

超伝導の基礎

はじめに

このテキストは CERN Accelerator School のために書かれたテキスト [1] を参考にしています。主に加速器の超伝導電磁石の開発に携わる人に向けて書かれたものです。超伝導の発展の歴史、現象論 (London の理論, GL 理論), BCS 理論の初歩, Aharonov-Bohm 効果, Josephson 効果について入門的な内容を書きました。BCS 理論については場の量子論を用いた議論はしていません。式の導出について不明な部分は、参考書、例えば [2] 等で確認して下さい。興味のある箇所があれば、教科書等で理解を深めて頂ければと思います。

1 導入 [1]

超伝導は 1911 年にオランダの物理学者、H. Kamerlingh Onnes によって発見された [3]。これは彼がヘリウムの液化に成功して3年後のことであった。Onnes は低温下の金属の電気伝導を研究している時に、ちょうど液体ヘリウムの沸点で水銀サンプルの抵抗が測定限界以下に減少したことに気がついた。その時の測定値を図 1 に示す [3]。Onnes は、この全く予期しなかった現象を「超伝導」(Superconductivity) と名付けた。この名称は今日まで使用されている。この転移が起こる温度は、臨界温度 T_c と呼ばれる。超伝導状態はさまざまな物質で観測されているが、意外なことに、常温で良導体である銅、銀や金といった金属では、非常に高い圧力を加えない限り、超伝導状態に転移しない。このことは図 2 に示されている。図 2 は銅、スズ (左図)、及び高温超伝導体である $YBa_2Cu_3O_7$ (右図) の抵抗率を温度の関数として示したものである。表 1 は、いくつかの重要な超伝導体のゼロ磁場での臨界温度と臨界磁場の一覧である。

Onnes は簡易的な抵抗測定では無限の伝導度を証明するには感度が足りないことが分かっていた。

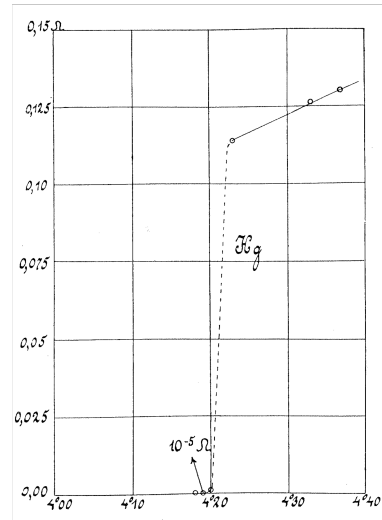


図 1: Onnes による世界初の超伝導の測定データ [3]

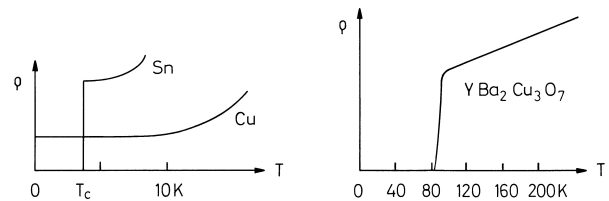


図 2: 銅、スズ及び $YBa_2Cu_3O_7$ の極低温における抵抗値 [1]。

た。そこで、より良い方法を編み出した。それはリング内に誘導電流を発生し、生成された磁場の減衰率を決定する方法である。この実験方法の概略図を図 3 に示す。棒磁石を常伝導リングの内に挿入し、 T_c 以下に冷却された後に取り除く。この時に発生する誘導電流は以下のように指数関数的に減衰するであろう。

$$I(t) = I(0) \exp(-t/\tau) \quad (1.1)$$

時定数はインダクタンスと抵抗の比、 $\tau = L/R$ となる。常伝導の金属リングの場合、この時定数は $100 \mu s$ のオーダーである。しかしながら、超伝導リングの場合、 10^5 年と計測された。即ち抵抗は少なくとも銅に比べてオーダー 15 以下で、抵抗がゼロの場合と区別は出来ない。これを応用した例が、短絡回路モードでの磁気共鳴イメージング (MRI)

表 1: 一般的な物質の臨界温度 (単位:K) と臨界磁場 (単位:T) [4]. 臨界温度は以下磁場が零のときの値. 臨界磁場は Ti~Nb は温度 $T = 0\text{ K}$ の場合, NbTi~Nb₃Al は温度 $T = 4.2\text{ K}$ における上部臨界磁場の値.

Material	Ti	Al	Hg	Sn	Pb	Nb	NbTi	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Al
T_c [K]	0.39	1.18	4.15	3.7	7.2	9.29	9.5	18.3	18.9
H_c [T]	0.0056	0.0099	0.0412	0.0309	0.0803	0.1950	11.5	22	32

のためのソレノイドコイルの運転である. そのでは $3 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ といった非常に長い減衰率が得られている.

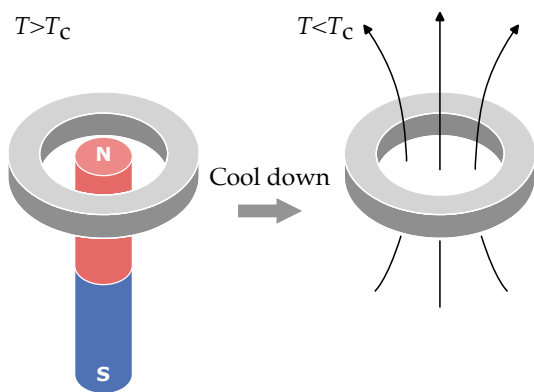


図 3: 電流の減衰を測定するための超伝導リング内での永久電流の誘導方法. 棒磁石を常伝導状態のリング内に挿入 (左図). 温度を T_c 以下に冷却し, リングを超伝導状態にした後, 棒磁石を取り除く (右図).

超伝導と磁場との間には深い関係がある. Meissner と Ochsenfeld は 1933 年に鉛のような超伝導物質は T_c 以下に冷却されると, その内部の弱い磁場を完全に排除する一方で, 強い磁場内では超伝導状態が破れ, 常伝導状態に転移することを見出した [5]. T_c 以下になると, 自然に磁場が排除される現象は Maxwell 方程式では説明できず, 非古典的現象であることが分かった. その二年後, ロンドン兄弟 (H. and F. London) は Meissner-Ochsenfeld 効果の現象論的な説明を与える方程式を提案したが [6, 7], London 方程式の正当性は曖昧のままであった.

しかし, 1957 年に発表された Bardeen, Cooper, Schrieffer による超伝導の理論によりこれは正当化された [8]. BCS 理論はこの興味深い現象の理解

に革命をもたらした. これは超伝導電流は単独の電子によって引き起こされるのではなく, Cooper 対と呼ばれる互いに反対の向きの運動量とスピンを持つ電子のペアによって輸送されるのである. すべてのペアは一つの量子状態, BCS 基底状態に入り, そのエネルギーは, エネルギーギャップによって単一電子の量子状態から, 分離される. BCS 理論は, エネルギーギャップの温度依存性や臨界温度との関係, 磁束の量子化, 量子干渉現象の存在など, この理論によって, 予測または示唆された現象の多くが実験によって確認され, また実用化もされている.

超伝導の実用性に関して重要な出来事は, 磁力線に対する反応の異なる二種類の超伝導体があることが発見されたことである. 鉛, 水銀, 亜鉛, アルミニウムのような元素は**第 I 種超伝導体**と呼ばれる. それらのバルク材料内には磁場が侵入できない. さらに, 印加磁場が (温度の関数である) **臨界磁場**, H_c より低ければ超伝導状態にある. 鉛-インジウム, ニオブ-チタン, ニオブ-ズなどの超伝導合金やニオブ元素はすべて, **第 II 種超伝導体**に属する. これらの物質は, H_{c1} と H_{c2} という 2 つの臨界磁場によって特徴付けられる. H_{c1} 以下では, 磁場を完全に排除するマイスナー相にあり, $H_{c1} < H < H_{c2}$ の範囲では, 磁場が磁束管の形でバルク材料に侵入出来る混合相の状態となっている. Ginzburg-Landau 理論 [9] は, この 2 種類の違いに理論的な根拠を与えている. 1960 年頃, Gorkov [10] は現象論的な Ginzburg-Landau 理論が BCS 理論の極限的な場合であることを示した.

Abrikosov [11] は, 第 II 種超伝導体の磁束管が三角形に配列することを予言した. これは Es-smann と Träuble [12] による磁気装飾法 (Bitter

法)¹と呼ばれる美しい実験で確認された。

1962年, Josephson [13] は, 薄い絶縁層で隔てられた2つの超伝導体の系における量子論的トンネル効果を研究し, **ジョセフソン接合**のような特異で興味深い性質を予言した。それは微小磁場に対して超高感度な超伝導干渉装置 (SQUID) への道を開いた。

2 Meissner-Ochsenfeld 効果と現象論

2.1 Meissner-Ochsenfeld 効果

超伝導の特徴として電気抵抗が零であることその他に, マイスナー効果がある。マイスナー効果は超伝導体内への磁束の侵入を遮蔽する現象である (完全反磁性)。完全反磁性は完全導体でも発生しうるが, 超伝導体とは決定的に異なる点がある。その違いについて, 簡単な思考実験で紹介する [2]。

完全導体 まず, 完全導体の振舞いを示す。ここで説明する完全導体は, $T < T_c$ で完全導体 (電気抵抗, $R = 0$) になると仮定する。図 4-a に示すように, 最初に磁場を印加していない状態で常温 ($T > T_c$) から低温 ($T < T_c$) まで冷す。ここでこの金属は完全導体となる。この状態で外部磁場 $|\vec{H}| > 0$ を印加すると, レンツの法則により, 導体内部で $\vec{H} = 0$ を保つように遮蔽電流 \vec{j} が円柱表面に流れる。この状態から $\vec{H} = 0$ にすると, 導体内部磁場は $\vec{H} = 0$ のままとする。

次に, 温度が $T > T_c$ の時に有限の外部磁場を印加する ($\vec{H} \neq 0$, 図 4-b)。この時, 導体内は \vec{H} となる。この状態から温度を $T < T_c$ の状態まで変化させると, 導体内部磁場 \vec{H} は保たれる。さらに外部磁場を $\vec{H} = 0$ に変化させると, レンツの法則により, 導体内部磁場を保つように導体表面に電流が流れる。したがって, 棒磁石のようになる。即ち, 完全導体の場合, 磁場を印加する過程によって, \vec{H}, T が同じでも導体内部の状態が異なる。

¹磁性体粉末を超伝導表面に散布すると, 磁場は常伝導領域に集中しているため, 磁性体粉末はその部分に集まる。それを電子顕微鏡で観察する。

これを式で表わすと次のようになる。オームの法則は電流密度 \vec{j} と電場 \vec{E} を用いて

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.1)$$

と表わされる。 σ は電気伝導率で,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.2)$$

の関係にある抵抗率を 0 とすると, $\sigma \rightarrow \infty$ となる。この時, 式 (2.1) の \vec{j} が有限であるためには,

$$\vec{E} = 0 \quad (2.3)$$

でなければならない。式 (2.3) を電磁誘導を記述する Maxwell 方程式 (E.4) に代入すると,

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.4)$$

を得る。即ち, 完全導体内では古典電磁気学的に内部磁場は時間的に変化しない。

超伝導導体 図 4-c のように, $T > T_c$ において零磁場状態にある円筒の超伝導体を T_c まで冷す。ここで磁場 $\vec{H} \neq 0$ を印加すると, 完全導体の時と同様に円柱表面に遮蔽電流 j が流れる。このまま磁場を零磁場にすると, 遮蔽電流は消失し, 元の状態に戻る。また, 図 4-d のように, $T > T_c$ において磁場 \vec{H} を印加してから, T_c 以下まで冷す。そうすると, T_c になった瞬間に遮蔽電流 \vec{j} が流れて, 導体内の磁場は零となる。この状態から $\vec{H} = 0$ にすると, 遮蔽電流は消失する。これは完全導体の場合 (b) の最終状態とは異なる。即ち, 超伝導体の場合, 磁場を印加する過程によらず, 超伝導体内は磁場が零となるように遮蔽される。これは **Meissner-Ochsenfeld 効果** と呼ばれる。またこのことは式 (2.4) に

$$\vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

というより厳しい制限を課す。

相図 (T, B) での動きを図 5 に示す。横軸は温度, 縦軸は外部磁場を表わしている。 $B_c(T)$ の曲線より外側は常伝導相であり, また内側の (灰色で塗り

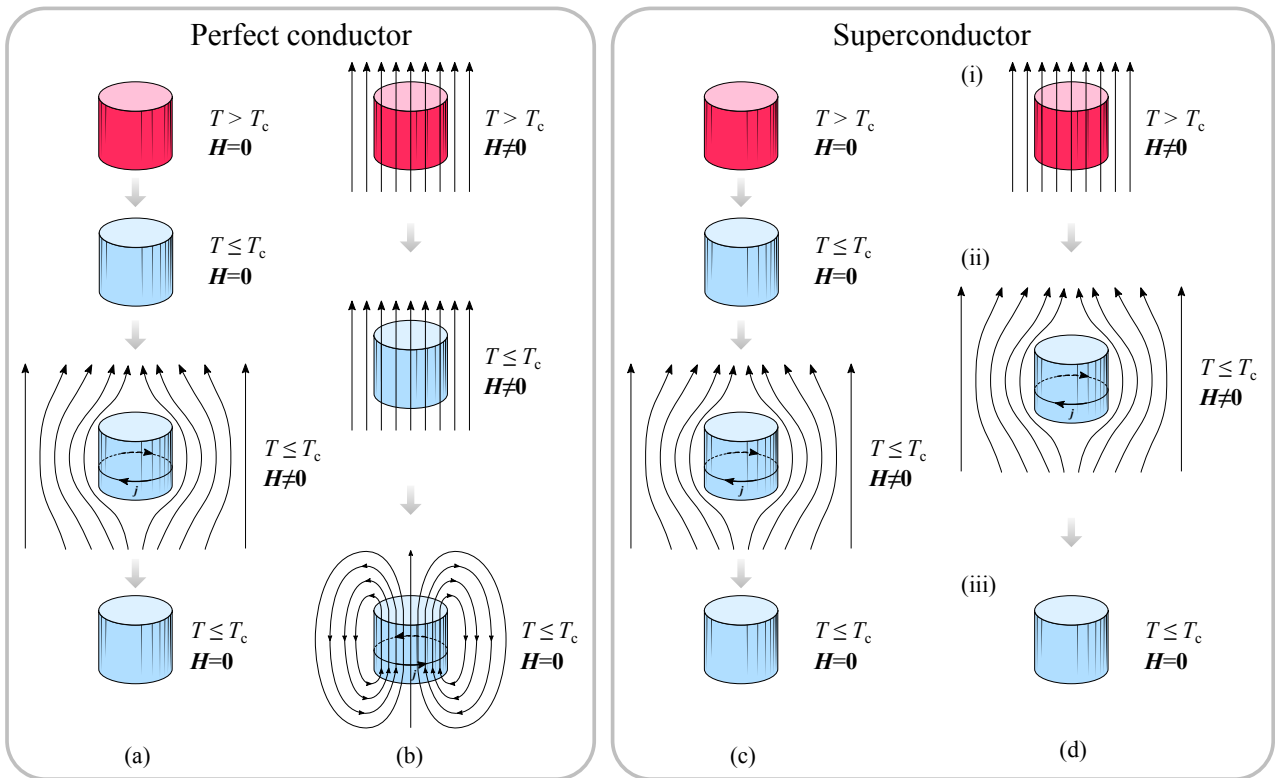


図 4: 完全導体 (左枠内) と超伝導体の違い (右枠内).

つぶされた) 領域は超伝導相にあり, Meissner 効果により超伝導体内は磁気遮蔽されて磁場は零となっている. 図 5 の (i)~(iii) は図 4 (d) に記した状態 (i)~(iii) に相当する. ここで磁場を (iii) から (ii) に矢印に沿って印加した場合と磁場を印加した状態で温度を常伝導相の (i) から (ii) に減少させた場合は相図上で同じ位置となる. このことは, 超伝導は単に電気抵抗が消失する現象ではないことを示している.

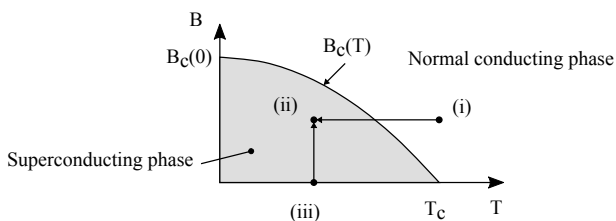


図 5: T-B 相図

Meissner 効果により, 過去の励磁の履歴とは無関係に外部磁場と温度によって状態が一義的に決まることが分かる. これは超伝導状態は熱力学に

おける一つの相であることを意味している. 例えば, 水の例を取ると圧力と温度が決まれば, その履歴によらず, 固体相, 液体相 もしくは気体相などの相になるのか一義的に決まる. 同様に, 温度, T と外部磁場, H (物質によっては圧力も関係する) の大きさが決まれば, (T, H) の履歴によらず, 超伝導相か常伝導相か決まるのである. このことは超伝導の現象論に熱力学が適用可能ということを示している.

図 5 に示した $H_c(T)$ は経験的に以下の式で記述出来る.

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

ここで, H_c は臨界磁場であり, $H_c(0)$ は絶対零度における臨界磁場である. この経験則は臨界磁場のパラボリック則と呼ばれている.

2.2 London 方程式 [2]

最初に Meissner-Ochsenfeld 効果を巧みに説明したのは Heinz と Fritz の London 兄弟であった。彼等は超伝導状態における全電流 \vec{j} が以下のように超伝導電流 \vec{j}_s , 常伝導電流 \vec{j}_n から構成されると考えて,

$$\vec{j} = \vec{j}_s + \vec{j}_n \quad (2.7)$$

と仮定した。超伝導電流を担う超電子は摩擦を受けない。そうすると、電場 \vec{E} 内での運動方程式は以下のように表わされる。

$$m^* \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} = e^* \vec{E} \quad (2.8)$$

ここで, m^* , e^* , および v_s はそれぞれ超伝導電子の質量, 電荷, および速度である。超伝導電流密度は

$$\vec{j}_s = e^* n_s \vec{v}_s \quad (2.9)$$

と表わされる。ここで, n_s は超伝導電子の数密度である。式 (2.8) と (2.9) より,

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \vec{E}, \quad (2.10)$$

$$\Lambda \equiv \frac{m^*}{n_s e^{*2}} \quad (2.11)$$

となる。これは**加速方程式**と呼ばれる。式 (2.10) の両辺に $\vec{\nabla} \times$ を作用させると,

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (2.12)$$

となる。ここで Maxwell 方程式 (E.1),

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.13)$$

を代入すると,

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.14)$$

となり, 整理すると,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B}) = 0 \quad (2.15)$$

が得られる。よって, 上記の括弧内は定数でなければならない。ここまでは電子を摩擦無しの加速に対して適用される古典電磁気学と全く同じである。例えば加速器の真空中を飛行する電子の運動がこれに対応する。London 兄弟はここで Meissner 効果が表われるために, その定数を 0 とおいた。即ち,

$$\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} = \vec{0}, \quad (2.16)$$

となり, 式 (2.15) により, ある時刻で式 (2.16) が成り立てば, すべて時刻でこの式が成立する。これは **London 方程式** と呼ばれる。ただし, この仮定は古典物理学の範囲では正しくない。例えば, 通常の金属は電場が無ければ電流密度は消滅し, 静磁界が印加されているかどうかは重要ではない。しかし, 第 I 種超伝導体にはこの式 (2.16) が適用可能である。

次に Maxwell 方程式 (E.2) において,

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0 \quad (2.17)$$

$$\vec{H} = \vec{B} / \mu_0 \quad (2.18)$$

とすると, 以下の式が得られる。

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s \quad (2.19)$$

この式に $\vec{\nabla} \times$ を作用すると,

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{j}_s \quad (2.20)$$

となる。ここでベクトル解析の公式 (E.3) を用いると,

$$-\nabla^2 \vec{B} - \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{j}_s = 0 \quad (2.21)$$

となる。上式を London 方程式 (2.16) に代入すると,

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{\mu_0}{\Lambda} \vec{B} = \vec{0} \quad (2.22)$$

が得られる。ここで,

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}} \quad (2.23)$$

と置くと,

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = \vec{0} \quad (2.24)$$

となる. ここで λ_L は **London の磁場侵入深さ**, **London's penetration depth** と呼ぶ. これは長さのディメンションを持っている. また, 式 (2.24) は常伝導では正しい方程式ではない.

この式を簡単な例で調べるため, $x < 0$ の空間は真空中で, $x \geq 0$ の空間は半無限の超伝導体で占められており, 一様な外部磁場が印加されている場合について考える (図 6). この場合は一次元の問題になって, 式 (2.24) は以下のように表わされる.

$$\frac{d^2 B_y(x)}{dx^2} - \frac{1}{\lambda_L^2} B_y(x) = 0. \quad (2.25)$$

境界条件は, $x \rightarrow \infty$ で $B = 0$, $x = 0$ において (連続性により) $B = B_y$ なので, この方程式を解くと

$$B_y(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad (2.26)$$

が得られる. この式は磁束密度は超伝導体内で突然零になるわけではなく, ある程度侵入し, それは境界面からの距離の指数関数で減少することを表わしている (図 7). 典型的な侵入深さは非常に浅く, 20~50 nm である. よって実質的には超伝導体内では磁束密度は零と考えてよい. これが Meissner-Ochsenfeld 効果である.

BCS 理論によると, 超伝導電子の運び手は 1 つの電子ではなく, 対となった 2 つの電子 (Cooper 対) であり, その密度は $n_c = n_s/2$ である. また, 質量, 電荷は, $m_c = 2m_e$, $e_c = 2e$ なので, これらを式 (2.23) に代入するとわかるように, 単一電子と Cooper 対の侵入深さは同じである.

次に, 式 (2.19) に式 (2.26) を代入して, 電流密度 j_s について解くと,

$$\begin{aligned} j_s(x) = j_z(x) &= -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB(x)}{dx} \\ &= -\frac{1}{\mu_0} \frac{d}{dx} \left[B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \right] \\ &= \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_L} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

となる. 超伝導電流も境界面から厚さ λ_L の層内を境界面と平行で且つ磁場に垂直な方向 (図 6 の紙面に垂直な方向) に生じることを表わしている.

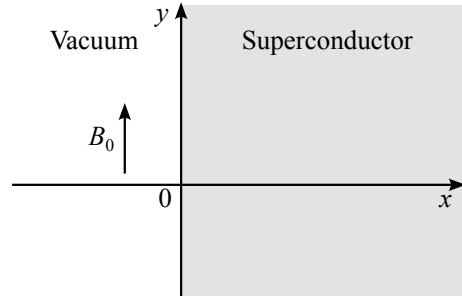


図 6: 半無限超伝導体

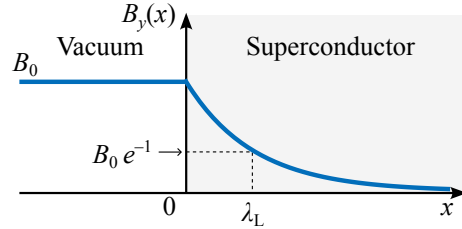


図 7: 半無限超伝導体内の磁場分布

第 I 種超伝導体の場合, 磁場を許容できるのは薄い表層だけである. このことから電流も薄い層に限定されることになる. 内部電流はバルクの中に磁場を発生するので許容されない. 鉛製の円柱の軸に平行な外部磁場によって誘起される磁場と電流を図 8(左) に示す. もし電流を鉛のワイヤーに流すと, 興味深い現象が起きる. 電流は薄い約 20 nm の層にだけに流れ, そして, ワイヤー内を流れる正味の電流は小さい図 8(右). これは第 I 種超伝導体が超伝導コイルに適していないことの, 第一の示唆である.

侵入深さは BCS 理論の計算によると温度依存をもつ. 臨界温度に近づくと, 超伝導電子密度は零になるので, λ_L は無限大となる (図 9). すなわち,

$$\lambda_L \rightarrow \infty \quad \text{for} \quad T \rightarrow T_c. \quad (2.28)$$

無限の侵入深さは磁場が物質内で減衰しないことを意味している. 磁場中に置かれた常伝導体内では磁場は減衰しないことと同様である.

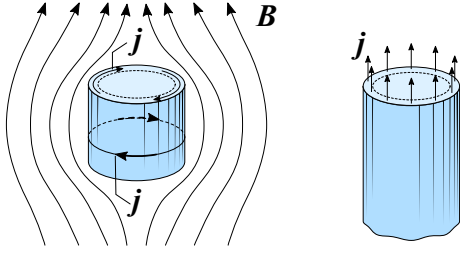


図 8: 円柱状の超伝導体の軸と平行に外部磁場が印加された時の遮蔽電流(左図)と第I種超伝導体から作られたワイヤ内を流れる輸送電流(右図). 点線の外側の層を電流は流れる.

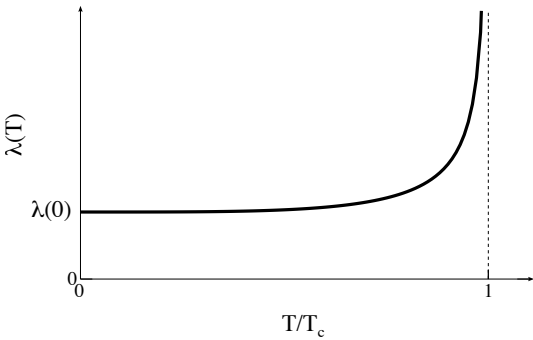


図 9: ロンドン侵入深さの温度依存性

2.3 Pippard 方程式 [2, 14]

Pippard はスズ (Sn) の単結晶にインジウム (In) を添加すると, 侵入深さ (λ_0) がある濃度から増大することを発見した. 図 10 が Pippard による測定結果で, 電子の平均自由行程 (l) を関数として測定された侵入深さ (λ_0) を, In の添加率 (0~3%) が異なる 6 種類の Sn 単結晶のサンプルについてプロットしている. 不純物は電子を散乱するので添加率を増やすと, l は短くなる. l が減少すると, λ_0 が約 2 倍に増大しているのがわかる. London 理論では侵入深さ (λ_L) は超伝導電子密度 n_s と $\lambda_L \propto n_s^{-1/2}$ の関係にあり, また, $n_s \propto (1-T/T_c)^4$ の関係があるため, λ_L は T/T_c に依存する. 一方で, この測定条件では臨界磁場や臨界温度 (T_c) はほとんど変化していない (In 添加による T_c の変化は約 3% 程度). したがって n_s もほとんど変化しておらず, London 理論では侵入深さがこのように増大することは説明出来ない. そこで, 彼は超伝導電子のコヒーレント長 ξ_0 を取り入れた理論を提唱した [15].

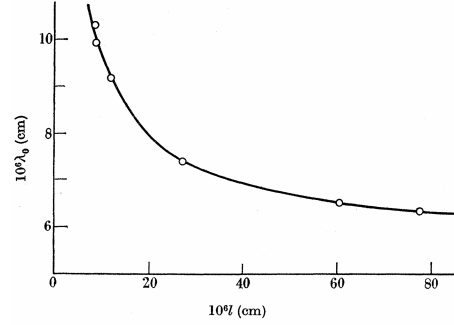


FIGURE 1. Variation of λ_0 with l .

図 10: Pippard による侵入深さ, λ_0 の測定結果. 横軸は電子の平均自由行程, l [15].

まず始めに, London 方程式 (2.16) をベクトルポテンシャルで表記する. このために, Maxwell 方程式を Lorentz ゲージにおける電磁ポテンシャル, $(\vec{A}_L(\vec{r}, t), \phi_L(\vec{r}, t))$ を用いて書き直す. これは,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}_L(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi_L(\vec{r}, t), \quad (2.29)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}_L(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{A}_L(\vec{r}, t) = -\mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (2.31)$$

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \phi_L(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(\vec{r}, t), \quad (2.32)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}_L(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi_L(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad (2.33)$$

で表わされる. London 方程式 (2.16) に式 (2.30) を代入すると,

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}_s(\vec{r}, t) + \frac{1}{\Lambda} \vec{\nabla} \times \vec{A}_L(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.34)$$

となる. 上式を整理すると,

$$\vec{\nabla} \times \left(\vec{j}_s(\vec{r}, t) + \frac{1}{\Lambda} \vec{A}_L(\vec{r}, t) \right) = 0 \quad (2.35)$$

と書き表わせる. よって上式は以下の式と同じである.

$$\vec{j}_s(\vec{r}, t) + \frac{1}{\Lambda} \vec{A}_L(\vec{r}, t) = \nabla \phi(\vec{r}, t) \quad (2.36)$$

ここで, $\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) - \Lambda \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t)$ と置いて, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ を式 (2.36) に代入すると,

$$\vec{j}_s(\vec{r}, t) + \frac{1}{\Lambda} \left(\vec{A}'_L(\vec{r}, t) + \Lambda \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) \right) = \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) \quad (2.37)$$

となる. そうすると, 上式の $\vec{\nabla} \phi$ は消去できて, A' を A に改めて書き直すと,

$$\vec{j}_s(\vec{r}, t) + \frac{1}{\Lambda} \vec{A}_L(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.38)$$

が得られる. これが London 方程式のベクトルポテンシャル表記である.

London 理論では, 超伝導電子はある点 \vec{r} でのベクトルポテンシャル, $\vec{A}(\vec{r})$ を受けるが, Pippard は超伝導電子は ξ_0 の範囲のベクトルポテンシャルを受けるとした. 彼は異常表皮効果の類推からこの方法を見いだした.

異常表皮効果について少し説明する. 通常の表皮効果は金属の任意の点における電流密度は, 同じ点における電場の値によって完全に決定されることが暗黙のうちに仮定されている. つまり伝導電子の自由行程が電界の有効侵入深さに比べて十分に短いということである. この条件は, 温度が十分に高ければ満たされるが, 低温ではこの仮定が成り立たなくなる. 異常表皮効果はこのような条件で生じる表皮効果である.

低温では電気抵抗は小さくなるので, 交流伝導率 (リアクタンス) は増加する. そうすると古典的な表皮深さは減少するが, 電子の自由行程は長くなる. 電子は平均自由行程の範囲内で跳ね回るので, 金属内の任意の点における電流密度は, 電子が局在する体積にわたり平均化された電界としてとらえる必要がある. これを考慮に入れた位置 \vec{r} での電流密度 $\vec{j}(\vec{r})$ は以下のように Reuter と Sondheimer によって定式化されている [16, 17].

