

BCS 超伝導理論への序章

What is the origin of metallic superconductivity — BCS prediction and theory —

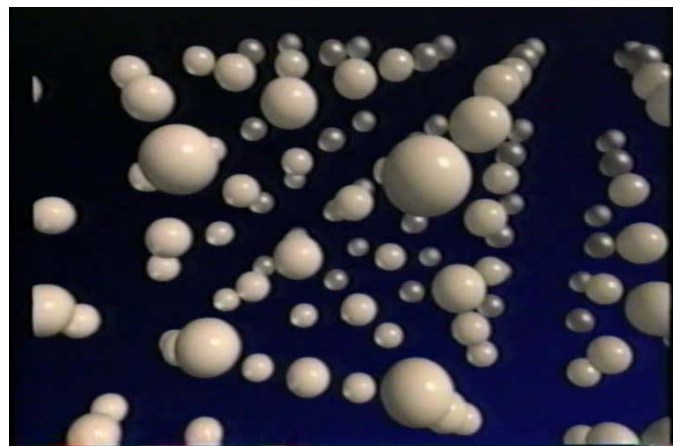


From left side
John Bardeen、 Leon N. Cooper、
J. Robert Schrieffer

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

$\lambda = D(E_F)V_0$

Lattice vibration frequency
being higher makes T_c higher



映像：日立サイエンスシリーズ, 超伝導 より

電子と格子振動の相互作用

結晶中をイオンの作る周期場を受けて運動する電子は、イオンからの力に邪魔されることなく直進すると考えてよい。しかし、これはポテンシャルが完全に周期的である場合に限られる。前節で見たようなイオンの運動、すなわち格子振動が起こると、イオンの配列が乱れ、イオンのポテンシャルの周期性も乱れるので、それに伴って電子の運動も乱されることになる。

この電子と格子振動の相互作用がどうなるかを見るために、再び一次元の場合を考える。1種類の原子が等間隔に並んだ一次元の結晶で、 n 番目のイオンが平衡位置 R_n から u_n だけ動いたとする。このとき、イオンの作るポテンシャルは、完全な周期場

$$V(x) = \sum_{n=1}^N v(x - R_n) \quad (8-12)$$

から、乱れたポテンシャル

$$\tilde{V}(x) = \sum_{n=1}^N v(x - R_n - u_n) \quad (8-13)$$

から、乱れたポテンシャル

$$\tilde{V}(x) = \sum_{n=1}^N v(x - R_n - u_n) \quad (8-13)$$

に変わる。このポテンシャルを周期場 $V(x)$ とそれからの外れ $\delta V(x)$ との和に表わす。格子振動があまり激しくなく、 u_n が小さいとしてそれについて展開し、1次の項だけ残すと

$$\begin{aligned} \tilde{V}(x) &= V(x) + \delta V(x) \\ \delta V(x) &= \tilde{V}(x) - V(x) \\ &= - \sum_{n=1}^N v'(x - R_n) u_n \end{aligned} \quad (8-14)$$

となる。 $v'(x)$ は $v(x)$ の微分である。

多数の固有モードが同時に振動しているときには、 u_n はそれらの重ね合せで書かれる。すなわち、

$$u_n = \sum_q Q_q e^{iqR_n} \quad (8-15)$$

これを (8-14) に代入すると,

$$\delta V(x) = -\sum_q Q_q \sum_{n=1}^N v'(x-R_n) e^{iqR_n} \quad (8-16)$$

このようなポテンシャルが働くことによって, 電子の運動はどのような影響を受けるだろうか.

このような外力が働くと, 電子には状態の遷移が起こるが, いまの場合も, 電子にポテンシャル $\delta V(x)$ が働くと, 決まった波数をもつ周期場中の Bloch 状態 $\phi_k(x)$ から別の Bloch 状態 $\phi_{k'}(x)$ への散乱が起こる. その散乱の起こり方を決めるものは, 行列要素

$$[\delta V]_{k'k} = \int \phi_{k'}^*(x) \delta V(x) \phi_k(x) dx \quad (8-17)$$

である.

電子の状態をもっとも簡単に自由電子で近似すると, (8-17) の積分は

$$\begin{aligned} [\delta V]_{k'k} &= -\sum_q Q_q \sum_{n=1}^N e^{iqR_n} \frac{1}{L} \int_0^L v'(x-R_n) e^{-i(k'-k)x} dx \\ &= -\sum_q Q_q \sum_{n=1}^N e^{i(q-k'+k)R_n} \frac{1}{L} \int_0^L v'(x') e^{-i(k'-k)x'} dx' \end{aligned}$$

となる. この計算は

まず,

$$v'_{k-k'} = \frac{1}{a} \int v'(x) e^{i(k-k')x} dx \quad (8-18)$$

と置くとこれは n に依存しない. n についての和は

$$\sum_n e^{i(q-k'+k)R_n} = \begin{cases} N & (q-k'+k = G_m) \\ 0 & (q-k'+k \neq G_m) \end{cases} \quad (8-19)$$

となる. G_m は逆格子ベクトル $(2\pi/a)m$ である. 結局つぎが得られる.

電子格子相互作用
の行列要素

$$[\delta V]_{k'k} = -v'_{k'-k} Q_q \quad (q = k' - k + G_m) \quad (8-20)$$

このような相互作用によって, 格子振動の方にも状態の変化が起こる. (8-20) に残った Q_q は, 古典論でいえば 運動方程式に従って運動する量で, 一粒子の振動の場合の座標 x に当たっている.

