# 固体電子論（超伝導）

## 1．超伝導の Ginzburg-Landau 理論

＜相転移現象論である自由エネルギーの Landau 展開に基づく理論＞
$T<T_c$ で相転移のオーダーパラメータ：$|\psi| \neq 0$
つまり，電子対凝縮が起こっている状態.
$T_c$ で２次相転移：$|\psi|$は連続的.
超伝導転移に関する Landau の現象論において，磁場のない場合，超伝導状態（superconducting state）の自由エネルギー $F_s$ と常伝導状態（正常状態 normal state）の自由エネルギー $F_n$ との差 $F_s - F_n$ をオーダーパラメータ $\phi$ の偶数次で展開し，

$$F_s - F_n = V\left(-a|\psi|^2 + b|\psi|^4\right) \qquad (1)$$

と表す（Landau 展開）.

問題 1

問1.　有限の $T_c$ を持つためには，$T_c$ 以下でゼロでない有限の $\phi$ を持たなければならない．そのための条件を a, b に関して求めよ.

（解）常に $b>0$．$T>T_c$ で $a<0, T<T_c$ で $a>0$.
従って，$T_c$ 近傍で

$$a = \alpha(T_c - T), \quad b = \beta, \quad (\alpha, \beta = const > 0)$$

問2.　$T < T_c$ における の熱平衡値 $|\psi|$ を a, b を用いて求めよ.

（解）$T \le T_c$ における $|\psi|$ の平衡値は，自由エネルギーを $|\psi|$ で微分してゼロとおくと得られ，

$$-2a|\psi| + 2b|\psi|^3 = 0 \quad \Rightarrow \quad |\psi_0| = \sqrt{\frac{a}{b}} \equiv \sqrt{\frac{n_s}{2}} \equiv \sqrt{\rho}$$

：$n_s$ は電子対をつくっている電子の数，$\rho$ はクーパー対の数.

$$|\psi_0| \propto \sqrt{T_c - T}$$

問3.　その際の自由エネルギーの差 $F_n - F_s$ が，磁場を引加して超伝導が壊れ発生する磁気的なエネルギーだとして，熱力学的臨界磁場 $H_c$ が

$$H_c = \left(\frac{4\pi a^2}{b}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

と表せることを示せ.

（解） $F_s - F_n = V\left(-\frac{a^2}{b}+\frac{a^2}{2b}\right) = -V\frac{a^2}{2b}$ これが $V\frac{1}{2}\left(-\frac{H_c}{4\pi}\right)H_c$ に他ならない.

従って，$H_c = \left(\frac{4\pi a^2}{b}\right)^{1/2} \propto T_c - T$

＜磁場下での自由エネルギーの Landau 展開＞

磁場が存在する場合，GL 理論では，超伝導状態の自由エネルギーを常伝導状態との差で表して，

$$F_s - F_n = \int d\mathbf{r}\left\{-a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{1}{8\pi}(rot\mathbf{A})^2 + \frac{1}{4m}\left|-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}} - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\psi\right|^2\right\} \quad (3)$$

と表せる.（$p \Rightarrow p + \frac{e}{c}A$ ：$\nabla \Rightarrow \nabla + \frac{e}{i\hbar c}A$）　　　（$B = rotA$）

ここで，$\phi$ は超伝導のオーダーパラメータである.

＜ゲージ変換，ゲージ不変性＞

$$H = \int dr \sum_\sigma \psi_\sigma^+(r)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left\{\nabla - \frac{ie}{\hbar c}A(r)\right\}^2 \psi_\sigma(r) + H_{\mathrm{int}}$$

ここで $H_{int}$ は電子間や電子・イオン間静電 U.

磁束密度 B を与えてもベクトルポテンシャル A は一意的に決まらない！

例えば，$A' = A + \frac{\partial\chi}{\partial r}$ ：ベクトルポテンシャルのゲージ変換（$\chi$ ：スカラー関数）

と変換しても同じ同じ自由エネルギーを与える．ハミルトニアンに波動関数を作用させ不変にするには，

$\psi \Rightarrow \psi_\sigma'(r) = \psi_\sigma(r)\exp\left\{\frac{2ie}{\hbar c}\chi(r)\right\}$ と変換する必要あり！ここで $\theta = \frac{2e}{\hbar c}\chi(r)$ とおくと，

