

超伝導の話

近藤 淳

1. 超伝導の発見

19世紀の終わり頃、これ以上低い温度がないという絶対零度と言うものがある事が分かってきて、それが摂氏マイナス273度だという事で絶対零度と名付けられた。色々な気体の液化が行われ、1908年にカマリンオンネスがヘリウムの液化に成功した。そうすると低温物性を調べる事が行われるようになり、金属の電気抵抗が絶対零度に近づいたらどうなるかが問題となった。色々な金属の電気抵抗を測るうちに水銀の電気抵抗が4K位で急にゼロに落ちる事が1911年にカマリンオンネスによって発見された。これが超伝導の発見で、今から101年前のことである。

そうすると水銀以外の金属も測られて、超伝導が色々な金属元素に加えて合金、金属間化合物でも起こる事が分かって、超伝導は一般的な現象と考えられるようになった。超伝導は温度を下げるとある温度で電気抵抗がゼロになる現象で、この温度を転移温度 T_c という。この転移温度をなるべく高くしたい、というか転位温度の高い物質を見つける努力が続けられた。

2. 金属の反磁性

金属というのは例えば銅なら銅はプラスイオンとなっていて、格子を組んで並んでいる。銅原子一個当たり一個の電子が放出されて格子の間を動き回っている。したがって電気をよく流す。例えば銅線に電池をつなぐと、銅線中の電子が加速されて速くなる。いま、横軸を時間にとると、最初速度がゼロであったとしても、電池で加速されて時間と共に速度が増える。しかしいつまでも加速されるのではなく、何かに衝突すると速度が落ちる。それからまた加速され、また落ちる。加速される事で得たエネルギーは電場から貰い、速度が落ちる時にはエネルギー(熱)を放出する。この時電子に加わった力は電場による力である。もう一つ電子に加わる力には磁場による力、ローレンツ力がある。電子の速度 v と磁場 H の両者に垂直な方向に力が働く(図1)。従って、ある方向に進む電子には常にこれと垂直の方向に力が働くわけで、最終的には円運動をする。この時、速度の大きさは変わらず向きが変わるだけである。つまり、電子の運動エネルギーは不変で、磁場からエネルギーは貰わない。

針金を輪にしてこれに磁場をかけると、金属中の電子にローレンツ力が働き針金には電流が流れる。この電流の流れる向きは、外からの磁場を打ち消すような向きである。これを反磁性電流という(図2)。この電流と、電池で流した電流との違いは、この電流は磁場によって電子がエネルギーを貰ったりやったりすることがないので

いつまでも流れ続けるが、電池のほうは電池がなくなれば流れなくなる事である。

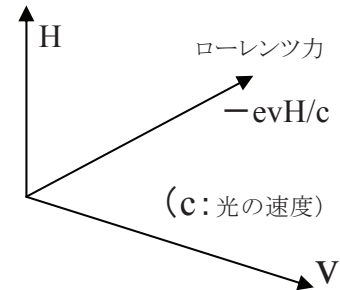


図1 ローレンツ力

3. 超伝導体の反磁性、マイスナー効果

超伝導体を磁場の中に入れると大きな反磁性電流が流れる。針金の代わりに超伝導体の筒を作り、これに H_1 の磁場を筒の方向に加えると、 J_1 という電流が超伝導体の表面に反磁性電流として流れる(図3)。 J_1 の大きさは $J_1 = (c/4\pi)H_1$ となる。 J_1 は表面電流で、1cm幅のところを1秒間に流れる電流が J_1 である。 J_1 はボビンにコイルを巻いて電流を流したのと同じで磁場を作る。 J_1 は反磁性電流だから J_1 の作る磁場は H_1 とは逆方向を向いている。その大きさは電磁気学により $H = (4\pi/c)J_1$ となる。ところがこの二つの式を見ると $H = H_1$ となる。 H は H_1 と同じ大きさで逆を向いているから符号まで入れれば $H = -H_1$ で H_1 をちょうど打ち消す。この中間の空間にも H_1 は通っているのでそれと $-H_1$ とで内部の磁場はゼロになる。実は実験で内部の磁場がゼロになる事が分かったので、それならば $J_1 = (c/4\pi)H_1$ でなければならないと結論された。

