

講義ノート「低温物理学」 No.5

2009.5.7

物性研究所 勝本信吾

BCS(類似) 状態あるいはほぼ等価な理論の導入法には色々ある．ここではもっとも素朴な方法を紹介するが，Bogoliubov 変換を用いた最も一般的な方法については [1]，Grassmann 数を導入して補助場を使い，Hubbard-Stratonovich 変換を用いて導入する方法については，[2] などが良い教科書である．

3.2.3 BCS 基底状態

超伝導が「2電子状態への凝縮」であるとする．電子場の演算子を

$$\hat{\phi}_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \hat{\phi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \quad (70)$$

と定義し，「2電子状態」を消滅させる場の演算子を $\hat{\phi}_\uparrow(\mathbf{r})\hat{\phi}_\downarrow(\mathbf{r})$ と書くと，凝縮状態 $|\Phi\rangle$ では

$$\Xi(\mathbf{r}) \propto \langle \Phi | \hat{\phi}_\uparrow(\mathbf{r}) \hat{\phi}_\downarrow(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \quad (71)$$

が有限な値を持ち，これが秩序パラメーター(マクロ波動関数)に他ならない¹．

では，このような「凝縮状態」をどのように実際に構成するか? クーパー対波動関数を $\varphi_{\text{cp}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と置いて，全体の波動関数を座標表示で

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1,3,\dots}^{N-1} \varphi_{\text{cp}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}) \quad (72)$$

と積の形で書いてしまうと， Φ は，対間の電子の入れ替えに対して反対称にならない．ここで，クーパー対の一般的な大きさを見積もってみる．前々副節で見たように，クーパー対の k 空間での広がり，フェルミ球表面近傍の球殻である．引力を使ってエネルギー的に得をする幅を $\Delta\epsilon$ とすると，

$$\Delta\epsilon \sim \frac{\hbar^2 k_F}{m} \Delta k$$

より，

$$\Delta x = \frac{1}{2\Delta k} = \frac{\hbar^2 k_F}{2\Delta\epsilon m} = \frac{\hbar v_F}{2\Delta\epsilon} \quad (73)$$

で，これは， $\Delta\epsilon$ を絶対零度での超伝導ギャップ(後出) $\Delta(0)$ で置き換えると，ピパード(Pippard) 長と呼ばれる長さ

$$\xi_P = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \quad (74)$$

¹その意味は明らかであろうが念のため書いておくと，凝縮が生じていなければ電子対を1つ消せば，消す前の状態とは直交してしまい，(71) はゼロである．凝縮が生じているため，対を消しても他にマクロな数の対が存在し，有限な秩序パラメータが生じる．

にほぼ等しい．これは，転移温度の低い一般の超伝導体では使える波数空間の狭さに対応して大変長い距離であり， μm のオーダーである．このような系では空間的に膨大な数のクーパ対が重なり合っており，対間の電子交換に関する反対称性も満たされる必要がある．

そこでまず， $(k, -k)$ に電子対を生成する演算子

$$B_{\mathbf{k}}^{\dagger} \equiv a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (75)$$

を考える．自由電子ガス系に対しては，電子の「真空」状態 $|0\rangle$ に対して $B_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ を作用させ，

$$|\Phi_{\text{F}}\rangle = \prod_{k \leq k_{\text{F}}} B_{\mathbf{k}}^{\dagger} |0\rangle \quad (76)$$

とすることで，フェルミ球状態が得られる．フォノン引力があると，この k 空間内の分布に再配置が生じる．このことを考えるため，分布のユニタリー性を保つためのパラメーター集合 $\{u_k, v_k\}$ を考える．ただし，

$$u_k^2 + v_k^2 = 1, \quad u_k, v_k \geq 0 \quad (77)$$

とする．この時，

$$|\Phi_{\theta}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + e^{i\theta} v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^{\dagger}) |0\rangle \quad (78)$$

を考える．(77) より，

$$\langle 0 | (u_{\mathbf{k}} + e^{-i\theta} v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}) (u_{\mathbf{k}} + e^{i\theta} v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^{\dagger}) | 0 \rangle = 1$$

