スピン３重項超伝導における新しいタイプの時間反転対称性の破れ

三　宅　和　正*

New Type of Time-Reversal Symmetry Breaking in Spin-Triplet Superconductivity

Kazumasa MIYAKE*

It is discussed that an extra magnetization is induced by an onset of the equal-spin-pairing of spin triplet superconductivity if the energy dependence of the density of states of quasiparticles exists in the normal state. It turns out that the effect is observable in Sr_2RuO_4 due to the existence of van Hove singularity in the density of states near the Fermi level, explaining the extra contribution in the Knight shift reported by Ishida *et al*. It is also quite non-trivial that this effect exists even without external magnetic field, which implies that the time reversal symmetry is spontaneously broken in the spin space.

１．は　じ　め　に

平成26年度の研究計画は「超伝導発現機構の多様性に関する理論的研究」であった．それに向けて，いくつかの可能性を検討した．

1）平成25年度までの銅酸化物高温超伝導体における電荷移動ゆらぎ超伝導機構の可能性の検討を行い，銅酸化物の基本モデルであるd-pモデルは，$CeCu_2(Si,Ge)_2$系で実現していることが確認されたCeの価数転移の量子臨界現象と同様に，d-p電荷移動の臨界点を保有し臨界価数ゆらぎを内包することが分かった．平成26年度は，C. M. Varmaらにより提案されている「ループカレント秩序」の存在を[1]，電子相関を充分に取り込んだ理論にもとづいて示すことができた（論文準備中）．

2）平成25年度までの研究で，主量子数**n**の大きな原子軌道は空間的に広がっており，そのような電子を含むイオンでは（通常は大きな効果をもたない）ペアホッピング相互作用が重要となり，その多体効果でns電子の$(ns)^1$状態が排除されて，その結果$(ns)^0$状態と$(ns)^2$状態の縮退が生じて，電荷近藤効果が生じることがわかった[2,3]．これは不純物モデルにもとづいた議論であるが，平成26年度の研究により格子系に拡張する見通しが得られた．

3）^{3}He-A相，Sr_2RuO_4など軌道運動に起因する固有角運動量や固有磁気モーメントの大きさを2次元正方格子上のモデルに対する数値計算によって求めた（論文準備中）．

2015年3月2日 受理
*豊田理化学研究所フェロー

この研究報告では，当初の研究計画では想定しなかった，Sr_2RuO_4などで実現するスピン3重項超伝導状態において，スピン自由度に起因する新しいタイプの時間反転対称性の破れが生じることを示した理論について紹介する[4]．

２．超伝導状態の記述：スピン１重項＆スピン３重項

この節では，後で必要となる超伝導状態の基本的性質に関する「理論ミニマム」についてまとめておく．

2.1. スピン１重項超伝導状態

先ず，スピン1重項ペアの場合を考える．そのとき，クーパーペアのスピン状態は$(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$で与えられ，準粒子に対する有効相互作用ハミルトニアンは

$$H_{pair} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} a^\dagger_{\mathbf{k}\uparrow} a^\dagger_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \tag{1}$$

と与えられる．ここで，$a^\dagger_{\mathbf{k}\uparrow}$は，波数**k**，スピン↑をもつ準粒子の生成演算子を，†がないのは消滅演算子を意味する．超伝導ギャップ$\Delta_{\mathbf{k}}$は，次のギャップ方程式を満たすように定まる．

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T} \tag{2}$$

ここで，$E_{\mathbf{k}}$は，波数**k**をもつ超伝導状態での準粒子の励起エネルギーであり，Fermi準位から測ったノーマル状態の準粒子のエネルギー$\xi_{\mathbf{k}}$を用いて

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi^2_{\mathbf{k}} + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \tag{3}$$

と表せる．

超伝導状態と（仮想的）ノーマル状態での基底状態エネルギーの差ΔEは

$$\Delta E \simeq -\frac{1}{2} N_F \langle |\Delta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{FS} \tag{4}$$

で与えられる．ここで，フェルミ準位近傍での（スピン当たりの）準粒子の状態密度$N_F(\xi)$はフェルミ準位でのそれで近似できるものとし，$\langle \cdots \rangle_{FS}$はフェルミ面での平均を表す．

式(1)に現れる$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$はペア相互作用の強さを表し，相互作用が準粒子間距離のみに依存するときは，そのFourier成分$v_{\mathbf{q}}$を用いて，$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}=v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$と表せる．式(2)より，超伝導ギャップ$\Delta_{\mathbf{k}}$の$\mathbf{k}$–依存性は，ペア相互作用$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$のそれで決まることが分かる．狭い意味でのBCS理論では[5]，$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \equiv -V_0$はFermi準位近傍で$\mathbf{k}$–依存性をもたないため，式(2)で決まるギャップも$\mathbf{k}$–依存性がない定数Δとなり，式(3)で与えられる励起エネルギーは，$E>\Delta$である．そのため，励起状態密度$N_s(E)$は，$0<E<\Delta$に対して，$N_s(E)=0$である．このため低温（$T \ll \Delta$）での物理量は，$e^{-\Delta/T}$のように指数関数的な振舞いを示すことになる．

