

Ginzburg Landau 理論とその応用

トポロジカル物性班 井ノ上 慎一

2022年5月15日

1 まえがき

超伝導は金属や化合物の温度を下げていくとある温度で電気抵抗率が急激にゼロになる現象、として言葉を聞いたことのある人は多いと思います。電気抵抗率がゼロという性質は、電流を流してもジュール熱が発生せず、エネルギーロスが生じないことを意味し、リニアモーターカーやMRIなど、工学・医療分野にも広く応用されています。このように身近な技術に応用されている超伝導現象ですが、第I種超伝導体・第II種超伝導体の区別があることや、これらはどのようにして違うのかを解説している記事はあまり見かけません。そこで本解説記事では第I種超伝導体・第II種超伝導体がどのようにして区別されるのか、これらの「物性」はどのように異なるのかを大学2年の教養課程を終えた段階で物理の専門的な知識がない人にも面白さを伝えられるよう数式を少なめにして解説しようと思います。

超伝導現象の歴史は1911年のHeike Onnesによる水銀の超伝導の発見に遡ります。1908年、Onnesが世界で初めてヘリウムの液化に成功したのをきっかけに、液体ヘリウムの性質や液体ヘリウムを用いた低温実験が行われるようになりました。¹⁾1911年、Onnesは液体ヘリウムを用いて水銀を4.2K程度まで下げたところ電気抵抗率が急激に消失することを発見しました。その後同様の実験を錫や鉛に対しても行い、それぞれ3.8K6Kで電気抵抗率が急激に消失することを報告しました[1]。超伝導現象は微視的理論・現象論の両面から研究がなされ、1950年にVitaly GinzburgとLev Landauの提唱したGinzburg-Landau理論(以下GL理論)によって現象論的に説明がなされました。次いで1957年、John Bardeen, Leon Cooper, John Schriefferが提唱したBCS理論により微視的理論が完成しました。簡単に説明すると、微視的理論とは物質中の基本的な相互作用から物質の性質を記述する理論で、現象論とは物質の性質を支配する少数の本質的なパラメータを用いて物質の性質を記述する理論です。本解説記事では現象論であるGL理論について説明します。

第2節ではGL理論の元となった、Landauの相転移に関する一般論を磁性体の強磁性転移という例を用いて説明します。続く第3節では超伝導状態を説明するGL理論について説明し、超伝導体の磁場に対する応答を計算してみます。最後に第4節では、第II種超伝導体という磁場の侵入

1) Onnesは液体ヘリウム生成の功績を称えられ1913年にノーベル物理学賞を受賞しました。

を許す超伝導体に関して、その磁束量子 (=磁場の通り道) が三角格子状に並ぶ、ということを経験エネルギーの観点から説明します。

2 Landau の相転移に関する一般論

本節ではまず、物質の相転移一般を現象論的に記述する Landau 理論について説明します。Landau 理論は、Landau が 2 次相転移を説明するために 1937 年に導入した理論です。Landau 理論は物質の自由エネルギーが最小化されるという極めて単純な原理から出発し、気相-液相転移や磁性体の強磁性転移など幅広い相転移現象を説明することができる理論です。次節で紹介する GL 理論はこの Landau の相転移に関する一般論を拡張させた理論として理解されています。そこで本節では次節への準備として、Landau 理論を用いて具体的なモデルに関して計算を行い、相転移現象とは何か説明します。

本節では Landau 理論を扱う具体的なモデルとして磁性体の強磁性転移を扱います。

2.1 強磁性転移

本項では強磁性転移とは何かということを中心に簡単に説明します。まず、強磁性体とは隣り合うスピンの揃っている状態がエネルギー的に安定な物質です。強磁性体を記述するモデルのうち最も単純なものは Ising 模型であり、その Hamiltonian は次のように書かれます。

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j - h \sum_i \hat{\sigma}_i \quad (J > 0) \quad (1)$$

Hamiltonian を見ると分かるように、この系ではすべてのスピンの向きが磁場の方向を向いている状態が基底状態です。ところが、現実の磁性体はある温度の環境に置かれ、熱平衡状態にあります。磁性体はこの環境系から熱ゆらぎという形でエネルギーを受け取り、一部のスピンは反転します。結果として実現する状態は熱ゆらぎによって生じる様々なスピン配置を平均した状態になると考えることができます。²⁾

