

超伝導、超流動現象

京都大学大学院理学研究科 大見哲巨

1. はじめに

表 1 に現在までに超伝導、超流動になっていると思われる系をリストアップした。超流動 ^4He と通常金属の S 波の超伝導体は古くから知られていたが、1970年代に入り液体 ^3He の超流動が発見された。超流動 ^3He は非 S 波、三重項 P 波の超流動である。そのスピン状態と軌道状態にはそれぞれ三つの自由度があり、粒子対が内部自由度を持った初めての超流動体であった。その後、高温超伝導体、重い電子系とつぎつぎと非 S 波電子対の超伝導が発見されてきた。またボーズ系においても、最近アルカリ気体がボーズ-アインシュタイン凝縮していることが示された。しかし、この系はまだ超流動であることは示されていない。なお、エキシトン気体と偏極水素は B-E 凝縮または超流動になっているという報告はあるがまだはっきりしていない。

表 1

ボーズ系	フェルミ系
超流動 ^4He アルカリ気体 エキシトン系 偏極水素	通常金属 (S 波) 超流動 ^3He (P 波) 重い電子系 (P, D 波) 高温超伝導体 (D 波) 中性子星 (n, p)

2. 超流動 ^4He

超流動 ^4He は最初に見出された超流動体で、強結合系であるので物理量のミクロな計算は困難であるが概念的には最も簡単な超流動系であり、他の超流動、超伝導を理解するための基礎になる。よく知られているようにヘリウムには ^4He と ^3He 二つの安定な同位元素があり、両方とも質量が軽く、van der Waals 力は弱いので、零点振動が大きく絶対零度まで液体のままである。このうち、ボーズ液体である ^4He は飽和蒸気圧下で約 2.2K で超流動状態に移行する。液体 ^4He を理想ボーズ気体とみなしたとき B-E 凝縮する温度が約 3.1K であり、一方フェルミオンである液体 ^3He はその程度の温度では超流動転移を起さないことから超流動転移はこの B-E 凝縮に起因すると考えられた。

一様な系では B-E 転移により、最低のエネルギー状態である運動量 $p = 0$ の状態を占める粒子の数 N_0 が全粒子数 N と同じオーダーになる。したがって、超流動状態を特徴づける量（秩序変数という）を N_0 ととることもできるが、超流動現象が量子力学的現象であることを考慮して、秩序変数を次のように選ぶ。すなわち、生成、消滅演算 $b_p^\dagger, b_p$ を用いて N_0 は $N_0 = \langle b_0^\dagger b_0 \rangle = \langle N | b_0^\dagger | N-1 \rangle \langle N-1 | b_0 | N \rangle$ と表わされるがその片割れ $\langle N-1 | b_0 | N \rangle$ を秩序変数に選ぶ。さらに一般的に秩序変数の空間変化も考慮して場の演

算子 ψ の期待値 $\langle N-1|\psi(r)|N\rangle \equiv \Psi(r)$ を秩序変数にとる。

相互作用が強い実際の ^4He 系では $\Psi(r)$ の従う運動方程式を書き下すのは困難であるが液体 ^4He の定性的な性質を見るのであれば、原子間相互作用を弱い斥力 $g\delta(r-r')$ と弱結合近似した模型を考え、その性質を調べることである程度のことは分かる。この近似を用いると秩序変数は

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -\left(\frac{1}{2m}\nabla^2 + \mu\right)\Psi + g|\Psi|^2\Psi \quad (1)$$

という Gross-Pitaevskii 運動方程式(G-P 方程式)に従うことが導ける。ここで、 μ は化学ポテンシャルである。

G-P 方程式を用いて、系の励起を求めることができる。まず平衡状態は

$$\Psi_0 = \sqrt{N_0/V}, \quad \mu = (N_0/V)g = n_0 g \quad (2)$$

(n_0 は凝縮粒子の密度)となる。平衡状態からの励起は $\Psi = \Psi_0 + \delta\Psi$ と秩序変数のゆらぎを導入して求められる。ゆらぎについて一次まで残した方程式から、波数 k の励起エネルギーは求められ

$$\omega_k = \sqrt{\epsilon_k(\epsilon_k + n_0 g)}, \quad \epsilon_k = k^2/2m \quad (3)$$

