

# Introduction to Superconductivity

## Chapter 3 The BCS Theory

担当者 永井佑紀

平成 17 年 6 月 15 日、22 日

### 3.1 COOPER PAIRS

弱い引力相互作用が電子のペアを作るというアイディアは Cooper が 1956 年に提唱した。Cooper は、どんなに弱い相互作用でも、それが引力であれば、束縛された電子対の形成によって Fermi sea が不安定になるということを示した。Fermi sea という存在があることで、電子は対を為すことができる。

束縛がどのように形成されるかを見るために、絶対零度の Fermi sea に電子が二つ付け加えられた場合を考える。この電子はパウリの排他律により Fermi sea の中には存在できない。このような状況のもとで、二体の波動関数を求めるのがこの節の目的である。

#### 絶対零度での自由電子系

自由電子の波動関数は、波数  $k$  の平面波状態である。絶対零度においては電子はもっともエネルギーの低い状態に落ち込むが、パウリの排他律のために、同じ状態をとる粒子はひとつしか存在しない。そのため、運動量空間の原点から順に状態が詰まっていき、三次元では球をなす (Fermi sea)。このとき、もっとも大きな波数を  $k_F$  とすれば、それよりも大きな波数を持つ電子は存在しない。

#### 付け加えられる二つの電子

二電子の波動関数はどのようになるだろうか。波動関数を平面波で展開することを考える。Fermi sea に電子を付け加えるとすれば、その電子の波数は Fermi sea の外側である。また、もっともエネルギーの低い状態をとるのだから、二電子の波数の和は 0 だと期待できる。つまり、 $k = -k'$  であり、重心は静止しており、相対運動のみであると考えられる。そのことから、二体の波動関数は、

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (1)$$

かけるとする。

#### 波動関数の反対称性

ここで、まだフェルミ粒子の波動関数の反対称性を考慮していないことに注意しなければならない。つまり、 $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  を満たす必要がある。また、全体の波動関数は、スピン座標の部分と空間座標の部分の積である。したがって、

- 「空間の波動関数が対称、スピンの波動関数が反対称」:  
 $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  に関して偶関数 ( $\cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ): singlet spin function ( $\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2$ )

- 「空間の波動関数が反対称、スピンの波動関数が対称」:

$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  に関して奇関数 ( $\sin \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ): triplet spin function ( $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_1, \beta_1\beta_2$ )

のどちらかを満たす必要がある ( $\alpha$  はアップスピン、 $\beta$  はダウンスピンを表す)。

相互作用が引力であるとしているので、二つの電子がより近づいた方がエネルギーが低い。そのことを考えれば、空間の波動関数の  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  依存性は、 $\sin$  的よりも  $\cos$  的の方がよいことがわかる。言い換えれば、同じスピンであればパウリの排他律が働き、二体の波動関数の絶対値は小さくなるが、反平行スピンであればその制限を受けないということである。

以上から、two-electron singlet wave function :

$$\psi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \left[ \sum_{k > k_F} g_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (2)$$

をこの節では採用することにする。

## エネルギー固有値

二体の相対座標の Schrodinger 方程式は、相対座標を  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  とすると、

$$\left( -\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_0(\mathbf{r}) = E\psi_0(\mathbf{r}) \quad (3)$$

とかける。また、ここで  $\psi_0(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_0 \rangle$  とし、

$$|\psi_0\rangle = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (4)$$

とおく。こうすると、

$$-\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 |\psi_0\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{m} g_{\mathbf{k}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (5)$$

となる。ケット表示の Schrodinger 方程式に左から  $\langle \phi_{\mathbf{k}'} |$  をかけると、

$$\sum_{\mathbf{k}} \left( \langle \phi_{\mathbf{k}'} | g_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{m} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle + \langle \phi_{\mathbf{k}'} | V(\mathbf{r}) g_{\mathbf{k}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \right) = \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | E g_{\mathbf{k}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (6)$$

となる。規格直交条件から、 $\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}$  であるから、

$$g_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{m} + \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \langle \phi_{\mathbf{k}} | V(\mathbf{r}) | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle = E g_{\mathbf{k}} \quad (7)$$

