

超伝導の基礎に関するノート

山影 相

2013年3月9日

概要

BCS 理論などに関する自分用ノート。

目次

1	平均場理論	2
1.1	平均場ハミルトニアンを導入	2
1.2	電子正孔対称性	3
1.3	エネルギースペクトル	3
1.4	ギャップ方程式	4
2	熱力学	5
3	回転対称性	6
4	摂動論	7
5	外場に対する応答	10
5.1	スピン帯磁率	10
6	アンダーソン・ヒッグス機構	15
7	渦	17

1 平均場理論

1.1 平均場ハミルトニアンを導入

二体相互作用をもつフェルミ粒子系を考える．ハミルトニアンは以下の通り．

$$H = -\mu c_i^\dagger c_i + c_i^\dagger t_{ij} c_j + \frac{1}{2} c_i^\dagger c_j^\dagger V_{ijkl} c_k c_l \quad (1)$$

添え字は運動量，スピン，軌道などの自由度を表す．添え字はダミーであり，またフェルミオンは反交換するから

$$V_{ijkl} = -V_{jikl} = -V_{ijlk} = V_{jilk} \quad (2)$$

を満たす．さらに，ハミルトニアンのエルミート性から

$$t_{ij} = t_{ji}^*, \quad V_{ijkl} = V_{lkji}^* \quad (3)$$

という関係式を満たさなければならない．ハミルトニアン (1) は $V \neq 0$ では特別な場合を除いて厳密解を求めることは出来ない．簡便な近似法は平均場理論である．すなわち，二体相互作用を一体の場として近似的に置き換える．どのような平均場を導入するかは目的に依存する．超伝導状態は以下のような平均場理論で扱えることがバーディーン・クーパー・シュリーファーによって示された：

$$H_{\text{mf}} = -\mu c_i^\dagger c_i + c_i^\dagger t_{ij} c_j + \frac{1}{2} \langle c_i^\dagger c_j^\dagger \rangle V_{ijkl} c_k c_l + \frac{1}{2} c_i^\dagger c_j^\dagger V_{ijkl} \langle c_k c_l \rangle - \frac{1}{2} \langle c_i^\dagger c_j^\dagger \rangle V_{ijkl} \langle c_k c_l \rangle \quad (4)$$

熱平均 $\langle \dots \rangle$ には H_{mf} を用いる． cc や $c^\dagger c^\dagger$ といった粒子数を保存しない項が現れてしまうが，上式は二次形式であり，解を求めることができる．こうした粒子数を保存しない（ゲージ対称性を破る）量 $\Delta_{ij} = V_{ijkl} \langle c_k c_l \rangle$ が超伝導状態の秩序変数なのである．フェルミ粒子の反交換性 $c_i c_j = -c_j c_i$ および式 (2) から Δ は反対称性をもつ．すなわち， $\Delta_{ij} = -\Delta_{ji}$ を満たすことに注意．

H_{mf} が二次形式であることを陽に示すために南部表示 $c = (c, c^\dagger)^T$ を導入すると

$$H_{\text{mf}} = \frac{1}{2} c^\dagger \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta^\dagger & -\epsilon^* \end{pmatrix} c - \frac{1}{4} \langle c_i^\dagger c_j^\dagger \rangle \Delta_{ij} - \frac{1}{4} \Delta_{ij}^\dagger \langle c_i c_j \rangle + \frac{1}{2} \text{Tr} \epsilon \quad (5)$$

とシンボリックに書ける．ここで $\epsilon_{ij} = t_{ij} - \mu \delta_{ij}$ であり，また関係式 (3) を用いている．

1.2 電子正孔対称性

上式の行列を対角化すれば問題は解けたことになる．この行列の固有値は正と負が常に対になって現れることを以下に述べる．行列 A の反ユニタリー変換 $A \rightarrow \mathcal{C}AC^{-1}$ ，

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{K} \quad (6)$$

を考える． \mathcal{K} は複素共役をとることを意味する． Δ の反対称性に注意すると，この変換によって

$$\begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta^\dagger & -\epsilon^* \end{pmatrix} \rightarrow - \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta^\dagger & -\epsilon^* \end{pmatrix} \quad (7)$$

というように負符号が付く．すなわち，正の固有値に対して，絶対値が同じである負の固有値が必ず存在する．この対称性を電子正孔（荷電共役）対称性と呼ぶ．

1.3 エネルギースペクトル

H_{mf} を対角化してエネルギースペクトルを得れば問題が解けたことになる．それには

$$\begin{pmatrix} c \\ c^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ v^* & u^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma \\ \gamma^\dagger \end{pmatrix} \quad (8)$$

というユニタリー変換をする．これは

$$c_i = u_{i\alpha} \gamma_\alpha + v_{i\alpha} \gamma_\alpha^\dagger \quad (9)$$

$$c_i^\dagger = u_{i\alpha}^* \gamma_\alpha^\dagger + v_{i\alpha}^* \gamma_\alpha \quad (10)$$