断面を見てみると J_1 と言う電流は表面の薄い範囲だけを流れる。薄い範囲の外側では J_1 による $-H_1$ という磁場があるので、合わせた磁場はゼロになる。ムクの超伝導体でも同じ。表面の薄い層に J_1 が流れその内部では磁場はゼロになっている。一般に超伝導体には磁場は入らない。磁場を加えようとする表面に電流が流れて、内

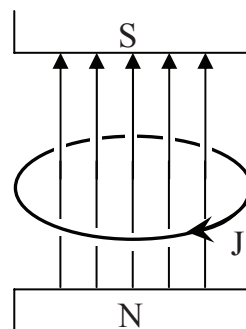


図2 反磁性電流

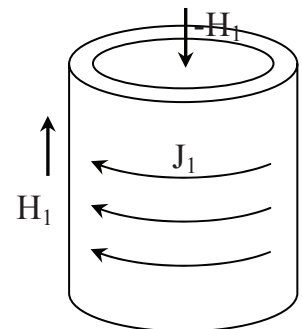


図3 超伝導体の反磁性

部の磁場を打ち消すようにする。これをマイスナー効果と言う。

4. 永久電流

図3の状況の時に、外から加えた磁場をだんだん小さくしていったとする。この時、外からの磁場をゼロにしても電流はゼロにならない状況を考える。この状況を少し詳しく眺めてみると、外からの磁場だけ無くても J_1 という電流が内側の表面に流れている。すると筒の中には下向きで H_1 という磁場が生じるが、中央では磁力線が圧縮されており膨らもうとするので、超伝導の中に入れないように、マイスナー効果で J_1 という電流が流れていると考えてよい(図4)。

結局、一つは J_1 という電流が流れれば電磁気学によって $H_1 = (4\pi/c)J_1$ という磁場が生じる。逆に H_1 という磁場があれば、マイスナー効果により $J_1 = (c/4\pi)H_1$ という電流が流れる。これをセルフコンシステントというが、そういう事が可能になる。これは何かというと永久電流である。つまりリング状の永久電流が流れるわけで、こういう事が超伝導体では可能になる。ただ、外の磁場をゼロにすれば電流もゼロになってしまうので、その点をどうするか、それは次のようにする(図5)。

超伝導体の筒を転移温度より上げて普通の金属にして筒の方向に磁場をかける。普通の金属は磁場に対して大きな反応はしないので、磁場はまっすぐに通ります(図5(a))。温度を転移温度以下にして超伝導にすると、(b)のように電流が流れて超伝導の部分には磁力線が通らないようになる。ここには逆向きに電流が流れ、筒の中を通過していた磁場を消さないようにする。そして、外から加えた磁場を切ると、筒の中を通った磁力線が残る(c)。この磁力線はこの電流によって生じたものであり、この状態はいつまでも保たれるから、この電流はいつまでも流れる永久電流である。

次に超伝導体に電池をつないだらどうなるか。超伝導体には電気抵抗ゼロで電流が流れるが、それがどうしてなのか。電気抵抗ゼロの物に電池をつないだらどれだけの電流が流れるか。それは電池の内部抵抗で決まる。電池をつないで J_1 という電流が流れたとすると、 J_1 は表面だけに流れるが、電磁気学によってこの方向に磁場 $H_1 = (4\pi/c)J_1$ が生じる(図6)。ところが超伝導体に H_1 という磁場がかかっていると、マイスナー効果で $J_1 = (c/4\pi)H_1$ という電流が流れるが、これは電池で流した電流に等しい。つまり電池につないでなくても、 H_1 という磁場によって J_1 という電流が流れる。

