低温物理学の今昔——ある側面

大 塚 泰 一 郎*

1. ヘリウムの液化から超伝導の発見へ

昨年来、高い臨界温度をもつ酸化物超伝導体が世をにぎわしてきた。従来の臨界温度の記録を桁違いにぬりかえた物質の出現は驚異的であり、自然がまだまだ人知もおよばぬ多くの秘密を隠しもっていることを思いしらされた感がある。微妙な力のバランスから自然のあやなすさまざまな現象の舞台となった極低温の世界から、ついに超伝導もとび出たのである。

カマリン・オネスがライデン大学教授に就任し、ヘリウムの液化に執念をもやしたのは百年以上も前であり、静かに沸騰する液体ヘリウムを目のあたりにしたのは80年前の1908年である。ちょうど量子力学の黎明期に当る時代である。周知のように量子力学へのきっかけとなったのは作用量子 h を導入したプランクの輻射論であるが、同じ年(1900年)にドルーデが自由電子モデルに基づいた古典的な金属電子論を発表している。電場の加速をうけた電子は「障害物」と平均 $\tau=l/u$ 秒毎に乱雑な衝突を繰返す。ここで l は衝突間の電子の平均自由路、 u は平均速度である。電子は τ 秒間しか加速をうけないとすれば、抵抗率 ρ は u/l に比例する。古典的な等分配の法則によれば、自由電子の運動エネルギーは絶対温度 T に比例するので、 $\rho \propto \sqrt{T}/l$ に従って変化し、絶対零度ではゼロに向うとドルーデは考えた。熱も自由電子によって運ばられ、同じ平均自由路 l に制約されるとすれば、熱伝導度と電気伝導度の比が温度 T に比例し、比例定数は金属の種類によらない定数となるヴィーデマン・フランツの法則が導かれるというのがドルーデ理論の大きな成果とされていた。

ドルーデ理論はいわば現象論で、何故金属に自由電子が存在するのかは明らかにされていない。これに対し、1902年にケルビン卿は、自由電子は熱エネルギーによって金属原子からひき離された電子であると考えた。そして自由電子の熱エネルギーがある程度小さくなる低温では、原子にひきもどされて動けなくなるため、ある温度以下で抵抗は増大し始め、絶対零度では無限大になることを予測した。絶対零度で金属の電気抵抗がゼロに向うのか、無限大に向うのか。ヘリウムの液化に成功したオネスは早速この問題と取り組んだのである。

最初にオネスがとり上げたのは白金と金であるが、いずれもヘリウム温度では一定の残留抵抗値におちつくのを見出した。そして不純物に支配される残留抵抗を出来る限り小さくするために、蒸留法で純化出来る水銀を試料に選んだ。水銀試料の最初の実験は、オネスが1885年に創刊した *Leiden Communication* 120b(1911年4月)に発表されている。ここで水銀の抵抗がヘリウム温度で急速に減少するのを見出したのである。すぐれた実験家であるとともに豊かな物理的洞察力をもっていたオネスは、これは発表されて間もないアインシュタインの格子比熱の量子論を反映しているのではないかと考えた。

周知のようにアインシュタインは原子の熱振動(格子振動)のエネルギーはプランク振動子と同じように $h\nu_E$ (ν_E は振動数)の単位で量子化されているため、熱エネルギー $k_B T$ (k_B はボルツマン定数)が $h\nu_E$ より十分小さくなると $\exp(-h\nu_E/k_B T)$ に従って振動エネルギーが急速に減少することにより、固体比熱が低温で減少するという、古典的なエネルギー等分配則では理解出来なかった比熱のふるまいを説明したのである。いま電子が衝突する相手は原子振動だとすれば、衝突の頻度は振動子の振幅 a に比例するので、平均自由路 l は a に逆比例する($l \propto 1/a$)。一方、振動子のエネルギーは a^2 に比例するので、量子化のため振動子エネルギーが急減する低温では、 l が急速に大きくなるため、抵抗が急速に減少するのではないかとオネスは考え、抵抗率 ρ を $\rho(T)/\rho(273\text{ K}) = \sqrt{TE(T)}/\sqrt{273E(273\text{ K})}$ が表わされると考えた。ここで $E(T)$ は温度 T における振動子エネルギーを

* 東北大学名誉教授、現在：日本真空技術(株)技師長
A Side View of Low Temperature Physics—Past and Present; Taiichiro Ohtsuka (Emeritus Professor of Tohoku University. Present address: ULVAC Japan Ltd., Chigasaki, Kanagawa)
Keywords: very low temperature, ultra low temperature, superconductivity, magnetism
1988年11月30日受理

