

低温物理と超伝導

東京理科大学 創域理工学部 先端物理学科 教授 ^{やぐち ひろし} 矢口 宏

■ はじめに～低温とは何か

物理学の対象は、非常に広範囲にわたっていて、さまざまなスケールが登場する。すぐに思いつくものとして、長さや時間のスケールがあるが、物理現象の観測にとっては、エネルギースケールが重要であり、注目する系の置かれている温度が、観測される現象のエネルギースケールを決めることになる。たとえば、原子核の中の核子にとっては、室温は極低温であり、何も起きないといって差し支えない。固体物理が対象とする伝導電子に関する現象の場合は、室温でも十分に低温の領域と言えるものがある一方で、本稿で取り上げる超伝導は、我々が暮らすような温度の世界では（少なくとも通常は）起きない、極低温の世界の現象である。このことは、超伝導状態を引き起こす起源のエネルギースケールが（ほとんどの場合）とても小さいことを意味する。

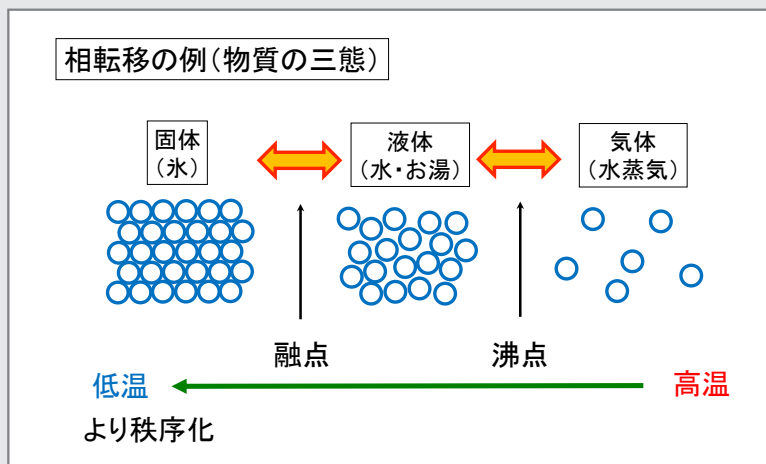
さて、温度とは何だろうか。温度は、物質の熱振動（原子の振動、熱エネルギー）の激しさの尺度と考えられる。低温では、熱的な振動が小さくなるために、物質中の微小な相互作用による（言い換えると、小さいエネルギーが関与する）現象が現れてくる。それを踏まえて、低温環境での現象を研究することの意味を考えてみよう。たとえば、海の波の研究をしようと思ったら、荒

れ狂う嵐の日ではなくて、凧の日を選ぶのがよいだろう。小さな音（例えば、虫の鳴く声）について研究しようと思ったら、静かな環境で研究するだろう。そういう意味では、超伝導は、固体中の電子における、さざなみ、あるいは、ささやき声のような現象ということになる。

超伝導という現象については、金属を低温に冷やしたときに、電気抵抗がゼロになる性質と完全反磁性と呼ばれる外部磁場の侵入を許さない性質がよく知られている。超伝導状態への遷移は、相転移現象であり、通常の金属の状態（常伝導状態）から、特別な状態（超伝導状態）への遷移が、臨界温度と呼ばれる温度を境に急激な変化として起こる。

相転移については、身近な例を挙げれば、物体の温度を下げていったときに、気体から液体、固体と変化する、物質の三態間の遷移である状態変化（物理変化）がある。【図1】には、水を念頭においた状態変化の例を模式的に示してある。気体から液体への変化が起きるのは、分子間に引力が働いているためである。高温では分子の熱運動が激しく、分子間に引力が働いても、分子はそれを振り切って動き回ることができる。しかし、低温下で分子の運動が抑制され、分子間の引力が勝るようになると凝縮して液体となる。更に低温になると、分子間の間に働くポテンシャルエネルギー（位置エネルギー）が最小となるような

