

用語解説(24)

『基礎理論(8)』

—超伝導の理論—

氷上 忍

東京大学教養学部 〒153 目黒区駒場 3-8-1

BCS 理論

J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer による 1957 年につくられた超伝導の微視的理論で、電子がフォノンを通じて結合し、クーパー対と呼ばれる対の凝縮により超伝導が起ることを明らかにした。フェルミ面にギャップが生じて、電流はエネルギーを失うことなく永久電流として超伝導電流が起ることも説明された。フォノンによる引力は実験的に臨界温度の同位元素効果が見られることにより確かめられた。また NMR の緩和時間 T_1 の逆数の温度変化、比熱の転移点での不連続性、超音波吸収の変化など数多くの実験を BCS 理論は矛盾なく明瞭に説明することが出来る。クーパー対は 2 つの電子のスピンの反平行で singlet をつくる S 波が主であるが、その他の P 波の場合も He^3 の超流動で見ついているが、これも BCS 理論に含まれる。原子核の対形成にも BCS 理論が適用されていて、広い意味にとられることが多いが、超伝導ではフォノン機構を意味して BCS 理論とすることもある。通常のフォノンを媒介とした機構では高い転移温度は得られないとされている。最近研究されている、重いフェルミオン系の超伝導体 (UPt_3) や酸化物超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) では対形成の機構がフォノンではなく、強い電子相関によるスピン等が引力の原因になっていると推察されている。BCS 理論からギャップパラメータ Δ と臨界温度の比が $2\Delta(0)/kT_c \approx 3.52$ となることから導かれるが、この値が BCS かどうかの一つの目安になる。

ギンツブルク・ランダウ (GL) 理論

超伝導の秩序パラメータ ϕ (複素数) を用いて、自由エネルギーを ϕ の中で 4 次の項まで書き下したハミルトニアンに基づいて超伝導の相転移を現象論的に説明した理論。BCS 理論より以前に出来上っていた。超伝導に限らず 2 次相転移の一般理論にもなっている。超伝導の時は、ハミルトニアンがゲージ不変性を保つようにベクトルポテンシャルを導入して書かれる。 ϕ^2 の項の係数が $T - T_c$ を表し、この量がコヒーレンス長 ξ の 2 乗の逆数に比例する。運動エネルギー $(\nabla\phi)^2$ の項の係数から侵入長 λ が求まる。このギンツブルク・ランダウ理論は超伝導を議論するのに非常に便利で大きな成功を修めている。この GL 理論は微視的な BCS 理論から導出

できることが示されている。超伝導体で不純物や合金の場合には磁場の侵入長が大きくなり、第 2 種超伝導体を実現するが、これも GL 理論を解くことから説明される。Abrikosov は GL 方程式を解いて磁場が超伝導体内に渦系の格子を作って侵入した方がエネルギーが低いことを示したが、実際に後にこのような第 2 種超伝導体が発見された。ギンツブルク・ランダウ理論の応用としては、超伝導体のゆらぎ (fluctuation) を説明することが出来る。特に低次元系の超伝導体ではゆらぎの効果が大きい。GL 理論は一種の分子場理論なので、臨界点近傍の臨界現象を正しく記述することは出来ないが、その基本的な所は超伝導の場合は正しく記述している。

エキシトン機構

フォノン以外のボゾンのやりとりで起る新しい超伝導の機構の 1 つ。電子・正孔の対 (励起子) の生成により電子間に引力を生じて対を形成する。歴史的には、Little, Ginzburg, Bardeen らにより高温超伝導の機構として提唱されてきた。特に Little の提案による有機物質でエキシトン機構による高温超伝導の可能性は多くの新しい有機物質の探索研究を生じさせた。実際臨界温度が 10 K の物質も発見されたが、これらの有機超伝導体がエキシトン機構によるとは考えられていない。酸化物高温超伝導体 (YBaCuO 等) でエキシトン機構による説明もある。この場合は、特に銅の価数が Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} と変化する為に酸素と銅の間で電荷移動 (charge transfer excitation) が起こり、これが分極させて伝導電子 (正孔) の対形成の原因になるとするものである。この電荷移動は電荷のゆらぎ (charge fluctuation) とも呼ばれ、フォノン以外の高温超伝導の有望な機構となっているが、格子振動と電荷のゆらぎが結合したビブロンニック (vibronic) な振動が起ることも考えられ、この場合は明確にフォノン機構と分離出来ない。

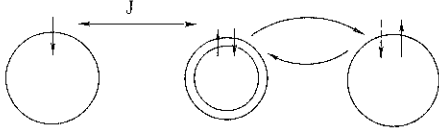
- 1) W. A. Little: Phys. Rev. **134**, A 1416 (1964).
- 2) V. L. Ginzburg: JETP **46**, 397 (1964).
- 3) C. M. Varma, S. Schmitt-Rink and E. Abrahams: Solid State Commun. **62**, 681 (1987).
- 4) 立木 昌: 科学 **58**, 359 (1988).

