



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	2バンド超伝導体における奇周波数Cooper対の物理
Author(s)	佐々木, 章宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15833号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15833
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91907
Type	doctoral thesis
File Information	Akihiro_Sasaki.pdf



令和 5 年度 博士論文

2 バンド超伝導体における奇周波数 Cooper 対の物理

Physics of odd-frequency Cooper pairs in two-band superconductors

北海道大学大学院 工学院

応用物理学専攻 数理物理工学研究室

佐々木 章宏

目次

第 1 章	序論	3
1.1	背景と目的	3
1.2	本論文の構成	5
第 2 章	2 バンド超伝導体の Green 関数と奇周波数 Cooper 対の対称性	7
2.1	多バンド超伝導体と奇周波数 Cooper 対	7
2.2	2 バンドモデル	9
2.3	バンド内ペア秩序	11
2.3.1	スピンの依存しない混成	11
2.3.2	スピン反転を起こさないスピン軌道相互作用	13
2.3.3	スピン反転を含むスピン軌道相互作用	13
2.4	バンド間ペア秩序	15
2.4.1	スピン一重項秩序	16
2.4.2	スピン三重項秩序	18
2.5	まとめ	20
第 3 章	2 バンド超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対の磁気応答	21
3.1	Meissner 応答	21
3.1.1	London の理論	21
3.1.2	2 バンド超伝導体における Meissner 効果	23
3.2	スピン磁化率	30
3.2.1	スピン磁化率の表式	30
3.2.2	スピン磁化率の温度依存性	31
3.3	まとめ	34

第 4 章	二つの 2 バンド超伝導体間を流れる Josephson 電流	37
4.1	Josephson 効果	37
4.2	モデル	39
4.2.1	ハミルトニアン	39
4.2.2	時間反転対称性	39
4.3	Green 関数	40
4.4	Josephson 電流の振幅	41
4.5	電流位相関係	43
4.6	温度依存性	45
4.7	まとめ	45
第 5 章	結論	47
	謝辞	49
	参考文献	50

第 1 章

序論

1.1 背景と目的

超伝導とは、極低温で起こる巨視的量子現象の一つである。超伝導体は物質固有の転移温度を境に、電気抵抗の消失や、試料内部から磁場を排斥する Meissner 効果といった、特異な電磁気学的応答を示す [1–5]。このような超伝導現象を説明する微視的理論は、1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer の三人の研究者による BCS 理論 [6] によってはじめて与えられた。この理論によると、超伝導体内では Fermi 面上の 2 電子の間に有効引力相互作用が働き、電子は Cooper 対という 2 粒子束縛状態を形成する。多数の Cooper 対が位相をそろえることで低エネルギー状態に凝縮して超伝導状態は実現している。この Cooper 対を記述する対相関関数の対称性は、超伝導体の結晶構造や引力相互作用などに依存し、各物質の超伝導現象を記述するうえで重要な役割を果たす。電子の Fermi-Dirac 統計性に由来して対相関関数は 2 粒子の交換に対して反対称でなければならない。各々の電子がスピンと空間座標の自由度をもつことを考えると、対相関関数はスピン一重項偶パリティもしくはスピン三重項奇パリティの対称性クラスに分類することが可能である。実際、多くの超伝導体が前者の対称性クラスに属する超伝導秩序を持つことが知られている。例えば、アルミニウムなどの単体金属で発現する超伝導はスピン一重項 s 波の対称性をもつ。また、銅酸化物高温超伝導体 [7, 8] をはじめとした異方的超伝導体においてはスピン一重項 d 波対称性の秩序が実現している。その一方で後者のスピン三重項のクラスに属する超伝導体は希少であり、いくつかの候補物質が挙げられているのみという状況であるために、現在でも物質探索やその検証が活発に行われている。

超伝導体中でその秩序を担う Cooper 対の対称性は上述の 2 種類に限られる。超伝導秩序ではないが対相関として副次的に現れる Cooper 対が存在し、それらも超伝導現象に深くかかわってい

表 1.1 松原周波数依存性を含めた Cooper 対の分類

	周波数	スピン	波数
ESE	偶周波数 (Even)	スピン一重項 (Singlet)	偶パリティ (Even)
ETO		スピン三重項 (Triplet)	奇パリティ (Odd)
OSO	奇周波数 (Odd)	スピン一重項 (Singlet)	奇パリティ (Odd)
OTE		スピン三重項 (Triplet)	偶パリティ (Even)

ということがこの 20 年ほどの研究により明らかになってきた。これらの対相関の分類をより正確に記述するためには、2 電子の相対時間に由来する松原周波数に対する依存性も考慮に含める必要がある (表 1.1)。そこでは、上で述べた二つのクラスは 2 電子の相対時間の符号反転に関して対称であり、偶周波数 Cooper 対として分類される。それに対して、相対時間の符号反転に関して反対称であるような対相関のことを奇周波数 Cooper 対 [9] と呼ぶ。時間を Fourier 変換した周波数で特徴づける際に、2 電子の入れ替えの下で相関関数が偶 (奇) であれば、相関関数の周波数依存性が偶関数 (奇関数) になっているためにこのように呼ばれる。これまでの研究により、奇周波数 Cooper 対はしばしば空間的に局在した相関として超伝導体の表面や接合界面などに局所的に誘起されるということが知られていた。このような奇周波数 Cooper 対は異常な電磁気学的応答を示すことが報告されており、具体的には超伝導体において重要な性質である完全反磁性に対して逆の寄与、すなわち常磁性的な応答を示すことが知られている [10–14]。Meissner 効果による磁場の排斥が超伝導秩序に深く関わっていることを考えると、磁場を引き込むような常磁性的な寄与を持つ Cooper 対が存在することは意外に思われる。最近の研究成果はこの奇周波数 Cooper 対こそが超伝導秩序の対称性を反映した特徴的な物理現象の担い手となっていることを示唆している。

奇周波数 Cooper 対に関する研究は、2001 年の MgB_2 [15, 16] や 2008 年の鉄系超伝導体 [17] の発見により一層注目されるようになった多軌道・多バンド超伝導という研究分野において、新たな局面を迎えた。これらの超伝導体は複数の伝導バンドが Fermi 準位に重なっており、Cooper 対を組む 2 電子の空間座標に関する自由度が、有効的にバンドと波数のパリティに分割されることになる (表 1.2)。最近の超伝導研究において盛んに議論されている、トポロジカル絶縁体・半金属を基盤とする超伝導体 [18, 19] や原子層物質の超伝導体も、副格子や谷などの内部自由度を持つという意味でこれらに該当する。このような多バンド超伝導体において、超伝導秩序は偶周波数 Cooper 対であるが、空間的に一様な副次的対相関として奇周波数 Cooper 対が現れうるという理論的提案 [20] がなされていた。しかし、そのような多バンド超伝導体に一様に広がって現れる奇

表 1.2 多バンド超伝導における Cooper 対の分類

	周波数	スピン	波数	バンド
ESEE	偶周波数	スピン一重項	偶パリティ (Even)	偶パリティ (Even)
ESOO			奇パリティ (Odd)	奇パリティ (Odd)
ETOE		スピン三重項	奇パリティ (Odd)	偶パリティ (Even)
ETEO			偶パリティ (Even)	奇パリティ (Odd)
OSOE	奇周波数	スピン一重項	奇パリティ (Odd)	偶パリティ (Even)
OSEO			偶パリティ (Even)	奇パリティ (Odd)
OTEE		スピン三重項	偶パリティ (Even)	偶パリティ (Even)
OTOO			奇パリティ (Odd)	奇パリティ (Odd)

周波数 Cooper 対の特徴的な物理現象は何かを調べた研究はなかった．本研究の目的はこの奇周波数 Cooper 対について、いかなる電磁気学および熱力学的性質を持っているかといった点に注目し、その知的空白を埋めることである．

1.2 本論文の構成

本研究は、空間的に一様な 2 バンドの超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対の対称性を網羅的に解析したうえで、奇周波数 Cooper 対が引き起こす物理現象を明らかにした．本論文の構成は以下の通りである．

