Bussei Kenkyu

講義ノート

超　伝　導　I

東北大理　真木和美

（3月20日受理）

目　次

§1　超伝導の歴史（BCS理論まで）
§2　Bardeen-Cooper-Schrieffer の理論（オーダーパラメタ△一定）
§3　Ginzburg-Landau 理論とその応用（△(r)）
§4　Time Dependent Ginzburg-Landau 方程式と第二種超伝導体における磁束の運動（△(r,t)）
§5　転移点近傍における熱力学的ゆらぎ効果

このノートは2日18日から3日間東京大学理学部物理学教室で行なわれた特別講義を，久保・和田研究室の超伝導輪講グループ（§1高山，§2田村，§3石井，§4山地，§5海老沢）がまとめたものである。真木先生には一応閲読いただいているが，文責は筆記担当者にあることをおことわりしておく。

§1　超伝導の歴史（Bardeen-Cooper-Schrieffer の理論まで）

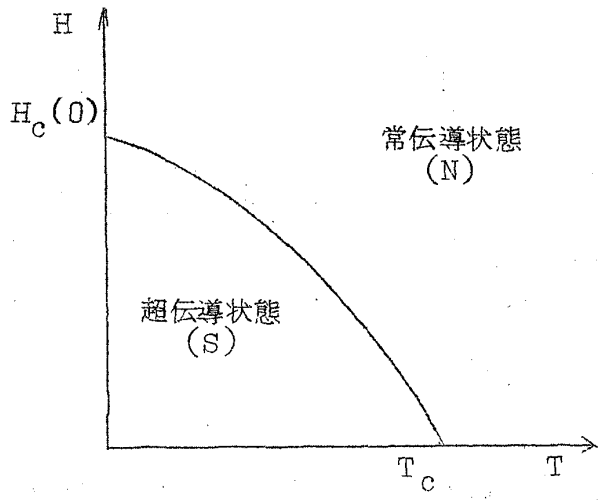
1911年 Kamerlingh Onnes[1] は自ら開発したヘリウムの液化装置を用いて低温における水銀の電気抵抗を測定中，ある臨界温度 T_c 以下で電気抵抗が突然ゼロになる事を発見した。彼はこの現象を superconductivity（超伝導）と名付けた。その後，この現象が他の金属でも見い出される事，不純物の有無によらない事を確かめ，さらに，ある臨界磁場 $H_c(T)$ 以上では超伝導が壊れる事も解ってきた（第1図）。

第一次世界大戦をはさんで量子力学が誕生したが，超伝導の分野での進展は1932年まで無かった。この年 Keesom-Kok[2] は $H=0$ で比熱が T_c において跳びを示す事を発見した（第2図）。この事実から超伝導が新しい熱力学

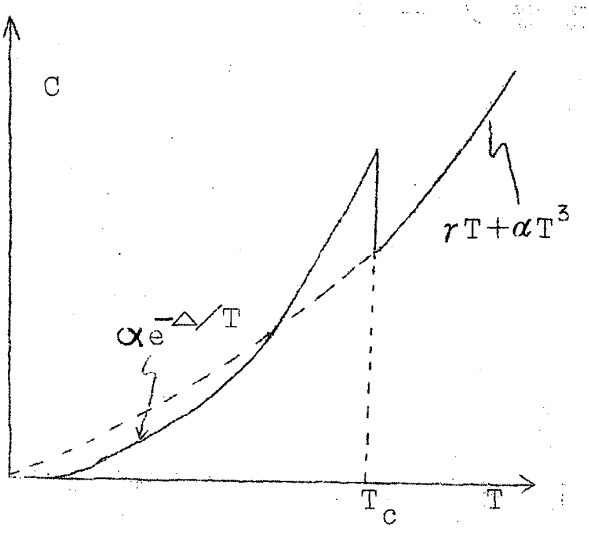
NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

真木和美



第１図



第２図

的状態である事，T_c における転移が第二次相転移である事が解った。尚 H_c（$T \neq T_c$）では潜熱の出入りを伴う第一次相転移をする。翌１９３３年，Meissner－Ochsenfeld[3] は超伝導体には磁場が侵入できない事を発見した（Meissner効果）。これは超伝導状態（以下Ｓ状態，常伝導状態をＮ状態と略）を規定するものが，完全伝導性（$\mathbf{E}=0$ 即ち $\partial \mathbf{B}/\partial t = 0$）より強い条件の完全反磁性（$\mathbf{B}=0$）である事を示す重要な発見である。

超伝導の理論として，１９３４年 Gorter－Casimir[4] はヘリウムの理論にならって，電子をＳ成分とＮ成分に分ける二流体理論を展開したが，超伝導についてこのような分割は不適当である事が現在では解っている。１９３５年になって F.London－H.London[5] の兄弟は，超伝導体の電磁気的性質を説明するため，常伝導体を規定する電流の式 $\mathbf{j}=\sigma\mathbf{E}$（$\sigma$ は電気伝導度）の代りに超伝導体を規定する状態式

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\Lambda}\mathbf{A} \qquad (\Lambda：定数) \tag{1.1}$$

を導入した。さらに超伝導体中では電流の湧き出しがない（$\partial\rho/\partial t = 0$ ρ：電荷）として，ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ に対して

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0 \tag{1.2}$$

なる条件をおいた（London のゲージ）。これらの式を用いれば Maxwell 方

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

程式は閉じ，

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\nabla^2\right\}\mathbf{A}=4\pi\mathbf{j}=-\frac{4\pi}{\Lambda}\mathbf{A}$$

が得られる。$x\leqq 0$に占められた超伝導体に表面に平行に定磁場H_0をかけた場合（$x=0$で$H=H_0$，$x\to\infty$で$H\to 0$）についてこれを解けば

$$H=H_0\,e^{-x/\lambda}\qquad(\lambda=\sqrt{\Lambda/4\pi}) \tag{1.3}$$

を得る。即ち磁場は超伝導体表面からλの程度侵入するが，それ以上は入り得ない事（Meissner効果）が結論される。さらにF.London[6]次のようにして定数Λを求めた。S状態はS粒子の波動関数$\Psi(\mathbf{r})$で記述されるとし，電流の表式

$$\mathbf{j}=e\sum_i\mathbf{v}_i=e\sum_i\frac{(\nabla_i'-\nabla_i)}{2im}\Psi^*(\mathbf{r}_i')\Psi(\mathbf{r}_i)\Big|_{\mathbf{r}_i'=\mathbf{r}_i}-\frac{e^2\mathbf{A}}{m}\sum_i\Psi^*(\mathbf{r}_i)\Psi(\mathbf{r}_i) \tag{1.4}$$

において，$\Psi(\mathbf{r})$は外場$\mathbf{A}$によってはほとんど変形しないとして第一項を無視し，$\sum_i\Psi^*(\mathbf{r}_i)\Psi(\mathbf{r}_i)=N_s\sim N$（全電子数）とおいて

$$\frac{1}{\Lambda}=\frac{e^2N}{m} \tag{1.5}$$

で与えられるとした。（1.3）式の定数λはLondonの侵入度と呼ばれ，以後超伝導を解明して行く上での重要な手掛りとなった。

ところで，Londonの条件（1.2）式を満す$\mathbf{A}$に，$\nabla^2\phi=0$を満すϕの勾配$\nabla\phi$なる量を加える事ができる。従って（1.1）式の回転，$-\nabla\times(\Lambda\mathbf{j})=\nabla\times\mathbf{A}=\mathbf{H}$，を超伝導体のある面について積分すると

$$\Phi_c=\int d\mathbf{s}\cdot\mathbf{H}+\Lambda\oint d\mathbf{l}\cdot\mathbf{j}=\oint d\mathbf{l}\cdot\nabla\phi \tag{1.6}$$

となり，このΦ_cはFluxoid（磁束）と呼ばれる。（1.6）式を単連結の超伝導体に適用すれば$\Phi_c=0$となり，これはMeissner効果の表現に他ならないが，第3図のような多連結超伝導体については，超伝導体内に捕われた磁束

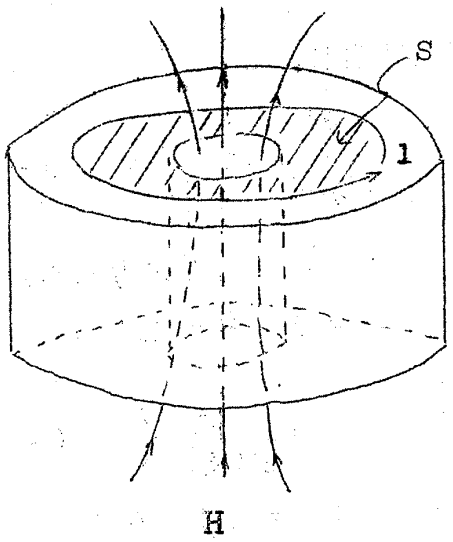
NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

が保存される事を（1・6）式は示している。さらに，S粒子には量子化条件（即ち（1・4）式での$\Psi(\mathbf{r})$の一意性）$\oint \mathbf{p}\cdot d\mathbf{l} = 2\pi n$が成り立つとして$\mathbf{j} = \frac{e}{m}(\mathbf{p}+e\mathbf{A})$を用いれば，（1・6）式の$\Phi_c$は