$\psi'(r) = \psi(r)\exp(i\theta)$ ：位相表示

今，$B$=0 の場合，$A=\frac{\hbar c}{2e}\frac{\partial\theta}{\partial r}$ととればよい．

オーダーパラメータ$\psi(r)=\psi_0 e^{i\theta}$

磁束$\phi=\oint A\cdot dl=\frac{\hbar c}{2e}\Delta\theta\Rightarrow\frac{\hbar c}{2e}\times 2\pi n$

従って，磁束量子は$\phi_0=\frac{\hbar\pi c}{|e|}=\frac{hc}{2e}=2\times10^{-15}Wb$となる．

＜平衡状態＞：GL 方程式

問題 2

式(2)で，$\mathbf{A},\psi,\psi^*$に小さな変化$\delta\mathbf{A},\delta\psi,\delta\psi^*$を与えた時，$F_n-F_s$に起こる 1 次の変化を考え，それらの微係数をゼロとおく熱平衡の条件より，Maxwell の方程式,

$$rot(rot\mathbf{A})=\frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \tag{4}$$

および，GL 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}-\frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2\psi=a\psi-b|\psi|^2\psi \tag{5}$$

が得られる．ただし，は量子力学での電流を表す演算子で，

$$\mathbf{j}=\frac{\hbar e}{2mi}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}}-\frac{\partial\psi^*}{\partial\mathbf{r}}\psi\right)-\frac{2e^2}{mc}|\psi|^2\mathbf{A} \tag{6}$$

と表される．

問1.　式(2)より，式(4), (5)を導出せよ．

問2.　凝縮電子対の密度を$\rho$とし，移相（$\theta$）表示を用いると，$\psi=\rho^{1/2}\exp(i\theta)$と表される．今，凝縮対が速度 $\mathbf{v}_s$で動くことによって電流$\mathbf{j}$が流れるとすると，$\mathbf{j}=2e\rho\mathbf{v}_s$と表せる．これらの関係と電流を表す演算子（式(6)）を用いて，速度ベクトルの演算子として次式(7)を導け．

$$\mathbf{v}_s=\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial\theta}{\partial\mathbf{r}}-\frac{e}{mc}\mathbf{A} \tag{7}$$

また，これらを用いて，(3)式中の$\frac{1}{4m}\left|-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}}-\frac{2e}{c}\mathbf{A}\psi\right|^2$は確かに凝縮対電子の運動エネルギー$m\rho(\mathbf{v}_s)^2$となっていることを示せ.

（解）

$$j=\frac{\hbar e}{2mi}\left(\rho^{1/2}e^{-i\theta}\cdot\rho^{1/2}ie^{i\theta}\frac{\partial\theta}{\partial r}-\rho^{1/2}(-i)e^{-i\theta}\frac{\partial\theta}{\partial r}\cdot\rho^{1/2}e^{i\theta}\right)-\frac{2e^2}{mc}\rho A$$
$$=\frac{\hbar e}{2m}\left(2\rho\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)-\frac{2e^2}{mc}\rho A$$
$$=2e\rho\left(\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial\theta}{\partial r}-\frac{e}{mc}A\right)=2e\rho v_s$$

$$\frac{\hbar^2}{4m}\left|\rho^{1/2}ie^{i\theta}\frac{\partial\theta}{\partial r}-\frac{2ie}{\hbar c}A\rho^{1/2}e^{i\theta}\right|^2$$
$$=\frac{\hbar^2}{4m}\left|\frac{2m\rho^{1/2}ie^{i\theta}}{\hbar}\left(\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial\theta}{\partial r}-\frac{e}{mc}A\right)\right|^2$$
$$=m\rho v_s^2$$

問3.　GL 方程式（式(5)）を満たす$\phi$に対して自由エネルギー(3)式は，$\int d\mathbf{r}\left(-\frac{1}{2}b|\psi|^4+\frac{1}{8\pi}\mathbf{B}^2\right)$となることを示せ.

（解）

$$F_s-F_n=\int dr\left\{-a|\psi|^2+\frac{1}{2}b|\psi|^4+a\psi^+\psi-b|\psi|^2\psi^+\psi+\frac{1}{8\pi}(rotA)^2\right\}$$
$$=\int dr\left(-\frac{1}{2}b|\psi|^4+\frac{1}{8\pi}B^2\right)$$

GL 方程式を用いて，超伝導のコヒーレンス長さ$\xi$について考察してみよう.
今，超伝導体の左半分（x<0）に磁場が存在して，正常状態になっており，右半分（x>0）が超伝導状態になっているとする．オーダーパラメータ$\phi$は x<0 でゼロであり，$x>>\xi$で平衡値$(a/b)^{1/2}$に等しくなっている．磁場は$\phi$よりずっと急激に変化していると考え，$\psi\neq 0$の領域では$\mathbf{A}=0$とする.

