# 超伝導の微視的理論

#### 東京大学理学部物理学科4年 江崎蘭世

## 2021年5月15、16日

## 概要

この解説 PDF\*1では超伝導の微視的理論を統計力学に基づいた手法で解説します。このアプローチは Physics Lab. 2021 物性班の自主ゼミで扱った文献 [1] に沿っていて\*2、論理展開や式変形などもこの文献を参考にして記述 しました。前提知識としては、第2量子化までの量子力学と熱力学、統計力学、基本的な電磁気学と物理数学を想定 しています。\*3これらの事項についての解説は膨大になってしまうのでこの解説 PDF では出来ませんでしたが、分か りやすい参考書がいくつかあると思うのでそちらを参照して下さい。

内容としては、まずは1節において量子力学と統計力学についての記法を整理し、続く2節において、超伝導の本 質的な機構であるクーパー問題について解説しました。3節で超伝導状態での新たな基底状態である BCS 波動関数 と、励起を特徴付ける準粒子の場の演算子を導入し、そこから超伝導の平均場方程式である BdG 方程式を導きます。 さらに特別な場合として、4節において、homogeneous な系での*s* 波超伝導の場合について BdG 方程式を適用する ことで、超伝導の微視機構を初めて説明出来た BCS 理論を導きます。そして、5節に応用として、超伝導の重要な性 質である超流動性と、それに伴うゼロ抵抗とマイスナー効果がどのようにして起こるのかを4節までの定式化をもと に導きます。最後に6節において、5節までのまとめと、補足事項を説明して終わるという流れになっています。

主に参考にした文献 [1] をゼミで初読した際に、定性的な説明や、どうしてこのような概念を用いるか、などといっ た部分で個人的に理解が足りないと思ったことや、説明があまりされていないと思ったところ等をある程度この解説 PDF で補えたつもりです。計算において代入すれば分かるようなところや、この解説 PDF の流れ上省略した計算な ども途中にいくつかあります。それらは適宜 [1] を参照するようにして下さい。\*<sup>4</sup>。もちろん基本的な計算の流れは記 していますし、[1] の行間を埋めるような箇所もありますが、あくまでこの解説 PDF の主眼は、論理の流れや定性的 な説明の部分を補ったものと考えていただけると助かります。

私自身、超伝導については Physics Lab. 2021 の活動の中で初めて勉強しましたし、この解説 PDF を書いている 時点では超伝導についての理解がまだ十分とは言えない状態です。自分の理解している範囲でこの解説 PDF を書い ているつもりですが、誤った記述が含まれている可能性も否定は出来ません。ゼミの発表資料を読むようなつもりで、 批判的な目で読んで頂けると助かります。また、私自身の力量や時間的な問題で、解説 PDF の内容は主に BCS 理論 周辺のごく基礎的な話題に限られていますが、ご容赦下さい。

この解説 PDF は、Physics Lab. 2021 の班員の校正の助けを大いに受けました。この場を借りて感謝致します。

<sup>\*&</sup>lt;sup>1</sup> この解説 PDF は 2021 年度理学部物理学科学生有志企画 Physics Lab. 2021 物性班の活動の一環として執筆したものです。

<sup>\*&</sup>lt;sup>2</sup> ゼミでは英語版を読んでいましたが、最近改訂された日本語版が、新たに SGC ライブラリで発売されています。

<sup>\*3</sup> 東京大学理学部物理学科の学部3年までのカリキュラムで習う範囲です。

<sup>\*4</sup> この文献は、計算の仕方についての説明は比較的丁寧に書かれていると思いますが、計算自体は面倒なものも多いと思いました。また、超 伝導についての定性的な説明をある程度知っていた方が読んでいて分かりやすい気はします

# 目次

1	記法について	3
1.1	量子力学	3
1.2	統計力学	4
2	クーパー問題	4
3	BCS 波動関数、BdG 方程式	6
3.1	超伝導の基底状態	6
3.2	超伝導の平均場方程式(BdG 方程式) ....................................	9
4	BCS 理論	13
4.1	外場なし、homogeneous な系での <i>s</i> 波超伝導に対する BdG 方程式	13
4.2	弱結合近似と有効相互作用(....................................	16
4.3	ギャップ方程式と超伝導転移	18
4.4	Δ の物理的意味と、超伝導相転移	20
5	超流動性とマイスナー効果、磁束の量子化	23
5.1	重心運動のある系....................................	23
5.2	超流動	25
5.3	マイスナー効果	27
5.4	磁束の量子化....................................	29
6	まとめと補足:Pippard のコヒーレンス長	31

## 1 記法について

この節では、この PDF で用いる記法について確認します。用いる記法は基本的に [1] に準拠しています。ここでは あくまで記法の確認をするだけなので、ほとんど解説はしませんが、詳しく知りたい方は [1] を参照すると良いと思 います。

#### 1.1 量子力学

この PDF では、多粒子系の量子力学を扱うことになりますが、N 体の波動関数は

$$\Phi^{(N)}(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N) \tag{1.1}$$

のようにして表されます。ここで、 $\xi$  は座標 r とスピン変数  $\alpha = s, s - 1, \cdots, -s$  をまとめて表す記法です。特に 同一粒子系を考えると、ボーズ粒子系かフェルミ粒子系かによって統計性が異なります。 $\hat{P}$  を置換を表す記号としま す。N 粒子系を指定する状態ケットを

$$|\Phi^{(N)}\rangle\tag{1.2}$$

のように表して、内積を

$$\langle \Phi^{(N)} | \Psi^{(N)} \rangle \equiv \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_N \Phi^{(N)*}(\xi_1, \cdots, \xi_N) \Psi^N(\xi_1, \cdots, \xi_N)$$
(1.3)

として定義します。式中に現れた d と に関する積分は

$$\int d\xi_j = \sum_{\alpha_j = -s}^s \int d^3 r_j \tag{1.4}$$

で定義され、これは座標に関する積分とスピン変数についての和をまとめた記法になっています。ここで、次の(反) 交換関係を満たす場の演算子  $\hat{\psi}$ を導入します。

$$[\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}^{\dagger}(\xi')]_{\pm} = \delta(\xi, \xi') , \ [\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}(\xi')]_{\pm} = 0$$
(1.5)

ここで、+ は交換関係、– は反交換関係を表していて、ボゾンとフェルミオンに対応しています。特に + について は省略しても交換関係と分かるので、この PDF においては省略することにします。また、 $\delta(\xi,\xi') \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{\alpha\alpha'}$ です。さらに、"真空"  $|0\rangle$  は

$$\hat{\psi}(\xi) |0\rangle = 0 , \ \langle 0|0\rangle = 1$$
 (1.6)

を満たします。これらを用いて次のケットを定義します。

$$|\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}}\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1)\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\cdots\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_N)|0\rangle$$
(1.7)

これは置換演算子 Ŷ の固有値になっていて、

$$\hat{P}|\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N\rangle = \sigma^P|\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N\rangle$$
(1.8)

が成り立ちます。ここで、σ はボゾンならば 1、フェルミオンならば –1 に対応していて、さらに σ<sup>P</sup> は偶置換と奇 置換によって 1,σ の値を取ります。また、このように定義したケットは次のような規格化条件を満たしています。

$$\langle \xi_{1}^{'}, \xi_{2}^{'}, \cdots, \xi_{N}^{'} | \xi_{1}, \xi_{2}, \cdots, \xi_{N} \rangle = \frac{\delta_{NN'}}{N!} \sum_{\hat{P}} \sigma^{P} \delta(\xi_{1}^{'}, \xi_{p_{1}}) \delta(\xi_{2}^{'}, \xi_{p_{2}}) \cdots \delta(\xi_{N}^{'}, \xi_{p_{N}})$$
(1.9)

さらに、式 (1.2) で定義したケットと、対応する波動関数は、式 (1.7) を用いて次のような関係にあります。

$$\langle \xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N | \Phi^{(N)} \rangle = \Phi^{(N)}(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N)$$
 (1.10)

$$|\Phi^{(N)}\rangle = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \cdots \int d\xi_N |\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N\rangle \langle \xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N | \Phi^{(N)}\rangle$$
(1.11)

ここで、式 (1.7) で定義されるケットは置換 P の固有空間の完全系を成すことを用いています。(1.5) で定義した 場の演算子を用いて、ハミルトニアンの第二量子化表現は次のようになります。

$$\hat{H} = \int d\xi_1 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \left[ \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}_1) \right] \hat{\psi}(\xi_1) + \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2) V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_1)$$
(1.12)

この時、 $U(\mathbf{r}_1)$ は1体ポテンシャル、 $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ は2体相互作用ポテンシャルを示しています。

#### 1.2 統計力学

量子統計力学においては、グランドカノニカル分布が用いられます。グランドポテンシャルは Ω で表されます。 種々の熱力学量についての表記は、登場した時に言及するようにします。また、密度行列 ρ̂ を次のように定義します。

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu} |\Phi_{\nu}\rangle \, w_{\nu} \, \langle \Phi_{\nu}| \tag{1.13}$$

ここで、 $|\Phi_{\nu}\rangle$ は Schrödinger 方程式の固有エネルギー  $E_{\nu}$ に対応する固有状態を、 $w_{\nu}$ はグランドカノニカル分布 を表しています。この密度行列を用いて、物理量  $\hat{O}$ の期待値を定義すると次のようになります。

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \text{Tr}\hat{\rho}\hat{O} = \sum_{\nu} w_{\nu} \langle \Phi_{\nu} | \hat{O} | \Phi_{\nu} \rangle$$
 (1.14)

また、(縮約された) n 粒子密度行列は次のように定義されます。

$$\rho^{(n)}(\xi_1,\cdots,\xi_n;\xi_1',\cdots,\xi_n') \equiv \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1')\cdots\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_n')\hat{\psi}(\xi_n)\cdots\hat{\psi}(\xi_1)\rangle$$
(1.15)

最後に、場の演算子の積の期待値を計算する上で有用な Bloch-De Dominicis 定理を紹介します。この定理は次の ような形で表されます。

$$\langle \hat{C}_1 \hat{C}_2 \cdots \hat{C}_{2n} \rangle = \sum_{\hat{P}}' \langle \hat{C}_{p_1} \hat{C}_{p_2} \rangle \langle \hat{C}_{p_3} \hat{C}_{p_4} \rangle \cdots \langle \hat{C}_{p_{2n-1}} \hat{C}_{p_{2n}} \rangle$$
(1.16)

ここで、 $\hat{C}_i$ は $\hat{\psi}^\dagger,\hat{\psi}$ を表します。また、和にプライムが付いているのは、全ての置換に対する和を表しているので はなく、次の条件を満たすような置換についての和を取っていることを示しています。

$$p_1 < p_2, p_3 < p_4, \cdots, p_{2n-1} < p_{2n}, p_1 < p_3 < \cdots < p_{2n-1}$$
 (1.17)

式 (1.16) のような分解を Wick decomposition と呼びます。これは3章において使われます。

## 2 **クーパー**問題

理想フェルミ(電子)気体の基底状態はパウリの排他律によって、フェルミエネルギー  $\epsilon_f$ までの各エネルギー準位 をスピン $s = \pm \frac{1}{2}$ に対応する2つの電子が埋めるようなものになっています。この性質のために、固体の物性におい て、フェルミエネルギー付近の電子の振る舞いは非常に重要な役割を果たします。ところで、これはボーズ粒子の最 低エネルギー状態に粒子が集まっているような基底状態に比べると不安定な状態になっていて、一番エネルギーの高 いフェルミエネルギー付近のエネルギーを持つ電子同士にわずかな引力が働くだけで、この基底状態(フェルミ球と 呼ばれる)は不安定になって崩れていき、新たな基底状態が出現することが分かっています。これが超伝導を考える 上で本質的なアイデアになっていて、これからそれを詳しく見ていきます。 電子同士に引力が働くと、と述べたものの、そもそも電子同士には通常クーロン斥力が働いています。ところが、 金属内においては量子化された格子振動であるフォノンを媒介にしてフェルミ面付近の電子同士の間に引力相互作用 が働き得ることが分かっています。今は簡単のためにフェルミ面上の2電子の間に何らかの引力ポテンシャルが働い ており、重心運動がない*s* 波の束縛状態を形成するような場合を考えることにします。これは元々 BCS 理論の提唱 者の一人である Cooper が考えた問題であり、クーパー問題と呼ばれています。

考えている 2 電子が重心運動 0 の状態<sup>\*5</sup>を考える、という仮定によって 2 体波動関数 φ は 2 電子の相対座標のみで 表すことが出来て、次のような Schrödinger 方程式に従います。

$$\left[\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|)\right]\phi(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|) = (\epsilon + 2\epsilon_f)\phi(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|)$$
(2.1)

ここで *ε<sub>f</sub>* はフェルミエネルギー、*ϵ* は 2 電子のエネルギーから、その運動エネルギーであるフェルミエネルギーを 引いた残りを表します。さらに、この 2 電子波動関数と引力ポテンシャルを平面波展開\*<sup>6</sup>することを考えると

$$\phi(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})}$$
(2.2)

$$V(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} V_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$
(2.3)

となります。これを上の Schrödinger 方程式に代入して、

$$2(\epsilon_k - \epsilon_f)\phi_k + \frac{1}{V}\sum_{k'} V_{|k-k'|}\phi_{k'} = \epsilon\phi_k$$
(2.4)

と、フーリエ変換された Schrödinger 方程式を得ることが出来ます。

ここで、 $\epsilon_k$ は、1 電子運動エネルギーを表します。得られた方程式をよく見て見ると、 $\phi_k$ について self-consistent な形になっていることが分かります。さらに  $C_k \equiv [2(\epsilon_k - \epsilon_f) - \epsilon]\phi_k$ を定義すると

$$C_{\boldsymbol{k}} = -\frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}'} \frac{V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|}}{2(\epsilon_{\boldsymbol{k}'} - \epsilon_{\boldsymbol{f}}) - \epsilon} C_{\boldsymbol{k}'}$$
(2.5)

と整理されます。この時、 $V_{|k-k'|}$ は2つの波数ベクトルの間の角度の関数で表され、Legendre 多項式によって

$$V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}|} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) V_l(k, k') P_l(\cos\theta_{\boldsymbol{kk'}})$$
(2.6)

と展開出来ますが、今は等方的な s 波 (l = 0) の場合のみを考えているので、l = 0 の項だけを取り出します。l = 0 の項のみを用いて

$$C_k = -\int_{\epsilon_f}^{\infty} d\epsilon_{k'} N(\epsilon_{k'}) \frac{V_0(k,k')}{2(\epsilon_{k'} - \epsilon_f) - \epsilon} C_{k'}$$

$$\tag{2.7}$$

となります。ここで、スピンを考慮した状態密度  $N(\epsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{k} \delta(\epsilon - \epsilon_k)$  を用いて和を積分に変えました。 ここで、次のようなモデルポテンシャル

$$V_0(k,k') = -\Gamma_0 \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_f|) \theta(\epsilon_c - |\epsilon_{k'} - \epsilon_f|)$$

$$(2.8)$$

を考えます。この時、*ϵ<sub>c</sub>* はフェルミエネルギーより十分小さい値としています。このポテンシャルは、フェルミ面の 十分近傍においてのみ、電子間に引力ポテンシャルが働くという形をしていて、考えている問題のモデル化としては

\*6 ここで現れる V は系の体積を表します。

<sup>\*5</sup> 分かりやすく言えば、注目している 2 電子の重心が静止している状況を考えるということです。

適当でしょう。このポテンシャルの形を式 (2.7) に代入すると、ある定数  $C_0$  を用いて  $C_k = C_0 \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_f|)$  の形 になることが分かります。これを式 (2.7) に再度代入して、 $\epsilon_c \ll \epsilon_f$  によって、 $N(\epsilon_{k'}) \simeq N(\epsilon_f)$  を考慮すれば

$$\frac{1}{N(\epsilon_f)\Gamma_0} = \int_0^{\epsilon_c} \frac{1}{2\xi - \epsilon} d\xi = \frac{1}{2} \log \frac{2\epsilon_c - \epsilon}{-\epsilon}$$
(2.9)

