

けったいな超伝導をもとめて



研究ノート

伏屋 雄紀*, 三宅 和正**

Searching Odd Superconductivity

Key Words : odd-frequency superconductivity, coexistence of magnetism and superconductivity, strongly correlated electron systems

1. はじまりは突然に

2002年夏、私たちはある奇妙なデータを前に当惑していた。当時私たちは電流が一方向のみに流れる物質（擬一次元系物質）での超伝導を調べていた。調べているのは従来研究の延長線上にある超伝導であったが、“ついでに”現れないと信じられていた特殊な超伝導（odd-frequency 超伝導：これが本稿の主演）についても、一応計算をしてみていた。ところが、はじき出された計算結果は、誰もが予測する超伝導の方ではなく、その特殊な超伝導がより高い転移温度で実現することを示していた。ほんの何の気なしに調べてみたものが、既存概念を打ち砕きかねない結果をもたらした。「これがほんまやったら、えらいこっちゃ。」そう興奮する気持ちの高まりを抑えて、とにかくそれが本物であるのかどうか、正体を突き詰めるまで冷静かつ慎重に検討を重ねていかねばならない。これが私たちの「けったいな超伝導」を求める旅の始まりであった。

2. けったいな超伝導とは

けったいな超伝導とは何が“けったい”¹なのか、それを知って頂くには、まずけったいでない超伝導の話から始めなくてはならない。

超伝導とは、端的に言うと二つの電子がペアを組んでおこる現象である。電子同士にはクーロン斥力が働くため、普通はペアを組むことが出来ない。ところが物質を構成する原子核（格子、フォノン）の力を借りると引力が生まれ、ペアを組むことが出来る。これが超伝導の標準理論であるBCS理論（1957年）の教えるところである。この理論は当時の超伝導体の実験結果をことごとく説明することが出来た。ところが1979年以降、重い電子系物質や有機導体、銅酸化物など、電子間斥力が強い様々な物質でBCS理論に従わない超伝導体が相次いで発見された。こうしたBCS理論に従わない超伝導は、非BCS型超伝導と呼ばれる。そこではフォノンの恩恵を被ることが出来ないのにやはりペアを組んでいる。どうしてペアを組めるのかについて、誤解を恐れずに直感的な説明をするとすれば、次の様になる。

他者（フォノン）の力を借りられる場合は電子同士といえども、さほどお互いを避けあうことなく、同じ場所でペアを組むことが出来る。まさに「子のかすがい」といった塩梅でペアを作っているのが従来のBCS型である。一方、斥力が非常に強く、人の手を借りてもちょっとやそっとでは仲良くなれない場合、同じ場所でペアを作ることはもはや出来ない。しかしそういう場合であっても、少し場所をずらせばペアを作ることができる。他者が介在することはないが、距離を置くことで“何となく”引力（専門的には、スピンゆらぎやRVB状態といったりする）を自分たちだけで生み出してしまうのである。「近



*Yuki FUSEYA

1976年11月生
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物理系専攻 博士後期課程（2004年）
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 物性物理工学領域 助教授
理学博士 物性理論
TEL：06-6850-6000
FAX：06-6850-6000
E-mail：fuseya@mp.es.osaka-u.ac.jp



**Kazumasa MIYAKE

1949年1月生
名古屋大学大学院 理学研究科 博士課程 物理学専攻（1976年）
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 物性物理工学領域 教授
理学博士 物性理論
TEL：06-6850-6440
FAX：06-6850-6440
E-mail：miyake@mp.es.osaka-u.ac.jp

くに居るときはいややったけど、離れてみたらなんか惹かれるなァ」なんてことがおこっているのが非BCS型の超伝導で、方向によって引力が働いたり働かなかったりするため、異方的超伝導とも呼ばれる。(これに対しBCS型は等方的超伝導と呼ばれる)これがけったいでない超伝導。

さて、ここまで話してきたペアは、“空間”によってお互いを引きつけたり避けたりしていた。ここでもう一つ“時間”という別の見方を加える。この時間をうまく使えば、これまでと異なる新たなペアを作ることが出来る。実はこれこそが私たちが求めていたけったいな超伝導なのである。BCS型でも、非BCS型でもない、さらに別の新しい超伝導だから「けったいな超伝導」なのである。中身は至って単純で、先ほどの異方的超伝導の概念を時間に置き換えればそれでよい。すなわち、電子間の斥力が強力である場合、同時刻にペアを作ろうとすると、時間をずらしてペアを作ってしまうのである。生活時間をずらして同時に家の中に居ることがないようにしてしまう。これも一つの斥力の避け方である。「そこまでしてペアを維持する必要があるのか？」と疑問にもたれる方もおられよう。しかし自然は、そこまでしてもとにかくペアを維持することを選択するのである。なぜなら、一人で居るよりもペアを作った方が必ずエネルギー的に安定だから²。

