

ロンドン方程式

超伝導のマイスナー効果を現象論的に表現する式として導かれた、実験結果を良く説明する式である。電子の緩和時間が無限に長い場合（完全導体に対応）について考える。

超伝導体内の電子は散乱されないの、運動方程式は

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \Rightarrow -n_s e \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{n_s e^2 \mathbf{E}}{m} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 n_s は超伝導電子密度を表す。一方、Maxwellの方程式より、

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}. \quad (3)$$

(1) の両辺のrotを取り、(2) を代入して $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ を用いると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{rot } \mathbf{j} = \frac{n_s e^2}{m} \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{n_s e^2}{mc} \frac{\partial}{\partial t} \text{rot } \mathbf{A}, \text{ より } \frac{\partial}{\partial t} \text{rot} \left(\mathbf{j} - \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A} \right) = 0 \quad (4)$$

が得られる。さらに、(3)の rot を取ると

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} + \text{grad div } \mathbf{B} \Rightarrow -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \text{rot } \mathbf{j}$$

と求まり、(4)に代入すると、

$$\left(\nabla^2 - \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \right) \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \left(\nabla^2 - \frac{1}{\lambda_L^2} \right) \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

が得られる。しかし、この方程式は、完全導体は表現できるが、マイスナー効果は表現できない。そこで、ロンドン兄弟は、(4) 式の括弧内がゼロになる、すなわち、超伝導体内の電流密度はベクトルポテンシャルに比例する、

$$\mathbf{j} = \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}, \text{ すなわち、} \left(\nabla^2 - \frac{1}{\lambda_L^2} \right) \mathbf{B} = 0 \quad (6)$$

が成り立つことが要請されている、と考えた。この式をロンドン方程式と呼び、 λ_L はロンドンの磁場侵入長と呼ばれる：

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} = \frac{c^2}{\omega_p^2}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n_s e^2}{m}$$

1次元の場合について(6)式を積分すると、

$$B = B_0 e^{-x/\lambda_L}$$

を得る。超伝導体内に λ_L 入ると磁場は $1/e$ に減衰する。実験的には、磁場侵入長 λ_L は

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \approx 500 \text{ (Å)}, \quad (\text{SI: } \lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \approx 500 \text{ (Å)})$$

程度になる事が知られている。

コヒーレンス長 ξ_0

超伝導を特徴付けるパラメーターとして、Pippard は、London 方程式を非局所的に一般化し、ロンドンの磁場侵入長 λ_L に加えて、波動関数の硬さに対応する特徴的な広がりを表すコヒーレンス長 ξ_0 を導入した。すなわち、 $\mathbf{r}$ の位置の電流は、波束の有限の幅 ξ_0 中のベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}')$ に依存している事を取り入れた。

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0\Lambda_c} \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')] }{R^4} e^{-R/\xi_0} d\mathbf{r}'$$

ここで、 $\Lambda_c = m/n_s e^2 = 4\pi\lambda_L^2/c^2$ 、 $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ である。

超伝導は、金属の電子比熱に現れたように、Fermi エネルギーの周りの $k_B T_c$ 程度のエネルギー幅にいる電子のみが T_c で起こる現象に関わっているとすると、電子の運動量の広がりには Fermi 速度 v_F を用いて $\Delta p \approx k_B T_c / v_F$ と表せる。不確定性原理を用いると $\Delta x \geq \hbar / \Delta p \approx \hbar v_F / k_B T_c$ から、特徴的長さ

$$\xi_0 = a(\hbar v_F / k_B T_c) \quad (\sim 5,000 \text{ Å})$$

が得られる。ここで、 a は1程度の定数である。Al と Sn の超伝導を ξ_0 と λ のいろいろな値を用いて侵入長 λ を解析した結果、 $a=0.15$ を得た。その後、BCS 理論からは $a=0.18$ が示された。

