

# Introduction to Superconductivity

## CHAPTER 3 THE BCS THEORY

永井佑紀

2005年10月11日

### 半導体モデルとは

Tinkham には大雑把にしか半導体モデルの説明がないので、超伝導体に半導体モデルを適用するのはどのような意味があり、どのような妥当性があるのかがよくわからない。したがって、ここでは前節と内容が少しかぶるが常伝導-超伝導接合において、なぜ半導体モデルを採用できるのかを考える。

絶対零度のときを考える。電圧がないときを考える。このとき、双方で化学ポテンシャルが一定である。

### N から S へ

常伝導体から超伝導体へと電子がトンネルしたことを考える。化学ポテンシャル上にいた電子は、超伝導体に入ると、周りのペアを組んだ電子よりもエネルギーは  $\Delta$  大きい。なぜならば、結合エネルギーが  $2\Delta$  だからである。絶対零度において、このようなペア中電子よりもエネルギーが  $\Delta$  大きい粒子は存在できない。すなわち、化学ポテンシャルよりもエネルギーが  $\Delta$  大きい電子でなければ超伝導体に行けない、ということにである。

### S から N へ

絶対零度において、超伝導体にはペアしか存在しない。したがって、常伝導体へと粒子を送るには、ペアを壊して準粒子を作る必要がある。ペアを壊すには、一準粒子あたり  $\Delta$  のエネルギーが必要である。よって、常伝導体へと飛ぶには  $\Delta$  必要である。

### バンド的な考え方

以上をまとめると

- 常伝導から超伝導へはエネルギーが  $\Delta$  必要である。
- 超伝導から常伝導へはエネルギーが  $\Delta$  必要である。

この条件だけを考えて、超伝導体のバンド図を描くと図.1 の左となる。このように、超伝導体が化学ポテンシャルを中心にして  $\pm\Delta$  のギャップが開いていると考えると、上述の条件を満たすことになる。また、このようなバンド図を描いて議論することで、超伝導ペアの存在を気にする必要がなくなる。

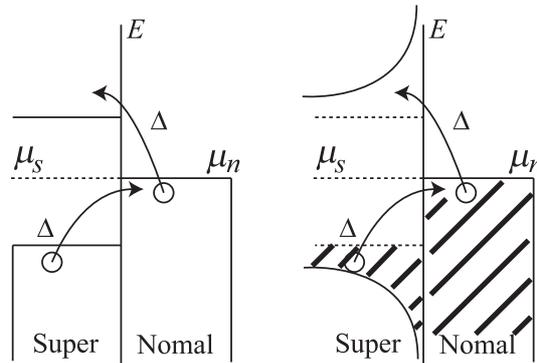


図 1: 準粒子のエネルギー準位と状態密度。超伝導体のペアは、潜在的にあるエネルギーの準粒子になりうる。と考える。

## 状態密度の考え方

バンドを描いたのだから、状態密度も描かなければならない。化学ポテンシャルよりも上のエネルギーについては簡単である。上のバンドは、準粒子の励起を表している。常伝導体から超伝導体へと電子が移動したとき、受け皿になるのは準粒子である。つまり、準粒子の状態の空きがあれば電子は常伝導体から転移できる。

下のバンドは、ペア中の電子を表している。また、この半導体モデルで大事なものは、もしペアが壊れ準粒子になったときその準粒子がどれだけのエネルギーを持つか、である。したがって、あらかじめペア電子に、準粒子になったときのエネルギーの情報を与えておくことと便利である。つまり、あるペア中電子は  $\Delta$  のエネルギーをもらって  $\Delta$  の準粒子になり、また他のあるペア中電子は  $E > \Delta$  のエネルギーをもらって  $E$  の準粒子になると考えるのである。このことを使って下のバンドの状態密度を考えてみる。ペアはもはやペアとはみなさず、二つの独立粒子とみなす。そして、独立粒子は化学ポテンシャルから励起エネルギー  $E$  だけ低いエネルギーを持つ、と考えるのである。あるいは、あらかじめ励起後の準粒子のエネルギーが決まっている独立粒子と考えても良い。<sup>1</sup>もちろん、このとき、下のバンドでもっとも状態が多いのは化学ポテンシャルより  $\Delta$  小さい独立粒子である。なぜならば、エネルギー  $\Delta$  の準粒子が一番状態が多いからである。このことから考えて、図.1 の右のような状態密度とすれば、半導体モデルとなる。

このモデルの利点は、ペアのことを全く考える必要がないという点である。したがって、通常の半導体-金属接合のように考えることができ、問題を単純化できる。欠点は、凝縮対が電流に何か寄与をするような過程を考えるときは、使えないという点である。