図1 水銀の超伝導転移。
(H. Kamerlingh Onnes: Leiden Communications, No. 124 (1911))

表わすアインシュタイン関数である。抵抗の急減を精しく調べるには、高温における抵抗がなるべく大きいことが望しいので、オネスは内径が0.05 mm、長さが約20 cmの毛細管を7つ連結したものに水銀をつめ、273 Kで抵抗が約1 kΩある試料の抵抗変化を精しく測定した。その結果は1911年12月、「水銀の抵抗が消失するレートが急に変わることについて」という論文で発表され、図1に示す有名な結果が報告されている。この論文でオネスは、この結果は振動子の「凍結」理論では説明出来ず、水銀はその異常な電気的性質ゆえに「超伝導状態」と称すべき新しい状態に移ったと言えるとのべている。超伝導は偶然に発見された現象では決してないのである。

金属結合を正しく理解する量子力学が知られていなかった時代に、自由電子に関するケルビンの考察は至極もっともなもので、オネス自身もケルビン説に傾いていたようである。誤った理論が新しい発見につながった好例と言えよう。一方、オネスの原子振動子の「凍結」による抵抗の急速な減少の考えは決して誤ったものではなく、後に金属電子量子論を確立したブロッホの精しい計算によって定量化されたことは周知の通りである。この電子と格子振動の相互作用を媒介として電子間に引力が生じ、超伝導状態への転移をひき起す起因となることが示されたのはずっと後のことである。

2. 磁性の探求から超低温へ

1913年にオネスは鉛と錫がそれぞれ約7 Kと3 Kで超伝導状態に移ることを発見し、鉛のような線材に加工しやすい超伝導体を利用することにより、鉄芯なしに

10 T(テスラ)にも及ぶ強い磁場を発生する可能に夢をさせた。しかし試みは失敗に終り、翌年自らが発見した臨界磁場の存在は、この夢をうちくだいたかのように見えた。第2種超伝導体が発見され、オネスの夢が形を変えて実現したのは1960年代になってからである。

オネスが強磁場発生に興味をもっていたのは、一つには当時進めていた磁性の研究のためである。1905年にランジュバンは常磁性体の磁化率 χ が低い磁場では温度に逆比例する($\chi=C/T$; C はキュリー定数)、有名なキュリー法則を古典論で解明した。常磁性体では、向きが全く乱雑の磁気モーメント μ をもつ原子が存在する。磁場 H を加えると、磁気モーメントを磁場方向に配向させようとするエネルギー $E=-\mu H \cos \theta$ (θ は磁気モーメントの向きと磁場方向の間の角度)が働く。これと μ の向きを乱雑に配向させようとする熱エネルギー $k_B T$ のせり合で、平均エネルギーが求まり、それから $\mu H \ll k_B T$ の時には磁化率が $\chi=N\mu^2/3 k_B T$ (キュリー定数 $C=N\mu^2/3 k_B$)に従い、 $\mu H \gg k_B T$ の極限では磁化は一定の飽和値 $M_s=N\mu$ に向うことをランジュバンは示したのである。このランジュバン理論を検証するには $\mu H \gg k_B T$ の領域に至る広い磁場範囲で磁化を測るのが最も直接的であるが、室温でやろうとすると300 T程度の巨大な磁場を必要とする。しかし温度を10 Kまで下げると10 Tですむ。1912年にオネスはガドリニウム硫酸塩($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$)が17 Kの低温までキュリー法則に従うことを見出し、ランジュバン理論を試めす恰好の試料と考えたのである。

この発見の前後から、オネスは色々な常磁性体を手がけているが、多くは低温になると磁化率がキュリー法則から小さくなる方向にはずれてゆく。そもそも原子の磁気モーメントは原子内を環流するミクロな原子電流によることは知られていたが、ぐるぐるまわっている原子電流も周期的な運動を行う振動子である。オネスはこの原子電流振動子も量子化されており、このため前のべた原子振動と同様に、十分低温では「凍結」し、磁気モーメントが小さくなることで磁化率の減少を招くものと考えた。ちょうどその頃、原子核のまわりをまわる電子軌道のエネルギーがとびとびの値に量子化されている原子モデルから、水素原子のスペクトルを美事に説明したボアの論文が発表されている。オネスの考えは、このボア理論に迫るものであるが、実際には原子内電子は熱エネルギーに換算すると $10^4 \sim 10^5$ Kという超高温の単位で量子化されているので、普通の温度ではすでに電子の軌道運動に伴う磁気モーメントは凍結済みで、一番低い軌道状態の値をもつ。この意味でオネスの考えは論外であったが、分子電流が量子化されている着想は美事であったと思う。その後オネスは酸素分子が磁気モーメントをもち、常磁性的にふるまう液体酸素に非磁性の液体窒素を混ぜてゆくと、 $\chi=C/(T+\Delta)$ で表わされる液体酸素の