平均自由行程 l がコヒーレンス長 ξ_0 よりも短い場合には、 l がコヒーレンス長 ξ を決めると考えられるので、

$$1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$$

によって平均自由行程 l が短い場合のコヒーレンス長 ξ が定義された。

実験的にも、Sn と In で不純物濃度を変えて l を変化させたところ、 l の減少と共に磁場侵入長 λ も λ_L よりも短くなることが示された。

超伝導体の性質は、これら2つのパラメータ λ と ξ によって表されるGLパラメーター、 $\kappa = \lambda/\xi$ により良く理解されることが知られている。

エネルギーギャップの存在

Corak らによる電子比熱の精密な測定により、

$$C_{es} \approx \gamma T_c a e^{-bT_c/T}$$

と指数関数に依存することが分かった。これは、1つの粒子の最低励起エネルギーが $b \approx 1.5 k_B T_c$ であることを意味している。また、電磁波の吸収の測定から、 T_c よりも十分低温では、エネルギーの低いマイクロ波では吸収が起こらず、 T_c の3～4倍のエネルギーギャップがあるとなると理解されることが分かり、電子が常に対で励起される事を示している。これは、BCS 理論で予言されるように、クーペ対による電子のボソン化という重要な意味を持つことを示唆する。

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528 k_B T_c$$

第一種、第二種超伝導体の原因について

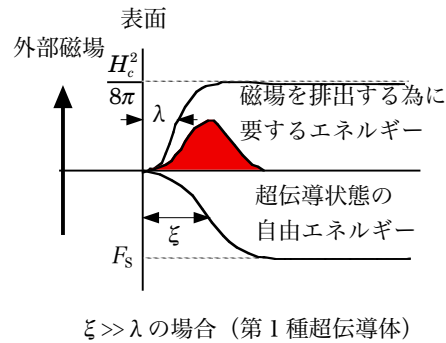
右の図は、第一種の超伝導体の場合に相当する。クーパー対のコヒーレンス長が、磁場の侵入長よりも長いケースを表し、表面から ξ 以上奥に入ると、クーパー対が存在する超伝導状態なので、超伝導状態の自由エネルギー F_s だけ常伝導状態よりもエネルギーが低く安定している。しかし、臨界磁場程度の外部磁場が加わると、その磁場をマイスナー効果によって超伝導体外に排出し、系のエネルギーは、 $\mathbf{M} = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{H}_a$ を用いてその際に必要な $\frac{H_c^2}{8\pi} \left(-\int \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H}_a \cdot d\mathbf{H} = \frac{1}{8\pi} H_c^2 \right)$

だけ上昇する。結局、

$$\int \left(\frac{H(r)^2}{8\pi} - F_s(r) \right) dv$$

が系のエネルギーの上昇分になる。コヒーレンス長 ξ が磁場侵入長 λ よりも長い時には、マイスナー効果により外部磁場を排出するのに要するエネルギーの方が、超伝導状態のエネルギーの下がりより大きくなるので、外部磁場に接した表面が存在するとその分だけエネルギーの損失になる（表面の自由エネルギーが正）。そのために、超伝導体全体が壊れるまでは磁場の侵入を許さない方が、よけいな表面を作らないため得をする。その結果、反磁場係数がゼロではない試料では、表面磁場が H_c を超えた部分から常伝導に変わる「中間状態」が起る。

それとは反対に、コヒーレンス長 ξ が短い（不純物や格子欠陥などによる散乱が電子の記憶を失わせるので、平均自由行程の短い）超伝導体においては、外部磁場の大きさが H_{c1} よりも大きくなると、磁場の存在下で超伝導状態にある表面層は超伝導の自由エネルギー分だけ得をするので（表面エネルギーが負）、量子磁束のかたちで常伝導状態の系が超伝導体内に入ることの許すことにより系全体のエネルギーを下げる。



Ginzburg-Landau 理論

伝導電子の秩序パラメーターとして複素数の擬似波動関数 ψ を導入した。そうすると、London 方程式の超伝導電子の局所密度 n_s が

$$n_s = |\psi(x)|^2$$

と表される。自由エネルギーが ψ と $\nabla\psi$ で展開できると仮定し、変分原理で ψ についての非線形な微分方程式

$$\frac{1}{2m^*} \left(\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + \beta |\psi|^2 \psi = -\alpha(T) \psi$$