## 半導体モデルにおけるトンネル電流

以上のことから、前節の Tinkham の議論はすべて半導体モデルを用いている。それはすなわちペアや準粒子のことを考えず、独立粒子近似 (independent-particle approximation) を使っているということである。この近似を用いて、ある物質 1 からある物質 2 への電流を考えてみる。あるエネルギー  $E$  の粒子が 1 から 2 へ転移する数は、トンネル転移確率、物質 1 の状態密度、物質 1 の粒子の詰まり方、物質 2 の状態密度、物質 2 の粒子の空き方に比例する。なぜならば、ひとつの粒子の移動はトンネル転移確率に比例し、粒子の数は粒子密度に比例し、粒子密度は状態密度と粒子の詰まり方の積で表されるからである。よって、全電流は全エネルギーで積分すればよいので、

$$I_{1 \rightarrow 2} = A \int_{-\infty}^{\infty} |T|^2 N_1(E) f(E) N_2(E + eV) [1 - f(E + eV)] dE \quad (1)$$

となる。半導体モデルでは、超伝導体も半導体のように表現されているので、この式が成り立つ。

<sup>1</sup> 席を予約済みのペア粒子とも考えられる。あらかじめ天引き先が決まっている官僚のようなものだと考えても良いかもしれない。

### 3.9 TRANSITION PROBABILITIES AND COHERENCE EFFECTS

金属中の電子による外部からの摂動の効果は、相互作用ハミルトニアンを用いて

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

と表現することが出来る。ここで、 $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$  は、常伝導金属中の通常の一電子状態の間に働く摂動演算子の行列要素である。常伝導状態においては、和の中のそれぞれの項は独立であり、それぞれの  $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$  の平方は対応する転移確率に比例している。超伝導状態においてはこのことは当てはまらない。なぜならば、超伝導状態は、占有された一電子状態の位相のそろった重ね合わせで構成されているからである。その結果、常伝導状態においてはなかった干渉項が存在している。

摂動ハミルトニアンをより詳しく見ていくために、式 (2) を  $\gamma$  演算子を用いて展開することを考える。そのとき、 $c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* c_{\mathbf{k}\sigma}$  と  $c_{-\mathbf{k}-\sigma}^* c_{-\mathbf{k}'-\sigma'}$  は同じ種類の準粒子状態によって関係づけられている。例えば、

$$c_{\mathbf{k}'\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}'0}^* \gamma_{\mathbf{k}0} - v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}'1}^* \gamma_{\mathbf{k}1} + u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}'0}^* \gamma_{\mathbf{k}1}^* + v_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}'1}^* \gamma_{\mathbf{k}0} \quad (3)$$

$$c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{k}'\downarrow} = -v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}'0}^* \gamma_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k}'1}^* \gamma_{\mathbf{k}1} + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k}'0}^* \gamma_{\mathbf{k}1}^* + v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \gamma_{\mathbf{k}'1}^* \gamma_{\mathbf{k}0} \quad (4)$$

となっている。おなじ演算子で表現される項を含んでいるこれらのような項は、平方をする前に式 (2) において加え合わせておかなければならない。なぜならば、転移率を決める際にこれらはコヒーレントに加え合わされるからである。これは、 $\mathbf{k}$  を消して  $\mathbf{k}'$  を作るという操作でできる準粒子の種類と  $-\mathbf{k}'$  を消して  $-\mathbf{k}$  を作るという操作でできる準粒子の種類が同じであるということの意味し、転移率を計算する際  $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$  について和をとるのだから和の中での計算は先に行っておくべきであるということである。

これらの和は容易に実行することが出来る。なぜならば、これらの係数である  $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$  と  $B_{-\mathbf{k}-\sigma, -\mathbf{k}'-\sigma'}$  はもつとも大きく違いがあったとしてもそれは符号の違いだけであるからである。というのは、 $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$  の運動量の変化は  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  であり、スピンの変化は  $\sigma' - \sigma$  であるのに対して、 $B_{-\mathbf{k}-\sigma, -\mathbf{k}'-\sigma'}$  の運動量の変化は  $-\mathbf{k} - (-\mathbf{k}') = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ 、スピンの変化は  $-\sigma' - (-\sigma) = \sigma - \sigma'$  であって、同じである。始状態と終状態の符号の違いだけであるから、相互作用プロセスは符号程度しか変わらないのである。つまり、ある  $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$  において  $B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}$  に関する項は

$$B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} (c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* c_{\mathbf{k}\sigma} \pm c_{-\mathbf{k}-\sigma}^* c_{-\mathbf{k}'-\sigma'}) \quad (5)$$