すなわち, 格子振動の状態に関する Q_q の行列要素は, 波数 q の振動子の状態 n と $n \pm 1$ の間で 0 でない. フォノ

ンの変化としていえば、フォノン1個の放出または吸収が起こることになる。すなわち、相互作用 (8-16) によって、電子および格子振動に生じる変化は：

- (a) 電子の波数が k から k' に変わり、同時に波数 q のフォノンが1個吸収される。
- (b) 電子の波数が k から k' に変わり、同時に波数 $-q$ のフォノンが1個放出される。

いずれの場合にも、波数に関して

$$k - k' + q = G_m \quad (8-21)$$

が成り立たなければならない。(a), (b) の変化の過程は、図 8-4 のように表わすことができる。図で実線は電子の状態を、波線は放出・吸収されるフォノンを表わしている。

(8-21) は、右辺が0であれば、電子とフォノンの衝突の際に成り立つべき運動量の保存則を表わすように見える。 \hbar を掛けて、 $\hbar k$ と $\hbar k'$ が衝突前後における電子の運動量、その差額 $\hbar q$ がフォノンの運動量として放出・吸収されるのである。しかし、もともと波数は第一 Brillouin 帯の中だけで考えるべきものであった。 k, k', q のおのおのは第一 Brillouin 帯の中にあっても、 $k - k' + q$ は外に出る場合もある。(8-21) は、それが逆格子ベクトルに等しいと

運動量の保存則を表わすように見える。 \hbar を掛けて、 $\hbar k$ と $\hbar k'$ が衝突前後における電子の運動量、その差額 $\hbar q$ がフォノンの運動量として放出・吸収されるのである。しかし、もともと波数は第一 Brillouin 帯の中だけで考えるべきものであった。 k, k', q のおのおのは第一 Brillouin 帯の中にあっても、 $k - k' + q$ は外に出る場合もある。(8-21) は、それが逆格子ベクトルに等しいときはそのような変化も起こりうることを示している。このように、(8-21) は厳密に“運動量保存則”になってはいない。周期場の中では運動量は保存され

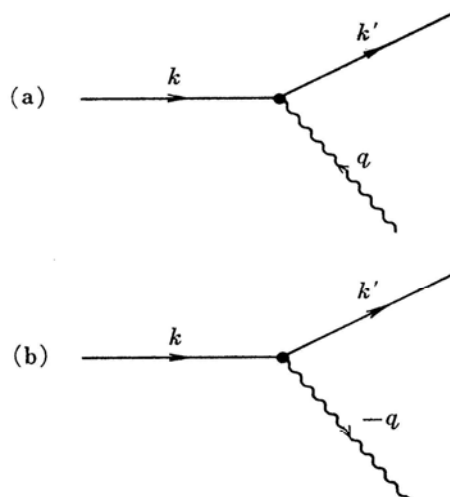


図 8-4 電子によるフォノンの吸収・放出

ず、波数には逆格子ベクトルだけの不定さがあることが、ここにも現われているのである。

以上では、一次元の模型について考えたのであるが、三次元結晶でも事情は全く変わらない。変わる点は波数ベクトルが三次元のベクトル \mathbf{k} , \mathbf{k}' , \mathbf{q} になること、格子振動に縦波、横波の3種類があることだけである。電子と格子振動との相互作用によって生じる状態の変化は、図8-4の(a), (b)で表わされ、そこでは

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q} = \mathbf{G} \quad (8-22)$$

が成り立つ。 \mathbf{G} はその三次元結晶の逆格子ベクトルである。

このような相互作用が働くと、完全な周期場の中とは異なり、電子はいつまでも波数ベクトル \mathbf{k} の変わらない“直進運動”をすることはできないことになる。すなわち、格子振動による電子の散乱が起こる。この散乱は、電子の一方方向に向かう流れを妨げ、たとえば金属等の電気抵抗の原因になる。

金属の電気抵抗

電子に働くイオンのポテンシャルが完全に周期的なときには、電子の運動はイオンによって妨げられない。電場をかけると、電子は電場によって加速される一方で、電気抵抗は0である。格子振動によってイオンの周期的な配置が乱されると、それによって電子の散乱が起こり、有限の電気抵抗が生じることになる。

Bloch 状態にある電子に格子振動による力が働くと、電子には他の Bloch 状態への遷移が起こる。波数 \mathbf{k} の状態から \mathbf{k}' の状態への遷移確率を $W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$ を求める。

$$W_{k \rightarrow k'} \propto |v'_{k-k}|^2 |Q_q|^2 \quad (8-29)$$

となる。ただし、 k, k', q の間には“運動量の保存則”

$$k' - k = q + G \quad (8-30)$$

と、 エネルギー保存則

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar \omega_q \quad (8-31)$$

が成り立たなければならない。また電子が遷移する行き先の状態がすでに他の電子によって占められていたとすれば、Pauli 原理によってそのような遷移は起こりえないことになる。

波数 k の状態にある電子が、格子振動との相互作用によって別の状態に遷移するまでの平均時間を τ とすると、 τ は遷移の起こる確率の逆数になる。すべての可能な遷移を考慮して

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{k'} W_{k \rightarrow k'} \quad (8-32)$$

ただし、 k' の和は (8-30) と (8-31) の保存則と Pauli 原理を満たす可能なすべての行き先についての和を表わす。

電子の散乱は起きないとして、電場がかかったときの電子状態の変化を考えてみよう。 電場の方向

方向を x 軸にとると、 δt 後には波数の x 成分は $\mathbf{d}(p) = \mathbf{d}(\hbar k) = -eE\delta t$

$$k_x \rightarrow k_x + \delta k, \quad \delta k = -\frac{e}{\hbar} E \delta t \quad (8-33)$$

