

講義ノート：超伝導の基礎

永井佑紀

November 21, 2023

Abstract

超伝導の基礎的事項について。London 方程式から BCS 理論まで。このノートでは全ての図は省略しています。図は実際の講義では描いていますので、そちらを参考にしてください。

1 超伝導とは

1911 年、Kamerlingh Onnes は、気体の液化と金属の低温での電気抵抗の振る舞いを調べている際に、水銀の電気抵抗が 4.19K で突然ゼロとなることを偶然発見しました。これが超伝導体の発見です。超伝導体の性質として重要なものは二つあります。

1. 電気抵抗がゼロ
2. 完全反磁性（マイスナー効果）

です。電気抵抗がゼロということが超伝導 (Superconductivity) という語源の由来です。完全反磁性は、超伝導体がただの電気抵抗ゼロの物質ではない、という意味で非常に重要です。マイスナー効果と呼ばれるこの効果は、超伝導体内では磁場が排除される、という効果です。重要なことは、マイスナー効果は電気抵抗ゼロであることから導出されるものではない、ということです。通常、超伝導現象は金属を冷やすことで生じます。超伝導と磁場の関係を調べる際には、

1. 冷やして超伝導にしてから磁場をかける
2. 磁場をかけてから冷やして超伝導にする

という 2 通りの方法が考えられます。そして、超伝導体に対する実験事実としては、どちらの場合においても超伝導体の内部には磁場がないことが知られています。一方、電気抵抗がゼロである理想的な導体（完全導体と呼ぶ）を考えた場合、1 の場合は磁場を排除するが、2 の場合は磁場が完全導体内に残るということを導くことができます。つまり、超伝導体はただの完全導体ではありません。以下では、London 兄弟が構築した London 理論を通じて、完全導体と超伝導体の違いについてみていきます。

2 London 理論

2.1 物質中の電子と完全導体

物質中の電子の動きについて考えます。古典的に考えると、ある一つの電子にかかる力は

$$\vec{F} = -e\vec{E} - m_e \frac{1}{\tau} \vec{v} \quad (1)$$

と書くことができます。ここで、 m_e は電子の質量と電荷、 τ は緩和時間と呼ばれるもので、第二項は電子の速度が上がれば上がるほど減速させるような力が働くと仮定しています。これは、空気中の雨の落

下に関する空気抵抗のようなもので、電子は物質中の何かにぶつかって速度が落ちるだろうと想定しています。もし完全導体であれば、電子は何にもぶつからないはずなので、 $1/\tau = 0$ とできて、この時、

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad (2)$$

となります。この時のニュートンの運動方程式 $\vec{F} = m\vec{a}$ は

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad (3)$$

と書けるので、電場があると加速し続けるという式になります。一方で、電流の定義は、 n を超伝導電子の数とすると

$$\vec{J} = -ne\vec{v} \quad (4)$$

なので、

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -\frac{ne^2}{m}\vec{E} \quad (5)$$

と書けます。しかし、物質中に定常電流が流れているような状態を考えるのであれば、左辺はゼロにならなければならない、その結果、

$$\vec{E} = 0 \quad (6)$$

となり、「完全導体中には電場は存在しない」という結論が得られます。電場が存在しない場合、マクスウェル方程式:

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (7)$$

から、

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

が得られます。つまり、「完全導体中では磁場は変化できない」という結論が得られます。この結論は超伝導体に対する実験事実とは異なります。超伝導体の場合は、「最初に磁場をかけて、それから冷やして超伝導体に変化させた場合、磁場は排除される」ことが実験事実として知られています。一方、完全導体では、「かかっている磁場は変化できない」ために、「最初に磁場をかけて冷やして完全導体にした場合、最初にかかっている磁場は残る」という結果になります。つまり、完全導体という性質だけでは、超伝導体におけるマイスナー効果は説明できない、ということがわかります。

2.2 London 理論

1935 年、London 兄弟はマイスナー効果を説明する理論を発表しました。以下にその概要を示します。基本方針としては、「マクスウェル方程式に何の仮定を追加すればマイスナー効果を説明できるか」ということです。まず、マクスウェル方程式:

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (9)$$

に対して、式 (5) を代入してみると、

$$\frac{m}{ne^2}\text{rot}\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (10)$$

となりますが、右辺を左辺に移すと、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{B} + \frac{mc}{ne^2} \text{rot} \vec{J} \right] = 0 \quad (11)$$

となります。この式から、

$$\vec{B} + \frac{mc}{ne^2} \text{rot} \vec{J} = \text{const.} \quad (12)$$

が得られます。この右辺は時間 t に依存しません。一方、座標 \vec{r} に依存してよいでしょう。そこで、右辺を $\mathcal{C}(\vec{r})$ と置くことにします。

さて、マクスウェル方程式：

$$\text{rot} \vec{B} = -\frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (13)$$

に対して、rot を取ると、

$$\text{rot} \text{rot} \vec{B} = -\frac{4\pi}{c} \text{rot} \vec{J} \quad (14)$$

となりますが、式 (12) を代入すると、

$$\text{rot} \text{rot} \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \left[-\frac{ne^2}{mc} \vec{B} + \frac{ne^2}{mc} \mathcal{C}(\vec{r}) \right] \quad (15)$$

となります。これは、

$$-\vec{\nabla}^2 \vec{B} = -\frac{4\pi ne^2}{mc^2} \vec{B} + \mathcal{C}'(\vec{r}) \quad (16)$$

という、磁場 \vec{B} に関する \vec{r} を変数とした微分方程式となるということです。しかし、 $\mathcal{C}'(\vec{r})$ は時間の積分をして出てきた積分定数なので、任意の値をとります。つまり、この微分方程式は解けません。

2.3 London 方程式

式 (16) は $\mathcal{C}'(\vec{r})$ の存在により解けません。そこで、 $\mathcal{C}'(\vec{r}) = 0$ と仮定してみます。その結果、

$$-\vec{\nabla}^2 \vec{B} = -\frac{4\pi ne^2}{mc^2} \vec{B} \quad (17)$$

という微分方程式が得られます。 $\lambda \equiv \sqrt{mc^2/(4\pi ne^2)}$ とすると、この微分方程式は

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (18)$$

というシンプルな形に書けます。これが London 方程式です。

2.4 London 方程式の物理的意味

London 方程式の物理的意味について考えます。磁場を

$$\vec{B} = (0, 0, B_z) \quad (19)$$

とし、 $x > 0$ に超伝導体が存在している場合を考えてみましょう。 y, z 方向には磁場は一様であると仮定すると、

$$\frac{d^2 B_z(x)}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} B_z(x) \quad (20)$$

という微分方程式が得られます。この方程式の解は

$$B_z(x) = B_z(0)e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (21)$$

となります。ここで、 $x = 0$ では磁場は外場 $B_z(0)$ に等しいという初期条件をおきました。この解は、超伝導体内では磁場が指数関数的に減少していることを意味しており、十分に深い超伝導体の内部では磁場がゼロであることを意味しています。つまり、マイスナー効果を記述しています。また、 $\vec{J} = (c/4\pi)\text{rot}\vec{B}$ を用いると、

$$J_y(x) = \frac{cB_z(0)}{4\pi\lambda}e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (22)$$

が得られます。つまり、電流は y 方向に流れています。そして、その電流は超伝導体の表面を流れています。

2.5 London 方程式で使った仮定

上の London 方程式を導出する際に使った仮定は「積分定数をゼロとおく」というものでした。つまり、

$$\vec{B} + \frac{mc}{ne^2}\text{rot}\vec{J} = 0 \quad (23)$$

という仮定を置いたことになります。ここで、 $\text{rot}\vec{B} = \vec{A}$ を用いると、

$$\text{rot}\left[\vec{A} + \frac{mc}{ne^2}\vec{J}\right] = 0 \quad (24)$$

という式を仮定していることに等しいです。この方程式を満たすには、

$$\vec{A} = -\frac{mc}{ne^2}\vec{J} \quad (25)$$

でなければなりません。つまり、「ベクトルポテンシャルに電流が比例する」という仮定をおいたことになります。これはどういうことでしょうか？

2.6 ベクトルポテンシャル

電磁気学によると、ベクトルポテンシャルの選び方は一意ではなく、

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad}f \quad (26)$$

としてマクスウェル方程式は不変でした。一方で、超伝導体では式 (25) という「ベクトルポテンシャルに電流が比例する」という仮定をおいてマイスナー効果を説明しました。式 (25) の両辺に div を取ると、

$$\text{div}\vec{A} = -\frac{mc}{ne^2}\text{div}\vec{J} \quad (27)$$

となりますが、電荷保存則：

$$\text{div}\vec{J} = 0 \quad (28)$$

は成り立つ必要がありますので、

$$\text{div}\vec{A} = 0 \quad (29)$$

でなければなりません。これは、電磁気学において特定のゲージを選んでいることに対応しています（このゲージを London ゲージと呼ぶ）。マクスウェル方程式がゲージの取り方に対して不変であることは、系がゲージ変換に対して不変であることを意味しており、これを「ゲージ対称性」と呼びます。しかし、London 理論においては、London ゲージを取らなければなりません。つまり、「ゲージ対称性がなくなっている」。これを「ゲージ対称性の破れ」と呼びます。なぜ、London 理論にはゲージ対称性がないのか、これを調べるためには、London 理論で使われている仮定がなぜ成り立つのかを調べる必要があります。これを調べるためには、次に述べる Ginzburg-Landau 理論が必要です。

3 Ginzburg–Landau 理論

3.1 量子力学との類似性

London 理論では「電流がベクトルポテンシャルに比例する」という仮定がおかれていました。この仮定を導出するような理論を考えます。まず初めに、ベクトルポテンシャルに比例する電流、と類似した式がどこかにないかを考えます。そして、量子力学の確率密度流の式：

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) + \frac{e}{mc} \vec{A} |\psi|^2 \quad (30)$$

が、ベクトルポテンシャルに比例する項があることを思い出すかもしれません。もし、 ψ の変化がゆっくりであれば、第一項を無視することができて、この時、確率密度流はベクトルポテンシャルに比例します。しかし、超伝導体と量子力学では扱っているものが異なります。というのは、

- 量子力学の \vec{j} は 1 粒子の流れ
- 電流 \vec{j} は無数の粒子の流れ

だからです。しかし、この類似性は何かの示唆を与えているようにも見えます。そこで、もし、「無数の粒子が一つの粒子のように振る舞う」としたら、ということを考えます。つまり、「無数の粒子の振る舞いが一つの波動関数で記述できる」ような場合には、超伝導体の電流を量子力学の確率密度流のように扱うことができ、London 方程式の仮定を導出できるかもしれません。以下では、Ginzburg–Landau 理論について述べます。

3.2 相転移について

Ginzburg–Landau 理論を説明する前に、Landau 理論について説明をした方が理解しやすいため、まずは Landau 理論の概略を述べます。

温度 T 、体積 V 、粒子数 N で指定された系を考えます。熱力学を思い出すと、熱力学的平衡状態においては、ヘルムホルツの自由エネルギー：

$$F(T, V, N) = U - TS \quad (31)$$

が極小値をとるような状態が実現しています。ここで、 U は内部エネルギー、 S はエントロピーです。

超伝導を扱う前に、磁性体を扱うこととします。電子はスピンを持っており、これは小さな磁石とみなすことができます。そして、冷やしていくと磁石になるような物質（磁性体）を考えます。この時、温度が高い時と低い時では全く状況が異なります。ある温度において自由エネルギーが最小となる状態が実現しているとする、

- 強磁性（全ての電子のスピンが揃っている）： $F^F(T, V, N)$
- 常磁性（電子のスピンがバラバラ）： $F^N(T, V, N)$

という二種類の状態が存在しているでしょう。この二つを実験的に区別するには、もちろん磁石の強さを測れば良いはずですが。この磁石の強さを磁化 m と呼ぶと、自由エネルギーが低い状態が実現しているのであれば、

- 低温 ($T < T_c$) で強磁性状態 ($m > 0$): $F^F(T, V, N) < F^N(T, V, N)$
- 高温 ($T > T_c$) で常磁性状態 ($m = 0$): $F^F(T, V, N) > F^N(T, V, N)$

という関係になっていると考えられます。さて、上では $T = T_c$ を磁石になる温度としていますが、この温度のことを「臨界温度（あるいは相転移温度）」と呼びます。相 (Phase) とは、氷、水、水蒸気、のように、同じ物質の異なる状態のことです。ここでは、強磁性相と常磁性相の二つがあり、温度を下げていくと「相転移」が起こる、と言います。相転移温度上 $T = T_c$ では自由エネルギーはどうなっているのでしょうか。この温度が切り替わりであるため、 $F^F(T, V, N) = F^N(T, V, N)$ となっています。この温度近傍から磁石になり始めるということは、 $T \sim T_c$ では磁化 m は小さいはずです。この時、自由エネルギーの差は

$$\Delta F \equiv F^F(T, V, N) - F^N(T, V, N) = am^2 + bm^4 \quad (32)$$

とテイラー展開できます。自由エネルギーが極小の状態が熱力学的に安定な状態であるならば、一番低い自由エネルギーが実現するような m の値をもつ系が実現する状態でしょう。極大点及び極小点は

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial m} = 2am + 4bm^3 = 2m(a + 2bm^2) = 0 \quad (33)$$

となるような m です。つまり、

$$m = 0 \quad (34)$$

$$m = \pm \sqrt{-a/2b} \quad (35)$$

となるような m であればよいです。 ΔF が $m \rightarrow \infty$ でマイナスに発散すると極小点は存在しないので、 $b > 0$ です。つまり、 $a < 0$ の時のみ、 $m \pm \sqrt{-a/2b}$ が極小点になりえます。よって、熱力学的に安定な状態で m が有限となるのは $a < 0$ となる時です。 $T = T_c$ では $\Delta F = 0$ となるので、結局、

$$a = a_0(T - T_c), \quad a_0 > 0, b > 0 \quad (36)$$

という温度依存性を仮定しても良いでしょう。これで、臨界温度近傍での自由エネルギーの関数形を決定することができました。ここで重要なことは、相転移を特徴づけているのは磁化 m であるということです。この m の値がゼロかどうかでどの相が実現しているかを定めることができます。このような m のことを「秩序変数」と呼びます。

3.3 超伝導状態における秩序変数

磁性体の場合は磁化 m が秩序変数でした。GL 理論においては、秩序変数として“超伝導波動関数”を用います。ここで、超伝導波動関数が一体何なのか、ということについては問わないことにします。つまり、「秩序変数として超伝導波動関数を採用した場合に、何が起きるのか」ということを考えます。この時、波動関数 $\psi(\vec{r})$ は複素数であり、その絶対値の二乗：

$$\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \equiv n_s(\vec{r}) \quad (37)$$

は超伝導電子密度とします。このような仮定から、何が導かれるかを見てみましょう。

超伝導状態の自由エネルギーを F^S 、常伝導状態の自由エネルギーを F^N とします。

3.3.1 一様な場合

$\psi(\vec{r})$ が一様だと仮定してみます。この時、臨界温度近傍の自由エネルギーの差は

$$F^S - F^N = -a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 \quad (38)$$

のように書けるはずですが。これは磁性体との類似で理解できます（係数は今後の計算と他の教科書との整合性で磁性体の場合とは異なる形にしているが本質的な違いはありません）。磁性体の場合と同様に考えると、超伝導転移温度以下であれば $|\psi|^2$ が有限、以上であれば 0 ということなので、

$$a = \alpha(T_c - T), \alpha > 0 \quad (39)$$

となります。

3.3.2 空間変化がある場合

空間変化がある場合には、自由エネルギーには $\nabla\psi$ のような項が出てくるはずですが。また、 ψ が波動関数のようなものであるという仮定から、波動関数から作られるエネルギーを考える場合、微分に関する項は運動エネルギーとみなすことができるでしょう。量子力学においては、運動エネルギーの期待値は

$$\psi^*(\vec{r}) \left(\frac{1}{2m} \vec{p}^2 \right) \psi(\vec{r}) \quad (40)$$

となることを考えると、自由エネルギーは

$$\Delta F = F^S - F^N = \int_V d\vec{r} \left[-a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \psi^* \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{8\pi} \right] \quad (41)$$

のように書けるでしょう。ここで、量子力学を参考にし、磁場中の運動エネルギーを

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \quad (42)$$

という形で導入しました。この自由エネルギーの式においては、 m^* や e^* などが現れているが、これは有効質量と有効電荷であり、今考えている“超伝導電子”の質量と電荷が未知であるためにこのように導入しています（のちに、 $e^* = 2e$ 、 $m^* = 2m$ とわかります）。また、最後の項は磁場によるエネルギー増加です。上で書かれた自由エネルギーから、超伝導状態の自由エネルギーは

$$F^S(\psi, \psi^*, \vec{A}) \quad (43)$$

のように ψ と \vec{A} に依存することがわかります。そして、熱力学的に安定な状態は、場所の関数である $\psi(\vec{r})$ と $\vec{A}(\vec{r})$ をうまく構成して F^S を最小にすることで得ることができます。この F^S を GL 汎関数と呼ぶ。関数の関数であるため、汎関数です。

3.4 ゲージ不変性について

London 理論では電流がベクトルポテンシャルに比例していたためにゲージ不変性がありませんでした。GL 理論の場合はどうでしょうか？量子力学を参考にすると、ベクトルポテンシャルをゲージ変換した場合、

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} f \quad (44)$$

$$\psi \rightarrow \psi' = \exp \left[-i \frac{e^*}{\hbar c} f \right] \psi \quad (45)$$

のようになるはずですが。このように変換した \vec{A}' と ψ' を使うと、

$$F^S(\psi, \psi^*, \vec{A}) = F^S(\psi', \psi'^*, \vec{A}') \quad (46)$$

を示すことができます。つまり、GL 理論は「ゲージ不変性を持ちます」。

ゲージ不変性がない London 理論をゲージ不変性がある GL 理論からどのように導けばよいのでしょうか。

一様な場合には、自由エネルギーの差が極小となるのは

$$-2a|\psi| + 2b|\psi|^3 = 2|\psi|(-a + b|\psi|^2) = 0 \quad (47)$$

を満たす ψ の時です。つまり、 $\psi \neq 0$ の解は

$$|\psi|^2 = \frac{a}{b} \quad (48)$$

です。磁化 m と異なり ψ は複素数ですから、

$$\psi = |\psi|e^{i\phi} \quad (49)$$

のように絶対値と位相 ϕ に分けることができます。そして、位相の値がどの値でも常に解となっています。これは何を意味しているのでしょうか。磁性体の時と比較してみます、磁性体においても磁化は正負の値どちらも取ることができました。そして実際には磁化はある値をとります。つまり、正か負の値をとります。そして、一度磁化が正となった場合、負にはなりません。なぜなら、負になるためには全てのスピンをひっくり返す必要があり、それはなかなか起きないだろうと考えられるからです。これを踏まえて超伝導について考えてみますと、 ϕ は 0 から 2π までの好きな実数値を取ることができますが、実際に超伝導転移温度以下では一つの ϕ になるはずでです。そして、式 (45) のよると、波動関数はゲージ変換で位相が変化しますから、一つの位相 ϕ が選ばれた状態は、ゲージ変換をすると別の状態に移ってしまうことを意味しています。つまり、選ばれた状態は「ゲージ不変性がありません」。これを「ゲージ対称性の破れ」と呼びます。

