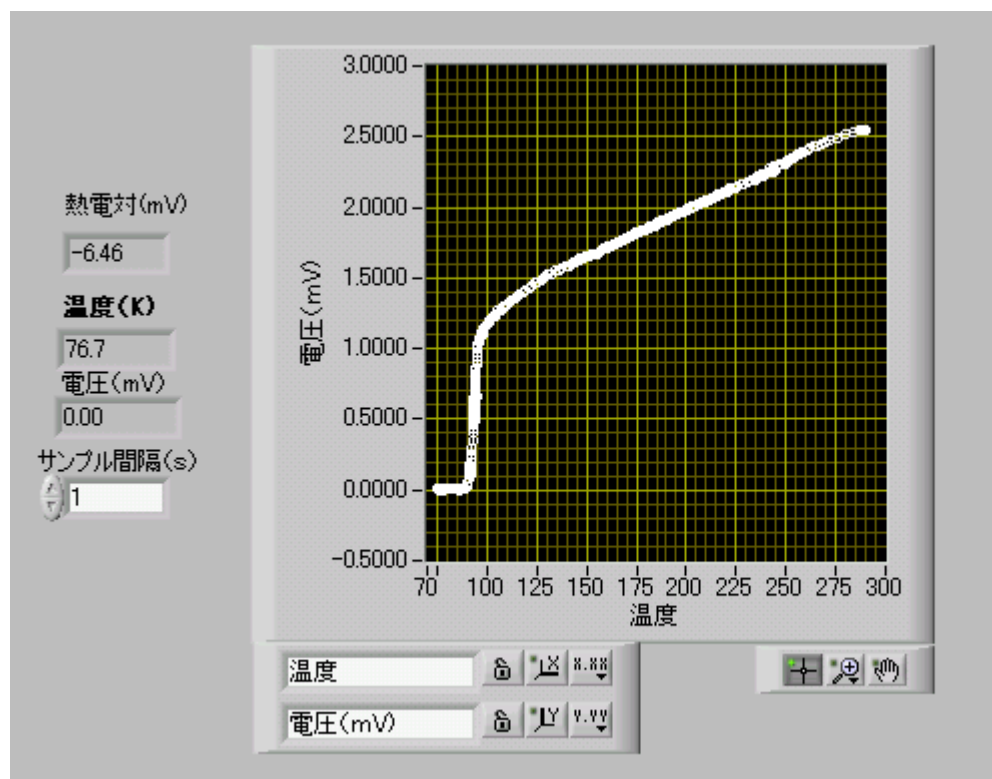
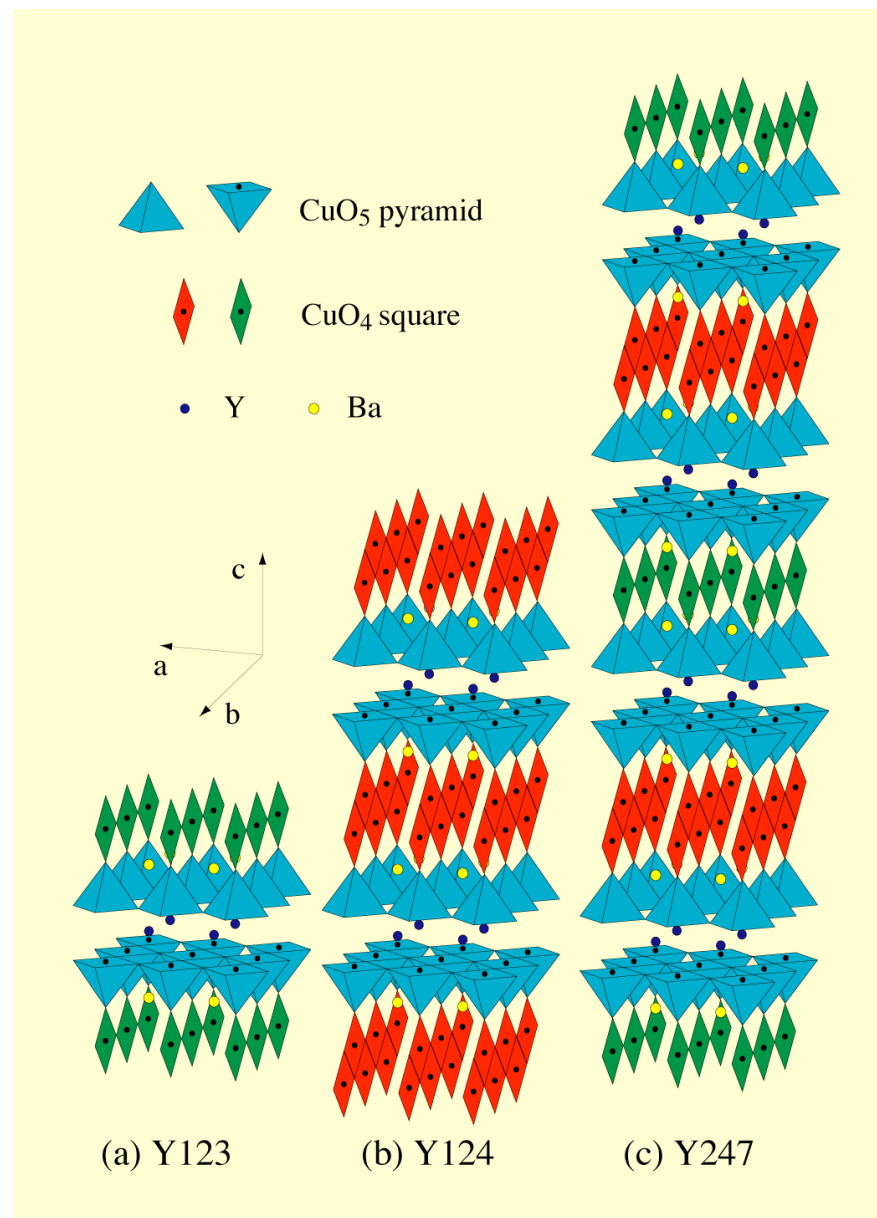


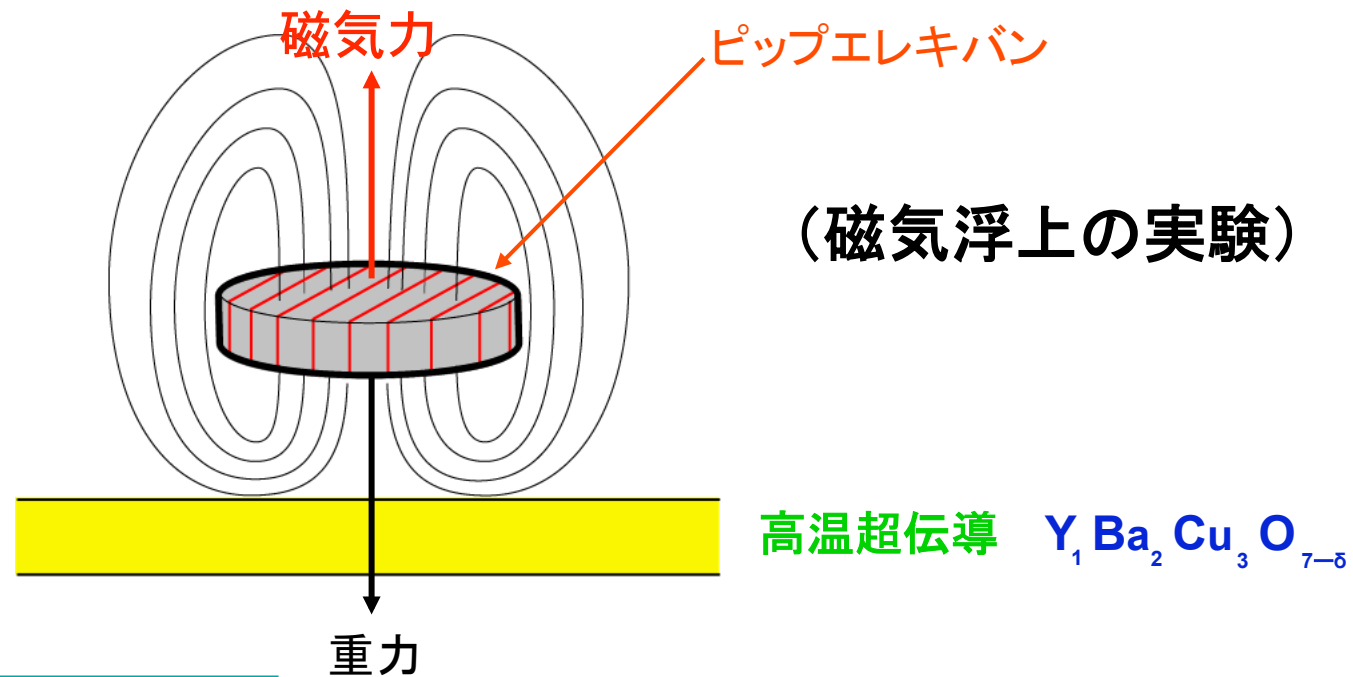
高温超伝導体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) の抵抗の温度変化



YBCO系($\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_y$, $n=0,1,2$)
の結晶構造



[2] 完全反磁性



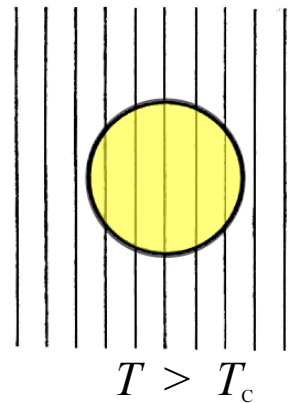
完全反磁性は $R=0$ からは
出て来ない

$$\rho = 0$$

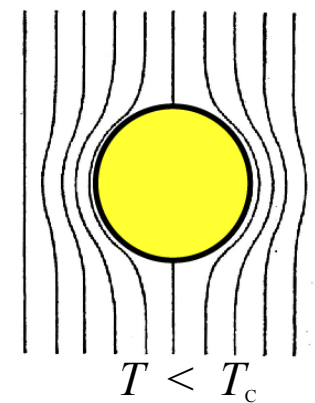
$$\frac{d\phi}{dt} = 0$$

$$\phi = \text{一定}$$

$T > T_c$ で常伝導



$T < T_c$ で超伝導



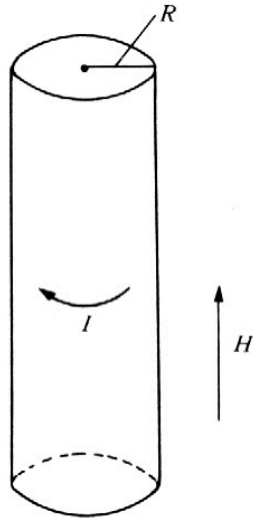
(磁束が追い出される)

デモ実験の写真 ー 磁気浮上 (2003. 6. 25.)