と書くことが出来る。このときの符号はどのような相互作用ハミルトニアン  $\mathcal{H}_1$  を用いるかに依る。

BCS によれば、相互作用プロセスには二つのケースが考えられる。まず、超音波吸収による電子フォノン相互作用がある。単純なスカラー的ひずみポテンシャルにより電子にこのような相互作用が生じているとき、相互作用は運動量の変化のみに依存する。つまり、 $\mathbf{k}$  の方向や  $\sigma$  に独立であり、行列要素は同じ符号をもち、コヒーレントに足し合わされる。また、電子と電磁場の  $p \cdot A$  の項を通しての相互作用がある。この項は  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  では符号が変わるので式 (5) の符号は負となる。

これら二つの相互作用においては、スピンが変化することを考えていなかった。つまり、 $\sigma = \sigma'$  としていた。スピンの変化があるとき、たとえば原子核と電子の超微細相互作用における  $I_+ S_-$  の項があるときのような場合には、符号の関係は形式的には逆転する。BCS にしたがって、これを因子  $\Theta_{\sigma\sigma'}$  によって導入する。この因子は  $\sigma' = \pm\sigma$  に対して  $\pm 1$  をとるような因子である。この因子と、 $u_{\mathbf{k}}$  と  $v_{\mathbf{k}}$  を使い、 $\Delta$  が実数であるとすれば、式 (5) は

$$B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma} [(u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} \mp v_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}}) (\gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^* \gamma_{\mathbf{k}\sigma} \pm \Theta_{\sigma'\sigma} \gamma_{-\mathbf{k}-\sigma}^* \gamma_{-\mathbf{k}'-\sigma'}) + (v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \pm u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}) (\gamma_{\mathbf{k}'\sigma'}^* \gamma_{-\mathbf{k}-\sigma} \pm \Theta_{\sigma'\sigma} \gamma_{-\mathbf{k}'-\sigma'} \gamma_{\mathbf{k}\sigma})] \quad (6)$$

となる。ここで一般的なスピンの向きに対応させ、表現を簡単化するために、 $\sigma = \uparrow$  のとき  $\gamma_{\mathbf{k}\sigma} = \gamma_{\mathbf{k}0}$ 、 $\sigma = \downarrow$  のとき  $\gamma_{\mathbf{k}\sigma} = \gamma_{-\mathbf{k}1}$  とおいている。このような表現では、因子  $\Theta_{\sigma\sigma'}$  は転移確率の大きさには全く寄与しないことがわかる。それは、係数は結局絶対値となって現れるからである（前節のトンネル転移のときを参照）。つまり、対角以外の異種の状態を関係づける行列要素の相対的な位相のみに因子は影響を与える。

転移確率の大きさに影響する決定的なことは、その相互作用がケース 1 なのかケース 2 なのか、coherence factor において上符号か下符号どちらなのか。つまり、式 (6) において、 $u_{\mathbf{k}}$  と  $v_{\mathbf{k}}$  の組み合わせがどのようになるかによるということである。たとえば、超微細カップリングの  $I_z S_z$  の項はスピンをひっくり返さずそれゆえに  $\Theta_{\sigma\sigma'} = +1$  である。 $I_+ S_-$  であれば  $\Theta_{\sigma\sigma'} = -1$  である。しかし、両方ともスピン反転に対して奇であり、 $\mathbf{k}$ 、 $\sigma$  の向きに依るので、両方の項ともケース 2 である。これらの例から一般化すれば、ケース 1 とケース 2 は、Cooper ペアの対を取り替えるような電子状態の時間反転操作において偶の摂動と奇の摂動に対応している。

以上から、式 (6) より、転移確率の計算、つまり行列要素の二乗  $|B_{\mathbf{k}'\sigma', \mathbf{k}\sigma}|^2$  の計算は、coherence factor とよばれる、準粒子の散乱に関連する因子  $(uu' \mp vv')^2$  と、二つの準粒子が生成あるいは消滅することに関連する因子  $(vu' \pm uv')^2$  が掛けられることがわかる。 $u$  と  $v$  は

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) = 1 - v_{\mathbf{k}}^2 \quad (7)$$