第 2 章では、バンド内およびバンド間の偶周波数対称性の超伝導秩序を仮定し、バンドの非対称性やバンド間混成項を考慮した BdG ハミルトニアンを導き、Gor'kov 方程式を解くことにより、Cooper 対の相関関数にあたる異常 Green 関数を解析的に導出する [21]．これに基づき、どのような対称性クラスに属する Cooper 対が出現するかを明らかにする．第 3 章では、2 バンド超伝導体の磁気応答について議論する．具体的には、得られた Green 関数を用いて軌道磁気応答を表す Meissner 核を記述し、各々の対称性クラスに属する Cooper 対が Meissner 核にどう寄与するかを明らかにする [21]．本モデルの範囲内では、現れた奇周波数 Cooper 対はすべて軌道常磁性的な応答を示すことが明らかになる．2 バンド超伝導体のスピン磁化率について同様の解析を行う．Cooper 対のスピン状態がスピン磁化率を決めるため多少複雑な結果となるが、基本的には偶周波数の Cooper 対とは逆のスピン磁気応答を示す．第 4 章では、時間反転対称な 2 つの 2 バンド超伝導体の Josephson 接合を考え、その間を流れる Josephson 電流を調べた [22]．同じバンド内で組

む 2 成分の Cooper 対に加え，バンド混成のために，異なるバンド間で組む奇周波数 Cooper 対が現れる．最も単純な場合では，奇周波数 Cooper 対が担う Josephson 電流は，偶周波数 Cooper 対が担う電流とは逆向きに流れる．最後に，本論文の結論を第 5 章で述べる．

第 2 章

2 バンド超伝導体の Green 関数と奇周波数 Cooper 対の対称性

本章では 2 バンド超伝導体のハミルトニアンから Green 関数を導き、現れる Cooper 対の対称性について議論する。本論文で扱うモデルにおいては、奇周波数 Cooper 対が超伝導体全体に一樣かつ安定に現れうるという点が重要な結論である。

2.1 多バンド超伝導体と奇周波数 Cooper 対

超伝導秩序の対称性や次元性、電磁気学的性質の異方性といった超伝導の特徴的性質の決定には Fermi 準位の電子構造が鍵となる。これまでに発見されている超伝導体の中には、Fermi 準位に複数の伝導バンドをもつものが多く存在し、それらの超伝導体ではいくつもの特異な性質が報告されている。鉄系超伝導体 [17] における高い超伝導転移温度や、重い電子系化合物 [23–25] における非従来型超伝導、 MgB_2 [15, 16] における異常な渦糸状態 [26]、銅をドーピングした Bi_2Se_3 におけるトポロジカルに非自明な超伝導状態 [18, 19] などがその例である。微視的な対形成メカニズムの理解はこれらの特徴を説明するうえで重要となる。

電子は本質的に時間、スピン、空間座標の 3 つの自由度を有する。それらに対応して、Cooper 対の対称性は周波数対称性、スピン構造、波数パリティの 3 つの部分に分けることができる。それぞれの部分で、2 電子の交換に対して対称・反対称な成分を考えることができる。このとき電子が Fermi-Dirac 統計に従うために全体としては反対称でなくてはならない。Black-Schaffer と Balatsky は多バンド超伝導体において、Cooper 対の対称性に電子のバンドの自由度に由来する新たな対称性分類が存在することを示した [20]。結果として多バンド超伝導体の Cooper 対は表

1.2 に示したように 8 つの対称性クラスに分類される．単一バンドの超伝導体の Cooper 対は表 1.2 でバンドパリティが偶であるものに対応する．従来型の BCS 的超伝導や d 波の高温超伝導体は ESEE というクラスに属する．一方で UPt_3 のようなスピン三重項 p 波の超伝導体は ETOE というクラスに属する．これまでにペアポテンシャルの空間的非一様性が奇周波数 Cooper 対 [9] と呼ばれる特殊な対相関を誘起することが知られている [10, 27, 28]．また，奇周波数超伝導の可能性についても理論的に議論されており [29–37]，多バンド超伝導体についてもそのメカニズムが調べられている [38, 39]．表 1.2 においてバンドパリティが奇となっているものは Black-Schaffer と Balatsky [20] によって指摘されたものである．実際，彼らは 2 つの伝導バンド間の混成によって OSEO のクラスに属する奇周波数 Cooper 対が現れることを示した．一様な奇周波数対が基底状態の一部を構成するという結論は，奇周波数 Cooper 対がもつ異常な性質を考えると驚くべきものである．

完全反磁性はすべての超伝導体が有する最も基礎的な性質である．その性質により，超伝導体中では波動関数の位相が巨視的に揃うコヒーレントな状態が実現し安定化する．しかし多くの理論研究によって，奇周波数 Cooper 対はその逆の常磁性的性質を示すということが示唆されている [10–14]．また μSR の実験 [40] においても常磁性的な Cooper 対の出現が確認されている．加えて，常磁性応答に密接に関係する，強磁性体と超伝導体の接合におけるゼロバイアス異常の発見 [41] も，奇周波数 Cooper 対の出現を示唆するものである [42–45]．常磁性 Cooper 対は磁場を誘引するため [46, 47]，奇周波数 Cooper 対が熱力学的に不安定となることが予想される．実際，単一バンド超伝導体では奇周波数 Cooper 対は常に空間的に局在した副次的対相関として現れる．そのため奇周波数 Cooper 対のもつ不安定性は超伝導転移温度に対してほとんど影響しない．しかし，先に述べた通り多バンド超伝導体においては奇周波数 Cooper 対が空間に一様に現れることになる．もしその奇周波数 Cooper 対が常磁性的応答を示す場合，その不安定性が超伝導全体に影響する可能性がある．

本章では，バンド間混成やバンドの非対称性が奇周波数 Cooper 対を誘起することを示す．実際，様々な秩序と混成の組み合わせにより，それぞれ別々の対称性を有する奇周波数 Cooper 対が形成されることが明らかとなった．また，偶周波数 Cooper 対にも超伝導秩序とは異なる対称性クラスに属するものが誘起されることが分かった．総じて，多バンド超伝導体の重要な性質の一つは，一様な対相関として多様な対称性の Cooper 対が誘起されることにありと結論付けられる．

2.2 2 バンドモデル

2 バンド超伝導体を記述するハミルトニアンは運動エネルギーを表す項 H_0 , バンド間混成に由来する項 H_V , ペアポテンシャルを含む項 H_Δ から次のように構成される.

$$H = H_0 + H_V + H_\Delta \quad (2.1)$$

まず H_0 は $\lambda(=1,2)$ をバンドのインデックス, $\alpha(=\uparrow, \downarrow)$ をスピンとして

$$H_0 = \sum_{\lambda, \alpha} \int d\mathbf{r} \psi_{\lambda\alpha}^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{(\nabla - ie\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m_\lambda} - \mu_\lambda \right] \psi_{\lambda\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

と表される. ただし, $\psi_{\lambda\alpha}^\dagger(\mathbf{r})$, $\psi_{\lambda\alpha}(\mathbf{r})$ はそれぞれ位置座標 $\mathbf{r}$ におけるバンド λ スピン α の電子に対する生成演算子および消滅演算子である. また $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ はベクトルポテンシャルであり, m_λ , μ_λ はそれぞれバンド λ の電子の有効質量と化学ポテンシャルを表す. バンド間混成は

$$H_V = \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} \left[\psi_{1\alpha}^\dagger(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}) \psi_{2\alpha}(\mathbf{r}) + \text{h.c.} \right] + \sum_{\alpha\alpha'} \int d\mathbf{r} \left[\psi_{1\alpha}^\dagger(\mathbf{r}) (i\mathbf{L} \times \nabla) \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\alpha'} \psi_{2\alpha'}(\mathbf{r}) + \text{h.c.} \right] \quad (2.3)$$

と表される. 第一項はスピンに依存しない混成ポテンシャルを表し, その大きさは V_0 で定められる. 一方第二項は $\mathbf{L}$ によって記述されるスピン軌道相互作用による混成を意味する.