となり、ある  $\mathbf{k}$  に対する  $g_{\mathbf{k}}$  の方程式

$$g_{\mathbf{k}} (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \quad (8)$$

をえることができる。ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ 、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle \phi_{\mathbf{k}} | V(\mathbf{r}) | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle$  とおいた。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は波数  $\mathbf{k}$  を持つ平面波のエネルギー、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  は相互作用ポテンシャルの行列要素である。また、この  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  は、電子対が波数  $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$  の状態から  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  に飛び移ったときの散乱強度を示している。もし、 $E < 2E_F$  であって、それぞれの  $\mathbf{k}$  において式 (8) を満たすような  $g_{\mathbf{k}}$  の組を見つけ出すことができたなら、電子対を作って束縛状態になったほうがエネルギーが低いということなので、束縛状態が実現する。

## エネルギーの見積もり

ここで Cooper は、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  に  $\mathbf{k}$  依存性がなく、Fermi sea 近傍の  $k_c$  程度の領域でのみ値を持つとする近似を導入した。つまり、

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & (k_F < k < k_F + k_c) \\ 0 & (\text{上記以外}) \end{cases} \quad (9)$$

という近似である。ここでの  $k_c$  とはエネルギーが  $E_F + \hbar\omega_c$  のときの波数である。このような近似を行ったのは  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  の解析が難しいからというのが理由だが、束縛状態を作る電子は Fermi sea の表面近傍の非常に薄い  $\Delta k$  の中で相互作用するという仮定のもとでは妥当であると考えられる。このとき、式 (8) を変形すると、

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum g_{\mathbf{k}'}}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad (10)$$

となり、両辺を  $\mathbf{k}$  で和をとると

$$\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} V \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad (11)$$

となる。また、 $\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}$  と  $\sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'}$  は同じ値を持つため、両辺を  $\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}$  で除して変形すると

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k}} (2\epsilon_{\mathbf{k}} - E)^{-1} \quad (12)$$

を得ることができる。

ここで、式 (12) を積分に置き換える作業を行う。あるエネルギー  $\epsilon$  のときの状態密度を  $N(\epsilon - E_F)$  と書くことにする。そのとき、

$$\frac{1}{V} = \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_c} \frac{N(\epsilon - E_F) d\epsilon}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad (13)$$

と置き換えることができる。ここで、状態密度  $N$  は  $E_F < \epsilon < E_F + \hbar\omega_c$  の間ではほとんど変化しないとすると、 $N(\epsilon - E_F) \sim N(0)$  となって積分の外に出すことができる。このとき、積分を実行すると、

$$\frac{1}{V} = N(0) \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_c} \frac{d\epsilon}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} = \frac{1}{2} N(0) \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E} \quad (14)$$

となる。これをさらに変形していくと、

$$\frac{2}{N(0)V} = \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E} \quad (15)$$

$$e^{\frac{2}{N(0)V}} = \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_c}{2E_F - E} \quad (16)$$

$$2E_F - E = (2E_F - E + 2\hbar\omega_c) e^{-\frac{2}{N(0)V}} \quad (17)$$

$$E = 2E_F \frac{1 - e^{-\frac{2}{N(0)V}}}{1 + e^{-\frac{2}{N(0)V}}} - 2\hbar\omega_c \frac{e^{-\frac{2}{N(0)V}}}{1 + e^{-\frac{2}{N(0)V}}} \quad (18)$$

ここで、典型的な超伝導体の多くにおいて  $N(0)V < 0.3$  であるということと考え、 $N(0)V \ll 1$  (weak-coupling approximation) という近似を用いる。そうすると式 (18) は

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_c e^{-\frac{2}{N(0)V}} \quad (19)$$

となる。

以上より、 $E < 2E_F$  という解は、ポテンシャル  $V$  がどんなに小さくても引力であれば存在するという結果が得られた。つまり、束縛状態は存在する。ここで注意しなければいけないのは、 $V = 0$  においては束縛エネルギーは解析的ではないということである。これはつまり、束縛エネルギーは摂動論から得られないということである。このような性質があったために、理論の構築が遅れたのである。

## 構成される波動関数の波数領域について

ここで、式 (2) に戻ることにする。式 (2) と式 (10) から、波動関数は

$$\sum_{k > k_F} \frac{\cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{2\xi_{\mathbf{k}} + E'} \quad (20)$$