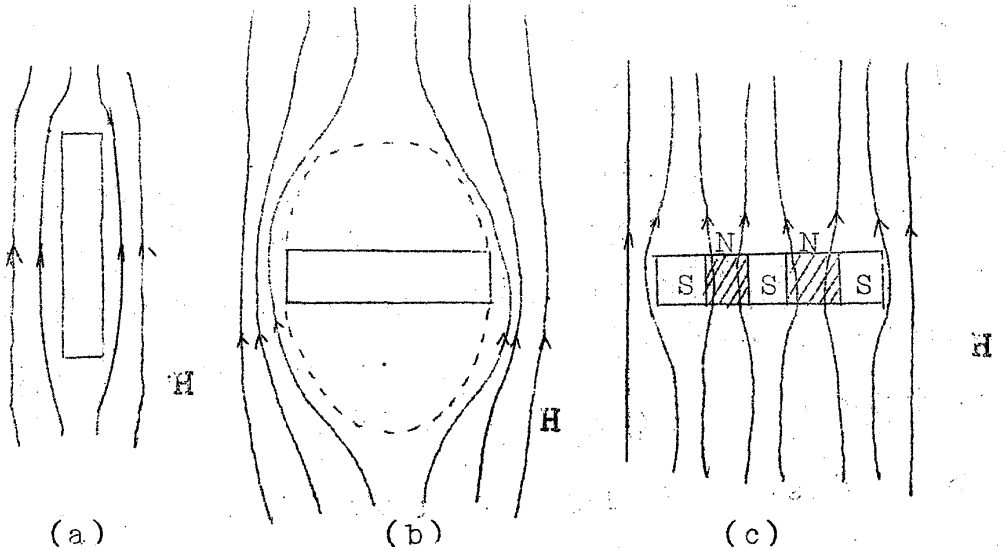
$$\Phi_c = \frac{2\pi}{e} n \left(\equiv \frac{h}{ec} n\right) \qquad (1\cdot7)$$

となり，磁束の量子化が結論される（この講義ではk_B（Boltzman定数）$= \hbar = c = 1$の単位を用いているが，通常の単位での表式を括弧内に示した）。



第３図

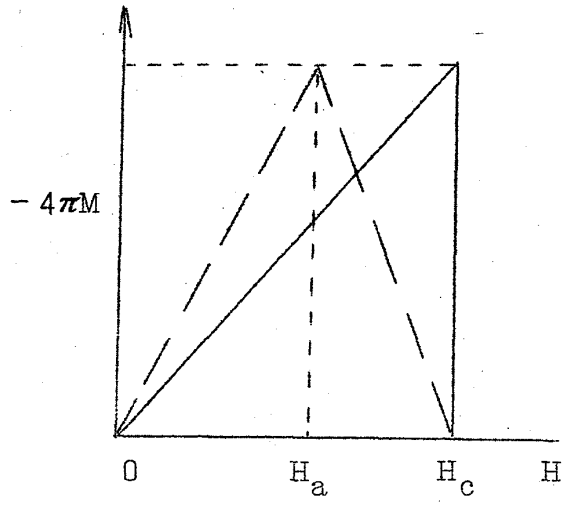
次に中間状態についての研究に触れよう。中間状態そのものの研究は超伝導の理論の中での主流とは言い難いが，歴史的にはS状態とN状態の境界における正の表面エネルギーの問題を提起し，Pippard の理論，[7] Ginzburg－Landau の理論[8] の誕生に重要な役割を果した。板状超伝導体の面に平行に磁場をかける（第４図ａ）と，磁化Mは第５図実線で示される（完全 Meissner 効果）が，面に垂直に磁場をかける（第４図ｂ）と反磁場効果のため磁化曲線の立ち上がりが大きくなり，さらに$H_a < H < H_c$では磁化は次第に減少する（第５図破線）。後者は超伝導体においてS



第　４　図

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu



第 5 図

状態とN状態とが巨視的な層状構造（第4図c）を作っていると考えられ，中間状態と呼ばれた（層状構造の直接の観測は Meshkovsky−Shalnikov[9]（1947）による）。ところが London の理論でこの時のエネルギーを計算すると，a，bをS，N状態の間隔とすると，

$$E = -\frac{1}{a+b}\left\{a\cdot\frac{H_c^2}{8\pi} + (b+\lambda)\frac{H_c^2}{8\pi}\right\} \qquad (1\cdot8)$$

$$= -\left(1+\frac{\lambda}{a+b}\right)\frac{H_c^8}{8\pi} \qquad (1\cdot8')$$

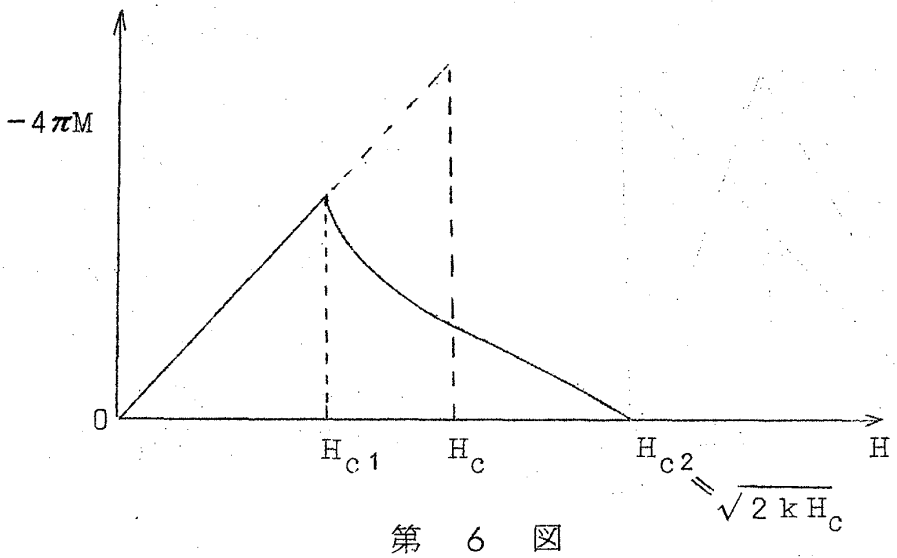
となる。（1·8）式第一項はS状態の凝縮エネルギー，第二項はN状態での磁場エネルギー（$H_n \geqq H_c$）である。（1·8′）式によれば a＋b が小さい程安定である事になってしまう。従って巨視的な層状構造の存在を説明するためには，さらに，S−N境界で London 理論からは導かれない様な何らかの正の表面エネルギーが必要な事が明らかになった。[10]

尚，1937年に Shubnikov ら[11]は鉛の合金系で作られた超伝導体の磁化曲線が完全反磁性曲線とは著しく異なるのを発見した（第6図）。しかし，これが第二種超伝導体の発見である事が理解されたのは，1960年代になってからであった。

第二次世界大戦後1950年になると，BCS理論を導く重要な仕事が次々になされた。その第一は Pippard の理論である。[7] 彼はマイクロ波の表面インピーダンスの測定から多くの超伝導体の侵入度λを求め，次のような London 理論の矛盾点を見出した。1）λは電子の平均自由行路ℓに強く依存する。2）S−N境界で表面エネルギーは正になる。3）λの磁場依存性はほとんどない。4）λの実験値は London の理論値 λ_L に比べて小さい。そこで彼は，

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu



第 6 図

電流を決める局所的な（1.1）式の代りに，非局所的な式

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0 \Lambda_L}\int \frac{(\mathbf{R}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r}'))\mathbf{R}}{R^4} e^{-R/\xi} d\mathbf{r}' \qquad (1.9)$$

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha \ell} \qquad (1.10)$$

を導入した（$\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$，$R = |\mathbf{R}|$，$\alpha$：定数）。$\xi_0$，$\xi$ はそれぞれ不純物のない時，ある時のS状態の相関の程度を表わすパラメタでコヒーレンスの長さと呼ばれる。特に ξ_0 は電子のフェルミ速度 v を用いて，$\xi_0 \propto v/T_c$ なる事が解った。これは速度がほぼ v で，エネルギーの不確定さが T_c 程度の電子がもつ，座標空間での不確定さに他ならず，超伝導が本質的に量子効果である事を示唆する重要な結論である。また，コヒーレンスの考えから，S－N 境界ではS状態が ξ 程度の範囲で抑制される事が結論され，従って ξ と λ の兼ね合いで正の表面エネルギーが導ける。

さて，（1.9）式は，ξ が小さい時，即ち $\ell \ll \xi_0$ の時局所性が回復して London の式になるが，係数に ℓ 依存性が加わる。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\Lambda_L}\left(\frac{\ell}{\xi_0}\right)\mathbf{A}(\mathbf{r}) \qquad (1.11)$$

この種の超伝導体は London 超伝導体と呼ばれる。逆に $\ell \gg \xi_0$ の時 $\mathbf{j}$ と $\mathbf{A}$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

の関係は非局所的であり，Pippard 超伝導体と呼ばれる。実際多くの場合 London 超伝導体は現在第二種超伝導体と呼ばれるものであり，また Pippard 超伝導体は第一種超伝導体であるが，場合によって必ずしもこの対応が成立しないこともある（第一種，第二種の厳密な区別は後出）。尚，(1.9) 式は後にＢＣＳが微視的理論から導いた電流の表式とほとんど同じであった事をつけ加えておく。