一方，$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$が$\mathbf{k}$–空間のある面［あるいは線］の上でゼロになるような$\mathbf{k}$–依存性をもつと，その面とFermi面（$\xi_{\mathbf{k}}=0$で与えられる）が交差する場合には，励起エネルギーEはその交差線［交点］の上でゼロになる．そのため，励起エネルギーはゼロから連続的に分布する．そして，低エネルギー励起（$E \ll T_c$）に対して，$N_s(E) \sim (E/T_c)\mathrm{N}_F$, $[(E/T_c)^2 \mathrm{N}_F]$となるのである．このようなギャップをPolar型［Axial型］と呼ぶ．これらの場合には，低温での物理量は一般にベキ的な温度依存性（$\propto T^n$）を示す．ベキ指数nはギャップの型および物理量により異なり，Table 1のようにまとめられる．

Table 1 熱力学的物理量の$T \ll T_c$での温度依存性．ここで，$1/(TT_1)$（NMR縦緩和率），C_{el}（：電子比熱），λ（磁場侵入長），χ_s（スピン1重項の場合のスピン磁化率）．

	$1/T_1$	C_{el}	$1-\lambda^2(0)/\lambda^2(\mathrm{T})$	χ_s
BCS型	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$	$e^{-\Delta/T}$
Polar型	T^3	T^2	T	T
Axial型	T^5	T^3	T^2	T^2

2.2. スピン3重項超伝導状態

スピン3重項では，クーパーペアのスピン状態は$|\uparrow\uparrow>$, $|\downarrow\downarrow>$, $(|\uparrow\downarrow> + |\downarrow\uparrow>)/\sqrt{2}$の3つが一般には可能である．そのため，超伝導ギャップはスピン空間（$\uparrow, \downarrow$）の2×2の対称行列でつぎのように表される．

$$\hat{\Delta}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \tag{5}$$

ここで，$\mathbf{d}=(d_x, d_y, d_z)$はd–ベクトルと呼ばれ，スピン空間の回転に対してベクトルの性質をもつ（一般には複素数）[6]．準粒子の励起エネルギー$\hat{E}_{\mathbf{k}}$も2×2の行列となり，

$$\hat{E}_{\mathbf{k}} = [\xi_{\mathbf{k}}^2 + \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}]^{1/2} \tag{6}$$

で与えられ，その固有値は

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} \equiv [\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|]^{1/2} \tag{7}$$

となる．

(7)式より，$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) = 0$のとき，励起エネルギーは（時間反転に関する）2重縮退をもつことがわかる．そのとき，$\hat{\Delta}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}}$と$\hat{E}_k$は単位行列に比例し，ギャップはユニタリー状態にあるという．$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \neq 0$のときは，非ユニタリー状態にあるという．この場合は自発的に2重縮退は破れている．すなわち，時間反転の対称性も破れている．

2.3. スピン磁化率

さて，クーパーペアのスピン状態を直接反映する物理量はスピン磁化率χ_sである．スピン1重項の場合，分極を起こすためにはペアを壊す必要があるため，弱い磁場のもとでは熱的に壊れたペアしかスピン分極に寄与できない．そのため，$T<T_c$でχ_sは減少しT=0Kでゼロに近づく．低温での温度依存性はTable 1のようになる．

スピン3重項の場合は，もう少し事情は複雑である．すべての波数$\mathbf{k}$に対して式(5)の$d_z(\mathbf{k})=0$とすることが可能なとき（Equal Spin Pairingの頭文字をとってESPペアと呼ぶ），ペアを壊すことなくスピン分極を作れるので，χ_sは低温までノーマル状態の値のままである．一方，どのようにスピン空間を回転しても式(5)の$d_z(\mathbf{k})$が消えずに残るときは，超伝導転移温度（T_c）以下でχ_sの減少が見られる．d_z成分は$(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$というスピン構造をもつために，1重項と同様にスピン分極に寄与できないからである．しかし，$|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$の成分からの寄与の分だけ，$T \to 0$でも$\chi_s$はゼロにならない．

結晶が反転対称中心（CIS, Center of Inversion Symmety）をもつ場合には（現実にはこの場合が多いのであるが），スピン1重項ペアとスピン3重項ペアは混じることはない．超伝導ギャップ関数$\Delta_{\mathbf{k}}$は結晶群の既約表現であり，CISがあるときは$\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$に関する偶奇性で分類される．$\Delta_{\mathbf{k}}$はクーパー対の波動関数$\phi_{\mathbf{k}}$と同じ変換性をもち，Pauli原理によって，スピン1重項ペアは$\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$（相対座標の入れ替えに対応）に対して偶であり，スピン3重項ペアは奇であるので，混じることはないのである．一方，CISがないときには，スピン1重項ペアとスピン3重項ペアは一般に混じりあう．2004年にCISをも

たない重い電子系物質$CePt_3Si$が[7]，2005年に$CeRhSi_3$が超伝導を示すことが発見され[8]，その後重い電子系以外にも多くのCISをもたない系での超伝導が発見されている[9]．

3．ESP状態での自発的時間反転対称性の破れ：直観的描像

スピン3重項状態にある超流動・超伝導の性質は，1972年に発見された超流動^{3}He以来集中的に議論され，基本的な様相は解明されたといえる[6]．一方，Sr_2RuO_4は転移点より低温側で（磁化率に比例する）NMRのナイトシフトがほとんど変化しないので[10]，ESP状態のスピン3重項超伝導だと考えられてきたが[11, 12]，ごく最近，ナイトシフトが転移点より低温側で僅かに（2%程度）増大する現象が報告された[13]．また最近，Sr_2RuO_4の上部臨界磁場H_{c2}が常磁性効果および低温高磁場領域で弱い一次転移的振る舞いを示すことから[14]，スピン1重項状態にあるのではないかと疑う人たちがいる[15, 16]．

