INTRODUCTION TO SUPERCONDUCTIVITY
4 GINZBURG-LANDAU THEORY

永井佑紀

平成 17 年 7 月 25 日

相転移現象を記述する際に有力な理論のひとつとして、平均場理論がある。平均場理論のひとつ、ランダウ理論は、秩序パラメータが転移温度 T_c の近傍で小さく一様であるという仮定のもとで相転移について豊富な情報を引き出せる。超伝導状態への相転移を説明する理論として、GL 理論がある。GL 方程式を導く。

ランダウ理論について

平衡状態の熱力学は関数 $F[T, <\phi_i(x)>]$ によって完全に決められる。ここで $<\phi_i(x)>$ は局所的秩序パラメータである。また、秩序相では、平衡状態において秩序パラメータが空間的に一様であるように定義することはほとんどすべての場合に可能である。このことは F が位置 x における場 $<\phi(x)>$ だけの関数である局所的自由エネルギー密度 $f(T, <\phi(x)>)$ と、空間的一様性のずれに費やされるエネルギーを作り出す部分とで表せることを示唆している。F がとりうるもっとも簡単な形は

$$F = \int d^d x f(T, <\phi(x)>) + \int d^d x \frac{1}{2} c [\nabla <\phi(x)>]^2 \tag{1}$$

である。秩序パラメータ ϕ は、それに共役な場がなければ、無秩序相で $<\phi> = 0$、秩序相で $<\phi> \neq 0$ である。よって、f は

$$f(T, \phi) = \frac{1}{2} r <\phi>^2 - w <\phi>^3 + u <\phi>^4 + \cdots \tag{2}$$

のように $<\phi>$ で展開できる。ここで r, w, u などは T の関数である。F を最小にするような $<\phi(x)>$ が求めたい平衡状態での秩序パラメータである。

正常金属から超伝導体への転移

4.1 THE GINZBURG-LANDAU FREE ENERGY

GL らは秩序パラメータを、複素数のマクロ波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ とした。このとき $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ は超伝導電子密度 $n_s(\boldsymbol{r})$ に対応している。

超伝導状態がなんらかの凝縮状態であることはわかっているとすれば、なんらかのボソンが凝縮状態になっていると考えられる。このとき、ボーズ凝縮点以下では、すべての粒子に対して等しい波動関数 $\psi = const.$ を持った有限個の粒子が存在する。これはコヒーレント状態と呼ばれる。無秩序相ではコヒーレント状態が保たれず $\psi \neq const.$ であるので、秩序パラメータとしてコヒーレント状態の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を用いるのは妥当だと考えられる。

GL 理論においては、自由エネルギー密度は $|\psi|^2$ と $|\nabla\psi|^2$ によって展開される。

GL らの基本的な仮定は、ψ が小さく空間的に緩やかに変動するとすれば自由エネルギー密度 f は

$$f = f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \tag{3}$$

と書けるというものである。ここから以後 Gauss 単位系を採用する。f_{n0} は常伝導状態における自由エネルギー、h は粗視化した局所的磁束密度である。以下、この自由エネルギーの各項の説明を行う。

無秩序相

$\psi = 0$ においては

$$f = f_{n0} + \frac{h^2}{8\pi} \tag{4}$$

となる。これは、常伝導状態における自由エネルギーに磁場のエネルギーを加えたものであるから、常伝導状態における系の自由エネルギーになっている。つまり、無秩序相である。

秩序パラメータが空間的に一様かつ外部磁場がない場合

このとき自由エネルギーは

$$f - f_{n0} = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \tag{5}$$

である。自由エネルギー極小の点を探しているので、最高次の係数は正でなければならない。そうでなければ、より大きな ϕ において自由エネルギーが低くなってしまい理論として意味をなさない。また、T_c 近傍に対する理論を考えているので、α は $\tau = (T - T_c)/T_c \propto (t-1)$ で展開することができ、その零ではない最初の項を残せばよい。以上のことを考慮すると、自由エネルギーの関数は二通りあることになる。つまり、