磁化率でキュリー定数 C ，従って酸素分子の磁気モーメントは不変であるが，パラメータ Δ が小さくなってゆくことを見出している．これは液体窒素を混ぜてゆくと，酸素分子間の平均距離が大きくなるため，酸素分子間の磁氣的相互作用が小さくなってゆくとオネスは解釈し，色々な磁性体の磁化率が低温で減少するのは，相互作用によるという結論に達している．当時，すでに P. ワイスが強磁性の分子場理論を発表しており，強磁性体のキュリー温度の常磁性磁化率が $\chi = C/(T - \Delta)$ で表わされることを示していた．オネスのえた結果は，このいわゆるキュリー・ワイス法則のワイス定数 Δ の符号を負にとったものである．これは電子スピンを反平行に並べようとする反強磁性相互作用によるものであるということが分かってきたのは，ずっと後の1930年代である．

こうした研究から，前記の Gd 硝酸塩が極低温までキュリー法則に従うのは，結晶水をふくむために，磁気モーメントをもつ Gd^{3+} イオン間の距離が大きく，自然に「希釈」されているため，測定温度範囲では Δ が無視出来るほど相互作用が小さいことによることが分かった．前のべたように，ランジュバン理論をテストするには $\mu H \gg k_B T$ の領域まで磁化を測る必要がある．このためには比 $H/T \gg k_B/\mu$ の条件が満たされなければならない．1922年にオネスは真空ポンプを数台並べ，液体ヘリウムを気化することによって0.9 Kの記録的な低温をえ，また前記のワイスの助言をえて，2.2 Tが発生出来るワイス型電磁石を作った．そして1.3 Kで図2に示す Gd 硝酸塩の磁化曲線をえたのである．この図で横軸は $\mu H/k_B T$ ，縦軸は μ/μ_{eff} になっているが， μ_{eff} はキュリー定数 $C = N\mu_{\text{eff}}^2/3k_B$ から求めた有効磁気モーメント， μ は磁化から求めた磁気モーメントである．1.3 K, 2.2 Tでの μ/μ_{eff} の実験値は0.831であるのに対し，ランジュ

バン理論は0.859である．僅かな違いであるが，オネスはこの違いに自信をもっていた．

周知のように軌道運動をしている電子の角運動量は $\hbar = h/2\pi$ の単位で量子化されている．このため，古典論ではどんな向きでも勝手にとれる角運動量に比例する磁気モーメントの向きが， $(2J+1)$ 個のトビトビの向きしかとれないことになる．ここで J は角運動量の量子数である．このことを考慮した量子力学の計算から， Gd^{3+} イオン ($J=7/2$) の場合，1.3 K, 2.2 Tでは μ/μ_{eff} はランジュバン理論より約3%小さい，ちょうどオネスのえた値になることがその後ブリルアンによって示されたのである．

このオネスの実験に別の観点から目をつけたのはアメリカのジョークと，格子比熱の理論で有名なデバイである．磁場がゼロの時は，磁気モーメントはどんな方向に向いていてもエネルギーは同じなので，勝手な向きを乱雑にとっている．このため磁気イオンの数を N とすれば，マクロ的にみて見分けのつかない状態が $(2J+1)^N$ 個あることになり，ボルツマンの定理により，系は磁気エントロピー $S = k_B \ln(2J+1)^N = Nk_B \ln(2J+1)$ をもつことになる．これは極低温では桁違いに大きなエントロピーである．次に磁場を加えると，磁気単位は μH の間隔で $(2J+1)$ の単位に分裂し始め， $\mu H \gg k_B T$ の条件が満たされると磁気モーメントが磁場方向を向いた単位をほとんどの磁気イオンがとる．そうすると同じエネルギーをもつ状態の数は 1^N に近づくのでエントロピー S はゼロに近づく．つまり，磁場を加えることによってエントロピーを約 $Nk_B \ln(2J+1)$ も変えられることになる．オネスの実験は正にこのことが可能であることを示したのである．