しかし，ナイトシフトが転移点より低温側で（僅かではあるものの）増大するという現象はスピン1重項シナリオでは理解不能である．したがって，このナイトシフト増大の現象を理論的に解明することは重要なテーマである．以下では，従来は無視されてきた準粒子の状態密度のエネルギー依存性の効果を取り込むことによって，スピン3重項ESP状態の秩序状態の発達に伴って「余分の磁化」が発生する現象として理解できることを理論的に議論する．この効果は普遍的に存在するものではあるが，通常は観測にかからないほど小さなものである．しかし，Sr_2RuO_4ではノーマル状態の状態密度がVan Hove異常による大きなエネルギー依存性をもつために，観測可能な大きさとなることが示せる[4]．

この「余分の磁化」の物理的起源は比較的単純に理解できる．Fig. 1に示すように，準粒子の（ノーマル状態での）状態密度$N(\xi)$はフェルミ準位（$\xi=0$）近傍で一般にエネルギー依存性をもつので，磁場（H）下では↑-スピンのフェルミ準位近傍での状態密度$N_\uparrow(\xi)$と↓-スピンのそれ$N_\downarrow(\xi)$とは一般に異なる．すると，↑-スピンで構成されるクーパーペアの自由エネルギーの得と↓-スピンのそれとは異なることになり，自由エネルギーを更に得するように，↑-スピンのクーパーペアと↓-スピンのそれとの割合を変える（再構成する）ことになるだろう．したがって，$N(\xi)$のξの1次項の符号によって「余分の磁化」が増大したり減少したりする．この効果は，40年前Takagiによって，超流動^{3}He-A相の2次相転移点で磁化率が僅かな不連続を示す効果として予言された[17]．Takagiは同時にこの論文で，（$H\neq0$で生じる）↑-スピンだけがクーパーペアを形成するA1相において，Hの大きさに依存しない磁化が存在することも予言した．この「余分の磁化」は通常の一般化したBCS理論では考慮されない効果である．

一方，Takagi理論では，↑-スピンと↓-スピンの両方がクーパーペアを形成するA相（A2相）に入ると「余分の磁化」は急速に消滅することを予言した．というのは，Takagi理論では，ノーマル状態にある準粒子と↑-スピンだけがクーパーペアを形成するA1状態の準粒子との間での移動（再構成）は考慮されているが，超流動状態における↑-スピン成分と↓-スピン成分の間での移動（再構成）は考慮されていなからである．以下では，Takagi理論の精神を継承しつつ，ESP状態において「余分の磁化」がどのようにして生じるかについて，より広い観点から議論する．

以下の論考では，無磁場（$H=0$）でのノーマル状態の準粒子の状態密度$N(\xi)$はフェルミ準位（$\xi=0$）近傍で

$$\mathrm{N}(\xi) \simeq N_F + \mathrm{A}\xi \tag{8}$$

で与えられると仮定する．すると，磁場下（$H\neq0$）での，↑-スピンの状態密度$N_\uparrow(\xi)$と↓-スピンのそれ$N_\downarrow(\xi)$はFig. 1のように分離する．ここで，化学ポテンシャルμのシフトは，$O(\mu_B H/\varepsilon_F^*)^2$の程度の小さなものなので無視する（$\varepsilon_F^*$は準粒子の有効フェルミエネルギー）．

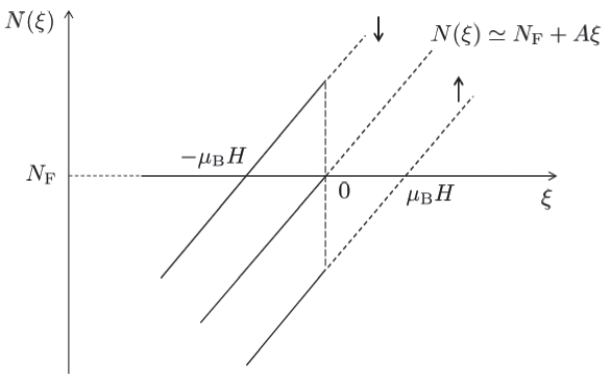

Fig. 1. フェルミ準位近傍の準粒子の状態密度$N(\xi)$：無磁場（$H=0$）と有限磁場（$H\neq0$）の場合．実線は占有状態，破線は非占有（空）状態を表す．

4．基底状態（$T=0K$）の議論

最初に，式(4)を用いて，基底状態の場合を議論する．マジョリティ(↓)スピンとマイノリティ(↑)スピンのESPの基底状態での凝縮エネルギーの差δE_{cond}を以下のように定義する．

$$\Delta E_{cond} = \left[-\frac{1}{2}N_{F\downarrow}\Delta_\downarrow^2 - \left(-\frac{1}{2}N_{F\uparrow}\Delta_\uparrow^2\right)\right] \times \frac{1}{2}. \tag{9}$$

