

# Superconductivity, Superfluids, and Condensates

(2020/08/07 堀 文哉)

---

## ○第 4 章の流れ

- 4.1 Introduction
- 4.2 The condensation energy
- 4.3 Ginzburg-Landau theory of the bulk phase transition
- 4.4 Ginzburg-Landau theory of inhomogenous systems
- 4.5 Surface of superconductors
- 4.6 Ginzburg-Landau theory in magnetic field
- 4.7 Gauge symmetry and symmetry breaking
- 4.8 Flux quantization
- 4.9 The Abrikosov flux lattice
- 4.10 Thermal fluctuations** ⇐
- 4.11 Vortex matter** ⇐
- 4.12 Summary** ⇐

## 目的

GL 理論に「ゆらぎ」の効果を取り入れてみよう！

## 4.10 Thermal fluctuations

これまで学んできた GL 理論は平均場理論を基にしているため熱ゆらぎを考慮していない。ここでは、ゆらぎの効果を考える。

○ GL 理論の復習

全自由エネルギー  $F[\psi]$  は秩序パラメータ  $\psi(\mathbf{r})$  の汎関数として

$$F_s(T) = F_n(T) + \int \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi|^2 + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b(T)}{2} |\psi(\mathbf{r})|^4 \right) d^3\mathbf{r} \quad (4.29)$$

のように書くことができる。変分をとって

$$\frac{\partial F_s[\psi]}{\partial \psi^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a(T)\psi + b(T)\psi |\psi|^2 \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial F_s[\psi]}{\partial \psi(\mathbf{r})} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a(T)\psi + b(T)\psi |\psi|^2 \right)^* \quad (4.38)$$

がゼロという条件から全自由エネルギーの停留値が求まる。

しかし、例えば  $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$  のようにずらしたときの全自由エネルギーの変化が  $k_B T$  よりも小さかった場合、熱平衡の状態は  $\psi'(\mathbf{r})$  の寄与も含む。そこで、ボルツマン分布をもとに考察してみる。確率密度は秩序パラメータ  $\psi(\mathbf{r})$  の汎関数として

$$P[\psi] = \frac{1}{Z} e^{-\beta F[\psi]} \quad (4.108)$$

で与えられる。ここで分配関数  $Z$  はボルツマン因子  $e^{-\beta F[\psi]}$  をありとあら

ゆる  $\psi(\mathbf{r})$ ,  $\psi^*(\mathbf{r})$  について足し上げたもので与えられるが, 汎関数積分を用いると

$$Z = \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] e^{-\beta F[\psi]} \quad (4.109)$$

と書ける。右辺の  $\mathcal{D}[\psi]$  や  $\mathcal{D}[\psi^*]$  はすべての  $\psi, \psi^*$  についてのたしあげを意味しており<sup>\*1</sup>,

$$\mathcal{D}[\psi] = \lim_{N \rightarrow \infty} d\psi(\mathbf{r}_1) d\psi(\mathbf{r}_2) \cdots d\psi(\mathbf{r}_N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^N d\psi(\mathbf{r}_j)$$

$$\mathcal{D}[\psi^*] = \lim_{N \rightarrow \infty} d\psi^*(\mathbf{r}_1) d\psi^*(\mathbf{r}_2) \cdots d\psi^*(\mathbf{r}_N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^N d\psi^*(\mathbf{r}_j)$$

で定義される。すなわち,

$$Z(N) = \int d\psi(\mathbf{r}_1) d\psi^*(\mathbf{r}_1) \int d\psi(\mathbf{r}_2) d\psi^*(\mathbf{r}_2) \cdots \int d\psi(\mathbf{r}_N) d\psi^*(\mathbf{r}_N) e^{-\beta F[\psi]} \quad (4.110)$$

で  $Z(N)$  が与えられたときの

$$\begin{aligned} Z &= \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^N \left( \int d\psi(\mathbf{r}_j) d\psi^*(\mathbf{r}_j) \right) e^{-\beta F[\psi]} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} Z(N) \end{aligned} \quad (4.111)$$