と変化する。波数空間における電子の分布を見ると、始め原点を中心に球状に分布していた電子は、(8-33) の波数の変化に伴って、全体として分布が x 方向に δk だけ平行にずれることになる (図 8-7)。波数 k の状態にあった電子の

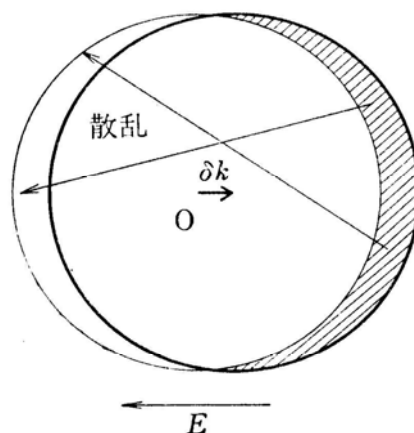


図 8-7 電場による電子分布の変化

速度は、 x 成分が

$$v_{kx} \rightarrow v_{kx} + \frac{\partial v_{kx}}{\partial k_x} \delta k$$

と変化する。特に速度が有効質量 m^* によって $v_{kx} = \hbar k_x / m^*$ と表わされる場合には

$$v_{kx} \rightarrow v_{kx} - \frac{eE}{m^*} \delta t \quad (8-34)$$

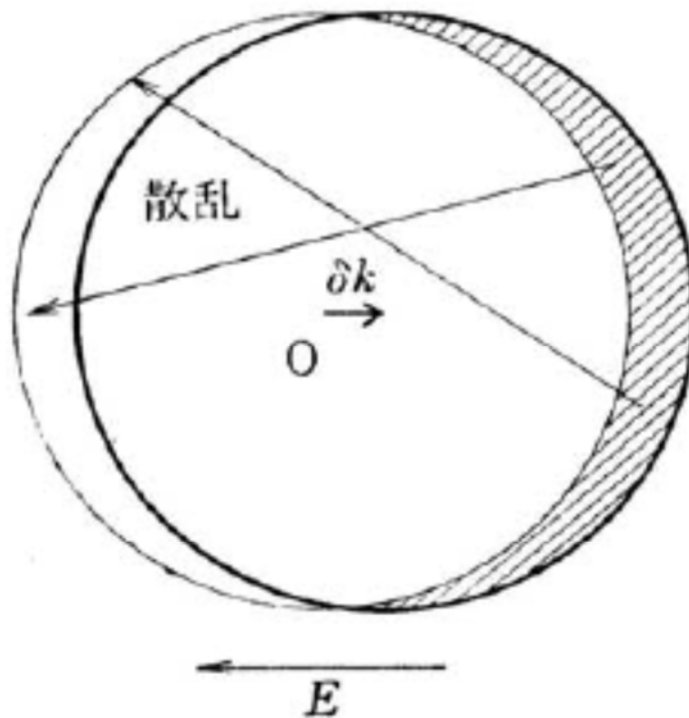
である。したがって、単位体積当りの電流は
して

電子密度を n と

$$\begin{aligned} J &= -e \sum_{\mathbf{k}} \left(v_{kx} - \frac{eE}{m^*} \delta t \right) \\ &= \frac{ne^2 E}{m^*} \delta t \end{aligned} \quad (8-35)$$

となり、時間とともに増大する。

もとの Fermi 球からはみ出した部分の電子は、Fermi 球の反対側の空いた領域へ散乱されるようになる。このような散乱は、電子の分布をもとへ引き戻す働きをし、分布がもとに戻れば電流は消失する。



電子の散乱が起こると、電子の分布はどのように変わるだろうか。電子の分布が電場によって図 8-7 のように変化すると、もとの Fermi 球からはみ出した部分の電子は、Fermi 球の反対側の空いた領域へ散乱されるようになる。このような散乱は、電子の分布をもとへ引き戻す働きをし、分布がもとに戻れば電流は消失する。(8-32) の τ は、散乱が起こり分布がもとに戻るまでの時間の目安を与えると考えられる。実際には、電場によって分布が引きずられる傾向と散乱によってもとに戻る傾向が釣り合い、電子の定常的な分布が実現して定常的な電流が流れることになる。その電流の大きさは (8-35) で $\delta t = \tau$ 置いたものになると考えてよい。すなわち、

$$J = \sigma E \quad (8-36)$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (8-37)$$

結局、質量が有効質量に代わっただけで、形式的には古典論の表式が得られた訳である。

古典論との本質的な違いは、 τ の中味にある。古典論の場合には、電子がイオンに衝突して直進運動を妨げられれば、その衝突が電子の平均自由時間を決めることになった。繰り返し述べたように、量子力学的には規則的に並んだイ

オンは電子の運動を妨げず、格子振動によってはじめて電子は散乱される。温度が Debye 温度 θ_D より十分高いときには、格子振動は古典論によって扱うことができる。古典論では (8-29) の $|Q_q|^2$ はエネルギー等分配則によって温度 T に比例する。したがって (8-32) により τ は

$$\frac{1}{\tau} \propto T \quad (8-38)$$

である。温度が下がると、格子振動が弱くなるために散乱が起こらなくなり、 τ は長くなる。それに伴い、電気伝導度は

$$\sigma \propto T^{-1} \quad (8-39)$$

と、温度が下がるとともに増大する。これは半導体の場合の逆の傾向であり、金属の電気伝導度の特徴をなしている。

低温の $T < \theta_D$ の領域では、散乱の取扱いをもっと精密にしなければならない。そのような計算の結果によると、十分低温では

$$\sigma \propto T^{-5} \quad (8-40)$$

となる。いずれにしても $T \rightarrow 0$ とともに電気伝導度は無限大、電気抵抗は 0 になると期待される。

しかし、実際の金属ではそうはならない。電気抵抗の温度変化は低温で図8-8のようになり、絶対0度でも有限の電気抵抗が残るように見える。これは、金属に含まれている不純物や結晶構造の乱れによるものと考えられる。実際の金属は、どのように純粋に注意深く作ったつもりでも、必ず微量の不純物や構造の乱れを含んでいる。これらのものは、イオン配列の周期性を乱すから、電子の散乱を引き起こし、有限の抵抗を作るのである。