ここで，↓スピンおよび↑スピンの準粒子バンドのフェルミ準位での状態密度は

$$N_{F\downarrow} \equiv N_F + A\mu_B H \tag{10}$$

および

$$N_{F\uparrow} \equiv N_F - A\mu_B H \tag{11}$$

であり，$\Delta_\downarrow$および$\Delta_\uparrow$は，それぞれ，超伝導ギャップの↓スピン成分および↑スピン成分を表す．両スピン成分の状態密度の表式，(10)および(11)，および，超伝導ギャップに対する弱結合の表式，

$$\Delta = \varepsilon_c^* \exp(-1/VN_F)$$

を用いると，式(9)のδE_{cond}は

$$\Delta E_{cond} = -\frac{1}{4}(\varepsilon_c^*)^2 \left\{ (N_F + A\mu_B H) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F + A\mu_B H)} \right] - (N_F - A\mu_B H) \exp\left[-\frac{2}{V(N_F - A\mu_B H)} \right] \right\} \tag{12}$$

と書ける．すると，$H=0$での微係数$\partial(\delta E_{cond})/\partial H$は

$$\left(\frac{\partial(\delta E_{cond})}{\partial H} \right)_{H=0} = -\frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) \tag{13}$$

のように与えられる．したがって，磁場Hに関して1次の範囲で，δE_{cond}は

$$\delta E_{cond} \simeq -\frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) H \tag{14}$$

で与えられる．

Fig. 1に示すように$A>0$であれば，$\delta E_{cond}<0$であり，↓-スピンペアの方が↑-スピンペアより低いエネルギーをもつことになる．この計算は，↓-スピンと↑-スピンの電子数はノーマル状態のそれらと同じであるという制約の下で行われたものである．しかし，この制約を緩和すると，クーパーペアを形成する電子は↑-スピンバンドから↓-スピンバンドに移動して凝縮エネルギーを稼ぎ，その結果，「余分の磁化」が生じることが期待される．

この「余分の磁化」を評価するために，先ず，無磁場($H=0$)の場合に何が起こるか考える．凝縮エネルギーの差に関する式(14)は，クーパーペアが↑-スピンバンドから↓-スピンバンドにか仮想的に移動して仮想的磁化δmが生じた場合にも，式(14)のHを$\delta m/\chi$で置き換えれば，有効である（ここで，χはノーマル状態での磁化率）．すなわち，Fig. 1のように$A>0$であれば，仮想的磁化δmは，(Hを$\delta m/\chi$で置き換えた）式(14)で与えられるエネルギーの利得を生み出す．一方，仮想的磁化δmによる磁場のエネルギーの増加（スピン分極にともなう運動エネルギーの増加）は，$(\delta m)^2/2\chi$で与えられる．したがって，仮想的磁化にともなう全エネルギーの変化分$\Delta E(\delta m)$は，つぎの式で与えられる．

$$\Delta E(\delta m) \simeq -\frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) \frac{\delta m}{\chi} + \frac{(\delta m)^2}{2\chi}. \tag{15}$$

これを最小化するようにδmを決めると

$$\delta m \simeq \frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) \tag{16}$$

となる．このことは，無磁場（$H=0$）でも自発的に磁化が生じることを意味する．すなわち，時間反転対称性が自発的に破れるのである．もちろん，イジングモデルの強磁性発生の場合と同様で，自発磁化は正と負の両方が可能である．すなわち，$-\delta m$の仮想的磁化が生じるとして，上記の議論をすれば，負の自発的磁化が得られることになる．いずれにせよ，自発的磁化が逆向きのスピンをもつESP状態にあるクーパーペアの間の移動によって凝縮エネルギーを稼ぐことが本質的な点である．

この誘起された「余分の磁化」は，Fig. 1のように$A>0$であれば，有限の磁場下（$H\neq 0$）でも存在する．実際，磁化が磁場下EPS状態での従来型の磁化m（以下で議論）に加えて，クーパーペアの移動にともなう余分の磁化δmが生じた場合の全エネルギー$E(m+\delta m)$は

$$E(m+\delta m) = E(m) - \frac{N_F}{2} \Delta^2 \frac{A\mu_B}{N_F} \left(1 + \frac{2}{VN_F} \right) \frac{\delta m}{\chi} + \left[\frac{(m+\delta m)^2}{2\chi} - \frac{m^2}{2\chi} \right] - \delta m H \tag{17}$$

で与えられる．ここで，第1項は磁化mを与える磁場Hの下での従来型の凝縮エネルギーを，第2項はクーパーペアの移動によって生じる磁化の変化$m \to m+\delta m$にともなうエネルギーの利得を，第3項は余分の磁化にともなう磁場のエネルギーの増加分を，最後の項は余分の磁化にともなうゼーマンエネルギーの利得を表す．以下で示すように，式(17)の右辺第1項の具体的な形は式(21)で与えられる．そこでは，磁場の効果は，式(10)および式(11)で与えられる，ノーマル状態の状態密度の磁場依存性を通してのみ考慮されている．式(17)の右辺第2項は式(14)の表式で磁場Hを（「余分の磁化」δmに対応する）“磁場”$\delta m/\chi$に置き換えることで得られる．式(17)で与えられる全エネルギー$E(m+\delta m)$をδmについて最小化することにより式(16)の関係が得られることは容易に分かる．通常のESP状態では，$O[(\Delta/\varepsilon_F^*)^2] \ll 1$を無視する精度で，$m=\chi H$の関係が成り立つからである．$O[(\Delta/\varepsilon_F^*)^2]$のオーダーの補正を考慮しても，式(16)であたえられるδmへの補正は$O(\mu_B H/\varepsilon_F^*) \ll 1$のオーダーにしかならない．

