

## 超伝導の秩序パラメータ

広島大学理学部 藤田敏三

### § 1. はじめに

超伝導は、1911年にライデン大学の H. Kammerlingh Onnes によって、Hg の電気抵抗が  $T_c=4.19\text{K}$  で消失する現象を見いだされたのに始まる。その後、同様な現象が Pb, Sn, ... と多くの金属や合金、伝導性の無機化合物や有機化合物、近年では、層状ペロブスカイト系銅酸化物など様々な物質で見いだされ、その転移温度  $T_c$  も 150K にまで達している。

まず、超伝導に特有の電磁現象で、基本的なものを4つ挙げておこう。①電気抵抗がゼロすなわち超伝導体内部では電場はゼロであり（完全導電性）、②弱い磁場は超伝導体から排除され（完全反磁性、あるいはマイスナー効果とも呼ばれる）、③超伝導体で囲まれた空間を貫く磁束の値は離散的になり（フラクソイドの量子化）、④超伝導電流は薄い絶縁膜をトンネルできる（ジョゼフソン効果）。

通常の常伝導電流は、電場すなわち電位の勾配によって駆動される。熱も、温度に勾配があるとき流れる。われわれが、自然界で日常目にする流れには、たいてい何かの勾配で表されるような場が駆動力として思いつく。超伝導体の内部は電場がゼロであるならば、何が超伝導電流を引き起こす場となっているのであろう。絶縁膜を電圧降下を伴わずにトンネル効果で透過するジョゼフソン電流についても、同じような疑問が生じる。また、他の作用がない場合、場のエネルギーを下げるために、磁場はできるだけ空間的に一様になろうとする。マイスナー状態や磁束の量子化は、空間的に非一様な磁場分布を生むことになるが、超伝導体では、どのような力がはたらいて、その磁気圧力に抗しているのであろうか。これらの特異な電磁的性質に関連する疑問は、超伝導秩序パラメータを導入することによって、現象論的に説明されている。

この講義では、超伝導における秩序パラメータに関して、少し広い立場から、一般的な形・本質を考察し、その結果としての特異な超伝導性を理解できることを狙いとする。とりわけ、高温超伝導銅酸化物や重い電子系化合物など、強相関電子系におけるエキゾチックな超伝導性の把握と理解に少しでも助けになることを望んでいる。

### § 2. 秩序パラメータによる現象論

高温超伝導といえども、超伝導は低温現象である。低温の本質は秩序形成にある。温度を下げて相転移があれば、その温度から下で必ず何らかの秩序が形成進行しているはずである。熱力学では、それをエントロピー（乱れ）がゼロに近づく過程と包括的に表現する。しかし、

乱れが無くなって現れる秩序の中味については、何もいわない。秩序の中味を指定してその程度を表わす量が「秩序パラメータ」である。超伝導研究の初期の頃には、超伝導を記述する秩序パラメータとして、規格化された超伝導キャリア粒子密度（超流動密度） $n_s$  が用いられた。この実数パラメータによる超伝導の現象論的描像が2流体モデルである。

1950年に V.L. Ginzburg と L.D. Landau は、直感的洞察から超伝導の秩序パラメータとして、1つの複素関数  $\Psi = |\Psi|e^{i\theta}$  を導入し、超伝導の現象論（GL理論）を展開した。この秩序パラメータ  $\Psi$  のもつ物理的意味は、おおよそ次の通りである。 $n_s = |\Psi|^2$  は超伝導キャリアーの粒子密度に対応する量で、位置  $r$  の関数である。 $|\Psi|$  が小さいとき、超伝導状態の自由エネルギー密度  $F_s$  は  $\Psi$  で展開できて、

$$F_s = F_n + \alpha |\Psi|^2 + (\beta/2) |\Psi|^4 + (1/2m^*) |(-i\hbar\nabla - e^*A)\Psi|^2 + B^2/2\mu_0 \quad (1)$$

となる。ここで、 $F_n$  は常伝導状態の自由エネルギー密度、 $m^*$  と  $e^*$  は、それぞれ超伝導キャリアー粒子の有効質量と有効電荷、 $A$  はベクトルポテンシャルで、磁束密度と  $B = \text{curl } A$  で関係づけられている。係数  $\alpha$  は温度に依存するので  $T_c$  近傍では  $\alpha = \alpha_0(T/T_c - 1)$  とおく。 $\beta$  は温度に依らない定数として扱う。この  $F_s$  の  $\Psi^*$  による変分から、 $\Psi$  の満たすべきGL方程式

$$(1/2m^*)(-i\hbar\nabla - e^*A)^2\Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \dots = 0 \quad (2)$$

が導かれる。この式は非線形ではあるがシュレーディンガー方程式に似ており、これに従う関数  $\Psi$  も量子力学的波動関数の性格をもつ。このため、秩序パラメータ  $\Psi$  は、しばしば超伝導を記述するマクロな波動関数と呼ばれる。

次に、自由エネルギー密度  $F_s$  をベクトルポテンシャル  $A$  に関して変分をとって極小条件を求めると、超伝導電流密度  $J_s$  は  $\Psi = |\Psi(r)| \exp\{i\theta(r)\}$  を用いて、

$$J_s = (e^*\hbar/2m^*)[\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*] - (e^{*2}/m^*)\Psi^*\Psi A = (e^*/m^*)|\Psi|^2[\hbar\nabla\theta - e^*A] \quad (3)$$

と表現できる。ここで、変位電流を無視したマックスウェルの方程式の1つ  $\mu_0 J_s = \text{curl } B = \text{curl curl } A$  を使った。式(3)は、 $\nabla\theta = 0$  とおけば（London ゲージ： $\nabla \cdot A = 0$  に対応する）、ロンドン方程式  $J_s = -(e^{*2}n_s/m^*)A$  に帰着する。つまり、超伝導電流  $J_s$  は、ベクトルポテンシャル  $A$  によって決まる。しかし、 $A$  はゲージの不定性をもっているので、一般には  $\nabla\theta$  を含んだ形で表現され、電流は秩序パラメータの位相  $\theta$  の勾配に支配される。つまり、超伝導電流に駆動力を与えるのはゲージ場（あるいは  $\nabla\theta$ ）といえる。ジョゼフソン 接合の場合、超伝導電流は、絶縁膜両側の位相の差  $\delta = \theta_2 - \theta_1$  に依存し、 $J_s = J_0 \sin \delta$  となる。

$J_s = n_s e^* v_s$  を使えば分かり易くなるように、式(3)は  $p_s = \hbar\nabla\theta = m^* v_s + e^* A$  となって、London ゲージは超伝導電流のキャリアー粒子の正準運動量が  $p_s = 0$  となることを意味する。つまり、磁場  $B = \text{curl } A$  をかけても、誘起される超伝導電流  $J_s$  によって打ち消されて、

