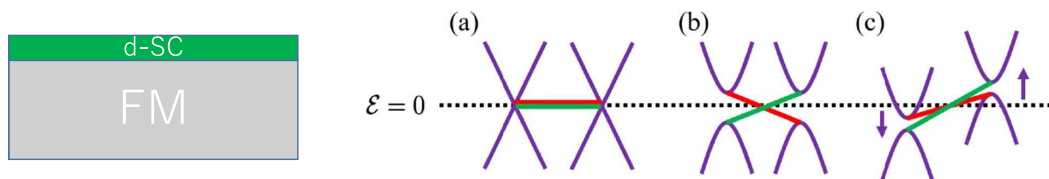


図 10 左図：強磁性体/d波超伝導体ヘテロ構造の概念図。(a) スピン分極がないd波超伝導体のマヨラナフラットバンド[86]。(b) ヘテロ構造におけるトポロジカル超伝導相のカイラルマヨラナエッジ状態[87]。赤と緑はそれぞれ表と裏のエッジ状態を表す。(c) スピン分極方向を傾けた場合には一方向性カイラルマヨラナエッジ状態になる[91]。

提案の概要は以下のとおりである[87]。図10に示すような強磁性体/d波超伝導体のヘテロ構造を考えよう。実際にこのような系は銅酸化物高温超伝導体において既に実現されている[88]。d波超伝導薄膜はヘテロ構造により空間反転対称性を欠いているのでラシュバ型反対称スピン軌道相互作用を持つ。例として銅酸化物高温超伝導体を考えよう。それは $D_{4h}$ 点群の $B_{1g}$ 表現に入る $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体である。結晶対称性が $C_{4v}$ に落ちたとき、 $B_{1g}$ 表現と $B_{2u}$ 表現は同じ $B_1$ 表現に入るのでこれらは共存する。すなわち、 $B_{2u}$ 表現に入るスピン三重項p波超伝導成分が現れる。これは超伝導体におけるパリティ混成[61]の一種である。また、強磁性体からの近接効果により超伝導体はスピン偏極している。ポイントは、反対称スピン軌道相互作用、パリティ混成、スピン分極の合わせ技により超伝導ギャップノードが消失し、ギャップの開いた超伝導体になることである。そのため、トポロジカル周期表に基づく分類が可能になる。

系は2次元Dクラスを分類する整数のトポロジカル数によって特徴づけられる。それは整数量子ホール系と同じくチャーン数であり、ベリー曲率のブリルアンゾーンにおける積分で与えられる [89]。

$$\nu \equiv \sum_{i,j;n \in P} \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbf{k} \in [2D \text{ BZ}]} d^2k (i\sigma_y)_{ij} \partial_{k_i} \langle u_n(\mathbf{k}) | \partial_{k_j} | u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (4.1)$$

パリティ混成した超伝導体を記述するBCS理論を構成し、チャーン数を計算すると、以下のような一般公式が得られる [87]。

$$\nu = \sum_{(\pm, \mathbf{k}_0)} \frac{1}{2} \text{sgn} \left[ \frac{\partial(\psi \pm \mathbf{d} \cdot \hat{g}) / \partial k_{\parallel}}{\mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{g} \times \mathbf{d} / \alpha} \right]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \quad (4.2)$$

質量項があるディラックモデルが質量項の符号に応じてチャーン数  $\pm \frac{1}{2}$  を持つことを利用してこの公式は得られている。右辺の括弧内の分母は質量項に他ならない<sup>17</sup>。通常満たされる条件のもとでこの式を計算すると、以下の簡便な公式にたどり着く。

$$\nu = s_+ N_+ \neq 0 \quad (\text{for spin - singlet SC}) \quad (4.3)$$

$$= 0 \quad (\text{for spin - triplet SC}). \quad (4.4)$$

この結果は、スピン一重項超伝導であれば一般的に図10のセットアップでトポロジカル超伝導が実現することを示している。一方、スピン三重項超伝導はトポロジカルに自明である。この結果はトポロジカル超伝導研究の経験則【=スピン三重項（一重項）超伝導はトポロジカルになり得る（ならない）。】と真逆の結果であり、トポロジカル超伝導のデザインとして大変望ましい。スピン三重項超伝導体は非常に稀だが、ノードがあるスピン一重項超伝導体は銅酸化物高温超伝導体や重い電子系などにおいてしばしば見られるからである。また、半導体ナノワイヤの外因的なトポロジカル超伝導は超伝導ギャップより大きな外部磁場を必要としたが、このケースでは無限小の磁場で十分である。つまり、強相関電子系の異方的超伝導はトポロジカル超伝導のデザインをする上でも有望である。