に比例することがわかる。ここで  $\xi_{\mathbf{k}}$  はフェルミエネルギーから測ったエネルギー、 $E'$  は電子対ができるために必要な束縛エネルギー：

$$\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - E_F \text{ and } E' = 2E_F - E > 0 \quad (21)$$

とした。ここで、 $g_{\mathbf{k}}$  は  $\xi_{\mathbf{k}}$  に依存し、 $\xi_{\mathbf{k}}$  は  $k^2$  に依存している。したがって、解には球対称性がある。また、 $\xi_{\mathbf{k}} = 0$  のとき、 $(2\xi_{\mathbf{k}} + E')^{-1}$  は最小値  $1/E'$  となる。つまり、フェルミエネルギー  $E_F$  付近の状態がこの束縛状態にもっとも寄与しているということになる。また、式 (19) より、 $N(0)V < 1$  であれば、 $E' \ll \hbar\omega_c$  となる。これは、 $E'$  が束縛に必要なエネルギーであり、 $\hbar\omega_c$  が最初に見積もった状態の領域であるから、実際には  $\hbar\omega_c$  よりも狭い領域の状態が集中的に用いられていることを示している。したがって、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  に波数依存性がないとした近似はあながち間違っていないだろうと考えられる。また、波数空間内での波動関数の広がりから、実空間の波動関数の広がりを不確定性原理により大まかに見積もることができる。運動量の変化  $\Delta p$  は、

$$\Delta p \sim \frac{E'}{v_F} \quad (22)$$

と書ける。したがって、不確定性原理から

$$\Delta x \geq \hbar/\Delta p \sim \hbar v_F/E' \quad (23)$$

となる。Pippard の形式を用いれば ( $E' = kT_c$ )、実空間の波動関数の広がりの特徴的な長さ  $\xi_0$  は

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (24)$$

と書ける。ここで、フェルミ面近傍の一粒子が持つエネルギーが  $k_B T$  であり、 $E' \ll k_B T$  であることを考えれば、粒子間の距離よりも  $\xi$  がはるかに大きいことがわかる。

## 3.2 ORIGIN OF THE ATTRACTIVE INTERACTION

引力相互作用の起源はなんだろうか。

### 遮蔽されていないクーロン力

まず、遮蔽されていないクーロン力を考える。クーロン相互作用のポテンシャルは  $V(\mathbf{r}) = e^2/r$  である。このとき行列表示は

$$V(\mathbf{q}) = V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} \quad (25)$$

となり、

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (26)$$

となる。最右辺は規格化因子  $\Omega$  を 1 とおいた。これは明らかに常に正である。

## 遮蔽されたクーロン引力

媒質の誘電関数  $\epsilon(\mathbf{p}, \omega)$  を考慮すると、クーロン相互作用は  $\epsilon(\mathbf{p}, \omega)^{-1}$  だけ減少する。誘電関数の存在は伝導電子に対して遮蔽効果となって現れる。このときの遮蔽長は  $1/k_s \sim 1\text{\AA}$  である。トーマスフェルミ近似を用いると、誘電関数  $\epsilon$  の  $q$  依存性が  $\epsilon = 1 + k_s^2/q^2$  と書け、その結果遮蔽されたクーロン相互作用のポテンシャルは

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} \quad (27)$$

となる。遮蔽により原点  $q = 0$  における発散はなくなるが、依然としてこれは正である。したがって、超伝導という状態を引き起こさない。

## イオンとの相互作用

ポテンシャルが負になるときというのは、イオンが運動したときにしかない。物理的アイディアは以下に述べる。

まず、最初の電子が陽イオンを引き付ける。陽イオン分布に偏りが生じることで媒質に分極が生じる。この媒質に生じた分極は、次にやってくる電子に引力相互作用を及ぼす。つまり、陽イオンを介して間接的に電子間に有効的な引力相互作用が生じるのである。もし、この引力相互作用が電子間の遮蔽クーロン斥力相互作用よりも十分に強ければ、正味として引力相互作用になる。その結果超伝導状態というのが実現する。歴史的には、最初にこのような電子格子相互作用が重要であると指摘したのは、Frohlich であり 1950 年のことであった。この指摘を実験的に確かめるために、同位体を用いて臨界温度や臨界磁場が質量の平方根に比例するかどうか調べることが行われた。

