

# 空間反転対称性の破れた超伝導体の新規物性

## Novel Phenomena in Superconductors with Broken Inversion Symmetry

藤本 聡

京都大学大学院理学研究科

Satoshi Fujimoto

Department of Physics, Kyoto University

Abstract: This article presents an introductory review on noncentrosymmetric superconductors. We overview the basic theoretical understanding of these systems as well as the current development inspired by the recent discoveries of novel superconducting materials without inversion symmetry.

### 1. はじめに

1911年のKamerlingh Onnesによる超伝導の発見以来、これまで研究されてきた多くの超伝導体は、その結晶構造に空間反転対称性(空間座標 $\vec{x}$ を $-\vec{x}$ にする変換の下での対称性)を有している。この空間反転対称性は超伝導状態の性質を特徴づける上で極めて重要な役割を担っている。50年前にBCS理論が示したように超伝導を担うクーパー対は波数 $\vec{k}$ と $-\vec{k}$ を有する2つの電子の間で形成される。この理由は次の通りである。一般に低エネルギーで励起される電子はフェルミ面近傍に拘束されているため、2電子間の散乱過程において活用できる波数空間の体積は制限されている。2つの電子の全運動量 $\vec{k}-\vec{k}=\mathbf{0}$ ならば、散乱の中間過程における波数空間での体積を最も有効に稼ぐことができ、相互作用が引力の場合にはそれが散乱行列の特異性を招いて、電子対形成への不安定性を引き起こすことになる。この電子対にとって、波数 $\vec{k}$ を $-\vec{k}$ に変換する操作である空間反転に関する対称性は非常に重要である。たとえば、空間反転対称性を有する超伝導体における電子対の波数空間での構造はパリティで分類でき、超伝導ギャップ(超伝導秩序変数)は波数 $\vec{k}$ の関数として、偶パリティ(電子対のスピン $\mathbf{S}=\mathbf{0}$ のスピン1重項状態)かもしくは奇パリティ(電子対のスピン $\mathbf{S}=\mathbf{1}$ のスピン3重項状態)である。この2つのケースで物性が大きく異なるので、新規な超伝導物質が発見されたとき、そこで実現しているのがスピン1重項の電子対か3重項対かという分類は、その物性を理解する上で最も基本的な事柄である。空間反転対称性はBCS理論が予言する種々の超伝導物性を規定する基本要因の一つと言える。ところが最近、空間反転対称性のない結晶構造を有する超伝導体が新たに発見された。[1-5] しかも電子相関の強い重い電子系と呼ばれるCePt<sub>3</sub>Si, CeRhSi<sub>3</sub>, CeIrSi<sub>3</sub>, UIrから弱相関係であるLi<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B, Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B, 等まで多様な物質がこれまでに見つかっている。これらの系で実現するクーパー対はパリティを破っているため、上述のようなパリティによる対状態の分類ができず、伝統的なBCS理論の枠組みから外れた新規物性を生み出す。[6-13] 本稿では空間反転対称性の破れた系で期待

される新規な超伝導現象—スピン1重項対-3重項対混合, 異常な電気磁氣的性質—等について紹介する.

## 2. スピン1重項とスピン3重項が混合したクーパ対

結晶構造における空間反転対称性の破れは, 超伝導発現の舞台である正常金属相の電子状態に著しい影響を及ぼす. 図1に空間反転対称性の破れた超伝導体の結晶構造の例を示す. 図のように空間反転対称性を破る位置に原子が存在すると, そこから異方的な電場勾配 $\nabla V$ が結晶内部に生じ, これを結晶内を動き回っている電子が感じ取る. 電場勾配の下での電子はそれによる軌道運動と電子スピン $\vec{\sigma}$ の間で発生するスピン軌道相互作用 $\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma}$ を受けることになる.

