Cooper 対の結合エネルギー

京大理　　山内康寛　増井孝彦　山田耕作

（1995 年 4 月 18 日受理）

1　はじめに

Fermi 面の状態密度 $N(0) = N$、引力 V、その引力の働く伝導電子のエネルギーの上限を ω_c とすると Cooper 対の結合エネルギー $E_B(< 0)$ は

$$E_B = -2\omega_c \exp\left(-\frac{2}{NV}\right) \tag{1}$$

と表される [1]。一方、BCS 理論によれば、エネルギーギャップ Δ_0 は次式で表される [2]。

$$\Delta_0 = 2\omega_c \exp\left(-\frac{1}{NV}\right) \tag{2}$$

上記のように式 (1) と式 (2) は指数関数の肩に 2 と 1 という異なる係数を持つが、仮に $\exp\left(-\frac{1}{NV}\right)$ が 10^{-2} 程度ととすると式 (1) の指数関数は 10^{-4} 程度の量を与え、Cooper 対の結合エネルギーはギャップ Δ_0 より 2 桁も小さい値になる。これでは超伝導が Cooper 対の Bose 凝縮で起こるとはいえない。式 (1) は Fermi 面が引力に対して不安定であることを示す上では有用であるが、結合エネルギーとしては式 (2) に一致すべきものであると思われる。この点は教科書によってあいまいではっきりしない点が多い。式 (2) の計算では Fermi 球の外に 2 個の電子を付け、その電子間の引力による結合エネルギーを計算している。Fermi 面の外側の 2 個の電子には対をなし、$(k, -k)$ から $(k\prime, -k\prime)$ へと運動量を変えるが、Fermi 球内の電子とは相互作用せず、電子対は常に 1 対のみである。この制限をはずし、一般に n 個の正孔対と n+1 個の電子対を許すと結合エネルギーは変わるだろうか。これを調べてみた。

2　Cooper 対の結合エネルギーの正しい計算

電子対を $b_k^\dagger$ と表すと、これは k という波数ベクトルの電子の生成消滅演算子と

$$\begin{aligned} b_k^\dagger &= c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \\ b_k &= c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \end{aligned} \tag{3}$$

の関係にある。ハミルトニアンも簡略化して

$$H=\sum_{k}2\varepsilon_k b_k^{\dagger}b_k+\sum_{k,k\prime}V_{kk\prime}b_k^{\dagger}b_{k\prime} \tag{4}$$

と表す。今、このハミルトニアンに対する波動関数として

$$\Psi=\left\{\sum_{1}\Gamma_1 b_1^{\dagger}+\sum_{1,2,3}\Gamma_{[12],3}b_1^{\dagger}b_2^{\dagger}b_3+\ldots\right\}\mid 0\rangle \tag{5}$$

を考える。ここで 1 は k_1 を表し、 $b_1^{\dagger}=b_{k_1}^{\dagger}$ である。 Γ は線形結合の係数である。 $\Gamma_{[12],3}$ は

$$\Gamma_{[12],3}=\Gamma_{12,3}+\Gamma_{21,3}=\Gamma_{[21],3} \tag{6}$$

を表している。$\mid 0\rangle$ は Fermi 球であるが、式 (5) の第 2 項は Fermi 球内に b_{k_3} の正孔対があり、外に $b_{k_1}^{\dagger}$ と $b_{k_2}^{\dagger}$ の 2 個の電子対が存在する状態を表している。式 (4)、(5) より Shrödinger 方程式 $H\Psi=E\Psi$ が次のようになる。

$$\begin{aligned}&\{\sum_{1}(2\varepsilon_1-E)\Gamma_1 b_1^{\dagger}+\sum_{1,2}V_{12}\Gamma_2 b_1^{\dagger}+\sum_{1,2,3}V_{12}b_1^{\dagger}b_2\Gamma_3 b_3^{\dagger}\\&\quad+\sum_{1,2,3}(2\varepsilon_1+2\varepsilon_2-2\varepsilon_3-E)\Gamma_{12,3}b_1^{\dagger}b_2^{\dagger}b_3\\&\quad+\sum_{1,2,3}V_{12}\Gamma_{[23],1}b_3^{\dagger}+\sum_{1,2,3}V_{12}\Gamma_{[32],1}b_3^{\dagger}+\ldots\}\mid 0\rangle=0\end{aligned} \tag{7}$$

