

超伝導

まずは4つの理論の流れと結果を簡単に説明し、後でそれらの細かい計算を紹介します。

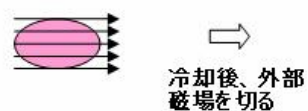
① 完全導体の理論値と超伝導体の実験値

- 完全導体（電気抵抗がゼロの導体）の場合、臨界温度の時に導体内を通っている磁場が臨界温度以下で保持される。
- 超伝導体では臨界温度の時の磁場に関わらず、臨界温度以下では体内に磁場が無い。

完全導体



超伝導



(結果) 超伝導体は単なる抵抗の無い物質ではないと言える。

② ロンドン理論

- ・ 導体に電圧をかけた時の電子の運動方程式で、摩擦項を消せば超伝導になるはず。
- ・ 得られた超伝導電子の速度から超伝導電流密度を求める。
- ・ マックスウェル方程式に超伝導電流密度を代入するとロンドン方程式が現れる。
- ・ 超伝導体に外部磁場がかかっているという系にロンドン方程式を適用する。

(結論)・外部磁場は導体内にわずかに侵入する。

- ・ 超伝導電流は導体表面に分布する。
- ・ 超伝導電流が生む磁場が超伝導体の反磁性を作り出している。
- ・ 超伝導物質が磁石に浮くのは超伝導電流と磁場によるローレンツ力が原因。

③ ギンツブルグ・ランダウ理論

- ・ 臨界温度を境に系の温度が下がるほどに安定するようになっているので、秩序を表す変数は臨界温度で表れ、 $T=0$ で最大値になるものである。そこで超伝導電子の確率密度を秩序パラメータにとる。
- ・ 系の安定を司るヘルムホルツの自由エネルギー F は秩序パラメータによるはず。
- ・ 臨界温度付近では超伝導電子が少ないので、秩序パラメータは小さい。よって臨界温度付近では F を秩序パラメータで展開できるはず。
- ・ F が最小値のとき系は安定になるので、展開した F の変分が 0 に点を求める。
- ・ ギンツブルグ・ランダウ方程式 (GL 方程式) が得られる。
- ・ GL 方程式では、超伝導電流の分布が急激に減るのに必要な距離 ξ と外部磁場の進入長 Λ の比 κ がパラメータになっている。
- ・ κ の値によって界面のエネルギーの符号が変わる。エネルギーが正の場合を第 1 種、負の場合を第 2 種超伝導体と呼ぶ。

(結論)・第一種超伝導体では界面のエネルギーが正なので、外部磁場をかければかけるほどエネルギーが上昇する。エネルギーが低いほうが安定なので、ある値以上の磁場をかけると超伝導が解け、内部に磁場を通すようになる。

- ・ 第 2 種超伝導体では界面のエネルギーが負なので、外部磁場を通すほどにエネルギーが下がる。しかし外部磁場を通しすぎると体内全てを磁場が通ることになり、それは常伝導状態に戻った事を意味する。

④ BCS 理論

- 電圧をかけたのに系が平衡なのは、電子が格子に散乱されないからか？
- ある電子が格子にエネルギーを奪われても、格子がそのエネルギーを他の電子に渡したなら、全体としてエネルギーの増減は無く平衡である。この電子対をクーパー対と呼ぶ。
- この電子対についてシュレディンガー方程式を解くと、その基底エネルギーが常伝導状態の基底エネルギーより低くなることが求まる。超伝導によって常伝導より減った分のエネルギーを超伝導凝集エネルギー Δ と呼ぶ。
- 超伝導基底状態のフェルミエネルギーから常伝導状態のフェルミエネルギーまでの間は電子が分布できず、したがって、外部磁場によって Δ を超えるエネルギーが電子に与えられたときしか超伝導順位から抜け出せない。