特定の距離を取って、分子は規則正しく周期的に並ぶようになる。これが固体である。但し、固体でも絶対零度でない限りは、分子は完全に停止しているわけではない。（より正確には、絶対零度でも零点振動と呼ばれる量子力学的な効果によって、完全に止まっているわけではない。）【図1】にも示したが、この例に見られるように、温度を下げていったときの変化においては、分子の状態が無秩序な状態から秩序のある状態に変わっているのが分かるだろう。気体においては、分子の位置は全くばらばらで他の分子とほぼ無関係と言えるが、液体になると、分子



【図1】相転移の例として、物質の三態（状態変化）をH₂O（水）を念頭に模式図として表したもの。この場合、相転移は融点と沸点で起こり、物質の相（状態）が遷移する。一般に、低温ではより秩序化する。

は狭い領域にひしめき合うようになり、固体になると更に秩序化が進み、規則的に配列されるようになる。

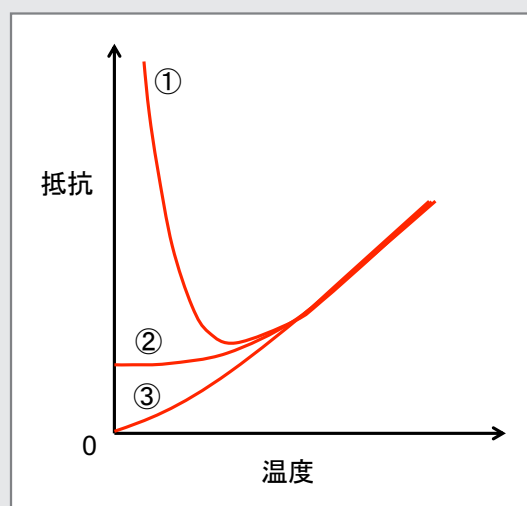
このように、低温では、より秩序のある状態に変化する。かつ、このような変化（相転移）が、ある温度（臨界温度）を境に急激に起こる。相転移については、相転移の次数という概念がある。相転移の次数は、相転移に付随する変化の不連続さの度合いに関係している。超伝導転移は基本的には2次の相転移である。状態変化のように潜熱をとまなうものは1次の相転移であり、不連続の度合いは後者のほうが大きい。これについては、大学の熱力学で学ぶであろう。

■ 低温開発と超伝導の発見

近代の低温物理学の世界の開拓は、気体の液化競争に始まると見ることができるだろう。気体の液化については、たとえば、1877年に酸素の液化、1883年に窒素の液化が達成されている。ほとんどの気体が液化（そして固化）されていった中で、最後まで液化されなかったヘリウム（ヘリウム4）も、1908年にカマリン・オネスらが液化に成功した。液体ヘリウムの1気圧下での沸点は4.2ケルビンである。ヘリウムは希ガスである上に、量子力学的な効果である零点振動の効果があって、低温まで液化しない。（ちなみに、より質量の軽いヘリウム3の沸点は、より低い3.2ケルビンである。）低温物理実験に関しては、その当時に世界で唯一、1ケルビン程度までの低温の実験環境である液体ヘリウムを手にしたカマリン・オネスのグループの独壇場である。そんな中で、当時、金属をひたすら冷やしていったときに、電気抵抗はどう振る舞うかという問題に彼らは取り組んでいた。この問題に対して20世紀初頭の理論的な予想としては、次のような3つのものがあった【図2】。

- ①極低温では電子は動けなくなり、高温域では温度の低下とともに抵抗は減少するが、低温域で電気抵抗は上昇に転じる。
- ②極低温では原子の振動が減るが、不純物などによって電子の動きはある程度邪魔され、電気抵抗が残る。
- ③極低温では原子の振動がなくなり、電子の動きは邪魔されなくなり、電気抵抗はゼロに近づいていく、といったものだった。

現実の金属が超伝導にならない場合は②が妥当であ



【図2】低温での電気抵抗の挙動についての20世紀初頭における予想。3つの主な理論的予想に基づいて、模式的に図示したもの。（①、②、③は、それぞれ、ケルビン、マティーセン、デュワーによる予想。）