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{3\sigma}{4\pi l} \int \frac{\vec{\rho}(\vec{\rho} \cdot \vec{E}(\vec{r}'))}{\rho^4} \exp\left(-\frac{\rho}{l}\right) d^3\vec{r}' \quad (2.39)$$

ここで, $\vec{E}(\vec{r})$ は位置 \vec{r} での電場, l は電子の平均自由行程, $\vec{\rho}$ は \vec{r} から見た位置ベクトル, $\vec{\rho} = \vec{r}' - \vec{r}$ である.

この式を分かりやすいように以下のように変形する.

$$\frac{3\sigma}{4\pi l} \int \frac{\vec{\rho}}{\rho} \cdot \frac{\vec{\rho} \cdot \vec{E}(\vec{r}')}{\rho} \cdot \frac{1}{\rho^2} \exp\left(-\frac{\rho}{l}\right) d^3\vec{r}' \quad (2.40)$$

積分内の最初の積は $\vec{\rho}$ の単位ベクトル, 第2の項は $\vec{\rho}$ 方向の電場成分, 第3の項は電界の影響が距離の2乗で減衰することを表わしている. この式は \vec{r} における電流が位置 \vec{r} における電場だけではなく, 自由行程の範囲内の離れた位置 \vec{r}' での電場の影響を受けていることを意味している.

ここで, 式 (2.38) とオームの法則

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.41)$$

を比較すると, ロンドン方程式は, オームの法則において電界 \vec{E} をベクトルポテンシャル \vec{A} に置きかえたものと言える. 従って, 式 (2.39) の \vec{E} を \vec{A} におきかえると,

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{3}{4\pi \xi_0 \Lambda} \int \frac{\vec{\rho}(\vec{\rho} \cdot \vec{A}(\vec{r}'))}{\rho^4} \exp\left(-\frac{\rho}{\xi_0}\right) d^3\vec{r}' \quad (2.42)$$

と表わせる. 上記を **Pippard 方程式** と呼ぶ. 係数は $\lambda_L \gg \xi_0$ の時に London 方程式 (2.16) に帰着するという条件から求められる. この式はある点の電流密度が ξ_0 程度の領域のベクトルポテンシャルの影響を受けることを意味している. 言いかえると電子が ξ_0 程度の広がりをもつことになる.

不純物がある場合, 式 (2.42) の $\exp(-\rho/\xi_0)$ は伝導電子の平均自由行程 l による成分が加わり,

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\rho}{\xi}\right) &= \exp\left(-\frac{\rho}{\xi_0}\right) \exp\left(-\frac{\rho}{l}\right) \\ &= \exp\left[-\left(\frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}\right)\rho\right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

となる. よって不純物がある場合のコヒーレンス長, ξ は

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha l} \quad (2.44)$$

となる. α は大きさが1程度の数因子である.

また $l \ll \xi_0$, $\xi_0 \ll \lambda_0$ ではベクトルポテンシャル $\vec{\mathbf{A}}$ は半径 ξ_0 の範囲内では一定であるとみなすことが出来るので,

$$\vec{\mathbf{j}}_s(\vec{\mathbf{r}}) = -\frac{1}{\lambda} \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right) \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.45)$$

$$= -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right) \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.46)$$

$$= -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.47)$$

が得られる [2]. 最後の等号では

$$\lambda \equiv \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}} \quad (2.48)$$

$$= \lambda_L \sqrt{1 + \frac{\xi_0}{\alpha l}} \quad (2.49)$$

を使用した. これは London 方程式 (2.38) において, λ_L を λ に置き換えたものなので, 修正された λ は侵入深さを与える. この侵入深さは不純物を添加すると l は小さくなるので, 侵入深さが増える. これは Pippard の実験結果をよく説明している. また $l = \infty$ の極限では, ロンドン侵入深さ, λ_L に一致する.

2.4 Ginzburg Landau 理論 [2]

この章では Ginzburg Landau (GL) 理論を紹介する [18, 19]. この理論も現象論であるが, ロンドン侵入深さ, コヒーレンス長が量子力学的波動関数を用いて統一的に取り入れられており, 第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の境界を定量的に決めることができる.

この章を読む前に第 3 章に目を通しておくことをお勧めする.

GL 理論では系の状態を記述する「巨視的波動関数」が存在すると仮定し, これを秩序パラメーターとして構築された超伝導転移モデルである. 秩序パラメーターは系の秩序状態を特徴づけるもので, 高温の無秩序状態では 0 であり, 低温状態は有限の値をとる. 例えば常磁性 \Leftrightarrow 強磁性 2 次相転移の場合, 磁化 $\vec{\mathbf{M}}$ は秩序パラメーターである.

Helmholtz の自由エネルギーが温度 T と秩序パラメーター η の関数で表わせるとして, 秩序パラメーターのべき乗で展開すると,

$$f(T, \eta) = f(T, 0) + \alpha_2(T)\eta^2 + \alpha_4(T)\eta^4 \quad (2.50)$$

となる. ここで $\eta \geq 0$ である. 展開の次数は η^4 で打ち切っている.

温度一定における平衡状態は, 式 (2.50) が極小値を取る点である. $T > T_0$ で無秩序相が現われるためには式 (2.50) で $\eta = 0$ とおいた $f(T, 0)$ が極小を取る必要がある.

つまり, 平衡状態の条件は,

$$\frac{\partial f(T, \eta)}{\partial \eta} = 0 \quad (2.51)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f(T, \eta)}{\partial \eta^2} \right)_{\eta=\eta_0} < 0 \quad (2.52)$$

となることである. ここで, η_0 は第一の方程式の η の解である.

展開係数 $\alpha_2(T)$ を T_c のまわりに Taylor 展開して, $T - T_c$ の 1 次までを採用した項で近似し, $\alpha_4(T)$ の温度依存性を無視した Landau モデルでは,

$$\alpha_2(T) = \alpha \epsilon \quad (2.53)$$

$$\alpha_4(T) = \beta \quad (2.54)$$

とする. ここで,

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.55)$$

である. 図 11 は秩序パラメーターの関数として Helmholtz 自由エネルギーをプロットしたものである. 温度 $T \geq T_c$ (点線と一点鎖線) の場合は $\eta = 0$ すなわち常伝導相で自由エネルギーが最小値をとるのに対し, $T < T_c$ (実線) の場合は有限の $\eta = \eta_0$, において極小値をとる.

Ginzburg と Landau は超伝導秩序パラメーターとして, 量子力学的波動関数に類似の複素数値関数 Ψ を採用し, これを **模擬波動関数, pseudo-wave function** と呼んだ.

式 (2.50) において $\eta = \Psi$, $\eta^2 = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2$ とおき, 二次相転移の Landau モデルを採

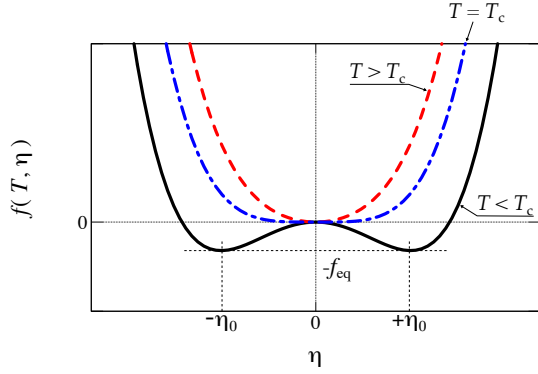


図 11: 各温度領域における Helmholtz 自由エネルギーと秩序パラメータの関係 ($\alpha_4 > 0$). 点線は $T > T_c$, 一点鎖線は $T = T_c$, 実線は $T < T_c$ の場合の自由エネルギー.

用し, 式 (2.53), (2.54) を代入すると, 超伝導の Helmholtz 自由エネルギー密度 f_s は

$$f_s = f_n + \alpha\epsilon|\Psi|^2 + \beta|\Psi|^4 \quad (2.56)$$

と表わされる. ここで, $f_n = f(T, 0)$ は常伝導相の自由エネルギー密度である. 平衡状態 (式 (2.51), (2.52) を満足する状態) における超伝導秩序パラメータの絶対値の 2 乗 $|\Psi_0|^2$ は

$$|\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha\epsilon}{2\beta} = -\frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (2.57)$$

となる.

Ginzburg と Landau は自由エネルギー (2.56) に空間微分の項を加えた. 空間微分の項は量子力学からのアナロジーより, 超伝導電子の質量を m^* として,

$$\frac{1}{2m^*} \left| -i\hbar\vec{\nabla}\Psi(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.58)$$

を仮定した. さらにベクトルポテンシャルによる作用の項を付け加えると,

$$\frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A})\Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \left| \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \right|^2, \quad (2.59)$$

の項が加わる. 以上より, 磁場下における超伝導系

の Helmholtz 自由エネルギー密度の GL 展開は,

$$f_s = f_n + \alpha\epsilon|\Psi(\vec{r})|^2 + \beta|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A}(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \left| \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \right|^2, \quad (2.60)$$

となる. 式 (2.60) を体積 V にわたり積分すると,

$$F_s \equiv F_s(\Psi, \Psi^*, \vec{A}) = \int_V f_s d\vec{r} = \int_V \left[f_n + \alpha\epsilon|\Psi(\vec{r})|^2 + \beta|\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A}(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \left| \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \right|^2 \right] d\vec{r} \quad (2.61)$$

が得られる. これを GL 自由エネルギーと呼ぶ. ここで, 自由エネルギー密度と区別するために, 体積で積分した全自由エネルギーを大文字にした.

GL 自由エネルギーが停留値をとる Ψ, Ψ^*, \vec{A} を求めるために変分法を用いる. すなわち,

$$\delta F_s = \int_V \left[\alpha\epsilon\delta|\Psi|^2 + \beta\delta|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \delta \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A})\Psi \right|^2 + \frac{\delta|\vec{\nabla} \times \vec{A}|^2}{2\mu_0} \right] d\vec{r} = 0 \quad (2.62)$$

を解く.

途中経過は省略するが (詳細は [2] を参照), この変分法によって得られる方程式は

$$\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \Psi(\vec{r}) + 2\beta\Psi(\vec{r})|\Psi(\vec{r})|^2 \Psi(\vec{r}) = -\alpha\epsilon\Psi(\vec{r}) \quad (2.63)$$

及び

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -i\hbar \frac{e^*}{2m^*} \left[\Psi^*(\vec{r})(\vec{\nabla}\Psi(\vec{r})) - (\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) \right] - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.64)$$

である。また式 (2.64) は Maxwell 方程式より,

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}) = -i\hbar \frac{e^*}{2m^*} \left[\Psi^*(\vec{r})(\vec{\nabla}\Psi(\vec{r})) - (\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) \right] - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

とも書ける。式 (2.63), (2.64) を **Ginzburg-Landau 方程式**, **Ginzburg-Landau equations** と呼ぶ。以降, GL 方程式と呼ぶ。

2.4.1 GL 方程式の極形式

GL 方程式において超伝導状態を特徴づける秩序パラメーター $\Psi(\vec{r})$ を

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp(i\varphi(\vec{r})), \quad (2.66)$$

$$\Psi^*(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp(-i\varphi(\vec{r})), \quad (2.67)$$

という極形式に書き換える。そうすると, GL 方程式 (2.63), (2.64) は以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \alpha\epsilon |\Psi(\vec{r})| + 2\beta |\Psi(\vec{r})|^3 - \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\vec{\nabla}^2 |\Psi(\vec{r})| \right. \\ \left. - |\Psi(\vec{r})| \left(\vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) \right)^2 + \frac{2e^*}{\hbar} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \left(|\Psi(\vec{r})| \vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{e^*}{\hbar} \right)^2 |\vec{A}(\vec{r})|^2 |\Psi(\vec{r})| \right] = 0, \quad (2.68) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\Psi(\vec{r})| \vec{\nabla}^2 \varphi(\vec{r}) + 2 \left(\vec{\nabla} |\Psi(\vec{r})| \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) \right) \\ - \frac{2e^*}{\hbar} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} |\Psi(\vec{r})| = 0. \quad (2.69) \end{aligned}$$

2.4.2 GL 方程式から得られる侵入深さとコヒーレンス長

電流密度に対する GL 方程式 (2.64) に式 (2.57) を代入すると,

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = \frac{e^{*2}}{m^*} \frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.70)$$

となる。式 (2.47) と比較すると,

$$-\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} = \frac{e^{*2}}{m^*} \frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (2.71)$$

なので,

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{2\beta m^*}{\alpha e^{*2} \mu_0} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}} \quad (2.72)$$

が得られる。したがって, London 侵入深さは温度の関数であり, $T \rightarrow T_c$ で発散することを示している。

ここで, $x < 0$ で常伝導相, $x > 0$ が超伝導相にある場合 (図 6) について考えてみる。これは 1 次元の問題であるので, 式 (2.68) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \alpha\epsilon \Psi(x) + 2\beta \Psi^3(x) = 0 \quad (2.73)$$

ここで, 位相の項は無視できるので, $\Psi(x) = |\Psi(x)|$ とした。いま, 秩序パラメーターの平衡値 (2.57) で規格化された秩序パラメーターを導入する。

$$\Psi'(x) = \frac{\Psi(x)}{\Psi_0} = \sqrt{\frac{2\beta}{\alpha(-\epsilon)}} \Psi(x). \quad (2.74)$$

これを式 (2.73) に代入し, 整理すると,

$$\frac{d^2 \Psi'(x)}{dx^2} = \frac{1}{\xi^2(T)} \left(\Psi'^3(x) - \Psi'(x) \right) \quad (2.75)$$

となる。ここで,

$$\xi(T) \equiv \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha(-\epsilon)}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* \alpha} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}} \quad (2.76)$$

という長さの次元をもつ量を定義した。ここで, 積分するために, 両辺に $d\Psi'/dx$ を掛けると,

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Psi'(x)}{dx} \right)^2 = \frac{1}{\xi^2(T)} \left(\Psi'^3(x) \frac{d\Psi'}{dx} - \Psi'(x) \frac{d\Psi'}{dx} \right) \quad (2.77)$$

が得られ, これを x について積分すると,

$$\left(\frac{d\Psi'}{dx} \right)^2 = \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{1}{2} \Psi'^4 - \Psi'^2 \right) + C' \quad (2.78)$$

が得られる. 境界条件 $d\Psi'/dx = 0, \Psi' = 1$ より,

$$C' = -\frac{1}{4\xi^2}, \quad (2.79)$$

となる. 式 (2.77) は

$$\frac{d\Psi'}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2}\xi} (1 - \Psi'^2) \quad (2.80)$$

となる. 式 (2.80) の両辺を $(1 - \Psi'^2)$ で割り, x で積分すると,

$$\int \frac{d\Psi'}{1 - \Psi'^2} = \frac{1}{\sqrt{2}\xi} \int dx + C'', \quad (2.81)$$

を得る. この解は

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \Psi'}{1 - \Psi'} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}\xi} x + C'', \quad (2.82)$$

であり, 境界条件 $\Psi'(0) = 0$ (常伝導) より, $C'' = 0$ となる. これを考慮して, Ψ' について解くと,

$$\Psi'(x) = \tanh \left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi} \right) \quad (2.83)$$

となる. 式 (2.83) を (2.74) に代入して,

$$\Psi(x) = \Psi_0 \Psi'(x) = \sqrt{\frac{\alpha(-\epsilon)}{2\beta}} \tanh \left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)} \right) \quad (2.84)$$

を得る. 図 12 は規格化された秩序パラメータの x 方向の分布を示している. 境界から距離 $\xi(T)$ で秩序パラメータはおよそ 0.6 まで回復し, すぐに 1 となることがわかる. そのため $\xi(T)$ は **回復距離, healing distance** とも呼ばれる.

また, $\lambda(T)$ を $\xi(T)$ で割った値 κ は

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{m^*}{e^* \hbar} \left(\frac{2\beta}{\mu_0} \right)^{1/2} \quad (2.85)$$

となり, これは一定値となる. κ を **Ginzburg - Landau (GL) パラメータ** と呼ぶ.

また, 式 (2.23) を式 (2.38) に代入すると,

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.86)$$

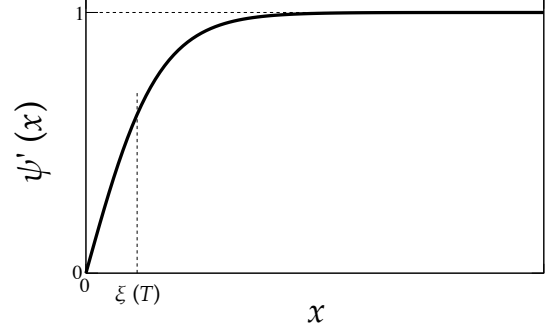


図 12: $x < 0$ 常伝導相, $x > 0$ 超伝導相とした, 1 次元モデルの GL 方程式から得られた規格化された秩序パラメータの分布と, コヒーレンス長.

が得られる. この式と, 式 (2.64) において, $\vec{\nabla}\Psi = \vec{\nabla}\Psi^* = 0$ (超伝導体の表面から十分離れた位置, $x \gg \xi(T)$, ではこれが成立する) とおいた式を比較すると,

$$-\frac{e^{*2}}{m^*} n_s \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.87)$$

となって, $|\Psi(\vec{r})|^2$ は超伝導電子の密度を表わしていることがわかる.

2.4.3 GL 方程式の無次元化

GL 方程式を無次元化するために, 以下の無次元変数を定義する.

$$\vec{r} \equiv \lambda \vec{r}', \quad (2.88)$$

$$\vec{B} \equiv \sqrt{2} H_c \vec{B}' \quad (2.89)$$

$$\vec{A} \equiv \sqrt{2} H_c \lambda \vec{A}' \quad (2.90)$$

また, 微分演算子は

$$\vec{\nabla} = \frac{1}{\lambda} \vec{\nabla}' \quad (2.91)$$

と変換される。これらの変数を用いて GL 方程式を書き換えると、無次元化された GL 方程式、

$$\left(\frac{1}{ik}\vec{\nabla}' - \vec{A}'(\vec{r}')\right)^2 \Psi'(\vec{r}') = \Psi'(\vec{r}') \left(1 - |\Psi'(\vec{r}')|^2\right) \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}' \times \vec{B}'(\vec{r}') = & \frac{1}{2} \left\{ \Psi'^*(\vec{r}') \left[\left(\frac{1}{ik}\vec{\nabla}' - \vec{A}'(\vec{r}')\right) \Psi'(\vec{r}') \right] \right. \\ & \left. - \left[\left(\frac{1}{ik}\vec{\nabla}' + \vec{A}'(\vec{r}')\right) \Psi'^*(\vec{r}') \right] \Psi'(\vec{r}') \right\} \end{aligned} \quad (2.93)$$

を得る。

2.4.4 表面エネルギー

常伝導相と超伝導相の境界での表面エネルギーについて考える。二つの相の境界位置は $x = 0$ とし、 $x < 0$ で常伝導相、 $x > 0$ では超伝導相になっているとする。これらの相は熱力学的に平衡状態となっている。超伝導相内では自由エネルギーへの二つの寄与が存在する。一つ目の寄与は、電子秩序の形成によるものである。電子の秩序は境界面よりコヒーレンス長 ξ の距離で形成される。その間に自由エネルギーは $\mu_0 H_c^2 / 2$ 減少する (負の寄与)。もう一つの寄与は磁場を遮蔽するために発生する磁化によるものである。これは侵入深さ λ の距離にわたって自由エネルギーを $\mu_0 H_c^2 / 2$ だけ増加させる (正の寄与)。十分、境界面から離れると、両者は打ち消し合って、隣接する常伝導相の自由エネルギーと同じになる。

境界近傍に残った全自由エネルギーと系全体にわたって、一様に平衡を保っている場合の自由エネルギー $g_s = g_n$ との差を境界面の単位面積あたりのエネルギーに換算した量、 σ_{NS} を **表面エネルギー**、**surface energy** と呼ぶ。表面エネルギーは常伝導-超伝導境界におけるエネルギーに相当する。

図 13-a では $\lambda < \xi$ ($\kappa < 1$) のときの境界面からの距離を関数にした自由エネルギーを示している。正の磁気的エネルギーの寄与 (太い実線) の方が負の電子秩序による寄与 (点線) より長いため、境界近傍には正のエネルギー (細い実線) が残る。

図 13-b は $\lambda > \xi$ ($\kappa > 1$) のときのもので、 ξ が λ よりも短いので、電子秩序による寄与が効いて、境界近傍には負のエネルギーが残る。このことは臨界磁場よりも弱い磁場でも自発的に常伝導状態と超伝導状態の境界が作られることを意味している。

この表面エネルギーを GL 方程式を使って定量的に調べる。磁場は z 軸と平衡に印加されているとする。このときベクトルポテンシャルは

$$\vec{A}(\vec{r}) = A_y(x) \vec{e}_y \equiv A(x) \vec{e}_y \quad (2.94)$$

とおける。ここで、 \vec{e}_y は y 方向の単位ベクトルを表わす。

式 (2.63) より、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + \alpha \epsilon(x) + 2\beta |\Psi(x)|^2 \Psi(x) \\ + \frac{e^*2}{2m^*} A^2(x) \Psi(x) = 0 \end{aligned} \quad (2.95)$$

また、式 (2.65) より、

$$\frac{dB(x)}{dx} = \frac{e^*2}{m^*} |\Psi(x)|^2 A(x) \quad (2.96)$$

となる。境界条件は

$$x \rightarrow -\infty \quad \text{のとき} \quad \Psi = 0, B = H_c, \quad (2.97)$$

$$x \rightarrow +\infty \quad \text{のとき} \quad \Psi = \Psi_0, B = 0, \quad (2.98)$$

である。

式 (A.8) より、Gibbs の自由エネルギー密度は Helmholtz の自由エネルギー密度を用いて以下で表わせる。

$$g = f - BH \quad (2.99)$$

磁場 H が印加されている時の超伝導相の Gibbs の自由エネルギーを $g(H)$ 、Helmholtz の自由エネルギーを $f(H)$ とする。

常伝導状態における Gibbs の自由エネルギーを g_n とする。また超伝導状態における Gibbs の自由エネルギーを $g_s(H)$ とする。表面エネルギーは

$$\sigma_{NS} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (g_s(H) - g_n) dx \quad (2.100)$$

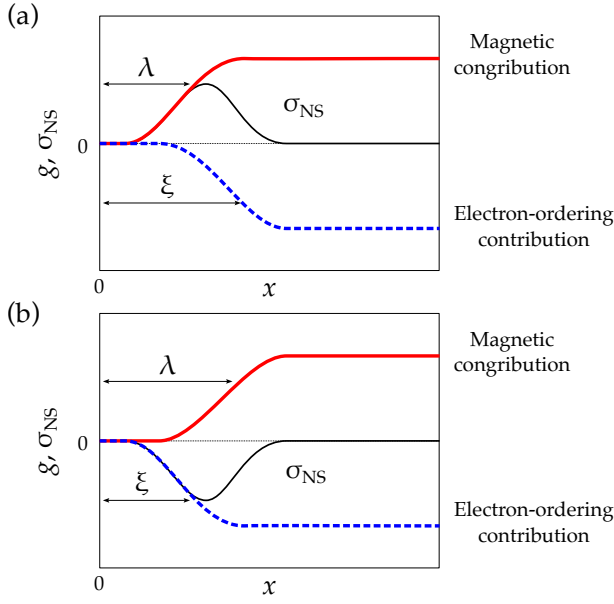


図 13: 模式的に表わした常伝導相-超伝導相の境界付近の自由エネルギーの変化. 横軸の x は境界面からの距離. 太実線: 磁気的エネルギーによる寄与, 点線: 電子秩序の形成による寄与, 細実線: 表面エネルギー. (a) $\lambda < \xi$ ($\kappa < 1$), (b) $\lambda > \xi$ ($\kappa > 1$) の場合.

で定義される. ここで, 式 (2.99) より,

$$g_s(H) = f_s(H) - BH \quad (2.101)$$

また, 次章で示す式 (3.11) より,

$$\begin{aligned} g_n &= g_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \\ &= f_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \end{aligned} \quad (2.102)$$

ここで最後の等号では, Gibbs の自由エネルギーの定義式 (2.99) より $g_s(0) = f_s(0)$ となることを使用した.

式 (2.101) および式 (2.102) を式 (2.100) に代入すると,

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{\infty} (f_s(H) - BH_c - f_s(0)) dx \quad (2.103)$$

が得られる.

上式に GL 展開式 (2.60) を代入すると,

$$\begin{aligned} \sigma_{NS} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[f_n(0) + \alpha \epsilon |\Psi|^2 + \beta |\Psi|^4 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}(\vec{r}) \right) \Psi \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\mu_0} B^2 - BH_c - f_s(0) \right] dx \end{aligned} \quad (2.104)$$

となる. これを計算して整理すると,

$$\begin{aligned} \sigma_{NS} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha \epsilon |\Psi(x)|^2 + \beta |\Psi(x)|^4 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \vec{e}_x - e^* A(x) \vec{e}_y \right) \Psi(x) \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\mu_0} (B(x) - \mu_0 H_c)^2 \right] dx \end{aligned} \quad (2.105)$$

が得られる. 式 (2.95) に Ψ^* を掛けて $-\infty < x < \infty$ の領域にわたり積分すると,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha \epsilon |\Psi(x)|^2 + 2\beta |\Psi(x)|^4 \right. \\ \left. + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \vec{e}_x - e^* A(x) \vec{e}_y \right) \Psi(x) \right|^2 \right] dx = 0 \end{aligned} \quad (2.106)$$

となる. この結果を用いると, 式 (2.105) は

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\beta |\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2\mu_0} (B(x) - B_c)^2 \right] dx \quad (2.107)$$

となる.

式 (2.88), (2.89), (2.90), (2.91) で定義された無次元化された変数を用いると,

$$\begin{aligned} \sigma_{NS} &= 2\lambda \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{|\Psi'(x')|^4}{2} \right. \\ &\quad \left. + \left(B'(x') - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \right] dx' \end{aligned} \quad (2.108)$$

を得る. 積分の項を I として,

$$\delta \equiv 2I\lambda \quad (2.109)$$

とおくと、式 (2.108) は

$$\sigma_{NS} = -E_c \delta \quad (2.110)$$

と書ける。ここで、 $E_c = (\mu_0/2)H_c^2$ は凝縮エネルギーである。

表面エネルギーはこの式の I を求めれば得ることができる。I の計算は GL パラメーター κ が 1 に比べて十分大きい場合か小さい場合は解析的に解くことができる。計算の詳細は省くが、結果のみを以下に示す。

$\kappa \ll 1$ の場合 この場合はコヒーレンス長 ξ が侵入深さ λ に比べて十分長い場合に相当し、表面エネルギーは

$$\sigma_{NS} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \xi E_c \quad (2.111)$$

となる。表面エネルギーは正であることがわかる。

$\kappa \gg 1$ の場合 この場合はコヒーレンス長 ξ が侵入深さ λ に比べて十分短い場合に相当し、表面エネルギーは

$$\sigma_{NS} = -\frac{8}{3} (\sqrt{2} - 1) \lambda E_c \quad (2.112)$$

と表すことができる。このとき表面エネルギーは負となる。

GL パラメーターが 1 に比べて小さい場合は表面エネルギーは正となり、超伝導相と常伝導相の境界面を作らない。このような超伝導体を第 I 種超伝導体と呼ぶ。一方、GL パラメーターが 1 に比べて十分大きい場合は表面エネルギーは負となるので、境界面を作った方がエネルギー的には得になる。このような超伝導体は第 II 種超伝導体と呼ぶ。

ここで、 $\sigma_{NS} = 0$ となるときの κ の値が第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の境界を決める値となる。これも計算結果のみを記すと以下のようになる。

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.113)$$

まとめると、

$$\begin{cases} \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{のとき, } \sigma_{NS} > 0 & \text{第 I 種超伝導体} \\ \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{のとき, } \sigma_{NS} < 0 & \text{第 II 種超伝導体} \end{cases} \quad (2.114)$$

である。

このように GL パラメーターによって第 I 種超伝導体、と第 II 種超伝導体を定量的に判別できることが見出された点は、GL 理論から得られる重要な帰結のひとつである。

3 超伝導体の熱力学特性 [1]

3.1 超伝導相

物質の熱平衡状態は一組の状態変数²によって一義的に決定される。状態変数を変化させると巨視的な物性が変化することがある。例えば水の場合、1 気圧で室温から 0 度以下に冷やすと、液体から固体に変化する。また第 2.1 節で述べたように、鉛等の金属はある磁場以下で温度を下げていくと常伝導状態から超伝導状態に変化する。このように互いに明確に区別できる状態を**相 phase**と呼ぶ。したがって、超伝導状態は超伝導相と呼ぶことができる。どちらの相が現われるか判定する条件は、例えば状態 (T, H) で両相の Helmholtz 自由エネルギーを比較し、どちらが低いかである。そして低い相が出現する。つまり、(T, H) の変化に伴わない、Helmholtz 自由エネルギーの大小関係が逆転すると、相が変化する。このことを相転移と呼ぶ。磁場 H を一定に保って温度を下げていき、ある温度で相転移が起きたとき、この温度 T_c を転移温度と呼ぶ。この温度では両相の自由エネルギーは同じ値となっている。

実際に、超伝導を議論する時に関連する熱力学エネルギーは Helmholtz エネルギーをルジャンドル変換して得られる Gibbs の自由エネルギーで

²物質を熱力学的環境下におき、両者が平衡にあるとき、その環境を決める量を状態変数と呼ぶ。温度、体積、圧力、磁場、電場などが状態変数である。

ある (付録 A). これは以下の式で表わされる.

$$g = U - TS - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (3.1)$$

ここで, U は内部エネルギー, S はエントロピー, M は超伝導体の磁化 (単位体積当たりの磁気モーメント) である.