このように、理論自体にはゲージ不変性があっても、実現する状態にはゲージ不変性がない、という現象を「(ゲージ対称性に関する) 自発的対称性の破れ」と呼びます。

3.5 自発的対称性の破れ

自発的対称性の破れと言えば、2008 年の南部陽一郎 (1921-2015) のノーベル物理学賞が有名です。これは、「理論は綺麗でも現実とは異なる」ということが自然界でも起きていることを意味しています。南部先生の説明では、

- 「大勢の客が丸いテーブルにぎっしり着席している。各席の前には皿、ナイフ、フォーク、ナプキンが置いてあるが、左右どちらのナプキンが自分に属するかわからぬほど左右対称になっている。そのとき、だれか一人が右側のナプキンを取り上げれば他の客もそれにならい、とたんに対称性が自発的に破れてしまう」(「クォーク」、講談社)

とあります。どれをとってもよい状態があったときに、ふとしたきっかけで一つの状態がとられたときに、周りも全てその状態を取ってしまうような状況です。南部先生の自発的対称性の破れの業績は素粒子物理に関してですが、元々は超伝導理論におけるゲージ対称性の破れが気になったというところから始まったようです (南部先生が超伝導について書いた論文もあります)。言い換えれば、超伝導で見つかった概念が素粒子物理学に応用されたと言えます。質量の起源に関しては、2013 年にヒッグス博士がノーベル物理学賞を受賞しましたが、これはアンダーソンヒッグス機構として知られる「自発的対称性の破れによる質量の獲得」です。こちらは、自発的対称性の破れによって質量がゼロであった素粒子が質量をもつという機構です。

実は、超伝導体中で磁場が排除されるというマイスナー効果も、「自発的対称性の破れによって質量を獲得した」という形で説明することができます。超伝導体の場合では、「光子が質量を獲得」しています。光子は光を量子化したものですが、光は電磁波の一種です。そして、電磁気学ではクーロン力という無

限遠方まで届く力を扱います。一方、弱い力などは短距離力と言われ、その力は距離に関して指数関数的に減少します。この違いは、光子は質量がゼロですが、弱い力を媒介するウィークボソンは質量を持つから、と言われています。この観点で考えると、超伝導体中では光子が質量を持つと、電磁気力が短距離力になります。つまり、電磁気学的現象が超伝導体内で指数関数的に減少することになります。これはまさにマクスナー効果です。

3.6 Ginzburg–Landau 方程式の導出

自由エネルギーを ψ と \vec{A} の汎関数として書いただけでは、実際に実現する ψ と \vec{A} がどのような形になっているかがわかりません。そこで、それらが得られる方程式を導出します。

式 (41) が極小となるような $\psi(\vec{r})$ と $\vec{A}(\vec{r})$ を求める方法に、変分法があります。熱平衡状態では ΔF の微小変化 δF がゼロとなるべきですが、この値は

$$\delta F = \frac{\delta F^S}{\delta \psi^*} \delta \psi^* + \frac{\delta F^S}{\delta \vec{A}} \delta \vec{A} = 0 \quad (50)$$

と書けます。これは、 ψ と \vec{A} の微小変化による F^S の変化分がそれぞれ 0 となるときに実現されます。つまり、 ψ に関しては

$$\frac{\delta F^S}{\delta \psi^*} = -a\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (51)$$

となるべき (これを ψ^* に関する変分と呼びます) です。これを整理すると、

$$\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi = a\psi - b|\psi|^2\psi \quad (52)$$

となります。この方程式を Ginzburg–Landau 方程式と呼びます。この方程式は、シュレーディンガー方程式：

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi = E\psi \quad (53)$$

と類似していますが、 $|\psi|^2\psi$ という非線形項がある部分が違います。

一方、 \vec{A} に関する変分を実行すると (導出は省略します。詳しくは、楠瀬博明著「基礎からの超伝導風変わりなペアを求めて」講談社にあります)、

$$\vec{j}_S = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \vec{\nabla} \psi^* \psi \right) - \frac{(e^*)^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (54)$$

という式が得られます。これは超伝導電流の式です。

3.7 GL 理論からわかること

3.7.1 一様なとき

$$0 = a\psi - b|\psi|^2\psi \quad (55)$$

の場合を考えます。この時、

$$|\psi|^2 = \frac{a}{b} \quad (56)$$

です。これを式 (41) に代入すると、自由エネルギーは

$$F^S - F^N = \int_V d\vec{r} \left[-\frac{a^2}{b} + \frac{a^2}{2b} + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{8\pi} \right] \quad (57)$$

$$\propto -\frac{a^2}{2b} + \frac{H^2}{8\pi} \quad (58)$$

となります。 $-\frac{a^2}{2b} + \frac{H^2}{8\pi}$ が正になると $F^S > F^N$ となり、超伝導でない方がエネルギーが下がります。つまり、超伝導が壊れます。この条件は

$$\frac{H^2}{8\pi} > \frac{a^2}{2b} \quad (59)$$

と書き換えられますから、これが満たされるような磁場 H がある時、超伝導が壊れます。ちょうど超伝導が壊れる磁場を熱力学的臨界磁場と呼び、

$$H_c^2 = \frac{8\pi a^2}{2b} \quad (60)$$

です。 H_c は実験で測定できますから、その値から a と b の値を決めることができます。

3.7.2 一様からずれた時

$\vec{A} = 0$ の時の GL 方程式 (52) は

$$-\frac{1}{2m^*} \hbar^2 \vec{\nabla}^2 \psi = a\psi - b|\psi|^2 \psi \quad (61)$$

となりますが、ここで、

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 f(\vec{r}), \quad |\psi_0|^2 = \frac{a}{b} \quad (62)$$

とおくと、

$$-\frac{1}{2m^* a} \hbar^2 \vec{\nabla}^2 f = f - f^3 \quad (63)$$

という微分方程式が得られます。ここで、

$$\vec{r} \equiv \xi \vec{r}' \quad (64)$$

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* a}} \quad (65)$$

と変数変換すると、

$$-\vec{\nabla}^2 f - f + f^3 = 0 \quad (66)$$

という微分方程式が得られます。係数 a は

$$a = \alpha(T_c - T) \quad (67)$$

という温度依存性をしますから、 ξ も温度依存性があります。この ξ をコヒーレンス長と呼びます。

3.7.3 \vec{A} 有限で ψ の変化が小さい時

ψ の変化が小さい時、超伝導電流の式 (54) の $\vec{\nabla}\psi$ の項を無視すると、

$$\vec{j}_s = \frac{e^*2}{m^*c} |\psi|^2 \vec{A} = \frac{e^*2}{m^*c} n_s \vec{A} \quad (68)$$

となります。ここで $n_s \equiv |\psi|^2$ としました。この式は、London 理論において仮定とした式そのものです。つまり、電磁気学と組み合わせると、

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (69)$$

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{m^*c^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (70)$$

が得られますから、London 方程式が導出されます。つまり、GL 理論から London 理論を導出することができました。

3.8 GL パラメータ

GL 方程式と London 方程式を見ると、方程式には二つの長さスケール

1. ξ : コヒーレンス長
2. λ : 磁場侵入長

があることがわかります。実は、この二つのパラメータの比：

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\xi} \quad (71)$$

は GL パラメータと呼ばれ、この κ の大小で超伝導体の振る舞いが変わることが知られています。

GL 理論によれば（導出は省略します）、

1. $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$: 第 1 種超伝導体
2. $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$: 第 2 種超伝導体

という二種類に分類できることが知られています。この二つは、大きな磁場がかかった時の振る舞いが違います。第 1 種超伝導体はマイスナー効果による磁場の排除ができないくらい大きな磁場がかかった時、超伝導が壊れます。一方、第 2 種超伝導体の場合は、部分的に磁場が侵入し超伝導状態を保ちます。

超伝導状態と常伝導状態の界面が存在する場合を考えます。この時、界面近傍では、

1. 超伝導波動関数 ψ は長さスケール ξ で変動する
2. 侵入する磁場は長さスケール λ で変動する

こととなります。一方、自由エネルギーについて考えると、

1. ψ が小さいところでは超伝導電子が少ないため、自由エネルギーが損をする
2. \vec{B} が侵入しているところでは、マイスナー効果による磁場排除が少ないことを意味しているので、自由エネルギーは得をする

という二つの要因が存在することがわかります。

3.8.1 $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$: 第1種超伝導体の時

この時、 $\xi > \lambda$ とすると、 ξ で特徴付けられる波動関数 ψ が小さくなっている領域の方が λ で特徴付けられる磁場が侵入している領域より大きいということになります。つまり、1. の自由エネルギーが損する領域の方が大きいです。つまり、超伝導/常伝導界面が存在すると自由エネルギーが損します。言い換えれば「界面はない方がいい」ということです。さて、強い磁場がかかった時、熱力学的臨界磁場 H_c になると超伝導は安定ではありません。これは一様系を仮定した結果でした。非一様になることでなんとか超伝導を残すことは可能かということを考えてとしても、界面はない方がいいので、非一様になっても自由エネルギーを得することはありません。つまり、強い磁場で一気に超伝導は壊れます。

3.8.2 $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$: 第2種超伝導体の時

この時、 $\xi < \lambda$ とすると、 ξ で特徴付けられる波動関数 ψ が小さくなっている領域の方が λ で特徴付けられる磁場が侵入している領域より小さいということになります。つまり、2. の自由エネルギーが得する領域の方が大きいです。つまり、超伝導/常伝導界面が存在すると自由エネルギーが得します。言い換えれば「界面がたくさんあった方がエネルギーが低い」ということです。この場合には、全ての場所が一様な超伝導状態であると仮定して得られた熱力学的臨界磁場における自由エネルギーよりも、界面を作って非一様な超伝導状態になった場合の自由エネルギーの方が低いです。つまり、一気に壊れる前に、「部分的に磁場が侵入」します。そして、どのように磁場が侵入するかというと、同じ磁束密度の場合に一番界面が大きくなるような形で磁場が侵入します。体積が小さい方が表面積が大きいことを考えれば、磁束密度が最小の単位になるまで細切れにして界面を大量に作るのが一番自由エネルギーが低いです。つまり、磁束は量子化されます。

3.9 磁束の量子化と電気抵抗

3.9.1 磁束の量子化

ψ が“波動関数”であれば、量子化しても良さそうです。磁束の量子化について、簡単な場合を見ていきましょう。

ドーナツのような大きな穴の空いたリング状の超伝導体を考えます。そして、リングの内側には磁場 \vec{B} がかかっているとします。超伝導体内部では、マイスナー効果がありますので、磁場 \vec{B} はゼロ、電流もゼロです。つまり、超伝導体内部における超伝導電流の式から、

$$\vec{j}_S = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \vec{\nabla} \psi^* \psi) - \frac{(e^*)^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} = 0 \quad (72)$$

$$-\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \vec{\nabla} \psi^* \psi) = \frac{(e^*)^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (73)$$

という関係式が得られます。一方、リング状の超伝導波動関数を

$$\psi(r, \phi) = |\psi(r, \phi)| e^{i\theta(r, \phi)} \quad (74)$$

と絶対値と位相に分けておきます。そして、絶対値の変化は緩やかであると仮定すると、

$$\psi^* \vec{\nabla} \psi - \vec{\nabla} \psi^* \psi = |\psi| e^{-i\theta} (\vec{\nabla} |\psi| e^{i\theta} + i |\psi| \vec{\nabla} \theta e^{i\theta}) - (\vec{\nabla} |\psi| e^{-i\theta} - i |\psi| \vec{\nabla} \theta e^{-i\theta}) |\psi| e^{i\theta} \quad (75)$$

$$= 2i |\psi|^2 \vec{\nabla} \theta \quad (76)$$

となりますから、

$$\hbar |\psi|^2 \vec{\nabla} \theta = \frac{e^*}{c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (77)$$

$$\vec{\nabla} \theta = \frac{e^*}{\hbar c} \vec{A} \quad (78)$$

が得られます。そして、リングに沿った積分経路 C を考えると、

$$\int_C \vec{\nabla} \theta d\vec{l} = 2\pi n \quad (79)$$

となりますので、

$$\int_C \frac{e^*}{\hbar c} \vec{A} d\vec{l} = \int_S \frac{e^*}{\hbar c} \text{rot} \vec{A} dS = \frac{e^*}{\hbar c} \int_S \vec{B} dS = \frac{e^*}{\hbar c} \Phi \quad (80)$$

$$\frac{e^*}{\hbar c} \Phi = 2\pi n \quad (81)$$

が得られます。磁束密度 \vec{B} を積分したものは磁束 Φ ですから、これは、

$$\Phi = \frac{\hbar c}{e^*} n \equiv n \Phi_0 \quad (82)$$

$$\Phi_0 \equiv \frac{\hbar c}{e^*} \quad (83)$$

という「量子化」が起きていることを意味しています。元々、外部からかかっている磁場が \vec{B} でしたから、リングの内部の穴の部分に入っている磁束の値が Φ_0 の整数倍に制限されていることを意味しています。ここで、 Φ_0 を「磁束量子」と呼び、超伝導体の磁場の最小単位となっています。

3.9.2 電気抵抗ゼロ

さて、上の話を組み合わせて電気抵抗ゼロの理由について考えてみます。右ねじの法則から、リングの穴の部分に磁場があるのであれば、必ず超伝導体に電流が流れているはずです。この電流は上の議論では無視していましたが、実際には超伝導体の表面を流れているものです。そして、流れている電流の大きさは磁場と関係していますから、電流を減らすには磁場を減らす必要があります。しかしながら、磁場 Φ は量子化されていますから、ある整数 n における磁場を減らしたい場合には、 $n-1$ にしなければなりません。これは、内部の磁場を磁束量子一本分減らすことに相当します。一方で、リングの穴の磁束量子を穴の外に出すには、リング状の超伝導体を通る必要があります。しかし、超伝導体には磁場が入れませんから、これは難しいです。その結果、穴の磁束を変化させることができず、電流を減らすことができません。結果的に、電流は減衰しません。つまり、外部からのエネルギー注入なしにいつまでも電流が流れますから、電気抵抗がゼロになっています。

このように、マイスナー効果による磁場の排除と量子化から、簡単に電気抵抗がゼロであるということを示すことができました。

4 クーパー問題：超伝導の起源

4.1 マクロな波動関数

GL 理論では、マクロな波動関数というものを秩序変数にしていました。マクロな波動関数がある、という仮定をさらに導出するにはどうすれば良いでしょうか？波動関数のことを扱っていますから、当然、量子力学から導出されるべきものでしょう。そして、無数の電子の流れからなる超伝導電流を考えているということは、量子力学で無数の電子を扱う必要があります。また、無数の電子を扱うということは、統計力学も使いそうです。

4.2 1 粒子系

まず初めに、相互作用がない場合における量子力学について見ていきます。1 粒子を考えます。シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (84)$$

です。これは固有値問題になっており、これを解くと、

- 固有状態 $\psi_1(\vec{r})$ 、そのエネルギーは E_1
- 固有状態 $\psi_2(\vec{r})$ 、そのエネルギーは E_2
- \vdots

とさまざまな固有状態を得ることができます。一方で統計力学を考えると、温度一定のカノニカル分布では、 $T = 0$ において、一番エネルギーの低い状態が基底状態になるはずですが。ここでは、 E_1 の状態 $\psi_1(\vec{r})$ が基底状態でしょう。

4.3 相互作用のない 2 粒子系

次に、相互作用のない 2 粒子系を考えます。シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_1^2 + V(\vec{r}_1) - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_2)\right)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (85)$$

です。この時、1 粒子系

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (86)$$

が解けており、 ϵ_i と $\phi_i(\vec{r})$ がわかっているとします。すると、2 粒子系のシュレーディンガー方程式は

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) \quad (87)$$

という形を仮定すると解けます。つまり、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_1^2 + V(\vec{r}_1)\right)\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) + \phi_i(\vec{r}_1)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_2)\right)\phi_j(\vec{r}_2) = E\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) \quad (88)$$

$$(\epsilon_i + \epsilon_j)\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) = E\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) \quad (89)$$

となりまして、 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)$ が固有状態で、 $E = \epsilon_i + \epsilon_j$ が固有エネルギーです。今、 i と j に特に制限を設けておりませんので、エネルギーはさまざまな値を取ることができます。そして、同一エネルギーであれば線型結合が取れますから、

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_1\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) + A_2\phi_j(\vec{r}_1)\phi_i(\vec{r}_2) \quad (90)$$

も解です。それではどれが電子の状態としてふさわしいでしょうか。

量子力学で習いましたように、量子は区別できない性質があります。これは粒子の場所を入れ替えた場合にも同じ量子状態でなければならないという条件となります。詳細は省きますが、これによって、量子は二種類存在しています。

- $\psi^F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi^F(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$: フェルミオン。電子など。

- $\psi^B(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi^B(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$: ボソン。光子、フォノンなど。

よって、電子の場合には、

$$\psi_{ij}^F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) - \phi_j(\vec{r}_1)\phi_i(\vec{r}_2) \quad (91)$$

が固有状態です。そして、固有エネルギーは $E = \epsilon_i + \epsilon_j$ です。一番低いエネルギー状態はどのような状態でしょうか。フェルミオンやボソンのことを忘れてしまうと、一番エネルギーが低いのは $i = j = 1$ の $E = 2\epsilon_1$ ですが、 $i = j$ としてしまいますと、

$$\psi_{ii}^F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (92)$$

となり、電子は存在できません。つまり、 i と j は異なっている必要があります。一方、超伝導体では”マクロな波動関数”があるのではないか、という話でした。しかし、フェルミオンは同一状態に入ることができませんから、素朴に考えると電子からなる量子状態は一つの状態になれず、マクロ波動関数を作るのは難しそうに思います。逆に考えれば、ボソンであれば同一状態にいくらでも入れる ($i = j$ とできる) ので、超伝導体はボソンからできていると可能性がありそうです。

4.4 相互作用のない N 粒子系

相互作用のない N 粒子系を考えます。シュレーディンガー方程式は

$$\left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (93)$$

となりますが、相互作用がないのであれば (例えば $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = 0$ ならば)、2 粒子の時と同じように解くことができます。フェルミオンの解ならば、波動関数は

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \det \begin{pmatrix} \phi_{q_1}(\vec{r}_1) & \phi_{q_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_{q_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{q_N}(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \phi_{q_N}(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (94)$$

となり、エネルギーは

$$E = \sum_{i=k}^N \epsilon_{q_k} \quad (95)$$

となります。ここで、 $\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ は $q_i \equiv q_j$ となる任意の整数の組み合わせです。行列式は行あるいは列を入れ替えるとマイナス符号がつきますから、任意の \vec{r}_i と \vec{r}_j を入れ替えた時にマイナスがつき、フェルミオンの波動関数としての条件を満たしています。一番低いエネルギーとなるのは、 ϵ_i を低い順に並べたものになるわけですから、 $\vec{q} = (1, 2, 3, \dots, N)$ です。つまり、基底状態のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (\epsilon_1 < \epsilon_2 < \cdots < \epsilon_N) \quad (96)$$

