

§1. 序

電子質量の  $10^2 \sim 10^3$  倍もの重い質量を持つ準粒子が超伝導状態に凝縮しているエキゾチックな超伝導が、4f 系の  $CeCu_2Si_2$ <sup>1)</sup> や 5f 系の  $UBe_{13}$ <sup>2)</sup>,  $UPt_3$ <sup>3)</sup> 等で最近見出され、注目を浴びている。重い粒子には強い相関が伴うから、s 波のクーパー対よりは原点での振幅が消えていて強い相関を感じない p 波のクーパー対の方が有利という考え方があり、p 波が実現していると主張する解析がある。<sup>4-8)</sup> 又、一方で BCS 理論の枠内の通常の s 波超伝導という議論もある。<sup>9-10)</sup>

実験的には、一連のエキゾチック超伝導体は、 $T_c$  以上の振舞から 2 つに分類できる。 $CeCu_2Si_2$  や  $\alpha$ -Ce 等の Ce 合金は他の典型的近藤格子、 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ ,  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  等と同じく近藤効果を示し、高温で電気抵抗は温度の減少に伴って対数的に増加する。しかも La で希釈された合金の帯磁率や、電気抵抗を Ce 1 原子当りで正規化して整理すると、ごく低温を除いて Ce 濃度  $x$  に依らず希薄近藤合金と類似である事も報告されている。<sup>11-13)</sup> 一方 U 合金においては、最近接の U-U 距離により少し異なる。U-U 距離の大きい  $UBe_{13}$  は Ce 合金と類似の振舞を示すが、U-U 距離の小さい  $UPt_3$ ,  $UF_2$  等は近藤効果を示さない。例えば、電気抵抗は温度の上昇に伴って増加する。Ce 合金は近藤格子と見てよいと思うが、U 合金については近藤格子と見なす事に疑問が残る。 $UBe_{13}$  は近似的に近藤格子と見なせよう。

さて、近藤格子系の超伝導と限定した上で、是非とも説明しなければならない問題点として、少くとも次の 3 点が挙げられる。

- (1) 近藤格子として知られる合金のうち、 $CeB_6$ ,  $CeAl_2$ ,  $CeIn_3$  等は低温で磁気秩序を示すから除外するとして、他に  $CeCu_6$ ,  $CePd_3$ ,  $CeSn_3$ ,  $CeAl_3$ ,  $CeBe_{13}$  等、低温まで正常フェルミ液体に留る合金も報告されている。高温で同じく近藤効果を示すのに、何故これらは超伝導を示さないのか。
- (2) 大きな on-site の斥力のため 2 個の f 電子が同じサイトを同時に占める事は難しく、又、狭い f バンドという事情もあって相互作用の on-site 部分は斥力とらざるを得ない。いかなる引力が働くとしても、隣合う格子点、あるいはより離れた格子点の間でなければならぬ。
- (3) 現実の合金で実現しているクーパー対の対称性は？ 先に述べた様に、強い相関の効果を抑えるため、あるいは d の対称性を持つクーパー対の可能性が議論されている。しかしながら、ここでは s 対称の可能性を調べる。引力が range を持つため s 波のクーパー対といえども、必然的に大なり小なり異方的になり、BCS 理論の通常の s 波超伝導とは定性的にも異なる。

以上の 3 点を念頭において近藤格子系の超伝導について議論する。

## §2. 正常フェルミ液体状態

超伝導を議論するためには、まず近藤格子の正常フェルミ液体状態を理解する必要がある。結晶中でも原子性を保ち、格子点に良く局在している4f電子系を記述するには、 $U \rightarrow +\infty$ の周期的アンダーソン模型(アンダーソン格子)が最も簡単なモデルであろう。一方、5f電子系を記述するためにはアンダーソン格子に、大抵小抵りf-f間のトランスファー項を導入する必要がある事を実験は示唆している。ここでは、正常フェルミ液体状態を記述するモデルとしてはアンダーソン格子に限定する。