本論文を通して, ペアポテンシャルは同時刻 (偶周波) かつ等方的な s 波対称性の Cooper 対を仮定する.

$$\Delta_{\lambda\alpha, \lambda'\alpha'} = g_{\lambda\alpha, \lambda'\alpha'} \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_{\lambda\alpha}(\mathbf{k}) \psi_{\lambda'\alpha'}(-\mathbf{k}) \rangle \quad (2.4)$$

さらに, 二つの電子のスピンが反平行の場合に限って議論する. このとき考え得る対称性は, バンド内スピン一重項, バンド間スピン一重項, バンド間スピン三重項がある. それぞれのペアポテンシャルを Δ_λ , Δ_{12}^S , Δ_{12}^T と表し

$$\Delta_\lambda := \Delta_{\lambda\uparrow, \lambda\downarrow} = -\Delta_{\lambda\downarrow, \lambda\uparrow}, \quad (2.5)$$

$$\Delta_{12}^S := \Delta_{1\uparrow, 2\downarrow} = -\Delta_{1\downarrow, 2\uparrow} = \Delta_{2\uparrow, 1\downarrow} = -\Delta_{2\downarrow, 1\uparrow}, \quad (2.6)$$

$$\Delta_{12}^T := \Delta_{1\uparrow, 2\downarrow} = \Delta_{1\downarrow, 2\uparrow} = -\Delta_{2\uparrow, 1\downarrow} = -\Delta_{2\downarrow, 1\uparrow} \quad (2.7)$$

と定義する．このとき H_Δ は

$$\begin{aligned}
H_\Delta = & \frac{1}{2} \sum_\lambda \int d\mathbf{r} \left\{ \Delta_\lambda \left[\psi_{\lambda\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\lambda\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) - \psi_{\lambda\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\lambda\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \right] + \text{h.c.} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \Delta_{12}^S \left[\psi_{1\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{2\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) - \psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{2\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) + \psi_{2\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) - \psi_{2\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{1\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \right] + \text{h.c.} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \Delta_{12}^T \left[\psi_{1\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{2\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) + \psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{2\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) - \psi_{2\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) - \psi_{2\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{1\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}) \right] + \text{h.c.} \right\}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

と表される．

以上のハミルトニアンを $\mathbf{A} = 0$ において波数空間における BdG ハミルトニアン H_{BdG} に書き換えると

$$H_{\text{BdG}} = \begin{bmatrix} \xi_1 \sigma_0 & V_0 \sigma_0 + \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\sigma} & \Delta_1 i \sigma_2 & \Delta_{12}^S i \sigma_2 + \Delta_{12}^T \sigma_1 \\ V_0^* \sigma_0 + \mathbf{V}^* \cdot \boldsymbol{\sigma} & \xi_2 \sigma_0 & \Delta_{12}^S i \sigma_2 - \Delta_{12}^T \sigma_1 & \Delta_2 i \sigma_2 \\ -\Delta_1^* i \sigma_2 & -\Delta_{12}^{S*} i \sigma_2 - \Delta_{12}^{T*} \sigma_1 & -\xi_1 \sigma_0 & -V_0^* \sigma_0 - \mathbf{V}^* \cdot \boldsymbol{\sigma}^T \\ -\Delta_{12}^{S*} i \sigma_2 + \Delta_{12}^{T*} \sigma_1 & -\Delta_2^* i \sigma_2 & -V_0 \sigma_0 + \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\sigma}^T & -\xi_2 \sigma_0 \end{bmatrix} \tag{2.9}$$

となる．ただしバンド λ の運動エネルギーを $\xi_\lambda = k^2/2m_\lambda - \mu_\lambda$ と表し，スピン軌道相互作用は $\mathbf{V} = (V_1, V_2, V_3) = -\mathbf{L} \times \mathbf{k}$ のように表記した．このとき V_j ($j = 1, 2, 3$) は波数に関して奇関数，すなわち

$$V_j(-\mathbf{k}) = -V_j(\mathbf{k}) \tag{2.10}$$

であることに注意する．また， σ_0 および $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ はスピン空間の単位行列および Pauli 行列である．したがって，式 (2.9) は各要素が 2×2 行列であるから全体として 8×8 行列となっている．本論文ではバンド混成ポテンシャルは Fermi エネルギーより十分小さいと仮定し，超伝導体の基本的な性質はバンド混成がない場合のバンド構造および有効引力によって定まるものとする．以下では，式 (2.9) に対する Gor'kov 方程式を解くことで Green 関数を計算する．ただし Green 関数の解析的表式を得るためにペアポテンシャルの成分とバンド混成の成分に特定の組み合わせを選び，場合分けにより計算を進める．結果として式 (2.9) に示される 8×8 行列は二つの 4×4 行列に分けることができる．また，簡単化のために常伝導状態のバンド構造を

$$m_1 = m_2 = m, \tag{2.11}$$

$$\mu_1 = \mu + \delta\mu, \tag{2.12}$$

$$\mu_2 = \mu - \delta\mu \tag{2.13}$$

として議論する場合がある．

2.3 バンド内ペア秩序

まずはじめにペアポテンシャルとしてバンド内ペア秩序を仮定して議論する．すなわち，式 (2.9) において $\Delta_{12}^S = \Delta_{12}^T = 0$ とおく．このペアポテンシャルは対称性の分類としては偶周波数・スピン一重項・波数偶パリティ・バンド内ペアのクラス (ESEE') に属する．

2.3.1 スピンに依存しない混成

スピンを反転させるような混成がない場合，すなわち $V_1 = V_2 = 0$ の場合，式 (2.9) はブロック対角化が可能であり，二つの空間 $\mathcal{N}_s$ ($s = \pm 1$) に分けることができる．それぞれの空間でハミルトニアンは

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_0 + sV_3 & s\Delta_1 & 0 \\ V_0^* + sV_3^* & \xi_2 & 0 & s\Delta_2 \\ s\Delta_1^* & 0 & -\xi_1 & -V_0^* - sV_3^* \\ 0 & s\Delta_2^* & -V_0 - sV_3 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

と表される． $s = 1$ の空間 $\mathcal{N}_1$ は電子がスピン $\uparrow$ ，ホールがスピン $\downarrow$ であるような空間であり， $s = -1$ の空間 $\mathcal{N}_{-1}$ はその逆である．

Green 関数は Gor'kov 方程式

$$[i\omega_n - \check{H}^{(s)}(\mathbf{k})]\check{\mathcal{G}}^{(s)}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \check{1} \quad (2.15)$$

によって定義される．ここで Green 関数を

$$\check{\mathcal{G}}^{(s)}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \begin{bmatrix} \hat{\mathcal{G}}^{(s)} & \hat{\mathcal{F}}^{(s)} \\ \hat{\mathcal{F}}^{(s)} & \hat{\mathcal{G}}^{(s)} \end{bmatrix}_{(\mathbf{k}, i\omega_n)} \quad (2.16)$$

のように正常 Green 関数 $\hat{\mathcal{G}}, \hat{\mathcal{G}}$ と異常 Green 関数 $\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{F}}$ に分けて表す．さらに正常 Green 関数，異常 Green 関数をそれぞれ以下のように対称性に基づいて成分ごとに分ける．

$$\hat{\mathcal{G}} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathcal{F}} = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{(12)} + f_{(\overline{12})} \\ f_{(12)} - f_{(\overline{12})} & f_{22} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

異常 Green 関数の成分はそれぞれ f_{11}, f_{22} がバンド内 Cooper 対を， $f_{(12)}, f_{(\overline{12})}$ がバンド間 Cooper 対でバンド交換について対称および反対称なものを表す．

表 2.1 バンド内ペアポテンシャル Δ_1, Δ_2 およびスピンの依存しない混成ポテンシャル V_0 を仮定した場合に現れる Cooper 対の分類. 先頭に $\bullet$ 印が付くものはペアポテンシャルと同じクラスに属する. 印のつかないものは混成によって誘起されたペアである.

成分	周波数	スピン	波数	バンド	省略記法
$\bullet f_{11}, f_{22}$	偶	一重項	偶	偶 (バンド内)	ESEE'
$f_{(12)}$	偶	一重項	偶	偶 (バンド間)	ESEE
$f_{(\overline{12})}$	奇	一重項	偶	奇 (バンド間)	OSEO

スピンの依存しない混成, すなわち $V_3 = 0$ の場合を考える. まず正常 Green 関数は

$$g_{11} = -Z^{-1} [X_2 \xi_1 - |V_0|^2 \xi_2 + i\omega_n (X_2 + |V_0|^2)], \quad (2.18)$$

$$g_{22} = -Z^{-1} [X_1 \xi_2 - |V_0|^2 \xi_1 + i\omega_n (X_1 + |V_0|^2)], \quad (2.19)$$

$$g_{12} = -Z^{-1} [V_0^* \Delta_1 \Delta_2^* - (K_1^* K_2^* - |V_0|^2) V_0], \quad (2.20)$$

$$g_{21} = -Z^{-1} [V_0 \Delta_1^* \Delta_2 - (K_1^* K_2^* - |V_0|^2) V_0^*] \quad (2.21)$$

と求められる. 一方異常 Green 関数は

$$f_{11} = -sZ^{-1} [X_2 \Delta_1 + V_0^2 \Delta_2], \quad (2.22)$$

$$f_{22} = -sZ^{-1} [X_1 \Delta_2 + V_0^{*2} \Delta_1], \quad (2.23)$$

$$f_{(12)} = sZ^{-1} [\xi_1 V_0 \Delta_2 + \xi_2 V_0^* \Delta_1], \quad (2.24)$$

$$f_{(\overline{12})} = sZ^{-1} [i\omega_n (V_0 \Delta_2 - V_0^* \Delta_1)] \quad (2.25)$$