り、カマリン・オネスたちも、当初は、②に相当する結果を得たが、当時の技術から純度の高いものを得る点で有利ということで、室温で液体である水銀を用いたところ、①～③のいずれの予想とも異なる超伝導現象の発見に至った。（実験当時、試料を温度が下がると抵抗がゼロになってしまい、最初は測定のリード線のショートを疑ったが、温度を上げることによって、抵抗が有限になることを見出したので、常伝導転移の観測によって、超伝導転移は発見されたとも言える。）その後、カマリン・オネスたちは錫、鉛が超伝導を示すことを見出した。また、更に多くの単体金属で超伝導が起きることが明らかになった。

【図3】に、どのような元素からなる単体金属が超伝導を起こすのかを示す周期表を載せた。これを見ると、非常に多くの単体金属が超伝導を示すことが分かる。その意味では、超伝導は決して特別な現象ではないと言える。系の最もエネルギーの低い状態を基底状態と呼ぶ。金属の基底状態として代表的なものは、強磁性と超伝導である。（たとえば、鉄、コバルト、ニッケル、ガドリニウムは、強磁性を示す。）目を惹くのは、金・銀・銅といった電気の良い良導体が超伝導を示していないことだろう。（ちなみに、白金は、特別な状況での超伝導の報告例がある。）これらの物質については、人類がそれを達成していないということで、より完璧な結晶でより低温まで実験をしたら超伝導を示すのかもしれない。この後で見ると、超伝導の起こるメカニズムのひとつとして、物質を構成している結晶格子の振動が関与している場合がある。そのため、格子との相互作用が弱く、したがって、電気抵抗の小さい良導

ていることが想像できるだろう。)このような磁場の上限を臨界磁場と呼ぶ。臨界温度以下の低温で超伝導状態が実現するというのは、エネルギー的に超伝導状態のほうが常伝導状態よりも有利だからである。(熱力学的な議論においては、自由エネルギーという量を考えることになる。)外部磁場の印加に対しては、外部磁場を打ち消すように超伝導体表面で超伝導電流が発生して、磁場の侵入を食い止めるが、超伝導電流の持つエネルギー相当の言わばコストが発生する。このコストを払っても見合うほど、超伝導状態が常伝導状態よりもエネルギー的に有利であれば、超伝導状態は維持されるが、そうでなければ、超伝導状態を維持することを放棄して、常伝導状態に遷移する。この境界に相当する磁場の強さが臨界磁場である。

その後、1957年にアブリコソフが予言したように、磁場に対する応答という観点で、超伝導体が2種類に分類できることが明らかになる。第一種超伝導と第二種超伝導である。前者は、超伝導状態を維持する限りは、基本的に、完全に磁場を排除するが、後者は、不完全な磁場の排除の状態でも、超伝導状態が維持できるため、磁場に対する耐性が高いとも言える。

また、超伝導体中に磁束が侵入する時、磁束が量子化されるという特徴が現れる。量子力学の世界では、日常的には連続的な値を取ると思えるような物理量が離散的な値を取ることがしばしば起きるが、ここでは、磁束が

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$$

の整数倍という離散的な値しか取ることが許されないということが起きる。ここで h はプランク定数、 e は素電荷であり、超伝導体の物質の種類によらない量であることに注目してほしい。超伝導が量子力学的な現象であることを非常に色濃く映し出している現象のひとつが、この磁束の量子化ではないかと思う。

■ 超伝導の起きるメカニズム

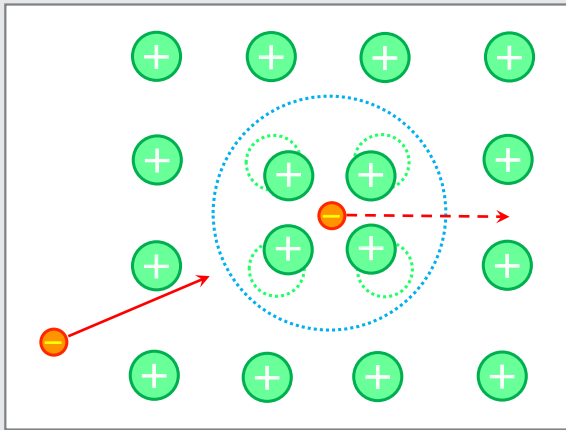
超伝導現象を理解するためには、高校でもその基礎を学習する熱力学や電磁気学などの上に、更に、ミクロの世界を理解するために量子力学や統計力学が必要になる。ミクロの世界で見ると、全ての粒子は2種類に分類できる。これらは、ボーズ粒子とフェルミ粒子と呼ばれる。前者は、同一の状態を占有する粒子数に制約がないのに対して、後者は同一の状態を複数の粒子が占有することができない。これは、フェルミ粒