YBCO

<超伝導の簡単な考察①>



超伝導体に磁場をかけた場合の電流の流れ（反磁場）

丸棒状の超伝導体があったとする（思考実験2）．丸棒の長さ方向を z 軸として z 軸に磁場 H_a をかける．超伝導体の十分内部には磁場は入らず，表面の厚さ λ 程度まで磁場が侵入しているとする（Londonの磁場侵入長 λ ）．

丸棒の半径方向を x ，それに垂直な方向を y としてMaxwell方程式 $j = \frac{c}{4\pi} \text{rot} B$ を考えると，電流密度 j は $j_y = -\frac{c}{4\pi} \frac{\partial B_z}{\partial x}$ となる．

今， $x=-\lambda$ から $x=0$ （超伝導体の表面）までこの表面電流を積分する！

$$I_y = \int_{-\lambda}^0 j_y dx = \left[-\frac{c}{4\pi} B_z \right]_{-\lambda}^0 = \frac{c}{4\pi} [0 - H_a] = -\frac{c}{4\pi} H_a$$

z 軸方向の単位長さ当たりの電流 I_y はの磁気モーメント M を作るので

$$M = -\pi R^2 \times \frac{I_y}{c} / (\pi R^2 \times 1) = -\frac{H_a}{4\pi}$$

$B = H + 4\pi M$ だから超伝導体の内部では磁束密度 B はゼロになる．

$\chi = -1/4\pi$ <完全反磁性> Meissner-Ochsefeld効果（1933）

<超伝導の簡単な考察②>

超伝導線で半径Rのループが作られている場合の
半古典物理的思考実験.

ループに電子が一つ最初止まっている. (非現実的だが, 半古典的思考実験)

このループに磁場をかけていきループを貫く磁束が, $\phi = \pi R^2 B$ になったとする. このときループに生じている (電子が感じている) 起電力はファラデーの法則から,

$$V = -\frac{1}{c} \frac{d\phi}{dt} \quad \text{一方, } V \text{ はループに沿って電場 } E \text{ を積分したものだから, } V = 2\pi R E \text{ である.}$$

電子の電荷を $-e$ として, ニュートン方程式は $\frac{dp}{dt} = eE = F$ (=力) .

従って, これらの関係から, $\frac{dp}{dt} = \left(\frac{-e}{2\pi R c} \right) \frac{d\phi}{dt}$

ここで, $t=0, \phi=0$ で止まっていた電子の状態から出発し $t=t$ まで積分すると,

$$p = \left(\frac{-e}{2\pi R c} \right) \phi$$

ここで, 量子論的に de Broglie 波を導入する. すなわち,

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} \hbar = \hbar k \quad \text{また, Bohr 条件から, } N\lambda = 2\pi R \text{ も導入する.}$$

(超伝導が量子力学的な状態であると仮定). これらの関係から,

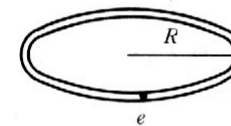
$$p = \frac{\hbar}{R} N \quad \text{と量子化され, 従って, 磁束 } \phi \text{ は } \phi = \frac{\hbar c}{-e} N = \phi_0 N$$

と量子化される ⇨ 磁束量子 $\phi_0 = \frac{\hbar c}{-e} = 4 \times 10^{-15} \text{ Wb}$

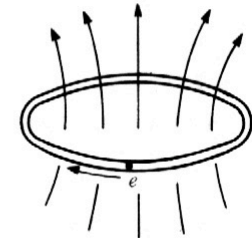
後に, 電子はクーペー対という 2 つの電子対に凝縮することが明らかになり, 磁束量子 ϕ_0 は $\phi_0 = \frac{\hbar c}{-2e} = 2 \times 10^{-15} \text{ Wb}$

であることが, 理論的にも実験的にも明らかになる.

(a) $\phi = 0$

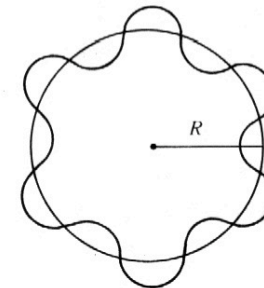


(b) $\phi = \pi R^2 B$



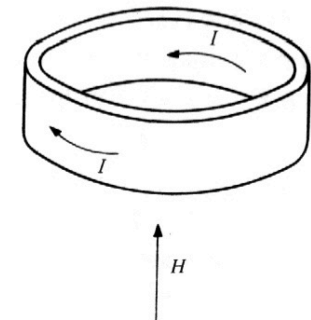
超伝導ループコイル (永久電流の思考実験)

(a) ループの中の電子 (b) (a) の状態に磁場をかけた場合



ボーアの量子条件

($\lambda N = 2\pi R$, λ は波長, N は整数)



超伝導体シリンダー

<超伝導の簡単な考察③>

抵抗のない回路の思考実験：完全導体（電気抵抗ゼロ）のループを考える．ループの面積を A とする．このループを貫く磁束を増やしていくと，Lenzの法則から，起電力 V が生じ電流 i が流れる（ R はループの抵抗（完全導体ではゼロ）， L はループのリアクタンスである）．

$$V = -A \frac{dB}{dt} = Ri + L \frac{di}{dt} \quad \text{だが、今、電気抵抗 } R=0 \text{（完全導体）なので、} \quad A \frac{dB}{dt} + L \frac{di}{dt} = 0 \quad \text{となる．}$$

これを積分し， $AB + Li = \text{constant}$ となる．

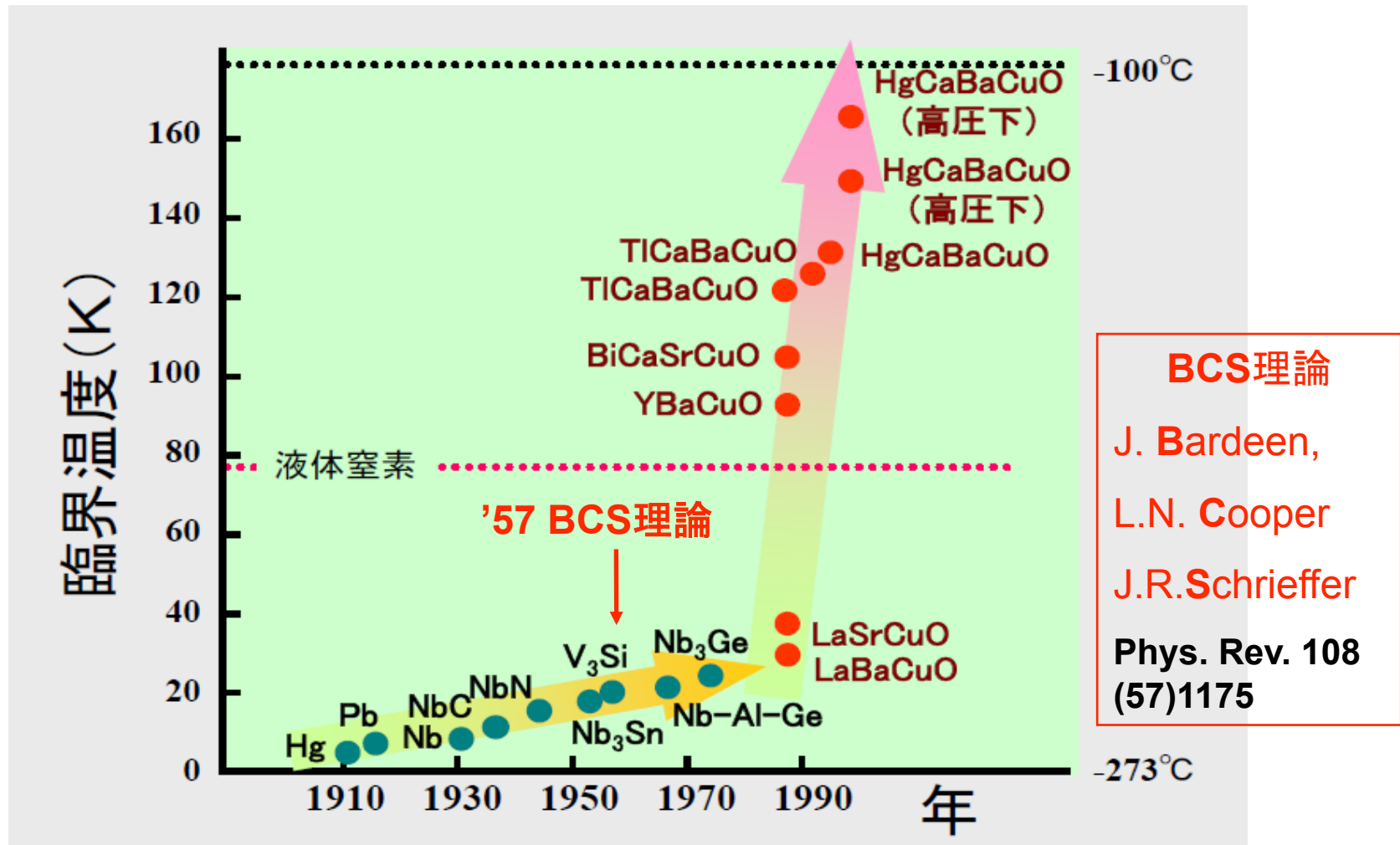
これがループ回路を貫く全磁束なのだから，したがって，この完全導体を貫く全磁束は時間変化できないことを示している．もし，完全導体に最初に全く磁束が入っていなかったら，磁場を加えてもループに磁束は入らない．すなわち，この思考実験は完全導体に磁場をかけたときの超伝導体との類似点を示しているが，超伝導体と全く異なるのは，完全導体では