で， $\langle \Phi_{\theta} | \Phi_{\theta} \rangle = 1$ である点に注意しよう．

ここで考える $(k, -k)$ の対は，フォノンによる引力を入れたクーパ対状態ではなく，空間的には広がっている．しかし「対状態」の考えが取り入れられ，また，1つの波数状態を占める電子数はスピンまで入れて高々2であるから，パウリ排他率をも満たしている点に注意しよう．(78) について実際に (71) を見てみよう．

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\theta} | \hat{\phi}_{\uparrow}(\mathbf{r}) \hat{\phi}_{\downarrow}(\mathbf{r}') | \Phi_{\theta} \rangle &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} \langle \Phi_{\theta} | a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{l}\downarrow} | \Phi_{\theta} \rangle e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \mathbf{l}\cdot\mathbf{r}')} \\ &= \frac{1}{L^3} e^{i\theta} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \end{aligned} \quad (79)$$

$$\therefore \Xi(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{L^3} e^{i\theta} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}. \quad (80)$$

(78) でフェルミ球状態 (76) を表すためには， $u_{\mathbf{k}} = 0, v_{\mathbf{k}} = 1$ であるから，(80) はゼロとなり，対形成によってフェルミ球状態に再分布が生じ $u_{\mathbf{k}} \neq 0$ となって秩序パラメタが生じるようになっている．この時，秩序パラメタが (80) のように「位相表示」と呼ばれる形 $(\sqrt{\rho} e^{i\theta})$ になっていることにも注意しておこう．

実際に $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ がどのようなようになるか考える．これまで見てきたことから，BCS モデルのハミルトニアンを

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}^{\text{shell}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (81)$$

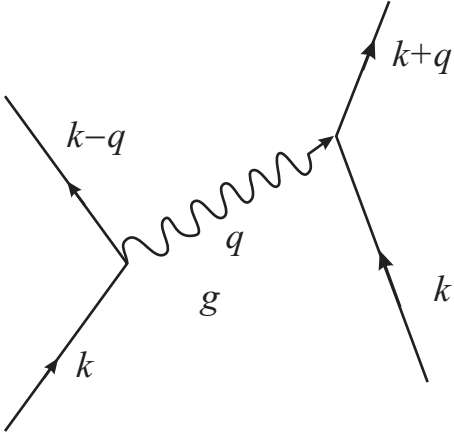


図 1: BCS ハミルトニアン の第 2 項 を模式的に描いたもの .

と書き出す . フォノン引力を表す第 2 項の和は , $k, k', k+q, k'-q$ で指定される状態が E_F の上下 $\hbar\omega_D$ の範囲になるように取る . (78) で期待値を取ると , $|\Phi_\theta\rangle$ は $|0\rangle$ から生成していたので , a_k には $v_k B_k^\dagger$ の項のみ値を持つ (以降 , 混乱のない場合 , ベクトル記号とスピンを省略することがある) .

$$\langle \Phi_\theta | a_k^\dagger a_k | \Phi_\theta \rangle = 2v_k^2.$$

次に , $a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'\downarrow} a_{k\uparrow}$ の項を考えると , $|\Phi_\theta\rangle$ で期待値を取るときには $k' = -k$ の場合のみ値が存在し , この時この項は $k+q \equiv l$ とおいて , $B_l^\dagger B_k$ と書くことができる . 期待値の表式中からこの演算子により変更を受ける k と l の部分を取り出して書くと

$$\begin{aligned} & \langle 0 | (u_k + v_k B_k) (u_l + v_l B_l) B_l^\dagger B_k (u_k + v_k B_k^\dagger) (u_l + v_l B_l^\dagger) | 0 \rangle \\ & = \langle 0 | (u_k + v_k B_k) v_l \times v_k (u_l + v_l B_l^\dagger) | 0 \rangle = u_k v_k u_l v_l \end{aligned}$$

以上から , 自由エネルギーを次のように書き出すことができる .

$$\begin{aligned} F &= U - \mu N \\ &= 2 \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F) v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} . \end{aligned} \quad (82)$$

ここで $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - E_F$ として例によってポテンシャルを

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & (|\xi| < \hbar\omega_D) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (83)$$

と簡単化する .

