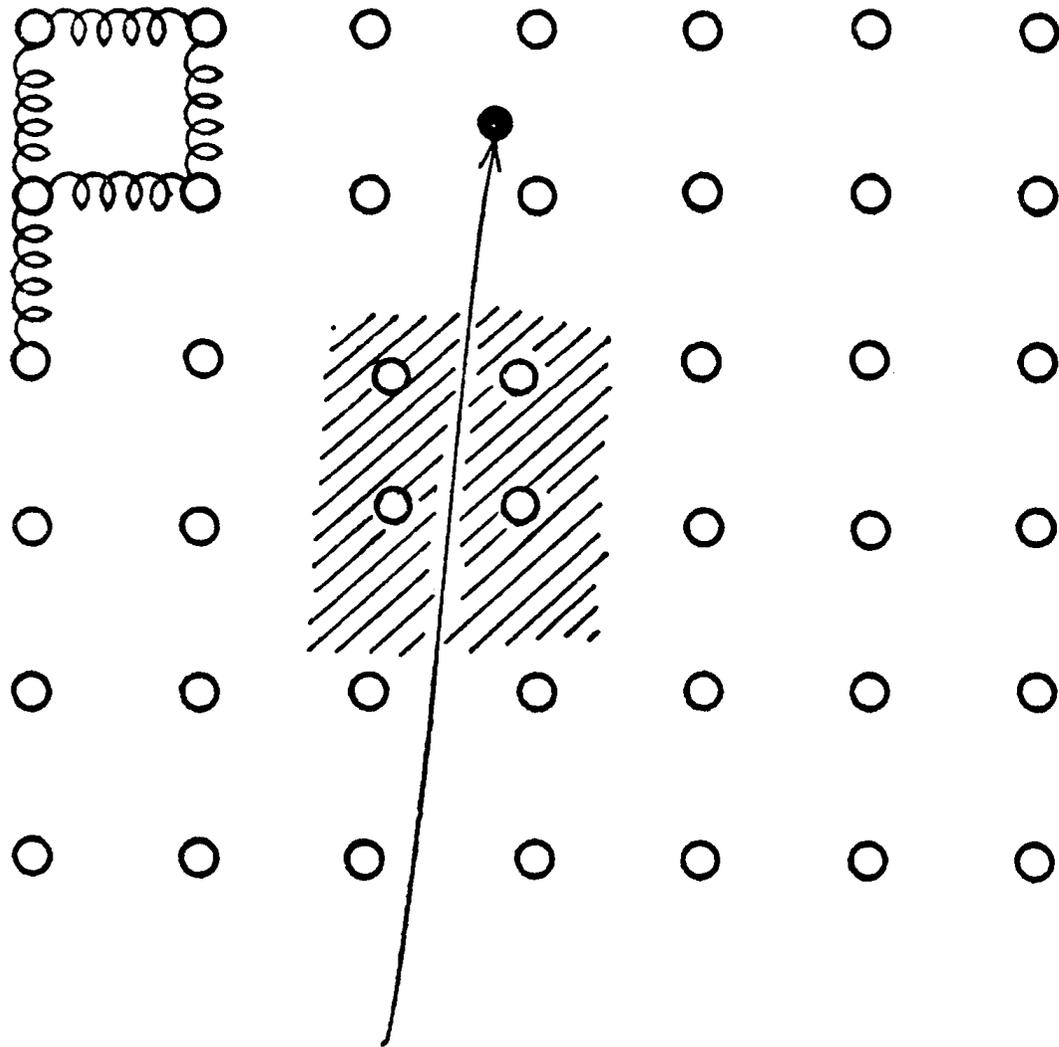


クーパー対の形成



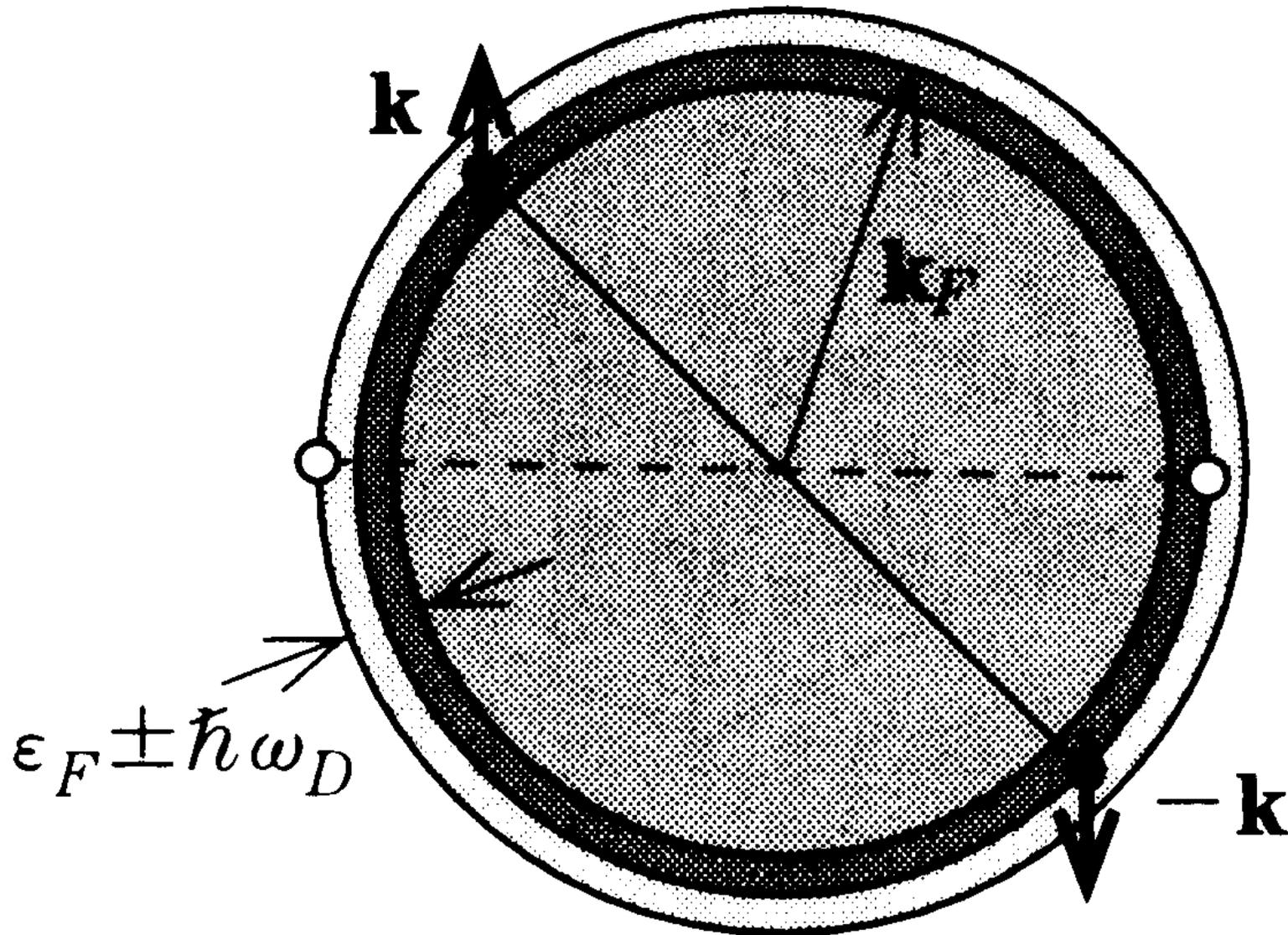
質点とバネでできたイオン系とその中を走る電子

超伝導の起源は、十分低温で有効となる電子間の引力相互作用によってフェルミ面近傍の電子が電子対(クーパー対)を形成し、ボーズ粒子化する結果、ボーズ凝縮を起こすことにより巨視的な量子状態(ひとつの固有状態に莫大な電子対が存在する)を形成することである。

引力の起源？

ある条件では、格子振動を媒介とする相互作用が引力となることがある。

引力相互作用がフェルミ面近傍の電子間に働くとした場合に、必ず電子は束縛対(クーパー対)の形成が起ることを簡単なモデルで示す。下図のように、フェルミ面上に二つの電子を付け加えることを想定する。



2 電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が満たすべきシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (11.9)$$

である。まず、2 電子間に相互作用がない場合 ($V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$) を考えよう。全運動量 = 0 の状態がエネルギー的に最も低くなるわけだから、波動関数は、互いに逆向きの波数 \mathbf{k} , $-\mathbf{k}$ の平面波の積から構成される。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \frac{1}{L^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} = \frac{1}{L^3} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (11.10)$$

相互作用がある場合 ($V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq 0$) の波動関数の一般的な形は

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (11.11)$$

と表される。2 電子のスピンの互いに反平行 (スピン一重項) か平行 (スピン三重項) かによって、波動関数の軌道部分が対称または反対称になる。

(11.11) 式を (11.9) 式に代入し $V_{\mathbf{k}} \equiv \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ を用いると、

$$(E - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}) A_{\mathbf{k}} = \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'} \quad (11.12)$$

となる。相互作用がないとき ($V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = 0$) の固有値は $E = 2\varepsilon_{\mathbf{k}}$ である。