となります。上の積分において、 $\xi = \epsilon_{k'} - \epsilon_f$ と積分変数を変更しています。この時、特に $\Gamma_0$ を0に近づける極限 を考えると、 $2\epsilon_c - \epsilon \simeq 2\epsilon_c$ と考えて良いので、

$$\epsilon = -2\epsilon_c \exp\left[\frac{-2}{N(\epsilon_f)\Gamma_0}\right] \tag{2.10}$$

と、 $\epsilon$ が求まります。ここで、 $\epsilon$ の符号を見ると負になっており、 $\Gamma_0$ を無限小にとっても負の解を持つことが分かります。よって、 $\Gamma_0$ が任意の正の値であれば、式 (2.9) より、 $\epsilon$ が負の値を持つことが確かめられます。<sup>\*7</sup>

ここで  $\epsilon$  が何の値であったかを思い出すと、2 電子のエネルギーからその運動量エネルギー 2 $\epsilon_f$  を引いたものでした。つまり、 $\epsilon$  が負であるということは、2 電子は単にフェルミ面上にいるよりも低いエネルギーを得ることを示していて、2 電子が引力相互作用により束縛状態を形成していることを意味することになります。よって今考えて来たような状況では、自由電子系の基底状態であるフェルミ球に比べてより安定な基底状態が現れることが分かります。これがこの節の冒頭で述べたような状況を表しています。つまり、フェルミ面付近の電子同士に引力相互作用が生じると、2 電子はクーパー対というより安定な束縛状態を形成することになり、次々とそのようなクーパー対が生じることによってフェルミ球が崩れて、より安定な新たな基底状態を生じることになります。これは低温において、ボーズ粒子が Bose-Einstein 凝縮を起こして一斉に最低エネルギー状態に凝縮するのと同じように、本来パウリの排他律によって制限されているフェルミオンである電子が、大量のクーパー対を形成して、フェルミエネルギーより低い状態に一斉に凝縮\*<sup>8</sup>し得ることを示唆しています。これはパウリの排他律に何ら反することなく起きる現象です。次節の冒頭では、このような基底状態を(少々天下りではありますが)考えていきます。

## 3 BCS 波動関数、BdG 方程式

#### 3.1 超伝導の基底状態

この節の詳しい計算や証明はあまり詳しく追う必要はないと思います。詳しい証明や計算は [1] の 8.2 節に詳しく 載っていますが、ここではどのようにして超伝導状態の基底状態と励起を定義するか、(後は今後登場する記法等)が 分かれば良いと思っています。

第2節で見たように、超伝導は一種の Bose-Einstein 凝縮のように見なせます。Bose-Einstein 凝縮は巨視的な 数のボーズ粒子が最低エネルギー状態へと一斉に凝縮する現象ですが、フェルミオンである電子も、パウリの排他 律に矛盾することなく2粒子束縛状態へと凝縮することが出来ます。一番簡単に考えてその状態を表す波動関数 を書き下せば、(粒子数 N を簡単のため偶数として)2体波動関数の積で書けそうです。ただし、2体波動関数は  $\phi(\xi_i,\xi_{i+1}) = -\phi(\xi_{i+1},\xi_i)$ なる反対称性を満たします。しかし、これだと波動関数全体の反対称性が満たされるよう にはなっておらず、フェルミオンである電子系を表すのには適切ではありません。反対称性をきちんと組み込むため にクーパー対の生成演算子を次のように定義します。

$$\hat{Q}^{\dagger} \equiv \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \phi(\xi_1, \xi_2) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)$$
(3.1)

これを用いて、反対称性をきちんと組み込んだ状態は

$$|\Phi^{(N)}\rangle \equiv A_N(\hat{Q}^{\dagger})^{\frac{N}{2}} |0\rangle \tag{3.2}$$

<sup>\*7 3</sup> 次元自由粒子系では、束縛状態の形成にはあるしきい値以上の引力ポテンシャルが必要になります。このように無限小の引力ポテンシャ ルで束縛状態が形成されるのはパウリの排他律によって、フェルミ球が形成されることに由来しています。

<sup>\*8</sup> ここでの「凝縮」とは、巨視的な数のクーパー対が、同じ状態に揃って形成されることを意味しています。

と表すことが出来て、実際対応する波動関数は

$$\Phi^{(N)}(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_n) \equiv \langle \xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N | \Phi^{(N)} \rangle = \frac{A_N}{2^{\frac{N}{2}}\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^P \phi(\xi_{p_1},\xi_{p_2})\cdots\phi(\xi_{p_{N-1}},\xi_{p_N})$$
(3.3)

となって反対称性が組み込まれていることが分かります。これは、フェルミオンの N 体波動関数を構成するときと 同様の考え方になっています。今の場合は、クーパー対を表す 2 体波動関数を真空 |0〉に"付け加える"という形に なっていて、これは先の章で述べたような真空(元の基底状態であるフェルミ球)にあった電子が大量のクーパー対 を作って凝縮する、という描像に合った形になっています。

ここで、グランドカノニカル分布で議論するのに適した形として Fock 空間上の異なる粒子数状態同士の線型結合 を考えたくなります。異なる粒子数状態同士の重ね合わせというのは物理的な状態というよりは、理論上のものです が、Bose-Einstein 凝縮や、これから考える超伝導の平均場理論で役立つ考え方になっています。特に Bose-Einstein 凝縮を記述するために、 $\hat{c}^{\dagger}$ を最低エネルギー状態の生成演算子、 $\hat{c}$ を最低エネルギー状態の消滅演算子として、  $|\Phi^{(N)}\rangle = A \sum_{n} a_{n} \frac{(\hat{c}^{\dagger})^{n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle$ を考えると、交換関係  $[\hat{c}, \hat{c}^{\dagger}] = 1$ を用いれば、 $|\Phi^{(N)}\rangle$ は $\hat{c}$ の固有状態になっていること が分かります。これをコヒーレント状態と呼びます。コヒーレント状態は位相のU(1)ゲージ不変性が破れた状態、 つまり巨視的な数の粒子が位相を揃えた状態になっています。超伝導もクーパー対の BEC と類推して考えることが 出来て、同じような線型結合を考えることにすれば、

$$|\Phi\rangle \equiv A \sum_{n} \frac{(Q^{\dagger})^{n}}{n!} |0\rangle = A \exp(\hat{Q^{\dagger}}) |0\rangle$$
(3.4)

のようなものを定義することが出来て、これを BCS 波動関数と呼びます。これは、BCS 理論の提唱者の一人である Schrieffer の試行波動関数  $|\Phi_{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k \hat{c}^{\dagger}_{k\uparrow} \hat{c}^{\dagger}_{-k\downarrow})^{*9}$ の拡張になっていて、この試行波動関数が重心運動のな い等方的な *s* 波超伝導のみを記述する形になっているのに対して、今得た BCS 波動関数はそれ以外の場合にも適用 することが出来ます。また、この形は Schrieffer の試行波動関数に比べて、超伝導に本質的なコヒーレンスがあらわ になっていて、BEC やレーザーのコヒーレント状態も含んだ形になっている [1] という利点もあります。<sup>\*10</sup>

これから、導入した BCS 波動関数が、新たな基底状態となっていることを確かめましょう。また、BCS 波動関数 が基底状態となっているとして、どのような励起状態が考えられるかという疑問も生じてきます。これらを確かめる 前に、いくつかの必要な公式を準備しておきます。

$$[\psi(\hat{\xi}), \hat{Q}^{\dagger}] = \phi(\xi, \overline{\xi_1}) \hat{\psi}^{\dagger}(\overline{\xi_1})$$
(3.5)

$$[[\hat{\psi}(\xi), \hat{Q}^{\dagger}], \hat{Q}^{\dagger}] = 0 \tag{3.6}$$

$$[\hat{\psi}(\xi), g(\hat{Q}^{\dagger})] = [\hat{\psi}(\xi), \hat{Q}^{\dagger}]g'(\hat{Q}^{\dagger})$$
(3.7)

ここで、変数の上にバーが付いているのは、その変数についての積分を意味していて、Einstein の縮約記法のよう な形になっています。また、g(x)はx = 0において解析的な関数と仮定します。証明は、途中で積分変数の取り換え やg(x)についてのテイラー展開を考えれば出来ますが、計算過程を詳しく知りたい人は [1] の 8.2 節を読むと良いと 思います。また、 $\phi(\xi_1,\xi_2)$ の変数をそれぞれ行と列と見なして、行列 $\phi \equiv (\phi(\xi_1,\xi_2))$ を考えます。このとき、単位行 列は $\underline{1} \equiv (\delta(\xi_1,\xi_2))$ で定義されます。行列の規則は、 $(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj}$ という通常のものに変えて、中間に挟ん だ変数 (この例における k) についての積分に変わったことに注意して下さい。以上の公式を準備として、 $\phi$ で作られ る新たな行列を導入します。

$$\underline{u} \equiv (\underline{1} + \phi \phi^{\dagger})^{-\frac{1}{2}} \tag{3.8}$$

<sup>\*9</sup> Physics Lab. 2021 のポスターの絵に描かれている黒板の中にこの式が書かれています。

<sup>\*10</sup> 電子間の引力が次第にどんどん強くなることが出来たならば、クーパー対は次第に小さくなりボソンと見なせるようになっていくはずです。 その極限において、超伝導の BCS 状態は理想ボーズ気体の BEC に帰着することが出来ます。これを BCS-BEC クロスオーバーと呼びま す。この設定はフェルミ原子ガス超流動の実現によって、現実にあり得ることが分かっています。

$$\underline{v} \equiv (\underline{1} + \underline{\phi}\underline{\phi}^{\dagger})^{-\frac{1}{2}}\underline{\phi}$$
(3.9)

これはさらに次の性質を満たします。

$$\underline{u} = \underline{u}^{\dagger} \tag{3.10}$$

$$\underline{v} = -\underline{v}^T \tag{3.11}$$

$$\underline{u}\underline{u} + \underline{v}\underline{v}^{\dagger} = \underline{1} \tag{3.12}$$

$$\underline{uv} = \underline{vu}^* \tag{3.13}$$

証明は定義と準備で得た公式を利用すれば出来ますが、詳細は [1] を参照して下さい。

さらに、場の演算子  $\hat{\psi}(\xi)$  を BCS 波動関数に作用させることを考えると、

$$\hat{\psi}(\xi) |\Phi\rangle = A[\hat{\psi}(\xi), e^{\hat{Q}^{\dagger}}] |0\rangle + Ae^{\hat{Q}^{\dagger}} \hat{\psi} |0\rangle = [\hat{\psi}(\xi), \hat{Q}^{\dagger}] Ae^{\hat{Q}^{\dagger}} |0\rangle = \phi(\xi, \xi_2) \hat{\psi}^{\dagger}(\overline{\xi_2}) |\Phi\rangle$$
(3.14)

となります。ここでは先ほど準備で得た公式を用いました。さらに、今得た式 (3.14) を用いれば

$$u(\xi_1,\overline{\xi})\hat{\psi}^{\dagger}(\overline{\xi})|\Phi\rangle - v(\xi_1,\overline{\xi_2})\hat{\psi}^{\dagger}(\overline{\xi_2})|\Phi\rangle = 0$$
(3.15)

が成り立つことが分かります。よって、新たな場の演算子 γ を

$$\hat{\gamma}(\xi_1) \equiv u(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\psi}(\overline{\xi_2}) - v(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\psi}^{\dagger}(\overline{\xi_2})$$
(3.16)

と定義すれば、

$$\hat{\gamma}(\xi_1) \left| \Phi \right\rangle = 0 \tag{3.17}$$

を得ます。これが導きたかった関係式で、この演算子  $\hat{\gamma}$  のことを Bogoliubov-Valatin 演算子と呼びます。これは通常の生成消滅演算子と「真空」 $|0\rangle$ の関係<sup>\*11</sup>を思い出せば、BCS 波動関数を (準粒子<sup>\*12</sup>の)「真空」と見なせて、 $\hat{\gamma}$  と  $\hat{\gamma}^{\dagger}$ を準粒子を生成消滅させる演算子と考えることが出来ます。

この  $\hat{\gamma} \, ar{\psi} \,$ について逆に解くと、

$$\hat{\psi}(\xi_1) = u(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\gamma}(\overline{\xi_2}) + v(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\gamma}^{\dagger}(\overline{\xi_2})$$
(3.18)

$$\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) = v^*(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\gamma}(\overline{\xi_2}) + u^*(\xi_1, \overline{\xi_2})\hat{\gamma}^{\dagger}(\overline{\xi_2})$$
(3.19)

が成り立つことが分かります。場の演算子  $\hat{\psi}$  についての反交換関係を用いれば、準粒子の場の演算子  $\hat{\gamma}$  と  $\hat{\gamma}^{\dagger}$  についての反交換関係も導くことが出来て、

$$[\hat{\gamma}(\xi), \hat{\gamma}^{\dagger}(\xi')]_{-} = \delta(\xi, \xi') \tag{3.20}$$

$$[\hat{\gamma}(\xi), \hat{\gamma}(\xi')]_{-} = 0 \tag{3.21}$$

<sup>\*11</sup> フェルミ球内に電子が満たされた「真空」から、フェルミエネルギーより高いエネルギー準位に電子を「励起」するという描像

<sup>\*&</sup>lt;sup>12</sup> ここで言う準粒子とは、相互作用の働く粒子系を、着目していない粒子は「真空」として扱い、相互作用の効果を繰り込んだ「自由粒子」が 独立に振舞っていると考える、というような描像を指しています。今考えている準粒子は Bogoliubov 準粒子(ボゴロン)と呼ばれていま す。

が成り立つことも示せます。

こうして、超伝導状態の新たな基底状態と考えられる BCS 波動関数と、励起を特徴付ける準粒子の場の演算子を 定義することが出来ました。今導入した基底状態と、励起を表す演算子を用いて、これから、超伝導の平均場方程式 を導いていきます。

#### 3.2 超伝導の平均場方程式(BdG 方程式)

新たな基底状態である BCS 波動関数が実際に基底状態として実現するためには、通常の基底状態に比べて与えら れた熱力学変数に対して自由エネルギーが低くなっている必要があります。ここで、超伝導を解析するに当たって、 次のようなハミルトニアンを採用します。

$$\hat{H} \equiv \int d\xi_1 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}_1)\right) \hat{\psi}(\xi_1) + \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_1)$$
(3.22)

ここで、 $U(\mathbf{r}_1)$ は1体ポテンシャル、 $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ は2体相互作用を表すポテンシャルです。超伝導状態を考えたいので、Vには引力項が含まれている状況を考えています。ここで、粒子数  $N^{*13}$ についての拘束条件

$$\langle \int d\xi_1 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}(\xi_1) \rangle = N \tag{3.23}$$

が成り立っている必要があります。ここでは 〈〉 はグランドカノニカル分布での平均、N は与えられた粒子数を表し ています。これを満たすように化学ポテンシャル µ が決まりますが、今はこのハミルトニアンの中に –µŶ を含めて しまうことにします。この変更は、エネルギーの原点を移していることに対応し、今の場合はフェルミ面を原点とし たエネルギーを考えることになります。<sup>\*14</sup>よって、

$$\hat{H} \equiv \int d\xi_1 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}_1) - \mu\right) \, \hat{\psi}(\xi_1) + \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_1) \tag{3.24}$$

として を定義し直すことにします。今から考えるのは Hartree-Fock 近似と同じ考え方で、上で定義した Ĥ と、1 体 のハミルトニアン(相互作用項を考えない)で近似したグランドカノニカル分布により表したグランドポテンシャル に対して変分原理を適用し、そのグランドポテンシャルを最小にするような状態が実現する、というように考えて変 分原理を適用します。そこで変分密度行列を次のように定義します。

$$\hat{\rho} \equiv \exp[\beta(\Omega_0 - \sum_q E_q \hat{\gamma}_q^{\dagger} \hat{\gamma}_q)] , \ \Omega_0 \equiv -\frac{1}{\beta} \sum_q \log(1 + e^{-\beta E_q})$$
(3.25)

