

エキゾチック超伝導ミニマム

新潟大学 理学部 柳瀬 陽一

概要

BCS 理論の枠を超える超伝導 (= 異方的超伝導) の中でも特に多成分の秩序変数を持つものをエキゾチック超伝導と呼ぶ。それは対称性の破れを伴う新しい量子凝縮相の舞台となり、近年話題を集めているトポロジカル超伝導とも密接に関係している。ミクロな視点から見ればエキゾチック超伝導は強相関電子系の物理の代表格であり、マクロな視点から見れば興味深い巨視的量子現象の宝庫である。本講義の前半では超伝導・超流動の基礎的事柄について解説し、後半ではエキゾチック超伝導・超流動について概観する。マクロな量子現象である超伝導・超流動の多彩さと奥深さを感じて欲しい。

目次

1	はじめに	2
2	超伝導理論の基礎	2
2.1	超伝導理論の歴史：異方的超伝導以前	2
2.2	BCS 理論	3
3	異方的超伝導	8
3.1	空間的に等方的な場合	9
3.2	弱い異方性がある場合	11
3.3	強い異方性がある場合	11
4	エキゾチック超伝導	14
4.1	FFLO 超伝導	14
4.1.1	FFLO 超伝導とは何か？	14
4.1.2	FFLO 超伝導を実現するための条件	16
4.1.3	研究の現状	17
4.2	スピン三重項超伝導	18
4.2.1	スピン三重項超伝導の秩序変数：d ベクトル	18
4.2.2	超流動ヘリウム 3	19
4.2.3	Sr_2RuO_4 と UPt_3	19
4.2.4	空間反転対称性がない超伝導、磁性超伝導	21
5	おわりに	23

1 はじめに

昨年、オネスによる超伝導の発見から 100 周年となる記念すべき年だった [1]。超伝導現象の基本的なメカニズムは BCS 理論 (1957 年) によって解明され [2]、それから数えて 55 年が経つ。その間、超伝導研究が下火になった時代もあったようだが、それが再び華やかな発展を遂げたのは重い電子系超伝導の発見 (1979 年) と銅酸化物高温超伝導の発見 (1986 年) を契機としている。これらは BCS 理論の枠を越えた超伝導 – 異方的超伝導 – の先駆けとなった。

その後、2000 年頃までに進められた高温超伝導、重い電子系超伝導、有機超伝導などの研究は「強相関電子系の異方的超伝導」という概念を確立した。それはたいへん華やかな時代だったが、概念として確立したものにはもはや目新しいことはないと思われるかもしれない。しかし実際には、さらに新しい方向に向けて様々な発展が続いている。その一つの方向性が「エキゾチック超伝導」と総称されるものであり、FFLO 超伝導 [3, 4, 5, 6, 7]、スピン三重項超伝導 [8]、空間反転対称性がない超伝導 [9, 10, 11]、トポロジカル超伝導 [12]、などを代表例とする。これらの興味深い超伝導相に対して、多彩な研究が理論・実験の両面から進められている。このテキストでは、BCS 理論の基礎から異方的超伝導、そしてエキゾチック超伝導へと進む研究の発展を、その詳細を大胆に削ぎ落した形で解説したい¹。

2 超伝導理論の基礎

2.1 超伝導理論の歴史：異方的超伝導以前

オネスによる超伝導の発見が多くの理論家の人生を変えたことは想像に難くない。実際、超伝導の理論的解明に数多くの学者が取り組んだようだ。その多くが礎となったのか、あるいは屍となっただけなのか、私はあまり詳しくないが、おそらく後者だろう。現在我々が学ぶことは、ロンドン理論 (1935 年)、ギンツブルグ-ランダウ (GL) 理論 (1950 年) の発見に続き、1957 年ついにバーディーン、クーパー、シュリーファーの 3 人による BCS 理論 [2] が登場したということだ。BCS 理論は電気抵抗の消失やマイスナー効果、磁束の量子化、エネルギーギャップの存在といった超伝導現象をほぼ完全に解明した。そして、その理論的予言が超音波吸収や NMR など多くの実験によって確認され、超伝導の標準理論として確固たる地位を築くに至っている。

それから 55 年を経た現在、「狭い意味での BCS 理論」の枠組みを超えた超伝導体が数多く発見されており、それらは異方的超伝導と呼ばれたり、非従来型超伝導と呼ばれたりする²。しかし、BCS 理論の本質である「クーパー対の対凝縮」という考え方は現在知られている全ての超伝導体に対して正しいと考えられている。それは「広い意味での BCS 理論は正しい」と表現されることもある。

しかし、BCS 理論やその発展であるミクロな超伝導理論は、その次の世代、特に 1960 年代から 70 年代の研究では主役にならなかつたらしい。ティンカムの教科書 [A1] には「ところが次の一時期を画す目覚ましい発展は別の方向にあった。それは Ginzburg-Landau (GL) 理論に要約され……」と書かれている。具体的には、第 1 種超伝導体の中間状態や第 2 種超伝導体の量子渦糸状態など空間的に不均一な超伝導状態の研究が当時の主役であり、その主要なツールが GL 理論であったことを意味していると思われる。現在では、計算機の進歩や準古典理論 [A9] の発展により GL 理論を越えた不

¹このテキストの内容の一部は、2011 年 9 月に開催された新学術領域「重い電子系」若手秋の学校のテキスト [13] と重複しています。後者は異方的超伝導に対するより詳しい解説を含んでいます。このテキストでは異方的超伝導に関する解説の大半を省略した上で、エキゾチック超伝導に関する解説を追加しています。また、内容的に重複する部分についても全面的に推敲し、大幅な改変がなされています。誤植を減らし、平易な表現に改めました。

²これらの名称は好みが分かれると思う。非従来型超伝導という呼び方は「従来型」を否定しているだけで実態がないという意見もある。そもそも「従来型」として想定されるものは時代とともに変わりうる。一方、「異方的超伝導」は S 波超伝導以外のもの全ての総称であり、こちらが使われることが多い。しかし、FFLO 超伝導の中には S 波対称性に分類されるものがあり、それは異方的超伝導に含まれないことになる。これらに対し、エキゾチックな対称性を持つ超伝導の総称として「エキゾチック超伝導」という言葉が使われており、こちらの方が便利な場合も多い。

均一系の計算も普通に行われるようになった³。しかし、簡便さや見通しの良さといった GL 理論の魅力は今も変わらない。特に多成分秩序変数を持つ超伝導相の記述には GL 理論が有用である。

もちろん、この時代にミクロ理論の発展がなかったわけではなく、電子格子相互作用による強結合超伝導の詳細な研究が特に重要な成果として残されている。いわゆる従来型超伝導体の有効引力相互作用は電子格子相互作用を起源とすることが知られている。そのため、転移温度が高い超伝導（高温超伝導）を求めるならば、電子格子相互作用が強い系の研究を進めるのが自然だったのだろう。実験結果に対する深い洞察と詳細な理論的考察の結果、超伝導転移温度を表す理論式としてマクミランの式 [B4] が発見されている。

以上がいわゆる従来型超伝導体に関して私が知っていることの要約である。ここで触れなかったことにも重要なことが数多くあるので、ぜひ [A1-A9] に挙げた教科書を勉強して欲しい。特に、ティンカムの教科書 [A1] は私のお気に入りであり、研究室の学生にも勧めている。また、BCS 理論の解説としてはス波弘行氏の教科書 [A7] がコンパクトにまとまっていて良いと思う。

2.2 BCS 理論

ロンドン理論や GL 理論の解説は先に挙げた教科書に譲ることとし、ここでは BCS 理論の概要を説明する。従来型超伝導から異方的超伝導、さらにエキゾチック超伝導への発展を学ぶためには、BCS 理論を学ぶのが早道だからである。この節では、異方的超伝導およびエキゾチック超伝導への接続を意識した形式で BCS 理論の概略を述べる。

まず、相互作用する電子系のハミルトニアンを以下のように記述することにしよう。

$$H = \sum_k \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{r},\vec{r}'} V(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}) n(\vec{r}') \quad (2.1)$$

ここで、 $n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} c_{\vec{r},\sigma}^\dagger c_{\vec{r},\sigma}$ は位置 \vec{r} における粒子数演算子であり、分散関係 $\xi(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) - \mu$ には化学ポテンシャル μ を含めてある。このハミルトニアンは、 $E = \varepsilon(\vec{k})$ の分散関係を持つ多数の電子が互いの相対位置に依存する相互作用 $V(\vec{r} - \vec{r}')$ をしながら運動するモデルを記述している。フーリエ変換により、このモデルは以下のように書き換えられる。

$$H = \sum_k \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k} - \vec{k}') c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \quad (2.2)$$

このように直観的にわかりやすいポテンシャル相互作用 $V(\vec{r} - \vec{r}')$ を仮定すると、そのフーリエ変換 $V(\vec{k} - \vec{k}')$ が運動量空間での相互作用として現れる。しかし、BCS 理論ではより一般的な相互作用を考え、 $\vec{k} - \vec{k}'$ だけでなく \vec{k} と \vec{k}' の両方に依存する相互作用を仮定する⁴。そのとき、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_k \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{\sigma,\sigma'} V(\vec{k},\vec{k}') c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \quad (2.3)$$

このハミルトニアンに対してある種の平均場理論を適用することが BCS 理論の本質である。そして、その平均場の取り方が BCS 理論の驚くべきアイデアだった。なぜなら、BCS 理論では平均場として $\langle c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} \rangle$ というタイプのものを選ぶからである。通常の秩序相⁵では、第 2 量子化表示の平均場として $\langle c^\dagger c \rangle$ というタイプのものが選ばれる。これは $c \rightarrow ce^{i\theta}$, $c^\dagger \rightarrow c^\dagger e^{-i\theta}$ というグローバルな

³強相関電子系を取り扱うための計算手法は一般に空間的不均一性を取り扱うことを苦手とする。そのため、均一系の結果から不均一系の結果を推測する、という方法がとられることも多い。冷却原子気体の分野で用いられる Local Density Approximation (LDA) がその一例である。最近では、不均一性をフルに取り入れた多体系の計算も少しずつ行われるようになっており、今後も発展すると思われる。例として、我々が行った半導体の超伝導絶縁体転移の研究を挙げておく [14]。

⁴実際の相互作用はスピンにも依存する。ここでは煩雑さをさけるため、スピン依存性を無視することにする。

⁵例えば電荷秩序や磁気秩序、多重秩序など。

$U(1)$ ゲージ変換に対する不変性の要請による。一方、BCS 理論で選ばれた平均場は $\langle cc \rangle$ というタイプであり、このゲージ変換に対して $\langle cc \rangle \rightarrow \langle cc \rangle e^{2i\theta}$ となるから不変でない。つまり、BCS 理論では $U(1)$ ゲージ対称性が自発的に破れることになる。このように純粋に量子力学的な対称性の破れが起こることが超伝導という不思議な現象の起源であり、それに気がついたことが BCS 理論を成功に導いたのである。

通常平均場理論と同様に、 $(c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger - \langle c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger \rangle) \times (c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} - \langle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle)$ を平均場からの揺らぎに対する 2 次項であると言う理由で無視すると、式 (2.3) のハミルトニアンから以下のような平均場ハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \sum_{\sigma, \sigma'} V(\vec{k}, \vec{k}') \left[c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger \langle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle + \langle c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger \rangle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \right] \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \sum_{\sigma, \sigma'} V(\vec{k}, \vec{k}') \langle c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{q}-\vec{k},\sigma'}^\dagger \rangle \langle c_{\vec{q}-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle
\end{aligned} \quad (2.4)$$

この手順自体は、例えばイジングモデルの平均場近似で

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \rightarrow J \sum_{\langle i,j \rangle} [\sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \langle \sigma_i \rangle \sigma_j - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle] \quad (2.5)$$

とするのと全く同様である。

ここまで BCS 理論がある種の平均場理論であることを述べたが、それ以外にも BCS 理論はいくつかの基本的な仮定をする。その仮定をすべて満たすものが「狭い意味での BCS 超伝導」であり、その仮定を越えるものが「異方超伝導」や「エキゾチック超伝導」に相当する。このテキストの真の目的は後者にあるため、その位置づけを明確にする目的で、BCS 理論の基本的仮定を以下のように強調して表記する。

BCS 理論の仮定その 1

クーパー対の重心運動量は 0 である。

この仮定は、前述の平均場ハミルトニアン (2.4) に現れる平均場のうち $q = 0$ 以外の成分を無視することに対応する⁶。その結果、ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma, \sigma'} \left[\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{-\vec{k},\sigma'}^\dagger + \text{c.c.} \right] - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma, \sigma'} \Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k}) \langle c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{-\vec{k},\sigma'}^\dagger \rangle \quad (2.6)$$

ここで現れる $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ の定義は以下のとおりであり、通常はこれを超伝導の秩序変数として選ぶ。