Ginzburg と Landau[8] もまた London の理論の批判：1）正の表面エネルギーの問題，2）厚さｄの薄膜超伝導体の H_c が d^{-1} に比例する問題，3）薄膜超伝導体の臨界電流 j_c の問題（普通 j_c による誘導磁場が H_c を越すと超伝導が壊れると考えられ（Silsbee），$j_c \propto (T_c - T)$ になるが，薄膜においては $j_c \propto (T_c - T)^{3/2}$ になる：から出発して，Landau の第二次相転移の一般論を超伝導に適用して理論を展開した。Landau 理論によれば，オーダーのある相ではオーダーパラメタ η が存在し，第二次相転移点近傍での非オーダー相との自由エネルギーの差 $\triangle F$ が

$$\triangle F = a\eta + \frac{b}{2}\eta^2 + \cdots \qquad (1.12)$$

$$a = a_0(T - T_c), \quad a_0 > 0; \quad b > 0 \qquad (1.13)$$

で与えられる。そこで彼らはＳ状態のオーダーパラメタとしてＳ粒子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ をとり，物理的な観測量は $|\Psi|^2$ で書けるので，(1.12) 式の η としては $\eta = |\Psi(\mathbf{r})|^2$ を用いた。さらに，(1.12) 式に加えて $\Psi(\mathbf{r})$ の空間変化に伴う運動エネルギー $(2m)^{-1}|(\nabla - ie^*\mathbf{A})\Psi(\mathbf{r})|^2$ を考慮すると，これから電流は

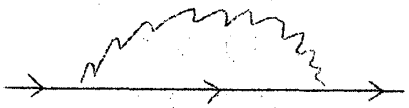
$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e^*}{2mi}\left[\nabla' - \nabla - 2e^*\mathbf{A}\right]\Psi^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r})\Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} \qquad (1.14)$$

で与えられる。詳しい議論は§３でするとして，ここではGL理論の次の重要な２点を指摘しておこう。それはこの理論がゲージ不変な定式化である事（London 理論をゲージ不変にする最も簡単な拡張である），及び，この定式を適当に規格化すると，物質依存のパラメタ κ が唯一つ残り，これが第一種，第二種超伝導体の区別を与える事である。

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

一方 Fröhlich[12] は電子とフォノン（格子振動）の相互作用を詳しく調べ，フォノンを介在として電子同志が引力をおよぼし合う事を確かめ，これが超伝導の原因であろうと示唆した（しかし，彼は電子の自己エネルギーの粒子数について対角成分（第７図）のみの異常性からN状態の不安定性を議論したため，超伝導の謎を完全に解明するに至らなかった）。同じ年，Maxwell と Reynolds らは水銀の同位元素効果を調べ，[13] $T_c \propto 1/\sqrt{M}$（M：水銀の質量）の関係を見い出し，Fröhlich の考えに実験からの支持を与えた。



第７図

こうしてＢＣＳ理論誕生の基盤は定まってきたが，さらに１９５３年 Goodman の熱伝導度の測定，[14] １９５４年 Corak らの比熱の測定[15]によってエネルギーギャップ△の存在が確定した。即ち，双方とも低温で $\exp(-\triangle/T)$ の振舞いを示した（第２図）。

１９５７年ＢＣＳ理論[16]が登場するのだが，それまでに確立していた超伝導に関する事実をまとめると

１）基本的機構は電子ーフォノン相互作用で，それは Fröhlich のハミルトニアンで記述すればよい。

２）T_c で第二次相転移を示す新しい相である。

３）完全反磁性を示し，それは Pippard の式あるいは London の式で表現される。

４）エネルギーギャップが存在する。

である。ＢＣＳ理論が如何にしてこれらの点を説明するかは次節で調べよう。

最後にＢＣＳ理論以降の発展について簡単に触れておこう。１９６０年 Giaever[17] はトンネル効果を用いてエネルギーギャップを直接測定したが，１９６１年 Josephson[18] は絶縁膜をはさんだ２つの超伝導体 S_1, S_2 の間に量子的コヒーレンス効果のある事を示し，ゼロ電圧でも $I_m(\Psi_1^* \Psi_2)$ に比例した電流が流れる事を理論的に示した（Josephson 効果）。但し Ψ_1, Ψ_2 はそれぞれ S_1, S_2 のオーダーパラメタ。これを実験的に確かめたのは Anderson－Rowell（１９６３）である。[19] 一方，１９６１年には Doll－Näbauer 及び

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

Deaver－Fairbank によって磁束量子が観測された（超伝導は電子対が担っているので量子単位は，実は（1・7）式の半分である）[20]。この Josephson 効果と磁束の量子化は超伝導のもつ巨視的量子現象として特徴的なものである。この面での研究の発展は測定技術の飛躍的な精密化を持たらした（例：Superconducting Quantum Inferference Defector による $10^{-4} \sim 10^{-5}$ gauss の微小磁場の測定，定数 e^2/hc の絶対測定など）。

一方１９６２年以降，電子－フォノン相互作用を精密に取り入れた強結合の理論が展開され，現在では，超伝導を通して得られる情報が，個々の物質の物性を解明する上での重要な手段となるまでに発展した。

講義では，以上の問題には立ち入らず，主に Ginzburg－Landau 理論の発展と，超伝導体の動的・熱的ゆらぎに関しての議論を展開する。

文　献

1) H.K.Onnes, Leiden Comm. 1206, 1226 (1911), Suppl. 34, (1913).
2) W.H.Keesom & J.A.Kok, Leiden Comm. 221e (1932).
3) W.Meissner & R.Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933)
4) C.J.Gorter & H.B.G.Casimir, Physik, Z. 35, 963 (1934), Z.Tech. Phyr. 15, 539 (1934).
5) F.London & H.London, Proc. Roy. Soc. A149, 71 (1935), Physica, 2, 341 (1935).
6) F.London, "Superfluids", Vol. 1, Wiley, New York 1950.
7) A.B.Pippard, Proc. Roy. Soc. A203, 98 (1950), A203, 210 (1950), A216, 547 (1953)
8) V.L.Ginzburg & L.D.Landau, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)
9) A.G.Meshkovsky & A.I.Shalnikov, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 17, 851 (1947).

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

10) H.London, Proc, Roy. Soc. A152, 650 (1935).
L.D.Landau, Phys. Z.Sowjet. 11, 129 (1937), J.Phys. USSR 7, 99 (1943).
11) L.V.Shubnikov, V.I.Khotkevich, Yu. D.Shepelev, & Yu. N.Riabinin, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 7 221 (1937)
12) H.Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
13) E.Maxwell, Phys, Rev. 78, 477 (1950).
C.A.Reynolds, B.Serin, W.H.Wright & L.B.Nesbitt, Phys. Rev. 78, 845 (1950).
14) B.B.Goodman, Proc. Roy. Soc. A66, 217 (1953).
15) W.S.Corak, B.B.Goodman, C.B.Satterthwaite & A.Wexler. Phys. Rev. 96, 1442 (1954).
16) J.Bardeen, L.N.Cooper & J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
17) I.Giaever, Phys. Rev. Letters 5, 147, 464 (1960).
18) B.D.Josephson, Phys. Letters 1, 251 (1962).
19) P.W.Anderson & J.M.Rowell, Phys. Rev. Letters 10, 230 (1963).
20) R.Doll & M.Näbauer, Phys. Rev. Letters 7, 51 (1961)
B.S.Deaver & W.M.Fairbank, Phys. Rev. Letters 7 43 (1961).

§2. Bardeen, Cooper, Schrieffer の理論

a) Fröhlich のハミルトニアン

§1で超伝導状態を出現させる本質的機構は電子ーフォノン相互作用であることが理論的には Fröhlich により指摘され，実験的には，Maxwell や Reynolds らによる同位元素効果によって確かめられたことを述べたが，それではこの電子ーフォノン相互作用がどのように超伝導理論に取り入れられたかをみて行こう。電子ー格子系でのハミルトニアンは一般に

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_\mu \frac{\mathbf{P}_\mu^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{\mu\neq\nu} V(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)$$

$$+ \sum_{i,\mu} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu) \qquad (2.1)$$

で記述される。ここで m・$\mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_i$, M, $\mathbf{R}_\mu$, $\mathbf{P}_\mu$ はそれぞれ i 番目の電子，μ 番目の原子の質量，位置，運動量で，$V(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)$ は原子相互作用，$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu)$ は電子ー格子相互作用を表わす。ハミルトニアン（2.1）をまともに取扱うのは困難であるので，断熱近似で簡単化する。即ち $M \gg m$ を考慮すると，格子運動は電子の運動に比べ，充分ゆっくりであり，その影響は電子の質量の規格化（$m \to m^*$ 有効質量）で記述され，原子の格子点からのづれはフォノンで記述されるとする。そこで Fröhlich[12] は電子ー格子系のハミルトニアンとして次の表式を用いた。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \qquad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \varepsilon_p a^+_{\mathbf{p}\sigma} a_{\mathbf{p}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_q b^+_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}$$

$$\mathcal{H}_1 = \left(\frac{g_0}{2}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q},\sigma} \sqrt{\omega_q}\, a^+_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma} a_{\mathbf{p},\sigma} (b_{\mathbf{q}} + b^+_{-\mathbf{q}})$$

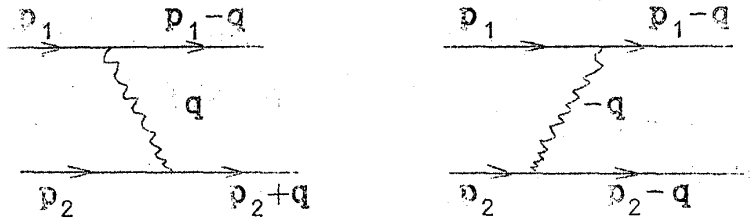
ここで $a^+_{\mathbf{p},\sigma}(a_{\mathbf{p}\sigma})$, $b^+_{\mathbf{q}}(b_{\mathbf{q}})$ はそれぞれ電子，フォノンの生成（消滅）演算子であり，電子ーフォノン相互作用は個々の物質，運動量 $\vec{p}$, $\vec{q}$ によるが，ここでは定数 g_0 とする。ω_q はフォノンのエネルギーで，q の小さいところで $\omega_q = sq$（s；音速）で表わされる。Fröhlich ハミルトニアン（2.2）ではクーロン相互作用が考慮されていないが，これは次の理由で無視することが出来る。クーロン相互作用は長距離相互作用と短距離相互作用に分離され，前者はいわゆるプラズマ振動を与えるが，このエネルギーは超伝導に関するエネルギーのオーダーに比べ大きいのでいまの議論では無視できる。一方短距離相互作用はスクリーンされたクーロン相互作用で伝導電子への影響は小さいと考えられる。超伝導体の性質を定量的に実験に一致させるためには電子ーフォノン相互作用の他にスクリーンされたクーロン相互作用を考慮する必要があるが，