ここで  $E_q \ge 0$  は「準粒子の真空」からの励起エネルギー<sup>\*15</sup>として特徴付けられる変分パラメータです。また、ここで現れた  $\hat{\gamma}_q$  は準粒子の場の演算子  $\hat{\gamma}$  を 1 体のハミルトニアンの固有関数系<sup>\*16</sup>として取った完全正規直交系  $\phi_q$  で 展開した展開係数

$$\hat{\gamma}(\xi) = \sum_{q} \hat{\gamma_q} \phi_q(\xi) \tag{3.26}$$

であり、これも反交換関係を満たすことが簡単に示せます。

$$[\hat{\gamma}_{q}, \hat{\gamma}_{q'}^{\dagger}]_{-} = \delta_{qq'} , \ [\hat{\gamma}_{q}, \hat{\gamma}_{q}']_{-} = 0$$
(3.27)

<sup>\*13</sup> この粒子数は金属中の自由電子、つまり伝導電子の数を指しています。

<sup>\*&</sup>lt;sup>14</sup> 今考えている超伝導相の化学ポテンシャルが、常伝導相の化学ポテンシャルと一致していることは必ずしも自明ではありませんが、両者の ズレを 0 と見なすことは極めて良い近似 [4] であり、実際にそのようになることを示す事も出来ます [1]。つまり、原点の変更はフェルミ面 を基準としたエネルギーを考えることを意味します。

<sup>\*&</sup>lt;sup>15</sup> 先ほどの定義を思い出せば、励起エネルギーはフェルミ面を基準に考えることになり、従って今のグランドカノニカル分布を化学ポテン シャルを陽に含めない形で書いています。

<sup>\*&</sup>lt;sup>16</sup> 後に、ポテンシャル U がなく、また重心運動のない homogeneous な系での *s* 波超伝導について考えて BCS 理論を導きますが、その際に この固有関数系は波数 *k* の平面波となります。

これらを用いてグランドポテンシャルの表式を求めましょう。今の定義では、グランドポテンシャル  $\Omega[\hat{\rho}]$  は  $\langle \hat{H} \rangle - TS$  で求められます (T:温度、S:エントロピー)。さらに、エントロピーが =  $-k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) = -k_B \langle \log \hat{\rho} \rangle$ で与えられること、そして平均占有数が  $\bar{n}_q \equiv \langle \hat{\gamma}_q^{\dagger} \hat{\gamma}_q \rangle = 1/(1 + e^{\beta E_q})$  で与えられること (個数演算子  $\hat{n} = \hat{c}^{\dagger}\hat{c}$  と、そ のグランドカノニカル平均  $\langle \hat{n} \rangle$  がフェルミ分布関数で与えられることを思い出しましょう) より、エントロピーの表 式は

$$S = -k_B \beta (\Omega_0 - \sum_q E_q \overline{n}_q) = k_B \sum_q [-\overline{n}_q \log \overline{n}_q - (1 - \overline{n}_q) \log(1 - \overline{n}_q)]$$
(3.28)

となります。また、ハミルトニアンのグランドカノニカル平均を求めたいので、ハミルトニアンに現れる場の演算子 ψ̂(ξ) 達についての平均を考えます。まずは相互作用項に出てくる 4 つの場の演算子についての平均を取って、Wick decomposition によって 2 つずつの項に分解すると

$$\rho^{(2)}(\xi_1,\xi_2;\xi_1,\xi_2) \equiv \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1)\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_1)\rangle 
= \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1)\hat{\psi}(\xi_1)\rangle\langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_2)\rangle - \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1)\hat{\psi}(\xi_2)\rangle\langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_1)\rangle 
+ \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1)\hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\rangle\langle \hat{\psi}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_1)\rangle$$
(3.29)

となります。ここで3番目の項が超伝導を特徴付ける項になっていて、基底状態が元の真空 |0⟩ から変わったことに より、この項は消えません。ここで、平均占有数についての関係式  $\langle \hat{\gamma}_q^{\dagger} \hat{\gamma}_{q'} \rangle = \delta_{qq'} \overline{n}_q, \langle \hat{\gamma}_q \hat{\gamma}_{q'}^{\dagger} \rangle = \delta_{qq'} (1 - \overline{n}_q)$ と、u, vについて完全正規直交系  $\phi_q$  で展開した展開係数

$$u_q(\xi_1) \equiv u(\xi_1, \overline{\xi_2})\phi_q(\overline{\xi_2}), v_q(\xi_1) \equiv v^*(\xi_1, \overline{\xi_2})\phi_q(\overline{\xi_2})$$
(3.30)

を定義すると、2 つの場の演算子についての平均を計算出来て、

$$\rho^{(1)}(\xi_1,\xi_2) \equiv \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2)\hat{\psi}(\xi_1)\rangle = \rho^{(1)*}(\xi_2,\xi_1) = \sum_q [u_q(\xi_1)u_q^*(\xi_2)\overline{n}_q + v_q^*(\xi_1)v_q(\xi_2)(1-\overline{n}_q)]$$
(3.31)

$$\tilde{\rho}^{(1)}(\xi_1,\xi_2) \equiv \langle \hat{\psi}(\xi_1)\hat{\psi}(\xi_2)\rangle = -\tilde{\rho}^{(1)}(\xi_2,\xi_1) = \sum_q [u_q(\xi_1)v_q^*(\xi_2) - v_q^*(\xi_1)u_q(\xi_2)](\frac{1}{2} - \overline{n}_q)$$
(3.32)

と求まります。これは前節で導いた  $\hat{\psi}$  と  $\hat{\gamma}$  の関係式と、先ほど導入した関係式を用いて計算すれば導出出来ますが、 詳しい計算が知りたければ [1] の 8.3 節を参照して下さい。こうして、グランドポテンシャルを表すことが出来ます。

$$\Omega[\hat{\rho}] = \int d\xi_1 \hat{H} \rho^{(1)}(\xi_1, \xi_2)|_{\xi_1 = \xi_2} + \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) [\rho^{(1)}(\xi_1, \xi_1)\rho^{(1)}(\xi_2, \xi_2) - \rho^{(1)}(\xi_2, \xi_1)\rho^{(1)}(\xi_1, \xi_2) + \tilde{\rho}^{(1)*}(\xi_2, \xi_1)\tilde{\rho}^{(1)}(\xi_2, \xi_1)] - \frac{1}{\beta} \sum_q [-\overline{n}_q \log \overline{n}_q - (1 - \overline{n}_q)\log(1 - \overline{n})_q]$$
(3.33)

ここで、 $\hat{\rho}^{(1)*}(\xi_2,\xi_1) = \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_2) \rangle$ を用いています。このグランドポテンシャルを変分パラメータ  $E_q$  について最小化することを考えます。 $E_q$  はこのグランドポテンシャル中に  $\overline{n}_q$  を通してのみ現れていることに注意すると、 $n_q$  についてこのグランドポテンシャルを最小にすれば良いと言い換えることが出来ます。その条件はすなわち

$$0 = \frac{\delta\Omega[\hat{\rho}]}{\delta\overline{n}_{q}}$$

$$= \int d\xi_{1}[u_{q}^{*}(\xi_{1})\hat{H}u_{q}(\xi_{1}) - v_{q}^{*}(\xi_{1})\hat{H}^{*}v_{q}(\xi_{1})] + \int d\xi_{1}\int d\xi_{2}\{U_{HF}(\xi_{1},\xi_{2})[u_{q}^{*}(\xi_{1})u_{q}(\xi_{2}) - v_{q}(\xi_{1})v_{q}^{*}(\xi_{2})] - \Delta^{*}(\xi_{1},\xi_{2})v_{q}^{*}(\xi_{1})u_{q}(\xi_{2}) + \Delta(\xi_{1},\xi_{2})u_{q}^{*}(\xi_{1})v_{q}(\xi_{2})\} - E_{q}$$
(3.34)

ここで *Ĥ* が実であることを使って *Ĥ*\* と置き換えています。\*<sup>17</sup>上の式でいくつか未定義の量が出てきましたが、それらの定義をここで見ておきます。

$$U_{HF}(\xi_1,\xi_2) = U_{HF}^*(\xi_2,\xi_1) \equiv \delta(\xi_1,\xi_2) \int d\xi_3 V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_3|) \rho^{(1)}(\xi_3,\xi_3) - V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \rho^{(1)}(\xi_1,\xi_2)$$
(3.35)

$$\Delta(\xi_1, \xi_2) = -\Delta(\xi_2, \xi_1) \equiv -V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\tilde{\rho}^{(1)}(\xi_1, \xi_2)$$
(3.36)

となっています。 $U_{HF}$ がなぜ HF という添字で表されているかというと、この項は Hartree-Fock 近似で相互作用項 を表現した時と同じ項だからです。一方、 $\Delta$  に関しては超伝導を特徴付ける量となっており、これは Hartree-Fock 近似(「真空」を  $|0\rangle$  で考えた場合)では現れない項となっています。ここで、さらに

$$H_{HF}(\xi_1,\xi_2) = H_{HF}^*(\xi_2,\xi_1) \equiv \hat{H}\delta(\xi_1,\xi_2) + U_{HF}(\xi_1,\xi_2)$$
(3.37)

と Hartree-Fock 近似にも現れる項をまとめて表すことにすれば、変分の条件式は次のように書き直せます。

$$\int d\xi_1 \int d\xi_2 [u_q^*(\xi_1)v_q^*(\xi_1)] \begin{bmatrix} H_{HF}(\xi_1,\xi_2) & \Delta(\xi_1,\xi_2) \\ -\Delta^*(\xi_1,\xi_2) & -H_{HF}^*(\xi_1,\xi_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_q(\xi_2) \\ v_q(\xi_2) \end{bmatrix} = E_q$$
(3.38)

これは次の固有値問題を、次の規格化条件の下解くのと同じです。

$$\int d\xi_2 \begin{bmatrix} H_{HF}(\xi_1,\xi_2) & \Delta(\xi_1,\xi_2) \\ -\Delta^*(\xi_1,\xi_2) & -H^*_{HF}(\xi_1,\xi_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_q(\xi_2) \\ v_q(\xi_2) \end{bmatrix} = E_q \begin{bmatrix} u_q(\xi_1) \\ v_q(\xi_1) \end{bmatrix}$$
(3.39)

$$\int d\xi_1 [|u_q(\xi_1)|^2 + |v_q(\xi_1)|^2] = 1$$
(3.40)

これは上の固有値方程式の左辺に、 $[u_q^*(\xi_1)v_q^*(\xi_1)]$ を掛けてから $\xi_1$ について積分して、規格化条件を用いれば示 すことが出来ます。ここで得た固有値方程式のことを Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式と呼びます。これが 超伝導体の基本的な平均場方程式となっています。さらにこの式の左辺に現れる行列の性質を見ていきましょう。  $\underline{H}_{HF} \equiv (H_{HF}(\xi_1,\xi_2)) = \underline{H}_{HF}^{\dagger}, \underline{\Delta} \equiv (\Delta(\xi_1,\xi_2)) = -\underline{\Delta}^T$ として行列を定義すると(左辺に現れる行列を、今新たに 定義した行列の $\xi_1$ 成分と $\xi_2$ 成分を取り出したものと考えると、今の行列の積の規則が積分で定義されてることを思 い出せば、この固有値方程式は、右辺の $\xi_1$ 成分を求める式と見なせます。)

$$\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^* & -\underline{H}_{HF}^* \end{bmatrix}^{\dagger} = \begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^* & -\underline{H}_{HF}^* \end{bmatrix}$$
(3.41)

が成り立つので、左辺に現れる行列はエルミートであることから、 $E_q$  は実数です。\*<sup>18</sup>また、 $\underline{\sigma}_0$ を2×2の単位行列、  $\underline{\sigma}_i$ をパウリ行列 (i は x,y,z) とすると、次が成り立ちます。

$$\underline{\sigma}_{x} \begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^{*} & -\underline{H}_{HF}^{*} \end{bmatrix}^{*} \underline{\sigma}_{x} = -\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^{*} & -\underline{H}_{HF}^{*} \end{bmatrix}$$
(3.42)

これを用いると、BdG 方程式の重要な性質である particle-hole symmetry<sup>\*19</sup>を示すことが出来ます。

$$\underline{\sigma}_{x} \begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^{*} & -\underline{H}_{HF}^{*} \end{bmatrix}^{*} \underline{\sigma}_{x} \underline{\sigma}_{x} \begin{bmatrix} u_{q} \\ v_{q} \end{bmatrix}^{*} = E_{q} \underline{\sigma}_{x} \begin{bmatrix} u_{q} \\ v_{q} \end{bmatrix}^{*}$$
(3.43)

これより、

$$\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^* & -\underline{H}_{HF}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_q^* \\ u_q^* \end{bmatrix} = -E_q \begin{bmatrix} v_q^* \\ u_q^* \end{bmatrix}$$
(3.44)

<sup>&</sup>lt;sup>\*17</sup> 後の式展開に役立ちます。

<sup>\*&</sup>lt;sup>18</sup> これは励起エネルギーという描像に合っています。

<sup>\*&</sup>lt;sup>19</sup> 荷電共役対称性とも言います。このように、BdG 方程式は Dirac 方程式と同じ構造を持っています。

が成り立ちます。これを元の固有値方程式 (3.39) とまとめて表現すれば、

$$\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF} & \underline{\Delta} \\ -\underline{\Delta}^* & -\underline{H}_{HF}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_q & v_q^* \\ v_q & u_q^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_q & v_q^* \\ v_q & u_q^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_q & 0 \\ 0 & -E_q \end{bmatrix}$$
(3.45)

となることが分かります。これが意味することは、固有値  $E_q \ge 0$  と、対応する固有ベクトル  $[u_q \ v_q]^T$  が一旦求まれば、 $[v_q^*u_q^*]^T$  は自然と固有値  $-E_q$  に対応する固有ベクトルになるということです。つまり、BdG 方程式の固有値は 0 を中心に対称に分布しており、 $E_q \ge 0$  に対応する固有値が励起エネルギーを表すということが分かります。\*<sup>20</sup>このような行列表示での、固有ベクトルの直交性と完全性についても見てみます。この時、正規直交性を表す式は次のようになります。

$$\int d\xi \begin{bmatrix} u_{q'}^*(\xi) & v_{q'}^*(\xi) \\ v_{q'}(\xi) & u_{q'}(\xi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_q(\xi) & v_q^*(\xi) \\ v_q(\xi) & u_q^*(\xi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta_{q'q} & 0 \\ 0 & \delta_{q'q} \end{bmatrix}$$
(3.46)

また、完全性については次のようになります。

$$\sum_{q} \left\{ \begin{bmatrix} u_{q}(\xi_{1}) \\ v_{q}(\xi_{1}) \end{bmatrix} [u_{q}^{*}(\xi_{2})v_{q}^{*}(\xi_{2})] + \begin{bmatrix} v_{q}^{*}(\xi_{1}) \\ u_{q}^{*}(\xi_{1}) \end{bmatrix} [v_{q}(\xi_{2})u_{q}(\xi_{2})] \right\} = \begin{bmatrix} \delta(\xi_{1},\xi_{2}) & 0 \\ 0 & \delta(\xi_{1},\xi_{2}) \end{bmatrix}$$
(3.47)

これらの証明は、 $u_q(\xi)$ や $v_q(\xi)$ の定義式、また<u>u</u>と<u>v</u>の性質を使って計算していけば示すことが出来ます。一例 として、正規直交性の右辺の (2,1) 成分が0 になることを示しておきます。まずは定義通りに左辺の (2,1) 成分を書 き下すと、

$$v_{q'}(\overline{\xi})u_q(\overline{\xi}) + u_{q'}(\overline{\xi})v_q(\overline{\xi}) = v^*(\overline{\xi},\overline{\xi_1})\phi_{q'}(\overline{\xi_1})u(\overline{\xi},\overline{\xi_2})\phi_q(\overline{\xi_2}) + u(\overline{\xi},\overline{\xi_1})\phi_{q'}(\overline{\xi_1})v^*(\overline{\xi},\overline{\xi_2})\phi_q(\overline{\xi_2})$$
(3.48)