そもそも格子振動系であれ，自由電子系であれ，また磁気系であれ，どんな系でも低温に向うと，より秩序の高い，エントロピーの小さい状態に向う．絶対零度はその極限で，あらゆる系で完全秩序が実現され，エントロピー S がゼロになる状態であることをうたっているのがネルンストの提唱した熱力学の第3法則である．従ってある温度で，何らかの方法(例えば気体の圧縮)で系のエントロピーを下げる事が出来れば，その温度でより高い秩序の状態が実現出来る．次に熱の出入りを絶つ(断熱)ことにより，エントロピーを一定に保ったまま，エントロピーを除去した外力を除けば，系は低いエントロピーの状態に相当する温度まで下る．これが低温生成の基本原則である．気体を等温的に圧縮した後，断熱的に膨張させると温度が下るのが代表的な例である．

ジョークとデバイが1926年に提案したのは，Gd 硝酸塩のように，極低温でも常磁性を示す磁性体を，図3に示すように1 K近くの極低温で等温的に磁化すれば，オネスが示したようにほとんどの磁気モーメントは磁場方向に並び，磁気エントロピーを小さく出来るので，引

図2 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ の磁化曲線．横軸は $a = \mu H/k_B T$ ，縦軸は μ/μ_{eff} を意味する．(H. R. Woltjer and H. Kamerlingh Onnes: Verslag. Akd. Wetens, Amsterdam, 32(1923), 772より)

図3 断熱消磁による超低温の生成. T_i は1 K程度である.

続き断熱的に磁場を切ればさらに低い, 1 K 以下の温度が生成出来る断熱消磁の原理である. 磁気イオンの間には, 磁気モーメント(単にスピンとよぶことにする)を平行または反平行に並べようとする相互作用がある. この相互作用を内部的な磁場 H_L で表わせば, 磁場ゼロでも図3のように, $\mu H_L \cong k_B T_f$ で与えられる温度 T_f で, スピンが平行または反平行に並んだ秩序状態に転移し, エントロピーを急速に失う. このことを考慮すると, 断熱消磁で到達出来る温度 T_f は, 等温磁化の温度を T_i , 加える磁場を H とすれば, 近似的に $T_f \cong T_i (H_L/H)$ で与えられることが示される.

1933年にジョークは, 大変な努力の末, Gd 硝酸塩を用い, 1.5 K で 0.75 T まで等温磁化した後, 断熱消磁することにより, 0.25 K という, 当時としては前人未踏の超低温を生成することに成功した. この功績により, ジョークは1949年度のノーベル化学賞を受賞している. 断熱消磁技術は戦後急速に発展し, 現在では CeMg 硝酸塩を用いて 1.8 mK (1 mK = 10^{-3} K) という正に超低温とよぶにふさわしい温度が生成出来るようになっており, さらに銅の核スピンの断熱消磁(核断熱消磁)で 100 μ K 台の超低温がえられるようになってきた.

3. 超低温領域での研究の進展

超低温領域では極低温よりさらに微少な力のバランスによるさまざまな現象が現われるが, 中でも興味深いのは戦後核反応で人工的に作られるようになった同位体 ^3He の液体, 液体 ^3He の性質である. ^3He は天然に存在する ^4He より軽く, 液体 ^3He は液体 ^4He よりやや低い沸点 3.2 K をもち, 排気により約 0.3 K の低温がえられるという特徴をもつが, 基礎面で興味ある違いは, ^4He が核スピンのゼロのボーズ統計に従うボーズ粒子であるのに対し, ^3He は核スピン 1/2 をもつフェルミ統計に従うフェルミ粒子である点である.

周知のように, フェルミ粒子は一つの量子準位を 1 個の粒子しか占められないというパウリ原理の制約をうける. このため理想フェルミ気体は, 絶対零度でも, フェルミエネルギー E_f までの準位をうめている. 金属電子もスピン 1/2 をもつフェルミ粒子であるが, $k_B T_f = E_f$ で定義されるフェルミ温度 T_f は $10^4 \sim 10^5$ K と非常に高く, 室温でもほとんどの電子がパウリ原理に束縛された, いわゆるフェルミ縮退を起した状態にある. このため平均 $k_B T$ のエネルギーをもって乱雑な熱運動の出来る電子の数は全電子の約 T/T_f に限られるので, 熱エネルギーは $(T/T_f) k_B T$ に比例し, 電子比熱はよく知られているように T に比例する. 一方, 液体 ^3He の場合は質量が電子の数千倍もあるので, 質量に逆比例するフェルミ温度は 1 K 程度になることが予想され, フェルミ縮退を起してゆく様子がフォロー出来ることが期待出来る. しかし, 金属電子は理想電子気体とみなしうる自由電子近似がよく成立つのに対し, 液体 ^3He は理想フェルミ気体からはほど遠い.