この熱ゆらぎのため高い温度ではスピンはばらばらの方向を向き、全体として磁化 m はゼロになります。温度を下げてゆくと熱ゆらぎの効果が小さくなり、巨視的な状態は先ほどの基底状態に近づいてゆき有限の磁化 m を示すようになります。

低温では有限の磁化を持つ強磁性体を熱すると、ある温度で自発磁化が消失することが知られており、この転移温度は Curie 温度と呼ばれています。

2) 統計力学的には、それぞれのスピン配置の実現確率はカノニカル分布に従い、実現する巨視的な状態はこれらの状態の重み付き平均として計算されます。

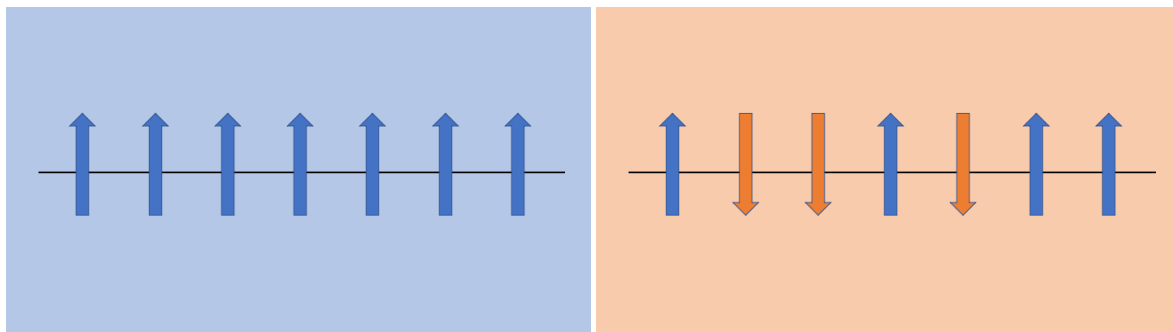


図1 低温でのスピンの様子

図2 高温でのスピンの様子

2.2 Landau 自由エネルギー

上記の強磁性転移が実験事実として与えられたので、この強磁性転移を良く記述するような Landau 自由エネルギーを定義することを目指しましょう。Landau 自由エネルギーは熱力学の分野に登場する自由エネルギーのアナロジーで、Landau 自由エネルギーを最小化するような状態が現実に観察されます。

外部磁場がゼロの場合の強磁性体転移を考えましょう。Landau 自由エネルギー f_L は温度 T と物質の性質を決める「秩序パラメータ」を変数として物質の持つ対称性を基に決定されます。一般に自由エネルギーの表式 f_L は複雑ですが、Landau 理論では転移温度付近で秩序パラメータが微小であるということを用いて、Landau 自由エネルギー f_L を秩序パラメータについてべき展開します。転移温度付近で値がゼロから有限な微量に変化する物理量として物質の磁化 m があり、これを元に Landau 自由エネルギー f_L を構成します。

次に、物質の持つ対称性に関して考えます。外部磁場がゼロの時、磁化 m を反転させても自由エネルギーは変わらないので、べき展開された Landau 自由エネルギーは m の偶数乗の項のみ持てることがわかります。 m は微量であったことから m の 4 乗の項まで展開して、Landau 自由エネルギーは次のように書かれます。ここで $a_2(T), a_4(T)$ は温度 T に依存する展開係数です。 f_L を最小化させる磁化 m が有限の値であるという物理的要請から $a_4(T) > 0$ である事が分かります。

$$f_L(T, m) = f_L(T, 0) + a_2(T)m^2 + a_4(T)m^4 \quad (2)$$

この Landau 自由エネルギーの表式に転移温度 T_c 以下では磁化 m が有限の値を取る、という実験事実を取り入れましょう。まず $a_2(T) > 0$ の場合に $f_L(T, m)$ をプロットして図3のようになります。次に $a_2(T) < 0$ の場合に同様にプロットして図6のようになります。これらのプロットから、 $a_2(T) = \alpha(T - T_c)$ と書くと実験事実をうまく説明できることが分かります。