格子のゆがみが原因ならば、格子の特徴的な振動やフォノンの振動数などが重要な役割を持っているだろう。(電子のクーロン遮蔽の特徴的な振動数はプラズマ振動数であり、これはとても高い振動数であって、瞬間的な応答をしているとしても差し支えない。) 運動量保存則から、電子が散乱により  $\mathbf{k}$  から  $\mathbf{k}'$  へ状態を変化させたとき、フォノンはその差である  $q = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  を運ぶ。フォノンが重要な役割を持っているのならば、特徴的な振動数はフォノンの振動数  $\omega_q$  であろう。一方、電子の振動数は  $\omega = (\xi_{\mathbf{k}'} - \xi_{\mathbf{k}})/\hbar$  である。もし始状態と終状態の電子のエネルギー差が非常に大きければ ( $\omega_q \ll \omega$ ) ならば、フォノンの介在する余地はなく、斥力しか働かないと予想される。以上から、電子格子相互作用は  $(\omega^2 - \omega_q)^{-1}$  に比例していると見積もってもよいだろう。

## jellium モデル

最初に理論的な評価を行ったのは Pines である。

jellium モデルとは、イオンコアサイズが有限であることからくる結晶構造や Brillouin zone の効果を無視したモデルである。この近似においては、固体は一樣な正電荷と電子液体となる。詳細な議論は Gennes<sup>1</sup> のテキストに書かれてあり、ここでは結論だけを述べる。jellium モデルによるポテンシャルは

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} + \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (28)$$

と書ける。第一項はクーロン斥力であり、第二項はフォノンを介在とした電子間相互作用である ( $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$  のとき引力)。

しかし、実はこの式は単純化しすぎていて超伝導状態の評価としては不十分である。なぜなら、このポテンシャルは、

- $\omega = 0$  のとき 0。
- 物質のパラメータによらずに  $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$  でさえあれば負。

<sup>1</sup>P. G. Gennes, *Superconductivity in Metals and Alloys*, W. A. Benjamin, New York(1966), reprinted by Addison-Wesley, Reading, MA, 1989, p. 102

という物理的ではない状況をしめすからである。

そのようなことがあっても、このモデルは有益である。フォノン介在相互作用がよく可視化でき、正味で負の相互作用を達成するコンセプトは間違ったものではない。事実、超伝導状態に対しての定量的な議論は、詳細なバンド構造と電子フォノンカップリングの計算によって行われるのである。

## 超伝導状態を作るには

フォノンが介在することによって、電子間に引力が働く。これが典型的な超伝導体の超伝導性の基礎になっている。しかし、BCS ペアモデルにおいて要求されるのは、 $E_F$  に近いエネルギー準位付近でのみポテンシャルの行列要素が  $-V$  と近似される、ということだけである。exotic organic、heavy fermion、高温超伝導体などでは、多くのフォノンやその他のボゾンの交換によって電子がペアを組むような相互作用によって超伝導が生じているかもしれない。このようなケースでは、電子ペアは s 波ではなく、p 波や d 波かもしれない。

## 3.3 THE BCS GROUND STATE

正味の引力がある場合、Cooper ペアの形成によって Fermi sea が不安定になることがわかった。その結果、系の状態は Fermi sea からまったく異なる状態になるだろう。なぜなら、実際はすべての電子が等価なため、束縛状態を作ってもエネルギーの得が 0 になるまで巨視的な電子が対を作り続けるからである。このような状態は BCS 波動関数によって記述することができる。

### 第二量子化

多体問題を扱うときには  $N \times N$  のスレーター行列式を用いるが、それよりコンパクトな表現である第二量子化の方法をこの節では用いる。生成演算子として、 $c_{\mathbf{k}\uparrow}^*$  のようなものを用いる、この場合は運動量  $\mathbf{k}$  でスピンの  $\uparrow$  である電子を作り出す演算子である。同様に消滅演算子も定義しておく。このとき、前節で議論した singlet 波動関数は、

$$|\psi_0\rangle = \sum_{k > k_F} g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* |F\rangle \quad (29)$$