となります。フェルミオンという条件から全ての一粒子電子状態は異なっています。つまり、 N が大きな値の場合には $\epsilon_N = \hbar^2 k_N^2 / 2m$ はかなり大きな値になります (典型的には 1eV 程度)。これは波数 k がかなり大きいことを意味していますから、電子はかなり高速に移動していることになります。自由粒子系の場合は平面波の解が使えたとすると、波数は $2\pi n / L$ のように離散化されています。三次元系であれば、 n_x, n_y, n_z という三つの整数によって一粒子状態が決まります。波数空間において原点に近い方がより低いエネルギーを持つことを考えると、電子は波数空間において球状の領域に存在することがわかります。このような球をフェルミ面と呼び、波数空間中にフェルミ面を形成する物質を「金属」と呼びます (三次元ではフェルミ球と呼びます)。また、占有されている状態のうち一番大きなエネルギーをフェルミエネルギーと呼びます。言い換えれば、フェルミエネルギー以下のエネルギー準位は全て占有されている、となります。

4.5 超伝導状態について：電子ペアとクーパー問題

上で見てきましたように、相互作用のない系では電子がフェルミオンであることから全ての電子が異なる一粒子状態となっています。一方で、GL 理論では超伝導状態は一つの”マクロ波動関数”で記述されています。この二つの整合性を取る一つの方法が、「電子二つがペアを組む」ということです。実は、フェルミオンが二つペアになると一つのボソンとみなすことができます。ペアになる、ということは、座標の入れ替えは常にペアごとに行うことになります。フェルミオンの場合、二つの粒子の入れ替えにはマイナスの符号がつきますが、それを 2 回行い、四つの粒子の入れ替えをするとすると、マイナスが 2 回かかると、プラスになります。つまり、ボソンと同じ波動関数の性質を持つことになります。これによって、二つという塊で扱うことができれば、そのペアが無数にあった場合にはボソンと同じ統計性を示すことができます。この時、「ペア」とは「二つの電子の束縛状態」を意味しています。

一方で、電子は負の電荷を持ち、クーロン力で反発します。反発している二つの電子はペアになりそうにありません。しかし、「このことは柵に上げておいて」、「もし、引力が電子間に働いたとすれば、その二つの電子はペアになるのだろうか？」という問題を考えてみます。これを「クーパー問題」と呼びます。

クーパーは、

- 相互作用のない電子の基底状態はフェルミ球を作る： $E^N = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ ($\epsilon_1 < \dots < \epsilon_N$)
- 無限小でもよいが引力相互作用が電子間に働くと、電子はペアとなり、そのエネルギーは E^N より小さくなる

ことを示しました。つまり、電子間に引力が働いている場合、金属状態よりもエネルギーの低い状態が形成されます。これは基底状態が変化することを意味しており、金属状態よりも「安定な」状態が実現することを示唆しています。これが超伝導状態というわけです。電子ペアをボソンとみなすすると、これは、ボソンがボースアインシュタイン凝縮をして、一つのマクロな波動関数になっていることを意味します。つまり、GL 理論で仮定した”マクロな波動関数”が導出されます。そして、有効質量 m^* や有効電荷 e^* は実験で $m^* = 2m$ 、 $e^* = 2e$ と電子二つ分であることが明らかになっています。つまり、GL 理論で仮定したマクロ波動関数は電子二つに関連する波動関数ということになります。

4.6 1 粒子問題

二つの電子が束縛状態を作るかどうかを見る前に、1 粒子の量子力学において束縛状態がどのような時に出るかを調べてみることにします。シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (97)$$

とありますが、ここで、

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} -U_0 & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases} \quad (98)$$

という動径方向にのみ依存した井戸型ポテンシャルを考えます。なおポテンシャルは引力的として、 $U_0 > 0$ です。そして、次元の違いを調べるため

- 3次元井戸型ポテンシャル
- 2次元井戸型ポテンシャル

の二つについて、束縛状態ができる条件を調べることにしましょう。

4.6.1 3次元井戸型ポテンシャル

ポテンシャルが動径方向にしか依存していませんから、三次元極座標 (r, θ, ϕ) を使うのがよいでしょう。そして、変数分離を仮定すれば解くことができます。ここでは

$$\psi(\vec{r}) = R(r) \quad (99)$$

という θ, ϕ に依存しない解を探すことにします。というのは、依存しない解が一番エネルギーが低いからです。動径方向のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) + V(r)rR = \epsilon rR \quad (100)$$

という形になりまして、その解（導出は省略）は

$$rR(r) = \begin{cases} A \sin kr & r < a \\ B e^{-\kappa r} & r \geq a \end{cases} \quad (101)$$

となります。ここで、

$$k = \sqrt{\frac{2m(U_0 + \epsilon)}{\hbar^2}} \quad (102)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{-2m\epsilon}{\hbar^2}} \quad (103)$$

です ($-U_0 \leq \epsilon \leq 0$ となるようなエネルギー領域を考えています)。 $r = a$ で R, R' が連続であるという条件から、 $rR, (rR)'$ が連続になればよく、結局、 $(rR)'/(rR)$ が連続という条件が得られます。この境界条件を満たすような解が存在する場合、束縛状態が存在することになります。これはつまり、 k と κ に条件が存在することを意味しています。 $\xi \equiv ka$ 、 $\eta \equiv \kappa a$ とすると、

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2} a^2 \quad (104)$$

$$\frac{k \cos \xi}{\sin \xi} = -\kappa \quad (105)$$

という条件式が成り立ちます。第二式の両辺に a をかけて ξ と η に関する方程式にすると

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2} a^2 \quad (106)$$

$$-\xi \cot \xi = \eta \quad (107)$$

となります。 ξ と η がこの二つの方程式を満たすときにのみ、束縛状態の解があります。解があるのはどのような時でしょうか。一つ目の方程式は円の方程式です。つまり、 ξ - η 平面において、半径 $\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} a^2}$ の円と $\eta = -\xi \cot \xi$ が交点を持つ時、解があります。 η も ξ も正でなければなりません。そして、 ξ 軸と $\eta = -\xi \cot \xi$ の交点は $\xi = \pi/2$ となります。よって、半径が $\pi/2$ より大きくなったとき初めて、二つの関数が交点を持ちます。よって、

$$\frac{\pi}{2} \leq \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} a^2} \quad (108)$$

が条件です。これは、 U_0 の大きさが

$$U_0 \geq \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 \quad (109)$$

となるときに束縛状態が生じることを意味します。つまり、「ある程度の大きさの引力でなければ束縛状態は生じない」ということです。

4.6.2 2次元井戸型ポテンシャル

次は、2次元系を考えます。ポテンシャルが動径方向にしか依存していませんから、2次元極座標表示 (r, θ) を使えばよいでしょう。3次元系の時と同じように動径方向にのみ依存した解を探すことにします。動径方向のシュレーディンガー方程式は

$$r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + f \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \frac{2m(\epsilon - V(r))}{\hbar^2} r^2 R(r) = 0 \quad (110)$$

となります。この微分方程式を解きますと、

$$R(r) = \begin{cases} AJ_0(kr) & r < a \\ BK_0(\kappa r) & r \geq a \end{cases} \quad (111)$$

となります。ここで J_n は第一種ベッセル関数、 K_n は第一種変形ベッセル関数です。 R'/R が $r = a$ で連続という条件を使いますと、

$$\frac{\eta K_0(\eta)'}{K_0(\eta)} = \frac{\xi J_0(\xi)'}{J_0(\xi)} \quad (112)$$

という方程式が得られます。これに加えて、

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2} a^2 \quad (113)$$

を満たす η 、 ξ の組があれば、束縛状態が存在します。

さて、 U_0 が小さい時に解が存在するかどうかを調べたいので、 $\eta = 0$ 、 $\xi = 0$ の周りで展開して考えてみます。この時、

$$J_0(\xi) \sim 1 - \frac{\xi^2}{4} \quad (114)$$

$$K_0(\eta) \sim \ln(\eta e^\gamma / 2) \quad (115)$$

となります。ここで γ はオイラー定数で、 $\gamma = 0.57721\dots$ です。この二つを条件式に入れると、

$$\eta \sim 2e^{-\gamma} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{ma^2 U_0}\right) \quad (116)$$

が得られます。 $\eta = \kappa a = \sqrt{(-2ma^2\epsilon)}/\hbar$ ですから、 ϵ に関して解きますと、

$$\epsilon = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2e^{-\gamma}}{a}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\hbar^2}{ma^2 U_0}\right) \quad (117)$$

が得られます。この式から、 $U_0 \rightarrow +0$ においても解が存在することがわかります。つまり、2次元系では、「引力でさえあれば、束縛状態がある」ことになります。

4.6.3 2次元と3次元、何が違うのか

1粒子系の場合、2次元と3次元で束縛状態が出る条件が異なっていました。この違いの起源について考えてみます。

より一般論を考えるために、シュレーディンガー方程式をフーリエ変換することしましょう。

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (118)$$

$$V(r) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} V_{\vec{k}} \quad (119)$$

としてシュレーディンガー方程式に代入しますと、

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \phi_{\vec{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}-\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'} = \epsilon \phi_{\vec{k}} \quad (120)$$

となります。ここで、 $\epsilon_{\vec{k}} \equiv \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ として、

$$c_{\vec{k}} \equiv -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}-\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'} \quad (121)$$

という $c_{\vec{k}}$ を導入すると、

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{c_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon} \quad (122)$$

となります。さらに、この $\phi_{\vec{k}}$ を $c_{\vec{k}}$ に代入しますと、

$$c_{\vec{k}} = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} \frac{V_{\vec{k}-\vec{k}'}}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_{\vec{k}'} \quad (123)$$

という積分方程式が得られます。この方程式に解 $c_{\vec{k}}$ がある場合、束縛状態がある、と言えます。

波動関数 $\phi_{\vec{k}}$ が等方的になる場合を考えます。この時、 $c_{\vec{k}}$ も等方的になるでしょうし、 $V_{\vec{k}-\vec{k}'}$ も等方的だと仮定しても良さそうです。そこで、 $V_{\vec{k}-\vec{k}'} \rightarrow V_0(k, k')$ と波数の絶対値にのみ依存する関数だと近似します。これは角運動量で言うところの $l=0$ の散乱のみを考えていることに対応します。

積分方程式の解を調べるため、

$$N(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (124)$$

と定義された量を導入します。この量は「状態密度」と呼ばれています。デルタ関数は積分すると1になりますから、この量を利用することで、

$$c_{\vec{k}} = - \int_0^\infty d\epsilon_{\vec{k}'} N(\epsilon_{\vec{k}'}) \frac{V_0(k, k')}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_{\vec{k}'} \quad (125)$$

というエネルギーに関する積分された方程式が得られます。

この積分方程式のどこに2次元系と3次元系の違いがあるのでしょうか？実は、 $N(\epsilon)$ が次元によって異なっていることが違いとして現れています。次元による違いを見るために、ポテンシャル V_0 をさらに簡単にすることにします。引力ポテンシャル $V_0(k, k')$ は非常に速い電子にとっては意味がないだろうと考えられます。つまり、 $k, k' \rightarrow \infty$ でゼロになる関数としても良さそうです。そこで、

$$V_0(k, k') = -\Gamma_0 \theta(\epsilon_c - \epsilon_k) \theta(\epsilon_c - \epsilon_{k'}) \quad (126)$$

という形にしてみます。ここで、 $\theta(x)$ はヘビサイドの階段関数です。このポテンシャルを積分方程式に代入しますと、

$$c_{\vec{k}} = - \int_0^\infty d\epsilon_{\vec{k}'} N(\epsilon_{\vec{k}'}) \frac{-\Gamma_0 \theta(\epsilon_c - \epsilon_k) \theta(\epsilon_c - \epsilon_{k'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_{\vec{k}'} \quad (127)$$

$$= \theta(\epsilon_c - \epsilon_k) \left[\Gamma_0 \int_0^\infty d\epsilon_{\vec{k}'} N(\epsilon_{\vec{k}'}) \frac{\theta(\epsilon_c - \epsilon_{k'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_{\vec{k}'} \right] \quad (128)$$

$$= \theta(\epsilon_c - \epsilon_k) \left[\Gamma_0 \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon_{\vec{k}'} \frac{N(\epsilon_{\vec{k}'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_{\vec{k}'} \right] \quad (129)$$

が得られます。ここで、 $c_{\vec{k}} \equiv c_0 \theta(\epsilon_c - \epsilon_k)$ とすると、

$$c_0 = \Gamma_0 \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon_{\vec{k}'} \frac{N(\epsilon_{\vec{k}'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} c_0 \theta(\epsilon_c - \epsilon_{k'}) \quad (130)$$

となりますから、

$$\frac{1}{\Gamma_0} = \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon_{\vec{k}'} \frac{N(\epsilon_{\vec{k}'})}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} \quad (131)$$

という積分方程式が解を持つかどうか、という問題になります。

さて、統計力学で学びましたように、自由粒子の状態密度は

$$N(\epsilon) = \begin{cases} A\epsilon^{\frac{1}{2}} & 3 \text{次元} \\ N(0) & 2 \text{次元} \end{cases} \quad (132)$$

となります。積分方程式にこれらを代入することで、次元の違いを見ることができます。

2次元系の場合は

$$\frac{1}{\Gamma_0} = N_0 \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon_{\vec{k}'} \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} = N_0 \ln \frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon} \quad (133)$$

となります。引力が無限小の場合は $\Gamma_0 \rightarrow 0$ となるわけですが、この時左辺は大きな正の値になります。一方、右辺は、 $\epsilon \rightarrow 0$ とすることでいくらでも大きくすることができます。つまり、任意の Γ_0 でこの式を満たすような ϵ が存在します。よって、引力でさえあれば常に解は存在し、束縛状態があります。ここで、 ϵ_c が大きいとして、 $\epsilon_c - \epsilon \sim \epsilon_c$ と近似すると

$$\epsilon = -\epsilon_c \exp \left[-\frac{1}{N(0)\Gamma_0} \right] \quad (134)$$

とエネルギーを Γ_0 の関数として得ることもできます。見てわかりますように、 Γ_0 が無限小に小さくても解は存在します。

一方、3次元系の場合には、

$$\frac{1}{\Gamma_0} = A \int_0^{\epsilon_c} d\epsilon_{\vec{k}'} \frac{\epsilon_{\vec{k}'}^{\frac{1}{2}}}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon} \quad (135)$$

となります。左辺は $\Gamma_0 \rightarrow 0$ で正に発散しますが、右辺は $\epsilon \rightarrow 0$ で発散しません。 $\epsilon \rightarrow 0$ において被積分関数は $\epsilon_{\vec{k}'}^{-1/2}$ となり、積分すると $\propto [\epsilon_{\vec{k}'}^{1/2}]_0^{\epsilon_c}$ となり、発散しないからです。つまり、ある値よりも小さい Γ_0 を選んでくると、方程式を満たすことができません。つまり、無限小の引力で束縛状態を作ることはいけません。

この2次元と3次元の違いは、状態密度が $\epsilon_{\vec{k}'} \rightarrow 0$ において0になるかどうかで決まっています。2次元系のように0でない有限の値になる場合には、分母の $\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon$ の効果で $\epsilon \rightarrow 0$ で右辺が発散しますから、任意の Γ_0 に対して解を作ることができます。

4.7 2粒子問題

上の話は1粒子の問題ですから、次は2粒子の問題について考えます。つまり、「引力がある時、2粒子が互いにペアになるか？」ということを考えます。2粒子の場合のシュレーディンガー方程式を

$$\left[\frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right] \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = (\epsilon + 2\epsilon_F) \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (136)$$

とします。ここで、電子はフェルミ面を作っていると仮定し、フェルミエネルギー ϵ_F 近傍のエネルギーの電子を考えます。今、2粒子を考えていますから、エネルギーの原点は $2\epsilon_F$ となります。また、ペアの重心運動は無視し、相対運動だけを考えます。この時、ペアの波動関数は重心に依存せず、等方的な束縛状態を考え、相対距離だけに依存するとします。この時、相対座標に関するフーリエ変換は

$$\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (137)$$

となります。1 粒子の時と同様に変形しますと、

$$2(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F)\phi_{\vec{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} V_{|\vec{k}-\vec{k}'|} \phi_{\vec{k}'} = \epsilon \phi_{\vec{k}} \quad (138)$$

となりますが、これは1 粒子の時とよく似ています。ですので、同じように積分方程式を導出することにします。ポテンシャルなども同じように近似すると、積分方程式は

$$c_{\vec{k}} = - \int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_{\vec{k}'}') \frac{V_0(k, k')}{2(\epsilon_{\vec{k}'}' - \epsilon_F) - \epsilon} c_{\vec{k}'}' d\epsilon_{\vec{k}'}' \quad (139)$$

となります。1 粒子の時との主な違いは、積分範囲の下限が ϵ_F となっていることです。これは、これより小さなエネルギーには電子がすでに詰まっているため、使えないからです。あとはポテンシャルを

$$V_0(k, k') = -\Gamma_0 \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_F|) \theta(\epsilon_c - |\epsilon_{k'} - \epsilon_F|) \quad (140)$$

とします。これは、 $\epsilon_F - \epsilon_c < \epsilon_k < \epsilon_F + \epsilon_c$ というフェルミエネルギー近傍でのみ相互作用が引力なポテンシャルを考えていることになります。このポテンシャルを積分方程式に代入しますと、

$$c_{\vec{k}} = \Gamma_0 \int_{\epsilon_F}^{\infty} N(\epsilon_{\vec{k}'}') \frac{\theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_F|) \theta(\epsilon_c - |\epsilon_{k'}' - \epsilon_F|)}{2(\epsilon_{\vec{k}'}' - \epsilon_F) - \epsilon} c_{\vec{k}'}' d\epsilon_{\vec{k}'}' \quad (141)$$

となります。これをさらに変形していきます。 $x = \epsilon_{k'}' - \epsilon_F$ と変数変換をしますと、

$$c_{\vec{k}} = \Gamma_0 \int_0^{\infty} N(x + \epsilon_F) \frac{\theta(\epsilon_c - |x|) \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_F|)}{2x - \epsilon} c_{\vec{k}'}' dx \quad (142)$$

$$= \Gamma_0 \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_F|) \int_0^{\epsilon_c} N(x + \epsilon_F) \frac{1}{2x - \epsilon} c_{\vec{k}'}' dx \quad (143)$$

となりまして、 $c_{\vec{k}} = c_0 \theta(\epsilon_c - |\epsilon_k - \epsilon_F|)$ とすると、

$$1 = \Gamma_0 \int_0^{\epsilon_c} dx \frac{N(x + \epsilon_F)}{2x - \epsilon} \quad (144)$$