温度を関数としたアルミニウムの自由エネルギーの測定値を図 14-a に示す. T_c 以下の超伝導状態は常伝導状態よりも低い自由エネルギーを持っており, 常伝導から超伝導状態への転移はエネルギー的に得をする (図 14-b). 超伝導状態は秩序がより高いため, 常伝導状態よりもエントロピーが低い. BCS 理論では伝導電子が対となって一つの量子状態に集まっている. このことから (エントロピーが低いこと) は理解できる. 数値的には, エントロピーの差は約 $1 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と小さい. これはアルミニウムの価電子のごく一部が Cooper 対に凝縮されているに過ぎないことを示唆している. 常伝導も価電子のごく一部によって担われていることに注意する必要がある (第 4.1 節参照).

3.2 磁場中のエネルギーバランス

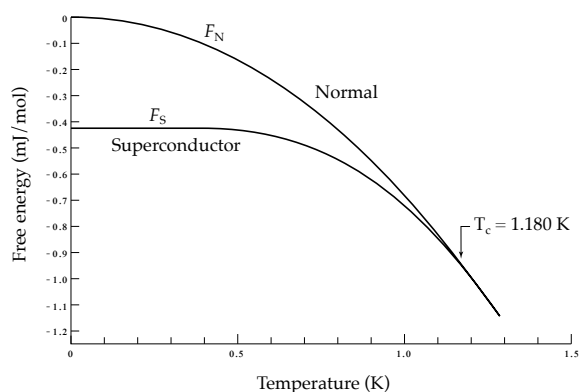
前節で鉛の円柱が $T < T_c$ にて超伝導になるのは自由エネルギーが次のように小さくなるためであると述べてきた.

$$g_s < g_n \quad \text{for } T < T_c. \quad (3.2)$$

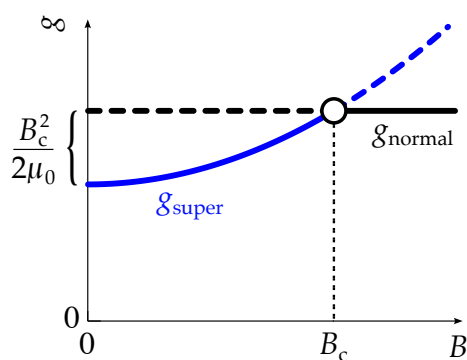
ここで磁場を印加した場合について考えてみる. 常伝導金属の円柱の場合, 磁場は内部を貫通しても自由エネルギーは変化しない. つまり, $g_n(H) = g_n(0)$ である. 対照的に, 超伝導の円柱は磁場に大きく影響を受ける. 印加磁場に反平行な磁気モーメント, \vec{m} , を生成する遮蔽電流が流れるのである. 磁気モーメントは以下のように磁場内で正のポテンシャルエネルギーを持つ.

$$E_{\text{pot}} = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H} = +\mu_0 |\vec{m}| |\vec{H}| \quad (3.3)$$

以下で磁化 (Magnetisation) M を単位体積あたりの磁気モーメントとして導入することは有益である.



(a)



(b)

図 14: (a) 温度を関数とした低温でのアルミの 1 mol 当たりの自由エネルギー [20]. F_N は常伝導相, F_S は超伝導相のときの自由エネルギーの変化. F_N は印加磁場を $H > H_c$, F_S は $H = 0$ の条件下での測定値. (b) 磁束密度を関数とした超伝導相 (g_{super}) と常伝導相 (g_{normal}) の自由エネルギー. 実線が発現する相の自由エネルギー.

電流が流れているコイル内の超伝導体の磁化は鉄芯の磁化に似ている. **磁化させる磁場 H** はコイル電流のみによって発生し, 磁性体の存在に影響されない. 一方, 磁束密度³ B は H と超伝導体の磁化 M との重ね合わせによって与えられるので, 次のように書くことができる:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (3.4)$$

³ H か B のどちらを使用すべきか, しばしば混乱が生じる. 残念ながら, 超伝導に関する文献の多くは, B と H の区別があまり明確でない旧式の CGS 単位系に基づいており, 2 つの場合は, その単位に異なる名前が付けられているにもかかわらず, 同じ次元を持っている: H については Oersted, B については Gauss である.

そして, 第 I 種超伝導体に関して $H < H_c$ の元では以下ようになる (完全反磁性).

$$\vec{M}(\vec{H}) = -\vec{H} \quad \text{and} \quad \vec{B} = \vec{0} \quad (3.5)$$

単位体積あたりのポテンシャルエネルギーは以下の積分で得られる.

$$E_{\text{pot}} = -\mu_0 \int_0^H \vec{M}(\vec{H}') \cdot d\vec{H}' \quad (3.6)$$

$$= \mu_0 \int_0^H \vec{H}' d\vec{H}' \quad (3.7)$$

$$= \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (3.8)$$

これは磁場によって引き起される Gibbs の自由エネルギーの増加に相当する (図 14-b).

$$g_s(H) = g_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H^2 \quad (3.9)$$

ここで, g は単位体積あたりの Gibbs の自由エネルギー (エネルギー密度) である. 超伝導状態の自由エネルギーが常伝導状態の自由エネルギーとちょうど等しくなる時, 臨界磁場に到達する. つまり,

$$g_n = g_s(H_c) \quad (3.10)$$

である. よって,

$$\frac{\mu_0}{2} H_c^2 = g_n - g_s(0). \quad (3.11)$$

磁場の蓄積エネルギー密度は $(\mu_0/2)H^2$ なので, 式 (3.11) が意味することは次のことである. 常伝導から超伝導状態へ移行するためには磁気エネルギーを押し出さなければならない. 押し出せる最大の量は, 零磁場での二つの自由エネルギーの差である. $H > H_c$ では, 常伝導相はより低いエネルギーを持つので, 超伝導状態は破れる.

比熱のとび ここで超伝導相と常伝導相の定積比熱を比較してみる. 式 (3.11) を温度 T で微分すると,

$$-\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial g_n}{\partial T}\right) + \frac{\mu_0}{2} \frac{dH_c^2(T)}{dT} \quad (3.12)$$

式 (A.14) より上式は

$$S_{\text{sup}} - S_{\text{norm}} = \mu_0 H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \quad (3.13)$$

となる. ここで上式の $H_c(T)$ に式 (2.6) のパラボリック則を代入すると,

$$S_{\text{sup}} - S_{\text{norm}} = -\frac{2\mu_0 H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{T}{T_c}\right) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad (3.14)$$

比熱はエントロピー S を T で偏微分して, T を掛ければ得られる. したがって, 式 (3.13) より,

$$\begin{aligned} C_V^{\text{sup}}(T) - C_V^{\text{norm}}(T) &= T \left(\frac{\partial S_{\text{sup}}}{\partial T} - \frac{\partial S_{\text{norm}}}{\partial T} \right) \\ &= \mu_0 T \left[\left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)^2 + H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

が得られる. パラボリック則 (2.6) より, $T = T_c$ での $H_c(T)$ の温度微分は

$$\frac{dH_c(T_c)}{dT} = -2 \frac{H_c(0)}{T_c} \quad (3.16)$$

なので, これを式 (3.15) に代入し, $H_c(T_c) = 0$ を用いると,

$$C_V^{\text{sup}}(T_c) - C_V^{\text{norm}}(T_c) \equiv \Delta C_V(T_c) = 4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \quad (3.17)$$

が得られる. 式 (3.17) を **Rutgers の関係式** と呼ぶ. これは臨界温度 T_c において超伝導相と常伝導相が転移するときに比熱のとびが生じることを示している (図 15). これは実験事実とも一致している.

3.3 第 II 種超伝導体

第 I 種超伝導体だけしか存在してなければ, 実用的な応用という意味では誰も超伝導に興味を持たなかったであろう. それは, 第 I 種超伝導体にはほとんど電流も流せないし, 磁場もほとんど印加できないからである.

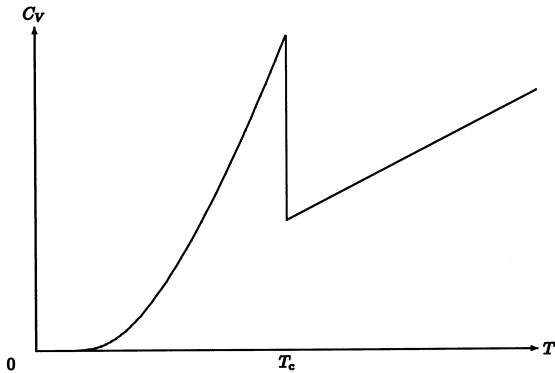


図 15: T_c における比熱のギャップ. 縦軸が比熱, 横軸が温度 [2].

合金やニオブはいわゆる第 II 種超伝導体である. それらの磁化曲線は磁場に対してより複雑な依存性を示す (図 16). 第 II 種超伝導体は H_{c1} と H_{c2} の 2 種類の臨界磁場を持ち, どちらも温度依存性を持つ. $0 < H < H_{c1}$ では物質は **Meissner 相** にあり, その内部は完全に磁場が排除されている. また, $H_{c1} < H < H_{c2}$ の領域では物質は **混合相** にある. これは Shubnikov 相とも呼ばれる. 混合相では磁場の一部が試料を貫通している. 最終的に H_{c2} 以上で, 物質は常伝導状態となる. $M = M(H)$ の曲線の下領域は自由エネルギー差が $(\mu_0/2)H_c^2$ と同じという点で第 I 種超伝導体と同じである.

純粋の鉛 (第 I 種超伝導体) と配合率を変えた鉛-インジウム合金 (第 II 種超伝導体) の測定データ [21] を図 17 に示す. 曲線 A, B, C, D はそれぞれインジウムの含有率が 0%, 2.08%, 8.23%, 20.4% の磁化曲線である. 上部臨界磁場はインジウムの配合率を増やすと高くなっている. Pb-In(20.4%) では, 純鉛に比べて臨界磁場は 8 倍高くなっている. 自由エネルギー差が同じであるという仮定の元では, 図 17 の曲線 A, B, C, D の下部の面積は一致するはずである.

特筆すべき点は磁束は一様な密度で第 II 種超伝導体を貫通していないことが観測された点である. 磁束は図 18 のように集束されて, それが規則正しく点在しているのである. 各々の磁束管は超伝導渦電流に囲まれている. 磁束管の無い空間は磁場と電流はともに零である.

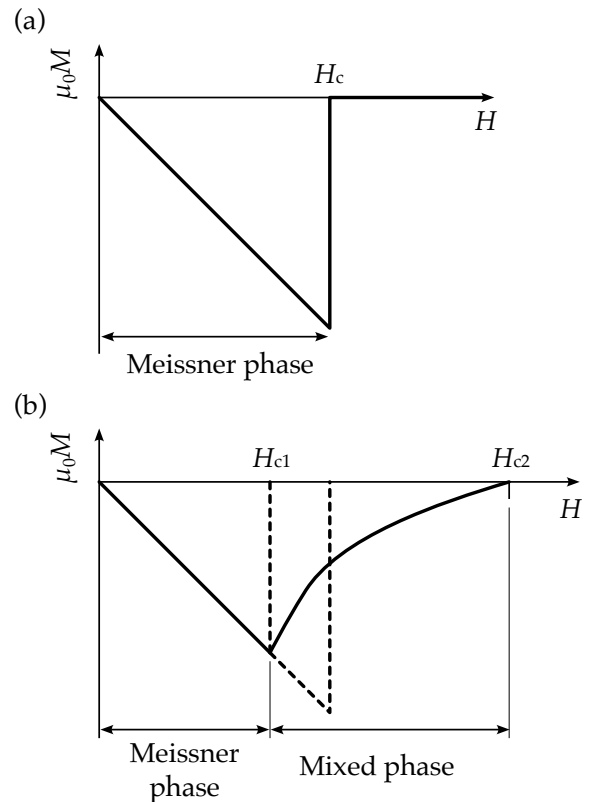


図 16: (a) 第 I 種超伝導体と (b) 第 II 種超伝導体の磁化曲線.

合金がより高磁場まで超伝導状態を保持できる理由は, 磁束管が試料を貫通することによって, 追い出される磁場エネルギーがより低くなるためである. 図 19 は混合状態にある第 II 種超伝導体の円柱がより小さい磁気モーメントを持っていることを示している. これは $H_{c2} > H_c$ の磁場で $g_s(H)$ は $g_s(H) = g_n$ に達することを意味している.

(T, H) 平面で第 II 種超伝導体の三つの相は曲線 $H_{c1}(T)$ と $H_{c2}(T)$ を境界として分離されており, $T = T_c$ で交わる (図 20).

上部臨界磁場は非常に大きいのでマグネットコイルとしてへの適用が期待できる.

第 II 種超伝導体についての詳細についてはここでは省略する. 本セミナーテキストの「超伝導電磁石の基礎」を参照して頂きたい.

FIG. 2. Magnetization curves of annealed polycrystalline lead and lead-indium alloys taken in ascending field at 4.2°K. A—lead, B—lead-2.08 wt. % indium, C—lead-8.23 wt. % indium, D—lead-20.4 wt. % indium.

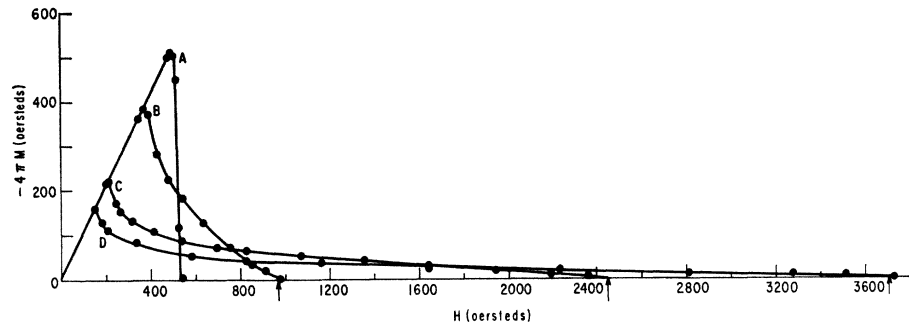


図 17: 鉛-インジウム合金の磁化曲線 [21]

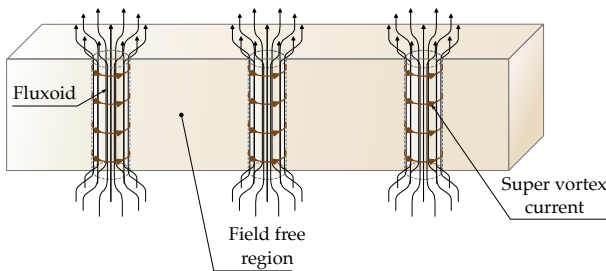


図 18: 第 II 種超伝導体を貫く磁束管

3.4 熱容量と熱伝導度

低温における単位体積当りの金属の定積比熱は以下で与えられる [22].

$$C_V(T) = \gamma T + AT^3 \quad (3.18)$$

γT が電子比熱, AT^3 が格子振動による比熱である. 係数は自由電子ガス模型と格子比熱の Debye 理論から以下で与えられる [22].

$$\gamma = \frac{\pi^2 n k_B^2}{2E_F}, A = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3}. \quad (3.19)$$

ここで, k_B は Boltzmann 係数, E_F は Fermi エネルギー, R は気体定数, n は自由電子の密度, そして Θ_D はデバイ温度である. もし比 $C(T)/T$ を T^2 の関数でプロットすると, 常伝導のガリウムについて図 21 で見られるように直線が得られる [23].

超伝導状態では電子は Cooper 対に束縛されており, もはやエネルギーの輸送には寄与しないため, 電子比熱は異なる関数で表わされる. BCS 理論によると, 電子比熱は以下のように温度に対し

て指数関数で上昇する.

$$C_{es}(T) = 8.5\gamma T_c \exp\{-1.44T_c/T\} \quad (3.20)$$

図 21, 22 に示した実験データはこの予測と良く一致している. 真性半導体⁴ における電気伝導度の指数関数的な温度依存性との類似性があり, これらのデータは超伝導体内にもエネルギーギャップが存在することを示唆している.

ニオブの熱伝導率は超伝導 RF 空洞において非常に重要な変数である. 熱伝導率の理論的な予測は難しいため測定が不可欠である. 低い温度の値は常伝導ニオブの残留抵抗比 (Residual Resistivity Ratio) $RRR^5 = R(300\text{ K})/R(10\text{ K})$ に強く依存する. 図 23 に $RRR = 270$ と $RRR = 500$ のニオブ試料による測定データを示している [24].

4 BCS 理論の基礎概念

4.1 常伝導金属内の自由電子ガス [22]

4.1.1 フェルミ球

金属は正のイオンが結晶格子を形成している. (1 原子あたりの) 価電子は特定のイオンに束縛されおらず, 結晶内を自由に移動することが出来る. このような特徴から, 金属電子の運動は単純

⁴不純物をドーピングしていない半導体を真性半導体 (固有半導体) と呼ぶ. 熱や光等で電子を励起させることで伝導体に遷移させることが出来る. 例えば純シリコンは真性半導体である.

⁵RRR は温度 293 K と 4.2 K との抵抗の比であり, 純度が高い程 RRR は高くなる.

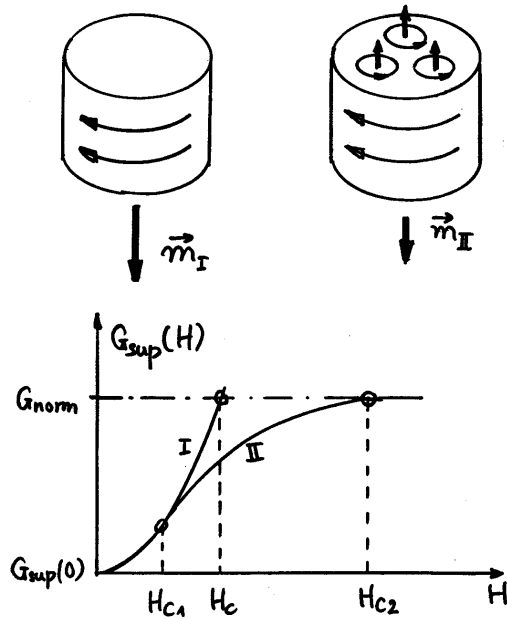


図 19: 上図: 磁場 $H_{c1} < H < H_c$ の中の超伝導円柱の第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の磁気モーメント。下図: 磁場 H を関数とした第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体の円柱の Gibbs の自由エネルギー。[1]

な量子論モデルが適用可能である。このモデルでは金属内部では伝導電子に働く力はないと考える。一方、金属表面では電子を金属内に引き止めようとする力が働く。即ち電子は金属結晶全体の大きさの部屋に閉じ込められた自由なガスのように振る舞う。これを図示すると図 24 のようになる。金属の外側ではポテンシャル U の壁があり、その内側ではポテンシャルエネルギーが零である。金属内の電子のシュレディンガー方程式は以下の式で表わせられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \phi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

m_e は電子の質量、また、 $\hbar = h/(2\pi)$ である (h は Planck 定数)。

ここで、一辺の長さ L の立方体の結晶を想定し、表面では電子は完全に反射するとする。そうする

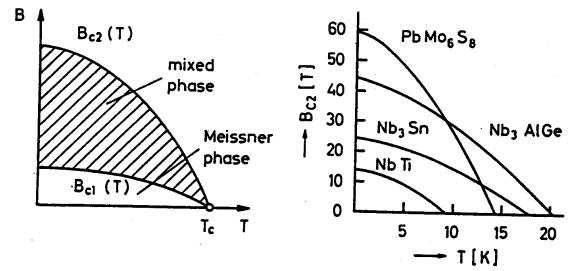


図 20: (a) 第 II 種超伝導体の相図。 (b) 温度を関数とした様々な合金の上部臨界温度, $B_2 = \mu_0 H_{c2}$ [1]

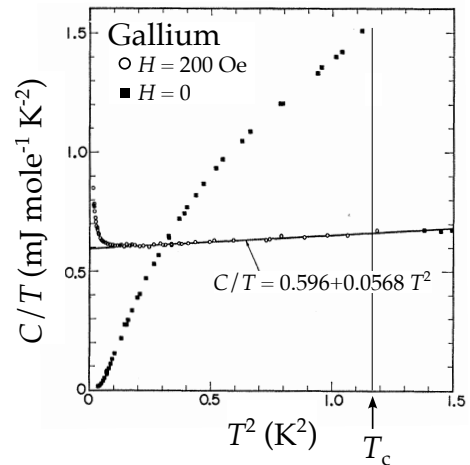


図 21: T^2 を関数としてプロットした常伝導状態と超伝導状態におけるガリウムの $C(T)/T$ [23]

と電子の波動関数は以下の境界条件を満たす。

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) &= \psi(L, y, z) \\ \psi(x, 0, z) &= \psi(x, L, z) \\ \psi(x, y, 0) &= \psi(x, y, L) \end{aligned} \quad (4.2)$$

この条件でシュレディンガー方程式 (4.1) を解くと以下の解が得られる。

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (4.3)$$

ここで、 k_x, k_y, k_z は波数ベクトルで以下で与えら

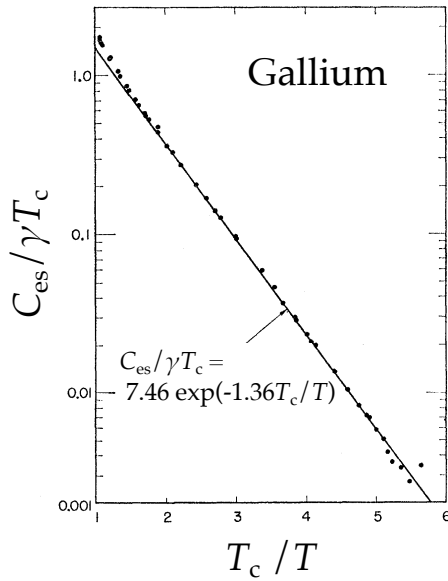


図 22: 式 (3.20) の実証測定結果 [23]

れる.

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi l_x}{L} \quad (l_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y &= \frac{2\pi l_y}{L} \quad (l_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z &= \frac{2\pi l_z}{L} \quad (l_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (4.4)$$

式 (4.3) を式 (4.1) に代入すると, エネルギー固有値,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4.5)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m_e L^2} (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2) \quad (4.6)$$

が得られる. 電子は l_x, l_y, l_z の 1 つ組が一つの量子状態を表わす.

電子はフェルミオンなので, 1 つの状態に 1 つの電子しか入れない (パウリの排他律). しかし, スピンの向きを互いに变えることで, 1 つの状態に 2 つの電子が占めることが出来る. ここで, N 個の電子をエネルギーの小さい量子状態に順に入れて行くことを考える. k_x, k_y, k_z 空間において, エネルギーは k 空間の原点からの距離の 2 乗に比例するので, エネルギーの小さい順に電子が入る. 即ち, $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ の小さい状態に順に電子

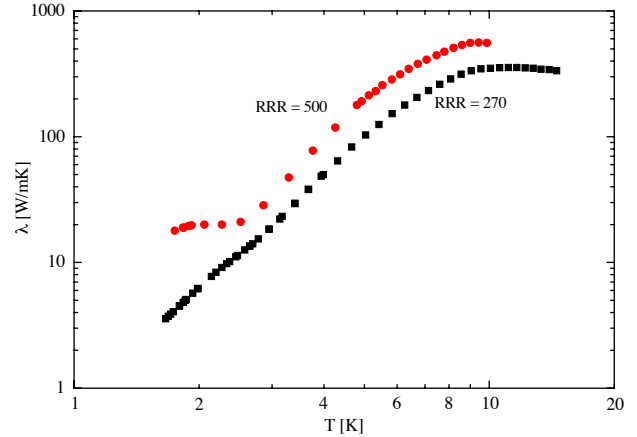


図 23: 測定された RRR = 270, RRR = 500 のニオブの熱伝導率の温度依存 [24]

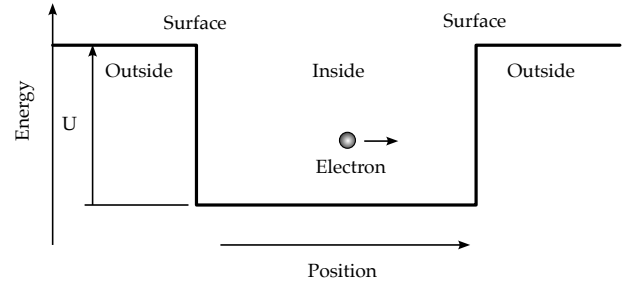


図 24: 自由電子ガスモデルのポテンシャル形状

が入る. 結晶サイズ L は大きな値なので, k は連続的な値と考えてさしつかえない. すべての電子が入った時の球の半径を k_F とすると, k 空間上の体積は

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (4.7)$$

となる. 式 (4.4), および図 25 によると, \vec{k} 空間上での量子状態の間隔は, $2\pi/L$ なので, 1 つの量子状態が占める体積は

$$V_q = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 \quad (4.8)$$

である.

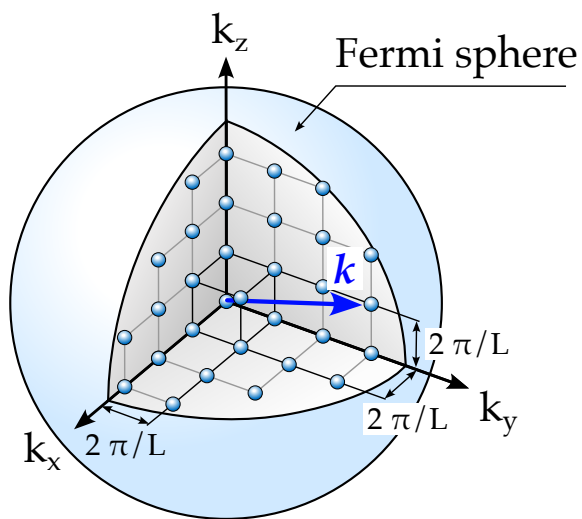


図 25: 金属電子の k 空間上の量子状態. 格子に並んだ丸が 1 つの量子状態を表わし, 2 個の電子が入ることができる. 格子間隔は $2\pi/L$.

この体積内の量子状態の数は

$$N = \frac{V_k}{V_q} \quad (4.9)$$

$$= 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{Lk_F}{2\pi} \right)^3 \quad (4.10)$$

$$= \frac{L^3}{3\pi^2} k_F^3 \quad (4.11)$$

となる. 上式の 1 番目の等式の右辺に係数 2 が掛かっているのは量子状態としてスピンの向きの違いを考慮すると, 1 つのエネルギー準位に 2 個の電子が入ることができるためである. 従って

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3} \right)^{1/3} \quad (4.12)$$

となる. 式 (4.5) より k_F は

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2 \quad (4.13)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \frac{N}{L^3} \right)^{2/3} \quad (4.14)$$

となる. このように E_F^0 は N 個の電子から構成される系で量子力学的に実現可能なもっとも低いエネルギーでこれを Fermi エネルギーと呼ぶ. 半径

k_F の球を Fermi 球 (図 25) と呼ぶ. ここで, L^3 は金属結晶の体積なので, 密度, $n = N/L^3$ を用いると,

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (4.15)$$

となり, E_F^0 は密度のみに依存することがわかる. ここで銅の場合について, E_F^0 の具体的な値を求めてみる.

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (4.16)$$

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad (4.17)$$

$$n_{\text{Cu}} = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (4.18)$$

なので,

$$E_F^0 = \frac{(1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} \left(3 \times 3.14^2 \times 8.5 \times 10^{28} \right)^{2/3} \quad (4.19)$$

$$= 1.1 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (4.20)$$

が得られる. このエネルギーがどの程度大きいのか具体的に知るために, ボルツマン定数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) で割って温度に換算してみる.

$$T_F = \frac{E_F^0}{k_B} = 80\,000 \text{ K} \quad (4.21)$$

となる. T_F を Fermi 温度と呼ぶ. このように Pauli の排他律のためにこのような高いエネルギーをもたざるを得なくなった状態にある粒子の集りを Fermi 気体と呼ぶ. Fermi 気体の例として白色矮星がある. 白色矮星は燃えつきて重力によって収縮し, 電子が Fermi 気体となって高いエネルギーを持つことで, 星の形状を保っている. Fermi 温度は 10^8 K 程になっている. また中性子星は電子ではなく中性子が Fermi 気体となったものである.

この Fermi エネルギーにある電子の運動量は

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = \hbar k_x \psi = p_x \psi \quad (4.22)$$

より,

$$p_x = \hbar k_x \quad (4.23)$$

である. y, z 成分についても同様である. よって,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (4.24)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{k}^2 \quad (4.25)$$

となる. 上記2式より k を消去すると

$$p = \sqrt{2m_e E} \quad (4.26)$$

$$v = p/m_e \quad (4.27)$$

となるので, 上式より, $E = E_F^0$ の時の電子速度 (Fermi 速度) は $v_F = 1.6 \times 10^6 \text{ m/s}$ に達することがわかる. また $E = E_F^0$ の時の運動量 p_F を Fermi 運動量と呼ぶ.

エネルギー E より低いエネルギーの量子状態の総数は式 (4.11) を用いて

$$G(E) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \quad (4.28)$$

と得られる. ここで, $k_F \rightarrow k$ とおき, 式 (4.25) より得られる

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (4.29)$$

を代入した. したがって, 温度 $T = 0$ での系全体電子数は

$$N = G(E_F^0) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{03/2} \quad (4.30)$$

となる.

この式から dE の球殻内にある量子状態の数は電子のエネルギー状態密度を $g(E)$ として,

$$g(E)dE = \frac{dG(E)}{dE} dE \quad (4.31)$$

$$= \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (4.32)$$

で与えられる.

全エネルギー E_0 は

$$E_0 = \int_0^{E_F^0} E g(E) dE \quad (4.33)$$

$$= \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{5} \right) E_F^{05/2} \quad (4.34)$$

$$= \frac{3}{5} N E_F^0 \quad (4.35)$$

となる.

次に低温での比熱について考える. 温度 $T = 0$ の場合, 電子は Fermi エネルギー以下の準位すべてを占有した状態になるが, 温度 $T > 0$ となると, それより高いエネルギー準位に入ることができて, 各エネルギー準位を占める電子数の分布は以下の Fermi 分布関数に従う (図 26).