となる。(3) 励起エネルギーは波数 k が大きいときには自由粒子のエネルギー ϵ_k となるのに対して、小さな k では $\omega_k = ck$, $c = \sqrt{gn_0/m}$ となり、音速 c のフォノンとなる。このように長波長のゆらぎは個々の自由粒子の運動でなく斥力の影響で集団運動をするフォノンになる。なお実際の ^4He では励起スペクトルに極小が現われ、その近傍の励起をロトンと言う。

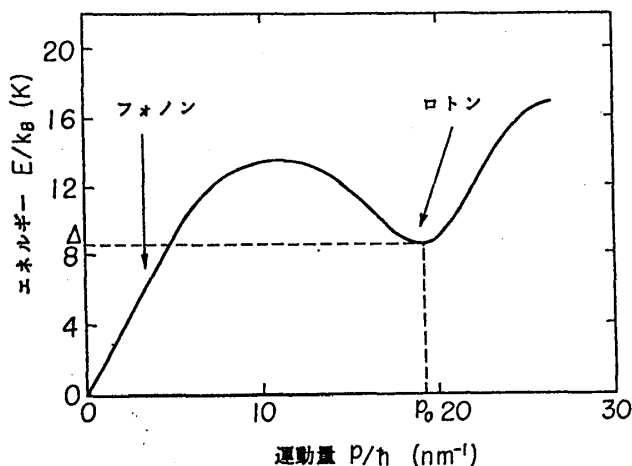


図1 液体 ^4He の励起エネルギー

Ψ の位相を空間変化させると超流体が流れている状態が得られる。実際、 $\Psi = \sqrt{n_0} \exp(imv_s r)$ とすると超流動速度

v_s で流れている状態になる。この状態での励起を考えると超流動の安定性についての Landau の条件が得られる。 v_s で流れている状態での励起エネルギーは (3) 式を導いたのと同様にして

$$\omega_k + kv_s \quad (4)$$

と求められる。超流動が安定であるためには (4) の励起エネルギーは必ず正である必要があり、その条件から超流動臨界速度 v_{sc} が

$$v_{sc} = \text{Min}\left(\frac{\omega_k}{k}\right) \quad (5)$$

と決められる。もし自由粒子を考えれるのであれば、励起エネルギーは $k^2/2m$ 、したがって $v_{sc}=0$ 理想ボーズ気体は超流動体でない。一方、励起エネルギーが (3) 式で与えられれば、 $v_{sc}=c$ となり超流動性は保証される。斥力で相互作用していることが超流動であるために不可欠である。なお、現実の ^4He 系では励起エネルギーが図 1 で与えられ、図に示したロトンが v_{sc} を決めていることを注意しておく。

3. アルカリ気体の B-E 凝縮

最近、磁気的方法でトラップしたアルカリ気体 (Rb, Na, Li など) を冷却して B-E 凝縮が起ることが観測された。原子を磁気トラップするためには Zeeman エネルギーに比べて温度は十分低温であることが必要で、原子はゆっくり、磁気モーメントが常に磁場の方向を向いて断熱的に運動している。このような状況では原子のスピン自由度は完全に死んでおり、凝縮体は超流動 ^4He とおなじ複素関数 Ψ 、1 成分の秩序変数を用いて表わされる。またこのとき、アルカリ原子の密度は低く、粒子間相互作用は非常に弱い、そのため超流動 ^4He の模型として考えられた G-P 方程式(1)が秩序変数の運動を記述する方程式としてよい近似で成り立つ。

この様に磁気トラップしたアルカリ気体の B-E 凝縮体は超流動 ^4He と同じ対称性を持ち、その意味では特に新しいことはない。しかし、磁場が十分弱い状況を考えるとアルカリ原子が持つスピンが生き残り、内部自由度を持った B-E 凝縮体というまったく新しいタイプの超流動体が実現する。それは例えば 1) 磁気トラップをはずしたあとの凝縮体の運動、2) レーザーを用いてアルカリ気体を光学的にトラップした場合などで考えられる。実際、最近光学トラップした Na 気体が B-E 凝縮していることが観測されスピン自由度を持った B-E 凝縮体の研究はこれから盛んになるだろうと予想される。ところで、磁場がどの程度弱かったらスピンの自由度が生きてくるか。それは凝縮体での特徴的なエネルギー mag ((2)式で与えられる化学ポテンシャル) と Zeeman エネルギーを比較して $B \sim 10^{-3}$ ガウス程度と計算される。地磁気は 10^{-1} ガウス程度であるから遮蔽する必要である。