と定義できる。

また,  $\psi(\mathbf{r})$ ,  $\psi^*(\mathbf{r})$  のフーリエ変換について考える。各波数ベクトル  $\mathbf{k} = (2\pi n_x/L_x, 2\pi n_y/L_y, 2\pi n_z/L_z)$  ごとのパラメータ  $\psi_{\mathbf{k}}$ ,  $\psi_{\mathbf{k}}^*$  を用いて

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.112)$$

---

<sup>\*1</sup>  $\psi$  は実部  $\text{Re}[\psi(\mathbf{r})]$  と虚部  $\text{Im}[\psi(\mathbf{r})]$  の2つの独立な関数に分けられるので, (4.37) の変分を考えたときと同様に  $\psi(\mathbf{r})$  と  $\psi^*(\mathbf{r})$  は独立な関数であることに注意しなければならない。

と展開すれば、分配関数  $Z$  はボルツマン因子  $e^{-\beta F[\psi]}$  をありとあらゆる  $\psi_{\mathbf{k}}$ ,  $\psi_{\mathbf{k}}^*$  について足し上げたものだと考えることができ

$$Z = \prod_{\mathbf{k}} \left( \int d\psi_{\mathbf{k}} d\psi_{\mathbf{k}}^* \right) e^{-\beta F[\psi]} \quad (4.113)$$

で計算ができる。この理論の枠内で  $T_c$  近傍の比熱について議論してみる。ゼロ磁場における自由エネルギーは

$$F[\psi] = \int \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi|^2 + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b(T)}{2} |\psi(\mathbf{r})|^4 \right) d^3\mathbf{r} \quad (4.114)$$

で与えられる。ここで、常伝導相の自由エネルギー  $F_n$  の項は落とした\*<sup>2</sup>。具体的に計算すると、

---

\*<sup>2</sup>  $\psi$  に依らない  $F_n$  を考慮したときのもとの自由エネルギー  $F_0[\psi]$  から  $F[\psi] = F_0[\psi] - F_n$  のように基準点を調整しても

$$\begin{aligned} P[\psi] &= \frac{1}{Z} e^{-\beta F[\psi]} \\ &= \frac{e^{-\beta F[\psi]}}{\int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] e^{-\beta F[\psi]}} \\ &= \frac{e^{-\beta(F_0[\psi] - F_n)}}{\int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] e^{-\beta(F_0[\psi] - F_n)}} \\ &= \frac{e^{-\beta F_0[\psi]} \times e^{\beta F_n}}{\int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] e^{-\beta F_0[\psi]} \times e^{\beta F_n}} \\ &= \frac{e^{-\beta F_0[\psi]}}{\int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] e^{-\beta F_0[\psi]}} \end{aligned}$$

となり  $F_n$  を考慮した  $F_0[\psi]$  のときと一致することがわかる。

○具体的な計算

$$\begin{aligned}
 |\psi(\mathbf{r})|^2 &= \left| \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \\
 &= \left( \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right)^* \cdot \left( \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \\
 \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \left( \because \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} \\
 \nabla\psi &= \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \nabla (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} (i\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
 |\nabla\psi|^2 &= \left( \sum_{\mathbf{k}} (i\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right)^* \cdot \left( \sum_{\mathbf{k}'} (i\mathbf{k}') \psi_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} (-i\mathbf{k}) \cdot (i\mathbf{k}') \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \\
 \int |\nabla\psi|^2 d^3\mathbf{r} &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} k^2 \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|\psi(\mathbf{r})|^4 &= \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \psi_{\mathbf{k}_1}^* \psi_{\mathbf{k}_2}^* \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_4} e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}} \\
\int |\psi(\mathbf{r})|^4 d^3 \mathbf{r} &= \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \psi_{\mathbf{k}_1}^* \psi_{\mathbf{k}_2}^* \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3} \\
&= \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_1}^* \psi_{\mathbf{k}_2}^* \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}
\end{aligned}$$

となり, (4.114) に代入して

$$F[\psi] = \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + a \right) \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} + \frac{b}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_1}^* \psi_{\mathbf{k}_2}^* \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3} \quad (4.115)$$

が得られ, 原理上 (4.113) に直接代入できる形となった。しかし, この計算は難しいのでガウス関数の近似<sup>\*3</sup>を採用すると

$$Z = \prod_{\mathbf{k}} \int d\psi_{\mathbf{k}} d\psi_{\mathbf{k}}^* \exp \left\{ -\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + a \right) \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} \right\} \quad (4.116)$$

