

非ユニタリモデルによる UPt_3 の超伝導の現象論

京大 理

杉山 卓

1. はじめに

現在までに重い電子系の超伝導体としては6種類が知られている。 UPt_3 はそれらの中でもっとも研究が進んでいる物質である。

UPt_3 においては超伝導転移が $T_{c1}=0.51\text{K}$ と $T_{c2}=0.45\text{K}$ とで2度起こる。磁場中の相図は図1のように3つの相 A, B, C からなり、4本の二次転移線は四重臨界点で交わる。上部臨界磁場は四重臨界点で折れ曲がる。定性的な振舞は磁場を六方晶の c 軸に平行あるいは垂直にかけた場合で変わらない。秩序変数が1つだけの s -波超伝導ではこのような相図は説明できず、内部自由度をもった異方的な超伝導状態になっていると考えられる。

異方的な超伝導状態 [1] においては、超伝導のエネルギーギャップが Fermi 面の特定の場所でゼロとなることができる。超伝導状態での熱力学量や輸送係数の温度変化は温度のべき乗で変化し、Fermi 面全体にわたってギャップが生じた場合にみられる指数関数的な振舞とは異なっている。これらのべきはギャップが Fermi 面のある線上でゼロになることを要求している。さらに超音波や磁場侵入長の実験はギャップが c 軸に垂直な面内(線)と c 軸方向に(点)のノードを持つことを示している。

UPt_3 に圧力をかけると、図2のように、2つの転移温度 T_{c1} と T_{c2} は互いに近付き、 $p_{cr}\approx 3.8\text{kbar}$ 以上では転移が一つになる。中性子散乱の実験では、5K 以下では非常に小さな磁気モーメントをもった ($\sim 0.02\mu_B$) 反強磁性秩序がみられ、この秩序は結晶の対称性を下げる。反強磁性のモーメントも圧力をかけると小さくなり、ほぼ p_{cr} と同じ圧力でゼロになるようみえる。このことから本来は縮退していた(転移温度が同じ)2つの状態が、反強磁性秩序との結合により縮退がとけるといふシナリオが妥当であると考えられる。この縮退を Cooper 対の軌道部分に [2]、あるいはスピン部分に [3] 求めるかで、2つの立場がある。

パリティに関してはナイトシフトの実験がある。超伝導状態でのナイトシフトは磁場を c 軸に平行にかけても垂直にかけても金属相の値から全く変化しない。これは少なくとも一重項状態では説明できず、三重項状態になっていることを示唆している。ちなみに他の重い電子系の超伝導体ではナイトシフトは減少し、一重項状態の可能性が高いといわれている。

このような性質を取り入れて GL 自由エネルギーを用いた現象論を展開することができる。以下では縮退を Cooper 対のスピン部分に帰因させるモデルとそれに関する話題をみていく。

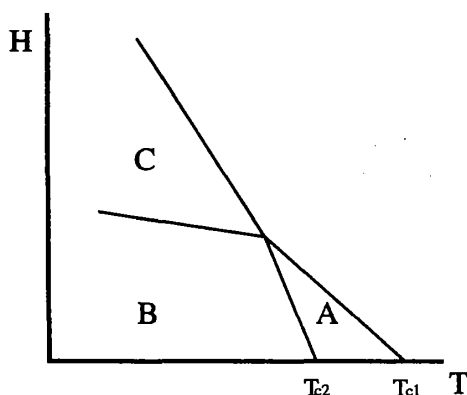


図1. 磁場中の模式的な相図

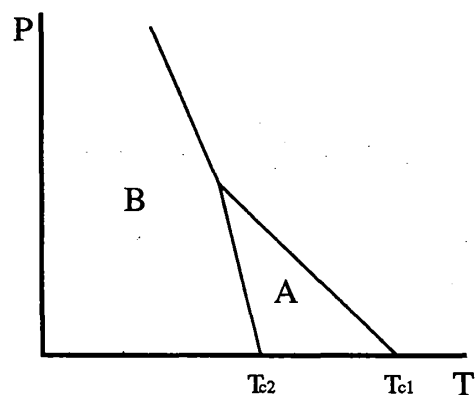


図2. 圧力をかけた場合の模式的な相図

2. 非ユニタリモデル [3]