3. 半か丁か

ここまでの話をもう少し数学的に表現してみることにする。量子力学では、パウリ原理と呼ばれる強烈な原理があって、何人たりともこの原理を破ることは出来ない。それは電子などの波動関数はすべて反対称(奇の対称性)になっていないといけないというもので、超伝導を担う電子ペアも等しくこの制約を受ける。電子の波動関数は空間とスピンの対称性が反映されると考えると、

- a. 偶(空間) × 奇(スピン) = 奇
- b. 奇(空間) × 偶(スピン) = 奇

の2種類の対称性がパウリ原理で許される。これが従来の超伝導の概念(異方的超伝導も含む)であった。しかし実は、波動関数にはもう一つ、時間の対称性も反映される。従来の超伝導では、この時間対

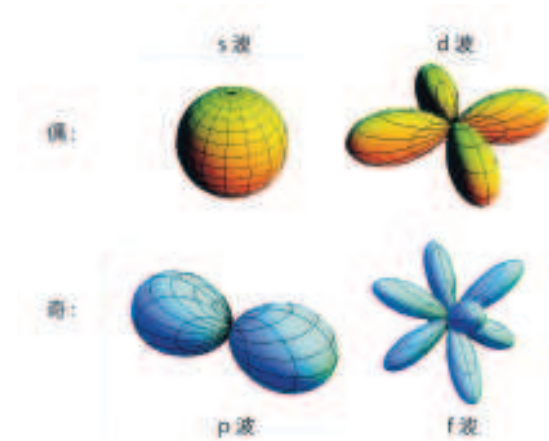


図1 超伝導ペアの空間対称性(パリティ)

称性を偶の対称性にとることを仮定していた。ところがこの仮定を破る、奇の対称性も組み合わせれば、新たな可能性が生まれる：

- a. 偶(時間) × 偶(空間) × 奇(スピン) = 奇
- b. 偶(時間) × 奇(空間) × 偶(スピン) = 奇
- c. 奇(時間) × 偶(空間) × 偶(スピン) = 奇
- d. 奇(時間) × 奇(空間) × 奇(スピン) = 奇

これまでの組み合わせ(a, b)に加えて、奇時間を考えると、さらに新たな組み合わせ(c, d)が増え、超伝導の世界が二倍になるのである。この新たな組み合わせこそが、私たちの追い求めていたけったいな超伝導である。通常は時間を振動数(frequency, ω)で現すので、このけったいな超伝導は odd-frequency (以下 odd- ω) 超伝導と呼ばれる。(これに対し、“けったいでない”超伝導は even- ω 超伝導となる)

4. 丁半でそろいました

斯くして冒頭の“事件”につながる³。まず私たちは擬一次元系という特殊な状況だけでなく、より一般的な状況で起こることを確かめることにした。ただし今までと同じことだけを考えては、新しいことは見えてこない。何か一つ odd- ω に必要な要素があるはずである。私たちは、これは電子相関の強い系で見られる“遍歴一局在二重性”であろうと見当をつけた。これは、量子力学の波動-粒子二重性に根ざす、奥の深い問題で、重い電子系などの磁性物質では特に顕著だと考えられている。この効果を

新たに取り入れ、 $\text{odd-}\omega$ 超伝導が $\text{even-}\omega$ に打ち克って実現するかどうかを調べてみよう、ということになった。

最初の結果ができるまでの数週間は、本当に毎日がエキサイティングであった。全く未知の世界に踏み込んだとはいえ、前述の通り研究の方針は明確に立っていた。後はその方針に従い、着実に理論を展開していくだけである。理論を組み立て、それに沿った数値計算を行うためのプログラムを作る。計算を実行した後はただ祈るような気持ちで結果を待つ。そうして得られた結果は、期待通り電子相関が強い場合は、 $\text{odd-}\omega$ 超伝導が $\text{even-}\omega$ 超伝導に打ち克って出現するというものであった。この相関の強さは、量子臨界点と呼ばれる、特殊な相転移点からの“近さ”（実験的には圧力や電子数）で表される。量子臨界点からある程度はなれている場合は通常の $\text{even-}\omega$ が、かなり近くなれば $\text{odd-}\omega$ が現れる、ということが分かった（図2）。このことは従来の理論とも矛盾せず、従来考えられていた領域よりもさらに相関が強い状況でのみ $\text{odd-}\omega$ 超伝導が実現していることが分かった。これまではそれほど強い相関の領域まで詳しく調べられていなかっただけのことであった。また、反強磁性相と共存するような場合はペアの安定性の指標であるギャップが（安定であるにも関わらず）なくなるようなふるまい（ギャップレス超伝導）を示すことを証明した。これは、実験で $\text{odd-}\omega$ 超伝導を検証する上で貴重な性質である。