で与えられるので、エネルギーの関数として coherence factor を評価することができる。たとえば、

$$(uu' \mp vv')^2 = \frac{1}{4} \left\{ \left[ \left( 1 + \frac{\xi}{E} \right) \left( 1 + \frac{\xi'}{E'} \right) \right]^{1/2} \mp \left[ \left( 1 - \frac{\xi}{E} \right) \left( 1 - \frac{\xi'}{E'} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (8)$$

$$= \frac{1}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{\xi}{E} + \frac{\xi'}{E'} + \frac{\xi\xi'}{EE'} \right) + \left( 1 - \frac{\xi}{E} - \frac{\xi'}{E'} + \frac{\xi\xi'}{EE'} \right) \right. \quad (9)$$

$$\left. \mp 2 \left[ \left( 1 - \frac{\xi^2}{E^2} \right) \left( 1 - \frac{\xi'^2}{E'^2} \right) \right]^{1/2} \right\} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi\xi'}{EE'} \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (10)$$

となる。 $E$  は  $\xi$  の偶関数であるから  $\xi_{\mathbf{k}}$  に関して和をとるとき、 $\xi\xi'/EE'$  は  $\xi$  に関する奇関数となり消去されることになる。よって、散乱における有効な coherence factor は

$$(uu' \mp vv')^2 = \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (11)$$

となる。同様に準粒子ペアの生成消滅による coherence factor は

$$(vu' \pm uv')^2 = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (12)$$

となる。

準粒子の生成演算子が二つ演算される状態は、前節での準粒子による Cooper 対形成と同様の状況である。半導体モデルでは、Cooper 対が形成されることは、独立粒子が下のバンドに飛び移ることに対応する。したがって、負のエネルギーを得たと考えることができる。つまり、始状態と終状態でエネルギーの正負が異なるということである。これを用いると、散乱とペア生成における coherence factor は同じ形

$$F(\Delta, E, E') = \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (13)$$

となる。ここで、上の符号はケース 1、下の符号はケース 2 を表している。

あきらかに、これらの coherence factor の大きな効果はエネルギー  $E$ 、 $E'$  がギャップ端  $\Delta$  付近のときに現れる。このとき、式 (13) は符号に依存して  $\sim 1$  あるいは  $\sim 0$  となる。もし低エネルギー  $\hbar\omega \ll \Delta$  の散乱過程を考えたとすれば、散乱では準粒子の励起は起きず  $E$  と  $E'$  は同じ符号を持つ。そのとき、超音波吸収のようなケース 1 の過程においては、 $F \ll 1$  となる。また核磁気緩和のようなケース 2 の過程においては  $F \sim 1$  となる。この状況は、 $\hbar\omega \geq 2\Delta$  という準粒子のペアが生成されるような高エネルギープロセスにおいて逆転する。そのとき、ケース 1 においては  $F \sim 1$  となり、ケース 2 において  $F \ll 1$  となる。もちろん、エネルギー  $E$  と  $E'$  が  $\gg \Delta$  であれば、ケース 1 とケース 2 はほとんど変わらない。このとき、superconducting coherence は重要とはならない。

転移確率の計算の具体例を考えることで、一般的な状況がもう少しわかりやすくなる。トンネル遷移の場合の半導体モデルでの式 (1) を参考にすれば、 $E$  と  $E' = E + \hbar\omega$  とのエネルギー準位間における正味の転移確率は

$$\alpha_s = \int |M|^2 F(\Delta, E, E + \hbar\omega) N_s(E) N_s(E + \hbar\omega) \times [f(E) - f(E + \hbar\omega)] dE \quad (14)$$

比例すると考えられる。このとき  $M$  は適当な一電子行列要素の大きさである。常伝導状態における転移率との比が知りたいことなので、 $M$  の実際の値を知る必要は必ずしもない。 $N_s$  と  $F$  の具体的な表現を代入し、かつ簡単化すると、式 (20) は

$$\alpha_s = |M|^2 N^2(0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E(E + \hbar\omega) \mp \Delta^2|[f(E) - f(E + \hbar\omega)]}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}[(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} dE \quad (15)$$

このとき、 $|E|$  あるいは  $|E + \hbar\omega|$  が  $\leq \Delta$  である領域は分母が虚数になるため、積分から除かれている。常伝導状態においては  $\Delta = 0$  であるから  $\alpha_n = |M|^2 N^2(0) \hbar\omega$  となるので、結局、比  $\alpha_s/\alpha_n$  は

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E(E + \hbar\omega) \mp \Delta^2|[f(E) - f(E + \hbar\omega)]}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}[(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} dE \quad (16)$$