1957年にソ連のランダウは, この場合でも絶対零度では粒子はパウリ原理に従う基底状態を取り, 基底状態からの励起を理想気体のフェルミ分布関数で表わすことの出来ることを示したフェルミ液体理論を発表した. 異るのは励起された粒子は裸の粒子ではなく, 相互作用の衣をかぶった準粒子であることである. 断熱消磁を用いて数 mK まで冷却した液体 ^3He は約 1 K 以下で金属電子同様, T に比例する比熱を示し, またランダウが新たに予言した特殊な音波の存在も確認された.

液体 ^4He の大きな特徴は 2.17 K で粘性が消失し, 超流動状態に移ることである. 超流動状態で現われるさまざまな奇異な現象は, ぼう大な数の ^4He 原子が同じ運動量をもつ一つの量子状態に凝縮していることで基本的に理解出来る点では超伝導と同じである. ^4He 原子のようなボーズ粒子は一つの量子状態を何個でも占めることが出来, 理想気体でも粒子数と質量で決まるある臨界温度で運動量ゼロの状態に凝縮する(ボーズ凝縮)は昔から理論的に予期されていた. 液体 ^4He は理想気体ではないので, 難しい問題が介在するが, 超流動状態への転移は基本的にはボーズ凝縮によるものと理解されている. これに対し, パウリ原理に制約されるフェルミ粒子である ^3He はこのような凝縮を起すことは出来ない. しかし, 同じフェルミ粒子である金属電子間に引力が働くと, 反対方向の運動量をもつ電子が対を作ることによって運動量ゼロの状態にボーズ凝縮と異なるタイプの凝縮を起すメカニズムで超伝導を説明したが有名な BCS 理論である. ^3He 原子間には弱いファン・デル・ワールス引力が働いている. これを利用して BCS と同様のメカニズムで ^3He の対状態が実現し, ^4He 同様超流動を示す可能性はないだろうか. この線にそった理論が 1960 年代に幾つか提案されたが, 液体 ^3He を数 mK まで冷や

しても、超流動転移の徴候はみられなかった。

当時、純液体 ^3He の研究と平行して、液体 ^4He で希釈した ^3He の研究も進められていた。比較的高い温度では ^3He は液体 ^4He に溶けこむが、温度を十分低くすると相分離が起り、純 ^4He 液と ^3He 液に分かれる。しかし研究が進むにつれて、 ^3He の濃度が 6.4% 以下の ^3He - ^4He 溶液は、絶対零度まで相分離を起さないことが明らかになって来た。フェルミエネルギーは $n^{2/3}$ (n は粒子密度) に比例するので、希釈された ^3He 系のフェルミ温度は、純 ^3He 液が $T_f=1.62\text{ K}$ であるのに対し、5% ^3He 溶液では $T_f=0.33\text{ K}$ 、1.3% 溶液では $T_f=0.14\text{ K}$ と低くなる。前のべたように ^3He 系の比熱は T/T_f に比例するのでエントロピーもやはり T/T_f に比例する。従って同じ温度では希釈系の方がエントロピーが大きい。このため断熱的に純 ^3He 液を ^4He 液で希釈すると、断熱消磁の原理図(図3)から分かるように、冷却効果が現われる。これを利用し、純 ^3He を循環して連続的に ^4He 液に溶かしこむことにより、超低温を生成する ^3He - ^4He 希釈冷凍機が1960年代に開発され、70年代には市販品も現われ、数 mK の超低温が生成出来るようになってきた。

