Superconductivity, Superfluids, and Condensates

(2020/11/18　堀 文哉)

○第 6 章の流れ

6.1 Introduction

6.2 The electron-phonon interaction

6.3 Cooper pairs

6.4 The BCS wave function

6.5 The mean-field Hamiltonian

6.6 The BCS energy gap and quasiparticle ⇐

6.7 Predictions of the BCS ⇐

6.6　The BCS energy gap and quasiparticle

○目的

BCS 還元ハミルトニアンにボゴリューボフの方法を適応し，**BCS** 基底状態に凝縮した電子対から励起された粒子（準粒子）を考えることで，有限温度におけるギャップ方程式を導く。

〇復習：BCS 波動関数とギャップ方程式

クーパー対のコヒーレント状態を考えることで，以下の BCS 波動関数を導入した。

$$|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle = \prod_{\boldsymbol{k}} \left(u_{\boldsymbol{k}}^* + v_{\boldsymbol{k}}^* \hat{P}_{\boldsymbol{k}}^\dagger \right) |0\rangle \tag{6.38}$$

ここで，$\hat{P}_{\boldsymbol{k}}^\dagger$ は対演算子であり，

$$\hat{P}_{\boldsymbol{k}}^\dagger = c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \tag{6.29}$$

で定義される。

また，BCS 近似を用いて，還元ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \epsilon_{\boldsymbol{k}} \hat{c}_{\boldsymbol{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\boldsymbol{k}\sigma} - |g_{\mathrm{eff}}|^2 \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \hat{c}_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} \hat{c}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} \tag{6.44}$$

で与えられる。最小化条件

$$\begin{pmatrix} \epsilon_k - \mu & \Delta \\ \Delta^* & -(\epsilon_k - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} \tag{6.57}$$

から，絶対零度でのギャップ方程式

$$\Delta = |g_{\mathrm{eff}}|^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\Delta}{2E_{\boldsymbol{k}}} \tag{6.64}$$

が得られる。ここで，BCS ギャップ Δ は

$$\Delta = |g_{\mathrm{eff}}|^2 \sum_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle \tag{6.56}$$

で定義される。

BCS 状態は以下で見るように**平均場**近似での基底状態である。BCS 理論では，$\lambda \ll 1$ を仮定した**弱結合極限**であり，この場合，$|\Delta|$ は $\hbar\omega_D$ は ϵ_F な

どのエネルギースケールよりかなり小さくなる。BCS 理論を拡張し，大きい λ を考えた**強結合**理論と呼ばれる別の理論形式が開発されているが，ここでは省力する。

励起状態を説明するために以下のような近似を採用する。

$$c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} \approx \left\langle c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} + c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\rangle \tag{6.68}$$

この近似は Wick の定理で知られる多体理論から派生したものである。[*1]

[*1] 相互作用に現れる対演算子 $\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}, \hat{P}_{\boldsymbol{k}}$ を，それらの BCS 状態に関する平均

$$\overline{P}^*_{\boldsymbol{k}} = \left\langle c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle$$
$$\overline{P}_{\boldsymbol{k}} = \left\langle c_{\boldsymbol{k}\uparrow}c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle$$

と，これらの平均値からのずれ $\delta\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}, \delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}}$ との和として

$$\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}} = \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}} + \delta\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}$$
$$\hat{P}_{\boldsymbol{k}} = \overline{P}_{\boldsymbol{k}} + \delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}}$$

のように表しておき，$\delta\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}, \delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}}$ の 2 次の項と定数項を無視する近似である。具体的に計算をすると，

$$\begin{aligned}
c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} &= \hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} \\
&= \left(\overline{P}^*_{\boldsymbol{k}} + \delta\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}\right)\left(\overline{P}_{\boldsymbol{k}'} + \delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}'}\right) \\
&= \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\overline{P}_{\boldsymbol{k}'} + \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} + \overline{P}_{\boldsymbol{k}'}\delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}} + \delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}}\delta\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} \\
&\approx \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\overline{P}_{\boldsymbol{k}'} + \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\left(\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} - \overline{P}_{\boldsymbol{k}'}\right) + \overline{P}_{\boldsymbol{k}'}\left(\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}} - \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\right) \\
&= \left(\overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} + \overline{P}_{\boldsymbol{k}'}\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}\right) - \overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\overline{P}_{\boldsymbol{k}'} \\
&\approx \left(\overline{P}^*_{\boldsymbol{k}}\hat{P}_{\boldsymbol{k}'} + \overline{P}_{\boldsymbol{k}'}\hat{P}^\dagger_{\boldsymbol{k}}\right) \\
&= \left\langle c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} + c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\rangle
\end{aligned}$$

