8.2 BCS 基底状態

BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer), Phys. Rev. 109, 1175 (1957) に従い，クーパー不安定性を念頭に重心運動量ゼロの電子間の引力によりクーパーペア $b_k \equiv c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}$ が生成することを記述する次のハミルトニアンを考えよう。(化学ポテンシャルも取りこんでおく)

$$\begin{aligned}
H &= \sum_k \left[(\epsilon_k - \mu)(c^\dagger_{k\uparrow}c_{k\uparrow} + c^\dagger_{k\downarrow}c_{k\downarrow})\right] - \sum_{k,k'} V_{k,k'} b^\dagger_k b_{k'} \\
&= \sum_k \left[\xi_k (c^\dagger_{k\uparrow}c_{k\uparrow} + c^\dagger_{k\downarrow}c_{k\downarrow}\right) - \sum_{k,k'} V_{k,k'} b^\dagger_k b_{k'}
\end{aligned}$$

なお $\xi_k = \epsilon_k - \mu$, $V_{k,k'} = V_{-k,k'} = V_{k,-k'} = V^*_{k',k}$ とする。

ここで平均場近似 $b_k = x_k + \delta b_k$ として，2 次の揺らぎを無視して

$$\begin{aligned}
b^\dagger_k b_{k'} &= (x^*_k + \delta b^\dagger_k)(x_{k'} + \delta b_{k'}) \\
&\sim x^*_k x_{k'} + \delta b^\dagger_k x_{k'} + x^*_k \delta b_{k'} \\
&= \langle b^\dagger_k \rangle b_{k'} + b^\dagger_k \langle b_{k'} \rangle - x^*_k x_{k'}
\end{aligned}$$

更に，秩序変数 Δ_k を次のように定義すれば,

$$\Delta_k = -\sum_{k'} V_{k,k'} x_{k'}$$

平均場近似のハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{MF} = \sum_k \left[\xi_k (c^\dagger_{k\uparrow} c_{k\uparrow} + c^\dagger_{k\downarrow} c_{k\downarrow}) + \Delta_k b^\dagger_k + b_k \Delta^*_k - \Delta^*_k x_k\right]$$

ここで自由エネルギー $F = -\frac{1}{\beta} \log \mathrm{Tr} e^{-\beta H_{MF}}$ 最小の条件から秩序変数 Δ_k を定めれば,（秩序変数が複素数であることに注意して Δ_k, Δ^*_k を独立に変分する。）

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta^*_k} = \langle b_k \rangle - x_k = 0$$

となる。ただし，通常のように $\langle \cdot \rangle$ は密度行列 $\rho = e^{\beta(F - H_{MF})}$ に関する統計平均である。よって秩序変数は次の関係式を満たす。

$$\Delta_k = -\sum_{k'} V_{k,k'} \langle b_{k'} \rangle = -\sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle = \Delta_{-k}$$

以下の議論にはハミルトニアンの定数項は影響を与えないので無視して H_{MF} を次のように書く。ここで $\epsilon_{-k} = \epsilon_k$ とする。

$$
\begin{aligned}
H_{MF} &= \sum_k \left[\xi_k (c^\dagger_{k\uparrow} c_{k\uparrow} + c^\dagger_{-k\downarrow} c_{-k\downarrow}) + \Delta_k c^\dagger_{k\uparrow} c^\dagger_{-k\downarrow} + \Delta^*_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}\right] + const. \\
&= \sum_k \left[\xi_k (c^\dagger_{k\uparrow} c_{k\uparrow} - c_{-k\downarrow} c^\dagger_{-k\downarrow}) + \Delta_k c^\dagger_{k\uparrow} c^\dagger_{-k\downarrow} + \Delta^*_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}\right] + const. \\
&= \sum_k (c^\dagger_{k\uparrow}, c_{-k\downarrow}) \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta_k \\ \Delta^*_k & -\xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c^\dagger_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= \boldsymbol{c}^\dagger_k h_k \boldsymbol{c}_k
\end{aligned}
$$