ここで、前節で述べた性質である、 $\underline{u} = \underline{u}^{\dagger}, \underline{v} = -\underline{v}^{T}$ を用います。 $\phi$ に関する項は共通で、かつ $\xi$ に関する積分に は関わらないので、上の性質を用いて $\xi$ を中間変数にする行列の積の形にしつつu,vに関わる項だけを抜き出すと

$$u^*(\overline{\xi_2},\overline{\xi})v^*(\overline{\xi},\overline{\xi_1}) - v^*(\overline{\xi_2},\overline{\xi})u(\overline{\xi},\overline{\xi_1}) \tag{3.49}$$

となりますが、3.1 節で述べた性質で <u>uv</u> = <u>vu</u>\* が合ったことを思い出せば、上の形はちょうどさらに複素共役をとった形になっていることが分かります。よってこれは0になるので左辺の (2,1) 成分も0になることが示されました。

以上より、超伝導を記述する基本的な平均場方程式であるところの BdG 方程式が導かれ、またその性質も上で調 べた通りになりました。これでこの章の目標は達成されたのですが、次の章に移る前にいくつかのコメントをしてお きます。まずは、この方程式が self-consistent な形になっていることに触れておきます。というのは、BdG 方程式の 左辺に現れる  $H_{HF}$  や  $\Delta$  といった量の定義式を思い出すと、 $\rho^{(1)}$  や  $\tilde{\rho}^{(1)}$  といった量に依存しており、 $\rho^{(1)}$  や  $\tilde{\rho}^{(1)}$  と いった量はさらに u<sub>q</sub>,v<sub>q</sub> といった量に依存しているからです。次に、BdG 方程式がなぜ平均場方程式になっている かということを考えてみましょう。それは、実はこの BdG 方程式は、相互作用ハミルトニアンに出てくる場の演算 子の、平均からの揺らぎを小さいと思って平均場近似を行うことによって得られる平均場ハミルトニアン Ĥ<sub>MF</sub> から も同じ結論が導けるからです。\*<sup>21</sup>詳しい計算については [1] を参照して下さい。なぜこの節でやった Hatree-Fock 近 似と同様の手法と平均場近似が同等の結果を出すのかということを考えてみると、そもそもこの節の方法では最初に 密度演算子に現れるハミルトニアンを、1 体ハミルトニアンの固有関数系で対角化した形を用い、それでグランドカ ノニカル平均を取っていました。これは何を意味するのかというと、相互作用の効果である2体ハミルトニアンの部 分を相互作用が小さいと思って、グランドカノニカル平均を取る際に、密度演算子を1体ハミルトニアンの固有関数 系から構成してもあまり変わらないだろう、という考えで平均場として近似していることに相当します。つまりこの 方法は平均場近似の考えと同じものになっていることが分かり、平均場近似と同等の結果になることも納得出来ると 思います。そして、 $\Delta$  が超伝導を特徴付ける重要な量になっていることを再度注意しておきます。 $\Delta$  は  $ho^{(1)}$  という、 超伝導を考える際に初めて現れてくる項から成っていますが、実は超伝導相と常伝導相の間の相転移を特徴付ける秩

<sup>\*&</sup>lt;sup>20</sup> これが particle-hole symmetry に対応しています。固有値負のものは "hole" に対応するのですが、その意味は後ほど触れます。

 <sup>\*&</sup>lt;sup>21</sup> Ising 模型の平均場近似を思い出すと分かりやすいと思います。Ising 模型の平均場近似については、Physics Lab. 2021 物性班の解説記事 PDF に詳しい解説がされているので、是非ご覧下さい。

序パラメータになっていることが4節で分かります。また、この量が、超流動が小さな摂動に対して robust である ことに関係していることも5節で分かります。

次の 4 節では、BdG 方程式をポテンシャル U がなく、重心運動のないような homogeneous な系での *s* 波超伝導 について適用し、BCS 理論を導きます。

## 4 BCS 理論

#### 4.1 外場なし、homogeneous な系での s 波超伝導に対する BdG 方程式

BCS 理論は 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer によって提唱された理論で、初めて超伝導を微視的に解明した理論です。\*<sup>22</sup>ここでは、実空間での議論から BdG 方程式を導いた後に、ポテンシャルがなく、重心運動のないような homogeneous な系での*s* 波超伝導に対して BdG 方程式を解いて、BCS 理論を導くという形を取っていますが、この方が homogeneous でない系や*s* 波以外のタイプの超伝導に対しても理論の適用範囲が広いという意味でも、3 節で触れたように、集団コヒーレンスが明白な形で BCS 波動関数を導入することで、超伝導を定性的に理解しやすく、また BEC やレーザーについての扱いも可能になる、という意味でも優れたアプローチになっています。

今からポテンシャルのなく、重心運動のない homogeneous な系で考えるので、3 節で触れたように、1 体ハミルト ニアンの固有関数系を波数 k の平面波に取ることが出来ます。すなわち、固有関数系のラベル q を波数ベクトル kと、スピン変数  $\alpha =\uparrow,\downarrow$  の線型結合である  $\tilde{\alpha}$  と取ることが出来ます。さらに各  $u_q(\xi), v_q(\xi)$  のスピン変数部分を列成 分とみなして次のようなベクトル表示を考えることにします。

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \\ \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} u_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}\uparrow) \\ u_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}\downarrow) \\ v_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}\uparrow) \\ v_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}\downarrow) \end{bmatrix}$$
(4.1)

さらにこれを平面波で展開することが出来て、

$$\begin{aligned} & \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \\ & \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}) \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} u_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}\uparrow) \\ u_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}\downarrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}\uparrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}\downarrow) \end{aligned}$$
(4.2)

と表せます。これを用いれば、

$$\underline{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \underline{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$
(4.3)

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(4.4)

という行列を新たに定義出来ます。波数ベクトルの和の中に現れる行列の定義は次のようになります。

$$\underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = \left[\underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k})\right]^{\dagger} = \sum_{\tilde{\alpha}} \left[\boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}^{\dagger}(\boldsymbol{k})\overline{n}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}} + \boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}^{*}(-\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}^{T}(-\boldsymbol{k})(1-\overline{n}_{-\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}})\right]$$
(4.5)

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = -\left[\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(-\boldsymbol{k})\right]^{T} = \sum_{\tilde{\alpha}} \left[\boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}^{\dagger}(\boldsymbol{k})\left(\frac{1}{2}-\overline{n}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}\right) - \boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}^{*}(-\boldsymbol{k})\boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}^{T}(-\boldsymbol{k})\left(\frac{1}{2}-\overline{n}_{-\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}\right)\right]$$
(4.6)

となっています。これを  $U_{HF}$  や  $\Delta$  にも適用することで

$$\underline{U}_{HF}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{U}_{HF}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(4.7)

<sup>\*&</sup>lt;sup>22</sup> この 3 人は 1972 年にこの業績でノーベル物理学賞を受賞しています。ちなみに Schrieffer が BCS 理論を提唱したのは大学院生の時です。 院生の業績でノーベル賞とは、なんだか憧れますね。

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(4.8)

となります。和の中身に現れる行列は

$$\underline{U}_{HF}(\boldsymbol{k}) = \underline{U}_{HF}^{\dagger}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}'} \left[ \underline{\sigma}_0 V_0 \operatorname{Tr} \underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k}') - V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|} \underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k}') \right]$$
(4.9)

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) = -\underline{\Delta}^{T}(-\boldsymbol{k}) = -\frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k'}} V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}|} \underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\boldsymbol{k'})$$
(4.10)

となります。ここで、相互作用ポテンシャル V についての平面波展開とデルタ関数の関係式

$$V(|\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} V_{k} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2})}$$
(4.11)

$$\delta(\xi_1, \xi_2) = \frac{\delta_{\alpha_1, \alpha_2}}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(4.12)

を用いました。ここで  $\alpha_1, \alpha_2$  は  $\xi_1, \xi_2$  に対応するスピン変数です。さらにハミルトニアンの Hartree-Fock 項は U = 0の場合を考えているので

$$\underline{H}_{HF}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{H}_{HF}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(4.13)

$$\underline{H}_{HF}(\boldsymbol{k}) = \left\{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right\} \underline{\sigma}_0 + \underline{U}_{HF}(\boldsymbol{k})$$
(4.14)

となります。これらを 3.2 節で求めた BdG 方程式に代入すると、homogeneous な系についての BdG 方程式が得ら れて

$$\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF}(\mathbf{k}) & \underline{\Delta}(\mathbf{k}) \\ -\underline{\Delta}^{*}(-\mathbf{k}) & -\underline{H}_{HF}^{*}(-\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{u}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \\ \underline{v}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = E_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \underline{u}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \\ \underline{v}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}$$
(4.15)

$$|\underline{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})|^2 + |\underline{v}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})|^2 = 1$$
(4.16)

となります。

以上より、homogeneous な系についての BdG 方程式を解く準備が整いました。ここからさらに *s* 波超伝導を考え る準備をします。

△ についての式 (4.10) のことをギャップ方程式、と呼びます。\*<sup>23</sup>これは等方的な *s* 波を考える場合についてはよ り簡単な形に書くことが出来ます。まず、ギャップ方程式に現れる *V* の Fourier 成分を球面調和関数で展開すること を考えます。

$$V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|} = \sum_{l=0}^{l=\infty} V_l(k,k') \sum_{m=-l}^{l} 4\pi Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}) Y_{lm}^*(\hat{\boldsymbol{k}}')$$
(4.17)

ここで、*Y<sub>lm</sub>* は球面調和関数を表します。また、ベクトルの上のハットは単位方向ベクトルを表します。この表式 をギャップ方程式 (4.10) に代入して

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \underline{\Delta}_{lm}(k) \sqrt{4\pi} Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}})$$
(4.18)

<sup>\*&</sup>lt;sup>23</sup> それは、この量が BCS 理論において、エネルギーギャプとして特徴付けられるからです。

$$\underline{\Delta}_{lm}(k) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} V_l(k, k') \sqrt{4\pi} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}') \underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\hat{\mathbf{k}}')$$
(4.19)

を得ます。大抵の場合、1 つの l の値についてのみ、 $\Delta_{lm}$  は値を持ちます。また、 $\Delta_{lm}$  は次の性質を満たします。

$$\underline{\Delta}_{lm}(k) = (-1)^{l+1} \underline{\Delta}_{lm}^T(k) \tag{4.20}$$

これは、定義式の和の変数を $\mathbf{k}'$ から $-\mathbf{k}'$ に取り替え、さらに $Y_{lm}(-\hat{\mathbf{k}}') = (-1)^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}')$ を用いれば示せます。

l = 0, 1, 2の場合をそれぞれ s 波、p 波、d 波の対形成と呼びます。今は s 波の対形成を考えたいので、l = 0 としてギャップ方程式を書き直すと

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \underline{\Delta}_{00}(k) \tag{4.21}$$

となります。ここでl=m=0の場合の球面調和関数 $Y_{00}=rac{1}{\sqrt{4\pi}}$ を用いました。さらに、先ほど示した関係から、

$$\underline{\Delta}_{00}(k) = -\underline{\Delta}_{00}^{T}(k) \tag{4.22}$$

なる対称性があることが分かります。よって

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} 0 & \Delta_k \\ -\Delta_k & 0 \end{bmatrix} = i\underline{\sigma}_y \Delta_k \tag{4.23}$$

が成り立ちます。今、行と列がそれぞれ2電子のスピン↑と↓に対応していることを思い出すと、対角成分が0に なっているということは、*s* 波の超伝導においては、クーパー対は反対向きのスピンを持った電子同士、つまりスピ ンシングレットなペアで成っていることが示唆されます。また、磁場が存在しない場合、Hartree-Fock 項は対角的か つ等方的、つまりスピン↑と↓が混ざらず、かつ両スピンに関して対称(値がスピンに依らない)であることより

$$\underline{U}_{HF}(\boldsymbol{k}) = \underline{\sigma}_0 U_k^{HF} \tag{4.24}$$

$$\underline{H}_{HF}(\mathbf{k}) = \underline{\sigma}_0 \xi_k \ , \xi_k \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_k^{HF} - \mu$$
(4.25)

と表されることが分かります。よってこれらを BdG 方程式 (4.15) に代入すると

$$\begin{bmatrix} \xi_k & 0 & 0 & \Delta_k \\ 0 & \xi_k & -\Delta_k & 0 \\ 0 & -\Delta_k^* & -\xi_k & 0 \\ \Delta_k^* & 0 & 0 & -\xi_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{\tilde{\alpha}}(k\uparrow) \\ u_{\tilde{\alpha}}(k\downarrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(k\uparrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(k\downarrow) \end{bmatrix} = E_{\tilde{\alpha}}(k) \begin{bmatrix} u_{\alpha}(k\uparrow) \\ u_{\tilde{\alpha}}(k\downarrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(k\uparrow) \\ v_{\tilde{\alpha}}(k\downarrow) \end{bmatrix}$$
(4.26)

この固有値問題を 4×4 行列の対角化によって解くのは面倒なので、外側の (1,4)- と内側の (2,3)- からそれぞれ 成る 2×2 行列の対角化として考えるのと同じであることを用いると

$$\begin{bmatrix} \xi_k & \pm \Delta_k \\ \pm \Delta_k^* & -\xi_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_k \\ \pm v_k \end{bmatrix} = E_k \begin{bmatrix} u_k \\ \pm v_k \end{bmatrix}$$
(4.27)

と簡略化出来ます。この固有値方程式を解いて、正の固有値の表式を求めれば、

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2} \tag{4.28}$$

となります。対応する固有ベクトルは、この固有値方程式と式 (4.16)の規格化条件を用いて、

$$u_{k} = \sqrt{\frac{E_{k} + \xi_{k}}{2E_{k}}} , \ v_{k} = \frac{\Delta_{k}^{*}}{\sqrt{2E_{k}(E_{k} + \xi_{k})}}$$
(4.29)

と求まります。ここで、先の固有値の表式を用いました。また、*u<sub>k</sub>* が実になるような表式を選んであります。このよ うにして固有値方程式を解くことが出来ましたが、得られた固有ベクトルを用いて、今後物理量を求める際に必要と なる行列たち(ρ など)を表しておきます。まず、元の固有値問題の固有ベクトルたちは、

$$\boldsymbol{u}_{1}(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} u_{k} \\ 0 \end{bmatrix}, \boldsymbol{v}_{1}(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} 0 \\ v_{k} \end{bmatrix}, \boldsymbol{u}_{2}(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} 0 \\ u_{k} \end{bmatrix}, \boldsymbol{v}_{2}(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} -v_{k} \\ 0 \end{bmatrix}$$
(4.30)

と表されます。これらを用いて、

$$\underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = \underline{\sigma}_0 [u_k^2 \overline{n}_k + |v_k|^2 (1 - \overline{n}_k)]$$
(4.31)

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = i\underline{\sigma}_y \frac{\Delta_k}{2E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2}$$
(4.32)

が成り立ちます。ここで、 $1 - 2\overline{n}_k = \tanh(\frac{\beta E_k}{2}), u_k v_k^* = \frac{\Delta_k}{2E_k}$ を用いました。さらにここから Hartree-Fock 項と、  $\Delta$  についての表式も得られて、

$$U_{k}^{HF} = V_{0} \frac{N}{V} - \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|} [u_{k'}^{2} \overline{n}_{k'} + |v_{k'}|^{2} (1 - \overline{n}_{k'})]$$
(4.33)

$$\Delta_{k} = -\int \frac{d^{3}k^{'}}{(2\pi)^{3}} V_{0}(k,k^{'}) \frac{\Delta_{k^{'}}}{2E_{k^{'}}} \tanh \frac{\beta E_{k^{'}}}{2}$$
(4.34)