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad (4.36)$$

μ は温度の関数で, Fermi 準位と呼ばれる. $T = 0 \text{ K}$ の時は $\mu = E_F^0$ となる. これは温度 T におけるエ

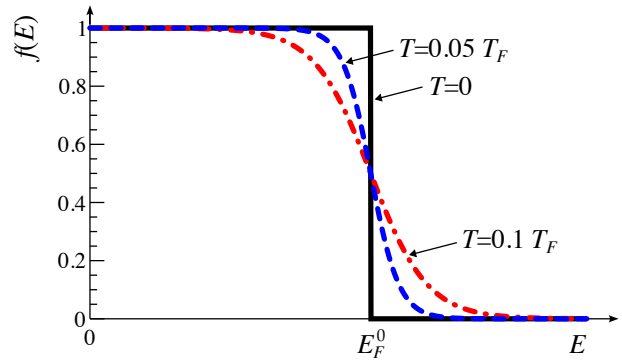


図 26: Fermi 分布関数

ネルギー準位 E の平均の電子数を表わしている. これを見ると, E が μ より $k_B T$ に比べて十分大きい時は

$$f(E) \sim \exp[-(E - \mu)/(k_B T)] \quad (4.37)$$

となる. すなわち電子はあまりエネルギーの高い準位までは登っていかない. 大体は $E_F + k_B T$ くらいのところまでしか登らない. 逆に E が μ よりも十分低い時, つまり, $(E - \mu)/k_B T \ll -1$ の時は,

$$f(E) \sim 1 - \exp[(E - \mu)/(k_B T)] \quad (4.38)$$

なので, 空席はおよそ $E_F - k_B T$ くらいの範囲に限られて, それより低い準位はほとんど占有されている. このことから温度を少し高くしても Fermi 球の外側の球殻の電子しか温度上昇の影響は受けとらないのである.

次に、この Fermi 分布関数を用いて比熱を表わす式を求めてみる。まず、金属電子の数は

$$N = \int_0^{\infty} f(E)g(E)dE \quad (4.39)$$

で表わされる。この積分は少し複雑な計算なので結果のみを示すと (詳細は統計力学の参考書を参照),

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e\mu}{\hbar} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.40)$$

となる。この N は式 (4.30) に等しくなるはずなので、

$$\begin{aligned} & \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{03/2} \end{aligned} \quad (4.41)$$

よって、

$$\left(\frac{\mu}{E_F^0} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] = 1 \quad (4.42)$$

$\mu \sim E_F^0$ より、

$$\mu = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) + \dots \right] \quad (4.43)$$

が得られる。

次に内部エネルギー E は

$$E = \int_0^{\infty} f(E)Eg(E)dE \quad (4.44)$$

$$= \frac{V}{10\pi^2 m_e \hbar} (2m_e\mu)^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.45)$$

となる。この式に式 (4.43) を代入し、(4.30) と (4.35) を考慮すると

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.46)$$

が得られる。

原子1モルあたりの比熱は E を温度 T で微分して、上式の T の2次の項までをとると、

$$C_V = \frac{dE}{dT} \frac{zN_B}{N} = \frac{\pi^2}{2} zR \frac{k_B T}{E_F^0} = \frac{\pi^2}{2} zR \frac{T}{T_F} \quad (4.47)$$

となる。ここで、 z は原子価、 N_B は Avogadro 定数、 R は気体定数で、 $R = k_B N_B$ 、 T_F は Fermi 温度である。式 (3.18) に表われた温度の一次関数の項はこの自由電子によるものである。この式に表われる比例係数 $\gamma = \pi^2 zR / (2T_F)$ は Sommerfeld の係数と呼ばれる。

式 (4.47) において、 T は室温 (300 K)、 T_F は 1×10^4 のオーダーであることから、 C_V は 0.01 のオーダーと非常に小さな値となる。これは次のように解釈できる。この系に $k_B T$ のエネルギーが加えられた時、Fermi 球の中心に近い電子は近くの量子状態は他の電子が占有しているため遷移できない。したがって、Fermi 球の最外殻の厚み $dE = k_B T$ の球殻にある電子のみが影響を受ける。そのおかげで全体に対する温度変化は小さくなり、比熱は小さくなる。

4.1.2 電気抵抗の起源

超伝導体でなぜ電気抵抗が零になるのか理解するためには、常伝導において金属電子が抵抗を持つ理由について知っておくことは必要である。古典的な描像では電子は移動中に、金属イオンと衝突し、電場で得た運動量を失った結果、電気抵抗となる。

Drude によると、電気伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \quad (4.48)$$

と表わされる (付録 C 参照)。ここで、 n_e は電子密度、 e は素電荷、 m_e は電子質量、 τ は緩和時間である。緩和時間 τ は電子が衝突によって速度が $1/e$ となるまでに要する時間に相当する。ここで、電子の速度を Fermi 速度 v_F とおいて、平均自由行路 $l = \tau v_F$ を用いると、

$$\sigma = \frac{n_e e^2 l}{m_e v_F} \quad (4.49)$$

と表わせる。ここで, Fermi 速度を使っているのは, \vec{k} 空間において Fermi 球の内側にある電子は, 散乱後の行き先の状態が他の電子で埋まっているので, 散乱できないためである。したがって, 電子速度に寄与するのは Fermi 球表面付近の電子のみとなる。すなわち, 電気伝導度は電子密度, 電子の質量, 平均自由行程, Fermi 速度によって特徴付けられることが分かる。そして, τ や l は σ の測定値から求めることができる。銅の場合, $T = 0^\circ\text{C}$ の時, これらの値は

$$\begin{aligned} n_e &= 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \\ v_F &= 1.58 \times 10^6 \text{ m/s} \\ l &= 420 \text{ \AA} \\ \tau &= 2.7 \times 10^{-14} \text{ sec} \end{aligned}$$

である [22]。他の金属についてもオーダーとしてはこの程度である。原子間隔は 2.55 \AA なので, 多数のイオンがあるにもかかわらず電子はかなり自由に移動することができることがわかる。このことから, 電子はイオンとの衝突頻度が非常に小さいことがわかる。

しかし実際には, 温度を下げて行くと抵抗値は減少し, 理想的な結晶格子においては, 衝突は一切起きなくなる (超伝導相にならなくても)。これを説明するためには, 電子を物質波として扱い周期的ポテンシャルのシュレディンガー方程式を解く必要がある。そこで, 結晶格子のように周期的なポテンシャルの中で, どのように電子が振る舞うのか半古典的な量子力学で考える。ここでは1次元の場合について議論する。結晶が一次元 (x 軸方向) に周期的に並んだ場合, 電子の運動は以下の Schrödinger 方程式で表わされる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.50)$$

ここで, $U(x)$ がイオンのポテンシャルを表わしており, 周期的になっているとする。すなわち, $U(x + a) = U(x)$ である。Bloch の定理によると, 波動関数は

$$\psi_k(x, t) = e^{ikx} u_k(x) \quad (4.51)$$

のようになる ([20, 22])。ここで $u_k(x)$ は U と同じく結晶の周期性をもつ周期関数であり,

$$u_k(x + a) = u_k(x) \quad (4.52)$$

である。固有関数を持つということはエネルギー固有値が存在することを意味しており, エネルギーは定常的に一定であり, 熱として散逸することがない (抵抗が零となる) ことを意味している。

しかし, 実際には, 温度が上昇すると, 金属原子は格子振動をするので, 周期的なポテンシャル構造が乱れる。この乱れにより電子は金属原子と散乱し電気抵抗が発生する。格子振動の振幅は温度が上昇すると大きくなるため, 抵抗値は温度とともに増加する。

一方, 温度を下げていくと, 格子振動は小さくなり抵抗値は減少する。しかし数 10 K まで下がるとある抵抗値で下げ止まる。これは実際の金属には不純物や格子欠陥があり, ポテンシャルの周期性が乱れるためである。この下げ止まった時の抵抗率を残留抵抗と呼ぶ。

図 27 に典型的な純度の異なる銅の抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ を示す。室温から数 10 K までは抵抗は減少するが, それ以降は一定の値 (残留抵抗) に下げ止まっている。残留抵抗は OFHC (無酸素銅: 純度 $99.97 \sim 99.99\%$) に比べると高純度 (99.999%) の銅は一桁以上小さい。

まとめると, 金属内の電気抵抗は電子と金属イオンとの散乱によって生じるが, 周期的ポテンシャルである金属結晶内では電子の抵抗は理論的には (温度 $T = 0 \text{ K}$ において) 零となる。しかし, 実際には, 熱による振動や格子欠陥により, ポテンシャルの周期性が乱れるため, 抵抗値は零とならない。格子振動は温度の関数なので電気抵抗値は温度依存性を示す。絶対零度に近づくと ($T < 20 \text{ K}$), 不純物や格子欠陥により抵抗値は下げ止まる。

4.2 Cooper 対 [1, 26]

絶対温度が零の金属を考える。この場合, Fermi 球の内側の状態はすべて電子で占有されており, その外側には電子はない。1956 年に Cooper [27]

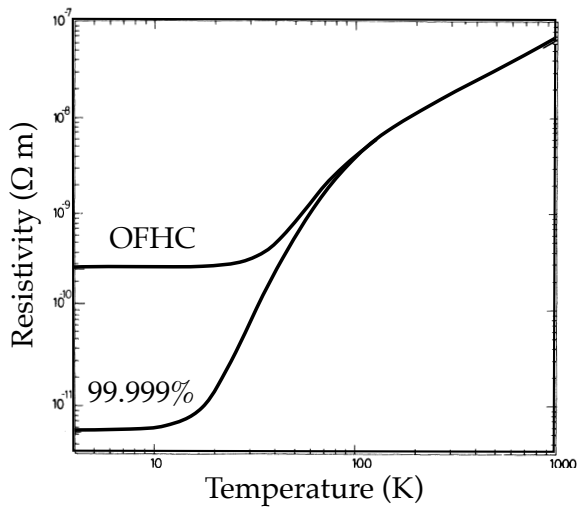


図 27: 無酸素銅 (OFHC) と純度 99.999% 銅の抵抗率の温度依存 [25]

は満室状態の Fermi 球に 2 つの電子が絶対値が同じで向きが正反対の運動量状態 ($\vec{p}_1 = \vec{p}_2$) に入った場合について調べた. この 2 つの電子の運動量の絶対値は Fermi 運動量よりも少し大きい. 図 28 に Cooper 対が Fermi 球の外側に置かれた状態を模式的に示す. 弱い引力が存在すると仮定して, 彼はその 2 電子が 2 倍の Fermi エネルギーより低いエネルギー ($E_{\text{pair}} < 2E_F$) で束縛された系を形成することを示した. Cooper 対形成の機構は付録 D.1 で説明されている.

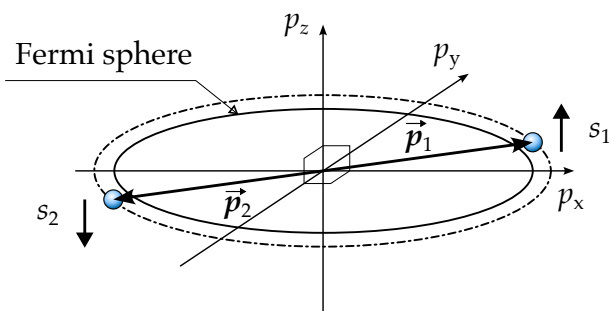


図 28: Fermi 球のすぐ外側に置かれた Cooper 対. s_1, s_2 はそれぞれ電子 1, 2 のスピンを表わす. この隣に示した上下の矢印はスピンの向きを表わしている.

その引力の理由について考えてみる. まず, 2 電子間のクーロン反発は, 金属中の正イオンと他の

電子に遮蔽されているため, 非常に短い範囲に限られる. したがって, もし 2 電子が数格子分離れていると, 引力はあまり強くないはずである. すでに, 1950 年に Fröhlich と Bardeen はそれぞれ独立に, 格子分極が弱い引力ポテンシャルを生み出すことを述べていた. 詳細を述べる前に身近な媒質の変形による引力の例を示す: 金属球が弾力のある膜の上であり, ポテンシャル井戸を作るように膜を変形させる. 第 2 の球はこのポテンシャル井戸を感じてそれに引き寄せられる. したがって, 弾性膜の変形は 2 つの球の間に引力を引き起こす. この Cooper 対の視覚化は超伝導業界ではよく知られているが, これは静的な描像であるという欠点がある.

次に動的な描写を行う. 非常に深い雪の中でクロスカントリースキーをしているとする. あなたはこれは非常に大変なことだと気付くであろう. 非常に (雪による) 大きな抵抗があるのだ. しかし, あなたは他のスキーヤーが作ったロイペ⁶の跡を見つけると, この軌跡に沿ってすべると非常に快適なことに気づくであろう. このロイペによる描写は電子についても適用できる.

電子が固体中を進むとその負電荷によって, イオン芯⁷の位置に影響を及ぼす (格子変形)(図 29). その電子の航跡上ではイオン芯同士が近づき, 正の電荷密度が増えた状態となる. したがって, その航跡は第二の電子には引力となる. そのため格子変形は電子間の引力を発生する. ほとんど一瞬で起きる電子同士のクーロン反発力と比較して, 質量の大きいイオンの動きは遅いので, この引力である電子-電子相互作用には遅れが発生する. (電子が通過した瞬間にイオンは引力を受けるが, 格子分極するのは電子が通過した後である.) 格子の変形量は最初の電子が通過し, 電子との距離がある距離になった時に最大となる. それは電子速度 (Fermi 速度 $v_F \sim 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$), 及びフォノン振動周期 ($2\pi/\omega_D \sim 1 \times 10^{-13} \text{ s}$) から見積ることができる. 格子変形によって相関付けられた二

⁶雪上に作られるスキーの軌跡

⁷原子から価電子を除いた正イオン

つの電子間の距離は

$$d \sim v_F \frac{2\pi}{\omega_D} \sim 1000 \text{ \AA} \quad (4.53)$$

となり,これがCooper対の大きさに相当する.ここで, ω_D はDebye周波数である.格子変形による相互作用が極端に長いことから,Coulomb反発力は無視できる理由が分かる.それはたった数オングストロームの距離で電荷は遮蔽されるからである.

クロスカントリースキーヤーの例,または結晶格子中の電子の例において,直観的に第二番目のパートナーは,互いに反対の運動量 $\vec{p}_2 = -\vec{p}_1$ でも悪くはないが,どちらかというと同じ向きの運動量 $\vec{p}_2 = \vec{p}_1$ を持つように見える.しかし量子論によると,運動量の向きが互いに反対の場合にのみ束縛系であるCooper対を形成する.この直観的な描像についてはよくわからない.(量子論的な理由はパウリ原理であるが,電子がパウリ排他原理に従って極端な個人主義になる一方で,レーザーの光子や超流動ヘリウムの原子など他の粒子がその逆で極端な順応主義になる理由を直観的に説明できる人はおそらくいないと思われる.量子論に慣れることはできても,ある種の謎と不思議な感覚は残るだろう.)

Cooper対の結合エネルギーは $10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$ と小さいため,熱運動にもかかわらず結合を維持するためには低温が必要であることが判明した.Heisenbergの不確定性原理によれば,結合が弱いということは,複合系の大きさ(この場合は $d \approx 1000 \text{ \AA}$)が大きく広がっていることと等価である.その結果,超伝導体中のCooper対は互いに重なり合う.1つのCooper対が占める空間には,約100万個のCooper対が存在する.図30にその様子を示す.これは,原子核や原子のように,強く結合し,他と十分に分離している複合系とは全く異なる状況である.Cooper対が連続的に結合するためには,パートナーを頻繁に変えなければならないので,より多くの重なりはBCS理論の重要な前提条件となる.

4.3 BCS理論の初歩 [1]

CooperがFermi球面に加えられた2電子がエネルギー $E_{\text{pair}} < 2E_F$ の束縛系を形成できることを示した後,すぐにBardeen, Cooper, とSchriefferはFermi球内の電子も対になり,エネルギーを小さくできるはずであることに気がついた.引力は格子振動により与えられる.格子振動の量子はフォノンである.最も高いフォノンエネルギーは

$$\hbar\omega_D = k_B\Phi_D \approx 0.01 - 0.02 \text{ eV} \quad (4.54)$$

である.したがって,フォノン交換を介して対になることができるのはFermiエネルギー近傍の厚さ $\pm\hbar\omega_D$ の球殻内にある電子のごく一部だけである(図31).内部の電子は格子によるエネルギー移行が小さすぎるので,ペアリングに参加できないのである.しかし,これらの電子は常伝導にも寄与できないことに注意しなければならない.電場が消えた場合,Cooper対は弱い2電子の束縛系を形成する.この2電子の運動量は等しい大きさであるが,反対方向を向いている.すべてのCooper対はそれゆえ同じ運動量 $\vec{P} = 0$ をもち,完全に同じ量子状態に入っている.光子がすべて同じ位相にあり,同じ波長,方向,そして偏光状態を持つレーザーの光波と同様に,Cooper対は巨視的な波動関数によって表わすことができる.巨視的な光子の波動関数は,電場と磁場ベクトルを導くことができるベクトルポテンシャルである(第5.2節参照).

Cooper対が同じ量子状態に入ることが許される理由はそれらはスピン0のBose粒子として振る舞うからである.このことは構成要素がスピン1/2のFermi粒子であるという事とは矛盾しない.図31にはCooper対を形成する電子は異なる運動量ベクトル $(\vec{p}, -\vec{p}), (\vec{p}', -\vec{p}'), (\vec{p}'', -\vec{p}''), \dots$ を持っているが,足し合わせて零になるような組み合わせになっていることを示す.しかしながら,Cooper対はヘリウム原子核や原子のような他のボソンとは全く異なるということに注意しなければならない.Cooper対は原子核や原子のように小さくなく,大きく広がった物質であり,それらはBCS基底状態(付録D.2参照)でのみ存在し,励起

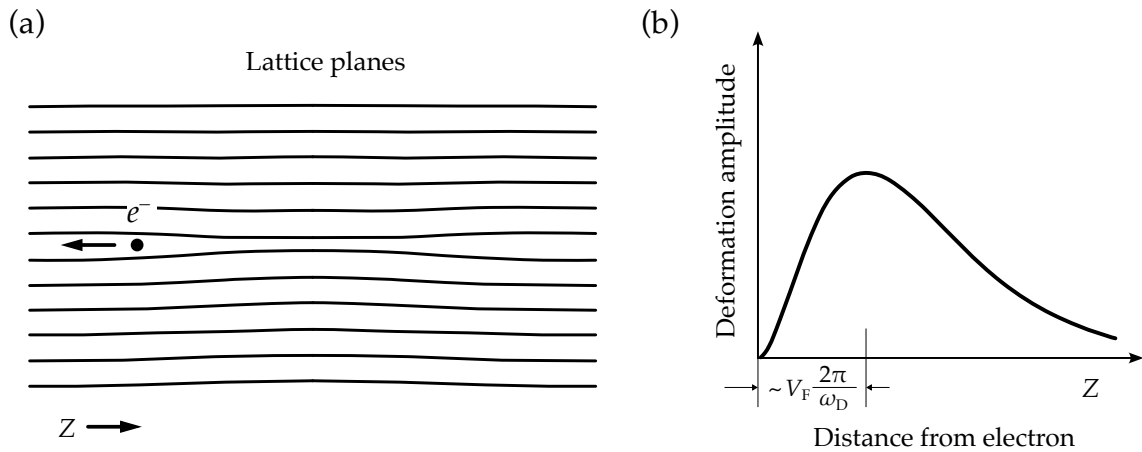


図 29: (a) 電子はその後方に格子面を圧縮した変形の航跡を残しながら結晶内を進む(わかりやすく強調して描かれている). これは正の電荷が強くなった領域が電子の後方に形成され, 第二の電子に引力を及ぼすことを意味している. (b) 第一の電子からの後方側の距離の関数としてイオンのコアの変位量をプロットしたもの. 電子速度 v_F ($\sim 1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$) と比較すると, 格子が追従するのは非常に遅く, 電子後方の距離が $v_F 2\pi / \omega_D$ の位置で最大の変位量となる. そうすると, Cooper 対として結合する時の 2 電子間の距離は 1000 \AA となり, クーロン力による反発力はイオンによって, 完全に遮蔽されている [26].

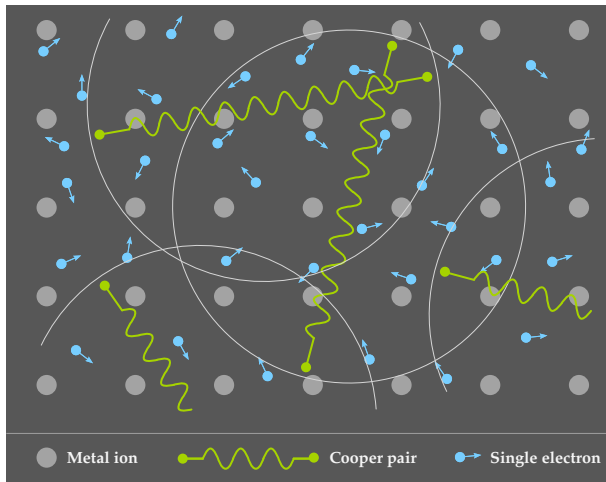


図 30: 超伝導体の結晶格子内の Cooper 対と単一電子の概念図

状態を持たない. 励起は単一電子への分解を意味する.

BCS 基底状態は巨視的な波動関数 Ψ と対電子のエネルギー準位より, エネルギーギャップ (Δ) によって分離された基底状態エネルギーによって特徴付けられる. 対を分解するには 2Δ 分のエネルギーが必要である (付録 D.3 参照).

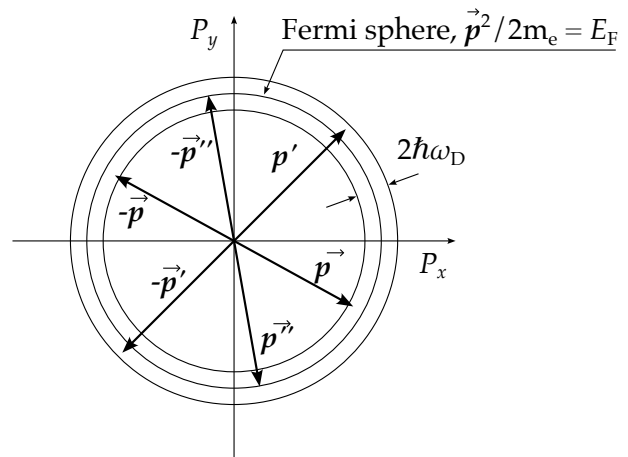


図 31: 運動量空間における様々な運動量の組み合わせの Cooper 対.

半導体の価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップに似ている. 大きく違うのは超伝導体のエネルギーギャップは一定ではなく, 温度に依存する点である. BCS 理論から算出された関数 $\Delta(T)$ を図 32 にプロットした. この結果は In, Sn, Pb に関して得られた測定値と非常によく一致している.

付録で導出した式 (D.77) は BCS 理論の基本的な式の一つで, 温度 $T = 0$ でのエネルギーギャップ

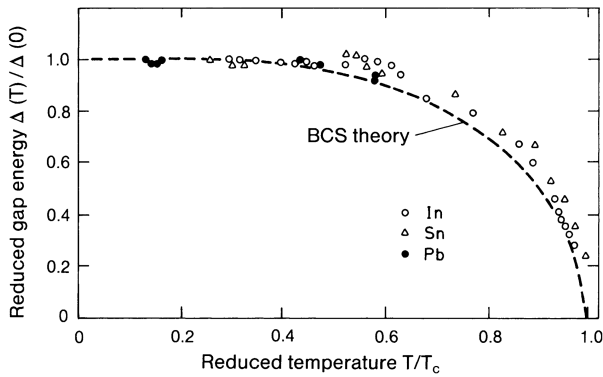


図 32: ギャップエネルギー $\Delta(T)$ の温度依存 [26]. 点線は BCS 理論から導出された曲線. 白丸, 三角, 黒丸はそれぞれインジウム (In), スズ (Sn), 鉛 (Pb) の測定値.

ここで $\Delta(0)$ は以下のように表わされる.

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V_0\mathcal{N}(E_F)}\right), \quad (4.55)$$

ω_D, V_0 はそれぞれ, Debye 周波数と電子-格子相互作用ポテンシャルである. ここで, $\mathcal{N}(E_F)$ は $E = E_F$ における, あるスピンの向きの単電子状態の密度である (Cooper 対は互いに反平行のスピンの 2 電子からなるので, 他のスピンの向きはカウントされない). 相互作用ポテンシャル V_0 は弱いと仮定しているが, 最も重要な帰結の一つは, 指数関数が $V_0 = 0$ 付近でテイラー級数展開できないことである (図 33). このことは, 式 (4.55) が非摂動的な

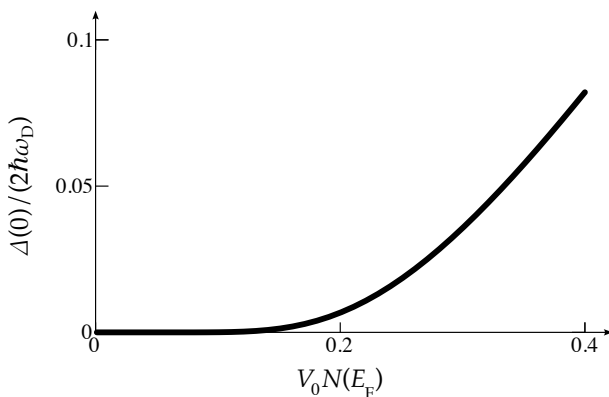


図 33: ギャップ関数の振舞い.

結果であることを意味している. 弱い相互作用ポ

テンシャルを導入し, 摂動論 (原子・原子核・固体物理の問題で解析的な解がない場合の常套手段) が適用できないということは正しい理論 (BCS 理論) を見つけるのに何十年もかかった理由の一つである.

ここで, $\Delta(0)$ の具体的な値を求めてみる. 式 (4.55) 右辺の $\hbar\omega_D$ は $k_B\Theta_D$ と書き表わせる. ここで, Θ_D は Debye 温度である. Θ_D は典型的には 100–500 K である. また, $V_0\mathcal{N}(E_F)$ は通常 0.1–0.3 程度であることが知られている. 図 33 に示されているように, $\Delta(0)$ は $1/(V_0\mathcal{N}(E_F))$ に敏感であり, 上記のパラメーターに対して $\Delta(0) \sim 0.05$ から 20 K と大きく変化する [28].

超伝導基底状態では, 電子状態の占有率の変化はエネルギー幅にして $\Delta(0)$ 程度の領域である. これは波数の幅に換算すると,

$$\delta k \sim k_F \frac{\Delta(0)}{E_F} \sim \frac{\Delta(0)}{\hbar v_F} \quad (4.56)$$

に相当する. ここで不確定性原理は

$$\Delta x \Delta p \sim \frac{\hbar}{2} \quad (4.57)$$

なので,

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{2\Delta p} \quad (4.58)$$

となる. 波数と運動量の関係, $p = \hbar k$ を用いると,

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{2\hbar\Delta k} = \frac{\hbar v_F}{2\Delta(0)} \quad (4.59)$$

が得られる. ここで, BCS 理論から導出された Pippard の長さ ξ_0 と呼ばれる量は

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)} \quad (4.60)$$

であり, これは絶対零度におけるコヒーレンス長に相当する. 式 (4.59) とほぼ同じである. Pippard の長さは Cooper 対の空間的な広がりのスケールを表わしているのである.

さて臨界温度は, 同様の形式で与えられる.

$$k_B T_c = 1.14\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V_0\mathcal{N}(E_F)}\right) \quad (4.61)$$

式(4.55)と式(4.61)より,以下のエネルギーギャップと臨界温度の関係式が得られる.

$$\Delta(0) = 1.76k_B T_c \quad (4.62)$$

上式を変形すると,

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76 \quad (4.63)$$

となるが,この値は物質によらない普遍定数となる.表2はこの普遍定数の測定値であり,式(4.63)の理論値と良く合っていることが分かる.

BCS理論によると超伝導の機構は格子振動によって与えられる電子対間の引力にある.式(4.61)によると,臨界温度はDebye周波数に比例する.Debye周波数は原子量Mの平方根の逆数に比例する.すなわち,

$$T_c \propto \omega_D \propto 1/\sqrt{M}. \quad (4.64)$$

つまり,同位体で試料を作成すれば,この関係式を調べることができる.図34はスズ(Sn)の様々な同位体の臨界温度の測定値を示す.同位体効果は計算値と良く合っている.

4.4 超伝導電流と臨界電流 [1]

超伝導理論の最も重要な部分は抵抗の消失である.第4.1.2節で見たように,常伝導の電気抵抗は散乱過程によって引き起こされる.そうすると不対電子が散乱の影響を受ける一方で,なぜCooper対は散乱の影響を受けないのかという疑問が生じる.まず,短時間 δt の間,電場 \vec{E}_0 を印加することを考える.Cooper対の両電子が付加的な運動量 $\delta\vec{p} = -e\vec{E}_0\delta t$ を受け,その作用後は全てのCooper対は同じ(互いに消し合わない)運動量

$$\vec{P} = \hbar\vec{K} = -2\vec{E}_0\delta t, \quad (4.65)$$

を持つ.Cooper対の超伝導電流(*supercurrent*)密度は,式(C.5)の \vec{v} に $\vec{P} = 2m_e\vec{V} = \hbar\vec{K}$ を代入すると,

$$\vec{j}_s = -\frac{n_s e \hbar}{2m_e} \vec{K}, \quad (4.66)$$

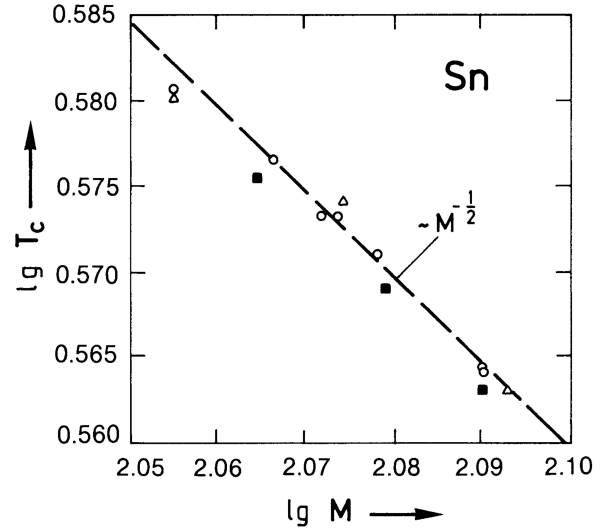


図 34: スズ(Sn)の臨界温度の同位体効果. 原子量を横軸に臨界温度を縦軸に両対数でプロット.点線は $1/\sqrt{M}$ の関数.: Maxwell(\circ); Lock, Pippard, Shoenberg (\blacksquare); Serin, Reynolds, Lohman (\triangle) [26]

となる.ここで, n_s は単一電子の数密度である.Cooper対の電流の流れを伴う波動関数は位相項 $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R})$ (ここで $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ である.)を静止状態の波動関数に掛けたものである(参照[26]).つまり式(D.7)が,

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}) \exp(i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) \quad (4.67)$$

となる.また電子-格子相互作用ポテンシャルは電流の流れによって変化しない.したがって,BCS理論の全ての方程式はそのまま適用可能で,Cooper対の運動エネルギーの増加分 δE_{pair} が 2Δ 未満であれば,Cooper対はエネルギーギャップ内に残る(図35).それが散乱を避けられるエネルギーギャップである.

