

Introduction to Superconductivity

Chapter 3 The BCS Theory

担当者 永井佑紀

平成 17 年 7 月 20 日、8 月 1 日

3.6 FINITE TEMPERATURES

$E_{\mathbf{k}}$ はフェルミオン準粒子の励起エネルギーであるから、 $E_{\mathbf{k}} \geq \Delta$ である正の量である。熱平衡時のこの準粒子の分布関数は、フェルミ分布関数を用いて

$$f(E_{\mathbf{k}}) = (e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^{-1} \quad (1)$$

と書ける。 $T = 0$ においては、あらゆる \mathbf{k} において準粒子は存在しない。(これは、常伝導状態においての電子の分布関数が、フェルミ面から励起している電子の分布関数とみなすことができるということからも妥当性がある)。ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} \langle c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \rangle = \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} \langle 1 - \gamma_{\mathbf{k}0}^* \gamma_{\mathbf{k}0} - \gamma_{\mathbf{k}\mathbf{l}}^* \gamma_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \rangle \quad (2)$$

の温度依存性をこれから考える。ここで、 $\langle \gamma_{\mathbf{k}0}^* \gamma_{\mathbf{k}0} \rangle$ は準粒子の粒子数の期待値であるから

$$\langle 1 - \gamma_{\mathbf{k}0}^* \gamma_{\mathbf{k}0} - \gamma_{\mathbf{k}\mathbf{l}}^* \gamma_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \rangle = 1 - 2f(E_{\mathbf{k}}) \quad (3)$$

であり、

$$|v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (4)$$

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (5)$$

を用いると、ギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ は

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &= - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} [1 - 2f(E_{\mathbf{k}})] \\ &= - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{2E_{\mathbf{l}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{l}}}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ただし $u_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}^*$ とした。BCS の近似 ($V_{\mathbf{kl}} = -V$) を用いると $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ となり両辺を Δ で除することで

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)}{E_{\mathbf{k}}} \quad (7)$$

が得られる。 $E_{\mathbf{k}} = (\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$ であるから、この方程式を self-consistent に解くことでギャップ $\Delta(T)$ の温度依存性がわかる。

3.6.1 Determination of T_c

臨界温度 T_c とは超伝導体は常伝導体に相転移を起こす温度であるから、 T_c において $\Delta(T) \rightarrow 0$ である。このとき、 $E_{\mathbf{k}} \rightarrow |\xi_{\mathbf{k}}|$ であり、準粒子の分布関数は電子の分布関数に一致する。すなわち、臨界温度 T_c を求めるには、式 (7) において $E_{\mathbf{k}}$ を $\xi_{\mathbf{k}}$ に置き換えて解けばよいということになる。和を積分に直すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{N(0)V} &= \frac{1}{2} \int_{-\beta_c \hbar \omega_c / 2}^{\beta_c \hbar \omega_c / 2} \frac{\tanh x}{x} dx \\ &= \int_0^{\beta_c \hbar \omega_c / 2} \frac{\tanh x}{x} dx \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}}$ が波数空間で球対称であるのを利用した。この積分値を評価するのだが、 $\tanh x$ は $x = 0$ 近傍で大きく変化し、 $x = \beta_c \hbar \omega_c / 2$ 付近ではほぼ一定値である。つまり、 x が大きいところで被積分関数は $1/x$ に近似することができ、大きく変化しているところの補正はオイラーの定数 γ を用いて表現できることが知られているので、

$$\frac{1}{N(0)V} = \ln(\beta_c \hbar \omega_c / 2) + \ln(4e^\gamma / \pi) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} e^{\frac{1}{N(0)V}} &= 1.13 \beta_c \hbar \omega_c \\ kT_c = \beta_c^{-1} &= 1.13 \hbar \omega_c e^{-1/N(0)V} \end{aligned} \quad (10)$$