アルカリ原子のスピンは電子のスピン S と原子核のスピン I から合成される。B-E 凝縮が起る超低温では S と I の結合させる超微細結合の強さが温度にくらべて十分大きく $F = S + I$ が原子のスピンを記述し、 F の大きさの違う状態が温度により混ざる

ことはない。また、アルカリ原子にはいくつかの同位元素があり、原子核のスピン I によってボソンであったりフェルミオンであったりする。ボソンの場合には F の大きさは整数値をとるがここでは一番簡単な $|F|=1$ の場合を考えることにする。

$|F|=1$ とすると秩序変数は $F_z = 1, 0, -1$ の状態を表わす $\Psi_1, \Psi_0, \Psi_{-1}$ と 3 成分を持つことになる。これは三重項超流動体、超流動 ^3He のスピン部分とまったく同じである。この場合、秩序変数を表示するのに特定の量子化軸（上の表示では z 方向）をとらない表示の仕方するのが便利なが多い。 $F_z = 0$ の状態を $|z\rangle$ と書いてそれと同等の状態

$$\begin{aligned} F_x|x\rangle &= 0, \\ F_y|y\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

で定義される $|x\rangle, |y\rangle$ を導入する。 $|x\rangle$ は $|z\rangle$ を y 軸まわりに 90° 、同様に $|y\rangle$ は $|z\rangle$ を x 軸まわりに -90° 回転させた状態である。ここで、 $|x\rangle, |y\rangle$ と $F_z = 1, -1$ 状態の基底 $|1\rangle, |-1\rangle$ の間には

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle \pm i|y\rangle) \quad (7)$$

の関係がある。 $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$ 基底にして表示した秩序変数 (Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z) はスピン空間での回転に対して三次元空間でのベクトルとして変換する。

$(\Psi_\alpha) = (\Psi_x, \Psi_y, \Psi_z)$ に対する運動方程式は Gross-Pitaevskii 方程式を導いたのと同じようにして得られる。ゲージ変換と時間反転に対して不変、また零磁場ではスピン空間の回転に対して不変という条件から系のエネルギーは一般的に

$$E = -\frac{1}{2m} \Psi_\alpha^* \nabla^2 \Psi_\alpha - i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_L \Psi_\beta^* \Psi_\gamma + \frac{1}{2} g_1 (\Psi_\alpha^* \Psi_\alpha)^2 + \frac{1}{2} g_2 |\Psi_\alpha \Psi_\alpha|^2 \quad (8)$$

という形をしているであろう。ここで ω_L はベクトル、大きさはラーマー振動数、向きは磁場方向である。また、

$$i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \Psi_\beta^* \Psi_\gamma \quad (9)$$

はスピン角運動量の密度を表わす。これはすぐ後で示すように $\Psi_x = \sqrt{n_0/2}$, $\Psi_y = i\sqrt{n_0/2}$ ととると、この量の z 成分が密度 n_0 , $F_z = 1$ のスピン角運動量密度になることから確かめられる。また、相互作用を表わす非線形項が二種類あるがこれが秩序変数が多成分のときの特徴である。

(8) 式から磁場が零、空間変化がない場合のエネルギーが一番低い状態を求める。

それは g_2 の符号に依存し、 $g_2 > 0$ では g_2 の項を零にするように秩序変数を例えば $(\Psi_\alpha) = \sqrt{n_0/2}(1, i, 0)$ ととればよい。この状態は z 方向に磁気モーメントを持った ferro 的状态である。一方、 $g_2 < 0$ のときは、 $(\Psi_\alpha) = \sqrt{n_0}(0, 0, 1)$ 、すなわち $F_z = 0$ の状態でこの場合は磁気モーメントを持たない。実際のアルカリ気体で g_2 の符号がどうであるかはよく分かっていない。正の場合、負の場合、両方の場合がありそうである。