(結論)・超伝導状態は常伝導状態よりエネルギーが低い。

- 高い磁場をかけるとクーパー対が破壊される。よって常伝導になる。

まとめ

- 超伝導体は抵抗ゼロの導体ではない。
- 外部磁場は表面に僅かに侵入するだけで、殆ど体内を通ることが出来ない。
- 超伝導電流は表面付近に分布。
- 界面のエネルギーが正の超伝導体（第一種）と負の超伝導体（第二種）がある。
- 第二種はできるだけ表面積を稼いでエネルギーを下げようとするため、外部磁場を通す。第一種は通さないほうが良いので、臨海値を過ぎるまで磁場を通さない。
- 1種2種ともに第一の臨海磁場までは完全に磁場を通さない。これは超伝導凝集エネルギー以上のエネルギーを得ないと超伝導順位から電子が抜け出せないためである。

次ページからは今までの話を数式を交えて詳しく解説する。

① 完全導体の理論値と超伝導体の実験値

理想的導体 (R=0) の場合

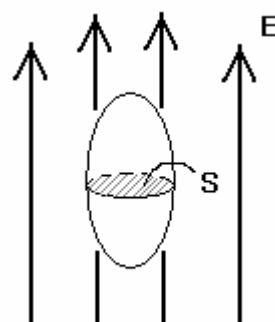
ファラデーの法則より

$$V = -\frac{d\Phi}{dt}$$

$$V = -\frac{d}{dt}(BS)$$

$$IR = -S\frac{dB}{dt}$$

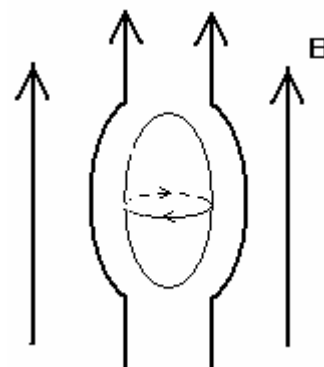
$$0 = \frac{dB}{dt}$$



よって $R=0$ になる時に磁場がかかっていたら磁場が閉じ込められ、
 $R=0$ の時に磁場がかかっていなかったら磁場が進入できなくなる。

超伝導体の実験結果

反磁性電流が流れ、その電流が作る磁場と外部磁場が打ち消しあって、磁場が進入していないのと同じ状態になる。臨界温度通過するときの温度によらず、 B を通さない。



以上より超伝導体は単純に $R=0$ の導体と考えるはならない。
 しかも電流が流れているのに平衡状態にあるという特徴を持つ。

② ロンドン理論

導体内に電流が流れているときの運動方程式

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - \frac{m}{\tau} v \quad (2-1)$$

ここで、超伝導では抵抗が無いので摩擦を示す第2項を削除する。

$$m \frac{dv}{dt} = -eE \quad (2-2)$$

超伝導電流密度は $\frac{dJ_s}{dt} = -en_s v$ (2-3) で表せるはずなので(2-1)と(2-2)より

$$E = \lambda_L \frac{\partial J_s}{\partial t}, \quad \left(\lambda_L = \frac{m}{e^2 n_s} \right) \quad (2-4)$$

この E をマクスウェル方程式 $\text{rot}E = -\frac{\partial B}{\partial t}$ (2-5) に代入すると

$$B = -\lambda_L \text{rot}J_s \quad (2-6)$$

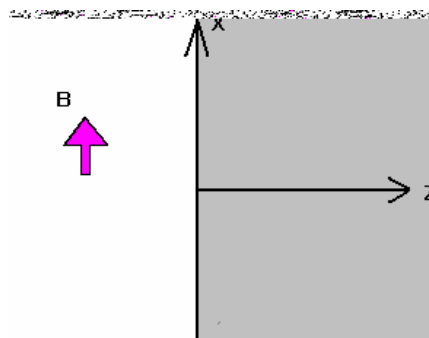
(2-4)と(2-6)をロンドン方程式と呼ぶ

$$\begin{cases} E = \lambda_L \frac{\partial J_s}{\partial t} \\ B = -\lambda_L \text{rot}J_s \end{cases}$$

