

講義ノート

超伝導の基礎概念

— 初等的な理解に向けて —

大阪大学大学院理学研究科附属 先端強磁場科学研究センター

三宅和正

このノートは電気通信大学大学院基盤理工学専攻で大阪大学の三宅和正招聘教授によって行われた集中講義の記録です。同専攻博士後期課程（伏屋研）の猪崎優喜，河村省吾，山田暉馨，浅香雄哉，栗島裕大が講義の内容に沿って作成しました。三宅教授の真意を伝えるように努力しましたが，内容についての責任はノート作成者にあります。^{*1} なお，講義は2019年8月26日から5日間にわたって行われました。

作者を代表して 猪崎優喜

^{*1} ノートの内容については三宅教授にお目通しいただいています。

目次

第 1 章	導入	3
1.1	フェルミ気体の性質	3
1.2	超伝導の歴史	6
1.3	超伝導の概念 (永久電流について)	7
第 2 章	超流動の動力学	9
2.1	縦応答と横応答	9
2.2	熱浴が運動するときの熱平衡分布	10
2.3	ランダウの判定条件	12
2.4	自由フェルミ気体の場合	14
2.5	格子系の場合	15
2.6	磁場の効果：ベクトルポテンシャルと超伝導電流	16
2.7	マイスナー効果	18
2.8	熱力学的臨界磁場	19
2.9	磁場中の超伝導体	21
2.10	演習問題 1	25
2.11	演習問題 1 解答	26
第 3 章	超伝導の発現機構	28
3.1	液体ヘリウム	28
3.2	^3He と ^4He	28
3.3	引力の起源	30
3.4	クーパーの 2 体束縛状態	31
3.5	クーパー対形成	32
3.6	電子-格子相互作用	33
3.7	d バンド金属	35
3.8	クーパー対形成への遅延効果	36
3.9	異方的クーパー対形成	38
3.10	演習問題 2	40
3.11	演習問題 2 解答	41

第 4 章	BCS 理論の基礎	42
4.1	準平均	42
4.2	s 波のギャップ方程式の解	49
4.3	$T < T_c$ における性質	51
4.4	s 波 BCS 状態の物理量の性質	52
4.5	NMR 縦緩和率	57
4.6	演習問題 3	61
4.7	演習問題 3 解答	62
第 5 章	GL 理論の概略と磁束の量子化	63
5.1	GL 理論と磁束の量子化	63
5.2	ODLRO (Off Diagonal Long Range Order) とボーズ凝縮	66
5.3	ギンツブルグ-ランダウ理論の微視的基礎付け	68

第1章

導入

この章では、復習としてフェルミ気体の性質と超伝導の歴史について簡単に触れる。超伝導は本来バンド理論に従うが、まずは簡単のためフェルミ気体を考える。

1.1 フェルミ気体の性質

波数 \mathbf{k} を持つ粒子数に対応するフェルミ分布関数は次のように書ける。

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \quad (1.1.1)$$

ここで、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ であり、 μ は化学ポテンシャルである。このとき粒子数はスピン自由度を考慮して、

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = 2V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \quad (1.1.2)$$

である。この式は μ を T と (N/V) の関数として与える関係である。スピンあたりの状態密度は次のように求まる。

$$\rho(\epsilon) = \frac{4\pi \frac{dk}{(2\pi)^3} k^2}{d\epsilon} = \frac{\frac{1}{2\pi^2} k^2 dk}{\frac{\hbar^2 k}{m} dk} = \frac{mk}{2\pi^2 \hbar^2} \propto \sqrt{\epsilon} \quad (1.1.3)$$

基底状態 ($T = 0$) においては、

$$N = 2V \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk k^2 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (1.1.4)$$

であり、フェルミ波数 k_F は、粒子数密度 N/V を用いて、

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1.5)$$

と与えられる。フェルミエネルギー ϵ_F とそこでの状態密度 ρ_F はフェルミ波数 k_F を用いて $\epsilon_F \equiv \hbar^2 k_F^2 / (2m)$ 、 $\rho_F \equiv mk_F / (2\pi \hbar^2)$ となる。

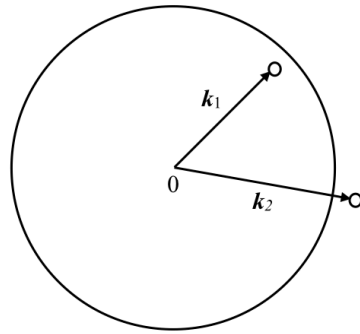


図 1.1.1 フェルミ球 (励起状態)

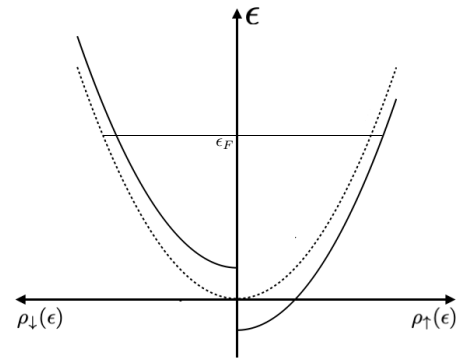


図 1.1.2 磁場により分裂した状態密度 (点線は磁場 0 の時の状態密度)

図 1.1.1 に示すような励起状態 ($k_B T \ll \epsilon_F$) において、励起エネルギーは次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{ex}} &= \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \\ &= \left(\frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right) + \left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \right) \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

一項目は粒子，二項目は正孔のエネルギーに対応している。どちらのエネルギーも正になることに注意したい。

物理量として先ず比熱を考える。有限温度のとき（しかし、充分低温領域での）、フェルミ分布関数は図 1.1.3 のようになる。フェルミ準位近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー幅以外の電子状態は $T = 0$ と同じである。電子はエネルギーを受け取って励起するため、比熱に寄与する状態の数は $\rho_F k_B T$ となる。したがって励起エネルギー $k_B T$ をかけて系のエネルギーを見積もると、

$$E \simeq k_B T (\rho_F k_B T) = (k_B T)^2 \rho_F \quad (1.1.7)$$

と表せる。これを温度 T で微分して比熱が求まる。ここで $k_B T \ll \epsilon_F$ より、化学ポテンシャルの温度変化 ($\propto T^2/\epsilon_F$) は非常に小さく無視できるものとした。数係数まで正しく計算すると比熱は次のように求まる。

$$C = \frac{2\pi^2}{3} \rho_F k_B^2 T \quad (1.1.8)$$

実験的には、比熱を求めることで状態密度を特定し、有効質量を求めることができる。

$$C = \frac{dE}{dT} \simeq \rho_F k_B^2 T \quad (1.1.9)$$

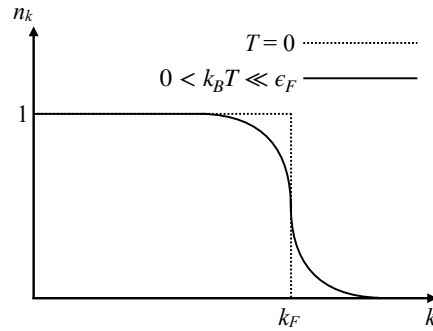


図 1.1.3 有限温度のフェルミ分布関数

次にスピン帯磁率について考える。磁気モーメントの大きさを μ_m とすると、各々のスピン磁気モーメントに対してエネルギーは、

$$\begin{cases} \epsilon_{\uparrow,k} = \epsilon_k - \mu_m H \\ \epsilon_{\downarrow,k} = \epsilon_k + \mu_m H \end{cases} \quad (1.1.10)$$

となる。磁場による化学ポテンシャルの変化 ($\propto H^2/\epsilon_F$) は無視する。状態密度は図 1.1.2 に示すようにスピン磁気モーメントの向きに依存して分裂する。 $T = 0$ において、磁化 M は磁化に寄与する粒子数 $\rho_F \mu_m H$ と磁気モーメント μ_m を用いて次のように見積もられる。

$$M \simeq \mu_m (\rho_F \mu_m H) = \mu_m^2 \rho_F H \quad (1.1.11)$$

したがって帯磁率 χ は、

$$\chi = \frac{dM}{dH} \simeq \mu_m^2 \rho_F \quad (1.1.12)$$

となり、 \uparrow と \downarrow の状態数の差を考えて数係数まで正しく計算すると、

$$\chi = 2\mu_m^2 \rho_F \quad (1.1.13)$$

となる。

ここまでは $k_B T \ll \epsilon_F$ の低温を扱ってきた。 $k_B T \gg \epsilon_F$ の高温では、エネルギー等分配則とスピン自由度から比熱を求めると、全粒子数 N を用いて、

$$E \simeq \frac{3}{2} N k_B T \times 2 = 3N k_B T \quad (1.1.14)$$

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N k_B \quad (1.1.15)$$

となり、デュロン-プティの法則を導くことができる。

帯磁率はキュリーの法則と一致し、次のようになる。

$$\chi \simeq \frac{\mu_m^2 N}{k_B T} \quad (1.1.16)$$

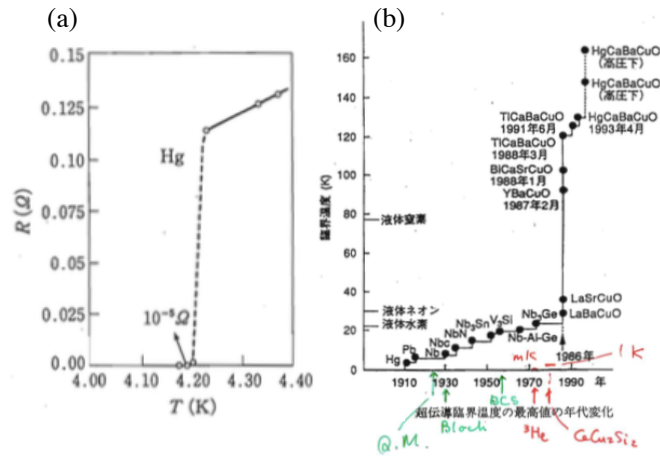


図 1.2.1 (a)1911 年に報告された Hg における超伝導
(b) 超伝導臨界温度の最高値の年代変化, および関連するエポックメイキングな出来事

$k_B T \gg \epsilon_F$ において局在スピン系に対して成立するキュリーの法則が成り立つことは次のように理解される. フェルミ温度 $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ に対応するド・ブロイ波長 λ_{T_F} は, $h/\lambda_{T_F} = \hbar k_F$ の関係に注意すると, フェルミ粒子間の平均粒子間距離 a を用いて,

$$\lambda_{T_F} = 2\pi \frac{1}{k_F} \simeq 2 \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq a \quad (1.1.17)$$

と表せる. すなわち, $T > T_F$ では, フェルミ粒子の平均熱ド・ブロイ波長 λ_T は $\lambda_T \simeq a$ より短くなるので, フェルミ粒子は波動的性質を失わない個別粒子 (局在粒子) の性質を持つことになる. そのため, キュリーの法則が成り立つことになる.

1.2 超伝導の歴史

超伝導は 1911 年に Hg で初めて発見された (臨界温度 $\approx 4.20\text{K}^{*1}$). その歴史は量子力学の完成 (1930 年頃) よりも古い. そして 1956 年には超伝導理論の金字塔である BCS 理論が誕生した. しかし, BCS 理論でもそのままでは扱えない超伝導 (重い電子系や銅酸化物高温超伝導体系など) が 1980 年代以降に数多く発見され, パラダイムシフトが起きた. 転移温度の年代変化を図 1.2.1 に示す. 今回はそれ以降の鉄系超伝導 (2000 年代), および硫化水素系 (2000 年代後半) の問題は扱わず, BCS 超伝導を中心に扱う.

*¹H.Kamerlingh Onnes, *Proc. Sciences. Koninklijke Akad. van Wetenschappen* (Amsterdam), **14**, 818 (1911).

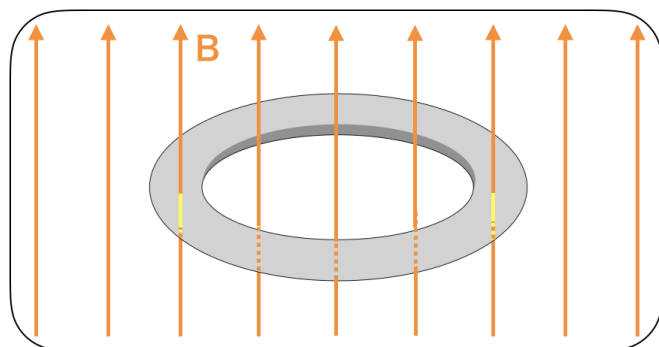
1.3 超伝導の概念 (永久電流について)

7

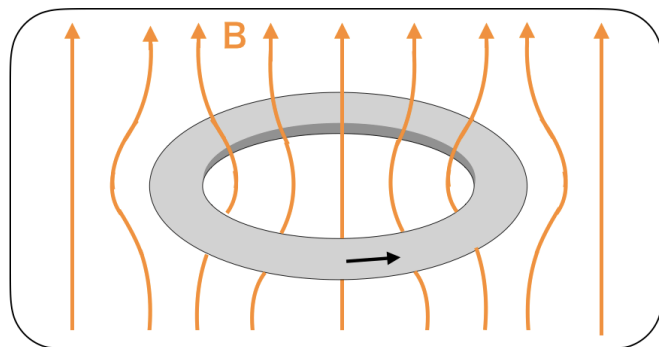
1.3 超伝導の概念 (永久電流について)

ドーナツリング型の金属を考慮する.

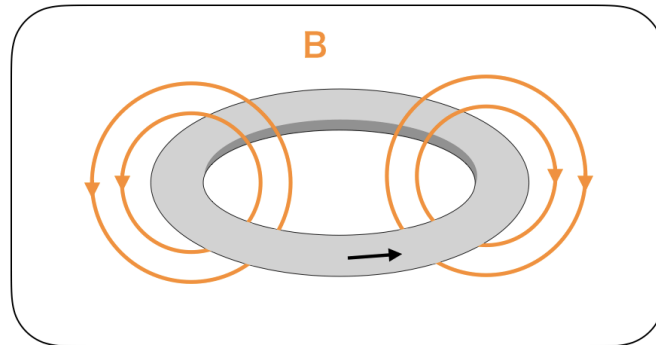
1. $T > T_c$ のとき, 外部磁場は物質内部に侵入する.



2. $T_c > T$ となるよう物質を冷却し, 超伝導体に転移させる. 温度を下げて超伝導転移させた後, 外部磁場をかける. このとき, 外部磁場は物質中を侵入できず, 物質を避けるように振る舞う. また, 外部磁場によって円電流が物質内部に生じる.



3. 外部磁場を静かに除去することで, 円電流は外部に物質を巻くように環状磁場をつくる.



4. 以上の過程によって、リング中に永久電流が生じる。

Pb のリングに誘導された電流は 2 年半の間、減衰を示さなかった (MIT の実験)。実際、この電流の緩和時間は約 10 万年だと報告されている*2。しかし、減衰は必ず生じる。例えば、棒状の金属を有限温度において水平を保ち一点で支えつづけていたら、いつの日にか棒は重力の影響で歪む。これは結晶中の転移線 (dislocation line) が移動することにより、結晶が微視的にずれることにより生じる現象である。永久電流も同様、量子化された磁束 $\Phi_0 = h/2e$ を運ぶ微視的な機構が存在し (2.9 参照)、我々が知覚し得ない大きなタイムスケールでは減衰するのである。

*2 J. File and R. G. Mills, Phys. Rev. Lett. **10**, 93 (1963).

第2章

超流動の動力学

この章では、巨視的に超流動現象を考える。その後、電子の超流動として超伝導を導入する。また超伝導体の電磁場応答を復習し、第1種超伝導体と第2種超伝導体の違いについても議論する。

2.1 縦応答と横応答*1

超伝導の議論に入る前に、一般の液体に対する超流動を取り扱い、その後荷電粒子の超流動として超伝導を与える。まず、液体が超流動状態であるための条件を考える。一方向に無限に長い容器に流体が詰まっており (図 2.1.1), 容器の壁が速度 \mathbf{u} で運動していると仮定する。流体の運動量 \mathbf{P} の平均値は壁の速度に対する線形応答として,

$$\langle \mathbf{P} \rangle = V \chi \mathbf{u} \quad (2.1.1)$$

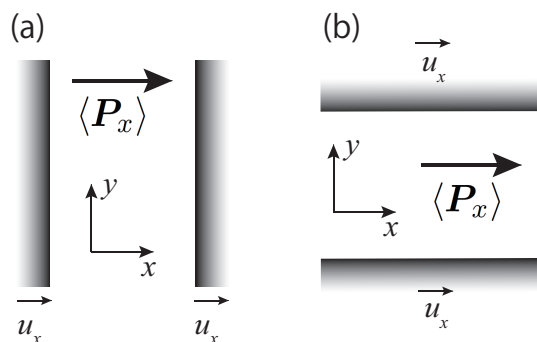


図 2.1.1 (a) 縦応答 (b) 横応答に対応する模式図

*1以下, 2.6節までの議論は, G. Baym, "The Microscopic Description of Superconductivity" ["Mathematical Methods in Solid State and Superconductivity" eds. R. C. Clark and G. H. Derrick, Springer, Boston MA, USA] の第3章 (pp 121-156) の内容を初等的に解説したものである。

で与えられる。 V は流体の体積である。応答の係数である χ はベクトル $\langle \mathbf{P} \rangle$, \mathbf{u} をつなぐテンソルであり感受率と呼ばれる。 χ には縦応答・横応答と呼ばれる2成分がある。まず縦応答を考える。容器の壁に垂直な方向に壁を運動させ、平行に追従する流体の運動量の平均をとる [図 2.1.1(a)]。流体を N 個の粒子からなると考えると、定常では流体の超・常流動にかかわらず全ての粒子が壁の運動についてゆく。この時全運動量の平均は、

$$\langle \mathbf{P}_x \rangle = Nm\mathbf{u}_x \quad (2.1.2)$$

である。また、この場合の χ を χ_{\parallel} と表すことにすると、

$$\chi_{\parallel} = \frac{mN}{V} \quad (2.1.3)$$

である。一方、壁を長手方向に動かし、それに平行に誘起される運動量の平均がどうなるかを考えてみる [横応答：図 2.1.1(b)]。常流動であれば定常状態で全ての粒子が壁の運動に追従する。しかし全粒子の中で $N_n (< N)$ 個の粒子が常流動状態にあるとすれば、これら以外の粒子は超流動のため摩擦を受けず、壁から運動量を与えられることはない。したがって、全運動量の平均は常流動粒子数を用いて、

$$\langle \mathbf{P}_x \rangle = N_n m\mathbf{u}_x \quad (2.1.4)$$

とかける。また、この場合の χ を χ_{\perp} と表すことにすると、

$$\chi_{\perp} = \frac{mN_n}{V} \quad (2.1.5)$$

である。ここで、超流動状態が実現しているならば、少なくとも常流動粒子の個数は全粒子の個数を下回るので、

$$N_n < N \quad (2.1.6)$$

が成り立ち、この条件は χ を用いて、

$$\chi_{\perp} < \chi_{\parallel} \quad (2.1.7)$$

と表すことができる。

2.2 熱浴が運動するときの熱平衡分布

超流動が発現する条件を、壁の運動による流体中に生じる励起を考えることにより調べる。そのために、系のハミルトニアンを考える。先ほど横応答を見たセットアップを考え、今度は壁(熱浴)が速度 \mathbf{u} で長手方向に運動しているものとする。 N 個の粒子が、粒子間および壁との相互作用を受ける時、ハミルトニアンは時間 t に依存し、

2.2 熱浴が運動するときの熱平衡分布

11

$$H(t) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N V_B(\mathbf{r}_i - \mathbf{u}t) \quad (2.2.1)$$

と表される。時間に依存するポテンシャル $V_B(\mathbf{r}_i - \mathbf{u}t)$ は、凹凸のある壁が運動し、粒子に衝突して散乱させる様子を想像するとよい。この項のためシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(t)\Psi \quad (2.2.2)$$

は非定常になる。この方程式を解くには、壁とともに速度 \mathbf{u} で運動する座標系に移れば良い。この変換により位置 \mathbf{r} , 運動量 \mathbf{p} は,

$$\begin{cases} U(t)\mathbf{r}_j U^{-1}(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}t \\ U(t)\mathbf{p}_j U^{-1}(t) = \mathbf{p}_j \end{cases} \quad (2.2.3)$$

と変換される。ここで $U(t) = \exp\left[i \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{u}t}{\hbar}\right]$ である。この変換をハミルトニアンにも施すと,

$$\tilde{H} \equiv U(t)H U^{-1}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N V_B(\mathbf{r}_i) \quad (2.2.4)$$

となる。結果を見ると、ハミルトニアンは時間を露に含まず、定常状態を表していることがわかる。

次に、この運動系におけるシュレディンガー方程式を導く。静止系のシュレディンガー方程式 (2.2.2) の左から $U(t)$ を作用させると,

$$U(t)i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = U(t)H(t)U^{-1}(t)U(t)\Psi \equiv \tilde{H}\tilde{\Psi} \quad (2.2.5)$$