となる. ただし

$$X_\lambda := \omega_n^2 + \xi_\lambda^2 + |\Delta_\lambda|^2, \quad (2.26)$$

$$Z := X_1 X_2 + 2(\omega_n^2 - \xi_1 \xi_2) |V_0|^2 + 2\text{Re}(V_0^2 \Delta_1^* \Delta_2) + |V_0|^4 \quad (2.27)$$

とおいた. ここで異常 Green 関数の ω_n 依存性に着目する. $f_{11}, f_{22}, f_{(12)}$ は明らかに ω_n について偶関数である. よってこれらは偶周波数 Cooper 対と分類できる. 一方 $f_{(\overline{12})}$ は ω_n について奇関数であるため奇周波数 Cooper 対となる. すべての成分は s がかかっている所以で二つの空間 $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_{-1}$ で符号が異なる. すなわちこれらの Cooper 対はすべてスピン一重項であることを意味する. また, 波数に対称な成分しか含まないことから, 波数の反転に対し偶パリティである. Cooper 対の対称性による分類を表 2.1 にまとめる. 重要な点は, 得られた Green 関数は空間的に一様であるということである. すなわち, バンド混成によって誘起された奇周波数 Cooper 対は超伝導体全体に一様に存在している. この点において先行研究で奇周波数 Cooper 対が界面などに局在した状態として現れていたのとは対照的である.

表 2.2 バンド内ペアポテンシャル Δ_1, Δ_2 およびスピン反転を含まないスピン軌道相互作用 V_3 を仮定した場合に現れる Cooper 対の分類

成分	周波数	スピン	波数	バンド	省略記法
• f_{11}, f_{22}	偶	一重項	偶	偶 (バンド内)	ESEE'
$f_{(12)}$	偶	三重項 (反平行)	奇	偶 (バンド間)	ETOE
$f_{(\overline{12})}$	奇	三重項 (反平行)	奇	奇 (バンド間)	OTOO

2.3.2 スピン反転を起こさないスピン軌道相互作用

つづいて $V_0 = 0$ かつ $V_3 \neq 0$ の状況を考える。これはすなわちスピンに依存するがスピン反転を起こさない混成を意味する。ハミルトニアンは式 (2.14) において $V_0 = 0$ を代入したものである。Green 関数は式 (2.18)–(2.25) および式 (2.27) において $V_0 \rightarrow sV_3$ の置き換えを行って得ることができる。異常 Green 関数の成分を書き下すと

$$f_{11} = -sZ^{-1}[X_2\Delta_1 + V_3^2\Delta_2], \quad (2.28)$$

$$f_{22} = -sZ^{-1}[X_1\Delta_2 + V_3^{*2}\Delta_1], \quad (2.29)$$

$$f_{(12)} = Z^{-1}[\xi_1 V_3 \Delta_2 + \xi_2 V_3^* \Delta_1], \quad (2.30)$$

$$f_{(\overline{12})} = Z^{-1}[i\omega_n(V_3\Delta_2 - V_3^*\Delta_1)] \quad (2.31)$$

となる。対称性による分類として 2.3.1 節と異なるのは、まずバンド間ペア $f_{(12)}$ および $f_{(\overline{12})}$ が s を含まないことである。すなわちこれらのペアはスピン三重項であることを意味する。また、 V_3 は波数について反対称であるから、その一次で記述される $f_{(12)}, f_{(\overline{12})}$ は波数に関して奇パリティである。以上の Cooper 対の対称性による分類を表 2.2 にまとめる。

2.3.3 スピン反転を含むスピン軌道相互作用

最後に $V_1 \neq 0, V_2 \neq 0$ の場合を考える。このようなスピン軌道相互作用はスピン反転を起こす混成である。 $V_0 = V_3 = 0$ を仮定するとハミルトニアンは 2.3.1 節とは異なる基底の空間でブロック対角化することができ、

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_1 - isV_2 & s\Delta_1 & 0 \\ V_1^* + isV_2^* & \xi_2 & 0 & -s\Delta_2 \\ s\Delta_1^* & 0 & -\xi_1 & V_1^* - isV_2^* \\ 0 & -s\Delta_2^* & V_1 + isV_2 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

と書かれる．ここで $s = 1$ の空間 $\mathcal{N}_1$ はバンド 1 の電子（ホール）がスピン $\uparrow$ ($\downarrow$)，バンド 2 の電子（ホール）がスピン $\downarrow$ ($\uparrow$) をもつような空間であり， $s = -1$ の空間 $\mathcal{N}_{-1}$ はその逆である．このように二つの空間でバンドとスピンのインデックスが混ざり合っているために 2.3.1 節のように Green 関数の成分を簡単に分解することができない．式 (2.32) のハミルトニアンから得られる異常 Green 関数は行列要素ごとに

$$\mathcal{F}_{11}^{(s)} = -sZ^{-1}[X_2\Delta_1 + (V_1^2 + V_2^2)\Delta_2], \quad (2.33)$$

$$\mathcal{F}_{12}^{(s)} = -sZ^{-1}[(\xi_1 + i\omega_n)(V_1 - isV_2)\Delta_2 + (\xi_2 - i\omega_n)(V_1^* - isV_2^*)\Delta_1], \quad (2.34)$$

$$\mathcal{F}_{21}^{(s)} = sZ^{-1}[(\xi_2 + i\omega_n)(V_1^* + isV_2^*)\Delta_1 + (\xi_1 - i\omega_n)(V_1 + isV_2)\Delta_2], \quad (2.35)$$

$$\mathcal{F}_{22}^{(s)} = sZ^{-1}[X_1\Delta_2 + (V_1^2 + V_2^2)^*\Delta_1], \quad (2.36)$$

$$\mathcal{F}_{11}^{(s)} = -sZ^{-1}[X_2\Delta_1^* + (V_1^2 + V_2^2)^*\Delta_2^*], \quad (2.37)$$

$$\mathcal{F}_{12}^{(s)} = sZ^{-1}[(\xi_1 - i\omega_n)(V_1^* - isV_2^*)\Delta_2^* + (\xi_2 + i\omega_n)(V_1 - isV_2)\Delta_1^*], \quad (2.38)$$

$$\mathcal{F}_{21}^{(s)} = -sZ^{-1}[(\xi_2 - i\omega_n)(V_1 + isV_2)\Delta_1^* + (\xi_1 + i\omega_n)(V_1^* + isV_2^*)\Delta_2^*], \quad (2.39)$$

$$\mathcal{F}_{22}^{(s)} = sZ^{-1}[X_1\Delta_2^* + (V_1^2 + V_2^2)\Delta_1^*] \quad (2.40)$$

と計算される．ただし

$$Z = X_1X_2 + 2\text{Re}[(V_1^2 + V_2^2)\Delta_1^*\Delta_2] - 2(\xi_1\xi_2 - \omega_n^2)(|V_1|^2 + |V_2|^2) + (|V_1|^2 + |V_2|^2)^2 \quad (2.41)$$

である．各要素はバンドとスピンのインデックスを頭わに書くと

$$\hat{\mathcal{F}}^{(1)} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}_{1\uparrow 1\downarrow} & \mathcal{F}_{1\uparrow 2\uparrow} \\ \mathcal{F}_{2\downarrow 1\downarrow} & \mathcal{F}_{2\downarrow 2\uparrow} \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathcal{F}}^{(-1)} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}_{1\downarrow 1\uparrow} & \mathcal{F}_{1\downarrow 2\downarrow} \\ \mathcal{F}_{2\uparrow 1\uparrow} & \mathcal{F}_{2\uparrow 2\downarrow} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

であるから，対称性に基づく分類として同一バンド内でペアを組むスピン一重項及びスピン三重項

$$f_{11,S} = \frac{\mathcal{F}_{11}^{(+)} - \mathcal{F}_{11}^{(-)}}{2}, \quad f_{22,S} = -\frac{\mathcal{F}_{22}^{(+)} - \mathcal{F}_{22}^{(-)}}{2}, \quad (2.43)$$

$$f_{11,T} = \frac{\mathcal{F}_{11}^{(+)} + \mathcal{F}_{11}^{(-)}}{2}, \quad f_{22,T} = \frac{\mathcal{F}_{22}^{(+)} + \mathcal{F}_{22}^{(-)}}{2} \quad (2.44)$$