ただ何もつないでないと端に電荷がたまってしまう。

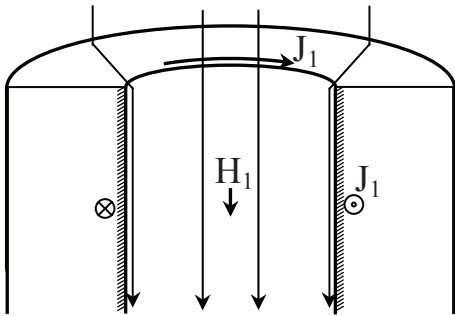


図4 永久電流

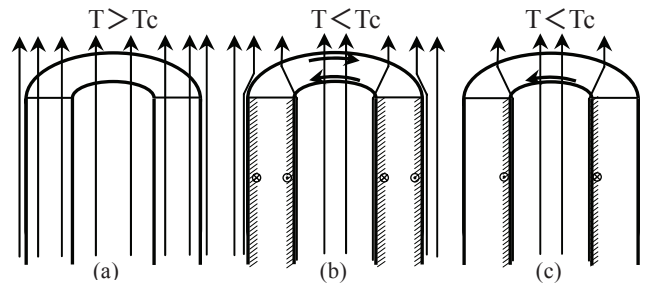


図5 マイスナー効果

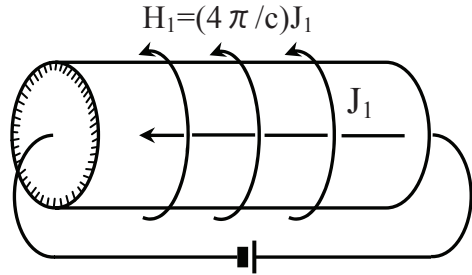


図6 永久電流における H_1 と J_1 の関係

それを取り除く役目をするために電池が繋がれていると思えばよい。電流が流れれば磁場が出来、その磁場があれば電流が流れる。このように電流を流す時何の抵抗もない。だから超伝導体の電気抵抗はゼロで、電池の内部抵抗だけが電流の流れを妨げている。超伝導体の基本的な性質は、磁場が超伝導体の中に入らないように表面に電流が流れるマイスナー効果である。

5. 金属電子論

金属は電子密度が非常に大きい事が特徴である。半導体のそれと比べて桁違いに大きい。原子一個当たり大体一個位の電子が放出されるので大きな電子密度になる。すると二つの事が重要になる。一つは量子効果である。電子は点ではなく雲のようなもので、密度が小さいと雲と雲が離れていて点と変わらない。金属のように密度が大きいと雲が重なって、雲である事が重要になってくる。これを量子効果という。もう一つは、電子はお互いにクーロン力を及ぼしていることである。金属では電子が密なので電子は絶えず衝突して向きを変える。電子のミクロな運動に対する電子間力の影響が重要になってくる。これは多体問題と呼ばれる。

5.1 ゾンマーフェルトの理論

多体問題を無視して量子効果だけを考えたゾンマーフェルトの理論がある。電子は金属中を何の力も受けずに自由に運動するというモデルである。図7は電子に対するポテンシャルで、ここでは電子は力を受けない。両端は壁で電子は反射され電子は外に出ることが出来ない。このようなポテンシャルの中での電子の運動を量子力学で記述しようとする。とすると、固有状態と固有エネルギーを求める事にな



図7 金属内の電子のポテンシャル

る。固有エネルギーは図8にあるようにとびとびだが非常に細かく沢山のエネルギーが密集している。縦軸がエネルギーで一つ一つが固有状態で、電子は固有状態のどれかを占める。