を得る ($\tilde{\Psi} \equiv U(\mathbf{u}t)\Psi$)。さらに左辺を変形する。

$$\begin{aligned} U(t)i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [U(t)\Psi] - i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} \Psi \\ &= i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} + \hbar \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{u}}{\hbar} U(t)\Psi \\ &= \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \right] \tilde{\Psi}. \end{aligned}$$

したがって、壁とともに運動する座標系のシュレディンガー方程式は,

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \left(\tilde{H} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{P} \right) \tilde{\Psi} \quad (2.2.6)$$

であることが分かる。ここで、 $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ は静止系での全運動量である。この結果から、熱浴が速度 \mathbf{u} で運動する場合の統計密度演算子 ρ_{eq} は,

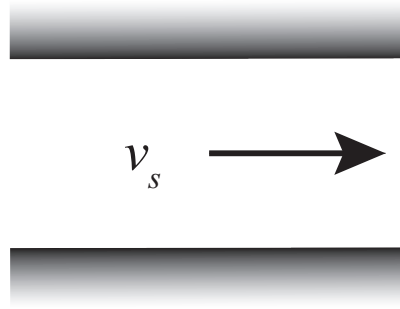


図 2.3.1 一様な超流動流体

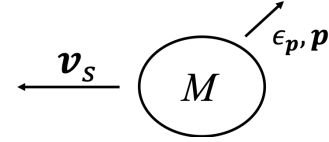


図 2.3.2 流体から見た壁の運動と素励起

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta(H-\mathbf{u}\cdot\mathbf{P})}}{\text{Tr}[e^{-\beta(H-\mathbf{u}\cdot\mathbf{P})}]} \quad (2.2.7)$$

であることが分かる．以上の議論は，ランダウ-リフシツ「統計物理学」§67 でガリレイの相対性原理に基づいて示されていることの微視的な導出と位置づけることができる．*2

2.3 ランダウの判定条件

超流動状態が持続可能であるかの判定条件を与えるために，壁の運動により流体中に生じる励起に注目し，超流動流が減衰するための必要条件を考える．図 2.3.1 に示す速度 v_s の一様な超流動を，同じく速度 v_s で動く座標系から観測すると，流体と壁との相互作用により運動量に変化し，これが素励起を与える．基底状態と励起状態のエネルギーおよび運動量を表 2.3.1 に与える．

流体上の座標系では壁を大きな質量 M を持つ物体とみなし，素励起を壁の運動量変化として表すことができる (図 2.3.2)．励起が存在する場合，励起の前後で次のエネルギー保存および運動量保存が成り立つとする．

エネルギー保存:

$$E_0 + \frac{M}{2}v_s^2 = E_0 + \epsilon_p + \frac{M}{2}v_s'^2 \quad (2.3.1)$$

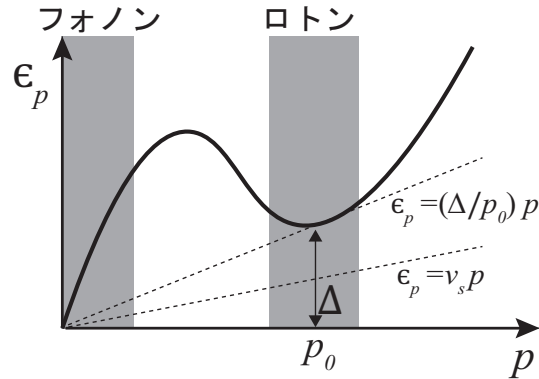
表 2.3.1 基底状態および素励起のエネルギーと運動量

	エネルギー	運動量
基底状態	E_0	0
励起状態	$E_0 + \epsilon_p$	p

*2 同様の議論により，熱浴が角速度 Ω で回転する時の統計密度演算子は式 (2.2.7) において $\mathbf{u}\cdot\mathbf{P} \rightarrow \Omega\cdot\mathbf{L}$ と改めればよい． \mathbf{L} は静止系の全角運動量である．詳しくは，K. Miyake and T. Usui, Prog. Theor. Phys. **64**, 1119 (1980) 参照．

2.3 ランダウの判定条件

13

図 2.3.3 超流動ヘリウム ^4He のエネルギー分散

運動量保存:

$$-M\mathbf{v}_s = -M\mathbf{v}'_s + \mathbf{p} \quad (2.3.2)$$

 M の大きい極限で, 上記 2 式から,

$$\epsilon_{\mathbf{p}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_s = 0 \quad (2.3.3)$$

を得る. これは励起が存在するための必要条件であるから, $\epsilon_{\mathbf{p}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_s > 0$ があらゆる素励起に対して成り立てば, 励起は生じないと言える. 励起が生じなければ流体 (流体から見れば壁) は運動量を失わず, 流体および壁の速度は変化しない. すなわちこれが超流動が安定に存在する条件である. (ランダウの判定条件)

この判定条件は素励起のエネルギー分散に適用すると図式的に理解することができる. 超流動ヘリウム ^4He の素励起分散は図 2.3.3 に示す通りである. 運動量の低い領域ではフォノンによる線形な分散が見られるが, 粒子間距離の逆程度程度の波数領域にロトンと呼ばれる励起が存在する. この励起過程によって分散は極小値を持つが, 原点を通る直線 $\epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_s$ の傾き v_s が Δ/p_0 より小さければ, 全ての運動量において $\epsilon_{\mathbf{p}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_s > 0$ が成立し, ランダウの判定条件から超流動が安定して存在することがわかる.*³

自由フェルミ気体が超流動にならないことも同様に示すことができる. この場合の励起は粒子-空孔のペアで現れ (図 2.3.4(a)), それぞれの分散はフェルミ波数 k_F を用いて,

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2}{2m} - \frac{k_F^2}{2m} = \frac{p(p + 2k_F \cos\theta)}{2m} \quad (2.3.4)$$

と書かれる. スペクトルは粒子と正孔の運動量が成す角によって連続的に変化し, これらを図示すると図 2.3.4(b) のようになる. これは ^4He の例とは異なり, 原点から引いた直線の下方に常に素励起のエネルギーが存在する. したがって, ランダウの判定条件によれば安定した超流動は存在しないことになる.

*³ただし, これらの素励起以外にも, 容器の形状によっては, 渦糸対や渦糸リングなどの素励起が可能であり, 超流動の臨界速度 v_{sc} はこれらの効果によって決まる.

2.4 自由フェルミ気体の場合

実際に素励起の描像に基づいて、自由フェルミ気体の χ_{\perp} を求めてみる。ハミルトニアンは先ほどと同様であるが、素励起がフェルミ分布に基づくと仮定する。フェルミ分布関数を $n_{p,\sigma}$ と書くと、

$$\langle \tilde{H} - \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} \rangle = E_0 + \sum_{p,\sigma} (\epsilon_p - \mathbf{p} \cdot \mathbf{u}) n_{p,\sigma} \quad (2.4.1)$$

と書ける。ここで、 E_0 は基底状態のエネルギーを表す。速度方向に誘起される運動量の平均値は式 (2.4.1) から次のように計算され、横応答の感受率も同様に求まる。

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle &= \sum_{p,\sigma} \frac{p_x}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu - \mathbf{p} \cdot \mathbf{u})} + 1} \\ &\simeq \sum_{p,\sigma} p_x (-\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}) \frac{\partial}{\partial \epsilon_p} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} \\ &= \frac{1}{3} \sum_{p,\sigma} p^2 \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_p} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} \right] u_x \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

となる。したがって、(2.1.4), (2.1.5) の関係により、

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{3V} \sum_{p,\sigma} p^2 \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_p} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} \right] \quad (2.4.3)$$

となることが分かる。この p -積分は次のように実行することができる。 $\xi_p \equiv (\epsilon_p - \mu)$ を導入すると、

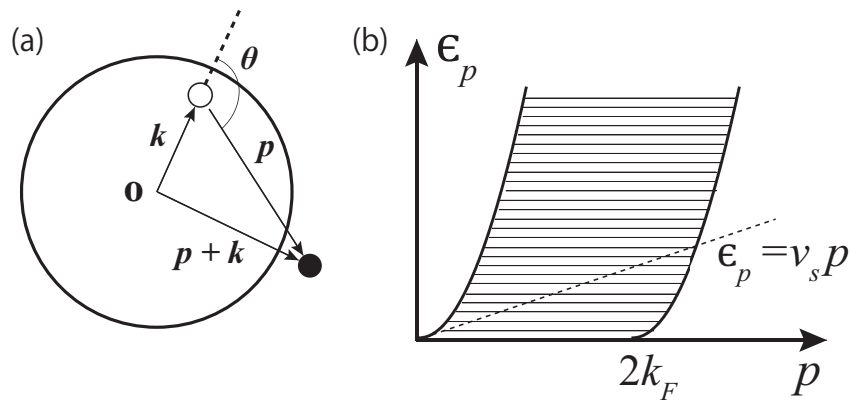


図 2.3.4 (a) フェルミ球とフェルミ粒子の励起 (b) 素励起の分散

$$\begin{aligned}
\chi_{\perp} &= \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} p^2 \left(-\frac{\partial}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} \frac{1}{e^{\beta \xi_{\mathbf{p}}} + 1} \right) \\
&= \frac{2}{3V} \sum_{\mathbf{p}} p^2 \left(-\frac{\partial}{\partial \xi_{\mathbf{p}}} \frac{1}{e^{\beta \xi_{\mathbf{p}}} + 1} \right) \\
&\simeq \frac{2N_F p_F^2}{3} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left(-\frac{\partial}{\partial \xi} \right) \frac{1}{e^{\beta \xi} + 1} \\
&= \frac{2N_F p_F^2}{3} = m \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} = n \frac{N}{V} = \chi_{\parallel}
\end{aligned} \tag{2.4.4}$$

したがって、式 (2.1.7) より自由フェルミ気体は超流動の性質は示さないことがわかる。

2.5 格子系の場合

仮想的に流体中に格子が張り巡らされていて、格子の速度 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ が空間的に緩やかに変化する状況を考える。運動量密度 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ も空間的に変化する。 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ の $\alpha (= x, y, z)$ 成分は量子力学的演算子として次のように定義される。

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [p_{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) p_{i\alpha}] \tag{2.5.1}$$

ここで、 $p_{i\alpha} \equiv -i\hbar \partial / \partial r_{i\alpha}$ は運動量である。運動量密度演算子を式 (2.5.1) で定義することで、連続の方程式 $\partial n / \partial t + \nabla \cdot (\mathbf{P} / m) = 0$ がハイゼンベルグの運動方程式（量子力学的演算子の関係）として成り立つことを示せる。 n は粒子数密度演算子であり、 $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ と定義される。 $P_{\alpha}(\mathbf{k})$ のフーリエ成分による表示は次のようになる。

$$P_{\alpha}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} P_{\alpha}(\mathbf{r}) \tag{2.5.2}$$

同様に速度 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ についてもフーリエ成分を導入できる。

$$u_{\beta}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\beta}(\mathbf{r}) \tag{2.5.3}$$

これにより $\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}$ は、

$$\int d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}(-\mathbf{k}) \tag{2.5.4}$$

の形に一般化できる。 \mathbf{P} は \mathbf{u} に関して線形の範囲で次の形に表せる。

$$\langle P_{\alpha}(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta}(\mathbf{k}) \tag{2.5.5}$$

ここで, $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ は対称テンソルであり, 系が等方的である場合を考えると一般的に次の形で書き表せる.

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= a\delta_{\alpha\beta} + b\frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2} \\ &\equiv \chi_{\parallel}(|\mathbf{k}|)\frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2} + \chi_{\perp}(|\mathbf{k}|)\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{k^2}\right)\end{aligned}\quad (2.5.6)$$

ここで, u の変化が一様な極限, つまり $\mathbf{k} \rightarrow 0$ において, 式 (2.5.6) の $\chi_{\parallel}(|\mathbf{k}|)$ および $\chi_{\perp}(|\mathbf{k}|)$ は式 (2.1.3) の χ_{\parallel} と式 (2.1.5) の χ_{\perp} に等しくなる. 例えば, $k_z \equiv 0$ と固定したときの図 2.1.1(b) のような状況を考える. この場合 x 方向に空間が一様なため, 先に $k_x \rightarrow 0$ の極限を取った後, $k_y \rightarrow 0$ の極限を取る. 式 (2.5.5) および式 (2.5.6) において $\alpha = \beta = x$ とおくと次のようになる.

$$\begin{aligned}\langle P_x(\mathbf{k}) \rangle &= \chi_{xx}u_x(\mathbf{k}) \\ &= \lim_{k_y \rightarrow 0} \lim_{k_x \rightarrow 0} \left[\chi_{\parallel}(|\mathbf{k}|)\frac{k_x^2}{k^2} + \chi_{\perp}(|\mathbf{k}|)\left(1 - \frac{k_x^2}{k^2}\right) \right] u_x(\mathbf{k}) \\ &= \chi_{\perp}(0)u_x\end{aligned}\quad (2.5.7)$$

極限を取る順番には注意が必要である. 横応答を考える場合には $k_x \rightarrow 0$ を先に行い, 図 2.1.1(a) のような縦応答を考える場合には $k_y \rightarrow 0$ を先に行う必要がある. すなわち,

$$\begin{aligned}\langle P_x(\mathbf{k}) \rangle &= \chi_{xx}u_x(\mathbf{k}) \\ &= \lim_{k_x \rightarrow 0} \lim_{k_y \rightarrow 0} \left[\chi_{\parallel}(|\mathbf{k}|)\frac{k_x^2}{k^2} + \chi_{\perp}(|\mathbf{k}|)\left(1 - \frac{k_x^2}{k^2}\right) \right] u_x(\mathbf{k}) \\ &= \chi_{\parallel}(0)u_x\end{aligned}\quad (2.5.8)$$

となる.

2.6 磁場の効果：ベクトルポテンシャルと超伝導電流

磁場と超伝導電流の関係を考えるため, ベクトルポテンシャルの効果を次のように取り込む. 運動量演算子はベクトルポテンシャルの影響を受けて,

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\quad (2.6.1)$$

と変更される. $q = -e (< 0)$ は電子の電荷を表す. ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の線形応答を考える範囲では, 運動量 \mathbf{p}_i の変化に伴いハミルトニアン H は,

$$H \rightarrow H - \frac{q}{m} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i] + O(A^2)\quad (2.6.2)$$

2.6 磁場の効果：ベクトルポテンシャルと超伝導電流

17

と近似できる．次のように運動量密度演算子 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ [式 (2.5.1)] を用いた表現を導入する．すなわち，

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{q}{m} \sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i] \\ &= \frac{q}{m} \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{q}{m} \int d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

よってハミルトニアン H は，

$$\begin{aligned} H &\rightarrow H - \frac{q}{m} \int d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ &= H - \frac{q}{m} \int d\mathbf{k} \mathbf{P}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}(-\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

と表すことができる．これらの結果より，式 (2.5.4) と式 (2.6.3) の第二項目を比較すると， $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ が磁場のある系では，

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{q}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.6.4)$$

と変換されることがわかる．

超伝導状態で流れる電流を調べるため，電流密度演算子を，

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}) &\equiv \frac{q}{m} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{ [\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) [\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)] \} \\ &= \frac{q}{m} \mathbf{P}(\mathbf{r}) - \frac{q^2}{m} n(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.6.5)$$

と表す．ここで，粒子 i の速度演算子は $\mathbf{v}_i = [\mathbf{p}_i - q\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]/m$ であることを用いた．この電流密度演算子 $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ について，磁場中のハミルトニアンを用いて線形応答を求めると，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}) \rangle &= \frac{q^2}{m^2} \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) A_{\beta}(\mathbf{k}) - \frac{q^2 n}{m} A_{\alpha}(\mathbf{k}) \\ &= \frac{q^2}{m^2} \sum_{\beta} \left[\chi_{\parallel}(\mathbf{k}) \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} + \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \right) \chi_{\perp}(\mathbf{k}) \right] A_{\beta}(\mathbf{k}) - \frac{q^2 n}{m} A_{\alpha}(\mathbf{k}) \\ &= -\frac{q^2}{m^2} \left[n - \frac{\chi_{\perp}(\mathbf{k})}{m} \right] \left(\sum_{\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \right) A_{\beta}(\mathbf{k}) \right) \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

という結果が得られる．ここで， $\chi_{\parallel}(\mathbf{k}) = m \frac{N}{V} = mn$ [式 (2.4.4)] の関係を用いた．ベクトルポテンシャルの横成分 A_{β} と電流密度の関係を示す式 (2.6.6) は，次節のロンドン-ピパードの関係 [式 (2.7.1)] と同じ構造をもつ．この結果は超伝導の描像と超流動の描像が同質であることを示している．電流 \mathbf{j} が格子中を流れる系は，その電流 \mathbf{j} を座標の基準にすることで周囲の格子が動く系に置き換えられる．超流動の議論との対比により得られる超伝導電流の描像は，格子により流れが阻害されず一定の速度で流れる電流である．

2.7 マイスナー効果

超伝導状態では、電気抵抗がゼロとなる以外にマイスナー効果が発生する。式 (2.6.6) を実空間表示にすると、次のように近似できる。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{3n_s q^2}{4\pi m \xi_0} \int d\mathbf{r}' e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\xi_0} \times \frac{[(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}')] \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^4} \quad (2.7.1)$$

ここで、 $n_s \equiv n - \chi_\perp(0)/m$ は超伝導粒子数密度、 \mathbf{A}_\perp はベクトルポテンシャルの横成分 ($\text{div} \mathbf{A}_\perp = 0$) である。また、 ξ_0 はクーパー対のサイズであり、コヒーレンス長と呼ばれ、超伝導の相関が及ぶ距離を示す。式 (2.7.1) は、磁場の空間変化のスケールが ξ_0 と比べゆっくりしているとき、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{-n_s q^2}{m} \mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}) \quad (2.7.2)$$

と近似できる。これがロンドン方程式である。式 (2.7.2) とアンペールの法則、

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (2.7.3)$$

を組み合わせると、磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ は次の関係を満たす。

$$\nabla^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2.7.4)$$

ここで、 $\lambda_L \equiv \sqrt{m/\mu_0 n_s q^2}$ はロンドンの磁場侵入長であり、磁場の空間変化のスケールを与える。図 2.7.1 のように超伝導体の外側 ($x < 0$) に z 方向の磁場があるとき、超伝導体内部 ($x > 0$) の磁場分布 $H_z(x)$ は式 (2.7.3) から、

$$H_z(x) = H_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (2.7.5)$$

となる。ここで、 H_0 は真空中の磁場 z 成分である。式 (2.7.5) から、磁場は超伝導体の表面から λ_L 程度の距離までしか侵入できないことがわかる。 λ_L の値は金属の種類により異なるが、十分低温では $1 \mu\text{m}$ 以下である。よって巨視的なスケールでは、十分に弱い磁場は超伝導体から排除される。これをマイスナー効果と呼ぶ。凹んだ超伝導体の上部で磁石が浮く現象はこのマイスナー効果によるものである。この議論は、 $\lambda_L \gg \xi_0$ の場合に成り立ち、逆の極限 $\lambda_L \ll \xi_0$ では、式 (2.7.1) と式 (2.7.3) より得られる非局所的方程式を数値的に解くことにより磁場侵入長 $\lambda \simeq 0.79\lambda_L (\xi_0/\lambda_L)^{1/3}$ が得られている*4。 $\lambda_L < \xi_0$ となる系を第1種超伝導体、 $\lambda_L > \xi_0$ となる系を第2種超伝導体とよび区別する。

*4 中嶋貞雄「超伝導入門」(培風館) 6-9 節に導出の概略が議論されている。

2.8 熱力学的臨界磁場

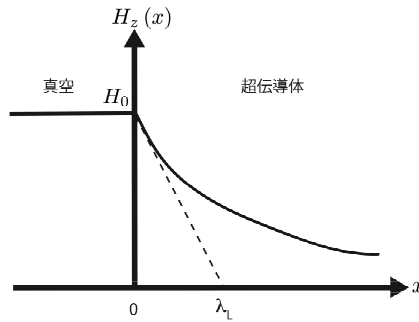


図 2.7.1 超伝導体表面に磁場が侵入する様子

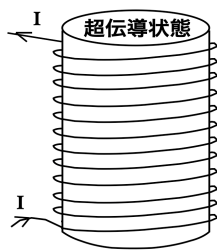


図 2.8.1 超伝導体にコイルを巻いた系

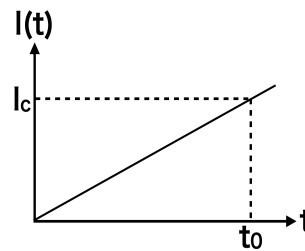


図 2.8.2 コイルに流れる電流の時間変化

2.8 熱力学的臨界磁場

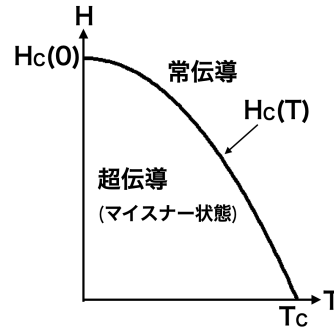
マイスナー効果により、弱い磁場は(マクロなスケールで見ると)超伝導体の内部から排除される。磁場 H を大きくして熱力学的臨界磁場 ($H = H_c$) に達すると、超伝導状態を壊して磁場が一様に侵入する。超伝導状態および常伝導状態のヘルムホルツの自由エネルギーを F_s, F_n と書くと、