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}, \vec{k}') \langle c_{-\vec{k}',\sigma'} c_{\vec{k}',\sigma} \rangle = - \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}, \vec{k}') \langle c_{\vec{k}',\sigma} c_{-\vec{k}',\sigma'} \rangle \quad (2.7)$$

秩序変数として $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k}) = \langle c_{\vec{k},\sigma} c_{-\vec{k},\sigma'} \rangle$ を選ぶ方が自然にも見えるが、後述するように $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ には準粒子のエネルギーギャップという物理的な意味があり、有用な物理量である。

⁶この仮定が成り立たない超伝導相、つまり有限の重心運動量を持つクーパー対による超伝導相が FFLO 超伝導である。これについては 4 章で解説する。

次に BCS 理論は以下の仮定をする。

BCS 理論の仮定その 2

クーパー対の全スピンは 0 である。

この仮定は秩序変数のスピン依存性として $\Delta(\vec{k}) = \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) = 0$ を満たすものを選ぶことに相当する。この様なタイプの超伝導はスピン一重項超伝導と呼ばれている。この分類は、量子力学で習う角運動量の合成に対応している。2つのスピン $\frac{1}{2}$ を合成した量子状態はスピン一重項状態とスピン三重項状態に分類され、それぞれ以下のような波動関数で表記されることを思い出して欲しい。

$$\text{スピン一重項: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{スピン三重項: } \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (2.8)$$

後者に対応するのがスピン三重項超伝導であり、それについては 4 章で述べる。

フェルミオンの反交換関係より $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k}) = \langle c_{\vec{k},\sigma} c_{-\vec{k},\sigma'} \rangle = -\langle c_{-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{k},\sigma} \rangle = -f_{\sigma',\sigma}(-\vec{k})$ となるため、スピンの入れ替えと運動量の反転の同時操作に対して秩序変数 $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ は反対称でなければならない。スピン一重項超伝導の秩序変数はスピンの入れ替えに対して反対称 ($\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$) なため、運動量の反転について $\Delta(\vec{k})$ は対称となる。つまり、 $\Delta(\vec{k}) = \Delta(-\vec{k})$ である。このことから、スピン一重項超伝導のことを偶パリティ超伝導とも呼ぶ。一方、スピン三重項超伝導の秩序変数はスピンの入れ替えに対して対称なため、運動量の反転に関して反対称になる。つまり、スピン三重項超伝導は奇パリティ超伝導である⁷。

BCS 理論が仮定するスピン一重項超伝導に対しては、平均場のハミルトニアン (2.6) が以下のように簡単化できる。

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} [\Delta(\vec{k}) c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} - \Delta(\vec{k}) c_{\vec{k},\downarrow}^{\dagger} c_{-\vec{k},\uparrow}^{\dagger} + \text{c.c.}] - \sum_{\vec{k}} \Delta(\vec{k}) \langle c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \rangle \quad (2.9)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \xi(\vec{k}) c_{\vec{k},\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k},\sigma} + \sum_{\vec{k}} [\Delta(\vec{k}) c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} + \text{c.c.}] - \sum_{\vec{k}} \Delta(\vec{k}) \langle c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \rangle \quad (2.10)$$

これを行列表示すると以下ようになる。

$$H = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} & c_{-\vec{k},\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi(\vec{k}) & \Delta(\vec{k}) \\ \Delta(\vec{k})^* & -\xi(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow} \\ c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.11)$$

このような行列表示は BCS 理論をスピン自由度や軌道自由度がある系に拡張する際に便利なので、ここでも積極的に採用することにする。この行列をユニタリー変換によって対角化するのが Bogoliubov 変換である。

$$H = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} & c_{-\vec{k},\downarrow} \end{pmatrix} \hat{U}(\vec{k}) \hat{U}(\vec{k})^{\dagger} \begin{pmatrix} \xi(\vec{k}) & \Delta(\vec{k}) \\ \Delta(\vec{k})^* & -\xi(\vec{k}) \end{pmatrix} \hat{U}(\vec{k}) \hat{U}(\vec{k})^{\dagger} \begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow} \\ c_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.12)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k},\uparrow}^{\dagger} & \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(\vec{k}) & 0 \\ 0 & -E(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k},\uparrow} \\ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} + \text{定数} \quad (2.13)$$

⁷スピン軌道相互作用がある系ではスピンが良い量子数にならないが、空間反転対称性があればパリティが良い量子数となる。そのため、スピン軌道相互作用がある系でもパリティの偶奇によってスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導を明確に区別することができる。一方、何らかの理由で空間反転対称性が破れた系では、スピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が混成し、両者に明確な区別がなくなる。それが「空間反転対称性がない超伝導」と呼ばれるものである [9, 10, 11]。

ここで、 $\hat{U}(\vec{k})$ はユニタリー行列であり、

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k},\uparrow} \\ \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \hat{U}(\vec{k})^\dagger \begin{pmatrix} c_{\vec{k},\uparrow} \\ c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

より求められる $\alpha_{\vec{k},\uparrow}, \alpha_{-\vec{k},\downarrow}$ は超伝導状態における準粒子の消滅演算子である。ユニタリー変換によって行列のトレース ($= 0$) と行列積 ($= -\xi(\vec{k})^2 - |\Delta(\vec{k})|^2$) が不変なことを用いれば、この対角化の計算は容易であり、 $E(\vec{k}) = \sqrt{\xi(\vec{k})^2 + |\Delta(\vec{k})|^2}$ となることが分かる。 $E(\vec{k})$ は超伝導状態における準粒子の励起エネルギーであるが、 $E(\vec{k}) \geq |\Delta(\vec{k})|$ より $\Delta(\vec{k})$ が有限であればエネルギーギャップが存在することになる。このように、秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ はエネルギーギャップという物理的に明確な意味を持つ。

すべての波数 \vec{k} について $\Delta(\vec{k}) \neq 0$ であれば系全体の励起エネルギーにギャップが存在することになり、そのような場合をフルギャップの超伝導と呼ぶ。この章で扱う S 波超伝導はその典型例である。一方、3章で述べる異方的超伝導体ではある波数 \vec{k} で $\Delta(\vec{k}) = 0$ となるものが多い。それらはギャップレス超伝導と呼ばれ、 $\Delta(\vec{k}) = 0$ となる波数 \vec{k} をギャップのノードと呼ぶ。フェルミ面上に線 (点状) のノードが現れる場合をラインノード (ポイントノード) と呼び、異方的超伝導体はラインノードを持つものが多い。異方的超伝導体のギャップ構造についての詳しい解説は文献 [13] を参照されたい。

さて、式 (2.13) より期待値 $\langle \alpha_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \alpha_{\vec{k},\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \rangle = f(E(\vec{k}))$, $\langle \alpha_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \alpha_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger \rangle = \langle \alpha_{-\vec{k},\downarrow} \alpha_{\vec{k},\uparrow} \rangle = 0$ が容易に求められ、それらを用いて式 (2.7) の $\langle c_{-\vec{k}',\downarrow} c_{\vec{k}',\uparrow} \rangle$ を計算すると、秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ が満たすべき以下の方程式を得る。

$$\Delta(\vec{k}) = - \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\Delta(\vec{k}')}{2E(\vec{k}')} \tanh \left(\frac{E(\vec{k}')}{2k_B T} \right) \quad (2.15)$$

これが BCS 理論のギャップ方程式であり、この方程式が非自明な解 [$\Delta(\vec{k}) \neq 0$] を持つことが超伝導が起こるための必要条件になる⁸。つまり、このギャップ方程式を解いて $\Delta(\vec{k})$ を求めれば、超伝導の秩序変数が分かったことになる。ここで、BCS 理論はもう一つの仮定をする⁹。

BCS 理論の仮定その 3

クーパー対の対称性は等方的 S 波である。

実際には、以下のような相互作用を仮定する。

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = \begin{cases} -V & (|\xi(\vec{k})|, |\xi(\vec{k}')| < \hbar\omega_D) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (2.16)$$

ここでは、 $V > 0$ とする。これは電子格子相互作用を媒介とする有効相互作用を念頭においており、 ω_D は格子振動のデバイ振動数に相当する。この相互作用に対して、BCS 理論のギャップ方程式 (2.15) を満たす秩序変数は以下ようになる。

$$\Delta(\vec{k}) = \begin{cases} \Delta & (|\xi(\vec{k})| < \hbar\omega_D) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \quad (2.17)$$

⁸超伝導転移が 2 次相転移であればこれは必要十分条件になる。ほとんどすべての場合において超伝導転移は 2 次相転移だが、例外としてパウリ対破壊効果が大きい超伝導体では磁場中の超伝導転移が 1 次相転移になる [A8]。これは 4 章で述べる FFLO 超伝導の可能性を示唆する現象である。

⁹これを内部自由度の言葉で表現すると、「クーパー対の相対角運動量は 0 である」ということになる。

つまり、秩序変数は波数 \vec{k} の方向に依存しない。「フェルミ面上で秩序変数に波数依存性がない」ということもできる。これが等方的 S 波超伝導の秩序変数である。これに対して、異方的超伝導の秩序変数は波数 \vec{k} の方向に依存する。その正確な定義と分類については 3 章で述べる。

等方的 S 波超伝導のギャップ方程式は、以下のように書ける。

$$\Delta = V \sum'_{\vec{k}'} \frac{\Delta}{2E(\vec{k}')} \tanh\left(\frac{E(\vec{k}')}{2k_B T}\right) \quad (2.18)$$

ここで、 $\sum'_{\vec{k}'}$ は $|\xi(\vec{k}')| < \hbar\omega_D$ を満たす波数に対する和を意味する。状態密度 $\rho(\xi)$ を用いて波数積分をエネルギー積分に置き換えると以下のような方程式を得る。

$$\Delta = V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \rho(\xi) \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right) \quad (2.19)$$

$$\sim V\rho(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right) \quad (2.20)$$

ここで状態密度のエネルギー依存性を無視し、フェルミエネルギーでの値 $\rho(0)$ に置き換えた。通常の金属では、格子振動のエネルギーがバンド幅よりはるかに小さいことから、この置き換えは正当化される。言い換えると、数 eV 程度の幅を持つバンドのなかで、フェルミエネルギーの近傍にあるごく一部の電子状態が超伝導を引き起こすのである。このようなエネルギーの階層構造は超伝導の重要な特徴であり、その研究に際しては常に念頭に置いておくべきである。

さて、ギャップ方程式 (2.20) を $T = 0$ で解くためには、 $T \rightarrow 0$ で $\tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right) \rightarrow 1$ となることを用いれば良い。その結果は以下ようになる。

$$\Delta(T = 0) = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) \quad (2.21)$$

また、超伝導転移温度を求める際にはギャップ方程式を線形化して（これは $\Delta \rightarrow 0$ の極限をとることを意味する）、以下の方程式を得る。

$$1 = V\rho(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{2\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_B T_c}\right) \quad (2.22)$$

これを線形化ギャップ方程式と呼ぶ¹⁰。この線形化ギャップ方程式は超伝導転移が 2 次相転移であるときの転移温度 $T = T_c$ でのみ正しいことから、逆に転移温度を求めることができる。その結果は以下になることが知られている。

$$k_B T_c = \frac{2e^\gamma}{2} \hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) = 1.13\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V\rho(0)}\right) \quad (2.23)$$

これらが BCS 理論の最も基本的な結果である。これ以外の重要な結果は付録した教科書リストに譲ることとし、このテキストでは上に述べた BCS 理論の特徴についていくつかのコメントを記すに留める。

- 絶対零度の超伝導ギャップ $\Delta(T = 0)$ と超伝導転移温度 T_c には、以下のユニバーサルな関係がある。

$$\frac{2\Delta(T = 0)}{k_B T_c} = \frac{2\pi}{e^\gamma} = 3.53 \quad (2.24)$$

この 3.53 という値は非常によく知られているが、実験結果を見てみると、多くの超伝導体が 3.53 に近い値を示す一方、それからズれる場合も珍しくないことが分かる [A7]。ズれる場合は、3.53 よりも大きな値を示すことが通常である。これは強結合効果の影響である [13]。式 (2.24) の関係式を得る際に大胆に単純化した相互作用 (2.16) を用いたことを考えれば、多くの超伝導体が 3.53 に近い値を示すことの方に驚くべきだと思う。

¹⁰この線形化ギャップ方程式は異方的超伝導の分類の際にも用いられる（3 章を参照のこと）。

- 相互作用が引力である限り、それがどれだけ小さな相互作用であっても超伝導が起こる。これは $-V < 0$ であれば必ず超伝導転移温度 T_c が有限の値を持つことから分かる。つまり、引力相互作用をするフェルミ粒子系では金属状態がいつも不安定であり、基底状態は必ず超伝導状態になる¹¹。これとは対照的に、磁気秩序や多重極秩序が起こるためにはある程度以上（多くの場合は状態密度の逆数程度）の強い相互作用が必要となる¹²。

