

低温科学A

2018年 4月26日

理学研究科 物理学第一教室
石田 憲二 (内線:3752)
kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp

• 超伝導の紹介

量子性：「超」の世界の法則

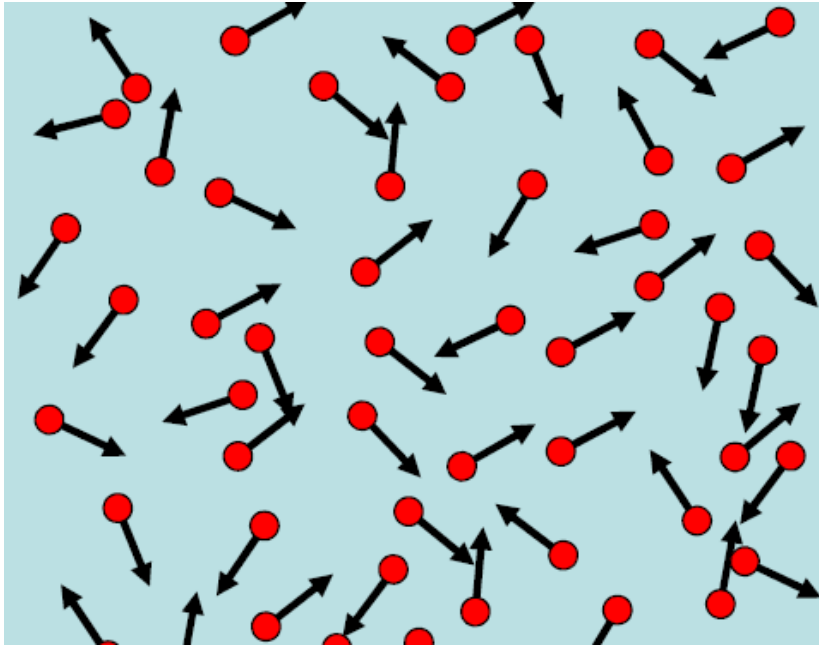
Keyword

- ✓ 金属中の電子の不思議
- ✓ 粒子(電子)の量子性
- ✓ 電子間の引力相互作用

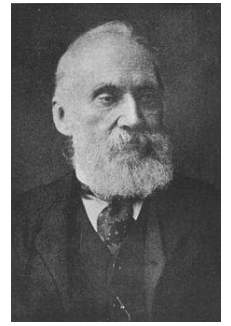
1. 温度とは、絶対零度とは

温度： T （K：ケルビン）

分子運動のイメージ



Lord Kelvin
ケルビン卿



実は William Thomson

分子気体は、温度が高いと激しく運動する。

圧力 P 一定の下では、体積 V は膨張する
体積 V 一定の下では、 P は高くなる。

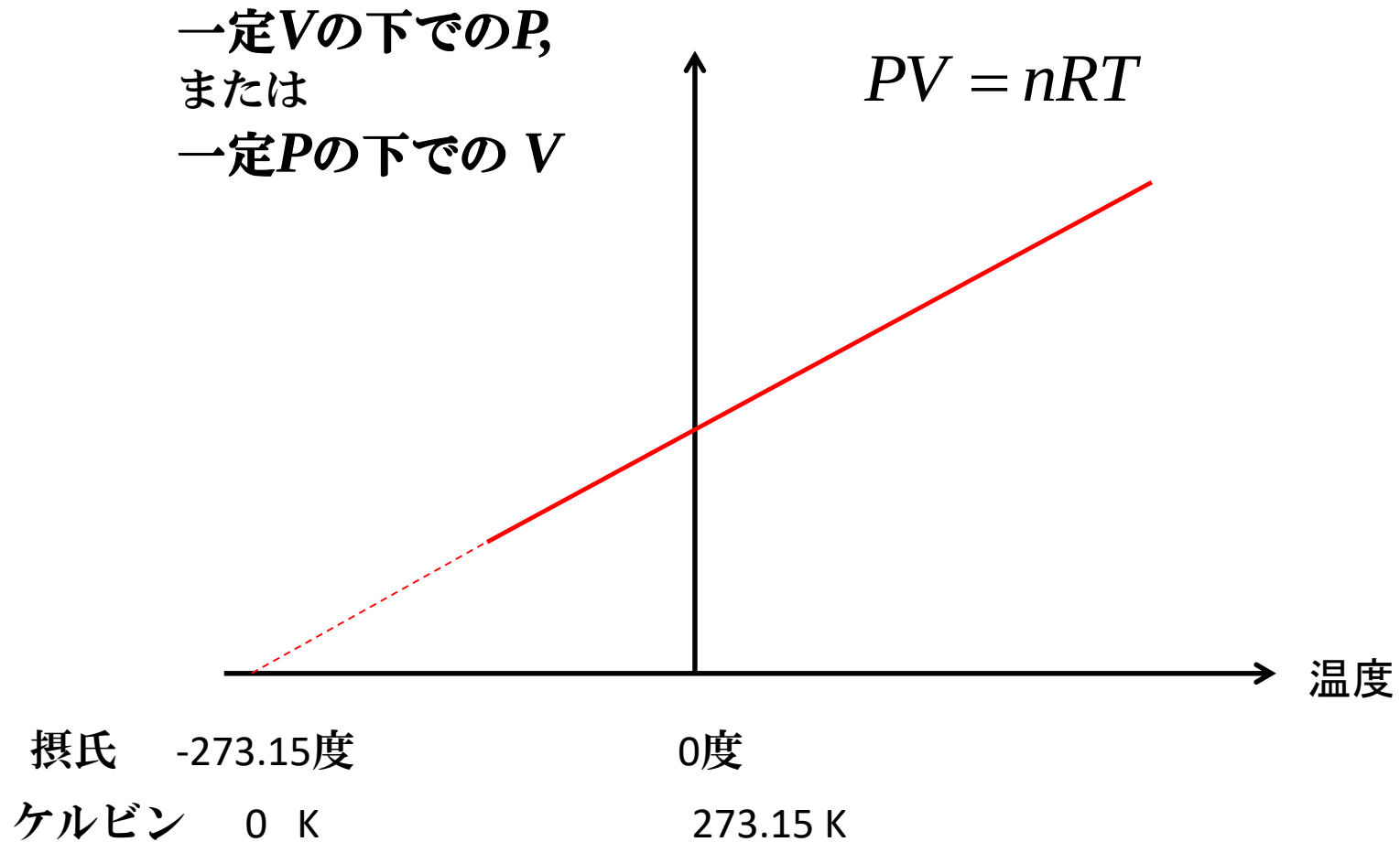
ボイル・シャルルの法則

$$PV = nRT$$

気体分子の運動(エネルギー)は温度(熱エネルギー)によっている

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

気体の圧力 P 、体積 V と温度 T の関係



それでは、
実際に原子・分子を絶対零度まで冷やすとどうなるのか？

絶対零度への挑戦

理想気体の候補

酸素： O_2 沸点 90.2 K、融点 54.8 K

窒素： N_2 沸点 77.3K、融点 63.15 K、

水素： H_2 沸点 20.3 K、融点 14.0 K、

ヘリウム 4 He4 沸点 4.2 K

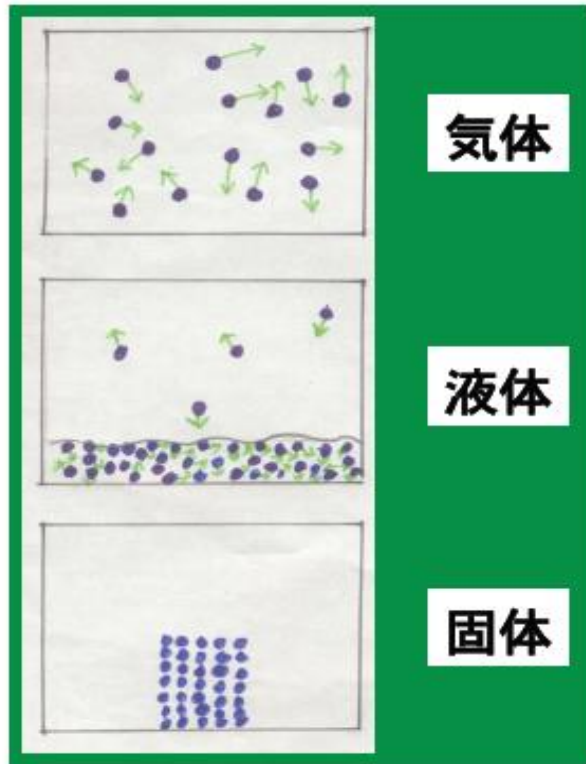
ヘリウム 3 He3 沸点 3.19 K

ヘリウムは1気圧の元では固体にならない。

量子液体

佐々木先生の講義を乞うご期待

低温の世界



高温

原子の運動が

激しい

原子の配列は

無秩序
(disorder)

低温

静か

運動がなくなる

秩序

(order)

原子は周期的に配列した 固体になる。

固体の性質、

電気を流すもの
電気を流さないもの

金属
絶縁体

物質の性質を決めるもの

固体中の電子

電子とは

電子：素粒子のひとつ

質量： m_e (陽子の質量の約1800分の1)

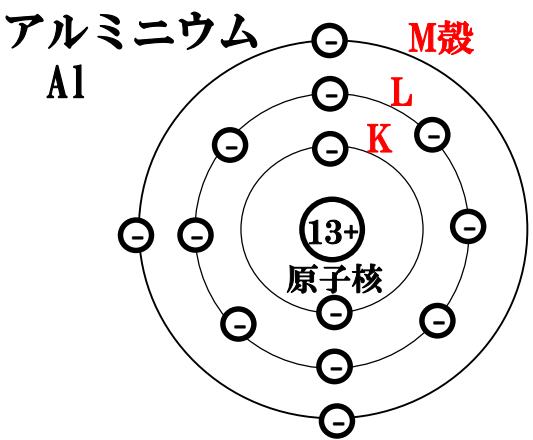
電荷： $-e$ (電気量の最小単位) を持っている。

小学生3学年

電子の存在、電流は電子の流れ 磁石、磁極 (N, S極)

中学生理科、高校化学

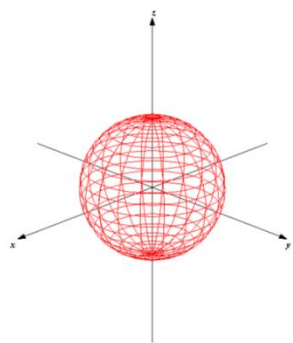
原子核と電子の構造、金属中の電子(自由電子)



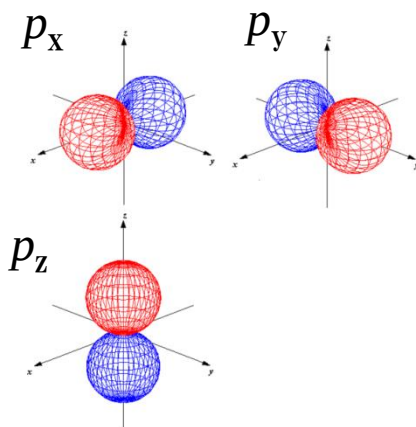
電子殻	K殻	L殻	M殻	N殻	...
n	1	2	3	4	...
入りうる電子数 ($2n^2$)	2	8	18	32	
電子軌道	(1s) ²	(2s) ² (2p) ⁶	(3s) ² (3p) ⁶ (3d) ¹⁰	(4s) ² (4p) ⁶ (4d) ¹⁰	(4f) ¹⁴