という粒子と正孔を混ぜる特異な変換になっており，ボゴリューボフ変換と呼ばれる．ユニタリー性から以下が成り立つ．

$$uu^\dagger + vv^\dagger = 1, \quad uv^T + vu^T = 0 \quad (11)$$

また， γ がフェルミ粒子の反交換関係 $\{\gamma_\alpha, \gamma_\beta\} = 0$ ， $\{\gamma_\alpha, \gamma_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}$ に従うとし，ユニタリー性 (11) を援用すると c のフェルミ統計性を再現する．すなわち， γ はフェルミ粒子と考えて良い．

電子正孔対称性から行列の固有値は $\pm E_\alpha$ の組として現れる．正の固有値 $+E_\alpha$ に対応する固有ベクトルを $(\dots, u_{i\alpha}, \dots, v_{i\alpha}^*, \dots)^T$ とすると

$$H = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{\dagger} \gamma_{\alpha} + H_c \quad (12)$$

$$H_c = \frac{1}{2} \text{Tr}(\epsilon - E) - \frac{1}{4} \langle c_i^{\dagger} c_j^{\dagger} \rangle \Delta_{ij} - \frac{1}{4} \Delta_{ij}^{\dagger} \langle c_i c_j \rangle \quad (13)$$

とエネルギースペクトルが求められる．対角化される条件を以下に記しておく．

$$u^{\dagger} \epsilon u + v^T \Delta^{\dagger} u + u^{\dagger} \Delta v^* - v^T \epsilon^* v^* = E \quad (14)$$

$$u^{\dagger} \epsilon v + v^T \Delta^{\dagger} v + u^{\dagger} \Delta u^* - v^T \epsilon^* u^* = 0 \quad (15)$$

さて，元々のフェルミ粒子 c の平均数 $\sum_i \langle c_i^{\dagger} c_i \rangle$ は化学ポテンシャル μ によって決まるが，新しいフェルミ粒子 γ は基底状態からの励起を表す粒子（素励起）であり，その粒子数を指定する理由はなく（ γ 粒子の化学ポテンシャルは零），常に変動する．つまり，今考えている系の基底状態は γ の真空 ($\gamma_{\alpha}|0\rangle = 0, \forall \alpha$) として与えられ，そのエネルギー H_c は凝集エネルギーと呼ばれる．

γ は化学ポテンシャル零のフェルミ粒子であるから，有限温度における分布は

$$\langle \gamma_{\alpha}^{\dagger} \gamma_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} f(E_{\alpha}), \quad f(E) = \frac{1}{e^{E/T} - 1} \quad (16)$$

と与えられる．

ここで自由粒子系 $\Delta = 0$ がどのように再現されるか見ておく． H_{mf} は

$$H_{mf} = \frac{1}{2} c^{\dagger} \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & -\epsilon^* \end{pmatrix} c + \frac{1}{2} \text{Tr} \epsilon \quad (17)$$

となる．行列 ϵ の固有値を ξ_{α} とすると $E_{\alpha} = |\xi_{\alpha}|$ である．すなわち，フェルミ準位より上では $E_{\alpha} = +\xi_{\alpha}$ ，固有ベクトルは $(\dots, u_{i\alpha}, \dots, 0, \dots, v_{i\alpha}^* = 0, \dots, 0)$ ， $\gamma_{\alpha} = u_{\alpha i}^{-1} c_i$ ，フェルミ準位より下では $E_{\alpha} = -\xi_{\alpha}$ ，固有ベクトルは $(0, \dots, u_{i\alpha} = 0, \dots, 0, \dots, v_{i\alpha}^*, \dots)$ ， $\gamma_{\alpha} = v_{\alpha i}^{*-1} c_i^{\dagger}$ ．基底状態 $|0\rangle$ は $\gamma_{\alpha}|0\rangle$ を満たすから，これはフェルミ準位以下の状態が全て占められ，フェルミ準位以上の状態は空であるフェルミの海を表している．

1.4 ギャップ方程式

これまでは Δ ありきで話を進めてきたが， Δ は H_{mf} の範囲で自己無撞着に決まる． Δ の定義と式 (10) から

$$\Delta_{ij} = V_{ijkl} \langle c_k c_l \rangle = V_{ijkl} [u_{k\alpha} v_{l\alpha} (1 - f(E_{\alpha})) + v_{k\alpha} u_{l\alpha} f(E_{\alpha})] \quad (18)$$

である．反対称性 (2) から

$$\Delta_{ij} = V_{ijkl} u_{k\alpha} v_{l\alpha} \tanh \frac{E_\alpha}{2T} \quad (19)$$

とも表現できる．右辺の u, v は Δ の関数として決まるから，上式は Δ を自己無撞着に決定する方程式になっている．これをギャップ方程式と呼ぶ．

2 熱力学

自由エネルギーが分かれば比熱や臨界磁場といった熱力学量を求めることができる．まず，ユニタリー性 (11) から，凝集エネルギーが以下のように表せる．

$$H_c = \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\epsilon - E + \frac{u^\dagger \Delta v^* + u^T \Delta^\dagger v}{2} \tanh \frac{E}{2T} \right) \quad (20)$$

超伝導状態における自由エネルギー F は

$$F = -T \text{Tr} \ln \left(1 + e^{-E/T} \right) + H_c \quad (21)$$

エントロピーは

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\text{Tr} [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] - \text{Tr} \left[f(E) \frac{\partial E}{\partial T} \right] - \frac{\partial H_c}{\partial T} \quad (22)$$