(8)式から Ψ に対する運動方程式が得られる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\alpha = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi_\alpha + i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \omega_{L\beta} \Psi_\gamma + g_1 (\Psi_\beta^* \Psi_\beta) \Psi_\alpha + g_2 (\Psi_\beta \Psi_\beta) \Psi_\alpha^* \quad (10)$$

この(10)式が凝縮体の運動を考えるときの基礎方程式になる。

既に述べたように $g_2 > 0$ 、 $g_2 < 0$ いずれの基底状態も位相および零磁場ではスピン空間の回転に対してエネルギーが縮退している。したがって、Goldstone モードとしてエネルギーギャップのない、音波とスピン波が存在する。例えば $g_2 < 0$ では音速は

$$c_1 = \sqrt{(g_1 + g_2)n_0/m} \quad (11)$$

一方、零磁場では二つの縮退したスピン波が存在し、その速度は

$$c_2 = \sqrt{|g_2|n_0/m} \quad (12)$$

である。音速(11)は磁器気トラップしたときと同じであり、 $c_1 \sim 1\text{cm/sec}$ 程度と観測されている。

4. フェルミ粒子対凝縮

BCS (J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer)によって最初に示されたように、通常の金属では電子はフォノンを媒介にした引力により、反対向きの運動量と反対向きのスピンを持った電子が対を形成し、さらにその電子対が凝縮して超伝導状態になる。液体 ^4He の超流動状態を表わす秩序変数は $\langle b_0 \rangle$ で与えられたが電子対凝縮状態では $\langle a_{p\uparrow} a_{-p\downarrow} \rangle$ 零でなくなりこれから秩序変数はつくられる。液体 ^3He の超流動でも金属中の電子の超伝導状態と同じように ^3He 原子がフェルミ粒子対をつくり、凝縮する。ただし、BCS が取り扱った通常金属での電子対は角運動量を持たない S 波の対であったが、 ^3He の粒子対は原子間の相互作用が van der Waals 力で、短距離で強い斥力、長距離で引力であるため、対を形成する原子どうしがあまり近づかない有限の角運動量 (P 波) を持った状態になっている。また、最近話題になっている重い電子系の超伝導状態は P 波または D 波の超伝導状態であるといわれているし、高温超伝導体は D 波の超伝導である。

これらの超伝導体は通常の金属の超伝導体と違って、引力を媒介するのがスピンゆらぎであるところが特徴的であるが、この講義ではその辺の議論にはあまり立ち入らないことにする。

フェルミ粒子対の凝縮状態を取り扱うのに、弱結合近似が適用され、系が次の BCS 有効ハミルトニアンでモデル化出来る場合は簡単である。S 波超伝導の場合のそれは

$$H = \sum \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) a_{p\alpha}^+ a_{p\alpha} - g \sum a_{-p\downarrow}^+ a_{p\uparrow}^+ a_{p'\uparrow} a_{-p'\downarrow} \quad (13)$$

である。このハミルトニアンでは $(p\uparrow, -p\downarrow)$ 電子間の対相互作用は弱く、またフェルミ面近傍でしか働かないとして、それを $-g$ (一定) で近似した。したがって、相互作用の項の和は

$$|p^2/2m - \mu| = |\xi_p| < \omega_c, \quad |p'^2/2m - \mu| = |\xi_{p'}| < \omega_c \quad (14)$$

とフェルミ面の上下フェルミエネルギーより十分小さい ω_c の範囲でしかとらない。このとき秩序変数は超伝導状態でのエネルギーギャップを与える

$$\Delta = g \sum \langle a_{p\uparrow} a_{-p\downarrow} \rangle \quad (15)$$

ととられる。

(13)の有効ハミルトニアンを P 波、D 波と任意の対称性を持ったフェルミ粒子対の場合に拡張すると

$$H = \sum \xi_{p\alpha} a_{p\alpha}^+ a_{p\alpha} + \frac{1}{2} \sum V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\hat{p}, \hat{p}') a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \quad (16)$$