^3He - ^4He 希釈冷凍機の出現で超低温領域の研究も一段と進み、先にのべた銅の核断熱消磁による、1 mK 以下の超低温の生成も可能になったが、これについては省略する。スピンをもつ ^3He の原子核も核スピンの伴う核磁気モーメントを有する。液体 ^3He に 3.4 MPa (約 34 気圧) の圧力を加えると固化する。固化した固体 ^3He は核スピンによる磁性を表わす。核スピンモーメントは電子スピンモーメントの約 2000 分の 1 の極めて微弱なものであるが、核スピンの乱雑に配向している間は、電子スピン系同様 $Nk_B \ln(2I+1)$ の大きな磁気エントロピーをもつ (^3He では $I=1/2$ である)。ただ核スピンモーメントは小さいために、このエントロピーを十分除去するには同じ温度で電子スピンの 2 千倍の磁場を必要とすることが核断熱消磁を困難にしている。しかし ^3He が運動出来る液体ではパウリ原理の制約をうけて、十分低温では 1 つの運動量状態を反平行の核スピンをもつ原子が占めた状態にほとんどの原子が金縛りになる。このため十分低温 (約 0.3 K 以下) では液体 ^3He のエントロピーが磁気エントロピーをもつ固体 ^3He より小さくなるという一見奇妙なことが起る。つまり液体 ^3He では、強磁場を加えなくとも、パウリ原理によって自然に核スピンの自由度がうばわれる。このことに着目し、1950 年にソ連のボメランチュクが約 0.3 K 以下で液体 ^3He を断熱的に加圧して固化することによって超低温が生成出来ること提案し、その後やはりソ連のアヌフリエフによって実際に冷却効果がえられることが実証された。

この断熱固化で到達出来る温度は断熱消磁同様、 ^3He 核スピン系を秩序状態に向わせる核スピン間の相互作用

で決まる。核スピンモーメントは極めて微弱なため、普通核スピン相互作用は温度に換算して $10^{-9} \sim 10^{-8}\text{ K}$ という大変低い温度に相当するが、 ^3He の場合は、質量が小さいために大きなゼロ点振動の振幅をもつこともあって相互作用が強く、1 mK 程度にもなる。詳細は省くが、これに関連して興味ある固体 ^3He の核磁性が期待される。 ^3He 核スピン系が秩序状態に移る温度は正に断熱固化による到達温度なので、色々な工夫を加えた加圧容器を製作し、断熱固化冷却を利用した固体 ^3He の核磁性の研究を目ざした研究が始められた。液体 ^3He を加圧してゆくと部分的に固化が始まり、34 気圧で全部固化する。その時の温度は約 2.6 mK である。1972 年、この研究を行っていた米国コーネル大学のグループが 34 気圧のちょっと手前で、スムーズに加えていた圧力が異常なふるまいをするを見出した。さらにこの異常が起る圧力と温度で ^3He の核スピン磁気共鳴信号も異常を示すことを見出した。そしてこの異常は、液体 ^3He が超流動状態に転移したとすれば理解出来ることが明らかにされたのである。

超低温の実験は苦勞の多いものであるが、待ちに待った新しい超流体、液体 ^3He の出現で研究は精力的に進められ、基本的には BCS 理論で理解出来るが、超伝導よりはもっと複雑な異方的な超流体で図 4 に示すような 2 つの相、A 相と B 相があることが明らかにされた。これは BCS の電子対では電子対が反平行に並んでおり、全スピンの 1 重項状態 (s 状態) にあるのに対し、 ^3He 対では核スピンの平行に並んだ 3 重項状態 (p 状態) にあることに起因している。図 4 を見れば分かるように、 ^3He の超流動転移温度は圧力の低下とともに急速に下り、0.1 MPa (1 気圧) では 0.87 K となる。固体 ^3He の研究を目指し、圧力を加えたことが、はからずとも超流動の発見に幸いしたのである。

図 4 ^3He の相図。超流動相には A 相、B 相の 2 種類がある。

4. 磁性と超伝導

超流動 ^3He は超低温がほりおこした自然の妙であり、大変興味深い対象であるが、ここで再び電子の磁性にもどう。

BCS 理論で超伝導のミステリーが一応の解決をみた以後、極低温で未解決の問題として残ったのは磁性不純物を僅か加えた稀薄合金が示す抵抗極少現象である。たとえば銅に鉄やマンガンなどの磁気不純物を微量加えると極低温で下り続けていた電気抵抗が増大し始め、抵抗の極少が現われる。この現象は戦前ライデンで発見され、長い間どうにも理解出来ない問題として残っていたが、1964年に電総研の近藤 淳が局在している不純物スピンと伝導電子スピン間に、スピンを反平行に並べようとする反強磁性的な交換相互作用がある場合、局在スピンと伝導電子スピがお互に向きを反転する過程を伴う伝導電子の散乱を考慮すると抵抗率 ρ に $-\log T$ に比例する項が現われ、この項が優越する低温では抵抗が増大することを示し、さしもの難問を解明した。その後、近藤効果とよばれるようになったこの現象は精力的に追求され、特に実験が10 mK 前後の超低温領域に拡張された結果、初めの計算では絶対零度に向うにつれて抵抗が $-\log T$ に従って発散するのが、ある温度以下で一定値に落つく(図5)ことが明らかにされた。これをユニタリティ極限と言い、磁化率等の実験と理論の発展から、この極限では不純物スピンのまわりに、不純物スピンを完全に打ち消す伝導電子の「雲」が出来ることが明らかにされた。そうした状態が現われ始める温度 T_K を近藤温度という。