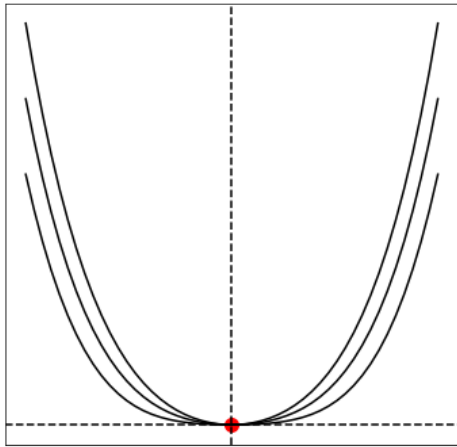


図3 $a_2(T) > 0$ の場合の f_L のプロット.

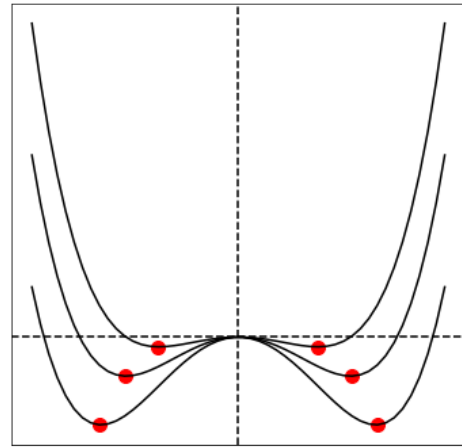


図4 $a_2(T) < 0$ の場合の f_L のプロット.

プロットを見るとわかるように温度 T を減少させ、臨界温度 T_c を下回ると磁化 m が有限の値を持ち始めます。磁化 m は自由エネルギー f_L の1階微分として計算されることが知られており、プロットから磁化の1階微分、すなわち自由エネルギー f_L の2階微分は不連続になることが分かります。このことから、強磁性転移は2次相転移と呼ばれます。

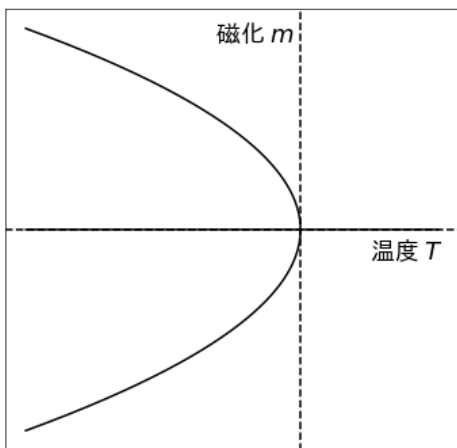


図5 磁化 m の T 依存性.

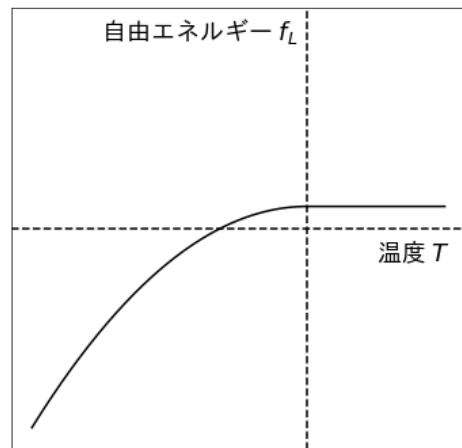


図6 自由エネルギー f_L の T 依存性.

3 Ginzburg Landau 理論

Landau 理論は多くの相転移現象を現象論的に説明できる、と前節では述べましたが、Landau 理論には欠点がありました。それは、Landau 理論は物質の状態が一様であることを基に構築されており、物質内部の物理量のゆらぎを考慮できないことでした。1950 年 Ginzburg と Landau は Landau 理論を発展させ、秩序パラメータに位置依存性を取り入れた GL 理論を提唱しました。GL 理論が提唱された当時は知られていませんでしたが、BCS 理論により物質中の電子たちが Cooper 対という自由電子 2 個を合わせた対を作り、Bose-Einstein 凝縮することで、全体として電子たちの波動関数が巨視的波動関数で表せるということが分かっています。天狗的ですが、GL 理論の秩序パラメータとしてこの巨視的波動関数 Ψ を用いて Landau 自由エネルギーを構成します。