となる。ここで積分変数を  $(\psi_{\mathbf{k}}^*, \psi_{\mathbf{k}}) \rightarrow (\text{Re}[\psi_{\mathbf{k}}], \text{Im}[\psi_{\mathbf{k}}])$  のように変換すれば

$$Z = \prod_{\mathbf{k}} \int d\text{Re}[\psi_{\mathbf{k}}] d\text{Im}[\psi_{\mathbf{k}}] \exp \left\{ -\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + a \right) (\text{Re}[\psi_{\mathbf{k}}]^2 + \text{Im}[\psi_{\mathbf{k}}]^2) \right\} \quad (4.117)$$

で与えられる。ガウス積分<sup>\*4</sup>を用いれば,

$$Z = \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi}{\beta \left( (\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a \right)} \quad (4.118)$$

<sup>\*3</sup>  $\psi$  の 4 次 ( $b$ ) の項を落とす近似。

<sup>\*4</sup>  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ 。

と求めることができた。

$$\begin{aligned}
 -\ln Z &= -\ln \left( \prod_{\mathbf{k}} \frac{\pi}{\beta ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \right) \\
 &= -\sum_{\mathbf{k}} \ln \left( \frac{\pi}{\beta ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \right) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \ln \left( \frac{\beta ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)}{\pi} \right)
 \end{aligned}$$

なので、内部エネルギー  $U$  を計算すると

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \left( \frac{\beta ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)}{\pi} \right) \right\} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\beta ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \left\{ ((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a) + \beta \frac{da}{d\beta} \right\} \right] \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{\beta} + \frac{1}{((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \frac{da}{d\beta} \right\} \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \left\{ k_{\text{B}} T - \frac{k_{\text{B}} T^2}{((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \frac{da}{dT} \right\} \\
 &\sim -\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)} \frac{da}{dT} \tag{4.119}
 \end{aligned}$$

となる。ここで最後の行は  $da/dT = \dot{a}$  からの寄与だけを残した。比熱を計算すると

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{dU}{dT} \sim \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)^2} \left( \frac{da}{dT} \right) \left( \frac{da}{dT} \right) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{((\hbar^2 k^2 / 2m^*) + a)^2} \dot{a}^2 \\
&= \frac{\dot{a}^2}{a^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\left(1 + \frac{\hbar^2}{2m^* a} k^2\right)^2} \\
&= \frac{\dot{a}^2}{a^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(1 + \xi(T)^2 k^2)^2} \quad \left( \because \left( \frac{\hbar^2}{2m^* a} \right)^{\frac{1}{2}} = \xi(T) \right) \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\dot{a}^2}{a^2} \int d^3 k \frac{1}{(1 + \xi(T)^2 k^2)^2} \quad \left( \because \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \right) \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\dot{a}^2}{a^2} \int d^3 x \frac{1}{\xi(T)^3} \frac{1}{(1 + x^2)^2} \quad (\xi(T)\mathbf{k} = \mathbf{x} \text{ とおいた.}) \\
&= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\dot{a}^2}{a^2} \frac{1}{\xi(T)^3} \int d^3 x \frac{1}{(1 + x^2)^2} \\
&\sim \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\dot{a}^2}{a^2} \frac{1}{\xi(T)^3} \\
&\sim \frac{1}{(T - T_c)^2} |T_c - T|^{3/2} \quad (\because a = \dot{a}(T - T_c)) \\
&\sim \frac{1}{|T - T_c|^{1/2}} \tag{4.120}
\end{aligned}$$

この結果はもともと平均場で求めた比熱 (図 4.4)

$$C_{V_s} - C_{V_n} = \begin{cases} T\dot{a}^2/b & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases} \tag{4.26}$$