秩序変数の縮退を三重項 Cooper 対の“スピン”部分に帰着させるモデル [3-5]. 重い電子系においてはスピン軌道相互作用が強いので、この“スピン”はスピン演算子の固有状態ではなく Kramers

二重項を区別する擬スピンの意味で用いている. (η_x, η_y) という 2 成分の秩序変数を用いると三重項 Cooper 対の $\mathbf{d}$ -ベクトルは, 六方晶の c 軸を z 軸にとり,

$$\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = (\eta_x \text{Re} + \eta_y \text{Im})[\gamma(\hat{\mathbf{k}})(\hat{x} + i\hat{y})]$$

と表される. ここで $\gamma(\hat{\mathbf{k}})$ は既約表現の基底関数であり, Fermi 面で平均をとると 1 になるように規格化するものとする. 行列表示をすれば

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\hat{\mathbf{k}}) = \begin{bmatrix} \Delta_{\uparrow}\gamma^*(\hat{\mathbf{k}}) & 0 \\ 0 & \Delta_{\downarrow}\gamma(\hat{\mathbf{k}}) \end{bmatrix}$$

となり, $\Delta_{\uparrow} = -(\eta_x + i\eta_y)$, $\Delta_{\downarrow} = \eta_x - i\eta_y$ である. このような状態は ESP(Equal Spin Pairing) 状態といわれる. 超伝導のエネルギーギャップが $c(z)$ 軸方向と c 軸に垂直方向でノードを持つ状態としては $\gamma(\hat{\mathbf{k}}) \propto \hat{k}_z(\hat{k}_x + i\hat{k}_y)^2$ があり, これは E_{1u} 表現に属している. ちなみに Sauls は秩序変数の縮退を三重項 Cooper 対の軌道部分に帰着させるモデルを提案しており [2], その場合には $\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = (\eta_x \text{Re} + \eta_y \text{Im})\gamma(\hat{\mathbf{k}})\hat{z}$ となる. $\gamma(\hat{\mathbf{k}})$ としては上記のものと同じものがとれるが, 表現としては E_{2u} に属する.

(η_x, η_y) に対する磁場がない場合の GL-自由エネルギー密度は

$$f_{\text{bulk}} = \alpha_0(T - T_{c+})|\eta_x|^2 + \alpha_0(T - T_{c-})|\eta_y|^2 + \frac{1}{2}\beta_1(|\eta_x|^2 + |\eta_y|^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2|\eta_x^2 + \eta_y^2|^2$$

となる. ここで $\alpha_0, \beta_1, \beta_2$ は物質パラメータである. $T_{c\pm} = T_{c0} \pm \lambda M^2$ であり, 縮退しているときの転移温度 T_{c0} が AF の副格子のモーメント M により分裂していることを示している. 六方晶の対称性のもとでは 4 次の項が 2 つあり, 安定性の条件は $\beta_1 > 0, \beta_1 + \beta_2 > 0$ を課す. 結合定数 $\lambda > 0$ とすると, 磁場がない場合には, $T_{c1} = T_{c+}$ で 1 回目の転移が起こり, $T < T_{c1}$ では $\eta_x \neq 0$ となる. 2 度目の超伝導転移が起こるためには $\beta_2 > 0$ が要求される. この場合には転移温度は $T_{c2} = T_{c0} - \lambda M^2(\beta_1/\beta_2)$ となる. $T < T_{c2}$ (B 相) では $\eta_x, \eta_y \neq 0$ となり, η_x と η_y の相対位相は $\pi/2$ となる. したがって B 相においては時間反転の対称性が破れていることになる. (Sauls のモデルでも B 相では時間反転の対称性は破れる.)