巨視的波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ の絶対値の二乗 $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ は Cooper 対密度に対応しています。Landau 理論の秩序パラメータを Ψ に置き換えます。各位置について、超伝導状態 (Superconductivity) と常伝導状態 (Normal conductivity) の自由エネルギー密度の差分 f_{sn} は次のように表されます。

$$f_{\text{sn}} := f_L(T, m) - f_L(T, 0) = a_2 |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{a_4}{2} |\Psi(\mathbf{r})|^4 \quad (3)$$

磁場が存在する場合には、巨視的波動関数が影響を受け Ψ が空間的に変化するようになります。磁場の影響を取り入れるためにベクトルポテンシャル $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ を考えます。 Ψ は Cooper 対の巨視的波動関数であったので、電磁場中の電荷 $-2e$ 、質量 $2m$ の荷電粒子の Hamiltonian を考えて、そのエネルギーは次のように書かれます。

$$\frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (4)$$

最後に、物質中での磁場のエネルギー密度 $|\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2/8\pi$ を加えて積分することで、物質の自由エネルギー F_{sn} は次のように構成されます。

$$F_{\text{sn}} = \int \left(f_{\text{sn}} + \frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{|\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2}{8\pi} \right) dV \quad (5)$$

$$= \int \left(a_2 |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{a_4}{2} |\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{|\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2}{8\pi} \right) dV \quad (6)$$

変分原理から、この自由エネルギー F_{sn} が最小化されるように波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ 、ベクトルポテンシャル $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ が決定されます。 $\nabla \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r}) = 0$ の Coulomb ゲージを取ります。 $\Psi(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ を求めるために変分を計算する必要がありますが、省略して結果の紹介に留めます。³⁾

$$-a_2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \right)^2 \Psi(\mathbf{r}) + a_4 |\Psi(\mathbf{r})|^2 \Psi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$\frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{b}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) := i \frac{2e\hbar}{4m} \{ \Psi^*(\mathbf{r})(\nabla\Psi(\mathbf{r})) - (\nabla\Psi^*(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) \} - \frac{4e^2}{2mc} |\Psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{a}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

3) 詳細な計算は文献 [2] にあります。

確率密度流とのアナロジーから $\mathbf{j}_s(\mathbf{r})$ は超伝導電流密度と呼ばれています。これらの式から超伝導状態を特徴づけるいくつかの物理量を計算してみましょう。

熱力学的臨界磁場

まず、磁場のない場合について式 (7) を考えます。 $\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ と Coulomb ゲージから、式 (7) の解である波動関数は空間的に一様で次のように書かれます。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0 = \sqrt{\frac{-a_2}{a_4}} \quad (10)$$

これを自由エネルギーの表式に代入して、常伝導状態に対する超伝導状態の自由エネルギーの利得は

$$F_{\text{sn}}/V = a_2 \cdot \frac{-a_2}{a_4} + \frac{a_4}{2} \cdot \frac{a_2^2}{a_4^2} = -\frac{a_2^2}{2a_4} \left(= -\frac{H_c^2}{8\pi} \right) \quad (11)$$

と計算されます。ある強度の磁場の強さまで超伝導体内部に全く磁束を通さない第 I 種超伝導体の場合にはこの自由エネルギー利得を上回る磁場のエネルギーを加えると超伝導体状態から常伝導に相転移します。⁴⁾ 磁場のエネルギー密度は

$$\frac{\mu_0 H^2}{2} \quad (12)$$

と表せたから、第 I 種超伝導体の超伝導状態が壊れる磁場の強度は

$$H_c = \sqrt{\frac{a_2^2}{\mu_0 a_4}} \quad (13)$$

と計算されます。この磁場の強度は熱力学的臨界磁場と呼ばれています。

GL パラメータ

式 (7) を見ると、右辺第一項には ∇^2 が作用しており、次元を考えると

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{4m|a_2|}} \quad (14)$$

は長さの次元を持つことが分かります。このパラメータはコヒーレンス長と呼ばれ、超伝導-常伝導境界面から超伝導状態が回復するまでの距離の目安を与えます。

また、磁場が十分弱いとして、 $\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi = \sqrt{-a_2/a_4}$ と近似する場合に式 (9) に代入して、

$$\nabla^2 \mathbf{a} = \frac{8\pi e^2 |a_2|}{c m a_4} \mathbf{a} \quad (15)$$

従って $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ の空間依存性は

$$\mathbf{a} \propto \exp\left(-\frac{\mathbf{r}}{\lambda_L}\right) \mathbf{a}(0) \quad (16)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{a_4 c^2 m}{8\pi e^2 |a_2|}} \quad (17)$$