と書かれる。ここで、 $|F\rangle$  は Fermi sea であり、 $k_F$  まですべての状態が詰まっているとする。また、電子はフェルミ統計に従うので生成消滅演算子は反交換関係

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^*]_+ \equiv c_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* + c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* c_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (30)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ = [c_{\mathbf{k}\sigma}^*, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^*]_+ = 0 \quad (31)$$

を満たす。ここで  $\sigma$  はスピンである。そして、粒子数演算子  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  は

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (32)$$

と定義され、占有状態に作用させれば粒子数の固有値を返し、非占有状態に作用させれば 0 を返すような演算子である。これらは多体系の波動関数や演算子をコンパクトに記述できる。

### BCS 波動関数

まず、もっとも一般的な、運動量固有関数で展開した  $N$  電子波動関数をもちいて、BCS 波動関数を表現することにする。Cooper ペアが存在するような状態は、

$$|\psi_N\rangle = \sum g(k_i, \dots, k_t) c_{\mathbf{k}_i\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_i\downarrow}^* \cdots c_{\mathbf{k}_t\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}_t\downarrow}^* |\phi_0\rangle \quad (33)$$

と書くことができる。ここで、 $|\phi_0\rangle$  は粒子がひとつも存在しない真空状態であり、 $k_i$  と  $k_l$  は、それぞれ占有されているバンドの最初と最後を意味する。バンドにおける  $k$  は  $M$  個の状態を持つ。 $g$  は、ある  $N/2$  個の生成演算子のペアのセットに対する重み関数である。そして、和はバンドに存在しているすべての  $k$  に対してとる。しかし、 $M$  個の状態のうち  $N/2$  個ペアをとる組み合わせは、

$$\frac{M!}{[M - (N/2)]!(N/2)!} \approx 10^{(10^{20})} \quad (34)$$

あるため、展開項は多く、決めなければならない  $g(k, \dots)$  も多い。これではどうしようもない。

### Hartree self-consistent field が平均場近似

以上のような波動関数を考えても計算が絶望的であることがわかった。しかし、実際にエネルギーを計算する際には、一つ一つのペアの相互作用を考えることはせず、自分以外のペアによる相互作用を平均場として取り入れて計算することができる（ティンカムは以後の議論を知っているから）。平均場として記述できるような問題の場合、その平均場にどれだけ粒子がいるかについては本質的には重要ではない。したがって、粒子数が保存せず、ゆらいでいるような波動関数を考えても、そのゆらぎが支障ない範囲に収まっていれば問題ないであろう。つまりそのときには、カノニカルアンサンブルではなく、グランドカノニカルアンサンブルを用いて変分波動関数を書いても問題ないであろう。BCS は粒子数の保存していない変分波動関数考えた。

### BCS 波動関数

ここで、ある関数：

$$|\psi_G\rangle = C \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (1 + g_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (35)$$

を考える。ここで  $C$  は規格化因子である。この関数を展開すると、あらゆる  $k$  についての  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*$  の積が現れることがわかる。つまり、上述の  $|\psi_N\rangle$  は、この関数の展開された項のうち、生成演算子のペアが  $N/2$  個掛けられている部分を選んでくることで作ることができるということである。さらに言えば、

$$|\psi_G\rangle = \sum_N \lambda_N |\psi_N\rangle \quad (36)$$

と書けるということである。

BCS らは超伝導状態の基底状態として、

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (37)$$

というものを考えた。ここで  $|u_{\mathbf{k}}|$  は電子対 ( $\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$ ) の非占有確率、 $|v_{\mathbf{k}}|^2$  は占有確率であり、 $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  である。決めるべき因子の数が  $M$  個になった。これは、ある波数の電子対の占有確率はほかの波数の電子対の占有確率に影響を及ぼさないという近似を入れた結果である。