常に  $p_s = 0$  のまま保たれる。この運動量の硬さが、超伝導体内部に磁場も電流もないマイスナー状態を実現している。また、フラクソイドの量子化は、超伝導ループに沿って一周したときの秩序パラメータの位相の整合条件  $\oint \nabla \theta \, d\ell = 2n\pi$  から導かれる。その結果、超伝導体に囲まれた空間を貫く磁束  $\Phi$  の値は、 $\Phi_0 = h/e^*$  (磁束量子と呼ばれる) を単位として、 $\Phi = n\Phi_0$  と量子化される。実験データと比較すると、超伝導電流のキャリアの有効電荷  $e^*$  は、電子の素電荷  $e$  の2倍  $e^* = 2e$  であり、電子対を形成している証拠の1つとなっている。因みに、 $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \text{ fWb}$  である。

### § 3. BCS 理論のあらましと秩序パラメータとしてのギャップ

超伝導状態のミクロな基礎となる電子対形成について、その概略をながめよう。出発点として自由電子系を考える。電子は、 $T = 0$  で全て等方的なフェルミ球内 ( $|k| < k_F$ ) の状態に詰まってしまっていて、フェルミ面の外側には励起されていない。この状態にさらに電子を2つ加えて、フェルミ面の外 ( $|k| > k_F$ ) におく。この加えた2つの電子の間にのみ、引力性の相互作用を働かせる。L.N. Cooper は、1956年に  $(k, -k)$  の2電子の組に対して、 $k$  に依存しない引力相互作用  $-V$  を仮定すると、 $V$  がどんなに弱くとも常に、2つの電子が互いに束縛し合う状態があって、電子対のエネルギーがフェルミエネルギーの2倍  $2\varepsilon_F$  より小さくなることを示した。この様な電子対はクーパー対と呼ばれる。

Cooper が電子対形成の起源として想定したのは、格子振動を介した間接的な電子間相互作用であった。この相互作用が引力になり、超伝導に関係していることを最初に指摘したのは、H. Fröhlich (1950) であり、その考え方は、同位元素効果の実験によっても支持されていた。Cooper の計算によれば、電子対の束縛エネルギー  $E_b$  は、格子のデ바이振動数  $\omega_D$  とフェルミ準位  $\varepsilon_F$  における電子の状態密度  $N(0)$  を使って  $E_b = 2\hbar\omega_D \exp(-2/N(0)V)$  となる。ここで  $\hbar\omega_D$  は、引力が働くエネルギー領域を制限するカットオフエネルギーとして入ってきた。Cooper の計算したこの束縛状態にある電子対の波動関数は、 $|k|$  にのみ依存する等方的な形をしているので、電子の位置の交換に対して符号を変えない対称的なものである。したがって、全体として反対称にするためには、2つの電子のスピンは必然的に反平行でなければならない。

J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer の3人は、 $|\varepsilon_k - \varepsilon_F| < \hbar\omega_D$  の状態にあるすべての電子の組  $(k\uparrow, -k\downarrow)$  に対して、格子振動を介した引力相互作用  $-V$  (一定) を働かせて、超伝導状態に対応する多体的な基底状態を見つけた。これが BCS 理論 (1957) である。BCS の基底状態は、次のような形をしている。

$$\psi_{\text{BCS}} = \prod_k \phi_k, \quad \text{ただし} \quad \phi_k = u_k |00\rangle_k + e^{i\theta} v_k |11\rangle_k = (u_k + e^{i\theta} v_k c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+) \phi_0 \quad (4)$$

ここで、 $|00\rangle_k$  は  $(k\uparrow, -k\downarrow)$  のどちらにも電子がない状態、 $|11\rangle_k$  は両方とも電子が占有し

ている状態を表し、 $c_{k\sigma}^+$  は電子の生成演算子、 $\phi_0$  は電子が全くない真空状態を表す。 $u_k^2$  は  $(k\uparrow, -k\downarrow)$  の対が空になっている確率、 $v_k^2$  は占有されている確率で、 $u_k^2 + v_k^2 = 1$  を充たす。

式(4)によって超伝導の議論をさらに進めるには、次のような BCS のモデルハミルトニアンがよく使われる。

$$\hat{H} = \sum_{k\sigma} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \sum V_{kk'} c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \quad (5)$$

ここで、第1項中の  $\mu$  は化学ポテンシャルであり、 $\varepsilon_F \approx \mu$  を基準にした電子のエネルギーを  $\xi_k = \hbar^2 k^2 / 2m - \varepsilon_F$  とおく。実際に、このハミルトニアンを使って、 $\psi_{\text{BCS}}$  に対するエネルギーが最小になるようにパラメータを決めると、

$$v_k^2 = 1/2(1 - \xi_k/E_k), \quad u_k^2 = 1/2(1 + \xi_k/E_k) \quad (6)$$

ここで、 $E_k$  は準粒子の励起エネルギー

$$E_k = (\xi_k^2 + |\Delta_k|^2)^{1/2} \quad (7)$$

$\Delta_k$  は、平均場近似により計算を進めるために導入した複素パラメータで、

$$\Delta_k = e^{i\theta} \sum V_{kk'} u_k v_{k'} \quad (8)$$

である。引力相互作用は  $|\xi_k| \leq \hbar\omega_D$  のときのみ働いて  $V_{kk'} = V$  (一定) と仮定すれば、 $k$  依存性がなくなり、 $\Delta_k = \Delta$  となる。このとき、式(7)からも分かるように、準粒子の励起エネルギースペクトルには  $2|\Delta|$  だけのギャップが生じている。その大きさは、

$$|\Delta| = 2 \hbar\omega_D \exp(-1/N(0)V) \quad (9)$$

さらに、Bogoliubov 変換をつかって、熱力学ポテンシャル  $\Omega = \langle \hat{H} \rangle - TS$  を極小にする条件から、有限温度の場合についての計算ができる。たとえば、超伝導転移温度は、 $|\Delta(T)| \rightarrow 0$  となる温度から求めると、次のような簡単な表現になる。

$$k_B T_c = 0.57 \Delta(0) = 1.14 \hbar\omega_D \exp(-1/N(0)V) \quad (10)$$

比熱の計算もできる。有限のエネルギーギャップが開いている系に対して容易に想像できるように、電子比熱  $C_s$  は低温で指数関数的に小さくなる。

$$C_s = 1.34 \gamma T_c \{ \Delta(0)/k_B T \}^{3/2} \exp \{ -\Delta(0)/k_B T \} \quad (11)$$

超伝導転移点  $T_c$  においては、比熱に不連続的なトビ  $\Delta C$  が生じ、その大きさは常伝導状態の電子比熱  $\gamma T_c$  と  $\Delta C = 1.43 \gamma T_c$  で関連づけられる。