原子中の電子の軌道

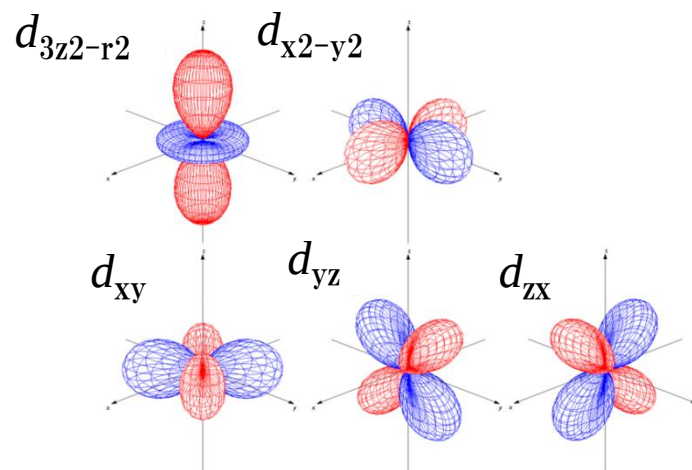
電子は、原子核からの電氣的な引力を受けながら核の周りを回転しています。
そのときの取りうる電子軌道。決して円軌道ばかりではありません。



s軌道



p軌道



d 軌道

<http://hyper-chemistry.blog.so-net.ne.jp/2011-03-0...> 参照

物質の磁石の性質 (磁性) の起源

原子位置の周りにとどまる **局在電子**

結晶内を動きまわる **自由電子** が存在する

ちなみに、物理学科では
3回生で学習します

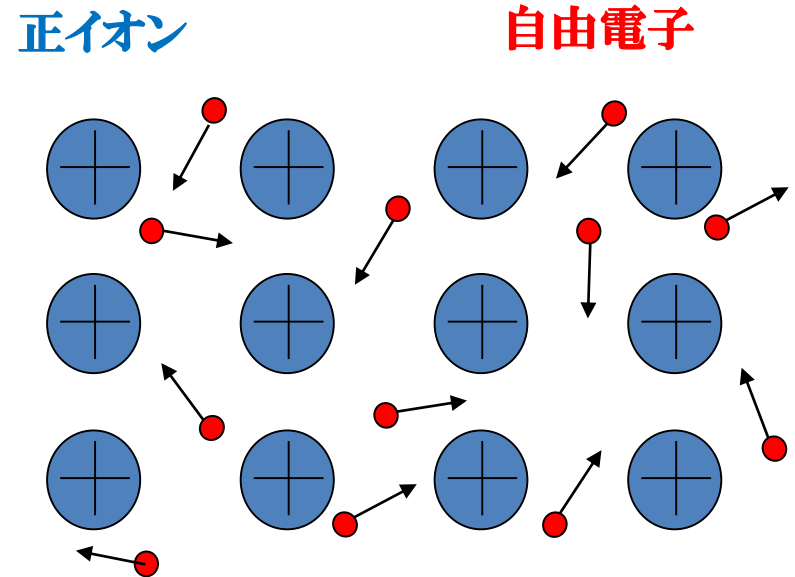
金属の電子状態 例:アルミニウム Al: 原子核 + $\cdots(2p)^6, (3s)^2, (3p)^1$

正イオン: Al^{3+} 金属原子殻 $3 + \cdots(2p)^6$

自由電子: $(3s)^2, (3p)^1$

結晶中を動き回って、電気伝導を担っている。

自由電子が存在しない。
電気を流さない → (バンド) 絶縁体



金属を絶対零度まで冷やすと電子はどうなるのか？

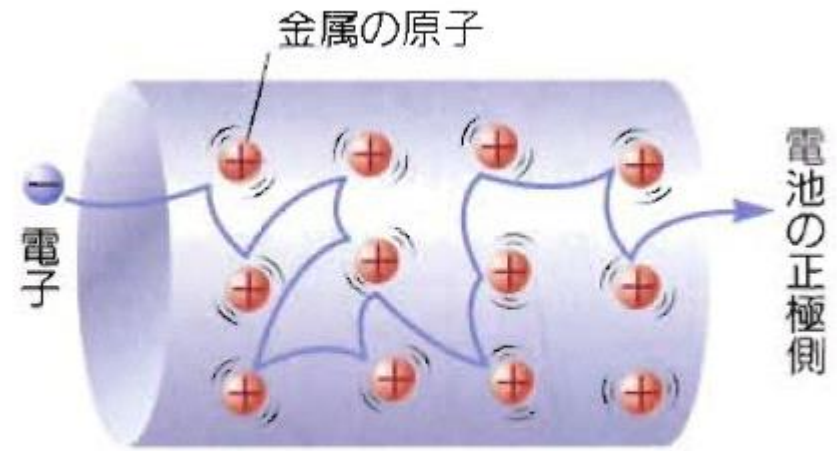
オームの法則

金属にかかる電圧： V

電流： I

金属の電気抵抗： R

$$V = IR$$



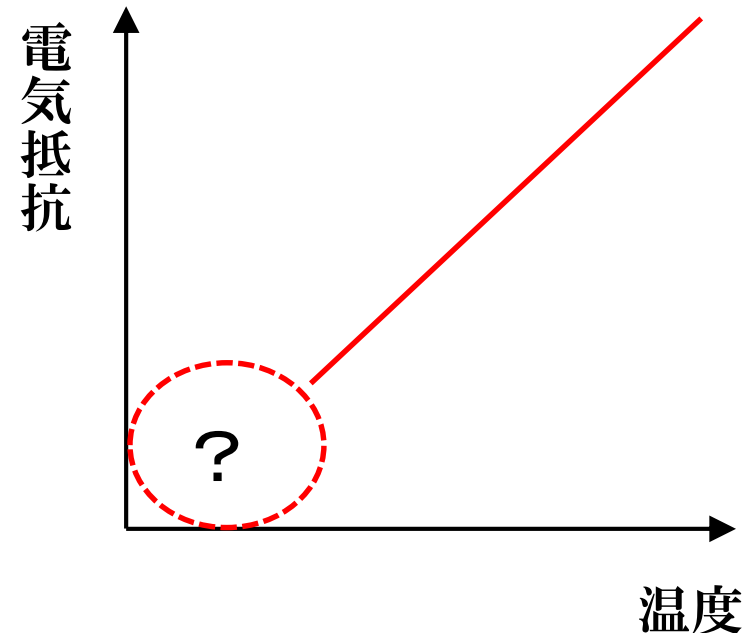
金属の原子と衝突しながら移動する自由電子

電気抵抗の原因

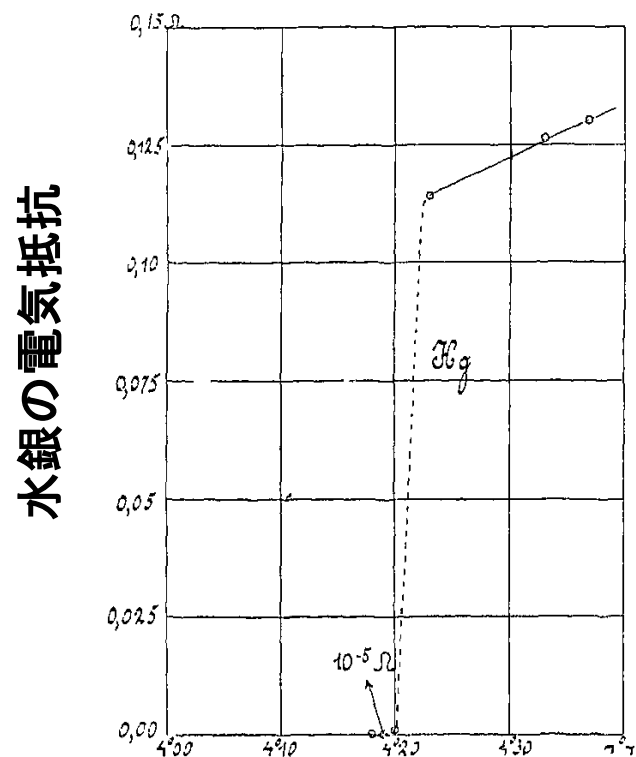
自由電子は、熱エネルギーにより無秩序に振動している金属の原子との衝突により運動が妨げられる。

温度を下げると、金属の原子との衝突も減り電気抵抗もどんどん小さくなる。

ついには絶対零度では電子も運動を止めてしまうのか？



超伝導の発見！！



絶対温度 (K)

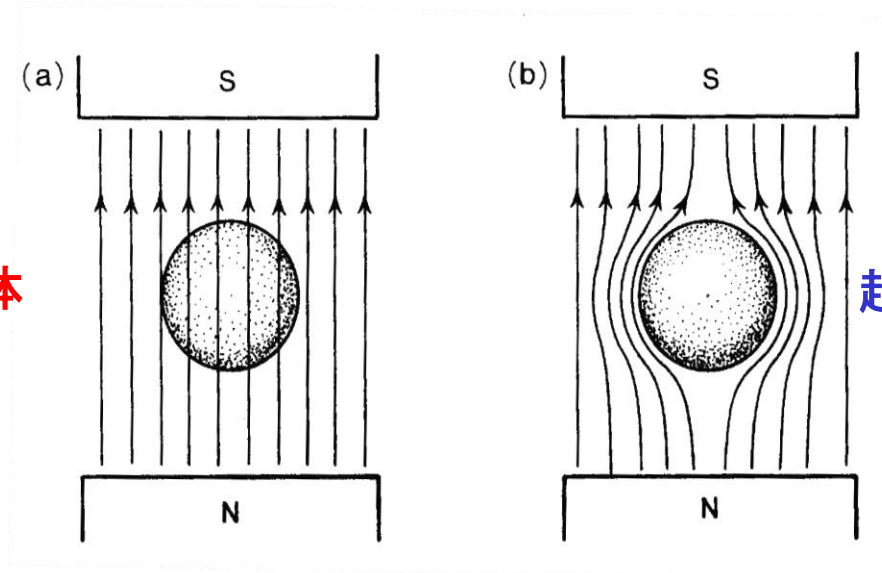
1911年、オランダのH. K. Onnesが発見
(水銀の超伝導4.2ケルビン)

超伝導の特徴

1. 電気抵抗 ρ がゼロ 超伝導転移温度 T_c

2. 超伝導内部の磁束密度 B がゼロ (マイスナー効果)