＜コヒーレンス長ξ＞

問4.　GL 方程式において$\psi = \left(a/b\right)^{1/2} \cdot f$とおくと，x>0 の領域では，次の方程式(8)を満たすことを確認し，コヒーレンス長ξを求めよ．

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + f\left(1 - f^2\right) = 0 \tag{8}$$

（解）$-\frac{\hbar^2}{4m}\frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{a}{b}}f = a\sqrt{\frac{a}{b}}f - b\frac{a}{b}f^2\sqrt{\frac{a}{b}}f$となるので，

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\frac{d^2}{dx^2}f = af - af^3 = af\left(1-f\right) \Rightarrow \frac{\hbar^2}{4ma}\frac{d^2 f}{dx^2} + f\left(1-f\right) = 0$$

従って，$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4ma}}$

問5.　コヒーレンス長ξを求め，$x = 0$で$f = 0$，$x \to \infty$で$f = 1$であるような式(8)の解は$f = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}\right)$となることを示せ．

（解）

(8)式を積分すると，$-\xi^2\left(\frac{df}{dx}\right)^2 - f^2 + \frac{1}{2}f^4 = const = -\frac{1}{2} \Rightarrow \xi^2\left(\frac{df}{dx}\right)^2 = \frac{1}{2}\left(1-f^2\right)^2$

＜磁場侵入長λ＞

一方，式(7)の両辺の rot をとると

$$rot\left(\mathbf{v}_s\right) = -\frac{e}{mc}\mathbf{B} \tag{9}$$

これと$\mathbf{j} = 2e\rho\mathbf{v}_s$とを組み合わせて

$$rot\left(\mathbf{j}\right) = -\frac{2e^2\rho}{mc}\mathbf{B} = -\left(\frac{c}{4\pi\lambda^2}\right)\mathbf{B} \tag{10}$$

となる．この式(9)または式(10)を London 方程式と呼ぶ．(10)式と Maxwell の方程

式(4)とを組み合わせて，$rot(rot\mathbf{B}) = -\dfrac{\mathbf{B}}{\lambda^2}$ となり，これにベクトル解析の公式 $rot(rot\mathbf{B}) \equiv grad(div\mathbf{B}) - \nabla^2\mathbf{B} = -\nabla^2\mathbf{B}$ を用いて（$div\mathbf{B} = 0$ に注意），

$$\lambda^2\nabla^2\mathbf{B} = \mathbf{B} \tag{11}$$

が得られる.

問6.　$rot(rot\mathbf{B}) \equiv grad(div\mathbf{B}) - \nabla^2\mathbf{B}$ を示せ.

（解）

$$rotB = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \dfrac{\partial}{\partial x} & \dfrac{\partial}{\partial y} & \dfrac{\partial}{\partial z} \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = i\left(\frac{\partial}{\partial y}B_z - \frac{\partial}{\partial z}B_y\right) + j\left(\frac{\partial}{\partial z}B_x - \frac{\partial}{\partial x}B_z\right) + k\left(\frac{\partial}{\partial x}B_y - \frac{\partial}{\partial y}B_x\right)$$

$$rot(rotB) = i\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}B_y - \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_x - \frac{\partial^2}{\partial z^2}B_x + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial x}B_z\right) + j\begin{pmatrix} \dfrac{\partial}{\partial z}\dfrac{\partial}{\partial y}B_z - \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}B_y - \dfrac{\partial^2}{\partial x^2}B_y \\ +\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{\partial}{\partial y}B_x \end{pmatrix}$$

$$+k\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial z}B_x - \frac{\partial^2}{\partial x^2}B_z - \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_z + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial z}B_y\right)$$

$$= i\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}B_x + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}B_y + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial x}B_z - \frac{\partial^2}{\partial x^2}B_x - \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_x - \frac{\partial^2}{\partial z^2}B_x\right)$$

$$+j\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}B_x + \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_y + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial y}B_z - \frac{\partial^2}{\partial z^2}B_y - \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_y - \frac{\partial^2}{\partial x^2}B_y\right)$$

$$+k\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial z}B_x + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial z}B_y + \frac{\partial^2}{\partial z^2}B_z - \frac{\partial^2}{\partial x^2}B_z - \frac{\partial^2}{\partial y^2}B_z - \frac{\partial^2}{\partial z^2}B_z\right)$$

$$= grad(divB) - \nabla^2 B$$

式(11)を解くために，$yz$ 平面を表面として $x$>0 が超伝導体，$x$<0 が真空の状態で，$x$<0 での外部磁場は $z$ 軸方向にかかっていて大きさは $H_a$，すなわちベクトルポテンシャルとして $\mathbf{A} = (0, H_a x, 0)$ を考える. 従って, (11)式は $x$>0 で以下のようになる.