相互作用 $V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ を入れることによって、それぞれの固有値 E は $2\varepsilon_{\mathbf{k}}$ からシフトする。(11.12) 式が $E < 2\varepsilon_F$ の固有値をもつならば、2電子の束縛状態(クーパー対)が形成されることになる。相互作用ポテンシャルを次のように近似する。

$$V_{\mathbf{k}} \equiv \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) = -|V|\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$$

$$V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = \begin{cases} \text{const} = V < 0 & |\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F|, |\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (11.13)$$

つまり、フェルミ面から $\hbar\omega_D$ 程度の範囲にある電子間には一定の引力相互作用が働くものと仮定する。(11.13) 式を (11.12) 式に代入して書き直すと、

$$(E - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}) A_{\mathbf{k}} = -|V| \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} A_{\mathbf{k}} \quad (11.14)$$

となる。ここで $A \equiv \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} A_{\mathbf{k}}$ とおくと、(11.14) 式から $A_{\mathbf{k}} = -\frac{|V|}{E - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}} A$ とな

るから、 $A = A|V| \sum_{0 < (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) < \hbar\omega_D} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E}$ という式が得られ、

$$\frac{1}{|V|} = \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ 0 < (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) < \hbar\omega_D}} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad (11.15)$$

超伝導現象の解明-BCS理論

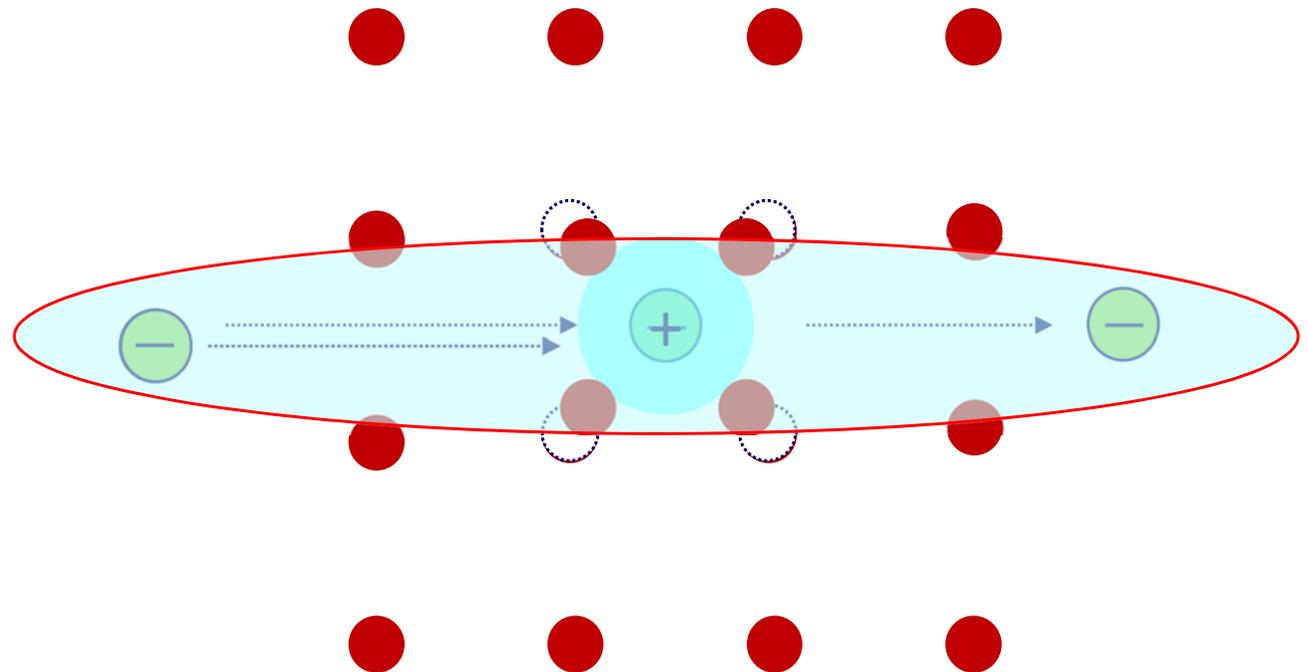
1957 Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) 理論