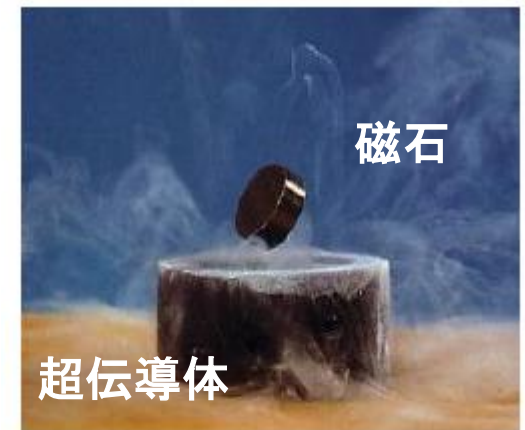
常伝導体



$T > T_c$: 常伝導

$T < T_c$: 超伝導

超伝導体

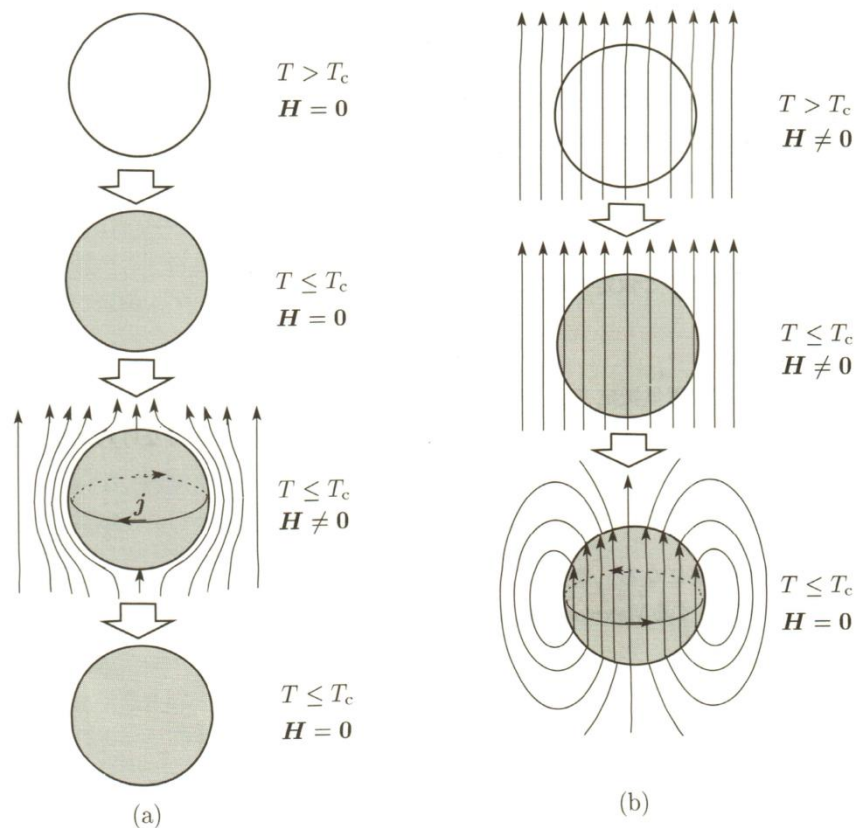


超伝導は磁束を排除する性質をもつ

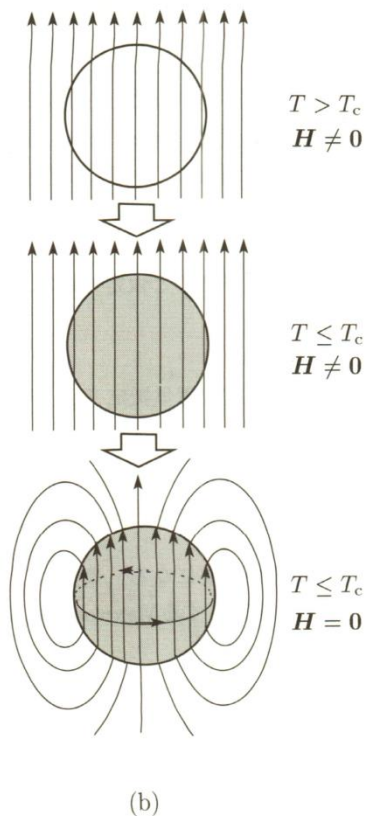
$$B = H + 4\pi M = 0 \rightarrow M = - (1/4\pi)H \text{ (完全反磁性)}$$

完全導体と超伝導体の磁場下での振舞いの違い

磁場下での完全導体

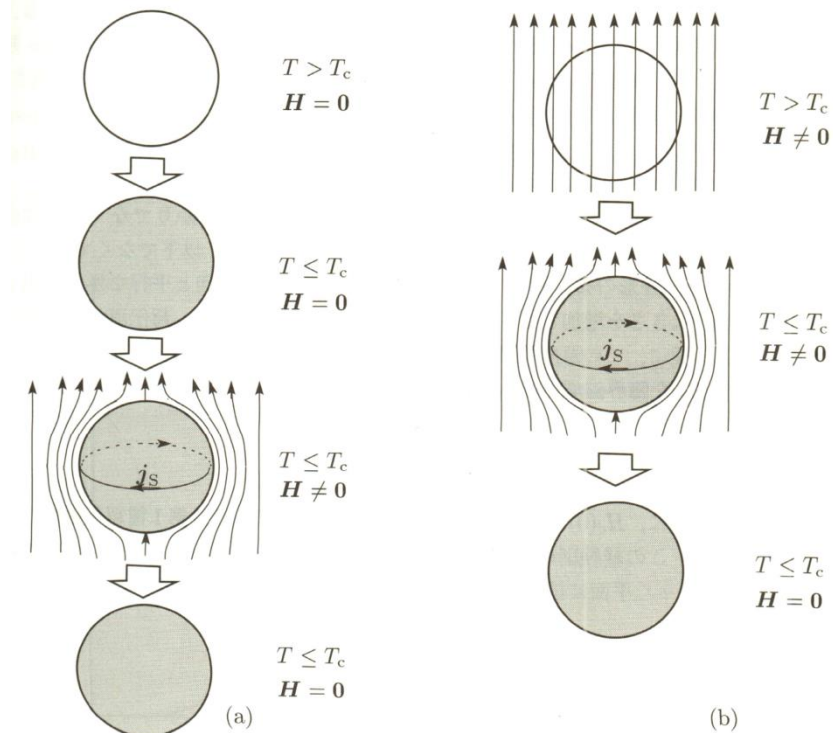


ゼロ磁場冷却
磁場印加

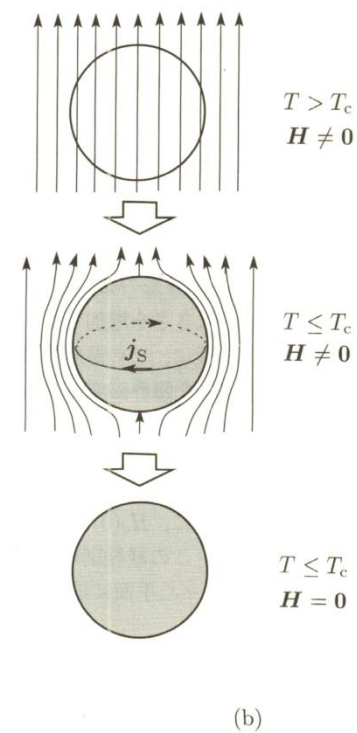


磁場中冷却

磁場下での超伝導体



ゼロ磁場冷却
磁場印加



磁場中冷却

どちらの場合も $B = 0$

超伝導になる元素

Periodic Table of the Elements

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn								

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

■ hydrogen
 ■ alkali metals
 ■ alkali earth metals
 ■ transition metals
 ■ poor metals
 ■ nonmetals
 ■ noble gases
 ■ rare earth metals

Q どのくらいの元素が超伝導になるの？

超伝導になる元素

Superconducting Elements

In Bulk at Ambient Pressure

At High Pressure

In Modified Form

1	H																	2	He																	
2	3	Li	4	Be																	10	Ne														
3	11	Na	12	Mg																	18	Ar														
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6	55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7	87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Ha	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Uub												

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

A

57元素! (圧力下など含む)

酸素も超伝導！？

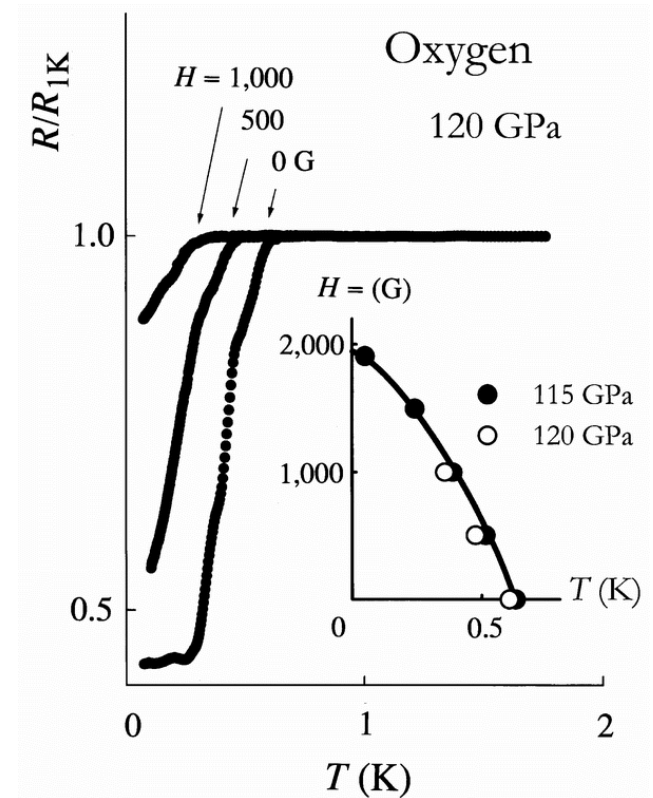
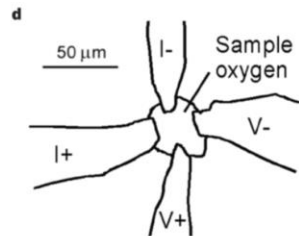
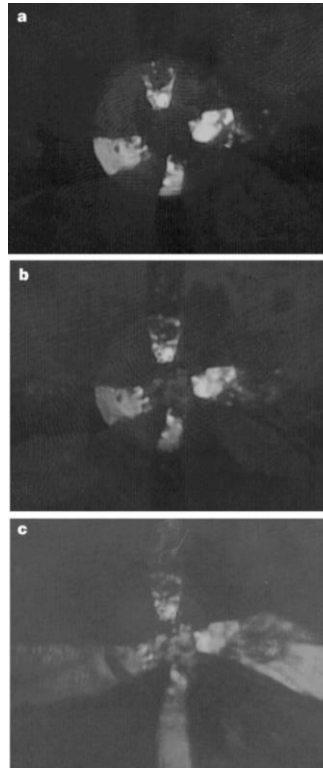
加圧による
酸素の金属化