を導いた。対応する超伝導電流の式

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^* \hbar}{i 2 m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \mathbf{A} \quad (6)$$

もまた通常の量子力学的方程式と同じだが、London 理論では扱えなかった2つの側面が取り扱える。

1. n_s ($=|\psi|^2$) を変化させるほど強い場の中の非線形効果
2. n_s の空間変化

Ginzburg-Landau のコヒーレンス長

温度に依存する特徴的な長さがGinzburg-Landau 理論から与えられる。

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

これは、 $\psi(r)$ が大きなエネルギーの増加を伴う事無く変化できるような距離を特徴づけている。 $T \ll T_c$ の時にPippardのコヒーレンス長 ξ_0 と殆ど等しくなるが、 T_c 近くでは α が $(T-T_c)$ で消滅するために $(T-T_c)^{-1/2}$ の形で発散する。GLパラメーター

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

が定義される。 T_c の近くでは、 λ も ξ も同じ形で発散するため、この無次元パラメーターは近似的に温度に依存しない。代表的な値は、

$$\lambda \approx 500 \text{ \AA}$$

$$\xi \approx 3000 \text{ \AA}$$

であり、 $\kappa \ll 1$ になる。

$\xi \ll \lambda$ の場合 (第2種超伝導体)

Fluxoid : 磁束の量子化

超伝導は、BCS理論により、フェルミ粒子（Fermi-Dirac 統計）である電子2つ、 $k\uparrow$, $-k\downarrow$ がスピンスグレットのクーパー対を作り、ボーズ粒子（Bose-Einstein 統計）化し、全クーパー対が1つの量子状態となる基底状態に落ちることに相当する。この時に、フェルミエネルギーに超伝導ギャップ Δ が開き、超伝導転移温度との間には、 $2\Delta = 3.5k_B T_c$ の関係を持つ。そこで、クーパー対による電流を考えるために、質量が $2m$ 、電荷が $-2e$ の粒子のベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ の中での速度を考えよう。

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - \frac{2e}{c}\mathbf{A}) = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A}), \quad (\text{SI: } \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})) \quad (7)$$

電流密度 $\mathbf{j}$ は、 $\phi = \sqrt{n_N}e^{i\theta}$ 、 $n_S = 2n_N = 2|\phi|^2$ 、 $\nabla e^{i\theta} = i\nabla\theta$ より

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = 2e\phi^*\mathbf{v}\phi = \frac{n_S e}{2m}\hbar\nabla\theta - \frac{n_S e^2}{mc}\mathbf{A} \quad (8)$$

が得られる。ここで、超伝導状態の波動関数が、外部磁場によって大きな影響を受けないことから、磁場の項が単純に付け加わっている。次に、超伝導体のリングを考えよう。薄い表面電流の層の影響を受けない超伝導体の深い部分に、右図のような経路を考える。この経路に沿って流れる電流は、外部電場が加わらない限り、電場は無いので、電流はゼロである。従って、

$$\frac{n_S e}{2m}\hbar\nabla\theta - \frac{n_S e^2}{mc}\mathbf{A} = \frac{1}{2}\hbar\nabla\theta - \frac{e}{c}\mathbf{A} = 0$$

より、一周した時の位相の変化量が、ストークスの定理を用いてリング内の磁束 Φ_i で

$$\delta\theta = \oint \nabla\theta \cdot d\mathbf{l} = \frac{2e}{\hbar c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{2e}{\hbar c} \oint \text{rot} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \frac{2e}{\hbar c} \oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{S} = \frac{2e}{\hbar c} \Phi_i$$

と与えられる。この時に、波動関数 ϕ は一価関数でなければならないので、経路を一周した時の位相差は

$$\delta\theta = 2n\pi$$

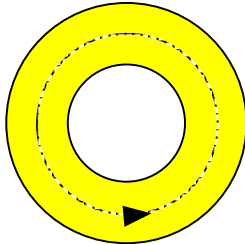
でなければならない。ここで、 n は整数を表す。結局、リング内の磁束 Φ_i は、

$$\Phi_i = n \frac{2\pi\hbar c}{2e} = n \frac{\hbar c}{2e} = n\Phi_0 \quad (\text{SI: } \Phi_i = n \frac{h}{2e} = n\Phi_0)$$