BCS 理論に現れたエネルギーギャップをもつ準粒子励起スペクトルの構造(式(7))を準粒子の状態密度  $N_s(E)$  に焼き直すと、

$$N_s(E) = N(0) d|\xi|/dE = N(0) [E/(E^2 - |\Delta|^2)^{1/2}] \quad (12)$$

を得る(図1)。このギャップ構造は、多くの超伝導体でトンネル効果の実験で観測されている。また、BCS理論で計算される図2に示すような比熱の振る舞いも、典型的な金属系超伝導体での実験データとよく合っている。しかし、トンネルスペクトルでも比熱の実験でも、定量的な大きさだけでなく、電圧依存性や温度依存性も、必ずしも単純なBCS理論の計算結果とは合わない超伝導体も多く見つかっている。とりわけ、f電子系化合物超伝導体や銅酸化物高温超伝導体など電子相関の強い物質で、BCS理論の予想する振る舞いとはずれるものが多い。

エネルギーギャップを表すパラメータ  $\Delta$  は、BCS理論では、平均場近似を行うために導入したものであるが、超伝導をミクロな立場から特徴づける重要な量である。超伝導性は、 $\Delta$  が大きいほど強いと言える。その意味で超伝導の秩序パラメータとしての資格をもち、GLの現象論の秩序パラメータ  $\Psi$  との関連が予想される。その議論には、まず熱力学ポテンシャル  $\Omega$  に  $N\epsilon_F$  を加えて、超伝導状態の自由エネルギー  $F_s$  を  $\Delta$  のゲージ不変な関数として表す。さらに、 $T_c$  の近傍で  $|\Delta|$  が小さいとして、 $F_s$  を  $|\Delta|$  で展開すると、GLの自由エネルギーと同じ形式になる。両者を比較すると、

$$\Psi = \left\{ \frac{7\zeta(3)\mu N(0)}{6(\pi k_B T_c)^2} \right\}^{1/2} \Delta(r) \quad (13)$$

の対応が得られる。ただし、ギャップパラメータ  $\Delta(r) = |\Delta(r)|e^{i\theta(r)}$  は、一般には複素パラメータであり、位相  $\theta$  をもつとともに、全体として位置  $r$  の関数になる。ミクロな立場から超伝導の議論をする際、 $\Psi$  よりも  $\Delta(r)$  を秩序パラメータとして用いられることが多い。

#### § 4. 異方的超伝導

BCS理論は、具体的計算を進めるにあたって、いくつかの仮定と近似によって単純化を行っている。主なものを箇条書き的に挙げると、①等方的なフェルミ球(常伝導電子系)、②電子間にフォノンを介した弱い等方的引力、③等方的なs波電子対の形成、④電子対のBCS凝縮…等である。これらの仮定の特徴の1つは、常伝導状態においても超伝導状態においても電子系はいつも等方的として取り扱われていることである。実際の物質では、何らかの意味で異方的である。たとえば、フェルミ球で記述できるような等方的なフェルミ粒子の集合であっても、液体 $^3\text{He}$ の超流動状態のように、異方的なp波対が実現することがある。ここでは、少し拡張して異方的なクーパ対による超伝導とその秩序パラメータについて考えよう。

電子対の波動関数は、2つの電子の軌道部分とスピン部分の積として、

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \psi(r_1, r_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (14)$$

と表すことができる。上向きスピンを  $\alpha$ 、下向きスピンを  $\beta$  とすれば、波動関数のスピン部分  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  は、スピンが  $S=0$  の対状態(スピン1重項)

$$\chi^{S=0} = [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad (15)$$

あるいは、スピンの  $S=1$  の対状態（スピン3重項）

$$\chi^{S=1} = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (16)$$

に分けて考える。 $\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2)$  は、全体として粒子1,2の交換に対して反対称でなければならないから、 $\chi^{S=0}$  の場合、軌道部分  $\psi(r_1, r_2)$  は  $s$  波や  $d$  波のような対称的な形をもち、 $\chi^{S=1}$  の場合、 $\psi(r_1, r_2)$  は  $p$  波のように反対称の形をもっていなければならない。

いま  $\psi(r_1, r_2)$  を、平面波の状態の重ね合わせ

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_{k_1, k_2} g_{k_1, k_2} \exp\{ik_1 r_1 + ik_2 r_2\} = \sum_k g(k) \exp(ikr) \quad (17)$$

で表わしてみる。ただし、2つの電子の重心座標を  $R=(r_1+r_2)/2$ 、重心の運動量を  $K=k_1+k_2$  とおき、相対座標を  $r=r_1-r_2$ 、相対運動量を  $k=(k_1-k_2)/2$  とおく。第3辺は、電子対の重心運動の運動量がゼロ  $K=0$  の場合で、通常この条件は充たされている。（後に触れる予定の FFLO 状態では、 $K \neq 0$  の特別な場合である）この波動関数  $\psi(r)$  を、2電子の相対運動のシュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + V(r)\right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (18)$$

に入れて解く。 $V(r)$  は引力となる相互作用で、そのフーリエ成分

$$V(k-k') = \int V(r) e^{i(k'-k)r} dr \quad (19)$$

を使うと、運動量表示で波動方程式は、

$$[E - \hbar^2 k^2/m] g(k) = \sum_{k'} V(k-k') g(k') \quad (20)$$

となる。前述のように、等方的な電子対を考える BCS 理論では、フェルミ準位近傍 ( $|\epsilon_k - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$ ) の電子に対し、相互作用が引力性で一定  $V(k-k') = -V_0$  を仮定した。少し一般化してみよう。対形成に参加する電子は等方的なフェルミ球面近傍の電子であるとすれば、 $V(k-k')$  は  $k$  と  $k'$  の相対的な角度  $\theta$  のみによって考えて、たとえば Legendre 関数  $P_\ell(\cos \theta)$  あるいは球関数  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  で展開してみる。

$$\begin{aligned} V(k-k') &= -\sum_\ell (2\ell+1) V_\ell(k, k') P_\ell(\cos \theta) \\ &= -4\pi \sum_\ell V_\ell(k, k') \sum_{m=-\ell}^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi) Y_\ell^m(\theta', \varphi') \end{aligned} \quad (21)$$

もちろん、 $V_0 > 0$  のときは  $s$  波対が形成される。 $V_0 < 0$  のときでも、 $\ell \neq 0$  に対して  $V_\ell > 0$

の成分があれば、軌道角運動量  $\ell$  の電子対形成が可能である。こうして形成される電子対が凝縮すれば、 $p$  波( $\ell = 1$ )や  $d$  波( $\ell = 2$ )等の対称性をもつ異方的超伝導が出現する。図 3 は、上向きスピンの電子が原点にいるとき、対をつくる相手の電子の存在確率を  $\psi(r)$  の動径方向成分として模式的に表したものである。

$\ell \neq 0$  の場合、軌道は  $2\ell+1$  重 ( $m = -\ell \sim \ell$ ) の縮退がある。たとえば  $s$  波の場合は秩序パラメータは、1つの複素数で与えられるのに対して、 $p$  波対の場合、秩序パラメータはスピンの3成分と軌道の3成分の  $3 \times 3 = 9$  個の成分で与えられ、多様な状態が可能になる。実際にどの軌道状態に対凝縮すると自由エネルギーが最も低くなるかによって、ギャップパラメータ  $\Delta(k)$  の異方的構造も変わってくる。フェルミ面が球の場合、たとえば、重ね合わせの強度を表す適当な係数  $\lambda_m$  を使って、

$$\Delta(k) = \Delta_o \sum_m \lambda_m Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (22)$$

$$\Delta_o = 2\hbar\omega_c \exp\left[-\frac{2\ell+1}{N(0)V_\ell}\right] \quad (23)$$