$$\lambda^2\left(d^2B_z/dx^2\right) = B_z \tag{12}$$

問7.　λ を求め，(12) 式の解が $B_z(x) = H_a \exp(-x/\lambda)$ で，それに伴う電流は $j_y(x) = \left(\frac{c}{4\pi\lambda}\right) H_a \exp(-x/\lambda)$ となることを示せ．ここで λ は磁場の侵入深さ（磁場侵入長）を表し，この電流が完全反磁性磁化率の原因となる．

（解）$\mathbf{j} = 2e\rho\mathbf{v}_s = n_s e v_s$ と(9)式から(10)式が求まるが，式変形に注意して，

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{8\pi e^2 \rho}} = \sqrt{\frac{mc^2 b}{8\pi e^2 a}}$$

また(10)式より，

$$rotj = \frac{\partial}{\partial x} j_y - \frac{\partial}{\partial y} j_x = \frac{\partial}{\partial x} j_y = B_z(x)\left(-\frac{c}{4\pi\lambda^2}\right) = -H_a \frac{c}{4\pi\lambda^2} e^{-x/\lambda}$$

これを $x$ について積分すれば $j_y(x)$ が得られる．

＜GL パラメータ＞

問8.　磁場侵入長 λ と問 5 で求めたコヒーレンス長 ξ との比，$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ は温度によらない量で，GL パラメータと呼ばれる．κ を $b$ を用いて表せ．また，熱力学的臨界磁場 $H_c$（式(2)）を用いて，次式が成り立つことを示せ．

$$2\pi\sqrt{2} H_c \xi \lambda = \phi_0 \equiv \frac{\pi\hbar c}{|e|} \tag{13}$$

ここで，$\phi_0$ は磁束量子である．

（解）λ と ξ より $\kappa = \lambda/\xi = \sqrt{\frac{m^2 c^2 b}{2\pi\hbar^2 e^2}}$，　（$b$ は温度に寄らない）

＜第二（上部）臨界磁場＞：第二種超伝導体

次に，第二臨界磁場 $H_{c2}$ について見てみよう．今，超伝導体のいたるところに磁場が侵入して超伝導が壊れている状況を考える．すなわち，いたるところで，$\psi = 0$，$B_z = H_a$（ただし，ベクトルポテンシャルは $\mathbf{A} = (0, H_a x, 0)$ とする）となっている．ここで，外部磁場 $H_a$ を次第に減少させていって，$H_{c2}$ になったところで

超伝導の小さな芽が導体中に現れる．この超伝導の核の位置を $x=0$ としてGL方程式(5)をたて，右辺第2項を無視すると，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+m\omega_c{}^2x^2\psi=a\psi \tag{14}$$

となる．ここで，等方的と考え，$x$ のみを考慮している．また，$\omega_c=|e|H_a/mc$ とおいている．これは，質量 $2m$，周波数 $\omega_c$ の調和振動子のエネルギーを決めるシュレディンガー方程式と同じ形をしている．

問9.　この方程式が，恒等的にゼロでなく，$x\to\pm\infty$ で有界な解は $a\geq\left(\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$ の時に得られ，$\psi(x)\propto\exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right)$ となることを示し，$H_{c2}$ が次式のようになることを示せ.

$$H_{c2}=\frac{2mca}{\hbar|e|}=\frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}=\sqrt{2}\kappa H_c \tag{15}$$

問10.　このことから，第1種超伝導体と第2種超伝導体の区別を $\kappa$ を用いて求め説明せよ.

（解）(15)式より，

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

$\sqrt{2}\kappa<1\Rightarrow H_{c2}<H_c$ ：第1種超伝導体　　　　ただし $H_c=\sqrt{\frac{4\pi a^2}{b}}$

第2種超伝導体はきたない超伝導体ではなく, GLパラメータ $\kappa>1/\sqrt{2}$ の場合に現れる本質的な超伝導である！