Nobel Prize (1972)

電子2個が対をつかって運動
(**クーパー対**を形成)

電子-格子相互作用を
媒介とした電子間引力



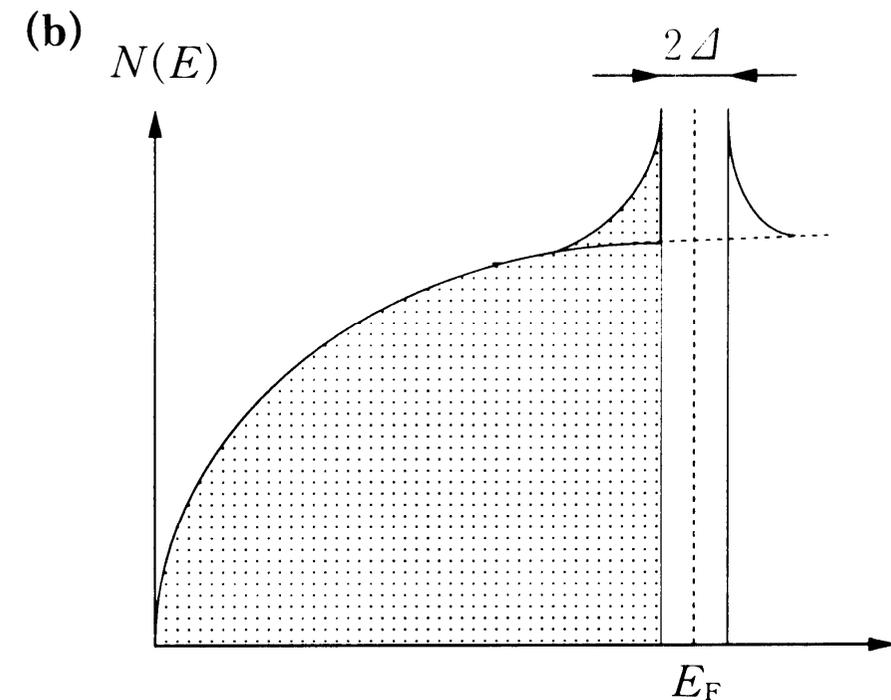
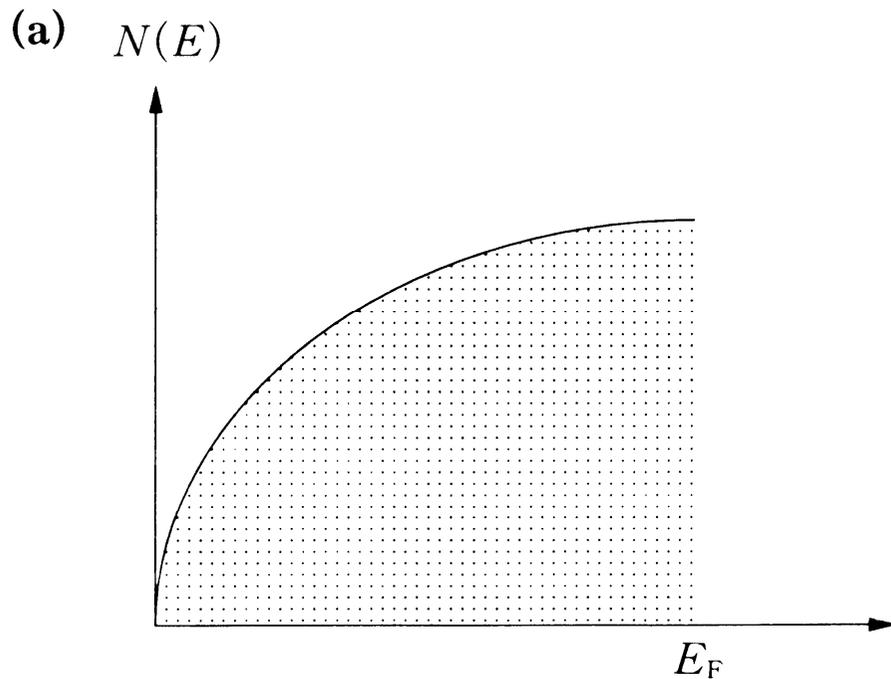
$$\frac{1}{|V|} = \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{1}{2\epsilon - E} N(\epsilon) d\epsilon$$

$$\approx N(\epsilon_F) \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{1}{2\epsilon - E} d\epsilon$$

$$= \frac{1}{2} N(\epsilon_F) \ln \left(\frac{2\epsilon_F - E + 2\hbar\omega_D}{2\epsilon_F - E} \right)$$