という積分方程式が得られます。ここで、フェルミエネルギーは非常に大きく、相互作用のカットオフエネルギー ϵ_c よりもはるかに大きいとしますと ($\epsilon_c \ll \epsilon_F$)、 $x \ll \epsilon_F$ となり、

$$N(x + \epsilon_F) \sim N(\epsilon_F) \quad (145)$$

と近似できます。その結果、

$$\frac{1}{N(\epsilon_F)\Gamma_0} = \Gamma_0 \int_0^{\epsilon_c} dx \frac{1}{2x - \epsilon} = \frac{1}{2} \ln \frac{2\epsilon_c - \epsilon}{-\epsilon} \quad (146)$$

となります。これは、1 粒子の2次元系とよく似た結果です。つまり、左辺が $\Gamma_0 \rightarrow 0$ でどんどん大きくなっても、右辺は $\epsilon \rightarrow 0$ で発散しますから方程式を満たすような ϵ は常に存在します。 ϵ に関して解きますと、

$$\epsilon = -2\epsilon_c \exp \left[-\frac{1}{N(\epsilon_F)\Gamma_0} \right] \quad (147)$$

となります。これは、無限小の引力で2電子がペアになることを意味しています。

4.7.1 何が起きているのか

金属では、電子はフェルミ球を作っています。ここで、電子間に無限小の引力が働いたとします。この時、上の議論から、二つの電子は束縛状態を作り、ペアとなります。また、別の二つの電子も、同様に束縛状態を作りペアとなります。この現象は、引力が働いている領域、つまり、 $\epsilon_F - \epsilon_c < \epsilon < \epsilon_F + \epsilon_c$ の領域の全ての電子がペアになってしまいます。2電子のペアはボソンとみなすことができるのであれば、全てのペアは同じエネルギー準位にすることができます。つまり、ボースアインシュタイン凝縮が起きます。これが、GL 理論における”マクロな波動関数”です。

5 ここまでのまとめ

5.1 これまで考えてきた仮定

これまで、

1. London 理論：ベクトルポテンシャルに比例する電流を仮定
2. GL 理論：秩序変数が波動関数であることを仮定
3. クーパー問題：電子同士に引力が働くことを仮定

のように、これまでの理論の仮定の起源を探ってきました。その結果、

1. 2つの電子に無限小でも有限の引力が働くと、その2つの電子はペアを組んでしまう（クーパーペア）
2. フェルミ球（金属状態）が引力で不安定化（引力の働く全ての領域で電子がペアを組む）
3. フェルミオンが2つ → ボソン → ボースアインシュタイン凝縮

ということがわかってきました。2電子に引力が働くとペアを組み、新しい量子状態になるわけです。しかし、

1. なぜ引力が働くのか：電子は負の電荷があるのに
2. 結局どんな量子状態なのか：具体的な量子状態がわからないと実験と比較できる計算ができない

ということがまだわかっていません。これらを理解するためには、電子の多体問題を考える必要があります。

5.2 多体問題へ

多体問題を考えるには、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\right) \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (148)$$

というシュレーディンガー方程式を解く必要がありますが、電子はフェルミオンですので、任意の二つの座標を入れ替えたときに

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\Phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (149)$$

のようにマイナス符号がつくような解 $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ でなければなりません。この2つの条件を両方満たす $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ を探す必要があるわけですが、シュレーディンガー方程式を解いた後にその得られた解がフェルミオンの反交換関係を満たさなかった場合には困ります。フェルミオンの反交換関係は何に由来しているかと言いますと、「同じ種類の粒子は区別がつかない」という事実から来ています。ですので、もっと、「粒子が区別がつかないことを積極的に使って上手いことやれないか」と考えたいくなります。その方法の一つが「第二量子化」の方法です。

6 第二量子化入門

6.1 第二量子化とは何か

そもそも、第二量子化とはなんなのでしょうか？第二とついているので、2回量子化をしているのでしょうか？結論から言えば「互いに区別できない粒子を取り扱う便利な枠組みであり、従来の量子力学の定式化と等価」です。

6.2 従来の方法

まず、従来の方法についておさらいします。

6.2.1 シュレーディンガー方程式

1 粒子の時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$[T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (150)$$

と書けます。ここで、 $T(\mathbf{r})$ は運動エネルギーの演算子で、1 次元の場合は $T(\mathbf{r}) = T(x) = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ です。 $V(\mathbf{r})$ はポテンシャルエネルギーです。そして、2 粒子の場合は

$$[T(\mathbf{r}_1) + T(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (151)$$

となります。これらの方程式を解けば電子の振る舞いなどがわかるわけです。ここで、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の意味ですが、「粒子に仮に名前をつけて、粒子 1 が座標 \mathbf{r}_1 にいて粒子 2 が座標 \mathbf{r}_2 にいる時の波動関数の振幅」です。ですので、粒子 2 が座標 \mathbf{r}_1 にいて粒子 1 が座標 \mathbf{r}_2 にいる時の波動関数の振幅は $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ となります。何を当たり前のことをわざわざ？と思う方がいるかもしれませんが、ここがポイントです。

6.2.2 区別できない粒子

さて、今回私たちが考えるのは電子だとします。電子には（その他の量子にも）興味深い性質があり、「二つの電子を互いに区別することができません」。言い換えれば「便宜的に名前をつけたとしても、その名前を入れ替えても物理的には何も変わらない」ということです。粒子 1、粒子 2 と呼んでいたものを、粒子 2、粒子 1 と呼んでも全くかまいませんし、そのように入れ替えた時の波動関数は物理的に等価である必要があります。ここで、「物理的に等価」という意味ですが、量子力学では、位相だけ異なった波動関数は物理的に等価な波動関数です。ですので、名前を付け替えても

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \zeta\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (152)$$

という関係が成り立たなければなりません。ここで、 ζ は位相ですので、絶対値が 1 の複素数です。さらに、名前の付け替えをもう一度行っても

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \zeta\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (153)$$

のような関係があります。つまり、下の式を代入すると、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \zeta^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (154)$$

となりまして、 $\zeta^2 = \pm 1$ となります。 ζ が +1 か -1 のどちらになるかは粒子の種類で決まっています、電子は $\zeta = -1$ です（フェルミオンは -1、ボゾン は +1 となります）。つまり、2 粒子の波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (155)$$

という関係を必ず満たさなければなりません。

6.2.3 シュレーディンガー方程式の解き方

電子はシュレーディンガー方程式に従って運動しており、かつ、上の関係式を満たしてなければなりません。言い換えれば、上に書いたシュレーディンガー方程式は $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ を満たしていません。そこで、シュレーディンガー方程式を解いた後に、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ を満たすような解を構成することになります。シュレーディンガー方程式は線形な微分方程式ですから、一般解を求めた後に、条件を満たすように解を構成することになります。

一番簡単な例を見て、考えてみましょう。ポテンシャルが $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)$ と書けるような系を考えてみます。この時のシュレーディンガー方程式は

$$[T(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_1)]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + [T(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_2)]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (156)$$

と書けます。ここで、1 粒子のシュレーディンガー方程式

$$[T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (157)$$

は解けているとします。この時、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)$ という解を仮定すると、

$$[T(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_1)]\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + [T(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_2)]\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) = E\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) \quad (158)$$

$$\epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \epsilon_j\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) = E\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) \quad (159)$$

となりますから、固有値 E は $E = \epsilon_i + \epsilon_j$ となり、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)$ はシュレーディンガー方程式の解となっています。しかし、この解は、電子が満たすべき関係 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ を満たしていません。従って、電子の波動関数としては不適です。ではどうすればよいのでしょうか？その解決策は、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1) \quad (160)$$

です。シュレーディンガー方程式は線形な方程式ですから、第一項も第二項も問題なく方程式を満たすことがわかりますし、その和も当然満たします。そして、第二項にマイナスの符号をつけたおかげで、粒子1と粒子2の入れ替えをするとマイナスの符号ででて、電子の波動関数の条件を満たします。あとは、波動関数は確率ですので規格化条件をちゃんと課して係数を決めてあげれば（この場合は $1/\sqrt{2}$ ）、2 電子の波動関数が決まります。ここでは2つの電子を考えましたが、2 粒子ならまだなんとかできたとしても、粒子が増えてくるとこの方法でやるのは大変になってくるのがわかります。

6.2.4 解き方のまとめ

上をまとめると、電子の波動関数を求める方法は

1. シュレーディンガー方程式を解く
2. 解いた得られた解の線型結合を用いて $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ となるように解を構成する

という二段構えになっていることがわかります。しかしこれ、少しまどろっこしい気がしませんか？初めから2の条件が満たされた解だけが出てくるシュレーディンガー方程式があったら、便利だと思いませんか？これが「第二量子化による方法」です。

6.3 第二量子化の方法

6.3.1 やりたいこと

電子は互いに区別がつかないために、シュレーディンガー方程式には追加の条件 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ (2粒子の場合) がある。初めから条件を考慮した状態でシュレーディンガー方程式を考えることは可能か？可能だとすればどんな形か？

やりたいことを実現するためには、最初にあげたシュレーディンガー方程式が唯一の表現ではないことを知る必要があります。

6.3.2 さまざまな表現方法

簡単のため1粒子の問題を考えます。1粒子の波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ とします。この時、 $\psi(\mathbf{r})$ は、「ある粒子が座標 \mathbf{r} にいる時の値が $\psi(\mathbf{r})$ になっている」ということを意味しています。当たり前ですね。次に、この波動関数をフーリエ変換して

$$\psi(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (161)$$

としてみます（フーリエ変換の係数はここでは気にしないことにします）。この $\psi(\mathbf{k})$ は、「ある粒子が座標 \mathbf{k} にいる時の値が $\psi(\mathbf{k})$ になっている」ということを意味しています。これもまあ当たり前ですね。 $\psi(\mathbf{k})$ を用いると $\psi(\mathbf{r})$ は逆フーリエ変換で

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (162)$$

で書けます。この式を冒頭に出てきた1粒子のシュレーディンガー方程式に代入すると、

$$\int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) T(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E \int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (163)$$

となり、 $T(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} が含まれず微分演算子 ∇ のみが含まれるような演算子だとすると（運動エネルギー演算子はいつもそうになっています）、左から $e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$ をかけて \mathbf{r} で積分すると

$$\int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} + \int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = E \int d\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \quad (164)$$

となりますが、平面波のフーリエ変換がデルタ関数になることを利用すれば、

$$T(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}) + \int d\mathbf{k} \left[\int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \right] \psi(\mathbf{k}) = E \psi(\mathbf{k}) \quad (165)$$

となり、 $V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \equiv \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$ とすれば、

$$T(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}) + \int d\mathbf{k} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}) = E \psi(\mathbf{k}') \quad (166)$$

という形になります。これは「ある粒子が座標 \mathbf{k} にいる時の値が $\psi(\mathbf{k})$ になっている」時の $\psi(\mathbf{k})$ が従うべき方程式ですから、これもシュレーディンガー方程式です。「波数表示」のシュレーディンガー方程式ですね。

このフーリエ変換によるシュレーディンガー方程式の変形を一般化すると、波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ がある関数 $\psi(\mathbf{g})$ によって表現されており、

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{g} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) \psi(\mathbf{g}) \quad (167)$$

$U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ が

$$\int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}')^* U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) = \delta(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \quad (168)$$

及び

$$\int d\mathbf{g} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) U(\mathbf{r}, \mathbf{g}')^* = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (169)$$

という関係を満たすときには、

$$\psi(\mathbf{g}) = \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}')^* \psi(\mathbf{r}) \quad (170)$$

が得られ、これを用いたシュレーディンガー方程式は

$$\int d\mathbf{g} [T(\mathbf{g}', \mathbf{g}) + V(\mathbf{g}', \mathbf{g})] \psi(\mathbf{g}) = E \psi(\mathbf{g}') \quad (171)$$

という形に書けるはずですが。この場合、「ある粒子が”座標” \mathbf{g} にいる時の値が $\psi(\mathbf{g})$ になっている」時の $\psi(\mathbf{g})$ が従うべき方程式です。

ここで、上の条件：

$$\int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}')^* U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) = \delta(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \quad (172)$$

が、パラメータ \mathbf{g} をもつ $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ の集団が完全規格直交系となるための条件になっていることに注意してください。これは、異なるパラメータ \mathbf{g} をもつ場合の内積がゼロで、同じものであれば1、ということの意味をしています。そして、この条件を満たすような $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ を持ってきてやれば、シュレーディンガー方程式を書き換えることができるわけです。

また、関数の内積、という観点から見ると、

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{g} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) \psi(\mathbf{g}) \quad (173)$$

は、「関数 $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ と関数 $\psi(\mathbf{g})$ との内積をすると $\psi(\mathbf{r})$ が出る」ことを意味しています。

6.3.3 第二量子化にむけて

さて、完全規格直交系となるような関数の集団を用意してやればシュレーディンガー方程式を書き換えることができることがわかりました。次は、「粒子が互いに区別できない」という条件があらかじめ入ったシュレーディンガー方程式を得ることが目的です。そのためには、**この条件があらかじめ入った関数の集団で完全規格直交系を組めばよい**ということになります。その際、

1. $\psi(\mathbf{r})$ との関係が明らかになっていること (いつでも $\psi(\mathbf{r})$ に戻せること)。2 粒子なら $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 。
2. $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ (2 粒子の場合) が満たされていること

が必要です。1. の条件は、完全規格直交系をなす関数であれば、 $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ とその成分 $\psi(\mathbf{g})$ との内積によっていつでも $\psi(\mathbf{r})$ が得られますから、2 に着目すればよいわけです。

6.4 第二量子化

6.4.1 より抽象化

上の議論で出てきた $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ から条件 2 を満たすような関数を構成することを考えてもよいのですが、複変数をもつ関数 $f(x, y)$ は、「1 番目の変数が x 、2 番目の変数が y 」という「順番の情報」が必然的に現れてしまっていて、条件 2 を満たすのは簡単ではなさそうです。そこで、上の議論をもう少し一般化することで、条件 2 を満たせるような「完全規格直交系」を考えてみましょう。

6.4.2 1 粒子の場合

最初に、1 粒子の場合をより抽象的にしてみましょう。

まず、「関数 $U(\mathbf{r}, \mathbf{g})$ と関数 $\psi(\mathbf{g})$ との内積をすると $\psi(\mathbf{r})$ が出る」ことを考えて、

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (174)$$

というものを定義します。ここで、 $\langle \mathbf{r} |$ をブラベクトル \mathbf{r} 、 $|\psi\rangle$ をケットベクトル ψ と呼びます。英語の bracket (括弧) から来ています。ここでは、 $\langle \mathbf{r} |$ と $|\psi\rangle$ が何であるかはまだ定義していません。そして、 $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ をブラベクトルとケットベクトルの「内積」と呼ぶことにします。ブラベクトルとケットベクトルが何かはまだ定義していませんが、とにかく何らかの「ベクトル」の「内積」だということにします。そして、 $\langle \mathbf{r} |$ はまだ未定義ですが、

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (175)$$

という条件が $\langle \mathbf{r} |$ と $|\mathbf{r}'\rangle$ の間には満たされているとします。このとき、そもそも同じ \mathbf{r} をもつブラベクトル $\langle \mathbf{r} |$ とケットベクトル $|\mathbf{r}\rangle$ の関係もまだ定義されていないことに注意してください。プログラミングで言えば、枠組みだけ作って中身を実装していないクラスみたいな感じですね。

ブラベクトルとケットベクトルの正体はわかりませんが、内積を定義したことによって、形式的には、パラメータ \mathbf{r} をもつ $|\mathbf{r}\rangle$ が完全規格直交系をなすことになります。

次に、このケットベクトル $|\mathbf{r}\rangle$ が完全規格直交系をなすことから、任意のケットベクトル $|\psi\rangle$ は

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \psi(\mathbf{r}) \quad (176)$$

と書くことができます。なぜなら、このように書けば、最初に定義した $\psi(\mathbf{r})$ がきちんと出てくるからです。

さて、あとは、ケットベクトル $|\mathbf{r}\rangle$ を定義すれば、我々は新しい表現方法を得たことになります。ここで、これまでのような関数で表しても、粒子が区別できないという性質を表すことが難しいことを思い出してください。関数には引数があり、何番目の引数に何が入っているかで関数の値が変わってしまいます。今は 1 粒子なので関数でも構いませんが、2 粒子以降に対応するためには、普通の関数ではないものでケットベクトルを定義すべきでしょう。

粒子が区別できないことを積極的に表すために、「粒子 1 がある場所にある」という表現をやめて、「ある場所に粒子がある」としてみます。日本語的には同じような意味に読めますが、注目する対象が入れ替わっていることに注意してください。前者は粒子を手にとってある場所に置いてくるイメージですが、後者はある場所を指定してそこに粒子を置くイメージです。そして、後者はその粒子の名前がないことにも注意してください。さらに、このイメージを突き詰めていきます。区別できない粒子である、ということに氣にしたいので、粒子をリバーシ (あるいはオセロ) の駒で例えてみます。粒子がある場所にあ

る時、駒が盤面のどこかにあると思ってみてください。駒は互いに区別がつかませんので、二つ駒を置いて、駒1とか駒2とかは呼べません。そこで、このような駒が置いてある状態を「盤面のある場所に駒を置いた」と表現します。盤面を $|0\rangle$ として、場所 \mathbf{r} に駒がある状態を

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})|0\rangle \quad (177)$$

と書きます。ここで、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ は「盤面の場所 \mathbf{r} に駒を付け加える」ことを意味します。そして、 $|0\rangle$ は何も駒が置かれていない盤面です。駒を粒子とすれば、これはそのまま $|\mathbf{r}\rangle$ の定義に使えます。

$$|\mathbf{r}\rangle \equiv \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})|0\rangle \quad (178)$$

ここで、 $|0\rangle$ は粒子が何もないもの、すなわち「真空」です。1粒子の段階では $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ がなんなのか、まだ定義していません。この定義は、「粒子が互いに区別できない」ことを反映するように行います。そのためには、2粒子以降を考える必要があります。

6.4.3 2粒子の場合

2粒子の時も1粒子の時と同じようにケットベクトルを導入してみましょう。つまり、2粒子の波動関数 $|\psi\rangle$ を

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 |\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (179)$$

と定義してしまいます。この時、ケットベクトル $|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle$ はどのような性質を持っているべきでしょうか？

まず、 $\psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ が電子の波動関数の条件 $\psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = -\psi(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1)$ を満たしているとします。この時、

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 |\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle (-\psi(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1)) \quad (180)$$

$$= \int d\mathbf{r}'_2 \int d\mathbf{r}'_1 |\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1\rangle (-\psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)) \quad (181)$$

となりますから、

$$|\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1\rangle = -|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle \quad (182)$$

という条件が必要です。

そして、1粒子の時と同じように、粒子を区別しないようにするためにはリバーシ（オセロ）の盤面と駒を考えればよいですから、

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \equiv \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)|0\rangle \quad (183)$$

というものを考えてみます。これは、一つの粒子が \mathbf{r}_1 に、もう一つの粒子が \mathbf{r}_2 にいることを意味しているとします。また、 $|\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1\rangle = -|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle$ という条件を満たすためには、

$$|\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1)|0\rangle = -\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)|0\rangle \quad (184)$$

となる必要があります。つまり、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ に関して

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) = -\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) \quad (185)$$