4) この2つの相の間にある程度の磁束を通す「渦糸状態」と呼ばれる状態を持つのが第 II 種超伝導体です。

と分かります。ここで現れる λ_L は London の磁場侵入長と呼ばれ、外部磁場は超伝導体内部で指数関数的に減少することがわかります。

GL パラメータ κ は磁場侵入長をコヒーレンス長で割った無次元量として定義されます。

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (18)$$

$$= \sqrt{\frac{a_4 c^2 m^2}{2\pi \hbar^2 e^2}} \quad (19)$$

$$= \frac{mc}{\hbar(-e)} \sqrt{\frac{a_4}{2\pi}} \quad (20)$$

無次元化された GL 方程式

次の上部臨界磁場 H_{c2} の議論のために GL 方程式を無次元化します。式 (7), (8), (9) に関してそれぞれの物理量が持つ次元を考慮して次のように ' 付きの無次元量による式に書き直します。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0 \Psi'(\mathbf{r}) \quad (21)$$

$$\mathbf{r} = \lambda_L \mathbf{r}' \quad (22)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) = \sqrt{2} H_c \mathbf{b}'(\mathbf{r}') \quad (23)$$

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \sqrt{2} H_c \lambda_L \mathbf{a}'(\mathbf{r}') \quad (24)$$

計算が少々重いですが、計算すると波動関数に関する式とベクトルポテンシャルに関する式はそれぞれ次のように無次元化されます。

$$\left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' + \mathbf{a}'(\mathbf{r}') \right)^2 \Psi'(\mathbf{r}') = \Psi'(\mathbf{r}') (1 - |\Psi'(\mathbf{r}')|^2) \quad (25)$$

$$\nabla' \times \mathbf{b}'(\mathbf{r}') = \frac{1}{2} \left[\psi'^*(\mathbf{r}') \left\{ \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' + \mathbf{a}'(\mathbf{r}') \right) \psi'(\mathbf{r}') \right\} - \left\{ \left(\frac{1}{i\kappa} \nabla' - \mathbf{a}'(\mathbf{r}') \right) \psi'^*(\mathbf{r}') \right\} \psi'(\mathbf{r}') \right] \quad (26)$$

上部臨界磁場 H_{c2}

無次元化された GL 方程式の波動関数に関する式 (25) を用いて磁場がある場合の超伝導-常伝導相転移を考えます。臨界磁場付近では秩序パラメータ Ψ' が微小量であるとしてよく、 $|\Psi'|^2$ の項が落とせ、式 (25) は次のようにみなせます

$$\left(\frac{\nabla'}{i\kappa} + \mathbf{a}' \right)^2 \Psi' = \Psi' \quad (27)$$

z 軸方向に磁場を掛けるとして, $\mathbf{b}' = \nabla' \times \mathbf{a}'$ と Coulomb ゲージから, ベクトルポテンシャル \mathbf{a}' は次のように表せる.

$$\mathbf{a}'(\mathbf{r}') = \begin{bmatrix} 0 \\ H'x' \\ 0 \end{bmatrix} \quad (28)$$

いま, 演算子 \hat{a}, \hat{a}^\dagger を

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2\kappa H'}} \left[\frac{\partial}{\partial x'} - i \left(\frac{\partial}{\partial y'} + i\kappa H' x' \right) \right] \quad (29)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{-\sqrt{2\kappa H'}} \left[\frac{\partial}{\partial x'} - i \left(\frac{\partial}{\partial y'} + i\kappa H' x' \right) \right] \quad (30)$$

と定義すれば, これらの演算子の組は交換関係 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ を満たし式 (27) は

$$\left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \frac{2H'}{\kappa} \Psi' = \Psi' \quad (31)$$