式(8)において状態密度$N(\xi)$のエネルギー依存性を表す係数Aの大きさを決める無次元パラメタaを

$$\mathrm{A}=N_F\frac{a}{\varepsilon_F^*} \tag{18}$$

により導入する．一般に$a\sim O(1)$であり，$N(\xi)$の$\xi=0$での傾きの大きさを表す．磁場Hの下でのノーマル状態での磁化m_nは

$$m_n\simeq\frac{2\mu_B^2N_F}{1+F_0^a}H \tag{19}$$

と表せる．ここで，F_0^aは磁化率の補正を与えるフェルミ液体パラメタである．したがって，δmとm_nの比は

$$\frac{\delta m}{m_0}=\frac{1}{4}\frac{a\Delta^2}{\mu_BH\varepsilon_F^*}\left(1+\frac{2}{VN_F}\right)(1+F_0^a) \tag{20}$$

となる．

もちろん，上で議論した「↓-スピンと↑-スピンのクーパーペアの間の移動」を考慮しない場合に現れる「従来型」の磁化m_sも存在する．これは基底状態の凝縮エネルギーE_{cond}に含まれる状態密度のH依存性のみを通じて現れるもので，種々の場合に議論されている[18]．実際，E_{cond}は

$$E_{cond}=-\frac{1}{4}(\varepsilon_c^*)^2\left\{(N_F+A\mu_BH)\exp\left[-\frac{2}{V(N_F+A\mu_BH)}\right]\right.$$
$$\left.+(N_F-A\mu_BH)\exp\left[-\frac{2}{V(N_F-A\mu_BH)}\right]\right\} \tag{21}$$

で与えられるので，磁化m_sはこれをHで微分することにより，

$$m_s\equiv-\frac{\partial E_{cond}}{\partial H}\simeq\frac{N_F}{2}\Delta^2\frac{A\mu_B}{N_F}\frac{4}{(VN_F)^2}\frac{A\mu_BH}{N_F} \tag{22}$$

となる．これを導くとき，$O[(A\mu_BH/N_F)^2]$のオーダーの項を無視した．このm_sは式(16)で与えられるδmに比べると$A\mu_BH/N_F=a\mu_BH/\varepsilon_F^*\ll1$だけ小さな量であるので，無視してよい．

5．超伝導転移点近傍（GL 領域）の議論

つぎに，超伝導転移点近傍（いわゆる，Ginzburg-Landau 領域）について議論する．そこでは，Ginzburg-Landau（GL）型の自由エネルギーを用いた議論が便利である．GL 領域では，基底状態でのエネルギー差E_{cond}，(12)，に対応する自由エネルギーの差，$\delta F_{cond}\equiv F_{cond}^{(+)}-F_{cond}^{(-)}$，はつぎのように与えられる[6]．

$$\delta F_{cond}=-\frac{K}{4}\left[(N_F+A\mu_BH)(T_c^{(+)}-T)^2-(N_F-A\mu_BH)(T_c^{(-)}-T)^2\right]. \tag{23}$$

ここで，超伝導転移温度$T_c^{(\pm)}$は

$$T_c^{(\pm)}=\tilde{\varepsilon}_c^*\exp\left[-\frac{1}{V(N_F\pm A\mu_BH)}\right] \tag{24}$$

と与えられ，係数Kは$K\equiv8\pi^2/7\zeta(3)\simeq9.38$と定義される（$\zeta(x)$はRiemannの$\zeta$関数）．基底状態（$T=0$K）の場合に式(14)を導いたのと同様の計算によって，

$$\delta F_{cond}\simeq-\frac{K}{2}N_F\frac{A\mu_B}{N_F}\left[(T_c-T)^2+\frac{2T_c(T_c-T)}{VN_F}\right]H \tag{25}$$

が得られる．GL 領域（$T\lesssim T_c$）では，[‥‥]の中の第1項は第2項に比べて無視できるので，基底状態（$T=0$K）の場合の式(16)に対応して，「余分の磁化」δmは

$$\delta m\simeq K\ N_F\frac{A\mu_B}{N_F}\frac{1}{VN_F}T_c(T_c-T) \tag{26}$$

と与えられる．したがって，式(20)に対応して，δmとm_nの比は

$$\frac{\delta m}{m_n}=\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}\frac{aT_c(T_c-T)}{\mu_BH\ \varepsilon_F^*}\frac{1}{VN_F}(1+F_0^a) \tag{27}$$

となる．

式(26)で与えられる結果は，Takagi 論文で与えられた「^{3}He-A1 相での余分の磁化」の結果とコンシステントである．すなわち，Takagi 論文の eq.(4)は「余分の磁化」を

$$M_I-\mathrm{M}_n=N_F\,T_c\mu_B\eta(t+\eta h)/2\beta \tag{28}$$

のように与えている[17]．Takagi 論文のパラメタと本論文のそれらとの間の関係は

$$t\equiv\frac{(T_c-T)}{T_c},\ \eta\equiv\frac{AT_c}{V(N_F)^2},\ h\equiv\frac{\mu_BH}{T_c} \tag{29}$$

であり，本論文ではいわゆる「フィードバック効果」を考えていないので，$(1/\beta)=$Kである．2倍の違いは，Takagi 論文の eq.(4)では A1 相（↑-スピンだけがクーパーペアを構成）を考えているのに対し，本論文では↓-スピンと↑-スピンの両方が ESP 状態のクーパーペアを構成しており，クーパーペア間の移動を考慮していることに起因している．