という条件が必要です。もし $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ が普通の数であれば、この条件は満たしません。普通の数であれば $ab = ba$ となりますので。つまり、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ は普通の数ではあり得ないということになります。この $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ を「演算子」と呼びましょう。特に、粒子を何も無い場所 $|0\rangle$ に付け加えている演算子ですから、これを「生成演算子」と呼びます。

次に、まだ定義していなかったブラベクトル $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 |$ をどのように定義すればよいかを考えます。しかし、2粒子のブラベクトルを定義する前に、そもそも1粒子のブラベクトル $\langle \mathbf{r} |$ を定義していませんでした。ですので先に1粒子のブラベクトルを定義しましょう。1粒子のブラベクトルは、規格直交条件 $\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を満たす必要があります。そこで、 $\langle \mathbf{r} |$ が

$$\langle \mathbf{r} | = \langle 0 | A(\mathbf{r}) \quad (186)$$

のような形で書けているとします。ここで、 $A(\mathbf{r})$ はまだ未定義です。この時、

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \langle 0 | A(\mathbf{r}') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) | 0 \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (187)$$

となるように $A(\mathbf{r})$ を決める必要があります。ここで、

$$A(\mathbf{r}') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (188)$$

という関係を満たし、

$$A(\mathbf{r}) | 0 \rangle = 0 \quad (189)$$

となるような $A(\mathbf{r})$ を用意したとしましょう。また、

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1 \quad (190)$$

と約束しておきます。

この時、

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \langle 0 | \left[-\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] | 0 \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (191)$$

となります。この $A(\mathbf{r})$ は、実は「消滅演算子」と呼ばれており、通常は $A(\mathbf{r}) = \hat{\psi}(\mathbf{r})$ と書かれています。消滅演算子と呼ばれている理由は、2粒子状態のケットベクトルに対してこの演算子を作用させると、

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | 0 \rangle \quad (192)$$

$$= \left[-\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \right] \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | 0 \rangle \quad (193)$$

$$= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) |0\rangle - \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \left[-\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \right] |0\rangle \quad (194)$$

$$= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) |0\rangle - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) |0\rangle \quad (195)$$

$$= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) |\mathbf{r}_2\rangle - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) |\mathbf{r}_1\rangle \quad (196)$$

となり、粒子が1つ減るからです。そして、1粒子状態のケットベクトルに作用させると、

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}_1\rangle = \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) |0\rangle \quad (197)$$

$$= (-\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) |0\rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) |0\rangle \quad (198)$$

となり、やはり粒子が1つ減ります。ということで、 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ は消滅演算子という名前になっています。

まとめると、 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ と $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ は

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (199)$$

$$\left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \right]_+ = 0 \quad (200)$$

という関係があります。ここで $[A, B]_+ = AB + BA$ を「反交換」と呼びます。

これで2粒子のブラベクトルも定義できるようになりました。つまり、1粒子と同様に、

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \equiv \langle 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \quad (201)$$

とすれば良さそうです。また、 $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | = -\langle \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 |$ となるようにすると、

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}(\mathbf{r}')]_+ = 0 \quad (202)$$

という関係も必要です。

これでやっと2粒子のブラベクトルとケットベクトルの内積がどうなるかがわかるようになりました。上で出てきた関係式（反交換関係と呼びます）を用いると、

$$\langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \langle 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}'_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}'_1) | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \langle 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}'_2) [\delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) | \mathbf{r}_2 \rangle - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1) | \mathbf{r}_1 \rangle] \quad (203)$$

$$= \langle 0 | [\delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) | 0 \rangle - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1) | 0 \rangle] \quad (204)$$

$$= \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2) \quad (205)$$

となります。

この内積を使って、任意のケットベクトル $|\psi\rangle$ に $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|$ を作用させた結果を見てみましょう。定義通りに計算すると、

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 \rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (206)$$

$$= \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 [\delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)] \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (207)$$

となります。つまり、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が電子の波動関数の条件を満たしていなくても、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle$ は電子の波動関数の条件を満たしています。従って、ケットベクトル $|\psi\rangle$ に関するシュレーディンガー方程式（ここではまだ未定義）の解がわかれば、「粒子の区別がつかない」という性質を反映させた解が自動的に求まることになります。つまり、

1. ケットベクトルを用いたシュレーディンガー方程式（ここではまだ未定義）を解き、 $|\psi\rangle$ を求める。
2. 解いた $|\psi\rangle$ から $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle$ を計算すれば、 $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ はシュレーディンガー方程式を満たし、かつ、「粒子は区別がつかない」という条件を満たしている。

ことになります。 $\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle$ は単なる内積ですから、常に簡単に計算できます。

なお、もし $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ を満たしていた時には、

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (208)$$

になってしまうので、 $|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle$ を

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) |0\rangle \quad (209)$$

と定義し直すことにします。この定義であれば、

$$\langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \frac{1}{2} [\delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) - \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)] \quad (210)$$

となり、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ となる $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ のときに

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (211)$$

を得ることができます。

6.4.4 N 粒子の場合

興味深いことに、生成消滅演算子の反交換関係をそのままに、

$$|\psi\rangle \equiv \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N\rangle \psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) \quad (212)$$

及び

$$|\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_N) |0\rangle \quad (213)$$

を定義しておくと、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) \equiv \langle \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle$ は必ず「粒子は区別できない」という性質を満たします。つまり、 $\psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$ 自体はこの性質を満たしていなくても、 $|\psi\rangle$ さえ作っておけば条件を満たすことができます。従って、この「第二量子化」の方法を用いれば、

1. $\psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$ を作ってから $\langle \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle$ によって電子として相応しい解を得る
2. $|\psi\rangle$ に関するシュレーディンガー方程式を解いて、 $\langle \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle$ によって電子として相応しい解を得る

という2通りの方法を取ることができるようになります。1. は超伝導の微視的理論である BCS 理論の波動関数を求める際に使います。2. は非常に便利なので広範囲に使われています。

ここでのポイントは**ブラベクトル、ケットベクトル、生成消滅演算子、という風変りな概念を用いたとしても、常に元のシュレーディンガー方程式の解 $\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$ に戻ることができる**ということです。つまり、第二量子化による方法は普通に量子力学を解いた場合と等価な解を与えます。

6.5 ハミルトニアンとシュレーディンガー方程式

ケットベクトルを使うと電子の「互いに区別がつかない」という性質を満たすことができることがわかりました。あとは、ケットベクトルを使った場合のシュレーディンガー方程式の表現がわかればよいわけです。どのようにシュレーディンガー方程式を変形すればよいのでしょうか。

そのヒントはこれまで見てきた1粒子の表現にあります。空間座標の波動関数の表式からあるパラメータ \mathbf{g} の表式へと移った時は、シュレーディンガー方程式に $T(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$ のような項がありました。これは

$$H(\mathbf{g}, \mathbf{g}') = \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}, \mathbf{g}) h(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}, \mathbf{g}') \quad (214)$$

という形でした。ここで、 $h(\mathbf{r}) = T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$ として、1粒子のハミルトニアンです。ここで、シュレーディンガー方程式は

$$\int d\mathbf{g}' H(\mathbf{g}, \mathbf{g}') \psi(\mathbf{g}') = E \psi(\mathbf{g}) \quad (215)$$

ですから、 \mathbf{g}' を添字とみなせば、形式的には

$$H^g \psi_g = E \psi_g \quad (216)$$

のように“行列”と“ベクトル”の固有値問題になります。ですので、ケットベクトルで書かれたシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (217)$$

という固有値問題になると予想されます。したがって、 \hat{H} がどのような形をしているかがわかればよいわけです。

まず、 H^g がどのように求まるかを見てみましょう。シュレーディンガー方程式の両辺に左から $\psi(\mathbf{g})^*$ をかけて \mathbf{g} で積分すると、

$$\int d\mathbf{g} \int d\mathbf{g}' \psi(\mathbf{g})^* H(\mathbf{g}, \mathbf{g}') \psi(\mathbf{g}') = E \quad (218)$$

となります。一方、元々のシュレーディンガー方程式の両辺に $\psi(\mathbf{r})^*$ をかけて \mathbf{r} で積分したものは、

$$\int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r})^* h(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \quad (219)$$

です。上の \mathbf{g} に関する式に $H(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$ の定義式を代入すると、 \mathbf{r} に関する式に戻ることがわかります。「左から $\psi(\mathbf{g})^*$ をかけて \mathbf{g} で積分」、という操作は、ベクトルで言うところの \vec{x}^T をかけているようなものです。

つまり、ケットベクトルの場合は \hat{H} の形を決めて、 $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ を計算し、それを元の \mathbf{r} に関する式に戻すことができれば、その \hat{H} は正しい形になっていることがわかります。

上の例では1粒子問題を考えていましたが、本当は多粒子のシュレーディンガー方程式を考える必要があります。多粒子のシュレーディンガー方程式が

$$\left[\sum_i T(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j,i<j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (220)$$

と書けているとしましょう。第一項はN個の粒子の運動エネルギー項、第二項は二体の相互作用の項です。現実の世界で働く力はクーロン力などの二つの粒子に働く力ですから、三つ以上の粒子が絡むような相互作用はとりあえず考える必要はないでしょう。このシュレーディンガー方程式に左から $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^*$ をかけて $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ で積分すると、

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)^* \left[\sum_i T(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j,i<j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \quad (221)$$

となりますので、 $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ がこれと同じになるように \hat{H} を決めます。

6.5.1 1粒子演算子

まず、運動エネルギーの項： $\sum_i T(\mathbf{r}_i)$ を考えてみます。突然ですが、答えを先に述べると、ケットベクトルを使った時の対応する演算子を \hat{T} とすると、

$$\hat{T} = \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (222)$$

となります。これが本当に正しいかを調べるために、 $\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle$ を計算してみます。簡単のため、 $N = 2$ を考えます。まず、

$$\hat{\psi}(\mathbf{r})|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 \hat{\psi}(\mathbf{r})|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2\rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (223)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_1)|\mathbf{r}'_2\rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) - \delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r})|\mathbf{r}'_1\rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)] \quad (224)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \int d\mathbf{r}'_2 |\mathbf{r}'_2\rangle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2) - \frac{1}{\sqrt{2}} \int d\mathbf{r}'_1 |\mathbf{r}'_1\rangle \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}) \quad (225)$$

となり、 $\psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1)$ を使えば、

$$\hat{\psi}(\mathbf{r})|\psi\rangle = \sqrt{2} \int d\mathbf{r}'_2 |\mathbf{r}'_2\rangle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2) \quad (226)$$

となります。また、ブラベクトルとケットベクトルの「内積」が定義されているので、 $\langle\psi|\psi^\dagger(\mathbf{r}) = (\psi(\mathbf{r})|\psi\rangle)^\dagger$ という複素共役関係が成立っていますから、 $\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle$ は

$$\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle = 2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1)^* \langle\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}'_2\rangle T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2) \quad (227)$$

$$= 2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_1 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1)^* T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1) \quad (228)$$

$$= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_1 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1)^* T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1) + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2)^* T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2) \quad (229)$$

$$= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_1 \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r})^* T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'_2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2)^* T(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2) \quad (230)$$

$$= \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)^* T(\mathbf{r}'_2) \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) + \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}'_2 \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)^* T(\mathbf{r}'_1) \psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \quad (231)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* \sum_i T(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (232)$$

となり、ちゃんと $\sum_i T(\mathbf{r}_i)$ が出てきました。

6.5.2 2粒子演算子

2粒子演算子も1粒子演算子の時のように正解を見つけてくればよいのですが、 $\sum_{i,j,i < j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ に対応するケットベクトル表示での対応物 \hat{V} は

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \quad (233)$$

と書けます。これも $\langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle$ を計算することで、元のシュレーディンガー方程式の表示が導出されることがわかります。ひたすら計算するだけですので、やってみたい方はやってみるとよいでしょう。

6.5.3 まとめ

上では2粒子の場合を考えていましたが、興味深いことに、 N 粒子でも同じ形になります。つまり、1変数の和で書かれていた項は

$$\sum_i h(\mathbf{r}_i) \rightarrow \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (234)$$

となり、2変数で書かれていた和は

$$\sum_{i,j,i < j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rightarrow \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) \quad (235)$$

となります。これが第二量子化のハミルトニアンです。繰り返しになりますが、第二量子化は何かを2回量子化したというよりは、「粒子の区別がつかない」ことを積極的に波動関数に取り込んだことによって得られたものです。つまり、普通のシュレーディンガー方程式と表現が異なるだけで等価な枠組みです。

6.6 第二量子化の威力を実感する

最後に、第二量子化の威力を実感してみましょう。相互作用のない電子系を考えます。この時、シュレーディンガー方程式が

$$\sum_i \left[\frac{1}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (236)$$

と書けているとします。また、1粒子のシュレーディンガー方程式

$$\left[\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (237)$$

のエネルギー固有値と固有関数はわかっているとします。この時、このシュレーディンガー方程式を第二量子化で解いてみましょう。

まず、ハミルトニアンは

$$\sum_i \left[\frac{1}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \rightarrow \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (238)$$

となります。

この時、

- $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$: 位置 \mathbf{r} に局在した粒子を付け加える演算子

と考えると、

- c_n^\dagger : $\phi_n(\mathbf{r})$ という広がりを持つ粒子を付け加える演算子

というものを定義しても良さそうに思います。この演算子は位置 \mathbf{r} で重み $\phi_n(\mathbf{r})$ で粒子が生成されていると考えれば、

$$c_n^\dagger \equiv \int d\mathbf{r} \phi_n(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \quad (239)$$

と定義できます。一方、 $\phi_n(\mathbf{r})$ は完全規格直交系をなすので、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ と $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ は

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \equiv \sum_n c_n^\dagger \phi_n(\mathbf{r})^* \quad (240)$$

及び

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) \equiv \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (241)$$

と書けます。なお、 c_n は反交換関係 $[c_n, c_m^\dagger]_+ = \delta_{nm}$ を満たすことを示せます。この生成消滅演算子を用いた形でハミルトニアンに代入すると

$$H = \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \sum_{n,n'} \phi_n(\mathbf{r})^* \left[\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_{n'}(\mathbf{r}) c_n^\dagger c_{n'} \quad (242)$$

となりますが、 $\phi_{n'}(\mathbf{r})$ が1粒子のシュレーディンガー方程式の解を満たすことを用いれば、

$$H = \sum_n \epsilon_n c_n^\dagger c_n \quad (243)$$

と簡単な形になります。

このハミルトニアンに対するシュレーディンガー方程式は

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (244)$$

ですが、この方程式を満たす解は

$$|\psi\rangle = c_{q_1}^\dagger c_{q_2}^\dagger \cdots c_{q_N}^\dagger |0\rangle \quad (245)$$

となることがわかります。ここで、 q_1, \dots, q_N は好きな n の組み合わせです。また、 $|0\rangle$ は $c_n|0\rangle = 0$ となるような状態で、 c_n で表現される粒子がひとつもない「真空」を表している状態です。また、その時のエネルギーは

$$E = \sum_i \epsilon_{q_i} \quad (246)$$

となります。絶対零度では一番低いエネルギーの状態が表れているとすれば、 ϵ_{q_i} の和が一番小さくなる q_1, \dots, q_N の組み合わせが実現することになります。そこで、 $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \cdots < \epsilon_N$ のようなエネルギーの組み合わせを用意すれば、

$$|\psi\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle \quad (247)$$

が一番エネルギーが低い状態です。全エネルギーは

$$E = \sum_{\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_N} \epsilon_{q_i} \quad (248)$$

です。

つまり、「1 粒子のエネルギーが小さい順に電子を詰めていった状態が一番エネルギーが低い」ことを意味しています。これはフェルミオンにおけるフェルミ準位まで電子が詰まった状態です。ちゃんとフェルミオンの状態が出てきました。

以上から、第二量子化によるハミルトニアンを解くことさえできれば、フェルミオンの性質をちゃんと満たした波動関数が出てくるわけです。

7 BCS 理論:BCS 波動関数

7.1 電子のペア

超伝導体中では電子二つがペアを組んでいます。これは、言い換えると、二電子の束縛状態ができている、ということです。まず、1 つの電子ペアの波動関数を考えてみることにしましょう。

電子にはスピンという自由度があり、1 粒子の波動関数は

$$\phi_s(\mathbf{r}) \quad (249)$$

と書けます。ここで、 s は \uparrow か \downarrow です。

2 粒子の束縛状態の波動関数を

$$\phi_{s_1, s_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (250)$$

と書きます。1 は一つ目の電子、2 は二つ目の電子を表しています。この波動関数の持つべき性質について考えます。

今、エネルギーが一番低い状態を探していますので、2 電子の重心は止まっているとしましょう。このとき、波動関数が

$$\phi_{s_1, s_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2) \quad (251)$$

と書けると仮定します。ここで、 ϕ は座標に関する関数、 χ はスピンの関数です。簡単のために両者が分離された形を仮定しました。また、 $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ というのは相対座標ですので、波動関数が相対運動にのみ依存することを意味しています。

電子は本質的に区別のつかない粒子ですので、座標の入れ替えに対する波動関数の変化に条件があります。電子はフェルミオンですので、二つの電子を入れ替えたときには波動関数にマイナスの符号が着きます。つまり、

$$\phi_{s_1, s_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\phi_{s_2, s_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (252)$$

という条件があります。これは

$$\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2) = -\phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\chi(s_2, s_1) \quad (253)$$

という条件になります。この条件を満たすことができる波動関数は大きく分けて二種類ありまして、

1. $\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ かつ $\chi(s_1, s_2) = -\chi(s_2, s_1)$
2. $\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ かつ $\chi(s_1, s_2) = \chi(s_2, s_1)$

です。 $\chi(s_1, s_2)$ は電子の波動関数のうちのスピン部分です。1 電子のスピン部分の波動関数はアップスピンの波動関数とダウンスピンの波動関数の二種類からできていますから、2 電子のスピン部分の波動関数は

- 1: $\chi(s_1, s_2) = -\chi(s_2, s_1)$
を満たすものとして、

$$\chi(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)) \quad (254)$$

という波動関数を考えることができます。ここで、 $\alpha(s)$ はアップスピンの波動関数、 $\beta(s)$ はダウンスピンの波動関数を表します。

- 2: $\chi(s_1, s_2) = \chi(s_2, s_1)$
を満たすものとして、3 種類考えることができまして、

$$\chi(s_1, s_2) = \alpha(s_1)\alpha(s_2) \quad (255)$$

$$\chi(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)) \quad (256)$$

$$\chi(s_1, s_2) = \beta(s_1)\beta(s_2) \quad (257)$$

があります。この三種類はそれぞれ正味のスピン大きさが $S_z = 1, 0, -1$ となっています。

1 を満たすものを「スピンシングレット」、2 を満たすものを「スピントリプレット」と呼びます。多くの超伝導体はスピンシングレットですが、たまにスピントリプレットと思われる超伝導体も報告されています。また、ヘリウム 3 の超流動現象はスピントリプレット状態であるということが分かっています。