と書き表すことができる。ただし、 $\hbar\omega_c$  は相互作用のカットオフエネルギーである。

実際の結晶中における電子の場合、スピン軌道相互作用があれば、スピンと軌道の相対的方位に制限がつく。また、1電子の電子状態を表すフェルミ面や相互作用  $V(k-k')$  も結晶の対称性をもつことが期待される。可能な電子対の状態は群論で分類される。立方晶の場合に対して、1次元表現、2次元表現および3次元表現の基底を書いておく。

$A_{1g}$	$S = 0$	$\Delta(k) = \Delta_o$
$A_{1u}$	$S = 1$	$\Delta(k) = (k_x \mathbf{x} + k_y \mathbf{y} + k_z \mathbf{z}) \Delta_o$
$A_{2g}$	$S = 0$	$\Delta(k) = (k_x^2 - k_y^2)(k_y^2 - k_z^2)(k_z^2 - k_x^2) \Delta_o$
$A_{2u}$	$S = 1$	$\Delta(k) = \{k_x(k_y^2 - k_z^2)\mathbf{x} + k_y(k_z^2 - k_x^2)\mathbf{y} + k_z(k_x^2 - k_y^2)\mathbf{z}\} \Delta_o$
$E_g(\eta_1, \eta_2)$	$S = 0$	$\Delta(k) = \{\eta_1(k_x^2 + \varepsilon k_y^2 + \varepsilon^2 k_z^2) + \eta_2(k_x^2 + \varepsilon^2 k_y^2 + \varepsilon k_z^2)\} \Delta_o$
$E_u(\eta_1, \eta_2)$	$S = 1$	$\Delta(k) = \{\eta_1(k_x \mathbf{x} + \varepsilon k_y \mathbf{y} + \varepsilon^2 k_z \mathbf{z}) + \eta_2(k_x \mathbf{x} + \varepsilon^2 k_y \mathbf{y} + \varepsilon k_z \mathbf{z})\} \Delta_o$
$F_{1g}(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$	$S = 0$	$\Delta(k) = \{\eta_x k_y k_z (k_y^2 - k_z^2) + \eta_y k_z k_x (k_z^2 - k_x^2) + \eta_z k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)\} \Delta_o$
$F_{1u}(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$	$S = 1$	$\Delta(k) = \{\eta_x (k_z \mathbf{y} - k_y \mathbf{z}) + \eta_y (k_x \mathbf{z} - k_z \mathbf{x}) + \eta_z (k_y \mathbf{x} - k_x \mathbf{y})\} \Delta_o$
$F_{2g}(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$	$S = 0$	$\Delta(k) = \{\eta_x k_y k_z + \eta_y k_z k_x + \eta_z k_x k_y\} \Delta_o$
$F_{2u}(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$	$S = 1$	$\Delta(k) = \{\eta_x (k_z \mathbf{y} + k_y \mathbf{z}) + \eta_y (k_x \mathbf{z} + k_z \mathbf{x}) + \eta_z (k_y \mathbf{x} + k_x \mathbf{y})\} \Delta_o$

ただし、 $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$ 。また、 $(\eta_1, \eta_2)$  は3組  $(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$  は4組の状態を指定する複素成分で GL の自由エネルギーを極小にするように選ばれる。 $A_{1g}$  は  $s$  波対に対応し、 $A_{1u}$  は超流動  $^3\text{He}$  の  $p$  波 BW 状態類似の状態である。ともに、フェルミ面のどの方向にも有限なエネルギーギャップが開いている。他の  $\ell \neq 0$  の状態では、たいていギャップの消える節 (node) がフェルミ面

の特定の点や線上で現れ、いわゆるギャップレス超伝導となる。これらのギャップ構造は種々の物理量の温度依存性などに反映される。

## § 5. 電子対の対称性を調べる実験

つぎに、エネルギーギャップの構造 とりわけ その対称性が種々の物理量にどのように反映されるかを、具体的な2～3の例で示そう。

### 5・1 比熱・磁場の侵入深さ

$s$  波対称性をもつ超伝導体の比熱を模式的に示した図2をもう一度見よう。BCS 理論によれば、 $T_c$  での比熱にトビ  $\Delta C$  は常伝導電子比熱  $C_e = \gamma T$  との間に、 $\Delta C = 1.43 \gamma T_c$  の関係がある。 $T = 0$  におけるエネルギーギャップの大きさは、 $2\Delta_0 = 3.52 k_B T_c = 2.45 (k_B/\gamma) \Delta C$  によってこの比熱のトビと結ばれている。 $s$  波超伝導体では、どの方向にも有限なエネルギーギャップが開いていることに対応して、低温での超伝導電子比熱  $C_s$  は、 $C_s = A \exp(-a\Delta_0/k_B T)$  のような指数関数的温度依存性をもつ。実際、Al や Ga などの単純な金属超伝導体では、これらの振る舞いは極めてよく当てはまっている。

異方的超伝導体では、上記のような振る舞いからずれる。ギャップレスの秩序パラメータの構造から、低温における  $C_s$  は、指数関数よりもむしろ 温度の巾乗  $T^n$  に従うことが期待される。とりわけスピン軌道結合が弱いとき、フェルミ面上の特定の点でギャップの大きさがゼロになる場合は  $T^3$ 、特定の線上でゼロになる場合は  $T^2$  の温度依存性が予測されている。例として、図4に  $\text{UBe}_{13}$  の比熱を示す。 $n=3$  に近く、ギャップが点上で消える軸性 (axial) の  $p$  波超伝導ではないかと言われている。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  等は正方晶の結晶構造をもち、低温比熱が  $T^2$  に近い振る舞いをし、極性 (polar) で  $E_u(1,1)$  の対称性をもつ  $p$  波や  $k_x^2 - k_y^2$  のような  $B_{1g}$  対称性をもつ  $d$  波の超伝導が候補として検討されている。

銅酸化物の高温超伝導体では、まだ電子対の対称性を議論するに充分で信頼できる温度依存性の解析が進んでいない。一つには、高  $T_c$  高  $H_{c2}$  のため常伝導バックグラウンドの差し引きが困難なことなどの実験上の理由があげられている。 $\Delta C/\gamma T_c$  の実験的な見積もりもまだ収束したとは言えないが、BCS の値に比べて大きいようである。

