

熱力学的性質

武藤 哲也

[1] 熱力学的ポテンシャル

「BCS ハミルトニアンに対する平均場近似と Bogoliubov 変換」(以降,「資料 1」とする) p.5 の (43)・(44)・(45) で導いた Bogoliubov 演算子で表した平均場ハミルトニアンを改めて $\mathcal{H}$ と表す.

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}) + E_0 \quad (1)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2} \quad (2)$$

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) + W \quad \left(W = \frac{|\Delta|^2}{V_0} \right) \quad (3)$$

なお, (3) 内の W については,「ギャップ方程式と転移温度」(以降,「資料 2」とする) p.1 の (1) で, エネルギーギャップを, 波数 $\mathbf{k}$ に依存しない定数 Δ として,

$$\Delta = V_0 \sum_{\mathbf{k}}' \langle a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = V_0 \sum_{\mathbf{k}}' \langle B_{\mathbf{k}} \rangle \quad (4)$$

と表したことに伴い, 資料 1 の p.5 の (42) で定義される W が,

$$W = \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* \langle B_{\mathbf{k}} \rangle = \Delta^* \sum_{\mathbf{k}}' \langle B_{\mathbf{k}} \rangle \stackrel{(4)}{=} \Delta^* \frac{\Delta}{V_0} = \frac{|\Delta|^2}{V_0} \quad (5)$$

と表されることを用いた.

系の分配関数 Ξ と熱力学ポテンシャル Ω は, $\Xi = e^{-\beta\Omega}$ で関係付けられるので, (1) を用いると,

$$\begin{aligned} e^{-\beta\Omega} &= \Xi = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} \stackrel{(1)}{=} e^{-\beta E_0} \text{Tr} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}})} \\ &= e^{-\beta E_0} \prod_{\mathbf{k}} (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} + e^{-2\beta E_{\mathbf{k}}}) \\ &= e^{-\beta E_0} \prod_{\mathbf{k}} (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}})^2 \end{aligned} \quad (6)$$

と計算することができる. (6) の第 4 等号 (2 段目) では, トレース (対角和) を考える際に, Bogoliubov 準粒子が Fermi 粒子であることから, 波数 $\mathbf{k}$ の Bogoliubov 準粒子の数演算子 $\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}}$ と $\beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}$ の固有値が, 各 $\mathbf{k}$ に対して各々 0 と 1 のみであることを用いている. (6) の最左辺と最右辺の対数を取ることで, 熱力学ポテンシャル Ω は,

$$\begin{aligned} \Omega &= -k_{\text{B}} T \log \Xi \stackrel{(6)}{=} E_0 - 2k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{k}} \log (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \\ &\stackrel{(3)}{=} \frac{|\Delta|^2}{V_0} - \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}) - 2k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{k}} \log (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \end{aligned} \quad (7)$$

と表される.

平衡状態では,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial |\Delta|} = 0 \quad (8)$$

となる状態が実現する. 具体的に (8) の左辺を計算すると, 偏微分のチェーンルールより,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial |\Delta|} = \frac{2|\Delta|}{V_0} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial |\Delta|} \frac{\partial}{\partial E_{\mathbf{k}}} \{ (E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}) + 2k_{\text{B}} T \log (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \} \quad (9)$$

となるが,

$$\frac{\partial E_k}{\partial |\Delta|} \stackrel{(2)}{=} \frac{\partial}{\partial |\Delta|} \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2} = \frac{1}{2} \frac{2|\Delta|}{\sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2}} \stackrel{(2)}{=} \frac{|\Delta|}{E_k} \quad (10)$$

となることと,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E_k} \{ (E_k - \xi_k) + 2k_B T \log(1 + e^{-\beta E_k}) \} &= 1 + 2k_B T \frac{-\beta e^{-\beta E_k}}{1 + e^{-\beta E_k}} \\ &= \frac{1 - e^{-\beta E_k}}{1 + e^{-\beta E_k}} = \tanh \frac{\beta E_k}{2} \end{aligned} \quad (11)$$

なることを用いれば, (9) の右辺は,

$$(9) \stackrel{(10)(11)}{=} \frac{2|\Delta|}{V_0} - \sum_k \frac{|\Delta|}{E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} \stackrel{(8)}{=} 0$$