となる。 $\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V}$ と比をとると

$$\frac{\Delta(0)}{kT_c} = \frac{2}{1.13} = 1.764 \quad (11)$$

となる。 $T = 0$ でのギャップと、エネルギー kT_c がほぼ等しいという結果が得られた。1.76 という値は、多くの実験から妥当な数値であるということがえられている。 2Δ の値は、異なる金属、異なる k 方向において $3.0kT_c$ から $4.5kT_c$ に収まっており、BCS の値 $3.5kT_c$ に近いのである。

3.6.2 Temperature Dependence of the Gap

ギャップの温度依存性 $\Delta(T)$ は式 (7) を積分に直した方程式

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh \frac{\beta}{2} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\xi \quad (12)$$

を self-consistent に数値的に解くことで得られる。 $\hbar\omega_c/kT_c \gg 1$ である弱結合超伝導体においては、 $\Delta(T)/\Delta(0)$ は図 3.2 に見られるような単調増加関数になる。 $T = 0$ 近傍においては、 $e^{-\Delta/kT} \approx 0$ となり、 \tanh が T ではほとんど変化しないことがわかる。よって、ギャップ Δ も T によらず一定値になる。物理的に言えば、準粒子の励起が重要になるほど T が大きくなるまで (式 (2) において、準粒子の粒子数期待値が無視できなくなるまで) は、ギャップの大きさは変わらないということである。また、 $T = T_c$ 近傍においては、 $\Delta(T)$ の傾きは垂直にちかくなる。このとき

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad T \approx T_c \quad (13)$$

と近似できる。

ギャップの温度依存性の導出

式 (12) の積分内で $\tanh(\beta\xi/2)/\xi$ を足して引くと、

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh \frac{\beta}{2} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} - \frac{\tanh(\frac{\beta}{2}\xi)}{\xi} + \frac{\tanh(\frac{\beta}{2}\xi)}{\xi} d\xi \quad (14)$$

式 (9) を用いれば

$$\ln(\beta_c \hbar \omega_c / 2) + \ln(4e^\gamma / \pi) = \int_0^{\hbar \omega_c} \frac{\tanh \frac{\beta}{2} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} - \frac{\tanh(\frac{\beta}{2} \xi)}{\xi} d\xi + \ln(\beta \hbar \omega_c / 2) + \ln(4e^\gamma / \pi) \quad (15)$$

となり、結局

$$-\ln \frac{\beta_c}{\beta} = \int_0^\infty \frac{\tanh(\frac{\beta}{2} \xi)}{\xi} - \frac{\tanh \frac{\beta}{2} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\xi \quad (16)$$

となる。ここで、積分の上限を ∞ に広げた。右辺は Δ の偶関数であるから、 Δ^2 で展開することができる。右辺の積分内を

$$f(\Delta^2) = \frac{\tanh(\frac{\beta}{2} \xi)}{\xi} - \frac{\tanh \frac{\beta}{2} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}}{(\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}} \quad (17)$$

と置く。まず、次の公式：

$$\tanh\left(\frac{1}{2}\pi x\right) = \frac{4x}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2 + x^2} \quad (18)$$

を利用し、 f を書き換えると、

$$f(\Delta^2) = \frac{4\beta}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2 + (\xi\beta/\pi)^2} - \frac{4\beta}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2 + (\beta/\pi)^2 (\xi^2 + \Delta^2)} \quad (19)$$

となる。これを、 $\Delta^2 = 0$ まわりで Taylor 展開する。 $\frac{\partial f}{\partial \Delta^2}$ は

$$\frac{\partial f}{\partial \Delta^2} = -\frac{4\beta}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{-(\beta/\pi)}{((2k+1)^2 + (\beta/\pi)^2 (\xi^2 + \Delta^2))^2} \quad (20)$$

となり、同様に微分していくと n 階微分は

$$f^{(n)}(\Delta^2) = -\frac{4\beta}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\beta/\pi)^{2n} n!}{((2k+1)^2 + (\beta/\pi)^2 (\xi^2 + \Delta^2))^{n+1}} \quad (21)$$

