

超伝導

元素周期表(長周期型)

族 周期	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	1 H 水素															2 He ヘリウム		
2	3 Li リチウム	4 Be 0.026 ベリリウム											5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン
3	11 Na 22.99 ナトリウム	12 Mg ① マグネシウム											13 Al 1.175 アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン	16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン
4	19 K カリウム	20 Ca ① カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti 0.40 チタン	23 V 5.40 バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 0.850 亜鉛	31 Ga 1.083 ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン
5	37 Rb ルビジウム	38 Sr ① ストロンチウム	39 Y ① イットリウム	40 Zr 0.61 ジルコニウム	41 Nb 9.25 ニオブ	42 Mo 0.915 モリブデン	43 Tc 7.8 テクネチウム	44 Ru 0.49 ルテチウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd 0.517 カドミウム	49 In 3.408 インジウム	50 Sn 3.722 スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン
6	55 Cs ① セシウム	56 Ba ① バリウム	57 La ランタン	72 Hf 0.128 ハフニウム	73 Ta 4.47 タンタル	74 W 0.0154 タングステン	75 Re 1.697 レニウム	76 Os 0.66 オスミウム	77 Ir 0.1125 イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 4.154 水銀	81 Tl 2.38 タリウム	82 Pb 7.196 鉛	83 Bi ① ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン
7	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89 Ac アクチニウム															

ランタノイド	58 Ce ① セリウム	59 Pr プラセオジウム	60 Nd ネオジウム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユロピウム	64 Gd ガドリウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イットリウム	71 Lu 0.1 ルテチウム
アクチノイド	90 Th 1.38 トリウム	91 Pa 1.4 プロトアクチニウム	92 U ① ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am 0.79 アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es エーレンバウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデレビウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム

元素の超伝導

■：超伝導元素 ▣：磁氣的(超伝導を示さない) ①：薄膜にすると超伝導 ②：圧力下で超伝導

<超伝導の簡単な考察①>

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、

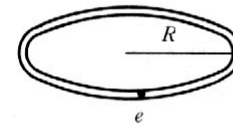
$$p = \frac{\hbar}{R} N \quad \text{と量子化され、従って、磁束} \phi \text{は} \quad \phi = \frac{\hbar c}{-e} N = \phi_0 N$$

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

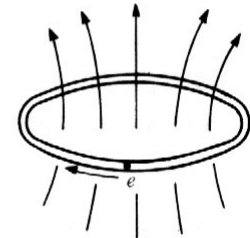
後に、電子はクーパー対という2つの電子対に凝縮することが明らかになり、磁束量子 ϕ_0 は $\phi_0 = \frac{\hbar c}{-2e} = 2 \times 10^{-15} \text{ Wb}$

であることが、理論的にも実験的にも明らかになる。

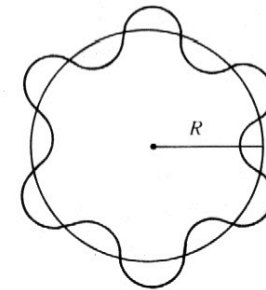
(a) $\phi = 0$



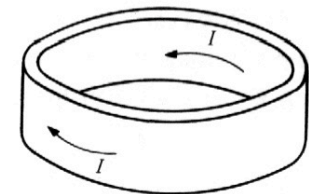
(b) $\phi = \pi R^2 B$



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

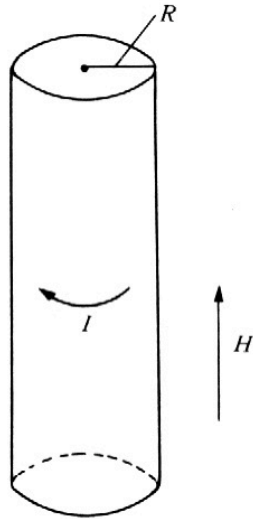


ボーアの量子条件
($\lambda N = 2\pi R$, λ は波長, N は整数)



↑ H
超伝導体シリンダー

<超伝導の簡単な考察②>



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）．

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

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，そのままの状態を温度を下げ，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．

超伝導のGinzburg-Landau理論

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

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>

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

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

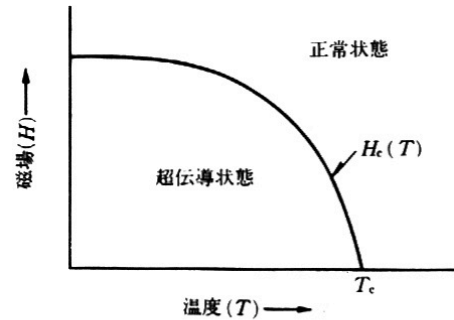
$$-\frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} - \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = a\psi - b|\psi|^2\psi \quad : \text{GL方程式}$$