40GPa

60GPa

120GPa

固体酸素が
金属光沢を持つ



1GPa=10kbar
1万気圧
cf. 10 m水深～1気圧

K. Shimizu *et al.* Nature 393 767 (1998)

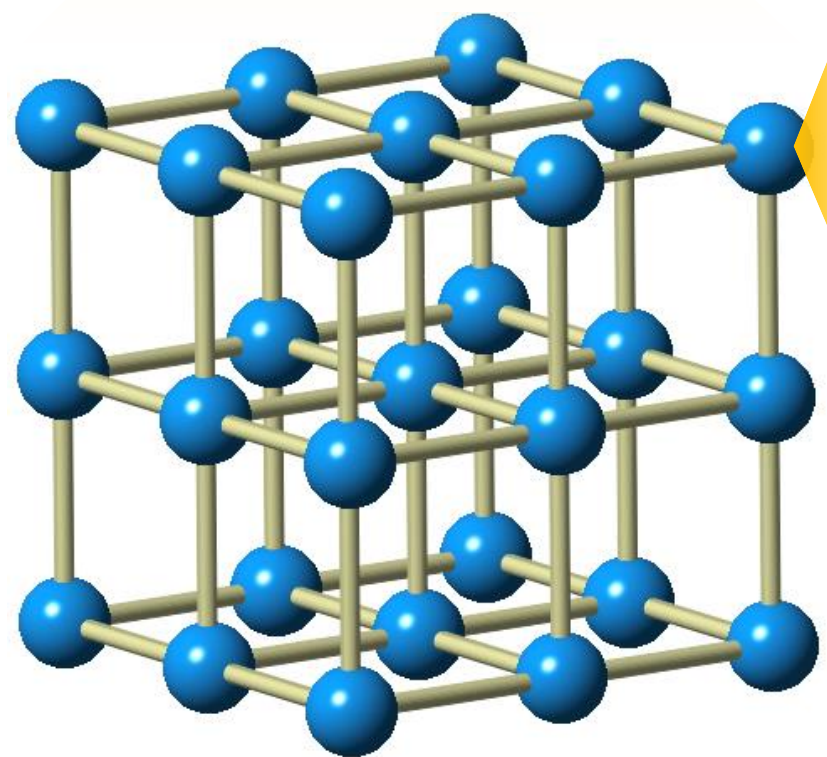
金属（アルミニウム）の中の電子

原子

10個の電子

結晶

$3 \times 10^{-10} \text{m}$



電子雲

原子核

10^{-15}m

中性子

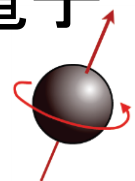
陽子



10^{-10}m

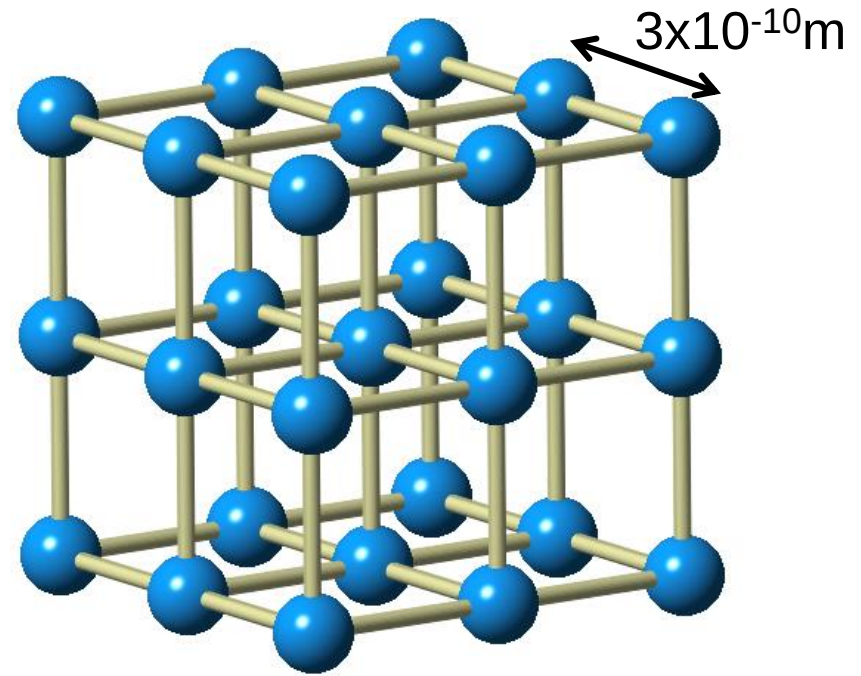
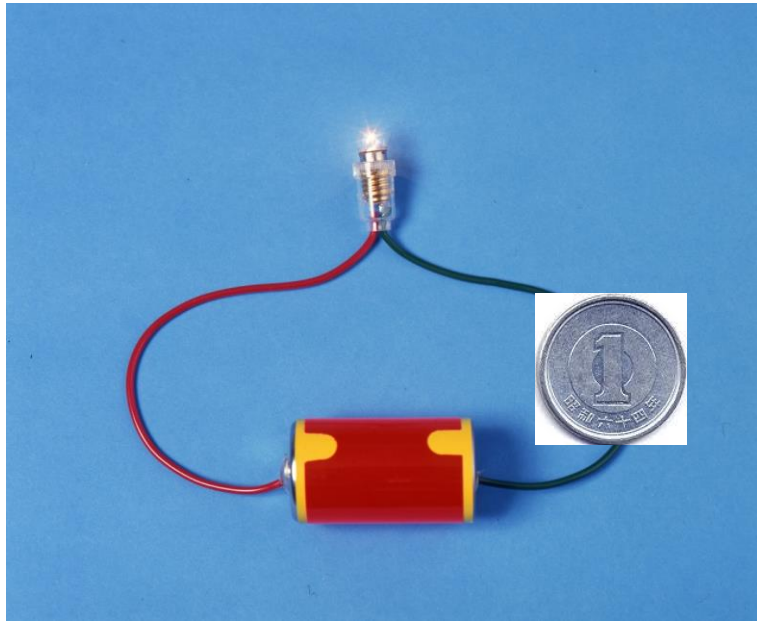
1オングストローム

3つの自由電子



電子はマイナスの電荷を持つ

アルミニウムは電気を流す

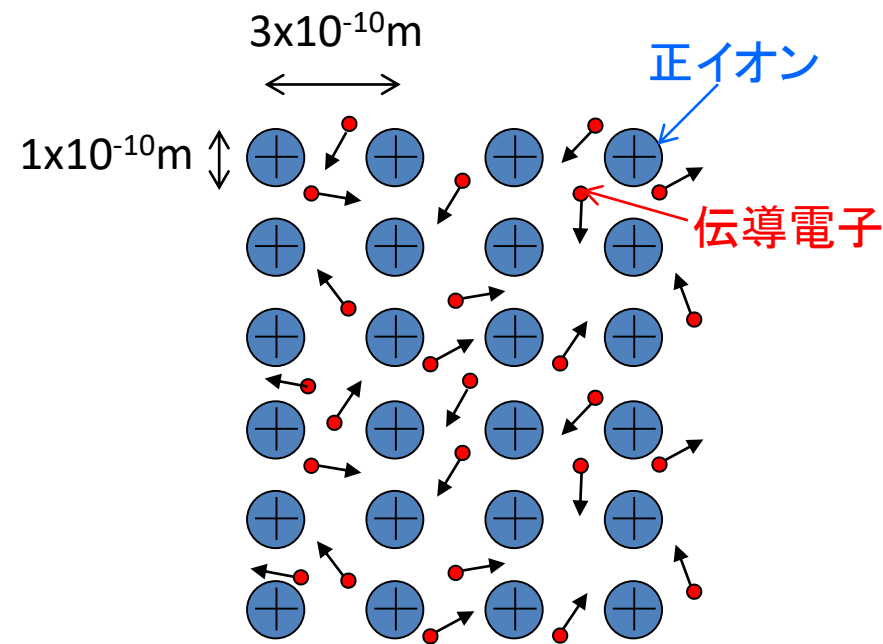


Q: このとき一円玉の中を動いている電子の速さは

- ~~1. アリの速さ (1 mm/s)~~ ~~よりずっとずっと遅い~~
- ~~2. 人の歩く速さ (1 m/s)~~ ~~程度~~
- 3. ジェット機の速さ (1 km/s) **よりずっとずっと速い**

光速の1/100 (秒速3000 km, マッハ1000) 一秒で日本列島縦断!!

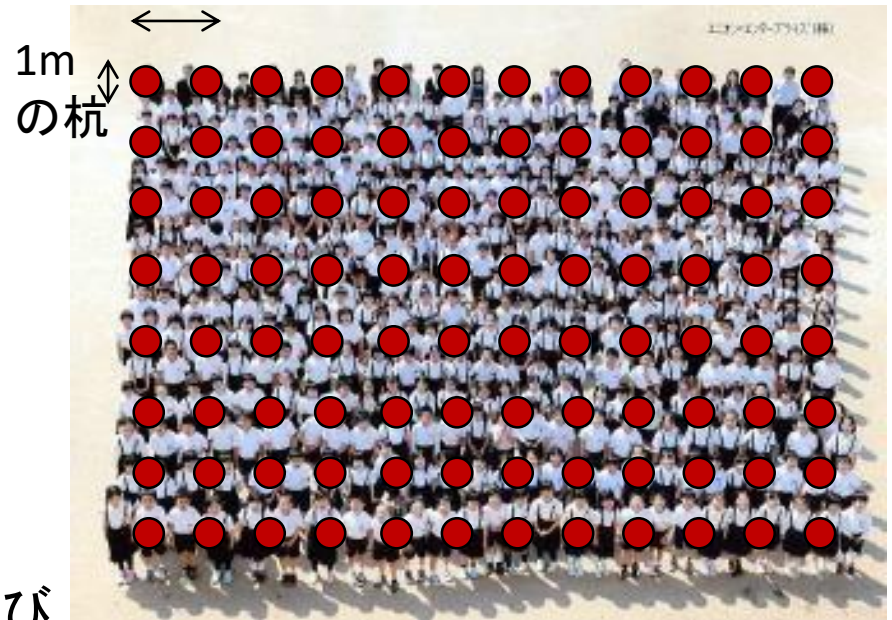
金属(アルミニウム)の中:伝導電子のガス状態



原子が正イオンとなって規則正しく並び、その間を電子(伝導電子)が動き回り電気を伝える。(伝導電子のガス状態)

伝導電子とイオン、伝導電子と伝導電子には強い力が働く

日常スケールに置き換えてみる($\times 10^{10}$)
3m間隔 運動場



子供達が動こうとしても
杭にぶつかるか
隣の子供にぶつかるかして
ほとんど動けないだろう

金属の不思議: 電子は光速に近い速さでほとんど自由に動き回っている!!? 場合によっては1mm動けることもある。

これは上図で1万キロメートル(日本列島の5倍!!)に対応

ちなみに求め方は、 **物性物理2 (大学3年次後期) の講義ノートより**

アルミニウム(Al)のフェルミ速度は? (電子密度: $n = 18.07 \times 10^{28} \text{ (m}^{-3}\text{)}$)

$$\frac{4\pi k_F^3}{3} \bigg/ \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{N}{2}, \quad n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}},$$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = \frac{(1.055 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} (3 \times \pi^2 \times 18.07 \times 10^{28})^{\frac{2}{3}} = 1.86 \times 10^{-18} \text{ (J)} \sim 11.75 \text{ (eV)}$$

$$T_F = \frac{E_F^0}{k_B} = \frac{1.86 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23}} = 1.35 \times 10^5 \text{ (K)}, \quad \text{フェルミ温度}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = (3 \times \pi^2 \times 18.07 \times 10^{28})^{\frac{1}{3}} = 1.75 \times 10^{10} \text{ (m}^{-1}\text{)},$$

$$v_F = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1.06 \times 10^{-34} \times 1.75 \times 10^{10}}{9.11 \times 10^{-31}} = 2.03 \times 10^6 \text{ (m/s)} \sim \frac{c}{100} \quad c: \text{光の速度}$$

不確定性原理: $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$

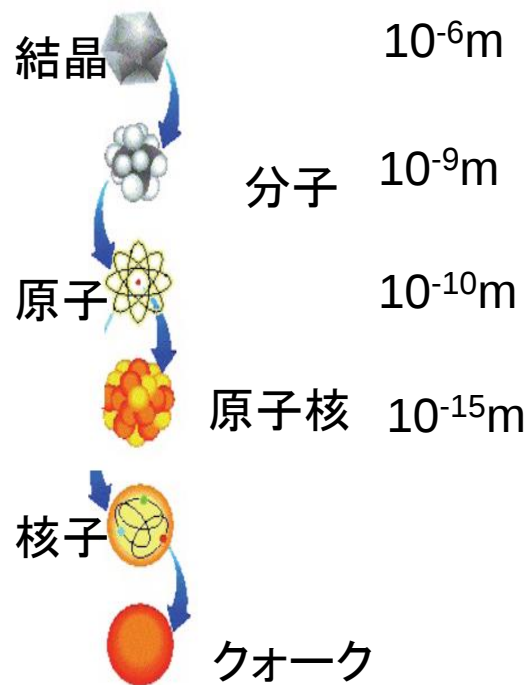
$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{p} = \frac{1}{k_F} \sim 0.57 \text{ (Å)} \Leftarrow \text{結晶の格子の長さに近い}$$

結晶中の電子は、量子性の表れる粒子!!