となる. 上式の中辺と最右辺の等式は, $|\Delta| = 0$ となる自明の解以外に, $\mathbf{k}$ についての和を $|\xi_k| \leq \hbar\omega_D$ の制限付きの和にした等式について, $|\Delta| \neq 0$ の非自明な解を持つ可能性があることを資料 2 の p.1 で議論した. 上式の中辺の $\mathbf{k}$ についての和を $|\xi_k| \leq \hbar\omega_D$ の制限付きの和にしたものと最右辺の 0 を等式とした上で, その両辺を $|\Delta| (\neq 0)$ で割って整理すれば,

$$1 = \frac{V_0}{2} \sum_k' \frac{1}{E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2} \quad (12)$$

となる. この (12) は, まさに資料 2 の p.1 の (5) で導いたギャップ方程式に他ならない.

[2] エントロピー

系のエントロピーは, 熱力学ポテンシャル Ω を用いて, $S = -(\frac{\partial \Omega}{\partial T})_\mu$ と表されるので, [1] で得られた (7) に基づいて, 以下のように計算する (ただし, (7) の $\mathbf{k}$ 和は $|\xi_k| \leq \hbar\omega_D$ の制限付きの和とする).

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu \stackrel{(7)}{=} - \frac{1}{V_0} \frac{d|\Delta|^2}{dT} + \sum_k' \frac{\partial E_k}{\partial T} + 2k_B \sum_k' \log(1 + e^{-\beta E_k}) + 2k_B T \sum_k' \frac{\partial}{\partial T} \log(1 + e^{-\beta E_k}) \quad (13)$$

(13) においては,

$$\frac{d|\Delta|^2}{dT} = 2|\Delta| \frac{d|\Delta|}{dT} \quad (14)$$

$$\frac{\partial E_k}{\partial T} = \frac{\partial E_k}{\partial |\Delta|} \frac{d|\Delta|}{dT} \quad (15)$$

と表されるが, 平衡状態では, ギャップ方程式 (12) と等価な (8) が成り立つので, Ω には $|\Delta|$ を通じた温度変化はなく, $|\Delta|$ の温度変化は計算に寄与しない. 即ち, (13) の計算には (14) や (15) は寄与しない. その点に注意すれば, E_k が温度変化しないと考えてよいので, (13) の最右辺の最終項についても,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \log(1 + e^{-\beta E_k}) &= \frac{\partial(\beta E_k)}{\partial T} \frac{\partial}{\partial(\beta E_k)} \log(1 + e^{-\beta E_k}) = E_k \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{-e^{-\beta E_k}}{1 + e^{-\beta E_k}} = \frac{E_k}{k_B T^2} \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \\ &= f(E_k) \frac{E_k}{k_B T^2} \end{aligned} \quad (16)$$

なることがわかる ((16) の第 2 等号で E_k が温度変化しないことを用い, 第 3 等号では $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$ を用い, 第 4 等号では Fermi 分布関数 $f(E_k) = 1/(e^{\beta E_k} + 1)$ を用いた).

以上より, エントロピー S は,

$$S = 2k_B \sum_k' \log(1 + e^{-\beta E_k}) + \frac{2}{T} \sum_k' E_k f(E_k) = \frac{2}{T} \sum_k' \{ E_k f(E_k) + k_B T \log(1 + e^{-\beta E_k}) \} \quad (17)$$

と得られる。ここで,

$$\frac{1}{1 + e^{-\beta E_k}} = \frac{e^{\beta E_k}}{e^{\beta E_k} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} = 1 - f(E_k)$$

から,

$$\log(1 + e^{-\beta E_k}) = \log(1 - f(E_k))^{-1} = -\log(1 - f(E_k))$$

と表されることや, $f(E_k) = 1/(e^{\beta E_k} + 1)$ から得られる,

$$e^{\beta E_k} = \frac{1}{f(E_k)} - 1 = \frac{1 - f(E_k)}{f(E_k)}$$

の両辺の対数から,

$$E_k = \frac{1}{\beta} \log \frac{1 - f(E_k)}{f(E_k)} = k_B T \{ \log(1 - f(E_k)) - \log f(E_k) \} \quad (18)$$