内部エネルギーは

$$U = \sum_{\alpha} E_{\alpha} f(E_{\alpha}) + H_c \quad (23)$$

比熱は

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= \text{Tr} \left[\left(\frac{E^2}{4T^2} - \frac{E}{4T} \frac{\partial E}{\partial T} \right) \text{sech}^2 \frac{E}{2T} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial T} \tanh \frac{E}{2T} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left(u^\dagger \Delta v^* \tanh \frac{E}{2T} \right) \right] \end{aligned} \quad (24)$$

ここで，

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 2 \text{Re} \text{Tr} \left(u^\dagger \frac{\partial \Delta}{\partial T} v^* \right) \quad (25)$$

3 回転対称性

対ポテンシャル $\Delta_{ij} = V_{ijkl}\langle c_k c_l \rangle$ の対称性について議論しておく．二体相互作用は一体の波動関数を $|i\rangle$ としたとき， $V_{ijkl} = \langle i|\langle j|H|k\rangle|l\rangle$ と表せる．したがって，一般のユニタリー変換 $c_i \rightarrow U_{ij}c_j$ に対して $|i\rangle = c_i^\dagger|0\rangle \rightarrow U_{ii}^*c_i^\dagger|0\rangle = U_{ii}^*|i'\rangle$ ， $V_{ijkl} \rightarrow U_{ii'}U_{jj'}V_{i'j'k'l'}U_{kk'}^*U_{ll'}^*$ と変換されることに注意すると $\Delta_{ij} \rightarrow U_{ii'}U_{jj'}\Delta_{i'j'}$ ，すなわち，

$$\Delta \rightarrow U\Delta U^T \quad (26)$$

と変換される．通常物理量は $O_{ij} = \langle c_i c_j^\dagger \rangle$ という形をしており， $O \rightarrow UOU^\dagger$ と変換される．このように，対ポテンシャルは変換のされ方が異なる．特に，(適当な位相変換をしても) $U \neq U^*$ にしかならない場合に注意が必要となり，その重要な例は回転操作である．以下ではスピン自由度のみ考えよう．回転は $R = e^{-is\cdot\theta/2}$ と表せる．ここで s はパウリ行列であり， θ は向きが回転軸，大きさが回転角となるベクトルである． $s_y s_i s_y = -s_i^T$ だから，

$$R^T = s_y R^\dagger s_y \quad (27)$$

である．つまり，

$$R\Delta R^T = R\Delta s_y R^\dagger s_y \quad (28)$$

ここで， $\Delta = d_\mu s_\mu i s_y$ として d を導入すると $R\Delta R^T = R d_\mu s_\mu R^\dagger i s_y$ となり， $d_\mu s_\mu$ は通常のスピンの回転操作を受ける．すなわち，

$$d_0 i s_y \rightarrow R d_0 R^\dagger i s_y = d_0 i s_y \quad (29)$$

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{s} i s_y \rightarrow R \mathbf{d} \cdot \mathbf{s} R^\dagger i s_y = \mathbf{d}' \cdot \mathbf{s}' i s_y \quad (30)$$

であり，前者はスカラー表現，後者はベクトル表現になっている．ゆえに， \mathbf{d} は \mathbf{d} ベクトルと呼ばれている．また， d_0 はスピン単重項， d_i はスピン三重項の成分ということになる．

この知見から，ハミルトニアン

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta^\dagger & -\epsilon^* \end{pmatrix} \quad (31)$$

をより対称性が見易い形に書き換えることができる． $U = \text{diag}(1, i s_y)$ というユニタリー行列によって $H \rightarrow U H U^\dagger$ と変換すると

$$H \rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon & d_\mu s_\mu \\ d_\mu^* s_\mu & -s_y \epsilon^* s_y \end{pmatrix} \quad (32)$$

とできる． d_μ で表示できるので，対称性が一目瞭然である．また， $s_y \epsilon^* s_y$ は ϵ の時間反転になっていることに注意．

4 摂動論

平均場近似とはいっても，ギャップ方程式は非線形連立方程式であり，これを厳密に解くのは困難である．そこで何らかの量に関する摂動論を考える．例えば，超伝導転移は二次相転移であるから転移点近傍では Δ は小さい．したがって Δ に関する摂動論が便利である．さらに多体効果に関する摂動論を考えて有効相互作用を導入しても良い．こういった摂動論を議論する際にはグリーン関数を用いるのが簡便である．

グリーン関数は通常が多体摂動論と同様に

$$G_{ij}(\tau) = -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger \rangle \quad (33)$$

と定義する．これを行列と見なして単に G と表記することもある． $c(\tau)$ の定義は $c(\tau) = e^{\tau H} c e^{-\tau H}$ および $c^\dagger(\tau) = e^{\tau H} c^\dagger e^{-\tau H}$ である*1．これに加えて超伝導状態では異常グリーン関数と呼ばれる以下の関数を導入する必要がある．

$$F_{ij}(\tau) = -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j \rangle \quad (34)$$