$\phi = AB + Li = \text{constant}$ の条件さえ満たせば良いということである．

これは超伝導体との決定的な違いである．なぜなら，完全導体と超伝導体が，高温の電気抵抗がある状態にあったとし，その状態で磁場を加えて試料内に磁束を導入し，そのままの状態で温度を下げ，完全導体状態（ $R=0$ ）と超伝導状態になった場合を考えると，完全導体では，磁束は入ったまま（磁束が変化しないだけで磁束が入ったままでもいっこうに不都合はない）であるのに対し，超伝導体では必ず磁束を排除しMeissner効果を生じることが実験的に認められているのである！

この思考実験は，超伝導体が単なる完全導体（ $R=0$ ）ではなく，それ以上の何者か（量子力学的状態）であることを明確に示している．

超伝導転移温度の歴史



1911年 Hgの超伝導発見

1957年 BCS 理論

1972年 ^3He の超流動

1979年 CeCu_2Si_2 の超伝導

1987年 銅酸化物高温超伝導

(赤: ノーベル賞受賞)

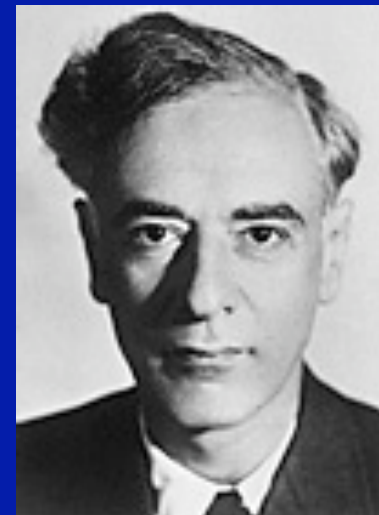
BCS理論



Bardeen Cooper Schrieffer

出所 http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972/

Ginzburg-Landau理論



Landau大先生

$$\langle \begin{array}{c} \uparrow \\ \bullet \\ k \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ \bullet \\ -k \end{array} \rangle = \psi$$

オーダー
パラメータ

超伝導のGinzburg-Landau理論 ~1950年

$$F_s - F_n = \int d\mathbf{r} \left[-a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{1}{8\pi}(\text{rot}\mathbf{A})^2 + \frac{1}{4m} \left| -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \psi \right|^2 \right]$$

自由エネルギーのLandau展開

$$p \Rightarrow p + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad \nabla \Rightarrow \nabla + \frac{e}{i\hbar c} \mathbf{A} \quad B = \text{rot} \mathbf{A}$$

<ゲージ変換, ゲージ不変性>

$$H = \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}(r) \cdot \nabla \right) \psi_{\sigma}(r) + H_{\text{int}}$$

$$A' = A + \frac{\partial \chi}{\partial r} : \text{ベクトルポテンシャルのゲージ変換}$$

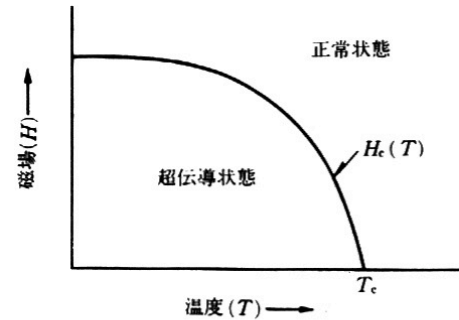
$$-\frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = a\psi - b|\psi|^2\psi : \text{GL方程式}$$

$$2\pi\sqrt{2}H_c\xi\lambda = \phi_0 \equiv \frac{\pi\hbar c}{|e|}$$

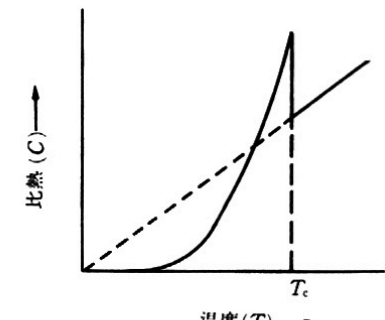
$$\sqrt{2}\kappa > 1 \Rightarrow H_{c2} > H_c : \text{第2種超伝導体}$$

$$\sqrt{2}\kappa < 1 \Rightarrow H_{c2} < H_c : \text{第1種超伝導体}$$

$$\kappa = \lambda/\xi = \sqrt{\frac{m^2 c^2 b}{2\pi\hbar^2 e^2}} \quad H_c = \sqrt{\frac{4\pi a^2}{b}} \quad H_{c2} = \frac{2mca}{\hbar|e|} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} = \sqrt{2}\kappa H_c$$



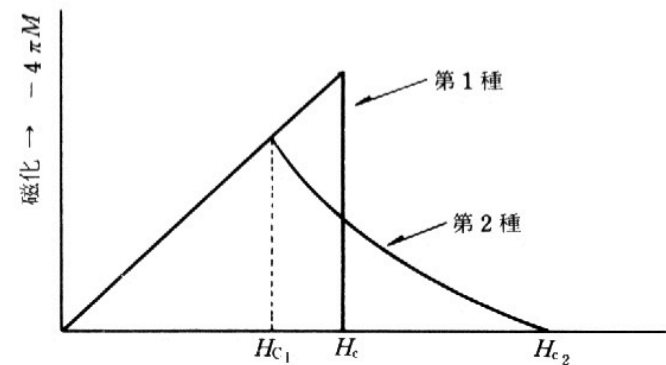
超伝導体の磁場と温度の関係 (相図)



超伝導体の比熱の温度変化

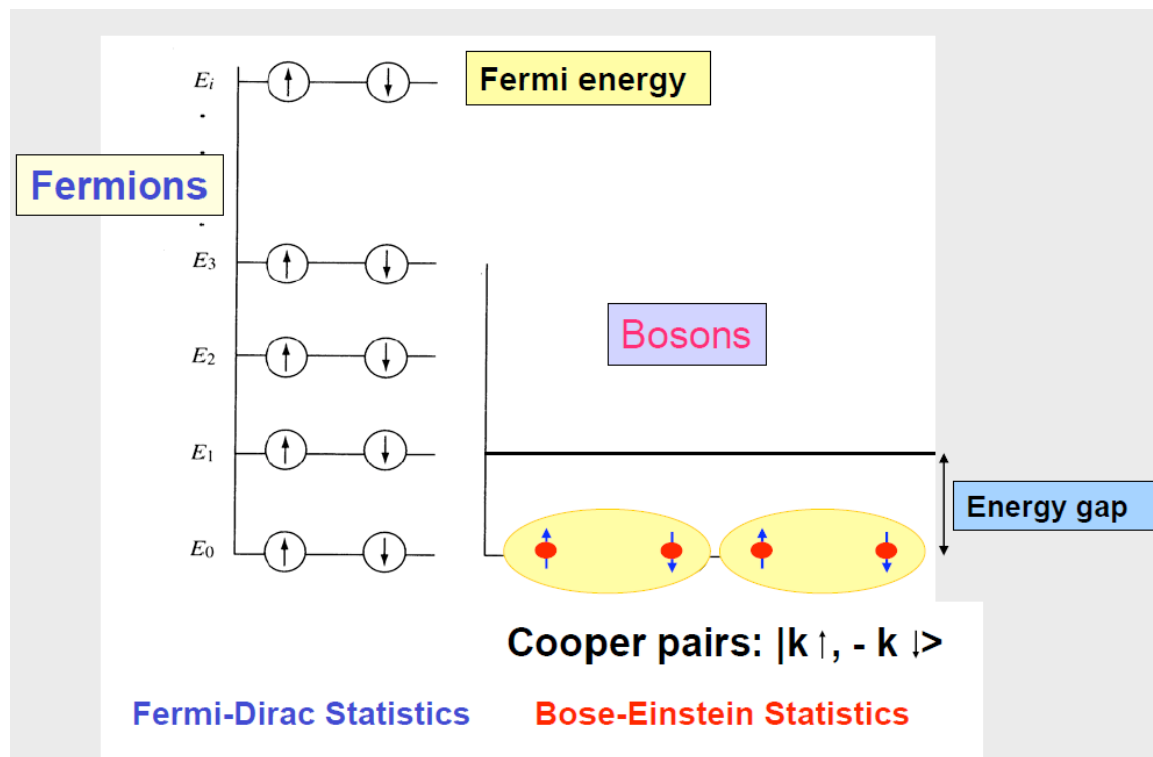
$$\psi \Rightarrow \psi_{\sigma}'(r) = \psi_{\sigma}(r) \exp\left\{ \frac{2ie}{\hbar c} \chi(r) \right\}$$

$$\theta = \frac{2e}{\hbar c} \chi(r) \quad \psi'(r) = \psi(r) \exp(i\theta)$$



超伝導体の磁化 (M) と磁場 (第1種, 第2種超伝導体)

超伝導(BCS理論)の概念

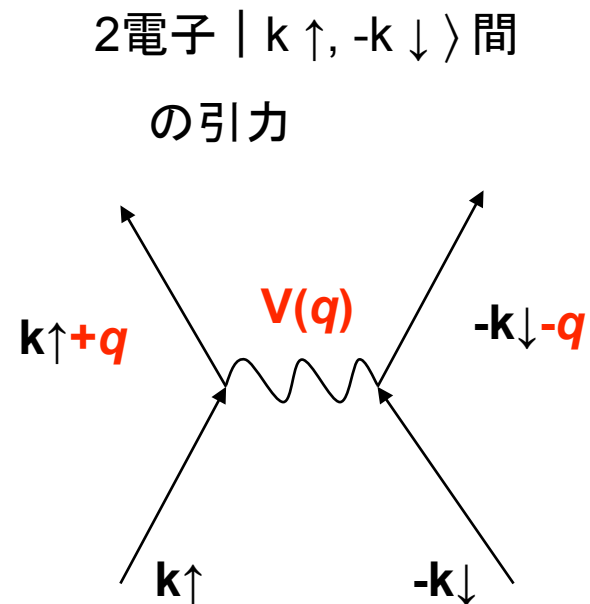


常伝導状態

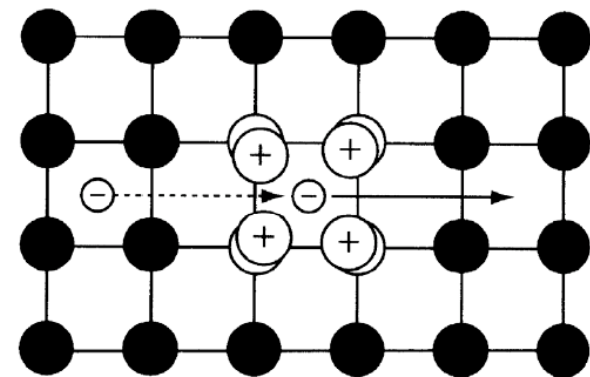
電子は基底状態からフェルミ統計に従い状態を占めていく

超伝導状態

$k \uparrow$ と $-k \downarrow$ がボーズ粒子となる対を組み基底状態に落ち込む



2電子間に働く引力の概念図



量子化された格子振動(フォノン)