Takagi 論文では，↓-スピンと↑-スピンの両方がクーパーペアを構成する A 相（A2 相）では，外部磁場$H(h)$

に依存しない「余分の磁化」が消滅している（Takagi論文eq.(5)参照）[17]．その理由は，クーパーペア間の移動が考慮されていないためだと考えられる．

磁化に対する「従来型」の磁化m_sは，基底状態の場合の議論と同様に，GL自由エネルギーF_{cond}の磁場（H）依存性を通して生じる．F_{cond}はGL領域で

$$F_{cond} = -\frac{K}{4}\Big[(N_F + A\mu_B H)\Big(T_c^{(\pm)} - T\Big)^2 + (N_F - A\mu_B H)\Big(T_c^{(-)} - T\Big)^2\Big] \qquad (30)$$

と与えられるので，「従来型の磁化」m_sはこれをHで微分することにより，

$$m_s \equiv -\frac{\partial F_{cond}}{\partial H} \simeq K N_F \frac{A\mu_B}{N_F}\frac{1}{(VN_F)^2}[2T_c(T_c - T) + TT_c]\frac{A\mu_B H}{N_F} \qquad (31)$$

となる．ここで，基底状態の場合と同様に，$O[(A\mu_B H/N_F)^2]$のオーダーの項を無視した．このm_sは式(26)で与えられるδmに比べると$A\mu_B H/N_F = a\mu_B \mathrm{H}/\varepsilon_F^* \ll 1$だけ小さな量であるので，$T=T_c$のごく近傍，$(T-T_c)/T_c < \mu_B H/\varepsilon_F^* \ll 1$，を除けば無視してよい．

この「従来型の磁化」m_sは，Takagi論文のA2相の磁化に対するeq.(5)と$(T\text{-}T_c)$に関してゼロ次の範囲で完全に一致する．実際，Takagi論文のA2相の磁化とノーマル相のそれとの差を与えるeq.(5)は[17]

$$M_{II} - M_n = N_F T_c \mu_B \eta^2 h/\beta \qquad (32)$$

で与えられるが，Takagi論文のパラメタと本論文のそれらとの間の関係は式(29)および$(1/\beta)=\mathrm{K}$で与えられることを考慮すると，式(31)の[･･･]の中の第2項だけを採ったものと一致している．

6．理論結果のまとめ

ここで，「余分の磁化」δmとノーマル状態での磁化m_nの比についての前節までの結果をまとめておく．$T=$0Kでの結果，(20)，と$T \lesssim T_c$での結果，(27)，は

$$\frac{\delta m}{m_n} = \begin{cases} \dfrac{1}{4}\dfrac{a\Delta^2}{\mu_B H\,\varepsilon_F^*}\left(1+\dfrac{2}{VN_F}\right)(1+F_0^a) & (T=0) \\ \dfrac{8\pi^2}{7\zeta(3)}\dfrac{aT_c(T_c-T)}{\mu_B H\,\varepsilon_F^*}\dfrac{1}{VN_F}(1+F_0^a) & (T \lesssim T_c) \end{cases}$$

のようにまとめて表せる．$T \lesssim T_c$では$\Delta^2 \simeq [8\pi^2/7\zeta(3)]T_c(T_c - \mathrm{T})$であるから，$T=0$と$T \lesssim T_c$は滑らかに繋がっていることが分かる．

7．Sr_2RuO_4のNMRナイトシフトの実験との関係

この節では，超伝導状態での物性[11, 12]およびNMRナイトシフトの様相[10, 13]が詳しく調べられているSr_2RuO_4の「余分の磁化」$\delta m/m_n$の値を見積もる．

磁場をc軸に印加したときの上部臨界磁場H_{c2}の値から，$T=$0Kの極限での超伝導コヒーレンス長ξ_0は，$\xi_0 \simeq$ 1050Åと評価される[11]．ξ_0と面内の格子定数a_ℓの比はBCS理論により評価すると

$$\frac{\xi_0}{a_\ell} = 1.1 \times 10^{-1}\frac{\varepsilon_F^*}{T_c} \qquad (33)$$

となる[20]．したがって，実験値，$\xi_0=$1050Åと$a_\ell=$3.87Åを用いると，ε_F^*/T_cは

$$\frac{\mathrm{T}_F}{T_c} \simeq 2.5\times 10^3 \qquad (34)$$

と評価される[20]．すなわち，準粒子の有効フェルミエネルギーε_F^*は

$$\varepsilon_F^* \simeq 2.5\times 10^3 T_c \simeq 3.8\times 10^3\ \mathrm{K} \qquad (35)$$

となる．$\tilde{\varepsilon}_c \sim \varepsilon_F^*$を仮定すると，超伝導の結合定数$VN_F$は

$$\frac{1}{VN_F} \simeq 7 \qquad (36)$$

と評価される．BCSの関係を用いると$T=$0Kでの超伝導ギャップは

$$\Delta \simeq 1.7\times T_c \simeq 2.6\ \mathrm{K} \qquad (37)$$

と与えられる．ランダウパラメタF_0^aは，ノーマル状態でのウィルソン比の実測値($\simeq$2)から，$F_0^a \simeq -0.5$であることが分かる[21]．