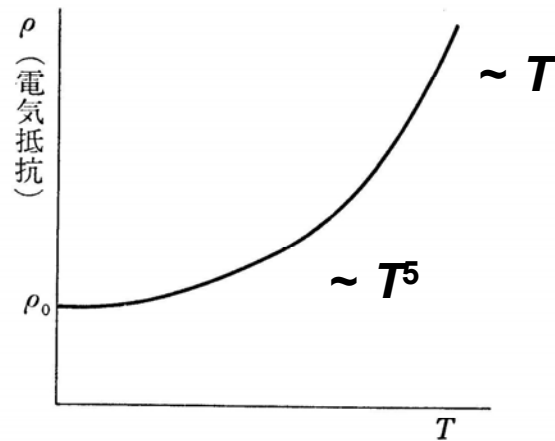


図 8-8 低温における電気抵抗の変化
 ρ_0 は不純物による抵抗と考えられる。

電子間の有効相互作用

このようなフォノンの着物を着た電子が、2個近づいた場合を考える。電子が近づいて、格子変形の起こっている領域が重なり合うと、何が起こるのであろうか。

格子変形の大きさは、変形に伴う電子と格子の相互作用エネルギーの得と、格子の弾性エネルギーの損との兼ね合いで決まる。相互作用エネルギーは変形の

$$S_{\text{ion}} < 1$$

電子が飛び移り伴う際のイオンの波動関数の重なり積分

となる。これは、電子が格子変形を引きずることによって動きにくくなること、したがって、その有効質量は増大することを意味する。

このような効果は金属の伝導電子にも見られるが、もっとも典型的に現われ

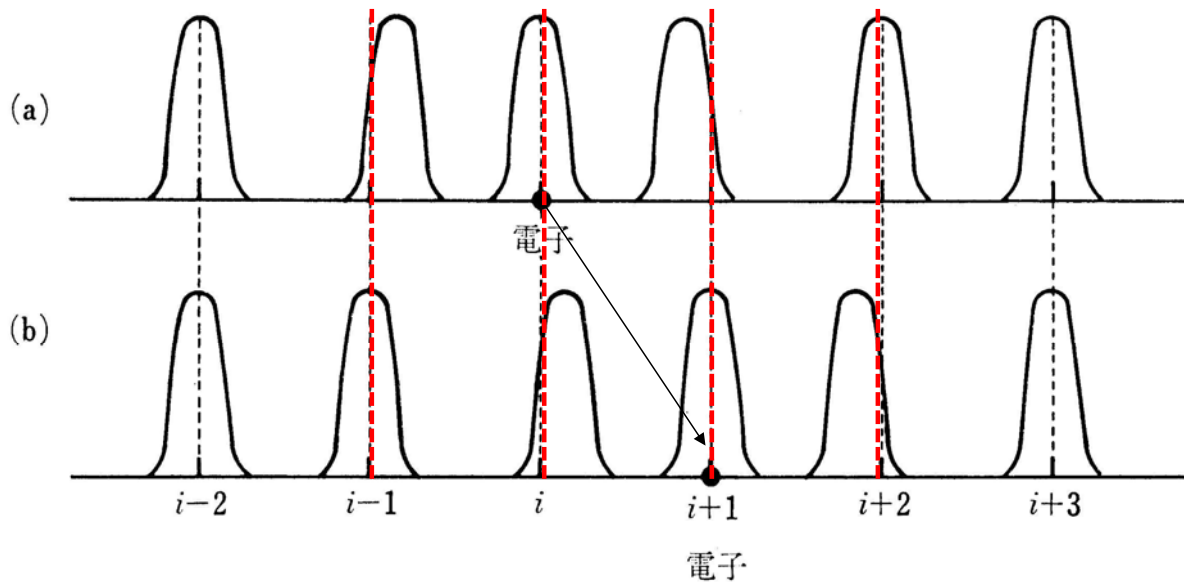


図 8-5 電子の位置の移動に伴うイオンの状態の変化

大きさ ξ に比例して減少し、弾性エネルギーは ξ^2 に比例して増大すると考えられるから、合わせて

$$\epsilon = -a\xi + \frac{1}{2}b\xi^2 \quad (b > 0)$$

$$\begin{aligned} U &= -e^2/(R-\xi) \\ &= -e^2/[R(1-\xi/R)] \\ &= -e^2/R(1+\xi/R) \\ &= -e^2/R - (e/R)^2 \xi \end{aligned}$$

と書かれる。 ϵ を最小にするには、

$$\xi = \frac{a}{b}, \quad \epsilon_{\min} = -\frac{a^2}{2b} \quad (8-26)$$

電子が離れていて、変形の領域が重なっていないときには、エネルギーは $2\epsilon_{\min}$ になる。変形領域が重なると、その領域の格子は両方の電子と相互作用するから、相互作用エネルギーは2倍になる。したがって

$$\epsilon' = -2a\xi + \frac{1}{2}b\xi^2 \quad (8-27)$$

ϵ' を最小にするには

$$\xi = \frac{2a}{b}, \quad \epsilon'_{\min} = -\frac{2a^2}{b} \quad (8-28)$$

両者を比較して $\epsilon'_{\min} < 2\epsilon_{\min}$ である。すなわち、変形領域が重なった方がエネルギーが低くなるのである。これは、電子間に引力が働くことを意味する。