と全く異なる振る舞いであり、熱ゆらぎが  $T_c$  近傍で大きく寄与していることがわかる (図 4.8)。



これらの熱ゆらぎの効果が重要となる温度範囲  $T_G$  は Ginzburg の判定基準<sup>\*5</sup>で見積もることができる。例えば, Pb や Nb などの従来型の低温超伝導における温度範囲は  $T_G \ll 1 \mu\text{K}$  と小さく, そのため平均場近似の値で説明ができる。しかし, 高温超伝導の場合,  $T_G \sim 1\text{--}2 \text{ K}$  と大きく熱ゆらぎの効果が重要となってくる。実際の  $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の比熱を図 4.9 に示したが, 超流動 He4 の場合 (図 2.4) と同様に 3 次元 XY 模型における臨界指数  $\alpha$  を用いたものとよく一致する<sup>\*6</sup>。

---

<sup>\*5</sup> ゆらぎ (期待値からのずれ) の寄与が期待値からの寄与に比べて無視できる程小さいかどうか, すなわち平均場近似が無矛盾であるかどうかの基準である。Landau 理論の結果が自己矛盾を示さない条件 (「ゆらぎの 2 乗」 $\leq$ 「平均の 2 乗」で評価) は

$$\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\frac{4-D}{2}} > \frac{1}{\xi(0)\Delta C}$$

で与えられる ( $\xi(0)$  は  $T = 0$  の相関長,  $\Delta C$  は比熱のギャップ,  $D$  は次元。) [1]。両辺が “=” となる温度を Ginzburg 温度  $T_G$  といい, 相関長  $\xi(0)$  が小さいほど,  $T_G$  が大きくなるのが理解できる。

<sup>\*6</sup> 図 4.9 の実験結果は, 上で求めたガウス関数の近似による比熱 (図 4.8) と似ているが実際には  $\alpha=1/2$  でフィットできない。これは, ガウス関数の近似で  $|\psi|^4$  の項を落としたためである。XY 模型における比熱は繰り込み群の方法で計算でき, 臨界指数  $\alpha$  は  $1/2$  よりも小さくなる。

図 4.4 平均場で求めた比熱。

図 4.8 ガウス関数の近似で求めた比熱。

図 4.9  $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$  の比熱。図 4.8 と似ているが実際には  $\alpha=1/2$  でフィットできない。

図 2.3 超流動 He4 の比熱。3 次元 XY 模型における臨界指数  $\alpha$  に従う。

表 4.1: 超伝導体の転移温度, コヒーレンス長, ロンドンの侵入長,  $\kappa$

	$T_c(\text{K})$	$\lambda(0)(\text{nm})$	$\xi(0)(\text{nm})$	$\kappa$
Al	1.18	45	1550	0.03
Sn	3.72	42	180	0.23
Pb	7.20	39	87	0.48
Nb	9.25	52	39	1.3
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	90	3	30
YbNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	15	103	8.1	12.7
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	19.4	240	2.8	95
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	91	156	1.65	2.7

## ○ボルツマン因子について

(4.109) 式の分配関数  $Z$  はボルツマン因子を  $e^{-\beta E_n}$  ではなく,  $e^{-\beta F[\psi]}$  として計算をしている。なぜ,  $e^{-\beta F[\psi]}$  を使うのか, 逆に  $e^{-\beta E_n}$  を使うときとどのように違うのかについて考察してみる。

簡単な例として, イジング模型を考える。格子点番号を  $i = 1, 2, \dots, N$  として, 格子点  $i$  上のスピンを  $\sigma_i$  とする。 $\sigma_i$  の自由度は上向き (+1) と下向き (-1) のみとすれば, ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j$$

で与えられる。この系の微視的状态  $n$  は

$$n = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\} \equiv \{\sigma_i\}$$

で指定し, 磁化  $\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}) = \hat{m}(\{\sigma_i\})$  は,

$$\hat{m}(\{\sigma_i\}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

であるとする。ここで,  $\hat{m} = m$  (定数) となる微視的状态  $n = \{\sigma_i\}$  は 1 つとは限らない。 $\hat{m} = m$  となる微視的状态  $n$  の集合を  $V_m$  とする。また,  $n \in V_m$  のときのエネルギー  $E_n$  を  $E_n = \hat{E}(m)$  とする (すなわち, 磁化  $m$  が同じとなるような微視的状态は, エネルギーも  $\hat{E}(m)$  で同じになると仮定する)。

特定の 1 つの  $n \in V_m$  の実現確率  $\rho_n$  は

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = \frac{e^{-\beta \hat{E}(m)}}{Z} \equiv \rho(m)$$