NMRナイトシフトの実験に用いられた磁場は，$H \simeq$ 1Tなので，$\mu_B H \simeq$ 0.67Kである．すると，式(20)で与えられる，$T=$0Kでの「余分の磁化」とノーマル状態での磁化の比，$\delta m/m_n$，は

$$\frac{\delta m}{m_n} \simeq 5.0\times 10^{-3}\times a \qquad (38)$$

と評価される．

つぎにパラメタaの値を評価する．自由電子モデルでは，学部の演習でやるように，$a=1/2$である．ところが，準2次元系のSr_2RuO_4ではvan Hove異常がフェルミ準位近傍にあることが知られており，aの値はかなり増大している．実際，フェルミ面を再現するようなタイトバインディングモデルによるγバンドの状態密度はFig. 2のように計算されていて[22]，フェルミ準位のごく近傍にvan Hove異常が存在する．この図から状態密度のフェルミ準位でのエネルギー微分の値を読み取り，$m^*/\mathrm{m}_{band} \simeq 5.5$であることを考慮すると[19]，パラメタ$a$の値は

$$a \simeq 3.6 \tag{39}$$

と評価される．ここで無視したαおよびβバンドからの効果もそれなりの寄与があるが，状態密度に占める割合はγバンドに比べると小さいので，その効果は結果を大きく変えるほどではないと期待される．そうすると，式(38)で与えられる，$T=0$Kの極限での比$\delta m/m_n$はほぼ2%となる．これはNMRナイトシフトで観測された超伝導転移点以下での磁化の増大の相対値[13]をほぼ再現する．

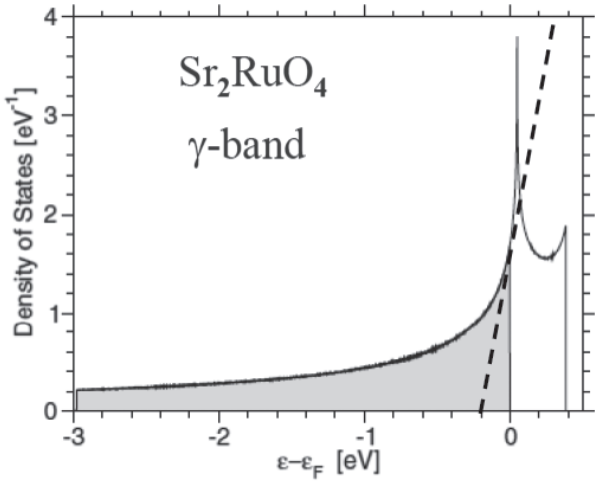

Fig.2. Sr_2RuO_4のγバンドの状態密度（Ref.22のFig. 41）．破線はフェルミエネルギー（$\xi \equiv \varepsilon - \varepsilon_F = 0$）での状態密度$N(\xi)$の接線を表す．

8．スピン3重項超伝導状態での時間反転対称性の破れの普遍性

式(16)および(26)で与えられる「余分の磁化」は外部磁場がないとき（$H=0$）にも存在する．このことは3節でも注意したように，自発的に時間反転対称が破れていて自発磁化が発生することを意味する．この時間反転対称性の破れは，Sr_2RuO_4のように正方対称に起因する超伝導オーダーパラメタの軌道部分の縮退から生じる，$(\sin k_x + i \sin k_y)$状態での時間反転対称性の破れとは別のものである[23]．この「自発磁化」は自発磁場を生じるが，その磁場の大きさδBは以下のように評価できる．

自由電子の分散を仮定すると，フェルミ準位での状態密度は$N_F = 3N/4\varepsilon_F^*$で与えられるので，式(16)で与えられる$\delta m$は

$$\delta m = \frac{3}{8}\left(\frac{\Delta}{\varepsilon_F^*}\right)^2 a\left(1+\frac{2}{VN_F}\right)N\mu_B \tag{40}$$

と表せる．単位胞（$a_\ell = b_\ell = 3.9\times10^{-10}$m，and $c_\ell = (12.7/2)\times10^{-10}$m）当たり1ケの電子があると仮定すると，単位体積当たりの電子数Nは，$N \simeq 1.04\times10^{28}$と評価できる．すると，式(35),(36),および(37)で与えられる数値を用いると，$T=0$Kでのδmは

$$\delta m \simeq 0.92\ \mathrm{J}\cdot T^{-1} \tag{41}$$

となる．これは磁場

$$\delta B = \mu_0 \delta m \simeq 1.1\times10^{-6}\,T = 1.1\times10^{-2}\ \mathrm{G} \tag{42}$$

を与える．ここで，$\mu_0 = 4\pi\times10^{-7} H\cdot\mathrm{m}^{-1}$は真空の透磁率を表す．式(42)で与えられる自発磁場δBは下部臨界磁場$H_{c1}^{ab}=10$Gおよび$H_{c1}^{c}=50$G[24]，より充分小さいので，マイスナー効果によって遮蔽されてしまう．したがって，自発磁場のドメインのサイズが磁場侵入長$\lambda \simeq 1.3\times10^3$Åより小さくない限り，この自発磁場を観測することは不可能と考えられる．