対ポテンシャルは $\Delta_{ij} = -V_{ijkl} F_{kl}$ と書ける．以下では $\tau = 0$ は $\tau = +0$ と見なし，特に引数を明示しない場合には $F = F(+0)$ とする． F は以下の反対称性を満たす．

$$F_{ij}(\tau) = -F_{ji}(-\tau) \quad (35)$$

また， τ を実数とすると $F_{ij}(\tau)$ の複素共役は

$$F_{ij}^*(\tau) = -\langle T_\tau c_j^\dagger(\tau) c_i^\dagger \rangle \quad (36)$$

となることに注意．

運動方程式から G と F の関係を見出すことができる．

$$-\partial_\tau c_i = [c_i, H] = t_{ij} c_j + V_{ijkl} c_j^\dagger c_k c_l \quad (37)$$

から，

$$-\partial_\tau G_{ij}(\tau) = \delta_{ij} \delta(\tau) + t_{ik} G_{kj}(\tau) - V_{iklm} \langle T_\tau c_k^\dagger(\tau) c_l(\tau) c_m(\tau) c_j^\dagger \rangle \quad (38)$$

$$-\partial_\tau F_{ij}(\tau) = t_{ik} F_{kj}(\tau) - V_{iklm} \langle T_\tau c_k^\dagger(\tau) c_l(\tau) c_m(\tau) c_j \rangle \quad (39)$$

*1 一般に，ここで定義される $c(\tau)$ と $c^\dagger(\tau)$ はエルミート共役な関係ではない．

を得る．右辺に現れた二体のグリーン関数を一体グリーン関数の積に切断する近似は平均場理論と等価である．ここでは， Δ に関するものだけ残して，

$$-\partial_\tau G(\tau) = \delta(\tau) + tG(\tau) + \Delta F^\dagger(\tau) \quad (40)$$

$$-\partial_\tau F(\tau) = tF(\tau) - \Delta G^*(-\tau) \quad (41)$$

である． G, F の反対称性などに注意すると，上の方程式は以下の行列形式にまとめられる．

$$\begin{pmatrix} G(\tau) & F(\tau) \\ F^\dagger(\tau) & -G^*(-\tau) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial_\tau - t & -\Delta \\ -\Delta^\dagger & -\partial_\tau + t^* \end{pmatrix}^{-1} \delta(\tau) \quad (42)$$

∂_τ^{-1} の意味は振動数表示すると明らかである．すなわち，

$$G(\tau) = T \sum_n e^{-i\epsilon_n \tau} G(i\epsilon_n) \quad (43)$$

$$F(\tau) = T \sum_n e^{-i\epsilon_n \tau} F(i\epsilon_n) \quad (44)$$

と展開すると，

$$\begin{pmatrix} G(i\epsilon_n) & F(i\epsilon_n) \\ F^\dagger(-i\epsilon_n) & -G^*(i\epsilon_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\epsilon_n - t & -\Delta \\ -\Delta^\dagger & i\epsilon_n + t^* \end{pmatrix}^{-1} \quad (45)$$

と表せる． F^\dagger の引数だけが $-i\epsilon_n$ となっていることに注意．

以下で，転移点近傍，すなわち Δ の最低次だけ考慮したギャップ方程式を導く．零次のグリーン関数行列を

$$\hat{g}(i\epsilon_n) = \begin{pmatrix} i\epsilon_n - t & 0 \\ 0 & i\epsilon_n + t^* \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} (i\epsilon_n - t)^{-1} & 0 \\ 0 & (i\epsilon_n + t^*)^{-1} \end{pmatrix} \quad (46)$$

$$= \begin{pmatrix} g(i\epsilon_n) & 0 \\ 0 & -g^*(i\epsilon_n) \end{pmatrix} \quad (47)$$

とおくと， Δ に関して

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{\Delta} \hat{g} + \dots = \begin{pmatrix} g & -g \Delta g^* \\ -g^* \Delta^\dagger g & -g^* \end{pmatrix} + \dots \quad (48)$$

と展開できる．つまり，線形化されたギャップ方程式が

$$\Delta_{ij} = V_{ijkl} T \sum_n g_{kp}(i\epsilon_n) g_{ql}^*(i\epsilon_n) \Delta_{pq} \quad (49)$$

と与えられる．松原和は以下のようにして実行できる．まず，常伝導状態のハミルトニアンを対角化しておく．この行列を U とする．すなわち，

$$(U^\dagger tU)_{\alpha\beta} = \xi_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (50)$$

として，グリーン関数は

$$g_{ij}(i\epsilon_n) = \frac{U_{i\alpha}^\dagger U_{\alpha j}}{i\epsilon_n - \xi_\alpha} \quad (51)$$

と表せる．ゆえに，

$$\begin{aligned} T \sum_n g_{kp}(i\epsilon_n) g_{ql}^*(i\epsilon_n) &= U_{k\alpha}^\dagger U_{\alpha p} U_{l\beta}^\dagger U_{\beta q} T \sum_n \frac{1}{i\epsilon_n - \xi_\alpha} \frac{1}{-i\epsilon_n - \xi_\beta} \\ &= U_{k\alpha}^\dagger U_{\alpha p} U_{l\beta}^\dagger U_{\beta q} \frac{1}{2} \frac{1}{\xi_\alpha + \xi_\beta} \left(\tanh \frac{\xi_\alpha}{2T} + \tanh \frac{\xi_\beta}{2T} \right) \end{aligned} \quad (52)$$

