講義ノート

二時間グリーン函数の理論とその応用（V）

松　原　武　生（京大理）

§7　超伝導理論への応用

二時間グリーン函数がその効力を発揮するのは，相転移がおこるような系の転移点前後の振舞を問題にするときで，他の方法に比べて簡単で統一的な扱いができ，もしグリーン函数の近似法が確立された暁には，非常に有力な相転移のダイナミクスの研究方法になるだろうと思われる。この節では超伝導の簡単な模型を二時間グリーン函数法で扱つて相転移の一つの例題にしよう。

(i)　BCS理論

BCS に従つて次のハミルトニアンをもつ系を考える。

$$H=\sum_{l} T(l)a^{+}(l)a(l)+\frac{\lambda}{2V}\sum\sum_{l\neq m} a^{+}(l)a^{+}(-l)\,\phi(l|m)\,a(-m)\,a(m) \tag{7.1}$$

$l=(\vec{l}\uparrow)$，$-l=(-\vec{l}\downarrow)$ は電子の運動量とスピンを合わせ考えた記号で，$T(l)=\varepsilon(\vec{l})-\mu$ は自由電子の運動エネルギー，V は系の体積，λ は相互作用の常数，電子対の相互作用 $\phi^{*}(l|m)$ は

$$\phi(l|m)=-\phi(-l|m)=-\phi(l|-m)=\phi(m|l),\quad \phi(l|l)\equiv 0 \tag{7.2}$$

をみたしていなければならない。（7.1）から導かれる運動方程式は

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt}a(l)&=T(l)\,a(l)+\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l|m)\,a(-m)\,a(m)\,a^{+}(-l)\\ i\frac{d}{dt}a^{+}(l)&=-T(l)\,a^{+}(l)-\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(m|l)\,a(-l)\,a^{+}(m)\,a^{+}(-m) \end{aligned} \tag{7.3}$$

である。ハミルトニアン（7．1）は電子の総数と運動量，スピンを保存するので，グリーン函数あるいは $a(l)$，$a^{+}(l)$ の積の平均値は講義（I）で注意したような選択則を満足するものだけが0でない。例えば一電子グリーン函数としては

$$G(l) \equiv \langle\langle a(l) : a^{+}(l) \rangle\rangle \tag{7.4}$$

だけを考えればよい。このフーリエ成分のみたす方程式は（7．3）を用いて

$$E\,G(l) = 1 + T(l)\,G(l) + \frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l\,|m)\langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle \tag{7.5}$$

となる。二電子グリーン函数を　$\eta_{l} \equiv \langle a^{+}(l)a(l)\rangle$ とおいて

$$\langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle = (\delta_{l,m} - \delta_{l-m})\eta_{l}\,G(l) + \langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle_{c} \tag{7.6}$$

のように $G(l)$ で書ける部分と二電子相関を与える部分に分けると（7．5）の右辺第三項は $m \fallingdotseq l$ であるから，二電子グリーン函数の相関項だけが残つて

$$\{E - T(l)\}\,G(l) = 1 + \frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l\,|m)\langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle_{c} \tag{7.5'}$$

になる。A.Klein によれば（7．1）をハミルトニアンにもつ系のグリーン函数は

(A)　$G(l)$ だけが1の order で $\langle\langle a^{+}aa:a^{+}\rangle\rangle_{c}$ 等以上は $\frac{1}{V}$ の order であるか，

(B)　$G(l)$, $\langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle_{c}$ だけが1の order で $\langle\langle a^{+}a^{+}aaa:a^{+}\rangle\rangle_{c}$ 等以上は $\frac{1}{V}$ の order である

かの何れかで，（A），（B）以外の解はない。これが本当ならばグリーン函数の方程式のくさりを調べて厳密に証明できるはずであるが，それにはやは

り§6の母函数の方法が一番見通しがよい。ここではこの証明には触れないで (B)を仮定して話を進める。$\langle\langle a^+(l)a(-m)a(m):a^+(l)\rangle\rangle_c$ に対する方程式を作ると

$$
\begin{aligned}
E\langle\langle a^+(-l)a(-m)a(m):a^+(l)\rangle\rangle_c &= \left\{2T(m)-T(l)\right\}\langle\langle a^+(-l)a(-m) \\
&\qquad a(m):a^+(l)\rangle\rangle_c \\
&+\frac{\lambda}{V}\sum_{m'}\phi(m|m')\langle\langle a^+(-l)a(-m')a(m'):a^+(l)\rangle\rangle_c \\
&-\frac{\lambda}{V}\sum_{m'}\Big[\phi(m'|-l)\langle\langle a^+(m')a^+(-m')a(l)a(-m)a(m):a^+(l)\rangle\rangle \\
&+\phi(m|m')\Big\{\langle\langle a^+(-l)a^+(m)a(m)a(-m')a(m'):a^+(l)\rangle\rangle \\
&+\langle\langle a^+(-l)a^+(-m)a(-m)a(-m')a(m'):a^+(l)\rangle\rangle\Big\}\Big]
\end{aligned}
\tag{7.7}
$$