(ここで $\hbar \vec{k}$ は電子の運動量演算子) この相互作用はスピン反転と空間反転の下での対称性を破るが, 両者を同時に行う時間反転に対しては不変である. 以下では電場勾配が球対称である通常の場合と区別して, 上述の空間反転対称性を破るスピン軌道相互作用を反対称スピン軌道相互作用と呼ぶことにする. このスピン軌道相互作用は電子スピンの縮退を解き, 結果的に電子のバンドを2つに分裂させることになる. 以下, 説明を簡略にするため図1の例のように空間反転対称性がz軸方向に破れている場合を考えよう. また, 電子が十分低密度で結晶格子による周期ポテンシャルを無視できるならば, 反対称スピン軌道相互作用はラッシュバ(Rashba)型と呼ばれる $\alpha(k_y\sigma_x - k_x\sigma_y)$ という形で表される. ( $\alpha$ はスピン軌道相互作用の結合定数) これは半導体界面に関連して古くから研究されているものである. この場合にフェルミ面がスピン軌道相互作用で

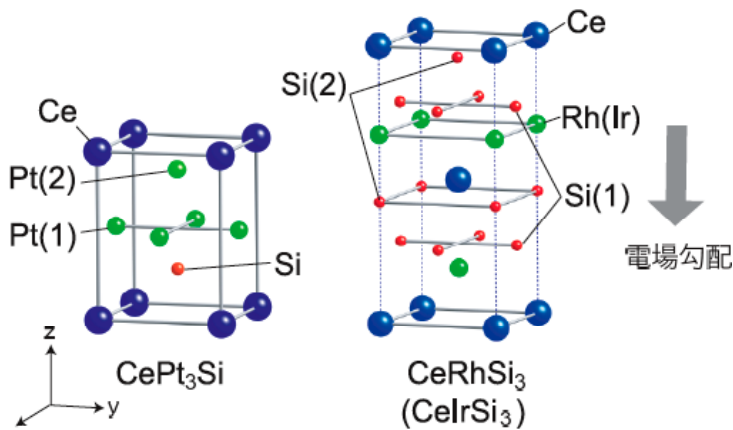


図1 空間反転対称性の破れた物質の結晶構造の例.左はCePt<sub>3</sub>Si,右はCeRhSi<sub>3</sub>(CeIrSi<sub>3</sub>). (001)方向の空間反転対称性が無い.

分裂する様子を図2に概念的に示した. スピン軌道相互作用は, その形から波数に依存した有効ゼーマン磁場 $(\nabla V \times \vec{k})$ との相互作用と見なすことができ, 分裂した2つのフェルミ面上では電子のスピンの向きがフェルミ運動量に垂直な方向に揃うことになる.

超伝導状態ではこのスピン軌道分裂したフェルミ面上で電子対が形成されることになる. 電子対は波数 $k$ と $-k$ の電子によって形成されるので, スピン軌道分裂のエネルギーが超伝導ギャップのエネルギー

スケールよりも十分大きい場合, 異なるバンド間での電子対形成はエネルギー的に不利である. 他方, 同一バンド内の電子ならば波数 $k$ と $-k$ の対を形成することができる. このとき注意すべきことは, 電子スピンの向きがフェルミ運動量の向きによって規定されているために, スピンの自由度まで考えると同一バンド内のクーパ対はパリティを破っているという点である.  $(\nabla V \times \vec{k})$ の方向にスピンの量子化軸を取った場合の上向きスピンを $\sigma$ , 下向きスピンを $\bar{\sigma}$ と表すと, 図2の(+)-バンド上で, 波数 $k$ , スピン $\sigma$ の電子と波数 $-k$ , スピン $\bar{\sigma}$ の電子との間で形成される電子対状態は状態ベクトルを用いて $|k\sigma\rangle| -k\bar{\sigma}\rangle$ と表される. これは上向きスピンと下向きス

ピンの電子対であるがスピン1重項状態ではないことに注意して欲しい。今の場合、これと重ね合わせ状態を作るべき $|k\bar{\sigma}\rangle|-k\sigma\rangle$ という電子対が異なるフェルミ面((-)-バンド)上にあるため、スピン1重項を作れないのである。この状態はスピン1重項とスピン3重項の電子対が混合した状態になる。このことは対状態ベクトルを以下のように書き換えるとより明らかである。

$$|k\sigma\rangle|-k\bar{\sigma}\rangle = \frac{1}{2}(|k\sigma\rangle|-k\bar{\sigma}\rangle - |k\bar{\sigma}\rangle|-k\sigma\rangle) + \frac{1}{2}(|k\sigma\rangle|-k\bar{\sigma}\rangle + |k\bar{\sigma}\rangle|-k\sigma\rangle)$$