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = F_n - F_s \tag{2.8.1}$$

の関係にある。

式 (2.8.1) の意味は、単位体積を持つ十分に長い円筒状の超伝導体の周りにコイルを巻いた系 (図 2.8.1) で、図 2.8.2 のようにコイルの電流 I を徐々に増して(超伝導体がないとした時の) 磁場が H_c に達する場合を考察することで理解できる。超伝導体に磁場が侵入する時の自由エネルギーは、円筒内部が常伝導状態にあり磁場が一様に侵入している状態のそれに等しい。磁場の侵入に要する仕事 W_p は、その時刻 t_0 の前後でコイルの電流が一定値 I_c に保たれていることと、コイル内部の磁束 Φ は $t = t_0$ において 0 から LI_c に不連続に増大する、すなわち、誘導起電力は $\frac{d\Phi(t)}{dt} = LI_c\delta(t - t_0)$ となることを考慮すると、

$$W_p = \int_{t_0-\delta t}^{t_0+\delta t} dt \frac{d\Phi}{dt} I(t) = LI_c^2 = \frac{H_c^2}{4\pi} \tag{2.8.2}$$

図 2.8.3 熱力学的臨界磁場 H_c の温度依存性

と評価できる．ここで， $\delta t (> 0)$ は微小時間， L はコイルの自己インダクタンス， Φ はコイルを貫く磁束， I は電流であり，関係 $\Phi = LI$ および， $LI^2/2 = H^2/8\pi$ を用いた．

磁場のエネルギーは， $\Phi(t) = LI(t)$ より，

$$\frac{1}{2}LI^2 = \frac{H^2}{8\pi} \quad (2.8.3)$$

である．したがって，自由エネルギーのバランスは，

$$F_s + \frac{H_c^2}{4\pi} = F_n + \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (2.8.4)$$

と求まる．よって，式 (2.8.1) が成り立つ．

熱力学的臨界磁場 H_c はおよそ図 2.8.3 のような関数形で記述できる．

$$H_c(T) \simeq H_c(0) \left[1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right] \quad (2.8.5)$$

このとき， $T = T_c$ での比熱のとびは，

$$C = T \frac{dS}{dT} = -T \frac{d^2 F}{dT^2} \quad (2.8.6)$$

であるから，

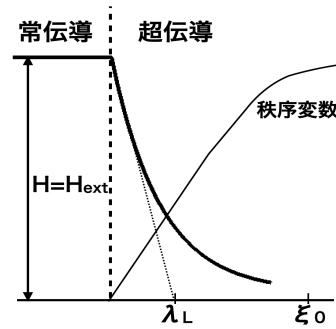
$$\begin{aligned} C_s - C_n &= T \frac{d^2}{dT^2} (F_n - F_s) \\ &= T \frac{d^2}{dT^2} \left(\frac{H_c^2}{8\pi} \right) \\ &= T \frac{d}{dT} \left(\frac{H_c}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial T} \right) \\ &= \frac{T}{4\pi} \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \end{aligned}$$

で与えられる． $T \rightarrow T_c$ ($H_c \rightarrow 0$) の極限をとって，

$$C_s(T_c) - C_n(T_c) = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2_{T=T_c} \quad (2.8.7)$$

2.9 磁場中の超伝導体

21

図 2.9.1 第1種超伝導体の ξ_0 と λ_L の関係

と求まる.

超伝導状態と常伝導状態の境界での潜熱は次のように与えられる.

$$\begin{aligned}
 T_c[S_c(T_c) - S_n(T_c)] &= T_c \left. \frac{d}{dT} (F_n - F_s) \right|_{T=T_c(H)} \\
 &= T_c \left. \frac{d}{dT} \left(\frac{H_c^2}{8\pi} \right) \right|_{T=T_c(H)} \\
 &= \frac{T_c}{4\pi} H_c \left. \left(\frac{dH_c}{dT} \right) \right|_{T=T_c(H)} \quad (2.8.8)
 \end{aligned}$$

すなわち, $H = 0$ での相転移は潜熱なしの第2種であり, $H \neq 0$ でのそれは潜熱を伴う第1種相転移であることが分かる. ただし, この結論は超伝導 - 常伝導転移が空間的に一様性を保ったまま起きることを前提としていることに注意する必要がある(次節参照).

2.9 磁場中の超伝導体

超伝導体は第1種と第2種超伝導体に分けられる. 前節は, 第1種超伝導体に関するものであった. 第1種と第2種超伝導体は, クーパーペアの広がりを表すパラメータ ξ_0 と磁場侵入長 λ_L を用いて次のように特徴付けられる.

$$\begin{aligned}
 \text{第1種超伝導体} &\leftrightarrow \xi_0 > \lambda_L \\
 \text{第2種超伝導体} &\leftrightarrow \xi_0 < \lambda_L
 \end{aligned}$$

第1種と第2種超伝導体では, ともにある磁場の大きさよりも大きい磁場領域で完全に超伝導状態は壊れる. 第1種の場合の臨界磁場を熱力学的臨界磁場といい(前節参照), 第2種の場合の臨界磁場を上部臨界磁場という. 第1種と第2種超伝導体では, それぞれその磁場よりも小さい磁場領域で振る舞いが異なる. 第1種と第2種超伝導体それぞれについて, 超伝導状態が壊れる前の磁場領域における常伝導状態と超伝導状態の境界の様子を説明する.

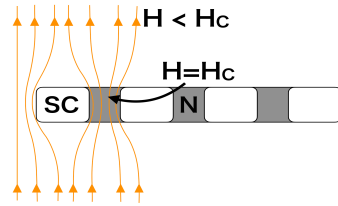


図 2.9.2 第1種超伝導体に磁場が侵入する様子1 SC, N はそれぞれ超伝導状態, 常伝導状態を表す.

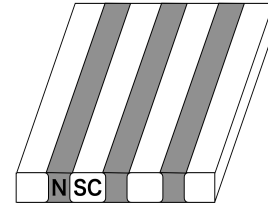


図 2.9.3 第1種超伝導体に磁場が侵入する様子2 SC, N はそれぞれ超伝導状態, 常伝導状態を表す.

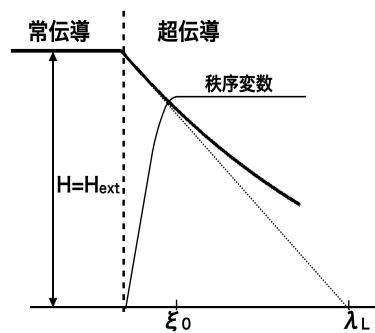


図 2.9.4 第2種超伝導体の xi_0 と lambda_L の関係

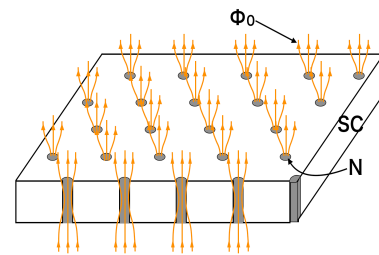


図 2.9.5 第2種超伝導体に磁場が侵入する様子 SC, N はそれぞれ超伝導状態, 常伝導状態を表す.

まず第1種超伝導体の単位面積あたりの境界を作る自由エネルギー G_b は,

$$G_b \approx \frac{H_c^2}{8\pi} \xi_0 - \frac{H^2}{8\pi} \lambda_L > 0 \tag{2.9.1}$$

である. 第1項は超伝導が壊れることによるエネルギーの損失を表し, 第2項は磁場が侵入することによるエネルギーの利得を表す. 第1種超伝導体では $\xi_0 > \lambda_L$ なので G_b は正である. よって, 第1種超伝導体は境界を作るとエネルギーの損失になる. これは第1種超伝導体は境界を作りにくいことを表し, 図 2.9.1 において, 超伝導相で秩序変数が緩やかに増大することと対応する.

第1種超伝導体に磁場が侵入する様子が図 2.9.2 と図 2.9.3 である. 第1種超伝導体は超伝導状態と常伝導状態の境界を作りにくいので, まとまって現れる. 超伝導状態と常伝導状態はほぼ等間隔に分布する. 磁場が大きくなると常伝導状態の割合が増えて, 熱力学的臨界磁場 H_c で系全体が常伝導状態になる.

第2種超伝導体の単位体積あたりの境界を作る自由エネルギー G_b は, 式 (2.9.1) と同じ

$$G_b \approx \frac{H_c^2}{8\pi} \xi_0 - \frac{H^2}{8\pi} \lambda_L$$

であり,

$$H > \sqrt{\frac{\xi_0}{\lambda_L}} H_c \text{ のとき } G_b < 0$$

2.9 磁場中の超伝導体

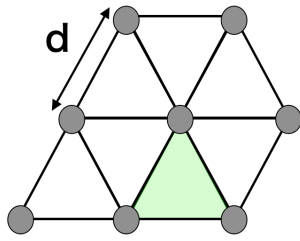


図 2.9.6 渦糸の並び方

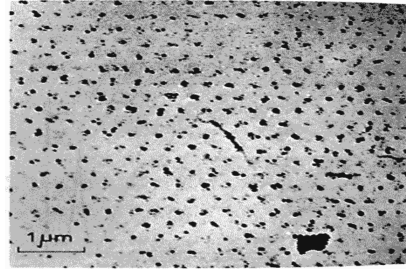


図 2.9.7 渦糸の実像^{*5}

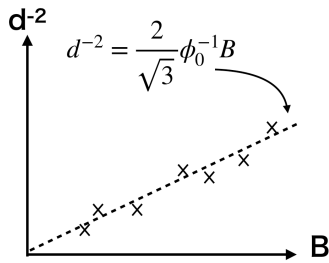


図 2.9.8 d^{-2} と B の関係

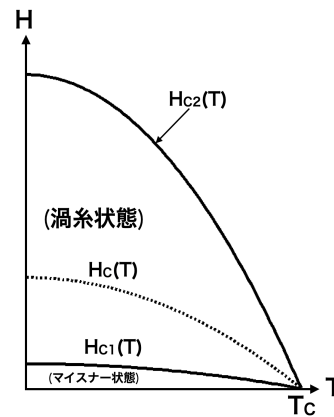


図 2.9.9 第 2 種超伝導体の H-T 図

となり、 $H > \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\lambda_L}} H_c$ であれば第 2 種超伝導体は境界を作るとエネルギーの利得になる。これは第 2 種超伝導体は境界を作りやすいことを表し、図 2.9.4 において、超伝導相で秩序変数が急に増大することと対応する。

第 2 種超伝導体に磁場が侵入する様子が図 2.9.5 に示される。第 2 種超伝導体は超伝導状態と常伝導状態の境界を作りやすいので、第 1 種超伝導体のように常伝導状態がまとまって現れず、至る所に狭い常伝導状態の領域ができる。この至る所にできた常伝導状態を渦糸という。各渦糸を貫く磁束は量子化されている。図 2.9.5 は多数の渦糸ができていく様子を表す。この量子化された磁束つまり、1 渦糸あたりの磁束 Φ_0 は

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}$$

である。分母の 2 は超伝導状態はクーパ対凝縮という一種の 2 粒子状態が巨視的な数の電子により占拠されていることの直接的証拠を与えている (3 章参照)。

各渦糸は図 2.9.6 のように三角格子状に配列する。2 つの渦糸間の距離を d とする。このとき、図 2.9.6 の緑の三角形の面積は $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} d^2$ であり、緑の三角形に含まれる磁束は $\frac{1}{2} \Phi_0$

^{*5}H. Essman and U. Trauble, Phys. Lett. A **24**, 526 (1967).

なので磁束密度 B は,

$$B = \frac{\Phi_0}{\frac{\sqrt{3}}{2}d^2}$$

である．実際に実験において，各渦糸は図 2.9.7 のように三角格子状に配列し， B と d^{-2} の関係は図 2.9.8 のように線形になる． d^{-2} - B の傾きから Φ_0 を実験的に決定できる．

第2種超伝導体の H - T 相図は図 2.9.9 のようになる．第1種超伝導体とは異なり，臨界磁場は下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の2種類がある． $H < H_{c1}$ の領域はマイスナー状態であり， $H > H_{c1}$ になると超伝導体内部に図 2.9.5 のように，磁束が入り込み始めて渦糸状態になる． H_{c2} は，三角格子状に配列していた渦糸同士の間隔 d が小さくなり，最終的に全ての領域が渦糸で満たされる磁場である．下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の関係は次のようになる．

$$H_{c1}(T) = \frac{\pi\xi}{\sqrt{24}\lambda_L} \ln \frac{\lambda_L}{\xi} H_c(T) \quad (2.9.2)$$

$$H_{c2}(T) = \sqrt{2} \frac{\lambda_L}{\xi} H_c(T) \quad (2.9.3)$$

つまり，次の関係が成り立つ．

$$H_{c1}(T)H_{c2}(T) \simeq 0.91 \ln \frac{\lambda_L}{\xi} H_c(T)^2$$

このあたりの詳しい説明は，ド・ジェンヌの超伝導の教科書*6に譲る．

*6P. G. De Gennes, Superconductivity of metals and alloys (Advanced Books Classics, 1999).

2.10 演習問題 1

(1) 理想ボース気体は $T \leq T_0$ においてボース凝縮を起こし、運動量 \mathbf{p} をもつボース気体の分布関数 $n(\mathbf{p})$ は、

$$n(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1}$$

で与えられる ($\beta \equiv 1/k_B T$, $k_B = 1$ の単位系を用いる). すなわち、理想ボース粒子の分布関数

$$n(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1}$$

において、化学ポテンシャル μ がゼロとなっている. この分布関数を用いて、熱浴 (壁) が x 方向に速度 u_x で動いている場合の $\langle \mathbf{P}_x \rangle$ を求めると、

$$\langle \mathbf{P}_x \rangle = \sum_{\mathbf{p}} p_x \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\mu})} - 1} \simeq V \chi_{\perp} u_x + \mathcal{O}(u_x^2)$$

である.

ここで χ_{\perp} は、

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{p}} p^2 \left[-\frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}} \left(\frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} \right) \right]$$

で与えられる. この \mathbf{p} 積分を実行して、 $\chi_{\perp}(T)$ は $T^{3/2}$ に比例することを示しなさい. すなわち、 $\chi_{\perp}(T)$ は $T \rightarrow 0$ でゼロに近づく.

(2) 理想ボース粒子のエネルギー分散 $\epsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ はランダウの条件を満たさないの
で. 超流動は示さないはずなのに、(1) の結果は、

$$\frac{\langle \mathbf{P}_x \rangle}{u_x} < mN$$

となって超流動することになっている. このパラドックスが生じた原因を考察しなさい.

2.11 演習問題1 解答

(1)

$$\langle P_x \rangle = \sum_{\mathbf{p}} p_x \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\mu})} - 1} \simeq V \chi_{\perp} u_x + \mathcal{O}(u_x^2)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{p}} p^2 \left[-\frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}} \left(\frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} \right) \right]$$

である.

ボース凝縮が起きるとき, $T < T_0 \Rightarrow \mu = 0$ よりボース気体の分布関数は,

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} - 1}$$

となることと $\epsilon_{\mathbf{p}} = p^2/2m$ に注意して,

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} &= \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{p}} p^2 \left[-\frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}} \left(\frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} \right) \right] \\ &= \frac{1}{3V} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} dp p^4 \left[-\frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{p}}} \left(\frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} - 1} \right) \right] \\ &= \frac{1}{6\pi^2} (2m)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \right) \\ &= \frac{1}{6\pi^2} (2m)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} \beta^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} dx x^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^{x-1}} \right) \\ &= \frac{1}{6\pi^2} (2m)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} \beta^{-\frac{3}{2}} \left(\left[\frac{-1}{e^{x-1}} x^{\frac{3}{2}} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} dx \frac{1}{e^{x-1}} \frac{3}{2} x^{\frac{1}{2}} \right) \\ &= \frac{1}{6\pi^2} (2m)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} \beta^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-1}} dx \right) \\ &= \frac{1}{16} \pi^{-\frac{3}{2}} (2m)^{\frac{5}{2}} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) T^{\frac{3}{2}} \\ &\rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \end{aligned}$$

ここで, 次の公式を使った*7,

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-1}} dx = \Gamma \left(\frac{3}{2} \right) \zeta \left(\frac{3}{2} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta \left(\frac{3}{2} \right).$$

(2) ランダウの条件は,

$$\frac{p^2}{2m} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} > 0$$

*7 数学公式 III (岩波) p.18

2.11 演習問題1 解答

27

よって、理想ボース粒子のエネルギー分散はランダウの条件を満たさないので、超流動は示さない。しかし (1) の結果は超流動を示す結果となった。これは (1) では $\langle \mathbf{P}_x \rangle$ を $\mathcal{O}(u_x)$ のオーダーまで近似していたことに起因する。以下で示すように、 $\mathcal{O}(u_x^2)$ まで考慮する必要があった。教訓として、微小パラメタで展開するとき、「いつでも線形近似がよいとは限らない」。

(参考)

理想ボース気体であることと、

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m} - \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} &= \frac{1}{2m} (\mathbf{p}^2 - 2m\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}) \\ &= \frac{1}{2m} [(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2 - m^2 u^2] \end{aligned}$$

に注意して、

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mathbf{p} \cdot \mathbf{u} - \mu)} - 1} &= \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} \frac{1}{e^{\beta[\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2 - (\mu + \frac{m}{2}u^2)]} - 1} \\ &= \sum_{\mathbf{p}'} (\mathbf{p}' + m\mathbf{u}) \frac{1}{e^{\beta[\frac{p'^2}{2m} - (\mu + \frac{m}{2}u^2)]} - 1} \\ &= m\mathbf{u} \sum_{\mathbf{p}'} \frac{1}{e^{\beta[\frac{p'^2}{2m} - (\mu + \frac{m}{2}u^2)]} - 1} \\ &= mN\mathbf{u} \end{aligned}$$

である。

 $T < T_0$ では、 $\mu + \frac{m}{2}u^2 = 0$ であることに注意すると、

$$N = \begin{cases} N_0(T) + \sum_{\mathbf{p}'} \frac{1}{e^{\beta\frac{p'^2}{2m}} - 1} & (T < T_0) \\ \sum_{\mathbf{p}'} \frac{1}{e^{\beta\frac{p'^2}{2m} - (\mu + \frac{m}{2}u^2)} - 1} & (T > T_0) \end{cases}$$

である。

第3章

超伝導の発現機構

この章では、微視的に超伝導の発現機構について考え、クーパー対が超伝導を引き起こすことを理解する。また、クーパー対形成には遅延効果による電子間の引力が必要であることを確認する。

3.1 液体ヘリウム

He 原子の電子状態は $(1s)^2$ の閉殻構造であり、原子間相互作用による引力はファンデルワールス力なので極めて小さい。一方で原子が電子を交換するほど互いに近づくとパウリの排他原理により大きな斥力相互作用が生じる。その概略は図 3.1.1 のように示される。エネルギーの単位はボルツマン定数 $k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。長さの単位は \AA である。

3.2 ^3He と ^4He

He には二つの同位体 (^3He と ^4He) が存在する。 ^4He の構成は、陽子、中性子、電子が二個ずつであるため、原子位置の交換に対して偶数回符号反転するので波動関数は対称で

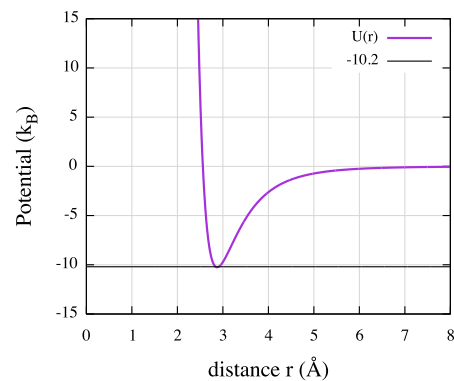


図 3.1.1 ヘリウム原子間の相互作用ポテンシャル

3.2 ³He と ⁴He

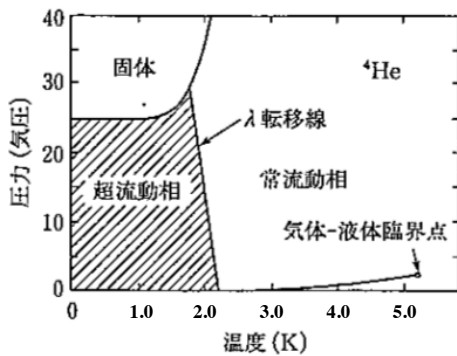


図 3.2.1 ⁴He の温度-圧力相図 (引用:「物性物理学」朝倉書店)

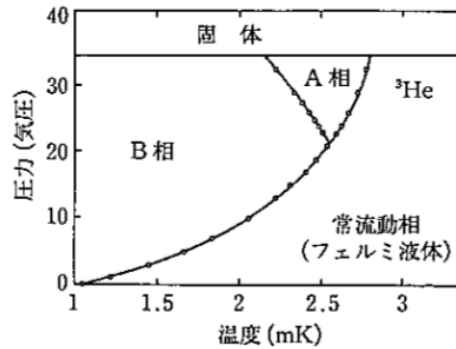


図 3.2.2 ³He の温度-圧力相図 (引用:「物性物理学」朝倉書店)

ある。よって、⁴He はボース統計に従う。一方、³He は中性子が一つ少ないため、³He は奇数個のフェルミ粒子から成り、原子位置の交換に対して波動関数は奇数回符号反転する。よって、³He はフェルミ統計に従う。

$$\begin{aligned}
 &{}^4\text{He} : p^2 n^2 e^2 \\
 &\text{ボース粒子} \rightarrow (-1)^2 (-1)^2 (-1)^2 = 1 \\
 &{}^3\text{He} : p^2 n^1 e^2 \\
 &\text{フェルミ粒子} \rightarrow (-1)^2 (-1) (-1)^2 = -1
 \end{aligned}$$

以上の理由により、³He と ⁴He は原子間相互作用は同じにも関わらず、極低温での性質は全く異なる様相を示す。

図 3.2.1 の ⁴He における温度-圧力相図が示す通り、常圧では $T < T_\lambda \simeq 2.17\text{K}$ の温度領域で超流動を示す。超流動が出現する鍵となるのは、構成粒子がボース統計に従うことである。実際に、液体 ⁴He を自由ボース気体とみなせばボース凝縮温度 T_0 は

$$\begin{aligned}
 T_0 &\equiv 3.31 \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \\
 {}^4\text{He}: T_0 &\simeq 3.1\text{K} \simeq T_\lambda
 \end{aligned}$$

となり、超流動転移温度 $T_\lambda = 2.17\text{K}$ と同程度の値になる。一方で ³He は明らかに温度のスケールが違う結果になっている。⁴He と ³He の超流動転移温度が異なる理由を質量の差とするには、温度のスケールが違いすぎる。液体 ³He の超流動転移は超伝導の発生機構と同様、クーパ対凝縮により生じると考えられている。(注: 図 3.2.1 は 1910 年代, 図 3.2.2 は 1972 年の結果*1)

*1物性物理学 (朝倉書店) 大貫惇睦 (編), 浅野肇, 上田和夫, 佐藤英行, 中村新男, 高重正明, 三宅和正, 大貫惇睦, 竹田精治 (執) (2000).