$N(\epsilon_F)|V| \ll 1$ (弱結合) のときは, (11.16) 式から

$$E \approx 2\epsilon_F - 2\hbar\omega_D e^{-2/N(\epsilon_F)|V|}$$

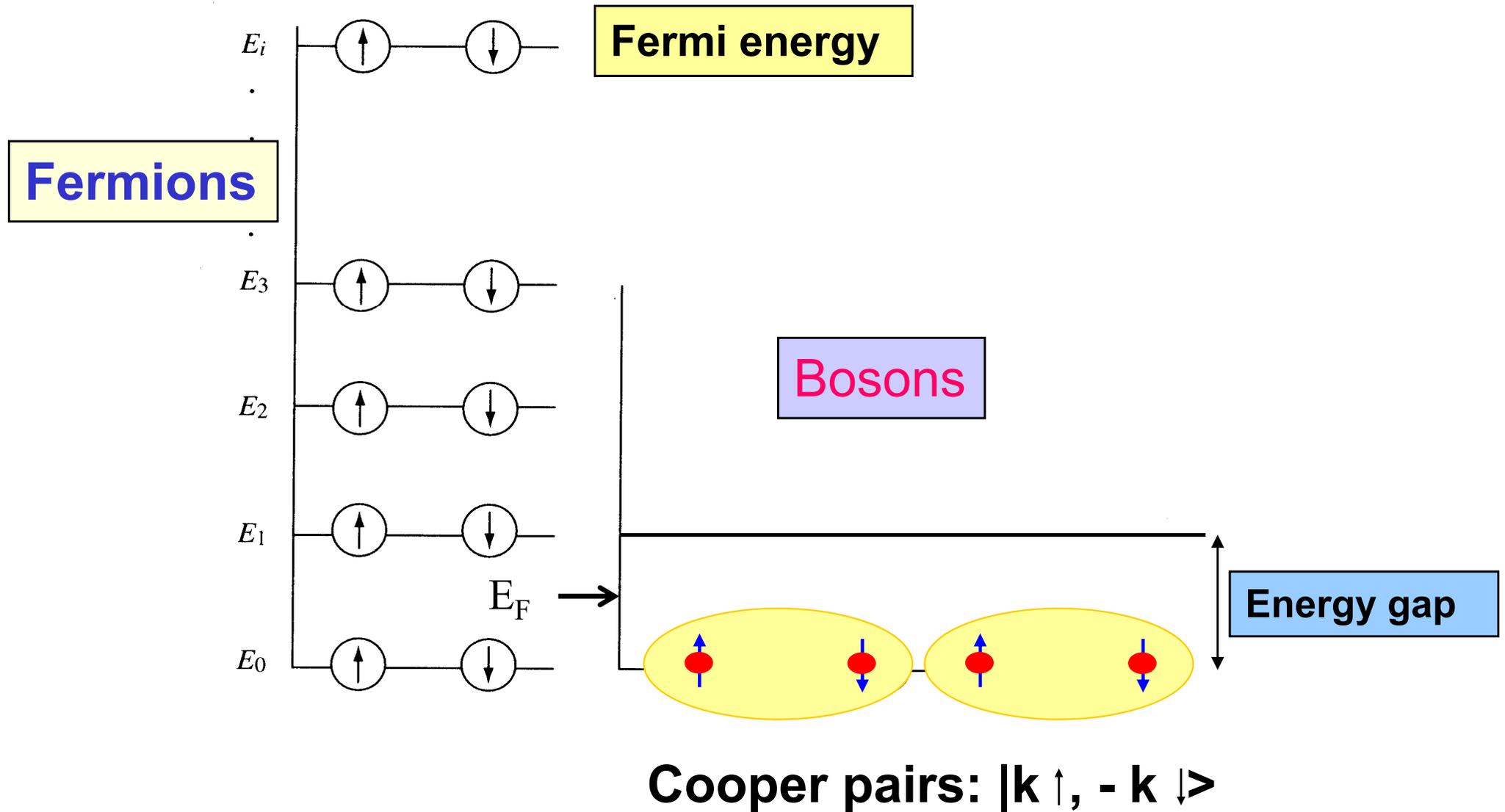


以上のように、フェルミ面付近で、格子振動の最大エネルギーより小さいエネルギーをもつ電子たちの間にフォノンを媒介とした引力相互作用が働く結果、 (k, \uparrow) および $(-k, \downarrow)$ という二つの電子がスピン1重項、全運動量ゼロの束縛対(クーパー対)を形成する。

このクーパー対の集団がボーズ凝縮を起こして巨視的な量子状態に落ち込むことが超伝導の本質であることを、バーディーン(Bardeen)・クーパー(Cooper)・シュリーファ(Schrieffer)によって劇的に明らかにされ、その理論は、BCS理論と呼ばれている。

クーパー対の形成によってフェルミ面付近に電子の状態が失われ、エネルギーギャップ Δ が生じ、右図のようになる。

Concept for Superconductivity



Fermi-Dirac Statistics

Bose-Einstein Statistics

Periodic Table for Superconducting Elements

Possible room temperature superconductivity of metallic hydrogen under ultra high pressure exceeding 400 GPa