となる。上の符号がケース 1 であり、下の符号がケース 2 である。この一般的な表現を用いて、いくつかの重要な特定の例を考える。

### 3.9.1 Ultrasonic Attenuation

前節で述べたように、縦波音波の吸収に関する行列要素はケース 1 の coherence factors を持つ。式 (16) では、上の符号である。(ここで、音波の横波は無視し縦波だけを考える。なぜならば、横波があると考えると、電磁的に遮蔽された電流が流れ縦波と混合し、複雑な様相を示すからである。) 典型的な超音波実験において、音の周波数は  $10^9 \text{ Hz}$  であるから、 $\hbar\omega \leq 10^{-2} \Delta(0)$  となり、そのとき  $\hbar\omega \ll kT$  となる。このような不等式が成り立っているため、低周波数極限を考えればよいということがわかる。式 (16) において、 $\hbar\omega \rightarrow 0$  の極限をとれば

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_s}{\alpha_n} &= \lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar\omega} \int [f(E) - f(E + \hbar\omega)] dE \\ &= - \int \frac{\partial f}{\partial E} dE \end{aligned} \quad (17)$$

となる。また、積分範囲を  $-\infty$  から  $-\Delta$ 、 $\Delta$  から  $\infty$  とすれば

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_s}{\alpha_n} &= f(-\infty) - f(-\Delta) + f(\Delta) - f(\infty) \\ &= 2f(\Delta) = \frac{2}{1 + e^{\Delta/kT}} \end{aligned} \quad (18)$$

となる。これに以前求めた  $\Delta(T)$  を用いると  $\alpha_s/\alpha_n$  の  $T$  依存性がわかる。式 (18) を  $T$  で微分すると

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_n} \right) = - \frac{2 \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{T} \right)}{kT(1 + e^{\Delta/kT})^2} \quad (19)$$

となる。 $\Delta(T)$  は  $T = T_c$  において垂直な傾きをもつから、 $T = T_c$  において  $\alpha_s/\alpha_n$  は垂直な傾きを持つ。また、 $T \ll T_c$  のとき、準粒子の励起が指数関数的に小さくなるので  $\alpha_s/\alpha_n$  も指数関数的に小さくなる。つまり、図 3.9 のようになる。

十分に  $T/T_c$  を低くして実験を行い、減衰の残留レベルを正確に認識することができれば、式 (18) を用いて吸収データから  $\Delta(T)$  を推定することができる。事実、単結晶中に異なる方向に音波を伝播させることで、Morse と共同研究者らはギャップ  $\Delta_{\mathbf{k}}$  の結晶軸方向の異方性の測定に初めて成功した。この技術は、与えられた音波の伝播方向  $\mathbf{k}_s$  により、 $\mathbf{k}_s$  に対し垂直方向の円盤領域における  $\Delta_{\mathbf{k}}$  の平均を測定することになってしまったという事実があるせいで困ったことになる。なぜそうなるのかというと、音波と電子との間に効率の良いエネルギーの受け渡しがあるために、 $\mathbf{k}_s$  に平行な準粒子速度成分が音速と一致しなければならないということがあるからである。 $v_{\text{sound}} \ll v_{\text{electron}}$  であるため、上の事実は  $\mathbf{k}_s$  に垂直な方向に動いている電子のみが吸収において有効的になるということを示している。しかしながら、 $3.3kT_c$  から  $3.9kT_c$  という領域の中に  $2\Delta(0)$  の値が入っているという推定は、Claiborne と Einspruch によってこのような実験によって得られたものである。Phillips は異方的超伝導体中

での弾性散乱について注意深く再調査し、今まで行われていたいくつかの議論は単純化しすぎているという結論に達した。

横波音波の電磁遮蔽の困難さは、 $T_c$  に非常に近い温度における侵入長を測定する方法としてよい使い道がある。侵入長は臨界温度で無限大になる。ポイントは、超音波の波長よりも  $\lambda(T)$  が短くなるや否や遮蔽は本質的に完全になるということである。そのため、 $T_c$  の 1% より短い範囲で吸収は非常に鋭い落ち込みをみせ、より低い温度においては電気力学的吸収は無視できる。この効果を用いて、Fossheim は、 $T_c$  近傍数ミリケルビンにおいて  $\alpha_s/\alpha_n$  を測定することにより、インジウムの  $\lambda$  のたぶん最も信頼できる値を得た。

超音波吸収測定に内包するほかの困難さは、音波によって結晶の転移が引き起こされその運動が電子によって減衰されることから生じる。転位のピン止め効果により、これは、非常に小さな信号レベル以外では  $\alpha_s/\alpha_n$  の定義を難しくする非線形応答を生じさせる。Mason は、この効果を考えると、鉛についての見掛けの異常な測定結果は、ギャップが  $2\Delta(0) = 4.1kT_c$  であるということを用いて、他の方法による実験結果とかなり一致させることができた。