磁場  $B$  の侵入深さの温度依存性  $\lambda(T)$  についても同様なことがいえる。Sn のように  $s$  波のギャップが開いている場合、指数関数的で  $\Delta\lambda = \lambda(T) - \lambda(0) = \lambda(0)(2\pi\Delta_0/k_B T)^{1/2} \exp(-\Delta_0/k_B T)$  の形の温度依存性をもつ。node をもつギャップレス超伝導体では、一般に  $\Delta\lambda = \lambda(0) (k_B T/\Delta_{\max})^n$  の形をとる。とくに、線 node をもつ極性のギャップで  $B$  が対称軸の平行にかかっている場合  $\Delta\lambda$  の低温での振る舞いは  $T$ 、垂直の場合は  $T^3$  の温度依存性を示し、点 node をもつ軸性のギャップで  $B$  が軸に平行な場合  $T^4$ 、垂直な場合は  $T^2$  の温度依存性を示すものと期待されている。因みに、Gorter-Casimir の2流体モデルでは  $\lambda(T) = \lambda(0)\{1-(T/T_c)^4\}^{-1/2}$  となる。

$\text{UBe}_{13}$  の実験データは  $T^2$  の温度依存性とよくあい、軸性の  $p$  波を支持している。図5は、



高温超伝導体 YBCO の磁場侵入深さである。このデータから温度依存性の詳細を云々するのは危険であるが、初期の頃は  $s$  波超伝導を支持するものと解釈されていた。最近、他の実験も踏まえて再検討され、線 node をもつ  $d$  波超伝導の可能性を支持する解釈が優勢になっている。

## 5・2 ナイトシフト・核磁気緩和時間

スピンが反平行のスピン 1 重項 ( $S=0$ ) の電子対か 平行でスピン 3 重項 ( $S=1$ ) 電子対かによって、磁気的な性質が異なる。スピン 1 重項の電子対の場合それ自身でスピンを打ち消した状態になっているから、常磁性スピン磁化率への寄与  $\chi_s$  はない。超伝導状態での  $\chi_s$  は熱励起された準粒子から生じ、低温になると芳田関数に従って  $\lambda(T)$  と同じように急速に減少し、絶対ゼロ度では  $\chi_s=0$  になる。 $S=1$  の場合、式(16)における  $\alpha\beta+\beta\alpha$  の項からの寄与は  $S=0$  のときの  $\chi_s$  と同じで、一方、 $\alpha\alpha$  あるいは  $\beta\beta$  の項からの寄与は本質的には常伝導状態の  $\chi_n=\gamma^2 N(0)/2$  と同じになる。したがって、 $^3\text{He}$  の超流動における BW 状態では  $\chi_{\text{BW}}=(2\chi_n+\chi_s)/3$  で与えられるはずである。

超伝導状態における常磁性スピン磁化率  $\chi$  は NMR のナイトシフトから見積もることができる。Al などの単純金属では  $\chi$  は芳田関数でよく説明できる。 $f$  電子系の場合、しばしば超伝導と磁気秩序が共存するから、 $\chi$  についての解析は注意を要する。銅酸化物の高温超伝導体では、軌道磁性からの寄与  $\chi_{\text{orb}}$  を差し引けば、低温で  $\chi=0$  と考えてよいようである。すなわち、スピンに関しては 1 重項であり、 $s$  波か  $d$  波が考察の対象になる。

NMR (核磁気共鳴) や NQR (核四重極共鳴) で求められるスピン格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性も、超伝導秩序パラメータの対称性に対する重要な手がかりを与えてくれる。図 6 は、高温超伝導体の  $T_1^{-1}$  を温度の関数として表したものである。 $s$  波超伝導体の場合は、 $T_c$  の直下にいわゆるコヒーレンスピークとよばれる  $T_1^{-1}$  の山が見られるはずであるが、銅酸化物高温超伝導体では見られない。また、低温における温度依存性も指数関数的ではなく、 $T^n$  型 ( $n \approx 3$ ) である。これは、 $k_x^2-k_y^2$  の対称性をもつ  $d$  波を支持するものと解釈されている。 $f$  電子系超伝導体でも、コヒーレンスピークがみられず  $T_1^{-1}$  の低温における温度依存性も  $T^n$  型を示すものが多い。たとえば、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{UPt}_3$  などは、すべて  $T^3$  型の温度依存性を示すようである。

## 5・3 準粒子トンネル効果・ジョセフソン効果

超伝導体における電子の状態密度を直接みる方法としてトンネル効果の実験がよく用いられる。 $s$  波超伝導体の場合、明確なギャップをもつ準粒子の状態密度

$$N_s(E) = \text{Re} \frac{E N(0)}{[E^2 - \Delta^2(E)]^{1/2}} \quad (24)$$

に対応する  $dI/dV$  対  $V$  特性曲線が得られる。単純金属の場合、このトンネル効果の実験はギャップの形を知る最も有力な技術であった。ところが、銅酸化物高温超伝導体ではトンネ

ルスペクトルの再現性が悪く、まだ十分に信頼できる実験データが得られているとはいえない。その結果、実験者によって  $s$  波、 $d$  波の両方の主張があり意見の一致がみられていない。図7は STM 技術を用いたトンネルスペクトルの1例で、 $s$  波超伝導を支持していると言われる実験データである。注目すべき点は、エネルギーギャップに対応するゼロ電圧近傍が平坦で残留コンダクタンス  $(dI/dV)_{V=0}$  がないことが主張の根拠である。しかし、V 字型のスペクトルや残留コンダクタンスが大きいスペクトルも多く報告されている。不一致の原因は、恐らく超伝導コヒーレンスの長さ  $\xi$  が極めて短いことや、表面状態の制御などの技術的困難さからくるものと思われる。

角度分解型光電子分光により、銅酸化物の状態密度を直接観察する研究も進められているが、分解能がまだ充分とはいえず確定的な結論を出すには至っていない。

電子対がそのままトンネルするジョセフソン効果の実験も、超伝導キャリアーに関する重要な知見を与えてくれる。そもそも超伝導状態で電子対が形成されていることは、ジョセフソンの交流効果の1つであるシャピロステップの解析から得られている。この電子対の形成に関しては、現在知られているすべての超伝導体に例外なく認めてよいようである。対称性の異なる超伝導体の間でのジョセフソン効果には制限が付く。純粋な  $p$  波超伝導体と  $s$  波超伝導体との間には、ジョセフソン電流は流れない。しかし、純粋な  $d$  波超伝導体と  $s$  波超伝導体の間には流れ得る。この関係は、原理的には秩序パラメータの同定に利用することもできる。実際には、スピン軌道結合が強い場合この関係も崩れるので、必ずしも頼りにはならない。