右辺1行目はスピン1重項状態であり、2行目はスピン3重項の内、スピンの量子化軸への射影成分が0の状態を表している。この表示ではスピン量子化軸がxy面内にあるので、これを通常のz軸方向にスピン量子化軸を取る表示に直すと、この3重項成分は $|k\uparrow\rangle|-k\uparrow\rangle$  または $|k\downarrow\rangle|-k\downarrow\rangle$  に対応している。異なるパリティを有するクーパ対の混合は空間反転対称性の無い超伝導における最も際だった性質の一つである。

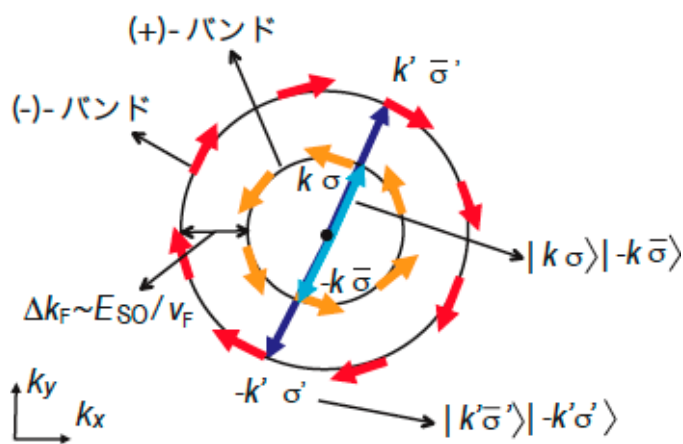


図2 ラッシュバ型スピン軌道相互作用によるフェルミ面の分裂。赤色と橙色の矢印はそれぞれのフェルミ面でのスピンの分布を表す。クーパ対は各フェルミ面上で波数kと-kの電子間で形成される。

異なるバンド間の電子対が無く、対形成は同一バンド内でのみ起こると仮定するならば、(スピン3重項成分の軌道部分の角運動量)=(スピン1重項成分の軌道部分の角運動量)+(反対称スピン軌道相互作用に対応した角運動量) となって、スピン3重項成分の角運動量は混合するスピン1重項成分のそれより必ず大きい。スピン軌道相互作用が波数k(または周期ポテンシャルがあれば、 $\sin k_\mu$ )について1次ならば、s波+p波、d波+f波、g波+h波、...の組み合わせが実現する。現実に見つかっている多くの系でスピン軌道相互作用は1000K程度のオーダーなので、異なるバンド間の対形成は無視でき、上述の規則が適用できる。実際にどの程度スピン1重項と3重項が混ざるかはスピン軌道相互作用や各チャンネルの引力の強さによる。スピン軌道分裂のサイズ $E_{SO}$ は大きい場合でも、せいぜいフェルミエネルギーの10分の1程度なので、一般にはスピン1重項-3重項混合の割合は小さい。しかし、2つのチャンネルの相互作用が共に引力で同じ程度の強さならば、両者は協調的に強く混合し、それによって超伝導転移温度が著しく上昇する。このような異なるパリティの対状態の強い混合が実験的に確認された例は未だ無いが、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  や  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  などその可能性が議論されている。[13,18,19]

2つの電子から成るクーパ対は一般に軌道角運動量を有する。空間反転対称性を有する通常の超伝導体では、この軌道部分の波数依存性(すなわち超伝導ギャップの波数依存性)はパリティで分類され、スピン1重項状態(軌道部分は偶パリティ)ならばs波、d波、g波、...、スピン3重項状態(軌道部分は奇パリティ)ならばp波、f波、h波、...の対称性を持った対状態が実現する。上述のように空間反転対称性が破れていると異なるパリティの電子対が混ざるが、その混ざり方には何かルールがあるであろうか。これについては次のような事実が知られている。[6,8,11,12] スピン軌道分裂した異