一方、相互作用が斥力の場合 ($-V > 0$) には、ギャップ方程式 (2.20) が自明な解 $\Delta = 0$ しか持たないため、超伝導は起こらないという結果になる。つまり、超伝導が起こるためには引力相互作用が必要である。ただし、異方的超伝導を考える際にはこの「引力」という言葉の意味が大幅に拡張される。「ある波数依存性を持つ成分」について引力となっていれば、それが異方的超伝導を引き起こすのである。その具体的な意味については解説 [13] を参照されたい。

- ほとんど全ての物質において、格子振動のエネルギーは電子系のフェルミエネルギーと比べてはるかに小さい。つまり、 $\hbar\omega_D \ll E_F$ が成り立つ。その結果、超伝導転移温度や超伝導ギャップはフェルミエネルギーよりはるかに小さい。

$$k_B T_c, \Delta \ll E_F \quad (2.25)$$

この関係は BCS 理論そのものを定量的に正当化する根拠にもなっている。超伝導秩序変数の空間変化を特徴づける長さスケールはコヒーレンス長 ξ であり、クリーンな系では BCS 理論より $\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$ と求められる。格子間隔を a とするとフェルミ速度は $v_F \sim E_F a / \hbar$ 程度になるので、コヒーレンス長は $\xi \sim \frac{E_F}{\Delta} a$ 程度になる。式 (2.25) より超伝導のコヒーレンス長は格子間隔よりはるかに長いことが分かる。このように新しい長さスケールが現れることも超伝導の特徴である。秩序変数の空間変化を特徴づける長さが長いということは、そう簡単には空間変化をしないということである。それは、超伝導の揺らぎが小さいということを意味する。その結果、揺らぎを無視する平均場理論である BCS 理論が定量的にも正当化されるのである¹³。

- 強相関電子系において異方的超伝導が起こる場合も、ただ一つの例外を除いて式 (2.25) の関係が成り立つ。唯一の例外は銅酸化物高温超伝導である。この系は T_c が 100K 程度と特別に高い値を持ち、強相関効果によりフェルミエネルギーが小さくなる。そのため、コヒーレンス長が格子間隔と同じオーダーになる。その結果、超伝導の揺らぎが無視できなくなり、系の 2 次元性と相まって擬ギャップなどの興味深い現象が起こる [B7] [15]。また、冷却フェルミ原子気体では、引力相互作用をコントロールすることによって同様の状況を作ることが出来る [16, 17, 18]。冷却フェルミ原子気体では固体電子系に似た BCS 型超流動から強い引力により形成された分子ボソンのボーズ凝縮へのクロスオーバー (BCS-BEC クロスオーバー) [19, 20] が実現され、興味深い研究対象となっている。そのクロスオーバー領域が銅酸化物高温超伝導体に対応するという提案もされている [16, 21]。

3 異方的超伝導

この章では BCS 理論を拡張し、異方的超伝導への導入としよう。前章で解説した「狭い意味での BCS 理論」には以下の 3 つの基本的仮定があった。異方的超伝導とは 3 番目の仮定を満たさないものを指す。つまり、S 波超伝導でないものが異方的超伝導である。

(その 1) クーパー対の重心運動量は 0 である。(FFLO 超伝導と対比する意味での BCS 超伝導)

¹¹ただし、引力が弱ければ $V\rho(0) \ll 1$ となり、これに対して指数関数的に依存する T_c の値は非常に小さくなる。そのような「弱い」超伝導は様々な原因ですぐに破壊され、実験的にも観測されない。

¹²フェルミ面が強くネスティングしている場合には、状態密度の逆数よりもはるかに小さい相互作用で磁気秩序や電荷秩序が起こりうる。Cr のスピン密度波がその典型例と考えられている。これと比べると弱いネスティングがある場合に異方的超伝導が起こりやすいことが知られている [13]。

¹³教科書等にしばしば見られる説明は以下のようなものである。「コヒーレンス長 ξ 程度の距離にある電子がクーパー対を形成するので、 ξ^3 程度の体積にある非常に多くの電子が互いに相関を持つことになる。相関する相手が多い場合には平均場理論が正確になる。」これも、もちろん正しい説明である。

(その2) クーパー対の全スピンは0である。(スピン一重項超伝導)

(その3) クーパー対の相対角運動量は0である。(等方的S波超伝導)

さて、BCS理論の仮定(その3)は有効相互作用 $V(\vec{k}, \vec{k}')$ を式(2.16)のように選ぶことによって実現された。この有効相互作用の特徴は、波数(の方向)に依存しないことである。それとは対照的に、異方的超伝導は波数依存性を持つ有効相互作用によって実現される。具体的な議論をするためにはギャップ方程式(2.15)から出発すれば良い。このギャップ方程式はスピン一重項超伝導に対して導出したものだが、スピン三重項超伝導(のそれぞれのスピン成分)もある条件の下で同じギャップ方程式を満たすことが示される [B1, B2]¹⁴。

この章では、ギャップ方程式(2.15)に基づいて、異方的超伝導の導入とその分類を行う。対称性による超伝導の分類は等方的な系(連続的な回転対称性がある場合)と異方的な系(結晶格子により離散的な対称性のみが残る場合)で大きく異なるので、(1)空間的に等方的な場合、(2)弱い空間的異方性がある場合、(3)強い空間的異方性がある場合、に分けてそれぞれ3.1節、3.2節、3.3節で論じる。現実の固体電子系はほとんどが(3)の場合になっているが、その導入として(1),(2)の場合を解説することは有意義だと思う。

3.1 空間的に等方的な場合

ここでは空間的に等方的な系の超伝導・超流動を考えよう。液体ヘリウムや冷却フェルミ原子気体がこの場合に相当する。これらではフェルミ粒子の分散関係が $\xi(\vec{k}) = \frac{k^2}{2m} - \mu$ と与えられ、波数の方向に依存しない。

ここではギャップ方程式(2.15)を線形化した以下の方程式に基づいて議論を進める¹⁵。

$$\Delta(\vec{k}) = - \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}, \vec{k}') \frac{\Delta(\vec{k}')}{2\xi(\vec{k}')} \tanh\left(\frac{\xi(\vec{k}')}{2k_B T_c}\right) \quad (3.1)$$

2.2節で述べた等方的S波超伝導の場合と同様に、この線形化ギャップ方程式は $T = T_c$ でのみ成立する。超伝導対称性の分類にはこの線形化ギャップ方程式を用いるのが便利である。 T_c 以下でもほぼ同じ議論が成立するが、話がやや複雑になる場合がある。その理由についてはこの節の最後で述べることにしよう。

フェルミ温度より十分低温で超伝導が起こるとすると¹⁶、線形化ギャップ方程式(3.1)に現れる有効相互作用はフェルミ面近傍での値だけが重要になる。そのためギャップ方程式を解くにあたって $V(\vec{k}, \vec{k}') = V(k_F \hat{k}, k_F \hat{k}')$ と近似できる。ここで、 $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$ である。系の等方性より $V(k_F \hat{k}, k_F \hat{k}')$ は \hat{k} と \hat{k}' の角度 θ だけで決まるので、球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{k})$ を用いて以下のような展開ができる。

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = V(k_F \hat{k}, k_F \hat{k}') = V(\cos\theta) = - \sum_l V_l (2l+1) P_l(\cos\theta) = -4\pi \sum_{l,m} V_l Y_{lm}(\hat{k}) Y_{lm}^*(\hat{k}') \quad (3.2)$$

この展開式(3.2)を線形化ギャップ方程式(3.1)に代入すると、それぞれの (l, m) について独立な線形化ギャップ方程式が得られる。そのとき $\Delta(\vec{k}) = \Delta^{(lm)} Y_{lm}(\hat{k})$ が線形化ギャップ方程式の解となり、それぞれの (l, m) に対する超伝導転移温度 $T_c^{(l)}$ は以下の方程式より求められる。

$$1 = V_l \rho(0) \int_{-E_c}^{E_c} d\xi \frac{1}{2\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_B T_c^{(l)}}\right) \quad (3.3)$$

¹⁴この点について詳細を知りたい方は文献 [13] の3章を参照されたい。

¹⁵2.2節の式(2.16)と同様に、カットオフを導入している。 $\sum_{\vec{k}'}$ はカットオフ E_c 以下のエネルギーを持った状態にのみ相互作用が働くことを意味している。

¹⁶銅酸化物高温超伝導体を除く全ての固体電子系超伝導がこのような低温領域にある。

これは式 (2.22) と同等の方程式なので、 $V_l > 0$ であれば解を持ち、 $T_c^{(l)}$ は以下のように求められる。

$$k_B T_c^{(l)} = 1.13 E_c \exp\left(-\frac{1}{V_l \rho(0)}\right) \quad (3.4)$$

有効相互作用の (l, m) 成分 V_l が m によらないため、 $T_c^{(l)}$ も m によらないことに注意して欲しい。

超伝導対称性	角運動量子数	秩序変数 $[\Delta(\vec{k})]$	磁気量子数
S 波	$l = 0$	$Y_{00}(\hat{k}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}$	$m = 0$
		$Y_{11}(\hat{k}) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$	$m = 1$
P 波	$l = 1$	$Y_{10}(\hat{k}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$m = 0$
		$Y_{1-1}(\hat{k}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$	$m = -1$
D 波	$l = 2$	$Y_{22}(\hat{k}) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$	$m = 2$
		$Y_{21}(\hat{k}) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$	$m = 1$
		$Y_{20}(\hat{k}) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$m = 0$
		$Y_{2-1}(\hat{k}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$	$m = -1$
		$Y_{22}(\hat{k}) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$	$m = -2$

表 1 等方的な系における超伝導対称性の分類。ここでは、S 波、P 波、D 波の場合を示している。このあと、F 波、G 波..... と続く。 l はクーパー対の相対角運動量を表す量子数であり、右から 2 番目の列は超伝導秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ の角度依存性を球面調和関数を用いて表している。

まとめると、以下のようなになる。有効相互作用の l 成分 V_l が引力 [$-V_l < 0$] の場合、球面調和関数に比例する波数依存性を持つ秩序変数 $\Delta(\vec{k}) = \Delta^{(lm)} Y_{lm}(\hat{k})$ が転移温度 $T_c^{(l)}$ 以下において現れる。その転移温度は磁気量子数 m に対して縮退しているため、角運動量子数 l を持つ超伝導は $2l + 1$ 個の縮退した秩序変数を持つ。これはクーパー対の相対角運動量に由来する内部自由度である。

結果として超伝導は表 1 のように分類される。このうち、S 波 ($l = 0$) の場合について 2.2 節で議論した。P 波 ($l = 1$) より高次の対称性を持つ場合が異方的超伝導である¹⁷。実際には、それぞれの l に対応する転移温度 $T_c^{(l)}$ の中でもっとも高い転移温度をもつ超伝導が実現される。

この節の最後に、超伝導対称性の分類において線形化ギャップ方程式 (3.1) を用いた理由について述べよう。それは、内部自由度を持つ超伝導 (つまり $l \geq 1$ の場合) においては、超伝導状態で系の

¹⁷s,p,d,f... といった名称は孤立原子の電子状態とのアナロジーでつけられたと推測される。ちなみに、原子の s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道はそれぞれのスペクトルの輝線の見え方によって、sharp, principal, diffuse, fundamental から名づけられたらしい。f 軌道以降は g,h,i..... とアルファベットの順に続く。通常の原子スペクトルには g 軌道以上が現れないことから、これは自然なことのように思われる。

回転対称性が自発的に破れる場合があるからである。具体例として、P波超流動体である超流動ヘリウム3のA相が挙げられる。ここでは $\Delta(\vec{k}) \propto (k_x \pm ik_y)$ となり、SO(3)の回転対称性が自発的に破れてU(1)に落ちている。弱結合理論の範囲内ではこのようなギャップの異方性を伴う超伝導・超流動状態はエネルギー的に安定でないが、強結合効果によって安定化される場合がある。超流動ヘリウム3のA相もその例と考えられている [B1, B2]。

(ここで心配しているような) 回転対称性が自発的に破れた超伝導・超流動相では、線形化しないギャップ方程式 (2.15) はそれぞれの (l, m) に対して独立でなくなり、異なる角運動量 l を持つ成分が混成することになる。超流動ヘリウム3の例では、P波成分がF波成分と混成する。このような(やや複雑な)議論を避けるため、線形化ギャップ方程式に基づいて超伝導対称性を分類したのである。ただし、通常はこのような混成の効果は小さく、無視できる。そのため、単一の l 成分のみを考えてギャップ方程式 (2.15) を解いてもほとんどの場合は差し支えない。それは、 l が異なる成分に対する転移温度 $T_c^{(l)}$ は大きく異なるからである¹⁸。