と和が与えられる．線形化されたギャップ方程式は常伝導状態のハミルトニアンを対角化する表示（バンド表示）で簡単になる．

$$\Delta_{\alpha\beta} = \frac{V_{\alpha\beta\gamma\delta}}{\xi_\alpha + \xi_\beta} \tanh \frac{\xi_\gamma}{2T} \Delta_{\gamma\delta} \quad (53)$$

ここで，

$$\Delta_{\alpha\beta} = U_{\alpha i} U_{\beta j} \Delta_{ij} \quad (54)$$

$$V_{\alpha\beta\gamma\delta} = U_{\alpha i} U_{\beta j} V_{ijkl} U_{k\gamma}^\dagger U_{l\delta}^\dagger \quad (55)$$

これは以下の固有値問題と同じである．

$$\Delta_a = A_{ab} \Delta_b \quad (56)$$

ここで， $a = (\alpha, \beta)$, $b = (\gamma, \delta)$ とまとめて書いている．行列 A は元々のハミルトニアンの対称性をもつから，線形化されたギャップ方程式の解は系の対称群の既約表現に分解される．ただし，転移温度以下では Δ に関して非線形な方程式になるから，一般には異なる既約表現が混ざりうる．

5 外場に対する応答

5.1 スピン帯磁率

スピン 1/2 演算子 $\hat{s}/2$ は南部表示においては

$$\frac{\hat{s}}{2} = \sum_{iss'} c_{is}^\dagger \frac{\mathbf{s}_{ss'}}{2} c_{is'} = \frac{1}{2} \sum_{iss'} c_{is}^\dagger \frac{\mathbf{s}_{ss'}}{2} c_{is'} - \frac{1}{2} \sum_{iss'} c_{is} \frac{\mathbf{s}_{ss'}^T}{2} c_{is'}^\dagger \quad (57)$$

すなわち,

$$\hat{s} \rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{s} & 0 \\ 0 & -\mathbf{s}^T \end{pmatrix} \quad (58)$$

と表現される。 s はスピンの自由度を表し, i はそれ以外の自由度を表す。 $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ はパウリ行列。スピンがもつ磁化は $M = -g\mu_B \mathbf{s}/2$ である。ここで g は g 因子, $\mu_B = eh/(2m_e c)$ はボーア磁子^{*2}, m_e は電子質量, $e > 0$ は電荷素量。

5.1.1 帯磁率の公式

磁場 B 中での磁化 M のエネルギーは $H_Z = -M \cdot B$ である。久保公式から, 動的帯磁率は

$$\chi_{\mu\nu}(\omega) = i \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) \langle [M_\mu(t), M_\nu] \rangle \quad (59)$$

と求められる。ここで $M_\mu(t) = e^{iHt} M_\mu e^{-iHt}$ 。これは, 対応する松原グリーン関数

$$Q_{\mu\nu}(i\nu_n) = \int_0^{1/T} d\tau e^{i\nu_n \tau} \langle T_\tau M_\mu(-i\tau) M_\nu \rangle \quad (60)$$

を $\chi(\omega) = Q(\omega + i0)$ と解析接続して求められる。

平均場近似は一体問題であるから, Q の計算は以下のようにできる。

$$Q_{\mu\nu}(i\nu_n) = -\frac{g^2 \mu_B^2}{4} \sum_{\alpha\beta} \frac{f(E_\alpha) - f(E_\beta)}{i\nu_n + E_\alpha - E_\beta} \langle \alpha | s_\mu | \beta \rangle \langle \beta | s_\nu | \alpha \rangle \quad (61)$$

ここで $H_{mf} |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$ である。

^{*2} $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{J/T} = 0.0579 \text{meV/T} \rightarrow 0.67 \text{K/T}$

5.1.2 パウリ常磁性

例として自由電子系の静的帯磁率 $\chi_P = \chi_{\mu\mu}(0)$ を考える．ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^\dagger c_{\mathbf{k}s} \quad (62)$$

と与えられる．したがって，

$$\chi_P = -\frac{g^2 \mu_B^2}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'s s'} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + i0} \langle \mathbf{k}s | s_\mu | \mathbf{k}'s' \rangle \langle \mathbf{k}'s' | s_\mu | \mathbf{k}s \rangle \quad (63)$$

となるが， $\langle \mathbf{k}s | s_\mu | \mathbf{k}'s' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle s | s_\mu | s' \rangle$ および $s_\mu^2 = 1$ に注意すると，

$$\chi_P = -\frac{g^2 \mu_B^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \lim_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + i0} = \frac{g^2 \mu_B^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \quad (64)$$

となる．さらに $T \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\chi_P = \frac{g^2 \mu_B^2 D_0}{2} \quad (65)$$

である．ここで D_0 はフェルミ準位での状態密度．なお，金属における常磁性はパウリ常磁性と呼ばれる．

5.1.3 フルギャップ超伝導体の帯磁率

次に s 波超伝導体の帯磁率について，特に転移温度以下の温度依存性を調べる．具体的にフルギャップのスピン重項を考える．基底は $c = (c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}\downarrow}, -c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger)^\top$ を選ぶと便利である．この基底で，BdG ハミルトニアンは