図8は、コーナー SQUID とよばれるもので、超伝導秩序パラメータの位相の相対関係を調べることによって対称性を決定しようとする。例えば、 $k_x^2 - k_y^2$  の対称性をもつ  $d$  波超伝導体と  $s$  波超伝導体を図8(a)のように組み合わせてジョセフソン接合が2つある超伝導量子干渉計 (SQUID) を構成する。この SQUID に囲まれる超伝導ループ内の磁束が完全にゼロだと考えて、仮に1つの接合における位相を合わせてみる。このときもう1つの接合における位相は、2つの超伝導体の対称性が違うため  $\pi$  (180度) だけずれてしまいエネルギー的には不利な状態になる。むしろループ内に磁束が  $\frac{1}{2}\Phi_0$  だけ入った状態の方が2つの接合における位相のつじつま合わせができて、エネルギーが低くなる。つまり、同じ対称性をもつ超伝導体で構成した SQUID と外部磁場に対するエネルギー的安定点がずれる。このずれは接合に電圧を発生させないで流しうる超伝導電流の最大値  $I_m$  の変化として検出できる。同図(b)は同種の超伝導体で作った SQUID の  $I_m$  の外場に対するレスポンスであり、図の(c)は  $d$  波超伝導体と  $s$  波超伝導体の SQUID に期待されるレスポンスである。これは、銅酸化物高温超伝導体の対称性を決めようとして考案された方法であるが、結果はほぼ  $d$  波を支持しているようである。なお、コーナー SQUID の代わりに結晶粒界を用いて、そこに捕捉されている磁束量を測るなど、超伝導秩序パラメータの位相を調べる他の実験もいくつか試行されており、中には  $s$  波を支持する結果を得ている例もある。

このような、エキゾチックな実験は、高温超伝導の研究以外にはまだ用いられた例がないようである。他の超伝導体におけるデータとも比較することができれば、実験手段としてももう少し確立したものとなるであろう。

## 8.6. 磁場中でみられるエキゾチックな超伝導状態

磁場中では、超伝導秩序パラメータは空間的変調を受ける。単純な例が、磁束線格子を組む混合状態である。その混合状態にも異常な様相がいくつか見いだされている。最近の話題の中から、銅酸化物高温超伝導体の混合状態、多重超伝導相図、FFLO 状態 の3つを紹介しよう。

### 6・1 銅酸化物高温超伝導体における混合状態

図9は、銅酸化物高温超伝導体の磁場中相図である。ゼロ磁場での電気抵抗は、 $T_c$  で急激に減少して超伝導転移は明確に定義できる、磁場をかけると転移の幅が急に広がる。このため、従来の第2種超伝導体では常伝導状態と超伝導状態の境界としてはっきりと定義できていた上部臨界磁場  $H_{c2}$  が、統計力学的な相転移と言えるかどうか怪しくなっている。問題の銅酸化物は  $\text{CuO}_2$  の2次元面をもつ層状構造である。その層に垂直に磁場をゼロから順次強くしていったとき、マイスナー状態が終わる下部臨界磁場  $H_{c1}$  を越すとまず従来のような磁束線格子構造が現れる。さらに磁場を強くしていくと、磁束線は非常に動きやすくなって、磁化曲線からもヒステリシスが消える。この点を irreversibility field  $H^*$  と呼ぶ。実は、磁場中で電気抵抗がゼロになるのは、この  $H^*$  以下である。 $H^*$  以上では、いわば自由に動き得る磁束線の液体状態と見なすことができる。この意味で、 $H^*$  磁束線の融解点（あるいは凝固点）とも言える。逆に、磁場を強い方から下げていったとき、 $H^*$  で磁束線は固化するのであるが、その際、三角格子を組まずに液体状態の乱れたままの状態で凍結すれば、磁束線のガラス状態（磁束ガラス）になる。

磁束線そのものも、試料中をまっすぐ貫いているわけではなく、曲がりくねっている可能性も議論されている。さらに、Bi系やTl系のような2次元性の強い試料では、磁束線としてのつながりも層間で切れて、 $\text{CuO}_2$  面に局在した渦電流に支えられるパンケーキ状の磁束が面内で動いている状態も実現しているようである。磁束の動きあるいは  $H^*$  の制御は、応用を考える上で極めて重要である。この混合状態の研究は、基礎的にも、準2次元系における超伝導秩序パラメータの空間的・時間的ゆらぎの問題として統計物理学的意味も大きい。

### 6・2 $\text{UPt}_3$ における多重超伝導相

$p$  波対が確認されている超流動  $^3\text{He}$  には、異方的なA相（ABM 状態）と等方的なB相（BW 状態）の2相があり、磁場中でA相からさらに  $A_1$  相が分かれて、比熱のトビも2段になる。六方晶の  $\text{UPt}_3$  の超伝導転移点 ( $T_c \sim 0.5 \text{ K}$ ) でも比熱が2段のトビを示して秩序パラメータの異なる超伝導相の存在を示唆している。実際に、磁場中相図を描くと図10のようになっ

て、A, B, Cの3相が存在している。各相は、複素ベクトル( $\eta_1, \eta_2$ )で指定できる2成分の自由度をもつ秩序パラメータで記述可能である。最も重要な問題は、その基底関数の選び方で大きく2つに分かれている。一方はスピン3重項に、他方はスピンは1重項であるが軌道部分に内部自由度の起源を求めるものである。核磁気緩和の温度依存性  $T_1^{-1} \propto T^3$  は3重項を、 $\mu$ SR やナイトシフトにより測ったスピン磁化率が低温で小さくならないことなどは1重項をそれぞれ否定する実験データとなって矛盾に陥っている。UPt<sub>3</sub> でゼロ磁場でも  $T_c$  が2段になって秩序パラメータの縮退が解けているのは、 $0.02 \mu_B/U$  の小さい磁気モーメントによる反強磁性転移がすでに5 Kで起こっているためと考えられている。

### 6・3 $H_{c2}$ 近傍の異常と FFLO 状態の可能性

最近、六方晶の UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ( $T_c = 2$  K) や立方晶の CeRu<sub>2</sub> ( $T_c = 6.2$  K) などの磁場中の振る舞いにも多重超伝導相的な様相が見られることが報告されている。図11のように  $H_{c2}$  に近いある磁場  $H_a$  と  $H_{c2}$  との間で磁化曲線  $M(H)$  に  $H_a$  よりずっと下の  $H^*$  でいったん消えたヒステリシスが顕著に現れるなど、 $H_a$  以下の状態とは様々な物理量に違いが見られる。 $M$  以外にも、磁化率  $\chi$ , 音速  $v$ , 磁歪  $\Delta l(H)$  などの物理量が、 $H_a$  以下とは異なった磁場依存性を示したりする。これらの物質に共通する性質は、スピン磁化率が大いことである。しかし、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> は  $T_N = 14.2$  K で反強磁性転移をおこすが、CeRu<sub>2</sub> ではまだ磁気転移は観測されていない。この振る舞いは、UPt<sub>3</sub> のような多重超伝導相によるものか、磁束のピン止め機構が変わったことからくる磁化のピーク効果の1つなのか（この場合でもその機構そのものの同定が必要である）様々な見方がある。その中でも有力で興味深い機構が、FFLO 状態の出現に起源を求めるものである。