### 3.9.2 Nuclear Relaxation

準粒子の相互作用による核スピン緩和の行列要素はケース 2 の coherence factor をもつ。そしてこれは、妥当性のある低エネルギー散乱過程における constructive interference に一致している。これは、 $T_c$  を超えて冷やしたとき、緩和率  $1/T_1$  を常伝導状態よりも上昇させる。その後指数関数的に 0 となる。それはすべてのギャップ上の準粒子が "frozen out" しなければならないためである。図.3.9 に描かれ、Hebel と Slichter によって実験的に確かめられたこのようなふるまいは、超音波吸収のケースのときにみられた垂直な降下とはかなり異なる。自然な方法でこの違いを説明するための coherence factor を用いた BCS ペアリング理論の能力は、理論の有効性を示す鍵となる成果のひとつである。

これと対比するために単純な "two-fluid" モデルを用いる。これは超音波吸収と核スピン緩和を "normal electrons" の成分が効いているとするモデルである。つまり、電子のうちどれだけが常伝導電子であるかということを用いてそれぞれの過程を置き換えるモデルである。このモデルにおいては、これらすべてについて同じ温度依存性を与える。たとえば、侵入長の実験的な温度変動は  $\lambda^{-2} \sim [1 - (T/T_c)^4]$  であり、London 理論において  $\lambda^2 = mc^2/4\pi n_s e^2$  であるから超伝導電子密度  $n_s/n$  も同じような温度変動をする。これに関連付け、常伝導電子密度の比を考えると、常伝導電子密度は  $n_n/n = (T/T_c)^4$  であると期待してもよいだろう。

図.3.9 の破線のカーブに示されているように、2 流体モデルは超音波吸収過程に対しては定性的に一致している。しかし、核磁気緩和については、どうやっても  $1/T_{1s}$  が  $1/T_{1n}$  より上昇していることを説明できない。なぜならば、このカーブを描くためには、"superconducting electrons" が存在するにもかかわらず、常伝導電子数が全電子数を上回ることが必要になる。

つぎにもう少し詳しく見ていくことにする。超音波吸収のさい行ったように、 $\hbar\omega = \hbar\gamma H$  が  $\Delta$  や  $kT$  より遥かに小さい極限を考える。しかし、ケース 1 のようには単純にいかない。なぜならば、ケース 2 の coherence factors においては  $\omega \rightarrow 0$  で  $\alpha_s/\alpha_n \rightarrow \infty$  であるからである。しかし、ケース 1 のときと同様にフェルミ関数の微分を用いて表すことができる。つまり、

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = 2 \int_{\Delta}^{\infty} \frac{E(E + \hbar\omega) + \Delta^2}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2} [(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (20)$$

となる。ここで、負のエネルギー領域  $(E + \hbar\omega) \leq -\Delta$  での積分は、正のエネルギー領域  $E \geq \Delta$  での積分とまったく同じ寄与を与えるので 2 という因子がつけられている。このとき、 $\omega = 0$  を入れてみると

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = 2 \int_{\Delta}^{\infty} \frac{E^2 + \Delta^2}{E^2 - \Delta^2} \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (21)$$

となるが、 $X = E^2 - \Delta^2$  とおけば、

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = 2 \int_0^\infty \frac{X + 2\Delta^2}{X} \left( -\frac{\partial f}{\partial X} \right) dX \quad (22)$$

$$= 2 \int_0^\infty \left( 1 + 2\frac{\Delta^2}{X} \right) \left( -\frac{\partial f}{\partial X} \right) dX \quad (23)$$

となり、 $\Delta \sim kT$  であるから  $X > 0$  では分布関数の微分である  $(\partial f/\partial X)$  は積分にほとんど寄与しない。したがって、この積分は  $\Delta$  のところで  $\log$  発散することが容易に見て取れる。もし  $\omega$  を有限のまま保ったまま積分を行えば、発散は因子として典型的な値で  $\ln(\Delta/\hbar\omega) \sim 10$  となり置き換えられる（過程不明）。この結果は、いまだに、低温において指数関数的に落ちる前の  $1/T_1$  において実験的に観測された上昇よりも非常に大きい。典型的には二倍ほど異なる。したがって、この定量的な不一致を説明するためには他の考えを持ってこなければならない。 $\alpha_s$  におけるのそもそもの発散の起源は、式 (20) の分母由来の二つのピークの積であることがわかる。これは、超伝導電子密度因子からきている。したがって、 $\hbar\omega \ll \Delta$  であれば、発散に関連しない因子を落とすと、

$$\alpha \propto \int N(E)N(E + \hbar\omega)dE \approx \int N^2(E)dE \quad (24)$$