上記の結果を表面状態の議論に基づいて理解することも出来る。d波超伝導体はノードがトポロジカルに守られているため、マヨラナフラットバンドが表面に現れる [86] [図10(a)]。パリティ混成とスピン分極によりバルク状態にギャップが開くと、表面バンドが分散を持ち、2次元クラスDトポロジカル超伝導体に特有のカイラルマヨラナエッジ状態となる [87] [図10(b)]。なお、スピン分極の方向を傾けると表裏の表面で同じ方向に流れる一方向性カイラルマヨラナエッジ状態になる [91] [図10(c)]。

ここでは超伝導体にスピン分極を導入する方法として強磁性体の近接効果を考えたが、上の理論はより一般に適用可能である。例えば、円偏光レーザー照射下の周期駆動系をフロケ理論により解析すると、ゼーマン磁場を含む有効模型が得られる。強磁性体の代わりに円偏光レーザーを用いて非平衡定常状態のトポロジカル超伝導を実現することも提案されている [92]。

#### 4.4 拡張されたトポロジカル超伝導

ここまでは最も典型的なトポロジカル超伝導、すなわち時間反転対称性と粒子・ホール対称性に守られたトポロジカル超伝導について概要を述べた。それが所謂トポロジカル周期表で分類される「強い」トポロジカル超伝導である。一方、最近の研究によりトポロジカル超伝導の概念は様々な方向に拡張されている。その例を以下に列挙する。

- 結晶対称性に守られたトポロジカル結晶超伝導
- 非共型対称性に守られたメビウス型トポロジカル超伝導

<sup>17</sup>トポロジカル絶縁体の元になった2次元ハルデーン模型 [90] も同様のアイデアに基づいている。

- ギャップレストポロジカル超伝導
- 高次トポロジカル超伝導

紙数の限界によりこれらについて述べることは出来ないが、夏の学校の講義ではこれらについても解説したい。

#### 4.5 相互作用の効果

トポロジカル周期表を導入する際に、それがフリーなフェルミ粒子系の分類であることを述べた。一方、相互作用により分類が変わる例があることも知られている。例えば1次元BDIクラス分類は相互作用により $\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{Z}_8$ と変化する。これは、フリーなフェルミ粒子系では無限個のトポロジカルに異なる状態があったのに対し、相互作用がある系では8個しかないことを意味する。そのとき整数のトポロジカル数を8で割った余りだけが意味を持つ。すなわち $8 = 0, 9 = 1 \pmod{2}$ などの構造を持つ。よって、フリーな系がトポロジカル数 $8N$  ( $N$ はゼロでない整数)により特徴づけられるとき、相互作用によりそのトポロジカル相は不安定になる。このような現象をトポロジカル相の分類の”Reduction”と呼ぶ。他の例として、3次元DIIIクラスが $\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{Z}_{16}$ とReductionすることが知られている。

しかし、このような相互作用の影響は実質的に問題にならないことが多い。なぜなら、そもそも8や16を超える大きなトポロジカル数を持つトポロジカル超伝導の存在は知られておらず、それを理論的にデザインすることも難しいからである。この点に関しては、鏡映対称性に守られた2次元トポロジカル結晶超伝導が $\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{Z}_8$ とReductionすることを利用した理論的提案がある[93]。そこでは4層系d波超伝導体のペア密度波状態がミラーチャーン数8を持つことが示され、それが相互作用により不安定化することが示されている。このような超伝導相が重い電子系人工超格子CeCoIn<sub>5</sub>/YbCoIn<sub>5</sub>[94]において実現することが期待されている[95]。

## 5 おわりに

このテキストの3.1-3.5節は渡邊光、3.6.1節は角田峻太郎、3.6.2節は金杉翔太、4.3節は吉田智大、大同暁人、高三和晃、Manfred Sigrist、川上則雄、4.5節は吉田恒也、大同暁人、川上則雄、の各氏との共同研究の成果およびその過程で勉強した内容に基づいています。また、奇パリティ多極子研究の初期段階で人見尚典氏に活躍していただきました。上記の方から多くのことを教えていただきました。あらためて感謝したいと思います。

また、このテキストを書く機会を与えていただいた第63回物性若手夏の学校のスタッフの皆様に心からお礼申し上げます。特に、私の講義を担当していただいた徳永睦月さんに厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その1) –孤立原子におけるスピン軌道相互作用の定量的評価–」, 固体物理 **46**, No.5, 229 (2011).
- [2] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, and P. Rogl, Phys. Rev. Lett **92**, 027003 (2004).
- [3] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043712 (2007).
- [4] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 124711 (2008).