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

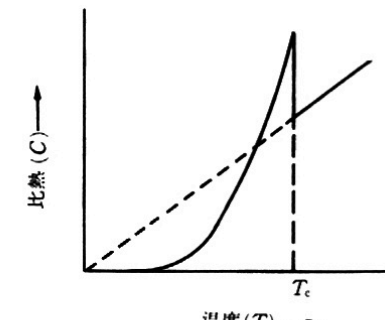
$$\sqrt{2}\kappa > 1 \Rightarrow H_{c2} > H_c \quad : \text{第2種超伝導体}$$

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

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



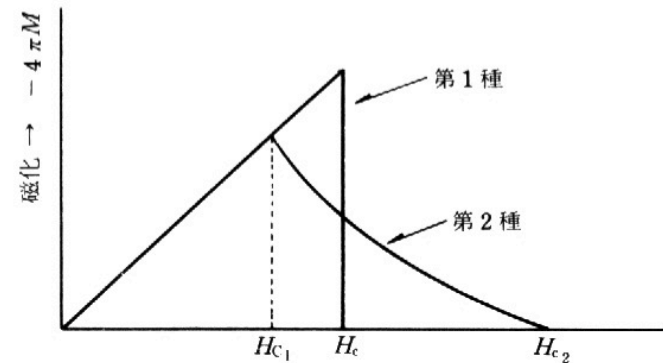
超伝導体の磁場と温度の関係 (相図)



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)

超伝導のBCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) 理論

電子対 (クーパー対) 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

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

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

<位相表示> N^* : 平均, n : ゆらぎ

$$\phi_\theta = \sqrt{\frac{1}{\Delta N}} \sum_{-\Delta N/2 < n < \Delta N/2} e^{in\theta} \phi(N^* + n) \quad \theta = \left(\frac{2\pi}{\Delta N}\right)l, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{1}{2}\Delta N$$

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

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

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

<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 $B_k = a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow}$, $B_k^+ = a_{-k\downarrow}^+ a_{k\uparrow}^+$

$$\text{フェルミガス状態: } \phi_F = \prod_{k < k_F} B_k^+ \phi_V \quad (\phi_V \text{は真空状態を表す})$$

BCS理論では、超伝導状態（BCS状態）として

$$\phi_\theta = \prod_k \left(u_k + \exp(i\theta) v_k B_k^+ \right) \phi_v \quad u_k^2 + v_k^2 = 1 \quad u_k = \begin{cases} 0 & (k \ll k_F) \\ 1 & (k \gg k_F) \end{cases} \quad v_k = \begin{cases} 1 & (k \ll k_F) \\ 0 & (k \gg k_F) \end{cases}$$

$$B_k^+ = a_{-k\downarrow}^+ a_{k\uparrow}^+ \quad B_k = a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow}$$

このモデルでは、ハミルトニアンとして粒子の数の変化も考慮した次式を採用

$$\mathfrak{H} = \sum_{k,\sigma} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{k_1-k_2=k_3-k_4} ' \cdot \sum ' a_{k_1\uparrow}^+ a_{-k_2\downarrow}^+ a_{-k_4\downarrow} a_{k_3\uparrow}$$

g は電子間に働くフォノン引力とクーロン反発力の差を表す！

(フォノンを媒介にした引力モデルはFrölichによって提唱された)

$$\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{フォノンのエネルギー} \quad \hbar\omega_0 \quad |\xi_k| \leq \hbar\omega_0 \quad \sum ' \quad \text{引力がフェルミ面近くの電子にだけ働く}$$

$|\xi_k| \leq \hbar\omega_0$ の領域のみの和

で挟み込んで積分しエネルギー平均値を求める際に、 $k_1 = k_2, k_3 = k_4$ だけが寄与する

超伝導状態と常伝導状態（こちらが基準）のエネルギー差

$$\Delta\Omega = \sum_{k>k_F} ' 2\xi_k v_k^2 + \sum_{k<k_F} ' 2|\xi_k| u_k^2 - \frac{g}{V} \sum_k ' \sum_l ' u_k v_k u_l v_l$$

凝縮電子対（クーパー対）を壊すエネルギー， 2Δ

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_k \langle \phi_\theta | a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow} | \phi_\theta \rangle = \frac{g}{V} \exp(i\theta) \sum_k u_k v_k$$