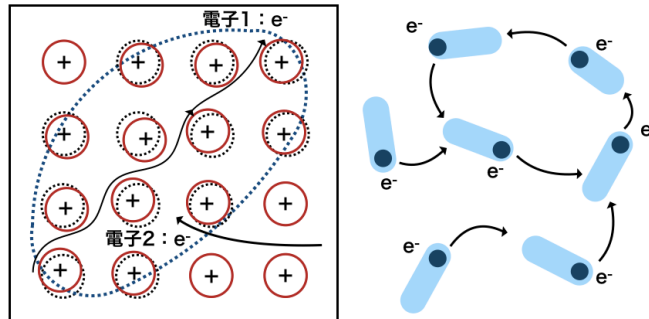


図 3.3.1 格子振動を利用して電子間に引力を生じる過程の直感的描像

3.3 引力の起源

BCS 理論では、クーパー対形成に必要な引力相互作用はフォノンによって誘起されると考えられる。理論的にも示せるが、ここでは直観的説明を行う。

図 3.3.1 のような格子 (イオン) と電子の運動の様子を考える。電子 1 が格子間を移動すると、正の電荷を持つイオンは電子 1 に引き寄せられる。その結果、電子 1 の航跡近傍は正の電荷が多い領域となる。イオンの運動と電子の運動は時間スケールが違う。それぞれの時間スケールは

$$\begin{aligned} \text{イオンの運動の時間スケール} &: \omega_D^{-1} \\ \text{電子の運動の時間スケール} &: \hbar/E_F \end{aligned}$$

であり、次の関係が成り立つ。

$$\omega_D^{-1} \gg \frac{\hbar}{E_F} \simeq \sqrt{\frac{m}{M}} \simeq 10^{-2} \omega_D^{-1}$$

ここで m は電子の質量、 M はイオンの質量である。すなわち、イオンの運動は電子のそれに比べてゆっくり生じる (遅延効果)。この遅延効果によって生じる引力は下記の式 (3.3.1) と「イオンの運動と電子の運動の時間スケールが異なる」が両立するときに現れる。というのは、航跡による正の電荷分極は ω_D^{-1} 程度の時間存在し続けるが、その時間スケールは電子の運動よりも 10^2 程度長いので、電子 2 が電子 1 の航跡に引き寄せられることになる。すなわち、電子間引力が生じる。

$$\left| \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \right| = |\xi_{k_1} - \xi_{k_2}| < \hbar \omega_D \quad (3.3.1)$$

3.4 クーパーの2体束縛状態

31

一方、電子1がイオンを引き寄せるためには ω_D^{-1} 程度の時間が必要であるので、電子1が航跡を作る前に(ω_D^{-1} 以内に)電子2がやってくると引力が発生しないことになる。よって、エネルギーと時間の不確定性関係より、電子間に引力が生じるためには、二つの電子の運動エネルギーの差が $\hbar\omega_D$ よりも小さいときという条件式(3.3.1)が課されることになるのである。

もちろん、電子間にはクーロン斥力が存在するが、電子2が”航跡”を通るときに電子1はすでにその場にはいないため、斥力は弱められている。これを遅延効果という(3.8参照)。

3.4 クーパーの2体束縛状態

超伝導相への転移に伴い、微視的には2つの電子が引力により対を形成するようになる。ここでは、超伝導に特有なクーパー対が2体相互作用により形成されることを示すための準備として、ハミルトニアンと2体問題の波動関数をそれぞれ示す。2体相互作用のハミルトニアンは第2量子化表示では、

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \sum_{\mathbf{p}', \sigma'} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{p}', \sigma'} a_{\mathbf{p}, \sigma} \quad (3.4.1)$$

と表される。 a^\dagger, a はそれぞれ電子の生成、消滅演算子であり、反交換関係($\{a_k, a_k'\} = \delta_{k, k'}, \{a_k, a_k'\} = 0, \{a_k^\dagger, a_k^\dagger\} = 0$)を満たす。次に以下の変数変換を行う。

$$\begin{cases} \mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{k} + \frac{\mathbf{s}}{2} \\ \mathbf{p}' - \mathbf{q} = -\mathbf{k} + \frac{\mathbf{s}}{2} \\ \mathbf{p}' = -\mathbf{k}' + \frac{\mathbf{s}}{2} \\ \mathbf{p} = \mathbf{k}' + \frac{\mathbf{s}}{2} \end{cases}$$

\mathbf{k}, \mathbf{k}' は2体の重心に固定された系から見た運動量を意味する。またこの時 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ となっていることが分かる。この変換により、ハミルトニアンは、

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \sum_{\mathbf{s}} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{s}}{2}, \sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}+\frac{\mathbf{s}}{2}, \sigma'}^\dagger a_{-\mathbf{k}'+\frac{\mathbf{s}}{2}, \sigma'} a_{\mathbf{k}'+\frac{\mathbf{s}}{2}, \sigma} \quad (3.4.2)$$

と書き換わる。この2体相互作用の過程をダイアグラムで表すと図3.4.1になる。また、簡単のために重心運動量 \mathbf{s} を0とすると、

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger a_{-\mathbf{k}', \sigma'} a_{\mathbf{k}', \sigma} \quad (3.4.3)$$

が得られる。

2電子問題の波動関数を考える。スピン1重項を仮定すると、2粒子波動関数は波数成分とスピン成分の積で表され、

$$\Psi(\mathbf{k}; \sigma_1, \sigma_2) = \varphi_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.4.4)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{実空間表示}) \quad (3.4.5)$$

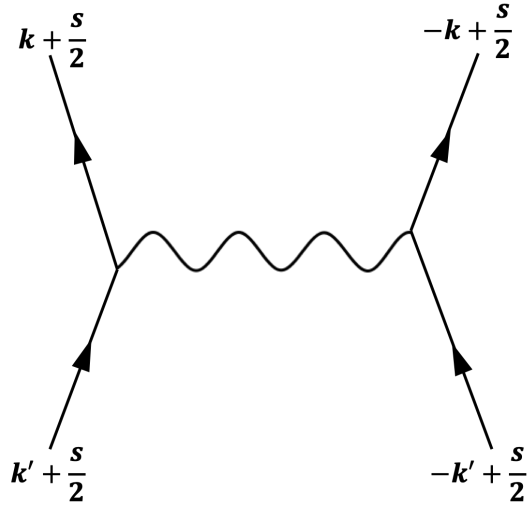


図 3.4.1 2体相互作用を表すダイアグラム

と書ける。パウリの排他律を満たすために、波動関数は粒子の空間座標（あるいは波数成分）とスピン成分の入れ替えに対して符号を変えなければならない。スピン1重項ではスピンの成分が粒子の入れ替えに対して奇であるから、波数成分は偶パリティでなければならない。一方、スピン3重項の場合スピンは粒子の入れ替えに対して偶であるため、波数成分は奇になることが分かる。

3.5 クーパー対形成

フェルミ球の外側の薄い殻にスピン1重項 $[\varphi_{\mathbf{k}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}]$ を成す2個の電子を付け加える(図3.5.1)。このとき、3.3節で議論したように、電子の運動の時間スケールが格子の振動周期 ω_D^{-1} より大きい場合のみ電子間に働く引力を仮定し、結果としてこれらの電子が互いに束縛されることを示す。上の条件を満たす電子間ポテンシャル V を仮定したシュレディンガー方程式を、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \varphi_{\mathbf{k}} + \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}'} = (E + 2E_F) \varphi_{\mathbf{k}} \quad (3.5.1)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \begin{cases} -V : 0 < \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} < E_c (= \hbar\omega_D) \\ 0 : \text{その他} \end{cases}$$

と書く。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \hbar^2 k^2 / 2m - E_F$ と定義した。左辺第1項および右辺末項は2粒子のため1粒子の場合の2倍になっており、 E は相互作用 V によるエネルギーのずれに対応する。定数 C を $C \equiv \sum_{\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}'}$ と定義すると、 $\varphi_{\mathbf{k}}$ は、

$$\varphi_{\mathbf{k}} = -\frac{VC}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}}$$

3.6 電子-格子相互作用

33

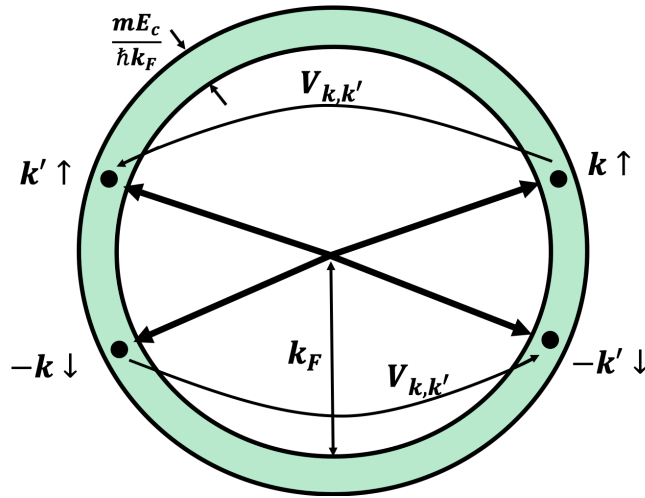


図 3.5.1 フェルミ面上で相互作用する 2 粒子

となる．これを式 (3.5.1) に代入すると， $C \neq 0$ の条件から

$$1 = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{V}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \simeq \frac{1}{2} \rho_F V \log \left| \frac{2E_c}{E} \right| \quad (3.5.2)$$

となる．2 番目の等号では \mathbf{k} の和を積分とし，状態密度は一定の値 ρ_F とした．これを E について解くと， $E < 0$ の解は，

$$E \simeq -2E_c e^{-\frac{2}{\rho_F V}} \quad (3.5.3)$$

で与えられ， V がどんなに小さくても，常に束縛状態が存在することを示している．

3.6 電子-格子相互作用

前節では，電子と格子の運動時間スケールの大小によって生じる相互作用が電子対を生成することを見た．ここではそのようなポテンシャルが電子-格子相互作用により可能となることを示す．まず電子-格子相互作用を記述するハミルトニアンから始める．

$$\begin{aligned} H_{e-p} &= e^2 \sum_{\sigma} \int \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \operatorname{div} [\mathbf{u}(\mathbf{r}')] \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} W_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger}) \\ |W_{\mathbf{q}}|^2 &\equiv \frac{2\pi e^2}{k^2 + q^2} \omega_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (3.6.1)$$

$K(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は電子による遮蔽の効果も含めたクーロンポテンシャル， \mathbf{u} はイオンの変位ベクトル， $\omega_{\mathbf{q}}$ はフォノン振動数である．また a , b はそれぞれ電子，フォノン場の演算子である．2 番目の等号は場の演算子をフーリエ変換することにより得られる．このハミルトニアンから，相互作用を表すダイアグラムは図 3.6.1 に示す 2 通りになる．

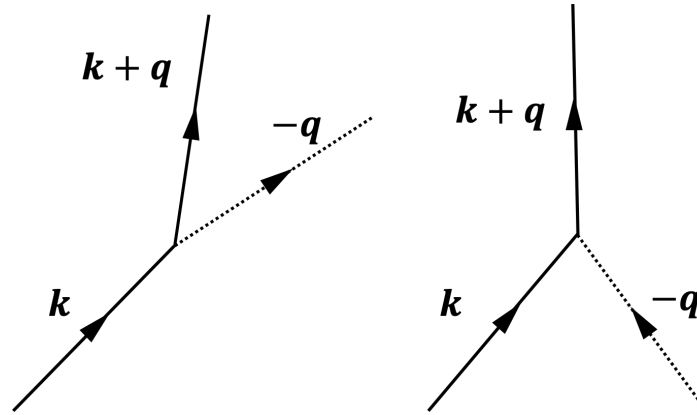


図 3.6.1 フォノン-電子の相互作用を表すダイアグラム

この相互作用の物理的意味は次のように考えられる。すなわち、 $-\text{div}[\mathbf{u}(\mathbf{r}')]$ は、 $+e$ (と仮定) をもつイオンの変位 $\mathbf{u}(\mathbf{r}')$ に伴って生じる電荷密度であり、それが遮蔽されたクーロンポテンシャル $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ を通じて位置 \mathbf{r} にある電子の電荷密度 $(-e)\sum_{\sigma}\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ に影響を及ぼす事により生じるエネルギーという意味を持つ。フォノンにより媒介される相互作用は、図 (3.6.2) に示されるような H_{e-p} の 2 次摂動によって生じる遷移確率が、間接相互作用 H_{indirect} の 1 次摂動による遷移確率に等しいと考えることにより得られる。具体的には、

$$\langle \text{II} | H_{\text{indirect}} | \text{I} \rangle = \sum_i \langle \text{II} | H_{e-p} | i \rangle \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_{\text{II}} - E_i} + \frac{1}{E_{\text{I}} - E_i} \right) \langle i | H_{e-p} | \text{I} \rangle \quad (3.6.2)$$

と表すことができる。ここで、I, II および中間状態 i のエネルギーは、

$$\begin{aligned} E_{\text{I}} &= \xi_{\mathbf{k}'} + \xi_{-\mathbf{k}'} = 2\xi_{\mathbf{k}'} && \text{: 終状態} \\ E_{\text{II}} &= \xi_{\mathbf{k}} + \xi_{-\mathbf{k}} = 2\xi_{\mathbf{k}} && \text{: 初期状態} \\ E_i &= \xi_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_c + \xi_{-\mathbf{k}} && \text{: (図 3.6.2(a))} \\ E_i &= \xi_{-\mathbf{k}'} + \hbar\omega_c + \xi_{\mathbf{k}} && \text{: (図 3.6.2(b))} \end{aligned}$$

である。その結果、 $\langle \text{II} | H_{\text{indirect}} | \text{I} \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle \text{II} | H_{\text{indirect}} | \text{I} \rangle &= |W_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi'_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{\xi'_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) \\ &= 2|W_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} \end{aligned} \quad (3.6.3)$$

となる。この結果と元々存在する電子間のクーロン相互作用を考慮すると、有効ハミルト

3.7 dバンド金属

35

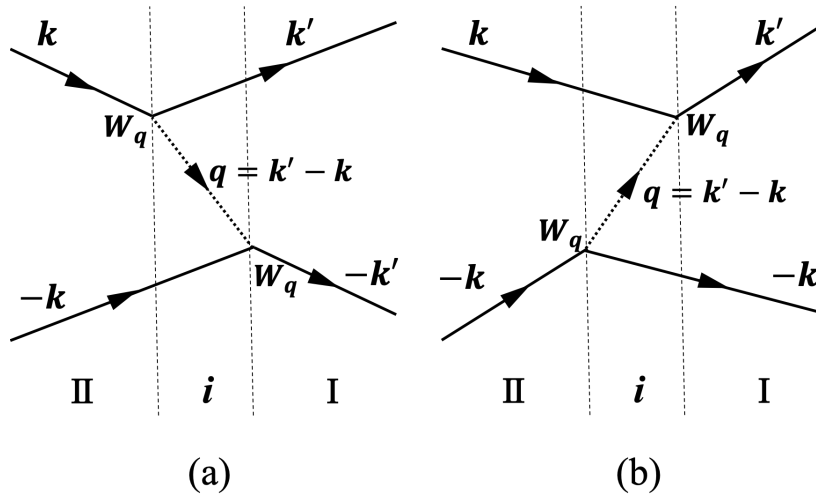


図 3.6.2 フォノン-電子の相互作用の 2 次摂動を表すダイアグラム

ニアン H_{eff} は,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \left[U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + 2|W_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} \right] \\
 &\quad \times a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger a_{-\mathbf{k}', \sigma'} a_{\mathbf{k}', \sigma} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger a_{-\mathbf{k}', \sigma'} a_{\mathbf{k}', \sigma}
 \end{aligned} \tag{3.6.4}$$

となる。ここで,

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \left[U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + 2|W_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} \right] \tag{3.6.5}$$

とした。 U がクーロン相互作用にあたる。 $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ が負になるためには少なくとも $|\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ ($= \hbar\omega_D$) でなければならない (ただし, 3.8 節の遅延効果の議論参照)。これは 3.3 節で議論した電子-格子相互作用によるクーパー対生成の直観的シナリオと一致している。

3.7 dバンド金属

電子-格子相互作用によるクーパー対生成は電子と格子を構成する正イオンの運動がほとんど独立であるアルカリ金属によく合う描像であるが, 実際の超伝導物質は遷移金属で多く見られる。実際, 常圧で超伝導を示すアルカリ金属は存在しない。遷移金属では原子が振動していても, 電子が原子サイトによく局在しているため, その電荷中性がよく保たれる。したがって遷移金属ではクーパー対生成の起源に前節で議論した電子-格子相互作用とは異なる機構が関わっていると言える。そこで d 電子金属での電子-格子相互作用は, 電子のサイト間飛び移り積分の格子振動による変調から生じると考えられる。電子の飛び

移り積分を t とすると, t は単位胞の体積変化によって変調を受けるので, 電子-格子相互作用として次の形のものが可能となる.

$$H'_{e-p} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{dt}{d\Omega} c_j^\dagger c_i (\text{div} \mathbf{u}_i + \text{div} \mathbf{u}_j). \quad (3.7.1)$$

前節で議論した電子-格子相互作用の場合と同様, \mathbf{u} は格子振動に伴う変位ベクトルである. Ω は単位格子の体積を表し, 格子の体積変化による t の変調に比例する形になっている. 格子振動をやはり第2量子化すると,

$$\text{div} \mathbf{u}_j = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (3.7.2)$$

となる. また, j -サイトの電子の消滅演算子 c_j をフーリエ級数表示すると,

$$c_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (3.7.3)$$

となる. その結果, 式 (3.7.1) のハミルトニアンは,

$$\begin{aligned} H'_{e-p} &= -\frac{1}{2N} \sum_{i,j} \frac{dt}{d\Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}', \sigma} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_i + i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{R}_j} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j}) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{dt}{d\Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}', \sigma} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger) \frac{1}{N} \sum_{i, \delta} \left[e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i + i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{R}_\delta} + e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i - i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_\delta} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \frac{dt}{d\Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} (\gamma_{\mathbf{p}'} + \gamma_{-\mathbf{p}}) c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}', \sigma} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^\dagger) \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'+\mathbf{q}} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{dt}{d\Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} A_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} (\gamma_{\mathbf{p}} + \gamma_{\mathbf{p}'}) c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}', \sigma} (b_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} + b_{-\mathbf{p}+\mathbf{p}'}^\dagger) \end{aligned} \quad (3.7.4)$$

と表すことができる. ここで, $\gamma_{\mathbf{p}} \equiv (1/N) \sum_{\delta} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_\delta}$ は構造因子を表す (\mathbf{R}_δ はホッピングに対応する原子間の相対位置ベクトル). 前節における電子-格子相互作用 [式 (3.7.1)] のフーリエ成分 $W_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}$ の代わりに $-(dt/d\Omega) A_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} (\gamma_{\mathbf{p}} + \gamma_{\mathbf{p}'})/2$ が現れることが分かる.