超伝導のBCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) 理論 : 1957年

電子対(クーパ対)凝縮: 電子のもつ波動性がマクロなスケールで出現することが本質

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \text{Bose粒子系の量子力学} \rangle \quad \left[b_k, b_{k'}^+ \right] = \delta_{kk'} \\ \left[b_k, b_{k'} \right] = \left[b_k^+, b_{k'}^+ \right] = 0 \end{array} \right\} \quad H_B = \sum_k \hbar \omega_k b_k^+ b_k$$

$$\mathfrak{H} = H - \mu N \quad (N: \text{粒子数を表す演算子}, \mu: \text{化学ポテンシャル})$$

<位相表示> N^* : 平均, n : ゆらぎ

$$\langle \phi_\theta | b_0 | \phi_\theta \rangle = (\Delta N)^{-1} \sum_n \langle \phi(N^* + n - 1) | b_0 | \phi(N^* + n) \rangle \approx N_0^{1/2} e^{i\theta}$$

電子と同じようにBose粒子を量子化された波と見なし, 空間の各点 r で定義された演算子で記述する

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{ik \cdot r} b_k \quad \langle \psi(r) \rangle = \langle \phi_\theta | \psi(r) | \phi_\theta \rangle \approx \left(\frac{N_0}{V} \right)^{1/2} e^{i\theta} = \rho^{1/2} e^{i\theta}$$

BCS状態 $\phi_\theta = \prod_k \left(u_k + \exp(i\theta) v_k B_k^+ \right) \phi_v$

$$u_k^2 + v_k^2 = 1$$

$$u_k = \begin{cases} 0 & (k \ll k_F) \\ 1 & (k \gg k_F) \end{cases} \quad v_k = \begin{cases} 1 & (k \ll k_F) \\ 0 & (k \gg k_F) \end{cases}$$

<電子対> $\uparrow \uparrow$ triplet $\uparrow \downarrow$ singlet

重心が静止し逆向きのスピンをもった電子対の消滅・生成 $B_k = a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow}$, $B_k^+ = a_{-k\downarrow}^+ a_{k\uparrow}^+$

$$\mathfrak{H}_m = \sum_{k,\sigma} \xi_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - \sum_k \left(\Delta^* a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow} + \Delta a_{-k\downarrow}^+ a_{k\uparrow}^+ \right) + \frac{V}{g} |\Delta|^2$$

BCSハミルトニアン

通常の超伝導体における 超伝導と磁性の関係

周期律表： 低温で磁気秩序を示すものは超伝導を示さない。

BCS超伝導体： 磁性不純物は T_c を大きく減少

e.g. $(\text{La}_{1-n}\text{Ce}_n)\text{Al}_2$: $T_c = 3.4 \text{ K}$ ($n = 0$), $T_c = 1.6 \text{ K}$ ($n=0.0055$)

c.f. 非磁性不純物は T_c への影響は小さい (アンダーソンの定理)

