

「電子の超流動－超伝導現象の不思議」

京都大学 前野悦輝

1. 超伝導の発見から 100 年

福山教授による「物性の華」に続いて、この講演ではまず超伝導発見の話、そして第 2 節では超伝導状態の金属の中で何が起きているのか、また超伝導が起こる仕組みは何かを簡単に解説する。次に第 3 節で多様な超伝導体について述べる。その中では特にスピン三重項の超伝導検証に向けた研究の取り組みについて平易に解説したい。なお、福山教授も強調された“More is different. (多は異なり)”の原論文の解説も含めて、本講演の内容の多くは文献[1]に詳しく紹介している。

金属の電気抵抗は低温ではどう変化するのか。例えば金属であるアルミニウムを例にとると、原子から一番外に回っている電子の一部が外に飛び出してアルミニウム原子の作る結晶格子の中を走っている。これを伝導電子と呼ぶ。電子はマイナスの電気を持ち、全体としては中性なので、原子はプラスの電気を持って正イオンになる。その中心には原子核があり電子より数万倍以上重い。温度が高いほど、このイオンの熱振動が激しくなり、伝導電子はそれに激しく頻繁に衝突する。一番簡単に説明するなら、これが電気抵抗の由来である。電気抵抗というのは、伝導電子の流れによって電気を流そうとするときに、それに逆らう度合いである。それでは、金属を冷やすと電気抵抗はどうか。低温ではイオンの熱振動はだんだんと静かになる。絶対零度、氷点下 273 度に近いところまで冷やすとどうなるだろうか？（絶対温度の単位は K (ケルビン)。1 K と摂氏 1 °C の温度目盛り間隔は同じ。ただし約 273 K が摂氏 0 °C なので、絶対零度すなわち 0 K はマイナス 273 °C になる。）多分電子の衝突が少なくなると電気抵抗は下がっていくだろう。ただし、もっと究極に温度を下げると電子自身も止まってしまうのか、あるいは、衝突しないので電気抵抗が次第にゼロになるのか、このような話が 20 世紀の初めごろに大きな問題になっていた。前者はケルビン卿（絶対温度スケールの「ケルビン」の由来となった人物）の 1902 年の予想、後者はドルーデによる予想であった。

オランダ、ライデン大学のカメラリン・オネス (Heike Kamerlingh Onnes) が超伝導を発見したのは 1911(明治 44)年 4 月 8 日である。来年は超伝導発見から 100 周年になる。オネスは超伝導発見の 2 年後にノーベル物理学賞を受賞している。最近、オネスの自筆実験ノートがカメラリン・オネス研究所のケス (Kes) 教授らによって詳しく解説されたので、その内容も含めて、100 年前に行われたこの超伝導発見の経緯をたどってみよう [2]。1908 年にはオネスの研究室では世界で初めてヘリウムを液体化することに成功していた。

1910年12月には純粋な白金線の電気抵抗を液体ヘリウムの沸点である約4 Kまで測定した結果、電気抵抗は絶対零度に近づくと小さな一定の値に近づくとわかった。絶対零度に近づくと電気抵抗は無限大になるというケルビン卿の予想は間違っていることが決定的になったのである。