3.8 クーパー対形成への遅延効果

3.6節で導出した式 (3.6.5) はクーロン斥力と電子-格子相互作用の和で表されている. クーパー対を形成するためにはクーロン斥力よりも電子-格子相互作用による引力が大きくなる必要がある. 何故元々存在するクーロン斥力よりも電子-格子相互作用が大きくなるのだろうか. これを数式で確認する. 3.5節と同様に次のようなシュレディンガー方程式から出発する.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \varphi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}' > k_F} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}'} = (E + 2E_F) \varphi_{\mathbf{k}} \quad (3.8.1)$$

3.8 クーパー対形成への遅延効果

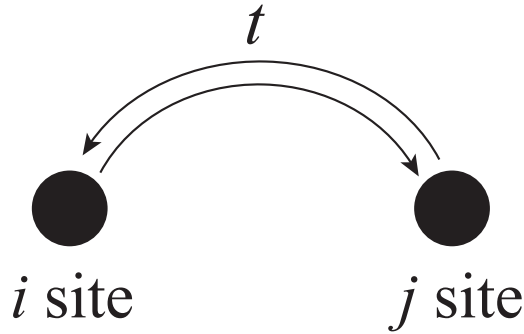


図 3.7.1 原子サイト間のホッピング略図

$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ は式 (3.6.5) 中のクーロン斥力を U , 電子-格子相互作用を V と表すことで簡略に表現する.

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} U - V & : 0 < \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} < E_c = \hbar\omega_D \\ U & : \text{その他 (ただし, } \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} < E_F) \end{cases} \quad (3.8.2)$$

ここで, $0 < \xi_{\mathbf{k}} < E_c$ のとき式 (3.8.1) は次のように表せる.

$$\begin{aligned} (E - 2\xi_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}} &= (U - V) \sum_{\mathbf{k}'}^< \varphi_{\mathbf{k}'} + U \sum_{\mathbf{k}'}^> \varphi_{\mathbf{k}'} \\ &= (U - V) C_1 + UC_2 \end{aligned} \quad (3.8.3)$$

$\sum_{\mathbf{k}'}^<$ は E_c 内, $\sum_{\mathbf{k}'}^>$ は E_c 外の和をそれぞれとることを表す. これらの和は定数であるから, 3.5 節と同様に定数 C_1, C_2 と置いた. $E_c < \xi_{\mathbf{k}} < E_F$ の場合は次のようになる.

$$\begin{aligned} (E - 2\xi_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}} &= U \sum_{\mathbf{k}'}^< \varphi_{\mathbf{k}'} + U \sum_{\mathbf{k}'}^> \varphi_{\mathbf{k}'} \\ &= UC_1 + UC_2 \end{aligned} \quad (3.8.4)$$

$E - 2\xi_{\mathbf{k}} \neq 0$ なので. 式 (3.8.3) と式 (3.8.4) は両辺を $E - 2\xi_{\mathbf{k}} \neq 0$ で割ることで “ $\varphi_{\mathbf{k}} =$ ” の形に変形できる. その結果を $C_1 = \sum_{\mathbf{k}}^< \varphi_{\mathbf{k}}$ と $C_2 = \sum_{\mathbf{k}}^> \varphi_{\mathbf{k}}$ に代入することで, 次の式を得る.

$$C_1 = \sum_{\mathbf{k}}^< \frac{C_1 (U - V) + C_2 U}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \quad (3.8.5)$$

$$C_2 = \sum_{\mathbf{k}}^> \frac{C_1 U + C_2 U}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \quad (3.8.6)$$

それぞれを C_1 と C_2 について整理する.

$$\left[1 - (U - V) \sum_{\mathbf{k}}^< \frac{1}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \right] C_1 - U \sum_{\mathbf{k}}^< \frac{1}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} C_2 = 0 \quad (3.8.7)$$

$$-U \sum_{\mathbf{k}}^> \frac{1}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} C_1 + \left[1 - (U - V) \sum_{\mathbf{k}}^> \frac{1}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \right] C_2 = 0 \quad (3.8.8)$$

これを $(C_1, C_2) \neq 0$ と $\sum_{\mathbf{k}} \simeq \rho_F \int d\xi_{\mathbf{k}}$ であることを用いて解くと, 次のような解を得る.

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2}\rho_F \left(V - \frac{U}{1 + \frac{1}{2}\rho_F U \log \frac{E_F}{E_c}} \right) \log \frac{2E_c}{E} \\ &\equiv \frac{1}{2}\rho_F (V - U^*) \log \frac{2E_c}{E} \end{aligned} \quad (3.8.9)$$

式 (3.5.2) と比較すると, U^* の項だけ違う. これが, クーロン斥力 U を考慮した結果現れた項である. ただし, U^* は元々の U に比べて小さくなっていることが重要である. U と U^* を比較する. $E_F \simeq 10^2 E_c$ と $\frac{1}{2}\rho_F U \sim 1$ より $U^* \sim \frac{1}{5}U$ となりクーロン斥力が抑制されていることがわかる. クーロン斥力 U と電子-格子相互作用 V を比較すると, 元々存在するクーロン斥力の方が電子-格子相互作用よりも大きいのが普通である. しかしクーロン斥力が U^* となり $1/5$ に抑制されることで, 電子-格子相互作用 V の寄与が相対的に顕著になる. これにより, クーパー対を形成できるのである. 3.3 節で電子-格子相互作用の直観的な理解を与えたように, クーパー対形成にはイオンと電子に運動の時間スケールの差があることが重要であった. このことは, 式 (3.8.9) から明らかである.

3.9 異方的クーパー対形成

いままでは等方的なクーパー対形成について議論を進めてきたため, 電子-格子相互作用 V を定数として扱ってきた. 異方的クーパー対を形成する場合, 電子間相互作用は一般に次のように書ける.

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = V(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) V_l P_l(\cos \theta) \quad (3.9.1)$$

ここで, $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ は \mathbf{k} と \mathbf{k}' の間の角度 θ だけの関数であり, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k_F$ であることを踏まえて,

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 = k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = 2k_F^2 (1 - \cos \theta)$$

となることを用いた. また, $P_l(\cos \theta)$ はルジャンドル関数であり, 波数空間の球面調和関数 $Y_l^m(\hat{k})$ を用いて表すと次のようになる.

$$P_l(\cos \theta) = \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{k}) Y_l^{m*}(\hat{k}') \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \quad (3.9.2)$$

3.9 異方的クーパー対形成

39

ここで、 $\hat{k} \equiv \mathbf{k}/k$ と定義される。式 (3.9.2) を用いて式 (3.9.1) を書き換える。すなわち、

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (2l+1) V_l Y_l^m(\hat{k}) Y_l^{m*}(\hat{k}') \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \quad (3.9.3)$$

式 (3.9.3) を用いることで 2 体のシュレディンガー方程式は次のように表すことができる。

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \varphi_{\mathbf{k}} + \sum_{|\mathbf{k}'| > k_F} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} V_l Y_l^m(\hat{k}) Y_l^{m*}(\hat{k}') \varphi_{\mathbf{k}'} = (2E_F + E) \varphi_{\mathbf{k}} \quad (3.9.4)$$

この方程式は $V_l < 0$ のとき $\varphi_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} Y_l^m(\hat{k})$ の形の解をもつ。 $\varphi_{\mathbf{k}}$ はスピンの入れ換えに対して偶であれば $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ の変換により符号を変えるが、奇であれば $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ の変換により符号を変えない。スピン一重項はスピンの入れ換えに対して奇であり $l=0$ の場合 s 波、 $l=2$ の場合 d 波を表す。スピン三重項については、スピンの入れ換えに関して偶であり $l=1$ の場合に p 波、 $l=3$ の場合に f 波を表す。演習問題にて、スピン 3 重項における実際の計算を行う。

以上で、二体の問題であるクーパーの問題の議論を終える。次章からは、BCS 理論に向けて議論を展開していく。

3.10 演習問題2

異方的クーパ対形成の問題をスピン3重項p波の場合について考える。授業で議論したスピン1重項s波の場合との違いはフェルミ球の外側にある $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}, \uparrow)$ の状態を表す波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}|\uparrow, \uparrow\rangle$ を考えることにある。[スピン状態が $|\downarrow, \downarrow\rangle$ および $(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ の場合も同様] また、波数部分 $\varphi_{\mathbf{k}}$ のシュレディンガー方程式に現れるポテンシャル $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ の形が、 $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ から $(\hat{k} \cdot \hat{k}') V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ に置き換わる。

スピン1重項s波の場合の議論を参考にして、波動関数 $\varphi_{\mathbf{k}}$ と束縛エネルギー E_b の表式を求めなさい。

ヒント：スピン1重項s波の場合に、 $\sum_{\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}'} \equiv C$ としたことを発展させる。具体的には、 $\varphi_{\mathbf{k}}$ の \hat{k} 依存性を考慮する。

3.11 演習問題2 解答

スピン3重項 ($|\uparrow, \uparrow\rangle$)p波の場合シュレディンガー方程式は次のようになる。

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \varphi_{\mathbf{k}} - V \hat{\mathbf{k}} \cdot \sum_{\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{k}}' \varphi_{\mathbf{k}'} = (E + 2E_F) \varphi_{\mathbf{k}}$$

ここで, $\varphi_{\mathbf{k}} = \hat{k}_z \phi_{\mathbf{k}}$ の形の解を仮定すると,

$$\hat{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{m} \phi_{\mathbf{k}} - V \hat{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{k}}'^2 \phi_{\mathbf{k}'} = \hat{\mathbf{k}} (E + 2E_F) \phi_{\mathbf{k}}$$

よって,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \phi_{\mathbf{k}} - V \sum_{\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{k}}'^2 \phi_{\mathbf{k}'} = (E + 2E_F) \phi_{\mathbf{k}}$$

となる。ここで, $l=1, m=0$ のときを想定して, $\hat{\mathbf{k}} = k_z$ を用いた。s波の場合を拡張して, $C \equiv \sum_{\mathbf{k}'} \hat{\mathbf{k}}'^2 \phi_{\mathbf{k}'}$ (C : 定数) とすると,

$$\phi_{\mathbf{k}} = \frac{VC}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \\ \left(\xi_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F \right)$$

となるので, これを整理すると次の式を得る。

$$1 = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{3} \frac{V}{E - 2\xi_{\mathbf{k}}} \\ \rightarrow 1 \simeq \frac{1}{2} \rho_F \frac{V}{3} \log \left| \frac{2E_c}{E} \right|$$

よって,

$$E_b \simeq -2E_c e^{\frac{-6}{\rho_F V}}$$

第4章

BCS 理論の基礎

前章では、電子間の引力によりクーパー対を形成する機構をみた。本章では BCS 理論を紹介し*1, 発現機構によらない電子ペアの一般的性質を議論する。

4.1 準平均

BCS ハミルトニアンの話に入る前に準平均 (quasi average) を紹介する。この考え方をを用いることで平均場に対応する $\langle \hat{a} \hat{a} \rangle$ が有限になることを示す。ここでは理想ボーズ気体を仮定する。理想ボーズ気体のハミルトニアン \tilde{H} に仮想場 η を導入し、熱力学的極限を取ったあとに $\eta \rightarrow 0$ とする。これが準平均の考え方の要である。理想ボーズ気体のハミルトニアン \tilde{H} を

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} + (\eta^* \hat{a}_0 + \eta \hat{a}_0^{\dagger}) \\ &= \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} - \mu \hat{a}_0^{\dagger} \hat{a}_0 + (\eta^* \hat{a}_0 + \eta \hat{a}_0^{\dagger}) \\ &= \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} - \mu \left(\hat{a}_0^{\dagger} - \frac{\eta^*}{\mu} \right) \left(\hat{a}_0 - \frac{\eta}{\mu} \right) + \frac{|\eta|^2}{\mu} \end{aligned}$$

と変形する。 $\tilde{a}_0 \equiv \hat{a}_0 - \frac{\eta}{\mu}$ と置き換えることで、

$$\tilde{H} = \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}} - \mu \tilde{a}_0^{\dagger} \tilde{a}_0 + \frac{|\eta|^2}{\mu} \quad (4.1.1)$$

となる。このハミルトニアン \tilde{H} を用いて \tilde{a}_0 の熱平均を求めると、

$$\langle \tilde{a}_0 \rangle = \frac{\text{Tr} \exp(-\beta \tilde{H}) \tilde{a}_0}{\text{Tr} \exp(-\beta \tilde{H})} = 0$$

*1 J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

4.1 準平均

43

よって,

$$\langle \hat{a}_0 \rangle = \left\langle \left(\tilde{a}_0 + \frac{\eta}{\mu} \right) \right\rangle = \frac{\eta}{\mu} \quad (4.1.2)$$

が示され, 秩序が仮想場 η に依存することが明確になる.

一方, 凝縮量子数 N_0 は

$$\begin{aligned} N_0 &= \langle \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \rangle \\ &= \left\langle \left(\tilde{a}_0^\dagger + \frac{\eta^*}{\mu} \right) \left(\tilde{a}_0 + \frac{\eta}{\mu} \right) \right\rangle \\ &= \langle \tilde{a}_0^\dagger \tilde{a}_0 \rangle + \frac{|\eta|^2}{\mu^2} \end{aligned}$$

となり, $\langle \tilde{a}_0^\dagger \tilde{a}_0 \rangle$ を \tilde{H} から求めると,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{a}_0^\dagger \tilde{a}_0 \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp(\beta \mu n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta \mu n)} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\log \sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta \mu n) \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \frac{1}{1 - \exp(\beta \mu)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log(1 - \exp(\beta \mu)) \\ &= \frac{1}{\exp(-\beta \mu) - 1} \end{aligned}$$

であるから,

$$N_0 = \frac{1}{\exp(-\beta \mu) - 1} + \frac{|\eta|^2}{\mu^2} \quad (4.1.3)$$

となる. ボーズ凝縮が生じているときには熱力学的極限 ($V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$) において $\mu \rightarrow 0$ なので式 (4.1.3) の第1項目は無視できる. このことから N_0 を,

$$N_0 \simeq \frac{|\eta|^2}{\mu^2}$$

と仮想場 η により特徴づけることができる. さらに,

$$\left| \frac{\eta}{\mu} \right| \simeq \sqrt{N_0} \quad (4.1.4)$$

であるから, 式 (4.1.2) より,

$$\langle \hat{a}_0 \rangle \simeq \sqrt{N_0} \exp(i\alpha) \quad (4.1.5)$$

が導出される. この結果はボーズ凝縮しているときの結果であることに注意する. また, ボーズ凝縮することにより巨視的自由度としての位相 α が現れることが注目される.

4.1.1 平均場近似

BCS理論の根本には平均場近似が用いられている。平均場近似とは、平均値からのズレの二次以上を無視する近似である。これからBCS近似のハミルトニアンを導くが、その前に平均場近似の計算の復習を兼ねて局在スピン系の有効ハミルトニアンについて議論する。局在スピン系のハミルトニアンは

$$H_{\text{spin}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.1.6)$$

である。

H_{spin} に平均場近似を施す。

$$\begin{aligned} H_{\text{spin}} &= \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\langle \mathbf{S}_i \rangle + \mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle) \cdot (\langle \mathbf{S}_j \rangle + \mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle) \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} [\langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle) + \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle + (\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle) \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle + (\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle) \cdot (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle)] \\ &\simeq \sum_{\langle i,j \rangle} [J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \mathbf{S}_j + J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \cdot \mathbf{S}_i - J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle] \\ &\equiv \sum_j \mathbf{h}_j \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{S}_i - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle \\ &\equiv H_{\text{eff}} \end{aligned}$$

二行目で $(\mathbf{S}_i - \langle \mathbf{S}_i \rangle) \cdot (\mathbf{S}_j - \langle \mathbf{S}_j \rangle)$ の項を無視した。 H_{eff} が H_{spin} の平均場近似によって得られるハミルトニアンである。 H_{eff} に現れる平均場 \mathbf{h}_j , \mathbf{h}_i は、

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_j &\equiv \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle_{\text{eff}} \\ \mathbf{h}_i &\equiv \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle_{\text{eff}} \end{aligned}$$

と定義される。 $\langle \mathbf{S}_i \rangle, \langle \mathbf{S}_j \rangle$ は、各々平均場 \mathbf{h}_j , \mathbf{h}_i 中の1個のスピン系の問題を解くことによって得られるので、これらの関係式は平均場に対するセルフコンシステントな方程式系を成している。

4.1.2 平均場近似とBCSハミルトニアン

次はBCS近似による有効ハミルトニアンを求める。^{*2}出発点となるハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\sigma'}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (4.1.7)$$

^{*2}この節、および4-4,4-5の各節の議論は、A. J. Leggett, 物性研究 22 巻 3 号 pp291-324 (1974) に基づいている。

4.1 準平均

45

である。はじめに、相互作用の部分で (平均値)-(平均値からのズレ) の形をつくる。

$$\begin{aligned}
& a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} a_{-\mathbf{k}\sigma'} \\
&= \left[\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle + \left(a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle \right) \right] \cdot \left[\langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle + (a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} - \langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle) \right] \\
&= \left[\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle (a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} - \langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle) + \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle \langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle \right. \\
&\quad + \langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle (a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle) \\
&\quad \left. + (a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle) (a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} - \langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle) \right]
\end{aligned}$$

以降の計算では $(a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger - \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \rangle)(a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} - \langle a_{-\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle)$ を無視する。 $\sigma' = -\sigma$ を満たすスピン 1 重項に限ると、ハミルトニアン H は、

$$H \simeq \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (4.1.8)$$

$$\begin{aligned}
& \times \left(\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma} \rangle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma} + \langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma} - \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{-\mathbf{k}\sigma} \rangle \langle a_{-\mathbf{k}'\sigma} a_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle \right) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \left[\xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left(\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} + \langle a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle a_{-\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}'\downarrow} \right. \right. \\
&\quad + \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \langle a_{-\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \\
&\quad \left. \left. - \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle - \langle a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \langle a_{-\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \right) \right] \quad (4.1.9)
\end{aligned}$$

と変形される。スピン 1 重項ではポテンシャル V は $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ について偶であり、 \mathbf{k} と \mathbf{k}' の交換について不変であるから、

$$\begin{aligned}
H \simeq \sum_{\mathbf{k}} \left[\xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}) + \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right. \\
\left. + \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \rangle \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \right]
\end{aligned}$$

となる。式をまとめるために $\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}'$ の交換操作を行った。スピン系の場合の議論を一般化して、平均場 $\Delta_{\mathbf{k}}, \Delta_{\mathbf{k}}^*$ を次のように導入する

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad (4.1.10)$$

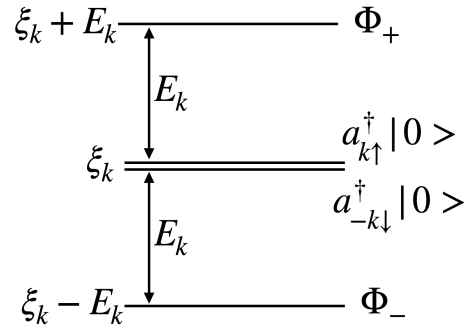
$$\Delta_{\mathbf{k}}^* \equiv - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \quad (4.1.11)$$

その結果、最終的に BCS 近似のハミルトニアンは、

$$H \simeq \sum_{\mathbf{k}} \left[\xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) - (\Delta_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) - \Delta_{\mathbf{k}}^* \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \right] \quad (4.1.12)$$

となる。以下の議論を簡明に進めるために、

$$\left[\xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}) - (\Delta_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) - \Delta_{\mathbf{k}}^* \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \right] \quad (4.1.13)$$

図 4.1.1 $H_{\mathbf{k}}$ の4つの固有値と固有状態

の部分をも $H_{\mathbf{k}}$ と定義する. すなわち, 式 (4.1.12) は,

$$H = \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} \quad (4.1.14)$$

の形に表すことができるので, 波数 \mathbf{k} ごとに固有値, 固有関数を議論することができる.