となっていることがわかる。ここで  $N$  は状態密度である。超伝導状態になっても  $\int N(E)dE$  は保存されているので、 $N_s(E)$  の急激な上昇が  $\int N_s^2 dE$  が  $\int N_n^2 dE$  を上回る原因となっていなければならない。もし単純な BCS 形式を用いたために状態密度におけるピークの鋭さを評価しすぎているのならば、それがはなはだしく大きい  $\alpha$  の値が生じる原因となる。

状態密度のピークにおける見かけ上の余分な幅を作るための、二つの方法が提案されている。一つ目は、現実の結晶のエネルギーギャップの異方性が、フェルミ面上で  $\Delta_{\mathbf{k}}$  が幅を持つことになるということである。つまり、 $N_s(E)$  のピークは、ある狭いエネルギー範囲でぼやけ、高さが  $\frac{1}{10}$  になってしまうのである。不純物の量の変動するアルミニウムにおいて Masuda が行った実験によって、この説明は補強される。彼は、より dirty な試料においてより大きく  $1/T_1$  が上昇することを観測した。これは dirty 超伝導体の Anderson の理論と矛盾しない。この理論は、対応する時間間隔  $\hbar/\Delta$  の間に頻繁な散乱を受けて電子がさまざまな  $\mathbf{k}$  の値をとるとして、そのときすべての電子に対してギャップはほとんど同じ値をとるという理論である。

ほかの説明は Feich によって行われ、それは、不確定性原理によって、フォノンとの緩和に対しての準粒子の有限の寿命がピークの鋭さを制限しているというものである。このようなメカニズムでは、不純物にはおおざっぱには依存しないと考えられるが、強結合超伝導体においては重要になるだろう。インジウムにおけるいくつかのデータがこのメカニズムを支持している。したがって、両方のメカニズムがある適切な状況下で重要であるということがわかる。

ここで、高温超伝導体においては Hebel-Slichter ピークは起こらないということに注意しなければならない。この詳細は 9.9 で議論される。

### 3.9.3 Electromagnetic Absorption

相互作用ハミルトニアン  $p \cdot A$  はケース 2 の coherence factors をもつので、以前の節の核磁気緩和の結果を用いることができる。ここで、ある電場  $E$  の単位体積あたりの電磁気的エネルギー吸収は  $\sigma_1 E^2$  であるから、 $\alpha_s/\alpha_n$  という量は  $\sigma_{1s}/\sigma_n$  と表すことができる。このとき  $\sigma_1$  は複素伝導度  $\sigma_1(\omega) - i\sigma(\omega)$  の実部である。したがって、 $\hbar\omega \ll \Delta$  のとき、 $\sigma_{1s}/\sigma_n$  は  $T_c$  近傍においては 1 よりも大きくなり、低温では指数関数的に 0 に近づくことが予想される。以前にも議論したように、このようなふるまいは、 $n_n \leq n$  である単純な二流体モデルでは定性的に一致しない。

核磁気緩和のときと違って、準粒子の対が生成するのに十分に大きな周波数を利用することが可能である。このような過程は、 $\hbar\omega \geq 2\Delta$  になると、以前議論していた散乱過程に加えて生じることになる。事実、 $T = 0$  においては、熱励起によって生じた準粒子は存在しないので、エネルギー吸収による過程のみが準粒子ペアを生じさせる。半導体モデルにおける符号を用いると、初期状態のエネルギー  $E$  は  $\leq -\Delta$  となり、終状態のエネルギー

$E + \hbar\omega$  は  $\geq \Delta$  となる。したがって、 $\hbar\omega < 2\Delta$  のときには  $\sigma_1(\omega) = 0$  となり、これを absorption edge と呼ぶ。これは図.3.10 に描かれてある。この吸収は式 (16) を用いて計算することができる。  $T = 0$  のときフェルミ関数は 0 または 1 をとることを用いれば絶対零度における吸収は

$$\frac{\sigma_{1s}}{\sigma_n} \Big|_{T=0} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta-\hbar\omega}^{-\Delta} \frac{|E(E + \hbar\omega) + \Delta^2|}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2} [(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} dE \quad (25)$$

となる。Mattis と Bardeen が示したように、この積分は数表にある完全楕円積分  $E$  と  $K$  によって表すことができ、

$$\frac{\sigma_{1s}}{\sigma_n} \Big|_{T=0} = \left(1 + \frac{2\Delta}{\hbar\omega}\right) E(k) - \frac{4\Delta}{\hbar\omega} K(k) \quad \hbar\omega \geq 2 \quad (26)$$