1. $\alpha > 0$ つまり $T > T_c$ のとき：$\psi = 0$ のとき $f = 0$ が最小値
2. $\alpha < 0$ つまり $T < T_c$ のとき：$\psi \neq 0$ のとき $f < 0$ の或る値が最小値

である。f が極小の値は f を $|\psi|^2$ で微分することによって得られる。2. のとき

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \propto (1-t) \tag{6}$$

である。ψ_∞ は、表面から無限に離れ磁場や電流が完全に 0 になっているバルク領域での値であることを示している。式 (5) にこの結果を代入すると熱平衡時の自由エネルギーが得られ

$$f_s - f_n = \frac{-H_c^2}{8\pi} = \frac{-\alpha^2}{2\beta} \tag{7}$$

となる。ここで、熱力学的臨界磁場 H_c を定義した。

外部磁場がある場合

秩序パラメータが空間的に緩やかに変化しているのならば、自由エネルギーは一様なときに対して $|\nabla\psi|^2$ の補正が必要になる。しかし、秩序パラメータはマクロ波動関数であるから、この補正は粒子の運動エネルギーと考えて書かなければならない。自由エネルギー f はゲージ不変性があるので、この補正はベクトルポテンシャルのゲージ変換に対して不変な形：

$$\frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\right|^2 \tag{8}$$

で入らなければならない。ここで、m^* はボース凝縮している粒子の質量、e^* は電荷を表している。

以上より式 (3) を得ることができる。

London 侵入長

$\psi = |\psi| e^{i\varphi}$ とするならば、式 (8) は

$$\frac{1}{2m^*}\left[\hbar^2(\nabla|\psi|)^2 + \left(\hbar\nabla\varphi - \frac{e^*\boldsymbol{A}}{c}\right)^2 |\psi|^2\right] \tag{9}$$

と書くことができる。第一項は秩序パラメータの空間依存性の寄与、第二項はゲージ不変性をあらわに示した supercurrent の運動エネルギーの寄与である。London gauge をとれば、φ は定数になり、そのとき第二項は $e^{*2}A^2|\psi|^2/2m^*c^2$ である。London の議論を用いれば運動エネルギー密度は $A^2/8\pi\lambda_{\mathrm{eff}}^2$ と書ける。したがって、

$$\lambda_{\mathrm{eff}}^2 = \frac{m^*c^2}{4\pi|\psi|^2 e^{*2}} \tag{10}$$

を得る。ここで、超伝導状態になっている粒子の密度を $n_s^* = |\psi|^2$ とすれば、$*$ がついているついていないの違いを除けば、λ_{eff} は London の侵入長となる。運動エネルギー密度を supercurrent の粒子の速度 v_s を用いて書き直すと、$n_s^*(\frac{1}{2}m^*v_s^2)$ となる。このことから、以下のような関係

$$m^*\boldsymbol{v}_s = \boldsymbol{p}_s - \frac{e^*\boldsymbol{A}}{c} = \hbar\nabla\varphi - \frac{e^*\boldsymbol{A}}{c} \tag{11}$$

があることがわかる。

effevtive parameters

$*$ がついた effective な量について述べる。実験的には $e^* \approx 2e$ であることが明らかにされている。微視的な電子ペアの理論においては、$e^* = 2e$ である。また、自由電子近似の範囲内では $m^* = 2m$、$n_s^* = \frac{1}{2}n_s$ である。ここで、n_s は凝縮状態にある電子の数である。このように自由電子のペアが伝導に寄与していると考えても、$n_s^* e^{*2}/m^* = n_s e^2/m$ であるので London の侵入長は変わらない。

現実の物質の場合は少々複雑になる。常伝導状態の電子の質量は、バンド構造やフォノンの影響による dressing で有効質量が大きくなる。典型的には自由電子のときの質量より約５０パーセントほど大きくなる。GL 理論の応用においてもっとも重要なものは、$\lambda_{\mathrm{eff}}^2 \approx \lambda_L^2(\xi_0/l) \gg \lambda_L^2$ であるような、いわゆる”dirty”な超伝導体に対してのものである。侵入長の減少は、形式的には m^* の増大と n_s^* の減少に帰着させることができるのである。何か別の方法で mass の測定をおこなうということがさまざまな人により試みられた。いろいろな方法が考えられたが、Tate らは、超伝導体を回転させることによって磁気モーメントから有効質量を測るという種類の実験からは十分な情報が得られないということを示唆した。半導体で行われているようなサイクロトロン共鳴の実験は、超伝導体が強い磁場で破壊されてしまうため使われなかった。Karrai らは、高温超伝導体（しばしば臨界磁場が高い）を用いて、未解明のサイクロトロン共鳴によって生じた magneto-optical な現象からサイクロトロン質量を $3m$ と見積もった。この結果はこの物質に対するバンド計算と一致するが、その適用可能性は限定されている。