となる。第一項の ξ_p はフェルミ面から測った粒子のエネルギー、第二項は弱結合近似した対相互作用で、 $V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\hat{p}, \hat{p}')$ は $\mathbf{p}$ および $\mathbf{p}'$ の方向のみの関数、 $\mathbf{p}$ および $\mathbf{p}'$ の大きさの和については(14)の制限がついている。

$V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\hat{p}, \hat{p}')$ がスピン空間での回転に対して不変であるとする

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta}(\hat{p}, \hat{p}') = V_1(\hat{p}, \hat{p}') \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + V_2(\hat{p}, \hat{p}') (\sigma_i)_{\alpha\delta} \cdot (\sigma_i)_{\beta\gamma} \quad (17)$$

と書ける。ただし、 σ_i は Pauli 行列である。また、系が実空間でも等方的な場合には $V_1(\hat{p}, \hat{p}')$ 、 $V_2(\hat{p}, \hat{p}')$ は $\mathbf{p}$ と $\mathbf{p}'$ のなす角 θ のみの関数と考えられ、Legendre 関数 $P_l(\cos \theta)$ を用いて

$$V_{1,2}(\hat{p}, \hat{p}') = \sum_l V_{1,2}^{(l)} P_l(\cos \theta) \quad (18)$$

と展開できる。

スピン空間の回転に対して不変な(16)の相互作用は粒子対の全スピン角運動量を保存する。したがって、対状態は全スピン角運動量 $S=0$ の一重項状態

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (19)$$

と $S=1$ の三重項状態

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle & : S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & : S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & : S_z = -1 \end{aligned} \quad (20)$$

に分かれる。さらに、三重項状態の表示の基底を「アルカリ気体の B-E 凝縮」のところで述べたように、(20)の 1, 0, -1 の基底でなく、対称性のよい x, y, z にする。二つの表示の間には式(7)と(20)から、

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (21)$$

の関係がある。

秩序変数は一重項 S 波状態の(15)を拡張して、一般的に

$$\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}) = \sum_{\hat{p}'} g(\hat{p}, \hat{p}') \langle a_{\hat{p}'\alpha} a_{-\hat{p}'\beta} \rangle \quad (22)$$

と与えられる。対相互作用は一重項状態で

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = -(V_1(\hat{p}, \hat{p}') - 3V_2(\hat{p}, \hat{p}')) \quad (23)$$

三重項状態では

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = -(V_1(\hat{p}, \hat{p}') + V_2(\hat{p}, \hat{p}')) \quad (24)$$

である。(23)、(24)から相互作用のスピンの部分が引力的な場合には三重項状態に有利に働くことが分かる。

上で仮定したような、対相互作用が弱い場合には分子場近似が良い近似で成立する。それは相互作用の演算子を

$$a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} = \langle a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \rangle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} + a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \langle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \rangle - \langle a_{-p\alpha}^+ a_{p\beta}^+ \rangle \langle a_{p'\gamma} a_{-p'\delta} \rangle \quad (25)$$

と近似することである。さらに、 $\langle a_{p\alpha} a_{-p\beta} \rangle$ すなわち秩序変数 $\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p})$ をセルフ・コンシステントに決める式としてギャップ方程式が求められる。一重項 S 波の場合は簡単に

$$\Delta = N(0)g \int_0^{\omega_c} \frac{d\xi_p}{E_p} \tanh \frac{E_p}{2k_B T} \quad (26)$$

$$E_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2}$$

となる。 E_p は超伝導状態での準粒子のエネルギーで S 波ではフェルミ面上あらゆる方向で等方的なエネルギー ギャップ Δ が存在するのが特徴である。非 S 波の対称性を持つフェルミ粒子対の場合は例えば三重項状態ではスピンによって異なるエネルギー ギャップを持つこともあり、取り扱いはかなり面倒である。その場合にも、転移点でエネルギー ギャップが零になれば簡単になる。ギャップ方程式で準粒子のエネルギーを $E_p = \xi_p$ とおくと

$$\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}) = \sum_{p'} g(\hat{p}, \hat{p}') \frac{\Delta_{\alpha\beta}(\hat{p}')}{\xi_{p'}} \tanh \frac{\xi_{p'}}{2k_B T_c} \quad (27)$$