と与えられる。ここで、

$$\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-7} \text{ (Gauss cm}^2, \times 10^{-8} \text{ T m}^2) \quad (9)$$

はフラクソイド（Fluxoid、量子磁束）と呼ばれる。常伝導の通常の電子が関わる場合には、 $2e$ が e になる。



BCS 理論

1957 年に発表された超伝導を微視的に説明する理論。超伝導の理解を革命的に変えてしまった。現象論に使われるパラメーターを計算する方法を与えるし、現象論の存在、形式、成功を理論的に正当化した。

クーパー対

1956 年に、Cooper によってどんな小さな引力であっても一对の電子を束縛状態に落とせると言う基本的な着想が提唱された。如何に弱い相互作用であっても、それが引力的である限り、Fermi Sea が少なくとも1つの束縛状態を作ることに対し不安定化することを示した。通常の3次元空間の2体相互作用では、ポテンシャルのある閾値を超えない限り、束縛状態は作らないので、Fermi 統計と Fermi sea の存在からくる帰結である。

Bloch の一般的な議論から、最低エネルギー状態では全運動量がゼロであると期待されるので、2つの電子は大きさが等しく、互いに反対向きの運動量を持つ必要があるため、軌道の波動関数は

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \quad (13)$$

と取るべきであると示唆される。全波動関数は反対称でなくてはならないので、スピン関数は $\cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ と反対称な一重項 ($\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2$) か、あるいは $\sin \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ と対称な三重項スピン関数 ($\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2$) になる。引力相互作用には、 $\cos$ の方が互いに接近する確率振幅が大きいのので有利になると考えられる。

引力相互作用の元は、正イオン殻の運動から現れる。電子1の負電荷を正イオン殻が遮蔽に集まり、電子1が去った後にも動きの遅い正イオン殻のポテンシャルの高まりと電子2が引力を及ぼし、結果として、電子1と2の間に引力相互作用が生まれる。

BCS 基底状態

これらを組み合わせた多体波動関数を変分法により評価し、超伝導の転移温度が

$$T_c = 1.14\hbar\omega_c \exp\left(-\frac{1}{VN(E_F)}\right) \quad (14)$$

と求まる。ここで、 ω_D はデバイ振動数、 V は電子格子相互作用エネルギー、 $N(E_F)$ は電子のフェルミエネルギーにおける状態密度を表す。電子とフォノンとの相互作用が引力の原因になり、 $k\uparrow$, $-k\downarrow$ の電子のクーパー対を作り、Bose-Einstein 統計に従うボゾン

（Bose 粒子）になるため、全クーパー対がマクロスコピックな1つの量子状態としての基底状態になる。電気抵抗が現れない理由は、このマクロな量子状態を壊すような、 10^{22} 個にも及ぶクーパー対を同時にフェルミエネルギーの上の状態、準粒子に励起するような散乱が起こる確率は天文学的な数字で実現可能性が低いためである。

波動関数の粒子数と位相は量子力学的に相補的な量で、運動量と位置の関係の様に、同時に両方を正確に知ることは出来ない。この、マクロな波動関数の位相が、超伝導電流と言うマクロな量に反映しており、Josephson電流として知られている。

ジョセフソン効果

2つの超伝導体を超伝導体－絶縁体－超伝導体（S-I-S）と接合し、リングを作り、そのリング内に磁場を入れると、リング内にジョセフソン電流

$$J = 2J_0 \sin((\theta_1 - \theta_2) + \pi(\Phi/\Phi_0)) \cos(\pi(\Phi/\Phi_0))$$

が流れる。外部磁場の作る磁束がこの電流を磁束量子の周期で変化させる。

磁場を加えたときに通過する周期の数をカウントしリング内の磁束を知ることが出来る。

これが超伝導量子干渉素子（Superconducting QUantum Interference Device）を用いた SQUID 磁束計の原理になる。