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

超伝導の本質的なところの議論は Frohlich ハミルトニアン（2.2）で充分である。

Frohlich ハミルトニアンの $\mathcal{H}_1$ からわかるように電子－フォノン相互作用は電子がフォノンを吸収したり放出したりすることに起因する。電子がフォノンを放出し，他の電子がそれを吸収するというように，フォノンを媒介として電子同志が相互作用し，この相互作用があるエネルギー領域で引力になる事が二次摂動の議論で容易に示すことが出来る。それには第８図の散乱過程での有効相互作用 V_{12} の行列要素 $<\mathbf{p}_1-\mathbf{q},\ \mathbf{p}_2+\mathbf{q}|V_{12}|\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2>$ を求めてみると（簡単のため T＝0° K を考える）



第　8　図

$$<\mathbf{p}_1-\mathbf{q},\ \mathbf{p}_2+\mathbf{q}|V_{12}|\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2>=-\sum_m \frac{<f|\mathcal{H}_1|m><m|\mathcal{H}_1|i>}{E_m-E_i}$$

$$=-\frac{g_0}{2}\omega_q\left(\frac{1}{\varepsilon_{p_1-q}-\varepsilon_{p_1}+\omega_q}+\frac{1}{\varepsilon_{p_2+q}-\varepsilon_{p_2}+\omega_q}\right)$$

$$\cong -g_0\frac{\omega_q^2}{\omega_q^2-(\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_{p_1-q})^2} \qquad (2.3)$$

で与えられる（ここで $p_2\cong p_1$ ととった）。

（2.3）からわかるように $\omega_q > \varepsilon_p-\varepsilon_{p-q}$ であればこの相互作用は引力となる。従って電子－フォノン相互作用

$$\mathcal{H}'=\frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{q}\\ \sigma,\sigma'}}\frac{2g_0\,\omega_q^2}{(\varepsilon_{p_1+q}-\varepsilon_{p_1})^2-\omega_q^2}\,a^+_{p_2,\sigma}\,a^+_{q-p_2,\sigma'}a_{q-p_1,\sigma'}a_{p_1,\sigma}$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

について $\mu-\theta < \varepsilon_{\mathbf{p}}, \varepsilon_{\mathbf{p}\pm\mathbf{q}} < \mu+\theta$（$\mu$：フェルミエネルギー，$\theta$；フォノンの平均エネルギー）で引力と考え，これを定数$-|g|$とすると$\mathcal{H}'$は

$$\mathcal{H}' = -\frac{|g|}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{q} \\ \sigma,\sigma'}} a^{+}_{\mathbf{p}_2,\sigma}\, a^{+}_{\mathbf{q}-\mathbf{p}_2,\sigma'}\, a_{\mathbf{q}-\mathbf{p}_1,\sigma'}\, a_{\mathbf{p}_1,\sigma}$$

で表わされる。ここで和の範囲は $|\varepsilon_{\mathbf{p}}-\mu|$, $|\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}-\mu| < \theta$ である。

b）有効ハミルトニアン

フェルミエネルギーをはさんで2θのエネルギ巾にある電子はフォノンを通して引力の相互作用とすることがわかった。更にこの引力は局所的であり，パウリ原理によりスピンが反対向きの電子対（Singlet対）にしか働かないので以下有効ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}}\, a^{+}_{\mathbf{p},\sigma}\, a_{\mathbf{p},\sigma} - |g| \sum_{\substack{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2 \\ \mathbf{q}}} a^{+}_{\mathbf{p}_2\uparrow}\, a^{+}_{\mathbf{q}-\mathbf{p}_2\downarrow}\, a_{\mathbf{q}-\mathbf{p}_1\downarrow}\, a_{\mathbf{p}_1\uparrow} \qquad (2\cdot4)$$

と考える。ここで$\varepsilon_{\mathbf{p}}$は電子のエネルギーをフェルミエネルギーμからはかられたもので$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m - \mu$である。有効ハミルトニアン（2·4）で$\mathbf{p}_1$, $\mathbf{q}-\mathbf{p}_1$にある二つの電子が$\mathbf{p}_2$, $\mathbf{q}-\mathbf{p}_2$の状態へ散乱される散乱振巾$T(\mathbf{q},\omega)$は第9図のダイアグラムを計算すればよく，それは

$$T(\mathbf{q},\omega) = -|g| - |g|^2\,\pi(\mathbf{q},\omega) - \cdots\cdots$$

$$= -\frac{|g|}{1-|g|\,\pi(\mathbf{q},\omega)} \qquad (2\cdot4)$$

が得られる。ここで$\pi(\mathbf{q},\omega)$は

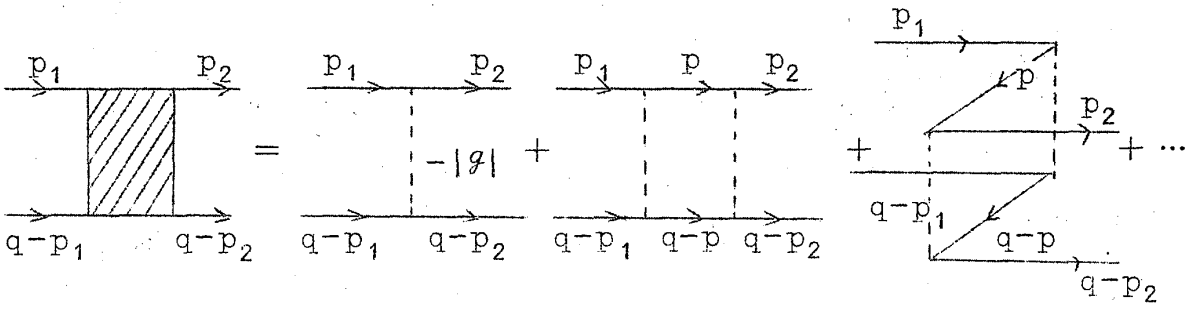
$$\pi(\mathbf{q},\omega) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\left[\frac{(1-n_{\mathbf{p}})(1-n_{-\mathbf{p}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{p}}+\varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}-\omega} + \frac{n_{\mathbf{p}}\cdot n_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}}{\omega-\varepsilon_{\mathbf{p}}-\varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}}\right]$$

$$= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\,\frac{1-n_{\mathbf{p}}-n_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}}{\varepsilon_{\mathbf{p}}+\varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}-\omega} \qquad (2\cdot5)$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

で与えられる。ここで $n_p = (e^{\beta\varepsilon_p}+1)^{-1}$ である。



第　9　図

まず $\pi(0,\omega)$ を計算しよう。(2.5) より

$$\pi(0,\omega) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\,\frac{1-2n_p}{2\varepsilon_p-\omega}$$

$$= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\,\frac{\tanh(\beta\varepsilon_p/2)}{2\varepsilon_p-\omega}$$

$$= N(0)\int_{-\theta}^{\theta} d\varepsilon\,\frac{\tanh(\beta\varepsilon/2)}{2\varepsilon-\omega}$$

ここで

$$\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} = \frac{p^2dp}{(2\pi)^3}\,d\Omega \cong \frac{mp_0}{2\pi^2}\,d\varepsilon_p\,\frac{d\Omega}{4\pi}$$

の関係を用いた。この関係式を導く際考えている電子のエネルギー ε_p が $|\varepsilon_p| \lesssim \theta \ll \mu$ に限られているので $p \cong p_0$ (フェルミ運動量) で近似した。$mp_0/2\pi^2 = N(0)$ はフェルミエネルギーでの電子の状態密度である。

さらに，$\pi(0,\omega)$ の式に

$$\tanh\frac{z}{2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{2}{z-i\pi(2n+1)}$$

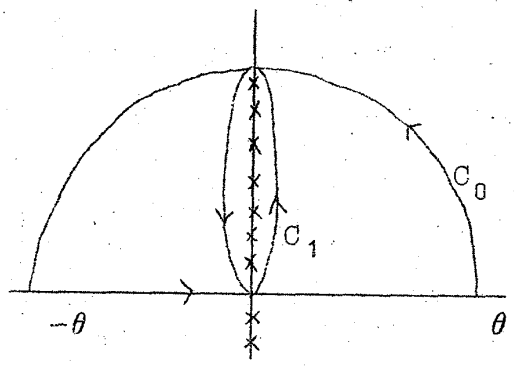
を代入し，積分路を第１０図の c_1 のように変形すると

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$$\pi(0,\omega) = N(0)\ 4\pi T i \sum_{n=0}^{[\theta/2\pi T]} \frac{1}{4\pi T i\,(n+\frac{1}{2})-\omega}$$

となる。但し半円 C_0 からの積分は無視した。



第１０図

n についての和はディ・ガンマ関数

$$\psi(z) = \frac{\Gamma'(z)}{\Gamma(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+z}\right) + C$$