この近似の範囲でハミルトニアンは[*2]

$$
\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \left(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu\right) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} \\
& - \left|g_{\mathrm{eff}}\right|^2 \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \left(\left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right\rangle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} + c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} \right\rangle \right)
\end{aligned}
\tag{6.69}
$$

になる。

$$
\Delta = \left|g_{\mathrm{eff}}\right|^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \left\langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \right\rangle \tag{6.70}
$$

を用いて書き直せば

$$
\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \left(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu\right) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\Delta^* c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} + \Delta c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right) \tag{6.71}
$$

と表される。この平均場ハミルトニアンは $c, c^{\dagger}$ に関しての 2 次形式だから，**ボゴリューボフ (Bogoliubov) 変換**により対角化する。行列形式で表すと，

$$
\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{pmatrix} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} & c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu & -\Delta \\ -\Delta^* & -\left(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix} \tag{6.72}
$$

となる。このうち

$$
\begin{pmatrix} \epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu & -\Delta \\ -\Delta^* & -\left(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu\right) \end{pmatrix}
$$

という行列は，$|\Delta|$ の符号は除いて (6.57) の係数行列と同じである。固有ベクトルは

$$
\begin{pmatrix} u_{\boldsymbol{k}} \\ -v_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} v^*_{\boldsymbol{k}} \\ u^*_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix}
$$

[*2] BCS 波動関数は粒子数不定の状態に対応しており，系の全粒子数が N であるという拘束条件が必要であるため化学ポテンシャル μ を導入する。

であり，固有値はそれぞれ $E_{\boldsymbol{k}} = +\sqrt{(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu)^2 + |\Delta|^2}$, と $-E_{\boldsymbol{k}}$ である。この行列を対角化するには，

$$U^\dagger \begin{pmatrix} \epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu & -\Delta \\ -\Delta^* & -(\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu) \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} E_{\boldsymbol{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} \tag{6.73}$$

のように右と左からユニタリー行列 U を挟めばよい。この場合，U は，

$$U = \begin{pmatrix} u_{\boldsymbol{k}} & v_{\boldsymbol{k}}^* \\ -v_{\boldsymbol{k}} & u_{\boldsymbol{k}}^* \end{pmatrix} \tag{6.74}$$

のように，2 つの固有ベクトルを横に並べた正方行列である。$UU^\dagger = I$ であることは，$|u_{\boldsymbol{k}}|^2 + |v_{\boldsymbol{k}}|^2 = 1$ を用いて簡単に確認できる。ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix} U \begin{pmatrix} E_{\boldsymbol{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} U^+ \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \tag{6.75}$$

と書き換えられる。ここで，新しい演算子

$$\begin{pmatrix} b_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = U^\dagger \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \tag{6.76}$$

を定義する。具体的に書き下せば，

$$b_{\boldsymbol{k}\uparrow} = u_{\boldsymbol{k}}^* c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v_{\boldsymbol{k}}^* c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \tag{6.77}$$

$$b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^+ = v_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} + u_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \tag{6.78}$$

である。この新しい演算子を用いてハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{pmatrix} b_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger & b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\boldsymbol{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\boldsymbol{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \tag{6.79}$$

と書ける。すなわち

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\boldsymbol{k}} \left(E_{\boldsymbol{k}} b_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger b_{\boldsymbol{k}\uparrow} - E_{\boldsymbol{k}} b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger \right) \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{k}} \left(b_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger b_{\boldsymbol{k}\uparrow} + b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} - 1 \right) \approx \sum_{\boldsymbol{k}} E_{\boldsymbol{k}} \left(b_{\boldsymbol{k}\uparrow}^\dagger b_{\boldsymbol{k}\uparrow} + b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^\dagger b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right) \end{aligned} \tag{6.80}$$