子にとっては、いわば鉄の掟で、パウリの排他律と呼ばれるが、超伝導状態を実現するには、フェルミ粒子のこの性質は都合が悪い。超流動と類似の現象に、「超流動」と呼ばれるものがある。これは、液体ヘリウム(ヘリウム4)が十分に低温になったときに示す状態で、液体の粘性が失われる。これもまた、相転移の一種である。この状態になるときに重要なのが、「ボーズ・アインシュタイン凝縮」である。これは、(ほとんど)全ての粒子が、同じ最低エネルギー状態を占有している状態である。直前に述べたように、ボーズ粒子は、多数の粒子が一つの状態を占有することが可能である。一方、フェルミ粒子は、鉄の掟により、「ボーズ・アインシュタイン凝縮」のように同じ状態を多数の粒子がとることができない。そこで、「クーパー対」と呼ばれる電子対をつくることで、ボーズ粒子のように振る舞うことができることを使って、電子対の「ボーズ・アインシュタイン凝縮」として超伝導状態は達成される。(ちなみに、ヘリウム4の同位体のヘリウム3も超流動を示すが、ヘリウム3はフェルミ粒子であるため、超伝導と同様にクーパー対の形成が必要である。)

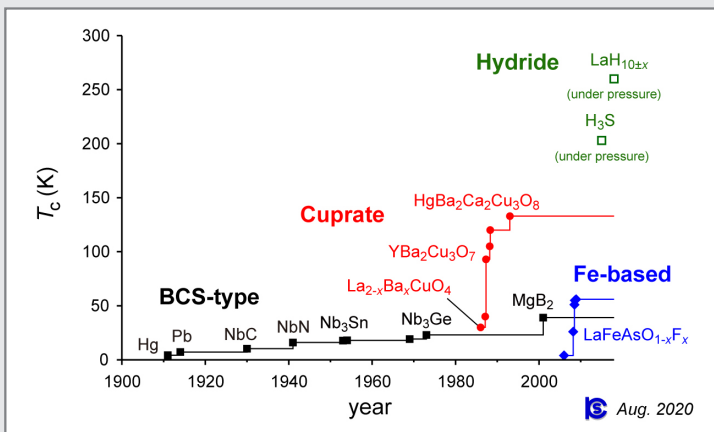
超伝導の基本的な性質が、かなり正確に理解されるには、1957年のBCS理論まで待つこととなった。BCSは、バーディーン(Bardeen)、クーパー(Cooper)、シュリーファー(Schrieffer)の頭文字を取っている。BCS理論によれば、超伝導の発現には、上述の「クーパー対」と呼ばれる電子対の形成が必要である。電子はそもそも負の電荷を持っているので、電磁気学で習うクーロンの法則に従って、互いに反発する斥力が働くはずである。これらの電子が対形成するために必要な引力相互作用をもたらすのが、格子振動である。固体結晶においては、原子が規則正しく周期的に並んで結晶格子を構成している。これらの原子は、個々には電気的に中性であるが、電気伝導に寄与する伝導電子を供出しているため、プラスに帯電したイオンと見ることができる。そこに、【図4】のように、第一の電子がやってくると、電子にプラスの電荷に引き寄せられて、プラスの電荷密度の濃い領域ができる。第一の電子が走り去った後でも、原子には質量すなわち慣性があるので、引力が働くことになるという訳である。