弾力のよいマットレスの上に金属球を置いてみよう。この場合、金属球の沈みを ξ とすると、 $a = mg$ (m は金属球の質量、 g は重力の加速度) とおいて $-a\xi$ は金属球の位置エネルギーの減少に当たる。 $b\xi^2/2$ はマットレスの弾性エネルギーである。このように考えると、このマットレスの上の金属球はちょうど上と同じ状況にあることがわかる。マットレスの上に2個の金属球を置くと、金属球が引き合って独りでに近づくことは容易に確かめられる。

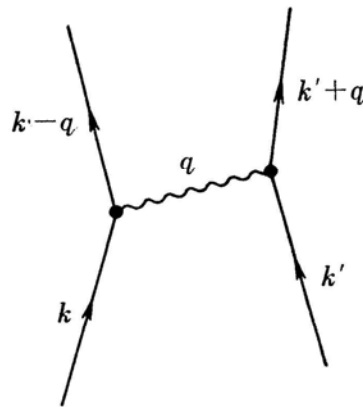


図 8-6 フォノンで媒介される電子間相互作用

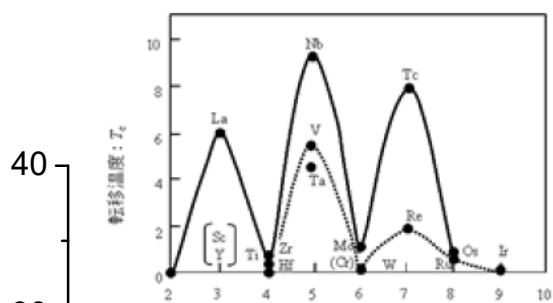
ここで得た電子間の有効相互作用は格子変形が仲立ちをしている。フォノンによって媒介された相互作用といってもよい。電子と格子の相互作用から出発して考えると、一方の電子が放出したフォノンを他方の電子が吸収することによって、電子間に相互作用が働くというふうに見ることもできる。この相互作用は図 8-6 のように表わすことができる。

このような、他の“粒子”によって媒介される相互作用という考え方も、素粒子論から来ている。そのよい例は原子核の中で核子（陽子と中性子）の間に働く引力（核力）で、これは中間子によって媒介されると考えられるのである。

この電子間の引力は、金属の伝導電子の場合に重要な役割を果たすことになる。もともと電子間には Coulomb の斥力が働くから、このような引力が少しばかり働いても、大した効果はないようにも思われる。しかし、二つの力は距離依存性などが違っているために、単純な差し引きにはならない。ある種の金属では、この相互作用が2個の電子を結び付ける効果をもつようになる。こうした電子対の出来た状態が金属の超伝導状態といわれるもので、そこでは電気抵抗が0になる等の奇妙な性質が見られるのである[†]。

What about increasing $N(0)$ term ? ?

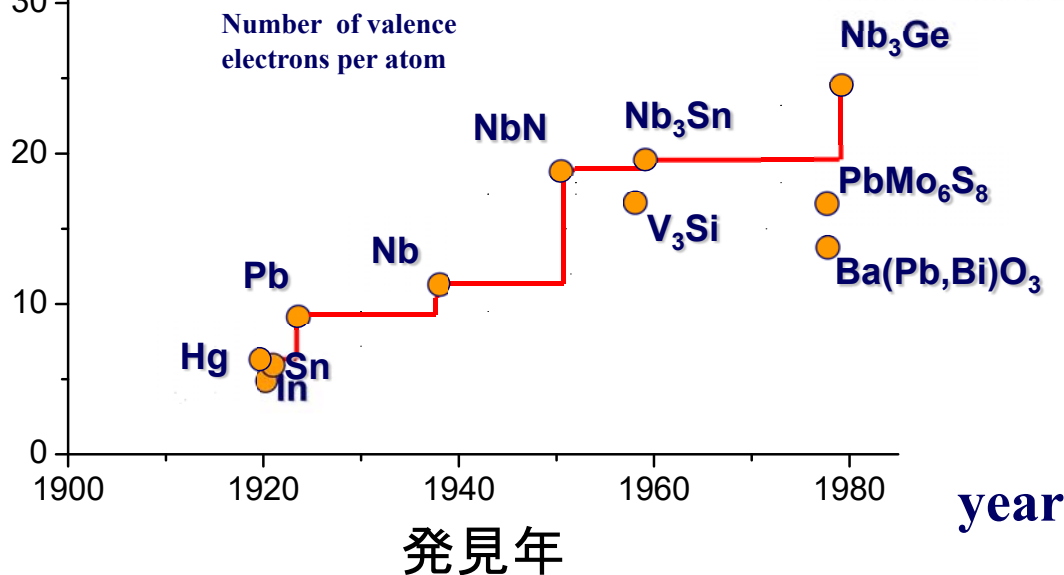
T_c
超伝導転移温度 [K]