である（ここで，定数項を落とした）。

この新しい演算子は物理の物理的について考えよう。まず，反交換関係を計算すると

$$\left\{b_{\boldsymbol{k}\sigma}, b^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\right\} = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{6.81}$$

$$\left\{b^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}, b^\dagger_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\right\} = 0 \tag{6.82}$$

$$\{b_{\boldsymbol{k}\sigma}, b_{\boldsymbol{k}'\sigma'}\} = 0 \tag{6.83}$$

となり，$c_{\boldsymbol{k}\sigma}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}$ の反交換関係 (5.100)∼(5.102) と同じであり，フェルミ粒子演算子である。

○ (6.81)∼(6.83) の導出

$c_{\boldsymbol{k}\sigma}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}\sigma}$ の反交換関係 (5.100)∼(5.102) を用いて計算する。[*3]

$$\begin{aligned}\left\{b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, b^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} &= \left\{u_{\boldsymbol{k}}c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + v_{\boldsymbol{k}}c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}, u^*_{\boldsymbol{k}'}c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} - v^*_{\boldsymbol{k}'}c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\ &= u_{\boldsymbol{k}}u^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} - u_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^\dagger_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\ &\quad + v_{\boldsymbol{k}}u^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} - v_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left\{b^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, b^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} &= \left\{u^*_{\boldsymbol{k}}c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + v^*_{\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, u^*_{\boldsymbol{k}'}c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow} - v^*_{\boldsymbol{k}'}c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\ &= u^*_{\boldsymbol{k}}u^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} u^*_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\ &\quad + v^*_{\boldsymbol{k}}u^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^\dagger_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} + v^*_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}'}\left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\ &= -u^*_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}'}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + u^*_{\boldsymbol{k}'}v^*_{\boldsymbol{k}}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = -u^*_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}} + u^*_{\boldsymbol{k}}v^*_{\boldsymbol{k}} = 0\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\left\{b_{\boldsymbol{k}\uparrow}, b^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} &= \left\{u_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, u^{*}_{\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow} - v^{*}_{\boldsymbol{k}'} c_{-\boldsymbol{k}'}\downarrow\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} - u_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\
&\quad - v_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} + v_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + v_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \left(\left|u_{\boldsymbol{k}}\right|^{2} + \left|v_{\boldsymbol{k}}\right|^{2}\right) \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left\{b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, b^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} &= \left\{u_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + v_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, u^{*}_{\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} + v^{*}_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} + u_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} \\
&\quad + v_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} + v_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + v_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \left(\left|u_{\boldsymbol{k}}\right|^{2} + \left|v_{\boldsymbol{k}}\right|^{2}\right) \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left\{b_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, b_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} &= \left\{u_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + v_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, u_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} - v_{\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'}\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} - u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\
&\quad + v_{\boldsymbol{k}} u_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} - v_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} \\
&= -u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}'} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} + u_{\boldsymbol{k}'} v_{\boldsymbol{k}} \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = -u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}} + u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}} = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left\{b_{\boldsymbol{k}\uparrow}, b^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} &= \left\{u_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, u^{*}_{\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} + v^{*}_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} \\
&= u_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} + u_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} \\
&\quad - v_{\boldsymbol{k}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}'\downarrow}\right\} - v_{\boldsymbol{k}} v^{*}_{\boldsymbol{k}'} \left\{c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}\right\} = 0
\end{aligned}
$$

また，BCS 状態 $|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle$ に作用すると

$$b_{\boldsymbol{k}\uparrow}\,|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle = 0 \tag{6.84}$$

$$b_{-\boldsymbol{k}\downarrow|}\,|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle = 0 \tag{6.85}$$

となり，これらの演算子は BCS 状態 $|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle$ を真空状態 $|0\rangle$ とみなした場合に，消滅演算子として機能していると解釈できる。この演算子で記述される粒子は，通常の真空状態 $|0\rangle$ に作用する生成消滅演算子で記述される電子とは異なるので，準粒子[*4]と呼ばれる。

○ (6.84), (6.85) の導出

1 粒子励起状態を

$$\hat{c}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma}\prod_{\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{k}}\left(u^{*}_{\boldsymbol{k}'} + v^{*}_{\boldsymbol{k}'}\hat{P}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'}\right)|0\rangle \equiv |\Psi_{\boldsymbol{k}\sigma}\rangle$$