Fulde と Ferrell (1964) は、高磁場中で、超伝導凝縮エネルギーを部分的に犠牲にしてもスピン分極によるエネルギーを下げられれば、全体として自由エネルギーの極小状態が存在し、それを可能にする候補の1つとして  $\Delta(z) = \Delta_0 e^{iQz}$  で表せるような磁場  $H$  に平行な  $z$  方向に位相を変調した秩序パラメータを考えた。一方、Larkin と Ovchinnikov は実空間で node のある  $\Delta = \Delta_0 \cos(Qz) = \frac{1}{2}\Delta_0 \{e^{iQz} + e^{-iQz}\}$  の方がエネルギー的に安定であると考えた。この状態を FFLO 状態とよぶ。最近 Tachiki はこの FFLO 状態に対して次のようなモデルで具体的に計算を進めている。まず、 $z$  方向に  $Q$  できる波長で並ぶ node 面、つまり  $\Delta = 0$  となる  $xy$  面の層状構造を考え、その層に垂直に磁束線を入れて、自由エネルギーの低くなる状態を調べる。その結果、磁束線は node 面で切断されてフレキシブルになる。高温超伝導体におけるパンケーキ型磁束に似た状態である。切断された磁束線分は node 面に沿って動きうるが、ピン止め中心に対して面ごとにエネルギーの低い配置をとれるので、かえって安定になる。すなわち、FFLO 状態になると collective pinning が有効に働くようになる。

このアイデアを当てはめれば、上記の  $H_a$  と  $H_{c2}$  の間の異常な振る舞いが説明できないかというのである。ここでは詳しい説明は省略するが、 $H_a$  における状態転移の振る舞いや他の

性質も このアイデアを支持する実験データはいくつかある。図1 2は、 $H_a(T)$  も書き入れた  $\text{CeRu}_2$  の超伝導相図である。しかし、FFLO 状態の出現は  $0.55T_c$  以下の低温でのみ起こると予想する理論計算があり、これが争点の1つになっている。

## § 7. おわりに

超伝導秩序パラメータを切り口にして、超伝導研究でいま話題になっているいくつかの問題を取り上げてみた。時間に追われ推敲も充分ではなく、また風呂敷を少し広げすぎたためうわすべりになってしまったことを反省している。夏の学校での実際の講義では、もう少しまとまりのある話ができればと考えている。

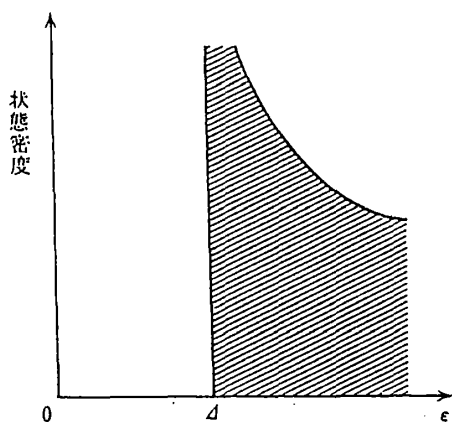


図1 準粒子状態密度でみたエネルギーギャップの構造

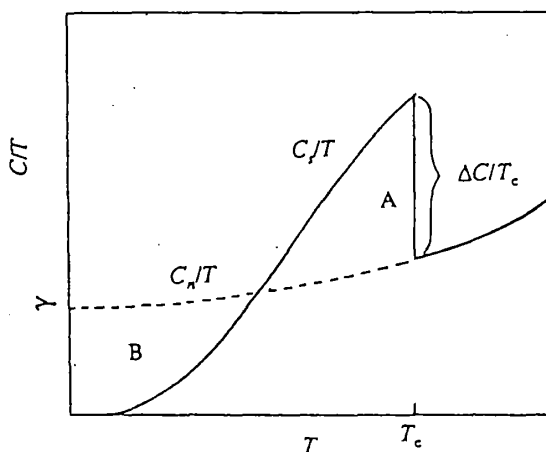


図2 超伝導体の比熱 (BCS)

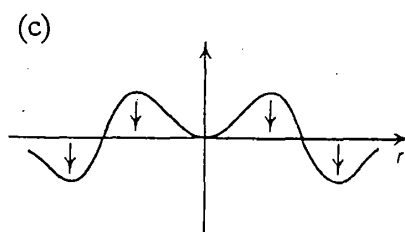
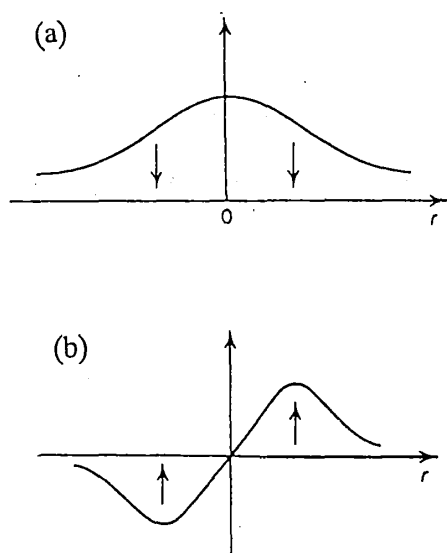


図3 (a)  $s$  波対, (b)  $p$  波対, (c)  $d$  波対の電子の空間分布

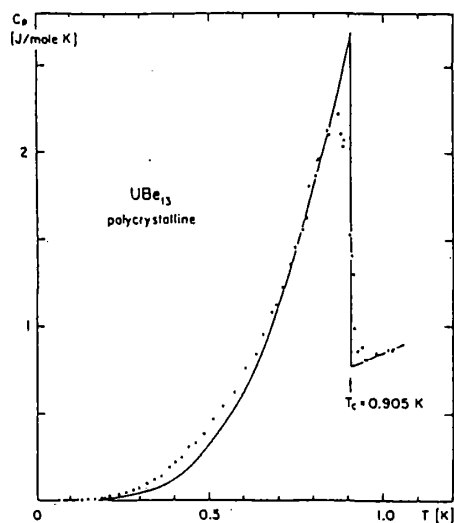


図4  $\text{UBe}_{13}$  比熱 (実線は $T^3$ )  
(H.R.Ott *et.al.*)

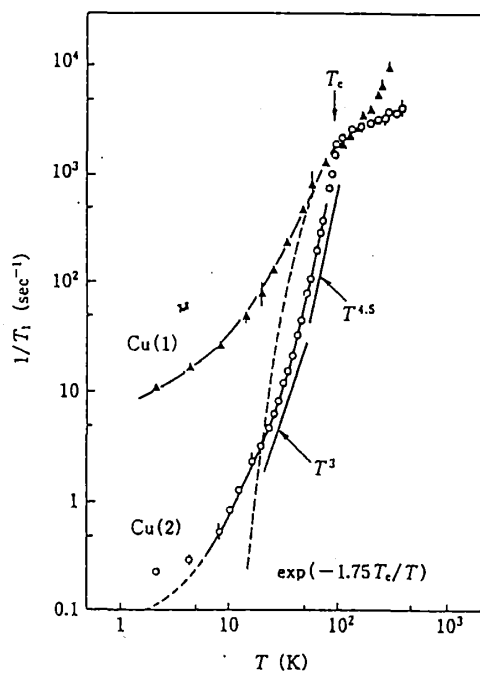


図6 YBCO の磁気緩和時間  $T_1$  の  
温度依存性(H.Takigawa *et.al.*)