になることが分かります. 左辺の形 $(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)$ は 1 次元調和振動子の Hamiltonian であり, 固有値が $(n + 1/2)$ として表せたことから, 式 (31) が解を持つ最大磁束密度 H'_{c2} は

$$n = \frac{\kappa - 2H'}{2H'} \geq 0 \quad n \in \mathbb{N} \quad (32)$$

から,

$$H'_{c2} = \frac{H_{c2}}{\sqrt{2}H_c} \quad (33)$$

$$= \frac{\kappa}{2} \quad (34)$$

この $H_{c2} = \sqrt{2}H_c\kappa$ は上部臨界磁場と呼ばれます. 磁場の侵入を許した場合の上部臨界磁場 H_{c2} が磁場の侵入を許さない場合の熱力学的臨界磁場 H_c より大きいことが磁場が侵入できる条件で

$$\kappa \geq \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (35)$$

が分かります. この条件を満たす超伝導体を第 II 種超伝導体と呼び, 満たさない超伝導体を第 I 種超伝導体と呼びます.

4 Abrikosov の磁束格子

前節の結果から, 物質固有の GL パラメータ κ が $1/\sqrt{2}$ 未満の場合には第 I 種超伝導, この値を超える場合には第 II 種超伝導になるという事が分かりました. また, 第 II 種超伝導において, 磁場の強さが下部臨界磁場 H_{c1} 以上上部臨界磁場 H_{c2} 以下である場合には磁束が超伝導体に侵入した「渦糸状態」が実現されていることを述べました.

物質を超伝導状態にした場合には、物質内部と物質外部の空気などとの間で超伝導-常伝導境界が生じます。このような境界面近傍での自由エネルギーのことを表面エネルギーと呼びます。定性的には渦糸状態は次のように理解されます。

磁束が超伝導体に1本侵入することで、その部分の超伝導状態が部分的に壊れます。超伝導状態を部分的に壊した際に全体としてのエネルギー利得がある場合には渦糸状態が実現されます。

磁場が侵入していない部分の自由エネルギー密度は式(11)の分エネルギー利得があります。磁束が侵入して超伝導状態が部分的に壊れた際に、超伝導状態が回復するまでの表面からの距離はコヒーレンス長程度を要するため、全体としては

$$\Delta F_{\xi} \sim +\xi \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (36)$$

だけ自由エネルギーが上昇します。

一方、磁場に関しては自由エネルギーの表式を見るとわかるように、超伝導状態を保つためには単位面積あたり $H_c^2/8\pi$ だけのエネルギーを使って磁場を排斥している。渦糸状態に於いて磁場は London の侵入長 λ_L の長さだけ侵入するため、この長さ分だけ磁場の排斥にかかるエネルギーを得することになる。

$$\Delta F_{\lambda_L} \sim -\lambda_L \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (37)$$

このコヒーレンス長 ξ に対して磁場侵入長 λ_L が長いほど渦糸状態を許すことによるエネルギー利得が大きくなる。やや長い計算が続くため今回は省略しますが、GL パラメータ $\kappa = \lambda_L/\xi$ が $1/\sqrt{2}$ を超える場合には表面エネルギーが負になることが知られており、文献 [2] や [5] などに詳しい計算が載っています。