電子はスピンを持っていて、スピンは小さな磁石のようなものである。一つの固有状態は上向きスピンの電子と下向きスピンの電子という二個の電子で占められる。普通エネルギーの低いものから二つずつ電子を詰めていく。あるだけの電子を詰めると下から数エレクトロンボルト位のエネルギーの固有状態が電子によって占められる。下から順に詰めたからこれはエネルギーの最低の状態、基底状態という。この他エネルギー状態が基底状態よりも高い励起状態というものがある。詰まった電子を空いた状態に移してやればよい。温度が上がって熱エネルギーを貰うようになると生じる。ゾンマーフェルトは金属電子のこのような記述を基にして、金属電子の比熱、帯磁率、熱起電力などを計算した。

5.2 クーロン斥力

上向きスピンと下向きスピンの数が等しくない場合を考える。図9では上向きスピンの数が下向きスピンの数より多く、エネルギーは高くなる。ところがクーロン斥力を考えると高いとは必ずしも言えない。それはなぜか。ここで“同じスピンを持った電子同志は互いに避けあう”といえる。量子効果の一つである。そうすると同じスピンを持ったものが多いと、それらは避けあうから電子が互いに近くに来る確率が減る。そうするとクーロンエネルギーが減る。こちらの方がクーロン斥力の観点からはエネルギーが低くなる。運動エネルギーはこちらの方が高くなるが、クーロンエネルギーの減少が運動エネルギーの増加を打ち消せばこちらが実現される。これは何かと言えば強磁性です。スピンの向きが打ち消されないで残るといふ事は、磁石が打ち消されないで残るといふ事でこれは強磁性である。鉄のような金属ではクー

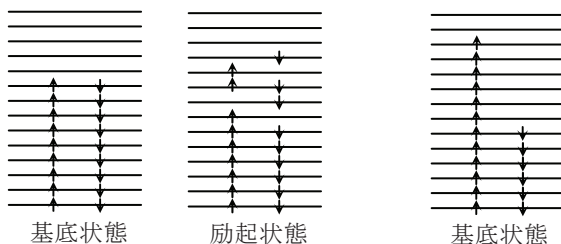


図8 金属の基底状態、励起状態 図9 磁性体
クーロン斥力が強く強磁性になる。このようにクーロン斥力は磁性にかかわっている。

クーロン斥力が強いとか弱いとか述べたが、クーロン斥力は距離の2乗分の1に決まっている。強いも弱いも無いのではないかと考えられるが、クーロン斥力の強弱とは実は次のような意味がある。電子はそれぞれの原子の軌道の周りを廻っていて、廻りながら別の軌道に飛び移っている。ただ軌道と言うのは大きい軌道もあり、小さい軌道もある。銅の場合は4s軌道でわりと大きい。鉄の場合は3d軌道で半径が小さい。そうすると半径の小さい軌道に電子が二つ入るとクーロン斥力のエネルギー

は大きくなる。軌道が大きい時には電子が二つ入ってもエネルギーはそんなに大きくならない。そういう事でクーロン斥力が強い場合もあり、弱い場合もある。軌道の小さい鉄の場合はクーロン斥力が強く、銅のように軌道の大きい場合はクーロン斥力が弱い。

6. 電子間引力, BCS理論

金属電子におけるゾンマーフェルト理論に対応する超伝導理論がBCS理論である。始めにどのようにして電子間に引力が働くかについて述べる。

今一つの電子が格子に囲まれていたとすると、格子のイオンは正電荷だがイオンは電子の方へ引きつけられる(図10)。電子がよそへ行ってしまったあとでも、イオンは慣性の影響ですぐには元の位置に戻らない。そうすると、近くにいる第2の電子にとっては、電子の抜けたこの場所のほうがポテンシャルが低く、前の電子のあとを追う。そういう意味で電子間に引力が生じ得るわけである。電子間に引力が働く時、電子の状態はBCSが示した波動関数で表される。