(常伝導体では $E = \frac{m}{e^2 n \tau} J$)

$Z > 0$ が超伝導体で満たされている系に
ロンドン方程式を適用する。

$$\begin{cases} E = \lambda_L \frac{\partial J_s}{\partial t} \\ B = -\lambda_L \text{rot} J_s \\ J_s = \text{rot} H \end{cases}$$



この3式より以下の式が得られる。

$$\begin{cases} \nabla^2 B - \frac{\mu_0}{\lambda_L} B = 0 \\ \nabla^2 J_s - \frac{\mu_0}{\lambda_L} J_s = 0 \end{cases}$$

B が X 方向しかないこと、またそのために J は y 方向しかないことを加味して
この2式の解を求めると

$$\begin{cases} B = B_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\mu_0}{\lambda_L}} Z\right) \\ J = J_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\mu_0}{\lambda_L}} Z\right) \end{cases}$$

これは磁場が僅かに超伝導体内に侵入すること、超伝導電流は表面に分布することを示している。また、 B, J が $1/e$ に減衰するために必要な長さを Λ_L とすると

$$\Lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}$$

となる。

③ ギンツブルグ・ランダウ理論

超伝導物質を冷却してゆくとき、臨界温度を超えた時点で相が変わって今までと異なる安定状態を持つようになる。この事をヘルムホルツの自由エネルギー F の視点から考えてみよう。系は F が減少する方向に変化し、 F が極小値になった時に平衡状態となる。冷却前は平衡状態であった（ F は極小であった）が、臨界温度以下になると系が異なる平衡状態になるということは、臨界温度を下回った瞬間 F のグラフの形が変わったという事になる。

F の形が変わるには臨界温度を下回ったときのみ現れる変数が含まれていればよい。秩序を表す変数（秩序パラメータ）は T_c 以下で出現し、 $T=0$ で最大にならなくてはならない。そこでこの変数を超伝導電子の確率密度であるとする。 T_c 付近では秩序パラメータは小さいので、 F を確率密度で展開できる。

$$F_s = F_n + \alpha|\Psi|^2 + \beta|\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* A \right) \Psi \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

F_s, F_n はそれぞれ超伝導・常伝導相の自由エネルギーを表す。

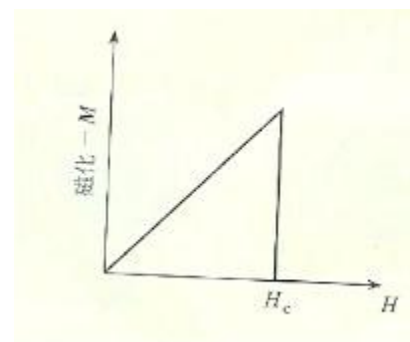
展開に際して奇関乗の項を削除したのは、磁性体についてのランダウ理論からの類推である。（磁性体においては磁化 M が秩序変数で、 ± 1 の二通りが同確率で起こるために F が遇関数である必要があった。）第4項は Ψ の空間変化を抑制する項で、 $\mathbf{P}\Psi$ を磁場がある場合のゲージに対して不変な形にしたものである。第五項は磁場のエネルギー。

超伝導と常伝導の自由エネルギーの差 $F_s - F_n$ は、以下の実験事実から計算出来る。

超伝導体内の反磁場のエネルギーは
$$U = \int_0^{H_c} -\mu_0 M \, dH$$

外部磁場と同じだけ反磁場を出すため
$$U = \int_0^{H_c} -\mu_0 H \, dH$$

よって反磁場のエネルギーは
$$U = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$$



$F = E \cdot TS$ であるが、いま温度が一定あるとすると反磁場の出方は一通りしかないために $S=0$ となり、 $F_{(T,H_c)} - F_{(T,0)} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ である。ところで、 $H=H_c$ は常伝導状態にあり、また超伝導物質は磁性体ではないので、常伝導相では外部磁場があっても無くてもエネルギーはかわらない。よって $F_{n(T,0)} - F_{s(T,0)} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ が常伝導相と超伝導相の自由エネルギー差（エネルギー差でもある）である。