と定義すれば，BCS 波動関数は

$$|\Psi_{\mathrm{BCS}}\rangle = \prod_{\boldsymbol{k}}\left(u^{*}_{\boldsymbol{k}} + v^{*}_{\boldsymbol{k}}\hat{P}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}}\right)|0\rangle \tag{6.38}$$

なので，演算子を作用させて

[*3] 計算結果を TeX に打ち込んでいる途中で，

$$b_{\boldsymbol{k}\uparrow} = u_{\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v_{\boldsymbol{k}}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}$$

$$b^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} = v^{*}_{\boldsymbol{k}}c_{\boldsymbol{k}\uparrow} + u^{*}_{\boldsymbol{k}}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}$$

として計算していることに気づいた。ただし，$v^{*}_{\boldsymbol{k}}$ と $v_{\boldsymbol{k}}$，$u^{*}_{\boldsymbol{k}}$ と $u_{\boldsymbol{k}}$ をそれぞれ入れ替えて計算しているだけなので，反交換関係の計算結果に支障はない。書き換えるのは面倒なのでご了承いただきたい。

[*4] あるいはボゴリューボフの名に因んでボゴロン（bogolon）とも呼ばれる。

$$
\begin{aligned}
\hat{c}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= u^*_{\boldsymbol{k}} \left|\Psi_{\boldsymbol{k}\uparrow}\right\rangle \\
\hat{c}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= -v^*_{\boldsymbol{k}} \left|\Psi_{\boldsymbol{k}\uparrow}\right\rangle \\
\hat{c}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= v^*_{\boldsymbol{k}} \left|\Psi_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle \\
\hat{c}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= u^*_{\boldsymbol{k}} \left|\Psi_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle
\end{aligned}
$$

のように簡単な形にまとめられる。以上の結果を用いれば

$$
\begin{aligned}
b_{\boldsymbol{k}\uparrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= \left(u^*_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - v^*_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right) \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle \\
&= u^*_k v^*_k \left|\Psi_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle - u^*_k v^*_k \left|\Psi_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right\rangle = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle &= \left(u^*_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} + v^*_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right) \left|\Psi_{\mathrm{BCS}}\right\rangle \\
&= u^*_k v^*_k \left|\Psi_{k\uparrow}\right\rangle - u^*_k v_{k^*} \left|\Psi_{k\uparrow}\right\rangle = 0
\end{aligned}
$$

と計算できる。

有限温度 T で熱平衡にある超伝導状態は，平均場近似の範囲内で (6.80) のような自由粒子ハミルトニアンで記述されるから，励起エネルギー $E_{\boldsymbol{k}}$ をもつ準粒子の統計平均[*5] は

$$
\left\langle b^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} b_{\boldsymbol{k}\uparrow} \right\rangle_{\beta} = f\left(E_{\boldsymbol{k}}\right) \tag{6.86}
$$

$$
\left\langle b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} b^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow} \right\rangle_{\beta} = 1 - f\left(E_{\boldsymbol{k}}\right) \tag{6.87}
$$

のようにフェルミ・ディラック (Fermi-Dirac) 分布関数 $f(E) = 1/(e^{\beta E}+1)$ で与えられる。これを用いて，対演算子 (6.29) の統計平均 $\left\langle \hat{P}_{\boldsymbol{k}} \right\rangle_{\beta}$ を計算し

[*5] ここからは，統計平均と量子力学的平均 (基底状態における期待値) を区別するために，$\langle\cdots\rangle_{\beta}$ のように記述する。

よう。ボゴリューボフ逆変換は

$$c_{\boldsymbol{k}\uparrow} = u_{\boldsymbol{k}} b_{\boldsymbol{k}\uparrow} + v^*_{\boldsymbol{k}} b^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow}$$
$$c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} = u_{\boldsymbol{k}} b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} - v^*_{\boldsymbol{k}} b^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}$$