と書ける。 $V_m$  の要素の数 ( $\hat{m} = m$  となる微視的状态  $n$  の数) を  $W(m)$  とおくと,

$$\hat{S}(m) = k_B \log W(m)$$

は  $V_m$  のエントロピーとなる。

どれでもよいどれか  $n \in V_m$  の実現確率  $P(m)$  は

$$\begin{aligned} P(m) &= W(m) \rho(m) \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{E}(m) - \hat{S}(m)T)} \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{F}(m)} \end{aligned}$$

ただし,  $\hat{F}(m) = \hat{E}(m) - \hat{S}(m)T$  (自由エネルギー) である。

$\rho_n$  も  $P(m)$  も実現確率なので,

$$\begin{aligned} \sum_n \rho_n &= 1 \\ \sum_m P(m) &= 1 \end{aligned}$$

が成り立つ。よって,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 &\implies Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \\ \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta \hat{F}(m)} = 1 &\implies Z = \sum_m e^{-\beta \hat{F}(m)} \end{aligned}$$

が成り立つ。すなわち分配関数  $Z$  は  $e^{-\beta E_n}$  の和でもあり,  $e^{-\beta F[\psi]}$  の和でもある。ただし, 和の取り方に注意が必要である。

分配関数  $Z$  は  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$  でもあり,  $Z = \sum_m e^{-\beta \hat{F}(m)}$  でもある。

内部エネルギー  $U$  について

$$U \equiv \langle E_n \rangle = \sum_n \rho_n E_n = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} E_n$$

が定義だとすれば ( $n$  の和で定義して,  $m$  の和で定義しなければ),  $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$  で差し支えない (別に自由エネルギー  $\hat{F}(m)$  が出てくることもない)。

### ※ $n$ と $m$ の違いがよくわからない方へ

上の説明で  $n$  と  $m$  の違いがよくわからないという人は, 例えば  $N = 3$  などのように具体的に考えるとよい。  $N = 3$  の三角格子のとき微視的状态  $n = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$  は  $\{1, 1, 1\}, \{-1, 1, 1\}, \{1, -1, 1\}, \{1, 1, -1\}, \{1, -1, -1\}, \{-1, 1, -1\}, \{-1, -1, 1\}, \{-1, -1, -1\}$  の 8 通りである。これらの磁化を計算すれば

$$\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}) = 1 \text{ となるの } (V_1 \text{ の要素}) \text{ は } \{1, 1, 1\} \text{ の } 1 \text{ つ}$$

$$\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}) = 1/3 \text{ となるの } (V_{1/3} \text{ の要素}) \text{ は } \begin{aligned} &\{-1, 1, 1\}, \\ &\{1, -1, 1\}, \\ &\{1, 1, -1\} \text{ の } 3 \text{ つ} \end{aligned}$$

$$\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}) = -1/3 \text{ となるの } (V_{-1/3} \text{ の要素}) \text{ は } \begin{aligned} &\{1, -1, -1\}, \\ &\{-1, 1, -1\}, \\ &\{-1, -1, 1\} \text{ の } 3 \text{ つ} \end{aligned}$$

$$\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}) = -1 \text{ となるの } (V_{-1} \text{ の要素}) \text{ は } \{-1, -1, -1\} \text{ の } 1 \text{ つ}$$

だとわかる。すなわち  $W(1) = 1, W(1/3) = 3, W(-1/3) = 3, W(-1) = 1$  である。次にエネルギー  $E_n$  を計算してみる。ハミルトニアンは  $\hat{\mathcal{H}} = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1)$  なので

$\{1, 1, 1\}$  のときは  $E_{\{1,1,1\}} = -3J$

$\{-1, 1, 1\}, \{1, -1, 1\}, \{1, 1, -1\}$  のときは全部  $E_n = J$

$\{1, -1, -1\}, \{-1, 1, -1\}, \{-1, -1, 1\}$  のときは全部  $E_n = J$

$\{-1, -1, -1\}$  のときは  $E_{\{-1,-1,-1\}} = -3J$

となる。よく考えてみると磁化  $\hat{m}(\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\})$  が同じとなるような微視的状態は、エネルギーも同じではないか！「 $n \in V_m$  のときのエネルギー  $E_n$  は  $E_n = \hat{E}(m)$ 」という仮定はとりあえずこの系では良さそう。つまり、 $\hat{E}(1) = -3J, \hat{E}(1/3) = J, \hat{E}(-1/3) = J, \hat{E}(-1) = -3J$  とまとめて書くことができる。それでは、実現確率についてはどうだろうか？