$U \rightarrow +\infty$ のアンダーソン格子の基底状態はサイト当りのf電子数 $n_f$ により、磁氣的・非磁氣的に分れる。<sup>(14,15)</sup>(今、 $U \rightarrow +\infty$ だから、 $0 < n_f < 1$ である。) すなわち、1に非常に近いある臨界値 $n_{cr} (\approx 1)$ があり、 $n_{cr} < n_f < 1$ ならば交換相互作用が近藤効果に勝ち、基底状態は磁氣的である。一方、 $0 < n_f < n_{cr}$ ならば基底状態は非磁氣的である。なお、この $n_{cr}$ での転移は一次転移である。

アンダーソン格子で $n_f \sim 1$ の場合が近藤格子である。 $n_f \sim 1$ で、かつ $n_f < n_{cr}$ の場合、近藤効果が交換相互作用に打ち勝って非磁氣的、すなわち正常フェルミ液体に存しているのだから、スピン揺動は非常にsingle site的と期待できる。しかも電荷揺動の自由度は抑制され、あずかしが残っており、フェルミ液体パラメーターは主にスピン揺動の自由度で決まっている。したがって、Luttinger流のフェルミ液体理論で、そのフェルミ液体パラメーターを希薄近藤系のそれと近似するというのが、良い近似と期待できる。<sup>(16,17)</sup>

## §3. フォノンを媒介としたf電子間の引力<sup>(18)</sup>

高温で類似の近藤効果を示しながら、低温で超伝導、あるいは正常フェルミ液体とモノに依るのであるから、近藤格子の電子系に必然的に伴うと期待されるもの(パラマグノンの存在スピン揺動等)より、フォノンにその起源を求め方が自然であろう。

f電子は結晶中でも良く原子性を保ち、格子点に局在している。したがって、電子・格子相互作用には、fサイト-配位子(あるいはfサイト)の距離の変動をまたぐモードが重要であろう。この電子・格子相互作用では局所的dilatationが重要であるから、大きい項数を持ったフォノンが重要である。したがってフォノンはアインシュタインモデルで近似し、one フォノン交換によるf電子間の相互作用を計算した。

$$H_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \sum_{j\tau} \epsilon_{(i,j)} g_0 f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} f_{j\tau} f_{j\tau}$$

$$g_0 = \frac{\alpha^2}{2Ma^2\omega_D^2}$$

ここで、 $\alpha$ は電子・格子相互作用の強さ、 $M$ はイオンの質量、 $a$ は格子定数、 $\omega_D$ はデバイ振動数であり、 $\epsilon_{(i,j)}$ は格子型によってあり単純立方格子(SC)、体心立方格子(bcc)、面心立方格子(fcc)の3つの場合には1表で与えられる。

この機構では最近接の3つの格子点、fサイト-配位子(あるいはfサイト)-fサイト

の作る角 $\theta$ が引力か斥力かの規則を与えろ。  
 $\theta < 90^\circ$  の時は配位子を介してサイト間に引  
 力が働き、 $\theta > 90^\circ$  の時は斥力が働く。bccの  
 2nd n.n.とfccのn.n.は $\theta < 90^\circ$  である  
 事は容易にわかる。

f電子系以外の物質では、経験則として  
 NaCl型の結晶は超伝導になり易く、CsCl型  
 は超伝導になり難い事が知られているが、こ  
 こで与えた規則は従来の経験則と全く逆であ  
 る。事実、U化合物ではNaCl型では超伝導に  
 なり難く、CsCl型では超伝導になり易い様で  
 ある。<sup>28)</sup>

pair \ $\epsilon(i,j)$	$\epsilon_{sc}$	$\epsilon_{bcc}$	$\epsilon_{fcc}$
on-site	-6	-8/3	-6
n.n.	0	0	-2
2nd. n.n.	0	-4/3	0
3rd. n.n.	0	2/3	1
4th n.n.	1	1	1

表1. on-siteは引力だが、on-site  
 のクーロン相互作用が非常に小さく、  
 それに含まれていると考えらるべきで  
 ある。つまり $\epsilon(\text{on-site}) = 0$ 。

#### §4. 異方的S項超伝導

f電子間の相互作用はon-siteが斥力と仮定するを得ないから、近藤格子において超伝  
 導が可能とすれば、近接f電子間に引力が働く場合のみ可能である。<sup>19)</sup> 引力にrangeがある  
 時は、S項超伝導といえども異方的になりBCS理論から大きさの期待できる。