### 3. 異常な常磁性効果と無限大のパウリ限界磁場

反対称スピン軌道相互作用が存在すると電磁氣的性質に様々な特異な振る舞いが現れる. 本節ではゼーマン磁場とスピン軌道相互作用が絡むことによって引き起こされるユニークな現象を紹介する.[6,7,8,12] 超伝導状態について議論する前にまず正常状態の常磁性効果の基礎的事項を押さえておこう. 図1の場合のように系が正方晶系であるとして, 簡単のためラッシュバ型のスピン軌道相互作用を仮定する. ゼーマン磁場がスピン軌道分裂したフェルミ面に与える影響を図3に示す. 磁場が  $z$  軸に平行な場合には, 図 3(a)に示したようにスピン軌道分裂した2つのバンドの間でのスピンの相対的な分布が磁場によって変化するが, 各バンド内での相対的なスピン分布は影響を受けない. このことから, この場合のスピン帯磁率  $\chi_{\perp}$  はスピン軌道分裂した異なるバンド間の電子スピンの遷移でのみ決まることが分かる. この帯磁率は異なる軌道間の遷移に起因するヴァンヴレックの軌道帯磁率に似ている. ただ, 通常のヴァンヴレック軌道帯磁率が結晶場励起のエネルギーで支配されているのに対して, 今の場合, スピン軌道分裂のサイズで決まっている点が違う. 以下ではこの帯磁率を通常のヴァンヴレック帯磁率と区別するために“ヴァンヴレック”的帯磁率と呼ぶことにする.

これに対して, 図 3(b)に示したように磁場を  $xy$  面内に平行に印加した場合には, 2つのバンドの間でのスピンの相対的な分布が変化するのに加えて, 各バンド内のスピンの分布も図に示した

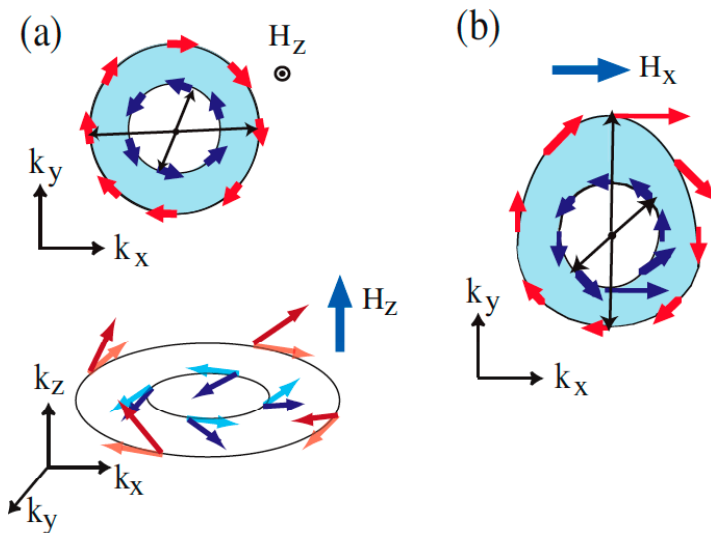


図3 ゼーマン磁場によるフェルミ面上でのスピンの分布の変化. (a)  $z$  軸に平行な磁場の場合. (b)  $z$  軸に垂直な磁場の場合. フェルミ面の形も非対称に変形.

ように変化, これに対応してスピン軌道相互作用がフェルミ面の形状を非対称な形に変形する. その結果, スピン帯磁率は異なるバンド間の遷移から生じた“ヴァンヴレック”的寄与と, 同一バンド内でのスピン分布の磁場応答に起因するパウリ常磁性の寄与の両方から成ることが分かる. この場合の帯磁率を  $\chi_{\parallel} = \chi_{\parallel}^p + \chi_{\parallel}^{VV}$  (右辺第1項: パウリ帯磁率, 第2項: “ヴァンヴレック”的帯磁率) と書くと, 等方的なフェルミ面の場合ならば, 正常状態で  $\chi_{\parallel}^p = \chi_{\parallel}^{VV}$  であることが知られている.[7,8] ここでは正方晶系の場合について考えたが, 系が立方晶系ならばス