が得られる。$V\to\infty$ の極限で右辺の三電子グリーン函数の中三電子相関の部分は無視できると仮定するから，一電子又は二電子グリーン函数で表わされる部分だけ考えればよい。いろいろ decoupling の可能性がある中で，$V\to\infty$ の極限で重要なのは

$$
\begin{aligned}
&\langle\langle a^+(m')a^+(-m')a(l)a(-m)a(m):a^+(l)\rangle\rangle \\
&\qquad\cong \langle a^+(m')a^+(-m')a(-m)a(m)\rangle_c G(l) \\
&\langle\langle a^+(-l)a^+(m)a(m)a(-m')a(m'):a^+(l)\rangle\rangle \\
&\qquad\cong n_m\langle\langle a^+(-l)a(-m')a(m'):a^+(l)\rangle\rangle_c
\end{aligned}
\tag{7.8}
$$

だけである。これ以外の項は δ -函数の因子をもち (7.5′)の右辺に入れたとき $\frac{1}{V}$ の order の量しか与えないからである。$\langle a^+(m')a^+(-m')a(-m)a(m)\rangle_c$ は勿論 cumulant average で $\langle\langle a^+(-m')a(-m)a(m):a^+(m')\rangle\rangle_c$ と普通のスペクトル定理で結ばれているものである。結局

$$\langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m):a^{+}(l)\rangle\rangle_{c} \equiv \Gamma(l,m) \tag{7.9}$$

とおけば （7．5′） および（7．7）（7．8）は次の形にまとめられる。

$$EG(l)=1+T(l)G(l)+\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l|m)\,\Gamma(l,m) \tag{7.10}$$

$$\begin{aligned} E\,\Gamma(l,m)=&\left\{2T(m)-T(l)\right\}\Gamma(l,m)+\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(m|m')(1-2n_m)\Gamma(l,m') \\ &-\frac{\lambda}{V}\sum_{m'}\phi(m'|-l)\langle a^{+}(m')a^{+}(-m')a(-m)a(m)\rangle_{c}G(l) \end{aligned} \tag{7.11}$$

（7．10）（7．11）は厳密に解くことができ，実際

$$\langle a^{+}(m')a^{+}(-m')a(-m)a(m)\rangle_{c}=F^{*}(m')F(m) \tag{7.12}$$

$$\Gamma(l,m)=F(m)\Gamma(l) \tag{7.13}$$

の形の解が存在することを示すことができる。すなわち（7．12）（7．13）を（7．10）（7．11）に代入すると

$$\triangle(l)\equiv\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l|m)F(m) \tag{7.14}$$

を用いて（7．10）は

$$\left\{E-T(l)\right\}G(l)-\triangle(l)\Gamma(l)=1$$

（7．11）は

$$\left\{E+T(l)\right\}\Gamma(l)-\triangle^{*}(l)G(l)=\left\{2T(m)+\frac{-2\eta_m}{F(m)}\triangle(m)\right\}\Gamma(l)$$

となるが，まず条件

$$2T(m)+\frac{1-2n_m}{F(m)}\triangle(m)=0 \tag{7.15}$$

を $F(m)$, $\triangle(m)$ につける。すると $G(l)$, $\Gamma(l)$ は直ちに解けて

$$G(l)=\frac{E+T(l)}{E^2-T^2(l)-|\triangle(l)|^2}=\frac{1}{2}\left\{\left(1+\frac{T(l)}{E(l)}\right)\frac{1}{E-E(l)}+\left(1-\frac{T(l)}{E(l)}\right)\frac{1}{E+E(l)}\right\}$$

$$\Gamma(l)=\frac{\triangle^*(l)}{E^2-T^2(l)-|\triangle(l)|^2}=\frac{\triangle^*(l)}{2E(l)}\left\{\frac{1}{E-E(l)}-\frac{1}{E+E(l)}\right\}$$

(7.16)