BCS理論の特徴は何かというと、基底状態が一つしかないという事である。ゾンマーフェルト理論でも基底状態は一つしかないということであったが、基底状態に非常にエネルギーの近い別の状態がたくさんあった。BCSではそういう事がない。基底状態から励起状態に電子を上げようとするときどうしても有限のエネルギーが要る。つまりギャップがあると言うことだが、ゾンマーフェルトではギャップはなかった。それでは、半導体ではギャップはあるがこれとどう違うか。超伝導体では温度を上げて転移温度を超えると普通の金属になってギャップはゼロになってしまう。半導体では、いくら温度を上げてもギャップは消えない。

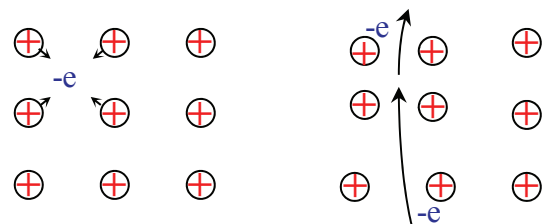


図10 電子間引力

それはともかく基底状態が一つしかない事はある意味でドラスティックである。自由度というものを考えてみると、例えば電子の数が 10^{23} 個あったとすると、古典理論では自由度は 10^{23} の程度となる。ゾンマーフェルトの理論では、図8の下のように詰まっている電子は動きようがなく自由度が減るが、それでもまだ沢山残っている。ところが超伝導体では自由度は基底状態一つしかなく、自由度はゼロとなる。

超伝導体では自由度がゼロになると言ったが実はゼロではない。それは位相という自由度である。超伝導の波動関数は複素数で記述するので、一般に位相がつく。量子力学では一般に波動関数には位相がつくが、普通は

位相の値が何であってもその系の実質的な性質は変わりません。ところが超伝導では位相の違いによって実質が違ってくる。このことが問題になるのはジョセフソン効果である。薄い膜で結合した二つの超伝導体のそれぞれの位相を θ_1 , θ_2 とすると、この系のエネルギーが $\cos(\theta_1 - \theta_2)$ に比例して変わるというのがジョセフソン効果である。ジョセフソン効果は超伝導体に位相がある事の証拠になる。

ここでマイスナー効果についてもう一度考える。マイスナー効果は外から磁場を加えた時に、電子がローレンツ力によって円運動をして反磁性電流が流れるという外からの磁場に対するレスポンスが非常に大きいという事であった。どうして大きなレスポンスをするのかという事を類似の問題、水と氷の剛性の問題で考えてみる。例えば水が氷になる時に 10 の 20 何乗もあった自由度が 6 つになる。このときのレスポンスに例えば剛性がある。剛性は外から曲げようとする時にそれに抵抗する性質であり、水の剛性はゼロである。それが氷になると有限の剛性が出てくる。全ての原子が外からの力に対して協力して抵抗しようとするため剛性がゼロから有限になった。それと同じように、超伝導体でも外から磁場を加えた時全ての電子が一つの自由度に従って一致協力した運動をするために磁場に対するレスポンスが大きくなり、大きな反磁性電流が流れると考えられる。

7. 色々な超伝導体

クーロン斥力は磁性、特に強磁性にかかわっている。一方、電子間引力は超伝導を起すもとになる。この両者は互いに相容れない性格のもので、例えば超伝導体にクーロン斥力の強い原子、鉄とかセリウムなどを不純物として少量混ぜると転移温度が急速に下がってしまう。それにもかかわらず両方の性質を同時に持つような超伝導体はいくつか発見された。