以上の条件下で v_k についての変分法を行う . 停留値条件 $\partial F / \partial (v_k^2) = 0$ より ,

$$2\xi_{\mathbf{k}} - \frac{V_0}{L^3} \frac{1 - 2v_{\mathbf{k}}^2}{v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}} \sum_{|\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (84)$$

であり ,

$$\Delta \equiv \frac{V_0}{L^3} \sum_{|\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (85)$$

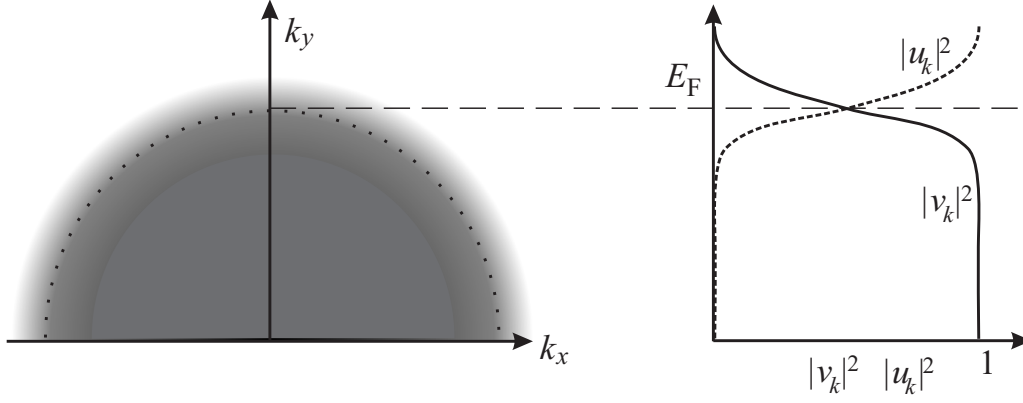


図 2: BCS 状態を作った時の電子対の存在確率 v_k^2 をエネルギーの関数として模式的に描いたもの． E_F との大小関係はたぶん誇張されている．左は分布の様子を模式的に描いたもの．

と置くと，(77) を使って u_k を消去し，次の v_k^2 に関する 2 次方程式が得られる．

$$v_k^4 - v_k^2 + \frac{\Delta^2}{4(\xi_k^2 + \Delta^2)} = 0. \quad (86)$$

これを解いて

$$\begin{cases} u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right) \\ v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right) \end{cases} \quad (87)$$

が得られる．

3.2.4 エネルギーギャップと準粒子の質量

Δ の条件を求めると， $E_k \equiv \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$ と置いて，

$$\Delta = \frac{V_0}{L^3} \sum_{|\xi_k| < \hbar\omega_D} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right) \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right) \right]^2 = \frac{\Delta}{2} \frac{V_0}{L^3} \sum_{|\xi_k| < \hbar\omega_D} \frac{1}{E_k} \quad (88)$$

となる．ここで， k の和を積分に換えると，容易に実行できて，

$$1 = \frac{N(0)V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} = N(0)V \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \quad (89)$$

が得られた．更に， $N(0)V_0 \ll 1$ という弱結合の近似を使うと，

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp \left(-\frac{1}{N(0)V_0} \right) \quad (90)$$