（$\ell n\ \gamma = C$；オイラー定数）を用いて表わされ，結局 $\pi(0,\omega)$ は

$$\pi(0,\omega) = N(0)\left\{\ell n\,\frac{2\gamma\theta}{\pi T} + \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - \frac{i\omega}{4\pi T}\right)\right\} \qquad (2.6)$$

となる。(2.6) と (2.4) より

$$T(0;\omega) = -\frac{1}{N(0)}\left\{\ell n\,\frac{T}{T_c} + \psi\left(\frac{1}{2} - \frac{i\omega}{4\pi T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)\right\}^{-1} \qquad (2.7)$$

となり，T_c は

$$1 = |g|\ N(0)\ \ell n\ (2\gamma\theta/\pi T_c) \qquad (2.8)$$

で決められる。ここで ω の小さいところで $T(0,\omega)$ を求めてみると

$$T(0,\omega) = -\frac{1}{N(0)}\left(\ell n\frac{T}{T_c} - \frac{\pi}{8T}\,i\omega\right)^{-1}$$

が得られ，これからわかるように $T(0,\omega)$ は $\omega = -i\,(8T/\pi)\ \ell n\ (T/T_c)$ に極を持つ。この特異点は $T > T_c$ では $Im\omega < 0$ であるが，$T < T_c$ では

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$Im\omega > 0$ となり因果律に反する。これは $T < T_c$ に於いてN状態の自由電子の系が不安定になる事を意味している。2体の引力相互作用があるときこの不安定性は最初Cooperにより議論され,[21] N状態よりも電子が対になって束縛状態（S状態）をつくる方が安定であることが指摘された。さて $T = T_c$ で系が不安定になることがわかったのであるが，この T_c を超伝導転移温度と考えると同位元素効果は容易に説明できる。(2·8) より T_c は

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi}\theta \exp(-\frac{1}{\lambda}) \cong 1.14\,\theta \exp(-\frac{1}{\lambda}), \quad \lambda = |g|N(0), \qquad (2\cdot9)$$

で与えられ，$\theta \propto M^{-\frac{1}{2}}$ であるから $T_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$ である。いままで $\pi(0,\omega)$ で話を進めて来たが，小さい q，ω に対して $T(q,\omega)$ は

$$T(q,\omega) = -\frac{1}{N(0)}\left\{\ell n\frac{T}{T_c} - \frac{\pi}{8T}i\omega + \frac{7\zeta(3)\pi^2}{3(4\pi T)^2}q^2\right\}^{-1}$$

となる。この表式はゆらぎの問題についての章で議論する。明らかに $q = 0$ での特異性が最も大きいことから $(\vec{p}\uparrow)$ と $(-\vec{p}\downarrow)$ の電子間の相互作用が大きいことがわかる。

c) BCSの波動関数

b) で引力相互作用がある時 $(\vec{p}\uparrow)$，$(-\vec{p}\downarrow)$ の電子が対を作った方が安定になる事を示したが，それではこの時の多電子系の状態はどのように表わされるだろうか。電子間に相関がなければ基底状態は Slater行列で表わされ，これを第二量子化して書けば

$$\Psi_0 = \prod_{|\vec{p}|<p_0} a^+_{p\uparrow}\, a^+_{-p\downarrow}\,|0>$$

となる。電子相関がある時基底状態として2体相関関数 $f(r_i r_j)$ の直積を反対称化したもので表わされるとする。即ち $f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ のフーリエ変換を $g(p)$ として

$$\Psi_s(2n) = [Q^+]^n|0> \qquad (2\cdot10)$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$$Q^{+} = \sum_{\mathbf{p}} g(\mathbf{p})\ a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow}\ a^{+}_{-\mathbf{p}\downarrow}$$

を仮定し，

$$(\Psi_S(2n).\mathcal{H}\Psi_S(2n)) = E(\Psi_S(2n),\Psi_S(2n))$$

で求まるエネルギー E を最小にするように $g(p)$ を決めれば S 状態の基底状態が求められる。ここで（2.10）の代りに数学的により取り扱い易い状態

$$\Psi_S(\theta) = e^{Q^{+}e^{2i\theta}}|0> = \prod_{\mathbf{p}} e^{g(\mathbf{p})a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{p}\downarrow}e^{2i\theta}}|0>$$

$$= \prod_{\mathbf{p}} (1+g(\mathbf{p})e^{2i\theta}a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{p}\downarrow})|0> \qquad (2.11)$$

を導入する。（2.10）と（2.11）は変換

$$\Psi_S(2n) = \frac{n!}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\theta\, e^{-2in\theta}\Psi_S(\theta) \qquad (2.12)$$

で結ばれる。（2.12）式は θ と n が量子的正準変数であることを示している。実際 $\Psi_S(\theta)$ は粒子数演算子 N_{op} の固有状態ではないが（2.11）を適当に規格化した波動関数

$$\Psi(\theta) = \prod_{\mathbf{p}} (u_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}}e^{2i\theta}a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{p}\downarrow})|0> \qquad (2.13)$$

$$u_p^2 + v_p^2 = 1$$

は $<N_{op}>_\theta = \bar{N}$ を与え，更に平均値からのずれは

$$<(N_{op} - \bar{N})^2>_\theta \propto \bar{N}$$

となる（もちろん $<(N_{op} - \bar{N})^2>_n = 0$）。従って熱力学的な量を $\Psi(2n)$，$\Psi(\theta)$ のどちらの波動関数で求めても $1/\sqrt{\bar{N}}$ 程度の差異を与えるだけでこの差は無視できる。数学的には $\Psi(\theta)$ の方が取扱いが容易で，実際 BCS は（2.13）式（BCS の波動関数）で議論を進めた。尚ここでは θ と n の正準関

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

係は計算の便宜上の問題として導入されたが，これは§１の終りに触れた巨視的量子現象の基礎となっている重要な関係である事を指摘しておく。

d)　一般化された Hartree－Fock 近似

ハミルトニアン（2.4）で記述される系が超伝導状態でエネルギースペクトルにギャップを生じることは電子の運動方程式を追うことによってわかるが，（2.4）のままでは方程式は閉じないので解けない。そこでハミルトニアンを一般化された Hartree－Fock 近似

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \varepsilon_{\mathrm{p}} a^{+}_{\mathbf{p}\sigma} a_{\mathbf{p}\sigma} - \sum_{\mathbf{q},\mathbf{p}} (\triangle^{+}_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}\downarrow} a_{\mathbf{q}-\mathbf{p}\uparrow} + \triangle_{\mathbf{q}} a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow} a^{+}_{\mathbf{q}-\mathbf{p}\downarrow}) \qquad (2.14)$$

で考える。ここで $\triangle^{+}_{\mathbf{q}}$, $\triangle_{\mathbf{q}}$ は

$$\triangle^{+}_{\mathbf{q}} = |g| \sum_{\mathbf{p}} < a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow} a^{+}_{\mathbf{q}-\mathbf{p}\downarrow} > , \quad \triangle_{\mathbf{q}} = |g| \sum_{\mathbf{p}} < a_{\mathbf{p}\downarrow} a_{\mathbf{q}-\mathbf{p}\uparrow} > \qquad (2.15)$$

で定義される超伝導状態のオーダーパラメタで $< \cdots >$ は $\Psi(\theta)$ についての平均である。以下オーダーパラメタは時間，空間で一様で実数とする。（空間依存については§３のＧ－Ｌ方程式で，時間依存も考慮するのは§４のＴＤＧＬ方程式）。さて演算子 $a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow}$, $a_{-\mathbf{p}\downarrow}$ についての方程式は

$$\begin{cases} i\,\dot{a}^{+}_{\mathbf{p}\uparrow} = -\,\varepsilon_{\mathrm{p}}\, a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow} + \triangle\, a_{-\mathbf{p}\downarrow} \\ i\,\dot{a}_{-\mathbf{p}\downarrow} = \varepsilon_{\mathrm{p}}\, a_{-\mathbf{p}\downarrow} + \triangle\, a^{+}_{\mathbf{p}\uparrow} \end{cases} \qquad (2.16)$$

で与えられ $a^{+}_{\mathbf{p}} \propto e^{-i\omega_{\mathrm{p}} t}$ を代入すればエネルギースペクトル $\omega_{\mathrm{p}} = \pm\sqrt{\varepsilon^{2}_{\mathrm{p}} + \triangle^{2}}$ が得られる。これで２$\triangle$のエネルギーギャップが存在することがわかる。

ここで超伝導の議論で最も有力な手段であるグリーン関数を導入しよう。時間の順序ずけ演算子Ｔ

$$\mathrm{T}(a^{+}(t)\, a(t')) = \begin{cases} a^{+}(t)\, a(t') & t > t' \\ -\,a(t')\, a^{+}(t) & t < t' \end{cases}$$

を用いてグリーン関数

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$$G(\mathfrak{p},t-t') = -i\langle T(a_{\mathfrak{p}\sigma}(t)\, a^{+}_{\mathfrak{p}\sigma}(t'))\rangle$$

$$F^{+}(\mathfrak{p},t-t') = -i\langle T(a^{+}_{\mathfrak{p}\uparrow}(t)\, a^{+}_{-\mathfrak{p}\downarrow}(t'))\rangle$$

を定義する。ここで $\langle\cdots\rangle$ は状態 $\Psi(\theta)$ での平均。(2.16) をつかってグリーン関数の運動方程式をつくると，

$$\begin{cases} (\omega-\varepsilon_p)\, G(\mathfrak{p},\omega) - \triangle^{+} F(\mathfrak{p},\omega) = 1 \\ (\omega+\varepsilon_p)\, F(\mathfrak{p},\omega) - \triangle\, G(\mathfrak{p},\omega) = 0 \end{cases}$$