さて1911年4月8日には電気抵抗測定用の新しい装置での初めての実験が行われた。オネスの実験ノート56巻のオランダ語での鉛筆書きによると、この日の朝7時から実験を始め、午後にはヘリウムの気体温度計が4.3 Kを示すときの金と水銀の電気抵抗を測定した。引き続き液体ヘリウムの蒸気圧をポンプを使って下げることで冷却を行った。液体ヘリウムの熱的性質を測定しつつ温度を下げ、3 Kで温度が安定した頃、ちょうど4PMに金と水銀の電気抵抗を再度測定したところ、水銀では驚くべきことが起こっていた。ノートには「水銀事実上ゼロ」とある。電気抵抗が測定誤差範囲でゼロになったことを観測した瞬間である。オネスのこの日の実験後の記述は：「最低温度（1.8 K）に到達する前に液体ヘリウムの沸騰が突然止み、液体が縮んで行くのが見えるような蒸発に変わった。つまり表面からの強い蒸発が起きていた。」これは実は第3節で述べる液体ヘリウムの超流動転移が起こっていたのである。超流動現象についても当時予言はされておらず、オネスたちは、液体ヘリウムのこの奇妙な変化が、実は超流動体になったためであるとは認識するよしもなかった。いずれにせよ、超伝導と超流動への変化の発見は、この同じ日の同じ実験で明確に記録されていたのである！5月23日には、4.3 Kと3.0 Kの間で温度を昇降させての水銀の電気抵抗測定が行われて「超伝導転移」が確認され、さらに1911年10月26日の実験では、現在の教科書にもよく使われる、超伝導転移で電気抵抗が突然ゼロになる有名な図のデータがとられた。

超伝導の発見については、しばしば次のようなエピソードが語られる。ある日の実験で手伝いの学生が居眠りをして装置の圧力制御を怠ったために、液体ヘリウムの温度が上昇して、水銀の電気抵抗が突然ゼロから増加したために、低温では電気抵抗がゼロであることが初めて分かった、という逸話である。つまり超伝導発見の最初のきっかけは実験操作のミスによる偶発的なものだったというわけである。実際、私はケス教授から1993年に直接この話を伺ったことがある。その年にドースマン（Dorsman）と名乗る老科学者からケス教授のもとに高温超伝導に関する相談の電話があった。ケス教授は超伝導発見時のオネスの助手がドースマンとホルスト（Holst）であったことを思い出し、関係者かどうか聞いてみたところ、実は電話のドースマン氏はオネスの助手の息子で当時80歳を超えておられることがわかった。ドースマン氏はその電話で、父親からよく聞かされた話として、上のような逸話をケス教授にされたということである。しかし最近ケス教授らによって詳しく解説されたオネスの実験ノートを見る限り、上の逸話は残念ながら作り話である可能性が高い。

2. 超伝導のメカニズム

この節では超伝導状態の金属の中で何が起きているのか、また超伝導が起こる仕組みは何かを簡単に解説する。超伝導体の第一の特徴は、温度降下と共に電気抵抗が突然ゼロになることである。4 K でも固化した水銀のイオンはそれなりに熱振動しているはずである。それにも拘わらず、イオンとの衝突によって電気抵抗を持っていた電子の流れが突然、衝突なく流れるようになるというのは非常に不思議である。

第二の特徴として、マイスナー効果がある。これは電気抵抗なしに電流が流れるということとも関係しているが、それだけでは説明できない。超伝導になると、磁束を超伝導体内部から排除する不思議な作用がある。磁場中の超伝導体は磁束をはねのける。完全反磁性と呼ぶが、これはたとえば鉄のような通常の磁石とは異なる起源で起こる。具体的には、普通の磁石では電子そのものの「スピン」という性質に付随したミクロな磁石による磁性であるが、超伝導のマイスナー反磁性は超伝導電流による電荷の軌道運動が引き起こす。この電流による磁場発生によって外部からかけた磁場を打ち消して反磁性の性質を示す。

それでは超伝導になると伝導電子はどのような状態に変わっているのだろうか。実は電子は2個ずつ緩やかに結合した対をつくり、それら電子対が「ボーズ・アインシュタイン凝縮」という現象を起こして「超流動」状態に変化しているのである。そもそも電子などそれぞれが区別つかない素粒子は、フェルミ粒子とボーズ粒子に分類されることが「量子力学」によって導けるが、電子はフェルミ粒子である。図1はそのような粒子を箱の中に入れたときの様子を模式化したものである。上に行くほど高いエネルギーを表し、横方向は状態の数を表す。高層マンションの各階とその部屋数のようにイメージしていただければよい[1,3]。電子は上で触れたスピンの性質によって、二つの状態を取ることができる。スピンとは回るといふことで、自転の右回転・左回転、あるいは矢印上向き・下向きとして表現できる。これを性別に例えると、1階には男性と女性が1部屋に1人ずつ住めるが、1階には2部屋しかないのだから、次の3人目は2階に住んでもらわないといけなくて、というようなルールに従う。電子の数は多いので、絶対零度に冷やしても非常に高いエネルギーをもつ電子があることになる。それらはとても大きな速さで走っている。ところ