と求まります。ここで、粒子数 N が出てきますが、これは元の拘束条件の式を思い出せば、

$$N = \int d\xi_1 \rho^{(1)}(\xi_1, \xi_1) = \int d^3 r \operatorname{Tr} \underline{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \operatorname{Tr} \underline{\rho}^{(1)}(\mathbf{k})$$
(4.35)

となっています。以上により、得られた 式 (4.33)、(4.34)の解が求まれば、グランドポテンシャルを求めることが出来、系の種々の熱力学量の計算が可能になります。\*<sup>24</sup>また、固有値方程式の解である  $E_k, u_k, v_k$  が  $U_k^{HF}$ や、 $\Delta_k$  によって表されることから、今得られた式 (4.33)、(4.34)は、Self-consistent な方程式になっていることが分かります。 これは 3.2 節で得た元の BdG 方程式が Self-consistent になっていたことを考えれば、当然の結果です。よって、この Self-consistent な方程式を (近似的に)解くことが必要になり、次の節でその方法を考えていくことになります。

#### 4.2 弱結合近似と有効相互作用

前節では、Self-consistent な方程式が得られましたが、そのままでは解くのが難しいので、弱結合近似を考えます。 それは相互作用が、次のような条件式を満たすような領域で問題を考えるということになります。

$$|V_k| \frac{N}{V} \ll \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv \epsilon_f \tag{4.36}$$

ここで、 $\epsilon_f$ は2節で出てきたように、フェルミエネルギーを表しています。この条件は、クーパー対を作るような 電子のエネルギー領域であるフェルミエネルギーに比べて、1電子が感じる相互作用が十分小さいような場合を考え るということを意味しています。この近似の意味はすぐに分かり、弱結合近似の範囲内では $U_k^{HF}$ を無視する近似を とれるということです。\*<sup>25</sup>それは以下のようにして考えれば分かります。まず、前節で見た式 (4.35) をさらに  $u_k, v_k$ で表してやれば

$$N = \sum_{\boldsymbol{k}} Tr\underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = 2\sum_{\boldsymbol{k}} [u_k^2 \overline{n}_k + |v_k|^2 (1 - \overline{n}_k)]$$
(4.37)

<sup>\*&</sup>lt;sup>24</sup> あくまで平均場近似の範囲において、です。グランドポテンシャルの表式は [1] を参照して下さい。この PDF では直接必要にならないの で省略します。

<sup>\*&</sup>lt;sup>25</sup> 弱結合近似を満たす場合、相互作用が十分小さい、つまり平均場近似が十分上手くいくような系について考えることになるので、平均場方 程式から理論を構成する流れとしては自然です。実際 Hg や Pb といった、いくつかの single-element superconductors では、このよう な平均場近似は実験との整合性が良いです。

となっています。次に、 $V_k$  が波数 k に依らない、つまり  $V_{|k-k'|} = V_0$  という第 0 近似を考えれば、この時式 (4.33) の波数についての和の部分が N と等しいことになるから、第 0 近似の範囲で  $U_k^{HF}$  は 0 になります。一方  $\Delta_k$  はそ うではありません。もちろん弱結合近似を満たす領域でなければ、k に依存する項の効果を無視できないことに注意 して下さい。よって、式 (4.33) と式 (4.34) を自己無撞着に解く必要があった問題が、この近似においては式 (4.34) のみを考えれば良いことになり、問題がシンプルになりました。また、この場合

$$\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \tag{4.38}$$

となります。

しかし依然として Self-consistent な式 (4.34) を解く必要が残っています。もちろんこれはこのままの形では解析 的には解くことが出来ません。ここで実験から、超伝導体がある臨界温度  $T_c$  以下で常伝導相から超伝導相に転移す るということと、その  $T_c$  は single-element superconductors においては 1 ~ 10 K のオーダーであることが分かっ ていることをふまえ、次のような cut-off として  $\epsilon_c$  を導入します。\*<sup>26</sup>

$$|\Delta_k| \sim k_B T_c \ll \epsilon_c \ll \epsilon_f \tag{4.39}$$

ここでフェルミ温度  $T_f \equiv \epsilon_f/k_B \approx 10^4 \sim 10^5$  K であることを用いました。なお実際に、電子間の格子振動 が電子間の引力相互作用の原因となっている single-element superconductor においては、 $\epsilon_c/k_B$  はデバイ温度  $T_D \approx 200 \sim 600$  K と見積もることが出来るので、上のような評価は正しいものになっています。

この cut-off によって、エネルギー領域を  $|\xi_k| \leq \epsilon_c \geq |\xi_k| > \epsilon_c$ という "in" と "out" 領域に分割して考える。さら に、超伝導相が発現している低温領域  $T_c \geq T(\beta \gg 1)$  において、次の近似を用います。

$$\tanh(\beta E_k) \approx 1 \tag{4.40}$$

さらに、"out"領域においては、

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2} \approx |\xi_k| \tag{4.41}$$

を用います。このようにして、式 (4.34)の被積分関数を次のように変形します。

$$\frac{1}{E^{k'}} \tanh \frac{\beta E_{k'}}{2} \approx \frac{\theta(\epsilon_c - |\xi_{k'}|)}{E_{k'}} \tanh \frac{\beta E_{k'}}{2} + \frac{\theta(|\xi_{k'} - \epsilon_c|)}{|\xi_{k'}|}$$
(4.42)

ここで、 $\theta(x)$ は Heaviside の階段関数です。これを式 (4.34) に代入し、積分を離散的な和に変える近似によって次 式を得ます。

$$\Delta_{k} = -\sum_{k'} dk' \frac{V_{0}(k,k')k'^{2}}{4\pi^{2}} \left[ \theta(\epsilon_{c} - |\xi_{k'}|) \frac{\Delta_{k'}}{E_{k'}} \tanh \frac{\beta E_{k'}}{2} + \theta(|\xi_{k'}| - \epsilon_{c}) \frac{\Delta_{k'}}{|\xi_{k'}|} \right]$$
(4.43)

さらに、ここで新たな行列要素  $\underline{M} \equiv (M_{kk'})$ を導入します。

$$M_{kk'} \equiv -dk' \frac{V_0(k,k')k'^2}{4\pi^2 |\xi_{k'}|}$$
(4.44)

これを用いて式 (4.43) を書き直すと、

$$\begin{bmatrix} \mathbf{\Delta}^{\text{in}} \\ \mathbf{\Delta}^{\text{out}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{M}^{\text{in,in}} & \underline{M}^{\text{in,out}} \\ \underline{M}^{\text{out,in}} & \underline{M}^{\text{out,out}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{\Lambda}^{\text{in}} \\ \mathbf{\Delta}^{\text{out}} \end{bmatrix}$$
(4.45)

<sup>\*26</sup> 実験から超伝導現象がどのようなエネルギースケール(波数領域)で起こるのかが分かるので、このような cut-off を導入することでその 波数領域での有効理論を構成することを目指すという流れになっています。結果としてある波数領域外からの寄与は、有効相互作用として 繰り込まれます。

となります。上の式で  $\Delta^{in}$ , $\Delta^{out}$  はそれぞれ、"in" での  $\Delta_k$ 、"out" での  $\Delta_k$  を並べたベクトルを表します。また、 <u>M</u><sup>in,in</sup> 等は、行、列成分がそれぞれ"in" 領域のものを並べた部分行列となっています。さらに、 $\Lambda^{in}$  は、"in" 領域 における成分

$$|\xi_k| \frac{\Delta_k}{E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} \tag{4.46}$$

から成るベクトルを表しています。ここから  $\Delta^{in}$  について閉じた式に変形することを考えます。そのために、式 (4.45) から  $\Delta^{out}$  を求める式を抜き出すと、

$$\boldsymbol{\Delta}^{\text{out}} = \underline{M}^{\text{out,in}} \boldsymbol{\Lambda}^{\text{in}} + \underline{M}^{\text{out,out}} \boldsymbol{\Delta}^{\text{out}}$$
(4.47)

となります。これを、 $\Delta^{out}$ について解くと、

$$\boldsymbol{\Delta}^{\text{out}} = (\underline{1}^{\text{out,out}} - \underline{M}^{\text{out,out}})^{-1} \underline{M}^{\text{out,in}} \boldsymbol{\Lambda}^{\text{in}}$$
(4.48)

となります。ここで、 $\underline{1}^{\text{out,out}} \equiv (\delta_{kk'})$  (k,k' は "out" 領域) を用いました。これを式 (4.45) に用いて、

$$\boldsymbol{\Delta}^{\text{in}} = \left[\underline{M}^{\text{in,in}} + \underline{M}^{\text{in,out}}(\underline{1}^{\text{out,out}} - \underline{M}^{\text{out,out}})^{-1}\underline{M}^{\text{out,in}}\right]\boldsymbol{\Lambda}^{\text{in}}$$
(4.49)

さらに、これを行列表示から元に戻せば、

$$\Delta_{k}^{\text{in}} = -\int \frac{d^{3}k^{'}}{(2\pi)^{3}} V_{0}^{\text{eff}}(k,k^{'}) \frac{\Delta_{k^{'}}^{in}}{2E_{k^{'}}} \tanh \frac{\beta E_{k^{'}}}{2}$$
(4.50)

となります。ここで  $V_0^{\text{eff}}(k,k')$  のことをフェルミ面付近での effective pairing interaction と呼び、

$$V_{0}^{\text{eff}}(k,k') \equiv V_{0}(k,k') - \sum_{k1,k2}' \frac{V_{0}(k,k_{1})k_{1}^{2}}{4\pi^{2}|\xi_{k_{1}}|} dk_{1}(\underline{1}^{\text{out,out}} - \underline{M}^{\text{out,out}})_{k_{1}k_{2}}^{-1} V_{0}(k_{2},k')$$
(4.51)

で定義されます。ここで和にプライムがついているのは、"out"領域での和を表しています。式 (4.51) に現れる k,k'は"in"領域、つまり  $|\xi_k|$ や $|\xi_{k'}|$ が  $\epsilon_f$ より十分小さい領域を考えていることから、それはフェルミ面近傍の薄い 「殻」の領域を考えていることを意味します。なぜならば、 $\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu$ で与えられており、この差が  $\epsilon_f$ より十 分小さいことと、 $\mu$ が低温領域で十分  $\epsilon_f$ に近いことを考慮すれば、kがフェルミ波数付近であることが分かるから です。\*<sup>27</sup>よって、第0近似で  $V_0^{\text{eff}} \approx V_0^{\text{eff}}(k_f,k_f)$ と考えることが出来て、それゆえ  $V_0^{\text{eff}}$ は、 $V_0^{\text{eff}} \equiv V_0^{\text{eff}}(k_f,k_f)$ と cut-off である  $\epsilon_c$ で表すことが出来ると考えられるので、

$$V_0^{\text{eff}}(k,k') = V_0^{\text{eff}}\theta(\epsilon_c - |\xi_k|)\theta(\epsilon_c - |\xi_{k'}|)$$

$$(4.52)$$

と表されます。こうして、4.1 節で得た Self-consistent な方程式 (4.33),(4.34) を、"in" 領域、つまりフェルミ面近傍 における方程式 (4.50),(4.52) に簡単化することが出来ました。<sup>\*28</sup>

次の 4.3 節では、ここで得た式 (4.50),(4.52) を使ってギャップ方程式を解き、超伝導体の相転移の様子を定量的に 記述することを目指します。

#### 4.3 ギャップ方程式と超伝導転移

前節では、元の Self-consistent な方程式 (4.33),(4.34) を解くために、まず弱結合近似を考え、その下で cut-off を 導入することで、フェルミ面近傍での有効相互作用のもとでの  $\Delta_k^{in}$  についての Self-consistent な方程式 (4.50) を考 える問題に帰着させることが出来ました。方程式 (4.50) のことをギャップ方程式と呼び、解析的な取り扱いが可能に

<sup>\*27</sup> また、「殻」の厚さはデバイ温度に相当する波数の大きさ程度であることが分かっています。

<sup>\*&</sup>lt;sup>28</sup> 式 (4.52) のような有効相互作用の表式は、電子ー格子相互作用の有効ハミルトニアンから直接求めることも出来ます。詳しい説明は [3] を 参照してみて下さい。

なりました。このような有効相互作用を考える方法は、Hg や Pb といった single-element superconductors に対し てだけではなく、ヘリウム 3 中の P 波超流動といったスピン揺らぎの大きな系についても定量的に扱う手段として用 いられます [1]。

式 (4.50) と (4.52) を見比べると、 $\Delta_k^{in}$  は次のように表されると考えられます。

$$\Delta_k^{in} = \Delta\theta(\epsilon_c - |\xi_k|) \tag{4.53}$$

ここで、△は定数です。これを式 (4.50) に代入して

$$\Delta\theta(\epsilon_c - |\xi_k|) = -\int_0^\infty d\epsilon_{k'} N(\epsilon_{k'}) V_0^{\text{eff}}(k,k') \frac{\Delta\theta(\epsilon_c - |\xi_{k'}|)}{2E_{k'}} \tanh\frac{\beta E_{k'}}{2}$$
$$= -V_0^{\text{eff}} \theta(\epsilon_c - |\xi_k|) \int_{\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\xi_{k'} N(\xi_{k'} + \mu) \frac{\Delta}{2E_{k'}} \tanh\frac{\beta E_{k'}}{2} \tag{4.54}$$

1つ目の等式において、2節でやったように  $N(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{k} \delta(\epsilon - \epsilon_{k})$ を用いて、積分を書き直しました。また、2 つ目の等式においては、積分変数を  $\xi_{k'}$  に取り替え、さらに  $\epsilon_{c} \ll \epsilon_{f}$  より  $N(\xi_{k'} + \mu) \approx N(\mu) \approx N(\epsilon_{f})$ という近似を用いました。得られた式 (4.54)の両辺を  $\Delta$  で割り、 $\epsilon_{c} \geq |\xi_{k}|$ を満たすように kを選ぶことで、簡単化された ギャップ方程式を次のように表すことが出来ます。

$$\frac{1}{g_0} = \int_0^{\epsilon_c} \frac{1}{E} \tanh \frac{\beta E}{2} d\xi \tag{4.55}$$

ここで、 $E = \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}$ 、 $g_0 \equiv -N(\epsilon_f)V_0^{eff}$ となっています。式 (4.55) は  $g_0 > 0$ の時自明でない解を持ちますが、これは  $V_0^{\text{eff}}$  が負になる時に式 (4.55) が解を持つことを表し、それは対凝縮が、フェルミ面付近に正味の引力が働く場合に起こることを反映した結果になっています。

ここで、4.2 節で常伝導相から超伝導相への転移が転移温度  $T_c \approx 1 \sim 10$  K で起こるという実験結果を見ましたが、 この相転移の様子を理論的に導出しましょう。その理論的予測が実験と整合することが、BCS 理論の1つの大きな成 果と言えます。

超伝導に特有の項となっている  $\Delta$  が有限の値を持ち始める点を相転移点  $T_c$  と考えましょう。実際、超伝導現象は  $\Delta$  を秩序変数とした 2 次の相転移であり、ゲージ対称性の自発的破れとして記述できることを後述します。

この時、T<sub>c</sub>に関する式は(4.55)より

$$\frac{1}{g_0} = \int_0^{\epsilon_c} \frac{1}{\xi} \tanh \frac{\xi}{2k_B T_c} d\xi = \int_0^{\epsilon_c/2k_B T_c} \frac{\tanh x}{x} dx$$

$$= \tanh x \log x \left| {}_0^{\epsilon_c/2k_B T_c} - \int_0^{\epsilon_c/2k_B T_c} \frac{\log x}{\cosh^2 x} dx$$

$$\approx \log \frac{\epsilon_c}{2k_B T_c} - \int_0^\infty \frac{\log x}{\cosh^2 x} dx = \log \frac{\epsilon_c}{2k_B T_c} + \log \frac{4e^{\gamma}}{\pi}$$

$$= \log \frac{2e^{\gamma}\epsilon_c}{\pi k_B T_c} \tag{4.56}$$

ここで式中に出てきた、 $\gamma = 0.57721 \cdots$ はオイラー定数であり、また式中の積分において、 $\epsilon_c \gg k_B T_c$ であることから、積分範囲を  $\infty$  までと近似しています。こうして  $T_c$  についての表式が得られて、

$$k_B T_c = \frac{2e^{\gamma}}{\pi} \epsilon_c e^{-\frac{1}{g_0}} \approx 1.13 \epsilon_c e^{-\frac{1}{g_0}} \tag{4.57}$$