Sr_2RuO_4のNMRナイトシフトで観測された「余分の磁化」の効果は，やはり「スピン」3重項超伝導を示すと考えられているUPt_3においても（一ケタほど小さい効果ではあるが）既に観測されていたとみることもできる[25]．SQUIDを用いた磁化測定によれば[26]，UPt_3の自発磁場の上限は1mGと与えられている．これは，式(42)で与えられるものより1ケタ小さく，矛盾しない．また，この結果は，純良単結晶を用いたμSRの測定が自発磁場の上限を~30mG[27]あるいは～80mG[28]と与えていることとも矛盾しない．

このような，「異なるスピンのクーパーペア間の移動により生じるスピン分極」は超流動^{3}He-A相においても存在するはずである．実際，式(20)で与えられる$\delta m/m_n$は，仮想的基底状態（$T=0$K）かつ$H=1$Tでは，以下のように評価される．$P=27$気圧下の液体^{3}Heのパラメタの組，$(\varepsilon_F^* \simeq 1.09\mathrm{K},\ \Delta=1.7,\ T_c \simeq 4.3\mathrm{mK},\ \mu_N \simeq 1.1\times10^{-26}$ J/T, $1/VN_F \simeq 6,\ F_0^a \simeq -0.755$ and $a=1/2)$[29]，を用いると，$\delta m/m_n$は

$$\frac{\delta m}{m_n} \simeq 7.7\times10^{-3} \tag{43}$$

となる．つまり，超流動^{3}He-A相における「余分の磁化」は，仮想的基底状態（$T=0$K）では，Sr_2RuO_4で期待されるものと同程度になると期待される．

9．まとめと今後の展開

スピン3重項ESP状態において，異なるスピンのクーパーペアの間で凝縮エネルギーを得するように移動が起こることにより，（外部磁場下では）従来考えられてきた磁化以外に「余分の磁化」が発生することが分かった．それは，最近Sr_2RuO_4において観測された「転移温度より低温側でNMRナイトシフトが僅かに増大する」現象を半定量的に説明する．この効果は超流動^{3}He-A相でESP状態が同定されて以来40年の間見過ごされてき

たものである．また，この効果は，外部磁場が無くても生じる．つまり，自発的に時間反転対称性が破れて自発磁化が発生することを意味する．これは，今まで考えられてこなかった「時間反転対称性を破る機構」であり，今後の研究の発展が待たれる．

実際，Sr_2RuO_4の超流動相においてのみ，磁気光学Kerr効果が観測されており[30]，時間反転対称性が破れている証拠の一つと見なされているが，その起源は未だよく分かっていない．ここで報告した機構との関連に興味が持たれる．また，最近，空間反転中心（CIS）を持たない超伝導体$LaNiC_2$においてμSR[31]やSQUIDを用いた磁化測定[32]によって，ごく小さな自発磁化が存在することが報告されており，それとの関連を解明することも今後の興味ある課題である．

謝　辞

ここで報告した研究成果は，石田憲二氏（京都大学理学研究科）との議論により触発されたものです．記して感謝します．本研究はJSPS科研費25400369の助成を受けています．

文　献

1) C. M. Varma: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 155113.
2) H. Matsuura and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 113705.
3) 松浦弘泰，三宅和正：固体物理，第48巻，第8号，2013年，399頁.
4) K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 053701.
5) 例えば，P. G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys*, chap. 4 (Benjamin, New York, 1966) 参照.
6) A. J. Leggett: *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 331.
7) E. Bauer, H. Kaldarar, A. Prokofiev, E. Royanian, A. Amato, J. Sereni, W. Bramer-Escamilla, and I. Bonalde: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 051009.
8) N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 247004.
9) S. Fujimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 051008.
10) K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: *Nature (London)* **396** (1998) 658.
11) A. P. Mackenzie and Y. Maeno: *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 657.
12) Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 011009.
13) K. Ishida, D. Sugimoto, K. Karube, T. Yamanaka, T. Iye, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and K. Miyake: The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, Grenoble, France, Tu-IS10-5；石田憲二：私信.
14) S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 077003.
15) K. Machida and M. Ichioka: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 184515.
16) C.-H. Choi: *J. Korean Phys. Soc.* **56** (2010) 933.
17) S. Takagi: *Prog. Theor. Phys.* **51** (1974) 1998.
18) 例えば，V.P. Mineev: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 180504 (R).
19) A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3786.
20) K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 024714, eqs. (6.8) and (6.9).
21) Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1405.
22) C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi: *Adv. Phys.* **52** (2003) 639.
23) K. Miyake and O. Narikiyo: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1423.
24) T. Akima, S. Nishizaki, and Y. Maeno: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 694 .
25) H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3129.
26) H. Kambara, T. Yoshizumi, T. Mamiya, N. Kimura, R. Settai, E. Yamamoto, Y. Haga, and Y. Ōnuki: *Europhys. Lett.* **36** (1996) 545.
27) P. Dalmas de Réotier, A. Huxley, A. Yaouanc, J. Flouquet, P. Bonville, P. Imbert, P. Pari, P. C. M. Gubbens, and A. M. Mulders: *Phys. Lett. A* **205** (1995) 239.
28) W. Higemoto, K. Satoh, N. Nishida, A. Koda, K. Nagamine, Y. Haga, E. Yamamoto, N Kimura, and Y. Ōnuki, *Physica B: Condens. Matter* **281&282** (2000) 984; 髭本　亘：私信.
29) J. C. Wheatley: *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 415.
30) J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 167002.
31) A. D. Hillier, J. Quintanilla, B. Mazidian, J. F. Annett, and R. Cywinski: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 097001.
32) A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** (2015) 013702.