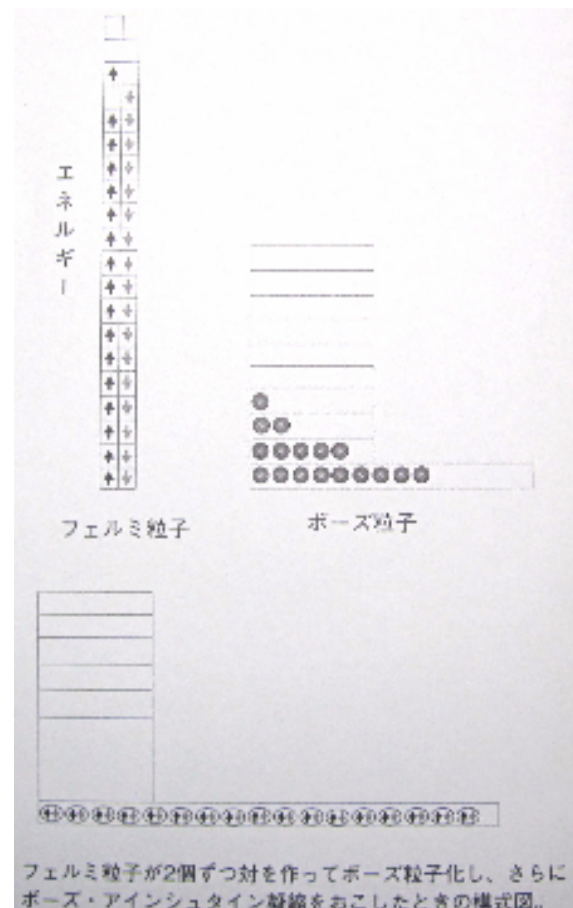


図1 フェルミ粒子とボーズ粒子の集団[1].

が、電子が対をつくるとボーズ粒子という、まったく性質の違う粒子になる。ボーズ粒子も熱エネルギーをもつので2階や3階にも少し住んでいる。しかしある有限の温度以下で一斉に全部1階に住み始める、そのようなことが量子力学から導ける。これがボーズ・アインシュタイン凝縮という現象で、集団に属する個々の粒子の勝手な運動が許されなくなり、全体が乱れのない「超流動」を示すことができるようになる。このように超伝導は電子対の超流動状態である、ということができる。

1911年に超伝導が発見されたものの、この現象のメカニズムが理解できるまでには45年余の年月を要した。量子力学もこの間に完成する訳だが、このレベルの現象を記述する量子力学の究極の式は既にできていても、それで超伝導のメカニズムがすぐに理解できるかという、そうではなかった。ハイゼンベルグやパウリなども、アインシュタイン、ファインマンもこの問題にとりかかったが、解けなかったのである。そもそも電子はマイナスの電荷をもっていて互いに反発するので、対をつくって超伝導になるというあらすじが見えなかった。ところが、1957年になって、アメリカのイリノイ大学のバーディーン、クーパー、シュリーファーという3人が遂に謎を解いたのである。バーディーン教授はすでにトランジスタの発明という大きな業績を挙げていた。クーパーは博士を取ったばかり、シュリーファーは当時まだ大学院生だった。3人の頭文字をとったBCS理論を一番簡単なレベルで説明しよう。要するに電子が対を作ってくればよい。そうすると、フェルミ粒子がボーズ粒子になってボーズ・アインシュタイン凝縮する。