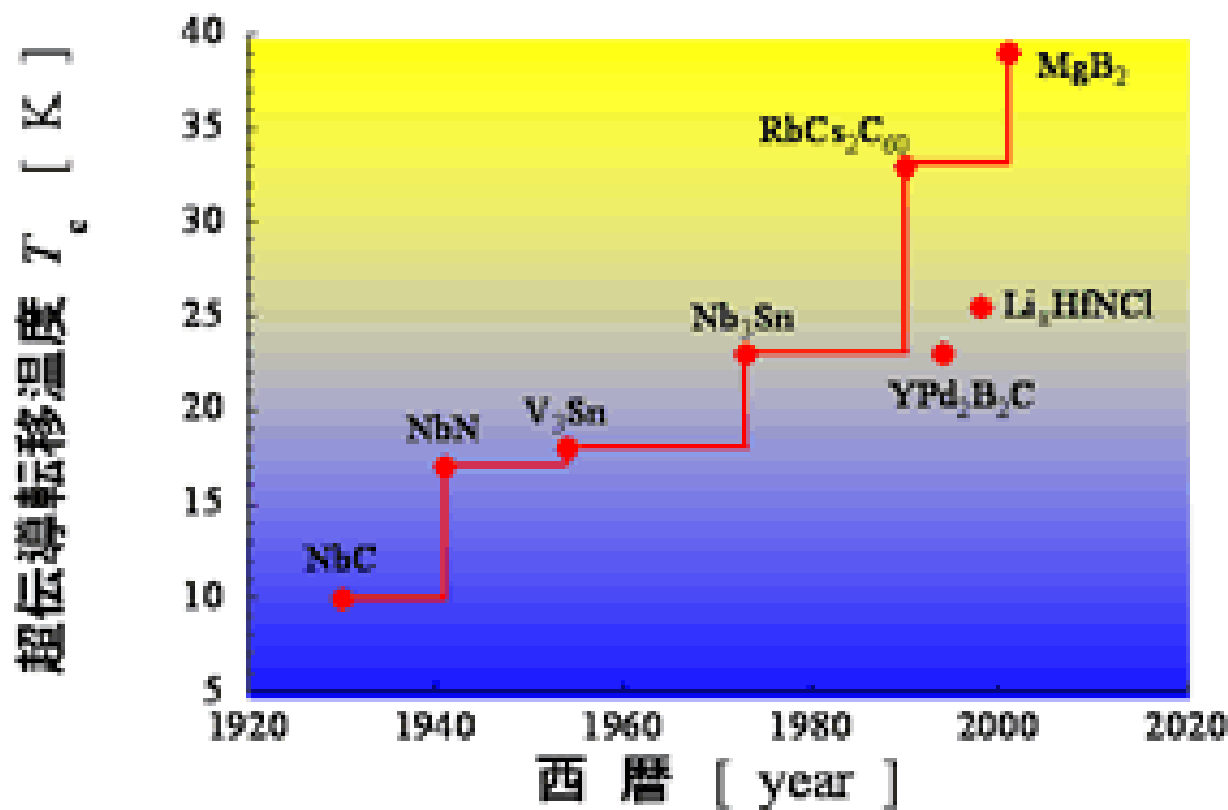
Matthias rule



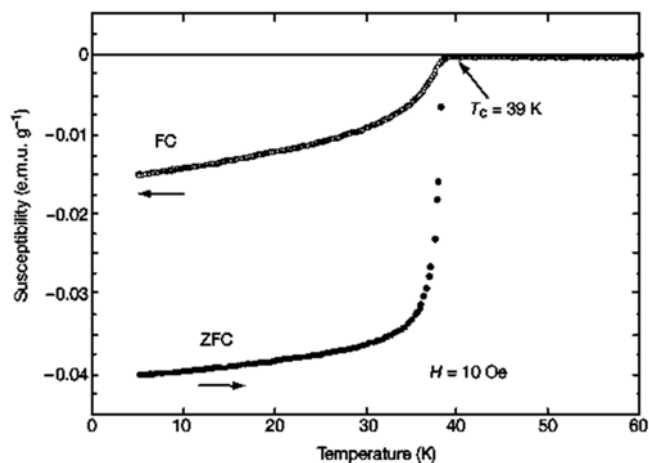
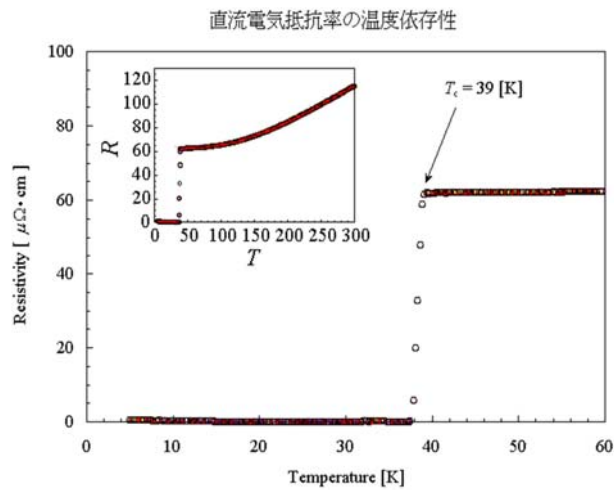
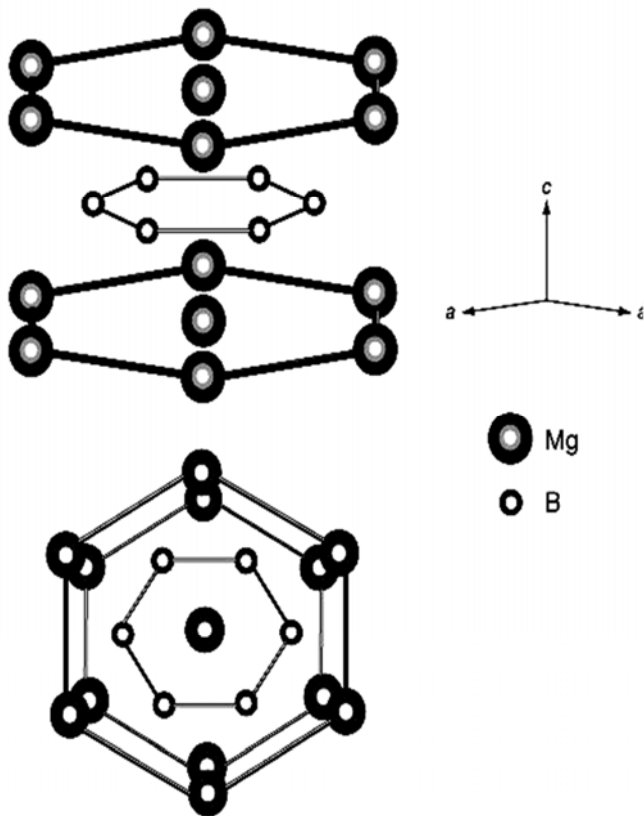
Bernd Matthias
Bernd Theodor Matthias