異方的S項超伝導において注目すべき特徴は<sup>20)</sup>

(1) 線に沿ってgaplessに存在する場合がある。強い相関の極限で( $T_c \rightarrow 0$ の極限)でフェル  
 ミ面が1枚しかない場合は、フェルミ面の形によらずgaplessである。

(2) 非磁性不純物による転移温度 $T_c$ の低下。<sup>21-23)</sup>

(3) 比熱の $T_c$ での値が $\Delta C/\gamma T_c$ は一般に1.43より小さくなる。<sup>24, 25)</sup>

等がある。

以上の様な注目すべき特性を持った、異方的S項超伝導の可能性が近藤格子に於ては不  
 さい。U合金においては、現時点では正常フェルミ液体状態が十分に理解されている。  
 しかしながら、フェルミ液体パラメータを与えられるとすれば、超伝導の議論は近藤格子  
 と同様に行え、やはり異方的S項超伝導の可能性がある。

UBe<sub>13</sub>では残留抵抗が非常に小さい事はSに有利である。又、U<sub>2</sub>Feに於ては同位体効果  
 が見つかった事<sup>26)</sup>、又Feを他の遷移金属で置換した時の $T_c$ の変化がSlater-Pauling曲  
 線と類似の曲線にのり事<sup>27)</sup>などからSの可能性が大きい。UPt<sub>3</sub>においては、残留抵抗が小  
 さい、比熱に $T^3 \ln T$ の項があるなどからpの可能性も残りが、sかpかははっきりした事が  
 言えるためには、より詳細な研究が必要である。

《参考文献》

- 1) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredle, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schafer: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1982.
- 2) H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk and J. L. Smith: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1595.
- 3) G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis and J. L. Smith: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 679.
- 4) C. M. Varma: *Bull. American Phys. Soc.* 29 (1984) 404.
- 5) P. W. Anderson: *Phys. Rev.* B30 (1984) 1549.
- 6) H. R. Ott, H. Rudigier, T. M. Rice, K. Ueda, Z. Fisk and J. L. Smith: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1915.
- 7) D. J. Bishop, C. M. Varma, B. Batlogg and E. Bucher: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1007.
- 8) Y. Kitaoka, K. Ueda, T. Kohara and K. Asayama: *Solid State Commun.* 51 (1984) 461.
- 9) M. Tachiki and S. Maekawa: *Phys. Rev.* B29 (1984) 2497.
- 10) H. Kuzafimandimby, P. Fulde and J. Keller: *Z. Phys.* B54 (1984) 111.
- 11) T. Komatsubara, N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, Y. Furukawa, Y. Onuki and T. Kasuya: *J. Magn. & Magn. Mater.* 31-34 (1983) 368.
- 12) Y. Onuki, Y. Furukawa and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 2734.
- 13) N. Sato: private communication.
- 14) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 52 (1983) 3886.
- 15) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 2699.
- 16) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 1389.
- 17) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 1828.
- 18) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 3567.
- 19) F. J. Ohkawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 3576.
- 20) F. J. Ohkawa and H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 1219号.  
異方的S波超伝導については、我々と異るモデルで K. Miyake, T. Matsumura and H. Jichu: *Prog. Theor. Phys.* 72 (1984) 652. に nearly gapless の可能性を指摘している。
- 21) T. Tsuneto: *Prog. Theor. Phys.* 28 (1962) 857.
- 22) D. Markowitz and L. P. Kadanoff: *Phys. Rev.* 131 (1963) 563.
- 23) S. Nakajima: *Prog. Theor. Phys.* 32 (1964) 871.
- 24) V. L. Pokorovskii: *JETP* 13 (1961) 447.
- 25) V. L. Pokorovskii and M. S. Rytkin: *JETP* 16 (1963) 67.
- 26) R. W. White, J. D. G. Lindsay and R. D. Fowler: *Solid State Commun.* 13 (1973) 531.
- 27) H. H. Hill and B. T. Matthias: *Phys. Rev.* 168 (1968) 464.
- 28) B. S. Chandrasekhar and J. K. Hulm: *J. Phys. Chem. Solids* 7 (1958) 259.