図2の左上はマットの上にボールを1個乗せたときマットがくぼんでいる様子を表す。薄いゴムを張って、それにパチンコ玉を置いてもよいし、ベッドの上にボーリングの球ぐらいのものを置いてもよい。2個乗せると左下図のように独立なくぼみをつくるよりも一つのくぼみのところに二つが寄ったほうが安定となる。このボールを電子、マットを結晶格子の陽イオンに置きかえてみた模式図が図2右である。イオンが熱振動している中を大きな速さの伝導電子が走る。陽イオンはプラスの電気、電子はマイナスの電気を持っているので、電子が通り過ぎた頃にも、重いイオンはまだゆっくりとその軌跡に向かって寄ってくる。このようにわずかに移動したイオンが元の位置に戻らないうちにもう一つの電子が近づくと、すでに最初の電子は走り去っており、プラス電気の増えた

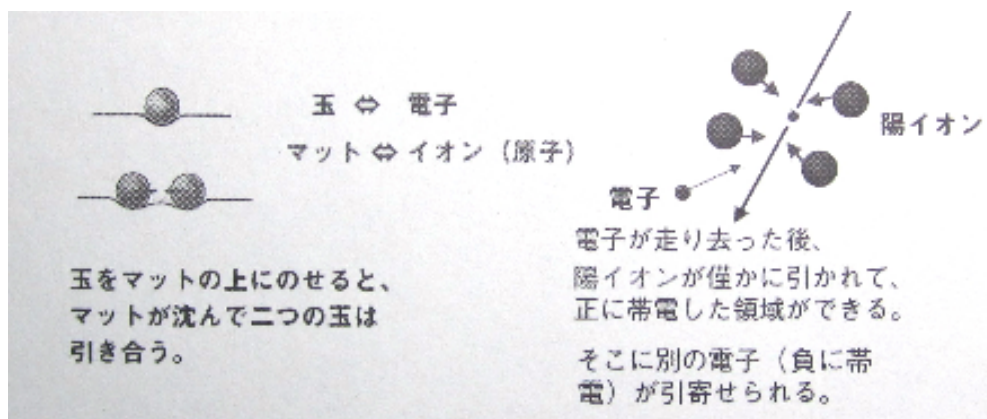


図2 BCS機構. 格子振動を媒介とした電子間引力の模式図[1].

領域が生じているから、電子はその領域に引き寄せられる。つまり格子の動きを媒介として、電子の間に有効的な引力が生じることになる。図1の高層マンションで表した通常の金属の電子状態はフェルミ凝縮状態と呼ばれる。クーパーは1956年に発表した1ページ半の短い論文で、フェルミ凝縮状態に2個の電子を付け加えたとき、それらの電子間に僅かでも引力が働くと、独立の状態よりもエネルギーの低い電子対(「クーパー対」)を作ることを初めて示した。このことはフェルミ凝縮状態を作る電子すべてがクーパー対をつくることを示唆する。翌年にはBCSの3人は通常金属のフェルミ凝縮状態が壊れて、超伝導の「BCS凝縮状態」という新しい状態に変化することで、超伝導の様々な性質が一気に説明できることを示したのである。3人は1972年にノーベル物理学賞を受賞し、バーディーンにとってはトランジスタの発明に続き2度目のノーベル賞となった。

3. 様々な新型超伝導とスピン三重項超伝導

前節で述べたクーパー対をつくって超流動化する道筋を**BCS理論**、その対形成に格子振動を媒介とした電子間引力が重要となる場合を特に**BCS機構**と呼ぶことにする。これまでに知られている超伝導体のほとんどは、基本的にはBCS機構で説明できる。ところが1978年の「重い電子系超伝導体」の発見を契機として、電子のスピン揺らぎなど電子間の相互作用そのものからクーパー対形成に必要な引力が生まれると考えられる「**非BCS機構**」の新型超伝導体が次々に見つかり、現代の超伝導先端基礎研究の主要部分を担うようになった。それらはセリウム(Ce)やウラン(U)を含む重い電子系の超伝導体をはじめとして、有機物の超伝導体、銅酸化物の高温超伝導体、この節の主人公であるルテニウム酸化物超伝導体、そして2008年に細野らが発見した鉄ニクタイトの高温超伝導体などである[4]。