3.2 弱い異方性がある場合

次に、弱い異方性があり回転対称性が少しだけ破れている場合について議論しよう。このような状況を考える際には、等方的な系に対する結果に基づいて議論を進めるのが妥当である。なぜなら、異方性が十分に弱いとき、その主な役割は「等方的な系に残っていた縮退を解くこと」だからである。等方的な系では角運動量量子数 l に対して $2l + 1$ 重の縮退があったが、弱い異方性によってその縮退が解ける¹⁹。このときの秩序変数は、等方的な系の $2l + 1$ 成分の線形結合で書ける。

これは、(学部の量子力学で勉強する) 縮退している状態に対する1次摂動の問題と同様である²⁰。今は異方性が十分に弱い場合を考えているので、それを1次の摂動として取り扱えば良い。縮退の解け方は結晶の対称性によって決まる。例として、正方晶における超伝導対称性の分類を表2に示した。

まとめると、異方性が十分に弱い系の超伝導はまず角運動量量子数 l で分類される。その $2l + 1$ 個の状態は結晶の対称性によって分類される。例えば表2では、左から2番目の列に l を示し、その $2l + 1$ 個の超伝導状態の秩序変数を3番目の列に書いている。4番目の列はそれぞれの超伝導状態に対してしばしば用いられる名称を示している。例えば、 $l = 2$ のD波超伝導のうち $\Delta(\vec{k}) \propto k_x^2 - k_y^2$ の波数依存性を持つものを $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導と呼ぶ、といった具合である。正方晶では、 d_{xz} 波超伝導と d_{yz} 波超伝導は縮退している。一番右の「点群の既約表現」は「強い異方性がある場合」との対応を記しており、次節で詳しく議論する。

3.3 強い異方性がある場合

最後に、現実にある超伝導体について議論しよう。それらは、ほぼ全てが強い異方性を持つ。その場合、結晶対称性を表す点群の既約表現を用いて超伝導対称性を分類するのが厳密である。点群に関する教科書としては [22] など良書が多くあり、それを用いた超伝導対称性の分類は [B5, B6] で詳しく紹介されている。ここでは群論の詳細な説明は避け、実際にどのような秩序変数が現れるのか? という点に着目した説明を行いたい。

[補足] 結晶の対称性を正確に考える場合には空間群で表現することになるが、超伝導秩序変数を考え

¹⁸3.2節や3.3節で議論する異方的な系では、2種類の T_c が近い値を持つことがある。例えば、スピン軌道相互作用や結晶場によって弱く縮退が解けた場合がそれに該当する。このような場合には、超伝導状態における自発的対称性の破れによって、相転移を伴うことなく秩序変数が混成しうる。このようなことが実際に起こる超伝導体の例は知られていないが、これから発見されるかもしれない。

¹⁹これは超伝導に限らない一般的な性質である。対称性が落ちたときには縮退が解ける。

²⁰縮退している状態に1次の摂動が加わると、その非対角要素によって縮退が解ける。その固有状態の波動関数は、もともと縮退していた状態の波動関数の線形結合で書ける。

る場合にはより簡単な点群で十分である²¹。これは、BCS理論の仮定(その1)でクーパー対の重心運動量を0としたことによる。このとき秩序変数は空間的に一様なので、並進操作に対して自明な変換をする。そのため並進操作を考えないことにすれば、空間群は点群と同等になる。例として表2で考察した正方晶は D_{4h} の点群に対応する。空間群に基づく議論が必要となる問題もないわけではないので、その点については文献[13]の4.2.6節を参照されたい。

前節の「弱い異方性がある場合」で分類した p_x 波、 $d_{x^2-y^2}$ 波などの秩序変数は、それぞれ既約表現のいずれかに属している。注意すべきことは、複数の成分が同じ既約表現に分類されていることである。表2の例では、s波と $d_{3z^2-r^2}$ 波がともに A_{1g} 表現に分類され、 (p_x, p_y) , $(f_x(x^2-3y^2), f_y(y^2-3x^2))$, $(f_x(5z^2-r^2), f_y(5z^2-r^2))$ は全て E_u 表現に属する。点群による超伝導対称性の分類では、これらの超伝導状態は区別されない。より正確な言い方をすると、異方性が強い系の秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ はこれらの線形結合によって表される。表2にはF波までしか示していないが、実際にはG波、H波、I波、J波...と高次の成分があり、多くの成分が混成する。そのため、一般に超伝導秩序変数 $\Delta(\vec{k})$ の波数依存性を安易に仮定することは危険である。これまでの経験から見ると、高次の成分は(有効相互作用をキャンセルするので)一般に混じりにくい。そのため、s波や p_x 波のようにそれぞれが属する既約表現の中で最も低次の成分のみを考えることは、比較的安全である²²。一方で、高次の成分のみを仮定する際には十分な注意が必要になるとと思われる。

別の言い方をすると、一つの既約表現に属する超伝導秩序変数は無数にある。等方的な系では、超伝導対称性を表す量子数 (l, m) を指定するとその成分は $Y_{lm}(\hat{k})$ にユニークに決まった。これは、連続的な回転対称性があるために量子数 (l, m) が無限にあったことによる。一方、異方的な系は離散的な対称性しか持たないため、有限の量子数(点群の指標)しかない。有限個しかない対称操作から秩序変数の波数依存性を決めることができないのは、実は当然のことである。

秩序変数の波数依存性を理論的に決定するためには、何らかの方法で有効相互作用 $V(\vec{k}, \vec{k}')$ を求めた上でギャップ方程式(2.15)あるいはその拡張であるエリアシュベルグ方程式を数値的に解くことが必要になる。エリアシュベルグ方程式を用いた超伝導理論の概略については解説[13]の5章を参照されたい。

このように、異方性が強い系の超伝導状態は点群の既約表現に基づいて分類される。しかし、一般には A_{1g} 超伝導とか E_u 超伝導といった名称が用いられることは稀である²³。実際には「弱い異方性がある場合」で導入した $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導などの名称が用いられることが多い。例えば、銅酸化物高温超伝導体の対称性は $d_{x^2-y^2}$ 波である[B3, B4, B7, B8, B9]。また、 Sr_2RuO_4 は $p_x \pm ip_y$ 波超伝導体であると考えられている[23, 24]。このような名称を用いる最大のメリットは、秩序変数の波数依存性がそれぞれの名前に反映されていることだろう。異方的超伝導の重要な特徴は超伝導ギャップにノードがあることであり、それは実験的に超伝導対称性を決定する際にも重要な役割を果たす。 $d_{x^2-y^2}$ 波の場合は $k_x = \pm k_y$ となる方向に4本のラインノードを持つことがすぐに分かる。また、 $p_x \pm ip_y$ 波超伝導体は $k_x = k_y = 0$ の方向で超伝導ギャップが消失するので、2次元的なフェルミ面の場合はフルギャップとなり、3次元的なフェルミ面の場合はポイントノードが存在する。このように、 p_x 波、 p_y 波、 d_{xy} 波、 $d_{x^2-y^2}$ 波...といった分類は正確ではないが便利である。点群の既約表現による分類は厳密だが、圧倒的に情報量が少ないのである。

[注意] 現実の超伝導体において p_x 波超伝導とよばれるものが本当に $\Delta(\vec{k}) \propto k_x$ あるいはその自然な拡張である $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x$ という波数依存性を持っているわけではない。このような誤解がしば

²¹点群と空間群の違いを簡単に表現すると、点群+並進操作=空間群である。正確に書くと、点群は(恒等、回転、鏡映、反転、回映、回反)の対称操作を元とする。空間群はこれに加えて並進操作を対称操作に含む。そのため、空間群の方がより多くの情報を含んでいる。結晶点群が32種類あるのに対し、空間群は230種類あることが知られている[22]。

²²ただし、その場合も定量的には問題があることが多い。例えば超伝導転移温度は秩序変数の波数依存性に敏感な量なので、最低次の成分のみを残した計算をすると、ギャップ方程式やその拡張であるエリアシュベルグ方程式[13]を正確に解いて得られた値よりかなり低い転移温度が得られることが多い。

²³重い電子系の業界ではこのような名称が用いられることがある。その理由の一つは、 UPt_3 などのスピン三重項超伝導体に対して点群の既約表現による分類が必須であったことであろう。もう一つの理由として、重い電子系分野には点群に精通した研究者が多いことも挙げられる。それはもちろん素晴らしいことだが、それが若い研究者の参入を阻んでいる側面もあるように思われるので、ここではより平易な名称との(不完全な)対応を説明するべく努めた。

超伝導対称性	角運動量子数	秩序変数 $[\Delta(\vec{k})]$	名称	点群の既約表現
S 波	$l = 0$	$Y_{00}(\hat{k}) \propto 1$	s 波	A_{1g}
		$Y_{11}(\hat{k}) - Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_x$	p_x 波	E_u
P 波	$l = 1$	$Y_{11}(\hat{k}) + Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_y$	p_y 波	
		$Y_{10}(\hat{k}) \propto k_z$	p_z 波	A_{2u}
D 波	$l = 2$	$Y_{22}(\hat{k}) + Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_x^2 - k_y^2$	$d_{x^2-y^2}$ 波	B_{1g}
		$Y_{22}(\hat{k}) - Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_x k_y$	d_{xy} 波	B_{2g}
		$Y_{21}(\hat{k}) - Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_x k_z$	d_{xz} 波	E_g
		$Y_{21}(\hat{k}) + Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_y k_z$	d_{yz} 波	
		$Y_{20}(\hat{k}) \propto 3k_z^2 - \vec{k} ^2$	$d_{3z^2-r^2}$ 波	A_{1g}
		$Y_{33}(\hat{k}) - Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_x(k_x^2 - 3k_y^2)$	$f_{x(x^2-3y^2)}$ 波	E_u
$Y_{33}(\hat{k}) + Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_y(k_y^2 - 3k_x^2)$	$f_{y(y^2-3x^2)}$ 波			
F 波	$l = 3$	$Y_{31}(\hat{k}) - Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_x(5k_z^2 - \vec{k} ^2)$	$f_{x(5z^2-r^2)}$ 波	E_u
		$Y_{31}(\hat{k}) + Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_y(5k_z^2 - \vec{k} ^2)$	$f_{y(5z^2-r^2)}$ 波	
		$Y_{32}(\hat{k}) + Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_z(k_x^2 - k_y^2)$	$f_{z(x^2-y^2)}$ 波	B_{2u}
		$Y_{32}(\hat{k}) - Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_x k_y k_z$	f_{xyz} 波	B_{1u}
		$Y_{30}(\hat{k}) \propto k_z(5k_z^2 - 3 \vec{k} ^2)$	$f_{z(5z^2-3r^2)}$ 波	A_{2u}

表 2 D_{4h} の対称性を持つ弱い異方性がある系における超伝導対称性の分類。この場合の秩序変数は等方的な系において縮退していた秩序変数の線形結合で書けるので、角運動量子数 l による分類が意味を持つ。ここでは、S 波、P 波、D 波、F 波の場合を示している。異方性が強い場合には点群の既約表現に基づいて超伝導対称性を分類する方が妥当であり、この表の一番右の列はそれぞれが対応する既約表現を示している。

しばなされるのは、異方性が強い系の超伝導を異方性が弱い場合の分類に従って議論しているからである。上ではその利点について述べたが、問題点はこのような誤解を生んでいることだろう。正確には「 E_u 表現に属する超伝導で、その秩序変数の波数依存性は p_x 波に近い」ということになる²⁴。実際に計算をしている研究者の多くはこのあたりの事情を理解していると思われるが、初学者は混乱することがあるようなので、注意して欲しい。実際に研究の現場で混乱が見られた例を解説 [13] の 3.3 節で紹介している。

4 エキゾチック超伝導

この章ではエキゾチック超伝導の代表例である「FFLO 超伝導」と「スピン三重項超伝導」を紹介する。本来であればそれぞれ独立な解説があるべき内容なので、必然的にこの章は概要を述べるに留まることになる。「空間反転対称性がない超伝導」についても解説する予定だったが、ページ数の制限により、スピン三重項超伝導と関わる一部の話題に限定することになった。以下では初学者が手に取りやすい文献を積極的に紹介するので、興味がある方はぜひその先に進んでほしい。

4.1 FFLO 超伝導

4.1.1 FFLO 超伝導とは何か？

FFLO 超伝導とは、BCS 理論の 3 つの基本的な仮定のうち 1 つ目のもの、つまり「クーパー対の重心運動量は 0 である」という仮定が破れた超伝導相を指す。すなわち、有限の重心運動量を持つクーパー対の量子凝縮によって起こるのが FFLO 超伝導である。それは BCS 理論が発表された数年後、Fulde と Ferrell [27]、Larkin と Ovchinnikov [28] によって独立に予言された。FFLO 超伝導という名称はこの 4 人の理論家の頭文字からとられている²⁵。FFLO 超伝導と対比する意味で BCS 超伝導という名称が使われることもあり、この場合の BCS 超伝導とはクーパー対の重心運動量が 0 であることを意味する。通常の場合は FFLO 超伝導よりも BCS 超伝導の方がエネルギー的に安定なので、BCS 理論の仮定は妥当である。