銅に鉄やマンガンのような遷移元素イオンを加えた場合、近藤効果をはっきり現われるのは、不純物濃度が極めて微量の場合(鉄では100 ppm 以下、マンガンではもっと低い濃度)に限られる。これは遷移元素イオンのスピンををになう 3d 電子がイオン殻の一番外側にあるため、スピン間の相互作用の影響を受けやすいためである。これに対し、スピンををになう電子がイオン殻の内側

図5 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ 系の電気抵抗の温度依存性(本図は模式的なものである)。

にいる 4f 電子である希土類元素イオンの場合は、比較的濃度が高くて近藤効果をはっきり現れる。La に Ce を加えた場合はその例であるが、もっと興味あるの是一例として図5に模式的に示した金属間化合物 CeCu_6 である。 CeCu_6 を非磁性の LaCu_6 でうすめると、図示のように Ce の 4f スピンによる典型的な近藤効果がみられる。一方、不純物が言わば100%入っている CeCu_6 でも抵抗極少がみられるが、温度をさらに下げると今度は抵抗が急に減少する。これは温度が近藤温度 T_K よりずっと高い($T \gg T_K$) 領域では Ce イオンに局在していた 4f 電子が、 T_K より低い温度領域($T \ll T_K$) で伝導電子にひきずられて動き出すためと解釈されている。4f 電子はもともとある格子点に局在していたので、動き出すにしてもお尻が大変重い。これは異常に大きい電子比熱に反映され、電子比熱係数から求めた有効質量は電子質量の千倍にもなる。この意味で、このような高濃度近藤状態が現われる系を重い電子系とよんでいる。

重い電子系は輸送現象、磁性等に興味あるふるまいがみられるが、4年ほど前にこの系に属する化合物 CeCu_2Si_6 が $T_c = 0.7 \text{ K}$ で超伝導状態に転移することが発見された。ひき続きやはり重い電子系をもつウラン化合物 UBe_{13} , UPt_3 , URu_2Si_2 がそれぞれ $T_c = 0.9, 0.5, 1.5 \text{ K}$ で超伝導を示すことが見出された。

たとえば超伝導鉛に非磁性不純物として In を加えても臨界温度 T_c はほとんど変らない。ところが Fe のような磁性不純物をちょっとでも加える(加えにくい)と T_c が急速に低くなる。これは磁気不純物が反平行スピンをもつ電子対の一方のスピンを磁氣的相互作用で反転させることによって、対をこわす作用があるためである。こうしたことがあるため、長い間、磁性と超伝導は相容れないものと考えられていた。しかし研究が進むにつれて、ある種の希土類化合物では、条件により、磁性と超伝導が仲よく共存出来ることが分かってきた。 ErRh_4B_4 , HoMo_6S_8 がその例である。これは Er^{3+} , Ho^{3+} の 4f 電子スピンと伝導電子の間の相互作用が十分小さいためと考えられる。しかし前記の重いフェルミ粒子系は正に伝導電子と局在電子スピンの相互作用で生じた高濃度近藤状態で超伝導が現われるのである。磁性と超伝導は相容れないどころか、何らかの形で磁氣的相互作用が超伝導をひき起すメカニズムにかかわっているのではないかと考えたくなる。事実、重い電子系の超伝導体は、従来の超伝導体よりは超流動 ^3He と似た異方的ふるまいを見せる。前にのべなかったが、 ^3He ではスピンのゆらぎを媒介とした相互作用が、平行スピンの ^3He 対を安定にしていることが知られている。類似のことが起っているのかどうか、まだ本質は究められていない。