が求まる。これは Gorkov 方程式と呼ばれ，[22] その解は

$$G(\vec{p},\omega) = \frac{\omega+\varepsilon_p}{\omega^2-\varepsilon_p^2-\triangle^2}$$

$$F(p,\omega) = \frac{\triangle}{\omega^2-\varepsilon_p^2-\triangle^2}$$

で与えられる。エネルギースペクトルはグリーン関数の分母のゼロ点で与えられるが，実際それは $\omega_p = \pm\sqrt{\varepsilon_p^2+\triangle^2}$ になっている。

e)　ギャップ方程式

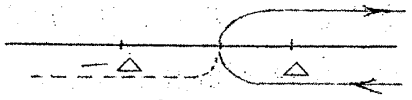
グリーン関数の定義より $\langle a_{-p\downarrow} a_{p\uparrow}\rangle = -iF(p,t-t'\to 0^{+})$ であるから (2.15) より

$$\triangle = |g| \sum_{\vec{p}} \langle a_{-p\downarrow} a_{p\uparrow}\rangle$$

$$= -|g| \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{2\pi i} F(\vec{p},\omega)$$

$$= -|g| N(0) \int_{-\theta}^{\theta} d\varepsilon_p \int \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{\triangle}{\omega^2-\varepsilon_p^2-\triangle^2}$$

ω についての積分は第１１図の積分路で行なう。



第１１図

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

ギャップ方程式は

$$1 = \frac{\lambda}{2}\int_{-\theta}^{\theta} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\triangle^2}} = \lambda \sinh^{-1}\left(\frac{\theta}{\triangle}\right)$$

になり $\theta \gg \triangle$ では

$$1 = \lambda \ell n(2\theta/\triangle) \tag{2.17}$$

となる。(2.17) と (2.8) を較べると，$T = 0°K$ のギャップ $\triangle$ と転移温度 T_c の間には

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi}\triangle \tag{2.18}$$

の関係があることがわかる。尚有限温度でのギャップは

$$1 = \frac{\lambda}{2}\int_{-\theta}^{\theta} d\varepsilon \frac{\tanh\left(\sqrt{\varepsilon^2+\triangle^2(T)}/2T\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\triangle^2(T)}} \tag{2.19}$$

で与えられる。

f) 状態密度

エネルギースペクトル $\omega_p = \sqrt{\varepsilon_p^2+\triangle^2}$ の粒子の集りに対しエネルギーが E での状態密度は

$$N_s(E) = 2\sum_{\vec{p}} \delta(E-\omega_p)$$
$$= 2N(0)\int d\varepsilon\, \delta\left(E-\sqrt{\varepsilon^2+\triangle^2}\right)$$

$$= \begin{cases} 2N(0)\dfrac{|E|}{\sqrt{E^2-\triangle^2}} & |E| > \triangle \\ 0 & |E| < 0 \end{cases}$$

で与えられる。$N_s(E)$ がこのような形をしていることと Giaever の実験[17] でトンネル電流が電圧に対し構造を持ったことが対応していることがわかる。

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

g)　熱力学的性質

超伝導体の熱力学的な性質を見るために，熱力学ポテンシャルΩに対する表式を求めておく。定義より

$$e^{-\beta\Omega} = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta\mathcal{H}}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

$$\mathcal{H}' = -|g| \sum_{pp'q} a^{+}_{p'\uparrow}\, a^{+}_{q-p'\downarrow}\, a_{q-q\downarrow}\, a_{p\uparrow}$$

対数をとり $|g|$ で両辺を微分すると

$$\frac{\partial\Omega}{\partial|g|} = \frac{1}{|g|}\,\frac{\mathrm{Tr}(H' e^{-\beta\mathcal{H}})}{\mathrm{Tr}\ e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{1}{|g|}\,\langle\mathcal{H}'\rangle$$

従ってΩのS状態とN状態の差は

$$\Omega_s - \Omega_n = \int_0^{|g|} \frac{d|g|}{|g|}\langle\mathcal{H}'\rangle$$

$$= -\int_0^{|g|} \frac{d|g|}{|g|^2}\,|\triangle|^2$$

また，超伝導転移で体積変化は無視出来るので，これは自由エネルギーの変化になるので臨界磁場 $H_c(T)$ を求めることができる。

$$F_S - F_N = -\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = -\int_0^{|g|} \frac{d|g|}{|g|^2}\triangle^2(T) \qquad (2.20)$$

$T = 0°K$ では (2.17) より

$$d|g|/|g|^2 = N(0)\ d\triangle/\triangle$$

であり (2.20) をつかうと

$$F_S - F_N = -\frac{N(0)}{2}\triangle^2$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

となり

$$H_c(0) = \sqrt{4\pi N(0)}\,\triangle(0) \qquad (2.21)$$

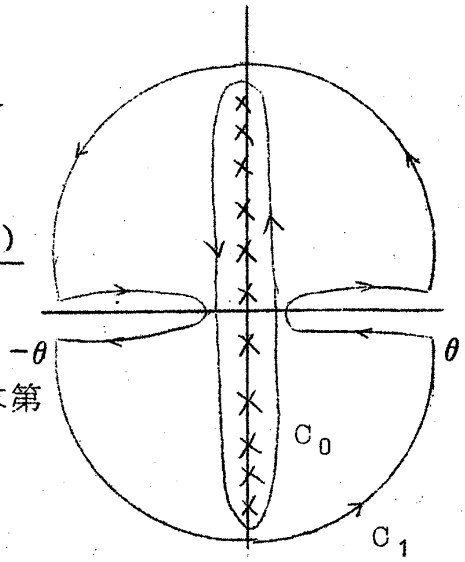
なる関係が得られる。次に $T \lesssim T_c$ での $H_c(T)$ を求める。それにはまづ $|g|$ と△の間の関係が必要であり，これは（2.19）から求められる。即ち（2.19）で変数変換 $E=\sqrt{\varepsilon^2+\triangle^2}$ を行なうと

$$\frac{1}{|g|} = N(0)\int_{\triangle}^{\theta} dE\,\frac{\tanh(E/2T)}{\sqrt{E^2-\triangle^2}}$$

となる。一方次の関係

$$\pi T\sum_{-n_\theta}^{n_\theta}\frac{1}{\sqrt{\omega_n^2+\triangle^2}} = \frac{1}{4i}\int_{C_0} d\omega\,\frac{\tanh(\omega/2T)}{\sqrt{(i\omega)^2+\triangle^2}}$$

$$= \frac{1}{4i}\int_{C_1}\frac{\tanh(\omega/2T)}{\sqrt{(i\omega)^2+\triangle^2}} = \int_{\triangle}^{\theta}\frac{\tanh(\omega/2T)}{\sqrt{\omega^2-\triangle^2}}$$



第１２図

$\omega_n=(2n+1)\pi T$，$n_\theta=[\theta/2\pi T]$，C_0，C_1 は第１２図をつかうと

$$\frac{1}{|g|} = 2\pi T N(0)\sum_{n=0}^{n_\theta}\frac{1}{\sqrt{\omega_n^2+\triangle^2}}$$

$T \lesssim T_c$ であるから△が小さいとして展開して和をとると

$$\frac{1}{|g|} = N(0)\left\{\ell n\frac{2\gamma\theta}{\pi T} - \frac{7\zeta(3)}{8(\pi T_c)^2}\triangle^2(T)\right\} \qquad (2.22)$$

（2.8）をつかうと $\triangle^2(T)$ は

$$\triangle^2(T) = \frac{8(\pi T_c)^2}{7\zeta(3)}\ell n\frac{T}{T_c} \cong \frac{(8\pi T_c)^2}{7\zeta(3)}\left(1-\frac{T}{T_c}\right) \qquad (2.23)$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

(2.20), (2,22), (2,23) より

$$H_c(T) = \gamma H_c(0) \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)}} \left(1-\frac{T}{T_c}\right)$$

が得られる。ここで (2.18), (2.21) をつかった。自由エネルギーが求められると超伝導体の他の熱力学的量，例えば，エントロピー，比熱等は

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad C_{es} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

の関係式で求めることができる。特に比熱の $T = T_c$ での跳び，$T \ll T_c$ の $C_{es} \propto \exp\left[-\triangle/T\right]$ の温度依存性が得られ§1で述べられた実験との一致を見た。

文　献

21) L.N.Cooper, Phys. Rev. 104, 1189 (1956)

22) L.P.Gor'Kov, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 34, 735 (1958) ; Sov. Phys.－JETP 7, 505 (1958).