■ 高温超伝導などのエキゾチックな超伝導

1911年の超伝導の発見以来110年余り、超伝導の研究は脈々と続いていると言っていいだろう。そん



【図4】電子間に結晶格子を媒介とした引力が働くことを説明する模式図。負の電荷を持つ電子が、正の電荷を持つイオンが整列した結晶中を運動すると、結晶格子に歪みをもたらす。イオンの配列が歪んだ部分は、他の部分に比べて正に帯電しているため、別の電子は引力を感じる。BCS理論においては、この引力によって電子対（クーパー対）が形成され、多数のクーパー対が、ボーズ粒子のように振る舞い凝縮することによって超伝導状態となることを説明した。



【図5】超伝導の臨界温度 (T_c) の推移。(橋高研究室ホームページ(中央大学理工学部物理学科)より。図を作成した橋高氏の許諾を得て掲載。)特に、1980年代半ばの銅酸化物(Cuprate)の高温超伝導の出現が、いかに「事件」であったかがうかがえる。
<https://www.phys.chuo-u.ac.jp/labs/kittaka/contents/others/tc-history/>

な超伝導の研究は、上述の1957年のBCS理論などによって、基本的な現象が非常に正確に理解されるようになった。そして、1970年代にさしかかる頃には、超伝導はもう解明され尽くしたという雰囲気となり、1969年発行の“Superconductivity”(R. D. Parks編)では、「これが超伝導の棺桶の最後の釘になるだろう。」とまで書かれている。それでも、今なお、超伝導の研究は盛んに行われている。これは、銅酸化物の高温超伝導などの質的に新しいタイプの超伝導が出現した1970-80年代からの流れによる発展の寄与が大きい。

【図5】に、これまで、人類が時代とともに発見してきた主な超伝導体とその臨界温度の動向を示す。上で述べたように、まず、さまざまな単体金属が超伝導を示すことが発見され、それに続いて、2元化合物でさまざまなものが発見されてきている。(MgB₂のような比較的基本的と思える2元化合物の超伝導の報告が21世紀であるのは驚きである。)これらは、【図5】中でも

BCS-typeと記されているように、BCS理論の枠組みで理解され、したがって、格子振動を媒介としてクーパー対を形成している。さきほど、超伝導体の磁場に対する応答について記したが、単体金属の超伝導がほとんど第一種超伝導体であるのに対して(例外としては、ニオブとバナジウムが挙げられる)、化合物からなる超伝導体は、極めて少数の例外を除いて第二種超伝導体である(筆者の知る例外に層状酸化物のAg₅Pb₂O₆がある)。また、抵抗ゼロで大電流を流せるなどの観点で、応用上重要なのは第二種超伝導体である。(【図5】には載っていないが、2元合金のNbTiは臨界温度が9.5ケルビンで、最もポピュラーな超伝導線材であるといえる。)

そんな中、【図5】で特に目を引くのは、何と言っても、1986年のベドノルツとミュラーによる銅酸化物系(図中のCuprate)の発見であろう。この発見は、翌1987年のノーベル賞受賞となったことから、インパクトの大きさがよく分かる。この発見の始まりは30ケルビン程度の臨界温度だったが、いわゆる高温超伝導フィーバーを引き起こし、翌年には90ケルビン程度の臨界温度を示す物質が発見されている。それに続いて、現在も広く研究が行われているのが、2006年に発見された鉄系超伝導体で50ケルビンを超える臨界温度を持つものも存在する。

このように書くと、超伝導の研究の主眼が高い臨界温度にあるように聞こえるかもしれない。しかし、近年の超伝導の研究で重要なのは、臨界温度の高さだけではない。さきほど、質的に新しいタイプの超伝導が出現した1970-80年代からの流れによる発展の寄与が大きいと書いたが、具体的には、1979年に希土類化合物における重い電子系、1980年に有機超伝導体、1986年に銅酸化物の超伝導が発見されたことが挙げられ、これらを代表とする多くの物質群で、従来のBCS理論では理解できない、言わばエキゾチックな超伝導が発現していることが知られており、「非従来型超伝導」と呼ばれる。上述のBCS理論では、電子間の引力の起源に格子の媒介を考えたが、たとえば、