となり、これは転移温度 T_c を決める式になる。対相互作用を

$$g(\hat{p}, \hat{p}') = \sum_l (2l+1) g_l P_l(\hat{p} \cdot \hat{p}') = \sum_l g_l \sum_m Y_{lm}(\hat{p}) Y_{lm}^*(\hat{p}') \quad (28)$$

と球面調和関数を用いて展開すると明らかなように

$$\Delta_{\alpha\beta}^{lm} Y_{lm}(\hat{p}) \quad (29)$$

がギャップ方程式の解になる。このとき、 $m = l, l-1, \dots, -l$ の $2l+1$ 個の解は同じ転移温度を持ち、縮退している。また、(29)から秩序関数が $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ の置き換えに対して l が偶数の場合は符号を変えず、奇数の時には符号を変える。対を形成する粒子の交換に対して符号を変えるフェルミ統計を満足するためにはスピン一重項の軌道部分は l が偶

数の S 波、D 波等であり、三重項状態では奇数の P 波、F 波等になる。

ここで代表的な例として、スピン三重項状態にある超流動 ^3He の秩序変数についてみておこう。超流動 ^3He の秩序変数の対称性は 3P 状態、スピン部分に(20)式のような三つの自由度を持ち、軌道部分も $l = 1$ であるので同じく三つの自由度を持つ。したがって、超流動 ^3He の状態は秩序変数 $A_{\alpha i}$ 、 3×3 合計 9 個の複素変数で記述される。スピン部分を表わす脚 α 、軌道部分を表わす脚 i の表示は回転系など系に特別の方向があるとき以外は(21)式で定義したように $\alpha = x, y, z$ 、軌道部分も $l_z = 1, 0, -1$ でなく同様に定義される $i = x, y, z$ とする。このように表示するとスピン空間および実空間の回転に対してそれぞれ三次元ベクトルとして変換する。この表示が便利であることを示す応用例として、転移点近くの秩序変数の様子を議論するのによく用いられる Ginzburg-Landau の自由エネルギーを考えてみる。一般の温度では自由エネルギーは秩序変数の複雑な関数であるが転移点付近に注目すれば秩序変数は小さく適当な次数まで展開して議論できる。秩序変数の $A_{\alpha i}$ の 4 次の項まで展開した式は、自由エネルギーがゲージ変換、スピンと実空間の回転に対して不変という条件から

$$\begin{aligned} & -\alpha A_{\alpha i}^* A_{\alpha i} + \beta_1 A_{\beta j}^* A_{\beta j} A_{\alpha i}^* A_{\alpha i} + \beta_2 A_{\beta j}^* A_{\beta j} A_{\alpha i}^* A_{\alpha i} + \beta_3 A_{\beta j}^* A_{\beta i} A_{\alpha j}^* A_{\alpha i} \\ & + \beta_4 A_{\beta j}^* A_{\beta i} A_{\alpha i}^* A_{\alpha j} + \beta_5 A_{\beta j}^* A_{\beta i} A_{\alpha j}^* A_{\alpha i} \end{aligned} \quad (30)$$

と決めることができる。このように、秩序変数の 2 次の項は一つしかないが 4 次の項は五つ存在することが一般論から導ける。

5. 非 S 波超伝導体

前節での議論で、超流動 ^3He など実空間で等方的な系では軌道量子数 l の粒子対に $2l+1$ の縮退があった。現実の超伝導体では結晶場が存在し、縮退はその影響でいくつかの状態に分裂する。例えば、D 波の超伝導と考えられている高温超伝導体の場合には

$$\begin{aligned} Y_{2,\pm 2}(\hat{k}) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2 \pm i\hat{k}_x \hat{k}_y), \\ \hat{k}_x &= \sin \theta \cos \varphi, \quad \hat{k}_y = \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned} \quad (31)$$

と書いた $Y_{2,\pm 2}$ が結晶場のなかで $\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2$ という状態と $\hat{k}_x \hat{k}_y$ という状態が分裂する。この内、実現しているのは $\hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2$ の方の状態であることが角度分解光電子分光などの実験で確かめられている。