$E=2\varepsilon$とおき、演算子 $b^{\dagger}$ で表される各状態の係数が等しいとして

$$2(\varepsilon_1-\varepsilon)\Gamma_1+\sum_{2}V_2\Gamma_2+\sum_{2,3}(V_{23}\Gamma_{[31],2}+V_{23}\Gamma_{[13],2})=0 \tag{8}$$

$$2(\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3-\varepsilon)\Gamma_{[12],3}+\frac{1}{2}(V_{13}\Gamma_2+V_{23}\Gamma_1)=0 \tag{9}$$

を得る。式 (9) より、

$$\Gamma_{[12],3}=-\frac{V_{13}\Gamma_2+V_{23}\Gamma_1}{4(\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3-\varepsilon)} \tag{10}$$

を得る。 $E=\tilde{E}+\Delta E$ を結合エネルギー $\tilde{E}$ とエネルギーのずれ ΔE（V に関する摂動で得られる部分）とに分離する。例えば ΔE の 2 次の項 $\Delta E_{(2)}$ は

$$\Delta E_{(2)}=\sum_{2,3}\frac{-V_{23}V_{32}}{2(\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3-\varepsilon)}\simeq-\frac{1}{2}\sum_{2,3}\frac{\mid V_{23}\mid^2}{\varepsilon_2-\varepsilon_3} \tag{11}$$

が与えられる。$V_{12}=-V$として式 (8) は

$$2(\varepsilon_1-\tilde{\varepsilon})\Gamma_1+V\sum_2\Gamma_2+\frac{V^2}{2}\sum_{2,3}\frac{\Gamma_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3-\tilde{\varepsilon}}=0 \tag{12}$$

となる。第2項まで残すと

$$1-\frac{1}{2}NV\int_0^{\omega_c}\frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1-\tilde{\varepsilon}}=0 \tag{13}$$

$$\tilde{\varepsilon}=\omega_c\exp\left(-\frac{2}{NV}\right) \tag{14}$$

となり、Cooper の論文の値を得る。第3項まで残すと

$$\Gamma_1=\frac{NVC}{2(\varepsilon_1-\tilde{\varepsilon})}\qquad(C\text{は定数}) \tag{15}$$

とし、

$$x=\frac{1}{2}NV\log\left(\frac{\omega_c}{-\tilde{\varepsilon}}\right) \tag{16}$$

として、

$$1-x-\frac{1}{3}x^3=0 \tag{17}$$

を得る。式 (16) より結合エネルギーの半分 $\tilde{\varepsilon}$ は

$$\tilde{\varepsilon}=-\omega_c\exp\left(-\frac{2x}{NV}\right) \tag{18}$$

と表されるが、式 (17) の解 x は第3項のため1より小さい 0.8 程度の値となり、結合エネルギーは式 (18) によって増大する。この x が 0.5 にまで小さくなるとギャップエネルギーと Cooper 対のエネルギーが一致するわけである。近藤効果における芳田理論 [3] との対応から次の積分核 K

$$K(\varepsilon_1,\varepsilon_2:\tilde{\varepsilon})=-\frac{NV^2}{4}\log\left(\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\Big/\left[1-NV\log\left(\frac{\omega_c}{\varepsilon_1+\varepsilon_2-\tilde{\varepsilon}}\right)\right] \tag{19}$$