超伝導発見はそれまでの物理学では予測できなかった現象

超伝導は原子や電子の世界のルール (量子論) によって理解される。

それでは量子の世界を見てみよう



量子の世界

Quantum World

Classical Physics 古典物理

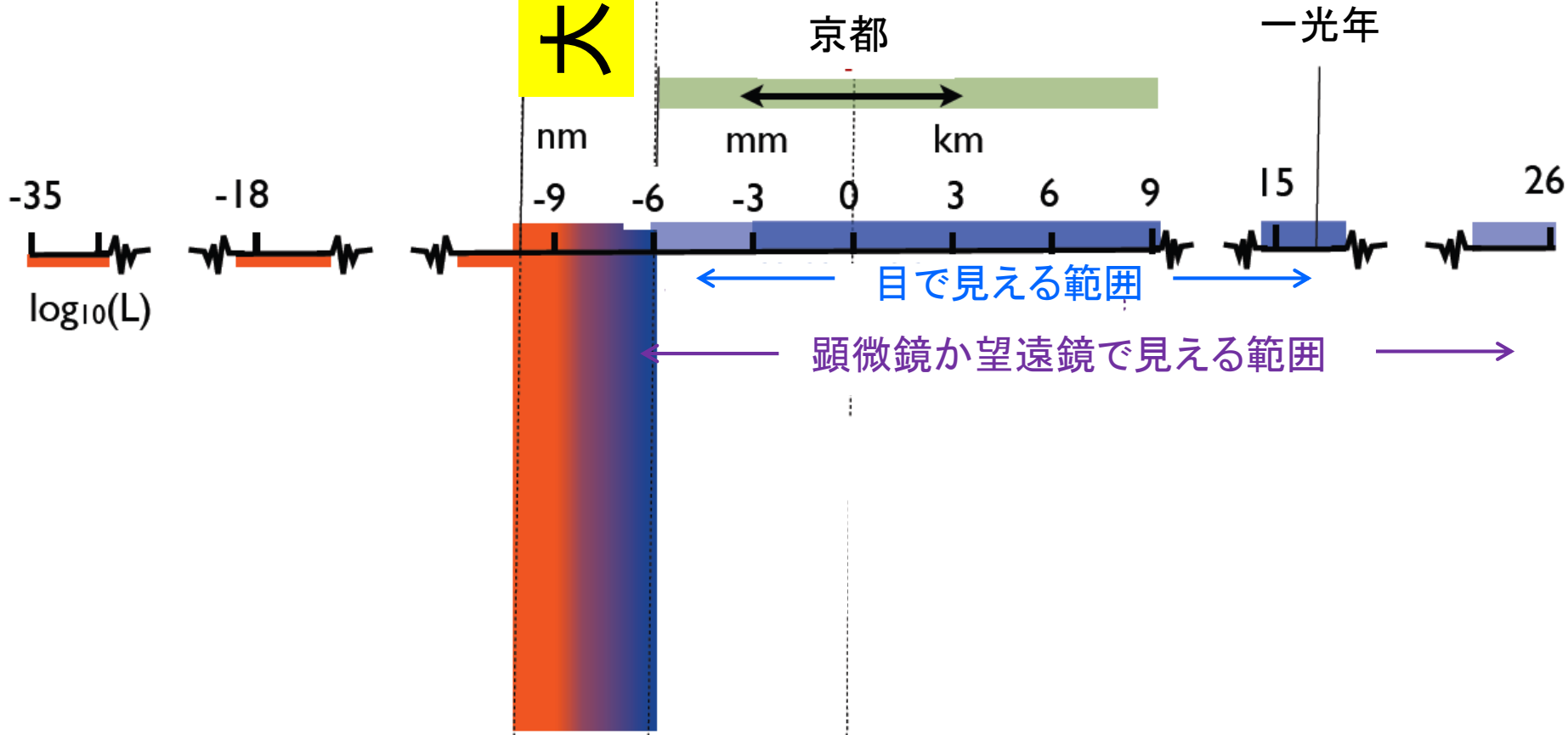
大きな隔たり

10^{-35}
プランク長

10^{-10}
Angstrom
オングストローム

10^{-6}
micron
マイクロン

10^{26}
宇宙の半径

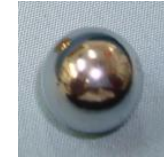


量子論

金属中の自由電子は粒子と波の性質をあわせもつ

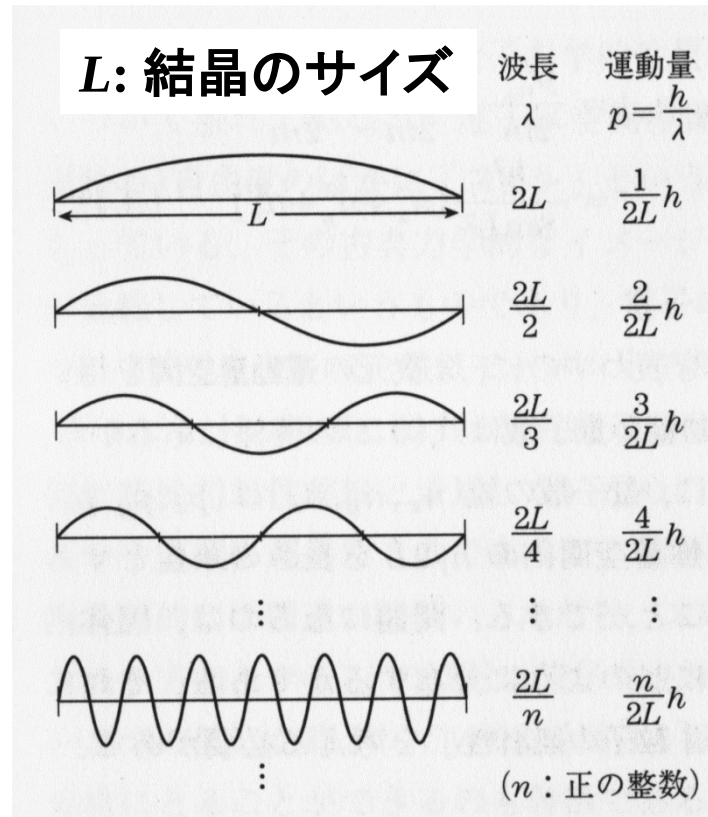
粒子性： 電子 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ $e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

古典的な「粒子」



ド=ブロイ
Wikipediaより

波動性： 結晶全体に広がった波として振舞う

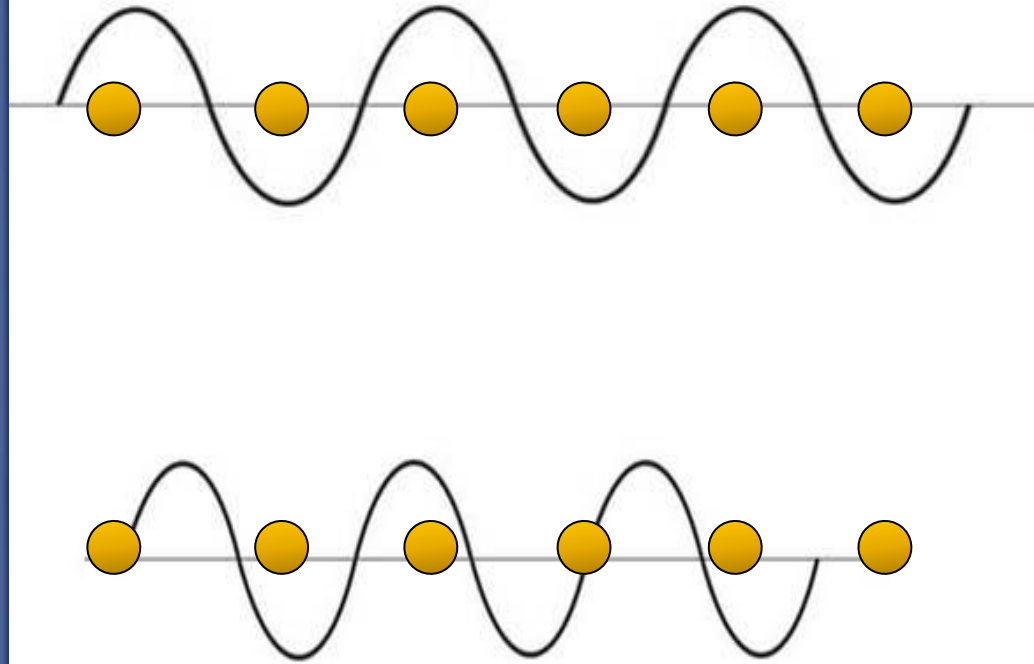
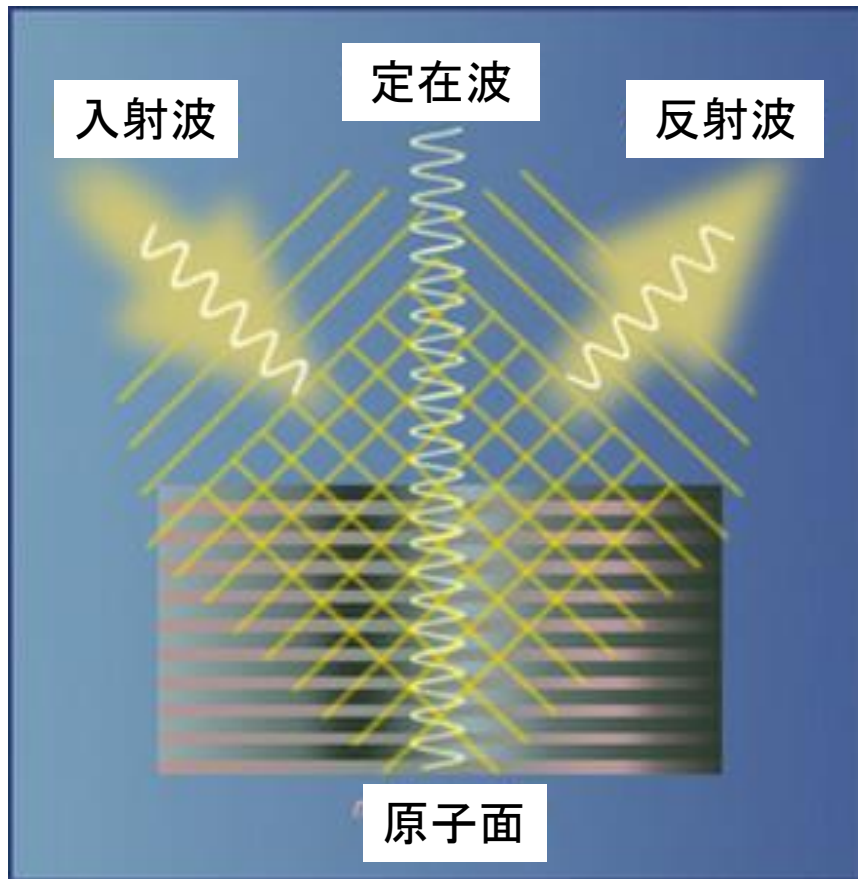