まず, 次の関係が成り立つことが分かる.

$$\begin{cases} H_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle = \xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle \\ H_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle = \xi_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \end{cases} \quad (4.1.15)$$

すなわち, $a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle$, $a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle$ は $H_{\mathbf{k}}$ の固有値 $\xi_{\mathbf{k}}$ をもつ固有状態である. ここで $|0\rangle$ は粒子が存在しない真空の状態を表している. この関係が成り立つことは, $a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger |0\rangle$ や $a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle$ を $H_{\mathbf{k}}$ の第2項に作用させるとゼロになることから了解できる.

同様に, 次の関係

$$\begin{cases} H_{\mathbf{k}} |0\rangle = -\Delta_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ H_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle = 2\xi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle - \Delta_{\mathbf{k}}^* |0\rangle \end{cases} \quad (4.1.16)$$

が成り立つことに注意すると, ハミルトニアン $H_{\mathbf{k}}$ は, $|0\rangle$ と $a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle$ のヒルベルト空間で次のように行列表示される.

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta_{\mathbf{k}}^* \\ -\Delta_{\mathbf{k}} & 2\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.1.17)$$

このハミルトニアンの固有値問題を解くと,

$$\begin{cases} \text{固有値} & \lambda_{\pm} = \pm E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}, \quad E_{\mathbf{k}} \equiv \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \\ \text{固有関数} & \Phi_{\pm} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^* |0\rangle - (\xi_{\mathbf{k}} \pm E_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle}{\sqrt{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 + (E_{\mathbf{k}} \pm \xi_{\mathbf{k}})^2}} \end{cases} \quad (4.1.18a)$$

$$(4.1.18b)$$

が得られる. このようにしてハミルトニアン $H_{\mathbf{k}}$ の4つの固有値と固有状態が求まった

4.1 準平均

47

(図 4.1.1). ここで,

$$u_{\mathbf{k}} \equiv \frac{E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 + (E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})^2}} \quad (4.1.19)$$

$$v_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 + (E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}})^2}} \quad (4.1.20)$$

を導入すると, 式 (4.1.18) の固有状態は簡明に表現できる. ボゴリューボフ変換と呼ばれるユニタリ変換により, 新たに生成・消滅演算子

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \equiv u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} - v_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \equiv u_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases} \quad (4.1.21)$$

を導入すると, 式 (4.1.15) と式 (4.1.18b) で与えられる波動関数は次の式 (a)~(d) のように表すことができる. これらを BCS 波動関数と呼ぶ.

$$\begin{cases} \Phi_{-}(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^*}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle & (a) \\ a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \left(u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} - v_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \Phi_{-}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \Phi_{-}(\mathbf{k}) & (b) \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} |0\rangle = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \left(u_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}\uparrow} \right) \Phi_{-}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \Phi_{-}(\mathbf{k}) & (c) \\ \Phi_{+}(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \Phi_{-}(\mathbf{k}) & (d) \end{cases}$$

(a) は grand pair (GP), (b)(c) は broken pair (BP), (d) は excited pair (EP) と各々呼ばれる. 式 (4.1.21) で定義される $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ およびそのエルミート共役量 $\gamma_{\mathbf{k}\sigma}$ は次のようにフェルミ粒子の従う反交換関係を満たす.

$$\begin{cases} \{ \gamma_{\mathbf{k}\sigma}, \gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} \} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ \{ \gamma_{\mathbf{k}\sigma}, \gamma_{\mathbf{k}'\sigma'} \} = \{ \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}, \gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} \} = 0 \end{cases} \quad (4.1.22)$$

$\sum_{\mathbf{k} \neq 0} H_{\mathbf{k}}$ の基底状態は, $\prod_{\mathbf{k} \neq 0} \Phi_{-}(\mathbf{k})$ で与えられる. (a) 式を用いると,

$$\begin{aligned} \prod_{\mathbf{k} \neq 0} \Phi_{-}(\mathbf{k}) &= \prod_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{|\Delta_{\mathbf{k}'|} \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \\ &= e^{i\phi} \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \end{aligned}$$

と書いて, BCS が原論文で仮定した波動関数の形をしている^{*1}. したがって, (b), (c) は励起エネルギー $E_{\mathbf{k}}$ を持つフェルミ準粒子が 1 ケある状態, (d) は 2 ケある状態を表す. そして熱的平均は準粒子のフェルミ気体に対して通常の統計力学を適用して求めることができる. (ただし, 準粒子は生成消滅を伴うのでその化学ポテンシャルは 0 であり電子の化学ポテンシャルとは区別することに注意する)

表 4.1.1 のエネルギー準位スキームは, ハミルトニアン $H_{\mathbf{k}}$ が次のように表せることを意味する.

$$H_{\mathbf{k}} = (-E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}) + E_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow} + \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow}) - \Delta_{\mathbf{k}}^* \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \quad (4.1.23)$$

したがって、式 (4.1.12) で与えられる BCS 近似のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (-E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle$$

と表すことができる。

表 4.1.1 クーパーペアの各状態における物理量

状態	エネルギー	スピン	運動量	相対実現確率
GP (Φ_{-})	$\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}$	0	0	1
BP ($a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$)	$\xi_{\mathbf{k}}$	$\frac{1}{2}$	$\hbar\mathbf{k}$	$e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}$
BP ($a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$)	$\xi_{\mathbf{k}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\hbar\mathbf{k}$	$e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}$
EP (Φ_{+})	$\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}$	0	0	$e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}$

式 (4.1.10) で与えられる平均場 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は、表 4.1.1 に現れる各状態について $a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}$ の期待値を求め、実現確率を掛けて和を取ることで求めることができる。具体的には、式 (4.1.21) の逆変換と式 (4.1.19) および式 (4.1.20) により $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ が与えられることを用いて、

$$\begin{cases} \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_{GP} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}'} (\xi_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'})}{|\Delta_{\mathbf{k}'}|^2 + (\xi_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'})^2} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} & (4.1.24a) \\ \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_{EP} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}'} (\xi_{\mathbf{k}'} + E_{\mathbf{k}'})}{|\Delta_{\mathbf{k}'}|^2 + (\xi_{\mathbf{k}'} + E_{\mathbf{k}'})^2} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} & (4.1.24b) \\ \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_{BP} = 0 & (4.1.24c) \end{cases}$$

のように求められる。この結果を用いると、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &= -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \\ &= -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [P_{GP}(E_{\mathbf{k}'}) - P_{EP}(E_{\mathbf{k}'})] \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \end{aligned}$$

ここで、簡単のため $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \equiv V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ とした。各状態の規格化された確率分布は次のようになる。

$$\begin{cases} P_{GP}(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{1 + 2e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} + e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}} = \frac{1}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} & (4.1.25a) \\ P_{EP}(E_{\mathbf{k}}) = \frac{e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{1 + 2e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} + e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}} = \frac{e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} & (4.1.25b) \end{cases}$$

つまり、

$$P_{GP}(E_{\mathbf{k}}) - P_{EP}(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1 - e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} = \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \quad (4.1.26)$$

となる。したがって、次のギャップ方程式を得る。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \quad : \text{ギャップ方程式} \quad (4.1.27)$$

4.2 s波のギャップ方程式の解

49

式 (4.1.18a) より, $E_{\mathbf{k}'} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}'}|^2}$ で与えられるので, このギャップ方程式を解くことにより $\Delta_{\mathbf{k}}$ が温度の関数として与えられる.

4.2 s波のギャップ方程式の解

まず, $T = 0$ における s 波のギャップ方程式の解を求める. ここでは相互作用 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ としして次のように仮定する.

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -|V_0| & (|\xi_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c, |\xi_{\mathbf{k}'}| < \epsilon_c) \\ 0 & (\text{その他}) \end{cases} \quad (4.2.1)$$

ここで ϵ_c は電子-格子相互作用のときの $\hbar\omega_D$ に該当する. この相互作用を用いて, 式 (4.1.27) を s 波に適用する. $T = 0$ のときは, $\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2) = 1$ となるので, ギャップ方程式 [式 (4.1.27)] は次のようになる.

$$\Delta_{\mathbf{k}} = |V_0| \sum_{\mathbf{k}'}^{|\xi_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}}$$

この式から $\Delta_{\mathbf{k}}$ は等方的であるので,

$$\begin{aligned} \Delta &= |V_0| \rho_F \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\xi' \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}'}} \\ 1 &= |V_0| \rho_F \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\xi' \frac{1}{2\sqrt{\xi'^2 + \Delta^2}} \\ &= |V_0| \rho_F \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \\ &= |V_0| \rho_F \sinh^{-1} \left(\frac{\epsilon_c}{\Delta} \right) \end{aligned}$$

となり, 次の表式を得る.

$$\Delta = \frac{\epsilon_c}{\sinh \left(\frac{1}{|V_0| \rho_F} \right)} \quad (4.2.2)$$

以上の式変形では, Δ が定数であり, フェルミ準位近傍での状態密度 ρ_F が定数であることを用いた. $V_0 \rho_F \ll 1$ (弱結合) のとき, $T = 0\text{K}$ では

$$\Delta_{\mathbf{k}}(0) \simeq 2\epsilon_c e^{-\frac{1}{|V_0| \rho_F}} \quad (4.2.3)$$

となる. ここでクーパーの束縛エネルギーの表式 [式 (3.5.3) 参照] $E_b \simeq -2E_c \exp[-2/(V\rho_F)]$ を思い出すと, \exp の肩の 2 が無いことに気がつく. これはフェルミ面より上だけを考えていたクーパーの二体問題の状況と異なり, フェルミ面より下も考慮したためである. 結果として今回の状況の方が結合が強い.

次に、転移温度 T_c がどのように与えられるかを考える。このとき、 $\Delta \rightarrow 0$ と考えれば良い。すなわち、ギャップ方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} 1 &= |V_0| \sum_{\mathbf{k}}^{|\xi_{\mathbf{k}}| < \epsilon_c} \frac{\tanh \frac{\beta_c \xi_{\mathbf{k}}}{2}}{2\xi_{\mathbf{k}}} \\ &= |V_0| \rho_F \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{\tanh \frac{\beta_c \xi}{2}}{\xi} \\ &\simeq |V_0| \rho_F \log \left(\frac{2\gamma \epsilon_c}{\pi k_B T_c} \right) \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

γ は Euler 数と呼ばれ、 $\log \gamma = 0.577\dots$ を満たす。以上から、転移温度 T_c が次のように求まる。

$$k_B T_c \simeq \frac{2\gamma}{\pi} \epsilon_c e^{-\frac{1}{|V_0| \rho_F}} \quad (4.2.5)$$

$T = 0$ のときのギャップを $\Delta(0)$ とすると、式 (4.2.3) と式 (4.2.5) から

$$\Delta(0) = \frac{\pi}{\gamma} k_B T_c \simeq 1.76 k_B T_c \quad (4.2.6)$$

であるので、 $\Delta(0)$ と T_c は比例関係にある。

最後に、 $T \leq T_c$ での $\Delta(T)$ は、ギャップ方程式

$$1 = |V_0| \rho_F \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{\tanh \frac{\beta_c \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2}}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \quad (4.2.7)$$

を近似的に解くことにより求まる。転移温度 T_c 近傍では、 $\beta = \beta_c + \delta\beta$ とおいて、 $\delta\beta, \Delta^2$ について一次まで展開することで、次のようになる。

$$\Delta(T) \simeq \sqrt{\frac{8\pi^2 k_B^2 T_c^2}{7\zeta(3)}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \simeq 3.1 k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.8)$$

ここで、 ζ はツェータ関数であり、 $\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^3 = 1.202\dots$ である。

$$\begin{cases} \Delta(0) = 1.76 k_B T_c & (T = 0) \\ \Delta(T) \simeq 3.1 k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} & (T \leq T_c) \end{cases} \quad (4.2.9)$$

転移温度近傍において、秩序変数が $(1 - T/T_c)^{1/2}$ に比例するのは平均場近似の特徴である。なお、 $T \ll T_c$ ではギャップ方程式は次式で与えられることがわかっている。^{*3}

$$\Delta(T) \simeq \Delta(0) - \sqrt{2\pi T \Delta(0)} \left[1 - \frac{T}{8\Delta(0)}\right] e^{-\frac{\Delta(0)}{T}} \quad (4.2.10)$$

^{*3}たとえば、アブリコソフ、ゴリコフ、ジャロシンスキー著「統計物理学における場の量子論の方法」(東京図書), 36.1 節 参照。

4.3 $T < T_c$ における性質

51

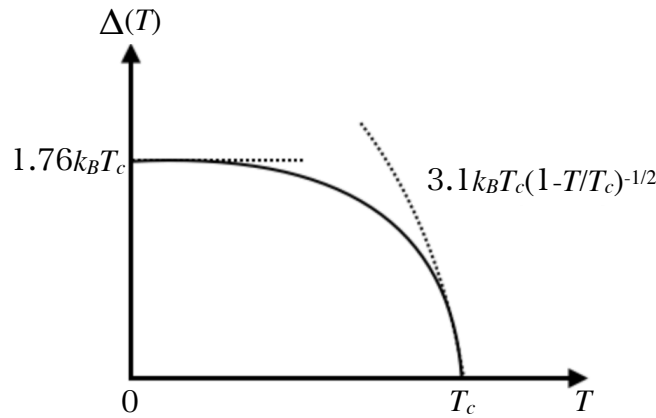


図 4.2.1 ギャップ方程式の温度依存

4.3 $T < T_c$ における性質

$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \simeq -V_0$, および $\Delta_{\mathbf{k}} (= \sum_{\mathbf{k}'} V_0 \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle)$ が等方的とすると準粒子のエネルギー分散は,

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + \Delta^2} \quad (4.3.1)$$

となる。また、準粒子の単位体積あたりの状態密度は次で与えられる。

$$\begin{aligned} N_s(E) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \\ &= \int_0^\infty \frac{dk}{\pi^2} k^2 \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \\ &= \int_\Delta^\infty \frac{dE_{\mathbf{k}}}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \left| \frac{d\epsilon_{\mathbf{k}}}{dE_{\mathbf{k}}} \right| \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \int_\Delta^\infty \frac{dE_{\mathbf{k}}}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \\ &= \begin{cases} 0 & (0 < E < \Delta) \\ \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} N_n & (\Delta \leq E) \end{cases} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

ここで $|dE_{\mathbf{k}}/d\epsilon_{\mathbf{k}}| = |\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu|/E_{\mathbf{k}} = \sqrt{E_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2}/E_{\mathbf{k}}$ を用いた。式の一行目にある係数 2 はスピン自由度を考慮した結果である。ギャップ $\Delta = 0$ の時、エネルギー分散は線形になり、単位体積当りの状態密度は N_n で一定となる。一方で $\Delta \neq 0$ となると、ギャップの開いたエネルギー帯に元々いた状態はギャップより高いエネルギー帯に押し上げられ、式 (4.3.2) に従う。図 4.3.1 の射線部分 (I) は (II) に押し上げられ、その面積は (I)=(II) となる。

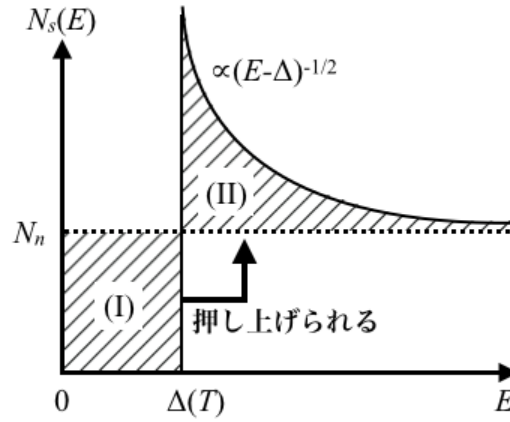


図 4.3.1 準粒子の状態密度

今回扱った等方的超伝導では、超伝導ギャップは波数空間で等方的に開くが、等方性が崩れると、 $E = \Delta(T)$ における特異点の発散が抑えられることが知られている。

4.4 s 波 BCS 状態の物理量の性質

4.4.1 スピン帯磁率

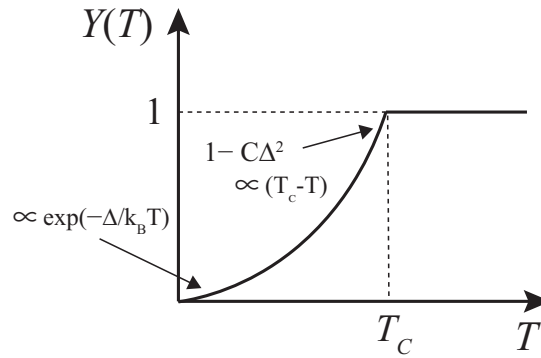
BCS 状態の磁場に対する応答を見る。スピン 1 重項の ground pair (GP) および excited pair (EP) はスピン 0 のため、磁場の影響を受けないので、2 つの broken pair (BP) についてのみ考える。表 4.4.1 から分配関数 $Z_{\mathbf{k}}$ を磁場の 1 次まで計算すると、

$$Z_{\mathbf{k}} = 1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu_m H)} + e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} + \mu_m H)} + e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}} \simeq (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2 \quad (4.4.1)$$

のように磁場に依存しない形が得られる (μ_m は磁気モーメント)。磁化 M は外部磁場 H と磁化率 χ を用いて $M = \chi H$ と表されるため、 χ を得るには磁化 M の期待値を計算し

表 4.4.1 broken pair の励起エネルギー、スピン、熱力学的存在確率

	励起エネルギー	スピン	存在確率
BP(+)	$E_{\mathbf{k}} - \mu_m H$	$\frac{1}{2}$	$\propto e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu_m H)}$
BP(-)	$E_{\mathbf{k}} + \mu_m H$	$-\frac{1}{2}$	$\propto e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} + \mu_m H)}$

図 4.4.1 芳田関数 $Y(T)$ の概形

た後に、磁場の1次まで展開すれば良いことがわかる。すなわち、

$$\begin{aligned}
 M &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mu_m e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu_m H)} - \mu_m e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} + \mu_m H)}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \\
 &\simeq 2\mu_m^2 H \sum_{\mathbf{k}} \beta \frac{e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \\
 &= \mu_m^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta}{2 \cosh^2 \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}} H
 \end{aligned} \tag{4.4.2}$$

となる。波数の和をエネルギー積分で表すと次のように表せる。

$$\chi = \mu_m^2 \rho_F \int_0^\infty d\xi \frac{\beta}{2 \cosh^2 \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}} \quad E_{\mathbf{k}} \equiv \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \tag{4.4.3}$$

この表式は $\Delta \rightarrow 0$ の極限において常伝導状態のスピン帯磁率を再現する。すなわち、

$$\chi_n = \mu_m^2 \rho_F \int_0^\infty d\xi \frac{\beta}{2 \cosh^2 \frac{\beta \xi}{2}} = 2\mu_m^2 \rho_F \tag{4.4.4}$$

なお、任意温度の帯磁率 $\chi(T)$ は常磁性状態の帯磁率と芳田関数 $Y(T)$ を用いて表される。芳田関数の概形を図 4.4.1 に示す。

$$\chi(T) = \chi_n \int_0^\infty d\xi \frac{1}{2k_B T \cosh^2 \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}} \equiv \chi_n Y(T) \tag{4.4.5}$$

4.4.2 エントロピー

まず、表 (4.1.1) に現れる 4 つの状態からのエントロピーの寄与 $S_{\mathbf{k}}$ を求める。それぞれの実現確率は、

$$\begin{aligned} P_{\text{GP}} &= \frac{1}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2}, \\ P_{\text{EP}} &= \frac{e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2}, \\ P_{\text{BP}} &= \frac{e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2}, \end{aligned}$$

で与えられるので、 $S_{\mathbf{k}}$ は次のように求まる。

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}} &= -k_B \left[\frac{1}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \ln \frac{1}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} + \frac{2e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \ln \frac{e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \ln \frac{e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \right] \\ &= \frac{2k_B}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2} \left[(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2 \ln(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) - \beta E_{\mathbf{k}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \right] \\ &= 2k_B \left[\ln(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) + \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{(1 + e^{\beta E_{\mathbf{k}}})} \right] \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

4.4.3 熱容量

熱容量 C はエントロピー S を用いて $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$ で計算される。上の結果を用いると s 波 BCS 状態の熱容量が得られる。すなわち、

$$\begin{aligned} C &= T \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k}} 2k_B \left[\ln(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) + \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{(1 + e^{\beta E_{\mathbf{k}}})} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2k_B T^2} \left(E_{\mathbf{k}} - T \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial T} \right) \frac{E_{\mathbf{k}}}{\cosh^2 \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}}, \quad E_{\mathbf{k}} \equiv \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)} \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

となる。 T_c 近傍での超伝導状態と、常伝導状態の差は次のように求まる。

$$\begin{aligned} C_S - C_N &= -\frac{1}{2k_B T_c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{E_{\mathbf{k}} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial T}}{\cosh^2 \frac{\beta_c E_{\mathbf{k}}}{2}} \\ &= -\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2k_B T_c \cosh^2 \frac{\beta_c \xi_{\mathbf{k}}}{2}} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial |\Delta|^2}{\partial T} \right] \\ &\simeq -\sum_{\mathbf{k}} \delta(\xi_{\mathbf{k}}) \frac{\partial |\Delta|^2}{\partial T} = \rho_F \frac{\partial |\Delta|^2}{\partial T} \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

4.4 s波BCS状態の物理量の性質

s波超伝導の場合に Δ の表式

$$|\Delta|^2 = \frac{8\pi^2 k_B^2 T_c^2}{7\zeta(3)} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

を式 (4.4.8) に代入すると,

$$C_S - C_N \simeq \frac{8\pi^2 k_B^2}{7\zeta(3)} T_c \rho_F$$

となるが, 式 (1.1.8) より, $C_N = (2\pi^2/3)\rho_F k_B^2 T$ なので,

$$\frac{C_S - C_N(T_c)}{C_N(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} \simeq 1.426... \quad (4.4.9)$$

となる. すなわち, 常伝導に対する超伝導状態の比熱の相対比率は T_c の値などには依存しないユニバーサルな値をとることが分かる. 実際, この値は実験で観測されている. 例として, 図 4.4.2 は超伝導・常伝導ガリウムの比熱の温度依存性を測定したものである. T_c で見られる比熱の飛びの値と, 常伝導状態の比熱を 0 K に外挿した切片の比は 1.43 に近い値をとることが分かる.