これまで見てきたように散乱中心には2つのタイプがある.すなわち,不純物によるものと熱による格子振動である.Cooper対はエネルギーギャップを横切る十分なエネルギーを得た時に散乱し,その時に,単一電子に分解する.

元素	Sn	In	Tl	Ta	Nb	Hg	Pb
$\Delta(0)/(k_B T_c)$	1.75	1.8	1.8	1.75	1.75	2.3	2.15

表 2: 様々な元素の普遍定数 $\Delta(0)/(k_B T_c)$ の測定値 [1].

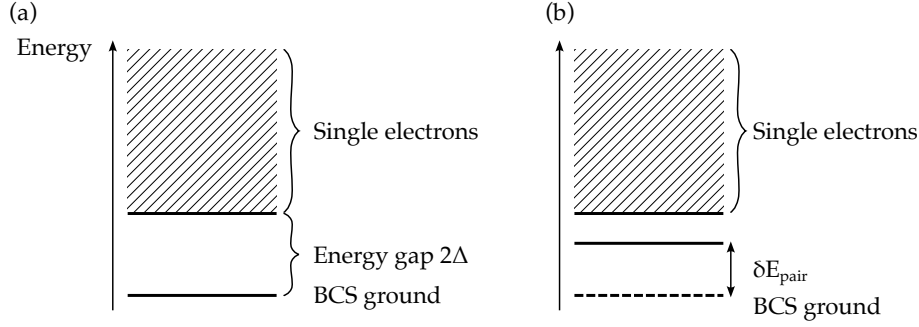


図 35: (a) BCS 基底状態と単一電子状態間のエネルギーギャップ. (b) 電流が流れている時のエネルギーギャップの変化 [1].

不純物は固定された重い標的と考えられるのでその散乱は弾性散乱となり, Cooper 対の電子のエネルギーは増えない. つまり不純物による散乱は Cooper 対には禁止される. また, 熱格子振動による散乱は, 平均の熱エネルギーがエネルギーギャップよりも小さい場合は (その電流密度における臨界温度よりも低ければ), 無視できる.

もしエネルギーギャップがまだ残っており, 温度が十分低い場合は抵抗が零の電流輸送ができるのである. これを式で書くと以下ようになる.

$$2\Delta - \delta E_{\text{pair}} > 0$$

$$T < T_c(j_s)$$

超伝導電流密度はエネルギー増加分 δE_{pair} がエネルギーギャップ以下でなければならないという条件によって制限される. このことは**臨界電流密度 (critical current density)**, j_c の概念につながる. 電場が印加された Cooper 対の一つの電子のエネルギーは, 増加分の波数ベクトルは $\vec{K}/2$ で表わせるので,

$$E = \frac{(\vec{k} + \vec{K}/2)^2 \hbar^2}{2m_e}$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{K}/2}{m_e} + \frac{K^2 \hbar^2}{8m_e} \quad (4.68)$$

となる. ここで, 1 個の電子のエネルギーを考える. それは分解すると Cooper 対の 2 番目の電子はコヒーレンスを保てないからである. 条件 $|\vec{K}| \ll k_F$ において, 電流が流れている時のエネルギー増加分は

$$\delta E = \frac{\hbar^2 k_F K}{2m_e}, \quad (4.69)$$

である. ここで, Fermi エネルギー近傍の電子のみが扱われる必要がある. すなわち, $k \sim k_F$ である. 超伝導状態が崩壊するためには, 1 つの Cooper 対によって取り上げるエネルギー ($2\delta E$) が, 対を分解するエネルギーよりも大きくなければならない. そうすると式 (4.66) と (4.69) により,

$$2\delta E \sim \frac{\hbar^2 k_F K}{m_e} = \frac{2\hbar k_F}{en_s} j_s \leq 2\Delta. \quad (4.70)$$

が得られる. したがって, 臨界電流密度 j_c は

$$j_c \sim \frac{en_s \Delta}{\hbar k_F} \quad (4.71)$$

となる.

次にこの結果より, 臨界磁場を導出する. Maxwell 方程式 (E.2) は

$$\int \vec{H} \cdot d\vec{l} = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad (4.72)$$

と変形できる. 線積分を半径 r の円を考えると, 上式は

$$2\pi r H = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad (4.73)$$

となる.

「長くて太い」ワイヤーの超伝導電流は, 典型的な厚さ $100\text{-}1000 \text{ \AA}$ の表面領域 (ロンドン侵入深さ λ_L) に含まれる. 式 (2.27) より, ワイヤの内部への電流密度の指数関数的減衰を $j = j \exp(-z/\lambda_L)$ の形で表すと, 式 (4.73) より,

$$2\pi r H = 2\pi r \lambda_L j^0, \quad (4.74)$$

が得られる. 式 (4.71) で示した超伝導体の表面上における臨界電流密度 j_c はその表面の臨界磁場 H_c に相当する. したがって以下の磁場以上で超伝導が破れる.

$$H_c = \lambda_L \sim \lambda_L \frac{en_s \Delta}{\hbar k_F}. \quad (4.75)$$

臨界磁場の温度依存性はギャップエネルギー (Δ) の温度依存性によって引き起こされるのである.

以上の抵抗のない電流の流れに関する考察は, 少し堅苦しく見えるかもしれないので, 一般的な意味での「抵抗」をエネルギーギャップが防いでいる, より身近な例をあげる.

ダイヤモンドとシリコンの結晶を比較する. ダイヤモンドは可視光線に対して透明であるが, シリコンは透明ではない. つまり, シリコンは光に対して「抵抗」があるのである.

なぜそうなるのか. 両者は全く同じ結晶構造, すなわち, 2つの面心立方格子が空間対角線に沿って $1/4$ にずれた「ダイヤモンド格子」を持っている. 違いは, ダイヤモンドが炭素原子から構成され, 電気絶縁体であるのに対し, シリコンの結晶は半導体であることである.

固体のバンド理論では, 価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップ E_g が存在する. このギャップエネルギーは, ダイヤモンドで約 7 eV , シリコンで約 1 eV である. 可視光線の量子エネルギーは約 2.5 eV である.

シリコン結晶に入射した光子は, 価電子帯から伝導帯に電子を持ち上げ, 吸収される. 同じ光子が

ダイヤモンドに当たると, 必要なエネルギー (7 eV) を供給できないので, 光子は吸収されずに結晶を通り過ぎるだけで, ダイヤモンドは光に対して「抵抗」を持たない. つまり, ダイヤモンドには光に対する「抵抗」がないのである.

5 磁束の量子化 [1, 2]

超伝導体のいくつかの重要な性質, 特に磁束の定量化は, 磁気ベクトルポテンシャルとそれが電荷キャリアのいわゆる「Canonical 運動量」に与える影響を調べることによってのみ説明することができる. この概念はあまり馴染みがないかもしれないので, 基本的な考え方と, 美しい例である量子干渉現象の実験について, 少し時間をかけて説明する.

5.1 電磁気学におけるベクトルポテンシャル

古典電磁気学において, しばしば磁場をベクトルポテンシャルの回転として表わす.

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \quad (5.1)$$

領域 S を貫く磁束は S の外周に沿った \vec{A} の線積分によって以下のように計算される.

$$\Phi_{\text{mag}} = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \oint \vec{A} \cdot d\vec{l}. \quad (5.2)$$

ここで Stokes の定理を用いた. この式をソレノイド磁石にあてはめてみる. もし, コイルの長さをコイル半径 R に比べて十分に長くすれば, 磁場はソレノイド内では一定 ($B = B_0$) となり, その外側では零になる. ベクトルポテンシャルは方位角方向の成分のみを持ち, 式 (5.2) を使って以下のように計算できる.

$$A_\theta(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} B_0 \cdot r & r < R \text{ の時} \\ \frac{1}{2} B_0 \frac{R^2}{r} & r > R \text{ の時} \end{cases}. \quad (5.3)$$

円柱座標系において $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ を計算すると予想されるように、

$$B_z(r) = \begin{cases} B_0 & r < R \text{ の時} \\ 0 & r > R \text{ の時} \end{cases}, \quad (5.4)$$

となる。この例より以下のことが分かる。

- (a) ベクトルポテンシャルは電流に平行であるが、磁場には垂直である。
- (b) 磁場は零になるがベクトルポテンシャルは零にならない空間領域がある。これは $r > R$ の領域に相当する。半径 $r > R$ の円は磁束 $B_0\pi R^2$ を含んでいる。したがって $B = 0$ にもかかわらず \vec{A} は零ではない。

また、ベクトルポテンシャル A と磁場 H は積分形式を見ると、

$$\begin{aligned} \oint \vec{H} \cdot d\vec{l} &= I, \\ \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} &= \phi, \end{aligned} \quad (5.5)$$

となり、 $H \rightarrow A, I \rightarrow \phi$ の置き換えをすることで同じ方程式が得られる。直線電流 I と無限長のソレノイドで発生させた直線磁束 ϕ を比較すると、直線電流の外側の空間には電流を軸として方位角方向の磁場が発生する。同様に直線磁束の外側の空間には方位角方向のベクトルポテンシャルが発生する。電流 I が流れていない領域に磁場 H が存在するように、磁場がない部分にベクトルポテンシャル A が存在することは理解できる (図 36)。

ベクトルポテンシャルは一意的に定義されない。任意のスカラー関数 $\chi(x, y, z)$ を加えた新しいベクトルポテンシャル $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\chi$ から導出される \vec{B} は不変である。このため、ベクトルポテンシャルは単なる便利な数学的的量であり、それ自身は物理的な意味を持たないとよく言われる。しかし、量子論では、ベクトルポテンシャルは磁場よりもはるかに深い物理的意味を持つのでこの視点は全く間違っている。

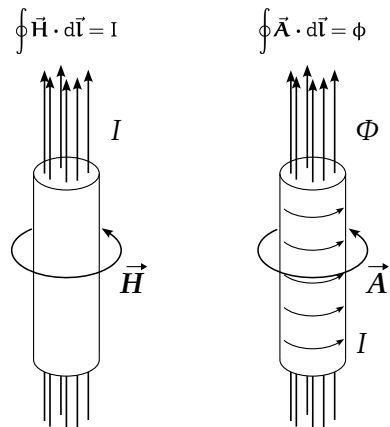


図 36: 線電流の周りに発生する磁場 H と線磁束の周りに発生するベクトルポテンシャル A の比較。

5.2 量子論におけるベクトルポテンシャル

量子論において、ベクトルポテンシャルは基本的に重要な量である。すなわち、

- (a) \vec{A} は光子の波動関数である。
- (b) 電磁場中では、荷電粒子の波長はベクトルポテンシャルによって変化する。

超伝導への応用という観点では、2 番目の側面に興味がある。ド・ブロイの関係 (de Broglie's relation) によると、ある粒子の波長はプランク定数をその粒子の運動量で割ったものであり、以下の式で表わされる。

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (5.6)$$

自由粒子の場合、 $p = mv$ を代入する。電磁場の中ではこれはもはや正しくなく、かわりに、運動量 $m\vec{v}$ を言うゆるカノニカル運動量 canonical momentum で置き換えなければならない。カノニカル運動量は以下の式で表わされる。

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A} \quad (5.7)$$

ここで q は粒子の電荷である。その波長は

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv + qA}. \quad (5.8)$$

もし、距離 Δx だけ移動すると、電子の波動関数の位相 φ が自由空間の中で

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x = \frac{1}{\hbar}m_e\vec{v}\cdot\vec{\Delta x} \quad (5.9)$$

だけ変化する。電磁場内ではさらに

$$\Delta\varphi' = -\frac{e}{\hbar}\vec{A}\cdot\vec{\Delta x}, \quad (5.10)$$

だけ位相が変化する。これは **Aharonov-Bohm 効果 (Aharonov-Bohm effect)** と呼ばれる [29].

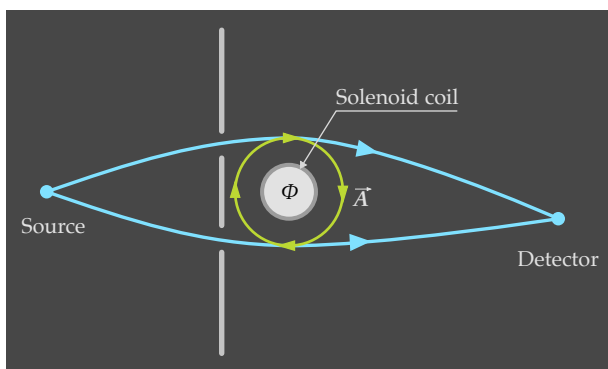


図 37: Aharonov-Bohm 効果を確認する実験の概念図

位相シフトは図 37 に示された二重スリット実験で観測されるはずである。単一電子が二つのコヒーレントなサブビームに分かれて進み、小さなソレノイドコイルがこれらのビームの間に設置されている。上側のサブビームの進路上の \vec{A} は進行方向と同じ向きであり、一方下側のサブビームの進路上の \vec{A} は逆向きである。したがって二つのサブビームは異なる位相差、

$$\delta\varphi = \delta\varphi_0 + \oint \vec{A}\cdot d\vec{l} = \delta\varphi_0 + \frac{e}{\hbar}\Phi_{\text{mag}}. \quad (5.11)$$

を得る。ここで、 φ_0 はコイルの電流が零の時の位相差である。

Aharonov-Bohm 効果は Möllenstedt と Bayh による美しい実験で確かめられた [30]. この測定のセットアップと測定結果を図 38 に示す。電子ビームは、負の電位にある金属をコーティングした石英ファイバーによって分離される。このファイバーは光学バイプリズムのように作用する。さ

らに 2 本のファイバーが写真フィルム上で干渉させるために、2 本のビームを輸送する。これによって、非常にシャープな干渉縞が観察される。サブビームの間には、太さ $4\mu\text{m}$ のタングステン線を巻いた直径 $14\mu\text{m}$ のコイルがある。このコイルに流れる電流は、最初は零であるが、時間と共に直線的に増加し、その後は一定に保たれる。そして干渉縞を記録したフィルムを垂直方向に移動させる。これにより、移動する干渉縞が傾斜した線として描かれる。観測されたシフトは式 (5.11) の予言と定量的に一致した (図 38).

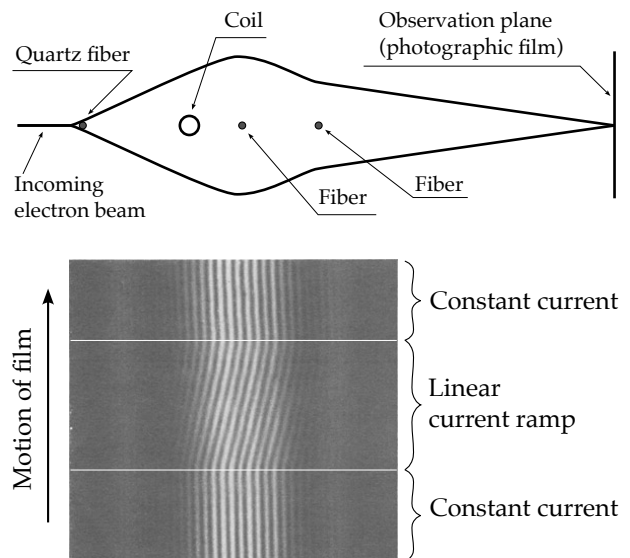


図 38: Möllenstedt-Bayh 実験のセットアップ(上)と観測された干渉パターン(下) [1, 30]

ソレノイドの外側の磁場は非常に小さく、観測された位相シフトはベクトルポテンシャルに基づく予想と定量的に一致していたが、それにもかかわらず、この効果を何らかの漏れ磁場によるものとする懐疑的な意見があった。このような意見を排除するために、外村ら [31, 32] は、電子ホログラフィーを用いた実験を行った (図 39, 40). 平行な電子ビームを電子顕微鏡のレンズで写真プレートに結像させる。ホログラフィックパターンを形成するために、物体はビームの上半分に置かれ、下半分は参照ビームとして機能する。金属化された石英ファイバー (バイプリズム) により、2 つのビームはプレート上で重なり合うように照射される。

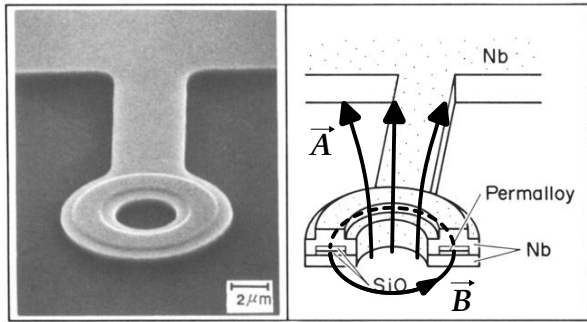


図 39: 外村らによる AB 効果検証実験のためのトロイダル永久磁石 [31]

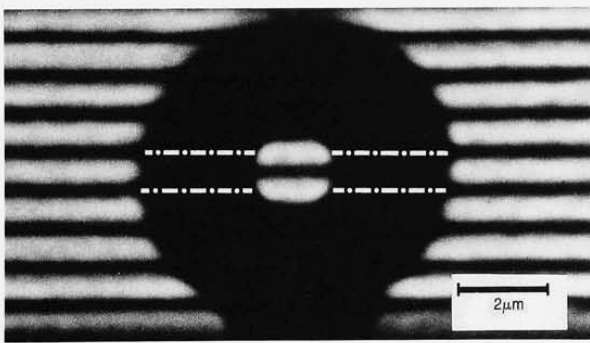


図 40: 外村らによって観測された干渉パターン. 黒いリングの内側の干渉縞とその外側の干渉磁場は暗い縞と明るい縞が π だけずれているのが分かる. 一点鎖線は参照のための線 [32]

外村らは漏れ磁場を完全に遮蔽するため、ソレノイド磁場ではなくトロイダル磁場を用いた。有限長のソレノイドコイルによるソレノイド磁場は必ず磁場のループが外側に出来る。トロイダル磁場の磁束は磁石本体で閉じているので、原理的には漏れ磁場はない。この実験において、トロイダル磁場は、直径数 μm の永久磁石（パーマロイ）のリングによって生成された。永久磁石はニオブで囲まれ、液体ヘリウムで冷却されているため、磁場は完全に閉じこめられている。しかし、ベクトルポテンシャルは超伝導体（ニオブ）によって遮蔽されない。ホログラフィックイメージでは、非常にはっきりとした干渉パターンと、ベクトルポテンシャルによってリングの開口部の暗線の位置がずれていることが確認された。この実験により、電子の波長と干渉縞に影響を与えるのは磁場ではな

くベクトルポテンシャルであることが、疑いの余地なく証明されたのである。

5.3 磁束の量子化

Meissner-Ochsenfeld 効果は第 I 種超伝導体のバルクから磁場を排除する。そこで、超伝導リングに磁場を印加すると、興味深い状況が生まれる。図 41 に示すように、リングの穴を貫通した状態で（リングに）閉じ込められた磁束を得ることができるのである。そして、London 理論や、GL 理論、BCS 理論は以下の驚くべき現象を予言する。

穴を貫通する磁束は任意の値をとることはできず、量子化される。つまり、 Φ_0 を単位として

$$\Phi_{\text{mag}} = n\Phi_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.12)$$

のように量子化された形になる。 Φ_{mag} を **フラクソイド fluxoid**、 Φ_0 を **磁束量子 flux quantum** と呼ぶ。

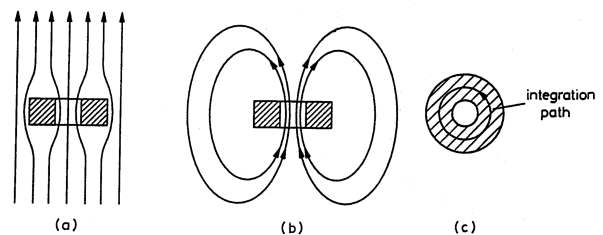


図 41: 磁束の捕獲. (a) 最初に常伝導リング ($T > T_c$) を磁場中に置き、冷却する. (b) 磁場を Off にする. (c) 積分経路

磁束量子はプランク定数を超伝導電流キャリアの電荷で割ったものである。BCS 磁束量子はすなわち

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (5.13)$$

となる。一方 London 理論の磁束量子は 2 倍大きい。それは London 理論では電荷のキャリアは単一電子であるからである。

5.3.1 磁束量子の導出

超伝導リング内での Cooper 対の波動関数は

$$\Psi = \Psi_0 \exp(i\varphi) = \sqrt{n_c} \exp(i\varphi), \quad (5.14)$$

と書き表わせる。 n_c は Cooper 対の密度で、上式の 2 番目の等号では、波動関数の振幅との関係 $|\Psi_0|^2 = n_c$ を用いた。

超伝導電流密度 \mathbf{j}_s は

$$\begin{aligned} \vec{j}_s &= \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi|^2 \vec{A} \\ &= -\frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi|^2 (\hbar \vec{\nabla} \varphi + e^* \vec{A}) \end{aligned} \quad (5.15)$$

と書かれる。 $\vec{j}_s = n_s e^* \vec{v}_s = |\Psi|^2 e^* \vec{v}_s$ であるので、上式は

$$\vec{\nabla} \varphi = -\frac{m^*}{\hbar} \vec{v}_s - \frac{e^*}{\hbar} \vec{A} \quad (5.16)$$

となる。

リングを一周した時に、位相 $\varphi = \varphi(s)$ の進みは $n \cdot 2\pi$ でなければならない。なぜなら Ψ は一価の波動関数でなければならないからである。ここで、リングバルク内の円形の経路として図 41-c のように (リングの外周と内周の中間の円) を選ぶ (以下の式)。

$$\oint \frac{d\varphi}{ds} ds = n \cdot 2\pi. \quad (5.17)$$

言い換えると周長は波長の整数倍でなければならない (図 42)。バルク内では電流の存在が許されていないので、Cooper 対の速度は零、 $\vec{v} = 0$ でなければならない。したがって、上式の被積分関数は

$$\frac{d\varphi}{ds} ds = \frac{q}{\hbar} \vec{A} \cdot \vec{ds}. \quad (5.18)$$

となる。式 (5.2) を用いて、

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{mag}} &= \oint \vec{A} \cdot \vec{ds} = \frac{\hbar}{q} \cdot n \cdot 2\pi = n \cdot \Phi_0 \\ &\Downarrow \\ \Phi_0 &= \frac{2\pi\hbar}{q}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

が得られる。BCS 理論では、 $q = -2e$ なので、 $\Phi_0 = \hbar/(2e)$ となる。 Φ_0 は磁束量子、 $\oint \vec{A} \cdot \vec{ds}$ はフラクソイドである。

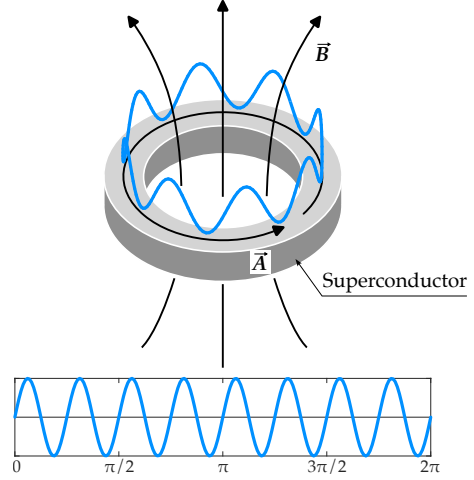


図 42: 上図: リング状超伝導体の Cooper 対波動関数の波形と経路の関係。下図: 横軸を \vec{A} の経路の方位角として上図の波形を展開したもの。リングを一周すると位相は一致する。

5.3.2 磁束量子の検証実験

1961 年, Doll と Näbauer [33], そして Deaver と Fairbank [34] によって、ほぼ同時に磁束量子化に関する 2 つの実験が行われた。ここでは Doll-Näbauer 実験について述べる。実験装置と結果を図 43 に示す。超伝導リングは、ここでは直径 $10 \mu\text{m}$ の石英円柱に鉛を蒸着して作った鉛管で、これをねじれファイバーで吊り下げたものである。冷却されていない管に軸に平行な「磁化磁場」 B_{mag} を印加した後で冷却し、磁場をオフにすることで磁束が管内に取り残される。その後、横方向の振動磁場 B_{osc} を印加して強制振動を誘発し、小さな鏡からの光の反射で観察する。共振振幅 A_{res} は管の磁気モーメントに比例する。すなわち捕捉される磁束に比例する。磁束が量子化されていないならば、共振振幅と磁場の関係は直線的となるはずである。しかし、非常に顕著な階段状の構造が観察された (図 43)。これは凍結した磁束 (0, 1, もしくは 2 個の磁束量子) と一意に関連付けることができる。どちらの実験も、磁束量子が \hbar/e ではなく $\hbar/2e$ であることを示し、Cooper 対仮説を強く支持する結果となった。

BCS 理論は、基本的に 2 次元の超伝導体である

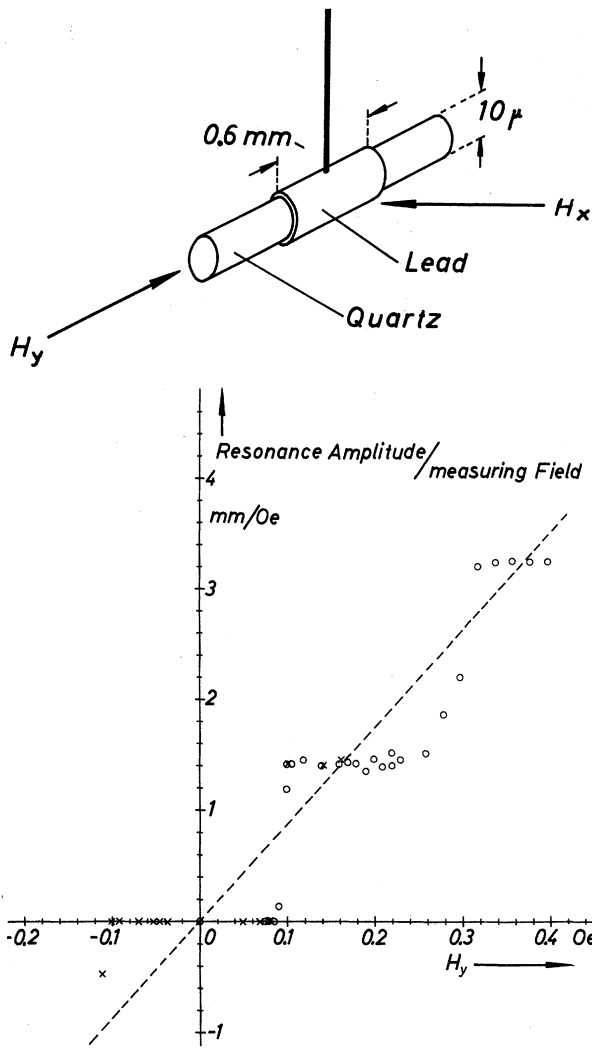


図 43: Doll と Näbauer による測定のセットアップと測定結果

高温超伝導体には直接適用できない。図 44 は、弱い接合部を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ リングを通る磁束をプロットしたものである。外場変動によるフラックスジャンプ⁸が $h/2e$ の倍数で起こっており、このことは、高温超伝導体においても、何らかの Cooper 対が超伝導の起源であることを示唆している [35]。

⁸本セミナーテキスト「超伝導電磁石の基礎」を参照。

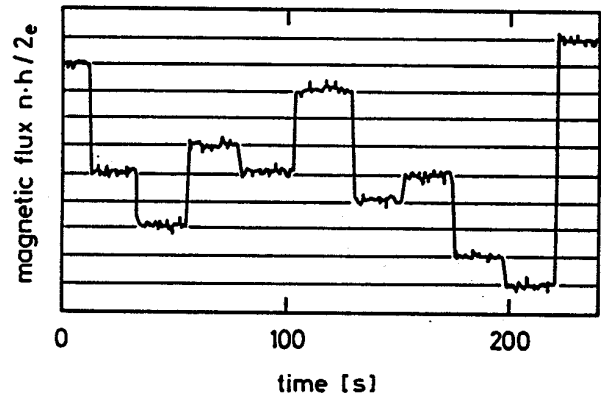


図 44: 弱い接合部を持ったリング形状の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の磁束 [35]

5.4 第 II 種超伝導体のフラクソイドパターン

Abrikosov は磁場が第 II 種超伝導体を貫通するとき、それぞれが単一の磁束量子 Φ_0 を含む磁束管またはフラクソイドの形になり、それらが四角または三角のパターンに配列して磁束管の相互反発に関連するポテンシャルエネルギーを最小にすることを予言した (図 45)。図 46 にフラクソイド

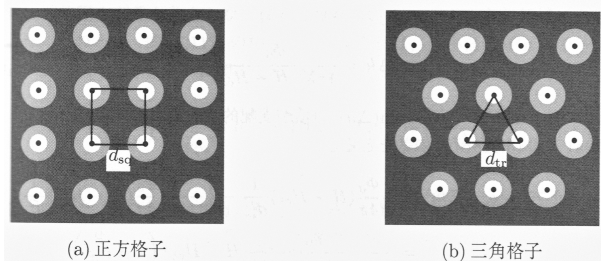


図 45: フラクソイドが取りうる分布 [2]

の断面の模式図を示す。磁力線は超電流渦に囲まれている。渦の中心 (渦芯) では Cooper 対密度がゼロになるので、磁束管の芯は常伝導になる。フラクソイドが占める領域は $\pi\xi^2$ である。ここで、 ξ はコヒーレンス長である。上部臨界磁場はフラクソイドが互いに接触しはじめる条件から導出される。すなわち、

$$B_{C2} \sim \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (5.20)$$

となる。

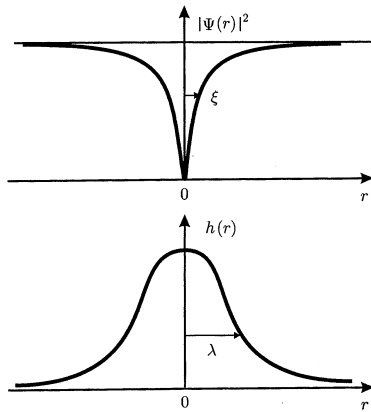


図 46: Cooper 対の密度と, 局所磁場の動径方向分布 [28]

このフラクソイドの分布の直接観測は重要な実験のひとつである. Essmann と Träuble は磁気装飾法(ビッター法とも呼ばれる)を用いてこの観測を行った [12]. この観測は以下の手順で行われた.