History of T_c for BCS superconductors



MgB₂

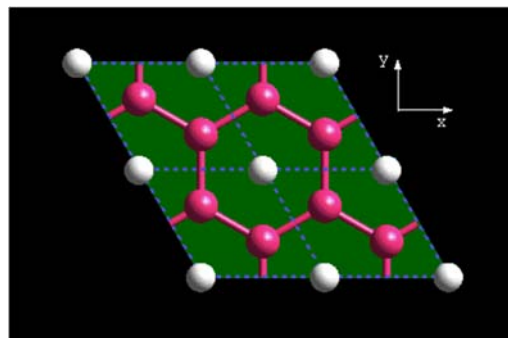


High-frequency optical mode of Boron lattice vibration

Y. Kong *et al.*, PRB **64**, 020501(R) (2001).

Light mass (B)
 2D honey-comb lattice
 reasonable density of states
 are the causes to enhance
 the highest $T_c = 39$ K

E_{2g} モード



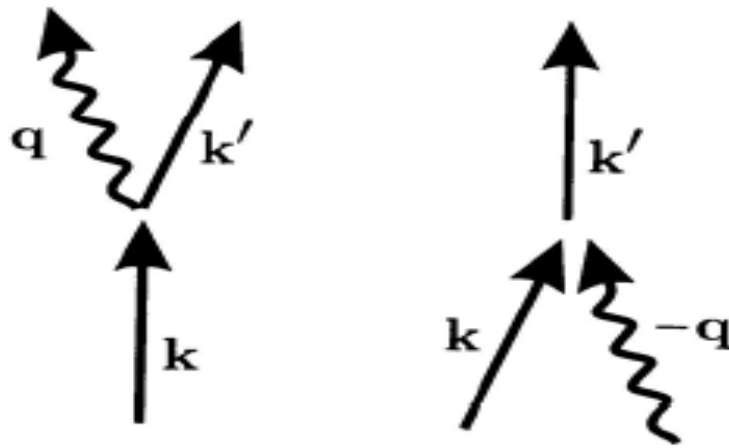
A. Y. Liu *et al.*, PRL **87**, 087005 (2001).

optical E_{2g} mode is strongly coupled with electron

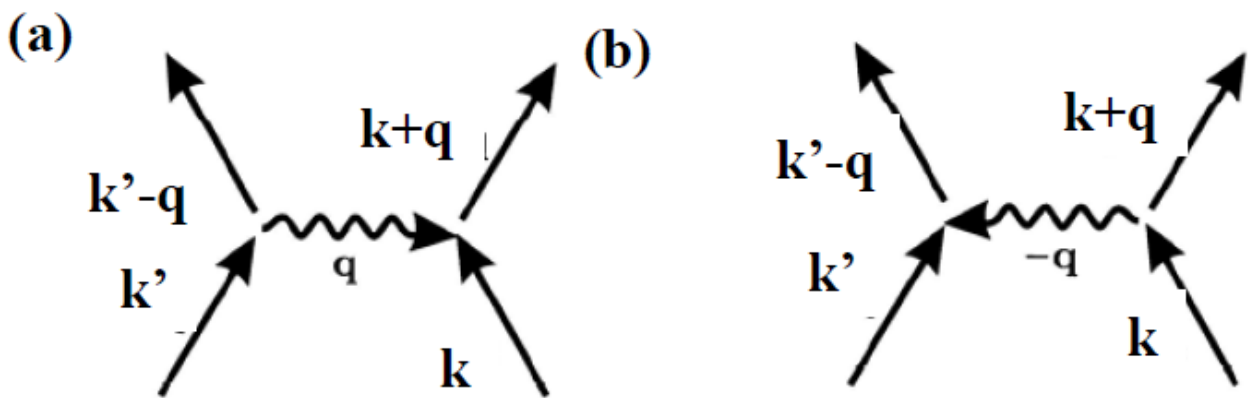
Cal. $\omega_D = 670 \sim 860$ K
 $\lambda = 0.73 \sim 1$

NMR : $\omega \sim 700$ K
 $\lambda \sim 0.87$

デバイ温度より高温での電気抵抗の原因となる電子格子相互作用の過程



デバイ温度より十分に低温での電子間引力の起源となる電子格子相互作用の過程



フォノンを媒介とした電子間の引力相互作用（電子-格子相互作用の二次摂動）

状態 k' にある電子が q のフォノンを放出して、 $k'-q$ となり、 k にある電子が q のフォノンを吸収して、 $k+q$ となる過程を考える。この時、エネルギー保存則から、