とスピン三重項（平行スピン）でバンド交換に対称・反対称な成分

$$f_{(12),\uparrow\uparrow} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} + \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{2}, \quad f_{(12),\downarrow\downarrow} = \frac{\mathcal{F}_{21}^{(+)} + \mathcal{F}_{12}^{(-)}}{2}, \quad (2.45)$$

$$f_{(\overline{12}),\uparrow\uparrow} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} - \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{2}, \quad f_{(\overline{12}),\downarrow\downarrow} = -\frac{\mathcal{F}_{21}^{(+)} - \mathcal{F}_{12}^{(-)}}{2} \quad (2.46)$$

のように分解することが可能である．式 (2.33)–(2.36) からまず明らかに

$$f_{11,T} = f_{22,T} = 0 \quad (2.47)$$

表 2.3 バンド内ペアポテンシャル Δ_1, Δ_2 およびスピン反転を含むスピン軌道相互作用 V_1, V_2 を仮定した場合に現れる Cooper 対の分類

成分	周波数	スピン	波数	バンド	省略記法
• f_{11}, f_{22}	偶	一重項	偶	偶 (バンド内)	ESEE'
$f_{(12),\uparrow\uparrow}, f_{(12),\downarrow\downarrow}$	偶	三重項 (平行)	奇	偶 (バンド間)	ET'OE
$f_{(\overline{12}),\uparrow\uparrow}, f_{(\overline{12}),\downarrow\downarrow}$	奇	三重項 (平行)	奇	奇 (バンド間)	OT'OO

であり、同一バンドスピン三重項は存在しないことが示される。したがって同一バンドペアにはスピン一重項のもののみが存在し

$$f_{11,S} = -Z^{-1} [X_2 \Delta_1 + (V_1^2 + V_2^2) \Delta_2], \quad (2.48)$$

$$f_{22,S} = -Z^{-1} [X_1 \Delta_2 + (V_1^2 + V_2^2)^* \Delta_1] \quad (2.49)$$

である。このペアは偶周波数かつ波数について偶パリティでペアポテンシャルと結びつく成分である。同様にして平行スピンペアでバンド交換に対称な成分は

$$f_{(12),\uparrow\uparrow} = -Z^{-1} [\xi_2 (V_1^* - iV_2^*) \Delta_1 + \xi_1 (V_1 - iV_2) \Delta_2], \quad (2.50)$$

$$f_{(12),\downarrow\downarrow} = Z^{-1} [\xi_2 (V_1^* + iV_2^*) \Delta_1 + \xi_1 (V_1 + iV_2) \Delta_2] \quad (2.51)$$

となる。この成分は偶周波数で波数について奇パリティとなっている。一方バンド交換に反対称な成分は

$$f_{(\overline{12}),\uparrow\uparrow} = i\omega_n Z^{-1} [(V_1^* - iV_2^*) \Delta_1 - (V_1 - iV_2) \Delta_2], \quad (2.52)$$

$$f_{(\overline{12}),\downarrow\downarrow} = -i\omega_n Z^{-1} [(V_1^* + iV_2^*) \Delta_1 - (V_1 + iV_2) \Delta_2] \quad (2.53)$$

であり、これらは奇周波数成分となっている。以上の対称性に関する解析を表 2.3 にまとめる。

2.4 バンド間ペア秩序

本節では、異なるバンド間に有効引力が働くことで超伝導秩序が実現しているような系を考える。ペアポテンシャルはバンド間のもののみ仮定し、バンド内の Δ_1, Δ_2 はゼロとする。同時刻かつ s 波のみに限っても、バンドの自由度のためにスピン一重項とスピン三重項の両方の可能性がある。実際、バンド間スピン三重項の超伝導秩序は銅をドープした Bi_2Se_3 において議論されている。

2.4.1 スピン一重項秩序

式 (2.9) のハミルトニアンにおいて $\Delta_{12}^T = 0$ としてスピン一重項秩序 $\Delta_{12}^S = \Delta$ について議論する．まず $V_1 = V_2 = 0$ とおき，スピンを反転しない混成のみが含まれる場合を考える．このときブロック対角化されたハミルトニアンは $s = \pm 1$ に対して

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_0 + sV_3 & 0 & s\Delta \\ V_0^* + sV_3^* & \xi_2 & s\Delta & 0 \\ 0 & s\Delta^* & -\xi_1 & -V_0^* - sV_3^* \\ s\Delta^* & 0 & -V_0 - sV_3 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

で与えられる．それぞれの粒子ホール空間 $\mathcal{N}_s$ は 2.3.1 節と同じ基底の空間である．すなわち $\mathcal{N}_1$ がスピン $\uparrow$ の電子とスピン $\downarrow$ のホールがなす空間で， $\mathcal{N}_{-1}$ がその逆である．

スピン軌道相互作用がない場合 $V_3 = 0$ に対して，異常 Green 関数は式 (2.17) によって定義された表記により

$$f_{11} = 2s\xi_2 V_0 \Delta Z^{-1}, \quad (2.55)$$

$$f_{22} = 2s\xi_1 V_0^* \Delta Z^{-1}, \quad (2.56)$$

$$f_{(12)} = -s\Delta Z^{-1}(\xi_1 \xi_2 + \omega_n^2 + |\Delta|^2 + |V_0|^2), \quad (2.57)$$

$$f_{(\overline{12})} = i\omega_n s(\xi_1 - \xi_2) \Delta Z^{-1} \quad (2.58)$$

と求められる．ただし

$$Z = (\omega_n^2 + \xi_1^2)(\omega_n^2 + \xi_2^2) + 2(\omega_n^2 + \xi_1 \xi_2)|\Delta|^2 + |\Delta|^4 + 2(\omega_n^2 - \xi_1 \xi_2 + |\Delta|^2)|V_0|^2 + |V_0|^4 \quad (2.59)$$

である．ここで $f_{(\overline{12})}$ が奇周波数 Cooper 対であるが，この成分はバンド間混成ではなくバンドの非対称性 $\xi_1 - \xi_2$ により誘起される．すなわちスピン一重項バンド間秩序が存在するとき，バンドに非対称性さえあれば奇周波数成分が出現することを意味する．

スピンを反転しないスピン軌道相互作用が含まれる $V_0 = 0$, $V_3 \neq 0$ の場合の表式は上の式で $V_0 \rightarrow sV_3$ とすれば得られる．対称性に関して変更されるのは f_{11} , f_{22} がスピン三重項（反平行）で波数について奇パリティとなるだけである．

スピンを反転するようなスピン軌道相互作用が含まれる場合，すなわち $V_1 \neq 0$ または $V_2 \neq 0$ の場合を考える． $V_0 = V_3 = 0$ と置くことで，ハミルトニアンは空間を分割して $s = \pm 1$ に対して

次のようになる.

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_1 - isV_2 & 0 & s\Delta \\ V_1^* + isV_2^* & \xi_2 & -s\Delta & 0 \\ 0 & -s\Delta^* & -\xi_1 & V_1^* - isV_2^* \\ s\Delta^* & 0 & V_1 + isV_2 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.60)$$

分けられた二つの粒子ホール空間を説明する. $\mathcal{N}_1$ はバンド 1 の電子とホールがともにスピン $\uparrow$, バンド 2 の電子とホールがともにスピン $\downarrow$ であるような空間である. $\mathcal{N}_{-1}$ はスピンが $\mathcal{N}_1$ とは逆の空間である. Gor'kov 方程式を解くことで得られる異常 Green 関数は行列要素ごとに

$$\mathcal{F}_{11}^{(s)} = -2sZ^{-1}\xi_2(V_1 - isV_2)\Delta, \quad (2.61)$$

$$\mathcal{F}_{12}^{(s)} = -sZ^{-1}[\omega_n^2 - i\omega_n(\xi_1 - \xi_2) + \xi_1\xi_2 + |\Delta|^2 + |V_1|^2 + |V_2|^2]\Delta, \quad (2.62)$$

$$\mathcal{F}_{21}^{(s)} = sZ^{-1}[\omega_n^2 + i\omega_n(\xi_1 - \xi_2) + \xi_1\xi_2 + |\Delta|^2 + |V_1|^2 + |V_2|^2]\Delta, \quad (2.63)$$

$$\mathcal{F}_{22}^{(s)} = 2sZ^{-1}\xi_1(V_1^* + isV_2^*)\Delta \quad (2.64)$$

および

$$\mathcal{F}_{11}^{(s)} = \mathcal{F}_{11}^{(s)*}, \quad \mathcal{F}_{12}^{(s)} = -\mathcal{F}_{12}^{(s)*}, \quad \mathcal{F}_{21}^{(s)} = -\mathcal{F}_{21}^{(s)*}, \quad \mathcal{F}_{22}^{(s)} = \mathcal{F}_{22}^{(s)*} \quad (2.65)$$