であり，

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{P}_{\boldsymbol{k}} \right\rangle_\beta &= \langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \rangle_\beta = u_{\boldsymbol{k}} v^*_{\boldsymbol{k}} \left(1 - \left\langle b^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow} b_{\boldsymbol{k}\uparrow} \right\rangle_\beta - \left\langle b^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right\rangle_\beta \right) \\ &= u_{\boldsymbol{k}} v^*_{\boldsymbol{k}} \left(1 - 2 f_{\mathrm{F}} \left(E_{\boldsymbol{k}}\right)\right)\end{aligned}$$

となる[*6]。(6.70) で BCS 状態に関する量子力学的平均 $\overline{P}_{\boldsymbol{k}} = \langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \rangle$ を上の統計平均 $\left\langle \hat{P}_{\boldsymbol{k}} \right\rangle_\beta = \langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \rangle_\beta$ に書き換えることにより有限温度におけるギャップ関数の従うべき方程式

$$\begin{aligned}\Delta &= \sum_{\boldsymbol{k}} |g_{\mathrm{eff}}|^2 \langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \rangle_\beta \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} |g_{\mathrm{eff}}|^2 u_{\boldsymbol{k}} v^*_{\boldsymbol{k}} (1 - 2 f(E_{\boldsymbol{k}}))\end{aligned} \tag{6.88}$$

が得られる。

図 6.8 に BCS 基底状態からの準粒子励起の分散（波数 k の関数としての励起エネルギー）を示す。常伝導状態（$\Delta = 0$ で対相互作用がない場合）のとき，励起エネルギーは電子の生成による $+\epsilon_{\boldsymbol{k}}$，または電子の消滅（ホールの生成）による $-\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ である。

超伝導状態（$\Delta \neq 0$ で対相互作用がある場合) になると，励起エネルギーは準粒子の生成による $E_{\boldsymbol{k}}$，または準粒子の消滅による $-E_{\boldsymbol{k}}$ となり，最低でも 2Δ の**エネルギーギャップ**が生じる。その励起は，$c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow}$ で記述される電子的励起[*7]と $c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}$ で記述されるホール的励起[*8]がそれぞれ，$u_{\boldsymbol{k}}$ および $v_{\boldsymbol{k}}$ の

[*6] 粒子数を保存しない準粒子間の対相関は無視することにすると，$\left\langle b_{-k\downarrow} b_{k\uparrow} \right\rangle_\beta = \left\langle b^\dagger_{k\downarrow} b^\dagger_{-k\downarrow} \right\rangle_\beta = 0$ である。

[*7] electron-like excitation

[*8] hole-like excitation

割合で混合したものになる。つまり，$|v_{\boldsymbol{k}}|^2$ は励起が電子的励起である確率を表し，$|u_{\boldsymbol{k}}|^2$ は励起がホール的励起である確率を表す。*9

---

*9 係数 $u_{\boldsymbol{k}}, v_{\boldsymbol{k}}$ は

$$|u_{\boldsymbol{k}}|^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) \tag{6.59}$$

$$|v_{\boldsymbol{k}}|^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \mu}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) \tag{6.60}$$

で与えられるから，$\Delta = 0$ のとき

$$b^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow} = \begin{cases} |\boldsymbol{k}| > k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 1, v_{\boldsymbol{k}} = 0), & c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ |\boldsymbol{k}| < k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 0, v_{\boldsymbol{k}} = 1), & -c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{cases} \tag{a}$$

$$b_{\boldsymbol{k}\uparrow} = \begin{cases} |\boldsymbol{k}| > k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 1, v_{\boldsymbol{k}} = 0), & c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ |\boldsymbol{k}| < k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 0, v_{\boldsymbol{k}} = 1), & -c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{cases} \tag{b}$$

$$b_{-\boldsymbol{k}\downarrow} = \begin{cases} |\boldsymbol{k}| > k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 1, v_{\boldsymbol{k}} = 0), & c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \\ |\boldsymbol{k}| < k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 0, v_{\boldsymbol{k}} = 1), & c^\dagger_{\boldsymbol{k}\uparrow} \end{cases} \tag{c}$$

$$b^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} = \begin{cases} |\boldsymbol{k}| > k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 1, v_{\boldsymbol{k}} = 0), & c^\dagger_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \\ |\boldsymbol{k}| < k_F \text{のとき} \ (u_{\boldsymbol{k}} = 0, v_{\boldsymbol{k}} = 1), & c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \end{cases} \tag{d}$$