5. 実験での観測

ここまでは理論結果のみを述べ、実験との対応については触れてこなかった。理論は実験で観測されてはじめて意味あるものとなる。実は、遍歴一局在二重性理論を転用した段階で、我々にはある勝算があった。はじめての異方的超伝導が発見された物質は CeCu_2Si_2 と呼ばれる重い電子系物質である。この超伝導は、発見当初の実験から、けったいなふるまい、つまりギャップレス超伝導を示していた。その後より詳しく実験が行われた結果、量子臨界点から離れたところでは通常の異方的超伝導となることが分かり（図2右側）、相関電子系でよく見られる異方的超伝導の一種、ととらえられる様になった^{4,5}。しかし、量子臨界点に極めて近いサンプル、および

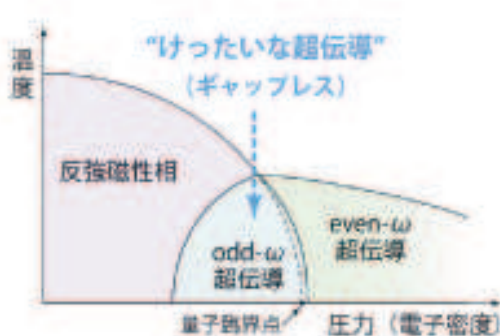


図2 理論で得られた相図（実験と一致する）

反強磁性相に潜り込んでおこる超伝導はやはりギャップレスのふるまいを見せ、その原因は分からないまま長らく放置されていた。私たちは、このギャップレス超伝導こそ、けったいな $\text{odd-}\omega$ 超伝導のサインではないかと見当をつけた。それゆえこの重い電子系物質で特に重要となる遍歴一局在二重性を取り入れた理論を展開することにしたのであった。その結果は、前述の通り。

しかもタイムリーであったのは、当時 CeCu_2Si_2 の類似物質である CeRhIn_5 の実験が同じ物性物理工学科（当時）の北岡グループにおいて、川崎慎司氏（伏屋の悪友、現岡山大学自然科学研究科講師）を筆頭に精力的に進められており、ちょうど $\text{Ce-Cu}_2\text{Si}_2$ と酷似の相図（図2）を実験的に得たところであった⁶。これら2種類の物質で同じ相図を得たことは、明らかにこの相図およびギャップレス超伝導の普遍性を立証するものであり、物質の微細な違いによるものではないことを強く示唆するものであった。この実験で得られた相図およびギャップレス超伝導の出現と、私たちの理論で得た結果がこれほどまでに一致したことは、偶然とは思えにくい。私たちの理論が正しい方向に進んでいると自信を深めるに十分な結果であった。

6. “間違い” というマチガイ

こうして得られた結果は、翌2003年に日本物理学会の英文誌に発表した⁷。さらにこの結果を国際的にも認めてもらおうと、2003年の夏にローマで行われた磁性の国際会議 ICM2003 に発表を申し込んだ。そこで珍しくも楽しい事件に遭遇した。

$\text{odd-}\omega$ 超伝導が、従来のものと異なる対称性をもつことは既に述べた。通常の異方的超伝導であれば、 d 波 singlet ペア、となるところが、 p 波 singlet

ペア、ということになる。(singletはスピン奇対称の意味)この違いは少しでも超伝導を知っている人には大きなインパクトをもって迎えられるだろうと考えた私たちは、それを強調して講演題目に“*p-wave singlet superconductivity*”というフレーズをでかでかと載せて申し込んだ。ところがその国際会議の編者は何を思ったか、「この講演概要は*p-wave singlet*などと至る所で“英語が”間違っている。従って、物理も間違っているに違いない。」という滅茶苦茶な理由で申込を突き返してきた。通常、私たちの分野の国際会議では、申込さえすれば(ポスター発表になることはあるが)発表はほぼ全て認められる。それが突き返される、というのはそうそうおこるものではない。この返事を受け取った瞬間はさすがに私たちも頭に血が上った。が、よくよく考えてみれば、こうした反応は、私たちのけったいな超伝導が如何に常識破りで“けったい”であるかを何よりも力強く立証しているもの、と思えば、むしろ誇りにすら思えるようになった。ローマに行けなかったのは残念であったが、いまとなつては楽しいエピソードである。⁸