Fulde と Ferrell、Larkin と Ovchinnikov の研究で示されたのは、スピン偏極した超伝導体では BCS 超伝導より FFLO 超伝導の方が安定になりうる、ということである。その概念的な説明を図 1 に示した。強磁性体との接合や印加磁場によってスピン偏極した電子系では、図 1(b) のようにフェルミ面がスピン分裂する。このとき、スピン一重項超伝導ではクーパー対を形成する電子のスピン状態が異なるため、異なるフェルミ面の間でクーパー対を形成することになる。その際、クーパー対が有限の運動量を持つことにより、フェルミ面近傍のより多くの電子状態が超伝導に関与することが出来る。これが、スピン偏極した系では FFLO 超伝導が BCS 超伝導よりも安定になる理由である。図 1(b) から分かるように、FFLO 超伝導は異方的なフェルミ面に対してより安定となる。FFLO 超伝導の典型的な相図を図 2 に示す。図 2(a),(b),(c) の違いはスピン相関の性質によって相図が変化することを示しており、その詳細については次節で述べる。図 2(b),(c) に示されるように、FFLO 超伝導は低温かつ高磁場領域で安定になる。

上の説明からも分かるように、FFLO 超伝導はスピン一重項超伝導を念頭に置いている。スピン三重項超伝導でも d ベクトルがスピン偏極軸に平行な場合 ($\vec{d}(\vec{k}) \parallel \vec{M}$) は原理的に FFLO 相が安定になりうる。しかし、通常はスピン偏極軸に垂直な d ベクトルを持つ別のスピン三重項超伝導相 ($\vec{d}(\vec{k}) \perp \vec{M}$) の方が安定になるので、よほどスピン軌道相互作用が大きい系でない限りそのようなことは起こらない。

²⁴例えば、 Sr_2RuO_4 に対するハバードモデルを摂動論で解析した結果 [25] は、 $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x(1 - a \cos k_y)$ と近似され、 a の値は比較的 1 に近い。一方、 p 電子間相互作用を取り入れた d - p モデルの結果は $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x$ に近い [26]。

²⁵LOFF 超伝導と呼ばれる場合もある。なぜ人によって呼び名が違うのか、俗説のような話は聞くが正確なところは知らない。

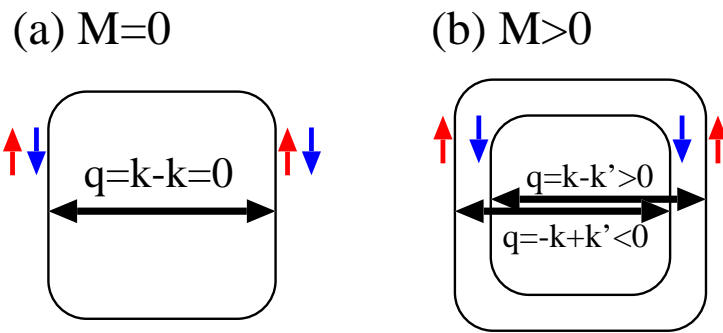


図 1 (a) スピン偏極がないフェルミ面。(b) スピン偏極したフェルミ面。(a) では、フェルミ面上の準粒子が重心運動量 0 のクーパー対を形成する。(b) では、クーパー対が有限の重心運動量を持つことで、フェルミ面上の準粒子同士がクーパー対を組むことができる。その重心運動量には少なくとも $\pm q$ の 2 つの可能性があることを (b) は示している。なお、ここではネ스팅が強い異方的なフェルミ面を仮定している。フェルミ面がこのような特徴を持つとき、FFLO 相がより安定になる。

空間反転対称性がある系では、FFLO 超伝導は少なくとも 2 つの秩序変数を持つ。なぜならクーパー対の重心運動量として $+\vec{q}$ と $-\vec{q}$ の可能性があり、両者は縮退するからである。そのため幾つかの量子凝縮状態が存在する。なかでも重要なものが 2 つあり、その秩序変数は以下のように書かれる。

$$\Delta(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{FF state}) \quad (4.1)$$

$$\Delta(\vec{r}) = \frac{1}{2}(e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) = \cos(\vec{q}\cdot\vec{r}) \quad (\text{LO state}) \quad (4.2)$$

前者はクーパー対が単一の重心運動量を持つ状態であり、Fulde-Ferrell (FF) 相と呼ばれている。この超伝導相では縮退していた運動量 $\pm\vec{q}$ のうち一つが選ばれるため、空間反転対称性が自発的に破れる。一方、後者は 2 つの重心運動量 $\pm\vec{q}$ が共存する状態であり、Larkin-Ovchinnikov (LO) 相と呼ばれる。この相では 2 つの平面波の重ね合わせにより秩序変数が定在波となり²⁶、並進対称性が自発的に破れる。このように秩序変数が空間変調し、空間対称性が自発的に破れることが FFLO 超伝導の最も顕著な特徴である。これまでの理論研究により、ほとんどの場合で LO 相の方が FF 相よりも安定になることが知られている。FFLO 超伝導に関する 2007 年以前の研究については松田 - 嶋原のレビュー論文 [3] によくまとめられている。また、比較的最近の日本語解説として [4, 5, 6] が挙げられる。

FF 相と LO 相の他にも様々な FFLO 状態が提案されている。例えば図 1 に示した正方晶の場合では、4 つの重心運動量 $\vec{q} = (\pm q, 0)$, $\vec{q} = (0, \pm q)$ が縮退する。それらが全て共存する FFLO 相では秩序変数が正方格子型の構造をなす。これは、LO 相の空間変調がストライプ型であったことと対照的である。また、六方晶の場合には三角格子型の秩序変数も可能である [3]。しかし、現実には FFLO 超伝導が期待されるのは平行磁場中であり、その場合には超伝導渦糸の影響により 4 回あるいは 6 回の回転対称性が破れる。そのため、これらの相は安定にならないと考えられている。実際に安定となるのは、多くの場合 LO 相である。他に、超伝導渦糸との共存による新しい FFLO 相も提案されているが [30]、これも現在考えられる状況では安定な相にならないようである。

これまでに超伝導渦糸と FFLO 相の関係もよく調べられている。渦糸は磁場と垂直方向の空間不均一性を生じさせるが、磁場と平行方向の並進対称性を破らない。そのため磁場方向の運動量は明確に定義することができ、クーパー対の重心運動量 \vec{q} がその方向であれば前述の FF 相と LO 相の定義をそのまま使うことができる。通常はこのような状態が安定になると考えられており、FFLO 相は通常の渦糸相から明確に区別される。一方、フェルミ面の異方性により重心運動量 \vec{q} が磁場に平行でない場合には、FFLO 相と渦糸相を単純に区別することができない。その場合の超伝導相は高次のランダウ準位を持つ渦糸相であり、それを FFLO 相の一種と見なすこともできる。その特徴は、ランダウ

²⁶ 超伝導転移温度近傍では式 (4.2) のような正弦波が正確な表式になる。より低温では高調波との混成により正弦波からソリトン格子へのクロスオーバーが起こる。しかし、ソリトン格子とみなされる温度磁場領域は非常に狭い。ソリトン格子へのクロスオーバーについては、例えば [29] に計算結果を見ることができる。

準位の不連続性により渦糸相から FFLO 相への転移が一次転移になることである。これらについては文献 [4, 5, 6] に詳しく解説されている。

4.1.2 FFLO 超伝導を実現するための条件

さて、理論的には 48 年も前に予言された FFLO 超伝導だが、それが現実的なものと考えられるようになったのは比較的最近である。多くの研究者の長年にわたる探索も、なかなか FFLO 超伝導を発見するには至らなかったらしい²⁷。それはなぜかという、FFLO 超伝導を実現するためには、クリアしなければならない条件が幾つかあるからである。その条件として以下の 2 つが良く知られている。

(条件 1) 軌道対破壊効果の影響が無視できること。

(条件 2) 試料がクリーンであること。

(条件 1) は、真木パラメーター $\alpha = \sqrt{2}H_{c2}^{\text{orb}}/H_{c2}^{\text{P}}$ が十分に大きい、と言い換えることができる。ここで、 H_{c2}^{orb} , H_{c2}^{P} はそれぞれ軌道対破壊効果、パウリ対破壊効果のみによって決まる仮想的な上部臨界磁場である²⁸。磁場による超伝導の抑制は、軌道対破壊効果とパウリ対破壊効果の 2 つを通じて現れる。そのうち、FFLO 超伝導の起源であるスピン偏極に起因するのはパウリ対破壊効果である。そのため、パウリ対破壊効果が大きい (= 真木パラメーターが大きい) 超伝導体で FFLO 超伝導が期待されるのである。しかし、ほとんど全ての超伝導体では軌道対破壊効果の方がはるかに大きいので、真木パラメーターは小さい。その場合、ゼーマン効果によるスピン偏極が FFLO 超伝導を生み出す前に超伝導そのものが軌道対破壊効果によって潰れてしまう。

では、真木パラメーターが大きい系とはどのようなものだろうか？ 答えは以下のような系である。

(a) 有効質量が重い系

(b) 平行磁場中の擬 1 次元系あるいは擬 2 次元系

軌道対破壊効果による上部臨界磁場は $H_{c2}^{\text{orb}} \sim \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$ であり、ここに現れる超伝導のコヒーレンス長は $\xi = \frac{\hbar v_F^*}{\pi\Delta} \sim \frac{E_F^*}{\Delta} a$ と書ける。有効質量が重い系、つまり有効フェルミエネルギー E_F^* が小さい系ではコヒーレンス長が短くなり、軌道対破壊効果による上部臨界磁場 H_{c2}^{orb} が大きくなる。すなわち、真木パラメーターが大きくなる。また、擬 1 次元系や擬 2 次元系で伝導面に平行に磁場をかけると軌道対破壊効果が効かなくなるので、その場合も真木パラメーターが大きくなる。これらをまとめると、擬 1 次元あるいは擬 2 次元の重い電子系超伝導体で FFLO 超伝導の良い候補になることが分かる。実際、現在 FFLO 超伝導の最も有望な候補と考えられている CeCoIn_5 は擬 2 次元的な重い電子系である。

(条件 2) に挙げたように、FFLO 超伝導を実現するためにはクリーンな試料を作ることが必要になる。なぜなら FFLO 相は不均一性によってすぐに不安定になってしまうからである。実際、非常に純良な CeCoIn_5 の結晶が作成され、FFLO 超伝導の証拠と考えられる実験結果が得られている [3, 31, 32, 33]。一方で、 CeCoIn_5 にわずかな不純物を混入すると、FFLO 相と考えられている高磁場超伝導相への転移が見えなくなる [34, 35, 36]。このことから、最近の実験技術により純良な超伝導物質が作成されるようになったことが FFLO 超伝導を実現する上で重要だったことがわかる。

これらの一般的な要件に加えて、強相関電子系では以下の条件を満たす必要がある。

(条件 3) スピン相関が反強磁性的である。

なぜなら、スピン相関が局所的あるいは強磁性的な場合には、FFLO 相が温度磁場相図上で安定にならないからである。その計算結果の一例を図 2 に示している [36]。電子相関があり反強磁性のスピン相関がないモデルでは超伝導の一次転移が広がり [図 2(a)]、FFLO 相が現れない。一方、反強磁性的なスピン相関があるモデルでは一次転移が抑制され、FFLO 相が安定になる [図 2(c)]。これらの

²⁷文献 [3] を読めば、FFLO 超伝導の候補となる超伝導体で幾つか現れたものの、あるものは否定されあるものは忘れ去られていった歴史を知ることができる。例として CeRu_2 , UPd_2Al_3 , UBe_{13} が挙げられている。

²⁸軌道対破壊効果やパウリ対破壊効果については教科書 [A1, A4, A8]などを参照されたい。平たく言うと、ベクトルポテンシャルとの結合が軌道対破壊効果を生みだし、ゼーマン効果がパウリ対破壊効果の起源となる。