またこれは、複数の電子対の集合である波動関数は、ある波数  $k$  の電子対の波動関数の積であらわせるだろうということの意味している。また、ある波数  $k$  の電子対の波動関数は、占有状態と非占有状態の重ねあわせで書けるだろうということも意味している。また、式 (36) からわかるように、この基底状態は粒子数演算子  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  の固有状態ではない。なぜならば、この関数は粒子数の固有関数の重ねあわせで書かれているからである。 $|\lambda_N|$  は鋭いピークを持つ  $N$  の関数である。粒子数の平均値は、ある軌道  $k$  において電子対が占有している確率をすべて足すことで表現でき、

$$\bar{N} = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (38)$$

であると考えられる。

## 粒子数の期待値

上述した粒子数の平均値を証明するために、具体的に、粒子数演算子  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  の期待値を求めることにする。

$$\bar{N} = \langle N_{op} \rangle = \left\langle \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \right\rangle = \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\downarrow}) | \psi_G \rangle \quad (39)$$

$$= 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_G | c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi_G \rangle \quad (40)$$

ここで、 $\uparrow$  スピンも  $\downarrow$  スピンもペアで生成消滅することを利用した。さらに計算を進めると、

$$\begin{aligned} \bar{N} &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) \\ &\quad \times \prod_{\mathbf{l} \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{l}}^* + v_{\mathbf{l}}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}) (u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

となる。ここで、 $\mathbf{l} \neq \mathbf{k}$  の積に注目し、展開すると、

$$|u_{\mathbf{l}}|^2 + u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^* + v_{\mathbf{l}}^* u_{\mathbf{l}} c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} + |v_{\mathbf{l}}|^2 c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^* \quad (42)$$

となる。これに対し真空状態の行列要素  $\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle$  をいま計算している。したがって、占有軌道を変化させる真ん中の二項はゼロとなる。最後の項は反交換関係を用いると  $|v_{\mathbf{l}}|^2$  が残る。よって、 $|u_{\mathbf{l}}|^2 + |v_{\mathbf{l}}|^2 = 1$  より  $\mathbf{l} \neq \mathbf{k}$  の寄与は1である。同様に  $\mathbf{l} = \mathbf{k}$  の部分に注目する。 $c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}$  が間に挟まれているので、先ほどとは異なり、 $|u_{\mathbf{k}}|^2$  の寄与はゼロになる（真空に対して消滅演算子が作用しているから）。以上から、 $|v_{\mathbf{k}}|^2$  の項のみが残り、式 (38) が証明された。

## 粒子数の平均値の分散

ピークの鋭さを評価するために、分散を計算する。分散は、

$$\langle (N - \bar{N})^2 \rangle = \langle N^2 - 2N\bar{N} + \bar{N}^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 \quad (43)$$

である。

ここで

$$\langle N^2 \rangle = \langle \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} (n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{-\mathbf{k}\downarrow})(n_{\mathbf{l}\uparrow} + n_{-\mathbf{l}\downarrow}) \rangle \quad (44)$$

である。 $\bar{N}$  のときと同様に、

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow})(n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{-\mathbf{k}\downarrow})(u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) \\ &\quad \times (u_{\mathbf{l}}^* + v_{\mathbf{l}}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow})(n_{\mathbf{l}\uparrow} + n_{-\mathbf{l}\downarrow})(u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) \\ &\quad \times \prod_{\mathbf{m} \neq \mathbf{k}, \mathbf{l}} (u_{\mathbf{m}}^* + v_{\mathbf{m}}^* c_{-\mathbf{m}\downarrow} c_{\mathbf{m}\uparrow})(u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{m}} c_{\mathbf{m}\uparrow}^* c_{-\mathbf{m}\downarrow}^*) | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (45)$$

のように書ける。この計算についてであるが、ペアの生成演算子  $B_{\mathbf{k}}^* = c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*$ 、ペアの粒子数演算子  $n'_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{-\mathbf{k}\downarrow}$  を導入し、整理することにする。 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{l}$  についての積に注目すると

$$(u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* B_{\mathbf{k}}) n'_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^*) (u_{\mathbf{l}}^* + v_{\mathbf{l}}^* B_{\mathbf{l}}) n'_{\mathbf{l}} (u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} B_{\mathbf{l}}^*) \quad (46)$$