7.2 多体波動関数

7.2.1 満たすべき条件

電子ペアの波動関数についての性質が分かりましたので、次はペアがたくさん集まった状態について考えます。電子が N 個あるとき、 N が偶数だとして、 $N/2$ 個の電子ペアがある状態を考えてみます。素朴に考えれば、多体の波動関数は

$$\Psi_N = \Psi_2(1, 2)\Psi_2(3, 4) \cdots \Psi_2(N-1, N) \quad (258)$$

と書けるはずですが。ここで、2 電子の束縛状態の波動関数を

$$\Psi_2(i, i+1) = \phi_{s_i, s_{i+1}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}) \quad (259)$$

と定義しました。

Ψ_N は N 個の電子の波動関数ですので、任意の座標の入れ替えに対してマイナスの符号がつく必要があります。例えば、

$$\Psi_N(1, 2, 3, \dots, 8, 9, 10, \dots, N) = -\Psi_N(1, 2, 3, \dots, 9, 8, 10, \dots, N) \quad (260)$$

という条件を満たす必要があります。ここで、数字はスピンと座標の両方を示しているとしします。本当は $\xi_i = (s_i, \mathbf{r}_i)$ のような座標 ξ_i を導入して書けばいいのですが、毎回書くのが面倒なため数字で代用していると思ってください。電子は N 個ありますが、この N は通常アボガドロ数 ($\sim 10^{23}$) 個ありますので、これら全ての座標で条件を満たすような波動関数を書き下すのは非常に面倒でしょう。そこで、第二量子化入門で導入した第二量子化を用いることで、フェルミオンの性質を自動的に満たした波動関数を構成することにします。

7.2.2 第二量子化

第二量子化表示の利点は、どんな波動関数を持ってきたとしても作られるケットベクトルで書かれた状態がフェルミオンの条件を満たすことです。つまり、

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\rangle \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (261)$$

という形で書いておけば、「 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ がフェルミオンの性質を満たしていなくても」、作られた $|\psi\rangle$ はフェルミオンの条件を満たします。

今、スピンと座標の自由度がありますので、座標に関する積分とスピンに関する和が必要です。式が煩雑にならないように、

$$\int d\mathbf{r} \sum_s = \int d\xi \quad (262)$$

という ξ 積分を導入しておきます。これを用いれば、多体の波動関数は

$$|\psi\rangle = \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_N |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle \Psi_N(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (263)$$

と書くことができます。

ここで、 $|\xi_1, \dots, \xi_N\rangle$ は生成消滅演算子を用いて

$$|\xi_1, \dots, \xi_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)^\dagger \cdots \psi_{s_N}(\mathbf{r}_N)^\dagger |0\rangle \quad (264)$$

と定義されています。 $\psi_s(\mathbf{r})^\dagger$ はスピンが s 、座標が \mathbf{r} の電子を生成する演算子です。

7.2.3 クーパー対演算子

上で定義された多体の波動関数に、仮定した電子ペアの波動関数を代入してみましょう。

$$|\psi\rangle = A \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_N \frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)^\dagger \cdots \psi_{s_N}(\mathbf{r}_N)^\dagger |0\rangle \Psi_2(1,2) \Psi_2(3,4) \cdots \Psi_2(N-1,N) \quad (265)$$

となります。ここで A は波動関数を規格化するための係数とします。それぞれの座標が分離されているので、

$$|\psi\rangle = \frac{A}{\sqrt{N!}} \prod_i \int d\xi_i \int d\xi_{i+1} \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i)^\dagger \psi_{s_{i+1}}(\mathbf{r}_{i+1})^\dagger |0\rangle \Psi_2(i, i+1) \quad (266)$$

$$= \frac{A}{\sqrt{N!}} \left(\int d\xi_1 \int d\xi_2 \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)^\dagger \psi_{s_2}(\mathbf{r}_2)^\dagger \Psi_2(1,2) \right)^{N/2} |0\rangle \quad (267)$$

$$\equiv A' (\hat{Q}^\dagger)^{N/2} |0\rangle \quad (268)$$

とまとまります。ここで、

$$\hat{Q}^\dagger \equiv \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Psi_2(1,2) \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)^\dagger \psi_{s_2}(\mathbf{r}_2)^\dagger \quad (269)$$

と定義しました。 A' は適当な規格化因子です。

この \hat{Q}^\dagger は何者でしょうか？ 一様系かつスピンシングレットの場合に関して、より具体的な形を求めてみましょう。一様系かつスピンシングレットの超伝導体の場合、2粒子束縛状態の波動関数は

$$\Psi_2(1,2) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) (\delta_{s_1\uparrow} \delta_{s_2\downarrow} - \delta_{s_1\downarrow} \delta_{s_2\uparrow}) \quad (270)$$

と書くことができます。また、一様系を考えている場合には、

$$\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \phi_{\mathbf{k}} \quad (271)$$

とフーリエ変換できるでしょう。 V は系の体積とします。これらを \hat{Q}^\dagger の式に代入すると、

$$\hat{Q}^\dagger = \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \phi_{\mathbf{k}} (\delta_{s_1\uparrow} \delta_{s_2\downarrow} - \delta_{s_1\downarrow} \delta_{s_2\uparrow}) \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)^\dagger \psi_{s_2}(\mathbf{r}_2)^\dagger \quad (272)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \phi_{\mathbf{k}} (\psi_\uparrow(\mathbf{r}_1)^\dagger \psi_\downarrow(\mathbf{r}_2)^\dagger - \psi_\downarrow(\mathbf{r}_1)^\dagger \psi_\uparrow(\mathbf{r}_2)^\dagger) \quad (273)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} \left[\left(\int d\mathbf{r}_1 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \psi_\uparrow(\mathbf{r}_1)^\dagger \right) \left(\int d\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \psi_\downarrow(\mathbf{r}_2)^\dagger \right) - \left(\int d\mathbf{r}_1 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \psi_\downarrow(\mathbf{r}_1)^\dagger \right) \left(\int d\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} \psi_\uparrow(\mathbf{r}_2)^\dagger \right) \right] \quad (274)$$

となります。

ここで、波数 \mathbf{k} 、スピン s の電子を生成する生成演算子を

$$c_{\mathbf{k}s}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} \psi_s(\mathbf{k})^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (275)$$

と定義すれば、

$$\hat{Q}^\dagger = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} \left[c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \right] \quad (276)$$

となり、 $c_{\mathbf{k}s}^\dagger$ の反交換関係を用いれば、

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [\phi_{\mathbf{k}} + \phi_{-\mathbf{k}}] c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (277)$$

になります。最後に、

$$\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \quad (278)$$

から $\phi_{-\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}}$ なので、

$$\hat{Q}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (279)$$

が得られます。

この式を見ると、 \hat{Q}^\dagger という演算子は「波数 \mathbf{k} でスピナップの電子と波数 $-\mathbf{k}$ でスピンドアウンの電子をまとめて生成する」演算子であることが分かります。つまり、「波数 \mathbf{k} でスピナップの電子と波数 $-\mathbf{k}$ でスピンドアウンの電子」のペアである Cooper ペアを生成する演算であり、「Cooper 対演算子」と呼ばれます。

7.2.4 BCS 波動関数へ

Cooper ペアが $N/2$ 個ある多体の波動関数が

$$|\psi\rangle = A(\hat{Q}^\dagger)^{N/2}|0\rangle \quad (280)$$

と書けることが分かりました。一様系でスピンスングレットの場合には

$$\hat{Q}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (281)$$

と書けますから、

$$|\psi\rangle = A \sum_{\mathbf{k}_1} \cdots \sum_{\mathbf{k}_{N/2}} \phi_{\mathbf{k}_1} \cdots \phi_{\mathbf{k}_{N/2}} c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger \cdots c_{\mathbf{k}_{N/2}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_{N/2}\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (282)$$

となります。これで大分簡単になりましたが、それでも波数の和が $N/2$ 個もあり、これでは何も計算できません。もう少し簡単な形はないでしょうか？

BCS(Bardeen Cooper Schrieffer) は、上の波動関数ではなく、超伝導状態の波動関数として以下のような波動関数を考えました。

$$|\psi^{BCS}\rangle \equiv A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{Q}^n}{n!} |0\rangle = A \exp [\hat{Q}^\dagger] |0\rangle \quad (283)$$

演算子の指数関数は上であるようにテイラー展開で定義されています。 n の和をとっているのが不思議に見えますね。もし $n = N/2$ の部分だけ取り出せば、この波動関数は上で定義した N 個の電子からなる時の Cooper ペアの波動関数になっています。異なる n で足し上げているということは、「電子の数が異なる状態を足し上げている」ことになります。電子の数は N と決めていたはずなのに、このような暴挙(?) が許されるのでしょうか？ 統計力学をやったことのある方は、粒子数が保存していない系としてグランドカノニカル分布を思い出すと良いと思います。粒子数が保存しているカノニカル分布でも保存していないグランドカノニカル分布でも、体積無限大の極限で熱力学的に等価になっていましたよね。これと同じことが起きていると考えてください。フェルミオンを扱うとき、カノニカル分布ではなくグランドカノニカル分布を使った方が扱いやすいのと同じく、超伝導もグランドカノニカル分布で扱っている、と考えるのです。なお、実験的に粒子数が固定された超伝導の実験は行われており、この時はカノニカル分布の BCS 波動関数というものを使わないといけないことは知られています。

7.2.5 コヒーレント状態

演算子が指数関数の肩に乗っている形は、実は量子力学で別の形で登場しています。つまり、

$$|\alpha\rangle = \exp \left[-\frac{|\alpha|^2}{2} + \alpha \hat{a} \right] |0\rangle \quad (284)$$

という状態は、粒子を生成する演算子を \hat{a} としたときに「コヒーレント状態」と呼ばれます。光の場合、これはレーザーを表す状態であり、「粒子の位相が揃っている」状態です。

BCS 波動関数の場合、 \hat{Q}^\dagger は「Cooper ペアを生成する」演算子ですから、BCS 波動関数は \hat{Q}^\dagger に関する「コヒーレント状態」であり、「Cooper ペアの位相が揃っている」ことを意味しています。つまり、波動関数 $|\psi^{BCS}\rangle$ を特徴づける位相は 1 つです。言い換えれば、「非常にたくさんの電子があるにもかかわらず、位相が一つに定まっている」ということで、これは「マクロな波動関数」であると言えます。ギンツブルグランダウ (GL) 理論をやったことがある方であれば、「マクロな波動関数が存在する」が GL 理論における仮定であったことを思い出してください。BCS 波動関数は GL 理論における仮定を「導出したこと」になります。

7.2.6 Cooper ペアはボソンなのか

上のコヒーレント状態は、光子の例からわかりますように、ボソンに対する状態です。では、演算子 \hat{Q}^\dagger で生成される Cooper ペアはボソンなのでしょうか？

それを確認するためには、演算子を $\hat{Q}^\dagger = \alpha \hat{a}^\dagger$ として、 \hat{a} がボソンの交換関係:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} = 1 \quad (285)$$

を満たすかどうかを調べれば良いです。計算は上でやったことと似たことをやればできますが、計算は長くなるので省略します。

結果的には、

$$[\hat{Q}^\dagger, \hat{Q}] = \alpha^2 - \sum_{s'_1, s'_2, s_2} \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 d\mathbf{r}'_2 \psi_{s_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \Phi_2(s'_1, \mathbf{r}'_1, s_2, \mathbf{r}_2) \Phi_2^*(s'_1, \mathbf{r}'_1, s'_2, \mathbf{r}'_2) \psi_{s'_2}(\mathbf{r}'_2) \quad (286)$$

となります。もし、

$$\Phi_2(s'_1, \mathbf{r}'_1, s_2, \mathbf{r}_2) \Phi_2^*(s'_1, \mathbf{r}'_1, s'_2, \mathbf{r}'_2) \sim 0 \quad (287)$$

とみなせるのであれば、第一項のみが残ることになり、

$$[\hat{Q}^\dagger, \hat{Q}] \sim \alpha^2 \quad (288)$$

となります、Cooper ペアがボソンであることを示すことができます。上の条件は、Cooper ペアが広がっておらずぎゅっと狭い範囲にいる場合には、二つの Cooper ペアの波動関数が重なり合わないで満たされます。つまり「分子のように」小さくまとまっている場合には、Cooper ペアはボソンとみなせるのです。なお、通常の超伝導体ではこの条件を満たしておらず、厳密なボソンではありません。一方、相互作用が強い場合にはこの条件を満たすことがあり、この時は Cooper ペアをボソンとみなした時のボースアインシュタイン凝縮として超伝導を理解することができます。この状態を BEC 状態と呼びます。レーザー冷却された原子集団を考える実験ではレーザーを調整することで相互作用の強さを変化させることができます。この時、BEC から BCS への滑らかな変化が起き、「BEC-BCS クロスオーバー」と呼ばれています。解説は (<https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/110363/1/KJ00004706738.pdf>) などがあります。

7.2.7 BCS 波動関数

上で定義した演算子の指数関数で書かれた状態は、一様系の場合はさらに簡単にすることができます。一様系スピニングレットの場合の Cooper ペア生成演算子を代入すると、

$$|\psi^{BCS}\rangle = A \exp \left[\sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \quad (289)$$

となります。これは、

$$|\psi^{BCS}\rangle = A \prod_{\mathbf{k}} \exp \left[\phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle = A \prod_{\mathbf{k}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (290)$$

となります。さらに、フェルミオンの生成演算子は

$$c^\dagger c^\dagger |0\rangle = 0 \quad (291)$$

となりますから（パウリの排他律）、同じ演算子が複数回現れる項は全て消え、

$$|\psi^{BCS}\rangle = A \prod_{\mathbf{k}} (1 + \phi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (292)$$

となり、かなり簡単化されます。さらに、規格化因子 A と $\phi_{\mathbf{k}}$ をまとめる形で整理して、

$$|\psi^{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (293)$$

とします。最後に、波動関数が規格化されているとして、

$$\langle \psi^{BCS} | \psi^{BCS} \rangle = 1 \quad (294)$$

という条件を課すことで、

$$\langle \psi^{BCS} | \psi^{BCS} \rangle = \prod_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{k}'} \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) | 0 \rangle = \prod_{\mathbf{k}} \langle 0 | (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2) | 0 \rangle = 1 \quad (295)$$

となり、

$$|\psi^{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle, \quad |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (296)$$

が BCS の波動関数となります。

8 BCS 理論: エネルギー期待値の計算と変分法

8.1 やること

電子がペアを組んだ時の多体の波動関数として BCS 波動関数を用意しました。この波動関数には $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ というパラメータがあります。実際に実現する基底状態はハミルトニアンエネルギー期待値が最小となる状態です。ですので、ハミルトニアンをこの波動関数で挟みエネルギー期待値を計算し、その値が最小となるように $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ を選ぶ必要があります。この方法は変分法と呼ばれます。

8.2 BCS ハミルトニアン

電子同士の相互作用が存在する時のハミルトニアンとして、以下のものを考えます。

$$\mathcal{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_{e-e} \quad (297)$$

$$\hat{H}_1 \equiv \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (298)$$

$$\hat{H}_{e-e} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (299)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}'}^{\dagger} B_{\mathbf{k}} \quad (300)$$

ここで、 $\xi_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \mu$ で、 $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ は一粒子のエネルギーです。第二量子化表示の相互作用項は右から左に読み、

- $c_{\mathbf{k}\uparrow}$: 波数 \mathbf{k} スピンアップの電子を消滅させ

- $c_{\mathbf{k}\uparrow}$: 波数 \mathbf{k} スピンダウンの電子を消滅させ
- $c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger$: 波数 \mathbf{k} スピンダウンの電子を生成させ
- $c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger$: 波数 \mathbf{k} スピンアップの電子を生成させる

という相互作用ですので、波数 \mathbf{k} スピンアップの電子と波数 $-\mathbf{k}$ スピンダウンの電子が相互作用し、波数 \mathbf{k}' スピンアップと波数 $-\mathbf{k}'$ スピンダウンに変化する、という意味になります。このハミルトニアンを使って、エネルギー期待値：

$$E(u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}) = \langle \psi^{BCS} | \mathcal{H} | \psi^{BCS} \rangle \quad (301)$$

を計算します。そして $E(u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}})$ が最小となるような $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ を探します。

8.2.1 便利な関係式

エネルギー期待値を計算する前に、わかっていると便利な関係式を用意します。ここにあげた関係式は全てフェルミオンの生成消滅演算子に関する反交換関係:

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} + c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (302)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ = 0 \quad (303)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = 0 \quad (304)$$

から導出することができます (導出は例えば [丹羽 雅昭 著 超伝導の基礎] (<https://www.tdupress.jp/book/b350279.html>) にあります)。

$$[A, B]_- = AB - BA \quad (305)$$

として、以下の関係式が成り立ちます。

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\downarrow} \quad (306)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, B_{\mathbf{k}'}]_- = -c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma\uparrow} + c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\downarrow} \quad (307)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}, B_{\mathbf{k}'}]_- = 0 \quad (308)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = 0 \quad (309)$$

また、以下の関係式も有用です。

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = B_{\mathbf{k}}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma\uparrow} + B_{\mathbf{k}'}^\dagger \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\downarrow} \quad (310)$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, B_{\mathbf{k}'}]_- = -B_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma\uparrow} - B_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\downarrow} \quad (311)$$

$$[B_{\mathbf{k}}, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = (1 - (n_{\mathbf{k}\uparrow} + n_{\mathbf{k}\downarrow})) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (312)$$

$$[B_{\mathbf{k}}, B_{\mathbf{k}'}]_- = 0 \quad (313)$$

$$[B_{\mathbf{k}}^\dagger, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = 0 \quad (314)$$

ここで、

$$n_{\mathbf{k}\sigma} \equiv c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (315)$$

と定義しました。

8.3 エネルギー期待値

8.3.1 第一項の評価

それでは、エネルギー期待値を計算していきましょう。まず、ハミルトニアンの一項目 H_1 に関する期待値を計算します。これは

$$\langle \psi^{BCS} | \hat{H}_1 | \psi^{BCS} \rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}\sigma} \langle \psi^{BCS} | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \psi^{BCS} \rangle \quad (316)$$

となりますから、 $\langle \psi^{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi^{BCS} \rangle$ を計算します。これは

$$\alpha_{\mathbf{k}} \equiv u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (317)$$

を定義すると、

$$\langle \psi^{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi^{BCS} \rangle = \langle 0 | \left(\prod_{\mathbf{k}_1} \alpha_{\mathbf{k}_1}^\dagger \right) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \left(\prod_{\mathbf{k}_2} \alpha_{\mathbf{k}_2} \right) | 0 \rangle \quad (318)$$

となりますが、ここで、波数を $\mathbf{k}^1, \mathbf{k}^2, \dots$ とすると、

$$= \langle 0 | \left(\alpha_{\mathbf{k}^1}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}^2}^\dagger \dots \right) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} (\alpha_{\mathbf{k}^1} \alpha_{\mathbf{k}^2} \dots) | 0 \rangle \quad (319)$$