と，2 電子の場合に似た表式に到達した．この Δ を超伝導のエネルギーギャップと呼ぶ．

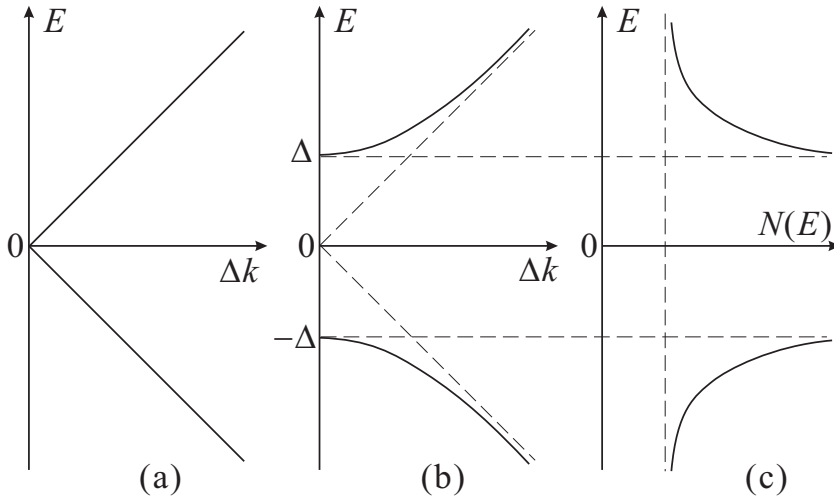


図 3: (a) は、フェルミ球に電子、あるいは正孔を加えた時のエネルギー分散、(b)、(c) は、BCS 基底状態からの素励起 (準粒子) の分散 (b) と状態密度 (c) を模式的に示したもの。

今、電子系に外部から波数 $k = k_F + \Delta k$ の電子を付け加えることを考えると、常伝導体でフェルミ球状態の場合は、必要なエネルギーは

$$E_k \approx \hbar v_F \Delta k \quad (91)$$

と、 Δk に対してリニアである。

超伝導状態の場合を考える。自由エネルギー (82) の中で、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ のペアの寄与分を考えると

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) &= 2\xi_k v_k^2 - 2\frac{V_0}{L^3} v_k u_k \sum_{|\xi_{k'}| < \hbar\omega_D} v_{k'} u_{k'} = \xi_k \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k}\right) - \sqrt{1 - \frac{\xi_k^2}{E_k^2}} \Delta \\ &= \xi_k - \frac{\xi_k^2 + \Delta^2}{E_k} = \xi_k - E_k \end{aligned} \quad (92)$$

となる。ここで、2項目に2がかかっているのは、 $k \rightarrow k$ と $k' \rightarrow k$ の2つの場合を考慮したものである (スピンを考慮した、と言っても同じ)。 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ を取り除いて k の電子を付け加える場合のエネルギーの変化分は

$$-F(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) + \xi_k = E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2} \quad (93)$$

となって、図3のように、フェルミ面上下に Δ のギャップが開く²。

(a) の分散関係は、音波や電磁波と同じ線形な「分散のない」状態である。すなわち、質量ゼロの粒子を表している。これに対して (b) の超伝導状態では、エネルギーが $\hbar\omega_D$ よりも小さな領域では2次曲線で近似できて有限な質量を持つ粒子を表している。これは、ゲージ対称性が破れて秩序パラメーターが生じると共に、質量ゼロだった粒子が有限の質量を獲得した、ということを表している [3]。

3.2.5 コメント：対称性の破れ

粒子数の決まった状態 $|\psi_N\rangle$ を考え、これで例えば場の演算子 $\hat{\phi}(x)$ の期待値を取ると当然ゼロになってしまう。密度行列 $\langle \hat{\phi}^\dagger \hat{\phi} \rangle$ などの物理量であればゼロでない値を持つ。しかし、複素

²この計算の際、もちろん E_F 分は除いて計算されているので、ペアを除いて1個の電子を付け加えた過程であっても、「本来ペアになることで得するはずだったエネルギー」が計算されるので1個付ける時に必要な余分なエネルギーが得られる。

数の秩序パラメタが生じることを考えると，

$$\langle \psi_{N-1} | \hat{\phi}(\mathbf{r}) | \psi_N \rangle$$

のような非対角要素が秩序パラメタに近い．

そこで， N の重ね合わせ状態

$$|\psi\rangle = \sum_{i=-m}^m |\psi_{N+i}\rangle$$

を考えると， $N \gg 1$ であれば， $|\psi\rangle$ による $\hat{\phi}$ の期待値は複素数の秩序パラメタそのものになる．BCS 状態が，異なる N の重ね合わせ状態になっていることを確かめよ．

ただし，この状態が，ゲージ不変性を破っていることは明らかである．

→ Bogoliubov-Anderson モード

参考文献

- [1] M. Tinkham “Introduction to Superconductivity” (Dover, 2004).
- [2] 永長直人，「物性論における場の量子論」(岩波書店，1995) 残念ながら現時点絶版．
- [3] 藤川和男，「ゲージ場の理論」(岩波書店，2001) あきれたことに，これも現時点絶版．