となるのがわかる。したがって、

$$f(\Delta^2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n f}{\partial (\Delta^2)^n} \Big|_{\Delta^2=0} \Delta^{2n} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{2n+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{((2k+1)^2 + (\beta/\pi)^2 \xi^2)^{n+1}} \Delta^{2n} \quad (22)$$

となる。

次に、 f の積分を行う。 $X = \beta\xi/\pi$ と置いて変数変換をすると

$$\int_0^\infty f(\xi) d\xi = \int_0^\infty \frac{4}{\pi} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{2n+1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (\pi/\beta) \Delta^{2n}}{((2k+1)^2 + X^2)^{n+1}} dX \quad (23)$$

となる。ここで、積分公式

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(ax^2 + b)^n} = \frac{(2n-3)!!}{(2n-2)!!} \frac{\pi}{2b^n} \sqrt{\frac{b}{a}} \quad (24)$$

を用いると、

$$\ln \frac{T_c}{T} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(2n-1)!!}{2n!!} \left(\frac{\beta\Delta}{\pi}\right)^{2n} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^{2n+1}} \quad (25)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}
\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^{2n+1}} &= \sum_{m=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{m^{2n+1}} \\
&= \frac{1}{1^{2n+1}} + \frac{1}{3^{2n+1}} + \frac{1}{5^{2n+1}} + \dots \\
&= \sum_{m=1,2,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{m^{2n+1}} - \left(\frac{1}{2^{2n+1}} + \frac{1}{4^{2n+1}} + \frac{1}{6^{2n+1}} + \dots \right) \\
&= \zeta(2n+1) - \frac{1}{2^{2n+1}} \left(\frac{1}{1^{2n+1}} + \frac{1}{2^{2n+1}} + \frac{1}{3^{2n+1}} + \dots \right) \\
&= \zeta(2n+1) - \frac{1}{2^{2n+1}} \zeta(2n+1) = \left(1 - \frac{1}{2^{2n+1}} \right) \zeta(2n+1)
\end{aligned} \tag{26}$$

である。ここでは、リーマンのゼータ関数 $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x}$ を用いた。結局、

$$\ln \frac{T_c}{T} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(2n-1)!!}{2n!!} \left(\frac{\beta\Delta}{\pi} \right)^{2n} \left(1 - \frac{1}{2^{2n+1}} \right) \zeta(2n+1) \tag{27}$$

となる。ここまでは、積分範囲を変更した以外には近似なしの変形である（ただし、 $T \neq 0$ である。） $T \sim T_c$ のとき、 Δ^2 は小さいとして第一項のみを残すと、

$$\Delta^2(T) \approx \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} T_c (T_c - T) \tag{28}$$

$$\Delta(T) \approx \left(\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \right)^{1/2} kT_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \tag{29}$$

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx \left(\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \right)^{1/2} \frac{1}{1.764} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \tag{30}$$

となる。 $\zeta(3) \approx 1.202$ なので

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.737 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \tag{31}$$

となる。

BCS 理論も平均場理論であり、すべての平均場理論は秩序パラメータの臨界点近傍での温度依存性が $(T_c - T)^{1/2}$ となることから妥当性がある。

3.6.3 Thermodynamic Quantities

$\Delta(T)$ がわかったので、さまざまな熱力学量が計算できる。

励起エネルギーは $E_{\mathbf{k}} = [\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta(T)]^{1/2}$ であるので、ある波数 \mathbf{k} における準粒子の分布関数 $f_{\mathbf{k}}$ も決まる。したがって、この系のエントロピー S_{es} は

$$S_{es} = -2k \sum_{\mathbf{k}} [(1 - f_{\mathbf{k}}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}}] \tag{32}$$