になる。例として式 (a) を取り上げる。$|\boldsymbol{k}| > k_F$ の状態に上向きスピンをもった準粒子を励起するには，通常行われるように $(\boldsymbol{k},\uparrow)$ で指定される状態に電子を生成させればよい。それに対し，$|\boldsymbol{k}| < k_F$ の状態に上向きスピンの準粒子を励起しようとしても，すでにその状態は占められており,Pauli の原理のため不可能である。それを実行するには、$(\boldsymbol{k},\uparrow)$ で指定される状態と対になっている $(-\boldsymbol{k},\downarrow)$ で指定された状態にある電子を消滅させて，$(\boldsymbol{k},\uparrow)$ の状態にある電子を残す他はない。この電子が抜けた空隙もひとつの素励起と見なすことができ，これをホール (hole) と呼ぶ, すなわち, Fermi 面以下の状態 $(-\boldsymbol{k},\downarrow)$ にある電子の消滅を状態 $(\boldsymbol{k},\uparrow)$ にあるホールの生成と解釈しなおすのである。(b)∼(d) の各式も同様に解釈できる。[2]

図 6.8: (a)BCS 基底状態からの準粒子励起の分散（波数 k の関数としての励起エネルギー）。(b) 係数 $u_{\boldsymbol{k}}, v_{\boldsymbol{k}}$ の絶対値 ($\boldsymbol{k}$ 状態にクーパー対が非占有と占有の確率）のエネルギー依存性。ここで，$\xi(\boldsymbol{k}) = \epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_F$ である [2]。

有限温度においてもギャップ関数

$$\Delta = |g_{\mathrm{eff}}|^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \langle c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \rangle_\beta \tag{6.61}$$

は，理論が自己無撞着であるための条件から決まる。$1 - f(E_{\boldsymbol{k}})$ を

$$\begin{aligned} 1 - f(E_{\boldsymbol{k}}) &= 1 - \frac{2}{\exp(\beta E_{\boldsymbol{k}}) + 1} = \frac{\exp(\beta E_{\boldsymbol{k}}) - 1}{\exp(\beta E_{\boldsymbol{k}}) + 1} \\ &= \frac{\exp(\beta E_{\boldsymbol{k}}/2) - \exp(-\beta E_{\boldsymbol{k}}/2)}{\exp(\beta E_{\boldsymbol{k}}/2) + \exp(-\beta E_{\boldsymbol{k}}/2)} = \tanh\left(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}}}{2}\right) \end{aligned}$$

と表し，

$$u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}}^* = \frac{\Delta}{2E_{\boldsymbol{k}}} \tag{6.61}$$

を代入することにより，(6.88) は

$$\Delta = |g_{\mathrm{eff}}|^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\Delta}{2E_{\boldsymbol{k}}} \tanh\left(\frac{E_{\boldsymbol{k}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{6.90}$$

なる形に書き換えられる。$\boldsymbol{k}$ に関する和を ϵ に関する積分として置き換えれば **BCS ギャップ方程式**

$$1 = \lambda \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{1}{E} \tanh\left(\frac{E}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{6.91}$$

を得る。ここで，$E = \sqrt{\epsilon^2 + |\Delta|^2}$ であり，$\lambda = |g_{\mathrm{eff}}|^2 g(\epsilon_F)$ は電子-フォノン相互作用パラメータである。BCS ギャップ $\Delta(T)$ の温度依存性を図 6.9 に示す。ギャップ方程式 (6.91) から，T_c の表式

$$k_{\mathrm{B}}T_c = 1.13\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda) \tag{6.92}$$

を得る。

○ (6.92) の導出

超伝導転移温度 T_c はギャップ関数が 0 になる温度として定義される。$T \to T_c$ のとき $\Delta(T) \to 0,\ E \to \epsilon$ なので

$$1 = \lambda \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \frac{1}{\epsilon} \tanh\left(\frac{\epsilon}{2k_{\mathrm{B}}T_c}\right)$$

である。この式から T_c について解くために，変数変換

$$\zeta = \frac{\xi}{2k_{\mathrm{B}}T_c}, \quad \epsilon = 2k_{\mathrm{B}}T_c\zeta$$