と表されることを用いると, (17) については,

$$\begin{aligned} S &= \frac{2}{T} \sum_k' [k_B T \{ \log(1 - f(E_k)) - \log f(E_k) \} f(E_k) - k_B T \log(1 - f(E_k))] \\ &= -2k_B \sum_k' \{ f(E_k) \log f(E_k) + (1 - f(E_k)) \log(1 - f(E_k)) \} \equiv \sum_k' S_k \end{aligned} \quad (19)$$

$$S_k \equiv -2k_B \{ f(E_k) \log f(E_k) + (1 - f(E_k)) \log(1 - f(E_k)) \} \quad (20)$$

となることがわかる。自由電子系 $\mathcal{H}_0 = \sum_{k\sigma} \xi_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}$ のエントロピー S_0 が,

$$S_0 = -2k_B \sum_k \{ f(\xi_k) \log f(\xi_k) + (1 - f(\xi_k)) \log(1 - f(\xi_k)) \}$$

と表されることを思い出すと, 「自由な」 Bogoliubov 準粒子系のエントロピーが (19) となることが納得される。

[3] 比熱

系の比熱 C は, エントロピー S から,

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \sum_k' \frac{\partial S_k}{\partial T} \stackrel{(19)}{=} -2k_B T \sum_k' \frac{\partial f(E_k)}{\partial T} \frac{d}{df} \{ f \log f + (1 - f) \log(1 - f) \} \Big|_{f=f(E_k)} \quad (21)$$

と計算される。ここで,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E_k)}{\partial T} &= \frac{\partial f(E_k)}{\partial(\beta E_k)} \frac{\partial(\beta E_k)}{\partial T} = k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \frac{\partial(\beta E_k)}{\partial T} \quad \left(\because \frac{\partial f(E_k)}{\partial(\beta E_k)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \right) \\ &= k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} E_k + \beta \frac{\partial E_k}{\partial T} \right) = k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(-\frac{1}{k_B T^2} E_k + \beta \frac{\partial E_k}{\partial T} \right) \quad \left(\because \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \right) \\ &= -\frac{1}{T} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(E_k - T \frac{\partial E_k}{\partial T} \right) = -\frac{1}{T} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(E_k - T \frac{\partial E_k}{\partial |\Delta|^2} \frac{d|\Delta|^2}{dT} \right) \\ &= -\frac{1}{T} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(E_k - \frac{T}{2E_k} \frac{d|\Delta|^2}{dT} \right) \quad \left(\because \frac{\partial E_k}{\partial |\Delta|^2} = \frac{1}{2E_k} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

および,

$$\begin{aligned} \frac{d}{df} \{ f \log f + (1 - f) \log(1 - f) \} \Big|_{f=f(E_k)} &= \{ \log f + 1 + (-\log(1 - f)) - 1 \} \Big|_{f=f(E_k)} \\ &= -\log \frac{1 - f(E_k)}{f(E_k)} \stackrel{(18)}{=} -\frac{E_k}{k_B T} \end{aligned} \quad (23)$$

を用いれば, (21) は,

$$C \stackrel{(22)(23)}{=} \frac{2}{T} \sum_{\mathbf{k}}' \left(-\frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right) \left(E_{\mathbf{k}}^2 - \frac{T}{2} \frac{d|\Delta|^2}{dT} \right) \quad (24)$$

となる.

$T = T_c$ では, 超伝導状態 ($T \rightarrow T_c - 0$) での比熱 $C_S(T_c)$ と常伝導状態 ($T \rightarrow T_c + 0$) での比熱 $C_N(T_c)$ との間に比熱の跳び $\Delta C \equiv C_S(T_c) - C_N(T_c)$ が存在するのであった. $T = T_c$ では $|\Delta(T_c)| = 0$ なので $E_{\mathbf{k}}|_{T=T_c} = |\xi_{\mathbf{k}}|$ に注意すれば, (24) より,