特定の 1 つの、例えば  $\{1, -1, 1\} \in V_{1/3}$  の実現確率  $\rho_{\{1,-1,1\}}$  は分配関数を  $Z$  とすれば、

$$\rho_{\{1,-1,1\}} = \frac{e^{-\beta E_{\{1,-1,1\}}}}{Z} = \frac{e^{-\beta \hat{E}(1/3)}}{Z} (= \rho(1/3)) = \frac{e^{-\beta J}}{Z}$$

となる。どれでもよいどれか  $n \in V_{1/3}$  の実現確率  $P(1/3)$  は  $\{-1, 1, 1\}, \{1, -1, 1\}, \{1, 1, -1\}$  のどれかが実現する確率なので

$$\begin{aligned} P(1/3) &= \rho_{\{-1,1,1\}} + \rho_{\{1,-1,1\}} + \rho_{\{1,1,-1\}} \\ &= \frac{e^{-\beta E_{\{-1,1,1\}}}}{Z} + \frac{e^{-\beta E_{\{1,-1,1\}}}}{Z} + \frac{e^{-\beta E_{\{1,1,-1\}}}}{Z} \\ &= \frac{e^{-\beta \hat{E}(1/3)}}{Z} + \frac{e^{-\beta \hat{E}(1/3)}}{Z} + \frac{e^{-\beta \hat{E}(1/3)}}{Z} \\ &= 3 \times \frac{e^{-\beta \hat{E}(1/3)}}{Z} \\ &= W(1/3) \rho(1/3) \end{aligned}$$

これで  $P(m) = W(m) \rho(m)$  という式の意味も理解できる。最後に分配関数

を計算しよう。

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_n e^{-\beta E_n} \\
&= e^{\beta E_{\{1,1,1\}}} + e^{\beta E_{\{-1,1,1\}}} + e^{\beta E_{\{1,-1,1\}}} + e^{\beta E_{\{1,1,-1\}}} \\
&\quad + e^{\beta E_{\{1,-1,-1\}}} + e^{\beta E_{\{-1,1,-1\}}} + e^{\beta E_{\{-1,-1,1\}}} + e^{\beta E_{\{-1,-1,-1\}}} \\
&= e^{\beta 3J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{-\beta J} + e^{\beta 3J} \\
&= 2e^{\beta 3J} + 6e^{-\beta J}
\end{aligned}$$

となるが、 $W(m)$  と  $\hat{E}(m)$  を用いれば、

$$\begin{aligned}
Z &= e^{\beta \hat{E}(1)} + e^{\beta \hat{E}(1/3)} + e^{\beta \hat{E}(1/3)} + e^{\beta \hat{E}(1/3)} \\
&\quad + e^{\beta \hat{E}(-1/3)} + e^{\beta \hat{E}(-1/3)} + e^{\beta \hat{E}(-1/3)} + e^{\beta \hat{E}(-1)} \\
&= W(1)e^{\beta \hat{E}(1)} + W(1/3)e^{\beta \hat{E}(1/3)} + W(-1/3)e^{\beta \hat{E}(-1/3)} + W(-1)e^{\beta \hat{E}(-1)} \\
&= \sum_m W(m)e^{-\beta \hat{E}(m)}
\end{aligned}$$

と表せる。分配関数は磁化  $m$  の足し合わせとして書けるではないか！

$\hat{F}(m) = \hat{E}(m) - \hat{S}(m)T$  なるものを定義すれば、

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_m e^{-\beta(\hat{E}(m) - \hat{S}(m)T)} \\
&= \sum_m e^{-\beta \hat{F}(m)}
\end{aligned}$$

と書けるわけだ。

上の議論ではイジング模型について考えてきた訳で、あとはイジング模型における磁化  $\hat{m}(\{\sigma_i\})$  を超伝導の秩序変数  $\psi(\mathbf{r})$  に置き換えて考えればよい。  $\psi(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{r}$  の関数なので、  $\psi(\mathbf{r})$ 、  $\psi^*(\mathbf{r})$  について足し上げるときは、汎関数積分を用いる。