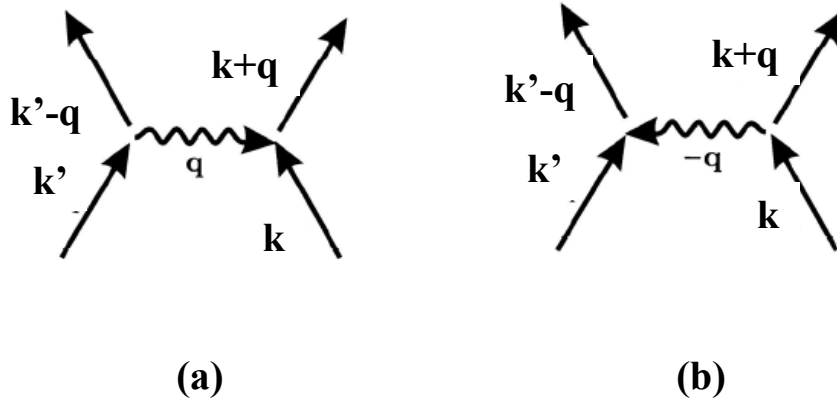
$$\varepsilon_k + \varepsilon_{k'} = \varepsilon_{k+q} + \varepsilon_{k'-q}$$

電子のフォノン放出やフォノン吸収の相互作用（電子-格子相互作用）を摂動 Hamiltonian (H') として、この二次の摂動過程による系のエネルギー変化 ΔE を計算する。始状態と終状態を形式的に $|i\rangle$ と $|f\rangle$ と表して、中間状態 $|m\rangle$ として、図の (a) と (b) を考えれば、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_m \frac{\langle f|H'|m\rangle \langle m|H'|i\rangle}{E_i - E_m} \\ &\equiv \sum_m \frac{|Mq|^2}{E_i - E_m} \end{aligned}$$

ここで、 $E_i = \varepsilon_k + \varepsilon_{k'}$ であり、 q のフォノンの放出及び吸収の過程での摂動 Hamiltonian の行列要素を Mq とした。

Attractive electron-electron interaction is mediated by the virtual phonon-exchange process.



2 電子のエネルギー授受の上限の目安は Debye エネルギー $\hbar\omega_D$ であり、 $|\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k| \ll \hbar\omega_D$ なる 2 電子については、

$$\Delta E \simeq -\frac{2|Mq|^2}{\hbar\omega q}$$

となり、有効相互作用が引力となり得ることを示す。電子-格子相互作用の考察から、 $|q|$ の小さい領域では、実は、 $|Mq|^2/\hbar\omega q$ が、ほとんど q 依存性を持たないことがわかっている。つまり、この引力相互作用は、等方的な短距離引力であることが示唆される。

レポート9

状態 k' にある電子が q のフォノンを放出して、 $k' - q$ となり、 k にある電子が q のフォノンを吸収して、 $k + q$ となる過程を考える。この時、エネルギー保存則から、

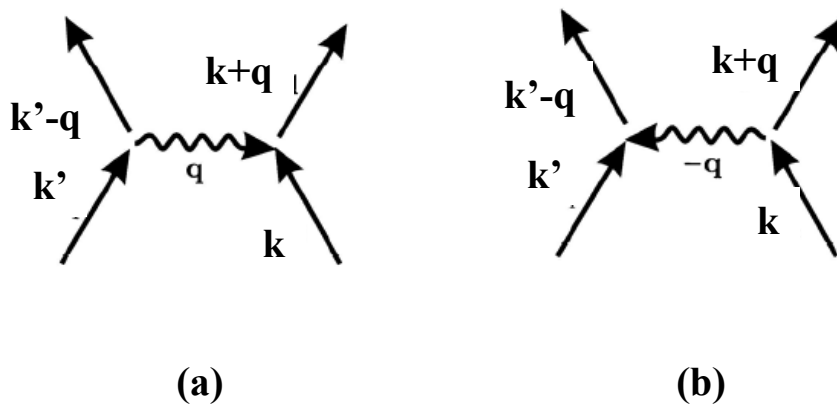
$$\varepsilon_k + \varepsilon_{k'} = \varepsilon_{k+q} + \varepsilon_{k'-q}$$

電子のフォノン放出やフォノン吸収の相互作用（電子-格子相互作用）を摂動 Hamiltonian (H') として、この二次の摂動過程による系のエネルギー変化 ΔE を計算する。始状態と終状態を形式的に $|i\rangle$ と $|f\rangle$ と表して、中間状態 $|m\rangle$ として、次の(a)と(b)を考える。

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_m \frac{\langle f|H'|m\rangle \langle m|H'|i\rangle}{E_i - E_m} \\ &\equiv \sum_m \frac{|M_q|^2}{E_i - E_m} \end{aligned}$$

ここで、 $E_i = \varepsilon_k + \varepsilon_{k'}$ であり、 q のフォノンの放出及び吸収の過程での摂動 Hamiltonian の行列要素を M_q とした。

Attractive electron-electron interaction is mediated by the virtual phonon-exchange process.



まず、中間状態として (a) を考えた場合は、 $E_{(a)} = \varepsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ なので、

$$E_i - E_{(a)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}$$

となる。また、中間状態として (b) を考えた場合は、 $E_{(b)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} + \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$ なので、

$$E_i - E_{(b)} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$$

となる。従って、 ΔE は 次のように与えられ、

$$\Delta E = \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - \hbar^2\omega_{\mathbf{q}}^2}$$

ただし、 $\hbar\omega_{-\mathbf{q}} = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ や、エネルギー保存則を用いた。

2 電子のエネルギー授受の上限の目安は Debye エネルギー $\hbar\omega_D$ であり、 $|\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| \ll \hbar\omega_D$ なる 2 電子については、

$$\Delta E \simeq -\frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}$$

となること示せ。