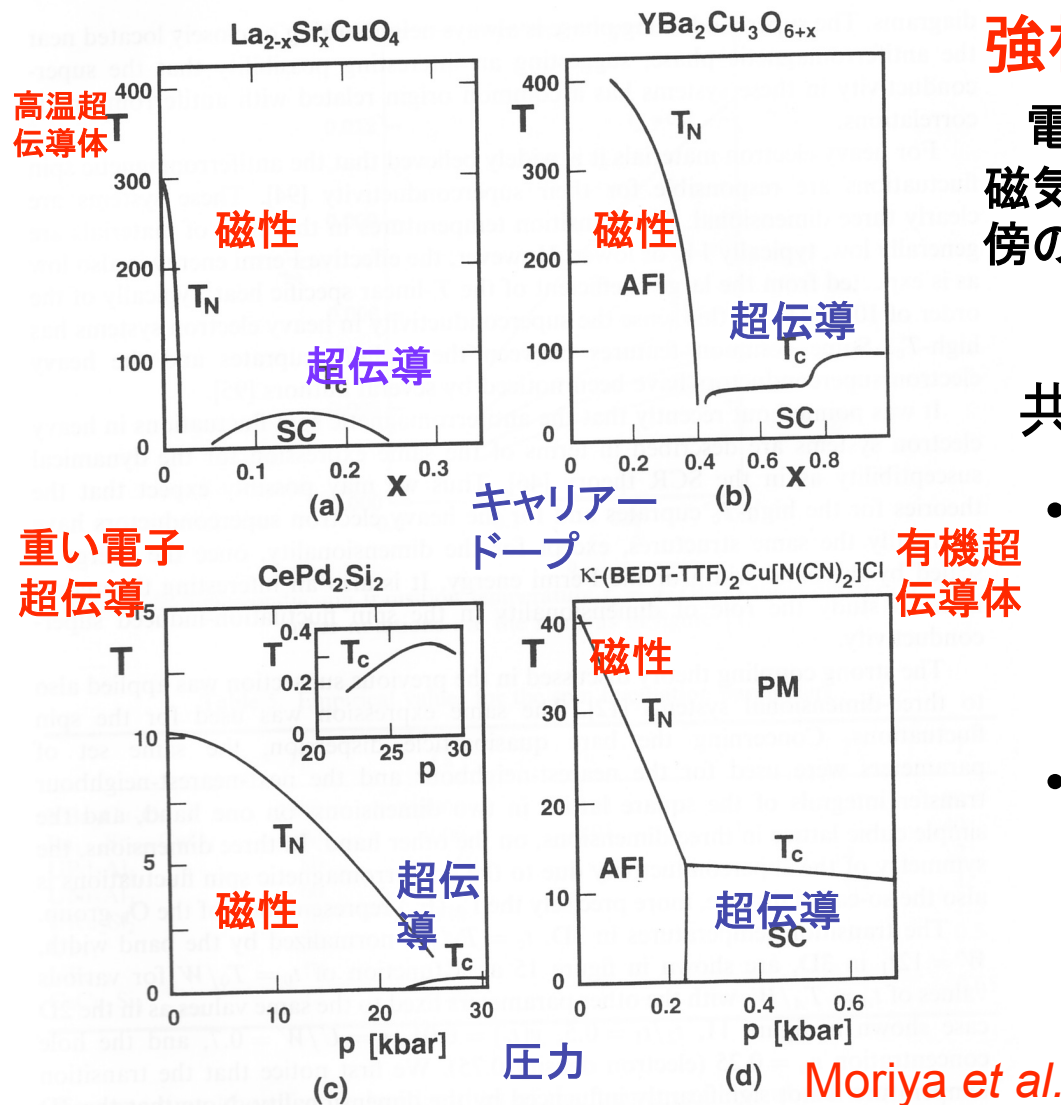
なぜか？

磁性スピン(S)と伝導電子スピン(σ)の交換相互作用
($A S \sigma$)はクーパ対を壊す。



超伝導と磁気秩序は相容れない現象と考えられていた。

強相関電子系超伝導の相図



強相関電子系物質

電子間のクーロン相互作用が強い系
磁気転移、モット転移(金属-絶縁体転移)近
傍の電子状態

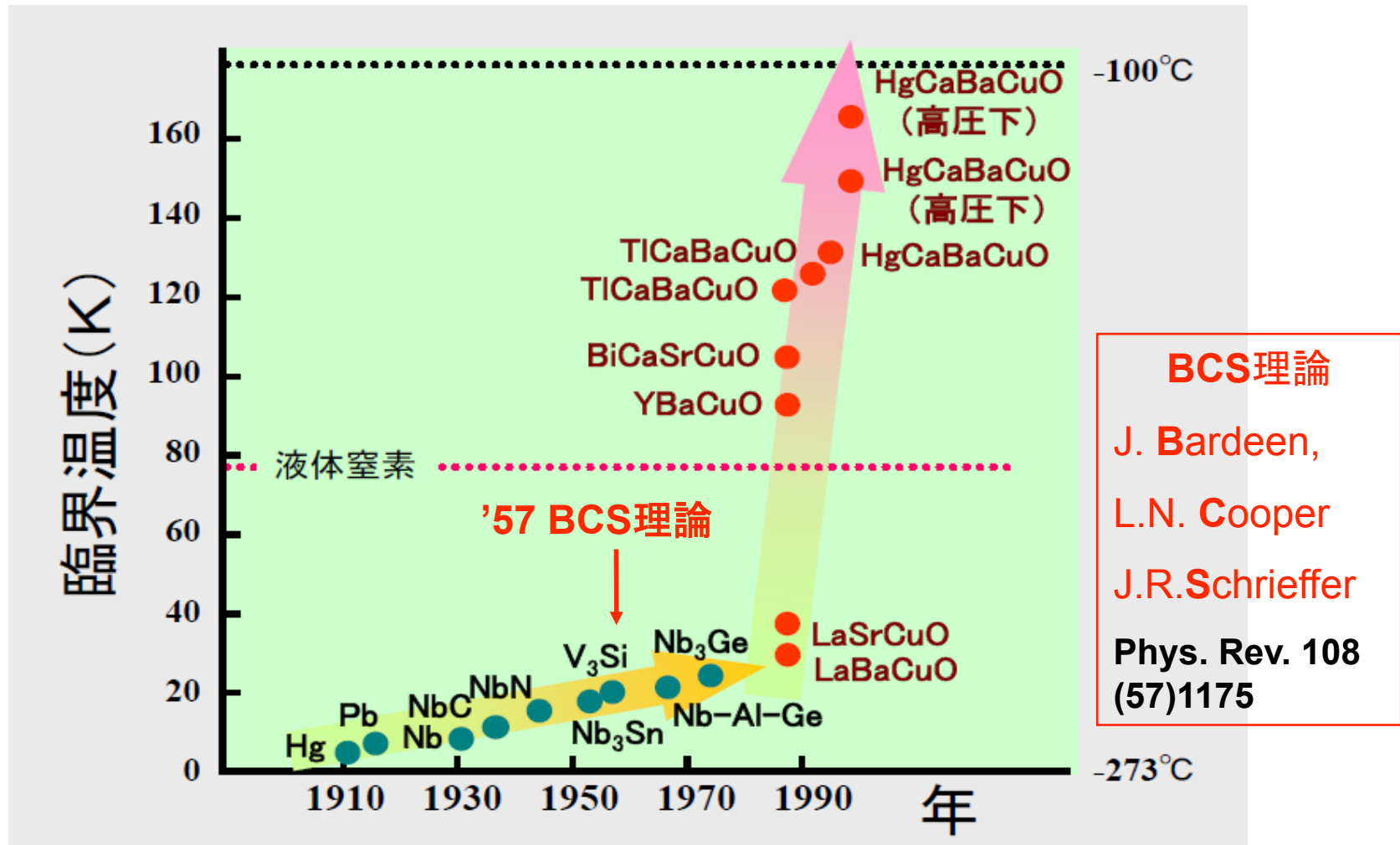
共通点

- 異方的超伝導体である。
- 超伝導対の対称性(性質)が従来のBCS超伝導体と性質を異にする
- 磁気相と超伝導が競合(共存)している。
- 磁性と超伝導が密接に関係

Figure 14. Phase diagrams of high- T_c cuprates, (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, (c) a heavy electron superconductor CePd_2Si_2 under pressure p and (d) an organic superconductor $\text{K}-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ under pressure. T_N : Néel temperature, AFI: antiferromagnetic insulator, SC: superconductor, PM: paramagnetic metal.

Moriya *et al.*

超伝導転移温度の歴史



1911年 Hgの超伝導発見

1957年 BCS 理論

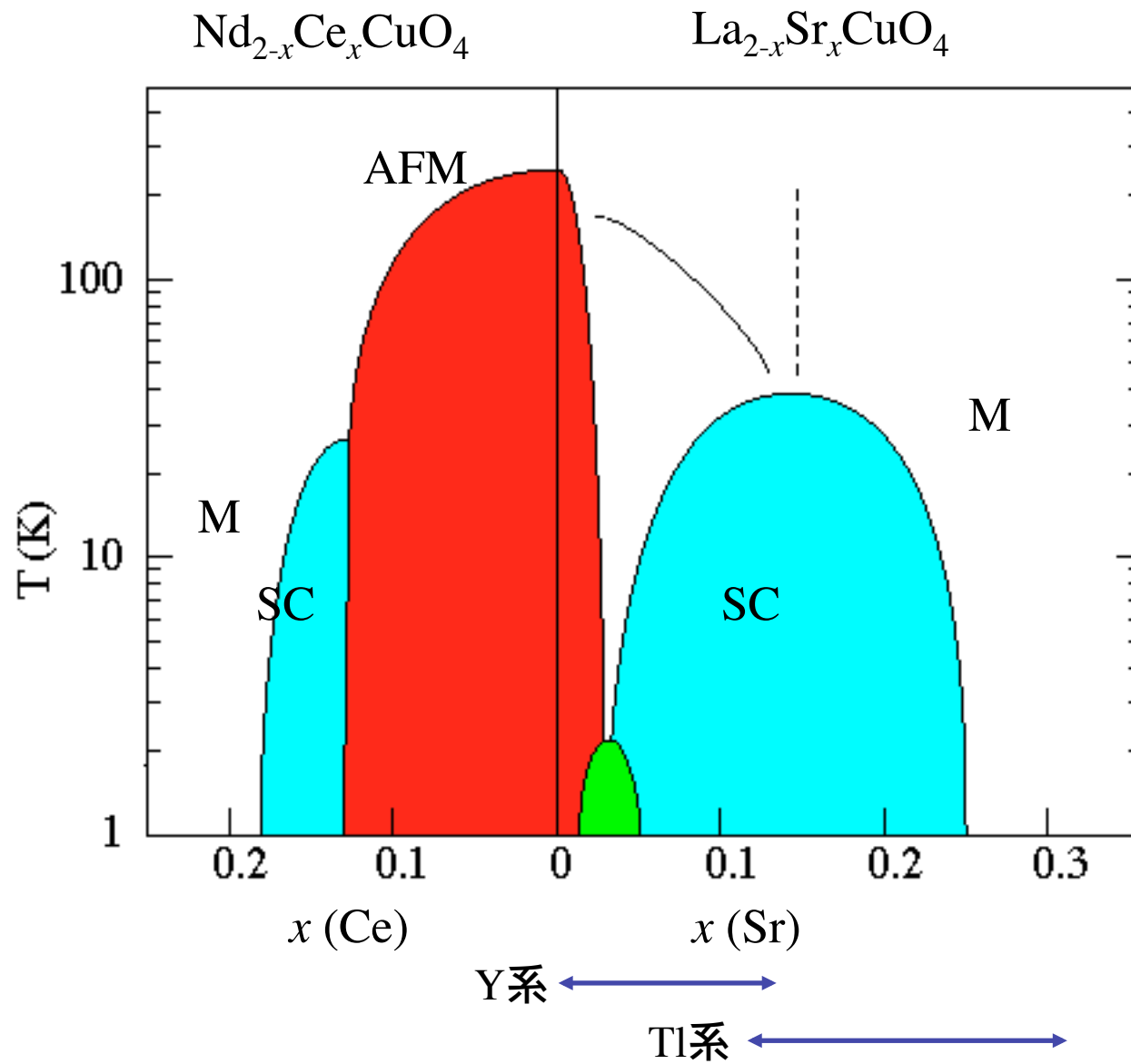
1972年 ³Heの超流動

1979年 CeCu₂Si₂の超伝導

1987年 銅酸化物高温超伝導

(赤: ノーベル賞受賞)

高温超伝導体の電子状態の相図



NMR/NQR

- Incoherent in Space
- Real Space (Site Information)
- Local Spin Correlation
- Local Spin Dynamics
- Bulk

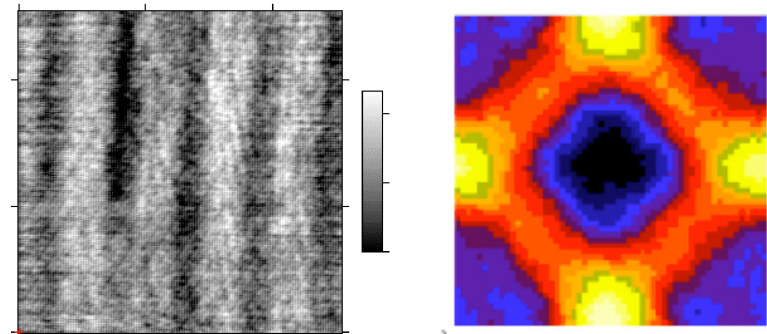
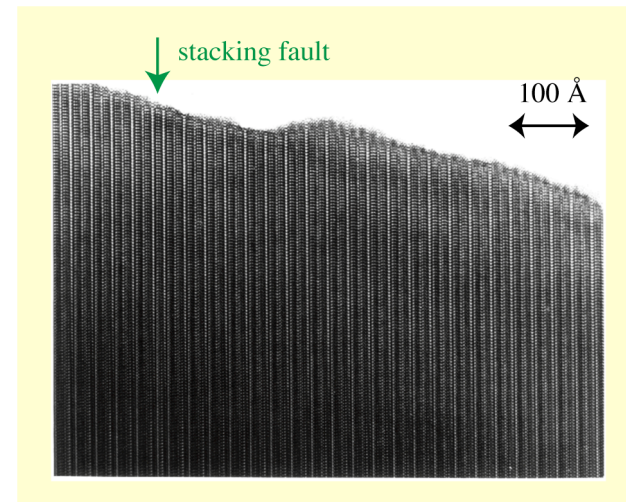
TEM, STM, ARPES

(real space, momentum space)

- Local Density of States (LDOS)
- Surface sensitive

XRD, Neutron μ SR

- Coherent in Space
- Momentum Space



核磁化

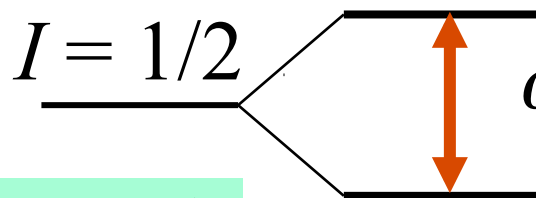
$$\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I} = \hbar \gamma_n \vec{I}$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

proton: $g_N = 5.59$

neutron: $g_N = -3.82$

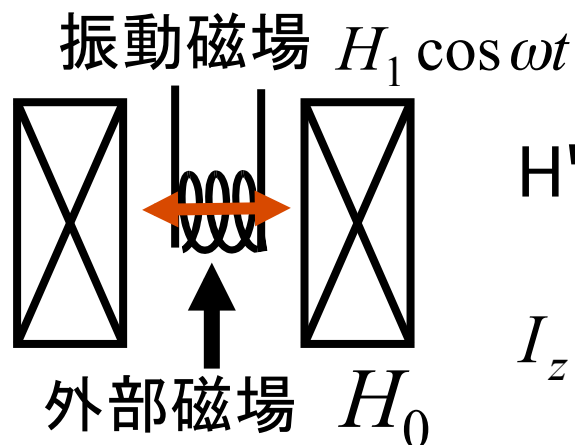
Zeeman energy $E = \hbar \gamma_n \vec{I} \cdot \vec{H}$



$$\omega_N = \gamma_N H \quad \frac{\gamma_N}{2\pi} = 42.58 \text{ MHz/T for } ^1\text{H}$$

$$= 11.29 \text{ MHz/T for } ^{63}\text{Cu}$$

磁気共鳴



$$H' = \hbar \gamma_N H_1 I_x \cos \omega t \quad I_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