C 2次形式

ここで

$$
h_k = \begin{pmatrix} \xi_k & \Delta_k \\ \Delta^*_k & -\xi_k \end{pmatrix} = h^\dagger_k = h_{-k}, \quad \boldsymbol{c}_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c^\dagger_{-k\downarrow} \end{pmatrix}
$$

$$h_k = U_k \begin{pmatrix} E_k & 0 \\ 0 & -E_k \end{pmatrix} U_k^\dagger$$

$$U_k \equiv (\boldsymbol{U}_{k+}, \boldsymbol{U}_{k-}) = \begin{pmatrix} u_k & v_k^* \\ -v_k & u_k \end{pmatrix}$$

$$U_k U_k^\dagger = U_k^\dagger U_k = \sigma_0$$

$\Delta_k = e^{i\varphi} |\Delta_k|$

$$u_k = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \frac{\xi_k}{E_k})}, \quad v_k = e^{i\varphi_k} \sqrt{\frac{1}{2}(1 - \frac{\xi_k}{E_k})}.$$

$$U_k = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta_k}{2} & -e^{i\varphi_k}\sin\frac{\theta_k}{2} \\ e^{-i\varphi_k}\sin\frac{\theta_k}{2} & \cos\frac{\theta_k}{2} \end{pmatrix} \leftarrow = \begin{pmatrix} u_k & v_k^* \\ -v_k & u_k \end{pmatrix}$$

$$= \sigma_0 \cos\frac{\theta_k}{2} - i(\sigma_x \sin\varphi_k + \sigma_y \cos\varphi_k)\sin\frac{\theta_k}{2}$$

$$= \sigma_0 \cos\frac{\theta_k}{2} + i\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \sin\frac{\theta_k}{2}$$

$$\boldsymbol{n}_k = \begin{pmatrix} \sin\varphi_k \\ \cos\varphi_k \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= e^{-i\frac{1}{2}\theta_k \boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}}, \quad //$$

$$= \exp\left[-i\frac{\theta_k}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sin\varphi_k - i\cos\varphi_k \\ \sin\varphi_k + i\cos\varphi_k & 0 \end{pmatrix}\right]$$

$$= \exp\left[\frac{\theta_k}{2}\begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi_k} \\ -e^{-i\varphi_k} & 0 \end{pmatrix}\right]$$

∴ ユニタリ

反エルミート

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha^\dagger_{-k\downarrow} \end{pmatrix} = U_k^\dagger \boldsymbol{c}_k = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ v_k^* & u_k \end{pmatrix} \boldsymbol{c}_k$$

$$\alpha_{k\uparrow} = u_k c_{k\uparrow} + v_k c^\dagger_{-k\downarrow}$$
$$\alpha^\dagger_{-k\downarrow} = v_k^* c^\dagger_{k\uparrow} - u_k c_{-k\downarrow}$$

として（ボゴリューボフ変換）

$\sqrt{\xi^2+|\Delta|^2} = \sqrt{(\varepsilon_k-\mu)^2+|\Delta|^2}$

$$H_{MF} = \sum_k E_k(\alpha^\dagger_{k\uparrow}\alpha_{k\uparrow} - \alpha_{k\downarrow}\alpha^\dagger_{k\downarrow}) = \sum_k E_k(\alpha^\dagger_{k\uparrow}\alpha_{k\uparrow} + \alpha^\dagger_{k\downarrow}\alpha_{k\downarrow}) + const.$$

となる。つまり，BCS ハミルトニアンの基底状態は α_{ks}, $s = \uparrow, \downarrow$ の真空

$$|\mathrm{BCS}\rangle = |0\rangle_\alpha$$
$$\alpha_{ks}|0\rangle_\alpha = 0$$

であり，$\alpha^\dagger_{ks}$ は $|\mathrm{BCS}\rangle$ からの準粒子励起の生成演算子である。$E_k \geq |\Delta_k|$ だから $\Delta_k \neq 0$ であれば，励起にギャップ（超伝導ギャップ）が有限となる。

一般にエルミート行列 $\boldsymbol{G}_k$ に対して

$$\boxed{\begin{aligned} e^{i\theta \boldsymbol{c}_k^\dagger G_k \boldsymbol{c}_k} \boldsymbol{c}_k e^{-i\theta \boldsymbol{c}_k^\dagger G_k \boldsymbol{c}_k} &= e^{-i\theta G_k} \boldsymbol{c}_k \\ e^{i\theta \boldsymbol{c}_k^\dagger G_k \boldsymbol{c}_k} \boldsymbol{c}_k^\dagger e^{-i\theta \boldsymbol{c}_k^\dagger G_k \boldsymbol{c}_k} &= \boldsymbol{c}_k^\dagger e^{i\theta G_k} \end{aligned}}$$

だから，$G_k = \frac{1}{2}\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}$, $\theta = \theta_k$ として

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{k\uparrow} \\ \alpha^\dagger_{-k\downarrow} \end{pmatrix} = e^{-i\frac{1}{2}\theta_k \boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{c}_k = \mathcal{U}_k \boldsymbol{c}_k \mathcal{U}_k^{-1} = \begin{pmatrix} \mathcal{U}_k c_{k\uparrow} \mathcal{U}_k^{-1} \\ \mathcal{U}_k c^\dagger_{-k\downarrow} \mathcal{U}_k^{-1} \end{pmatrix},$$

$$\boxed{\mathcal{U}_k = e^{i\frac{1}{2}\theta_k \boldsymbol{c}_k^\dagger \boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{c}_k}}$$