となります。さらに、T = 0 K における  $\Delta \in \Delta_0$  とおくと、

$$\frac{1}{g_0} = \int_0^{\epsilon_c} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}} = \log\left(\xi + \sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}\right) \Big|_0^{\epsilon_c} \approx \log\frac{2\epsilon_c}{\Delta_0}$$
(4.58)

を得るので、

$$\Delta_0 = 2\epsilon_c e^{-\frac{1}{g_0}} \tag{4.59}$$

式 (4.58)、式 (4.59) には  $\epsilon_c$ ,  $g_0$  が入っており、これを消去してやれば

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 2\pi e^{-\gamma} \approx 3.53\tag{4.60}$$

となって、転移温度  $T_c$  と T = 0 K における  $\Delta$  の間の関係を普遍定数で表すことが出来ました。これは実験で検証 することが可能で\*<sup>29</sup>、BCS 理論の予測として重要なものの1つになっています。

さらに、 $\Delta$  の  $T_c$  付近での振る舞いを見ることも重要です。詳しい計算は [1] 参照とし、ここでは省略しますが、数行の計算の後、

$$\Delta(T \le T_c) \approx \pi k_B T_c \left[\frac{8}{7\zeta(3)}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$(4.61)$$

という表式を得ることが出来ます。これから、 $\Delta$  は相転移点近傍で  $(T_c - T)^{\frac{1}{2}}$  に比例する振る舞いを示すことが分かり、このような温度依存性は、2 次相転移を平均場近似で記述した時の特徴になっています。\*<sup>30</sup>



CamScannerでスキャン

図 1: エネルギーギャップの温度依存性

このようにして、常伝導から超伝導への、相転移点近傍での振る舞いの理論的予測をすることが出来ました。この ことは、これまで考えてきたミクロな超伝導の理論の正しさの1つの裏付けになるという意味で重要ですが、そもそ もここで考えてきた Δ の物理的意味は何でしょうか。次の節では Δ がエネルギーギャップとして特徴付けられるこ と、また Δ を秩序パラメータとして超伝導相転移を理解することが出来ることを見ていきます。

#### 4.4 △ **の**物理的意味と、超伝導相転移

前節では、ギャップ方程式を近似的に解くことで、実験で確認された、常伝導から超伝導への転移温度とその周辺 での振る舞いについての理論的予測を導くことが出来ました。これは BCS 理論の主要な成果の1つと言えますが、 この節では Δ の物理的意味について考えることにします。

まずは 4.1 節に戻り、波数空間での BdG 方程式の正の固有値である励起エネルギーの表式 (4.28) を思い出しま しょう。

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2} \tag{4.62}$$

<sup>\*29</sup> 超伝導転移温度は、電気抵抗の温度依存性を調べ、ゼロ抵抗が見られ始める点を転移温度とすることで測定可能です。

<sup>\*&</sup>lt;sup>30</sup> Ising モデルの平均場近似を考えた際の臨界指数を思い出すと分かりやすいと思います。詳しく知りたい方は Physics Lab. 2021 物性班の ランダウ理論と相転移の解説記事をご覧下さい。

式 (4.28) で求めたのは、このように正の固有値であって、それは励起エネルギーとして特徴付けられる量になって います。一方、固有値方程式 (4.27) にはもう1つ負の解があるはずです。それは 3.2 章で見たように、BdG 方程式 には particle-hole symmetry が存在しており、それによって固有値は0を中心に対称に分布している、という性質か ら来るものでした。このようにエネルギー固有値が分布する様子(エネルギー分散曲線)を見てみましょう。



CamScannerでスキャン

図 2: 励起エネルギー分散曲線

エネルギー分散曲線を見てみると、ξ = 0 つまり T = 0 K においてさえ、正エネルギーの分散曲線と、負エネル ギーの分散曲線の間にはフェルミエネルギーを中心としたエネルギーギャップ 2Δ が存在するということが分かりま す。これは Dirac 方程式のエネルギー分散や、半導体のバンド図にも現れる特徴となっています。<sup>\*31</sup>

ところで、この負のエネルギー固有値は何に対応するのでしょうか。正エネルギーが励起に対応するのは容易に理 解出来ますが、(基底状態のエネルギーが最も低いため)エネルギー負の励起というものはあり得ません。こうして負 のエネルギーの解釈に困ったように思えますが、「粒子を抜き去った孔」、つまり正孔\*<sup>32</sup>という考え方を導入すること で、負エネルギーを解釈出来ます。つまり、今の場合は、フェルミエネルギー(今はフェルミ面を基準にしているの で、0に取っている。)以下の負のエネルギー準位をクーパー対や電子が埋めた状態を「真空」として、そこからクー パー対を抜き取った「孔」があたかも粒子として振舞っているように考えることにするということです。これは半導 体等を考える際にも現れる考え方です。この「孔」を Bogoliubov 正孔と呼びます。

さらに、そもそもこれら準粒子がどんなものなのかについても考察しましょう。Bogoliubov 準粒子の励起を特徴 付ける演算子の定義を思い出すと、式 (3.16)のようになっていました。これを見てみると、電子の生成演算子と消滅 演算子の線型結合で表されています。さらに、その係数である *u* や *v* は、式 (3.12)を満たしています。これらを総合 して考えると、Bogoliubov 準粒子は電子と電子の抜けた孔である正孔の重ね合わせであるとして理解出来ます。こ こでは、電子の消滅を正孔の生成と解釈しています。よって、準粒子の励起とは、「クーパー対を破壊し、電子と正孔 の重ね合わせとして表現される「粒子」を励起する」ということに相当することが分かります。このように、励起に よってクーパー対が破壊されるという描像は、5.2 節の超流動の定性的理解にも現れてきます。

エネルギーギャップとは、このようにクーパー対を破壊し、Bogoliubov 準粒子と正孔を励起するのに必要なエネ ルギーになっていて、それが最低 2Δ 必要というわけです。これは、金属の常伝導相にはない特徴で、常伝導相にお

<sup>\*&</sup>lt;sup>31</sup> グラフェンの電子状態等に現れる massless の Dirac 分散ではエネルギーギャップは存在しません。これと対応して、準粒子の励起エネル ギーギャップが開くのは、ゲージ対称性の破れに伴って質量を獲得するというようにも表現されます。

<sup>\*&</sup>lt;sup>32</sup> 負のエネルギーを持つ粒子の消滅を、そこに孔が空いたと考えて正孔の励起と解釈するという考え方に相当します。3.2 節で BdG ハミル トニアンに現れた particle-hole symmetry という言葉もこれに対応した表現になっています。

いては、フェルミ面より上の準位に励起する最低エネルギーは無限小で十分です。\*<sup>33</sup>このことは、BCS 理論の本質的 な部分であり、超伝導体が小さな摂動(外場)に対して robustness を持つ理由になっています。つまり、少なくとも ギャップ以上のエネルギーを与えないとクーパー対を壊すことは出来ず、超伝導状態は外場に対して「かたい」性質 (剛性)を持ちます。

こうして  $\Delta$  はエネルギーギャップという重要な物理的意味を持つことが確認されました。ここで、4.2 節で常伝 導相と超伝導相の間の転移が  $\Delta$  によって規定すると実験結果と整合することを見たのを思い出しましょう。すると、 超伝導相転移は  $\Delta$  を秩序パラメータ\*<sup>34</sup>にして記述されると考えられます。相転移現象において、対称性の自発的破 れが本質的であることを思い出すと、 $\Delta$  が有限であるというのは何らかの対称性が破れた秩序相になっているはずで す。実際、 $\Delta$  が有限というのは U(1) ゲージ不変性を破った状態になっています。それを確かめるために、場の演算 子  $\hat{\psi}(\xi)$  に

$$\hat{\psi} \to e^{i\theta}\hat{\psi} \tag{4.63}$$

$$\hat{\psi}^{\dagger} \to e^{-i\theta} \hat{\psi} \tag{4.64}$$

なるゲージ変換を行います。すると、 $\Delta$ の大元は実空間での $\Delta(\xi_1,\xi_2)$ であったことを思い出すと、 $\Delta(\xi_1,\xi_2)$ はこの変換の下で、

$$\Delta(\xi_1, \xi_2) \sim \langle \hat{\psi}(\xi_1) \hat{\psi}(\xi_2) \rangle \to e^{2i\theta} \Delta(\xi_1, \xi_2) \tag{4.65}$$

となり、ゲージ変換に対する対称性がなくなっていることが分かります。常伝導相では ψ̂ 同士の積はフェルミオンの 反交換関係によって 0 になるのに対し、超伝導相ではそうならないために、このようなゲージ変換を破る項が出現す ることになります。つまり、Δ が有限の秩序相においては位相が確定した状態になっていることが分かり、この意味 で対称性の破れに伴う超伝導相転移が起きていることが理解出来ます。<sup>\*35</sup>この節では最後に、2 次相転移を記述する 現象論として用いられるランダウ理論<sup>\*36</sup>を、超伝導相転移の場合にも適用して終わろうと思います。先ほど見たよう に秩序パラメータを Δ として、ランダウの自由エネルギーを展開すると

$$\frac{F}{V} = \frac{F_n}{V} + a_2 |\Delta|^2 + \frac{a_4}{2} |\Delta|^4 + \cdots$$
(4.66)

ここで、F をランダウの自由エネルギー、F<sub>n</sub> を常伝導相の自由エネルギー、V を系の体積、a<sub>2</sub> と a<sub>4</sub> は何らかの定 数として展開しています。4 乗のタームまで考えることにすると、a<sub>4</sub> は自由エネルギーの安定性から必ず正の値に なっていなくてはなりません。ここでは天下りに a<sub>2</sub> と a<sub>4</sub> の値を導入します。

$$a_2 = \frac{D(\epsilon_f)}{2V} \frac{T - T_c}{T_c} \tag{4.67}$$

$$a_4 = \frac{D(\epsilon_f)}{2V} \frac{7\xi(3)}{8(\pi k_B T_c)^2}$$
(4.68)

ここで、 $D(\epsilon)$  は状態密度で、 $D(\epsilon) = \sum_{k\alpha} \delta(\epsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m})$ で定義されます。この下で自由エネルギー最小条件  $0 = \frac{\partial F}{\partial |\Delta|^2}$ を考えます。すると、 $T_c$ 近傍において

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

$$(4.69)$$

<sup>\*&</sup>lt;sup>33</sup> 絶縁体や半導体ではギャップが存在します。

<sup>\*&</sup>lt;sup>34</sup> 例えば強磁性の相転移を扱うときの秩序パラメータは磁化を用います。

<sup>\*&</sup>lt;sup>35</sup> これは超伝導がコヒーレント状態になっていることを示しており BEC 同様、クーパー対が同じ状態に一斉に凝縮し、巨視的な波動関数と して単一の位相で書き表わせることを示しています。

<sup>\*&</sup>lt;sup>36</sup> 平均場近似と等価な理論になっています。

$$F = F_n - \frac{2D(\epsilon_f)(\pi k_B T)^2}{7\zeta(3)}(T - T_c)^2$$
(4.70)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_n + \frac{4D(\epsilon_f)(\pi k_B)^2}{7\zeta(3)}(T - T_c)$$
(4.71)

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \approx C_n + T_c \frac{4D(\epsilon_f)(\pi k_B)^2}{7\zeta(3)}$$
(4.72)

と表されます。 $S_n \geq C_n$  はそれぞれ常伝導相におけるエントロピーと比熱を表しています。これは、BCS 理論で導出した結果と同じ結果を与えます [1]。 式 (4.70) を見ると、自由エネルギーは常伝導相に比べて下がっているのが分かりますが、これはフェルミ面付近の電子がクーパー対を作ってより安定な状態に凝縮することを反映しており、 $D(\epsilon_f)$  が式中に現れていることも理解出来ます。特に、式 (4.69) と式 (4.70) を見比べると自由エネルギーは常伝導状態の時に比べて  $D(\epsilon_f)|\Delta|^2$  に比例する項だけ下がっていることが分かり、超伝導状態ではエネルギーギャップの形成によるエネルギー利得があることが分かります。これは、超伝導状態は、ゲージ対称性を自発的に破って大多数のクーパー対が位相を揃えるコヒーレント状態を形成することによって、安定な状態になるということを示しています。また、これは先ほどの負エネルギー解釈について説明したように、クーパー対がフェルミ面よりギャップ  $\Delta$  分低いエネルギー状態にいるという考え方とも整合した結果となっています。こうして BCS 理論はランダウ理論からも説明出来ることが分かりました。BCS 理論で予測されたこれら熱力学量の振る舞いも、BCS 理論の主要な実績であり、実験との整合性が確かめられました。ランダウ理論において、局所的な揺らぎを考慮した Ginzburg-Landau 理論は、超伝導体を説明する現象論として有用です [1]。

こうして、最初の超伝導の微視的な理論として有名な BCS 理論と、そこに現れるエネルギーギャップ Δ について 考察することで、超伝導体の本質的な特徴を理解することが出来ました。しかし、まだこれだけでは超伝導の重要か つ代表的な性質である、電気抵抗 0 の超流動状態とマイスナー効果について説明出来ていません。次章では、この代 表的な 2 つの性質に対して、今まで使ってきた形式に基づいて微視的な説明を与えることを目指します。この際、本 節で議論した内容がこれら性質の定性的理解に役立つことが分かります。

# 5 超流動性とマイスナー効果、磁束の量子化

#### 5.1 重心運動のある系

この節では、いよいよ今まで見てきた理論の枠組みを用いて、超伝導の基本的かつ重要な性質である超流動性とマ イスナー効果について見ていきましょう。その前に、4 節で外場がなく、重心運動のない homogeneous な系につい て BdG 方程式を適用した時のことを思い出しましょう。その時、 $u_q(\xi), v_q(\xi)$ は式 (4.1)、(4.2)のようにして平面波 で展開することが出来ました。これは実は、3 節で導入したクーパー対を表現する 2 体波動関数  $\phi(\xi_1, \xi_2)$  を次のよう に 2 粒子の相対座標で表される平面波で展開することに相当します。

$$\phi(\xi_1,\xi_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \phi(\boldsymbol{k}\alpha_1,\alpha_2) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(5.1)

これは、式 (5.1) を  $u \approx v$ の定義に従って代入してやれば、式 (4.1) や (4.2) のような形になることから分かりま す。このことは、外場のない系では 1 体波動関数は平面波で書けて、重心運動のないように電子対を組み合わせれば 波数 k と波数 -kの組み合わせを考えることが出来るので、2 粒子の相対座標で表される平面波での展開を考えると いう直観的な理解からも納得がいきます。\*<sup>37</sup>ここで、スピン変数  $\xi_1$  と  $\xi_2$  を行と列とする行列

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv (\phi(\mathbf{r}_1 \alpha_1, \mathbf{r}_2 \alpha_2)) \tag{5.2}$$

<sup>\*&</sup>lt;sup>37</sup> もちろん、フェルミオンの反対称化を満たすような展開になっている必要はあります。

を定義します。すると、平面波展開した係数についてもスピン変数を行と列に持った行列を定義出来て、

$$\phi(\mathbf{k}) \equiv (\phi(\mathbf{k}\alpha_1, \alpha_2)) \tag{5.3}$$

となります。これを、超伝導体内に流れがあるような場合に拡張することを考えましょう。系に運動量が *q* なる電子の流れがあると考えて、先ほどの展開と行列による表現を適用すれば、

$$\underline{\phi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \underline{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2}$$
$$\equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \underline{\phi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}_+ \mathbf{r}_1 - i\mathbf{k}_- \mathbf{r}_2}$$
(5.4)