と表される. ただし Z は式 (2.59) において $|V_0|^2 \rightarrow |V_1|^2 + |V_2|^2$ と置き換えたものである. 各要素についてバンドとスピンのインデックスを頭わに書くと

$$\hat{\mathcal{F}}^{(1)} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}_{1\uparrow 1\uparrow} & \mathcal{F}_{1\uparrow 2\downarrow} \\ \mathcal{F}_{2\downarrow 1\uparrow} & \mathcal{F}_{2\downarrow 2\downarrow} \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathcal{F}}^{(-1)} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}_{1\downarrow 1\downarrow} & \mathcal{F}_{1\downarrow 2\uparrow} \\ \mathcal{F}_{2\uparrow 1\downarrow} & \mathcal{F}_{2\uparrow 2\uparrow} \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

となるから, 対称性に基づいて分類するとまず同一バンド内スピン三重項 (平行スピン) が

$$f_{11,\uparrow\uparrow} = \mathcal{F}_{11}^{(+)}, \quad f_{11,\downarrow\downarrow} = \mathcal{F}_{11}^{(-)}, \quad f_{22,\uparrow\uparrow} = \mathcal{F}_{22}^{(-)}, \quad f_{22,\downarrow\downarrow} = \mathcal{F}_{22}^{(+)} \quad (2.67)$$

の 4 成分含まれる. バンド交換に関して対称な成分について, スピン三重項および一重項は

$$f_{(12),T} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} + \mathcal{F}_{21}^{(+)} + \mathcal{F}_{12}^{(-)} + \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{4}, \quad (2.68)$$

$$f_{(12),S} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} - \mathcal{F}_{21}^{(+)} - \mathcal{F}_{12}^{(-)} + \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{4} \quad (2.69)$$

となる. 一方バンド交換に関して反対称な成分について, スピン三重項および一重項は

$$f_{(\overline{12}),T} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} - \mathcal{F}_{21}^{(+)} + \mathcal{F}_{12}^{(-)} - \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{4}, \quad (2.70)$$

$$f_{(\overline{12}),S} = \frac{\mathcal{F}_{12}^{(+)} + \mathcal{F}_{21}^{(+)} - \mathcal{F}_{12}^{(-)} - \mathcal{F}_{21}^{(-)}}{4} \quad (2.71)$$

表 2.4 バンド間スピン一重項ペアポテンシャル Δ_{12}^S を仮定した場合に現れる Cooper 対の分類

誘起の要因	周波数	スピン	波数	バンド	省略記法
• (超伝導秩序)	偶	一重項	偶	偶 (バンド間)	ESEE
$\xi_1 - \xi_2$	奇	一重項	偶	奇 (バンド間)	OSEO
V_0	偶	一重項	偶	偶 (バンド内)	ESEE'
V_3	偶	三重項 (反平行)	奇	偶 (バンド内)	ETOE'
V_1, V_2	偶	三重項 (平行)	奇	偶 (バンド内)	ET'OE'

によって与えられる。それぞれの具体的な表式は

$$f_{(12),T} = f_{(\overline{12}),T} = 0, \quad (2.72)$$

$$f_{(12),S} = -Z^{-1}[\omega_n^2 + \xi_1\xi_2 + |\Delta|^2 + |V_1|^2 + |V_2|^2]\Delta, \quad (2.73)$$

$$f_{(\overline{12}),S} = Z^{-1}i\omega_n(\xi_1 - \xi_2)\Delta \quad (2.74)$$

と求められる。これらの式からわかることは V_1 および V_2 によって誘起されるペアはすべて偶周波数、スピン三重項、波数について奇パリティの同一バンド内ペアに属する、ということである。

以上、本節で述べた Cooper 対の対称性に関する議論を表にまとめる。

2.4.2 スピン三重項秩序

スピン三重項秩序 $\Delta_{12}^T = \Delta$ について議論する。混成がスピンを保存する場合、すなわち $V_1 = V_2 = 0$ のときハミルトニアンはブロック対角化され、それぞれの空間 $\mathcal{N}_s$ ($s = \pm 1$) に対して

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_0 + sV_3 & 0 & \Delta \\ V_0^* + sV_3^* & \xi_2 & -\Delta & 0 \\ 0 & -\Delta^* & -\xi_1 & -V_0^* - sV_3^* \\ \Delta^* & 0 & -V_0 - sV_3 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

と書くことができる。 $V_3 = 0$ において、異常 Green 関数は

$$f_{11} = -2Z^{-1}i\omega_n V_0 \Delta, \quad (2.76)$$

$$f_{22} = 2Z^{-1}i\omega_n V_0 \Delta, \quad (2.77)$$

$$f_{(12)} = Z^{-1}i\omega_n(\xi_1 - \xi_2)\Delta, \quad (2.78)$$

$$f_{(\overline{12})} = -Z^{-1}(\xi_1\xi_2 + \omega_n^2 + |\Delta|^2 - |V_0|^2)\Delta \quad (2.79)$$

と求められる。ただし

$$Z = (\omega_n^2 + \xi_1^2)(\omega_n^2 + \xi_2^2) + 2(\omega_n^2 + \xi_1\xi_2)|\Delta|^2 + |\Delta|^4 - 2(\omega_n^2 + \xi_1\xi_2 + |\Delta|^2)|V_0|^2 + |V_0|^4 \quad (2.80)$$

である。この場合、混成ポテンシャルにより誘起される成分 f_{11} , f_{22} と、バンドの非対称性により誘起される成分 $f_{(12)}$ の両方が奇周波数 Cooper 対であることが確認できる。またそれらはすべてスピン三重項、波数について偶パリティである。

スピン軌道相互作用 V_3 が含まれる場合、 $V_0 = 0$ において異常 Green 関数は上式で $V_0 \rightarrow sV_3$ の置き換えを行うことで得られる。 V_3 によって誘起される成分は奇周波数、スピン一重項、波数について反対称なバンド内ペアである。

最後に、スピンを保存しないスピン軌道相互作用 V_1 , V_2 が含まれる場合を扱う。 $V_0 = V_3 = 0$ とすると、ハミルトニアンは

$$\check{H}^{(s)}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \xi_1 & V_1 - isV_2 & 0 & \Delta \\ V_1^* + isV_2^* & \xi_2 & -\Delta & 0 \\ 0 & -\Delta^* & -\xi_1 & V_1^* - isV_2^* \\ \Delta^* & 0 & V_1 + isV_2 & -\xi_2 \end{bmatrix} \quad (2.81)$$

によって与えられる。このハミルトニアンは式 (2.60) において $\Delta \rightarrow s\Delta$ の置き換えを行ったものに等しい。また $s = \pm 1$ のそれぞれがなす空間も式 (2.60) と同様である。よって異常 Green 関数は式 (2.61)–(2.64) において $\Delta \rightarrow s\Delta$ の置き換えを行うことで得られる。この場合に誘起される Cooper 対は結局、バンド内スピン三重項として

$$f_{11,\uparrow\uparrow} = -2Z^{-1}\xi_2(V_1 - iV_2)\Delta, \quad (2.82)$$

$$f_{11,\downarrow\downarrow} = 2Z^{-1}\xi_2(V_1 + iV_2)\Delta, \quad (2.83)$$

$$f_{22,\uparrow\uparrow} = 2Z^{-1}\xi_1(V_1^* + iV_2^*)\Delta, \quad (2.84)$$

$$f_{22,\downarrow\downarrow} = -2Z^{-1}\xi_1(V_1^* - iV_2^*)\Delta \quad (2.85)$$

の四成分とバンド間スピン三重項の

$$f_{(12),T} = Z^{-1}i\omega_n(\xi_1 - \xi_2)\Delta, \quad (2.86)$$

$$f_{(\overline{12}),T} = -Z^{-1}[\omega_n^2 + \xi_1\xi_2 + |\Delta|^2 + |V_1|^2 + |V_2|^2]\Delta \quad (2.87)$$

であることが分かる。したがってスピンを保存しないスピン軌道相互作用により誘起される Cooper 対は偶周波数である。

以上、本節で述べた Cooper 対の対称性に関する議論を表 2.5 にまとめる。 V_3 が含まれる場合と V_1 , V_2 が含まれる場合を比較すると、スピン軌道相互作用の方向によって現れる Cooper 対の対称性が異なることが確認できる。