重い電子系での超伝導状態も非 S 波の状態であると考えられている。それは低温で例えば比熱が CeCu_2Si_2 と UPt_3 では T^2 に、 UBe_{13} では T^3 に比例して零になるからでフェルミ面全面にエネルギーギャップが開いた S 波の超伝導体でないことは明らかであ

る。CeCu₂Si₂とUPt₃ではフェルミ面上でエネルギーギャップが線で零になっており、UBe₁₃では点で零になっていると考えられるが正確には軌道状態がどのようなかはまだよく分かっていない。

最近、NMR ナイトシフトの実験により UPt₃のスピンの状態が明らかになった。それは非ユニタリ状態と呼ばれる特異な超伝導であるといつてほぼまちがいない。核スピンと電子スピンは超微細相互作用により結合しているので、磁場がかかり電子が分極するとその影響が核スピンの状態に及ぶ。したがって、ナイトシフトの実験により核スピンの共鳴周波数が観測されると電子の帯磁率が分かる。反磁場電流などの影響で直接帯磁率を測定するのが難しい超伝導体ではナイトシフトの実験で電子のパウリ帯磁率もヴァンブレック帯磁率も測定でき、電子対のスピンの状態を観測するための強力な手段である。

ナイトシフトの実験結果を示す前にスピン三重項状態で帯磁率がどうなるかという話から始めよう。UPt₃で、フェルミ面の状態が変化することで生じるパウリ帯磁率はヴァンブレック帯磁率の数%と非常に小さいが確かに存在する。パウリ帯磁率は超伝導になりフェルミ面にギャップが開くとスピン一重項状態では変化し、温度零度では零になる。一方、スピン三重項状態では磁場をかけた方向から見てどういう状態のスピンの対にみえるかで、パウリ帯磁率は常伝導から超伝導になって変化したり、しなかったりする。スピンを表わす基底を(21)式のように x, y, z にとりスピン状態を $(d_x, d_y, d_z) = d$ (超流動 ³He にならって d ベクトルとよばれる) で表わす。復習しておく d が z 方向を向いているということは $S_z |z\rangle = 0$ という状態であり、したがって、 z 方向を量子化軸にした $\uparrow\downarrow$ の対状態であることを意味している。このような状態に z 方向の磁場をかけると一重項状態とおなじ $\uparrow\downarrow$ の対状態なのでパウリ帯磁率は超伝導になって変化しない。一方、 d が磁場に垂直方向を向いていれば (x または y 方向を向いている) z 方向から見て $\uparrow\uparrow$ と $\downarrow\downarrow$ を重ね合せた状態であるため ((21)式から) パウリ帯磁率は超伝導になって変化しない。また一言付け加えると、ギャップが存在することで電子が偏極することが妨げられエネルギーを損するので、 d ベクトルが自由に動けるとしたら d は磁場に垂直方向を向いたがる。以上のことを考慮して、ナイトシフトの実験から推定された UPt₃のスピンの状態の温度と磁場に対する相図を図2に示した。影をいれてあるのがナイトシフトに変化が見られる領域である。

