

§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 ¹⁾や5f系の UBe_{13} ²⁾, UPt_3 ³⁾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、⁴⁻⁵⁾ p波が実現していると主張する解析がある。⁶⁻⁸⁾ 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。⁹⁻¹⁰⁾

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 $\alpha\text{-Ce}$ 等のCe合金は他の典型的近藤格子、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ 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Ce1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 に依らず希釈近藤合金と類似である事も報告されている。¹¹⁻¹³⁾ 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_e 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るだろう。

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部分は斥力とならざるを得ない。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、大石リホ石リ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。^(14,15)(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なっているのだから、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、あすかしが残ってあらず、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で近似するというのが、良い近似と期待できる。^(16,17)

§3. フォノンを媒介としたf電子間の引力⁽¹⁸⁾

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(パラマグネティックなスピン揺動等)より、フォノンにその起源を求める方が自然であろう。

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)の距離の変動をもたらす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dilation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、 α 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、 ω_D はデバイ振動数であり、 $\epsilon(i,j)$ は格子型に依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 θ 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 f 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。²⁸⁾

pair \ $\epsilon(i, j)$	ϵ_{sc}	ϵ_{bcc}	ϵ_{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大きく、
 それに包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 が斥力となるざるを得ないから、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。¹⁹⁾ 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 理論から大きなずれが期待できる。

異方的 S 項超伝導において注目すべき特徴は²⁰⁾

(1) 線に沿って gapless になる場合がある。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。²¹⁻²³⁾

(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。^{24, 25)}

等がある。

以上の様子を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ない。
 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。

UBe₁₃ では残留抵抗が非常に小さい事は S に有利である。又、U₂Fe に於ては同位体効果
 が見つかっている事、²⁶⁾ 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
 線と類似の曲線になる事²⁷⁾ などから S の可能性が大きい。UPt₃ 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 項の可能性も残るが、s+p がはっさりした事が
 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. Razafimanandimby, 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) 12月号.
異方性S波超伝導については、我々と異なすモデルで K. Miyake, T. Matsumura and H. Jichu: *Prog. Theor. Phys.* 72 (1984) 652. の 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.