このモデルにおける B 相のもう一つの特徴は $\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) \times \mathbf{d}^*(\hat{\mathbf{k}}) \neq 0$ (表記を変えれば $|\Delta_{\uparrow}| \neq |\Delta_{\downarrow}|$) となることである. このような状態は非ユニタリといわれている. 準粒子の励起スペクトルは $E_{\mathbf{k}\sigma} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\sigma}\gamma(\mathbf{k})|^2}$ であたえられるで, 非ユニタリ状態では準粒子の励起がスピンによって異なることになる. $M = 0$ の場合には $|\eta_x| = |\eta_y|$ となり, $\Delta_{\uparrow}$ か $\Delta_{\downarrow}$ の一方がゼロとなる. $\Delta_{\uparrow} = 0$ とすればスピン $\uparrow$ の準粒子は通常金属相と同じ振舞をし, スピン $\downarrow$ の準粒子は Fermi 面の特定の箇所エネルギーギャップがゼロとなる振舞をすることになる. UPt₃ では圧力をかけた場合の比熱にその特徴が現れている.

磁場中の相図をみるためには

$$f_{\text{grad}} = K_1^x(|D_x\eta_x|^2 + |D_y\eta_x|^2) + K_1^y(|D_x\eta_y|^2 + |D_y\eta_y|^2) + K_2^x|D_z\eta_x|^2 + K_2^y|D_z\eta_y|^2$$

$$f_{\text{dia}} = \frac{1}{2}\chi|\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\eta}|^2$$

という 2 項を GL 自由エネルギー密度に加える. ここで $\mathbf{D} = \nabla - 2i\mathbf{A}$, $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャルである. 上部臨界磁場 H_{c2} の折れ曲がりを生じさせるために, 微分の項にも AF による影響を入れ,

$$K_1^x = K_1 + \zeta M^2, \quad K_1^y = K_1 - \zeta M^2,$$

$$K_2^x = K_2 + \zeta' M^2, \quad K_2^y = K_2 - \zeta' M^2$$

としている ($\zeta, \zeta' > 0$). ミクロな理論で磁場の効果と秩序変数の空間変化を準古典近似で取り扱うと, $(D_x\eta_x)(D_y\eta_y)^*$ や $(D_y\eta_x)(D_x\eta_y)^*$ といった微分を通して η_x と η_y がまざり合う項 (群論的には可能) がでてこないことがこのモデルの利点の一つである. f_{dia} は超伝導のギャップができるために, 金属状態の

ように磁場中で Pauli 常磁性によりエネルギーを下げるできないことから生じている反磁性の項である ($\chi > 0$). この項は磁場が c 軸に平行な場合は影響を持たない. AF のモーメント M は六方晶の ab 面内にあり, 磁場 H に対して $M \perp H$ となるように回転すると仮定すると, 磁場を c 軸からずらしてかけた場合には $f_{\text{dia}} = \frac{1}{2}\chi H^2 |\eta_x|^2$ となり C 相に対して A 相と B 相を抑える働きをする.

パラメータを適切に選ぶと相図 [4] は $H \perp c$ の場合には図 3 のようになる. $H \parallel c$ の場合は H_{c2} の曲線が直線からかなりずれているので GL 理論ではあわせにくいという面がある.

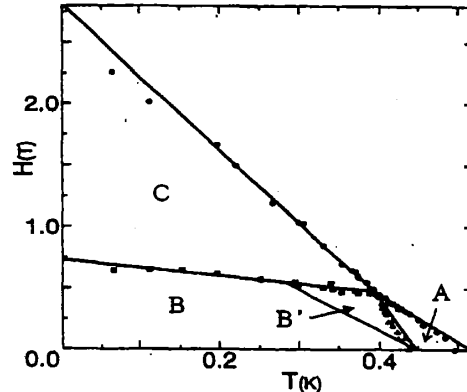


図 3. 磁場中の相図 $H \perp c$ [4]

圧力をかけ $M = 0$ とした場合の相図は, 磁場を c 軸に平行にかけた場合は対称性を下げる効果は何もないので, 超伝導状態はすべて B 相になる. 磁場を c 軸に垂直にかけた場合は, f_{dia} の項のため低磁場で B 相が, 高磁場では $H \perp \eta$ となる C 相が安定となるはずである.

3. 非ユニタリ状態を安定化させる 1 つのメカニズム [5]

弱結合の理論で, GL 自由エネルギーの 4 次の項の係数をみると, 縮退がスピン部分に由来する場合には $\beta_2 = -\beta_1/2 < 0$ となってしまう, このままでは相図が説明できなくなる. いいかえれば弱結合の範囲では非ユニタリ状態は不安定ということが結論される. したがって上記のモデルを成立させるためには, 強結合の効果を取り入れることによって $\beta_2 > 0$ とし, 非ユニタリ状態を安定化させなければならない. 同じような問題は ^3He の超流動相において ABM 相を安定化させるメカニズムとして議論された.