これを踏まえた上で先程の F_s を変分する。

$$F_s = F_n + \alpha |\Psi|^2 + \beta |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* A \right) \Psi \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

$$\begin{aligned} \delta F_s = & \frac{1}{\mu_0} \int dV \delta A \cdot (\nabla \times \nabla \times A - \mu_0 J) \\ & + \int dV \left\{ \delta \Psi^* \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e^* A)^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + C.C. \right] \right\} \\ & - \int dS \left[\delta \Psi^* \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla - e^* A) \Psi + C.C. \right] \end{aligned}$$

系は F が最小になるときに安定なので、この変分がゼロになる条件を考えてみる。全ての項が独立にゼロになるしかないので第一項と第二項より GL 方程式が得られる。

$$\begin{cases} \nabla \times \nabla \times A - \mu_0 J = 0 \\ \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e^* A)^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0 \end{cases}$$

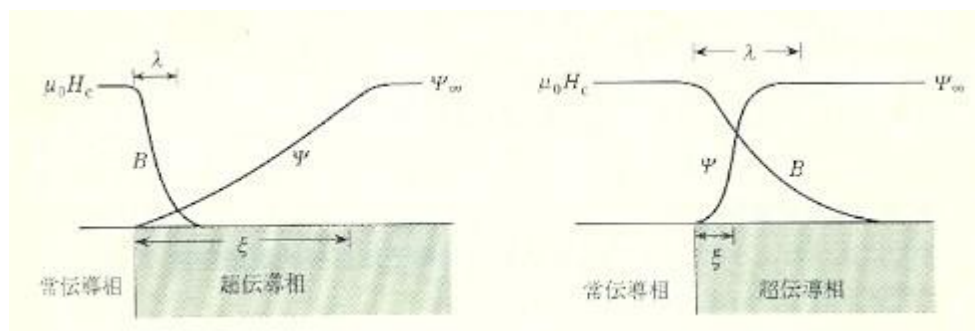
この解は GL パラメータ $\kappa = \frac{\Lambda_L}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* |\alpha|}}} = \frac{\Lambda_L}{\xi}$ を変数とする。

Λ_L が外部磁場侵入長、 ξ が Ψ が激変するのに必要な長さなので、GL パラメータはそれらの比であると言える。

超伝導物質の界面のエネルギーは超伝導相と常伝導相のギブス自由エネルギーの差から求められるが、これは厳密に解くことが出来ず数値計算に頼るしかない。数値計算を行うと、

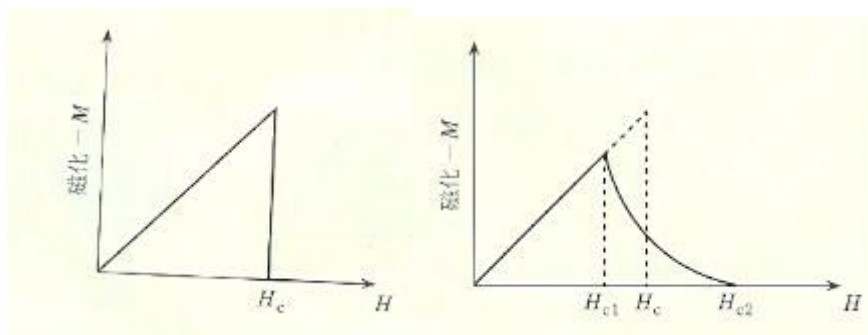
$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ の時は界面エネルギーが正、 $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ の時は負になることが求まる。 κ が侵入長の