ピン帯磁率は  $x, y, z$  のいずれの方向に対しても等しく, パウリの寄与と“ヴァンヴレック”的寄与の両方を含み  $\chi = \chi^p + \chi^{VV}$  である. 等方的フェルミ面の場合には  $\chi^p / \chi^{VV} = 1/2$  となる.[12]

次に超伝導状態について考えよう. 空間反転対称性のある通常の超伝導体ではクーパー対がスピンを持たないスピン1重項対ならば, フェルミ面近傍の寄与から成るパウリ帯磁率は零温度極限で消失するが, クーパー対のスピンが1のスピン3重項対の場合は, スピンと磁場の向きが同じならば正常相と変わらない振る舞いをする. ところが空間反転対称性の無い超伝導体ではこれと全く異なる様相を示す. まず第一に帯磁率のパウリ項はスピン1重項-3重項混合に関わらず, 転移温度以下で減少し, 零温度の極限で  $\chi^p \rightarrow 0$  と振舞う. スピン3重項成分の存在にも関わらず, パウリ項が0になる理由は, 電子対のスピンの向きがスピン軌道相互作用によって拘束され

ていて、かつパウリ項に寄与する電子対のスピン向きが磁場と直交しているからである。(ラッシュバ型相互作用の場合には上述のように電子対のスピン3重項成分のスピンはz軸に平行である。一般の反対称スピン軌道相互作用の場合にも $\chi^P$ は上述の振る舞いをする事が知られている。) 第二に“ヴァンヴレック”的帯磁率は上述のパウリ項とまったく異なる次のような振る舞いをする。“ヴァンヴレック”的帯磁率はフェルミ面近傍の電子のみでなく、スピン軌道分裂したバンドに挟まれた全ての電子の寄与で決まっている。現実に見つかっているほとんどの系でスピン軌道分裂のサイズは超伝導ギャップよりはるかに大きいので“ヴァンヴレック”的帯磁率は超伝導転移の影響をほとんど受けない。この事情は通常の軌道帯磁率と似ている。したがって、たとえば正方晶系の場合、xy面に垂直方向の磁場に対する帯磁率は転移温度以下でほとんど変化しないのに対して、xy面に平行な磁場に対する帯磁率は絶対零度でおよそ半分程度まで減少することになる。また、立方晶系の場合では零温度で帯磁率は2/3程度まで減少する。

超伝導状態での帯磁率はNMRによるナイトシフト測定から知ることができる。帯磁率の内、通常の軌道帯磁率の寄与は高温領域での温度依存性の振る舞いからパウリ帯磁率と分離できる場合もあるが、反対称スピン軌道相互作用による“ヴァンヴレック”的帯磁率は、温度がスピン軌道分裂のサイズよりも大きい高温領域ではパウリ項に化けるので、超伝導転移温度以下で変化すべき本当のパウリ項との区別が難しい。それゆえ実際のナイトシフトの測定では“ヴァンヴレック”的帯磁率の寄与が必ず含まれていると思って良い。通常の超伝導体ではナイトシフト測定はクーパー対がスピン3重項対かスピン1重項対かを判定する上で重要な実験である。しかし、上述したように空間反転対称性の破れた超伝導体においては、超伝導状態における帯磁率の振舞いはスピン1重項対-3重項対混合の割合にはあまりよらず、むしろ帯磁率のパウリ項と“ヴァンヴレック”的項との配分で決まっている点が重要である。したがって、ナイトシフトの測定からスピン1重項対が優勢か、3重項対が優勢かを判定することはできない。最近の阪大北岡グループによる重い電子系超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  のナイトシフトの測定結果によるといかなる磁場の向きに対しても超伝導転移温度以下でナイトシフトは変化しない。[14] この系は結晶構造が正方晶なので上述のラッシュバ型モデルの理論が適用できると考えられるが、 $\chi_{||}$ の振る舞いは理論予想と異なっている。この食い違いの原因の一つとして以下のような可能性がある。先述の理論は等方的なフェルミ面を仮定しているが、現実の複雑な電子状態を考慮すると状況が変わってくる。電子状態の特異性や電子相関効果等の原因により、“ヴァンヴレック”的帯磁率がパウリ項よりも著しく増大することは理論的に可能で、そのためにパウリ項が埋もれて観測されにくくなっていると考えられる。[12] また、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  において超伝導と共存している反強磁性秩序が電子状態に深刻な影響を与えて“ヴァンヴレック”的帯磁率が増大される可能性も議論されている。[19]