1986年に発見された銅酸化物高温超伝導については、本公開講座では福山教授によって詳しく取り上げられる。その典型物質 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ をはじめ、すべて銅と酸素の平面構造「 CuO_2 面」が必須である。この構造が超伝導にとってそれほど具合が良いなら、銅をほかの元素と交換した類似物質の超伝導体はあるのか、またどのような性質を持つのか?というのは自然な興味である。ところが不思議なことに、銅酸化物の高温超伝導と同じ結晶構造で、銅と酸素のいずれかを含まないものが超伝導になるかという、一つもなかった。転移温度が低いものとか、性質がBCS機構型のものとかに限らず、そもそも超伝導になる物質が中々見つからなかった。それでも8年後の1994年になって、ようやく銅Cuの代わりにルテニウムRuを使った物質が超伝導になることがわかった。そして幸いなことに私どもがこれを発見することができた[4,5]。

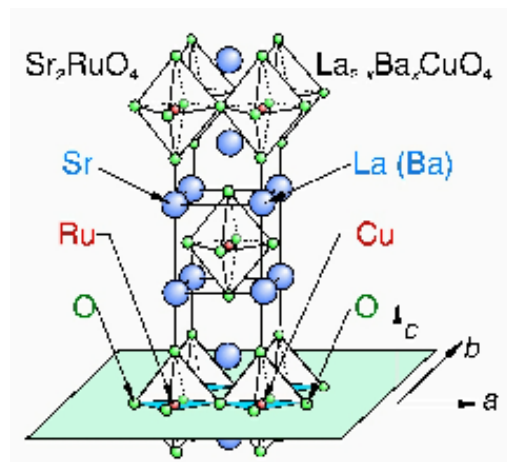


図3 ルテニウム酸化物超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の結晶構造の比較。

ルテニウムは周期表で鉄 Fe の真下に位置するため、両者には類似の性質もある。鉄に含まれる磁気的な性質をもつ電子のスピンが、自発的に同じ方向に揃うため、鉄は磁石になる。ルテニウム酸化物超伝導体の性質を詳しく調べると、実はスピン三重項（スピン・トリプレット）という画期的な性質の超伝導体だということが明らかになった。図 3 はその超伝導体、ストロンチウム 2 ルテニウム酸素 4 (Sr_2RuO_4) の結晶構造である。これはベトノルツとミュラーが発見した最初の高温度超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の銅 Cu をそっくりルテニウム Ru で置き換えた物質である。同時にランタン La もストロンチウム Sr で置き換わっている。

超伝導を発見しても、その本性を詳しく調べるには良質の単結晶試料がどうしても必要となる。京都大学で私の研究グループの多くのメンバーの努力により、非常に質の良い単結晶試料ができるようになった。直径 4 mm、長さ 80 mm くらいのちょっと細めの鉛筆のような大きさ全部にわたって、原子が規則整列した単結晶である。これを冷やしていくと 1.5K、で超伝導になる。そしてそれが実は非常に新しい画期的な性質の超伝導を示すということがわかった。具体的にはスピン三重項の超伝導の発見である。電子スピンの性質のために二つの状態があることはすでに述べた。従来のすべての超伝導体は、スピンの上向きと下向きの電子によるスピン一重項(スピン・シングレット)のクーパー対を形成する。この点においては銅酸化物や鉄ニクタイトの高温度超伝導体でさえ例外ではなく、スピン一重項の電子対が超伝導を担う。

ところが、原理的にはスピン三重項の超伝導も可能である。同じ向きのスピンの電子が対をつくるとこの 2 電子分子のような対は磁気的な性質を保っている。従来のスピン一重項では、せっきくの電子固有の磁気的な性質が、対をつくることによって打ち消されてしまう。磁束をはねのけるマイスナー効果は、電子の持つもうひとつの性質、電荷によるもので、マイナスの電気を帯びた電子対が流れることで初めて磁気的応答を示す。したがって電子対そのものが磁石の性質を保持しているスピン三重項状態には、画期的な性質が期待できる。