の何倍が Ψ の減衰にかかる距離かを示すパラメータだったことにも注目すると、以下の②パターンが考えられる。



左が界面エネルギーが正で、第一種超伝導体と呼ばれる。

右は界面エネルギーが負で、第二種超伝導体と呼ばれる。



これは第一種と第二種の振る舞いの違い（実験値）を示している。 H_c 以下の電場では何故超伝導が壊れないのかは次に説明する BCS 理論を用いないと理解できないが、 H_c 以降の振る舞いはいままでの議論から説明することが出来る。

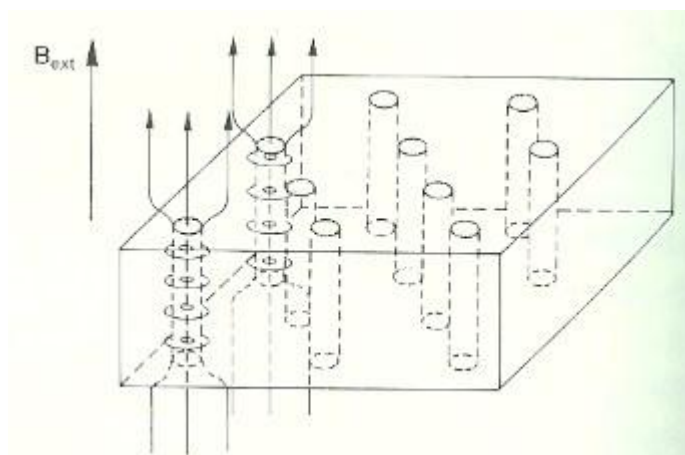
第一種は界面のエネルギーが正なので、超伝導界面を持っているとエネルギーが高くなっ

てしまう。そこでエネルギーを低く保つために常伝導状態になる。

第二種は界面のエネルギーが負なので、超伝導を保った方がエネルギーが低い。外部磁場が強くなればなるほどエネルギーは小さくなるが、余り大きい磁場だと超伝導体を貫いて常伝導になってまう。しかし超伝導を保ったほうがエネルギー的には有利。そこで全体を貫かせるのではなく、局所的に貫かせて大きな磁場を得ながらも超伝導を維持するようになる。局所的に貫かせると界面の面積も増加するため余計に都合が良くなる。

磁場をさらに強くしてゆくと局所的な貫きの面積がどんどん増え、やがて超伝導体の全面積を貫いている状態になり、それは常伝導になったということになる。

第2種を模式的に書いた図を以下に示す。



④ BCS 理論

電流を流しているのに抵抗がゼロであるということを以下の様に解釈する。

電場が加えられて電子は加速するが、いずれ格子振動にエネルギーを奪われる。しかしその格子振動が異なる電子にエネルギーを渡すとしたらどうだろう？結果的に1つ目の電子が減速、同じ速度だけ2つ目の電子が加速したのでエネルギーが保存される。電流が流れているが電子全体のエネルギー損失なし（電気抵抗なし）の平衡状態が実現されたわけである。

ではまず波数 \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ の電子対（クーパー対）が1つだけ存在する系についてシュレディンガー方程式を解くことを考える。

$$-\frac{\eta}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi_{(r_1, r_2)} + V_{(r_1, r_2)}\Psi_{(r_1, r_2)} = (\varepsilon + 2E_F)\Psi_{(r_1, r_2)}$$

エネルギー E が $\varepsilon + 2E_F$ になっているのは、エネルギーの基準をフェルミ・エネルギーにとったからである。それぞれの電子のエネルギーを $\varepsilon_1 + E_F$ と $\varepsilon_2 + E_F$ にとり、 $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ とすれば $E = \varepsilon + 2E_F$ となる。 ε の値がどうなるかは方程式を解いてみないと分からない。