となる。ここで、自由 fermion のエントロピーの表式を用いた。エントロピーがわかれば比熱

$$C_{es} = T \frac{dS_{es}}{dT} = -\beta \frac{dS_{es}}{d\beta} \tag{33}$$

もわかる。式 (32) を用いると、

$$\begin{aligned}
C_{es} &= 2\beta k \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} \ln \frac{f_{\mathbf{k}}}{1-f_{\mathbf{k}}} = -2\beta^2 k \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} \\
&= -2\beta^2 k \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \frac{df_{\mathbf{k}}}{d(\beta E_{\mathbf{k}})} \left(E_{\mathbf{k}} + \beta \frac{dE_{\mathbf{k}}}{d\beta} \right) \\
&= 2\beta^2 k \sum_{\mathbf{k}} \frac{df_{\mathbf{k}}}{d(\beta E_{\mathbf{k}})} \left(-E_{\mathbf{k}}^2 - \frac{1}{2} \beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) \\
&= 2\beta k \sum_{\mathbf{k}} -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} \left(E_{\mathbf{k}}^2 + \frac{1}{2} \beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) \tag{34}
\end{aligned}$$

となる。 $T > T_c$ においては $\Delta = 0$ であり、そのときは第一項のみのである。準粒子の分布関数は $T > T_c$ において電子の分布関数に一致することから、第一項は準粒子の励起の寄与であることがわかる。第二項は、ギャップの温度依存性からくるものである。

$T \ll T_c$ のとき、 $\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} \propto 1/e^{\beta E_{\mathbf{k}}}$ であるから、 T が小さくなるにつれ指数関数的に比熱は小さくなる。 T が T_c に近いとき、 $\Delta(T) \rightarrow 0$ であるから $E_{\mathbf{k}} \rightarrow |\xi_{\mathbf{k}}|$ である。第一項 C_1 を積分に直すと、

$$\begin{aligned}
C_1 &= 2\beta k N(0) \int -\frac{\partial f}{\partial |\xi|} \xi^2 d\xi \\
&= 2\beta k N(0) \int -\beta \frac{\partial f}{\partial X} \frac{X^2}{\beta^2} \frac{1}{\beta} dX \\
&= \gamma T = \frac{2\pi^2}{3} N(0) k^2 T \tag{35}
\end{aligned}$$

となり、常伝導状態での電子比熱に一致する。第二項は T_c 直下で有限の値をとるが、非常に大きな値になる。しかし、 T_c を超えれば $\Delta = 0$ より零になる。つまり、 $T = T_c$ で比熱にとび ΔC が存在する。とびの大きさは T_c において常伝導状態の電子の比熱の寄与を引けば評価でき、

$$\begin{aligned}
\Delta C &= (C_{es} - C_{en}) \Big|_{T_c} = N(0) k \beta^2 \left(\frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial |\xi|} \right) d\xi \\
&= N(0) \left(\frac{dT}{d\beta} \frac{d\Delta^2}{dT} \right) [-f]_{-\infty}^{\infty} \\
&= N(0) \left(\frac{-d\Delta^2}{dT} \right) \Big|_{T_c} \tag{36}
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $\frac{\partial f}{\partial \xi}$ が ξ の偶関数であることを用い $\frac{\partial f}{\partial |\xi|} = \frac{\partial f}{\partial \xi}$ とした。式 (13) を用いて計算すると、

$$\Delta C = 9.38 N(0) k^2 T_c \tag{37}$$

となり、常伝導状態での値と比をとると、

$$\frac{\Delta C}{C_{en}} = \frac{9.4}{2\pi/3} = 1.43 \tag{38}$$

となる。図 3.3b のようなグラフになる。

次に、系の内部エネルギー $U(T)$ を求める。比熱 $C_{es}(T)$ が求めたので、それを T で積分すればよい。内部エネルギーの基準点は常伝導状態の絶対零度での内部エネルギーとする。そのとき、 T_c において、内部エネルギーは常伝導状態での値 $U_{en}(0) + \frac{1}{2} \gamma T_c^2$ に等しくなければならない。なぜならば、比熱が T_c で発散せず有限の値を持つからである。以上から

$$U_{es}(T) = U_{en}(0) + \frac{1}{2} \gamma T_c^2 - \int_T^{T_c} C_{es} dT \tag{39}$$