ここで、 $k_{\pm} \equiv k \pm \frac{q}{2}$ を定義しました。これと、そのエルミート共役の展開式をuやvに代入すれば、

$$\underline{u}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{u}(\boldsymbol{k}_+) e^{i\boldsymbol{k}_+(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(5.5)

$$\underline{v}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \underline{v}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}_+ \mathbf{r}_1 - i\mathbf{k}_- \mathbf{r}_2}$$
(5.6)

と展開出来ます。これは、*u* や *v* についての定義式に φ の展開式を代入し、δ 関数についての関係式を用いればすぐ に示すことが出来ます。これらを用いて、4 節と同様に BdG 方程式を書き直します。BdG 方程式 (3.39) に現れる行 列は

$$\underline{H}_{HF}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{H}_{HF}(\boldsymbol{k}_+) e^{i\boldsymbol{k}_+(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(5.7)

$$\underline{\Delta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \underline{\Delta}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}_+ \boldsymbol{r}_1 - i\boldsymbol{k}_- \boldsymbol{r}_2}$$
(5.8)

と表せます。また、右辺に現れる固有ベクトルについても、

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{u}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \\ \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V}} \begin{bmatrix} \underline{\sigma}_0 e^{i\boldsymbol{k}_+\boldsymbol{r}} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{\sigma}_0 e^{i\boldsymbol{k}_-\boldsymbol{r}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k}) \end{bmatrix}$$
(5.9)

と表せるので、BdG 方程式は式 (4.15) と同様に

$$\begin{bmatrix} \underline{H}_{HF}(\mathbf{k}_{+}) & \underline{\Delta}(\mathbf{k}) \\ -\underline{\Delta}^{*}(-\mathbf{k}) & -\underline{H}_{HF}^{*}(-\mathbf{k}_{-}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{v}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = E_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \mathbf{u}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{v}_{\tilde{\alpha}}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}$$
(5.10)

と書くことが出来ます。なお、規格化条件は式(4.16)と同じく

$$|\boldsymbol{u}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})|^2 + |\boldsymbol{v}_{\tilde{\alpha}}(\boldsymbol{k})|^2 = 1$$
(5.11)

となっています。この辺りの計算の詳細は [1] 参照して下さい。以上の BdG 方程式を用いて、4 節と同様の議論を考 えます。 $\underline{H}_{HF}(\mathbf{k}) = \underline{\sigma}_0 \xi_k$  であったことを思い出して、

$$\underline{H}_{HF}(\pm \mathbf{k}_{\pm}) = \left[\frac{\hbar^2 (\pm \mathbf{k} \pm \frac{\mathbf{q}}{2})^2}{2m} - \mu\right] \underline{\sigma}_0$$
$$\approx \left[\xi_k \pm \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m}\right] \underline{\sigma}_0 \tag{5.12}$$

となります。ここで  $q \ll k \approx k_f$  を用いました。さらに、 $\underline{\Delta}(k) = i \underline{\sigma}_y \Delta_k$  であったことを思い出せば、BdG 方程式は式 (4.27) と同様にして

$$\begin{bmatrix} \xi_k + C_{\boldsymbol{q}} & \pm \Delta_k \\ \pm \Delta_k^* & -\xi_k + C_{\boldsymbol{q}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_k \\ \pm v_k \end{bmatrix} = E_{\boldsymbol{k}} \begin{bmatrix} u_k \\ \pm v_k \end{bmatrix}$$
(5.13)

と表せます。ここで、 $C_q \equiv \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m}$ と定義しました。これは、式 (4.27) から対角成分が増えただけなので、固有エネルギー式 (4.28) に  $C_q$ のタームがつくだけなので、

$$E_{k} = E_{k} + C_{q} \tag{5.14}$$

となり、固有ベクトルについては式 (4.29) と同様になるので、

$$u_{k} = \sqrt{\frac{E_{k} + \xi_{k}}{2E_{k}}}, v_{k} = \frac{\Delta_{k}^{*}}{\sqrt{2E_{k}(E_{k} + \xi_{k})}}$$
(5.15)

となります。後に粒子数 N についての表式を使うので、1 粒子密度行列についての表式も求めておくと

$$\underline{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} u_k^2 \overline{n}_{\mathbf{k}1} + |v_k|^2 (1 - \overline{n}_{-\mathbf{k}_2}) & 0\\ 0 & u_k^2 \overline{n}_{\mathbf{k}2} + |v_k|^2 (1 - \overline{n}_{-\mathbf{k}1}) \end{bmatrix} e^{i\mathbf{k}_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$
(5.16)

と表せます。これで、超伝導体中の超流動を扱う準備が整いました。

#### 5.2 超流動

超伝導体中に超流動があった時の全運動量を求め、そこから超流動密度を求めます。全粒子数 N の表式式 (4.35) を思い出せば、全運動量は次のように表せます。

$$\boldsymbol{P} = \int d^3 \boldsymbol{r_1} \operatorname{Tr} \hat{\boldsymbol{p}}_1 \underline{\rho}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) |_{\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}_2}$$
(5.17)

$$=\sum_{\boldsymbol{k}}\hbar\boldsymbol{k}_{+}\left[2|v_{\boldsymbol{k}}|^{2}+u_{\boldsymbol{k}}^{2}(\overline{n}_{\boldsymbol{k}1}+\overline{n}_{\boldsymbol{k}2})-|v_{\boldsymbol{k}}|^{2}(\overline{n}_{-\boldsymbol{k}1}+\overline{n}_{-\boldsymbol{k}2})\right]$$
(5.18)

ここで、式 (5.12) より  $\overline{n}_{k\tilde{\alpha}} \approx \overline{n}_k + \frac{\partial \overline{n}_k}{\partial E_k} \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m}$  と表せることから、

$$\boldsymbol{P} \approx \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar(\boldsymbol{k} + \frac{\boldsymbol{q}}{2}) \left[ 2|v_k|^2 + 2(u_k^2 - |v_k|^2)\overline{n}_k + 2(u_k^2 + |v_k|^2) \frac{\partial \overline{n}_k}{\partial E_k} \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{q}}{2m} \right]$$
(5.19)

となります。ここで、 $\sum_{k} (k$ について奇数次の項)の部分は、積分に直した時に角度積分を行うと0になること、また Nについての式 (4.37)を用いれば

$$\boldsymbol{P} = \frac{\hbar \boldsymbol{q}}{2} N + 2 \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial \overline{n}_{\boldsymbol{k}}}{\partial E_{\boldsymbol{k}}} \hbar \boldsymbol{k} \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{q}}{2m}$$
(5.20)

となります。さらに、角度積分についての公式  $(\eta, \eta^{'} = (x, y, z))$  について

$$\int \frac{d\Omega_{\boldsymbol{k}}}{4\pi} k_{\eta} k_{\eta'} = \delta_{\eta\eta'} \frac{k^2}{3} \tag{5.21}$$

と、和を積分に直す公式  $(N(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{k} \delta(\epsilon - \epsilon_k)$  を用いると)

$$\frac{1}{V}\sum_{k} = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_k N(\epsilon_k) \int \frac{d\Omega_k}{4\pi}$$
(5.22)

を用いると、式 (5.20)の第2項のη成分について次のように計算することが出来ます。

$$2\sum_{k} \frac{\partial \overline{n}_{k}}{\partial E_{k}} \hbar k_{\eta} \frac{\hbar^{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m} = \int_{0}^{\infty} d\epsilon_{k} D(\epsilon_{k}) \frac{\partial \overline{n}_{k}}{\partial E_{k}} \sum_{\eta'=x,y,z} \int \frac{d\Omega_{k}}{4\pi} k_{\eta} k_{\eta'} \frac{\hbar^{3} q_{\eta'}}{2m}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{k} D(\xi_{k} + \mu) \frac{\partial \overline{n}_{k}}{\partial E_{k}} \sum_{\eta'=x,y,z} \delta_{\eta,\eta'} \frac{k^{2}}{3} \frac{\hbar^{3} q_{\eta'}}{2m}$$
$$\approx \frac{\hbar q_{\eta}}{2} D(\epsilon_{f}) \frac{\hbar^{2} k_{f}^{2}}{3m} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{k} \frac{\partial \overline{n}_{k}}{\partial E_{k}}$$
$$= -\frac{\hbar q_{\eta}}{2} N \int_{-\infty}^{\infty} (-\frac{\partial \overline{n}_{k}}{\partial E_{k}}) d\xi_{k}$$
(5.23)

式中で  $D(\epsilon) = V \cdot N(\epsilon)$  を用いました。また、3、4 番目の式変形では  $D(\xi_k + \mu) \approx D(\epsilon_f)$  と、常伝導の時の粒子 数の表式  $N = D(\epsilon_f) \frac{\hbar^2 k_f^2}{3m}$  [1] を用いました。ここで、対凝縮した状態の応答関数によく現れる芳田関数 Y(T) を定義 します。

$$Y(T) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\partial \overline{n}_k}{\partial E_k} d\xi_k$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2 \frac{\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2}}{2k_B T} d\xi$$
(5.24)

芳田関数は、 $Y(T_c) = 1, Y(0) = 0$ を満たす単調増加関数で、準粒子の励起を記述します。芳田関数の温度依存性を表したのが次図になります。



CamScannerでスキャン

図 3: 芳田関数

式 (5.23) に芳田関数を用いて P を表すと

$$\boldsymbol{P} = mN(1 - Y(T))\boldsymbol{v}_s \tag{5.25}$$

となります。ここで、 $m{v}_s\equivrac{\hbar m{q}}{2m}$  は超流動の速さと呼ばれる量です。ここで超流動密度  $n_s$  を  $rac{m{P}}{(mm{v}_s)V}$  で定義すれば、

$$n_s = \frac{N}{V} [1 - Y(T)]$$
(5.26)

と超流動密度の表式を得ます。これを、芳田関数の性質に照らし合わせて考えてみます。T = 0 K においては Y(0) = 0 なので、超流動密度は N/V となります。これは、全粒子  $N^{*38}$ がクーパー対を成して凝縮し、コヒーレン トに動いていることを示します。これは、T = 0 K での基底状態の描像と一致しています。有限温度においては、芳

<sup>\*38</sup> 伝導電子の数を指します。つまりフェルミ面付近の自由電子の数を指します。

田関数は増加していきますが、これは準粒子の励起によって超流動密度が減ることを示しています。そして、*T* = *T<sub>c</sub>* においては芳田関数は1となるので、超流動密度は0になります。これは、温度が上昇するごとに準粒子の励起に よって、クーパー対が壊れていき、転移温度 *T<sub>c</sub>* においてついに常伝導へと戻ることを意味しています。

こうして、超流動の微視的描像を4節までの定式化を拡張することで、自然に導き出すことが出来ました。この超 流動性によって超伝導体内では電気抵抗が0になります。つまり、今までの定式化によって、電気抵抗の正体である 格子振動による散乱の影響<sup>\*39</sup>によって散逸せず、定常流が流れることを示すことが出来ました。<sup>\*40</sup> さらに、超流動 は摂動に対して robust な (かたい) 性質を持ちます。つまり、フェルミ面付近の電子が大多数のクーパー対を形成し 定常流を作るのが超流動でしたが、4章で準粒子の励起には少なくとも 2Δ のエネルギーが必要であったことを思い 出すと、超流動の流れに影響を及ぼすには大多数のクーパー対の分だけのギャップエネルギー以上の外場による摂動 が必要になることになります。つまり、小さな摂動では超流動に影響を与えることは出来ないのです。こうして、超 伝導体中の超流動と、それに伴う0抵抗という超伝導の代表的な性質の1つを示すことが出来ました。

次節では、超伝導のもう1つの代表的な性質であるマイスナー効果について見ていきます。

#### 5.3 マイスナー効果

前節では、超伝導体の代表的な性質である電気抵抗0について考察しましたが、実は電気抵抗0というだけでは超 伝導体と特定することは出来ません。なぜかと言うと、完全導体であれば電気抵抗0を示すからです。しかし、完全 導体は電気抵抗が0になるという性質のみを示すのに対して、超伝導体ではマイスナー効果、磁束の量子化、ジョセ フソン効果、ピン止め効果を起こすという特徴があります。\*<sup>41</sup>この性質全てを扱うことはこの PDF ではせず、マイ スナー効果と磁束の量子化を扱うことにします。ピン止め効果はこの章の最後に軽く言及するに留めます。ジョセフ ソン効果等については [1] 参照して下さい。

5.2 節で見たクーパー対による超流動は、電荷を保つため当然 Maxwell 方程式に従います。特にマイスナー効果を 導出するために、アンペール・マクスウェルの法則

$$\nabla \times \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \mu_0 \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) \tag{5.27}$$

を用います。また、磁場の効果をハミルトニアンに組み込み、3節でやったように、変分原理を用いて微視的な電流 密度の表現を得ることにします。磁場の効果によって、ハミルトニアンの1体部分は次のようにベクトルポテンシャ ルの項を含む形に変更されます。

$$\int d\xi_1 \hat{\psi}^{\dagger}(\xi_1) \left[ \frac{(\hat{p}_1 - eA_1)^2}{2m} + U(r_1) - \mu \right] \hat{\psi}(\xi_1)$$
(5.28)

ここで、電荷 e = -|e| です。さらに、磁場のエネルギー

$$H_{mag} = \frac{1}{2\mu_0} \int d^3 r_1 (\nabla_1 \times \boldsymbol{A}_1)^2$$
(5.29)

も考慮する必要があります。通常この項は無視できるほど小さいですが、超伝導中では、超流動の効果によってこの 項が大きくなり得るので、超伝導を考える場合にはこの項は含まなくてはなりません。またゼーマン効果による項も ありますが、超伝導体中では超流動の存在によって、スピン磁気モーメントによる効果は軌道磁気モーメントによる 効果に比べてはるかに小さいと考えられます。そのため、このゼーマン効果は小さいと見なせるので無視します。さ らに、BdG 方程式 (3.39) はハミルトニアン中の *p*<sub>1</sub> を *p*<sub>1</sub> – *A*<sub>1</sub> に変更しただけで、同じ形のままです。この時、こ のベクトルポテンシャルの値は、系が Ω[*ρ̂*] + *H*<sub>mag</sub> を最小化するように実現すると考えることが出来ます。よってベ クトルポテンシャルについての変分を考えれば良いことになります。この時、*ρ̂* は磁場を加えたことによって変化し

<sup>\*39</sup> 格子振動による影響は、ハミルトニアンの2体相互作用を表す部分に既に組み込まれています。

<sup>\*40</sup> 電気抵抗は、格子振動が温度上昇に伴って激しくなるために温度とともに増加します。

<sup>\*&</sup>lt;sup>41</sup> ただし、現在のところ電気抵抗 0 を示す物質は全てマイスナー効果を示すため、完全導体であり、超伝導体でない物質は見つかっていません。それゆえ、今の所は電気抵抗 0 の物質を超伝導体と言ってしまっても大きな支障はないと思われます。

ないと考えていますが、この仮定は磁場による1次の摂動を考える範囲では問題ありません。この変分問題について の詳しい計算 [1] はここではしませんが、少し計算の工夫をした後に実現する磁場は次のようにして与えられます。

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \boldsymbol{B} = e \sum_{\alpha_1} \frac{(\hat{\boldsymbol{p}}_1 - e\boldsymbol{A}_1) + (-\hat{\boldsymbol{p}}_2 - e\boldsymbol{A}_2)}{2m} \rho^{(1)}(\xi_1, \xi_2) \big|_{\xi_2 = \xi_1}$$
(5.30)