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & \Delta \\ \Delta & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (66)$$

と書ける．ただし，スピン軌道相互作用は考えない．また，スピンは簡単に $s\tau_0$ と表せる．ハミルトニアンがスピンに依存しないので，帯磁率は等方的である．

さて，前節の公式から，帯磁率は

$$\chi = -\frac{g^2 \mu_B^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} = \frac{g^2 \mu_B^2}{4T} \int_0^\infty dE D(E) \operatorname{sech}^2 \frac{E}{2T} \quad (67)$$

となる．ここで $f(E) = (e^{E/T} + 1)^{-1}$ は準粒子の分布関数であり， $D(E)$ は準粒子の状態密度．積分領域が正の領域に限定できるのは電子正孔対称性の帰結である．フルギャッ

超伝導では $D(0) = 0$ だから、絶対零度での帯磁率は零となる。また、極低温 $T \ll T_c$ では積分において $T \ll E$ として良いから、

$$\chi \sim \frac{g^2 \mu_B^2}{T} \int_0^\infty dE D(E) e^{-E/T} \sim g^2 \mu_B^2 \frac{e^{-\Delta/T}}{T} \quad (68)$$

と評価され、低温では帯磁率は指数的に減衰することが分かる。

5.1.4 ノードをもつ超伝導体の帯磁率

上の議論から明らかなように、準粒子の状態密度が帯磁率の温度依存性を決める。そこで、以下では超伝導ギャップにノードがある場合を考えよう。ポイントノードのまわりのエネルギーが $E(k) \propto k$, $k = \sqrt{\sum_{i=1}^d k_i^2}$ とすると、その状態密度は

$$D(E) \propto E^{d-1} \quad (69)$$

である。ここで d は空間次元。また、ラインノードの周りのエネルギーが $E(k) \propto k_{\parallel}$, $k_{\parallel} = \sqrt{\sum_{i=1}^{d-1} k_i^2}$ とすると、対応する状態密度は

$$D(E) \propto E^{d-2} \quad (70)$$

である。一般に、ノードがあると状態密度は代数的である。ノードの次元を d_n とすると、 $D(E) \propto E^{d-d_n-1}$ と書ける。したがって帯磁率は低温で^{*3}

$$\chi \propto - \int_0^\infty dE D(E) \frac{\partial f}{\partial E} \propto T^{d-d_n-1} \quad (72)$$

と代数的に減衰する。

5.1.5 ナイトシフトとスピン - 格子緩和

帯磁率を測定する有用な方法の一つとして NMR を挙げることができる。系を構成する原子の核は（同位体も含めて）それ自身がスピンをもっていることがある。磁場中の磁気モーメントは歳差運動をするが、その振動数（ラーモア振動数）は磁場に比例する。したがって、外場だけでなく、物質中の内部磁場があるとその分だけ振動数がずれる。これ

^{*3} 以下の関係式を用いる。

$$\int_0^\infty dE \frac{E^\alpha}{e^{E/T} + 1} = \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \int_0^\infty dE E^\alpha e^{-(n+1)E/T} = \alpha! T^{\alpha+1} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{(n+1)^{\alpha+1}} \quad (71)$$

右辺の無限級数はゼータ関数で表すこともできるが、数係数はここでは重要ではない。

がナイトシフトである．内部磁場の大きさは磁気モーメント $M_i = \chi_i H_i$ に比例すると近似すると，ナイトシフトの測定は電子系の帯磁率を測定することに対応する．

また，核磁気の緩和も有用な情報を与える．電磁波の照射により励起された核スピンの z 成分 (z 軸は磁場の方向) が電子系のスピンの相互作用により熱平衡値へ緩和することを縦緩和，あるいは，スピン - 格子緩和と呼び，その緩和時間を T_1 と表す．これが動的帯磁率と結びつけられることを以下に述べる．核スピン S と電子系のスピン s の相互作用を $H_{\text{HF}} = \gamma S \cdot s$ とする^{*4}．一般には双極子・双極子相互作用や異方的な相互作用があり得るが，ここでは簡単な等方的な場合のみ議論する．また，核スピンの大きさは $1/2$ の場合のみに着目する．磁場の大きさを B (方向は z 軸) とすると，孤立した核スピン I のエネルギーは $H_N = -g_N \mu_N I_z B$ である．ここで $\mu_N = e\hbar/(2m_N)$ ．光の照射により核スピンが励起状態 ($I_z = -1/2$) にあるとする．これが超微細相互作用 H_{HF} により基底状態 $I_z = 1/2$ に緩和する．その時間 T_1 は，フェルミの黄金則から

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\gamma^2}{4} \sum_{\alpha\beta} \rho_\alpha |\langle -1/2, \alpha | S_{-s_+} | 1/2, \beta \rangle|^2 \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) \quad (75)$$

と与えられる．ここで $|I_z, \alpha\rangle$ は核スピンの z 成分が I_z であり， α はエネルギーが ϵ_α である電子系の状態を示す指標である．遷移の初期状態において，電子系は熱平衡に達しているはずなので熱平均がとられている (ρ_α は電子系の分布関数)．また，電子系の終状態 β は様々なものが考えられるから，これについても和がとられている． $\omega = g_N \mu_N B$ は核スピンの励起エネルギーである．デルタ関数は $\delta(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}$ と表現されるから