となる。これでエントロピーと内部エネルギーを求めたことになるので、自由エネルギーは

$$F_{es} = U_{es}(T) - T S_{es}(T) \tag{40}$$

と計算できる。超伝導相転移に伴う格子系の自由エネルギーの変化を無視できると仮定して、熱力学的臨界磁場を

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = F_{en}(T) - F_{es}(T) \quad (41)$$

定義することにする。ここで、 $F_{en}(T)$ は常伝導状態における自由エネルギーで、 $F_{en}(T) = U_{en}(0) - \frac{1}{2}\gamma T^2$ である。図 3.3 には、エントロピー、比熱、内部エネルギー、自由エネルギーというさまざまな熱力学的量の温度依存性がグラフになっている。

実験でもっとも正確に決まられるのは $H_c(T)$ である。 $H_c(T)$ がわかれば式 (41) を用い熱力学的関係を用いてほかの熱力学的量を計算することができる。たとえば、臨界磁場の温度依存性の近似

$$H_c(T) \approx H_c[1 - (T/T_c)^2] \quad (42)$$

は、比熱 C_{es} が exponential に変動するという結果と矛盾する（自由エネルギーを式に代入して計算するとわかる）。比熱が T^3 に比例していれば上の近似を満たすことがわかる。二次曲線からのずれを用いて BCS らによる熱力学量の予想が正しいかが実験で調べられている。

3.7 STATE FUNCTIONS AND THE DENSITY OF STATES

この節では準粒子生成消滅演算子 $\gamma_{\mathbf{k}0}$ が BCS 波動関数にどのような影響を与えるかということをもっと最初に論じる。Text の最初の箇所は、前回藤田氏が説明してしまっている。したがって、結果のみをここに載せることにする。まず、準粒子生成消滅演算子は

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k}0}^* &= u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^* - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{\mathbf{k}1}^* &= u_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned} \quad (43)$$

であった。この生成消滅演算子を BCS 波動関数の基底状態に作用させると、

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k}0} |\psi_G\rangle &= \gamma_{\mathbf{k}1} |\psi_G\rangle = 0 \\ \gamma_{\mathbf{k}0}^* |\psi_G\rangle &= c_{\mathbf{k}\uparrow}^* \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \\ \gamma_{\mathbf{k}1}^* |\psi_G\rangle &= c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (44)$$

となる。このことから $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ が粒子を生成消滅させていることがわかる。そして、このとき生成しているのは、ペアではなく一粒子である。ある波数 \mathbf{k} の基底状態における電子数期待値は $v_{\mathbf{k}}^2$ である。演算子 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ はその波数にペアがあろうがなかろうが電子を一つ励起状態に存在させるので、作用させることで励起状態における電子数期待値が 1 になる。よって、演算子 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ が作用することで電子数期待値は $(1 - 2v_{\mathbf{k}}^2) = u_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}}$ だけ変化する。変化の変域は +1 から -1 である。演算子 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ を作用させることでおこる粒子数期待値の変化は、孤立系においては粒子数保存則に反しているように思える。このパラドックスは、演算子 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ が $\Delta_{\mathbf{k}}$ の位相が定義された基底状態に関してのみ定義されるとすれば回避される。なぜなら、このような位相が確定した状態では、粒子数 N が不確定性を持つからである。グランドカノニカルアンサンブルではなく孤立系において励起状態を考慮したい場合は、 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ を粒子数のゆらいだ基底状態に作用させてから N 粒子部分を取りだせばよい。ここで、注意しなければならないのは、 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ が一つだけ作用されることはないということである。なぜなら、一つだけ作用させた $\gamma_{\mathbf{k}}^* |\psi_G\rangle$ は粒子数が偶数になっていないからである。これは粒子数を偶数とした基底状態を用意したということと反している。したがって、常に $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ は偶数個作用される。言い換えれば、励起状態への遷移は、常にペアを一つ壊し粒子が二個ずつ生成されるプロセスであるということである。つまり、粒子が励起状態に移行するにはエネルギーが Δ ではなく 2Δ 必要である。そのため分光実験では 2Δ が現れるのである。以上を踏まえると、 $\gamma_{\mathbf{k}0}^* \gamma_{\mathbf{k}'0}^* |\psi_G\rangle$ を用いて、あ