1. 超伝導体試料を液体ヘリウム槽で冷却し, 表面を液体から突き出した状態にする.
2. 鉄を超伝導体から少し離れたところで蒸発させ, ヘリウムガス雰囲気中で鉄原子を凝縮する.
3. 凝縮した鉄は小さな結晶(約 20 nm)となり, 磁力線に引き寄せられて試料表面に付着し, フラクソイドが現れる.
4. 加温後, 表面に薄い膜を吹き付け, 鉄の結晶を除去し, その後電子顕微鏡で観察する.

図 47 の写真は, Abrikosov が予言した完全な三角形のパターンを示している. 同様の写真は, 高温超伝導体でも得られている. 前節で述べた電子線ホログラフィーを用いると, 磁束線を直接可視化することができる. 図 48 は, この高度な手法の能力を示す印象的な例である [32]. Lorentz 顕微鏡は透過型電子顕微鏡を用いたもので, 渦糸の運動を実時間で観察できるという大きな特徴がある. 図 49 は Lorentz 顕微鏡で動画として撮影された量子渦糸のキャプチャー画面である.

フラクソイドを直接観測する方法として, その他に, 磁気光学効果, 中性子回折, 走査プローブ顕微鏡を用いたものがある.

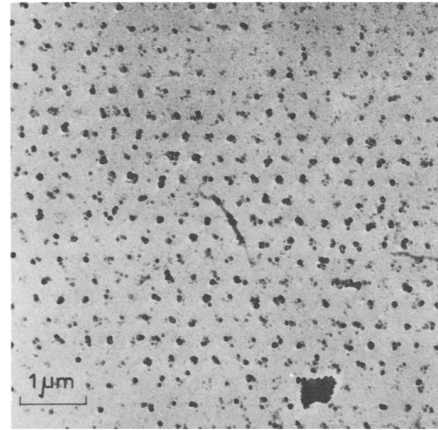


図 47: 磁気装飾法によって撮られたニオビウムのフラクソイドパターン [12]



図 48: 電子線ホログラフィーによる鉛から漏れ出る磁束量子の画像 [32]

6 硬超伝導体 [1, 2]

6.1 磁気フロー抵抗とピンニング

加速器電磁石に適用する場合, 超伝導線は 5-10 Tesla 磁場領域において大電流を流す必要がある. 第 I 種超伝導体の臨界磁場は 0.1 T オーダー以下であり, 電流は薄い表面層のみに制限されているので(図 7), 輸送電流量はとても低い. したがって, 第 I 種超伝導体はこの用途の候補にはならない. 一方, 第 II 種超伝導体は加速器磁石に適用できる性能をもつ. つまり, それらは高い上部臨界温度をもち, そして高い電流をバルク材料に流すことができる. しかしまだ問題が残っている. それは「フラックスフロー抵抗」と呼ばれるものであ

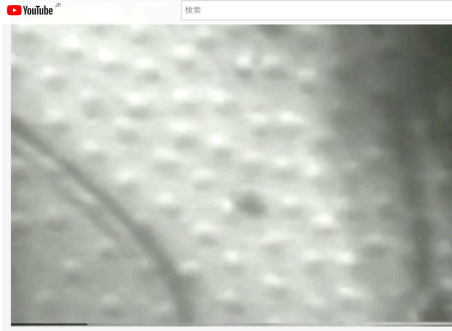


図 49: Lorentz 顕微鏡によって撮影された量子渦糸の映像のキャプチャー画面 (日立製作所による映像, YouTube より)

る。もし磁場中に置かれている理想的な第 II 種超伝導体に電流が流れると熱が発生するのである。

ここでは渦糸に作用する力を求める。外部電流を \vec{j}_{ex} , 渦糸の周りの電流を \vec{j}_s とする。また外部磁場を \vec{h} , 磁束密度を \vec{b} とする。そうすると,

$$\begin{aligned} W_m &= - \int \vec{h} \cdot \vec{b} d^2\vec{r} \\ &= - \int \vec{h} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{a}) d^2\vec{r} \end{aligned} \quad (6.1)$$

が単位長さあたりの磁気エネルギーである。 $\vec{h} \times \vec{b} = \vec{0}$ とベクトル解析の公式 (F.2) から $\vec{h} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{a}) = (\vec{\nabla} \times \vec{h}) \cdot \vec{a}$ となるので, Maxwell 方程式 (E.2) と式 (2.38) を用いて

$$\begin{aligned} W_m &= - \int_S (\vec{\nabla} \times \vec{h}) \cdot \vec{a} d^2\vec{r} \\ &= - \int_S \vec{j}_{\text{ex}} \cdot (-\mu_0 \lambda_L^2 \vec{j}_s) d^2\vec{r} \\ &= \mu_0 \lambda_L^2 \int_S \vec{j}_{\text{ex}} \cdot \vec{j}_s d^2\vec{r} \end{aligned} \quad (6.2)$$

を得る。渦糸の単位長さあたりに作用する力は式 (6.2) の渦糸座標 $\vec{\rho}_0$ に関する勾配より求めら

れる。

$$\begin{aligned} \vec{f} &= -\nabla_{\rho_0} W_m \\ &= -\mu_0 \lambda_L^2 \int_S \vec{\nabla}_{\rho_0} (\vec{j}_{\text{ex}} \cdot \vec{j}_s (\vec{\rho} - \vec{\rho}_0)) d^2\vec{r} \\ &= \mu_0 \lambda_L^2 \int_S \left[\vec{j}_{\text{ex}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{j}_s) + \vec{j}_s \times (\vec{\nabla} \times \vec{j}_{\text{ex}}) \right] d^2\vec{r} \\ &\quad + \mu_0 \lambda_L^2 \int_S \left[(\vec{j}_{\text{ex}} \cdot \vec{\nabla}) \vec{j}_s + (\vec{j}_s \cdot \vec{\nabla}) \vec{j}_{\text{ex}} \right] d^2\vec{r} \\ &= \mu_0 \lambda_L^2 \int_S \vec{j}_{\text{ex}} \times (\vec{\nabla} \times \vec{j}_s) d^2\vec{r}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

ここで 3 番目の等号で微分変数を ρ_0 から r へ変換したので, 符号が反転している。また公式 (F.4) を用いた。最後の等号では, \vec{j}_{ex} が空間的に一様なことと, 連続方程式 $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s = 0$ を用いた。

ここで, ロンドン方程式 (2.38) を, 渦糸がある場合に拡張すると,

$$\mu_0 \lambda_L^2 \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{b} = \Phi_0 \delta^{(2)}(\vec{r}) \vec{a}_z. \quad (6.4)$$

となる。ここで, $\delta^{(2)}(\vec{r})$ は 2 次元デルタ関数である。よって,

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}_s = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \Phi_0 \delta^{(2)}(\vec{r}) \vec{a}_z. \quad (6.5)$$

とおいて, 式 (6.3) に代入すると,

$$\begin{aligned} \vec{f} &= \mu_0 \lambda_L^2 \int_S \vec{j}_{\text{ex}} \times \left(\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \Phi_0 \delta^{(2)}(\vec{r}) \vec{a}_z \right) d^2\vec{r} \\ &= \Phi_0 \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{a}_z \end{aligned} \quad (6.6)$$

となる。これは単位長さあたりに単一渦糸に作用する力である。これを単位面積あたりの渦糸数が n_v の時の単位体積あたりに働く力 \vec{F} にする。 $n_v = B/\Phi_0$ であることを考慮して,

$$\vec{F} = n_v \vec{f} = \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{B} \quad (6.7)$$

が得られる。 $\vec{j}_{\text{ex}} = q\vec{v}$ として上式に代入すると, $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ いう Lorentz 力による運動方程式の表式となる。これは磁束に対する Lorentz 力と解釈できる。

これで, 渦糸に働く力が分かった。渦糸はそのままでは無限に加速され続ける。これは現実的な運

動ではないので,そこで,渦糸は粘性,すなわち減速力を受けて運動すると仮定する.その粘性力を

$$\vec{f}_v = -\eta \vec{v}_L \quad (6.8)$$

とする. η は粘性係数である.したがって,運動方程式は

$$\vec{f} + \vec{f}_v = \Phi_0 \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{a}_z - \eta \vec{v}_L \quad (6.9)$$

となる.渦糸は外部磁場と粘性力が釣り合った状態で等速度運動をする.この状態を**磁気フロー状態 flux flow state**と呼ぶ(図 50).この状態では式(6.9)右辺は零となる.したがって,

$$\begin{aligned} \Phi_0 \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{a}_z - \eta \vec{v}_L &= \vec{0} \\ \Downarrow \\ \vec{v}_L &= \frac{\Phi_0}{\eta} \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{a}_z \end{aligned} \quad (6.10)$$

が得られる.

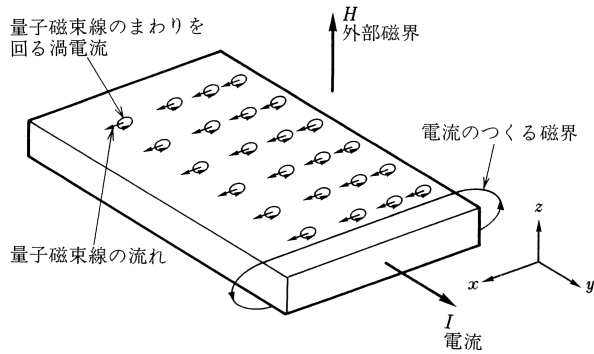


図 50: 電流 I を流した時の磁束フロー状態の渦糸(量子磁束線)の運動 [4].

渦糸が運動するということは時間的に磁束が変化するということである.すなわち, Faraday の電磁誘導によって電場が発生する.この電場を導く. Faraday の電磁誘導の法則 (E.1) を積分形式で書くと

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (6.11)$$

となる. 図 51 の領域 D に単位時間に入ってくる磁束量は

$$(d\vec{l} \times \vec{v}_L) \cdot \vec{B} = (\vec{v}_L \times \vec{B}) \cdot d\vec{l} \quad (6.12)$$

である.したがって閉曲線 C を横切って領域 D に入ってくる磁束量は

$$\oint_C (\vec{v}_L \times \vec{B}) \cdot d\vec{l} = \int_S \vec{V} \times (\vec{v}_L \times \vec{B}) \cdot d\vec{S} \quad (6.13)$$

となる.したがって

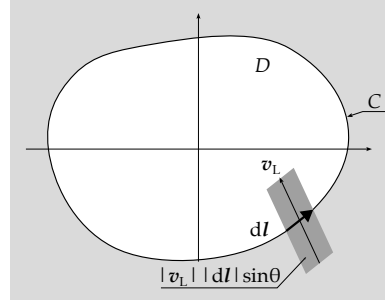


図 51: 速度 \vec{v}_L で運動する渦糸によって微小長さ $d\vec{l}$ を通って領域 D の中へ運ばれる磁束.濃いグレーの領域の平行四辺形は $d\vec{l}$ の幅の領域を速度 \vec{v}_L で進んだ時の一秒間を通り抜ける領域(面積: $|\vec{v}_L| |d\vec{l}| \sin \theta$)を表す.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} &= \int_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} \\ &= \int_S \vec{V} \times (\vec{v}_L \times \vec{B}) \cdot d\vec{S} \end{aligned} \quad (6.14)$$

となる.式(6.11)の左辺は,

$$\int_S \vec{V} \times \vec{E} \cdot d\vec{S} \quad (6.15)$$

と書ける.式(6.11)の左辺に式(6.15)を右辺に式(6.14)を代入し,積分の中身を比較することによって,

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}_L \quad (6.16)$$

が得られる.これが正味の渦糸の運動に伴って発生する電場である.式(6.16)に式(6.10)を代入すると,

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{B} \times \left(\frac{\Phi_0}{\eta} \vec{j}_{\text{ex}} \times \vec{a}_z \right) \\ &= \frac{\Phi_0 B}{\eta} \vec{j}_{\text{ex}} \end{aligned} \quad (6.17)$$

となる。ここで、 $\vec{j}_{\text{ex}} \perp \vec{B}$ の関係を用いた。これをオームの法則 $\vec{E} = \rho \vec{j}$ を考慮すると、

$$\rho = \frac{\Phi_0 B}{\eta} \quad (6.18)$$

が得られる。すなわち、超伝導状態にもかかわらずこの抵抗率をもつ状態が出現する。この抵抗を**磁束フロー抵抗 flux flow resistance**と呼ぶ。粘性係数 η は上部臨界磁場 H_{c2} と常伝導での抵抗率 ρ_N を上式に代入して、

$$\eta = \frac{\mu_0 \Phi_0 H_{c2}}{\rho_N} \quad (6.19)$$

と表わされて、測定可能な量となる。磁束フロー抵抗の測定は Kim らによってなされている [36].

以上のことから、外部電流を流すと、渦糸が運動し、その結果抵抗が発生する。超伝導体を磁石用のコイルとして使用できるワイヤーにするためには、渦糸の動きを抑制する必要がある。渦糸の中心軸付近は常伝導状態となっており、エネルギーが高い状態である。人工的に不純物や、常伝導析出物、母体結晶の欠陥等を超伝導体内部に作り、あらかじめエネルギーが高い領域を作ることによって、そこに渦糸が侵入する。この位置では渦糸には領域からはずれようとする復元力が働きその領域に固定される。この現象を**磁束のピン止め flux pinning**と呼ぶ。また、この領域を**ピン中心 pinning center**と呼ぶ。磁石用に使用される超伝導ワイヤーは標準的にはこの現象を用いて渦糸の動きを抑制している。ニオブ・チタンでの主要なピン止め中心は、10 nm 台の大きさのチタンの常伝導析出物である。強いピン止めを持つ第 II 種超伝導体は、硬超伝導体と呼ばれる。硬超伝導体は、強磁場マグネットに非常に適しており、強磁場においても電流を流すことができる。しかし、この導体は強い磁気ヒステリシスを示し、超伝導加速器磁石で非常に厄介な多重極磁場を発生させる原因となっている。

6.2 磁束クリープ

ピン止めは渦糸を束ねたものに働く。これを**渦糸バンドル flux bundle**と呼ぶ。渦糸バンドルは

ピン止め中心にとどまっているわけではなく、有限の温度(例えば 4 K でも)によるゆらぎによってそのピン中心から試料の外へ飛び出す。その結果、磁化が減少する。このようにピン止め中心から渦糸バンドルが移動する現象を**磁束クリープ flux creep**と呼ぶ。

最初の磁束クリープ実験は、Kim ら [37] が小型の NbZr 管を用いて行ったものである。管の中心での内部磁場を外磁場の関数としてプロットすると、よく知られたヒステリシス曲線が得られ、その中でシールドブランチとトラッピングブランチを区別することができる(図 52-b 参照)。さらに Kim らは、トラッピングブランチでは内部磁場が時間とともにゆっくりと対数的に減少し、また、シールドブランチでは対数的に増加することに気付いた(図 52-c 参照)。

対数的な時間依存性というのは、非常に珍しい。例えば、誘導成分と抵抗成分を持つ電気回路では、電流は時定数 $\tau = L/R$ で指数関数的 ($\exp(-t/\tau)$) に減衰し、またミューオンや中性子等の崩壊確率も $\exp(-t/\tau)$ で表わされる。

Anderson は、熱的なゆらぎによる磁束クリープの理論モデルを提唱した [38]。ピン止め中心は、平均深さ U 、幅 a のポテンシャル井戸で表され、そこに平均磁束 $\Phi_{\text{av}} = n\Phi_0$ の磁束量子の束が捕捉される(図 53)。電流が零のとき、磁束がポテンシャル井戸から出る確率はボルツマン係数に比例し、

$$R_0 \propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (6.20)$$

となる。

超伝導体が電流密度 j を輸送する時、渦糸バンドルに働く力は式 (6.7) より、

$$F \propto \Phi_{\text{av}} j, \quad (6.21)$$

となる。したがって、ポテンシャルは $\vec{F} = \nabla U$ より、 F の傾きを持つようになる。ポテンシャルは $U - \Delta U$ と減少する。

$$\Delta U = \Phi_{\text{av}} j a l, \quad (6.22)$$

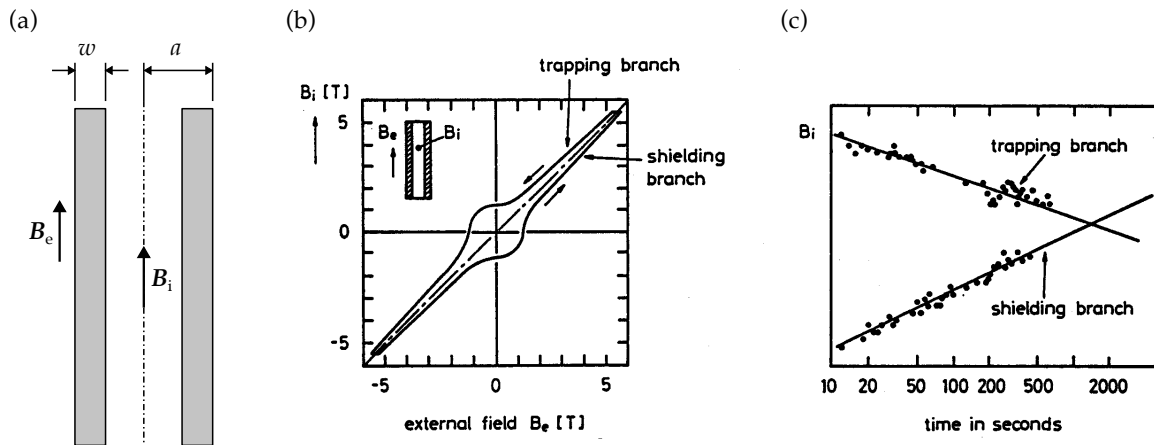


図 52: ヒステリシス曲線と内部磁場時間依存 [1, 36]. (a) NbZr 管の断面図, 及び B_i と B_e の定義. $a = 0.36 \text{ cm}$, $w = 0.1 \text{ cm to } 0.25 \text{ cm}$, 管長 = $2.5 \text{ cm to } 5 \text{ cm}$ (b) ヒステリシス曲線 (c) 内部磁場 B_i の時間変化

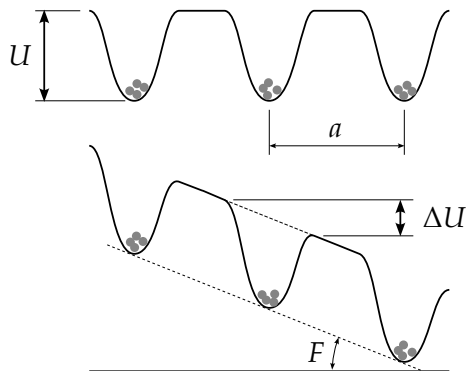


図 53: 1次元に間隔 a で並べたピン止めポテンシャル. ポテンシャルの底にある丸は渦糸を表わす. 上図: 外部電流なし. 下図: 外部電流あり. 外部電流を流すと磁束にローレンツ力が働き、ポテンシャルに勾配 F が生じる.

である. ここで l は渦糸バンドルの長さである. 磁束がピンから脱出する確率は

$$R = R_0 \exp\left(+\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (6.23)$$

となる.

ここで、ヒステリシス曲線のトラッピングブランチ上で高い外部磁場 B_{ext} 領域における Kim 実験の管について考えてみる. この時、管ボア内部磁場 B_i はわずかに大きい (図 54). その差は $B_i - B_e = \mu_0 j_c w$ である. ここで、 j_c は与えられた温

度と磁場での臨界電流密度、 w は壁の厚さである. $B_{\text{int}} - B_{\text{ext}} \ll B_{\text{ext}}$ と仮定すると、磁場と電流密度は壁全体でほぼ一定である. ポテンシャル井戸の深さの減少量 ΔU は、これらの量の積に比例する. もし磁束バンドルがその井戸から放出されると、それは斜面を「滑って」物質から離れることになる. このようにして、シリンダー内径からの磁束のための空間が作られ、それが導体内を移動して井戸を再充填する. その結果、内部磁場 B_i は減少し、それに伴って壁の臨界電流密度も減少する.

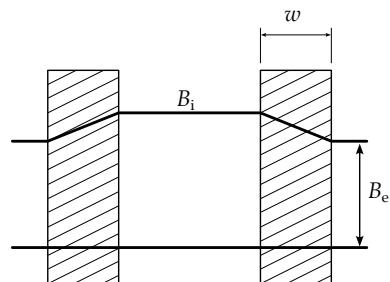


図 54: Kim の実験における管壁内とボア内の磁場分布の模式図

その時間微分は、おおよそ次の式で与えられる.

$$\frac{dj_c}{dt} \sim -C \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \sim -C \exp\left(\frac{\Phi_{\text{av}} a j_c l}{k_B T}\right) \quad (6.24)$$

ここで C は定数である. この解は

$$j_c = j_c(0) - \frac{k_B T}{\Phi_{av} a l} \ln t, \quad (6.25)$$

となる. この結果は, ある温度と磁場において, 臨界電流密度は実は一定ではなく, わずかに時間に依存することを示唆している. 通常, j_c として引用されるのは, 線形時間スケールでの減衰率が測定不能なほど小さくなった後に得られる値である.

ほぼ対数的な時間依存性は, 加速器磁石の多重極磁場⁹でも観測されている (例えば [39] 参照). したがって, この効果を磁束クリープに帰することは魅力的である. 図 55-a は HERA¹⁰ の加速器用電磁石で観測された磁束クリープである. 驚くべきことに, 減衰率は一般的な磁束クリープ率よりもはるかに大きく, さらにこれは直前の初期化サイクル¹¹における最大磁場に依存する. ケーブル試料では, 図 55 から明らかなように, このようなことはない. 5 m 長のケーブル試料の平均磁化は, 低磁場 (この場合 $B = 0$) において 1 decade 当たり 1% 未満で減衰し, その減衰率は直前のサイクルの最大磁場 B_{max} とは全く無関係である. この結果は, NbTi の磁束クリープに関する他のデータとよく一致している.

図 55 のデータから, 磁石の多重極磁場成分の時間依存性のうち, 熱ゆらぎによる磁束クリープで説明できるのは一部だけであることは明らかである. 電磁石で測定された減衰率は, 通常, ケーブル試料での減衰率よりもはるかに大きく, 磁石によって固体差が大きい.

1995 年に実験結果 [42] とモデル計算 [43, 44] が発表され, この時間依存性は NbTi フィラメント中の磁化電流とケーブルの素線間の渦電流の複雑な相互作用によるものであることが明らかにさ

⁹加速器磁石では 2 極や 4 極の磁場を発生させるが, メインの磁場より高い磁極磁場成分は誤差磁場成分であり, 加速器の性能を劣化させる原因となる. メインの磁場成分に対して 10^{-4} のオーダー以下になるように製作される.

¹⁰ドイツの電子シンクロトロン研究所 (DESY) にあった (陽) 電子-陽子コライダー

¹¹加速器磁石では何らかの理由で電磁石の電流を落としたとき, 復帰に際し励磁履歴を一定にすることで減磁前の磁場を再現する必要がある. このため, 電流値をセットする前に, 電流を一定のパターンで繰り返し変化させる. これを初期化 (サイクル) と呼んでいる.

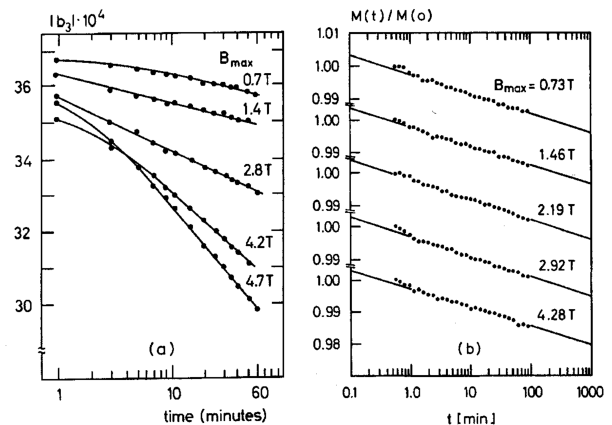


図 55: (a) HERA の 2 極電磁石における誤差成分である 6 極磁場成分の時間的な減衰 [40]. (b) 初期化サイクルの最大磁場の異なる HERA ケーブルの長尺試料における零磁場での磁化の減衰 [41]

れた. 未知のパラメータが多すぎるため, 定量的な予測は不可能である. より詳細な議論については, [39] を参照のこと.

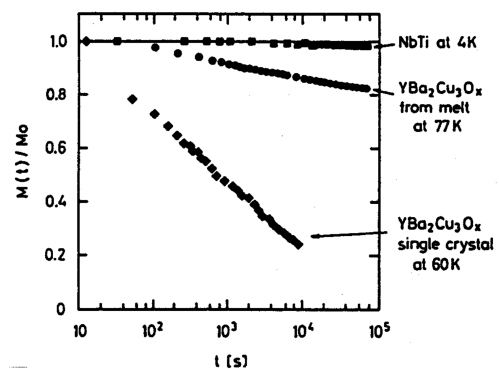


図 56: 高温超伝導体と NbTi との磁化の減衰の比較. ■: 4 K での NbTi, ●: 77 K での配向した $YBa_2Cu_3O_x$, ◆: 60 K での $YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶 [1, 45]

高温超伝導体が発見された後, 磁束クリープが重要な問題となった [45]. 図 56 は, $YBaCuO$ 試料の磁化が, 特に単結晶では急速に減衰していることを示している. 高温超伝導体に見られるこの現象を「巨大磁束クリープ」と呼ぶ.

7 Josephson 効果 [1, 2]

1962 年に Josephson は Cooper 対がトンネル効果を示すことを理論的に導いた [13]. 薄い絶縁体の両面を 2 つ超伝導体で接合すると, トンネル効果によって電流が流れる現象である.

7.1 Josephson 効果における Schrödinger 方程式

図 57 のような絶縁体を超伝導体で挟んで超伝導体 (ジョセフソン接合) に電源を接続し, 両側から電圧 V を印加している回路を考える.