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\pi\gamma^2}{2\hbar} \sum_{\alpha\beta} \rho_\alpha \langle \alpha | s_+ | \beta \rangle \langle \beta | s_- | \alpha \rangle \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) \\ &= \frac{\gamma^2}{4\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle s_+(t) s_- \rangle \end{aligned} \quad (76)$$

^{*4} ここでの s は原点 (核スピンの位置) における電子スピン (の 2 倍) であり，

$$s = V \psi^\dagger(\mathbf{0}) s \psi(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^\dagger s c_{\mathbf{k}'} \quad (73)$$

とする．一方，全スピンは

$$s = \int d^D x \psi^\dagger(\mathbf{x}) s \psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger s c_{\mathbf{k}} \quad (74)$$

である．

と整理できる．ここで $s_+(t) = e^{iHt}s_+e^{-iHt}$ ． H_{HF} に関する摂動論であったので，途中の計算では核スピン系と電子系の平均の計算は独立にしてよいことに注意．一方，動的帯磁率の虚部は

$$\begin{aligned}\text{Im } \chi_{+-}(\omega) &= \pi \frac{g^2 \mu_{\text{B}}^2}{4} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^{-\epsilon_\alpha/T} - e^{-\epsilon_\beta/T}}{Z} \langle \alpha | s_+ | \beta \rangle \langle \beta | s_- | \alpha \rangle \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta) \\ &= \pi \frac{g^2 \mu_{\text{B}}^2}{4} (1 - e^{-\omega/T}) \sum_{\alpha\beta} \frac{e^{-\epsilon_\alpha/T}}{Z} \langle \alpha | s_+ | \beta \rangle \langle \beta | s_- | \alpha \rangle \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta)\end{aligned}\quad (77)$$

であったから，両者は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2}{\hbar g^2 \mu_{\text{B}}^2} [n(\omega) + 1] \text{Im } \chi_{+-}(\omega)\quad (78)$$

と結ばれる．ここで $n(\omega) = (e^{\omega/T} - 1)^{-1}$ はボーズ分布関数．この結果は，複素感受率の虚部は緩和を表すという揺動散逸定理の一つの例である．

コリン八則

ここで，金属の T_1 を求める．NMR における磁場の強さは電子系の特性エネルギーであるフェルミエネルギーに比べて十分に小さいから，

$$\frac{1}{T_1} \propto \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{T}{\omega} \text{Im } \chi_{+-}(\omega)\quad (79)$$

で良い．

動的帯磁率は

$$\begin{aligned}\text{Im } \chi_{+-}(\omega) &= \frac{\pi g^2 \mu_{\text{B}}^2}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}'})] \delta(\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \\ &= \frac{\pi g^2 \mu_{\text{B}}^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} [f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega)] D(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega) \\ &\sim \frac{\pi g^2 \mu_{\text{B}}^2}{2} \omega \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) D^2(\epsilon)\end{aligned}\quad (80)$$

と評価される．さらに $T \ll \epsilon_{\text{F}}$ では

$$\text{Im } \chi_{+-}(\omega) \sim \frac{\pi g^2 \mu_{\text{B}}^2}{2} \omega D^2(\epsilon_{\text{F}})\quad (81)$$

と近似して良い．したがって核磁気緩和率は

$$\frac{1}{T_1 T} = \pi \gamma^2 D^2(\epsilon_{\text{F}})\quad (82)$$

となる．すなわち，フェルミ面の状態密度に比例し， $T_1 T$ は温度に依存しない．この振る舞いをコリンハ (Korringa) 則と呼ぶ．

6 アンダーソン・ヒッグス機構

超伝導状態においては，電気抵抗が零になるとともに完全反磁性状態になる．これをマイスナー効果と呼ぶが，これは電磁波である光子が超伝導体内で質量を獲得したことによって発現する現象である．この現象はアンダーソン・ヒッグス機構と呼ばれている．2008年にノーベル物理学賞を受賞した南部陽一郎の「対称性の自発的破れ」もこの超伝導におけるゲージ対称性の自発的破れとそれによる光子の質量獲得に着想を得ている．ここでは最も簡単に，超伝導の現象論によってアンダーソン・ヒッグス機構を理解する．

超伝導の秩序変数 Δ に対する現象論 (ギンツブルグ・ランダウ理論) を作る．現象論においては秩序変数の微視的表現は必要ではない．また，超伝導という情報は秩序変数が実数ではなく複素数であるということだけで取り込めていることが (結果を見ると) 知られている．まず，電磁場がないときのラグランジアン密度は臨界点近傍で

$$\mathcal{L} = \Delta^* i \partial_t \Delta - \frac{1}{2\tilde{m}} \nabla \Delta^* \cdot \nabla \Delta + b |\Delta|^2 + c |\Delta|^4 \quad (83)$$