但し

$$E(l)=\sqrt{T^2(l)+|\triangle(l)|^2} \qquad (7.17)$$

一方 $\langle a^+(l)a(l)\rangle=n_l$ と $G(l)$, $\langle a^+(l)a^+(-l)a(-m)a(m)\rangle_c=F^*(l)F(m)$ と $\Gamma(l,m)$ とはスペクトル定理で結ばれていて次の関係がある。

$$n_l=\frac{1}{2}\left\{1-\frac{T(l)}{E(l)}\tanh\frac{\beta}{2}E(l)\right\}$$

$$F^*(l)F(m)=F(m)\frac{\triangle^*(l)}{2E(l)}\left\{\frac{1}{e^{\beta E(l)}+1}-\frac{1}{e^{-\beta E(l)}+1}\right\}$$

あるいは書改めると

$$\left.\begin{aligned}(1-2n_l)&=\frac{T(l)}{E(l)}\tanh\frac{\beta}{2}E(l)\\ F^*(l)&=-\frac{\triangle^*(l)}{2E(l)}\tanh\frac{\beta}{2}E(l)\end{aligned}\right\}\quad(7.18)$$

これらが(7.15)の条件を満足していることは

$$\frac{\triangle(m)}{F(m)}(1-2n_m)=-\frac{\triangle(m)}{F(m)}\frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(m)}{2E(m)}2T(m)=-2T(m)$$

によつて確められる。又(7.14)(7.18)を組合わせると

$$\triangle(l) = -\frac{\lambda}{V}\sum_{m}\phi(l\,|m)\frac{\triangle(m)}{2E(m)}\tanh\frac{\beta}{2}E(m) \tag{7.19}$$

これは$\triangle(l)$をきめる BCS の gap equationである。(7.19) はある温度以下 ($\beta > \beta_c$)でのみ0でない解$\triangle(l)$をもつことが知られている。

(ii) 自由エネルギー

既に§3で述べたように，二体の相互作用をもつ粒子の系の自由エネルギーは一体のグリーン函数が求まれば原理的に計算できるはずである。グリーン函数 (7.16) から自由エネルギーがどのようにして求められるかを以下に示そう。(7.1)を

$$H = H_0 + \lambda\Phi$$

と書くと，(3.17) によつて系の大きい状態和 $Q(\lambda)$ は次の公式で計算される。

$$\ln\frac{Q(\lambda)}{Q(0)} = -\beta\int_0^{\lambda}\frac{d\lambda'}{\lambda'}\langle\lambda'\Phi\rangle_{\lambda'} \tag{7.20}$$

ここで $\langle\lambda\Phi\rangle_\lambda$ は結合常数 λ の函数として見た位置エネルギーの平均値であつて，今の場合 (i) の結果を用いていろいろの形に書くことができる。

$$\begin{aligned}\langle\lambda\Phi\rangle_\lambda &= \frac{\lambda}{2V}\sum_{l}\sum_{m}\phi(l\ m)\ \langle a^+(l)a^+(-l)a(-m)a(m)\rangle_c \\ &= \frac{\lambda}{2V}\sum_{l}\sum_{m}\phi(l\,|m)F^*(l)F(m) = \frac{1}{2}\sum_{l}\triangle(l)F^*(l) \\ &= -\sum_{l}\frac{|\triangle(l)|^2}{4E(l)}\tanh\frac{\beta}{2}E(l)\end{aligned} \tag{7.21}$$

(7.18) (7.19) から $\triangle(l)$ は real であることが知れるが，(7.19) を用いてつくられる恒等式

$$\sum_l \frac{\triangle(l)^2}{2E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l) = -\frac{\lambda}{V}\sum_{l\neq m}\sum \frac{\triangle(l)}{2E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l)\phi(l|m)\frac{\triangle(m)}{2E(m)} \tanh\frac{\beta}{2}E(m)$$

に注目し両辺をλで微分して見る。その際 $\triangle(l)$ も $E(l)$ もλの函数と考えなければならないから $\triangle(l)$を通してのλ－依存性 $E(l)$を通してのλ－依存性および直接λに比例する線型関係に注意して

$$\sum_l\left\{\frac{\triangle(l)}{E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l) + \frac{\lambda}{V}\sum_m \phi(l|m)\frac{\triangle(m)}{2E(m)E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(m) \tanh\frac{\beta}{2}E(l)\right\}\frac{\partial\triangle(l)}{2\lambda}$$

$$+\sum_l\left\{\frac{\triangle(l)^2}{2} + \frac{\lambda}{V}\sum_m \phi(l\ m)\frac{\triangle(l)\triangle(m)}{2E(m)} \tanh\frac{\beta}{2}E(m)\right\}\frac{\partial}{2E(l)}\left\{\frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(l)}{E(l)}\right\}\frac{\partial E(l)}{\partial\lambda}$$

$$+\frac{1}{V}\sum_{l\neq m}\sum \frac{\triangle(l)}{2E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l)\phi(l|m)\frac{\triangle(m)}{2E(m)} \tanh\frac{\beta}{2}E(m) = 0$$