1920年代
「電子の波動性」

h : プランク定数

量子力学的には
「粒子」

電子の波は原子の周期と一致したものだけ強く散乱される



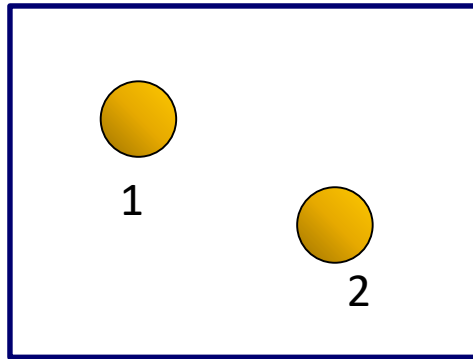
電子は周期的に並んだ原子とはほとんどぶつからない

量子の世界の不思議

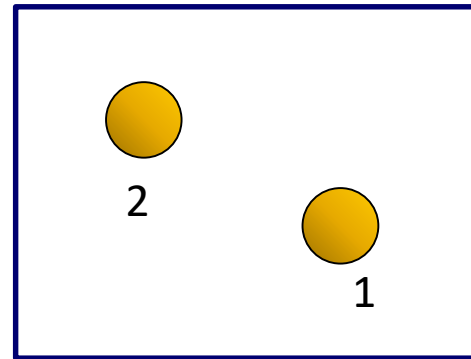
原子や電子には「個性」がない

同じ状態にある同種粒子は「本質的」に区別できない

同じ粒子（原子、電子）が2個以上ある状態を考える



と



は同じ状態!!??

$$\varphi(1,2) = x \varphi(2,1)$$

2つの粒子の名前を入れ替える

$$\varphi(1,2) = x^2 \varphi(1,2)$$

もう一度入れ替える
(元に戻る)

$$x^2=1 \text{ したがって } x = \pm 1$$

自然界に存在する粒子は $x=+1$ と $x=-1$ の2種類ある

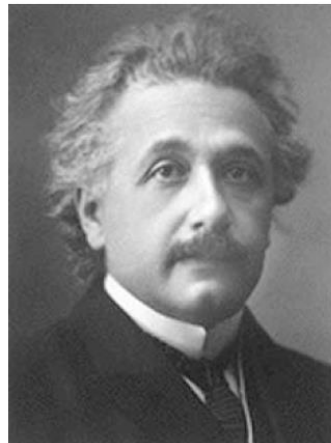
2種類の粒子は全く異なった振る舞いを示す

$x=1$ **ボース粒子(ボゾン)**

光子
中間子
フォノン
ヘリウム4



ボース



アインシュタイン

$x=-1$ **フェルミ粒子(フェルミオン)**

電子
ニュートリノ
陽子
中性子
クォーク
ヘリウム3



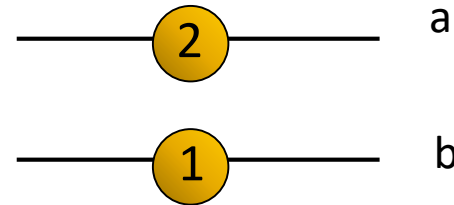
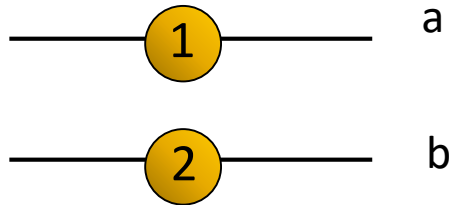
フェルミ



ディラック

ボース粒子とフェルミ粒子

粒子の入れ替え



ボース粒子

$$\varphi_{a,b}(1,2) = \varphi_{a,b}(2,1)$$

$$\varphi_{a,b}(1,2) = \phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_a(2) \phi_b(1)$$

$$a=b \text{ のとき } \varphi_{a,a}(1,2) \neq 0$$

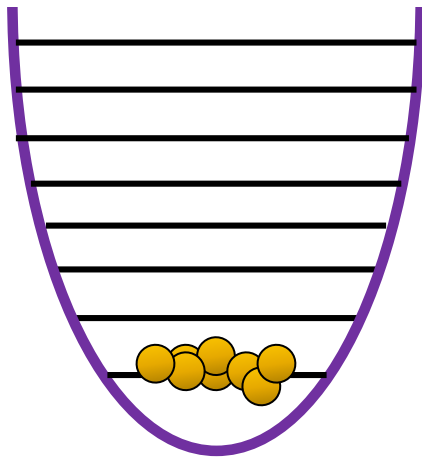
フェルミ粒子

$$\varphi_{a,b}(1,2) = -\varphi_{a,b}(2,1)$$

$$\varphi_{a,b}(1,2) = \phi_a(1) \phi_b(2) - \phi_a(2) \phi_b(1)$$

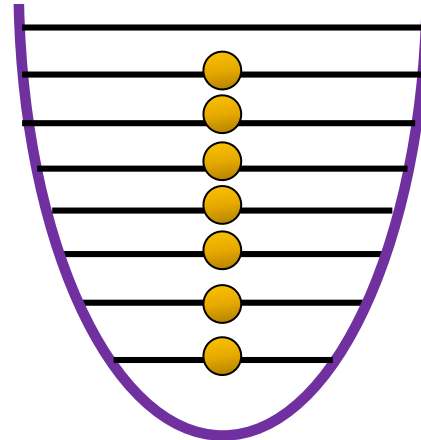
$$a=b \text{ のとき } \varphi_{a,a}(1,2) = 0$$

ボース粒子



何個の粒子でも同じ状態を取ることが出来る
(みんなで集まる)

フェルミ粒子



フェルミエネルギー
2個の粒子が同じ状態を取ることとは出来ない
(一人でいる)

量子論

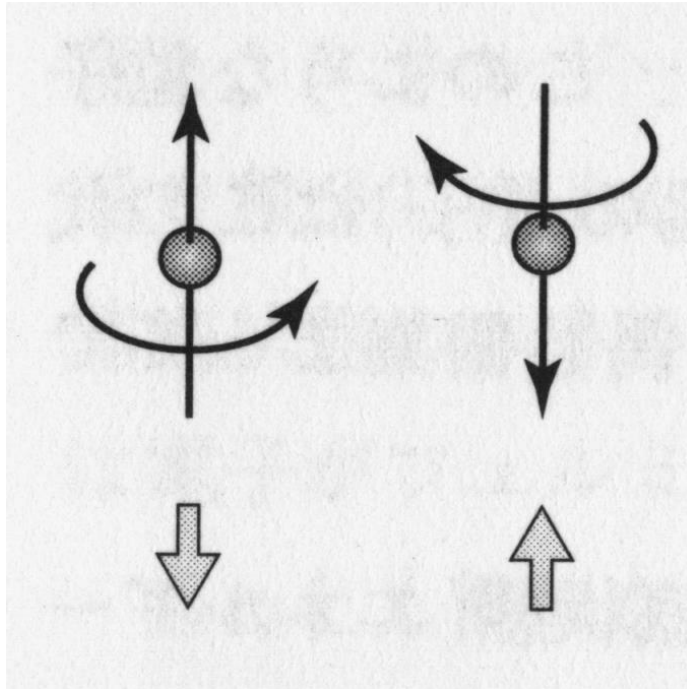
ウーレンベック



ゴーズミット

1925年 電子はスピンという自由度を持つ

スピンのイメージ図



二つのスピン状態

Wikipediaより

時計まわり
または
反時計まわりに自転している

電荷を持った粒子が自転
電子は磁石の性質を持つ
ミクロな磁石とみなせる

電子はフェルミ粒子

物質の磁氣的性質の起源

量子論

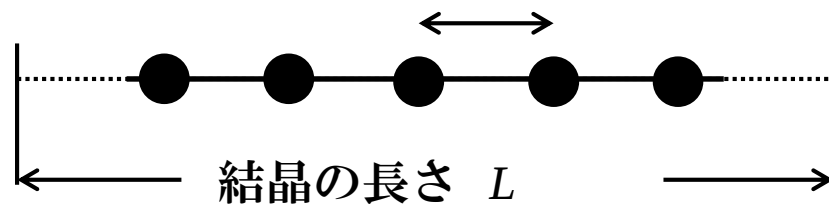
自由電子のエネルギー準位

「フェルミ縮退」

1933年 ゾンマーフェルト・ベータ
によって提唱されたモデル

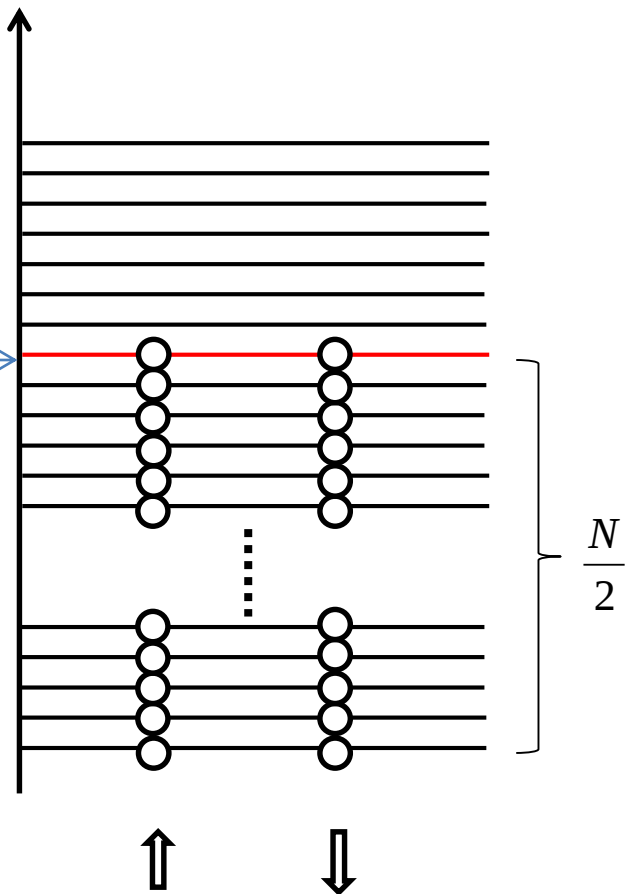
一次元モデル

a : 格子間隔



フェルミ
エネルギー

E_F



フェルミ波長: $\lambda_F = \frac{2L}{N/2} = \frac{4L}{N} = \frac{4}{n}$

n : 単位長さあたりの電子の個数

フェルミエネルギー:

$$E_F = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_F^2}$$

h : プランク定数
(量子論の基礎定数)

m : 電子の質量

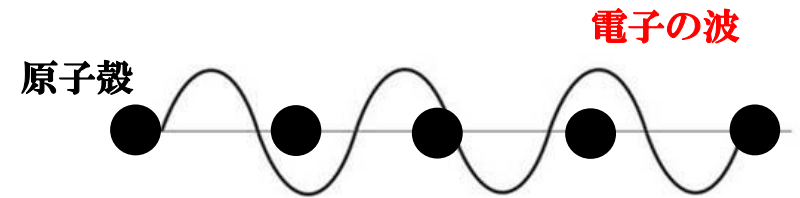
～数十万ケルビン

フェルミ速度:

$$v_F = \frac{P}{m} \sim 10^6 \text{ m/s} \sim c/100$$

中性子星においても
成り立つ法則

金属中の自由電子のイメージ



$\lambda_F = 2a$ (ブラッグ条件) 以外の波長の電子は結晶をほぼ自由に進むことが出来るが、原子の熱振動や金属中の不純物/欠損のため散乱される。散乱の後、方向を変え、長時間で平均すると電子は動いていない。