となります。次に、 $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ の時は上で導入した関係式を用いれば

$$[c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, \alpha_{\mathbf{k}'}]_- = v_{\mathbf{k}} [c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, B_{\mathbf{k}'}^\dagger]_- = 0 \quad (320)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}'} = \alpha_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad \mathbf{k} \neq \mathbf{k}' \quad (321)$$

となりますので、右側の $\alpha_{\mathbf{k}^i}$ は $\mathbf{k}^i = \mathbf{k}$ となる \mathbf{k}^i 以外を左に寄せることができます。その際、 $\alpha_{\mathbf{k}^i}^\dagger$ を入れ替えないように $\alpha_{\mathbf{k}^i}$ の右に置くことにします。つまり、

$$\langle \psi^{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi^{BCS} \rangle = \langle 0 | \left(\prod_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}_1}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}_1} \right) \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \alpha_{\mathbf{k}} | 0 \rangle \quad (322)$$

のようにできます。次に、

$$\alpha_{\mathbf{k}_1}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}_1} = |u_{\mathbf{k}_1}|^2 + u_{\mathbf{k}_1}^* v_{\mathbf{k}_1} B_{\mathbf{k}_1}^\dagger + v_{\mathbf{k}_1}^* u_{\mathbf{k}_1} B_{\mathbf{k}_1} + |v_{\mathbf{k}_1}|^2 B_{\mathbf{k}_1} B_{\mathbf{k}_1}^\dagger \quad (323)$$

となりますが、第二項は $\langle 0 | B_{\mathbf{k}}^\dagger = 0$ によって消え、第三項は右端まで動かすことができ、 $B_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = 0$ によって消えます。第一項と第四項は $|u|^2 + |v|^2 = 1$ から 1 となります。以上から、

$$\langle \psi^{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi^{BCS} \rangle = \langle 0 | \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \alpha_{\mathbf{k}} | 0 \rangle \quad (324)$$

$$= \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* B_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger) | 0 \rangle \quad (325)$$

$$= \langle 0 | \left(|u_{\mathbf{k}}|^2 c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} B_{\mathbf{k}}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + |v_{\mathbf{k}}|^2 B_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} B_{\mathbf{k}}^\dagger \right) | 0 \rangle \quad (326)$$

$$= |v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (327)$$

となります。ダウンスピンに関しても同様に計算することができ、結局

$$\langle \psi^{BCS} | \hat{H}_1 | \psi^{BCS} \rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}\sigma} |v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (328)$$

となります。 $\xi_{\mathbf{k}\sigma} = \xi_{\mathbf{k}}$ の場合には、

$$\langle \psi^{BCS} | \hat{H}_1 | \psi^{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (329)$$

が得られます。

8.3.2 第二項の評価

次に、相互作用項の計算です。

$$\langle \psi^{BCS} | \hat{H}_{e-e} | \psi^{BCS} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \psi^{BCS} | B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} | \psi^{BCS} \rangle \quad (330)$$

となりますから、 $\langle \psi^{BCS} | B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} | \psi^{BCS} \rangle$ がどうなるかをみていきます。これは

$$\langle \psi^{BCS} | B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} | \psi^{BCS} \rangle = \langle 0 | \left(\prod_{\mathbf{k}_1} \alpha_{\mathbf{k}_1}^\dagger \right) B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} \left(\prod_{\mathbf{k}_2} \alpha_{\mathbf{k}_2} \right) | 0 \rangle \quad (331)$$

となりますが、第一項の時と同様に \mathbf{k} と \mathbf{k}' 以外の波数に関しては 1 となり、

$$= \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* B_{\mathbf{k}}) (u_{\mathbf{k}'}^* + v_{\mathbf{k}'}^* B_{\mathbf{k}'}) B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}'}^\dagger) (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger) | 0 \rangle \quad (332)$$

となります。この計算は全部で 16 項出てきますが、値を持つのは $c_{\mathbf{k}}$ と $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ の数が等しいものだけです。つまり、 $B_{\mathbf{k}}$ と $B_{\mathbf{k}}^\dagger$ のセットおよび $B_{\mathbf{k}'}$ と $B_{\mathbf{k}'}^\dagger$ があるものだけ残ります。つまり、

$$= \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* (v_{\mathbf{k}'}^* B_{\mathbf{k}'}^\dagger) B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}'} (v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger)) | 0 \rangle = \langle 0 | u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}'}^\dagger B_{\mathbf{k}} | 0 \rangle \quad (333)$$

$$= u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \quad (334)$$

となりますから、

$$\langle \psi^{BCS} | \hat{H}_{e-e} | \psi^{BCS} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \quad (335)$$

が得られます。

8.3.3 エネルギー期待値と最小化

結局、BCS ハミルトニアンによるエネルギー期待値は

$$\langle \psi^{BCS} | \mathcal{H} | \psi^{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} \equiv W_0 \quad (336)$$

です。この W_0 を最小化するような $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ を探します。ここで、 $u_{\mathbf{k}}$ は複素数ですので、

$$u_{\mathbf{k}} = |u_{\mathbf{k}}| e^{i\phi_{\mathbf{k}}} \quad (337)$$

のように書けます。しかし、 W_0 はよく見ると位相に依存していません。そこで、 $u_{\mathbf{k}}$ 、 $v_{\mathbf{k}}$ を実数と仮定して最小値を探すことにします。

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (338)$$

より、

$$u_{\mathbf{k}} \equiv \cos \theta_{\mathbf{k}} \quad (339)$$

$$v_{\mathbf{k}} \equiv \sin \theta_{\mathbf{k}} \quad (340)$$

とし、 W_0 を最小化する $\theta_{\mathbf{k}}$ を探します。 W_0 は

$$W_0 = \sum_{\mathbf{k}} 2\xi_{\mathbf{k}} \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \cos \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}'} \quad (341)$$

$$= 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (342)$$

となりますから、 $\theta_{\mathbf{k}}$ の関数です。 W_0 の最小値を見つけるには、

$$\frac{\partial W_0}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} = 0 \quad (343)$$

となるような $\theta_{\mathbf{k}}$ を見つけられればよいですね。よって、

$$\frac{\partial W_0}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} = 2\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} + \frac{1}{2} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (344)$$

$$= 2\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} = 0 \quad (345)$$

となります。ここで、 $U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = U_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ を使いました。この式の両辺を $2 \cos 2\theta_{\mathbf{k}}$ で割りますと、

$$\xi_{\mathbf{k}} \tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (346)$$

という式が得られます。さらに、

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (347)$$

という $\Delta_{\mathbf{k}}$ を定義すると、

$$\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}} \quad (348)$$

となりますから、三角関数の公式:

$$\cos^2 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{1 + \tan^2 \theta_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{1 + (\Delta_{\mathbf{k}}/\xi_{\mathbf{k}})^2} = \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (349)$$

を使うことで、

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right) \quad (350)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right) \quad (351)$$

が得られます。また、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \cos \theta_{\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}'} = -\sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (352)$$

より、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}} \quad (353)$$

という式が得られます。この方程式をギャップ方程式と呼びます。この式を満たすような $\Delta_{\mathbf{k}}$ がエネルギーが最低となる $\Delta_{\mathbf{k}}$ であり、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ によって表現されている $u_{\mathbf{k}}$ と $v_{\mathbf{k}}$ が得られます。以上から、BCS 波動関数の係数を決定することができました。

8.4 ギャップ方程式の解

次に、ギャップ方程式を解いてみます。ただし、そのままだと数値計算を使わないと解けませんので、簡単な相互作用を仮定して解くことにします。相互作用を

$$U_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \begin{cases} = U_0 & |\xi_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_D \text{ かつ } |\xi_{\mathbf{k}'}| \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (354)$$

とします。 ω_D とはデバイ振動数と呼ばれるもので、 $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ ですから、フェルミエネルギー近くの $\pm \hbar\omega_D$ でだけ引力相互作用が働く、という模型です。これを使うと、ギャップ方程式は

$$\Delta = U_0 \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta^2}} \quad (355)$$

となります。ここで、 $\sum_{\mathbf{k}'}$ は $-\hbar\omega_D \leq \xi_{\mathbf{k}'} \leq \hbar\omega_D$ となる \mathbf{k}' での和をとることを意味しています。さて、

$$N(\epsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (356)$$

を導入すると、方程式は

$$1 = U_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{N(\xi + \mu)}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \quad (357)$$

となります。さらに、 $N(\epsilon)$ は状態密度であることを思い返すと、三次元自由電子系であれば $N(\epsilon) = A\epsilon^{1/2}$ となります。そして、 $|\xi| \ll \mu$ の時、 $N(\xi + \mu) = N(\mu) \equiv N_0$ とフェルミエネルギーでの状態密度に近似することができます。よって、

$$1 = N_0 U_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \quad (358)$$

$$= N_0 U_0 \ln \left| \frac{\hbar\omega_D + \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta^2}}{\Delta} \right| \quad (359)$$

となります。ここで、

$$\int dx \frac{dx}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \ln |x + \sqrt{x^2 + a^2}| \quad (360)$$

を使いました。さらに、実際の物質では $\Delta \ll \hbar\omega_D$ なので、

$$\sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta^2} \sim \hbar\omega_D \quad (361)$$

とすると、 Δ に関して解くことができまして、

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp \left[-\frac{1}{N_0 U_0} \right] \quad (362)$$

が得られます。この結果は、 U_0 が 0 に近くても引力であれば解があることを意味していますから、電子間に引力があれば金属状態ではなく超伝導状態が安定であることを示しています。また、 U_0 が分母に入っていますから、 U_0 が小さいとする通常の摂動論では超伝導が理解できないこともわかります。

これで、絶対零度の時に、BCS 波動関数が基底状態であることがわかりました。

9 BCS 理論: 有限温度での振る舞い

9.1 有限温度

絶対零度の時、超伝導状態（BCS 波動関数）が基底状態となることがわかりました。次に、温度を上げた時、つまり、有限温度の時にどうなるかを考えます。

9.2 有限温度の金属状態

9.2.1 基底状態と励起状態

有限温度の超伝導状態を考える前に、有限温度の金属状態について考えてみましょう。相互作用のない系を考え、一粒子状態に関するシュレディンガー方程式は解けているとすると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\vec{k}} 2\epsilon_{\vec{k}} - \mu) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (363)$$

と書けます。ここで $\epsilon_{\vec{k}}$ は一粒子状態に関するシュレディンガー方程式の固有値です。この方程式を満たす解のうち一番エネルギーの低い状態は

$$|\Phi^N\rangle = \prod_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} < \mu} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (364)$$

です。ここで、粒子は N 個の系を考えています。そしてその時のエネルギーは

$$E_0^N = \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} < \mu} 2(\epsilon_{\vec{k}} - \mu) \quad (365)$$

となります。化学ポテンシャルよりも小さな一粒子状態のみで作られており、これが絶対零度における金属状態です。粒子とエネルギーをやりとりする熱浴に接しているグランドカノニカルな系を考えますと、その時は基底状態以外にさまざまな状態が混合した状態になっています。この時、それぞれの系の状態を i とすると、それぞれの状態は確率：

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (366)$$

で混合されています。ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ であり、逆温度です。そして、状態 i でのエネルギーは

$$E_i = E_0^N - \sum_{\vec{k}^n, \epsilon_{\vec{k}^n} < \mu} 2(\epsilon_{\vec{k}^n} - \mu) + \sum_{\vec{k}^m, \epsilon_{\vec{k}^m} > \mu} 2(\epsilon_{\vec{k}^m} - \mu) \quad (367)$$

です。ここで、第二項はフェルミエネルギー以下のエネルギーを持つ適当な波数 \vec{k}^n の和で $(\epsilon_{\vec{k}^n} - \mu)$ は常に負、第三項はフェルミエネルギー以上のエネルギーを持つ適当な波数 \vec{k}^m の和で $(\epsilon_{\vec{k}^m} - \mu)$ は常に正です。この、基底状態よりも高いエネルギーを持つ状態を「励起状態」と呼びます。

9.2.2 物理量の期待値

さて、自由フェルミオンの場合、統計力学を思い出すと、粒子数期待値は

$$N = \int d\epsilon N(\epsilon) f(\epsilon - \mu) \quad (368)$$

となり、エネルギー期待値は

$$U = \int d\epsilon \epsilon N(\epsilon) f(\epsilon - \mu) \quad (369)$$

となります。ここで、 $f(x)$ はフェルミ分布関数:

$$f(x) = \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \quad (370)$$

です。実験で測定することのできる量である定積比熱は

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \int d\epsilon \epsilon N(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon - \mu)}{\partial T} \quad (371)$$

となります。自由フェルミオンであれば、このように、状態密度 $N(\epsilon)$ とフェルミ分布関数 $f(\epsilon - \mu)$ によって、有限温度での物理量を計算することができます。系の個性は状態密度:

$$N(\epsilon) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (372)$$

で決まっています。そして、どんな系であれ、

$$H = \sum_{\vec{k}} 2(\epsilon_{\vec{k}} - \mu) a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \quad (373)$$

のような形でフェルミオン生成消滅演算子 a, a^{\dagger} の二つでハミルトニアンが書ける場合には、状態密度 $N(\epsilon)$ を使って有限温度での物理量期待値が計算できるわけです。

9.3 真空について

有限温度の系を扱う際に便利な概念である「真空」についてここで導入します。

9.3.1 金属状態の真空

金属状態の基底状態は

$$|\Phi^N\rangle = \prod_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} < \mu} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \quad (374)$$

ですが、これに消滅演算子 $c_{\vec{k}\sigma}(\epsilon_{\vec{k}} > \mu)$ を作用させますと、基底状態に含まれない消滅演算子を作用させていますから、

$$c_{\vec{k}\sigma} |\Phi^N\rangle = 0 \quad (375)$$

となります。一方、生成演算子 $c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}(\epsilon_{\vec{k}} > \mu)$ を作用させますと、

$$c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} |\Phi^N\rangle = 0 \quad (376)$$

となります。これは粒子数が1増えたハミルトニアンの固有状態です。この時のエネルギーは

$$E = E_0^N + \epsilon_{\vec{k}} \quad (377)$$

です。また、もう一つ別の波数を追加しても、同じくハミルトニアンの固有状態となっています。これらから、 $\epsilon_{\vec{k}} > \mu$ となるような（フェルミエネルギーよりも大きなエネルギーを持つ）電子にとっては、基底状態はこれら電子が全くいないという意味での真空：

$$|\Phi^N\rangle = |0\rangle \quad (378)$$

とみなすことができます。そして、基底状態のエネルギー E_0 を原点とみなすと、生成演算子 $c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}(\epsilon_{\vec{k}} > \mu)$ が基底状態に作用させた時には、エネルギー $\epsilon_{\vec{k}}$ の粒子が生成されたとみなすことができます。また、フェルミエネルギーよりも小さなエネルギーを持つ粒子の消滅演算子 $c_{\vec{k}\sigma}(\epsilon_{\vec{k}} > \mu)$ を作用させた場合は、粒子が一つ減った系の固有状態となっています。その時のエネルギーは

$$E = E_0^N - \epsilon_{\vec{k}} \quad (379)$$

です。これは、 $|\Phi^N\rangle$ から電子を一個取り去った状態ですが、 $|0\rangle$ という真空状態に作用させたと考えますと、真空に穴をあけたことに対応します。この穴は、水中における泡のように、電子が抜けた領域と

みなせば、実質プラスの電荷を持った粒子を生成したとみなすこともできます。つまり、「真空中にホール（正孔）を付け加えた」ことになります。また、もし真空中にエネルギーを注入したとすると、フェルミエネルギーより小さいエネルギーを持つ粒子がそのエネルギーを受け取り、フェルミエネルギーよりも大きなエネルギーを持つことになります。これは、エネルギーを注入したことによってホールと電子が生成されたことになります。つまり、「エネルギー注入により対生成が生じる」ことを意味しています。

以上から、フェルミ球の基底状態を真空とみなすことで、生成消滅演算子の作用は「真空中の粒子の生成と消滅」とみなすことができます。この真空を「フェルミの海」と呼びます。基底状態を構成する電子をすべて忘れてしまい、フェルミエネルギーより高い粒子だけを考慮してみます。この時、ハミルトニアン

$$H_0 = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} < \mu} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu) c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} \quad (380)$$

は、「エネルギー $(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)$ を持つ自由フェルミオンのハミルトニアン」とみなすことができます。

9.3.2 超伝導状態の真空

超伝導状態においても、同様の真空を考えてみましょう。超伝導状態の場合、BCS 波動関数が基底状態ですから、BCS 波動関数を真空とみなすことにします。BCS 基底状態に消滅演算子 $c_{-\vec{k}\downarrow}$ を作用させますと、

$$c_{-\vec{k}\downarrow}|\Phi\rangle = c_{-\vec{k}\downarrow} \prod_{\vec{k}'} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^{\dagger}) |0\rangle \quad (381)$$

となりますが、 $\vec{k} \neq \vec{k}'$ となる \vec{k} は $B_{\vec{k}'}^{\dagger}$ と交換しますので、

$$c_{-\vec{k}\downarrow}|\Phi\rangle = \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^{\dagger}) c_{-\vec{k}\downarrow} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^{\dagger}) |0\rangle \quad (382)$$

となります。そして、

$$c_{-\vec{k}\downarrow} B_{\vec{k}}^{\dagger} = B_{\vec{k}}^{\dagger} c_{-\vec{k}\downarrow} - c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (383)$$

より、

$$c_{-\vec{k}\downarrow}|\Phi\rangle = \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^{\dagger}) v_{\vec{k}} (B_{\vec{k}}^{\dagger} c_{-\vec{k}\downarrow} - c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (384)$$

$$= -v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^{\dagger}) |0\rangle \quad (385)$$

が得られます。この状態は、 $\vec{k}' = \vec{k}$ にあった $(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^{\dagger})$ というクーパーペアが消え、 (\vec{k}, \uparrow) の粒子が新たにできていることを意味しています。一方、 $c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger}$ という生成演算子を作用させますと、同様の計算から、

$$c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger}|\Phi\rangle = u_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^{\dagger}) |0\rangle \quad (386)$$

が得られます。こちらも、 $(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^{\dagger})$ というクーパーペアが消え、 (\vec{k}, \uparrow) の粒子が新たにできていることを意味しています。つまり、

- $c_{-\vec{k}\downarrow}|\Phi\rangle$: 電子 $(-\vec{k}, \downarrow)$ を消す
- $c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger}|\Phi\rangle$: 電子 (\vec{k}, \uparrow) をつける

のどちらも、同じ状態になっています。金属状態の場合には、消滅演算子を作用させれば電子が消え、生成演算子を作用させれば電子が増えました。しかし、超伝導状態の場合では、生成消滅演算子どちらを作用させても電子が付け加わるという状態になってしまいます。「真空」においては、ある消滅演算子をその状態に作用させると 0 になって欲しいので、電子とは別の消滅演算子を定義する必要があります。そこで、

$$|\vec{k} \uparrow\rangle \equiv c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^\dagger) |0\rangle \quad (387)$$

という「 $(\vec{k} \uparrow)$ という粒子が付け加わった」状態を定義しておきます。そして、生成演算子と消滅演算子を適当な係数で足し算してみます：

$$(Ac_{-\vec{k}\downarrow} + Bc_{\vec{k}\uparrow}^\dagger)|\Phi\rangle = (A(-v_{\vec{k}}) + Bu_{\vec{k}})|\vec{k} \uparrow\rangle \quad (388)$$