$$C_S(T_c) = \frac{2}{T_c} \sum_{\mathbf{k}}' \left(-\frac{\partial f(|\xi_{\mathbf{k}}|)}{\partial |\xi_{\mathbf{k}}|} \right) \Big|_{T=T_c} |\xi_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\partial f(|\xi_{\mathbf{k}}|)}{\partial |\xi_{\mathbf{k}}|} \Big|_{T=T_c} \frac{d|\Delta|^2}{dT} \Big|_{T=T_c} \quad (25)$$

$$C_N(T_c) = \frac{2}{T_c} \sum_{\mathbf{k}}' \left(-\frac{\partial f(\xi_{\mathbf{k}})}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \right) \Big|_{T=T_c} \xi_{\mathbf{k}}^2 \quad (26)$$

を得る. $\frac{\partial f(|\xi_{\mathbf{k}}|)}{\partial |\xi_{\mathbf{k}}|} = \frac{\partial f(\xi_{\mathbf{k}})}{\partial \xi_{\mathbf{k}}}$ や $|\xi_{\mathbf{k}}|^2 = \xi_{\mathbf{k}}^2$ に注意すれば, ΔC では, (25) の右辺第 1 項と (26) の右辺が相殺するので, ΔC は,

$$\Delta C = \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\partial f(\xi_{\mathbf{k}})}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \Big|_{T=T_c} \frac{d|\Delta|^2}{dT} \Big|_{T=T_c} \quad (27)$$

となる.

ここで, 制限付きの $\mathbf{k}$ と $\sum_{\mathbf{k}}'$ を状態密度 $D(\xi)$ を用いた ξ 積分に直して, $\hbar\omega_D \gg k_B T_c$ であることを考慮すれば,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\partial f(\xi_{\mathbf{k}})}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} \Big|_{T=T_c} &\simeq \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} D(\xi) \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} \Big|_{T=T_c} d\xi \simeq D_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} \Big|_{T=T_c} d\xi = D_0 [f(\xi)|_{T=T_c}]_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \\ &= D_0 \{f(\hbar\omega_D) - f(-\hbar\omega_D)\} \Big|_{T=T_c} \\ &\simeq -D_0 \quad (\because f(\hbar\omega_D)|_{T=T_c} \simeq 0, \quad f(-\hbar\omega_D)|_{T=T_c} \simeq 1) \end{aligned} \quad (28)$$

であり, 「転移温度直下でのギャップの温度変化」 p.2 の (11) より, $|\Delta(T)|^2$ が, $T \lesssim T_c$ では, $T_c - T$ の 1 次までで,

$$|\Delta(T)|^2 \simeq \pi^2 (k_B T_c)^2 \frac{8}{7\zeta(3)} \frac{T_c - T}{T_c} \quad (29)$$

と近似されることを思い出すと, (27) の右辺は,

$$(27) \stackrel{(28)(29)}{\simeq} -D_0 \pi^2 (k_B T_c)^2 \frac{8}{7\zeta(3)} \frac{d}{dT} \frac{T_c - T}{T_c} \Big|_{T=T_c} = \pi^2 k_B^2 D_0 \frac{8}{7\zeta(3)} T_c \quad (30)$$

となり, ΔC が T_c に比例することがわかる. 一方, 常伝導状態を自由電子近似の下での金属中の低温での電子系と考えれば, 常伝導状態の $T = T_c$ での比熱 $C_N(T_c)$ は, Fermi 縮退した自由 Fermi 気体の比熱の表式から,

$$C_N(T_c) = \frac{2\pi^2}{3} D_0 k_B^2 T_c \quad (31)$$

と与えられるので, (30) と (31) から, ΔC と $C_N(T_c)$ には共通因子が含まれることがわかる. 資料 2 の p.4 の (25) の導出と同様に, 両者の比を取れば, それらの共通因子が相殺されて, やはり物質に依らない普遍定数を得ることができる. ΔC と $C_N(T_c)$ の比は,

$$\frac{\Delta C}{C_N(T_c)} \stackrel{(30)(31)}{=} \frac{12}{7\zeta(3)} \doteq 1.43 \quad (32)$$

と得られるが, この値も, 多くの超伝導体の実験値と一致していることがわかっており, BCS 理論の顕著な成果の一つとなっている.