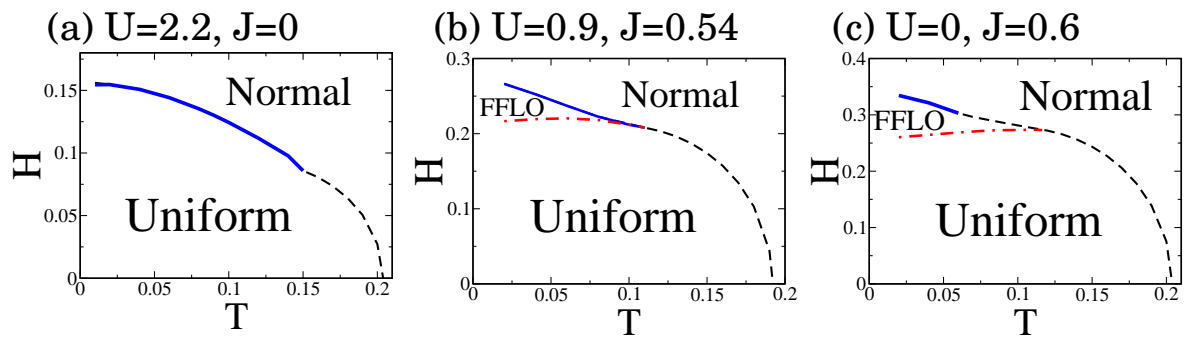


図 2 スピン相関によって高磁場の超伝導相図が変更を受けることを示す計算結果 (文献 [36] より引用)。それぞれ、(a) スピン相関が局所的な場合、(b) スピン相関がやや反強磁性的な場合、(c) スピン相関が反強磁性的な場合、を示している。点線は二次転移、実線は一次転移を表す。詳細については [36] を参照されたい。

振る舞いはフェルミ液体補正による効果として理解できる [37]。高磁場の超伝導転移が一次転移になることはパウリ対破壊効果で H_{c2} が決まっている (つまり真木パラメーターが大きい) ことを意味するので、FFLO 超伝導の候補として期待される振る舞いである。しかし、あまりに一次転移が強すぎるとそれが FFLO 相の安定領域を潰してしまうのである。ネプツニウム系超伝導体として知られる NpPd_5Al_2 では非常に広い範囲で一次転移が見られ、パウリ対破壊効果の重要性が示唆されている [38, 39]。しかし、このような場合にはあまり FFLO 超伝導は期待できないのである。強相関電子系としてはむしろこちらの方が典型的な振る舞いであり、それも FFLO 超伝導が長年発見されなかった理由の一つと考えられる。つまり、(条件 1) を満たすために有効質量が重い系を考えると、通常はフェルミ液体補正によって FFLO 相が抑制される。大きな有効質量で軌道対破壊効果を抑制し、なおかつフェルミ液体補正が FFLO 超伝導にとって都合が良いようにするためには、反強磁性スピン相関が必要である。

[補足] 実を言うと、電子相関効果を無視する理論の枠内で FFLO 超伝導の相図を議論するのは少々危険である。なぜなら、超伝導転移が二次から一次にかわる温度 T^* と BCS 相が FFLO 相に変わる温度 T_{FFLO} がパウリ極限で等しくなるからである。これは弱結合 BCS 理論の特殊性であり、偶然的な結果である。その結果、超伝導相図はフェルミ面の形状や次元性、超伝導ギャップの異方性など様々な要素の微妙なバランスで決まることになる。一方、強相関電子系ではスピン相関が反強磁性的な場合は $T_{\text{FFLO}} > T^*$ 、強磁性的な場合には $T_{\text{FFLO}} < T^*$ とはっきり決まるので、それほど微妙な問題にならない。

4.1.3 研究の現状

前節に挙げた 3 つの条件から考えると、擬 2 次元の重い電子系超伝導体であり、クリーンで、なおかつ反強磁性量子臨界点の近傍にある CeCoIn_5 は FFLO 超伝導にとって理想的な物質である²⁹。この物質の高磁場超伝導相は FFLO 相の有力な候補と考えられており [31, 32]、その根拠となる実験結果も幾つか得られている [3, 33]。他に、FFLO 超伝導が示唆されている有機超伝導体 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$ [40] や $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ [41] もまた低次元強相関電子系であり、反強磁性相関が発達していると考えられている。これらが実際に FFLO 超伝導体であるかどうか未だ定かでない部分もあるが、少なくともこれらが有望な候補となるのは自然なことであるように思われる。

CeCoIn_5 に関する現在のホットな話題は、FFLO 超伝導の候補と考えられる高磁場超伝導相において反強磁性秩序が発見されたことである [7, 42, 43]。ややアドバンスドな内容になるのでここでは詳細を省略するが、この物質が実際に FFLO 超伝導体であるかどうか、という本質的な疑問にも関わ

²⁹ ここまでに述べた条件の他に、超伝導ギャップの異方性が FFLO 超伝導を安定にすることが知られている [3]。 CeCoIn_5 や有機超伝導体はこの条件も満たしている。私の経験によると、超伝導ギャップの異方性よりはフェルミ面の構造の方が FFLO 相の安定性に大きく影響する。

る重要な問題である。理論的には FFLO 超伝導と反強磁性の共存相 [29, 44, 45, 46, 47]、通常の渦糸相と反強磁性の共存相 [48]、ペア密度波相 [49, 50] などが提案されている。そのどれが正しいのか、あるいは別の可能性があるのかは今後の実験的検証に委ねられるべきだが、ペア密度波相の可能性は現状で実験的にも理論的にも根拠が薄いように思われる。この話題に関する詳細な解説 [51] を最近書いたので、興味がある方は参照して欲しい。

FFLO 相のもう一つの候補として注目を集めているのが、冷却フェルミ原子気体の超流動である [17]。この系ではレーザーを用いて人工的にスピン偏極が作られるため、軌道対破壊効果がそもそも存在しない³⁰。つまり、固体電子系のように外部磁場の印加を必要としないので、真木パラメーター無限大の系が自動的に作られる³¹。そして、非常にクリーンな系である。フェッシュバハ共鳴を用いてコントロールされる裸の相互作用が引力的であることから、フェルミ液体補正も FFLO 相を安定にするように働くと考えられる。このように冷却フェルミ原子気体は様々な点で FFLO 超流動の舞台として理想的な系となっているが、不利な点もないわけではない。その一つがトラップの存在である。この系ではトラップポテンシャルのために並進対称性がそもそも存在しない。そのため、LO 相の重要な特徴である並進対称性の破れが起こらない。この系における FFLO 相を示す決定的な実験結果とされるデータが葉巻型の調和ポテンシャルにおいて得られているが [54]、そこでも明確な対称性の破れは観測されていない。今後の研究として、何らかの対称性の破れを伴う FFLO 相の実現が重要な方向性になるだろう。我々の研究によると、調和型トラップではなくドーナツ型トラップを用いれば、回転対称性が自発的に破れた超流動相 (A-FFLO 相) が安定になる [55]。興味深いことに、A-FFLO 相に回転を加えることで、半整数量子渦や巨大量子渦などの FFLO 由来のエキゾチック超流動相が現れる [56]。

4.2 スピン三重項超伝導

4.2.1 スピン三重項超伝導の秩序変数：d ベクトル

スピン三重項超伝導は、BCS 理論の 2 つ目の基本的な仮定「クーパー対の全スピンは 0 である」が破れたものである。すなわちスピン三重項超伝導のクーパー対はスピン 1 の自由度を持つ。この内部自由度に対応して $2S + 1 = 3$ 個の秩序変数があり、それは 2 章で導入した秩序変数 $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$, $\Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})$ の 3 つに相当する。通常は d ベクトル $\vec{d}(\vec{k}) = (d_x(\vec{k}), d_y(\vec{k}), d_z(\vec{k}))$ を用いてそれらを表わす。両者の対応は以下のとおりである。

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) & d_z(\vec{k}) \\ d_z(\vec{k}) & d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

このような表示を用いる理由は、スピン空間の回転に対して d ベクトルがベクトルとして変換されるからである³²。特に GL 理論などにおいて対称性の議論をする際には d ベクトルを用いると都合が良い [B1, B2, B5, B6]。エリアシュベルグ方程式などを用いるミクロな超伝導理論 [B7, B8, B9] では $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ を用いた方がむしろ都合が良い場面もあるが、最終的に対称性の要請に従う結果が出てくるので、その場合の計算結果も d ベクトルを用いて表わすべきである。

スピン三重項超伝導・超流動の最初の研究対象となったのは、1972 年に発見された超流動ヘリウム 3 である [B1, B2]。その後、 UBe_{13} や UPt_3 がスピン三重項超伝導体として注目を集めたことから、強相関電子系のスピン三重項超伝導研究が本格的にスタートした [B5, B6]。今では幾つかの物質がスピン三重項超伝導体の候補と考えられているが、その研究が最も進んでいるのは重い電子系超伝導体 UPt_3 と遷移金属酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 である。この節では、これらの紹介を通じてスピン三重項超伝導の導入としたい。

³⁰冷却フェルミ原子気体の基礎知識については奥村氏の解説 [52] が参考になると思う。スピン偏極したフェルミ原子気体の超流動については手塚氏の解説 [53] も参照されたい。

³¹人工的なゲージ場により軌道対破壊効果を作ることもしできる。

³²これは非常に重要な点だが、具体的な説明が載っている教科書は少ない。教科書 [B1] の 214-215 ページにわかりやすい説明がある。

4.2.2 超流動ヘリウム3

上で述べたように、スピン三重項超伝導・超流動体には少なくとも3成分の秩序変数 (d ベクトル) がある。実際には軌道自由度を合わせてより多くの成分を持つことが多い。このような多成分秩序変数は温度、磁場、圧力等に対して多彩な相図を生み出す原因になる。超流動ヘリウム3の例を図3に示す。

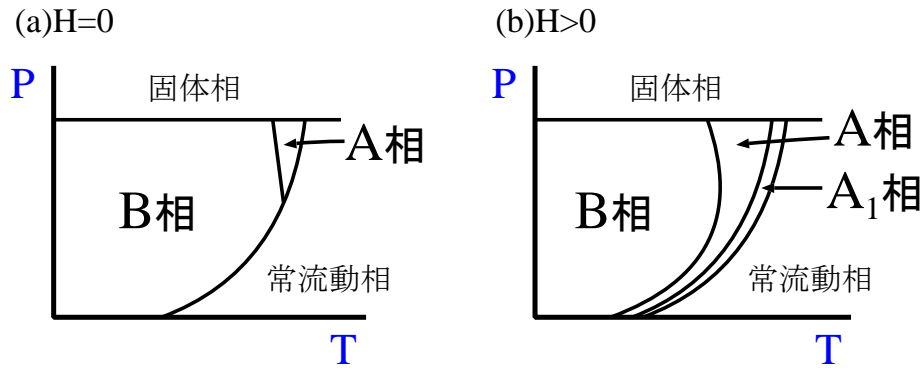


図3 超流動ヘリウム3の圧力温度相図。(a) 磁場がない場合。(b) 磁場がある場合。文献 [8] から引用した。

超流動ヘリウム3には回転対称性があるので、3.1節で解説したように秩序変数の軌道成分を球面調和関数で書くことができる(表1)。ヘリウム3で実現されるのはP波超流動であることが分かっているため、軌道成分 (k_x, k_y, k_z) とスピン成分 (d_x, d_y, d_z) を合わせて $3 \times 3 = 9$ 成分の秩序変数がある。そのうちどれが図3に示した超流動相に対応するのか、という点についてはほぼ完成した理解が得られている [B1, B2]。B相、A相、A₁相の秩序変数はそれぞれ以下のようなものである。

$$\vec{d}(\vec{k}) = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z} \quad (\text{BW phase}) \quad (4.4)$$

$$\vec{d}(\vec{k}) = (k_x \pm ik_y) \hat{z} \quad (\text{ABM phase}) \quad (4.5)$$

$$\vec{d}(\vec{k}) = (k_x \pm ik_y)(\hat{x} \pm i\hat{y}) \quad (\text{A}_1 \text{ phase}) \quad (4.6)$$

B相とA相は人名をとってそれぞれBW (Balian-Werthamer) 状態、ABM (Anderson-Brinkman-Morel) 状態と呼ばれている。なお、ヘリウムのスピン軌道相互作用は非常に小さいので、ここでは考えていない。そのとき、式(4.4)-(4.6)の超流動相はそれぞれをスピン空間で回転したものと縮退している。実際にはスピン軌道相互作用(双極子相互作用)によってわずかに縮退が解ける [B1, B2]。

4.2.3 Sr₂RuO₄ と UPt₃

Sr₂RuO₄ は正方晶のP波超伝導体であり、軌道自由度として (p_x, p_y) の2成分を持つ [23, 24]。UPt₃ は六方晶のP波超伝導あるいはF波超伝導と考えられており [57, 58, 59]、この場合も2成分の軌道自由度を持つ。その結果、これらはスピン自由度とあわせて $3 \times 2 = 6$ 成分の秩序変数を持つ。Sr₂RuO₄ と UPt₃ はともに磁場中で多重超伝導相図を示すことが知られている。その概念図を図4に示す。