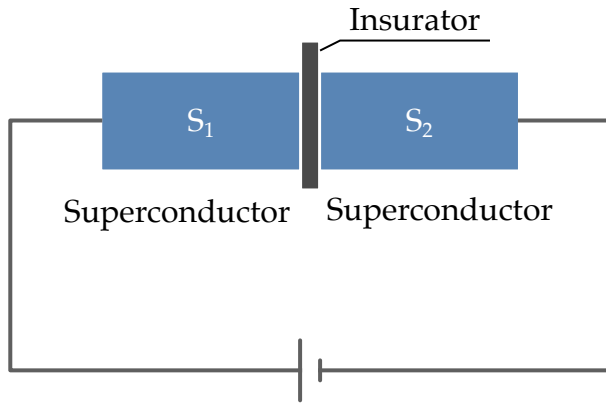


図 57: トンネル接合回路概略図

左側の超伝導体 (S_1) の秩序 (波動) 関数を ψ_1 , 右側 (S_2) の秩序 (波動) 関数を ψ_2 , とする. 二つの絶縁体をはさんだ素子全体の波動関数は

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1\psi_1(\vec{r}, t) + c_2\psi_2(\vec{r}, t) \quad (7.1)$$

と表わすことができる. それぞれの波動関数の時間変化は

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\psi_n(\vec{r}, t) \quad (n = 1, 2) \quad (7.2)$$

となる. S_1, S_2 が孤立していたときのハミルトニアンを H_1, H_2 , 2 つの状態を結合させるハミルトニアンを H_T としたとき, 接合系のハミルトニアン, H は

$$H = \sum_{n=1}^2 H_n + H_T \quad (7.3)$$

となる. H_1, H_2 の固有値をそれぞれ E_1, E_2 とすると, 両端電圧は

$$E_1 - E_2 = 2eV \quad (7.4)$$

となる. $\frac{1}{2}(E_1 + E_2) = 0$ とすると,

$$H_1\psi_1(\vec{r}, t) = eV\psi_1(\vec{r}, t) \quad (7.5)$$

$$H_2\psi_2(\vec{r}, t) = -eV\psi_2(\vec{r}, t) \quad (7.6)$$

となる. H_T は絶縁体を介して結合させるもので,

$$H_T \Rightarrow K\psi_{\bar{n}}(\vec{r}, t) \quad (7.7)$$

と表わせる. K は結合パラメーターである. \bar{n} は n の反転を表わし, $n = 1$ のとき $\bar{n} = 2$, $n = 2$ のとき $\bar{n} = 1$ である. よって式 (7.5), (7.6), (7.7) を式 (7.2) に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1(\vec{r}, t)}{\partial t} = -eV\psi_1(\vec{r}, t) + K\psi_2(\vec{r}, t) \quad (7.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2(\vec{r}, t)}{\partial t} = eV\psi_2(\vec{r}, t) + K\psi_1(\vec{r}, t) \quad (7.9)$$

が得られる. 次に各超伝導体の波動関数を極形式に表わす.

$$\psi_1(\vec{r}, t) = |\psi_1(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_1(\vec{r}, t)) \quad (7.10)$$

$$\psi_2(\vec{r}, t) = |\psi_2(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_2(\vec{r}, t)) \quad (7.11)$$

これを方程式 (7.8), (7.9) に代入することによって,

$$\begin{aligned} & \left(-\hbar |\psi_1(\vec{r}, t)| \frac{\partial \varphi_1(\vec{r}, t)}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial |\psi_1(\vec{r}, t)|}{\partial t} \right) \\ & \quad \times \exp(i\varphi_1(\vec{r}, t)) \\ & = -eV |\psi_1(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_1(\vec{r}, t)) \\ & \quad + K |\psi_2(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_2(\vec{r}, t)), \end{aligned} \quad (7.12)$$

及び

$$\begin{aligned} & \left(-\hbar |\psi_2(\vec{r}, t)| \frac{\partial \varphi_2(\vec{r}, t)}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial |\psi_2(\vec{r}, t)|}{\partial t} \right) \\ & \quad \times \exp(i\varphi_2(\vec{r}, t)) \\ & = +eV |\psi_2(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_2(\vec{r}, t)) \\ & \quad + K |\psi_1(\vec{r}, t)| \exp(i\varphi_1(\vec{r}, t)) \end{aligned} \quad (7.13)$$

が得られる。上記の 2 式の両辺にそれぞれ $|\psi_1(\vec{r}, t)| \exp(-i\varphi_1(\vec{r}, t))$, $|\psi_2(\vec{r}, t)| \exp(-i\varphi_2(\vec{r}, t))$ を乗じ, $\Delta\varphi(\vec{r}, t) = \varphi_2(\vec{r}, t) - \varphi_1(\vec{r}, t)$ とおき, 実部と虚部に分けると,

$$-\hbar|\psi_1(\vec{r}, t)|^2 \frac{\partial\varphi_1(\vec{r}, t)}{\partial t} = -eV|\psi_1(\vec{r}, t)|^2 + K|\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)| \times \cos(\Delta\varphi(\vec{r}, t)), \quad (7.14)$$

$$\frac{\hbar}{2} \frac{\partial|\psi_1(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} = K|\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)| \times \sin(\Delta\varphi(\vec{r}, t)), \quad (7.15)$$

$$-\hbar|\psi_2(\vec{r}, t)|^2 \frac{\partial\varphi_2(\vec{r}, t)}{\partial t} = eV|\psi_2(\vec{r}, t)|^2 + K|\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)| \times \cos(\Delta\varphi(\vec{r}, t)), \quad (7.16)$$

$$\frac{\hbar}{2} \frac{\partial|\psi_2(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} = K|\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)| \times \sin(\Delta\varphi(\vec{r}, t)). \quad (7.17)$$

となる。式 (7.15), (7.17) の両辺に $2e^2/\hbar$ を掛ける。ここで $2e$ は Cooper 対の電荷である。左辺は $e\partial|\psi_1(\vec{r}, t)|^2/\partial t$ となり, これは, 超伝導体 S_1 から S_2 への電荷の移動 (電流密度) を意味する。したがって, 超伝導体 S_1, S_2 , 断面積を S とすると,

$$I_S = eS \frac{\partial|\psi_1(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} = -eS \frac{\partial|\psi_2(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} \quad (7.18)$$

$$= \frac{2e}{\hbar} K |\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)| \sin(\Delta\varphi(\vec{r}, t)) \quad (7.19)$$

が得られる。この式を見ると, この電流は印加電圧によらない。位相差を与えるだけで電流が流れることが分かる。このような Cooper 対のトンネル現象を **直流 Josephson 効果 direct current (D.C.) Josephson effect** と呼ぶ。

次に式 (7.14) 及び (7.16) の両辺をそれぞれ, $-\hbar|\psi_1(\vec{r}, t)|^2$, $-\hbar|\psi_2(\vec{r}, t)|^2$ で割ってその差をとると,

$$= -\frac{2eV}{\hbar} + \left(\frac{|\psi_2(\vec{r}, t)|^2 - |\psi_1(\vec{r}, t)|^2}{|\psi_1(\vec{r}, t)||\psi_2(\vec{r}, t)|} \right) \times \frac{K}{\hbar} \cos(\Delta\varphi(\vec{r}, t)) \quad (7.20)$$

が得られる。 S_1, S_2 が同じ材質で $|\psi_1(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_2(\vec{r}, t)|^2$ ならば, 式 (7.20) は

$$\frac{\partial\Delta\varphi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{2eV}{\hbar} \quad (7.21)$$

となる。これを時間について 0 から t まで積分することによって,

$$\Delta\varphi(\vec{r}, t) = \Delta\varphi(\vec{r}, 0) - \frac{2eV}{\hbar} t \quad (7.22)$$

が得られる。すなわち直流電圧が印加されていると, 秩序パラメーターの位相差は時間変化する。この式を式 (7.19) に代入すると, 接合を通過する超伝導電流は

$$I_S = \frac{2e^2}{\hbar} K |\psi_1(\vec{r}, t)|^2 S \sin\left(\varphi(\vec{r}, 0) - \frac{2eV}{\hbar} t\right) \quad (7.23)$$

$$\equiv I_c \sin(\varphi(\vec{r}, 0) - 2\pi f_J t), \quad (7.24)$$

となる。すなわち, 電圧が印加されると, 交流電流が流れることになる。この現象を **交流 Josephson 効果 alternating current (A.C.) Josephson effect** と呼ぶ。また, 以下の f_J は **Josephson 周波数 Josephson frequency**, K_J は **Josephson 定数** と呼ばれる。

$$f_J = \frac{2eV}{\hbar} = K_J V, \quad (7.25)$$

$$K_J = \frac{2e}{\hbar}. \quad (7.26)$$

7.2 超伝導量子干渉

2つの Josephson 結合を並列に組み込んだ超伝導閉回路は光学における二重スリットの回折パターンを示す。この回路について考えてみる。この回路の概略図を図 58 に示す。図の左側から入ってきた電流は上側の回路に流れる電流 I_a と下側の回路に流れる電流 I_b に分かれて, 図右側の出口で合流する。これらは以下のように書くことができる。

$$I = I_a + I_b = I_{ca} \sin(\Delta\varphi_a) + I_{cb} \sin(\Delta\varphi_b) \quad (7.27)$$

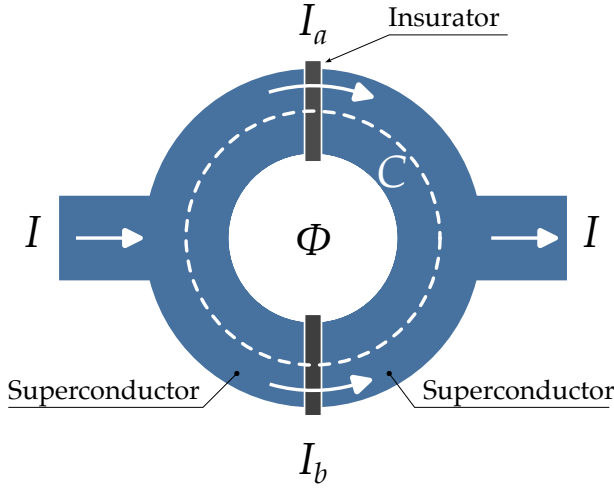


図 58: 並列 Josephson 結合回路の概略図.

ここで, 上下の回路は同じ材質からなると考えて, $I_{ca} = I_{cb} = I_c$ とおくと,

$$I = I_c [\sin(\Delta\varphi_a) + \sin(\Delta\varphi_b)] \quad (7.28)$$

$$= 2I_c \sin\left(\frac{\Delta\varphi_a + \Delta\varphi_b}{2}\right) \cos\left(\frac{\Delta\varphi_a - \Delta\varphi_b}{2}\right) \quad (7.29)$$

となる.

また, 閉回路 C に沿って $\Delta\Phi$ を線積分すると, 式 (5.17) より,

$$\oint_C \vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) \cdot d\vec{l} = 2\pi n \quad (7.30)$$

である. ここで, 式 5.16 より,

$$\vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} (m^* \vec{v}_s + \vec{A}) \quad (7.31)$$

であるが, 接合部以外では積分経路を超伝導体の十分内部にとればそこは, $\vec{v}_s = \vec{0}$ となる. したがって,

$$\begin{aligned} 2\pi n &= \frac{e^*}{\hbar} \int_{sc} \vec{A} \cdot d\vec{l} + \frac{e^*}{\hbar} \int_{junctions} \vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) \cdot d\vec{l} \\ &= \frac{e^*}{\hbar} \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} \\ &\quad + \frac{e^*}{\hbar} \int_{junctions} \left(\vec{\nabla}\varphi(\vec{r}) - \frac{e^*}{\hbar} \vec{A} \right) \cdot d\vec{l} \\ &= 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \Delta\tilde{\varphi}_a - \Delta\tilde{\varphi}_b \end{aligned} \quad (7.32)$$

が得られる.

ここで, Φ は図 58 の超伝導円形回路の内側を通る磁束, Φ_0 は磁束量子を表わす.

また, $\Delta\tilde{\varphi}_a, \Delta\tilde{\varphi}_b$ はゲージ不変な位相差であり, 以下で与えられる.

$$\Delta\tilde{\varphi}_a = \Delta\varphi_a - \int_{junction(a)} \left(\vec{\nabla}\varphi - \frac{e^*}{\hbar} \vec{A} \right) \cdot d\vec{l}. \quad (7.33)$$

$\Delta\tilde{\varphi}_b$ は上記の式の中の添字 $a \rightarrow b$ と置き換えたものである. したがって, 2つの接合の位相差と磁束との関係は,

$$\Delta\tilde{\varphi}_a - \Delta\tilde{\varphi}_b = -2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + 2\pi n. \quad (7.34)$$

となる.

次に式 (7.29) に現われる位相差を $\Delta\varphi_a \rightarrow \Delta\tilde{\varphi}_a, \Delta\varphi_b \rightarrow \Delta\tilde{\varphi}_b$ とおきかえて, 式 (7.34) を式 (7.29) に代入すると,

$$I = 2I_c \sin\left(\Delta\tilde{\varphi}_a + \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (7.35)$$

が得られる. 電流の最大値の大きさは

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (7.36)$$

である. 最大電流値は $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ の周期関数となっている.

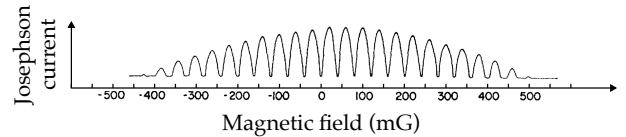


図 59: 並列 Josephson 結合によって得られた Josephson 電流の干渉パターン [46]. 横軸は印加磁場.

磁束の関数として得られた平行 Josephson 結合の電流の干渉パターンを図 59 に示す. 隣り合うピークは 1 磁束量子 $\Delta\Phi = \Phi_0$ だけ離れているので, 磁束量子を数えれば非常に小さな磁場を測定することができる. これが超伝導量子干渉素子 (SQUID) の基本原理である. 技術的には, Josephson 接合として弱結合 (weak link) 型の超伝導リングを使うことが多い.

謝辞

このテキストを書く機会を与えてくださった大内徳人氏と増澤美佳氏に感謝します。このテキストを書くための時間を作るために支援をくださった大内徳人氏と青木和之氏に感謝します。またこのテキストの締切を延長して下さった長塩佳子氏を始め、OHO テキスト編集委員の方々に感謝します。

付録

A 自由エネルギー [1]

自由エネルギーの目的を説明するために最初に理想気体を考える。内部エネルギーはすべての原子の運動エネルギーを足し合わせたもので、

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{A.1})$$

と表わされ、温度のみに依存し、体積には依存しない。熱力学第一法則はエネルギー保存則であり、

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (\text{A.2})$$

である。

内部エネルギーは気体に対する加熱 δQ もしくは機械的になされた仕事 $\delta W = -pdV$ だけ増加する。可逆過程については、 $\delta Q = TdS$ となる。ここで、 S はエントロピーである。次に気体の等温膨張について考える。それゆえ、気体は熱を機械的な仕事に変換する：

$$\begin{aligned} dU = 0 \quad \text{for} \quad T = \text{const} \\ \Downarrow \\ \delta Q = -\delta W = pdV. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

気体は機械的な仕事を行うがその内部エネルギーは変化しない。そのため、 U はこの過程を描写するのに適していない。どのようなエネルギー変数が適当なのか、ここで、以下の式で与えられる

Helmholtz の自由エネルギーについて検討を試みる。

$$f = U - TS$$

↓

$$df = dU - SdT - TdS = \delta W - SdT. \quad (\text{A.4})$$

等温膨張 ($dT = 0$) では、我々は $df = \delta W$ 、つまり、 $-df = pdV$ を得る。気体によって行われた仕事が自由エネルギーが減った量と一致している。

次に磁場 H を発生するコイルの中に透磁率 μ の磁性体がある場合について考える。磁化は $\vec{M} = (\mu - 1)\vec{H}$ である。磁場中での単位体積当りのポテンシャルエネルギーは (付録 B 参照)

$$E_{\text{pot}} = -\mu_0 \int_0^M \vec{H} \cdot d\vec{M}, \quad (\text{A.5})$$

である。もし磁化が $d\vec{M}$ だけ変化した場合、その仕事は $\delta W = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$ である。これを式 (A.4) に代入すると、

$$df = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} - SdT \quad (\text{A.6})$$

となり、等温過程では、

$$df = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (\text{A.7})$$

と与えられる。この式の欠点は実験者によって物質の磁化を直接変えることは難しいという点である。変えやすいのは磁場 H である (コイル電流によって磁場は変えられる)。このため、適切なエネルギー変数は Helmholtz の自由エネルギーを Legendre 変換して得られる以下の Gibbs の自由エネルギーである。

$$g = f - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} = U - TS - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (\text{A.8})$$

微分形式で表わすと、

$$dg = df - \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} - \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} - SdT \quad (\text{A.9})$$

$$= -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} - SdT \quad (\text{A.10})$$

等温過程では、

$$dg = -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (\text{A.11})$$

である.

これを Meissner 相にある超伝導体にあてはめてみる. この時, $\mu = 0$, $\vec{M} = -\vec{H}$ なので,

$$dg_s = \mu_0 M(H) dH = \frac{\mu_0}{2} d(H^2) \quad (\text{A.12})$$

↓

$$g_s(H) = g_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H^2 \quad (\text{A.13})$$

となる.

また, 式 (A.10) より,

$$S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\vec{H}} \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{M} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial g}{\partial \vec{H}}\right)_T \quad (\text{A.15})$$

が得られる.

B 磁場が磁性体になす仕事

ここでは, 磁性体の磁場内のポテンシャルエネルギーを簡単な例で求める [47]. 十分に長い棒状の磁性体にコイルが巻かれた場合を考える. 単位長さ当りの巻数を n , コイル電流を J とすると, アンペールの定理より

$$H = nJ \quad (\text{B.1})$$

と表わせる. ここで, 反磁場は磁性体が十分に長いとして無視する. コイルを通過する磁束は

$$\phi = SnlB = VnB \quad (\text{B.2})$$

となる. ここで, S, l, V, B はそれぞれ, コイル断面積, 磁性体 (=コイル) 長さ, 及び磁性体の体積, $V = Sl$, 磁性体内の磁束密度である.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{B.3})$$

である. 電流 J を増加すると, Faraday の電磁誘導によって, コイル中に起電力が発生する.

$$-\frac{d\phi}{dt} = -nV \frac{dB}{dt} \quad (\text{B.4})$$

この起電力に対して微小時間 dt に電流 J を流す仕事は

$$dW = \frac{d\phi}{dt} J dt = nV dB \cdot \frac{H}{n} \quad (\text{B.5})$$

$$= VH dB \quad (\text{B.6})$$

$$= \mu_0 VH d(H + M) \quad (\text{B.7})$$

$$= \mu_0 V \left(\frac{1}{2} dH^2 + HdM \right) \quad (\text{B.8})$$

となる. ここで第一の項は真空に対して磁場を発生するための仕事である. よって, 磁化 M を dM だけ増すための仕事は単位体積当たり

$$d'w = \mu_0 HdM \quad (\text{B.9})$$

となる. 磁化を 0 から M に増やした時の仕事は単位体積当たり,

$$w = \mu_0 \int_0^M HdM \quad (\text{B.10})$$

となる.

C 古典的な電気伝導

ここでは Drude の電気伝導度の式 (4.48) を導出する.

金属に電場 \vec{E} を作用させると, 電子の運動方程式は,

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (\text{C.1})$$

となり, 等加速度運動を行う. ここで, m_e は電子の質量, e 電荷素量, \vec{v} は電子の速度である. 実際には電子は金属イオンとの散乱により一定の速度に落ち着く. これが電気抵抗の原因となる. その散乱の効果を入れた運動方程式は以下である.

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{eE}{m_e} - \frac{\vec{v}}{\tau} \quad (\text{C.2})$$

もし電場が 0 ならば, 上記の式は

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0)e^{-t/\tau} \quad (\text{C.3})$$

となる. ここで, $\bar{v}(0)$ は $t=0$ における電子系の平均速度である. これより, 平均速度 \bar{v} で移動している電子系の電場が 0 になると, 時定数 τ で平均速度は 0 になることがわかる. ここで τ は衝突時間または散乱時間と呼ばれる. この定常解は式 (C.2) の左辺を 0 として

$$\bar{v} = -\frac{e\tau E}{m_e} \quad (\text{C.4})$$

となる. 電流密度は単位面積を単位時間に通過する電子の数に電気素量を掛けたものなので,

$$\mathbf{j} = -en_e\bar{v} \quad (\text{C.5})$$

となる. ここで電子密度を n_e とおいた. 式 (C.5) に, (C.4) を代入すると,

$$\mathbf{j} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \mathbf{E} \quad (\text{C.6})$$

となる. したがって, 電気伝導度を σ とすると,

$$\sigma = \frac{\mathbf{j}}{\mathbf{E}} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \quad (\text{C.7})$$

が得られる. この電気伝導度の式を Drude の式と呼ぶ.

D BCS 理論

D.1 Cooper 対の形成 [1]

ここでは BCS 理論の本質となる Cooper 対形成について数学的に説明する. いま, Fermi エネルギー以下のすべての準位に電子が満たされており, Fermi 球の外側にあり, 2 体引力ポテンシャルを介して相互作用をしている 1 対の金属中の電子を考える. 温度は $T=0$ とする. 波数ベクトルと電子の運動量は

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (\text{D.1})$$

の関係がある. 3 次元的な k 空間では Fermi 球は半径 $k_F = \sqrt{2m_e E_F}/\hbar$ である. すべての状態が満たされた Fermi 球に, 互いに反対向きの波数ベクトルを持つ二つの電子を追加する. ここで, 2 電子

のエネルギー $E_1 = E_2 = \hbar^2 k_1^2 / (2m_e)$ は球殻内に入っており, 以下の式を満たす.

$$E_F < E_1 < E_F + \hbar\omega_D \quad (\text{D.2})$$

ここで, $\hbar\omega_D$ は格子振動の最も高いエネルギー量子である (第 4 章). Fermi 球内にある電子の海との相互作用はパウリの排他律以外は無視する: 追加した二つの電子は内部へ移動することは禁止される. なぜなら E_F 以下の状態はすべて占有されているからである. この仮定のもとで, 二つの電子は一緒にエネルギー $2E_1 > 2E_F$ を持つ, 引力は格子変形によって生じる. Cooper [27] に従うと我々は二つの電子が束縛系, 「Cooper 対」を形成することを示す必要がある. この時 Cooper 対のエネルギーは以下のように Fermi エネルギーの二倍より低くなる.

$$E_{\text{pair}} = 2E_F - \delta E < 2E_F \quad (\text{D.3})$$

この 2 電子系の波動関数を以下とする.

$$\psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; s_1, s_2) = \phi_{\vec{K}}(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) \chi(s_1, s_2). \quad (\text{D.4})$$

ここで, $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, \vec{K} は (2 電子を組み合わせた) Cooper 対の波数ベクトルである. また, s_1, s_2 は電子のスピン座標である. $\chi(s_1, s_2)$ はスピン波動関数で, スピン 1 重項のときは

$$\chi(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(s_1)\beta(s_2)), \quad (\text{D.5})$$

スピン 3 重項のときは

$$\chi(s_1, s_2) = \begin{cases} S_z = 1 & \alpha(s_1)\alpha(s_2) \\ S_z = 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)) \\ S_z = -1 & \beta(s_1)\beta(s_2) \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

と表わせる. また, 粒子の入れ換えに対し波動関数は反対称でなければならないので, スピン 1 重項のときは, $\phi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{q}}(-\vec{r})$, スピン 3 重項のときは, $\phi_{\vec{q}}(\vec{r}) = -\phi_{\vec{q}}(-\vec{r})$ となる. 話を簡単にする

ため、スピン1重項で、2電子の重心は Fermi 球に対して静止している $\vec{q} = 0$ とおく。

まず、 $\phi_0(\vec{r})$ を $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ とおいて、

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\ &= \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) \\ &= \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)\end{aligned}\quad (D.7)$$

のように Fourier 展開をする。この波動関数は以下の Schrödinger 方程式の解にならなければならない。

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ = E_{\text{pair}}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\end{aligned}\quad (D.8)$$

ここで、 V は電子間の2体ポテンシャルであり、2電子間の相対位置の関数として、

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}) \quad (D.9)$$

で表わすことができるとする。

式 (D.7) を (D.8) に代入し、右辺を左辺に移行すると、

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}'} \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{m_e} + V(\vec{r}) - E_{\text{pair}} \right) g(\vec{k}') \exp[i\vec{k}' \cdot \vec{r}] \\ = 0\end{aligned}\quad (D.10)$$

となる。

ここで、係数 $g(\vec{k})$ は $E_F \leq \hbar^2 k^2 / (2m_e)$ の範囲外では0となる。この関数は式 (D.8) において $V \neq 0$ の場合、厳密な解ではないが、弱いポテンシャルに関しては第1次の摂動論においてエネルギー E_{pair} を求めることができる。

上式に $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$ を掛け、積分形式に変換し、

さらに直交関係を用いると、

$$\begin{aligned}\frac{1}{L^3} \int \exp[i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}] d^3r = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \\ \text{with } \delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \begin{cases} 1 & \text{for } \vec{k} = \vec{k}' \\ 0 & \text{for } \vec{k} \neq \vec{k}' \end{cases}\end{aligned}\quad (D.11)$$

が得られる。さらに、ポテンシャル V の遷移行列を導入する(以下)。

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \int V(\vec{r}) \exp[-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] d^3r \quad (D.12)$$

方程式 (D.10) に $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$ を掛けて積分する。

$$\begin{aligned}\frac{1}{L^3} \int \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') \left[\frac{\hbar^2 k'^2}{m_e} + V(\vec{r}) - E_{\text{pair}} \right] \\ \times \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) d^3r = 0,\end{aligned}$$

上式から定数の項を \sum, \int の外に出すと

$$\begin{aligned}\frac{1}{L^3} \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{m_e} - E_{\text{pair}} \right) \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') \\ \times \int \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) d^3r \\ + \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') \int V(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}) d^3r = 0,\end{aligned}$$

となり、 $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ の直交関係を用いると、

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hbar^2 k'^2}{m_e} - E_{\text{pair}} \right) \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \\ + \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V_{\vec{k}\vec{k}'} = 0,\end{aligned}$$

が得られる。したがって、以下の式が得られる。

$$g(\vec{k}) \left(\frac{\hbar^2 k^2}{m_e} - E_{\text{pair}} \right) = -\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V_{\vec{k}\vec{k}'}.\quad (D.13)$$

ここで、電子の運動エネルギーを

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (\text{D.14})$$

とにおいて、式 (D.3) を用いると式 (D.13) は

$$2E_k g(\vec{k}) + \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V_{\vec{k}\vec{k}'} = (2E_F - \delta E) g(\vec{k}) \quad (\text{D.15})$$

が得られる。これは **Bethe-Goldstone 方程式** [48] として知られている。

ここで、行列要素 $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ は Fermi 球周縁の厚さ $\hbar\omega_D$ の球殻 $(\vec{k}, -\vec{k})$ から $(\vec{k}', -\vec{k}')$ への遷移を表わす。Bardeen, Cooper と Schrieffer はこれらの行列要素に考えられうる最も単純な仮定をした。すなわち k, k' によらない定数とした:

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \begin{cases} -V_0, & \text{for } |E_k - E_F|, |E_{k'} - E_F| < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{Otherwise} \end{cases} \quad (\text{D.16})$$

ここで ω_D は Debye 周波数である。式 (D.15) の左辺第二項はもはや k に依存しなくなり定数 (A とおく) となる。すなわち、

$$-\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') = A. \quad (\text{D.17})$$

したがって、式 (D.15) は

$$(2E_k - 2E_F + \delta E) g(\vec{k}) = A \quad (\text{D.18})$$

となる。この式を整理して、

$$g(\vec{k}) = \frac{A}{2E_k - 2E_F + \delta E} \quad (\text{D.19})$$

を得る。また、式 (D.17) によると、

$$\sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') = A \frac{L^3}{V_0} \quad (\text{D.20})$$

である。上式に式 (D.19) を代入すると、

$$A \frac{L^3}{V_0} = \sum_{\vec{k}'} \frac{A}{2E_k - 2E_F + \delta E} \quad (\text{D.21})$$

が得られる。両辺を A で割ると、

$$1 = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{2E_k - 2E_F + \delta E} \quad (\text{D.22})$$

という関係式が得られる。上記の \vec{k} についての和は E_F と $E_F + \hbar\omega_D$ の間の球殻にわたって足し合わせる。量子状態は密度が高いので、和を積分に変えても問題はない。

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \rightarrow \int \mathcal{N}(E) dE \quad (\text{D.23})$$

$\mathcal{N}(E)$ はあるスピン状態にある一つの電子の状態密度である。積分範囲、 $[E_F, E_F + \omega_D]$ は狭いので、 $\mathcal{N}(E)$ は $\mathcal{N}(E_F)$ に置き換えられ、積分の外に出せる。また、電子のエネルギーを以下のように Fermi エネルギーを基準としたものに置き換える。

$$\xi = E - E_F = E_k - E_F \quad (\text{D.24})$$

式 (D.22) は

$$1 = V_0 \mathcal{N}(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{2\xi + \delta E}, \quad (\text{D.25})$$

となる。上式を積分すると、

$$1 = V_0 \mathcal{N}(E_F) \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\delta E + 2\hbar\omega_D}{\delta E} \right) \quad (\text{D.26})$$

が得られる。上式を δE について解くと、

$$\delta E = \frac{2\hbar\omega_D}{\exp \left(\frac{2}{V_0 \mathcal{N}(E_F)} \right) - 1}. \quad (\text{D.27})$$

となる。特に $V_0 \mathcal{N}(E_F) \ll 1$ が成り立つ場合、式 (D.26) において、 \ln の中の $\delta E + 2\hbar\omega_D \sim 2\hbar\omega_D$

と近似できるので,

$$\begin{aligned}
1 &= V_0 \mathcal{N}(E_F) \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\hbar\omega_D}{\delta E} \right), \\
&\Downarrow \\
\frac{2}{V_0 \mathcal{N}(E_F)} &= \ln \left(\frac{2\hbar\omega_D}{\delta E} \right), \\
&\Downarrow \\
\exp \left(\frac{2}{V_0 \mathcal{N}(E_F)} \right) &= \frac{2\hbar\omega_D}{\delta E}, \\
&\Downarrow \\
\therefore \delta E &= 2\hbar\omega_D \exp \left(-\frac{2}{V_0 \mathcal{N}(E_F)} \right) \quad (\text{D.28})
\end{aligned}$$

が得られる.

上記が Fermi 面の上にある 2 電子系のエネルギーである. δE は正なので束縛状態を形成した方がエネルギー的に得になるのである. したがって, $E_{\text{pair}} < E_F$ となり, Fermi 球内にある電子は別の基底状態に遷移することになる.

D.2 BCS 基底状態 [26]

付録 D.1 において電子フォノン相互作用から生じる弱い引力相互作用が "Cooper 対" の形成に関連付けられることを示した. 一つの Cooper 対による Fermi 海のエネルギーの減少は式 (D.27) で計算された. そのような Cooper 対は常に $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$, $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$, 等の互いに反対向きの運動量状態と反対向きのスピン状態を占めている電子対として考えなければならない. Cooper 対 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ から $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$ へのフォノン散乱は $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ によって媒介され, Cooper 対形成においてエネルギーが減少する. この新しい Fermi 海の基底状態は複雑な電子間相互作用を通じて形成される. 全エネルギーの減少は単一の Cooper 対による寄与 (D.27) の単純な足し合せでは得られない. 各々の単一 Cooper 対は既にある Cooper 対から影響を受ける. したがって, 運動学的な 1 電子成分と「対衝突」, すなわち電子-フォノン相互作用によるエネルギー減少を考慮し, すべての可能な対の配置について, 全系の最小エネルギーを求めなければならない. E_F^0

より高い励起状態が必要なので, 対形成は運動エネルギーの増加を伴う. 運動エネルギーの成分は簡単に与えられる: $w_{\vec{k}}$ が対の状態 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ に Cooper 対が入る確率とすると, 運動エネルギー E_{kin} は

$$E_{\text{kin}} = 2 \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} \quad (\text{D.29})$$

ここで,

$$\xi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) - E_F^0 \quad (\text{D.30})$$

とした.