が得られる。ところがもう一度（7．19）を用いると $\triangle(l)$ を通してのλ微分はちようど0になり

$$-\sum_l \frac{\triangle(l)^2}{2}\frac{\partial}{\partial E(l)}\left\{\frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(l)}{E(l)}\right\}\frac{\partial E(l)}{\partial\lambda} = \frac{1}{\lambda}\sum_l \frac{\triangle(l)^2}{2E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l)$$

という関係に帰着される。（7．21）によつて

$$\frac{1}{\lambda'}<\lambda'\Phi>_{\lambda'} = \sum_l \frac{\triangle(l)^2}{4}\frac{\partial}{\partial\lambda'}\left\{\frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(l)}{E(l)}\right\}$$

となり，（7．20）に持込んで自由エネルギー　$-\beta \ln Q(\lambda) = A(\lambda)$は

$$A(\lambda)-A(0) = \sum_l \int_0^\lambda d\lambda' \ \frac{\triangle(l)^2}{4}\frac{\partial}{\partial\lambda'}\left[\frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(l)}{E(l)}\right]$$

$$= \sum_l \frac{\triangle(l)^2}{4E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l) - \sum_l \int_0^{\lambda} \frac{\tanh\frac{\beta}{2}E(l)}{E(l)} \frac{1}{2}\triangle(l)\frac{\partial\triangle(l)}{\partial\lambda'}d\lambda'$$

$$= \sum_l \frac{\triangle(l)^2}{4E(l)} \tanh\frac{\beta}{2}E(l) - \frac{1}{2}\sum_l \int_{T(l)}^{E(l)} \{1-2f(E)\}\, dE$$

となる。但し

$$dE(l) = d\sqrt{T(l)^2 + \triangle(l)^2} = \frac{\triangle(l)}{E(l)}d\triangle(l)$$

の関係をつかつて λ' の積分から $E(l)$ についての積分に変え，又

$$\tanh\frac{\beta}{2}E = 1 - \frac{2}{e^{\beta E}+1} = 1 - 2f(E)$$

を用いた。E についての積分は直ちに行えるが，自由粒子の自由エネルギーが

$$A(0) = -\frac{1}{\beta}\sum_l \ln(1 + e^{-\beta T(l)})$$

で与えられることに注意すると結局

$$A(\lambda) = \frac{1}{2}\sum_l\{T(l)-E(l)\} + \frac{1}{4}\sum_l\frac{\triangle(l)^2}{E(l)}\tanh\frac{\beta}{2}E(l) - \frac{1}{\beta}\sum_l \ln(1 + e^{-\beta E(l)}) \tag{7.22}$$

となる。

(iii) 異常グリーン函数

(i) で求めた解は次のような特徴をもつている。ある転移温度 β_c があつてそれより高温では

(A) $\beta < \beta_c$: $G(l) = O(1)$ $\Gamma(l,m) = O(\frac{1}{V})$

低温では

(B) $\beta > \beta_c$: $G(l) = O(1)$ $\Gamma(l,m) = O(1)$

八の外

$$\text{三体以上のグリーン函数} = O\left(\frac{1}{V}\right)$$

である。低温側では二体の電子相関は

$$\langle a^{+}(m')a^{+}(-m')a(-m)a(m)\rangle_c = F(m')F(m)$$

の形をしていて，あたかも

$$\langle a(-m)a(m)\rangle = F(m) \tag{7.23}$$

なる平均値が存在するように見える。実際選択則からいえば当然消えるべき（7．23）が0でないと仮定し，又

$$\Gamma(l,m) \equiv \langle\langle a^{+}(-l)a(-m)a(m) : a^{+}(l)\rangle\rangle_c$$

$$= F(m)\langle\langle a^{+}(-l):a^{+}(l)\rangle\rangle_c = F(m)\Gamma(l)$$

を仮定すればもつと簡単に（i）と同じ結果に到着するのである。つまり選択則から言えば存在しない〝異常グリーン函数〟

$$\langle\langle a^{+}(-l):a^{+}(l)\rangle\rangle_c = \Gamma(l)$$

をみとめればＢＣＳの答は最も容易に導き出せたのである。何故そのような〝異常〟な解法がゆるされるかは，超伝導の相転移の本質に関係していてBogoluybov は数学的にこれを正当化しているが，これについては次節のボーズ凝縮の問題でふれることにする。

又異常グリーン函数をゆるすと，もつと一般のハミルトニアン，例えば電子＋フオノン系から出発して超伝導状態を導くことも容易であるがこれは読者の演習にまかせよう。