表 2.5 バンド間スピン三重項ペアポテンシャル Δ_{12}^T を仮定した場合に現れる Cooper 対の分類

誘起の要因	周波数	スピン	波数	バンド	省略記法
• (超伝導秩序)	偶	三重項 (反平行)	偶	奇 (バンド間)	ETEO
$\xi_1 - \xi_2$	奇	三重項 (反平行)	偶	偶 (バンド間)	OTEE
V_0	奇	三重項 (反平行)	偶	偶 (バンド内)	OTEE'
V_3	奇	一重項	奇	偶 (バンド内)	OSOE'
V_1, V_2	偶	三重項 (平行)	奇	偶 (バンド内)	ET'OE'

2.5 まとめ

本章では、バンド内・バンド間秩序を仮定した 2 バンド超伝導体において、スピン非依存バンド混成ポテンシャル及びスピン軌道相互作用によるバンド混成を加えた場合に現れる Cooper 対の対称性について網羅的に解析を行った。その結果、それぞれのバンド混成項がいかなる副次的 Cooper 対を誘起するのかが明らかとなった。特に、様々な対称性をもつ奇周波数 Cooper 対が空間的非一様性を仮定することなく現れることを示したことが重要である。すなわち、2 バンド超伝導体では、様々な要因により奇周波数 Cooper 対が試料全体に一樣に誘起されうることを意味する。それらの Cooper 対がどのような物理現象に結び付いているかという点に関して、続く第 3 章および第 4 章で議論する。

第 3 章

2 バンド超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対の磁気応答

第 2 章では、2 バンド超伝導体において奇周波数 Cooper 対が出現することを示した。本章では、それらの奇周波数 Cooper 対がどのような電磁気学的応答を示すかを議論する。

3.1 Meissner 応答

超伝導状態を特徴づける重要な性質の一つに完全反磁性がある。これは試料が超伝導転移したとき内部の磁場がすべて排斥され、磁束密度がゼロになるという性質である。その現象は発見者らの名から Meissner–Ochsenfeld 効果、あるいは単に Meissner 効果とも呼ばれる。

3.1.1 London の理論

超伝導状態は現象論的多体波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n_s} e^{i\varphi(\mathbf{r})} \quad (3.1)$$

によって良く記述される。ここで、 n_s は超伝導ペア密度、 φ は巨視的位相である。超伝導状態では位相コヒーレンスが非常に重要であるために、その一様な基底状態は $\nabla\varphi(\mathbf{r}) = 0$ によって記述される。外部磁場 $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ を印加したときの電流密度は

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{2mi} [\Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi^*)\Psi] - \frac{e^2|\Psi|^2}{mc} \mathbf{A} \quad (3.2)$$

で定義される．いま位相コヒーレンスが $\nabla\varphi(\mathbf{r}) \approx 0$ であるとする

$$\mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A} \quad (3.3)$$

が得られる．この式は London 方程式と呼ばれる．この式を Maxwell 方程式 $\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$ に代入すると

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{A} = 0 \quad (3.4)$$

となる．ここで

$$\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

は London 侵入長と呼ばれる．式 (3.4) が示すのは超伝導体内部の磁束密度が表面から λ_L の程度で指数関数的に減衰するということである．したがって一般に超伝導体は反磁性を示すといえるが、この主張において (3.3) の右辺の負符号が重要である．超伝導状態は位相コヒーレンスを保つことで自由エネルギーを減少させて安定化するが、その結果として反磁性が顕現するのである．実際、式 (3.1) は同時刻 (偶周波数) スピン一重項 s 波のクラスに属する Cooper 対の波動関数を記述するものである．すなわち、偶周波数 Cooper 対による一様な超伝導状態は反磁性であると結論付けられる．

微視的理論では、Cooper 対は式 (3.1) の代わりに異常 Green 関数によって記述される．また次節に示すように Meissner 電流はベクトルポテンシャルと応答関数 K によって結びつけられる．空間的に非一様な超伝導体において、奇周波数 Cooper 対はペアポテンシャルの空間勾配により誘起される．例えば、スピン一重項 d 波超伝導体またはスピン三重項 p 波超伝導体の表面付近で奇周波数成分が誘起されることが知られており、そこで現れる奇周波数 Cooper 対は外部磁場に対して常磁性的な応答を示すことが理論的に示されている．London 方程式 (3.4) において、常磁性応答はペア密度が負であることを意味する．このような常磁性的性質は超伝導体内に磁場を誘引し、位相コヒーレンスを壊す働きをする．結果として奇周波数成分は自由エネルギーを増大させ、超伝導を不安定化させる方向に寄与することになる．単一バンド超伝導体の場合、奇周波数成分は常に局所的な相関として現れるため、試料全体としては超伝導状態の安定性に大きな影響を与えない．しかしながら、第 2 章で示したように、マルチバンド超伝導体では一様な奇周波数成分が出現する．そのような一様な奇周波数 Cooper 対では、以上のような結論を直接適用することができない．したがって次小節よりマルチバンド超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対について、微視的理論に基づく計算により電磁気学的応答を調べる．

3.1.2 2 バンド超伝導体における Meissner 効果

本小節では 2 バンド超伝導体において Meissner 効果がどのように記述されるかを示す。微視的理論では Meissner 電流 $\mathbf{j}$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ の関係は $x := (\mathbf{r}, t)$ として

$$j_\mu(x) = - \int d\mathbf{x}' K_{\mu\nu}(x, \mathbf{x}') A_\nu(\mathbf{x}') \quad (3.6)$$

と表される。ここで K は Meissner 核と呼ばれ、外部磁場に対する電流の応答を記述する関数となっている。以下では位置と時間についてフーリエ変換を施し、波数と周波数を用いて

$$j_\mu(\mathbf{q}, \omega_m) = -K_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega_m) A_\nu(\mathbf{q}, \omega_m) \quad (3.7)$$

のように記述する。ベクトルポテンシャルに対する線形応答の範囲内で、2 バンド超伝導体における Meissner 核は

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega_m) = \frac{e^2}{c} & \left[\sum_{\lambda\alpha} \frac{n_{\lambda\alpha}}{m_\lambda} \delta_{\mu\nu} + T \sum_{\omega_n} V_{\text{vol}}^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda\lambda'\alpha\alpha'} \frac{(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{q}}{2})_\mu}{m_\lambda} \frac{(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{q}}{2})_\nu}{m_{\lambda'}} \right. \\ & \times \{ \mathcal{G}_{\lambda\alpha\lambda'\alpha'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_n + \omega_m) \mathcal{G}_{\lambda'\alpha'\lambda\alpha}(\mathbf{k}, \omega_n) \\ & \left. + \mathcal{F}_{\lambda\alpha\lambda'\alpha'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_n + \omega_m) \mathcal{F}_{\lambda'\alpha'\lambda\alpha}(\mathbf{k}, \omega_n) \} \right] \quad (3.8) \end{aligned}$$

と表される。ただし $n_{\lambda\alpha}$ はバンド λ スピン α の電子密度、 ω_m はボゾンの松原周波数である。静的極限 $\omega_m \rightarrow 0$ と一様磁場 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ を考えると対角要素が Meissner 効果を記述する。結局 Meissner 核は

$$\begin{aligned} K = \frac{e^2}{c} & \left[\sum_{\lambda\alpha} \frac{n_{\lambda\alpha}}{m_\lambda} \delta_{\mu\nu} + T \sum_{\omega_n} V_{\text{vol}}^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda\lambda'\alpha\alpha'} \frac{1}{m_\lambda m_{\lambda'}} \frac{k^2}{d} \right. \\ & \left. \times \{ \mathcal{G}_{\lambda\alpha\lambda'\alpha'}(\mathbf{k}, \omega_n) \mathcal{G}_{\lambda'\alpha'\lambda\alpha}(\mathbf{k}, \omega_n) + \mathcal{F}_{\lambda\alpha\lambda'\alpha'}(\mathbf{k}, \omega_n) \mathcal{F}_{\lambda'\alpha'\lambda\alpha}(\mathbf{k}, \omega_n) \} \right] \quad (3.9) \end{aligned}$$

となる。ただし d は空間次元である。いま最もシンプルなモデルを考え

$$m_1 = m_2 = m, \quad (3.10)$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu \quad (3.11)$$

を仮定すると上式は

$$K = \frac{ne^2}{mc} \left[1 + \frac{1}{4} T \sum_{\omega_n} \int d\xi \text{Tr}(\mathcal{G}\mathcal{G} + \mathcal{F}\mathcal{F}) \right] \quad (3.12)$$