$I_z = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移を引き起こす。

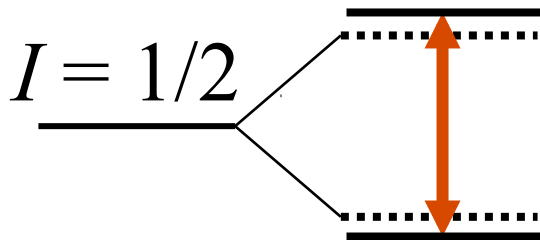
固体の中では周囲の電子系と相互作用する核

$$E = \hbar \gamma_n \vec{I} \cdot A \delta \vec{S}(q, t) + Q I_z^2 \cdot e \sum_{i, el} V_{zz}^c$$

超微細結合
(hyperfine coupling)

核四重極結合
(quadrupole coupling)

静的情報

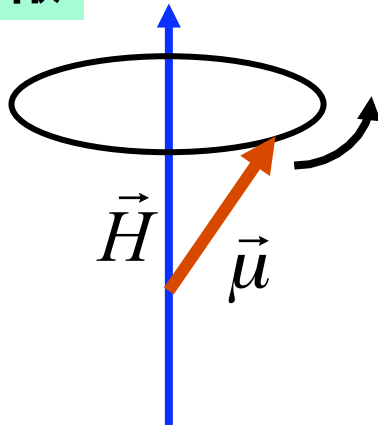


$$\omega_{res} = \gamma_N \left(1 + \frac{A \langle S \rangle}{\omega_{ref}}\right) H = \gamma_N (1 + K_s) H$$

ナイトシフト

$$K_s = \frac{A}{N_A \mu_B} \chi_s$$

動的情報



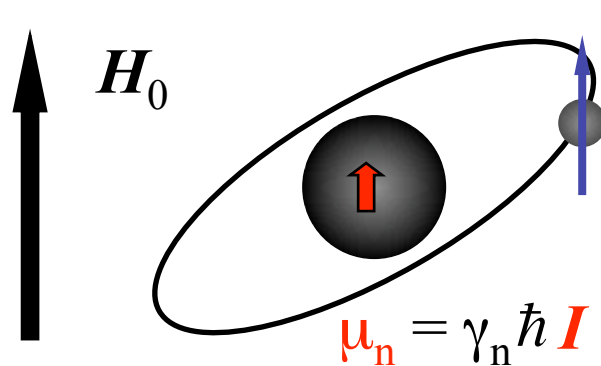
核スピン格子緩和
核スピンスピン緩和

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

核スピンと電子スピンの相互作用

超微細相互作用

核スピン($\mathbf{I}$)は電子スピン($\mathbf{S}$)と強く相互作用をしている。



$\mu_e = \gamma_e \hbar \mathbf{S}$ 核スピンのハミルトニアン

$$H_Z = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} H_0 + \mathbf{A} \mathbf{I} \mathbf{S} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} H_{\text{Loc}}$$

$\mathbf{A}$: 超微細結合定数

$$H_{\text{Loc}} = H_0 - \frac{\mathbf{A}}{\gamma_n \hbar} \mathbf{S} = H_0 - \frac{\mathbf{A}}{\gamma_n \hbar} \left\{ \underbrace{\langle \mathbf{S} \rangle}_{\text{av. static}} + \underbrace{\delta \mathbf{S}}_{\text{dynamics}} \right\}$$

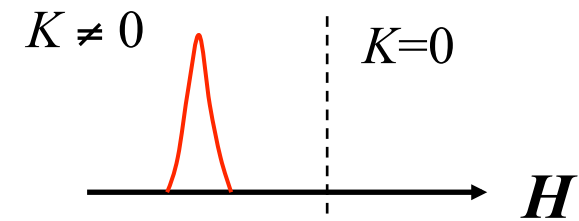
静的な電子スピンの効果で共鳴線はシフト

av. static dynamics

ナイトシフト: Knight Shift

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{H}_0 - \langle \mathbf{H}_{\text{Loc}} \rangle}{\mathbf{H}_0} = \frac{\mathbf{A}}{\gamma_n \hbar} \cdot \frac{\langle \mathbf{S} \rangle}{\mathbf{H}_0} = \frac{\mathbf{A}}{N_A \gamma_e \gamma_n \hbar^2} \chi$$

超伝導状態のスピン帯磁率の測定に有効



$$\left(\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}_0} = \frac{N_A \gamma_e \hbar \langle \mathbf{S} \rangle}{\mathbf{H}_0} \right)$$

Nuclear spin-lattice relaxation rate: $1/T_1$

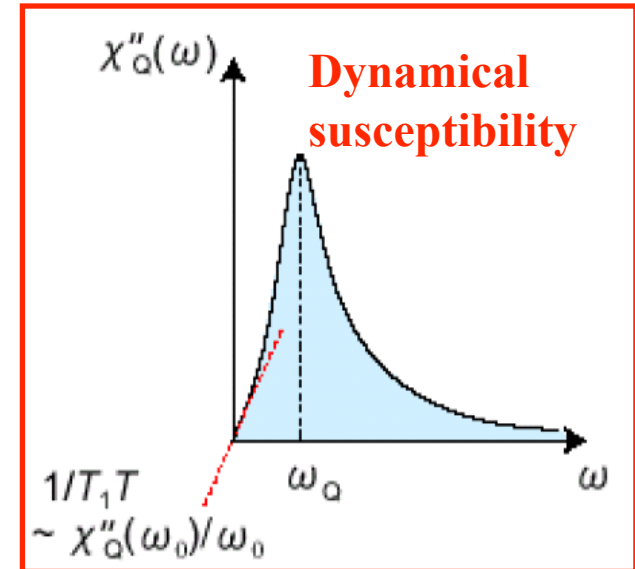
Dynamical component of hyperfine coupling

$$H = -\gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \delta \vec{S} = -\gamma \hbar \left\{ I_z \delta S_z + \frac{1}{2} (I_+ \delta S_- + I_- \delta S_+) \right\}$$

nuclear spins relax

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | H | f \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0}$$



$$= \frac{\pi}{\hbar} A^2 \int_0^\infty N(\epsilon) N(\epsilon') f(\epsilon) (1 - f(\epsilon')) \delta(\epsilon - \epsilon') d\epsilon d\epsilon'$$

← **Metallic state**

$$= \frac{\pi}{\hbar} A^2 \left[N(E_F) \right]^2 k_B T \propto T \quad T_1 T = \text{const.} \quad \text{Korringa relation}$$

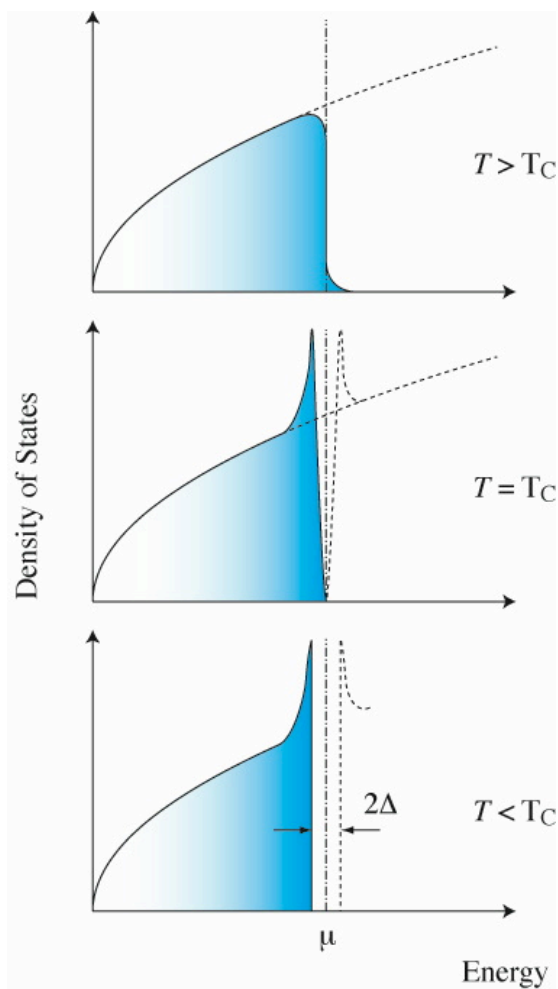
Magnetic fluctuations

$$\frac{1}{T_1} = \frac{T}{(T - \theta)^n} \quad \begin{cases} \text{2D FM } n=3/2, \text{ AFM } n=1 \\ \text{3D FM } n=1, \text{ AFM } n=1/2 \end{cases} \quad \text{Moriya et al.}$$