## 4.11 Vortex matter

Abrikosov の磁束格子の理論において、超伝導状態内に侵入した磁束の渦糸が格子を形成し、周期的に配列することを 4.9 節で学んだが、これは分子場近似にすぎない。現実の系では、この渦糸の格子状態は純粋な長距離秩序を持って配列せず、熱ゆらぎによって長距離秩序が破壊されていて、「渦糸液体」「渦糸ガラス」などの渦糸物質 (**Vortex Matter**) とよばれる状態が出現する。ここでは  $H_{c1}$  から  $H_{c2}$  の間の混合状態における熱ゆらぎについて考える。

高温超伝導体では熱ゆらぎにより、個々の渦糸は動くので、エネルギーの散逸が生じる。すなわち、抵抗率が発現する状態となり、超伝導性は著しく損なわれてしまう。不純物や結晶欠陥（例えば結晶粒界\*7 や転位\*8）など母体結晶に秩序パラメータを不均一にする領域を故意につくり、ピン止め中心 (**pinning center**) を導入することで、渦糸の運動を阻止できる\*9。

この渦糸の運動について考える。外部から電流が供給されると、個々の渦糸には磁場と電流の双方に垂直な方向の力（ローレンツ力）が働き、電流と垂直方向に渦糸液体の流れが生じる（図 4.10）。このとき、単位体積当たりの力  $f$  は

$$f = j \times B \quad (4.121)$$

となる ( $j$  は電流密度)。

---

\*7 多結晶における二つ以上の小さな結晶の間に存在する界面のこと。

\*8 結晶中に含まれる、線状の結晶欠陥のこと。

\*9 局所的に秩序パラメータ  $\psi$  の小さい領域ができたとする。この部分では、もともと超伝導凝縮エネルギーは損なわれているのであるから、超伝導状態に比べてエネルギー的に高い渦糸の常伝導芯は、 $\psi$  の小さい部分に位置した方が大きな領域に位置した場合よりも渦糸の侵入によって損していたエネルギー分得した勘定になる。このため、渦糸が  $\psi$  の小さな領域からはずれようとする、その領域へ引き戻す方向に力が働くようになる。この現象を磁束のピン止め (flux pinning) という [3]。

### ○磁束フロー抵抗の具体的な計算 [3]

(4.121) で与えられる力により渦糸は運動しはじめるが、その時刻で渦糸のもつ速度に比例した粘性力を受けながら運動していると仮定する。すなわち、速度  $\mathbf{v}$  で運動している渦糸に働く粘性力を単位体積当たり  $\mathbf{f}_v = -\eta n \mathbf{v}$  とおく ( $\eta$  は粘性係数,  $n$  は単位面積あたりの渦糸数)。外部電流による力  $\mathbf{f}$  と粘性力  $\mathbf{f}_v$  とがつりあった状態で、渦糸は一定の速度をもって運動するようになる<sup>\*10</sup>。このときの渦糸の速度  $\mathbf{v}_0$  は、力のつり合い条件から

$$\begin{aligned}\mathbf{f} + \mathbf{f}_v &= \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \eta n \mathbf{v} = 0 \\ \mathbf{v}_0 &= \frac{1}{\eta n} \mathbf{j} \times \mathbf{B} = \frac{\Phi_0}{\eta} \mathbf{j} \times \mathbf{e}_z\end{aligned}\quad (\text{a})$$

ここで、 $\mathbf{B} \parallel z$  とし、単一渦糸の磁束を  $\Phi_0$  ( $B = n\Phi_0$ ) とおいた。渦糸が運動するということは時間的に磁束が変化することであるから、Faraday の電磁誘導の法則にしたがって起電力  $\mathcal{E}$  が発生する。