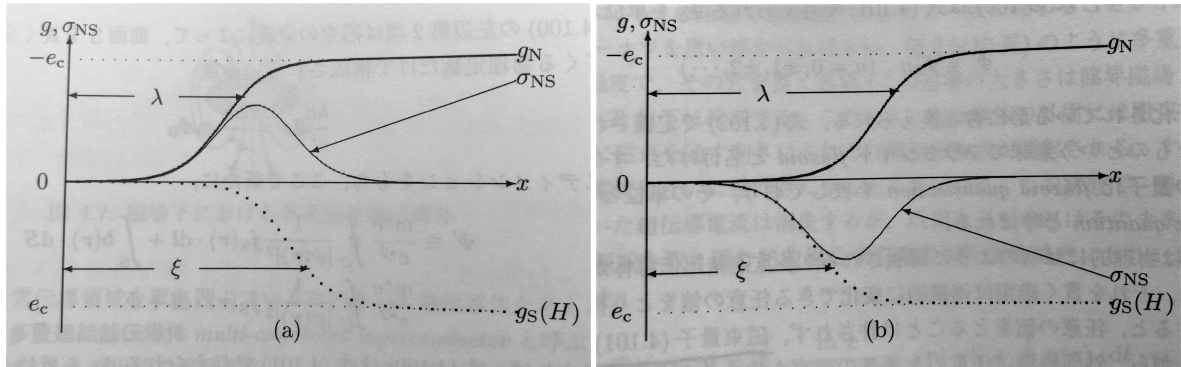


図7 第I種超伝導体の表面付近でのエネルギー。図8 第II種超伝導体の表面付近でのエネルギー。図は [2] の図 4.8(a) より。 図は [2] の図 4.8(b) より。

最後に、表面エネルギーが負になる第II種超伝導体における渦糸の配置を物理的考察により説明します。表面エネルギーが負であるということは、超伝導体表面により多くの渦糸を作る状態が最も自由エネルギーが低くなる状態です。渦糸には大きさがあり、2次元平面上に最も多くの渦糸

を配置する場合には2次元系での最密構造を取ることが最適であると予想できます。2次元系においては三角格子が最密構造であるため、超伝導体表面の渦糸の配置も三角格子状であると考察できます。

渦糸状態において渦糸が規則的に配列することは1957年にAbrikosovによって提唱されました⁵⁾。図10は1967年にEssmann, Träubleらによって直接観察されたAbrikosov磁束格子の様子です。

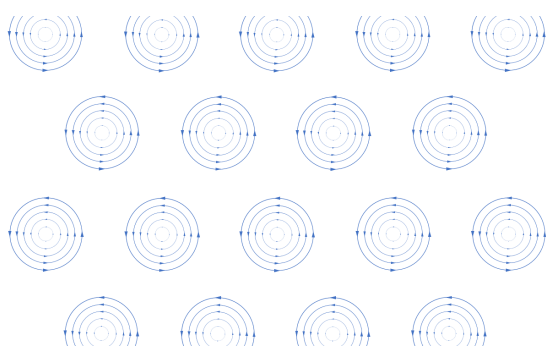


図9 三角格子状に配置された渦糸の様子。

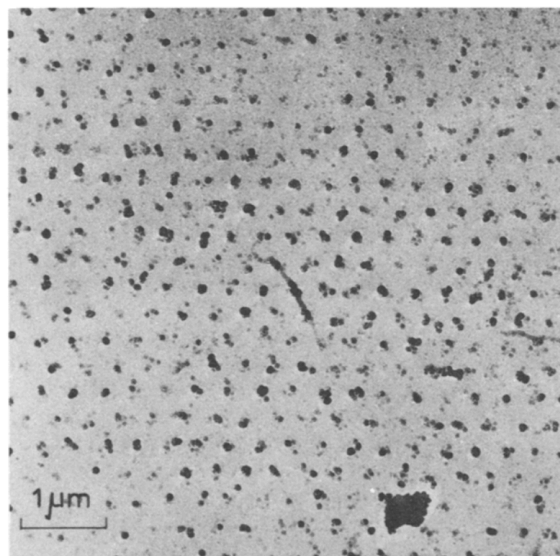


図10 Pb-In合金における渦糸の電子顕微鏡写真。画像は[7]のFig 1.より引用。

参考文献

- [1] Heike Onnes (1913). Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. Nobel Lecture. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/onnes-lecture.pdf>
- [2] 丹羽 雅昭 (2009). 超伝導の基礎 第3版. 東京電機大学出版局.
- [3] 高橋 和孝, 西森 秀稔 (2017). 相転移・臨界現象とくりこみ群. 丸善出版
- [4] 北 孝文 (2021). 統計力学から理解する超伝導理論 第2版. サイエンス社
- [5] Michael Tinkham (2004). 超伝導入門 上 (青木 亮三, 門脇 和男 共訳). 吉岡書店
- [6] Alexei Abrikosov (1995). 金属物理学の基礎 下 (松原武生, 東辻千枝子 共訳). 吉岡書店

5) 当時の論文では Abrikosov は正方格子状に渦糸が並ぶと主張しました。

- [7] U. Essmann and H. Träuble (1967). The direct observation of individual flux lines in type II superconductors. *Physics Letters A*. 24(10) 526-527.