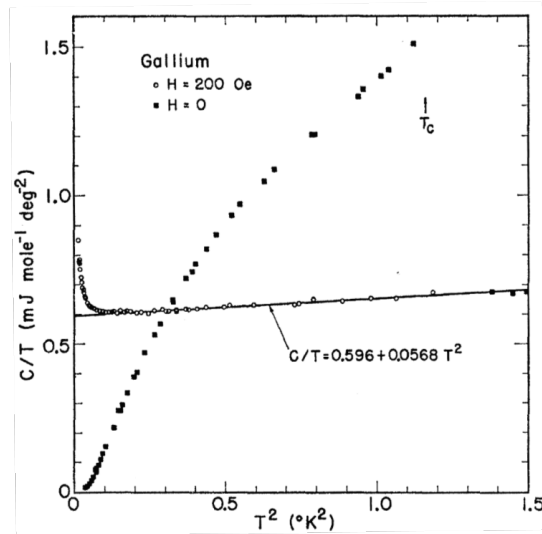


図 4.4.2 常伝導, 超伝導ガリウムの比熱の温度依存性*5

*5N. E. Phillips, Phys. Rev. **134**, A385 (1964).

4.4.4 クーパー対のサイズ

ここでは、ロンドンピパードの関係 [式 (2.7.1)] に現れるクーパー対のサイズ ξ_0 を見積もるために、 $\langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(0) \rangle$ の r 依存性を計算する。

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(0) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \langle a_{\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta}{2} E_{\mathbf{k}}\right) \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

ここで式 (4.1.24) と式 (4.1.25a), 式 (4.1.25b) の関係を用いた。

従って、 $T=0K$ では $\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2) = 1$ となり、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(0) \rangle &= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \\ &= \frac{m}{8\pi^2 r} \int_{\epsilon_F}^{\infty} d\xi \left[\sin(k_F r) \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) + \cos(k_F r) \sin\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) \right] \frac{\Delta}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \\ &\simeq \frac{m\Delta}{8\pi^2 r} \sin(k_F r) \int_{\infty}^{\infty} d\xi \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \end{aligned}$$

となる。途中で $k = \sqrt{k_F^2 + 2m\xi} = k_F \sqrt{1 + 2m\xi/k_F^2}$ の関係と $\xi \ll \epsilon_F = k_F^2/2m$ の条件を用いて、

$$\begin{aligned} \sin(kr) &= \sin\left(k_F \sqrt{1 + \frac{2m\xi}{k_F^2}}\right) \\ &\simeq \sin\left(k_F r \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\xi}{\epsilon_F}\right)\right) \\ &= \sin(k_F r) \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) + \cos(k_F r) \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) \end{aligned}$$

とした。積分部分を変形ベッセル関数 K_0 に置き換えることで、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(0) \rangle &\simeq \frac{m\Delta}{8\pi^2 r} \sin(k_F r) \int_{\infty}^{\infty} d\xi \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon_F} \xi\right) \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \\ &= \frac{m\Delta}{4\pi^2 r} \sin(k_F r) K_0\left(\frac{k_F \Delta}{2\epsilon_F} r\right) \end{aligned} \quad (4.4.11)$$

が得られる。^{*6}この $K_0(z)$ は、 $z \gg 1$ において、

$$K_0(z) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \exp(-z)$$

^{*6}数学公式 III(岩波) p.187 参照.

4.5 NMR 縦緩和率

57

の漸近形をもつ。^{*7}

従って、 $T = 0$ K の近傍ではクーパー対のサイズ ξ_0 は、

$$\xi_0 = \left(\frac{\pi k_F \Delta}{2\epsilon_F} \right)^{-1} = \left(\frac{\pi k_F \Delta}{\frac{\hbar^2 k_F^2}{m}} \right)^{-1} = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (4.4.12)$$

となる。 ξ_0 と電子の平均間隔 a の比をとると、

$$\frac{\xi_0}{a} \simeq \frac{\epsilon}{k_B T_c} \gg 1$$

であるから、クーパー対のサイズ ξ_0 は電子の平均間隔 a よりも遥かに大きいサイズを持つ^{*8}。

次に $T = T_c$ 近傍の場合、 $\langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(0) \rangle$ は次のように計算される。

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(0) \rangle &\simeq \frac{m\Delta}{4\pi^2 r} \sin(k_F r) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon} \xi\right) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\epsilon\xi}{2}\right)}{2\xi} \\ &\simeq \frac{m\Delta}{4\pi^2 r} \sin(k_F r) \frac{2}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi k_F T_c}{2\epsilon_F} r\right) T \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\cos\left(\frac{k_F r}{2\epsilon} \xi\right)}{\xi^2 + \epsilon_n^2} \\ &\simeq \frac{m\Delta}{4\pi^2 r} \sin(k_F r) \frac{2}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi T_c}{\hbar v_F}\right) \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

となる。ここで、 $\epsilon_n = (2n + 1)T$ (n は整数) と定義され、松原振動数と呼ばれる。途中で、

$$\frac{\tanh\left(\frac{\beta\xi}{2}\right)}{2\xi} = T \sum_n \frac{1}{\epsilon_n^2 + \xi^2}$$

の関係を用いている。式 (4.4.13) は $T \sim T_c$ でのクーパーペアのサイズが、

$$\xi_0(T_c) = \frac{\hbar v_F}{\pi k_B T_c} \quad (4.4.14)$$

となることを意味する。重要なことは式 (4.2.6) の結果を考慮すれば、クーパー対のサイズ $\xi_0(T)$ は $T = 0$ と $T = T_c$ 付近でほとんど変わらないことである。これは、5.1 節で議論する GL 理論の相関距離 ξ_{GL} が $T \rightarrow T_c$ において発散的に増大することと好対照を成す。

4.5 NMR 縦緩和率

この節では超伝導の特徴を表すものとして比熱とともによく注目される、核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance) の縦緩和率について簡単に議論する。NMR は

^{*7} 数学公式 III(岩波) p.173 参照。

^{*8} ξ_0 は 5.1 節で議論する GL 理論に現れる相関距離 $\xi_{GL} \sim \xi_0(1 - T/T_c)^{-1/2}$ とは異なることに注意。

磁場と原子核の共鳴を観測する。原子核と電子との相互作用（超微細相互作用）により原子核の共鳴に電子の性質が現れることから、固体の電子状態を知る一つの手段として用いられている。NMRの特徴の一つが、静的な観測だけでなく緩和時間の測定による動的な観測が可能な点である。縦緩和率（NMRの縦緩和時間 T_1 の逆数）は次のように動的スピンド磁率 $\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)$ を用いて表せる。

$$\frac{1}{T_1} \propto T \sum_{\mathbf{q}} \frac{\text{Im} \chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \Big|_{\omega \sim 0} \quad (4.5.1)$$

ここで、 ω は NMR の角振動数である。また、

$$\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [S_{\mathbf{q}}^+(t), S_{-\mathbf{q}}^-(0)] \rangle \quad (4.5.2)$$

であり、 $S_{\mathbf{q}}^+ \equiv \sum_p a_{p-\mathbf{q}/2\uparrow}^\dagger a_{p+\mathbf{q}/2\downarrow}$ 、 $S_{\mathbf{q}}^- \equiv \sum_p a_{p-\mathbf{q}/2\downarrow}^\dagger a_{p+\mathbf{q}/2\uparrow}$ と定義される。ボゴリューボフ変換 [式 (4.1.21)] を $a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ と $a_{-\mathbf{k}\downarrow}$ について解くと次のようになる。

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger &= u_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ a_{-\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}} \gamma_{-\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \end{aligned} \quad (4.5.3)$$

以上より、縦緩和率は次のように書き換えられる。

$$\frac{1}{T_1} \propto T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}'} + \text{Re}(\Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'}^*)}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}} \right] \left(-\frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}) \quad (4.5.4)$$

$1 + \{\xi_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}'} + \text{Re}(\Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'}^*) / E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}\}$ の部分は、磁気緩和におけるコヒーレンス因子と呼ばれる。縦緩和率 $1/T_1$ [式 (4.5.4)] の温度依存性は $\Delta_{\mathbf{k}}$ の \mathbf{k} -依存性による。先ず s 波ペアの場合を考える、そのため $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ (定数) として、等方的な場合を考える。 $\sum_{\mathbf{k}} \simeq \int N_s(E) dE$ が成り立つことから、式 (4.5.4) は次のように表現できる。

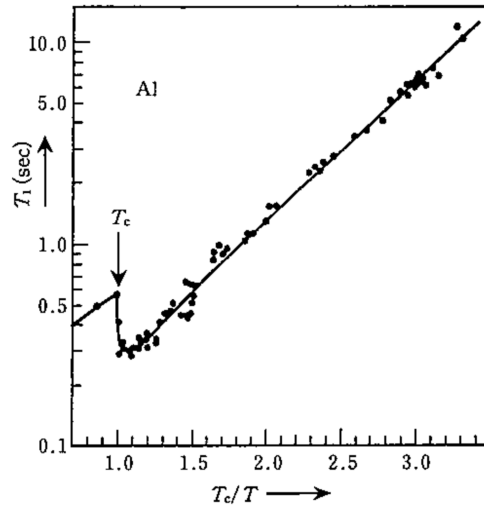
$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\propto T \int dE N_s(E) \int dE' N_s(E') \frac{1}{2} \left[1 + \frac{0 + |\Delta|^2}{EE'} \right] \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \delta(E - E') \\ &= \frac{T}{2} \int dE \frac{N_s^2(E) (E^2 + \Delta^2)}{E^2} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \end{aligned}$$

ここで、 $N_s(E)$ は式 (4.3.2) で与えられ、図 4.3.1 のような E 依存性を示すので、最終的に式 (4.5.4) は次のように表せる。

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{T}{2} \int_{\Delta}^{\infty} dE \frac{N_F^2(E^2 + \Delta^2)}{E^2 - \Delta^2} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \quad (4.5.5)$$

式 (4.5.5) より、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ が完全に等方的であれば $1/T_1$ は \log 発散する。しかし、現実にはフェルミ面の異方性を反映して $\Delta_{\mathbf{k}}$ が異方的となるため、 $T \lesssim T_c$ において $1/T_1$ はピーク構造を持つ。このピーク構造を最初の観測者にちなんで、ヘーベル-スリクターピーク

4.5 NMR 縦緩和率

図 4.5.1 Al の NMR 縦緩和時間の温度依存性^{*10}

と呼ぶ。図 4.5.1 は Al の NMR 縦緩和時間 T_1 の温度依存性を測定した結果である。縦軸は NMR 縦緩和時間 T_1 ，横軸は転移温度 T_c を単位とした温度の逆数である。転移点付近で NMR 縦緩和率の増加 (T_1 の減少) を確認することができる。

次にギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ が p 波や d 波などのように本質的に異方的な場合について考える。例えば、 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta \hat{\mathbf{k}}_z$ や $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta (\cos \mathbf{k}_x - \cos \mathbf{k}_y)$ のような場合である。このような異方的超伝導の場合、式 (4.5.4) のコヒーレンス因子は 1 となるので縦緩和率は次のような非常にシンプルな形で書ける。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\propto T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}'}} \right] \left(-\frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}) \\ &= T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2} [1 + 0] \left(-\frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}) \end{aligned} \quad (4.5.6)$$

等方的な場合と同様の操作を行うと式 (4.5.6) は次のように書き改められる。

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{T}{2} \int_0^{\infty} dE N_s^2(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}) \quad (4.5.7)$$

状態密度 N_s について、図 4.5.2 に示すような場合では低温で $N_s(E)$ は E に比例するため、 $T \ll T_c$ では、

$$\frac{1}{T_1} \propto T^3 \quad (4.5.8)$$

となり、図 4.5.3 に示すような場合は $N_s(E)$ は E^2 に比例するため、 $T \ll T_c$ では、

$$\frac{1}{T_1} \propto T^5 \quad (4.5.9)$$

の温度依存性を持つことがわかる。

^{*10}Y. Masuda and A. G. Redfield, Phys. Rev. **125**, 159 (1962).

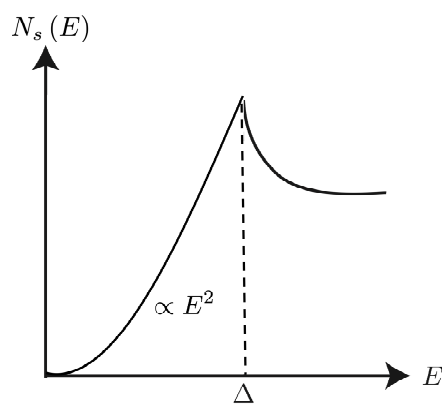
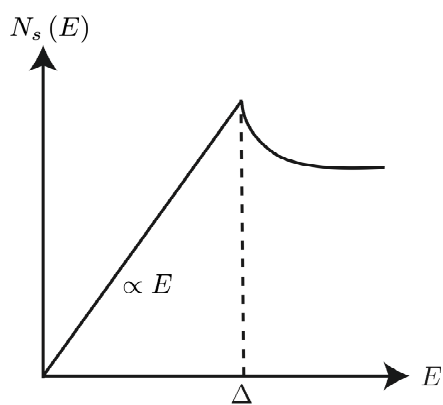


図 4.5.2 $1/T_1 \propto T^3$ となる場合の励起状態密度 図 4.5.3 $1/T_1 \propto T^5$ となる場合の励起状態密度

4.6 演習問題 3

BCS 超伝導状態での $\chi_{\perp}(T)$ を磁化率の計算にならって実行しなさい^{*11}. その際, 壁の速度を \mathbf{u} としたときの二つの broken pair のエネルギーはそれぞれ $E_{\mathbf{k}} - \hbar\mathbf{u} \cdot \mathbf{k}$ および $E_{\mathbf{k}} + \hbar\mathbf{u} \cdot \mathbf{k}$ であり, それに対応する運動量は $\hbar\mathbf{k}$ および $-\hbar\mathbf{k}$ であることに注意して, \mathbf{u} の方向に運動する全運動量 $\langle \mathbf{P} \rangle$ を計算することで, 壁の運動で誘起されるノーマル (常流動) 成分が降温とともにどのようにゼロに近づくかが分かる.

ground pair と excited pair では運動量がゼロなので, $\langle \mathbf{P} \rangle$ には寄与しないことに注意.

^{*11} χ_{\perp} は 2.1 節で議論した横応答 [図 2.1.1(b)] に対する応答量を表す.

4.7 演習問題3 解答

常流動粒子数を N_n とする. 壁の速度が \mathbf{u} のとき, $H \rightarrow H - \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}$ となることを踏まえれば表 4.7.1 が得られる. ground pair および excited pair の状態では運動量はゼロなので, 2つの broken pair 状態だけを表示してある (表 4.4.1 と同様). よって式 (4.4.1) に対応して, よって,

$$Z_{\mathbf{k}} = (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2 + O(u^2)$$

であるので, 運動量 \mathbf{P} は次のように計算できる.

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \sum_{\mathbf{k}} (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^{-2} \left[\hbar \mathbf{k} \cdot e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k})} - \hbar \mathbf{k} \cdot e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} + \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k})} \right] \\ &\simeq \hbar^2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) \beta \frac{1}{2 \cosh^2(\beta E_{\mathbf{k}}/2)} \\ &= \frac{1}{3} \hbar^2 k_F^2 \rho_F \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \beta \frac{1}{2 \cosh^2(\beta E_{\mathbf{k}}/2)} \mathbf{u} \\ &= \frac{1}{3} \hbar^2 k_F^2 (2\rho_F) Y(T) \mathbf{u} \equiv m \frac{N_n}{V} \mathbf{u} \end{aligned}$$

ここで, $\rho_F = (mk_F)/(2\pi^2\hbar^2)$ なので,

$$m \frac{N_n}{V} = m \frac{N}{V} Y(T)$$

よって, $\chi_{\perp}(T)$ は次のように表せる.

$$\chi_{\perp}(T) = m \frac{N_n}{V} = m \frac{N}{V} Y(T) \leq m \frac{N}{V}$$

また, $n_s \equiv \frac{N}{V} - \chi_{\perp}/m$ かつ $\lambda_L \equiv \sqrt{(mc^2)/(4\pi n_s e^2)}$ であるので, ロンドンの磁場侵入長 λ_L は,

$$\lambda_L^{-2} \propto [1 - Y(T)]$$

となり, マイスナー効果を示す.

表 4.7.1 各状態における物理量

状態	励起エネルギー	運動量	存在確率
BP(+)	$E_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}$	$\hbar \mathbf{k}$	$\propto e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k})}$
BP(-)	$E_{\mathbf{k}} + \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}$	$-\hbar \mathbf{k}$	$\propto e^{\beta(E_{\mathbf{k}} + \hbar \mathbf{u} \cdot \mathbf{k})}$

第5章

GL 理論の概略と磁束の量子化

この章では、ギンツブルク-ランダウの理論 (GL 理論) を扱う。現象論的に導入された GL 理論の波動関数の意味について議論する。

5.1 GL 理論と磁束の量子化

クーパー対状態 $\Phi(\mathbf{p}_1, \sigma_1; \mathbf{p}_2, \sigma_2)$ はマクロな数の電子対に占拠される。したがって、マクロ変数となる。超伝導状態では、

$$\psi(\mathbf{P}) \equiv \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sum_{\mathbf{k}} \Phi\left(\frac{\mathbf{P}}{2} + \mathbf{k}, \sigma_1; \frac{\mathbf{P}}{2} - \mathbf{k}, \sigma_2\right) \neq 0 \quad (5.1.1)$$

となり、秩序を特徴づける。ギンツブルクとランダウは、 $\psi(\mathbf{P})$ の実空間表示を秩序変数として、二次相転移の現象論を展開した。実空間表示 $\psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ は次式で与えられる。

$$\psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{P}} \sum_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{P}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}} \quad (5.1.2)$$

ここで、相対座標 $\boldsymbol{\rho} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ とした。BCS 理論が出る前に、超伝導の秩序変数が何であるかの本質を洞察し、基本的に正しい現象論を構築したことは注目すべきである。今回は BCS 理論に立脚し、議論を進める。自由エネルギー密度 $F(\mathbf{R})$ は秩序変数 $\Psi(\mathbf{R}) = (\text{const.}) \cdot \phi(\mathbf{R})$ の汎関数であり、転移点近傍で Ψ で展開できるとして、

$$F[\Psi, \mathbf{A}] = \frac{1}{4m} \left| \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{8\pi} |\nabla \times \mathbf{A}|^2 \quad (5.1.3)$$

と仮定した*1。 $|\Psi|^2$ は超流動ペアの数密度 $n_s/2$ を表しており第一項が超流動の運動エネルギーを表すよう、その係数を決める。実際にクーパー対の重心が速度 \mathbf{v}_s で運動する状態、

$$\Psi(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{n_s}{2}} \cdot \exp\left(\frac{2im\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{R}}{\hbar}\right) \quad (5.1.4)$$

*1この節では CGS 単位系を用いる。

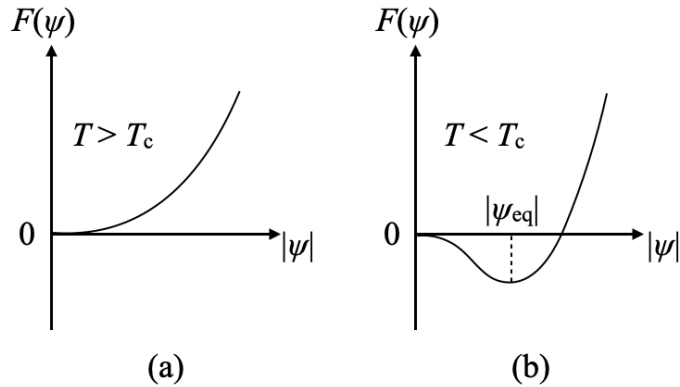


図 5.1.1 磁場がないときの自由エネルギー密度 $F(\Psi)$ と秩序変数の振幅 $|\Psi|$ の関係
(a) $T > T_c$: (b) $T < T_c$

を $\mathbf{A} = 0$ のときに式 (5.1.3) の第一項に代入すると,

$$(\text{運動エネルギー}) = \frac{1}{2} m n_s v_s^2$$

という結果を得る. Ψ は二体の波動関数であるため, $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\chi$ のゲージ変換に対して, $\Psi \rightarrow \exp(i2\chi/\hbar c)\Psi$ と変換される. この関係より, 第一項のベクトルポテンシャル \mathbf{A} の係数 $2e/c$ はゲージ不変性からの要請により定まる. 係数 a は $T = T_c$ において符号を変える簡単な温度依存性 $a = \bar{a}(T - T_c)$ を仮定し, 係数 b は温度に依らない定数とする. $1/8\pi$ が係数としてかかる最後の項は磁場のエネルギーを表している.