を行えば，積分領域は $0 \leq \epsilon \leq \hbar\omega_{\mathrm{D}} \to 0 \leq \zeta \leq \hbar\omega_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{B}}T_c$ に変更され $d\epsilon = 2k_{\mathrm{B}}T_c d\zeta$ となるので

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{B}}T_c} \frac{1}{\zeta} \tanh(\zeta)\mathrm{d}\zeta$$

が得られる。この右辺を部分積分すると

$$\frac{1}{\lambda} = [\ln(\zeta)\tanh(\zeta)]_0^{\hbar\omega_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{B}}T_c} - \int_0^{\hbar\omega_{\mathrm{D}}/2k_{\mathrm{B}}T_c} \frac{\ln(\zeta)}{\cosh^2(\zeta)}\mathrm{d}\zeta$$

に書き直せる。$k_{\mathrm{B}}T \ll \hbar\omega_D$ を仮定して，右辺の第 1 項で，

$$\tanh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{2k_{\mathrm{B}}T_c}\right) \approx \tanh(\infty) = 1$$

とおけ，第 2 項の定積分の上限は無限大で近似され

$$\int_0^{\infty} \frac{\ln(\zeta)}{\cosh^2(\zeta)}\mathrm{d}\zeta = \ln\left\{\frac{\pi}{4\exp(C)}\right\}$$

が使える。ここで $C \approx 0.5772156649\cdots$ はオイラー (Euler) 定数である。よって

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\lambda} &= \ln\left(\frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{2k_{\mathrm{B}}T_c}\right) - \int_0^{\infty} \frac{\ln(\zeta)}{\cosh^2(\zeta)}\mathrm{d}\zeta \\
&= \ln\left(\frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{2k_{\mathrm{B}}T_c}\right) - \ln\left\{\frac{\pi}{4\exp(C)}\right\} \\
&= \ln\left\{\frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{2k_{\mathrm{B}}T_c}\frac{4\exp(C)}{\pi}\right\} \\
&= \ln\left\{\frac{2\exp(C)\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{\pi k_{\mathrm{B}}T_c}\right\}
\end{aligned}
$$

から

$$
k_{\mathrm{B}}T_c = \frac{2\exp(C)\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{\pi}\exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \approx 1.13\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda) \tag{6.92}
$$

が得られる。

(6.92) と

$$
|\Delta(0)| = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{\lambda}} \tag{6.67}
$$

より，BCS 理論の範囲では，$\Delta(0)$ と T_c とは物質によらない比例関係式

$$
2\Delta(0) = 3.52k_{\mathrm{B}}T_c \tag{6.93}
$$

で結ばれている。

図 6.9: BCS ギャップの温度依存性。データ点は，様々な超伝導物質に対する実験結果。縦軸は $\Delta(T)/\Delta(0)$ である [3]。

6.7 Predictions of the BCS

BCS 理論の予言と整合する実験の例として核磁気共鳴（NMR）の核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ や超音波吸収係数がある。これらは，図 6.1 の超伝導状態の電子状態密度だけではなく**コヒーレンス因子**[*10] に依存する。特に，NMR 緩和率 $1/T_1$ は T_c 以下でコヒーレンス因子に由来する Hebel-Slichter（コヒーレンス）ピークをもつ（図)。クーパー対の存在だけではなく $u_{\boldsymbol{k}}$ や $v_{\boldsymbol{k}}$ の存在も実験的に確認されている。

[*10] 単一準粒子が 2 つの状態 $|\boldsymbol{k}_i,\sigma_i\rangle$, $|\boldsymbol{k}_f,\sigma_f\rangle$ 間を単位時間あたりに遷移する確率を考えるとき，係数 $(u_{\boldsymbol{k}_i}u_{\boldsymbol{k}_f}\pm v_{\boldsymbol{k}_i}v_{\boldsymbol{k}_f})^2$ は, 準粒子間の干渉によって生じた超伝導状態特有の効果を表し，単一準粒子に関するコヒーレンス因子（coherence factor）と呼ばれている。