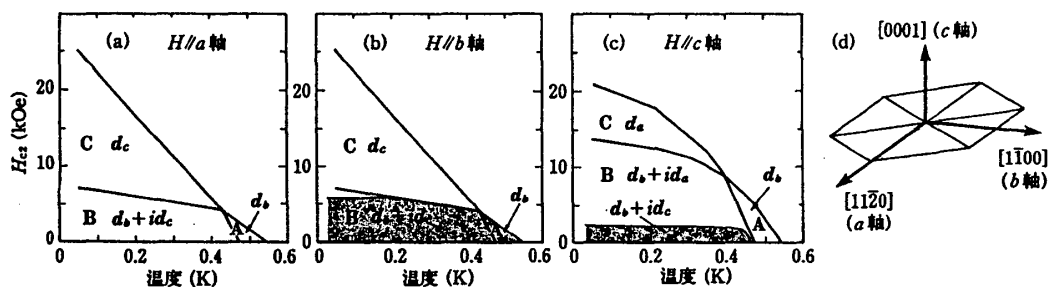


図2 UPt₃の超伝導相図と秩序変数

UPt₃の結晶は図 2d に示したように六方晶、図のように a、b、c 軸が定義されている。d ベクトルの振る舞いは磁場の方向により異なっているが特徴的なのは i) 磁場の方向によらず A 相、B 相、C 相の三つの超伝導相がある。これは比熱、超音波減衰等の実験により観測され、UPt₃ が内部自由度を持つ超伝導体であることを示す有力な証拠になっていた。この相図を我々は A 相での d ベクトルは d_1 、C 相はそれに直交する d_2 、B 相では $d_1 + id_2$ であるということでも説明していた、ii) 磁場が a 軸および b 軸方向にかかったときの d ベクトルは同じ相図を示している。ただし、b 軸方向に磁場をかけたときは d_b と d ベクトルが b 方向を向いて固くピンされている（その原因は反強磁性のゆらぎと考えられ、ゆらぎは中性子散乱などの実験で観測されている）ため、b 方向の磁場でパウリ帯磁率が変化している。一方 c 軸方向に磁場をかけたときは d ベクトルは違った振る舞いを示す。磁場を強くすると d が c 方向から a 方向へ回転する。これは弱く c 方向にピンされていた d が磁場が強くなるとエネルギー的に有利な垂直方向に回転したと解釈すればよい。このように A、B、C の三つの超伝導相が存在する理由を縮退したスピンの自由度があるからであるとした我々のモデルはナイト シフトの実験も見事に説明する。また、他に提案されているモデルではナイトシフトの実験を説明するのが困難で、我々のモデルが正しいことがほぼ確定した。

最後に B 相の $d_b + id_c$ または $d_b + id_a$ という状態を考察しておく。磁場が零のとき現われている $d_b + id_c$ を例にとって考えると

$$\vec{d}_b + i\vec{d}_c = d_b(b) + id_c(c) = \frac{1}{2}((d_b + d_c)(b + ic) + (d_b - d_c)(b - ic)) \quad (32)$$

という式が示すように b、c 軸に垂直な a 方向を量子化軸にとったときの ↑↑ スピン対と ↓↓ スピン対の振幅が異なれた状態であることが分かる。このことは ↑ スピンと ↓ スピンのエネルギーギャップが異なれた状態であることを意味し、このような対スピンの状態を非ユニタリ状態であるという。超流動 ³He では磁場がかかったとき現われる A₁ 相は非ユニタリ状態であり、磁化の発生を伴っていた。ただし、UPt₃ が特異なのは磁場が零でも磁化の発生を伴った非ユニタリ状態であるからであり、強磁的超伝導状態といえる状態である。内部自由度を持ったアルカリ気体の場合には $g_2 > 0$ の状態がそれにあたりアルカリ気体でもこのような状態が実現する可能性はある。

以上の議論は現象論であったが微視的理論について一言触れておく。UPt₃ でなぜ非ユニタリ状態が出現するかという非ユニタリ状態の安定性について微視的理論は、転移点近くでは簡単な議論はあるが低温まで適用できる厳密な理論はない。これから考えなければならない問題である。

参考文献

超流動 ^4He

J.Wilks and D.S.Betts: An Introduction to Liquid Helium (Oxford Univ. Press, 1987)

山田一雄 大見哲巨：超流動 （培風館 新物理学シリーズ 28、1995）

アルカリ気体の B.E. 凝縮

上田正仁：レーザー冷却された中性原子気体のボーズ アインシュタイン凝縮
日本物理学会誌 53 (1998) 663 が参考になる。

超流動 ^3He

D.Vollhardt and P. Wolfe: The Superfluid Phase of Helium 3 (Taylor and Francis, 1990)

恒藤敏彦：超伝導 超流動 （岩波講座 現代の物理学 17、1997）

UPt_3

実験および理論のレビューは

J.A.Sauls: Adv. Phys. 43 (1994) 113 が参考になる。

最新のナイトシフトの実験の報告は

H.Tou, Y.Kitaoka, K. Ishida, K.Asayama, N.Kimura, Y.Onuki, E.Yamamoto, Y.Haga, and K.Maezawa: Phys.Rev.Lett. 80 (1998) 3129 に出ている。