対衝突による全エネルギーの減少は最も簡単にハミルトニアン \mathcal{H} を経て計算できる. このハミルトニアンは Cooper 対 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ の消滅と同時に Cooper 対 $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$ の生成, すなわちエネルギー減少 $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ を引き起こす $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ から $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$ への散乱, を厳密に取り入れている. 対状態 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ は占有状態や非占有状態になりうるので, 二つの直交状態 $|1\rangle_{\vec{k}}$ と $|0\rangle_{\vec{k}}$ から成る表記を用いる. ここで, $|1\rangle_{\vec{k}}$ は $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ が占有状態, $|0\rangle_{\vec{k}}$ は $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ が非占有状態を表わす. そうすると対 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ は

$$|\Psi\rangle = u_{\vec{k}} |0\rangle_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} |1\rangle_{\vec{k}}. \quad (\text{D.31})$$

で与えられる. ここで, $w_{\vec{k}} = v_{\vec{k}}^2$ と $1 - w_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}^2$ はそれぞれ Cooper 対が波数 \vec{k} 状態を占有している場合, 占有していない場合の確率である. これを Cooper 対の多体系の基底状態を以下で近似する.

$$|\Phi_{\text{BCS}}\rangle \sim \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} |0\rangle_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} |1\rangle_{\vec{k}}). \quad (\text{D.32})$$

この近似は, 多体系状態を非相互作用のペアで記述することに等しい. つまり, ペア間の相互作用は状態ベクトルにおいて無視される. 二次元表記では,

$$|1\rangle_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\vec{k}}, |0\rangle_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{\vec{k}} \quad (\text{D.33})$$

とし, Cooper 対の生成, 消滅を表わすために以下の Pauli 行列を使う.

$$\sigma_{\vec{k}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_{\vec{k}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.34})$$

上記の Pauli 行列を用いると, 演算子

$$\sigma_{\vec{k}}^+ = \frac{1}{2}(\sigma_{\vec{k}}^{(1)} + i\sigma_{\vec{k}}^{(2)}) \quad (\text{D.35})$$

は非占有状態 $|0\rangle_{\vec{k}}$ を占有状態 $|1\rangle_{\vec{k}}$ に変換し, 一方,

$$\sigma_{\vec{k}}^- = \frac{1}{2}(\sigma_{\vec{k}}^{(1)} - i\sigma_{\vec{k}}^{(2)}) \quad (\text{D.36})$$

は占有状態 $|1\rangle_{\vec{k}}$ を非占有状態 $|0\rangle_{\vec{k}}$ に変換する. これらの行列には以下の性質があることがわかる.

$$\sigma_{\vec{k}}^+ |1\rangle_{\vec{k}} = 0, \quad \sigma_{\vec{k}}^+ |0\rangle_{\vec{k}} = |1\rangle_{\vec{k}}, \quad (\text{D.37})$$

$$\sigma_{\vec{k}}^- |1\rangle_{\vec{k}} = |0\rangle_{\vec{k}}, \quad \sigma_{\vec{k}}^- |0\rangle_{\vec{k}} = 0. \quad (\text{D.38})$$

Cooper 対の波数ベクトル状態 $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$ から $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$ への散乱は付録 D.1 に出てきた $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ によるエネルギー減少に関連している. 付録 D.1 で述べたように簡単な超伝導の BCS モデルでは, この相互作用行列要素 $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ は \vec{k}, \vec{k}' に無関係で一定である. 散乱過程は \vec{k} の消滅と \vec{k}' の生成として二次元表記で表現する. エネルギー減衰に相当する演算子は $-(V_0/L^3)\sigma_{\vec{k}'}^+, \sigma_{\vec{k}}^-$ であることがわかる. 対衝突 $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ と $\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$ による全エネルギー減衰はすべての衝突の足し合わせで与えられ,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{L^3}V_0 \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{1}{2}(\sigma_{\vec{k}'}^+ \sigma_{\vec{k}}^- + \sigma_{\vec{k}}^+ \sigma_{\vec{k}'}^-) \quad (\text{D.39})$$

$$= -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sigma_{\vec{k}'}^+ \sigma_{\vec{k}}^- \quad (\text{D.40})$$

という演算子で表わせる. ここで,

$$\sum_{\vec{k}\vec{k}'} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \quad (\text{D.41})$$

とした. ポテンシャル V_0 は E_F 付近の球殻 $\pm\hbar\omega_D$ に制限されるので \vec{k}, \vec{k}' の足し合わせはこの球殻内のペア状態のみ含まれる. この総和において, 両

方向における散乱が考慮される; 添字を交換すると, 式 (D.40) の右辺が得られる.

衝突によるエネルギー減衰は演算子 \mathcal{H} の期待値として摂動論を用いて

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{\text{BCS}} | \mathcal{H} | \Phi_{\text{BCS}} \rangle \\ &= -\frac{V_0}{L^3} \left[\left(\prod_{\vec{p}} u_{\vec{p}} \langle 0 | + v_{\vec{p}} \langle 1 | \right) \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sigma_{\vec{k}'}^+ \sigma_{\vec{k}}^- \right. \\ & \quad \left. \prod_{\vec{q}} \left(u_{\vec{q}} |0\rangle_{\vec{q}} + v_{\vec{q}} |1\rangle_{\vec{q}} \right) \right]. \quad (\text{D.42}) \end{aligned}$$

と表わせる. 式 (D.42) を計算するにあたり, 演算子 $\sigma_{\vec{k}'}^+, \sigma_{\vec{k}}^-$ は量子状態 $|1\rangle_{\vec{k}} (|0\rangle_{\vec{k}})$ にのみに作用し, さらに, 以下の直交関係が成り立っていることを考慮する.

$$\vec{k} \langle 1 | 1 \rangle_{\vec{k}} = 1, \quad \vec{k} \langle 0 | 0 \rangle_{\vec{k}} = 1, \quad \vec{k} \langle 1 | 0 \rangle_{\vec{k}} = 0. \quad (\text{D.43})$$

上記の性質を用いると,

$$\langle \Phi_{\text{BCS}} | \mathcal{H} | \Phi_{\text{BCS}} \rangle = -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}'} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}'}. \quad (\text{D.44})$$

が得られる. Cooper 対系の全エネルギーは

$$W_{\text{BCS}} = 2 \sum_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 \xi_{\vec{k}} - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}'} u_{\vec{k}'} \quad (\text{D.45})$$

となる.

$T = 0\text{K}$ での BCS 基底状態はエネルギー密度 W_{BCS} の最小値, W_{BCS}^0 によって与えられる. 式 (D.45) を確率密度 $u_{\vec{k}}$, および $v_{\vec{k}}$ の関数として最小にすることで, 我々は基底状態 W_{BCS}^0 と占有, 非占有の確率, $w_{\vec{k}} = v_{\vec{k}}^2, (1 - w_{\vec{k}}) = u_{\vec{k}}^2$ を得る. $v_{\vec{k}}$ と $u_{\vec{k}}$ を以下のように定義する.

$$u_{\vec{k}} = \sqrt{w_{\vec{k}}} = \cos \theta_{\vec{k}}, \quad (\text{D.46})$$

$$v_{\vec{k}} = \sqrt{1 - w_{\vec{k}}} = \sin \theta_{\vec{k}}, \quad (\text{D.47})$$

よって以下の関係式が満たされる.

$$u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1 \quad (\text{D.48})$$

最小化は $\theta_{\vec{k}}$ に対して行われる. 最小化するべき量は以下で与えられる.

$$\begin{aligned} W_{\text{BCS}} &= \sum_{\vec{k}} 2\xi_{\vec{k}} \sin^2 \theta_{\vec{k}} \\ &\quad - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \cos \theta_{\vec{k}} \sin \theta_{\vec{k}'} \cos \theta_{\vec{k}'} \sin \theta_{\vec{k}} \\ &= \sum_{\vec{k}} 2\xi_{\vec{k}} \sin^2 \theta_{\vec{k}} - \frac{V_0}{4L^3} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sin 2\theta_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}'}. \end{aligned} \quad (\text{D.49})$$

わかりやすいように上式を $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \sum_{\vec{k}_1} \rightarrow \sum_{\vec{k}_2}$ と置き換える. そうすると, W_{BCS} の変分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{\text{BCS}}}{\partial \theta_{\vec{k}}} &= \sum_{\vec{k}_1} 2\xi_{\vec{k}_1} \frac{\partial \sin^2 \theta_{\vec{k}_1}}{\partial \theta_{\vec{k}}} - \frac{1}{4} \frac{V_0}{L^3} \\ &\times \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \left[\frac{\partial \sin 2\theta_{\vec{k}_2}}{\partial \theta_{\vec{k}}} \sin 2\theta_{\vec{k}_1} + \sin 2\theta_{\vec{k}_2} \frac{\partial \sin 2\theta_{\vec{k}_1}}{\partial \theta_{\vec{k}}} \right] \\ &= \sum_{\vec{k}_1} 2\xi_{\vec{k}_1} 2 \sin \theta_{\vec{k}_1} \cos \theta_{\vec{k}_1} \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} - \frac{1}{4} \frac{V_0}{L^3} \\ &\quad \times \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \left[2 \cos 2\theta_{\vec{k}_2} \sin 2\theta_{\vec{k}_1} \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} \right. \\ &\quad \left. + 2 \sin 2\theta_{\vec{k}_2} \cos 2\theta_{\vec{k}_1} \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} \right] \\ &= 2\xi_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}} - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \cos 2\theta_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}'} \quad (\text{D.50}) \end{aligned}$$

となる. 最後から 2 番目の等式で

$$\sum_{\vec{k}_1} = \sum_{\vec{k}_2} = \sum_{\vec{k}'} \quad (\text{D.51})$$

と置き換えている. $\frac{\partial W_{\text{BCS}}}{\partial \theta_{\vec{k}}} = 0$ とおくと,

$$-2\xi_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}} - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \cos 2\theta_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}'} = 0 \quad (\text{D.52})$$

が得られる. この式は以下のように書き換えられる.

$$\xi_{\vec{k}} \tan 2\theta_{\vec{k}} = -\frac{1}{2} \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \sin 2\theta_{\vec{k}'}. \quad (\text{D.53})$$

ここで,

$$\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'} = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \sin \theta_{\vec{k}'} \cos \theta_{\vec{k}'}, \quad (\text{D.54})$$

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2} \quad (\text{D.55})$$

とおく. 三角関数の公式より,

$$\cos^2 2\theta_{\vec{k}} = \frac{1}{1 + \tan^2 2\theta_{\vec{k}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta}{\xi_{\vec{k}}}\right)^2} = \frac{\xi_{\vec{k}}^2}{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2} \quad (\text{D.56})$$

また, 式 (D.46), (D.47), により,

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}^2 &= \cos^2 \theta_{\vec{k}} = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta_{\vec{k}}) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\vec{k}}}{\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \right) \quad (\text{D.57}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{\vec{k}}^2 &= \sin^2 \theta_{\vec{k}} = \frac{1}{2} (1 - \cos 2\theta_{\vec{k}}) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \right) \quad (\text{D.58}) \end{aligned}$$

が得られる.

また, 今後の計算のため, 以上から導かれる以下の関係式を示しておく.

$$\frac{\sin 2\theta_{\vec{k}}}{\cos 2\theta_{\vec{k}}} = \tan 2\theta_{\vec{k}} = -\Delta/\xi_{\vec{k}}, \quad (\text{D.59})$$

$$2u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} = \sin 2\theta_{\vec{k}} = \Delta/E_{\vec{k}}, \quad (\text{D.60})$$

$$v_{\vec{k}}^2 - u_{\vec{k}}^2 = -\xi_{\vec{k}}/E_{\vec{k}}. \quad (\text{D.61})$$

図 60 にこの関数をプロットする. $T = 0\text{K}$ では, 有限温度 (0K ではない) の Fermi 関数と似た

形をしており、より、厳密な解析では、有限の臨界温度 T_c での Fermi 関数に似ていることが示される。この $v_{\vec{k}}^2$ の形状は良い量子数 \vec{k} を持つ単粒子状態での表記から求められたことに注意する必要がある。この表記は多体系問題にはあまり適切ではない；例えば、超伝導の励起スペクトルにおけるエネルギーギャップを考慮していない。一方では、 $v_{\vec{k}}^2$ の振舞いにおいて、基底状態のエネルギー減少に寄与する Cooper 対は、Fermi 面の周縁の $\pm\Delta$ のエネルギー般に相当する特別な \vec{k} -領域からの単粒子の波動関数から構成されている。

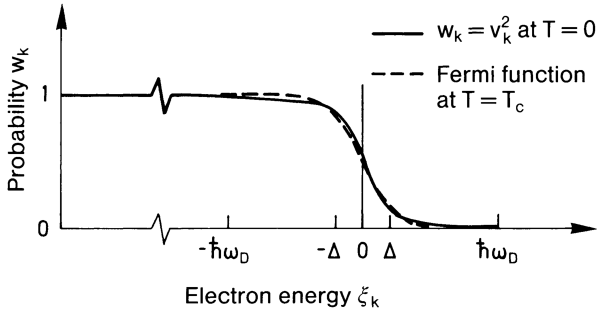


図 60: 温度 $T = 0 \text{ K}$ における超伝導状態の Cooper 対の占有確率 (実線) と $T = T_c$ の時の Fermi 関数 (点線). [26]

D.3 超伝導体のエネルギーギャップ [26]

式 (D.49) に式 (D.58) を代入すると、超伝導 BCS 基底状態のエネルギー W_{BCS}^0 は

$$\begin{aligned} W_{\text{BCS}}^0 &= \sum_{\vec{k}} 2\xi_{\vec{k}}(1 - \cos 2\theta_{\vec{k}}) \\ &\quad - \frac{1}{4} \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}} \sin 2\theta_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \sin 2\theta_{\vec{k}'} \\ &= \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{1}{4} \frac{V_0}{L^3} \left(\frac{2\Delta L^3}{V_0}\right) \left(\frac{2\Delta L^3}{V_0}\right) \\ &= \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}}\right) - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0}. \quad (\text{D.62}) \end{aligned}$$

となる。また、上式の 2 番目の等号では式 (D.54) から得られる以下の式を用いた。

$$\Delta = \frac{1}{2} \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}'} \sin 2\theta_{\vec{k}'} \quad (\text{D.63})$$

超伝導相の凝縮エネルギーは W_{BCS}^0 から常伝導相のエネルギー、つまり引力相互作用 $W_n^0 = \sum_{|\vec{k}| < k_F} 2\xi_{\vec{k}}$ を差し引くことで得られる。超伝導基底状態のエネルギーを表すために、式 (D.58) と (D.62) を使って計算する。

$$\begin{aligned} W_{\text{BCS}}^0 &= 2 \sum_{\vec{k} < \vec{k}_F} (1 - u_{\vec{k}}^2) \xi_{\vec{k}} + 2 \sum_{\vec{k} > \vec{k}_F} v_{\vec{k}}^2 \xi_{\vec{k}} - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \\ &= 2 \sum_{\vec{k} < \vec{k}_F} \xi_{\vec{k}} - 2 \sum_{\vec{k} < \vec{k}_F} u_{\vec{k}}^2 \xi_{\vec{k}} + 2 \sum_{\vec{k} > \vec{k}_F} v_{\vec{k}}^2 \xi_{\vec{k}} - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \quad (\text{D.64}) \end{aligned}$$

ここで、最初の項は厳密に W_n^0 ($T = 0 \text{ K}$ での常伝導状態のエネルギー) である。 \vec{k} 空間での足し合わせを積分形式にし、積分した後に式 (D.54), (D.55) を用いると以下を得る。

$$\frac{W_{\text{BCS}} - W_n^0}{L^3} = -\frac{1}{2} Z(E_F^0) \Delta^2. \quad (\text{D.65})$$

したがって、 Δ が有限の場合、超伝導状態のエネルギーは常に減少し、 Δ はその減少の大きさを示す指標となる。フェルミ準位より下のエネルギー領域 Δ から単位体積あたり $Z(E_F^0)$ 個の電子対が、すべて E_F^0 よりちょうど Δ 下の状態に「凝縮」する様子をイメージすることで式 (D.64) を視覚化することができる。パラメータ Δ の決定的な役割は、以下から明らかである。BCS 基底状態を超える最初の励起状態は、外部からの影響による Cooper 対の分裂を伴う。ここでは、電子が $(\vec{k} \uparrow)$ から散乱され、 $(-\vec{k} \downarrow)$ に不対電子が残される。必要な励起エネルギーを計算するために、式 (D.64) の基底状

態のエネルギー W_{BCS}^0 を以下のように書き直す。

$$\begin{aligned}
W_{\text{BCS}}^0 &= \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}} (1 - \xi_{\vec{k}}/E_{\vec{k}}) - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \\
&= \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2) \\
&\quad - \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} (u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2)^2 - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \\
&= \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^2 v_{\vec{k}}^2 + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \\
&\quad \times \left[u_{\vec{k}}^2 (1 - u_{\vec{k}}^2) - v_{\vec{k}}^2 (1 + v_{\vec{k}}^2) \right] - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \\
&= \Delta \sum_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} - \frac{L^3 \Delta^2}{V_0} \\
&\quad \times \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 (u_{\vec{k}}^2 - 1 - v_{\vec{k}}^2) \\
&= -2 \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^4. \tag{D.66}
\end{aligned}$$

第一励起状態として $(\vec{k}' \uparrow, \vec{k}' \downarrow)$ を分裂した状態を想定すると, $v_{\vec{k}'}^2 = 1 \rightarrow v_{\vec{k}'}^2 = 0$ という変換を W_{BCS}^0 に対して行えばよい。したがって

$$W_{\text{BCS}}^1 = -2 \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}'} E_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^4. \tag{D.67}$$

となる。その差が励起エネルギーとなる。すなわち、

$$\Delta E = W_{\text{BCS}}^1 - W_{\text{BCS}}^0 = 2E_{v_{\vec{k}'}} = 2\sqrt{\xi_{\vec{k}'}^2 + \Delta^2}. \tag{D.68}$$

最後の等号の右辺に表われる $\xi_{\vec{k}'}$ は Cooper 対から「はじき出された」2電子の運動エネルギーを表している。 $\xi_{\vec{k}'} = \hbar^2 \vec{k}'^2 / 2m_e - E_{\text{F}}^0$ なので、これは任意に小さくできる。つまり、励起に必要な最小エネルギーは

$$\Delta E_{\text{min}} = 2\Delta. \tag{D.69}$$

である。超伝導状態の励起スペクトルは 2Δ (これは Cooper 対を壊すために必要なエネルギーに相当

する)を含んでいる。式 (D.68) は分解した Cooper 対から生じる二つの電子の励起エネルギーを表わしている。単一電子を BCS 基底状態に加えようとすると, Cooper 対生成のためのパートナーを見つけることができないことは容易に分かるであろう。どのエネルギー状態がこの電子を占有するのか? 式 (D.68) より, この励起システムの可能な状態は $E_{\vec{k}} = (\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$ で与えられる。もし対ではない電子が, $\xi_{\vec{k}} = 0$ ならば, それは少なくとも BCS 基底状態より Δ だけ高いエネルギーをもつ。しかしそれは有限の $\xi_{\vec{k}}$ で状態を占有する; $\xi_{\vec{k}}^2 \gg \Delta^2$ に関しては単一電子エネルギーレベルは

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2} \sim \xi_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - E_{\text{F}}^0 \tag{D.70}$$

は占有状態となる。これらは厳密に (常伝導体の) 自由電子ガスの準位である。よって, Fermi エネルギーはるかに高いエネルギー ($\xi_{\vec{k}} \gg \Delta^2$) では, 常伝導体の連続状態が生じる。超伝導体における励起電子 $D_s(E_{\vec{k}})$ のフェルミ準位付近のエネルギー範囲 Δ の状態密度を常伝導体の状態密度 $D_n(\xi_{\vec{k}})$ と比較するために, 相転移では状態が失なわれないことに注意しなければならない。つまり,

$$D_s(E_{\vec{k}}) dE_{\vec{k}} = D_n(\xi_{\vec{k}}) d\xi_{\vec{k}}. \tag{D.71}$$

ここでは E_{F}^0 付近の領域 Δ にしか注目しないので, $D_n \sim D_n(E_{\text{F}}^0) = \text{const.}$ と仮定すれば十分である。式 (D.68) によれば,

$$\frac{D_s(E_{\vec{k}})}{D_n(\xi_{\vec{k}})} = \frac{d\xi_{\vec{k}}}{dE_{\vec{k}}} = \begin{cases} \frac{E_{\vec{k}}}{\sqrt{E_{\vec{k}}^2 - \Delta^2}} & \text{for } E_{\vec{k}} > \Delta \\ 0 & \text{for } E_{\vec{k}} < \Delta. \end{cases} \tag{D.72}$$

となる。この関数は Δ で極を持ち, $E_{\vec{k}} \gg \Delta$ では, 予想通り常伝導体の密度関数となる。

再び図 61 は Cooper 対の崩壊が最小エネルギー 2Δ を必要とすることを表わしていないということをもう一度強調しておく。それは BCS 基底状態への 1 つの対電子の追加することは BCS 基底状態エネルギー上の少なくとも Δ の高さに位置している一つの粒子状態の占有を可能であること

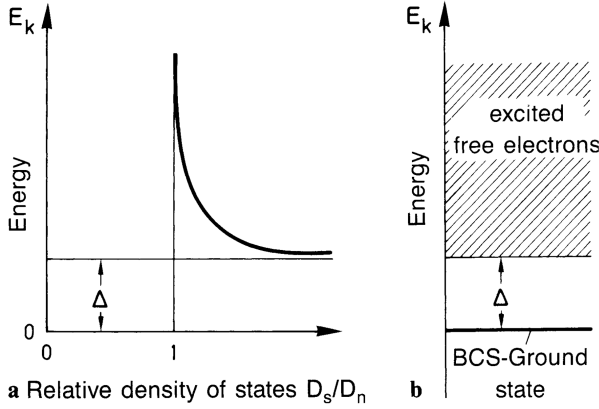


図 61: (a) 超伝導体内で励起された電子に関する状態密度 D_s を常伝導電子の状態密度 D_n で割った数を関数としたエネルギー. $E_k = 0$ は Fermi エネルギー E_F^0 に相当する. (b) 単一電子エネルギー $E_{\vec{k}}$ 基底における超伝導体の励起スペクトルの概略図 [26]

を表わしているだけである. 最小エネルギーの単一粒子状態の近くの状態密度は特異である.

BCS 基底状態への電子の「追加」はトンネルバリアを経由した電子の入射による実験において実現可能である. そのようなトンネル実験は今日では超伝導の研究においては非常に一般的である. それらは図 61 b などを参照して便利に解釈できる.

ここで, 励起スペクトルにおいてギャップ Δ もしくは 2Δ を求める. このため, 式 (D.54) に式 (D.60) と (D.55) を代入する.

$$\Delta = \frac{1}{2} V_0 L^3 \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta}{E_{\vec{k}}} = \frac{1}{2} \frac{V_0}{L^3} \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}} \quad (D.73)$$

式 (D.23) にならって, $L^{-3} \sum_{\vec{k}} \Rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k$ を行う. さらに, \vec{k} 空間において, E_F^0 の周りに対称においた球殻 $\pm \hbar\omega_D$ の範囲を積分する.

$$1 = \frac{V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{N(E_F + \xi)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} d\xi. \quad (D.74)$$

V_0 が零ではない領域 $[E_F^0 - \hbar\omega_D, E_F^0 + \hbar\omega_D]$ では, $N(E_F + \xi)$ はゆっくりと変化し, E_F^0 に対する

対称性により, 上式は

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0 N(E_F + \xi)} &= \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}, \\ &= \text{arc sinh}\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}\right). \end{aligned} \quad (D.75)$$

となる. 相互作用が弱い場合, つまり $V_0 N(E_F^0) \gg 1$ の時ギャップエネルギーは

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[1/(V_0 N(E_F^0))]} \quad (D.76)$$

$$\sim 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{V_0 N(E_F^0)}\right) \quad (D.77)$$

となる. この結果は, 式 (D.28), すなわち, 完全に占有された海が存在するときの Cooper 対の 2 個の電子の結合エネルギー δE と良く似ている.

式 (D.28) と同様に, 微小な引力相互作用, すなわち微小な正の V_0 でも有限のギャップエネルギー Δ が生じるが, 小さな V_0 では Δ は級数展開できないことがわかる. 従って, 摂動計算では式 (D.77) を得られない. 因みに現在では, ギャップエネルギーが非常に小さい超伝導体が発見されている.

E Maxwell 方程式

M.K.S.A. 単位系での Maxwell 方程式を以下に示す.

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} \quad (E.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j} \quad (E.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (E.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (E.4)$$

F ベクトル解析

ガウスの発散定理

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{i}(\vec{x}) d^3x = \int_S \vec{i}(\vec{x}) \cdot \vec{n}(\vec{x}) dS \quad (E.1)$$

$\vec{\nabla}$ を含んだ公式

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{B} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (\text{F.2})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \vec{\nabla}^2 \vec{A} \quad (\text{F.3})$$

$$\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} \quad (\text{F.4})$$

参考文献

- [1] P. Schmüser, “Superconductivity”, 10 . 5170/CERN-2004-008.1 (2004).
- [2] 丹羽 雅昭, **超伝導の基礎**, 3rd ed. (東京電機大学出版, 2009).
- [3] K. Onnes, in Procs. of koninklijke akademie van wetenschappen, Vol. 14 (1911), pp. 113, 818.
- [4] 低温工学協会, **超伝導・低温工学ハンドブック** (オーム社, 1993).
- [5] W. Meissner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit”, *Naturwissenschaften* **21**, 787–788 (1933).
- [6] F. London and H. London, “The electromagnetic equations of the supraconductor”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **149**, 71–88 (1935).
- [7] F. London and H. London, “Supraleitung und diamagnetismus”, *Physica* **2**, 341–354 (1935).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [9] V. Ginzburg and L. Pitaevskii, “On the theory of superfluidity”, *Sov. Phys. JETP* **7**, 858–861 (1958).
- [10] L. Gor’Kov, “Theory of superconducting alloys in a strong magnetic field near the critical temperature”, *Soviet Physics JETP* **10**, 998 (1960).
- [11] A. A. Abrikosov, *Soviet Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
- [12] U. Essmann and H. Träuble, “The direct observation of individual flux lines in type ii superconductors”, *Physics Letters A* **24**, 526–527 (1967).
- [13] B. Josephson, “Possible new effects in superconductive tunnelling”, *Physics Letters* **1**, 251–253 (1962).
- [14] 大塚 泰一郎, “超伝導入門 第5章: ピパード方程式とコヒーレンス長さ”, *低温工学* **35**, 169–175 (2000).
- [15] A. B. Pippard and W. L. Bragg, “An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **216**, 547–568 (1953).
- [16] A. B. Pippard, “The surface impedance of superconductors and normal metals at high frequencies. ii. the anomalous skin effect in normal metals”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **191**, 385–399 (1947).
- [17] G. E. H. Reuter, E. H. Sondheimer, and A. H. Wilson, “The theory of the anomalous skin effect in metals”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **195**, 336–364 (1948).
- [18] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, “On the theory of superconductivity”, in *On superconductivity and superfluidity: a scientific*

- autobiography* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009), pp. 113–137.
- [19] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, “On the Theory of superconductivity”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064–1082 (1950).
- [20] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, Inc, 2004).
- [21] J. D. Livingston, “Magnetic properties of superconducting lead-base alloys”, *Phys. Rev.* **129**, 1943–1949 (1963).
- [22] 黒沢 達美, *物性論*, 改訂版 (裳華房, 2002).
- [23] N. E. Phillips, “Low-temperature heat capacities of gallium, cadmium, and copper”, *Phys. Rev.* **134**, A385–A391 (1964).
- [24] T. Schilcher, “Wärmeleitvermögen von niob bei kryogenicchen temperaturen”, TESLA Report (1995).
- [25] M. N. Wilson, *Superconducting magnets* (Oxford Science Publications, 1983).
- [26] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics*, 4th ed. (Springer Berlin, Heidelberg, 2009).
- [27] L. N. Cooper, “Bound electron pairs in a degenerate fermi gas”, *Phys. Rev.* **104**, 1189–1190 (1956).
- [28] 家 泰弘, *超伝導* (朝倉書店, 2005).
- [29] Y. Aharonov and D. Bohm, “Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory”, *Phys. Rev.* **115**, 485–491 (1959).
- [30] G. Möllenstedt and W. Bayh, “Kontinuierliche phasenschiebung von elektronenwellen im kraftfeldfreien raum durch das magnetische vektorpotential eines solenoids”, *Phys. Bl.* **18**, 299–305 (1962).
- [31] A. Tonomura, N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, S. Yano, and H. Yamada, “Evidence for aharonov-bohm effect with magnetic field completely shielded from electron wave”, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 792–795 (1986).
- [32] A. Tonomura, “Electron holography: a new view of the microscopic”, *Physics Today* **43**, 22–29 (1990).
- [33] R. Doll and M. Näbauer, “Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring”, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 51–52 (1961).
- [34] B. S. Deaver and W. M. Fairbank, “Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders”, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43–46 (1961).
- [35] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, “Flux quantization in a high-*t_c* superconductor”, *Nature* **326**, 855–855 (1987).
- [36] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, “Flux-flow resistance in type-ii superconductors”, *Phys. Rev.* **139**, A1163–A1172 (1965).
- [37] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, “Critical persistent currents in hard superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 306–309 (1962).
- [38] P. W. Anderson, “Theory of flux creep in hard superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 309–311 (1962).
- [39] K. Mess, P. Schmueser, and S. Wolff, *Superconducting accelerator magnets* (World Scientific Publishing Company, 1996).

- [40] H. Brueck et al., "Time Dependence of Persistent-Current Field Distortions in the Superconducting HERA Magnets", in Proc. epac'90 (1990), pp. 329–332.
- [41] M. Halemeyer, P. Schmuser, H. Bruck, D. Gall, J. Krzywinski, R. Meinke, and H. Preissner, "A new method for determining the magnetization of superconducting cables and its time dependence", IEEE Transactions on Applied Superconductivity **3**, 168–171 (1993).
- [42] A. Verweij and H. ten Kate, "Super coupling currents in rutherford type of cables due to longitudinal nonhomogeneities of db/dt ", IEEE Transactions on Applied Superconductivity **5**, 404–407 (1995).
- [43] L. Krempasky and C. Schmidt, "Influence of a longitudinal variation of db/dt on the magnetic field distribution of superconducting accelerator magnets", Applied Physics Letters **66**, 1545–1547 (1995).
- [44] L. Krempasky and C. Schmidt, "Theory of "supercurrents" and their influence on field quality and stability of superconducting magnets", Journal of Applied Physics **78**, 5800–5810 (1995).
- [45] C. Keller, H. K pfer, R. Meier-Hirmer, U. Wiech, V. Selvamanickam, and K. Salama, "Irreversible behaviour of oriented grained $YBa_2Cu_3O_x$. part 2: relaxation phenomena", Cryogenics **30**, Critical Currents in High Tc Superconductors, 410–416 (1990).
- [46] R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, and A. H. Silver, "Macroscopic quantum interference in superconductors", Phys. Rev. **140**, A1628–A1637 (1965).
- [47] 久保 亮五, 大学演習 熱学・統計力学 (修訂版) (裳華房, 1998).
- [48] H. A. Bethe, J. Goldstone, and N. F. Mott, "Effect of a repulsive core in the theory of complex nuclei", Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **238**, 551–567 (1957).