§3　Ginzburg－Landau 方程式[8)]

a)　§1でも述べたように，超伝導体表面での磁場の侵入や，SN境界エネルギーを議論する際に，オーダーパラメタ Ψ の空間変化が重要になる。空間変化する Ψ を記述する Ginzburg－Landau 方程式（以下GL－方程式と略）は，微視的な立場からBCS理論の自然な拡張としてえられるのだが，ここではGLに従い，現象論に話を進める。

二次相転移の一般論に基いて，転位点近傍（$T \sim T_c$ または $H \sim H_{c2}$; H_{c2} については後述）で自由エネルギーが，Ψ によって

$$\triangle F \equiv F_S - F_N = \int d^3r \left\{\alpha|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \beta/2 \cdot |\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\nabla}{i} - e^*\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r})\right|^2 + \frac{1}{8\pi}\mathbf{h}^2(\mathbf{r})\right\} \qquad (3.1)$$

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

の形に展開されると考える。ここに，$\mathfrak{h}(\mathbf{r}) = \mathrm{rot}\ \mathfrak{A}(\mathbf{r})$ は局所的な磁場，m^*，e^* はそれぞれ質量・電荷の次元をもつパラメタである。パラメタ α については，

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c), \quad \alpha_0 = \mathrm{const} > 0 \tag{3.2}$$

という温度変化を仮定する。$\Psi(\mathbf{r})$ と $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ の平衡配置は，自由エネルギー（3.1）が，極小値をとる条件から定められる。

$$\delta\ \triangle F / \delta \Psi = 0\ ;\ \alpha\Psi^+ + \beta|\Psi|^2\Psi^+ - \frac{1}{2m^*}(\nabla - ie^*\mathbf{A})^2\Psi^+ = 0 \tag{3.3}$$

$$\delta\ \triangle F / \delta \mathbf{A} = 0\ ;\ \mathbf{j} \equiv -\frac{1}{4\pi}\nabla^2\mathbf{A} = \frac{e^*}{2m^*}\left[\frac{1}{i}(\nabla' - \nabla) - 2e^*\mathbf{A}\right]\Psi(r)\Psi^+(r')\Big|_{r=r'} \tag{3.4}$$

（3.3～3.4）をＧＬ方程式とよぶ。

パラメタ α, β が臨界磁場 $H_c(T)$ と侵入度 $\lambda(T)$ の実験から定められることを示そう。

Ψ＝一定の場合に，（3.3）は

$$\alpha + \beta|\Psi|^2 = 0 \qquad |\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \equiv |\Psi_0|^2 \tag{3.5}$$

となることに注意する。単位体積あたりの凝縮エネルギーを考えると

$$-\frac{H_c^2}{8\pi} \equiv \triangle F = -\frac{|\alpha|^2}{2\beta} \tag{3.5}$$

をうる。ＢＣＳの微視理論が $H_c(T) \propto T_c - T\ (T \sim T_c)$ を与えることを，§２でみたが，（3.5）は仮定（3.2）がこの点で微視理論とコンシステントであることを示している。また電流の式（3.4）は，Ψ＝一定の下では，Londonの式（1.1）に帰する。そこで行なった考察によって，侵入度に対して，

$$1/\lambda^2(T) = \frac{4\pi e^{*2}}{m^*}|\Psi_0|^2 = \frac{4\pi e^{*2}}{m^*}\frac{|\alpha|}{\beta} \propto T_c - T \tag{3.6}$$

をうる。

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

パラメタ m^*, e^* のうち，m^* は Ψ の規格化因子としての意味しかもたず，e^* は微視的理論から対電荷 $2e$ であることが示される。こうして，GL一理論は，adjustable なパラメタを含まない現象論であることがわかる。

GL方程式が含んでいるパラメタの中で，本質的に独立なものは何であるか。このことを見るために，(3.3) に次のスケール変換を施して，これを無次元の量で書き改める。

$$x = \lambda(T)\, x', \quad \Psi = \Psi_0 u, \quad F = -\frac{H_c^2(T)}{8\pi} F'$$

$$A = \lambda(T)\sqrt{2}\, H_c(T) A', \quad H = \sqrt{2}\, H_c(T) H' \tag{3.7}$$

このとき，(3.3) は

$$-u^+ + |u|^2 u^+ - \left(\frac{\nabla}{\kappa} - iA'\right)^2 u^+ = 0 \tag{3.8}$$

となる。すなわち，独立なパラメタとして κ があらわれ，これは

$$\kappa^2 = 2m^* |\alpha| \lambda^2(T)$$

で与えられる。更にこれをコーヒーレンスの長さ

$$\xi(T) = 1/\sqrt{2m^*|\alpha|}$$

と組み合わせると

$$\kappa = \lambda(T)/\xi(T) \tag{3.9}$$

をうる。従って κ は電磁場，及びオーダーパラメタの空間変化のスケールの比という物理的意味をもつ。のちに与えるように，κ は物質に依って異る値をもつ量である。このことは，BCS理論で成立っていた対応状態の法則が，GL理論では破れてくることを意味する。ことに，磁場の侵入の仕方は，κ の値に応じて本質的な変更をうける。

b)　微視的理論（Gor'kov の理論）[23), 24)]

Gor'kov は，$T_c - T \ll T_c$ の時には，GL－方程式がBCSの仮定から導けることを示した。その際，Gor'kov は

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

1) $|\triangle(r)| \ll \pi T_c$

2) $\triangle(r)$ の空間依存性が ξ_0 に比べてゆるやかである。

3) $\mathbf{A}(r)$ あるいは磁場の空間依存性が ξ_0 に比べてゆるやかである。

ことを仮定した。この時には，熱力学ポテンシアルは，§2を参照して

$$\triangle\Omega = \Omega_s - \Omega_n = N(0)\left[\ell n(T/T_c)|\triangle(\mathbf{r})|^2 + \frac{7\zeta(3)}{16(\pi T)^2}|\triangle(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{3}\frac{7\zeta(3)}{(4\pi T)^2}v_F^2\left|\left(\frac{\nabla}{i}-2e\mathbf{A}\right)\triangle(\mathbf{r})\right|^2\right] \tag{3.10}$$

のようになる。第三項はオーダーパラメタの空間変化に関連する運動エネルギーの増分として附け加ったものである。(3.10) は，不純物を含まない場合 (pure limit) のものである。不純物散乱による自由行程 ℓ がコヒーレンスの長さ ξ に比べて小さい時 (dirty limit) では，第三項の係数は $\frac{1}{3}\frac{\pi}{8T}\ell v_F$ でおきかえられる。

実際 $T_c - T \ll T_c$ の時には，1) の仮定は $\triangle \propto \triangle_0(1-t)^{1/2}$ ($t = T/T_c$, $\triangle_0 = \frac{\pi}{\gamma}T_c$ は絶対零度でのオーダーパラメタ) から満されている。また $\triangle(r)$ 及び $A(r)$ の空間依存性は，それぞれ $\xi(T) = \xi_0(1-t)^{-1/2}$, $\lambda(T) = \lambda_0(1-t)^{-1/2}$ の長さで与えられるが，両者とも $T \simeq T_c$ で非常に長くなるので，2)，3) もともに満されていることがわかる。

Gor'kov の結果を要約すれば，

1. $T_c - T \ll T_c$ ではGL方程式は微視論から導かれること。
2. e^* は対電荷 $2e$ であること，これに対応して磁束の量子単位が London の値の半分 $\phi_0 = hc/2e$ であること。
3. パラメタ α, β の微視的表現を与えたこと。

である。とくに重要なパラメタ κ に対しては

$$\kappa = \begin{cases} 0.96\,\lambda_L(0)/\xi_0 & \text{(pure limit)} \\ 0.71\,\lambda_L(0)/\ell & \text{(dirty limit)} \end{cases}$$

ただし，$\lambda_L^{-2}(0) = 4\pi e^2 N/m$ (3.11)

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

がえられる。$\xi_0 = v_F/\pi\triangle_0$ はＢＣＳのコヒーレンスの長さである。（3.11）からκはξ_0(pure limit) あるいはℓ(dirty limit) が短い時には大きくなる。このことは，与えられた超伝導体が，以下に説明する第二種に属するかどうかを判定する手懸りを与える。実際に第二種超伝導体は主として次の二つの場合に分類できる。

1）Nb，V，V_3Si etc のように pure でξ_0の短いもの（即ちT_cの大きなもの）

2）PbIn，PbBi，NbTa のように，ℓの短い合金系。

c）　ＧＬ－方程式の応用。

ここでは，ＳＮ境界エネルギーの計算と第二種超伝導に関する Abrikosov の理論を紹介する。

ｉ）境界エネルギー

第１３図のように，y方向に加えられた磁場の中にある超伝導体が，z＝0の近くを転移層として，ＳＮ２相に分れている時に，境界に貯えられるエネルギーをもとめよう。すべての量は，z方向に空間変化をしていることは明らかである。（3.1）に加えて，ゼロでないΨに伴って生じる磁化M(z)のエネルギー，

$$-\int_{-\infty}^{\infty} dz\, M(z) H_c =$$

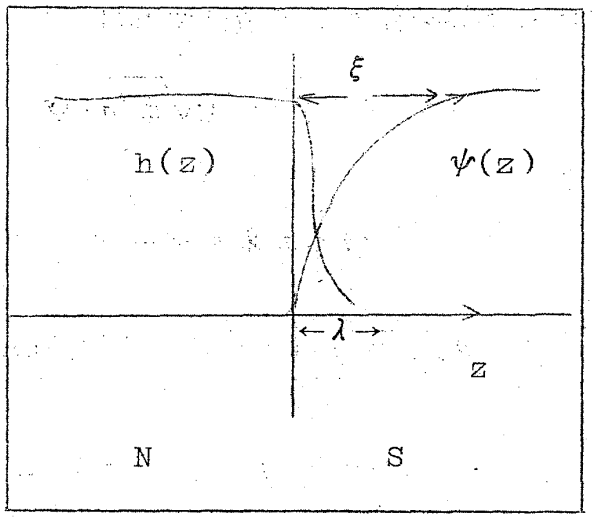
$$-\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{4\pi}(h(z)-H_c)H_c$$

を考慮すれば，境界エネルギーσ_{ns}は

$$\sigma_{ns}=\int_{-\infty}^{\infty} dz\{\alpha|\Psi|^2+\frac{\beta}{2}|\Psi|^4+$$

$$+\frac{1}{2m^*}(|\frac{d\Psi}{dz}|^2+|e^*A_x(z)\Psi|^2)+$$

$$+\frac{(h(z)-H_c)^2}{8\pi}\} \quad (3.12)$$



第１３図

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

で与えられる。ここで，y方向の磁場h(z)はx方向のベクトル・ポテンシアル $A_x(z)$ で表わした。GL方程式（3.3）を用いると，（3.12）は簡単化されて，