磁場がなく ($\mathbf{A} = 0$), Ψ が空間的に一様の場合, 自由エネルギー密度の $|\Psi|$ 依存性は図 5.1.1 のようになると, 平衡状態での Ψ_{eq} は自由エネルギーの停留条件 $\partial F/\partial\Psi = 0$ により次のように決まる.

$$\begin{cases} T > T_c \text{ のとき} & |\Psi_{eq}| = 0 \\ T < T_c \text{ のとき} & |\Psi_{eq}| = -\frac{a}{b} = \frac{\bar{a}}{b}(T_c - T) \end{cases} \quad (5.1.5)$$

したがって, 秩序の発生とともに $|\Psi_{eq}| \neq 0$ となる. $T < T_c$ における平衡状態の自由エネルギーは次のように与えられる.

$$F_{eq} = a|\Psi_{eq}|^2 + \frac{b}{2}|\Psi_{eq}|^4 = -\frac{a^2}{2b}(T_c - T)^2 \quad (5.1.6)$$

よって, 秩序の発生に伴う比熱の跳び ΔC は,

$$\Delta C = -T \left. \frac{\partial^2 F_{eq}}{\partial T^2} \right|_{T=T_c} = \frac{\bar{a}^2}{b} T_c \quad (5.1.7)$$

となる. BCS 理論によると, $\bar{a} = |V_0|^2 N_F / T_c$, $b = 7\zeta(3) |V_0|^4 N_F / 8\pi^2 (k_B T)^2$ である. 自由エネルギー密度 $F[\Psi, \mathbf{A}]$ を \mathbf{A} について汎関数微分すると,

$$\frac{1}{4\pi} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{e}{2cm} \left[\Psi^* \left(-i\hbar \nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi + \text{c.c.} \right] \quad (5.1.8)$$

5.1 GL 理論と磁束の量子化

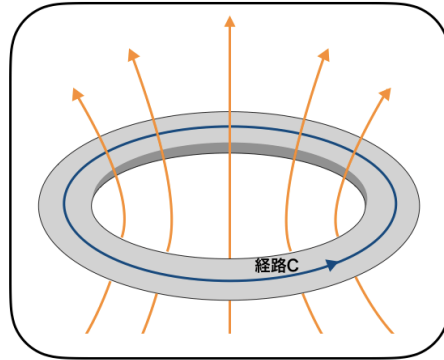


図 5.1.2 超伝導リングを貫く磁束

の関係が得られる。アンペールの法則 $\mathbf{j} = (c/4\pi) \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})$ を用いれば電流密度 \mathbf{j} は,

$$\mathbf{j} = \frac{e}{2m} \left[\Psi^* \left(-i\hbar \nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi + \text{c.c.} \right] \quad (5.1.9)$$

で与えられる。 $\Psi = \alpha e^{i\varphi}$, 振幅 α の空間変化はなだらかだとして無視すると, 電流密度は,

$$\mathbf{j} = \frac{e}{m} \left[\hbar \nabla \varphi + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right] \alpha^2$$

となる。この式の横成分をとると ($|\alpha|^2 = n_s/2$ に注意すると) ロンドン方程式そのものになる。ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の係数 $2e/c$ は電子 2 つがペアを作っている証であり, 実験の値を再現することからこの議論の正当性が保証される。

次に, 図 5.1.2 のようなドーナツ状の超伝導リングを想定する。リング内部における円状の経路 C 上ではマイスナー効果により, $\mathbf{j} = 0$ となるため, $\mathbf{A} = -(c\hbar/2e) \nabla \varphi$ が成り立つ。したがって, 経路 C に沿って線積分を行う。

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{c\hbar}{2e} \oint_C (\nabla \varphi \cdot d\mathbf{l}) \quad (5.1.10)$$

この左辺はストークスの定理より, リングを貫く磁束 Φ と等しい。

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \iint_S (\nabla \times \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}) = \Phi \quad (5.1.11)$$

また, 式 (5.1.10) の右辺は, $\Psi = \alpha e^{i\varphi}$ が一価関数であるため,

$$\Phi = \frac{ch}{2e} \times (\text{整数}) \quad (5.1.12)$$

となる。これを磁束の量子化といい, 磁束量子 $\Phi_0 = ch/2e$ の分母が $2e$ であることは超伝導がクーパー対凝縮により生じていることを示す重要な結果である。

自由エネルギー密度の表式 $F[\Psi, \mathbf{A}]$ [式 (5.1.3)] を秩序変数 $\Psi(\mathbf{R})$ について汎関数微分することにより、 $\Psi(\mathbf{R})$ の従う方程式が次のように得られる。

$$a\Psi + b|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{4m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{2e\mathbf{A}}{c} \right)^2 \Psi = 0 \quad (5.1.13)$$

転移点近傍 ($T \lesssim T_c$) では、第2項は第1項に比べて無視できるので、 $\Psi(\mathbf{R})$ の空間変化を表す特徴的な長さ $\xi_{\text{GL}}(T)$ が次のように決まる。

$$\xi_{\text{GL}}^2(T) = \frac{\hbar^2}{4m|a(T)|} \quad (5.1.14)$$

式 (5.1.5) によれば、 $a(T) = \bar{a}(T_c - T)$ なので、低温側から転移温度 T_c に近づくと、 ξ_{GL} は $(T_c - T)^{-1/2}$ に比例して発散する。その比例係数を BCS 理論枠組みを用いて微視的に計算すると、式 (4.4.12) で与えられる、 $T = 0\text{K}$ でのクーパー対のサイズ ξ_0 を用いて、 $T \lesssim T_c$ では、

$$\xi_{\text{GL}}(T) \simeq 0.74\xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \quad (5.1.15)$$

となる。この結果は、 $T \simeq T_c$ でのクーパー対のサイズ [式 (4.4.14)] は発散的増大は示さず、 $\xi_0(T \simeq T_c) = \xi_0[\Delta(0)/k_B T_c] \simeq 1.76\xi_0$ [式 (4.2.6) 参照] で与えられる事と好対照をなす。すなわち、 ξ_{GL} はクーパー対のサイズ ξ_0 とは概念的に異なり、「GLの相関距離」と呼ばれている。

5.2 ODLRO (Off Diagonal Long Range Order) とボーズ凝縮

ランダウは一貫して、超流動現象はボーズ凝縮とは関係ないと主張していたと言われるが、結果的に電子の超流動である超伝導でもある種のボーズ凝縮がその本質であることを指摘していたことになる*2。実際、前節のギンツブルクとランダウによる論文において、GL理論で導入された波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は、一体の密度行列

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i')^* \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_i') d\mathbf{r}_i' \\ &= \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

と結び付いているとの記述がある。ここで $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i')$ は多粒子系の波動関数を、 $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})$ 、 $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ は生成、消滅演算子を表す。この式 (5.2.1) の1行目は次のような意味を持つ。 \mathbf{r}_i' は N 体の波動関数を記述する全ての座標 \mathbf{r}_j ($j = 1, 2, \dots, N$) の中から一つだけ取り出した \mathbf{r} または \mathbf{r}' を除く ($N-1$) 個の座標を表す。そして、 $\int d\mathbf{r}_i'$ は、それら全ての座標に亘っての積分を表している。GLは超伝導秩序変数は次の式で定義できると述べている。

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}') \quad (5.2.2)$$

*2”Landau’s Collected Papers”, Gordon & Breach and Pergamon Press, 1965, Chap.73, p.546, 三宅和正:「固体物理」2005年, 40巻2号, 147-148頁参照。

5.2 ODLRO (Off Diagonal Long Range Order) とボーズ凝縮

67

すなわち、長距離秩序のない非超伝導状態では、

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}') = 0 \quad (5.2.3)$$

であり、超伝導状態では、

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}') = \rho_0 \neq 0 \quad (5.2.4)$$

と考えた。これは、後に C. N. Yang^{*3}により Off Diagonal Long Range Order (ODLRO) と呼ばれたが、1950年にギンツブルクとランダウによって指摘されていたのは驚きである。

実際、 $T < T_0$ において、ボーズ凝縮するという条件を用いて、次の関係が成り立つことを示すことができる。

$$\begin{aligned} \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty} \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \rangle \langle \hat{\Psi}(\mathbf{r}') \rangle = \frac{N_0}{V} \quad (T < T_0) \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

ここで、

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_{\mathbf{k}}$$

であり、

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}') \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} n_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

となる。 $T < T_0$ においては、

$$n_{\mathbf{k}} = \begin{cases} N_0 & (\mathbf{k} = 0) \\ \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}} - 1} & (\mathbf{k} \neq 0), \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{k^2}{2m} \quad (\hbar \equiv 1) \end{cases}$$

よって、

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} n_{\mathbf{k}} &= \frac{N_0}{V} + \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk k^2 \int_{-1}^1 dx e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|x} \frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= \frac{N_0}{V} + \frac{1}{2\pi^2} m \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sin(\sqrt{2m\epsilon}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \end{aligned}$$

*3C. N. Yang, Rev. Mod. Phys. **34**, 694 (1962).

と変形できるので, $T < T_0$ においては,

$$\begin{aligned}\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\langle\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}')\rangle \\ &= \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}n_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{N_0}{V}\end{aligned}$$

以上より, 式(5.2.5)が示せた.

また, この結果は4.1.1節で議論した準平均を使って理解することもできる.

$$\begin{aligned}\langle\hat{\Psi}(\mathbf{r})\rangle &= \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\langle\hat{a}_{\mathbf{k}}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}}\langle\hat{a}_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}\sqrt{N_0}e^{i\alpha}\end{aligned}$$

ここで $\langle\hat{a}_{\mathbf{k}}\rangle = 0$ ($\mathbf{k} \neq 0$) を使った. よって,

$$\begin{aligned}\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= \lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\langle\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}')\rangle \\ &= \langle\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})\rangle\langle\hat{\Psi}(\mathbf{r}')\rangle = \frac{N_0}{V}\end{aligned}$$

5.3 ギンツブルグ-ランダウ理論の微視的基礎付け

ギンツブルグ-ランダウの自由エネルギー(熱力学ポテンシャル)の一部(超伝導ペアの項)を導き, 転移温度や比熱について議論する. 熱力学ポテンシャル Ω に関して, 次の不等式が成り立つ.*4

$$\Omega \leq \Omega_0 + \langle V_{\text{pair}} \rangle_0 \equiv \tilde{\Omega} \quad (5.3.1)$$

ここで, Ω_0 は任意の近似ハミルトニアン \mathcal{H}_0 (平均場近似もその例として含まれる)をもつ系の熱力学ポテンシャルを表す. また, $\langle \dots \rangle_0$ はハミルトニアンが \mathcal{H}_0 の系の熱平均を表す. $\tilde{\Omega}$ は次式で与えられる.

$$\tilde{\Omega} = K_0 - \mu N - TS_0 + \langle V_{\text{pair}} \rangle_0 \quad (5.3.2)$$

先ず, $\langle V_{\text{pair}} \rangle_0$ を計算する.

$$\begin{aligned}\langle V_{\text{pair}} \rangle_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_0 \\ &\simeq \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle_0 \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right)^* \left(\frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \right)\end{aligned}$$

*4R. P. Feynmann, "Statistical Mechanics", W. A. Benjamin, Inc., Reading MA, USA. 2.11 節に自由エネルギー F について証明されている. 熱力学ポテンシャル Ω についても同様の証明が可能.

5.3 ギンツブルグ-ランダウ理論の微視的基礎付け

69

となる.

$$F_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \quad (5.3.3)$$

を導入すると,

$$\langle V_{\text{pair}} \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}}^* F_{\mathbf{k}'} \quad (5.3.4)$$

と表せる.

次に, $K_0 - \mu N$ を計算する.

$$\begin{aligned} K_0 - \mu N &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \left(\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_0 + \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle_0 \right) \end{aligned}$$

ここで, $(a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow})$ の平均値は次のようになる.

$$\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} + a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \begin{cases} 1 & \text{BP}(\pm) \\ 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} & \text{GP} \\ 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} & \text{EP} \end{cases}$$

これらを用いると, $(K_0 - \mu N)$ と TS_0 は次のようになる.

$$\begin{aligned} K_0 - \mu N &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \left[P_{GP} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) + 2P_{BP} + P_{EP} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

$$\begin{aligned} TS_0 &= \frac{-1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} [P_{GP} \ln P_{GP} + 2P_{BP} \ln P_{BP} + P_{EP} \ln P_{EP}] \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \left[E_{\mathbf{k}} \left(\tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} - 1 \right) - \frac{2}{\beta} \ln (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \right] \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

ここで, P_{GP} [式(4.1.25)の上], P_{EP} [式(4.1.25)の下] と $P_{GP}(E_{\mathbf{k}})$ が

$$P_{BP}(E_{\mathbf{k}}) = \frac{e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}}{(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2}$$

となることを用いた.

以上を用いて $\tilde{\Omega}$ は,

$$\tilde{\Omega} = (\text{const.}) + \sum_{\mathbf{k}} \left[F_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* + F_{\mathbf{k}}^* \Delta_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} - \frac{2}{\beta} \ln (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \right] + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}}^* F_{\mathbf{k}'} \quad (5.3.7)$$

となる.

次に,

$$\frac{\partial}{\partial \Delta_{\mathbf{k}}} \left[E_{\mathbf{k}} + \frac{2}{\beta} \ln (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \right] = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^*}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} = F_{\mathbf{k}}^* \quad (5.3.8)$$

の関係を用いることで、 $\tilde{\Omega}$ を $\Delta_{\mathbf{k}}$ で微分し、停留条件を求めると、

$$\frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \Delta_{\mathbf{k}}} = \frac{\partial F_{\mathbf{k}}^*}{\partial \Delta_{\mathbf{k}}} \left[\Delta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}'} \right] = 0 \quad (5.3.9)$$

となる。すなわち次のギャップ方程式が得られる。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}'} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2} \quad (5.3.10)$$

これは、式(4.1.27)で与えられたギャップ方程式を再現している。

また、 $\tilde{\Omega}$ の $\Delta_{\mathbf{k}}$ 依存性を求めるために、 $\tilde{\Omega}$ を $F_{\mathbf{k}}$ (or $F_{\mathbf{k}}^*$) の関数とみなして展開できる。すなわち、式(5.3.8)の最初の等号で与えられる関係を用いると、

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega} &\simeq (\text{const.}) + \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}}^* + \Delta_{\mathbf{k}}^* F_{\mathbf{k}} - \int F_{\mathbf{k}}^* d\Delta_{\mathbf{k}} - \int F_{\mathbf{k}} d\Delta_{\mathbf{k}}^* \right] \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}'} \\ &= (\text{const.}) + \sum_{\mathbf{k}} \left[\int \Delta_{\mathbf{k}}^* dF_{\mathbf{k}} + \int \Delta_{\mathbf{k}} dF_{\mathbf{k}}^* \right] + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}'} \quad (5.3.11) \end{aligned}$$

となる。 $\Psi \equiv \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}}$ ($= \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$) とし、以下では s 波を仮定し、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = |V_0|$ の下で議論する。 Ψ を Δ で展開すると、

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \\ &= K_1(T) \Delta - K_2(T) |\Delta|^2 \Delta + \dots \quad (5.3.12) \end{aligned}$$

となる。ここで $K_1(T), K_2(T)$ は、

$$\begin{cases} K_1(T) = \rho_F \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{2\xi} \tanh \frac{\beta\xi}{2} \simeq \rho_F \ln \frac{2\gamma\epsilon_c}{\pi k_B T} > 0 \\ K_2(T) = \frac{\rho_F}{(2k_B T)^2} \int_0^\infty dx \frac{1}{x} \left[-\frac{d}{dx} \frac{\tanh x}{x} \right] > 0 \end{cases}$$

で与えられる。以上を用いて、 Δ を逆に Ψ について式(5.3.12)のように展開することで熱力学ポテンシャルは、

$$\tilde{\Omega} = (\text{const.}) + \left(\frac{1}{K_1(T)} - |V_0| \right) |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \frac{K_2(T)}{[K_1(T)]^4} |\Psi|^4 + \dots \quad (5.3.13)$$

となる。すなわち、ギンツブルグ-ランダウの自由エネルギーの一部 ($\nabla\Psi$ に依存しない部分) が導出される。

式(5.1.5)の関係からわかるように、 $|\Psi|^2$ の係数が 0 のとき、転移温度 T_c が決まる。具体的には、式(5.3.13)の $|\Psi|^2$ にかかる係数が 0 とするという条件から転移温度 T_c は、

$$k_B T_c = \frac{2\gamma}{\pi} \epsilon_c e^{-\frac{1}{|V_0| \rho_F}} \quad (5.3.14)$$

5.3 ギンツブルグ-ランダウ理論の微視的基礎付け

71

で与えられる。これは式 (4.2.5) を再現している。

次に、 $T \leq T_c$ において $|\Psi|^2$ にかかる係数を $(T_c - T)$ について展開すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_1(T)} - |V_0| &= \frac{-1}{[K_1(T_c)]^2} \left[\frac{\partial K_1(T)}{\partial T} \right]_{T=T_c} (T - T_c) + \dots \\ &\simeq \frac{\rho_F}{[K_1(T_c)]^2} \frac{T - T_c}{T_c} \end{aligned} \quad (5.3.15)$$

となる。ここでは、 $\partial K_1(T)/\partial T = -\rho_F/T$ を用いた。この関係から、 $\tilde{\Omega}$ は、

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega} &= (\text{const.}) + \frac{T - T_c}{T} \frac{\rho_F}{K_1^2} |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1^4} |\Psi|^4 + \dots \\ &= (\text{const.}) + \frac{T - T_c}{T} |\tilde{\Psi}|^2 + \frac{1}{2} \frac{K_2}{\rho_F^2} |\tilde{\Psi}|^4 + \dots \end{aligned} \quad (5.3.16)$$

のように展開される。ここで、 $|\tilde{\Psi}|^2 = |\Psi|^2 \rho_F / K_1^2$ と定義した。 $\tilde{\Omega}$ を最小にする場合を温度で区別すると、

$$\begin{cases} T > T_c & |\tilde{\Psi}| = 0 \\ T < T_c & |\tilde{\Psi}|^2 = \frac{\rho_F^2}{K_2} \frac{T_c - T}{T_c} \end{cases}$$

となる。つまり、 $T > T_c$ のときは $|\tilde{\Psi}|^2 \leftrightarrow \rho_F |\Delta|^2$ の関係から $\Delta = 0$ が $\tilde{\Omega}$ を最小にする。一方、 $T < T_c$ のとき、 $\tilde{\Omega}$ の最小値は、

$$\tilde{\Omega} = (\text{const.}) - \frac{1}{2} \frac{\rho_F^2}{K_2} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^2 \quad (5.3.17)$$

であり、このことから、 $T = T_c$ における比熱の跳びは、

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_s - C_n = -T_c \left(\frac{\partial^2 \tilde{\Omega}}{\partial T^2} \right)_{T=T_c} = \frac{\rho_F^2}{K_2 T_c} \\ &= 4\rho_F k_B^2 T_c \left[\int_0^\infty dx \frac{1}{x} \left(-\frac{d \tanh x}{dx} \frac{1}{x} \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (5.3.18)$$

となる。 $C_N = (2\pi^2/3) \rho_F k_B^2 T_c$ [式 (1.1.8)] より、

$$\frac{\Delta C}{C_N} = \frac{6}{\pi^2} \left[\int_0^\infty dx \frac{1}{x} \left(-\frac{d \tanh x}{dx} \frac{1}{x} \right) \right]^{-1} \simeq 1.426 \dots \quad (5.3.19)$$

となり、式 (4.4.9) と一致する。

以上で、本講義ノートを終える。この後、授業では超伝導研究におけるパラダイムシフトについてと、異方的超伝導に関するより発展的な内容の講義があった。