となる。ここで

$$k = \frac{\hbar\omega - 2\Delta}{\hbar\omega + 2\Delta} \quad (27)$$

である。図.3.10 に示されているように、 $\sigma_{1s}/\sigma_n$  は  $\hbar\omega = 2\Delta$  において無限大の傾きで 0 から立ち上がり、 $\hbar\omega \gg 2\Delta$  においてゆっくりと 1 に近づいていく。有限温度においては、 $\Delta(T) < \Delta(0)$  であり、熱的に励起された準粒子が  $\hbar\omega < 2\Delta(T)$  の領域において吸収に寄与する。正確なふるまいを記述するためには数値計算が必要になるが、 $T > 0$  における定性的なふるまいは図の点線で表されている。 $\hbar\omega \rightarrow 0$  における上昇は、 $1/T_1$  に関連して議論される log 依存性である。

歴史的には、 $T_c$  より十分低い超伝導体のエネルギーギャップの幅と存在を明確に示した最初の分光実験は、Glover と Thinkham による吸収端付近での遠赤外放射によってなされた。これらの最初の測定は BCS 理論出現よりも前であるが、すぐに結果が式 (26) に非常によく一致することが確かめられた。最近の技術の進歩により、データの精度は、銅薄膜の測定によって観測された単純な BCS 理論からの小さなずれが、トンネル実験において観測されるフォノン構造と同様に強結合効果の項によるものであると説明できるほどになった。

図 3.10 において注目すべきところは、ケース 1 の coherence factor のとき、 $\alpha_s/\alpha_n$  は  $\hbar\omega = 2\Delta$  で不連続に増加し 1 を超え、その後小さくなっていくということである。この場合、曲線の下全面積が保存されるということを示すことができる。一方、ケース 2 においては、ギャップが開いた場合面積が消失しているように思われる。(ギャップが開く、とは超伝導状態になる、ということ) けれども、次のような形式の振動子強度総和則

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m} \quad (28)$$

があるために、 $\sigma_1(\omega)$  の曲線下の面積は超伝導状態と常伝導状態で同じ値をとらなければならない。Tinkham と Ferrell は有限周波数における "missing area"  $A$  は、 $\omega = 0$  において  $\delta$  関数として現れていると考えても良いという結論に達した。この物理的意味は、駆動されている超伝導電流運動エネルギーを供給するために直流電場からのエネルギーの吸収が起きている、ということである。この議論は、Kramers-Kronig 関係式をベースとしている。この関係式は、因果律に従うすべての線形応答関数の実部と虚部を結びつけるものである。複素伝導度  $\sigma_1 - i\sigma_2$  を用いて  $e^{+i\omega t}$  の時間依存性を入れると、Kramers-Kronig の関係式は

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \sigma_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \text{const} \quad (29)$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (30)$$

となる。失われた面積  $A$  が  $\delta(\omega)$  によって表現されるのならば、 $\sigma_1 = A\delta(\omega)$  である。このとき、式 (30) から、 $\sigma_2 = 2A/\pi\omega$  であることがわかる。ここで、比較のために London 方程式

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{J}_s) \quad (31)$$

に従う系を見てみると、2.5 節ですでに議論したように

$$\sigma_2 = \frac{1}{\Lambda\omega} = \frac{n_s^2 e^2}{m\omega} = \frac{c^2}{4\pi\lambda^2\omega} \quad (32)$$

である。このことから、失われた面積と磁場侵入長の間には、

$$\lambda^{-2} = \frac{8}{c^2} A \quad (33)$$

というような関係があることがわかる。ゆえに、高周波吸収スペクトルを用いれば、原理的には直流の超伝導特性が計算できる。大雑把に言えば、ギャップの存在は超伝導状態を意味するが、もう少し厳密に言えば、重要なのは失われた面積なのである。ケース1の coherence factor の例から、失われた面積は必ずしもエネルギーギャップがあるからではないということがわかる。つまり、失われた面積にはケース2の coherence factor が必要とされるのである。したがって、スペクトルにギャップがあるということよりも、coherence factor が、超伝導の特徴の本質なのである。この点は、半導体はギャップがあるにもかかわらず超伝導状態ではない（半導体には失われた面積がないため）ということと、磁気不純物があるせいでギャップがなくなった超伝導体は失われた面積が存在していればまだ超伝導体の性質を示す、ということから理解できることである。