上述の特異な常磁性効果はゼーマン磁場による超伝導破壊効果にも重大な影響を及ぼす。[6,8,12] 通常の空間反転対称性を有する超伝導体では、スピン1重項対状態ならば、ゼーマン磁場はクーパー対を壊す方向に働き、スピン3重項対状態ならば、クーパー対のスピン向きが磁場の向きと平行である限りゼーマン効果による対破壊効果は生じない。ところが、空間反転対称性がない超伝導体では、前節で述べた“ヴァンヴレック”的帯磁率の存在のために、この対破壊効果が著しく抑えられる。一般に軌道磁性(反磁性)の効果を無視した場合のゼーマン効果による超伝導状態の破壊が起こる磁場(パウリ限界磁場)  $H_p$  は磁場下の正常状態と超伝導状態の自由エネルギーを比較することによって決められる。すなわち正常相の帯磁率を  $\chi_N$ 、超伝導相の帯磁率を  $\chi_S$  として、 $H_p = \Delta \sqrt{N(0)/(\chi_N - \chi_S)}$  である。(  $\Delta$  は超伝導ギャップ、 $N(0)$  は正常相の

フェルミ面上での状態密度) 上述したように  $\text{CePt}_3\text{Si}$ ,  $\text{CeRhSi}_3$ ,  $\text{CeIrSi}_3$  等の正方晶系の場合,  $z$  軸に平行な磁場に対して帯磁率は“ヴァンヴレック”的寄与で支配され, 超伝導転移によって変化せず,  $\chi_N - \chi_S \ll \chi_N \sim 2\mu_B^2 N(0)$  である. それゆえパウリ限界磁場は実際上無限大と考えてよい. このことは図 3(a)に示されているように  $z$  軸に平行な磁場ならば, 同一バンド内の波数  $k$  と  $-k$  の間での対形成が常に可能であることに対応している. これに対して, 磁場が  $xy$  面に平行な場合には, 等方的フェルミ面を仮定すると, 帯磁率の内, およそ半分がパウリ的, 残り半分が“ヴァンヴレック”的であり, 超伝導状態の零温度極限では上述のようにパウリ的寄与のみ消失する. ゆえに  $H_p$  は空間反転対称性が存在する通常の場合の  $\sqrt{2}$  倍で  $H_p = \Delta$  となる. このことは図 3(b)に示されているようにパウリ的寄与を与えるフェルミ面の非対称な変形が対破壊効果を生み, “ヴァンヴレック”的寄与は対破壊効果を生じないことに対応している. 以上の結果はクーパー対がスピン 1 重項か 3 重項かということとは無関係に常に成立することを強調しておきたい. すなわち, たとえスピン 1 重項対が優勢であったとしても  $z$  軸に平行な磁場に対するパウリ限界磁場が無限大になり得るのである. 同様の解析を立方晶系の場合に適用すると, “ヴァンヴレック”的寄与が全体の  $2/3$  を占めるので  $H_p = \sqrt{3}/2\Delta$  となる. 現実には軌道磁性(反磁性効果)による対破壊効果が上部臨界磁場(超伝導が壊される磁場)を決めているので, 一般に上述の  $H_p$  無限大の効果は実験で見えにくい. しかしながら, 空間反転対称性のない超伝導体  $\text{CeRhSi}_3$  や  $\text{CeIrSi}_3$  では  $z$  軸に平行な磁場に対して,  $20\text{T} \sim 30\text{T}$  もの大きな上部臨界磁場が実験で観測されている. [15,16] これらの系の超伝導転移温度が  $1\text{K}$  程度であることを考えると, この上部臨界磁場の巨大さは異常である. これらの系では電子相関による電子の有効質量の増大のため, 電子の速度は小さくなっており, さらにまた, 強結合効果(電子間引力が非常に強い)によってクーパー対の相関長(つまり対を形成している電子間の距離)は短くなっている. その結果, 軌道運動による対破壊効果が抑えられ, 上述の無限大のパウリ限界磁場という空間反転対称性の破れに起因する特徴が顕在化しているのではないかと考えられる.