超伝導粒子密度の測定方法

m^* についてはいろいろな説があるが、いまは簡便のため自由電子の二倍ということにする。m^* が決定されれば、あとは $|\psi_\infty|^2 = n_s^* = n_s/2$ さえ決めることができれば、温度やバンド構造やフォノンや不純物や非局所的な電磁作用により影響を受けているはずの λ のすべての変数を決めることができる。絶対零度においてさえ、n_s は、一般的には、一原子あたりの電子数の整数倍に明らかに一致しているということはないだろう。したがって、ここでは n_s は、

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega)d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m} \tag{12}$$

という振動子強度を用いて簡単に測定するということにする。またこれは$\omega = 0$において超流動的応答$(\pi n_s e^2/2m)\delta(\omega)$が見られるということから出てきた関係式である（意味がよくわからない）

低温におけるn_sの上限は、常伝導状態における伝導電子の振動子強度によって決められる。

（Text のこのあたり、Tinkham の言っていることがわからないので困った！ 少しとばして、あとで考えることにします。）

自由エネルギーの係数について

$e^* = 2e$、$m^* = 2m$として（いまはe、mは自由電子の値とする））、式 (6)、式 (7)、式 (10) を用いると、$|\psi_\infty|^2$、$\alpha(T)$、$\beta(T)$ を $H_c(T)$ と λ_{eff} で表現でき、

$$
\begin{aligned}
|\psi_\infty|^2 &\equiv n_s^* \equiv \frac{n_s}{2} = \frac{m^* c^2}{4\pi e^{*2}\lambda_{\mathrm{eff}}^2} = \frac{mc^2}{8\pi e^2 \lambda_{\mathrm{eff}}^2} && (13)\\
\alpha(T) &= -\frac{e^{*2}}{m^* c^2} H_c^2(T)\lambda_{\mathrm{eff}}^2(T) = -\frac{2e^2}{mc^2} H_c^2(T)\lambda_{\mathrm{eff}}^2(T) && (14)\\
\beta(T) &= \frac{4\pi e^{*4}}{m^{*2}c^4} H_c^2(T)\lambda_{\mathrm{eff}}^4(T) = \frac{16\pi e^4}{m^2 c^4} H_c^2(T)\lambda_{\mathrm{eff}}^4(T) && (15)
\end{aligned}
$$

となる。この値は実験的に測定できる量であり、かつ微視的理論によって求めることもできる。

いくつかの超伝導体の電磁力学ははっきりと非局所的なふるまいを示すので、有効的なλの項でのこの prescription は、T_c付近の$\lambda_L(T) > \xi_0$となるような領域においてのみ十分わかりやすいという証拠がある（意味不明）。あるいは、非局所性が重要ではない$\xi \approx l < \lambda(T)$であるような dirty な超伝導体においてでもある。このような状況下でのみ GL 理論は厳密に正しい。幸運なことに、高温超伝導体もこの状況下に入っている。さらに言えば、この理論の定量的な結果は、広く妥当性があると思われる。つまり、非局所性が重要なときにでさえ、最適なλ_{eff}を用いることで準定量的な結果を得ることができるのである。たとえば、薄膜などである。pure なバルク超伝導体においては、もしT_cより十分低い温度でこの理論が適用できると仮定をして電磁力学の非局所性が実験値を$\lambda_{\mathrm{exp}} > \lambda_L$にするとするならば、$\lambda_{\mathrm{eff}} = \lambda_{\mathrm{exp}}$とすることは妥当である（意味不明。前のページの記述に関係が？）。