実はスピン三重項クーパー対は超流動ヘリウム 3 で実現している。ヘリウムは空に舞い上がる風船に詰めるガスとしても使われるが、陽子数は 2 で中性子数には 2 と 1 の同位体、 ^4He と ^3He がある。ヘリウム 4 原子はボーズ粒子であり、その液体は 2.17 K 以下で粘性のない流れを示す超流動状態となる。第 1 節でヘリウムのこの変化は 1911 年の超伝導発見のまさにその日に初めて記録されていたことを述べた。しかしながらこの温度以下で超流動性を持つことが明らかになったのは 1937 年カピッツァ (Kapitsa) による(カピッツァは 1978 年にノーベル物理学賞受賞)。一方、ヘリウム 3 原子は電子と同様フェルミ粒子だが、その液体は 0.003 K (3 mK) という非常に低い温度でクーパー対を形成して超流動状態になる。この超流動の発見は 1971-2 年の頃で、発見者はオシエロフ、リー、リチャードソンらコーネル大学のグループである。彼ら 3 名には 1996 年のノーベル物理学賞が与えられた。スピン三重項の超流動の理論をつくったのはレゲット (Leggett) で、2003 年度のノーベル物理学賞の対象となった。

さてヘリウム3原子は中性で電気は運ばないから、その原子対の超流動には「超伝導性」はない。一方、電子はマイナス電荷を持つので電子の超流動状態を特に「超伝導」と呼ぶ。スピン三重項の超伝導の実現は、ルテニウム酸化物によって専門家の間ではコンセンサスを得たが、まだ一般の科学界に広く認知されているとはいえない。 Sr_2RuO_4 の超伝導状態は、これまで数多くの実験でスピン三重項である証拠が挙げられている。たとえば核磁気共鳴(NMR)を使った実験で、石田憲二らが超伝導状態でも電子スピンは生きておりスピン三重項であるということを示した。また、ミュオンスピン回転や超伝導接合素子、光の反射による偏光面の回転(カー効果)などから、ヘリウム3で知られている二つの超流動状態のうち $^3\text{He-A}$ 相と同様のクーパー対であると考えられている。これは日本物理学会誌の表紙にもなった模式図(図4)に示したように電子対の平行スピン(小さな矢印)が RuO_2 面内にあり、またすべての電子対が双子星のような公転運動をしていて、しかもその公転方向(大きな矢印)が磁石のように一方向に揃っているという状態である。しかしながら超伝導の特徴であるマイスナー効果のためにクーパー対そのものの磁氣的性質が顕在化してくれないので、ヘリウム3の超流動状態と同様のほぼ完全な証明が得られているわけではない。現在もスピン三重項超伝導の完璧な証明に向けた研究努力が続いている。ヘリウム3では原子対のスピン超流動状態が出来、一方従来の一重項超伝導では、電荷は超流動状態になるものの、スピンは電子対の形成によって消えてしまっている。これらと較べてスピン三重項の超伝導では、電子の特徴である電荷とスピンの両方が超流動性を持つことになるため、超流動スピン流による新しい超伝導現象の発見も期待されている。

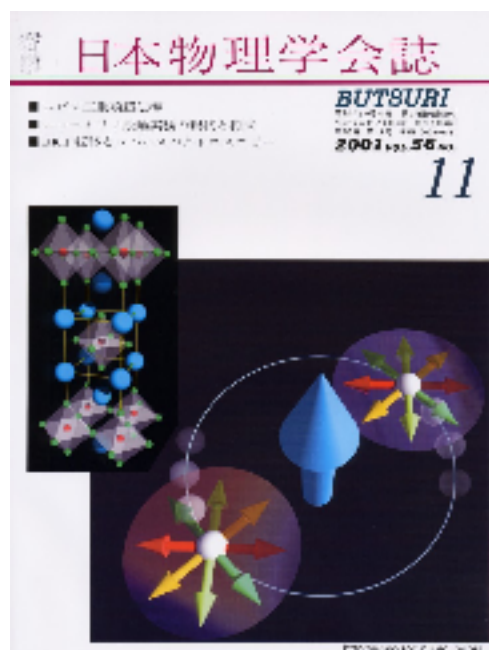


図4 ルテニウム酸化物超伝導体の結晶構造とスピン三重項クーパー対の模式図[6].