このような固体電子系スピン三重項超伝導の内部自由度を理解する際には、スピン軌道相互作用の役割が一つの焦点になる。電子系のスピン軌道相互作用がLS結合として書けることはよく知られているが [60]³³、電子系のスピン軌道相互作用とクーパー対が感じるスピン軌道相互作用は全く別物である。もちろん、スピン三重項超伝導の d ベクトルを決定するのは後者であるため、その理解が必要になる。重い電子系のスピン三重項超伝導が注目を集めた当初、このスピン軌道相互作用は十分に大きいと考えられていたらしい [57, 58]。点群に基づく超伝導対称性の分類 [B5, B6] もこのような仮

³³ラシュバ型スピン軌道相互作用を代表とする反対称スピン軌道相互作用もLS結合に由来する [61, 62]。

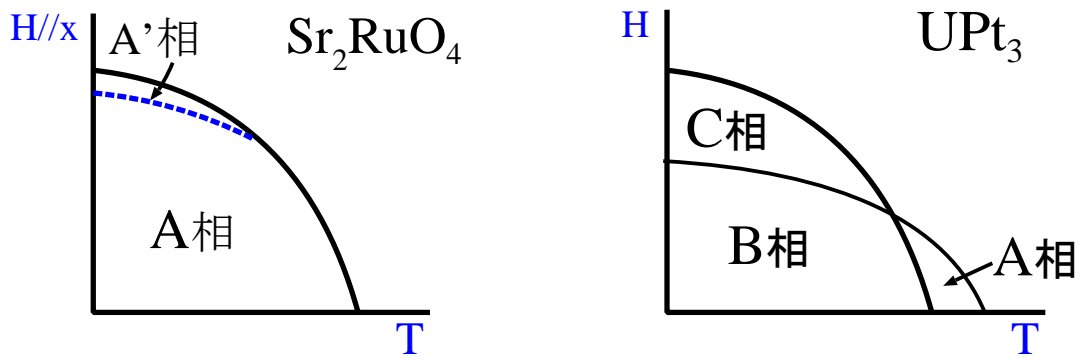


図 4 左図: Sr_2RuO_4 の多重超伝導相図。縦軸は ab 方向の磁場、横軸は温度を表す。右図: UPt_3 の多重超伝導相図。相図の形状は定性的に磁場の方向によらない。文献 [8] から引用した。

結晶対称性	正方晶 (Sr_2RuO_4)		六方晶 ($\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)		
局所軌道	d_{xy}	d_{xz}, d_{yz}	E_g		A_{1g}
超伝導対称性	P-wave		P-wave	F-wave	P- or F-wave
d ベクトル	$(\vec{d} \parallel c)$	$\vec{d} \parallel ab$	$\vec{d} \parallel ab$	both	both
異方性 (η)	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$

表 3 d 電子系スピン三重項超伝導体における d ベクトル [64, 65]。結晶対称性、電子の局所軌道、超伝導対称性の 3 つにより、d ベクトルの方向とその異方性 ($\eta = \frac{T_c - T_c^*}{T_c}$) のオーダーが決定される。LS 結合 λ の 1 次項が残る場合は、この結果は電子間相互作用やバンド構造の詳細によらない。一方、 λ の 2 次項が最低次になる場合の d ベクトルは系の詳細による。(Sr_2RuO_4 が該当する) 正方晶かつ d_{xy} 軌道電子が超伝導になる場合に対しては、クーロン相互作用に対する摂動論の結果を示している。LS 結合 λ がフェルミエネルギー E_F よりも小さい 3d,4d 電子系では異方性が小さいことに注意して欲しい。

定の下で行われている。f 電子系の LS 結合は大きい³⁴、そう考えるのも不自然なことではない。しかし、 UPt_3 に対する NMR の実験結果 [63] は、スピン軌道相互作用が小さいと思わなければ理解できないものだった。そのため、果たしてクーパー対が感じるスピン軌道相互作用は大きいのかどうか、という問題が大きな議論を巻き起こした [59]。

それと同じ頃 Sr_2RuO_4 において超伝導が発見され、しばらく後にこれがスピン三重項超伝導であることがはっきりしてきた [23, 24]。 Sr_2RuO_4 は d 電子系なので、 UPt_3 と比べるとはるかに電子構造が単純である。特に、3d,4d 電子系では LS 結合がフェルミエネルギーよりも小さいので、LS 結合に対する摂動展開ができるというメリットがある。このメリットを生かして d 電子系のクーパー対に働くスピン軌道相互作用を実際に計算してみた結果、幾つかの驚くべき結果が得られた [64, 65]。第一に、「クーパー対のスピン軌道相互作用は非常に小さい」ということである³⁵。おそらく多くの研究者が考えていたよりも、クーパー対に働くスピン軌道相互作用は小さいのである。この事実は秩序変数のスピン自由度がアクティブであることを意味し、そこから生まれる新しい現象を期待させるものである。第二に、「電子軌道の選択則から d ベクトルの構造をほぼ厳密に決められる」ことも分かった。このような厳密な議論が出来るということは、全く予想していなかったことだった。これらの結果をまとめたのが表 3 である。

³⁴f 電子系の LS 結合が大きい、という文脈にはやや誤解もあるようだ。f 電子系の LS 結合はその結晶場やフェルミエネルギーより大きい、というのは正しい理解である。しかし、Ce や U の LS 結合が他の原子と比べて特別に大きいわけではなく、Bi や Hg の方がはるかに大きい。詳細は文献 [60] を参照されたい。

³⁵この結果に対しては、驚くべき結果だと言う人と、実はそうなんじゃないかと思っていたと言う人と、信じられないと言う人がいた。今では、信じられないとは言われなくなった。

この結果を元に GL 理論を構成して多重超伝導相図を解析した結果、 Sr_2RuO_4 の高磁場 2 段転移 (図 4 左図) は非ユニタリー相からユニタリー相へのクロスオーバーとして理解されることが分かった [66]。このようなクロスオーバーが起こるためには、クーパー対に働くスピン軌道相互作用が小さいことが本質的である。この結果に関する詳しい解説は [8] を参照されたい。

このように d 電子系に対してはかなり精密な理論が展開されているが、 UPt_3 に対するミクロ理論はあまり進展がない。しかし、d 電子系に対する理論の結果から類推されることとして、 UPt_3 においてクーパー対が感じるスピン軌道相互作用はかつて考えられたよりはるかに小さいだろう。磁化率の異方性から d ベクトルの異方性を推測する、ということもかつては行われたようだが、それはあまり意味がない。一般的に、磁化率の異方性よりはクーパー対の異方性の方がはるかに小さいからである [64, 65]。それが十分に小さいのであれば、超伝導秩序変数がスピン自由度に関して擬縮退していることを意味し、磁場をかけると d ベクトルが回転することになる。町田 - 大見らの理論では、スピン軌道相互作用が小さいことを現象論的に仮定して NMR の実験結果を解釈する [67]。スピン軌道相互作用を小さいとする仮定には批判も多かったようだが [57, 58, 59]、その多くはクーパー対のスピン軌道相互作用に対する誤解から生まれている。微視的理論の結果からみると特に不自然な解釈ではないことを強調したい。

一方、 UPt_3 の秩序変数の軌道成分の同定には未だ至っていないように見える。その点に関してはごく最近になって熱伝導 [68] の角度依存性が報告されたので、それが重要なヒントになると思われる。そこでは、これまで有力とされてきた F 波対称性 (E_{2u} 表現) ではなく P 波対称性 (E_{1u} 表現) の可能性が高いとされている。おそらく多くの研究者が注目していると思うので、理論と実験の両面から今後の発展が期待される。

ここでは触れる余裕がなかったが、スピン三重項超伝導は最近膨大な研究が行われているトポロジカル超伝導の代表例でもある。佐藤昌利氏による解説は初学者向けで分かり易い [12]。

4.2.4 空間反転対称性がない超伝導、磁性超伝導

ここまでは、空間反転対称性と時間反転対称性を持つ典型的なスピン三重項超伝導体について議論してきた。最近では、これらの基本的な対称性を持たない超伝導体が注目を集めている。それらでは、その対称性が d ベクトルに対して決定的に重要な影響を与える。その結果として、むしろ簡単に d ベクトルの構造を決定することができることもある。その例を以下にまとめておこう。

(1) 空間反転対称性がない超伝導 [9, 10, 11]

空間反転対称性がない超伝導体には、特有のスピン軌道相互作用が存在する。それは反対称スピン軌道相互作用と呼ばれ、一般に以下のようなハミルトニアンで表現される [61, 62]。

$$H_{\text{ASOC}} = \alpha \sum_{\vec{k}} \vec{g}(\vec{k}) \cdot \vec{S}(\vec{k}) \quad (4.7)$$

この式に現れる $\vec{g}(\vec{k})$ が g ベクトルと呼ばれるもので、反対称スピン軌道相互作用を特徴づける。代表的なものとしてよく知られているのがラシュバ型であり、その g ベクトルは $\vec{g}(\vec{k}) = (k_y, -k_x, 0)$ と表現される。ラシュバ型反対称スピン軌道相互作用は、c 軸方向の鏡映対称性が破れた系に現れる。正確に言うと、 C_{4v} や C_{6v} の点群に属する結晶群がラシュバ型に該当する。ラシュバ型以外にも様々な反対称スピン軌道相互作用があり、それぞれは固有の g ベクトルで特徴づけられる。それらについては Frigeri の博士論文にまとめられている [71]。

空間反転対称性がない系では、反対称スピン軌道相互作用によってフェルミ面がスピン分裂する。クーパー対形成は一般にバンド内に限定されることから、d ベクトルを一意に決定することが出来る。その d ベクトルは g ベクトルに平行になる [11]。しかし、実際には g ベクトルと d ベクトルは独立な波数依存性を持つため、両者がフェルミ面上で常に平行になることはない [69, 70]。d ベクトルの波数依存性は主として有効引力相互作用によって決定されるので、g ベクトルの波数依存性に合わせて変形することは難しいからである。正確には「g ベクトルに最も平行な d ベクトルが安定である」と

	空間反転対称性がない系	層状欠陥がある系
d ベクトル	$\vec{d} \parallel \vec{g}$	$\vec{d} \parallel \vec{g}$
異方性 (η)	$O(1)$	$O(\alpha^2/E_F T_c)$

表 4 空間反転対称性がない系、局所的な空間反転対称性がない系の d ベクトル。

	強磁性超伝導	反強磁性超伝導 (1)	反強磁性超伝導 (2)
d ベクトル	$\vec{d} \parallel \vec{m} \pm i\vec{n}$	$\vec{d} \parallel \vec{M}$	$\vec{d} \perp \vec{M}$
異方性 (η)	$O(1)$	$O(M^2/\mu_B^2)$	$O(M^2/\mu_B^2)$

表 5 磁性超伝導体の d ベクトル。反強磁性超伝導体の (1) はフィードバック効果が強い場合、(2) はフィードバック効果が弱い場合を意味する。

いうことになる。厳密ではないが、以下の量を最大にするような d ベクトルが最も安定である。

$$I = \langle \hat{d}(\vec{k}) \cdot \hat{g}(\vec{k}) \rangle_F \quad (4.8)$$

ここで、 $\hat{d}(\vec{k}) = \vec{d}(\vec{k})/|\vec{d}(\vec{k})|$ 、 $\hat{g}(\vec{k}) = \vec{g}(\vec{k})/|\vec{g}(\vec{k})|$ であり、 $\langle \dots \rangle_F$ はフェルミ面上での積分である。この量を見積もるためには、d ベクトルの他に g ベクトルの波数依存性を知る必要がある。g ベクトルの波数依存性は各バンドの電子軌道構造によって決定される。それについての詳しい解説は [61, 62] を参照してほしい。

反対称スピン軌道相互作用によるフェルミ面のスピン分裂は超伝導ギャップよりはるかに大きいので、d ベクトルの異方性は $O(1)$ のオーダーになる。これを表 3 と比べると非常に大きな異方性であることが分かる。つまり、空間反転対称性がないスピン三重項超伝導体の d ベクトルは空間反転対称性がある場合と比べて非常に大きな異方性を持つ。

(2) 局所的な空間反転対称性がない超伝導 [72]

結晶全体として空間反転対称性がある場合にも、原子が反転中心とならない結晶構造が数多くある。そのような「局所的な空間反転対称性がない系」には空間的に非一様な反対称スピン軌道相互作用が現われ、興味深い超伝導相を生み出すことが最近の研究から分かってきた [72]。

(1) で述べたように、空間反転対称性がない系では d ベクトルの異方性が非常に大きい。そこから推測されることは、局所的な空間反転対称性がない系も非一様な反対称スピン軌道相互作用の影響を強く受ける、ということである。実際、層状欠陥があるスピン三重項超伝導体の研究において、非一様な反対称スピン軌道相互作用が d ベクトルの構造を決定することが示された [73]。この場合も g ベクトルに平行な d ベクトルが安定化される。このことから推測されるように、スピン三重項超伝導体の d ベクトルは方向性があるランダムネスに強く影響される。