系の状態密度に電子-正孔非対称がある場合, 非ユニタリ状態においては $\uparrow$ 電子と $\downarrow$ 電子の数が異なり, 自発磁化が発生する. 転移温度付近では電子数の差は

$$n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \propto (|\Delta_{\uparrow}|^2 - |\Delta_{\downarrow}|^2) \eta_{\text{asym}}.$$

となる. η_{asym} は電子-正孔非対称のパラメータで

$$\eta_{\text{asym}} = \frac{T_c}{N(0)} \int_0^\infty d\xi \frac{1}{8\xi} \frac{d}{d\xi} [N(\xi) - N(-\xi)] \tanh\left(\frac{\xi}{2T_c}\right)$$

である. ここで T_c は無次元量 η_{asym} を導入するためにでてきたもので GL 自由エネルギーの T_{c0} としてさしつかえない. また $N(\xi)$ は状態密度, ξ は Fermi エネルギーからはかったエネルギーである. 系に電子-正孔非対称がある場合には, 非ユニタリ状態を安定化させるメカニズムは自発磁化を発生させるメカニズムとみることができる. Stoner モデルによる強磁性の理論では, F_0^a (一般に負) という Landau パラメータが磁化を発生させるように働き, 自由エネルギーに $F_{\text{int}} = (1/4N(0))F_0^a(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2$ という項をあたえる. 運動エネルギーに関する項がこれを抑えるようにはたらくので, Stoner モデルでは自発磁化 (強磁性) の発生する条件は $F_0^a < -1$ となる.

非ユニタリ状態を安定化させる 1 つのメカニズムとして Stoner モデルと同じような機構を考えることができる. 超伝導状態において強結合の効果を実平均場のレベルでとりいれると, Stoner モデル

と同じレベルで F_0^a などの効果を取り入れることができる。自由エネルギーには

$$F_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'} \delta n_{\mathbf{k}\sigma} \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'}$$

という項を付け加える。ここで $f_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'}$ は Fermi 液体論に出てくる準粒子間の相互作用を表す関数、 $\delta n_{\mathbf{k}\sigma}$ は超伝導状態と金属状態における $(\mathbf{k}\sigma)$ という状態にある平均電子数の差である。系が等方的かつ準粒子の減衰が無視できる場合には、GL 自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_{GL} &= F_{wc} + F_{st}, \\ F_{wc} &= \frac{1}{2} N(0) \log\left(\frac{T}{T_c}\right) \left[|\Delta_{\uparrow}|^2 + |\Delta_{\downarrow}|^2 \right] \\ &\quad + \frac{7\zeta(3)}{64(\pi T_c)^2} N(0) \langle |\gamma(\mathbf{k})|^4 \rangle_{FS} \left\{ \left[|\Delta_{\uparrow}|^2 + |\Delta_{\downarrow}|^2 \right]^2 + \left[|\Delta_{\uparrow}|^2 - |\Delta_{\downarrow}|^2 \right]^2 \right\}, \\ F_{st} &= \frac{\eta_{asym}^2}{4T_c^2} N(0) \left\{ \left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda_{2l} A_{2l}^a \right) \left[|\Delta_{\uparrow}|^2 + |\Delta_{\downarrow}|^2 \right]^2 + \sum_{l=0}^{\infty} \lambda_{2l} A_{2l}^a \left[|\Delta_{\uparrow}|^2 - |\Delta_{\downarrow}|^2 \right]^2 \right\} \end{aligned}$$