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{\infty} \{ -\frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{8\pi} (h(z) - H_c)^2 \} \qquad (3.12')$$

となる。被積分関数は，S，N各相の深部（$z \to \pm\infty$）ではゼロになる。このことは例えばS相深部では $h(z) \to 0$ 及び関係（3.5）を考慮すれば容易に確めることが出来る。この意味で，確かに σ_{ns} は，境界エネルギーとよぶにふさわしい量である。今特に，GLパラメターxが，$\kappa \ll 1$ なる条件を満たすときには，磁場の $z > 0$ の領域でのしみだしは無視できて，Ψ を厳密に定めることができる。すなわち，（3.3）は

$$\alpha\Psi(z) + \beta|\Psi(z)|^2\Psi(z) - \frac{1}{2m^*}\frac{d^2\Psi(z)}{dz^2} = 0$$

となるが，これを，

$$z = 0 \text{ で } \Psi = 0 \text{ 及び } z = \infty \text{ で } \Psi \to \Psi_0 = \left(\frac{|\alpha|}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d\psi}{dz} \to 0$$

なる境界条件の下に積分すれば

$$\Psi = \Psi_0 \tanh\left(\sqrt{m^*\beta}\cdot\Psi_0 z\right) = \Psi_0 \tanh\left(\frac{z}{\sqrt{2}\,\xi(T)}\right) \qquad (3.14)$$

をうる。

これより，境界エネルギー σ_{ns} を

$$\sigma_{ns} = \int_0^{\infty} \{ -\frac{\beta}{2} |\Psi_0|^4 \tanh^4 \frac{z}{\sqrt{2}\,\xi(T)} + \frac{H_c^2}{8\pi} \} dz$$

$$= \frac{H_c^2}{8\pi} \int_0^{\infty} dz \left(1 - \tanh^4 z / \sqrt{2}\,\xi(T)\right) = \frac{4}{3}\sqrt{2}\,\xi(T)\cdot\frac{H_c^2}{8\pi} > 0 \qquad (3.15)$$

ともとめることが出来る。（3.15）は κ についての最低次の結果である。GL一方程式系（3.3）～（3.4）を更に詳しく調べた結果によれば，境界エネルギー σ_{ns} は，$\kappa = 1/\sqrt{2}$ で符号を変える。

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$\kappa < 1/\sqrt{2}$ のとき $\sigma_{ns} > 0$; $\kappa > 1/\sqrt{2}$ のとき　$\sigma_{ns} < 0$

境界エネルギー σ_{ns} の正負に応じて，超伝導体を第一種，第二種に分類する。後者に対しては，磁束は，量子化された渦糸として侵入することを次に示そう。

ⅱ）第二種超伝導体（Abrikosov 理論）

$\kappa > 1/\sqrt{2}$ のようなGLパラメターをもつ無限の超伝導体を磁場中に置いてまず常伝導状態にし，磁場を次第に弱くしてゆく。このとき，初めて，金属中に超伝導層の芽が生じてくる磁場をもとめてみよう。S相の芽生えが二次転移的（即ち連続的に）に起るとすれば，これを表すオーダーパラメタ Ψ は，(3.3) で三次の項を無視した，線型G-L方程式

$$\alpha\Psi - \frac{1}{2m^*}(\nabla - i2e\mathbf{A})^2\Psi = 0 \qquad (3.16)$$

に従う。磁場はz方向にあるとし，これを

$$\mathbf{A} = (0,\ xH,\ 0)$$

なるベクトル・ポテンシアルであらわせば，(3.16) において，変数y・zは循環座標となる。その解は，

$$\Psi = e^{ik_y\cdot y + ik_z\cdot z}\phi(x)$$

の形をもち，ϕ は方程式

$$\alpha\phi - \frac{1}{2m^*}\left[\frac{d^2\phi}{dx^2} - (2eHx)^2\phi\right] = 0 \qquad (3.17)$$

を満す。(3.17) を，α に関する固有値問題とみなせば，これは一次元調和振動子の問題に他ならない。従って

$$|\alpha| = \frac{2eH}{m^*}\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

あるいは

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

$$H = \frac{m^* |\alpha|}{e(2n+1)} = \frac{\sqrt{2}\,\kappa H_c(T)}{2n+1} \tag{3.18}$$

をうる。ここで，n＝0の場合が磁場の最大の固有値

$$H_{c2} = \sqrt{2}\,\kappa\, H_c(T) \tag{3.19}$$

を与えることに注意する。今考えている第二種超伝導体に対しては $H_{c2}(T) > H_c(T)$ である。こうして，第二種超伝導体では，$H_c(T)$ より高い磁場 $H_{c2}(T)$ で，常伝導状態が不安定となり，新たな相になる。このことは，磁化曲線に対して，§１の第６図のような振舞をもたらす。

H_{c2} 以下で生成した新しい状態での，オーダーパラメタの構造はどんなものになるだろうか。このことをみるには，先ず（3.19）に対応した固有関数が

$$\Psi = e^{ik_z \cdot z + ik_y \cdot y}\, e^{-eHx^2} \tag{3.20}$$

であることに注意する。GL方程式（3.3），（3.4）の解は，解（3.20）で“振動”の中心をずらしたものの一次結合として，

$$\Psi(x,y) = \sum_n C_n\, e^{inky - eH\left(x - \frac{nk}{2eH}\right)^2} \tag{3.21}$$

の形に求められる。これを（3.4）に代入すれば，電流が

$$j_x = \frac{1}{2m^*} \frac{\partial}{\partial y} |\Psi(x,y)|^2$$

$$j_y = -\frac{1}{2m^*} \frac{\partial}{\partial y} |\Psi(x,y)|^2 \tag{3.22}$$

で与えられる。(3.22) は，電流が，rotational な起源のもので，磁化

$$j = \mathrm{rot}\, M\,; \quad -M(x,y) = \frac{1}{2m^*} |\Psi(x,y)|^2 \tag{3.23}$$

を伴っていることを意味する。（3.21）のΨにおいて，係数 C_n に，

$$C_{N+n} = C_n \tag{3.24}$$

のような条件を課すと，これは（x,y）面内での二重周期関数となる。このこ

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

とは，オーダーパラメタの芽が，二次元格子状に並び，それに対応して，磁束も格子を成して存在することと理解される。その際，各渦糸（磁束線）は（3.22）で与えられる渦電流を伴っている。これを用いて，一本の渦糸が有する磁束が磁束量子 $\phi_0 = hc/2e$ であることを示せる。このことから，新しい相を，渦糸状態（vortex state）と呼ぶ。要約すれば，第二種超伝導体は，磁束量子化の条件の下に，負の境界エネルギーをフルに活かしたオーダー・パラメタの配置をとろうとする。その結果として，実現するのが，渦糸状態である。(3.23) に (3.21) を入れて，空間平均をとれば，磁化に対して

$$-4\pi M = (H_{c2} - H)/\{\beta_A(2\kappa^2 - 1) + n\} \qquad (3.25)$$

をうる。ここにHは外部磁場，nは反磁場係数である。βAは

$$\beta_A = \langle|\Psi|^4\rangle/\langle|\Psi|^2\rangle^2 \qquad (3.26)$$

で与えられる定数で，Ψの空間配置即ち渦糸の格子型によって異る値をもつ。(3.24) を $C_{N+n} = C_n$ ととれば正方格子，[25] $C_{2n} = iC_{2n+1}$ ととれば三角格子[26),27)] をうる。これに対応して

$$\beta_A = 1.18 \text{（正方格子）}; \quad \beta_A = 1.16 \text{（三角格子）}$$

がえられる。最近，磁性体微粒子を用いて，磁束格子の形を電子顕微鏡で直接見ることができるようになった。[28] それによれば，多くの場合に，三角格子が実現しているが，稀には正方格子も見られる。実際自由エネルギーは

$$F = -\frac{1}{8\pi}\frac{(H_{c2} - B)^2}{\{\beta_A(2\kappa^2 - 1) + 1\}} \qquad (3..27)$$

（Bは磁気誘導）となるので，β_A が最小の三角格子が，一番安定な構造を与える。

GL一方程式は，この他にも，特定の境界条件をもった種々の問題に応用されている。とりわけ，$H_{c3} = 1.69\,H_{c2}$ で表面近傍に芽生えてくる表面超伝導の問題（Saint-James & de Gennes）[29] や，超伝導的性質の異る二金属を

NII-Electronic Library Service

Bussei Kenkyu

接合したときの近接効果などは，興味ある問題であるが，ここではふれない。de Gennes[30] のテキストを参照して頂きたい。

文　献

8) V.L.Ginzburg and L.D.Landau, Zh. eksperim. i. teor. Fiz. 20 1064 (1950)

23) L.P.Gor'kov, Soviet Physics—JETP 9 1364 (1959)

24) L.P.Gor'kov, Soviet Physics—JETP 10 998 (1960)

25) A.A.Abrikosov, Soviet Physics—JETP 5 1174 (1957)

26) W.H.Kleiner, L.M.Roth and S.H.Autler, Phys. Rev. 133A 1226 (1964)

27) G.Eileuberger, Z.Physik 180 33 (1964)

28) U.Essmann and H.Träuble, Phys. Letters 24A 526 (1967)

29) D.Saint—James and P.G.de Gennes, Phys. Letlers 7 306 (1963)

30) P.G.de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (W.A.Benjamin 1966)

NII-Electronic Library Service