る励起状態がおきた N 粒子系の波動関数の例に挙げれば、

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}'\uparrow}^* \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i(N-2)\varphi/2} \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}, \mathbf{k}'} (|u_{\mathbf{l}}| + |v_{\mathbf{l}}| e^{i\phi} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (45)$$

となる。

電子が付け加えられたり取り去られたりして励起状態が作られるトンネル実験のようなものを議論するときのために、演算子 $\gamma_{\mathbf{k}0}^*$ を作用させた N 粒子系

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^* \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN'\varphi/2} \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}} (|u_{\mathbf{l}}| + |v_{\mathbf{l}}| e^{i\phi} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (46)$$

を考えておく。ここで、 N' は電子が付け加えられたときには N であり、取り去られたときは $N-2$ になる値である。この形式は、粒子数が定義された励起状態を明確に表現できているが、メゾスコピック系以外ではあまり使われることがない。なぜならば、電子のペアは粒子数を保存するように凝縮状態から取り去られたり付け加えられたりするからである。また、エネルギー保存を満たすために、そのような電子のペアは化学ポテンシャル上にあるものだろう。

式 (46) のように具体的な波動関数をかかずに、一粒子のみの励起状態を書き表したい。いままで用いていた γ^* は、ある励起状態を作り出す演算子であって、粒子が増えることも減ることもあった。なぜならば、ペアになっている波数状態に作用させればペアを壊し粒子を取り去り一粒子が励起したことにし、ペアがない状態に作用させればどこからか粒子をもってきてそれが励起していると考えられるような演算子だからである。

粒子が増えているのか減っているのかが明確になるように、Josephson が用いた演算子 S を使う。 S は Cooper pair を消滅させ、 S^* は生成する演算子である。(あとで Josephson 効果を取り扱うさいにわかることだが、 S は、 Δ が φ の位相をもつ BCS 状態において、固有値 $e^{i\varphi}$ をもつ) Bardeen も等価な演算子 p を導入している。電子を生成する準粒子演算子、電子を減らす (正孔を生成する) 準粒子演算子を、いままで用いていた準粒子演算子を修正して作る。式 (47) は S を用いて以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \gamma_{e\mathbf{k}0}^* &= u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^* - v_{\mathbf{k}}^* S^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{h\mathbf{k}0}^* &= u_{\mathbf{k}}^* S c_{\mathbf{k}\uparrow}^* - v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{e\mathbf{k}1}^* &= u_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* + v_{\mathbf{k}}^* S^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \gamma_{e\mathbf{k}1}^* &= u_{\mathbf{k}}^* S c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned} \quad (47)$$

上の第一式の準粒子演算子の導出を行う。 N 粒子系での BCS 基底状態を

$$|\psi_{N,G}\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN\varphi/2} \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}} (|u_{\mathbf{l}}| + |v_{\mathbf{l}}| e^{i\phi} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (48)$$

とおく。そうすると、粒子数が定まっていない BCS 基底状態は

$$|\psi_G\rangle = \sum_N |\psi_{N,G}\rangle \quad (49)$$

となる。これに $\gamma_{\mathbf{k}0}^*$ を作用させると

$$\gamma_{\mathbf{k}0}^* |\psi_G\rangle = \sum_N (u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^* - v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}) |\psi_{N,G}\rangle \quad (50)$$

となる。ここで、準粒子がひとつ存在する $N+1$ 粒子系の BCS 波動関数を考える。演算子の第一項は粒子数を増やすのであるから $|\psi_{N,G}\rangle$ に作用することで $N+1$ 粒子系を得ることができる。また、演算子の第二項は粒子数を減らすのであるから $|\psi_{N+2,G}\rangle$ に作用すればよい。したがって