SC state

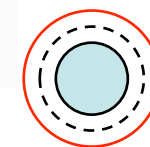
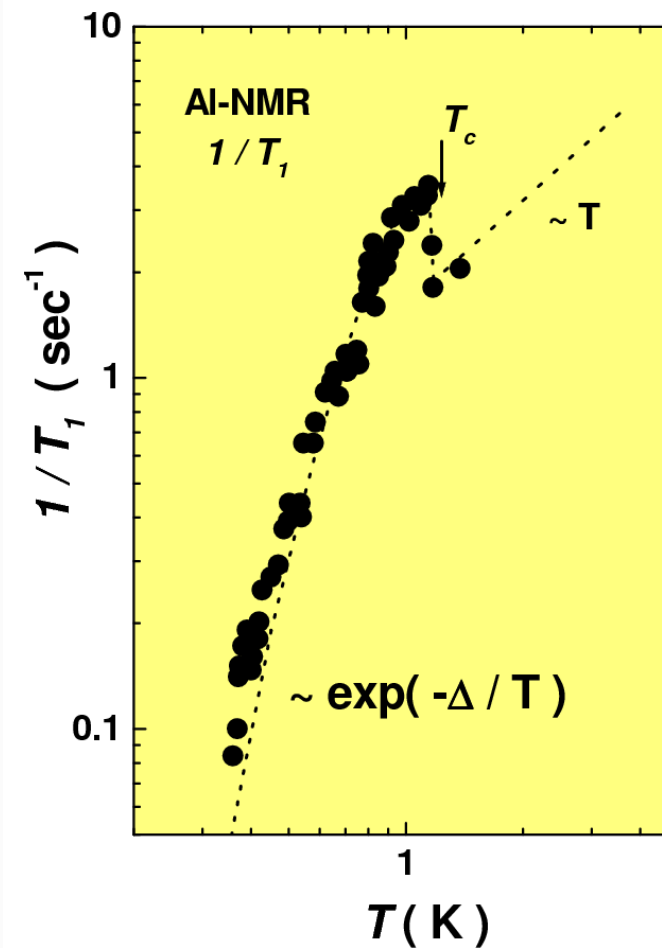
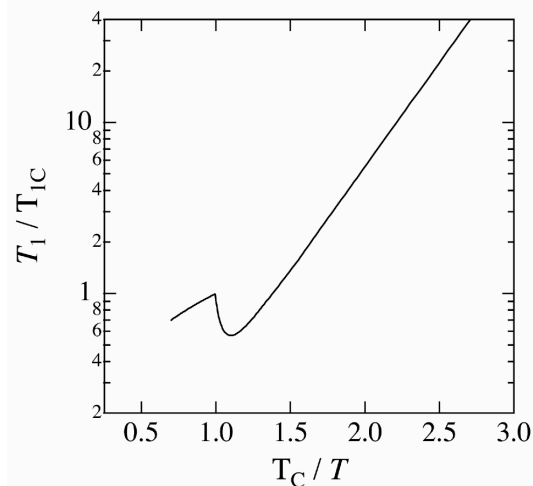
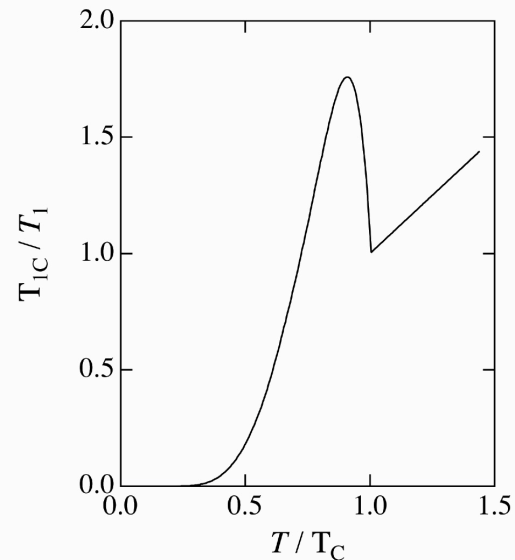
$$\frac{1}{T_1} = \begin{cases} \text{Exp}(-\Delta/T) & \text{isotropic gap (s-wave)} \\ T^3 & \text{line-node gap} \end{cases}$$

BCS-Type



$$T \ll T_c: 1/T_1 \propto \exp\left(-\frac{2\Delta_0(0)}{k_B T}\right)$$

$$2\Delta_0(0) \approx 3.5 k_B T_c$$



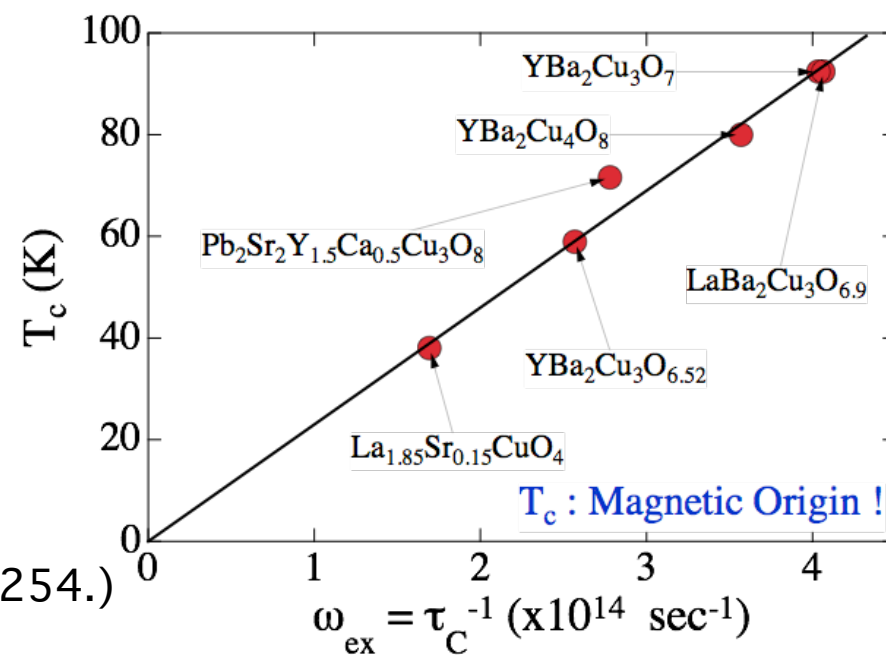
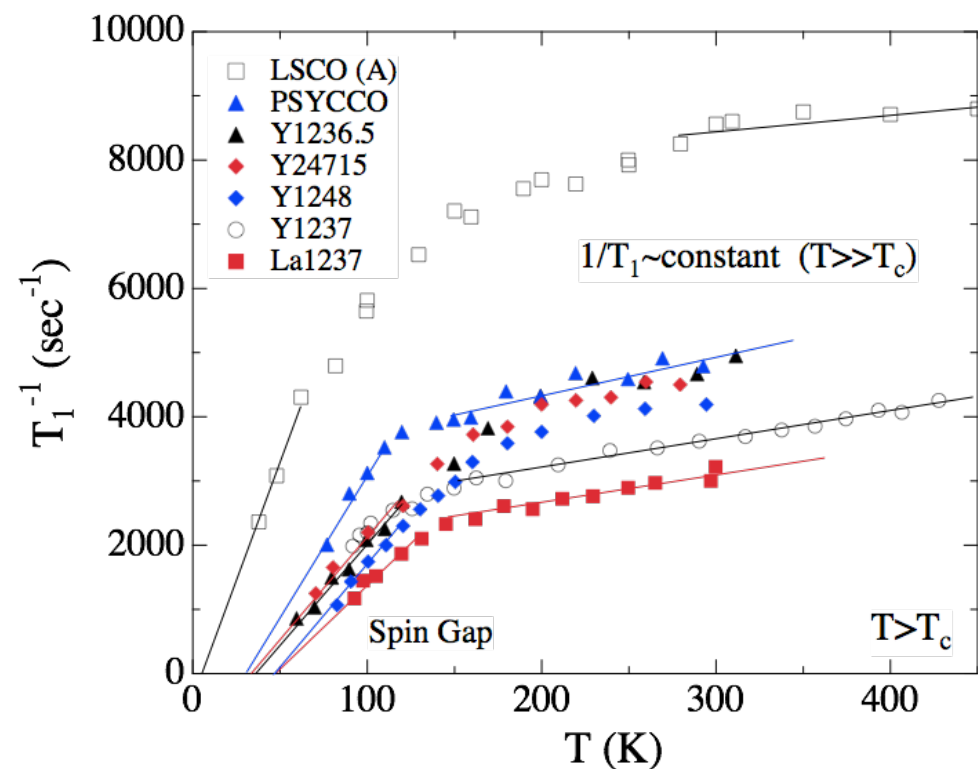
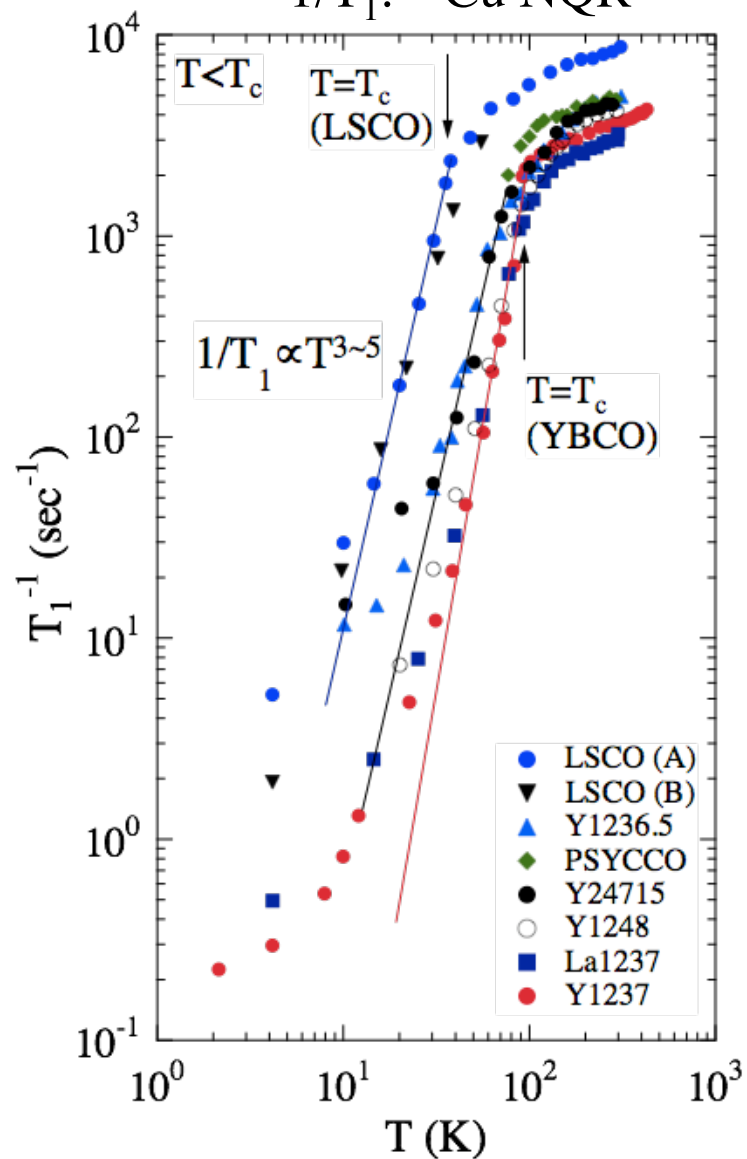
Uniform gap formation
Isotropic gap