図 6.1: 超伝導体の BCS エネルギーギャップ 2Δ。

図: $\mathrm{CaSb_2}$ の $1/T_1$ の温度依存性 [4]。

クーパー対や BCS ギャップの存在は**アンドレーエフ反射**で確認できる。図 6.10 のように常伝導体・超伝導体接合を考える。常伝導金属から入射したブロッホ状態 $\boldsymbol{k}$ の電子のエネルギー $\epsilon_{\boldsymbol{k}}$ が超伝導体のエネルギーギャップ以下である場合

$$\epsilon_{\boldsymbol{k}} - \epsilon_F < \Delta \tag{6.94}$$

電子は超伝導体中へ伝播できず，そのまま界面で反射される。しかし，界面で通常の反射だけではなく，別の電子を金属中で奪って超伝導体中をクーパー対で去って行くことで，ホールとして反射される過程がアンドレーエフに予言された。このホールは入射電子と反対のスピンと運動量をもち，入射電子の筋道を反対に帰っていく。トンネル電流の測定において，ホールが正電荷をもち電子と反対方向に移動するため，$\Delta = 0$，またはトンネル電流がエネルギーギャップの以上の電圧下（$V > \Delta$）である場合，元々の 2 倍の電流が観測される。

図 6.10: アンドレーエフ反射。

電子とホールは**時間反転**した量子状態である。

$$\begin{aligned} -e &\to e \\ \boldsymbol{k} &\to -\boldsymbol{k} \\ \sigma &\to -\sigma \end{aligned} \tag{6.95}$$

BCS 波動関数におけるクーパー対は時間反転対称性で結ばれている。アンダーソンは，不純物の効果を議論した。不純物により結晶格子の乱れが生じるとき，結晶運動量 $\boldsymbol{k}$ は良い量子数ではなくなりブロッホの定理は適応できなくなるが，**時間反転対称性で結ばれた対** のままとなる。

$$\psi_{i\uparrow}(\boldsymbol{r}) \quad \psi^*_{i\downarrow}(\boldsymbol{r}) \tag{6.96}$$

1 粒子のハミルトニアン $\hat{H} = -\hbar^2\nabla^2/2m + V(\boldsymbol{r})$ はポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ が周期的でなくても実数であるため，$\psi_{i\uparrow}(\boldsymbol{r})$ と $\psi^*_{i\downarrow}(\boldsymbol{r})$ は**厳密に縮退**する。アンダーソンによると，結晶の乱れによる新しい状態では T_c（$g(\epsilon_F)$ や λ のみに依存する）がほとんど変化しないため，合金などの不純物の系も BCS 理論で説明できる。平均自由行程を l，コヒーレンス長を ξ_0 とすると $l > \xi_0$ はクリーン極限，$l < \xi_0$ をダーティ極限という。しかし，アンダーソンは非磁性不純物が超伝導体に与える影響だけを議論しており，磁性不純物の効

果については触れていない。磁性不純物は時間反転対称性を破るため*11に，クーパー対が壊れる **対破壊** が生じる。

最後に，BCS 理論を拡張した **強結合** 理論について触れる。BCS では弱結合極限 $\lambda \ll 1$ を仮定しており，結合パラメータ λ が大きくなり $\lambda \sim 0.2-0.5$ のような場合，電子におけるフォノンの効果とフォノンにおける電子の効果の両方を考慮する必要がある。エリアシュベルグ（Eliashberg）の理論によると，電子フォノン相互作用行列要素を $\alpha(\omega)$，フォノンの状態密度を $F(\omega)$ として，電子-フォノン結合定数は

$$\lambda = 2\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega} d\omega \tag{6.97}$$

となる。エリアシュベルグの理論を使い，マクミラン（McMillan）は T_c に対して次の表式を与えた。

$$k_{\mathrm{B}}T_c = \frac{\hbar\omega_D}{1.45}\exp\left(\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right) \tag{6.98}$$

ここで，μ^* は **擬クーロンポテンシャル** であり，引力を弱めるクーロン斥力を考慮しており，Pb や Nb などの BCS 理論の予言からずれる超伝導体を説明できる。

参考文献

[1] 丹羽雅昭「超伝導の基礎」（2002 年）

[2] 青木秀夫「超伝導入門」（1997 年）

[3] I. Giaever and K. Megerle, Phys. Rev. **122**, 1101 (1961).

[4] H. Takahashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 073702 (2021).

*11 外部磁場も同様に時間反転対称性を破る。