目を転じて高温超伝導体はどうか。酸化物超伝導体の高い臨界温度をもたらしメカニズムは末だに不明である。しかし、少なくとも Cu をふくむ高温超伝導体、

LaBaCuO, YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO では CuO₂ 面が超伝導になっていることはほぼ確かである。また酸素を通して Cu 間に強い反強磁性的相互作用が働いていることも確かである。このことが超伝導をひき起す主役を演じているのかどうかは定かでないが、少なくとも磁性と超伝導の間に何らかの相関があることを色々な実験が示唆している。超伝導をこわすものとばかり考えられていた磁性が、逆に超伝導をうながす役割を演じる可能性があることを指摘していた人がいないでもなかった。しかし、ほんとかどうかまだ分からないが、

臨界温度を飛躍的に上げるのに一役買っていることを想像した人はいないと思う。

高温超伝導体の出現で極低温は超伝導という魅力的な看板を失ったとみる人もいる。しかし超伝導、超流動、そして磁性の研究、さらにはそのからみ合いを明らかにしてきた跡をふりかえてみると、極低温、さらに超低温は如何に豊かな実りをもたらして来たかが分かる。極低温の土じょうは未だに豊沃であり、今後とも自然の妙を教え続けることと思う。

掲 示 板

東北大学金属材料研究所教官公募

1. 材質制御工学研究部門

募集人員 教授または助教授 1名

専門分野 これからの構造材料の研究はその材料の極限的特性を求める方向にある。そのために、高性能材料の開発の基礎となる相変態制御、欠陥・不純物制御、結晶粒界の構造制御、ハイブリッド化などの人為的組織制御によって材質をコントロールするのに必要な知識を確立するための研究を行う。

着任時期 決定後なるべく早期

2. 先端構造材料科学研究部門

募集人員 教授または助教授 1名

専門分野 先端科学技術の進歩に伴って極端環境下で使用できる材料の開発の必要性が高まっている。例えば、宇宙、地殻、海洋、極地などにおける極端環境下で要求される新しいタイプの高性能構造材料の開発が必要不可欠である。このために高強度、高靱性と他の優れた物理的・化学的機能を合わせ持つ先端構造材料の開発をめざす研究を行う。

着任時期 決定後なるべく早期

3. 二研究部門とも下記の要領にて応募願います。

公募締切 1989年6月30日(金)

提出書類 1.履歴書, 2.研究業績リスト(原著論文, 総説, 著書別に区分), 3.主要論文別刷り10編以内(業績リストに○印をつける), 4.今後の研究計画(2000字以内)

4. 書類提出および問合せ

〒980 仙台市青葉区片平2-1-1

東北大学金属材料研究所 増本 健
TEL 022-227-6200 内線2928;
FAX 022-264-7984)

その他 提出書類は封筒に「応募書類在中」と朱書きし、書留で郵送すること。

財団法人 軽金属奨学会「課題研究」応募について

1. 交付対象

特定課題(「特定課題の内容とその主旨」を下記へご請求下さい)に対し斯新な、あるいは独創的な研究計画をもって意欲的に挑戦しようとする研究者を対象とする。したがって、試行的冒険的要素大なるも可、また若手研究者も歓迎する。

2. 研究期間 原則として2年とする。

3. 助成金額 1件1,000万円を限度とする。

4. 申請方法

1) 申請者 研究者本人、共同研究の場合は研究代表者

2) 申請方法 本会所定の申請書に、概略次の内容を記載して申請するものとする。(本会以外への助成申請がある場合その状況(助成の重複は可及的に避けたい))

(1)研究課題, (2)研究組織, 研究者氏名, 所属, 他, (3)研究経費, 助成希望額, 他, (4)研究目的, (5)研究計画・方法, (6)研究の特色・独創的な点, (7)従来の研究成果又は準備状況, (8)本研究に関連する国内外における研究状況, (9)各研究者の研究業績(過去5カ年), (10)その他

3) 申請締切 5月末日

4) 申請書請求および送付先

〒541 大阪市中央区北久宝寺町三丁目3番8号
(住生下島ビル) (TEL: 06)271-3151)
東洋アルミニウム株式会社 気付
財団法人 軽金属奨学会

第9回マイアミ国際エネルギー・環境会議 (9th Miami Int. Congress on Energy and Environment)

時: 1989年12月11日(月)~13日(水)

所: Miami, Florida, USA

主催: University of Miami

アブストラクト締切: 1989年5月30日(火)

問合せ: 259-12 平塚市北金目1117

東海大学開発技術研究所 古川和男

(TEL: 0463-58-1211 内線 5300

FAX: 0463-58-1203)

なお、1st Circular は学会事務局にあります。