となる。 F_{wc} が弱結合の項であり、 F_{st} が強結合の項をあらわしている。 $\lambda_l = \langle |\gamma(\mathbf{k})|^2 P_l(\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) |\gamma(\mathbf{k}')|^2 \rangle_{FS}$ であり、 $\langle \cdots \rangle_{FS}$ はフェルミ面での平均をあらわし、 $\gamma(\mathbf{k})$ は既約表現の基底であり上記の場合には $\gamma(\mathbf{k}) = \sqrt{105/8} \hat{k}_z (\hat{k}_x - i\hat{k}_y)^2$ となる。また $A_l^{s(a)} = F_l^{s(a)} / (1 + F_l^{s(a)} / (2l+1))$ は Landau パラメータである。 $|\Delta_{\uparrow}|^2 - |\Delta_{\downarrow}|^2 \propto n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ より $A_{2l}^a < 0$ であると磁化が発生するように F_{st} の第2項が効いてくることが分かる。Stoner 模型とは異なり Landau パラメータ F_0^a のかわりに A_{2l}^a が入ってきている。一方 F_{wc} の4次項の第2項は、磁化が発生を妨げるようにはたらいっている。このために弱結合の理論では非ユニタリ状態は不安定になる。 β_1 と β_2 は

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 2N(0)/T_c^2 \left\{ \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \langle |\gamma(\mathbf{k})|^4 \rangle_{FS} + \eta_{asym}^2 (1 + A_0^a + \sum_{l=1}^{\infty} \lambda_{2l} (A_{2l}^a + A_{2l}^a)) \right\} \\ \beta_2 &= 2N(0)/T_c^2 \left\{ -\frac{7\zeta(3)}{16\pi^2} \langle |\gamma(\mathbf{k})|^4 \rangle_{FS} + \eta_{asym}^2 (-A_0^a - \sum_{l=1}^{\infty} \lambda_{2l} A_{2l}^a) \right\} \end{aligned}$$

となる。 $F_0^a \rightarrow -1$ とし系を強磁性状態へ近づけると、 $A_0^a \rightarrow -\infty$ となるので、必ず $\beta_2 > 0$ となる領域があることが分かる。ただし A_0^a の絶対値があまり大きくなると $\beta_1 < 0$ となり都合が悪くなる。 $l=0$ のみを残して A_0^a がどのくらいの値をとると $\beta_2 > 0$ となるかをみしてみる。 $\gamma(\mathbf{k}) = \sqrt{105/8} \hat{k}_z (\hat{k}_x - i\hat{k}_y)^2$ に対しては $\beta_2 = 2N(0)/T_c^2 [-0.078 - \eta_{asym}^2 A_0^a]$ となる。一方 η_{asym} は $\eta_{asym} \approx \{N'(0)T_c/N(0)\} \log(\Lambda/2\pi T_c)$ と評価できる。ここで Λ はエネルギー積分のカットオフである。 $N'(0)T_c/N(0) \sim T_c/T_F$ であり、重い電子系の超伝導体においては $T_c/T_F = 0.1 \sim 0.01$ といわれているので、 $\eta_{asym} \sim 0.1$ と見積もることができる。このときには $|A_0^a| \sim 10$ が要求されるが、これはそれほど現実離れした値ではないと考えられる。

結論として、いままで述べてきたメカニズムによって非ユニタリ状態が安定化される条件は (i) Fermi 面近傍での電子-正孔非対称が大きく、(ii) 磁気的には強磁性体に近いということになる。このメカニズムは ESP(equal spin pairing) 状態が非ユニタリになるための1つモデルであるが、実際の UPt₃ ではどのようになっているかは不明である。

4. おわりに

UPt₃ の相図は現象論のレベルでは2つの秩序変数と GL 理論で微分の項を通して2つの秩序変数が結びつかないという条件を満たせばほぼは説明できると思われる。一方、対形成のための引力の起源や引力のスピン軌道相互作用の大きさ (Blount の理論 [6] とのからみ) などは、困難な課題のままだり続けている。

文献

- [1] M.Sigrist and K.Ueda: *Rev.Mod.Phys* **63** (1991) 239
- [2] J.A.Sauls: *Adv.Phys* **43** (1994) 113
- [3] K.Machida, T.Ohmi and M.Ozaki: *J.Phys.Soc.Jpn.* **62** (1993) 3216 **64** (1995) 1067
- [4] Y.Hirano, T.Fujita, K.Machida and T.Ohmi: *J.Phys.Soc.Jpn.* **64** (1995) 210
- [5] T.Sugiyama and T.Ohmi: to be published
- [6] E.I.Blount: *Phys.Rev* **B32** 2935