を用いて、固有値方程式

$$(\varepsilon_1-\tilde{\varepsilon})\Gamma_1-\frac{V}{2}\sum_2\Gamma_2=\sum_2K(\varepsilon_1,\varepsilon_2:\tilde{\varepsilon})\Gamma(\varepsilon_2) \tag{20}$$

を解く。$\Gamma(\varepsilon)$ から

$$G(\varepsilon)\equiv\int_0^{\varepsilon}\Gamma(\varepsilon)d\varepsilon \tag{21}$$

を導入する。式 (20) の右辺を一度部分積分して

$$\frac{(NV)^2}{4}\int_0^{\omega_c} d\varepsilon_2 \frac{G(\varepsilon_2)}{\varepsilon_1+\varepsilon_2-\tilde{\varepsilon}}\left[1+NV\log\left(\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\right]^{-2} \tag{22}$$

となる。この式は最強発散項に関しては

$$\frac{(NV)^2}{4}\int_\varepsilon^{\omega_c} d\varepsilon\prime \frac{G(\varepsilon\prime)}{\varepsilon\prime-\tilde{\varepsilon}}\left[1+NV\log\left(\frac{\varepsilon\prime-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\right]^{-2} \tag{23}$$

と近似でき、式 (20) は

$$(\varepsilon-\tilde{\varepsilon})\Gamma_\varepsilon-\frac{1}{2}NV\int_0^{\omega_c}\Gamma(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{(NV)^2}{4}\int_\varepsilon^{\omega_c} d\varepsilon\prime \frac{G(\varepsilon\prime)}{\varepsilon\prime-\tilde{\varepsilon}}\left[1+NV\log\left(\frac{\varepsilon\prime-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\right]^{-2} \tag{24}$$

となる。式 (24) を ε について微分すると、

$$(\varepsilon-\tilde{\varepsilon})^2\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}+(\varepsilon-\tilde{\varepsilon})\frac{dG}{d\varepsilon}+\left(\frac{1}{2}NV\right)^2 G(\varepsilon)\left[1+NV\log\left(\frac{\varepsilon-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\right]^{-2}=0 \tag{25}$$

なる $G(\varepsilon)$ に関する微分方程式を得る。式 (25) は

$$G(\varepsilon)=G(\omega_c)\left[1+NV\log\left(\frac{\varepsilon-\tilde{\varepsilon}}{\omega_c}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{26}$$

なる解を持ち、式 (26) において $\varepsilon=0$ とおくと

$$\tilde{\varepsilon}=-\omega_c\exp\left(-\frac{1}{NV}\right) \tag{27}$$

を得る。

3　まとめと議論

以上のようにして、Cooper 対の結合エネルギーとギャップエネルギーが一致すると超伝導状態と正常状態とのエネルギー差 $-\frac{1}{2}N\Delta^2$ を $N\Delta$ 個の Cooper 対のエネルギーとして解釈できることになる。Fermi 球内にも正孔対を生成することによって、Cooper 対のエネルギーを下げることができることがわかった。このような議論は t-行列を用いて Ziman が試みている [1]。

ここで次の点は留意すべきである。上述の議論は Cooper 対の数はあくまで 1 個の計算であるが、正しい基底状態は BCS の状態であり、そこにおける対の結合エネルギーが Δ_0 であり、これが実現する。つまり、BCS 状態は Fermi 球内に正孔対をマクロに生成しており、Cooper 対のエネルギーを充分に下げることができるのである。Fermi 球のままで、1 個の Cooper 対のエネルギーを下げるにはやはり無限個の正孔対と電子対が必要であるということである。

参考文献

[1] L. N. Cooper, Phys. Rev. 104, 1189 (1956)

[2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schriffer, Phys. Rev, 106, 162 (1957); 108, 1175 (1957)

[3] 芳田 奎　磁性、岩波書店　第 17 章

[4] J. M. Ziman, Theory of Solids (2nd ed. Cambridge1986) p.382