衝突なしに進める電子の距離: $l \sim 1 \mu\text{m}$ ($\sim$ 格子間隔の 10^4 倍)

衝突の頻度: $l = v_F \tau$ $1 / \tau \sim 10^{12}$ 回/秒

金属中では、たくさんの電子が高速に動き、頻繁に原子殻(正イオン)と衝突を繰り返し方向を変えているので、全く進んでいない。

例えるならば...



多様な人々
なかなか思った方
に進めない

インドの市場の様子

超伝導状態とは

電気抵抗がゼロ
永久に電流が流れる

電子が示す量子(定常波)状態

フェルミ粒子である電子が、
なぜ凝縮状態を取れるのか？
(同じ状態)

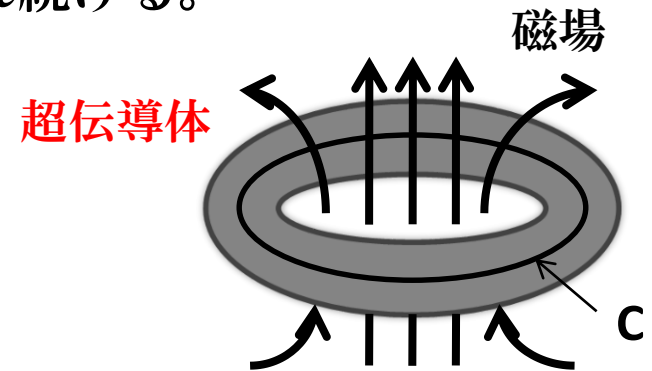
2個の電子はボース粒子の性質

超伝導状態では

電気抵抗ゼロ ⇒ 電子は原子殻との衝突なしに流れている。

超伝導体でリングを作ると電気は永久に流れ続ける。

超伝導体では電子は安定な波の状態を
とり流れ続けている



例えるならば...



行進は一定速度。

区別がつかない状態。

⇒ ボーズ粒子の状態！？

(電子はフェルミ粒子であるはず！！)

某国の軍事パレードの様子

超伝導とは？ なぜ超伝導が起こるのか？

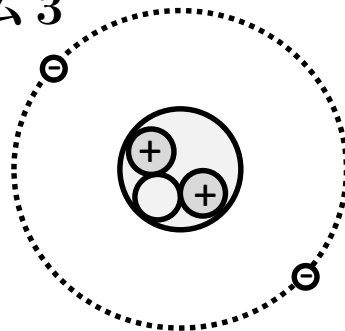
大切なコンセプト

1. フェルミ粒子が偶数個集まるとボーズ粒子となる。

(例) ヘリウム3 ${}^3\text{He}$ = 陽子2ヶ + 中性子1ヶ + 電子2ヶ: フェルミ粒子

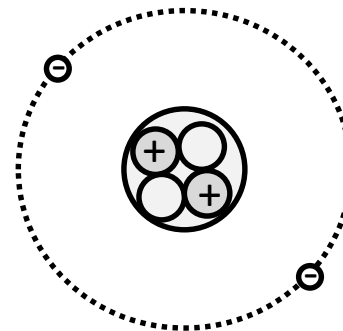
ヘリウム4 ${}^4\text{He}$ = 陽子2ヶ + 中性子2ヶ + 電子2ヶ: ボース粒子

ヘリウム3



フェルミ粒子

ヘリウム4



ボース粒子

超伝導では

フェルミ粒子である電子二個が結合する (ペアーを組む) とボーズ粒子の性質を示す。

電子はペアーを作ることによって、同一の波動状態を取ることができるようになる

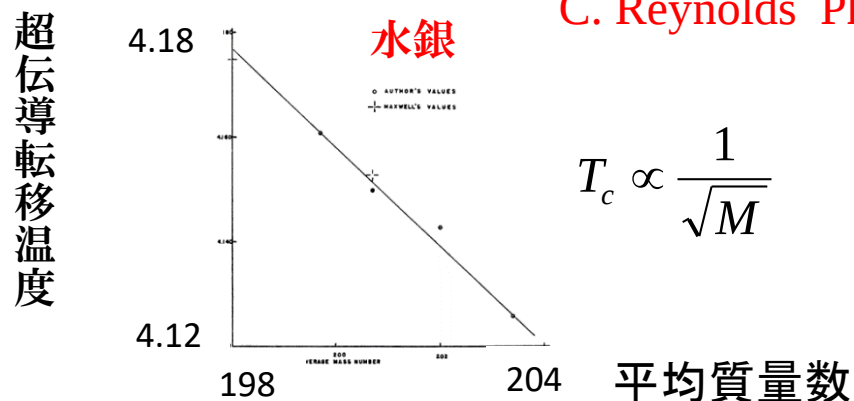
超伝導とは？ なぜ超伝導が起こるのか？

大切なコンセプト

2. 二つの電子を結びつける (引力) 相互作用が存在する

電子間の強い反発 (クーロン力) に打ち勝ってペアを作る。
ペアを作る相互作用は？

重要な実験結果



E. Maxwell Phys. Rev. 78, 477 (1950)

C. Reynolds Phys. Rev. 78, 487 (1950)

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

ちなみにばねの運動では

$$f \propto \sqrt{\frac{k}{M}}$$

原子核の質量 (M) と超伝導転移温度 (T_c) に相関が見られる。
水銀には原子核の質量の異なる同位体が存在し、同位体で
超伝導転移温度が異なる

超伝導には格子系も関係している

なぜ起こる超伝導: BCS理論

- ① 2つの伝導電子を対にして、秩序化した新たな粒子を作る
- ② 2つの伝導電子は格子振動を介して対を組む



B



C



S

① クーパー対で秩序化

電子は様々な方向に様々な速さで運動(無秩序)

運動量 k , スピン $\uparrow$



スピンは電子の自転に
相当するような量

運動量 $-k$, スピン $\downarrow$

ペアを組む



どのペアも 運動量ゼロ、
合成スピンゼロ

秩序化した新たな量子状態

② 引力の起源

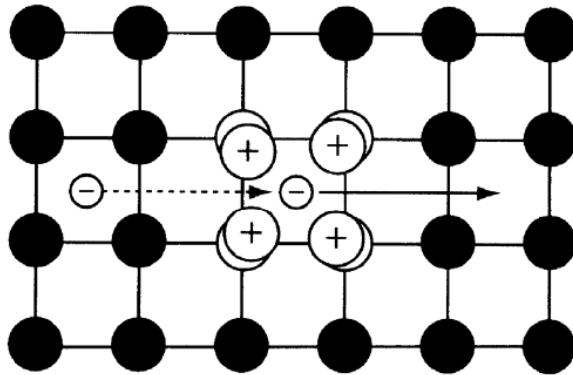
(格子振動を介した電子間引力)

格子(プラスの電荷)

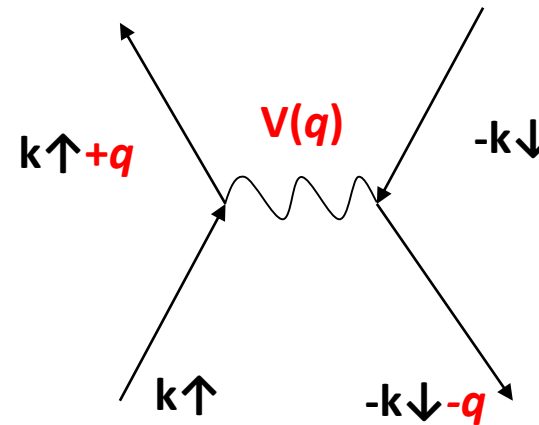


BCS理論の考え

2電子間に働く引力の概念図



2電子 $|k \uparrow, -k \downarrow\rangle$ 間の引力



・超伝導転移温度 T_c の表式

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega \exp \left[- \frac{1}{N(E_F) V} \right]$$

ω : 格子振動の周波数 $N(E_F)$: フェルミエネルギーでの状態密度

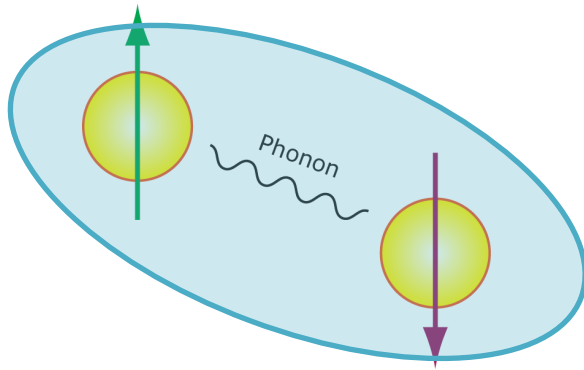
V : 電子間の引力相互作用

同位体効果の実験結果: $T_c M^{1/2} = \text{一定}$

M : 同位体の質量 $\omega \propto M^{-1/2}$

それまで報告のあったほぼすべての実験結果の説明に成功!!