i) Ce, U 金属間化合物

Ce は 4f 軌道に一個電子がいてスピンを持っており、磁性原子といわれており、そのクーロン斥力は強いと考えられる。一般に金属の比熱は低温で温度に比例し、比例係数を γ とおくと $C = \gamma T + \alpha T^3$ と表される。 T^3 の項は格子振動その他から来たものとする。一般に γ を求めるために $C/T = \gamma + \alpha T^{-2}$ として C/T を T^2 の関数として表し、 y 軸と交わる点を求めるとそれが γ である。 CeAl_3 , CeCu_6 では γ の値がほぼ等しく $1000 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ である。これは通常の金属の 1 程度に比べ桁違いに大きい。このように大きなクーロン斥力を持つ Ce のような原子を含む金属間化合物で磁性体にならずに大きな電子比熱を示すものが幾つか見つかっている。その中に CeCu_2Si_2 がある。これはやはり Ce を含むのでクーロン斥力は大きいと考えられる。 $\gamma \approx 1000$ が得られたが、電気抵抗を測ってみると 0.78K で超伝導になる事が分かった。このようにクーロン斥力が強いと思われるにもかかわらず超伝導になる物質が見つかった。また、U も 5f 軌道に 3 個の電子がいて磁性原子であるが、U のクーロン斥力が強いにも拘らず UBe_{13} や UPt_3 は磁性体にならず約 1K で超伝導になる。

ii) 有機超伝導体

1980 年初めに $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ という有機物で超伝導が見つかった。TMTSF は C と H と Se から出来た分子で、転移温度は約 1K、ただし圧力をかけないと超伝導にならない。その相図を図 11 に示す。圧力をかけずに温度を下げると金属だったのが絶縁体になる。そして、圧力をかけると超伝導になる。ところが、その絶縁体が反強磁性体である事が分かった。反強磁性体は強磁性体と同じでクーロン斥力が大きいときに生じる。クーロン斥力が大きいにもかかわらず超伝導を生じる有機物が他にも沢山見つかっている(表 1)。これらは皆超伝導と反強磁性が隣り合わせになっている。

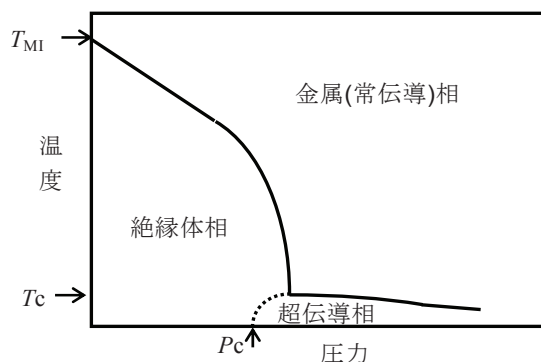


図11 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ の圧力・温度相図

表1 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系有機超伝導体

X	PF ₆	AsF ₆	SbF ₆	TaF ₆	ClO ₄	ReO ₄	FSO ₃
Tc(K)	1.2	1.4	0.4	1.4	1.4	1.2	2.1

iii) 銅酸化物超伝導体

ベドノルツ、ミューラーが最初に発見した銅酸化物超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ $x=0.075$ は、30K 位から電気抵抗が減り始め、10K 位でゼロになる。Ba が入っていない時には絶縁体で超伝導ではない。Ba が 3% 位入ると絶縁体ではなくなって超伝導体になる。Ba を 25% 位にするまで超伝導であり続けるが、25% を越すと超伝導体ではなく普通の金属になる。Ba が入っていない時の母物質は絶縁体であるが反強磁性体である事が分かっている。ここでも、超伝導と反強磁性が隣り合っている。

iv) 鉄系超伝導体

最近日本で発見された超伝導体で、鉄を大量に含んでいる事で注目を浴びている。発端は 2006 年に LaFePO という物質が 4K で超伝導になる事が見出され、さらに 2007 年に LaNiPO が 3K で超伝導を示したことにある。その時までにはそれほど注目を浴びなかったが、2008 年 1 月に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ で 26K の超伝導が発見され、全世界の注目を浴び、関連した物質の探索が沢山のグループで始まった。2008 年 4 月には、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ で 55K の超伝導が見出され、銅酸化物超伝導体について高い転移温度を示した。現在探索されているこの種の超伝導体はほとんど Fe と As を含んでおり、Fe を大量に含むのに超伝導になることが注目されている。