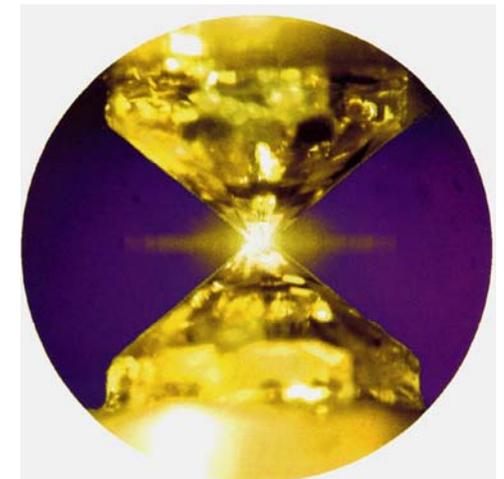
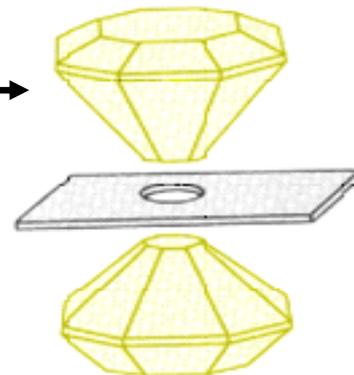
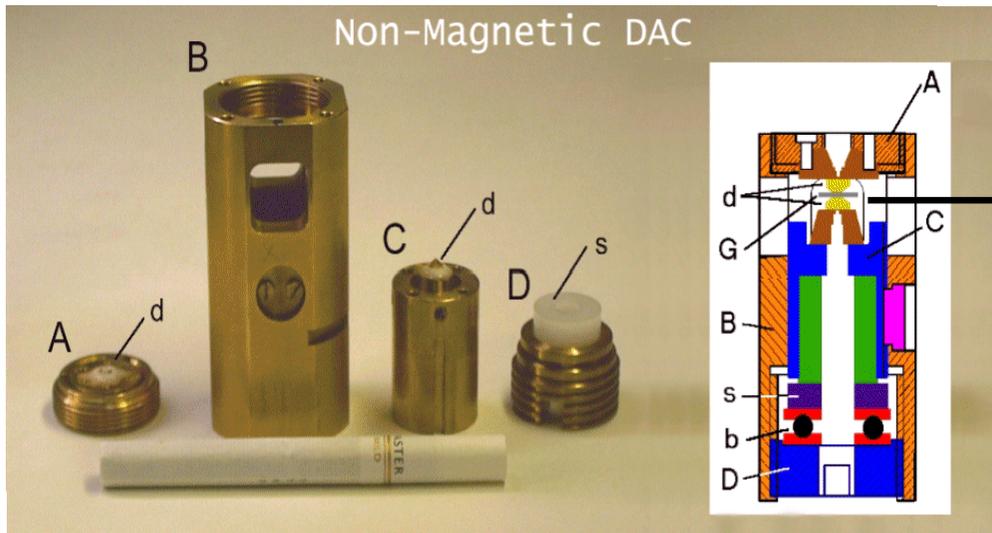
Ambient pressure

Pressure induced superconducting elements

¹ H																	² He
³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
¹¹ Na	¹² Mg											¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac															

- Li : K. Shimizu *et al.*, *Nature* **419** (2002)597.
- B : M. I. Eremets *et al.*, *Science* **293**(2001)272.
- O : K. Shimizu *et al.*, *Nature* **393** (1998)767.
- Ca : S. Okada *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 7 (1996)1924.
- Fe : K. Shimizu *et al.*, *Nature* **412** (2001)316.
- S : S. Kometani *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 2564.