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN\varphi/2} \gamma_{\mathbf{k}0}^* |\psi_G\rangle = u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^* |\psi_{N,G}\rangle - v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} |\psi_{N+2,G}\rangle \quad (51)$$

となる。ここで $S^*|\psi_{N,G}\rangle = |\psi_{N+2,G}\rangle$ となるような演算子 S があれば上式はさらに

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN\varphi/2} \gamma_{\mathbf{k}0}^* |\psi_G\rangle = (u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^* - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} S^*) |\psi_{N,G}\rangle = \gamma_{e\mathbf{k}0}^* |\psi_{N,G}\rangle \quad (52)$$

とすることができる。いままでの演算子は、粒子数が確定していない波動関数に作用させてから積分を行い $N+1$ 粒子系の BCS 波動関数を作っていたが、ここで新しく定義した演算子は、粒子数が確定している N 粒子系に作用させることで粒子数が確定している $N+1$ 粒子系の波動関数を作ることができる。 S と $c_{\mathbf{k}}$ が可換であれば、新しく定義した演算子は式 (47) の一本に一致する。

また、電子と正孔の演算子は

$$\gamma_{h\mathbf{k}}^* = S\gamma_{e\mathbf{k}}^* \quad (53)$$

の関係を満たす。これは、正孔的な励起は、ペアを壊してから電子を付け加えることと等価であるということと矛盾しない。これらの励起は独立ではない。異なる粒子数に対する励起である。この特徴は有益であり、準粒子の移動から、電荷の移動を区別することができる。

ある系から他の系へと電子がトンネル転移する場合を考える際には、化学ポテンシャルを陽に再定義しなければならない。なぜならば、二つの系は電圧差によって化学ポテンシャルの値が異なっているからである。系のエネルギーの計算において、化学ポテンシャルは μN_{op} が引かれることで関係付けられている。したがって、単純にハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \mu N_{\text{op}} + E_G + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}} \quad (54)$$

とする。ここで、 E_G は基底状態のエネルギー、第三項は励起状態のエネルギーの総和である。上式のように書けば、電子的な励起のエネルギーは $E_{e\mathbf{k}} = (E_{\mathbf{k}} + \mu)$ と書け、一方正孔的な励起は $E_{h\mathbf{k}} = (E_{\mathbf{k}} - \mu)$ と書ける。孤立系であれば、粒子数を保存するような励起は、電子と正孔の励起の組み合わせであり、そのエネルギーは

$$(E_{\mathbf{k}} + \mu) + (E_{\mathbf{k}'} - \mu) = E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'} \geq 2\Delta \quad (55)$$

となる。一方、金属 1 から金属 2 へと電子がトンネル転移する場合は、エネルギーの保存則から

$$(E_{\mathbf{k}1} - \mu_1) + (E_{\mathbf{k}'2} + \mu_2) = 0 \quad (56)$$

であり、結局

$$E_{\mathbf{k}1} + E_{\mathbf{k}'2} = (\mu_1 - \mu_2) = eV_{12} \quad (57)$$

となる。

歴史的には興味深いことがある。BCS 理論のオリジナルの形式においては、excited pairs に特別な扱いをする必要があったのである。なぜならば、式 (45) の $\mathbf{k}'\uparrow$ を $-\mathbf{k}\downarrow$ に置き換えた形で表現される励起状態の波動関数は、基底状態と直交しないからである。適切な直交する波動関数は $\gamma_{\mathbf{k}1}^* \gamma_{\mathbf{k}0}^* |\psi_G\rangle$ によって自動的に生成されるが、これを得る際に特に数学的注意が必要なわけではない。演算子 $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ を用いて励起状態を表現さえすればよい。