ここで、 $A = u_{\vec{k}}, B = v_{\vec{k}}$ としますと

$$(u_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow} + v_{\vec{k}}c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger)|\Phi\rangle = 0 \quad (389)$$

となりますから、

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow} \equiv u_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow} + v_{\vec{k}}c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \quad (390)$$

という演算子は

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow}|\Phi\rangle = 0 \quad (391)$$

となり、BCS 状態に対する消滅演算子の役割を果たしています。また、 $A = -v_{\vec{k}}^*, B = u_{\vec{k}}^*$ としますと、

$$(-v_{\vec{k}}^*c_{-\vec{k}\downarrow} + u_{\vec{k}}^*c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger)|\Phi\rangle = (|v_{\vec{k}}|^2 + |u_{\vec{k}}|^2)|\vec{k} \uparrow\rangle = |\vec{k} \uparrow\rangle \quad (392)$$

となりますから、

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \equiv -v_{\vec{k}}^*c_{-\vec{k}\downarrow} + u_{\vec{k}}^*c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \quad (393)$$

という演算子は

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger|\Phi\rangle = |\vec{k} \uparrow\rangle \quad (394)$$

となり、 $(\vec{k} \uparrow)$ という粒子を生成する演算子になっています。つまり、 $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger$ と $\gamma_{-\vec{k}\downarrow}$ は、電子の生成消滅演算子のかわりになります。同様に、

$$c_{\vec{k}\uparrow}|\Phi\rangle = v_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^\dagger) |0\rangle \equiv v_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger |-\vec{k} \downarrow\rangle \quad (395)$$

$$c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger|\Phi\rangle = u_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (u_{\vec{k}'} + v_{\vec{k}'} B_{\vec{k}'}^\dagger) |0\rangle \equiv u_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger |-\vec{k} \downarrow\rangle \quad (396)$$

となりますから、

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow} \equiv u_{\vec{k}}c_{\vec{k}\uparrow} - v_{\vec{k}}c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \quad (397)$$

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \equiv v_{\vec{k}}^*c_{\vec{k}\uparrow} + u_{\vec{k}}^*c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \quad (398)$$

という二つの生成消滅演算子を定義することで、

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow}|\Phi\rangle = 0 \quad (399)$$

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger|\Phi\rangle = |-\vec{k} \downarrow\rangle \quad (400)$$

が得られます。四つの演算子を並べますと、

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow} \equiv u_{\vec{k}} c_{-\vec{k}\downarrow} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (401)$$

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \equiv -v_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}\downarrow} + u_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (402)$$

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow} \equiv u_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow} - v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (403)$$

$$\gamma_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \equiv v_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}\uparrow} + u_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (404)$$

となりますが、これらの四つの演算子は

$$(\gamma_{-\vec{k}\downarrow})^{\dagger} = \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \quad (405)$$

$$(\gamma_{\vec{k}\uparrow})^{\dagger} = \gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \quad (406)$$

となっていますから、生成と消滅の演算子にちゃんとなっていることがわかります。そして、

- $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger}$: $(\vec{k}\uparrow)$ の粒子を生成する
- $\gamma_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger}$: $(-\vec{k}\downarrow)$ の粒子を生成する

となっています。さらに、反交換関係：

$$[\gamma_{\vec{k}\sigma}, \gamma_{\vec{k}'\sigma'}]_{+} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (407)$$

も満たします。つまり、 γ はフェルミオンとみなしてよいということです。そして、BCS 基底状態を真空 ($|\Phi\rangle \equiv |0\rangle$) とみなすと、

$$\gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \quad (408)$$

は粒子が一つ付け加わった状態です。よって、BCS 状態からの励起状態は、

$$\gamma_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\dagger} \gamma_{\vec{k}_1\sigma_1}^{\dagger} \cdots \gamma_{\vec{k}_N\sigma_N}^{\dagger} |0\rangle \quad (409)$$

のようになります。あとは、この”粒子”（準粒子と呼びます）のエネルギーがもとまれば、この粒子を自由フェルミオンとして比熱などが計算できるようになるはずですが。なお、この γ^{\dagger} によって励起される準粒子は Bogoliubov 準粒子と呼ばれています。

9.4 平均場近似

準粒子のエネルギーを計算するためには、ハミルトニアンを γ と γ^{\dagger} を使って書き換えることが必要です。BCS ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} U_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\vec{k}'\downarrow}^{\dagger} c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \quad (410)$$

でした。ここで、 $\xi_{\vec{k}\sigma} \equiv \epsilon_{\vec{k}\sigma} - \mu$ です。自由粒子と同じ形でハミルトニアンを書きたいのであれば、 γ と γ^{\dagger} が一つずつかけられた項のみでハミルトニアンを書く必要があります。しかし、このハミルトニアンの第二項は、生成消滅演算子が4つありますから、それらの線型結合である γ と γ^{\dagger} も全部で四つの積になってしまいます。これでは、自由フェルミオンとみなせません。そこで、ハミルトニアンを近似することになります。

9.4.1 平均場近似

生成消滅演算子 4 つを 2 つにするための処方箋として平均場近似があります。超伝導では、以下のような恒等変形：

$$c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger = \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - (\langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger) \quad (411)$$

$$c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} = \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - (\langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow}) \quad (412)$$

を導入します。ここで、 $\langle A \rangle$ は演算子 A の期待値です。絶対零度であれば、期待値は基底状態を使って $\langle A \rangle = \langle \Phi | A | \Phi \rangle$ と計算できます。これは、演算子を「平均値と、その平均値からのズレ」と分けたことを意味しています。この変形を使って、

$$c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} = \left(\langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - (\langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger) \right) \left(\langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - (\langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow}) \right) \quad (413)$$

$$\begin{aligned} &= \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle + \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \\ &\quad - \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle + \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger + (\langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger) (\langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow}) \end{aligned} \quad (414)$$

$$\begin{aligned} &= \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} + \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \\ &\quad - \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle + (\langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle - c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger) (\langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow}) \end{aligned} \quad (415)$$

$$\sim \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} + \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger - \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (416)$$

とします。そして、最後の項は小さいとして無視しました。

9.4.2 平均場近似のハミルトニアン

平均場近似によって相互作用項を生成消滅演算子二つで書くことができました。そして、ハミルトニアンは、

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} U_{\vec{k}\vec{k}'} \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} U_{\vec{k}'\vec{k}} \langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} U_{\vec{k}\vec{k}'} \langle c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (417)$$

となります。ここで、

$$\Delta_{\vec{k}} \equiv - \sum_{\vec{k}'} U_{\vec{k}'\vec{k}} \langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle \quad (418)$$

を定義しますと、

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \sum_{\vec{k}} \left[\Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \right] + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (419)$$

となります。これが BCS ハミルトニアンと呼ばれるものです。

9.5 ハミルトニアンの対角化

平均場近似をしたハミルトニアンをさらに変形し、有限温度の物理量が計算できる形にしてみよう。そのために、ハミルトニアンを

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\vec{k}} \left[\xi_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} + \xi_{\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} - \Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger - \Delta_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \right] + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (420)$$

とします。さらに、

$$\sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}\downarrow} = - \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} \quad (421)$$

$$= - \sum_{\vec{k}} \xi_{-\vec{k}\downarrow} c_{-\vec{k}\downarrow} c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} \quad (422)$$

という変形を行いますと、

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\vec{k}} \left[\xi_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} - \xi_{-\vec{k}\downarrow} c_{-\vec{k}\downarrow} c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger - \Delta_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow} - \Delta_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \right] + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (423)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (424)$$

という行列とベクトルを使った形に書けます。さて、生成消滅演算子 γ と c の関係式 (401) を行列を使って表現すると

$$\begin{pmatrix} \gamma_{\vec{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & -v_{\vec{k}} \\ v_{\vec{k}}^* & u_{\vec{k}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (425)$$

となります。そして、

$$\begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & -v_{\vec{k}} \\ v_{\vec{k}}^* & u_{\vec{k}}^* \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & -v_{\vec{k}} \\ v_{\vec{k}}^* & u_{\vec{k}}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\vec{k}}^* & v_{\vec{k}} \\ -v_{\vec{k}} & u_{\vec{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & -v_{\vec{k}} \\ v_{\vec{k}}^* & u_{\vec{k}}^* \end{pmatrix} \quad (426)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (427)$$

から、

$$U_{\vec{k}} \equiv \begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & -v_{\vec{k}} \\ v_{\vec{k}}^* & u_{\vec{k}}^* \end{pmatrix} \quad (428)$$

はユニタリー行列:

$$U_{\vec{k}}^\dagger U_{\vec{k}} = 1 \quad (429)$$

であることがわかります。そして、

$$U_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} \gamma_{\vec{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (430)$$

が得られます。これを式 (424) に代入すると、

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger & \gamma_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} U_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} U_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} \gamma_{\vec{k}\uparrow} \\ \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (431)$$

が得られます。BCS ハミルトニアン of 励起状態が γ^\dagger で書けるとすると、このハミルトニアンは $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\vec{k}\uparrow}$ と $\gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\vec{k}\downarrow}$ の項からなるはずであり、 $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{-\vec{k}\downarrow}$ のような項はないはずです。つまり、

$$U_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} U_{\vec{k}}^\dagger = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} \quad (432)$$

のように非対角要素がゼロになる必要があります。言い換えれば、行列

$$\hat{H} \equiv \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} \quad (433)$$

を対角化し、固有値固有ベクトルを求めればよいわけです。2 × 2 の行列ですから、対角化は簡単にできて、

$$\det \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} - \lambda & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (434)$$

を満たすような λ を求めればよいです。 $\xi_{\vec{k}} \equiv \xi_{\vec{k}\uparrow} = \xi_{-\vec{k}\downarrow}$ を仮定すると、固有値は

$$\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (435)$$

となります。次に、固有ベクトルを求めます。 $\Delta_{\vec{k}}$ が実数だと仮定し、固有ベクトルの成分も実数だと仮定します。この時、固有ベクトルは

$$\begin{pmatrix} \cos \theta_{\vec{k}} \\ \sin \theta_{\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (436)$$

と書くことができます。そして、上で求めた固有値を使うことで、

$$-\Delta_{\vec{k}} \cos \theta_{\vec{k}} - (\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+}) \sin \theta_{\vec{k}} = 0 \quad (437)$$

という方程式が得られますから、

$$\tan \theta_{\vec{k}} = \frac{-\Delta_{\vec{k}}}{\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+}} \quad (438)$$

となります。そして、

$$\cos^2 \theta_{\vec{k}} = \frac{1}{1 + \tan^2 \theta_{\vec{k}}} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta_{\vec{k}}^2}{(\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+})^2}} = \frac{(\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+})^2}{(\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+})^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} = \frac{(\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+})^2}{\xi_{\vec{k}}^2 + 2\lambda_{+}\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (439)$$

$$= \frac{(\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+})^2}{2\lambda_{+}\xi_{\vec{k}} + 2\lambda_{+}^2} = \frac{\xi_{\vec{k}} + \lambda_{+}}{2\lambda_{+}} \quad (440)$$

$$= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\vec{k}}}{\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}} \right) \quad (441)$$

となります。これは、変分法で求めた $u_{\vec{k}}$ と一致しています。そして、これらを用いることで

$$U_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \xi_{\vec{k}\uparrow} & -\Delta_{\vec{k}} \\ -\Delta_{\vec{k}}^* & -\xi_{-\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} U_{\vec{k}}^{\dagger} = \begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (442)$$

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (443)$$

のように対角化することができます。

以上から、BCS ハミルトニアンは

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\vec{k}} \left[E_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \gamma_{\vec{k}\uparrow} - E_{\vec{k}} \gamma_{-\vec{k}\downarrow} \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \right] + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (444)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \left[E_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} \gamma_{\vec{k}\uparrow} - E_{\vec{k}} (1 - \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^{\dagger} \gamma_{-\vec{k}\downarrow}) \right] + \sum_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}\downarrow} + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (445)$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gamma_{\vec{k}\sigma} + W_0^S \quad (446)$$

となります。ここで、

$$W_0^S \equiv \sum_{\vec{k}} (\xi_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}) + \sum_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}^* \langle c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \rangle \quad (447)$$

としました。

9.6 Bogoliubov 準粒子励起

BCS ハミルトニアンを γ を用いて非常に見通しがよくなりました。例えば、BCS 波動関数にこの BCS ハミルトニアンを作用させますと、 $\gamma|\Phi\rangle = 0$ ですから、

$$H_{\text{BCS}}|\Phi\rangle = W_0^S|\Phi\rangle \quad (448)$$

となります。 W_0^S はただの数ですから、この式は BCS 波動関数が BCS ハミルトニアンの固有状態であることを明瞭に示しています。また、 $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger|\Phi\rangle$ という状態に BCS ハミルトニアンを作用させますと、

$$H_{\text{BCS}}\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger|\Phi\rangle = (E_{\vec{k}} + W_0^S)|\Phi\rangle \quad (449)$$

となり、 $\gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger|\Phi\rangle$ が BCS ハミルトニアンの固有状態であることがわかります。つまり、

- BCS ハミルトニアンはエネルギー $E_{\vec{k}}$ を持つ自由フェルミオンのハミルトニアンとみなせる

ということです。この自由フェルミオンのことを Bogoliubov 準粒子と呼びます。そして、エネルギーは

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (450)$$

です。 $\xi_{\vec{k}} \equiv \epsilon_{\vec{k}} - \mu$ だったことを思い出しますと、 $E_{\vec{k}}$ の最小値は $|\Delta_{\vec{k}}|$ です。つまり、

- 準粒子は $-\Delta_{\vec{k}} < \epsilon < \Delta_{\vec{k}}$ の領域には存在しない

ということがわかります。このようなエネルギーは「ギャップを持つ」と言いまして、固体物理のバンド理論のところで習う絶縁体のエネルギーギャップによく似ています。

9.6.1 真空について

さて、BCS 波動関数を真空とみなすと、上の結論は何を意味しているのでしょうか？ $-\Delta_{\vec{k}} < \epsilon < \Delta_{\vec{k}}$ の範囲には準粒子の解がありませんから、真空にエネルギー E を注入した時、 $E > \Delta_{\vec{k}}$ のような場合にのみ、BCS 真空から準粒子が対生成されることになります。これは、相対性理論における「ディラックの海」と似ています。というのは、粒子は静止した状態で $E = mc^2$ というエネルギーを持っており、真空に $E > mc^2$ というエネルギーを注入したとき、新しい粒子が対生成されることとよく似ています。

9.7 有限温度物性

さて、ここまで色々と計算をしてきましたが、これまでの計算結果を利用して有限温度の性質を調べてみます。まず、ギャップ方程式は

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} U_{\vec{k}'\vec{k}} \langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle \quad (451)$$

ですが、 $\langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle$ を γ で書き直すことにします。つまり、

$$\langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle = \langle (-v_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger + u_{\vec{k}}^* \gamma_{-\vec{k}\downarrow}) (u_{\vec{k}}^* \gamma_{\vec{k}\uparrow} + v_{\vec{k}} \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger) \rangle \quad (452)$$

$$= -v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* \langle \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\vec{k}\uparrow} \rangle - v_{\vec{k}}^2 \langle \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \rangle + (u_{\vec{k}}^*)^2 \langle \gamma_{-\vec{k}\downarrow} \gamma_{\vec{k}\uparrow} \rangle + u_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}} \langle \gamma_{-\vec{k}\downarrow} \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \rangle \quad (453)$$

となります。 γ に関する期待値は、波数とスピンの合っていないとゼロになります。ですので、

$$\langle c_{-\vec{k}'\downarrow} c_{\vec{k}'\uparrow} \rangle = -v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* \langle \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\vec{k}\uparrow} \rangle + u_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}} \langle (1 - \gamma_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger \gamma_{-\vec{k}\downarrow}) \rangle \quad (454)$$

となります。さらに、 γ は自由粒子ですから、その占有率は

$$\langle \gamma_{\vec{k}\uparrow}^\dagger \gamma_{\vec{k}\uparrow} \rangle = f(E_{\vec{k}}) \quad (455)$$

となります。以上から、

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} U_{\vec{k}'\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* (1 - 2f(E_{\vec{k}})) \quad (456)$$

となります。そして、

$$v_{\vec{k}} u_{\vec{k}}^* = \frac{\Delta_{\vec{k}}}{2\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}} \quad (457)$$

$$1 - 2f(E_{\vec{k}}) = \tanh\left(\frac{E_{\vec{k}}}{k_B T}\right) \quad (458)$$

ですので、

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} \frac{U_{\vec{k}'\vec{k}} \Delta_{\vec{k}}}{2\sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}} \tanh\left(\frac{E_{\vec{k}}}{k_B T}\right) \quad (459)$$

となります。これが、有限温度におけるギャップ方程式です。この方程式を各温度で解けば、超伝導の温度依存性がわかることになります。

$f(E)$ がわかりましたので、あとは状態密度 $N(\epsilon)$ がわかれば、比熱などの実験で測定可能な量と比較することができます。状態密度は、エネルギー分散 $E_{\vec{k}}$ を持つ3次元自由フェルミ気体の計算をすればよいですので、計算の詳細を省きますが、

$$N(\epsilon) = N^N(0) \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta_{\vec{k}}^2}} \theta(\epsilon^2 - \Delta_{\vec{k}}^2) \quad (460)$$

となります。ここで、 $N^N(0)$ は常伝導状態におけるフェルミエネルギーにおける状態密度です。

そして、比熱は

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon N(\epsilon) \epsilon \frac{\partial f}{\partial T} \quad (461)$$

となります。BCS 理論の比熱の計算から、超伝導転移の前後で比熱の飛びが現れることが予言されます。そのとびの値は、転移前の比熱の 1.43 倍という予言です。この予言は実験によって確かめられました。

10 最後に

さて、London 方程式から BCS 理論まで、みてきました。重要なことは、

- 超伝導は電子のペアが集まってできている: $|\Phi\rangle = A \exp Q^\dagger |0\rangle$ という電子ペアに関するコヒーレント状態

ということです。コヒーレント状態ですので、ペアの位相が揃っており、一つの波動関数とみなすことができ、GL 理論の仮定が正当化されます。

なお、二つの超伝導体をくっつけてみた場合に、それぞれの超伝導体の位相が異なっている場合には、電流が生じるということが理論的に予言されました。そして、実験で確かめられました。この効果は発見者の名前を取って「ジョセフソン効果」と呼ばれています。ジョセフソンはこの理論的現象の予言によって 1973 年のノーベル物理学賞を受賞しました。

10.1 この講義で触れられなかったこと

この講義で触れられなかったことに以下があります。

1. マイスナー効果の BCS 理論からの導出
2. 様々な実験（NMR 等）に対応する物理量の計算
3. 超流動性

これらは様々な本で解説がされていますので、気になる方は調べてみましょう。

References