Experimental technology under ultra high pressure



超伝導はどのようにしておこるか？

—BCS理論による予測—

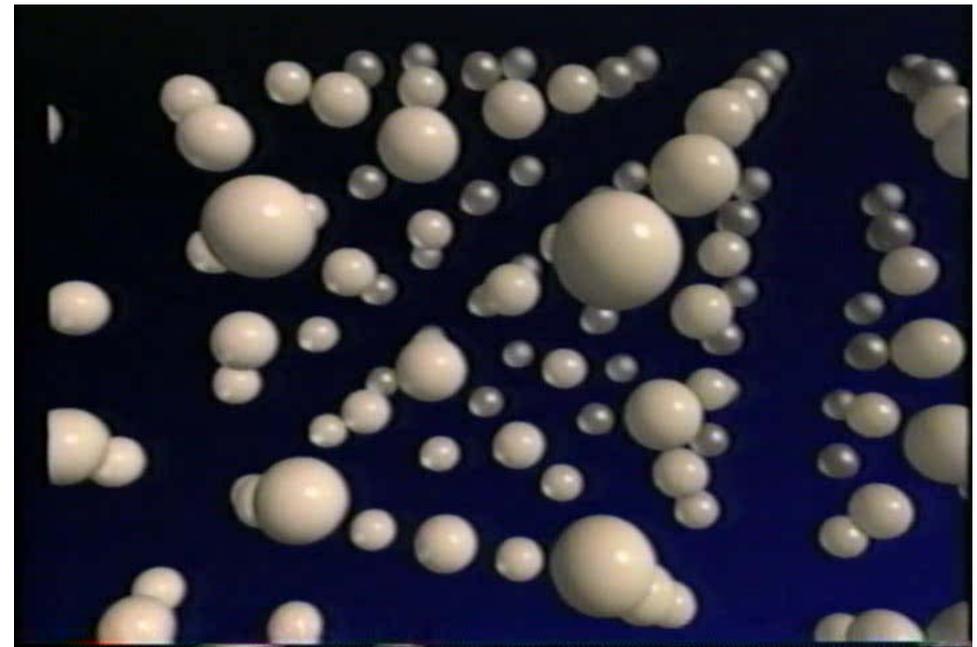


左から、

John Bardeen、Leon N. Cooper、
J. Robert Schrieffer

$$T_c \cong \theta_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)$$

格子の周波数が高い方が
高い T_c に有利



映像：日立サイエンスシリーズ、超
伝導 より

超伝導現象の解明-BCS理論

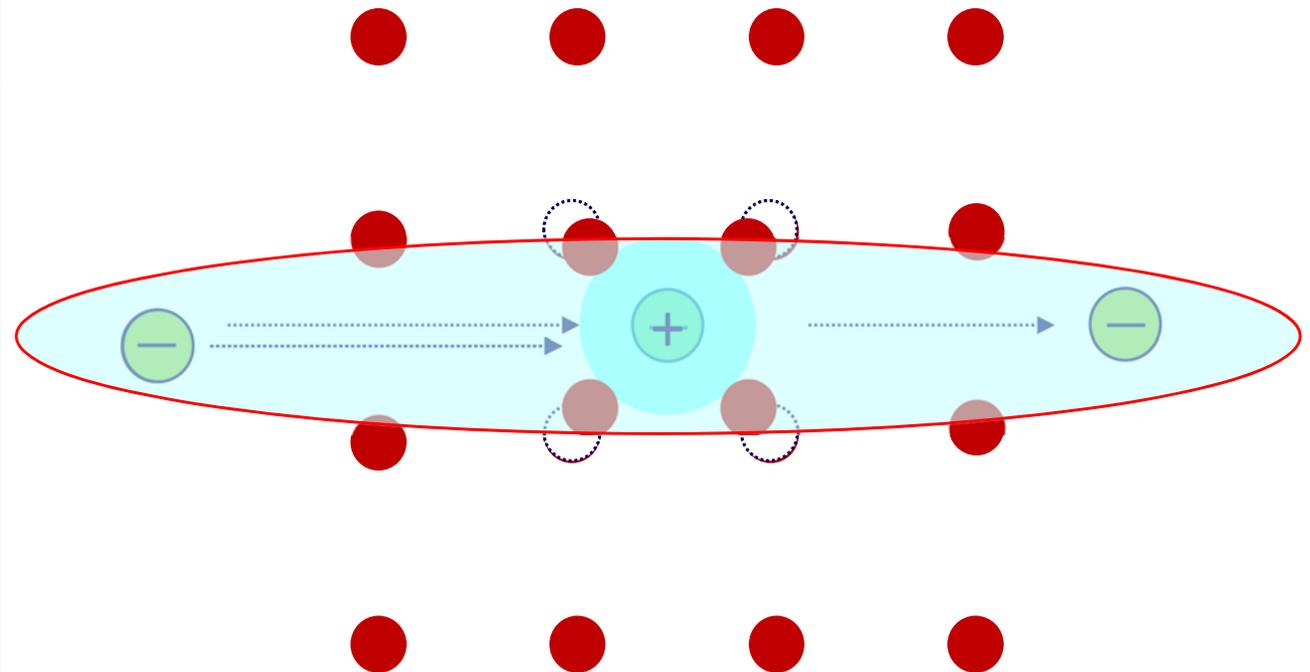
1957 Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) 理論



Nobel Prize (1972)

電子2個が対をつかって運動
(**クーパー対**を形成)

電子-格子相互作用を
媒介とした電子間引力



「BCSの壁」を越えた超伝導の発見

1986年以前の
超伝導転移温度
の最高記録
→ 24K (Nb₃Ge)