(3) 強磁性超伝導 [74, 75, 76]

UGe₂, URhGe, UCoGe などの重い電子系化合物で発見された強磁性超伝導体が注目を集めている [74, 75, 76]。これらでは一般に超伝導ギャップより大きなスピン分裂がフェルミ面に起こるため、非ユニタリー超伝導相が安定になる。その結果を d ベクトルの言葉で表現すると以下ようになる。

$$\vec{d}(\vec{k}) \propto \vec{m} \pm i\alpha\vec{n} \quad (4.9)$$

ここで $\vec{m} \times \vec{n} = \vec{M}/|\vec{M}|$ が磁気モーメントの向きである。 $\alpha = 1$ のとき $\Delta_{\uparrow\uparrow} = 0$ あるいは $\Delta_{\downarrow\downarrow} = 0$ となり、完全偏極クーパ対と呼ばれる状態になる。一方で、 $\alpha \neq 1$ となる状態を不完全偏極クーパ対と呼ぶ。

強磁性によるスピン偏極の効果はスピン軌道相互作用と競合する。前者が大きい場合にはほぼ完全偏極したクーパー対が実現される。通常の強磁性体ではフェルミ面のスピン分裂が超伝導ギャップよりはるかに大きいので、この場合に相当する。一方、弱い遍歴強磁性体である UCoGe では強磁性モーメントの値が小さく、圧力によって強磁性を抑制することもできるため [74]、スピン軌道相互作用により不完全偏極クーパー対が実現されると期待される。しかし、それを明確に示す実験結果は今のところ得られていない。

(4) 反強磁性超伝導

空間反転対称性がない超伝導体 CePt₃Si [77] では反強磁性とスピン三重項超伝導が共存する可能性が考えられている [69, 70]。この物質では反強磁性の波数が $(0, 0, \pi)$ であり、面内のスピン相関が強磁性的であるため、スピン三重項超伝導と共存しうるのである。その場合の d ベクトルを計算した結果から、反強磁性秩序が d ベクトルに与える影響として以下の 2 つが知られている [70]。CePt₃Si では (2) の方が重要な役割を果たしていると考えられる。

(1) ブリルアンゾーンの折りたたみ $\implies \vec{d}(\vec{k}) \perp \vec{M}$ を安定化。

(2) 反強磁性スピン揺らぎの異方性 $\implies \vec{d}(\vec{k}) \parallel \vec{M}$ を安定化。

この節の結果を表 4 と表 5 にまとめた。これらを含めたスピン三重項超伝導の d ベクトルに対する包括的な解説 [8] を出版したので、興味ある方は参照してほしい。

5 おわりに

このテキストを書く機会を与えていただいた第 57 回物性若手夏の学校のスタッフの皆様にご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村上雄太さんに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 超伝導発見に関するエピソードは数多くの文献で紹介されている。特に新しいものとして、前野悦輝, 岩佐義宏, 鹿野田一司: 「“Door meten tot weten” - 超伝導発見 100 周年 - 」日本物理学会誌 **66** (2011) No.7, 553.
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer: Phys. Rev. **106** (1957) 162.
- [3] Y. Matsuda and H. Shimahara: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051005.
- [4] 安立裕人, 池田隆介: 「ゼーマン効果と超伝導渦糸状態」固体物理 **42** (2007) No.10, 647.
- [5] 池田隆介: 「磁場下の超伝導」日本物理学会誌 **65** (2010) No.8, 598.
- [6] 嶋原浩: 「FFLO 状態と新しい超伝導体」物性研究 **96** (2011) 501.
- [7] 柳瀬陽一: 「有限の運動量を持つ超伝導クーパー対」パリテイ **26** (2011) No.2, 44.
- [8] 柳瀬陽一: 「スピン三重項超伝導体の d ベクトル」物性研究 **97** (2011) No.2, 99-148.
- [9] 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** (2006) No.10, 631.
- [10] 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** (2008) No.1, 18.
- [11] ”Non-centrosymmetric Superconductivity” ed. by M. Sigrist and E. Bauer, (Springer, 2012).
- [12] 佐藤昌利: 「トポロジカル超伝導体入門」物性研究 **94** (2010) 311.
- [13] 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) No.4, 824-874.

- [14] 柳瀬陽一, 萬直行: 「ドーピングされた半導体の局在と超伝導 — ホウ素ドーピングダイヤモンド, SiC, Si —」 固体物理 **43** (2008) No.10, 637.
- [15] 柳瀬陽一, 重城貴信, 山田耕作: 「高温超伝導体の擬ギャップの理論」 固体物理 **35** (2000) No.7, 485.
- [16] 大橋洋士: 「フェルミ原子ガス超流動における BCS 状態とボーズ凝縮のクロスオーバー」 固体物理 **41** (2006) 445.
- [17] S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, and S. Stringari: Rev. Mod. Phys. **80** (2008) 1215.
- [18] 堀越宗一, 向山敬, 上田正仁: 「ユニタリー極限におけるフェルミ原子気体の普遍的熱力学」 日本物理学会誌 **67** (2012) No.4, 257.
- [19] A. J. Leggett: in “*Modern Trends in the Theory of Condensed Matter*” (Springer, 1980).
- [20] P. Nozieres and S. Schimit-Rink: J. Low. Temp. Phys. **59** (1985) 195.
- [21] Q. Chen, J. Stajic, S. Tan, and K. Levin: Phys. Rep. **412** (2005) 1.
- [22] 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).
- [23] 前野悦輝, 出口和彦: 「スピン三重項超伝導: ルテニウム酸化物で実現した新しい量子凝縮状態」 日本物理学会誌 **56** (2001) 817.
- [24] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657.
- [25] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3678.
- [26] K. Hoshihara and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2679.
- [27] P. Fulde and R. A. Ferrell: Phys. Rev. **135** (1964) A550.
- [28] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47** (1964) 1136 [Sov. Phys. JETP **20** (1965) 762].
- [29] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Conf. Seri. **150** (2009) 052287.
- [30] D. F. Agterberg, Z. Zheng, and S. Mukherjee: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 017001.
- [31] Radovan *et al.*: Narute **425** (2003) 51.
- [32] Bianchi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 187004.
- [33] K. Kumagai *et al.*: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 137004.
- [34] Y. Tokiwa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 037001.
- [35] R. Ikeda: Phys. Rev. B **81** (2010) 060510.
- [36] Y. Yanase: New J. Phys. **11** (2009) 055056.
- [37] A. B. Vorontsov and M. J. Graf: Phys. Rev. B **74** (2006) 172504.
- [38] 青木大 *et al.*: 「重い電子系形成途上で出現する NpPd₅Al₂ の異方的超伝導」 固体物理 **42** (2007) No.9, 569.
- [39] 青木大, 芳賀芳範, 大貫惇睦: 「超ウラン・ネプツニウム化合物における重い電子系超伝導」 物理学会誌 **63** (2008) No.2, 129.
- [40] S. Uji *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 157001.
- [41] R. Lortz *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 187002.
- [42] B.-L. Young *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 036402.
- [43] M. Kenzelmann *et al.*: Science **321** (2008) 1652.
- [44] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114715.
- [45] K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 123703.

- [46] R. Ikeda, Y. Hatakeyama, and K. Aoyama: Phys. Rev. B **82** (2010) 060510; Y. Hatakeyama and R. Ikeda: Phys. Rev. B **83** (2011) 224518.
- [47] Y. Kato, C. D. Batista, and I. Vekhter: Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 096401.
- [48] K. M. Suzuki, M. Ichioka, and K. Machida: Phys. Rev. B **83** (2011) 140503(R).
- [49] A. Aperis *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 434235.
- [50] D. F. Agterberg, M. Sigrist, and H. Tsunetsugu: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 207004.
- [51] 柳瀬陽一 : 「Ce115系とFFLO超伝導」
固体物理, 特集号「重い電子系の物理の最近の発展」, 2012年11月出版予定.
- [52] 奥村雅彦 : 「フェルミ原子光格子系の基礎知識」物性研究 **96** (2011) No.6, 617.
- [53] 手塚真樹 : 「インバランス系における超流動 トラップ中の中性原子系で観測されたフェルミ凝縮体」物性研究 **95** (2010) 34.
- [54] Y. Liao *et al.*: Nature **467** (2010) 567.
- [55] Y. Yanase: Phys. Rev. B **80** (2009) 220510(R).
- [56] T. Yoshida and Y. Yanase: Phys. Rev. A. **84** (2011) 063605.
- [57] J. A. Sauls: Adv. Phys. **43** (1994) 153.
- [58] R. Joynt and L. Taillefer: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 235.
- [59] 研究会報告「スピン三重項超伝導をめぐって」物性研究 **68** (1997) 755.
- [60] 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** (2011) No.5, 229.
- [61] 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** (2011) No.6, 283.
- [62] 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** (2012) No.3, 101.
- [63] 石田憲二, 藤秀樹, 北岡良雄 : 「強相関電子系におけるスピン三重項超伝導 -NMR 実験を中心として-」固体物理 **38** (2003) No.3, 179.
- [64] Y. Yanase and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 673.
- [65] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2568.
- [66] M. Udagawa, Y. Yanase, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2905.
- [67] K. Machida, T. Nishira, and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3364.
- [68] Y. Machida *et al.*: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 157002.
- [69] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 043712.
- [70] Y. Yanase and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 124711.
- [71] P. A. Frigeri: Doctor Thesis (ETH-Zurich).
- [72] D. Maruyama, Manfred Sigrist, and Y. Yanase : J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 034702.
- [73] Y. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084701.
- [74] 石田憲二 *et al.*: 「U系重い電子系超伝導体 UCoGe における新奇な超伝導状態 コバルト核四重極共鳴 (^{59}Co NQR) 実験による強磁性と超伝導の微視的共存」
固体物理 **45** (2010) No.6, 319.
- [75] A. D. Huxley, S. J. C. Yates, F. Levy, and I. Sheikin: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051011.
- [76] D. Aoki and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 011003.
- [77] E. Bauer *et al.*: Phys. Rev. Lett **92** (2004) 027003.

教科書リスト

以下の教科書や総合的なレビュー論文は、私自身の研究のほか大学院講義や輪講で用いたことがあるものを中心となっています。そのため、これは決して網羅的なリストではなく他に優れた教科書が数多くあることをご注意ください。それらを含めることができなかったのは私の不勉強によるものです。

超伝導

- [A1] ティンカム, 「超伝導入門」(ロンドン理論や GL 理論の解説が豊富)
- [A2] シュリーファー, “Theory of Superconductivity” (グリーン関数を用いた超伝導理論)
- [A3] ド・ジャン, “Superconductivity of Metals and Alloys” (不均一系超伝導の解説が豊富)
- [A4] アブリコソフ, 「金属物理学の基礎(下)」(含蓄深い誤植も多い)
- [A5] 中嶋 貞雄, 「超伝導入門」
- [A6] 恒藤 敏彦, 「超伝導・超流動」
- [A7] 斯波 弘行, 「固体の電子論(5章)」(BCS 理論の解説、やや発展的な内容も含む)
- [A8] 福山 秀敏, 「大学院物性物理学 < 2 > 強相関電子系」
- [A9] Kopnin, “Theory of Nonequilibrium Superconductivity” (準古典理論の詳しい解説)

異方的超伝導・超流動

- [B1] 山田 一雄, 大見 哲巨, 「超流動」(ヘリウムの超流動)
- [B2] A. J. Leggett, “A theoretical description of the new phases of liquid ^3He ”
Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331. (ヘリウム3のスピント重項超流動)
- [B3] 黒木 和彦, 青木 秀夫, 「超伝導」(強相関電子系の超伝導)
- [B4] 福山 秀俊, 秋光 純編, 「超伝導ハンドブック」(数々の超伝導物質が紹介されている)
- [B5] M. Sigrist and K. Ueda, “Phenomenological theory of unconventional superconductivity”
Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239. (異方的超伝導の現象論)
- [B6] 上田 和夫, 「遍歴電子系の磁性と超伝導」川畑 有郷・安岡 弘志編(異方的超伝導の現象論)
- [B7] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada,
“Theory of Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems”
Phys. Rep. **387** (2003) 1. (異方的超伝導の微視的理論)
- [B8] 守谷 亨, 「磁性物理学」(スピン揺らぎによる超伝導)
- [B9] T. Moriya and K. Ueda, “Spin fluctuations and high temperature superconductivity”
Adv. Phys. **49** (2000) 555. (スピン揺らぎによる超伝導)
- [B10] 「物性研究」のシリーズ「超伝導・超流動研究の接点」(2009-2011).
(複数の著者が超伝導・超流動に関する最近の話題を解説しており、参考になると思う。)
- [B11] C. Pfleiderer “Superconducting phases of f -electron compounds”
Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 1551. (重い電子系超伝導の比較的新しいレビュー)