BCSモデルの熱平衡状態の条件を求める： $\partial\Delta\Omega/\partial v_k = 0$ ($u_k = \sqrt{1-v_k^2}$)

$$\frac{\partial}{\partial v_k} (u_k v_k) = \frac{\partial}{\partial v_k} (v_k \sqrt{1-v_k^2}) = \sqrt{1-v_k^2} + \frac{1}{2}(-2v_k) \frac{1}{\sqrt{1-v_k^2}} v_k = \frac{1-2v_k^2}{\sqrt{1-v_k^2}} \quad 0 = \frac{\partial}{\partial v_k} \Delta\Omega = 4\xi_k v_k - 2|\Delta|(1-2v_k^2)(1-v_k^2)^{-1/2}$$

$$2\xi_k u_k v_k - |\Delta|(u_k^2 - v_k^2) = 0$$

$\xi_k \rightarrow +\infty$ の時に $v_k \rightarrow 0$ となる解は

$$1 = \frac{g}{V} \sum_k \frac{1}{2(\xi_k^2 + |\Delta|^2)^{1/2}}$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right) \quad \left(E_k = (\xi_k^2 + |\Delta|^2)^{1/2} \right)$$

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right) \quad u_k v_k = \frac{|\Delta|}{2E_k}$$

これが解を持つためには， $g>0$ で引力が勝らなければならない

$|\Delta| \ll \hbar\omega_0$ $gN_F \ll 1$ (弱結合近似)

$$1 = gN_F \int_{-\hbar\omega_0}^{\hbar\omega_0} \frac{d\xi}{2(\xi^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} = gN_F \int_0^{\hbar\omega_0} \frac{d\xi}{(\xi^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} \quad |\Delta| = 2\hbar\omega_0 \exp\left(-\frac{1}{gN_F}\right)$$

$$\sum_k \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k_F^2) \int dk = gN_F \ln \left[\left(\frac{\hbar\omega_0}{|\Delta|} \right) + \left\{ \left(\frac{\hbar\omega_0}{|\Delta|} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \approx gN_F \ln \left(\frac{2\hbar\omega_0}{|\Delta|} \right)$$

BCSモデルのハミルトニアン (平均場近似)

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

Bogoliubov変換を用いた平均場近似の範囲でのBCS理論の一般化

$$a_{k\uparrow} = u_k \alpha_{k\uparrow} - v_k e^{i\theta} \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \quad a_{k\downarrow} = u_k \alpha_{k\downarrow} + v_k e^{i\theta} \alpha_{-k\uparrow}^\dagger$$

$$\mathfrak{S}_m = \Omega_0 + \sum_k E_k \left(\alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} + \alpha_{k\downarrow}^\dagger \alpha_{k\downarrow} \right) \quad \left(\Omega_0 = \sum_k 2\xi_k v_k^2 - \sum_k 2u_k v_k |\Delta| + \frac{V}{g} |\Delta|^2 \right)$$

ここで、 $\alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma}$ の固有値は0,1であり、 (k,σ) 状態にある準粒子 (ボゴロン) の数を表し、
 $\left(E_k = (\xi_k^2 + |\Delta|^2)^{1/2} \right)$ はこの準粒子のエネルギーを表す!

$$a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow} = e^{i\theta} u_k v_k \left(1 - \alpha_{k\uparrow}^\dagger \alpha_{k\uparrow} - \alpha_{-k\downarrow}^\dagger \alpha_{-k\downarrow} \right)$$

絶対零度では $\alpha_{k\sigma}^\dagger \alpha_{k\sigma}$ の期待値 (準粒子の個数) はゼロ $\langle \phi_\theta | a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow} | \phi_\theta \rangle = e^{i\theta} u_k v_k$

絶対零度のエネルギーギャップ $\Delta_0 = \frac{g}{V} \sum_k \frac{|\Delta|}{2E_k} e^{i\theta}$

$\alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k\sigma}$ の期待値 $\langle \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k\sigma} \rangle$ が Fermi 分布関数

$$f(E_k) = \left\{ \exp(E_k / k_B T) + 1 \right\}^{-1} \quad \text{に従う}$$

有限温度でギャップを決める方程式は

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_k \frac{\Delta}{2E_k} \{1 - 2f(E_k)\}$$

$T \rightarrow T_c$ で $|\Delta| \rightarrow 0$ として

$$T_c = \frac{2\gamma\hbar\omega_0}{\pi k_B} \exp\left(-\frac{1}{gN_F}\right)$$

$$|\Delta| = 2\hbar\omega_0 \exp\left(-\frac{1}{gN_F}\right)$$

$$2|\Delta_0| = \frac{2\pi}{\gamma} k_B T_c \approx 3.5 k_B T_c$$