超交換相互作用

中間のイオンを通じて 2 つのイオン間に働く交換相互作用をいう。代表的な例に MnO がある。例えば、 La_2CuO_4 での Cu 間の反強磁性相互作用は、中間の酸素のスピンを通して相互作用するもので超交換相互作用の例である。銅は大きさ $1/2$ のスピンを、酸素はスピンを 2 つもつとし、それらが交換してスピン相互作用することを考える。酸素の 1 つのスピスが銅の方へ移ったとすると、移れる場合はスピスが反平行になっている場合である。他の酸素と銅のスピとも同様に反平行になると、結局、2 つの銅のスピンは互いに反平行になる。これが酸素イオンを媒介とした超交換相互作用である。同じ場所に電子が 2 つ入るとクローンエネルギー U だけ高くなるが、移る運動エネルギー t を考えると、 $-t^2/U$ だけエネルギーの得があり、これが反強磁性相互作用の強さに

なる。超交換相互作用は広い意味で、強磁性になる場合にも使われる。P. W. Anderson により具体的に理論化された。

1) 小口武彦：“磁性体の統計理論” (裳華房)。



“超交換相互作用の例”

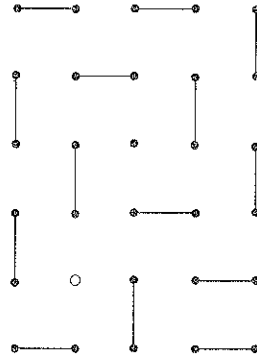
中央の陰イオンから左右の磁気的イオンに一つの電子が飛び移り、残りの電子が他の電子と交換相互作用を行う。飛び移った電子が元に戻る。

共鳴原子価結合 (RVB) 状態

反強磁性体の基底状態は普通ネール状態といわれる部分格子ごとに見ると磁化している状態でスピンの向きを反平行になるようになっている。しかし、フォノンとの相互作用や格子欠陥がある場合には、またゆらぎが強い1次元系の場合には、隣り同志のスピン間で singlet をつくり、singlet 結合のボンド間で共鳴状態 (resonating state) にあるような状態が基底状態として存在する。これを RVB (resonating valence bond) 状態という。Pauling が最初に提唱したが P. W. Anderson が反強磁性の基底状態の問題に関して最近提唱している。彼はこの状態にさらに正孔を dope すると絶縁体から金属に転移し、超伝導を起こす原因になるとして酸化物高温超伝導体の研究で重要であることを強調した。彼の理論によれば、スピン同志が1重項をつくっているが励起として1重項を組まないスピンがあり、これはフェルミ統計に従うギャップがない励起に相当し、スピノンと名づけられる。またこの励起は電荷を持たない。電荷は正孔が運ぶが、RVB 状態では正孔はボゾン統計に従う。このボゾン (ホロン) の凝縮することで高温超伝導が起こることが提唱されているが、この機構は

明らかに BCS 理論とは違った新しい機構である。酸化物超伝導体 (YBaCuO 等) は Cu-O 面内が伝導に寄与するので、2次元ハイゼンベルク模型のスピンが1/2の場合の基底状態が問題になる。スピンが1/2の場合には量子的ゆらぎが大きく、基底状態はネール状態だとしても RVB 状態のエネルギーは基底状態に非常に近いことが数値計算で得られている。酸化物超伝導体の臨界温度以上の輸送現象などが RVB 理論でよく説明できるとの主張がある。

1) P. W. Anderson: Science 235, 1196 (1987).
 2) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, J. Wheatley, T. Hsu, B. S. Shastry, B. Doucot and S. Liang: Physica C153, 527 (1989).



“RVB 状態”

ボンドで結ばれたスピン (黒点) は一重項状態 $|\uparrow\downarrow\rangle$ である。孤立したスピン (黒点) はスピノンと呼ばれ、ホール (白点) はホロンと呼ばれる。

ジョセフソン効果 (Josephson Effect)

マイスナー効果 (Meissner Effect)

これらについては本誌8巻4号54ページ (1987年) を参照されたい。