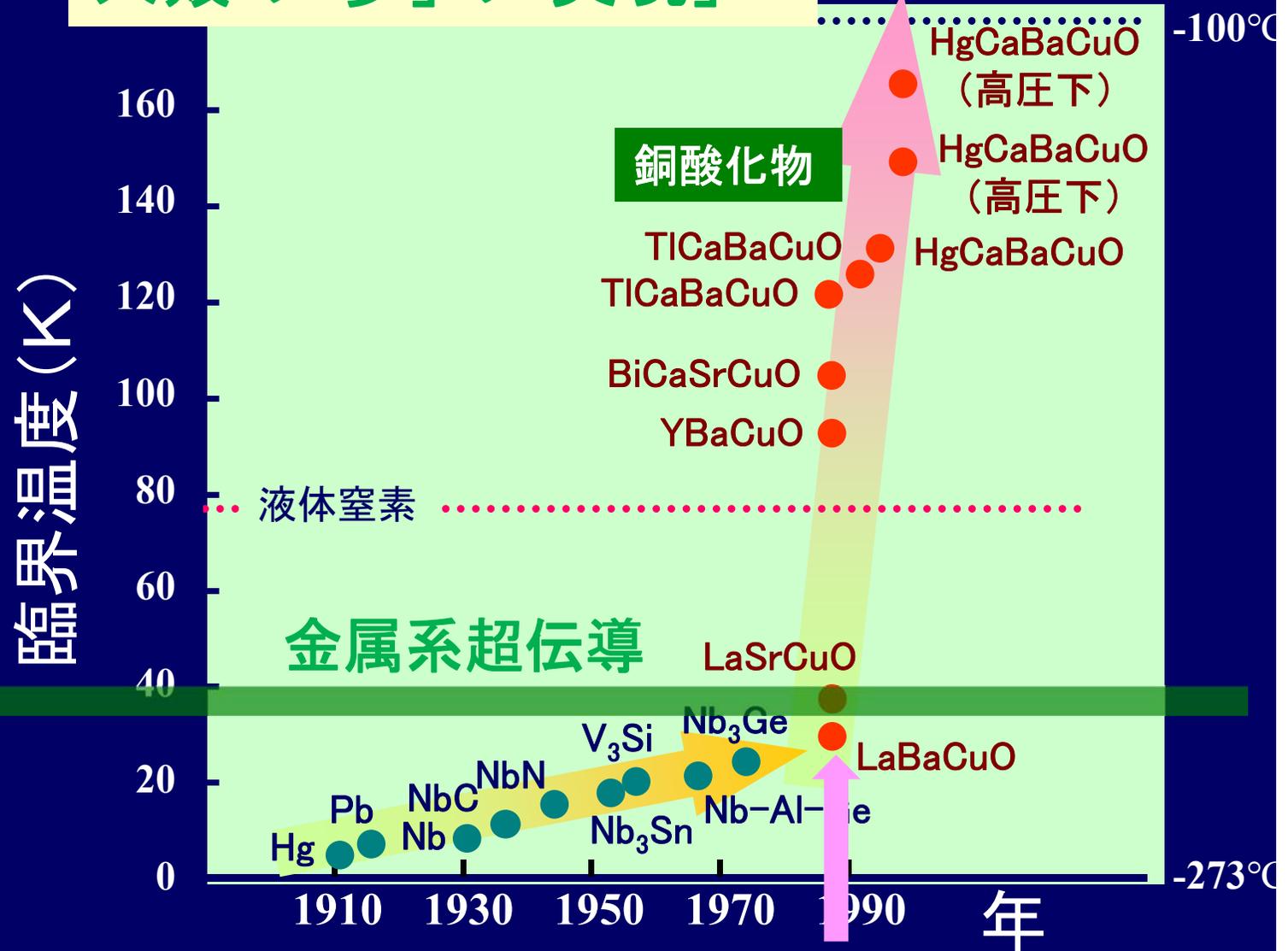
理論家は、、、

超伝導転移温度
は高くても
30~40K程度まで

「BCSの壁」

「室温超伝導」
人類の「夢」の「実現」へ

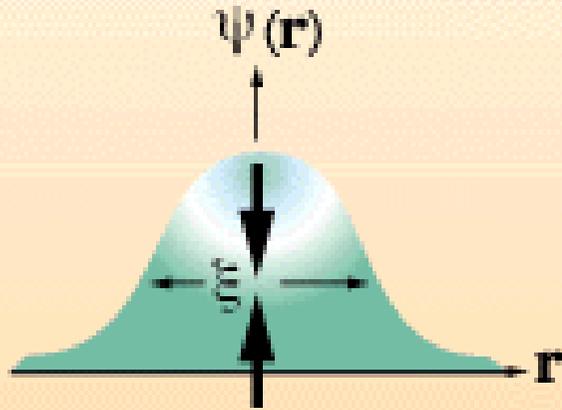
1993年



1986年

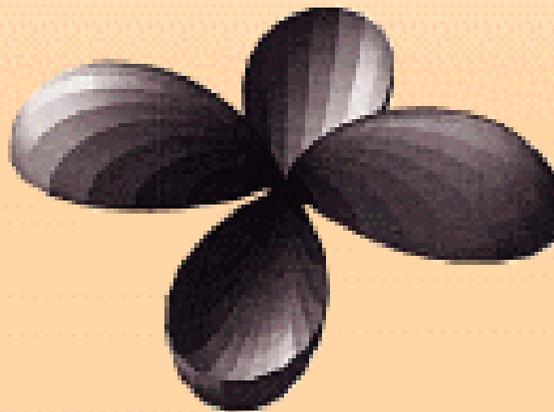
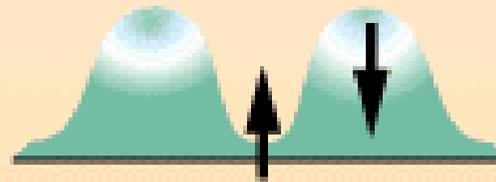
Possible SC order parameters and their spin-state

(a) s-wave



BCS SC

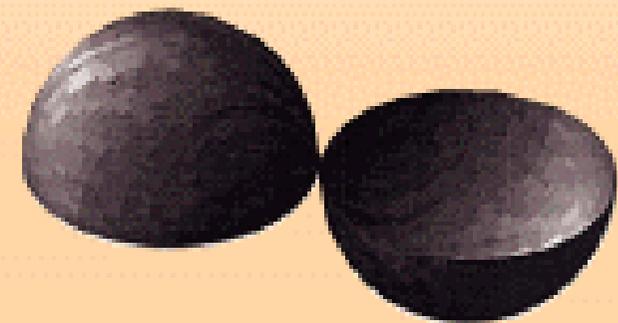
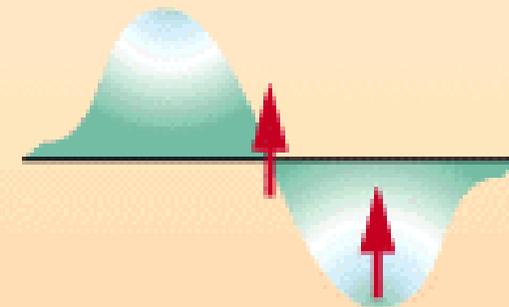
(b) d-wave