の形で与えられる． b, c, \tilde{m} は現象論では任意のパラメーターである．ただし，微視的な理論からは \tilde{m} はクーパー対の質量 (電子質量の2倍) と決まる．大域的なゲージ変換 $\Delta \rightarrow e^{i\alpha} \Delta$ に対してラグランジアンは不変である．すなわち，超伝導は位相の自由度をもつ．右辺第二項目の形は回転対称性から決まる．また，臨界点近傍では Δ に関する高次の項は重要ではなく，上式に書いた次数までで十分である．

ここで電磁場を導入する．その指導原理はゲージ原理である．つまり，クーロンポテンシャル ϕ とベクトルポテンシャル A のゲージ変換

$$\phi \rightarrow \phi' = \phi + \partial_t \chi \quad (84)$$

$$A \rightarrow A' = A + \nabla \chi \quad (85)$$

と秩序変数のゲージ変換

$$\Delta \rightarrow e^{i\tilde{e}\chi} \Delta \quad (86)$$

に対して理論が不変であるためには微分を共変微分

$$\nabla \rightarrow D = \nabla - i\tilde{e}A \quad (87)$$

$$\partial_t \rightarrow D_t = \partial_t - i\tilde{e}\phi \quad (88)$$

に置き換えればよい．すなわち，

$$\mathcal{L} = \Delta^* i D_t \Delta + \mathbf{D} \Delta^* \cdot \mathbf{D} \Delta + b |\Delta|^2 + c |\Delta|^4 + \mathcal{L}_{\text{em}} \quad (89)$$

が電磁場中の現象論である．ここで $\mathcal{L}_{\text{em}} = (E^2 - B^2)/2$ は電磁場のラグランジアン密度． E と B はそれぞれ電場と磁場．

さて，秩序変数を $\Delta = |\Delta| e^{i\theta}$ と分ける．さらに $|\Delta|$ は時空依存性がないと簡単化すると

$$\mathcal{L} \rightarrow \tilde{e} |\Delta|^2 \left(\phi - \frac{\partial_t \theta}{\tilde{e}} \right) - \frac{\tilde{e}^2 |\Delta|^2}{2\tilde{m}} \left(\mathbf{A} - \frac{\nabla \theta}{\tilde{e}} \right)^2 + \mathcal{L}_{\text{em}} \quad (90)$$

と表せる．位相 θ は縦波成分 $\partial_t \theta$, $\nabla \theta$ しか現れていないので電磁場と位相の結合を見かけ上消去できる．次の量を考える．

$$\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} - \frac{\nabla \theta}{\tilde{e}} \quad (91)$$

$$\tilde{\phi} = \phi - \frac{\partial_t \theta}{\tilde{e}} \quad (92)$$

これは θ/\tilde{e} という関数によるゲージ変換になっていることに注意．すると，ラグランジアン密度は

$$\mathcal{L} = \tilde{e} |\Delta|^2 \tilde{\phi} - \frac{\tilde{e}^2 |\Delta|^2}{2\tilde{m}} \tilde{\mathbf{A}}^2 + \mathcal{L}_{\text{em}} \quad (93)$$

という電磁場の理論に帰着される． $\tilde{\mathbf{A}}$ の運動方程式^{*5}はローレンツゲージ $\partial_\mu \tilde{A}^\mu = 0$ において

$$(\nabla^2 - \partial_t^2 - M^2) \tilde{\mathbf{A}} = 0 \quad (95)$$

となる．ここで $M = (\tilde{e}^2 |\Delta|^2 / (2\tilde{m}))^{1/2}$ は光子の質量と解釈される．なぜなら，上の運動方程式から分散関係が $\omega^2 = k^2 + M^2$ だからである．ここまでの導出から明らかなように，光子 A が位相 θ の縦波成分を“飲み込んだ”ために“重くなった”ことになる．

上で見た質量獲得(アンダーソン・ヒッグス機構)は，実はマイスナー効果と等価である．ここでは静的かつ一次元的な磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ を考えよう．(95) 式は $\partial_z^2 B_z = M^2 B_z$

*5 オイラー・ラグランジュ方程式

$$\left(\partial_\mu \frac{\partial}{\partial(\partial_\mu A^\nu)} + \frac{\partial}{\partial A^\nu} \right) \mathcal{L} = 0 \quad (94)$$

となり解は $z > 0$ で

$$B_z \propto e^{-Mz} \quad (96)$$

という減衰波 ($M^2 > 0$ なので) の形になる。すなわち，超伝導中では磁場は指数的に減衰してしまう。これがマイスナー効果である。明らかに，光子の質量 M が磁場の減衰を生じさせる。

7 渦

参考文献

- [1] 恒藤敏彦. 超伝導・超流動, 岩波講座 現代の物理学, 第 17 巻. 岩波書店, 1993. BCS 理論についてコンパクトにまとめてある。本ノートは基本的にこの本の流れに則っている。
- [2] 山崎智史. 修士論文「フラーレン化合物における磁性と超伝導の理論」 東北大学, 2011. 多軌道系の磁性と超伝導の理論.
- [3] 西川恭治, 森弘之. 統計物理学. 朝倉書店, 2000. 統計物理学というタイトルだが多体問題の本である。経路積分から摂動展開を導入し多体問題を議論している。相転移と臨界現象, 乱れの統計力学についても紹介している。