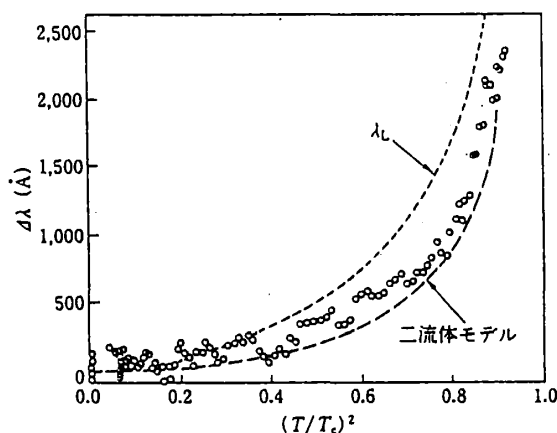


図5 高温超伝導体 YBCO の磁場  
の侵入深さ(Krusin-Elbaum *et.al.*)

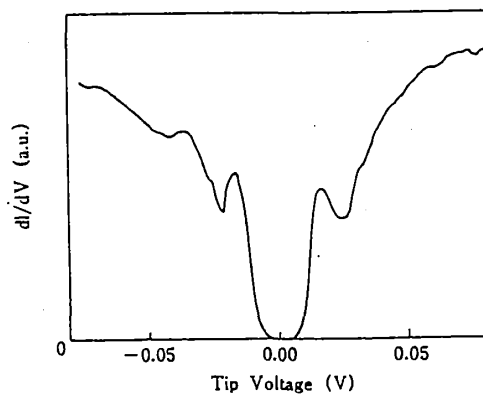


図7 YBCO のトンネルスペクトル  
(T.Hasegawa *et.al.*)

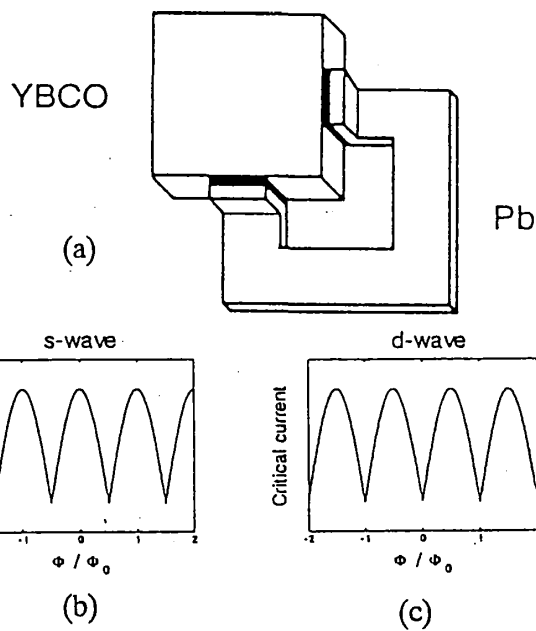


図8(a)コーナー SQUID とその  
(b)  $s$  波 (c)  $d$  波の時の応答

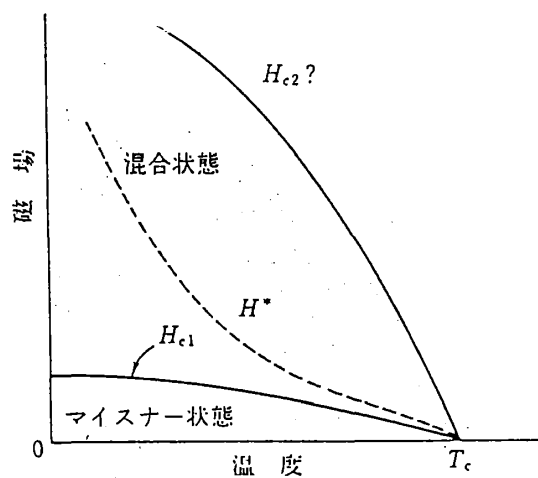


図9 導酸化物超伝導体の混合状態

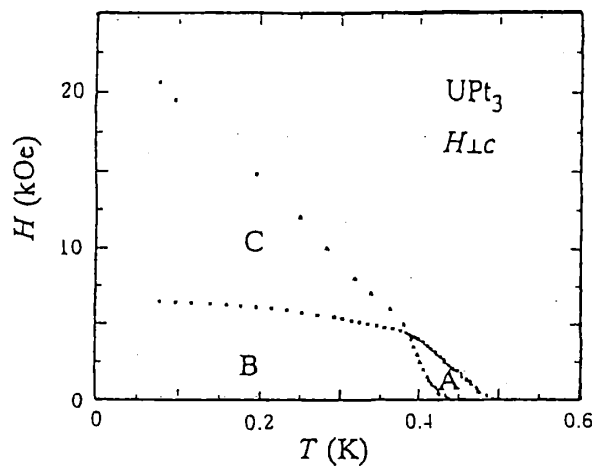


図10  $\text{UPt}_3$  の多重超伝導相図  
(S.Adenwalla *et.al.*)

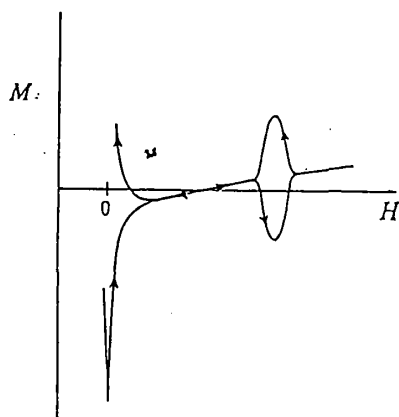


図11  $H_{c2}$  近傍で見られる  
異常な磁化のヒステリシス

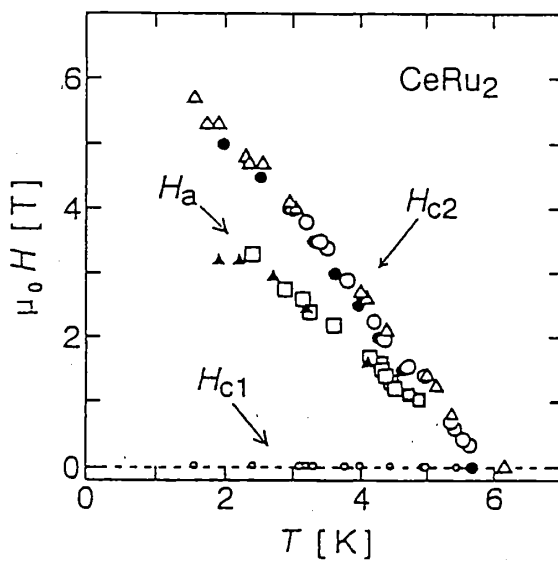


図12  $\text{CeRu}_2$  異常超伝導相図  
(H.Goshima *et.al.*)