High- T_c oxides

CeCu_2Si_2 UPd_2Al_3 , CeRIn_5

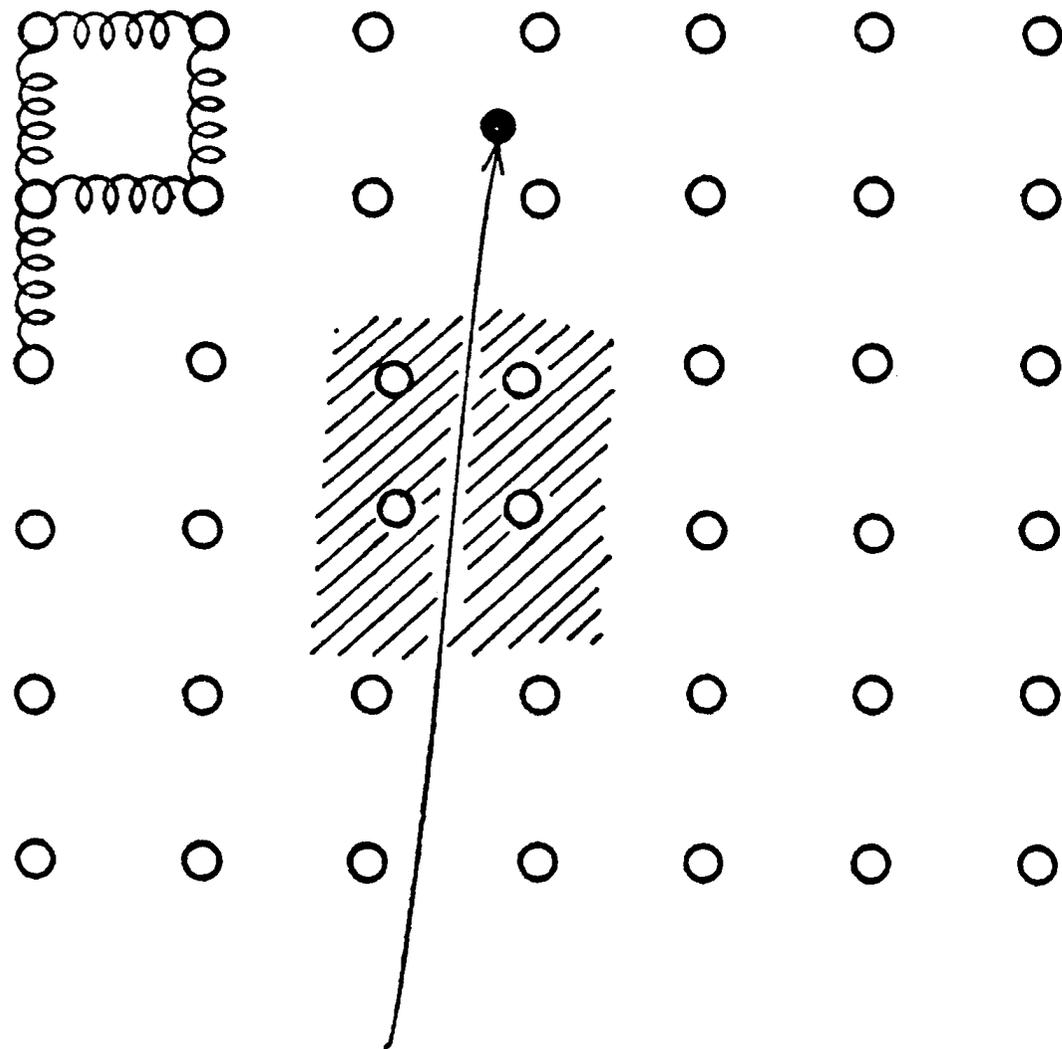
(c) p-wave



UPt_3

Sr_2RuO_4

クーパー対の形成



質点とバネでできたイオン系とその中を走る電子

超伝導の起源は、十分低温で有効となる電子間の引力相互作用によってフェルミ面近傍の電子が電子対(クーパー対)を形成し、ボゾン粒子化する結果、ボーズ凝縮を起こすことにより巨視的な量子状態(ひとつの固有状態に莫大な電子対が存在する)を形成することである。

引力の起源？

ある条件では、格子振動を媒介とする相互作用が引力となることがある。

クーパ対の空間の拡がりの見積もり

k と $k+\delta k$ の間にある波を重ね合わせて作れる波束の拡がりは、 δk^{-1} の程度である。クーパ対の拡がりは $A(k)$ の拡がりの逆数程度とみなせる。 $A(k)$ は $k=k_F$ で最も大きく k が増えると小さくなる。そこで $A(k)$ の拡がりは、 $A(k_F+\delta k)$ が $A(k_F)$ の半分になるような δk の大きさとする。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$

$A(k) = -\frac{|V|}{E - 2\varepsilon_k} A$ を使って $A(k_F + \delta k) = (1/2) A(k_F)$ から

$$-\frac{\hbar^2}{m} (k_F + \delta k)^2 + E = 2 \left(-\frac{\hbar^2}{m} k_F^2 + E \right)$$

δk^2 の項を無視すると $\delta k \cong \frac{E}{\hbar^2} \cdot \frac{m}{k_F}$

となり、Fermi 速度 v_F が $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{1}{2} m v_F^2$ であることを使って

$$\delta k \cong \frac{-E}{\hbar v_F}$$

従って空間的拡がり δr は

$$\delta r \cong \left| \frac{1}{\Delta k} \right| \cong \left| \frac{\hbar v_F}{E} \right|$$

E は $2\hbar\omega_D$ よりも小さいので $\delta r > \frac{v_F}{\omega_D}$

v_F / ω_D は普通の金属では、 10^{-5} cmの程度になる。この意味することは、第1の電子が v_F で走りぬけるとイオンはゆすぶられるが、イオンが集まるまでには、 ω_D^{-1} 程度の時間遅れがある。第2の電子がこの集まったイオンの引力を感じるが、その時には、第1の電子は、 $v_F \cdot \omega_D^{-1}$ の程度遠くへ走り去っている。従って、引力はかなり離れた距離までとどき、対の大きさは、電子間の平均距離、 10^{-8} cm よりもかなり大きいものになる。

二つの粒子の波動関数を $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ とする. 粒子を入れ換えても見分けがつかないから $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と $\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ とは物理量を計算するとき全く同じ結果をもたらさねばならない. たとえば第1の粒子が \mathbf{r}_1 にあり第2の粒子が \mathbf{r}_2 に居る確率と, 第1の粒子が \mathbf{r}_2 に居り第2の粒子が \mathbf{r}_1 に居る確率は等しくなければならない. 式で書くと

$$\varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4-3-3)$$

である. これが満たされるには $|c|=1$ である定数 c を使って

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4-3-4)$$

でなければならない. (4-3-4) を二度使おうと

$$\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = c(c\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)) = c^2\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4-3-5)$$

したがって

$$c^2 = 1 \quad c = \pm 1 \quad (4-3-6)$$

でなければならない。つまり、二粒子の波動関数は粒子の入換えについてそのままに止まるものと符号が変わるものがある。もっと一般的に、多粒子の波動関数は粒子の座標の入換えに対して対称なものと反対称なものがある。

ところで、前節は二粒子の波動関数を

$$\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$$

とした。粒子を入れ換えて

$$\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)$$

も波動関数であるから、二粒子の Schrödinger 方程式の解を

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)) \quad (4-3-7)$$

とおいてみる。 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 を入れ換えると

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4-3-8)$$

になっていて (4-3-6) を満足していることがわかる. (4-3-7) で $\varphi_1 = \varphi_2$ としてみると

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \end{cases} \quad (4-3-9)$$

ゼロになる方は, 一つの固有状態に二つの粒子が入れないことを意味している. そこで Pauli の排他律を思い出すと $c = -1$ に従う粒子が Fermi 粒子であることがわかる†. そうすると $c = +1$ の方は Bose 粒子であることになる.

問題 7

相互作用する 2 電子の Schrodinger 方程式に

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (11.9)$$

平面波の重ね合わせ波動関数

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{|\mathbf{k}| > k_f} A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (11.11)$$

を代入して、係数 $A_{\mathbf{k}}$ が次の関係を満足することを示せ。

$$(E - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}) A_{\mathbf{k}} = \sum_{|\mathbf{k}'| > k_f} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} A_{\mathbf{k}'} \quad (11.12)$$

問題 8

クーパー対の数？

クーパー対の大きさは（コヒーレンス長と呼ばれる） 10^{-5} cmで格子間距離や平均電子間距離、 10^{-8} cm（1オングトローム）程度に比べて、相当離れている。

特定の2個の電子だけでなく、全電子を平等に考えると、フェルミ準位からイオンの最大振動数（デバイ振動数）に対応するエネルギー（ $k_B T_D$ 程度）までの深さに居る電子はすべてクーパー対を作るだろう。全電子数を n_e としてフェルミ準位での状態密度

$$D(E_F) = (3n_e)/(2E_F)$$

を使って、デバイ温度：200 K、フェルミ温度：30000 K、電子数： 4×10^{23} 個とするとクーパー対の数を求めよ。このとき、対の広がりを 10^{-5} cmとするとき、大体 10^6 個の対が重なっていることを示せ。