よって

$$\begin{cases} \alpha_{k\uparrow} = \mathcal{U}_k c_{k\uparrow} \mathcal{U}_k^{-1} \\ \alpha_{-k\downarrow} = \mathcal{U}_k c_{-k\downarrow} \mathcal{U}_k^{-1} \end{cases}$$

だから

$$|\mathrm{BCS}\rangle = \prod_k \mathcal{U}_k |0\rangle$$

$|0\rangle$ は $c_{ks}, (s = \uparrow, \downarrow)$ の真空 $(c_{k\uparrow}|0\rangle = 0,\ c_{k\downarrow}|0\rangle)$ とすれば，$\alpha_{k\uparrow}|\mathrm{BCS}\rangle = 0, \alpha_{k\downarrow}|\mathrm{BCS}\rangle = 0$ となる。

$$-i\frac{\theta_k}{2}\boldsymbol{c}_k^\dagger(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{\sigma})\boldsymbol{c}_k = \frac{\theta_k}{2}(c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow})\begin{pmatrix} 0 & e^{i\varphi_k} \\ -e^{-i\varphi_k} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}$$

$$= \frac{\theta_k}{2}(e^{i\varphi_k}c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger - e^{-i\varphi_k}c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow})$$

$$= \frac{\theta_k}{2}({b'}_k^\dagger - {b'}_k)$$

$${b'}_k \equiv e^{-i\varphi_k}c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow} = e^{-i\varphi_k}b_k$$

$$[{b'}_k, {b'}_k^\dagger]|0\rangle = [c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}, c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger]|0\rangle = c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger|0\rangle$$

$$= c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger|0\rangle = c_{-k\downarrow}c_{-k\downarrow}^\dagger \cdot c_{k\uparrow}c_{k\uparrow}^\dagger = |0\rangle$$

と ${b'}_k$ は真空に当てる限りボーズ粒子の交換子と同じ関係を満たすが，$(b_k^\dagger)^2 = c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger = -(c_{k\uparrow}^\dagger)^2(c_{-k\downarrow}^\dagger)^2 = 0$ だから $(b^\dagger)^2 = 0$ よって

$$({b'}_k^\dagger - b'_k)|0\rangle = {b'}_k^\dagger|0\rangle$$

$$({b'}_k^\dagger - b'_k)^2|0\rangle = ({b'}_k^\dagger - b'_k){b'}^\dagger|0\rangle = -([b', {b'}^\dagger] + {b'}^\dagger b')|0\rangle = -|0\rangle$$

$$({b'}_k^\dagger - b'_k)^3|0\rangle = -({b'}_k^\dagger - b'_k)|0\rangle = -{b'}^\dagger|0\rangle$$

$$({b'}_k^\dagger + b'_k)^n|0\rangle = \begin{cases} (-)^m|0\rangle & n = 2m \\ (-)^m{b'}^\dagger|0\rangle & n = 2m+1 \end{cases}$$

$$
\begin{aligned}
\exp\left[\frac{\theta_k}{2}(b'^{\dagger}_k - b'{}_k)\right]|0\rangle &= \sum_{m=0} \frac{(-)^m}{(2m)!}(\theta_k/2)^{2m}|0\rangle + \sum_{m=0} \frac{(-)^m}{(2m+1)!}(\theta_k/2)^{2m+1} b'^{\dagger}|0\rangle \\
&= \left(\cos\frac{\theta_k}{2} + \sin\frac{\theta_k}{2} b'^{\dagger}\right)|0\rangle \\
&= \left(\cos\frac{\theta_k}{2} + e^{i\varphi_k}\sin\frac{\theta_k}{2} b'^{\dagger}_k\right)|0\rangle \\
&= (u_k + v_k b^{\dagger}_k)|0\rangle
\end{aligned}
$$

よって

$$
|\mathrm{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k b^{\dagger}_k)|0\rangle = \prod_k (u_k + v_k c^{\dagger}_{k\uparrow} c^{\dagger}_{-k\downarrow})|0\rangle
$$

この BCS の基底状態はペアが凝縮した状態であり，その形から分かるように粒子数演算子の固有状態とならない。これは粒子数保存が $U(1)$ の位相変換に対する対称性の帰結であることを踏まえれば，超伝導転移は $U(1)$ 対称性の自発的破れである。