ちなみに、日本物理学会の学術誌で発表した論文の題目も“*p-wave singlet superconductivity*”としているが、こちらはもちろん、問題なく認められた。日本の物理学会は、やはりレベルが高い。

7. けったいな超伝導はいま

私たちが“再発見”したodd- ω 超伝導の理論はいま、次々に実現する舞台が広がりを見せている。三角格子系⁹や電子-格子相互作用系¹⁰でも理論的にはodd- ω 超伝導が実現することが示された。後はCe系化合物で見られたように、実験的裏付けを待つばかりとなっている。私たちの見るところ、反強磁性と共存する超伝導状態でかなり普遍的にodd- ω 状態が実現しているようである。例えばCe(Ir,Rh)Si₃、銅酸化物高温超伝導体(二層系, 多層系), 鉄砒素超伝導体CaFe₂As₂などがその候補と考えられる。

さらにodd- ω 超伝導は、私たちが研究している一様な固体(バルク)だけでなく、超伝導と金属を接合した界面においても重要な概念であることが近年明らかとなった¹¹。さらにその概念は超流動ヘリウムの世界にも適用され¹²、ますます普遍的な概念へと広がっている。

また、odd- ω 超伝導にはマイスナー効果の負符号問題と呼ばれる開闢以来のパラドックスがあったのだが、これもごく最近、Solenovら¹³や楠瀬ら¹⁴が解決することに成功した。現在私たちは、odd- ω 超伝導状態(転移温度以下の状態)について詳しく調べているところである。

- 1 「けったい」とは主に関西で用いられる言葉で、辞書的に言えば奇妙なさまのことを意味する。しかしただ単に奇妙というだけでなく、どこか独特のもの、愛嬌や面白みがあるといったニュアンスも言外に含まれる。私たちのいう「けったいな超伝導」はそういうニュアンスを含んでいる。
- 2 専門的には、Kohn-Luttinger (1965年)によって、3次元金属であれば、低温では必ず超伝導になることが示されている。
- 3 歴史的に見れば、まず始めにBCS理論で考えられたのは(a)である。その後すぐにこの理論は拡張され、(b)のタイプも可能であることが分かり、これは後にヘリウム3の超流動で実現していることが確認された。1979年以降出現した非BCS型の超伝導は、(a)のタイプのうち、空間の対称性が偶は偶でも*d*波という高次の偶関数のものであった。(c)のタイプ、odd- ω 超伝導は、1973年にBerezinskiiが既に提案していたが、あまり熱心に研究されることはなかった。高温超伝導フィーバーのさなか、1992年にBalatsky-Abrahamsが高温超伝導で実現するかも、という論文を著すも、翌1993年には自分たちの提案は非現実的であったと軌道修正した。この後、名だたる理論家がodd- ω 超伝導の研究を続けたものの、実際の物質での可能性はついに見つけられないまま、Berezinskiiの提案から30年が過ぎ去っていた。
- 4 K. Ishida et al.: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 5353.
- 5 Y. Kawasaki et al.: Phys. Rev. B **66** (2002) 224502.
- 6 S. Kawasaki et al.: Phys. Rev. Lett **91** (2003) 137001.
- 7 Y. Fuseya, H. Kohno, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2914.
- 8 そのローマの代わりに、伏屋はケンブリッジ、グルノーブル、ジュネーブとセミナーに出かけた。中でもケンブリッジでは、この業界の世界的指導者であるLonzarich氏にずいぶん興味を持ってもらい、学生にも関わらず、向こうのプロフェッサーしか使えない特別室での食事や、“ニュートンのリンゴ”の子孫が群生する場所で陽光に包まれながらのランチなどに招待していただいたのはよい思い出である。
- 9 K. Yada, et. al. arXiv:0806.4241; K. Shigeta et al.: Phys. Rev. B **79** (2009) 174507.
- 10 H. Kusunose, Y. Fuseya, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) 044711.
- 11 例えば、田仲由喜夫、浅野泰寛、横山毅人: 固体物理, Vol. 42, 6月号, pp. 345-363, 2007.
- 12 S. Higashitani, Y. Nagato, K. Nagai: J. Low Temp. Phys. **155** (2009) 83.
- 13 D. Solenov, I. Martin, D. Mozyrsky: Phys. Rev. B **79** (2009) 132502.
- 14 H. Kusunose, Y. Fuseya, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) 054702.