もし、経験的な近似$H_c \propto (1-t^2)$と$\lambda^{-2} \propto (1-t^4)$を用いるならば、

$$
\begin{aligned}
|\psi_\infty|^2 &\propto 1 - t^4 \approx 4(1-t) && (16)\\
\alpha(T) &\propto \frac{1-t^4}{1+t^2} \approx 1 - t && (17)\\
\beta(T) &\propto \frac{1}{(1+t^2)^2} \approx \mathrm{const.} && (18)
\end{aligned}
$$

となる。実験の値は、GL 理論での係数の温度依存性と等しい。

4.2 THE GINZBURG-LANDAU DIFFERENTIAL EQUATIONS

超伝導体の自由エネルギーFは

$$
F - F_n = \int d\boldsymbol{r} \left[\alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left| \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A} \right)\psi \right|^2 + \frac{(\mathrm{rot}\boldsymbol{A})^2}{8\pi} \right] \tag{19}
$$

と表せる。熱平衡状態は、Fがψおよび$\boldsymbol{A}$に関し極小という条件で特徴付けられる。変分をとると

$$
\begin{aligned}
\delta F = & \int_V d\boldsymbol{r} \Big[\frac{1}{4\pi}\delta\boldsymbol{A}\Big\{ \mathrm{rotrot}\boldsymbol{A} - \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \Big\} \\
& + \delta\psi^* \Big\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\boldsymbol{A} \right)^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi \Big\} + c.c. \Big] \\
& + \int_S d\boldsymbol{f} \Big[\frac{1}{4\pi}\delta\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{A} + \delta\psi^* \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\boldsymbol{A} \right)\psi + c.c. \Big]
\end{aligned} \tag{20}
$$

となる。ここで

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar e^*}{2m^* i}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{\partial \psi^*}{\partial \boldsymbol{r}}\psi\right) - \frac{(e^*)^2}{m^* c}|\psi|^2 \boldsymbol{A} \tag{21}$$

とおいた。F が極小であるためには、$\delta F = 0$ が必要である。ここで表面において $\delta\psi$、$\boldsymbol{A}$ が零になるものを選ぶと

$$\mathrm{rotrot}\boldsymbol{A} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \tag{22}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)^2 \psi = -\alpha\psi - \beta|\psi|^2\psi \tag{23}$$

が得られる。式 (22) は Maxwell 方程式であり、式 (23) は Ginzburg-Landau 方程式あるいは略して GL 方程式と呼ぶ。式 (21) は、もし波動関数が ψ に等しく、電荷が e^*、質量が m^* であれば磁場中の量子力学的電流に対応している。

また、$\psi(\boldsymbol{r}) = |\psi_(\boldsymbol{r})|e^{i\varphi(\boldsymbol{r})}$ と置き、式 (11) を用いると、式 (21) は

$$\boldsymbol{j} = \frac{e^*}{m^*}|\psi|^2\left(\hbar\nabla\varphi - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right) = e^*|\psi|^2 \boldsymbol{v}_s \tag{24}$$

となる。

境界条件を考える。超伝導体表面を通じ流れていく電流がないとすれば、

$$\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\Big|_n = 0 \tag{25}$$

という境界条件を考えることができる。これは GL によって用いられた境界条件であり、表面が絶縁体であれば適切である。de Gennes は微視的理論を用いて、電流の流れていない金属-超伝導体界面においては式 (25) は

$$\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\Big|_n = \frac{i\hbar}{b}\psi \tag{26}$$

と一般化されるということを示した。ここで b は実数定数である。図 4.2 のようになる。b は物質によってかわる定数で、界面で超伝導体に接している物質が、磁気的な物質では 0、絶縁体では無限大になる。

参考文献

アブリコソフ、「金属物理学の基礎」(吉岡書店 1995)

Michael Tinkham,"Introduction to Superconductivity" 2nd ed. (McGraw-Hill, 1996)

チェイキン・ルベンスキー　「現代の凝縮系物理学」(吉岡書店)

P. G. De Gennes."Superconductivity of Metals and Alloys"

中嶋　貞雄　「超伝導入門」(培風館)