3.7.1 Density of States

準粒子励起は、通常金属における $c_{\mathbf{k}}^*$ と一対一対応する $\gamma_{\mathbf{k}}^*$ がフェルミオンを作るとして簡単に記述できる。超伝導の状態密度 $N_s(E)$ は常伝導状態の状態密度 $N_n(\xi)$ を用いて、

$$N_s(E)dE = N_n(\xi)d\xi \quad (58)$$

と書くことができる。(ここでは単一の超伝導体を考えており、化学ポテンシャルは $\mu = 0$ とすることにする。) Fermi エネルギーから数 meV 程度のエネルギー ξ に興味があるため、ここでは $N_n(\xi) = N(0)$ とおく。このことにより、 $E_{\mathbf{k}}^2 = \Delta^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2$ から

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \frac{d\xi}{dE} = \begin{cases} \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & (E > \Delta) \\ 0 & (E < \Delta) \end{cases} \quad (59)$$

と書くことができる。ギャップにエネルギーが落ち込んだすべての運動量 \mathbf{k} の励起は、 Δ の直下でエネルギーが上昇する。さらにいえば、図 3.4 のように、 $E = \Delta$ において状態密度は発散する。もちろん、 $\gamma_{\mathbf{k}}$ と $c_{\mathbf{k}}$ が一対一対応しているので、全状態数は保存している。この対応の性質は、図 3.5 によって明らかになっている。図は常伝導状態における励起エネルギーと、超伝導状態における励起エネルギーの関係を表したものである。

注意しなければならないことは、BCS モデルをそのまま適用しようとする、カットオフエネルギーである $\hbar\omega_c$ において状態密度の狭いピークがおきることである。なぜならば、このエネルギーの上では、 $\Delta = 0$ となり、 $E_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}$ となるからである。E- ξ グラフにおいて、 $\xi = E$ で E は $\hbar\omega_c$ に落ち込む。つまり、

$$\lim_{\xi \rightarrow \hbar\omega_c - 0} E(\xi) = ((\hbar\omega_c)^2 + \Delta^2)^{1/2} \quad (60)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow \hbar\omega_c + 0} E(\xi) = \hbar\omega_c \quad (61)$$

である。 $\Delta E = \lim_{\xi \rightarrow \hbar\omega_c - 0} E(\xi) - \lim_{\xi \rightarrow \hbar\omega_c + 0} E(\xi)$ の間の状態数 N を数える。状態数は状態密度 $\frac{d\xi}{dE}$ を ΔE の区間で積分すれば求められる。この区間において、 ξ -E グラフでは $\xi_n(E) = E$ と $\xi_s(E) = (E^2 - \Delta^2)^{1/2}$ の二つの値が存在していることになるので、

$$\begin{aligned} N &= N(0) \int_{\hbar\omega_c}^{(\hbar\omega_c)^2 + \Delta^2} \left(\frac{d\xi_s}{dE} + \frac{d\xi_n}{dE} \right) dE \\ &= N(0) \left[(E^2 - \Delta^2)^{1/2} + E \right]_{\hbar\omega_c}^{(\hbar\omega_c)^2 + \Delta^2} = N(0) \left(((\hbar\omega_c)^2 + \Delta^2)^{1/2} - ((\hbar\omega_c)^2 - \Delta^2)^{1/2} \right) \\ &\sim N(0) \frac{\Delta^2}{\hbar\omega_c} \end{aligned} \quad (62)$$

となる。ここで、カットオフがなかった場合の、この区間での状態数は $N(0) \frac{\Delta^2}{2\hbar\omega_c}$ であるから、状態数が二倍になっていることがわかる。

もちろん、モデルにおけるこの結論は、深刻な影響を与えることはない。なぜならば、カットオフ方法が粗いゆえに生じている問題だからである。次の節においては、フォノン介在の相互作用のより厳密な扱いによって、このカットオフの効果が $\hbar\omega_c$ の連続的なエネルギー幅に広がる。そしてそれによって式 (59) からの実際の逸脱は、オーダーとして $(\Delta/\hbar\omega_c)^2$ あるいは $(T_c/\theta_D)^2$ であることが、同じ積分効果について与えるためにわかることになる。