BCS理論で説明される超伝導：従来の超伝導



反対向きのスピンを持った電子が対を作っている **合成スピン $S=0$**

電子対は、量子的な格子振動（フォノン）を引力にして作られている。

電子対関数のエネルギーは最も低い状態

従来の超伝導の特徴

熱エネルギーで引き起こされる乱雑な格子振動により超伝導は高温では起こらない

BCS理論 「40Kを超える超伝導はおこらない」

超伝導は磁場や、物質の磁性に対し壊される

臨界磁場 $H_{c2} = 1.84 T_c$ (Tesla/ K)

金属超伝導の発現機構

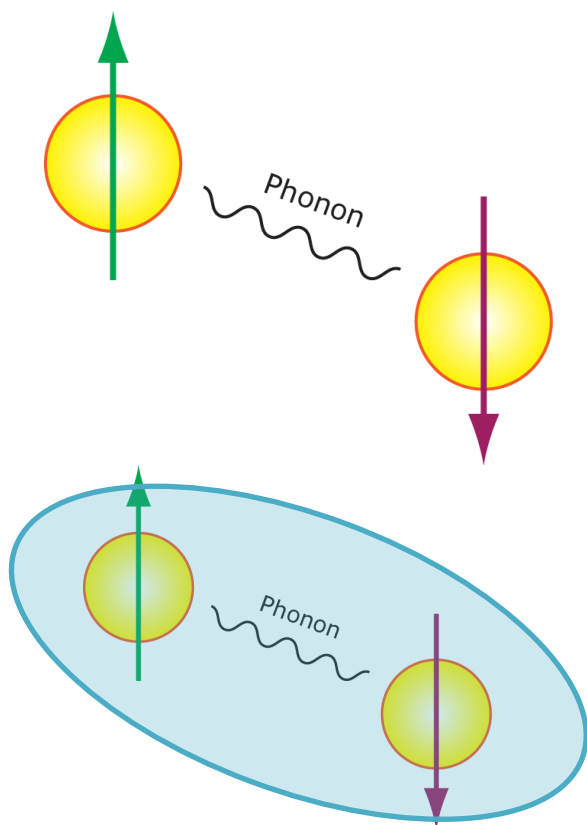
Bardeen-Cooper-Schrieffer理論



フェルミ粒子である電子が
フォノンという「仲人」のお陰で
ボース粒子の性質を持つ
クーパー対を作る



量子凝縮状態 **超伝導 !!**



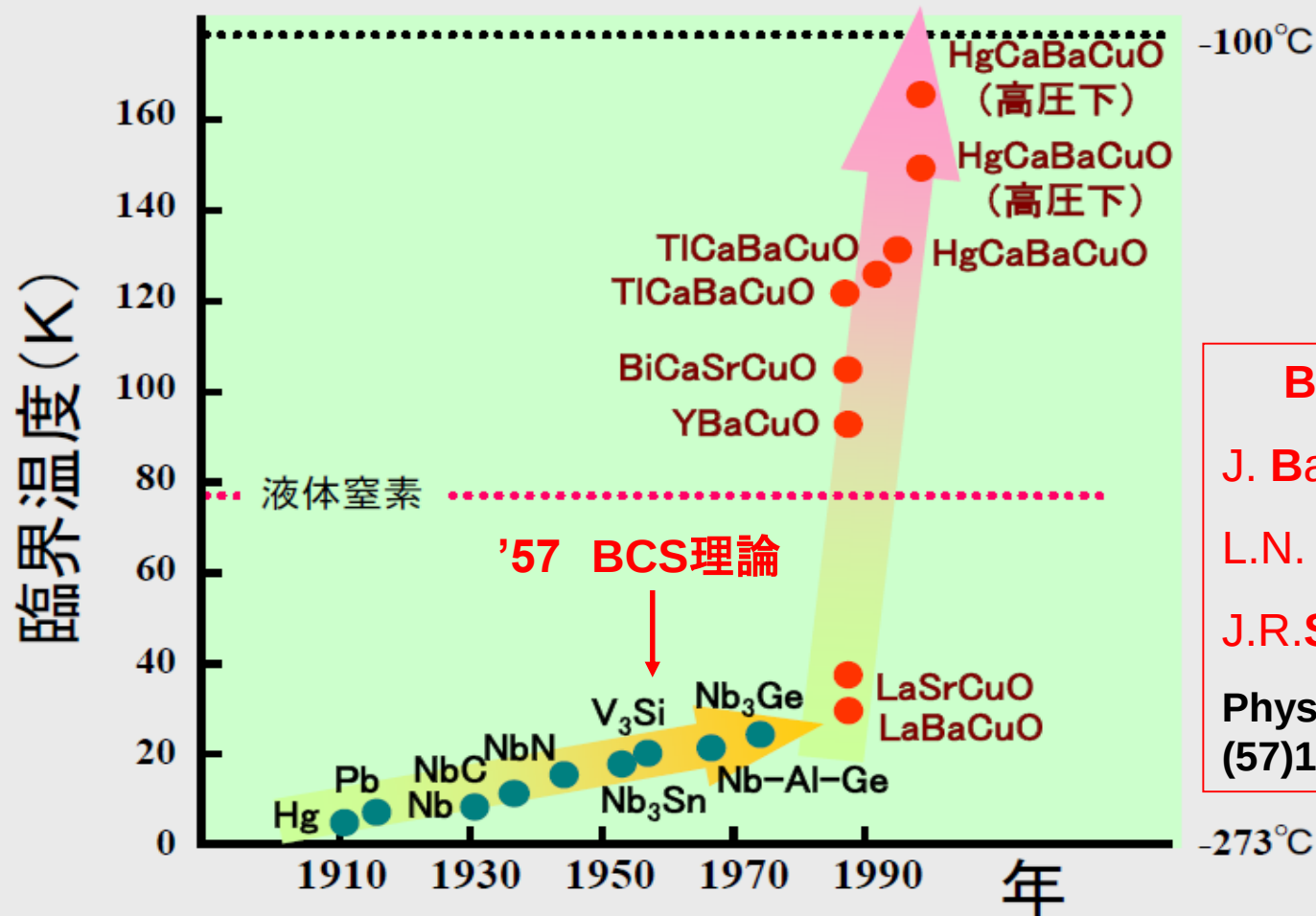
ただしフォノンは熱による格子振動により壊される

BCS理論 「40Kを超える超伝導はおこらない」

強相関電子系の超伝導体

1979-1980年：ブレイクスルー

超伝導転移温度の歴史



BCS理論

J. Bardeen,

L.N. Cooper

J.R. Schrieffer

Phys. Rev. 108
(57)1175

1911年 Hgの超伝導発見

1957年 BCS 理論

1972年 ³Heの超流動

1979年 CeCu₂Si₂の超伝導

1986年 銅酸化物高温超伝導 . .

赤: ノーベル賞受賞

非従来型超伝導体の出現

1. 銅酸化物高温超伝導体

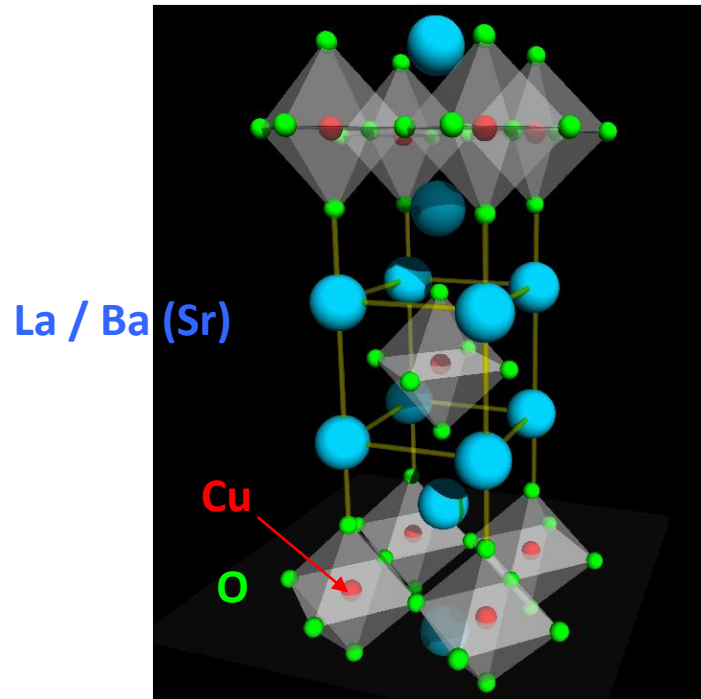
1986年4月 J.G. BednorzとK. A. Müllerは
銅酸化物LaBaCuOにおいて超伝導を発見



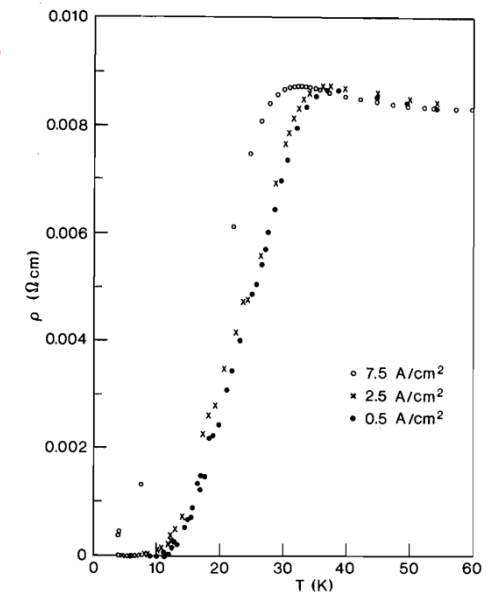
K. A. Müller

J. G. Bednorz

Wikipediaより



酸化物超伝導の
最初の報告

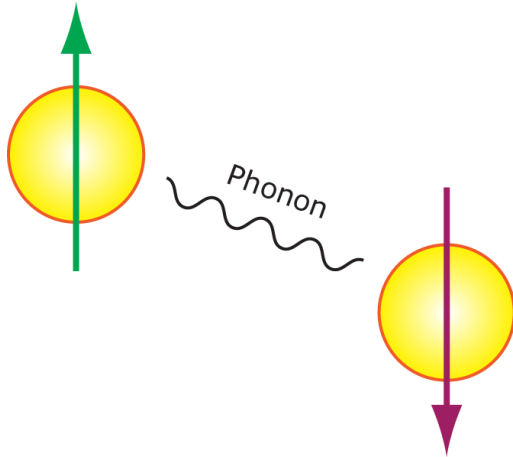


銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}(\text{Sr})_x\text{CuO}_4$
の結晶構造

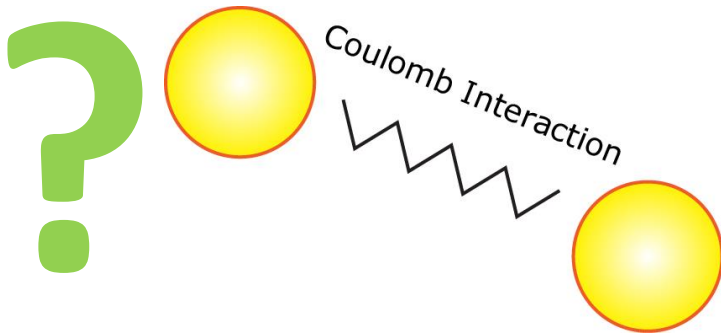
J. G. Bednorz and K. A. Müller;
Z. Physik B **64**, 189 (1986)

最近の超伝導研究

高温超伝導の発見



電子間引力がフォノン以外の
超伝導の存在



- 電子同士のクーロン相互作用で超伝導になる?
- その超伝導の性質は?

最近の話題になっている超伝導体

いろいろな予期せぬ物質で超伝導体が見つかっている

- 希土類を含む磁性体
- 酸化物・窒化物・ホウ化物・金属間化合物
- キャリアドーピングした絶縁体・半導体
(例: ダイヤモンドやセメントが超伝導?!)
- 電場誘起超伝導 etc...

特に興味を持たれている超伝導体は?

次週乞うご期待! ?