これとアンペールの法則を比較して

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r_1}) = e \sum_{\alpha_1} \frac{(\hat{\boldsymbol{p}}_1 - e\boldsymbol{A}_1) + (-\hat{\boldsymbol{p}}_2 - e\boldsymbol{A}_2)}{2m} \rho^{(1)}(\xi_1, \xi_2) \big|_{\xi_2 = \xi_1}$$
(5.31)

を得ます。これが求めたかった電流の微視的表現です。次に、マイスナー効果を示す上で必要なロンドン方程式\*<sup>42</sup>を 導きます。今得た電流の微視表現 (5.31) と、アンペールの法則、BdG 方程式は、励起エネルギー(固有値)と磁場に 関する Self-consistent な方程式になっていますが、これはそのままの形で解くのは難しいので、近似的に解く事を考 えます。そこで、磁場の存在によって、式 (5.4) で導入した系の流れを表す位相項  $q \cdot (r_1 + r_2)/2$  が、空間的に絶対 値や向きを変化させるという形に変化したと考えます。<sup>\*43</sup>つまり位相項を

$$\frac{\varphi(\boldsymbol{r}_1) + \varphi(\boldsymbol{r}_2)}{2} \tag{5.32}$$

に変化したと仮定します。ここで、 $\varphi(\mathbf{r})$ は、クーパー対を表す波動関数  $\phi(\mathbf{r})$ の広がりに比べて十分ゆっくり変化すると仮定します。すると、 $\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i)$ を  $\varphi(\mathbf{r}_i)$ に変更したことになるので、式 (5.19) は今、次のように変更されます。

$$\boldsymbol{P} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar(\boldsymbol{k} + \frac{\nabla\varphi}{2} - \frac{e}{\hbar}\boldsymbol{A}) \left[ 2|v_k|^2 + u_k^2(\overline{n}_{\boldsymbol{k}1} + \overline{n}_{\boldsymbol{k}2}) - |v_k|^2(\overline{n}_{-\boldsymbol{k}1} + \overline{n}_{-\boldsymbol{k}2}) \right]$$
(5.33)

よって、超流動密度を求める際の式 (5.25) までの導出と同様にして

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = e n_s \boldsymbol{v}_s(\boldsymbol{r}) \tag{5.34}$$

と求まります。ここで、 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{P} \cdot e/mV$ を用いました。また、 $n_s$ と $\boldsymbol{v}_s$ は、

$$n_s = \frac{N}{V} [1 - Y(T)] \tag{5.35}$$

$$\boldsymbol{v}_s = \frac{\hbar}{2m} (\nabla \phi - \frac{2e}{\hbar} \boldsymbol{A}) \tag{5.36}$$

と表されます。ここで、Y(T)は5.2節で定義した芳田関数です。これをマクスウェル・アンペールの法則に適用して

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \frac{\mu_0 e n_s \hbar}{2m} (\nabla \varphi - \frac{2e}{\hbar} \boldsymbol{A})$$
(5.37)

となります。さらに両辺に  $\nabla \times$  を作用させて、さらに  $\nabla \times \nabla \times B = \nabla(\nabla \cdot B) - \nabla^2 B$  と、 $\nabla \cdot B = 0$  (Maxwell 方 程式より)、 $\nabla \times \nabla \phi = 0$  を用いて、

$$\nabla^2 \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\lambda_L^2} \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$$
(5.38)

を得ます。これをロンドン方程式と呼びます。また、 $\lambda_L$ のことをロンドン侵入長と呼び、

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \tag{5.39}$$

で表される量となっています。こうして、目的のロンドン方程式を導くことが出来ました。このロンドン方程式を実際に適用することで、マイスナー効果を確かめましょう。

<sup>\*&</sup>lt;sup>42</sup> 元々は London が超伝導体の電磁的性質を表す現象論的な方程式として導入したものです。

<sup>\*&</sup>lt;sup>43</sup> 電流密度が、磁場の存在で、空間的に絶対値や向きをゆっくり変えるという仮定をしています。

簡単のため、x 軸負の真空領域において一様な磁束密度  $B_0$  がz 軸方向にかかっていて、 $x \ge 0$  に超伝導体が置か れているような状況を考えます。この時、超伝導体内の磁束密度は B(r) = (0,0,B(x)) と表すことが出来るので、ロ ンドン方程式

$$\frac{d^2 B(x)}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B(x) \tag{5.40}$$

を解くことを考えれば良いことになります。この一般解は

$$B(x) = C_1 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} + C_2 e^{\frac{x}{\lambda_L}}$$
(5.41)

と定数  $C_1, C_2$  を用いて表されますが、これは x = 0 における接続条件  $B_0 = C_1 + C_2$  と、物理的な解  $|B(x \to \infty)| < \infty$  を考えることで、 $C_1 = B_0, C_2 = 0$  と求まるので、

$$B(x > 0) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$
(5.42)

と表されることが分かります。つまり、磁場は超伝導体内の表面から $\lambda_L$ 程度の深さ<sup>\*44</sup>で指数関数的に減衰し、超伝 導体内部から排除されることが分かります。また、この時電流密度は

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = \left(0, \frac{B_0 e^{-\frac{\lambda}{\lambda_L}}}{\mu_0 \lambda_L}, 0\right)$$
(5.43)

となるので、やはり同様に超伝導体内部から排除されます。これがマイスナー効果\*<sup>45</sup>です。つまり、磁場は超伝導体 内部には存在し得ないのです。これはハミルトニアンに磁場の効果を入れた影響であることから、マイスナー効果は 超伝導体の内部における磁場や、超流動的な電流によるエネルギーの増加に反発するような応答として理解すること が出来ます。このような応答の存在は、超伝導体がエネルギーギャップ Δ を持つことで、外場に対してクーパー対の 集団の位相の一様性を失わないように、外場に対して「かたい」応答を示すというように定性的に理解出来て、それ は磁場を入れて超伝導状態を壊すよりも位相を揃えてクーパー対を保っていた方がエネルギー利得が大きい(安定) と言うことです。

しかし、このように磁場が内部に入ると減衰すると言う現象は金属一般に見られ(表皮効果)、特に完全導体におい ては超伝導体同様、電磁場が内部に侵入しない現象が見られます。しかし、これはマイスナー効果とは全く異なるも のであることに注意する必要があります。というのは導体の場合は、時間変化する磁場に対しては打ち消すような誘 導電流が表面に流れるために表皮効果が見られるのですが、マイスナー効果においては磁場の時間変化などは関係あ りません。つまり、最初から磁場が内部にあるような状態で金属を転移温度まで冷やして超伝導転移させると、マイ スナー効果によって磁場は超伝導体内部には残りませんが、完全導体中ではそのまま磁場は変化しません。よって、 マイスナー効果は超伝導体特有の重要な性質であることが分かります。

#### 5.4 磁束の量子化

この節の最後に、図4のようにして中央の真空領域にトラップされた磁束が、周りを囲んでいる超伝導体によって 量子化されることを見ましょう。



図 4: トラップされた磁束と周りを囲む超伝導体

<sup>\*44</sup> ロンドン侵入長と呼ばれる所以です。

<sup>\*&</sup>lt;sup>45</sup> 完全反磁性とも呼びます。

ここで、図に示されている 2 つの半径  $R_1$  と  $R_2$  は、 $R_2 - R_1 \gg \lambda_L$  を満たすと仮定します。この時、磁場はマ イスナー効果によって超伝導体の内部からは排除されます。ここで、図の経路 *C* に沿った線積分を考えます。

$$\oint_{C} \frac{2m}{\mu_{0}en_{s}\hbar} \nabla \times \boldsymbol{B}d\boldsymbol{r} = \oint_{C} (\nabla \varphi - \frac{2e}{\hbar}\boldsymbol{A})d\boldsymbol{r}$$

$$= \oint_{C} \nabla \varphi \cdot d\boldsymbol{r} - \frac{2e}{\hbar} \int_{R} (\nabla \times \boldsymbol{A}) \cdot d\boldsymbol{S}$$

$$= 2\pi n - \frac{2e}{\hbar} \int_{R} \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{S}$$

$$= 2\pi n - \frac{2e}{\hbar} \Phi \qquad (5.44)$$

最初の等式では、式 (5.37)を用いました。ここで、超伝導体内部では B = 0 より、式 (5.44)の右辺は 0。また、 *R* は *C* が囲む領域、 $\Phi$  は *R* 内部の磁束を指しています。3 つ目の等式においては、 $\phi$  がクーパー対の波動関数の位 相項だったことと、波動関数の一価性より、*n* は整数です。以上より

$$\Phi = -n\Phi_0 \tag{5.45}$$

となります。ここで、 $\Phi_0 \equiv \hbar/2|e|$ は磁束量子と呼ばれる量であり、この式は磁束が磁束量子を単位として量子化する ことを示しています。このように、トラップされた磁束の量子化は大抵超伝導体外部において起こりますが、type-II の超伝導体<sup>\*46</sup>においては、内部でも同じことが起こり得ます [1]。これは一見すると今までの議論に矛盾するように 見えますが、これは

$$\nabla \times \nabla \varphi = 2\pi n \hat{\boldsymbol{z}} \delta^2 (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0) \tag{5.46}$$

とロンドン方程式 (5.38) を導く前に用いた公式をこのように変更することで、適切に理論に組み込むことが可能で す。ここで、 *î* は *z* 方向の単位ベクトルを表します。この式の有効性を確認するために、この式の両辺に *î* を作用さ せて、領域 *R* での面積分を考えることで

$$\int_{R} \nabla \times \nabla \varphi \hat{\boldsymbol{z}} dS = \int_{R} 2\pi n \delta(\boldsymbol{x}) \delta(\boldsymbol{y}) d\boldsymbol{x} d\boldsymbol{y} = 2\pi n$$
(5.47)

ストークスの定理より

$$\oint_C \nabla \varphi d\boldsymbol{r} = 2\pi n \tag{5.48}$$

となって、式 (5.44) 同様に、波動関数の 1 価性との矛盾を生じないことが分かります。この式 (5.46) を考慮して、再 びロンドン方程式を導くと

$$-\lambda_L^2 \nabla^2 \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = -n\Phi_0 \hat{\boldsymbol{z}} \delta^2(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$$
(5.49)

を得ます。この場合のロンドン方程式は type-II の超伝導体の磁束線の構造を明らかにします [1]。

以上でこの節での目標であった、超流動性とそれに伴う0抵抗、マイスナー効果と磁束の量子化を4章までで構築 したミクロな理論を拡張することで、自然に理解することが出来ました。超流動性、マイスナー効果のどちらにおい てもクーパー対の集団が位相の一様性を保つために、外場の影響に対して「かたい」性質を持ち、それはエネルギー ギャップの存在によって支えられていることが本質であることが分かります。

<sup>\*46</sup> ピン止め効果と呼ばれる現象は、この種の超伝導体で見られ、おそらく有名な、超伝導体の上で磁石が浮上するのはこの効果によるものです。マイスナー効果によって磁石が浮上し、ピン止め効果によりその場に静止することが可能になります。磁束を完全に排除する type-I の 超伝導体においてはこの現象は見られません。

## 6 まとめと補足: Pippard のコヒーレンス長

5章までで、基本的な超伝導のミクロな理論と代表的な性質について説明することが出来ましたが、

- 超伝導体がコヒーレント状態であること、つまりクーパー対がゲージ対称性を破り、全体の位相を揃えて、巨視的は波動関数として表される\*<sup>47</sup>こと
- それによって秩序パラメータ △ が有限の値を持つことで、超伝導状態が安定な状態になること

が本質的であることが分かります。また、この Δ がエネルギーギャップとして超伝導体に摂動に対する剛性を与える ことも、超伝導体の性質を理解する上で重要でした。

4 節から 5 節にかけて、波数空間での議論を通して超伝導状態を定性的に理解しようとしてきましたが、ここで、 実空間においてクーパー対がどのようになっているかということについても見ておきましょう。そのために、クー パー対の空間的拡がりの指標として用いられる Pippard のコヒーレンス長  $\xi_0$  と呼ばれる量を導入します。これは、 不確定性原理  $\Delta x \Delta p \ge \hbar$  より、 $\Delta x \sim \hbar v_F / k_B T_c$  として、得ることが出来ます。ここで、超伝導状態の典型的なエネ ルギースケールが  $k_B T_c$  程度として、 $\Delta p \ge k_B T_c / v_F$  と見積もっています。

$$\xi_0 \equiv \frac{\hbar v_F}{|\Delta|_{T=0}} \tag{6.1}$$

ここで、 $v_F \equiv \hbar^2 k_F^2 / 2m$  はフェルミ速度を表します。詳しい導出は [5] を参照して下さい。このコヒーレンス長は、 通常の超伝導体においては 10<sup>2</sup> ~ 10<sup>3</sup>Å 程度となっています。金属中の伝導電子は、おおよそ 1cm<sup>3</sup> あたりに 10<sup>22</sup> 個 ほど存在していますが、伝導電子の平均間隔は 1Å 程度であるため、コヒーレンス長程度の長さで囲んだ体積あたり に含まれる電子数は 10<sup>6</sup> ~ 10<sup>9</sup> 個ほどにもなります。つまり、大多数のクーパー対が狭い領域に存在することにな り、クーパー対は連動して動くようになります。これがクーパー対が位相を揃えようとすることに対応しています。

このように、実空間でのクーパー対の拡がりを表す特徴的な長さ程度の領域に大多数のクーパー対が存在すること が分かり、そのためにクーパー対が位相を揃えようとすることも理解出来ました。

以上で解説を終えます。この PDF では、超伝導体の平均場方程式と、最も基本的な場合として *s* 波の超伝導とそ の代表的な性質について扱いました。ここまで解説してきたことは、超伝導を理解する上での序章と言っても良く、 超伝導体の他の性質や、重要な概念、また *p* 波、*d* 波の場合や高温超伝導の場合等についての理解がさらに必要にな ります。興味がある方は例えば、[1] の 11 章以降や、[4]、[5]、[6] 等を読んでみると良いと思います。特に、[1] の 11 章以降はこの PDF から自然に接続して読めると思いますし、計算等が詳しく書かれているのでおすすめです。

<sup>\*&</sup>lt;sup>47</sup> このことがジョセフソン効果 [1] に現れてきます。交流ジョセフソン効果は SI 単位系であるボルトを現示するための電圧標準として用いら れています。ちなみに、東京大学理学部物理学科の 3 年次に行う物理学実験 II において行われる低温実験(複数の実験がある中で一人 4 つの実験を行うため、この実験に当たるかは運次第です)の一部でこのジョセフソン効果の測定を行ないましたが、交流ジョセフソン効果 においてプランク定数の値を比較的正確に見積もれたりと、低温における量子性の現れを見ることが出来て面白かった記憶があります。

## 参考文献

- [1] T.Kita, Statistical Mechanics of Superconductivity (Springer, 2015)
- [2] H.Tasaki, Introduction to the "second quantization" formalism for non- relativistic quantum mechanics A possible substitution for Sections 6.7 and 6.8 of Feynman's "Statistical Mechanics", https://arxiv.org/ abs/1812.10732
- [3] 永井佑紀、フォノンを媒介とした電子電子相互作用 BCS 有効ハミルトニアンの導出, http://park.itc. u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note\_070519\_ep.pdf
- [4] J.R. シュリーファー, 樺沢宇紀, シュリーファー 超伝導の理論, 丸善出版
- [5] 浅野健一, 固体電子の量子論, 東京大学出版会
- [6] A.Alexander, B.Simons, Condensed Matter Field Theory (Cambridge, 2010)
- [7] 内田慎一, 超電導エネルギーギャップの神秘, https://www.tia-nano.jp/ascot/tyoudendou/series/ 2001-uchida.pdf
- [8] 大橋洋士,フェルミ超流動とボース・アインシュタイン凝縮の統一描像, https://www.jps.or.jp/books/ gakkaishi/2016/07/71-07trends.pdf
- [9] 武藤哲也, 超伝導入門,

http://www.phys.shimane-u.ac.jp/mutou\_lab/zakki/super/superconductivity.pdf

[10] https://kem3.com/esrp/Lecture/pdf/superconductor.pdf