- [5] 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その2) –空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用–」, 固体物理 **46**, No.6, 283 (2011).
- [6] 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その3) –空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用 (応用編) –」, 固体物理 **47**, No.3, 101 (2012).
- [7] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝 「応用群論 –群表現と物理学–」 (裳華房) .
- [8] P. A. Frigeri, Ph.D. Thesis (ETH-Zurich, 2006).
- [9] 新学術領域研究「J-Physics:多極子伝導系の物理」ニュースレター, No.3, 4 (2017).
- [10] Yu Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, and Y. Iwasa, Nat. Phys. **12**, 144 (2016).
- [11] Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 044711 (2013).
- [12] Y. Nakamura and Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 083705 (2013).
- [13] C. Schwartz, Phys. Rev. **105**, 173 (1957).
- [14] H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064710 (2008).
- [15] 渡邊光, 修士論文 (2018年, 京都大学) .
- [16] A. Shitade, H. Watanabe, and Y. Yanase, Phys. Rev. B **98**, 020407(R) (2018); 大同暁人, 下出敦夫, 投稿準備中.
- [17] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 072001 (2009).
- [18] 固体物理, 特集号「重い電子系の物理の最近の発展」, **47**, No.11 (2012).
- [19] F. Thöle, M. Fechner, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **93**, 195167 (2016).
- [20] Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014703 (2014).
- [21] M. Fechner, M. J. A. Fierz, F. Thöle, U. Staub, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **93**, 174419 (2016).
- [22] S. Di Matteo and M. R. Norman, Phys. Rev. B **96**, 115156 (2017).
- [23] S. Sumita, T. Nomoto, and Y. Yanase, Phys. Rev. Lett. **119**, 027001 (2017).
- [24] M. Clin, H. Schmid, P. Schobinger, and P. Fischer, Phase Transitions **33**, 149 (1991).
- [25] Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, V. A. Timofeeva, D. M. Ustinin, A. K. Zvezdin, and M. M. Tegeranchi, J. Exp. Theor. Phys. **87**, 146 (1998).
- [26] T.-h. Arima, J.-H. Jung, M. Matsubara, M. Kubota, J.-P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1419 (2005).
- [27] B. B. V. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, Nature **449**, 702 (2007).
- [28] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434203 (2008).
- [29] A. S. Zimmermann, D. Meier, and M. Fiebig, Nat. Commun. **5**, 4796 (2014).
- [30] S. Hayami, H. Kusunose, and Y. Motome, Phys. Rev. B **90**, 024432 (2014).
- [31] T. Hitomi and Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 114704 (2014).
- [32] T. Hitomi and Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 124702 (2016).
- [33] H. Watanabe and Y. Yanase, Phys. Rev. B **96**, 064432 (2017).
- [34] S. Hayami and H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 033709 (2018).
- [35] H. Watanabe and Y. Yanase, arXiv:1805.10828.



- [36] M. Sigrist and K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [37] 吉田智大, 丸山大輔, 柳瀬陽一, 「パリティの局所的な破れが誘起するエキゾチック超伝導」, *固体物理* **49**, No.3, 9 (2014).
- [38] Y. Singh, M. A. Green, Q. Huang, A. Kreyssig, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. B* **80**, 100403 (2009).
- [39] A. Pandey, R. S. Dhaka, J. Lamsal, Y. Lee, V. K. Anand, A. Kreyssig, T. W. Heitmann, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, B. N. Harmon, A. Kaminski, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087005 (2012).
- [40] P. Curie, *Journal de physique théorique et appliquée* **3**, 393 (1894).
- [41] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1960) [I. E. Dzyaloshinskii, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **37**, 881 (1959)].
- [42] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960) [D. N. Astrov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **38**, 984 (1960)].
- [43] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **13**, 729 (1961) [D. N. Astrov, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **40**, 1035 (1961)].
- [44] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [45] V. M. Edelstein, *Solid State Commun.* **73**, 233 (1990).
- [46] A. Manchon and S. Zhang, *Phys. Rev. B* **78**, 212405 (2008).
- [47] A. Manchon and S. Zhang, *Phys. Rev. B* **79**, 094422 (2009).
- [48] I. Garate and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **80**, 134403 (2009).
- [49] A. Chernyshov, M. Overby, X. Liu, J. K. Furdyna, Y. Lyanda-Geller, and L. P. Rokhinson, *Nat. Phys.* **5**, 656 (2009).
- [50] Z. Hiroi, J.-i. Yamaura, T. C. Kobayashi, Y. Matsubayashi, and D. Hirai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 024702 (2018).
- [51] J. W. Harter, Z. Y. Zhao, J.-Q. Yan, D. G. Mandrus, and D. Hsieh, *Science* **356**, 295 (2017).
- [52] 日本電波工業 (株), 竹内敏晃, 池田宏明, 「快適な社会を支える圧電デバイス」.
- [53] S. Sumita and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **93**, 224507 (2016).
- [54] P. Fulde and R. A. Ferrell, *Phys. Rev.* **135**, A550 (1964).
- [55] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 1136 (1964) [*Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965)].
- [56] 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**, 824-874 (2012).
- [57] Y. Matsuda and H. Shimahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051005 (2007).
- [58] Y. K. Kim, N. H. Sung, J. D. Denlinger, and B. J. Kim, *Nat. Phys.* **12**, 37 (2016).
- [59] 林伸彦, Manfred Sigrist, 「空間反転対称性のない系での超伝導」 *固体物理* **41**, No.10, 631 (2006).
- [60] 藤本聡, 「空間反転対称性のない物質における超伝導」 *日本物理学会誌* **63**, No.1, 18 (2008).
- [61] "Non-centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview", *ed. by* M. Sigrist and E. Bauer, (Springer, 2012).
- [62] S. Kanasugi and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **98**, 024521 (2018).
- [63] C. W. Rischau, X. Lin, C. P. Grams, D. Finck, S. Harms, J. Engelmayer, T. Lorenz, Y. Gallais, B. Fauque, J. Hemberger, and K. Behnia, *Nat. Phys.* **13**, 643 (2017).