#### 4. 磁気電気効果とヘリカル渦糸状態

前節で述べたようにラッシュバ型のスピン軌道相互作用の場合,  $xy$  面に平行な磁場はフェルミ面を非対称な形状に変形する. (図 3(b)) このことはゼーマン磁場が電流を誘起することを示唆する. 実際, バルクに散逸無く超伝導電流が流れることが可能な状況(たとえば, 試料の両端のリード線も超伝導体であればよい)では面内磁場によって超伝導電流が発生する. これは通常の反磁性超伝導電流と異なり, 常磁性効果による超伝導電流であることに注意したい. また, これの逆効果として, 超伝導電流がスピン分極を引き起こすことが可能である. このような効果はマルチフェロイックな誘電体で議論されている磁気電気効果(電場によるスピン分極や磁場による電場の発生)の超伝導版である. また同様の効果は正常金属状態でも可能である. ただし, 正常相では電流が散逸を伴うので, 静的な磁場では電流を誘起することができず, AC 磁場を印可する必要がある. これらの効果の大きさはスピン軌道分裂のサイズ  $E_{\text{so}}$  とフェルミ・エネルギー  $E_{\text{F}}$  の比でコントロールされており, これまでに発見されている超伝導体では  $E_{\text{so}}/E_{\text{F}}$  はせいぜい  $0.1$  程度なので, 強い磁気電気効果は期待できないように思える. しかしながら, 電子相関効果で常磁性効果が増強されていると, これらの効果は実験で観測可能な程度に強くなる. たとえば, 重い電子系  $\text{CePt}_3\text{Si}$ ,  $\text{CeRhSi}_3$ ,  $\text{CeIrSi}_3$  などのように電子の有効質量が  $100$  倍近く増大していれば, 超伝導電流誘起の磁化として  $M \sim 0.1\text{G}$  程度の大きさが期待できる.



上述のようにゼーマン磁場誘起の超伝導電流を実現するにはバルクに散逸無く電流が流れ得る状況が必要である。では、これが不可能な孤立系では何が起こるのであろうか。この場合には超伝導電流が流れない代わりにその穴埋めとして超伝導秩序変数の位相が空間変調した状態が実現する。この状態の可能性を理論的に指摘した Agterberg 達はこれをヘリカル渦糸状態と名付けた。[9] これは反転対称性の無い磁性体で実現するヘリカル磁気秩序のアナロジーである。この状態では位相の空間変調によって自由エネルギーが稼げるので、上部臨界磁場が増大する。この上部臨界磁場の増大もまた、電子相関効果で常磁性効果が増強されている程、顕著になる。たとえば、 $E_{SO}/E_F \sim 0.1$ 程度であったとしても電子の有効質量が 100 倍に増大していれば、ヘリカル渦糸状態は  $H_{c2}$  近傍で実現可能である。重い電子系  $CeRhSi_3$ ,  $CeIrSi_3$  では、第3節で触れた  $z$  軸に平行な磁場の場合だけでなく、 $xy$  面に平行な磁場に対しても大きい上部臨界磁場が観測されている。これがヘリカル渦糸状態と関係している可能性が示唆されている。