4. 超伝導基礎研究の将来

最後に実験研究者の立場から超伝導基礎研究の将来の展望を述べる。まず、より高い温度で超伝導になる物質の発見については、私が生きている間に是非、室温超伝導の実現を見たい。室温超伝導の存在を原理的に禁じる理論はなく、ひょんなところからいつ室温超伝導の発見があっても不思議ではない。過去30年間余りに盛んに研究されてきた「新型超伝導体」の多くでは電子の磁氣的な性質による「非BCS機構」の電子対形成が起こる。これらを超える次の世代の新型超伝導体では、磁氣的ではない相互作用、ひょっとして再びイオンを媒介としたいわば「新BCS機構」のようなものが重要になるかもしれない。本公開講座の秋光教

授ら発見の MgB_2 の超伝導や、最近遂に実現した電場誘起の超伝導[5]がそのヒントになるかもしれない。

高温で超伝導にならなくても、従来とは性質の異なる様々な超伝導体の発見は将来も常に魅力的であろう。これまでに無いメカニズムや、意外な物質で実現する超伝導など。超伝導研究の魅力のひとつは、人間の予言や予想より、自然の方が格段にとっぴなものを用意して待っているということである。人間としては、今のところ実際に実験してみないとわからないところがある。嗅覚のようなものを活かして新しい物質を見つけてくるという、何かつかみどころのないようなアプローチの研究も行っているが、それこそがまた楽しい。スピン三重項も含めて、様々な新超伝導体が見つかっている。これまでの超伝導現象には完全反磁性を示すというマイスナー効果、それから本講演では触れることが出来できなかったが、現在の電圧標準や脳磁計にも使われているジョゼフソン効果など、従来の超伝導体で知られた顕著な現象がある。これらはすべてスピン一重項の従来の超伝導について発見された現象である。それらに比肩し得る新しい効果が新種の超伝導体から生まれてもよい頃であるが、まだそれはほとんど無い。その分野でもっと基礎研究が進んでほしいし、私自身も重点的に取り組みたいと考えている。

[参考文献]

1. 小山勝二、川合光、佐々木節、前野悦輝、太田耕司：「量子の世界」（京都大学学術出版会、2006）、第3章（前野悦輝）「超伝導の不思議」pp. 121–191.
2. Dirk van Delft and Peter Kes: *Physics Today* 38-43 (Sep. 2010). この解説記事は無料でダウンロードできる. <http://www.physicstoday.org/> 例えば“Physics Today Onnes 2010”で検索するとこの記事にすぐにたどり着ける.
3. 下山淳一：「トコトンやさしい超伝導の本」（日刊工業新聞社、2003）.
4. 福山秀敏、秋光純編：「超伝導ハンドブック」（朝倉書店、2009）. さまざまな超伝導物質についての簡潔で総合的なやや専門的解説書.
5. 勝本信吾編：「いままた高温超伝導」（丸善 - パリティブックス、2002）、第10章（前野悦輝）「 Sr_2RuO_4 のスピントリプレット超伝導」. ただし第18章「 C_{60} における電場誘起高温超伝導」で紹介されている米国研究者による電場誘起の高温超伝導発見の内容は、その後、ねつ造であったことが明らかになったので、読者はご注意ください. しかしながら2008年になって東北大学の上野、川崎、岩佐らによって、電場誘起超伝導が遂に本当に実現した.
6. 前野悦輝、出口和彦：日本物理学会誌 **56**, 817-825 (Jun. 2001).