- [64] X. Lin, Z. Zhu, B. Fauqué, and K. Behnia, *Phys. Rev. X* **3**, 021002 (2013).
- [65] N. Read and D. Green, *Phys. Rev. B* **61**, 10267 (2000).
- [66] A. Y. Kitaev, *Phys. Usp.* **44**, 131 (2001).
- [67] 安藤陽一, 「トポロジカル絶縁体入門」 (講談社, 2014) .
- [68] 野村健太郎, 「トポロジカル絶縁体・超伝導体」 (丸善出版, 2016) .
- [69] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, in *Advances in Theoretical Physics: Landau Memorial Conference* edited by V. Lebedev and M. Feigel'man (AIP, 2009), p. 10.
- [70] A. Kitaev, in *Advances in Theoretical Physics: Landau Memorial Conference* edited by V. Lebedev and M. Feigel'man (AIP, 2009), p. 22.
- [71] S. Ryu, A. P. Schnyder, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, *New J. Phys.* **12**, 065010 (2010).
- [72] 笠真生, 古崎昭, *固体物理* **45**, 731 (2010).
- [73] P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G. D. Gu, H. Ding, and S. Shin, *Science* eaan4596 (2018).
- [74] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven, *Science* **336**, 1003 (2012).
- [75] S. Nadj-Perge, I. K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, A. H. MacDonald, B. A. Bernevig, and A. Yazdani, *Science* **346**, 602 (2014).
- [76] M. Sato, Y. Takahashi, and S. Fujimoto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 020401 (2009).
- [77] J. D. Sau, R. M. Lutchyn, S. Tewari, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 040502 (2010); J. Alicea, *Phys. Rev. B* **81**, 125318 (2010).
- [78] M. Franz, *Nat. Nano.* **8**, 149 (2013).
- [79] Q. L. He, L. Pan, A. L. Stern, E. Burks, X. Che, G. Yin, J. Wang, B. Lian, Q. Zhou, E. S. Choi, K. Murata, X. Kou, T. Nie, Q. Shao, Y. Fan, S.-C. Zhang, K. Liu, J. Xia, K. L. Wang, *Science* **6348**, 294 (2017).
- [80] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, *Phys. Rev. B* **78**, 195125 (2008).
- [81] S. Nakosai, Y. Tanaka, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 147003 (2012).
- [82] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011009 (2012).
- [83] J. D. Sau and S. Tewari, *Phys. Rev. B* **86**, 104509 (2012).
- [84] Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **94**, 174502 (2016).
- [85] M. H. Fischer, T. Neupert, C. Platt, A. P. Schnyder, W. Hanke, J. Goryo, R. Thomale, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **89**, 020509 (2014).
- [86] M. Sato, Y. Tanaka, K. Yada, and T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **83**, 224511 (2011).
- [87] A. Daido and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **94**, 054519 (2016).
- [88] J. Chakhalian, J. W. Freeland, G. Srajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, and B. Keimer, *Nat. Phys.* **2**, 244 (2006).
- [89] 佐藤昌利, 「トポロジカル超伝導体入門」 *物性研究* **94**, 311 (2012).
- [90] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [91] A. Daido and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **95**, 134507 (2017).

- [92] K. Takasan, A. Daido, N. Kawakami, and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **95**, 134508 (2017).
- [93] T. Yoshida, A. Daido, Y. Yanase, and N. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 147001 (2017).
- [94] Y. Mizukami, H. Shishido, T. Shibauchi, M. Shimosawa, S. Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani, and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **7**, 849 (2011).
- [95] T. Yoshida, M. Sigrist, and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **86**, 134514 (2012).