→ s-wave super-conductor

Y. Masuda and A. Redfield,
Phys. Rev. 133 A944 ('64)

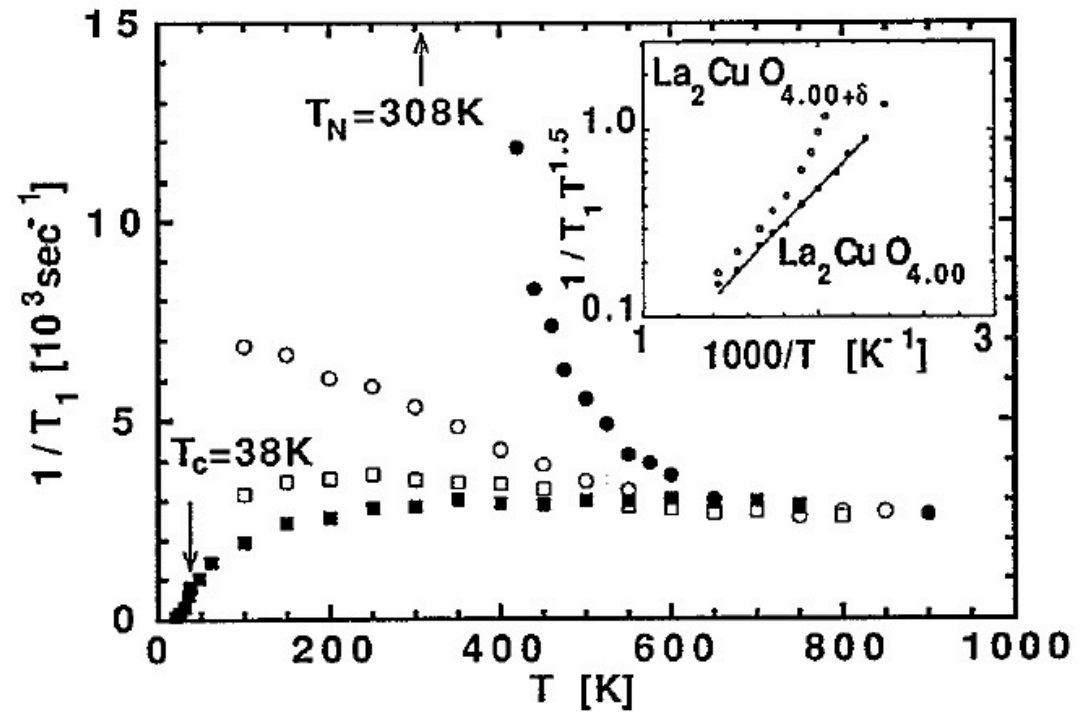
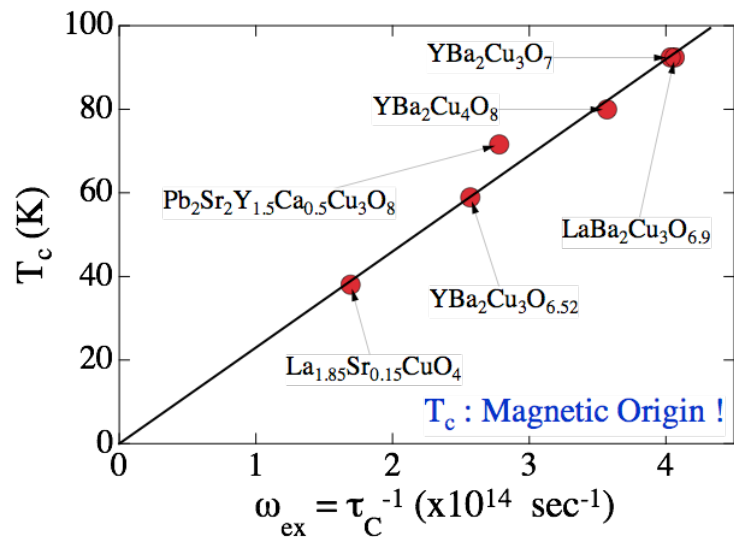
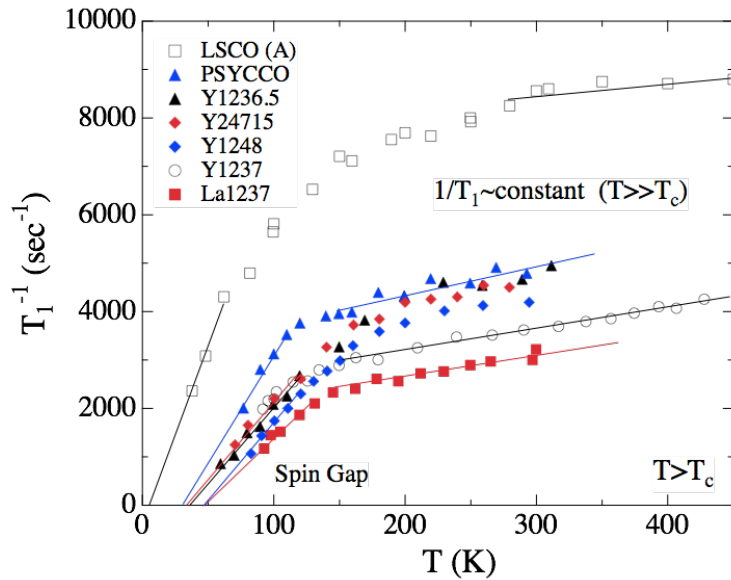
銅酸化物高温超伝導体の核磁気緩和

$1/T_1$: ^{63}Cu NQR



(Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002; 71 (1993) 1254.)

銅酸化物高温超伝導体の 核磁気緩和 $1/T_1$: ^{63}Cu NQR



T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura *et al.*,
Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002; 71 (1993) 1254.

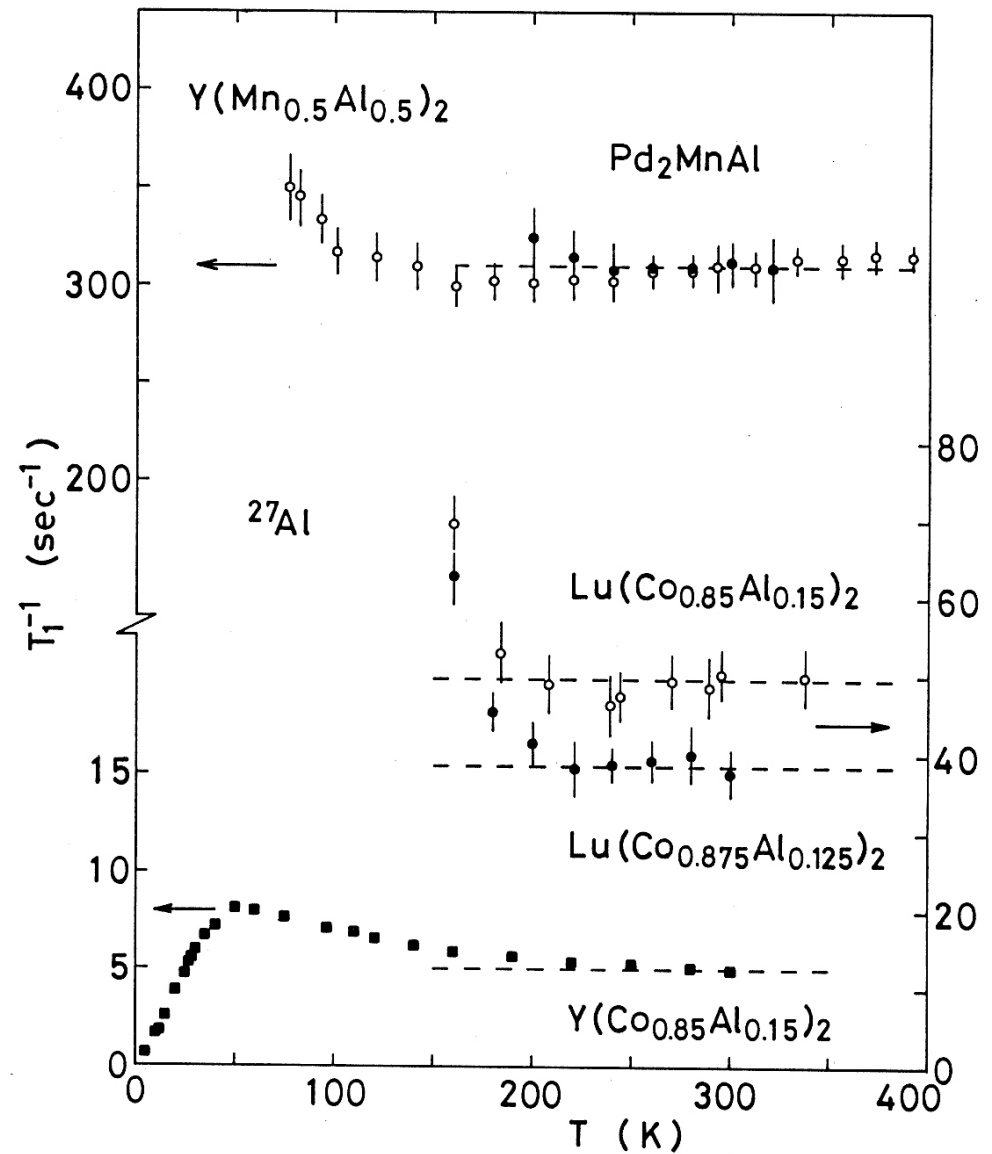
強磁性体におけるスピン-格子緩和率, $1/T_1$

$$\frac{1}{T_1} = 2(\gamma_n A_{hf})^2 kT \sum_q \frac{\text{Im} \chi(q, \omega_0)}{\omega_0}$$

$$\frac{\text{Im} \chi(q, \omega)}{\omega} = \chi(q, 0) f_q(\omega)$$

$$f_q(\omega) = \frac{\pi \Gamma_q}{\Gamma_q^2 + \omega^2} \quad \frac{\text{Im} \chi(q, \omega_0)}{\omega_0} = \frac{\pi \chi(q, 0)}{\Gamma_q}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= 2(\gamma_n A_{hf})^2 k_B T \sum_q \frac{\pi \chi(q, 0)}{\Gamma_q} \\ &\approx 2(\gamma_n A)^2 k_B T \frac{\pi \chi(0, 0)}{\Gamma} \\ &\xrightarrow{T \gg 1} \propto (\gamma_n A_{hf})^2 \frac{1}{\Gamma} = (\gamma_n A_{hf})^2 \tau \end{aligned}$$



高温超伝導相図