となっている。これを  $\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle$  ではさむわけであるから、展開の各項において、ペア生成演算子の数とペア消滅演算子の数が一致していない項はすべて寄与しないことがわかる。また、左から真空状態に作用するので右端がペア消滅演算子の項も寄与しない。つまり、寄与する項は

$$v_{\mathbf{k}}^* B_{\mathbf{k}} n'_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{l}}^* B_{\mathbf{l}} n'_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} B_{\mathbf{l}}^*, v_{\mathbf{k}}^* B_{\mathbf{k}} n'_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^* n'_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} B_{\mathbf{l}}^*, u_{\mathbf{k}}^* n'_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{l}}^* B_{\mathbf{l}} n'_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} B_{\mathbf{l}}^* \quad (47)$$

の三つである。ここで、ペア粒子数演算子  $n'_k$  とペア消滅演算子  $B_1$  には反交換関係  $\{n'_k, B_1\} = 2B_k\delta_{k1}$  があることを考慮すれば

$$\langle N^2 \rangle = 4 \sum_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2) \quad (48)$$

となる。以上から、

$$\langle (N - \bar{N})^2 \rangle = 4 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}}^2 \quad (49)$$

となる。占有率の変化が急激に起こっているのは  $kT_C$  という幅においてであり、全体のエネルギー領域に対する比を考える (電子対が一つのときの類推から推論はできるが、この議論は具体的に占有率の  $k$  依存性がわかってからではないと現時点では正当性を確かめることは難しい)。そのとき分散は、

$$\langle (N - \bar{N})^2 \rangle \sim (T_c/T_F)\bar{N} \quad (50)$$

程度であろう。また、平均粒子数も分散も体積に比例する。したがって、

$$\delta N_{\text{rms}} = \langle (N - \bar{N})^2 \rangle^{1/2} \approx (T_c/T_F)^{1/2} \bar{N}^{1/2} \approx 10^9 \quad (51)$$

であり、平均粒子数に対する不確かさの比は

$$\frac{\delta N_{\text{rms}}}{\bar{N}} \approx \frac{(T_c/T_F)^{1/2}}{\bar{N}^{1/2}} \approx 10^{-13} \quad (52)$$

となる。つまり、 $N \rightarrow \infty$  とみなせるような典型的な多体系であれば、粒子数のゆらぎはゼロとみなせる。

P. W. Anderson は、BCS 基底状態における  $N$  粒子部分を抜き出す方法を提案した。巨視的な試料においては、たいいていの場合粒子数の保存則を厳密にみたさなくてもよくなるが、知っておくのは何かと役に立つと思われる。まず、 $|\psi_G\rangle$  は

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}| + |v_{\mathbf{k}}| e^{i\varphi} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (53)$$

のように任意の位相因子  $e^{i\varphi}$  をつけて表現することができる。この積を展開することを考える。展開したときの各項は非常に多いが、上式は式 (36) のように展開できるので、 $|\psi_N\rangle$  によってグループ分けできる。このとき、ある  $|\psi_N\rangle$  に属するグループには共通の因子  $e^{iN\varphi/2}$  が掛けられている。したがって、 $|\psi_G\rangle$  に  $e^{-iN\varphi/2}$  を掛け  $\varphi$  を  $2\pi$  まで積分すると、ある  $|\psi_N\rangle$  を取り出すことができる。つまり、

$$|\psi_N\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN\varphi/2} \prod_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}| + |v_{\mathbf{k}}| e^{i\varphi} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\psi_0\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iN\varphi/2} |\psi_\varphi\rangle \quad (54)$$

である。 $\varphi$  を全範囲で積分することで、つまり、 $\varphi$  を完全に不確定にすることで、粒子数  $N$  を正確に確定することができる。一方で、式 (53) のように  $\varphi$  をある値に確定させると、粒子数のゆらぎは  $\delta N \approx 10^9$  になる。これらの結果は、粒子数と位相に関する不確定性関係

$$\Delta N \Delta \varphi \gtrsim 1 \quad (55)$$

があることを示す。この影響は粒子が少なく、過剰のクーロンエネルギーにより  $\Delta N$  が小さくなるときには決定的に効いてくる。

式 (55) は、電磁放射において役に立つ類例が存在している。確定した位相と大きさを持つ準古典的な電場  $E$  を存在させるには、レーザーのように十分な量の光子を用意しなければならない。このときの光子数は不確定で、さまざまな光子数である状態の重ね合わせによって電場は表現される。