渦糸が速度  $\mathbf{v}_0$  である閉曲線  $C$  の線素  $d\mathbf{r}$  を横切って、 $C$  で囲まれた領域  $D$  に入ってきたとき、単位時間あたり入ってくる磁束は、面積  $|d\mathbf{r} \times \mathbf{v}_0|$  の面を垂直に貫く磁束密度  $\mathbf{B}$  の成分に等しく、 $(d\mathbf{r} \times \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{B} = (\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{r}$  である。よって、これを線積分することにより、単位時間あたりに閉曲線全体を通して領域  $D$  内に入ってきた全磁束  $d\Phi/dt$  が求まる。よって、起電力  $\mathcal{E}$  は

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt} = -\int (\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{r}\quad (\text{b})$$

よって、渦糸の運動に伴う電場  $\mathbf{E}$  は

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_0\quad (\text{c})$$

である。すなわち、渦糸の運動方向と磁場方向の双方に垂直な方向に電場が生じることがわかる。(c)に(a)を代入し、 $j \perp B$ であることを考慮し、 $j$ 方向の単位ベクトルを $e_y$ とすれば、

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{B} \times \left( \frac{\Phi_0}{\eta} \mathbf{j} \times \mathbf{e}_z \right) \\ &= \frac{\Phi_0}{\eta} B \mathbf{e}_z \times (j \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_z) \quad (\because \mathbf{B} = B \mathbf{e}_z, \mathbf{j} = j \mathbf{e}_y) \\ &= \frac{\Phi_0 B}{\eta} \mathbf{j} \quad (\because \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_x = \mathbf{e}_y) \end{aligned} \quad (d)$$

となる。(d)を、Ohmの法則と比較すれば、超伝導状態にあるにもかかわらず

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\Phi_0 B}{\eta} \quad (e)$$

で与えられる有限の抵抗率 $\rho$ をもつ状態が出現することがわかる。また、電力 $P$ の散逸は全電流を $I$ とすると $P = \mathcal{E}I$ で与えられる。

高温超伝導体における磁場-温度相図を図4.11に示す。 $H_{c1} < H < H_{c2}$ の混合状態では、不可逆線(irreversibility line)\*11と呼ばれる境界線 $H_{irr}$ を境に「渦糸液体領域」と「渦糸ガラス領域」に分けられる。

- $H_{irr} < H < H_{c2}$  「渦糸液体 (Vortex liquid)」

渦糸が自由に動き回り、磁束のピン止めができない状態であり、有限の電気抵抗率が現れる。

\*10 この状態を磁束フロー状態 (flux flow state) と呼ぶ。

\*11 渦糸液体領域で超伝導体の磁化を測定すると、抵抗が存在するため外部磁場の増減に対して磁化ヒステリシスが観測されないのに対し、渦糸ガラス領域では抵抗が著しく小さくなり、磁化測定でヒステリシスが観測されるため、これらの領域の境界線を磁化についての可逆変化が起きなくなる線であるという意味で「不可逆線」と呼ばれる。[4]

- $H_{c1} < H < H_{irr}$  「渦糸ガラス (Vortex glass)」

液体が凍結したような状態であり，磁束のピン止めによって渦糸の運動が阻止されているため，抵抗率がかなり低い。しかし，ピン止め中心に永久に止まっていられるわけではなく，熱的ゆらぎによって，別のピン止め中心へとランダムに飛び移っている。この状態を磁束クリープ (**flux creep**) と呼ぶ。

図 4.10 磁束フロー状態によるエネルギーの散逸。

図 4.11 高温超伝導体における磁場-温度相図。

## 4.12 Summary

### ○第4章のまとめ

- GL 理論では秩序パラメータ  $\psi(\mathbf{r})$  と経験的パラメータ  $a, b, m, T_c$  で記述される。
- GL 理論によって Abrikosov 格子や, 磁束の量子化, London 方程式など多くの現象が記述できる。
- GL 理論に熱ゆらぎを取り入れることで, 臨界現象や渦糸物質などの議論も展開できる。

→ 実験と理論の双方で活発に研究が行われている分野!

## 参考文献

- [1] 大谷 聡「量子理工学専攻 統計力学 I -臨界現象と繰り込み群-」(2020 年)
- [2] 真木和美 「超伝導に於ける秩序度のゆらぎ (多体問題研究会 (第 3 回) の報告, 基研研究会報告)」(1968 年)
- [3] 丹羽雅昭「超伝導の基礎」(2002 年)
- [4] 松葉博則「超電導工学—現象と工学への応用」(1997 年)