次に Ψ や \mathbf{k} に付いての条件を考える。 Ψ は2電子の波動関数の重ねあわせなので

$$\begin{aligned}\Psi_{(r_1, r_2)} &= \sum_{\mathbf{k}} g_{(\mathbf{k})} \Psi_{(r_1)} \Psi_{(r_2)} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} g_{(\mathbf{k})} \left(\frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2) \right) \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g_{(\mathbf{k})} \exp\{i(\mathbf{k}_1 r_1 + \mathbf{k}_2 r_2)\} \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g_{(\mathbf{k})} \exp\{i\mathbf{k}(r_1 - r_2)\}\end{aligned}$$

また、 \mathbf{k} の許される範囲はエネルギーに対する条件から求めることができる。

電子は格子に対してエネルギーを渡したり受け取ったりしているので、電子のエネルギー増加は最大で $\eta\omega_D$ である。（ ω_D は デバイ振動数） よって

$$E_F < \frac{\eta^2 k^2}{2m} < E_F + \eta\omega_D$$

これらの条件の下に前頁のシュレディンガー方程式を解くと

$$\varepsilon = \frac{2\eta\omega_D}{1 - \exp\left(\frac{2}{\mathbf{V}Z_{(E_F)}}\right)}$$

となる。 Z はフェルミエネルギーにおける状態密度である。もし電子-格子相互作用が小さい ($\mathbf{V}Z \ll 1$) の時

$$\varepsilon = -2\eta\omega_D \exp\left(\frac{-2}{\mathbf{V}Z_{(E_F)}}\right)$$

ここで $\varepsilon < 0$ になったことに注目する。電子対のエネルギーは $E = \varepsilon + 2E_F$ であったから、 ε が負だと E がフェルミエネルギー以下になる。この時の ε を超伝導凝集エネルギーと呼ぶ。

この計算結果から導かれるシナリオを次ページに示す。

- ① フェルミ面までのすべての順位が占有されている状態がある。
- ② 格子散乱によってある電子が波数(\mathbf{k})に対応するエネルギーを持つようになったとする。もしそれと同時に異なる電子が格子からエネルギーを受け取って、先ほどの電子と同じエネルギーを持つようになったとき、この二つの電子はクーパー対となる。(エネルギーは波数の 2 乗に比例するので $+\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ どちらに対応するエネルギーも同じ値になる。)
- ③ クーパー対になるとエネルギーが低くなるため、この 2 電子はフェルミ球の内側に落ち込む。
- ④ ②と③が繰り返され、多くの電子が対になって内側に落ち込む。格子と相互作用し得る範囲 (フェルミエネルギー $\pm \eta\omega_D$) の電子がすべて対になって落ち込んだ状態が、新たな基底状態 (BCS 基底状態) である。
- ⑤ BCS 基底状態を励起するには多くのエネルギーを要する。何故なら対形成で低くなったエネルギー分だけを供給するのでは、再びクーパー対になって落ち込んでしまうからである。よって BCS 基底状態から励起するには (超伝導凝集エネルギー) + (クーパー対になる前のエネルギーから、クーパー対を生成できないエネルギー領域まで励起するのに必要なエネルギー) が必要になる。これは BCS 基底状態のフェルミ面から元のフェルミ面 $+\eta\omega_D$ までがエネルギーギャップであることも意味する。



GL 理論の項では、なぜ一種も二種も第一臨界磁場までは超伝導が解けないかを説明できなかったが、超伝導凝集エネルギーを加味すると完全に説明することができる。

[参考文献]

- ・ 「キッテル固体物理学入門（上）（下）」 C.Kittel 丸善株式会社
- ・ 「固体物理学 新世紀物質科学への挑戦」 H.イバツハ / H.リュート シュプリンガー
- 15 - フェアラーク東京
- ・ 「超伝導物理入門」 御子柴宣夫/鈴木克生 培風館
- ・ 「超伝導読本」 河野宰 理工図書株式会社

Takashi Inoue

<http://www.persianblue.net>