## 5. その他の物質の特徴的な物性

上述の重い電子系物質以外にも面白い特徴のある系がいくつかある。特に  $Li_2(Pt_xPd_{1-x})_3B$  についてここで少し触れておきたい。この系は  $x=0$  の場合には典型的な  $s$  波の BCS 超伝導体として振る舞うにも関わらず、 $x=1$  では超伝導ギャップがフェルミ面上のある線状領域で0になっている異方的超伝導体のように振る舞うことが最近の NMR 等の実験から指摘されている。[17,18] この実験事実の可能な解釈として、Pd と Pt の置換が反対称スピン軌道相互作用の強さを変えるので、スピン軌道相互作用の強い Pt 系では  $s$  波と  $p$  波のより強い混合が起こっている、とする説がシグリスト(Sigrist)等のグループによって提唱されていて興味深い。[18] ただ、第2節で触れたように、この系では  $E_{SO}/E_F \sim 0.03$  であることを考えると、両チャンネルの強い混合が起こるには  $p$  波のチャンネルも強い引力でなければならない。電子相関が弱いと考えられるこの系でそれが可能なかどうか、何がそのような強い  $p$  波の引力を生むのか等、未解明の部分は多く、将来の重要課題の一つである。また、 $x=1$  ではナイトシフトも転移温度以下で実験の精度内で変化が見られない。[17] この系が立方晶であることを考えると、第3節で述べた単純な理論予想(零温度で帯磁率は  $2/3$  程度まで減少)とは整合しない。この点もまた将来の解決を待つ課題である。

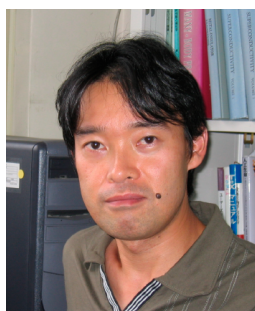
## 6. おわりに

以上、空間反転対称性の破れた超伝導体で期待される新規物性について紹介した。本稿で触れることができなかったが、異常ホール効果、核磁気緩和率などにも空間反転対称性の破れの特徴が現れる。[12,13] これらについては参考文献等を参照していただきたい。先述したように超伝導を示すほとんどの物質でスピン軌道分裂のサイズがフェルミ・エネルギーに比べて非常に小さいので、本稿で紹介したスピン1重項対-3重項混合や磁気電気効果、ヘリカル渦糸状態等の新規物性を実験的に観測するのは容易ではない。しかし、電子相関が強い系ではこれらの効果が増強される点が重要である。その意味で、これらの新規超伝導体が重い電子系で発見されたことの意義は大きい。実際、先述したように  $CeRhSi_3$  や  $CeIrSi_3$  では空間反転対称性の破れに起因すると考えられる巨大な上部臨界磁場が実験で観測されている。今後、これらの新規超伝導現象の実験的証拠がさらに積み重ねられていくことを期待したい。

## 参考文献

- [1] E. Bauer et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004).
- [2] N. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 247004 (2005).
- [3] T. Akazawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3129 (2004).
- [4] I. Sugitani et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 043703 (2006).
- [5] K. Togano et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 247004 (2004); P. Badica, T. Kondo, and K. Togano, J. Phys. Soc. Jpn, **74**, 1-14 (2005).
- [6] V. M. Edelstein, Sov. Phys. JETP **68**, 1244 (1989); Phys. Rev. Lett. **75**, 2004 (1995).
- [7] L. P. Gor'kov and E. Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004 (2001).
- [8] P. A. Frigeri et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 097001 (2004).
- [9] R. P. Kaur, D. F. Agterberg, and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. **94**, 137002 (2005).
- [10] S. K. Yip, Phys. Rev. B **65**, 144508 (2002).
- [11] I. A. Sergienko and S. H. Curnoe, Phys. Rev. B **70**, 214510 (2004).
- [12] S. Fujimoto, Phys. Rev. B **72**, 024515 (2005); J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051008 (2007); J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034712 (2007).
- [13] N. Hayashi et al., Phys. Rev. B **73**, 092508 (2006).
- [14] M. Yogi et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 027003 (2004); J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 013709 (2006).
- [15] N. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 197001 (2007).
- [16] Y. Okuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 044708 (2007).
- [17] M. Nishiyama et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 047002 (2007).
- [18] H. Q. Yuan et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 017006 (2006).
- [19] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043712 (2007).

### 著者略歴 :



1963年 大阪生まれ

1993年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。理学博士

1994年 京都大学理学部助手

1997年--1998年 英国オックスフォード大学客員研究員

現在、京都大学大学院理学研究科准教授