と整理できる．ただし各バンドおよびスピンごとの電子密度を n_0 としたとき $n = 4n_0$ であるものとし， Tr はスピンとバンドの自由度について和をとることを意味する．この式変形において N_0 を各バンド及びスピンの Fermi 準位上の状態密度として

$$\frac{N_0 v_F^2}{d} = \frac{n_0}{m} \quad (3.13)$$

の関係式を用いた．常伝導状態の Green 関数 $\mathcal{G}_N$ について

$$\frac{1}{4}T \sum_{\omega_n} \int d\xi \text{Tr}(\mathcal{G}_N \mathcal{G}_N) = -\frac{n_0}{m} \quad (3.14)$$

が成り立つことを利用すれば，結局以下の式が得られる．

$$K = \frac{ne^2}{mc}Q, \quad (3.15)$$

$$Q = \frac{1}{4}T \sum_{\omega_n} \int d\xi \text{Tr}(\mathcal{G}\mathcal{G} + \mathcal{F}\mathcal{F} - \mathcal{G}_N \mathcal{G}_N). \quad (3.16)$$

ここで Q は無次元化されたペア密度に対応する量である．すなわち絶対零度においてフェルミ面上の電子が全て Cooper 対を組んでいるとき $Q = 1$ が得られる．

まず式 (2.14) のように空間が $s = \pm 1$ によって二つに分けられている場合を考える．Green 関数も $\mathcal{G}^{(s)}, \mathcal{F}^{(s)}$ のように表されるからペア密度は

$$Q = \frac{1}{4}T \sum_{\omega_n} \int d\xi \sum_{s=\pm 1} \text{Tr}(\mathcal{G}^{(s)}\mathcal{G}^{(s)} + \mathcal{F}^{(s)}\mathcal{F}^{(s)} - \mathcal{G}_N^{(s)}\mathcal{G}_N^{(s)}) \quad (3.17)$$

となる．異常 Green 関数が式 (2.17) と同様に

$$\hat{\mathcal{F}} = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{(12)} + f_{(\overline{12})} \\ f_{(12)} - f_{(\overline{12})} & f_{22} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

のように分解されるときペア密度 Q のうち異常グリーン関数によって記述される部分は

$$\begin{aligned} Q_F &= \frac{1}{4}T \sum_{\omega_n} \int d\xi \sum_{s=\pm 1} \text{Tr}(\mathcal{F}^{(s)}\mathcal{F}^{(s)}) \\ &= \frac{1}{4}T \sum_{\omega_n} \int d\xi \sum_{s=\pm 1} \left(f_{11}^{(s)} f_{11}^{(s)} + f_{22}^{(s)} f_{22}^{(s)} + 2f_{(12)}^{(s)} f_{(12)}^{(s)} - 2f_{(\overline{12})}^{(s)} f_{(\overline{12})}^{(s)} \right) \\ &=: Q_{F11} + Q_{F22} + Q_{F(12)} + Q_{F(\overline{12})} \end{aligned} \quad (3.19)$$

と表すことができる．バンド内ペアポテンシャルとスピン非依存の混成を考える場合，異常 Green

関数は式 (2.22)–(2.25) によって与えられ、 $\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}}^*$ の関係があることから

$$Q_{F11} = \frac{1}{2}T \sum_{\omega_n} \int d\xi |f_{11}^{(+)}|^2 > 0, \quad (3.20)$$

$$Q_{F22} = \frac{1}{2}T \sum_{\omega_n} \int d\xi |f_{22}^{(+)}|^2 > 0, \quad (3.21)$$

$$Q_{F(12)} = T \sum_{\omega_n} \int d\xi |f_{(12)}^{(+)}|^2 > 0, \quad (3.22)$$

$$Q_{F(\overline{12})} = -T \sum_{\omega_n} \int d\xi |f_{(\overline{12})}^{(+)}|^2 < 0 \quad (3.23)$$

となることが導かれる。これらの式は f_{11} , f_{22} , $f_{(12)}$ で表される項、すなわち偶周波数 Cooper 対のペア密度が正であり、一方 $f_{(\overline{12})}$ で表される奇周波数 Cooper 対のペア密度が負であることを記述している。このことはすなわち、偶周波数ペアが反磁性、奇周波数ペアが常磁性であるということに他ならない。この結論は、 V_0 ではなく V_3 の混成項を考えた場合でも同様に成り立つ。

スピンを反転させる混成が含まれる場合、すなわち $V_1 \neq 0$ および $V_2 \neq 0$ の場合を考える。このとき異常 Green 関数は以下の式のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} \otimes f_{11S} i\sigma_2 + \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \otimes f_{22S} i\sigma_2 \\ & + \rho_1 \otimes \left(f_{(12)\uparrow\uparrow} \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{(12)\downarrow\downarrow} \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \right) \\ & + i\rho_2 \otimes \left(f_{(\overline{12})\uparrow\uparrow} \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{(\overline{12})\downarrow\downarrow} \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

これらの項について、ペア密度への寄与を計算すると

$$Q_F \sim \text{Tr}(\mathcal{F}\mathcal{F}) \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} = & -2f_{11S}\underline{f}_{11S} - 2f_{22S}\underline{f}_{22S} \\ & + 2f_{(12)\uparrow\uparrow}\underline{f}_{(12)\uparrow\uparrow} + 2f_{(12)\downarrow\downarrow}\underline{f}_{(12)\downarrow\downarrow} \\ & - 2f_{(\overline{12})\uparrow\uparrow}\underline{f}_{(\overline{12})\uparrow\uparrow} - 2f_{(\overline{12})\downarrow\downarrow}\underline{f}_{(\overline{12})\downarrow\downarrow} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$= 2|f_{11S}|^2 + 2|f_{22S}|^2 + 2|f_{(12)\uparrow\uparrow}|^2 + 2|f_{(12)\downarrow\downarrow}|^2 - 2|f_{(\overline{12})\uparrow\uparrow}|^2 - 2|f_{(\overline{12})\downarrow\downarrow}|^2 \quad (3.27)$$

となる。上式から、この場合も奇周波数成分が負のペア密度、すなわち常磁性的な寄与を持っていることがわかる。

以上より、バンド内ペアポテンシャルを仮定した場合に現れる Cooper 対の Meissner 応答についての結果を表 3.1 にまとめる。

次に、スピン一重項のバンド間ペアポテンシャル $\Delta_{12}^S = \Delta$ について考える。まず、スピン軌道

表 3.1 バンド内ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のペア密度及び磁気応答

誘起の要因	対称性	ペア密度	磁気応答
• (超伝導秩序)	偶周波 (ESEE')	正	反磁性
V_0	偶周波 (ESEE)	正	反磁性
	奇周波 (OSEO)	負	常磁性
V_3	偶周波 (ETOE)	正	反磁性
	奇周波 (OTOO)	負	常磁性
V_1, V_2	偶周波 (ET'OE)	正	反磁性
	奇周波 (OT'OO)	負	常磁性

相互作用を含まない場合, すなわち $\mathbf{V} = 0$ の場合, 異常 Green 関数は

$$\mathcal{F} = \left[f_{11} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} + f_{(12)} \rho_1 + f_{(\bar{1}\bar{2})} i \rho_2 \right] \otimes i \sigma_2 \quad (3.28)$$

および

$$\underline{\mathcal{F}} = -\mathcal{F}^* \quad (3.29)$$

によって記述される. ペア密度の表式は式 (3.19) と同じようにして $s = +1$ の空間で記述でき,

$$\begin{aligned} Q_F &= \frac{1}{2} T \sum_{\omega_n} \int d\xi \operatorname{Tr} \left(\mathcal{F}^{(+)} \underline{\mathcal{F}}^{(+)} \right) \\ &= \frac{1}{2} T \sum_{\omega_n} \int d\xi \left(|f_{11}^{(+)}|^2 + |f_{22}^{(+)}|^2 + 2|f_{(12)}^{(+)}|^2 - 2|f_{(\bar{1}\bar{2})}^{(+)}|^2 \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

となる. ここで, $f_{(12)}$ はペアポテンシャルと同じクラス (偶周波数・スピン一重項・波数偶パリティ・バンド間偶パリティペア (ESEE)) に属する成分である. f_{11} および f_{22} はバンド混成により誘起される, 偶周波数・スピン一重項・波数偶パリティ・バンド内ペア (ESEE') である. 一方で $f_{(\bar{1}\bar{2})}$ はバンドの非対称性 $\xi_1 - \xi_2$ により誘起される, 奇周波数・スピン一重項・波数偶パリティ・バンド間奇パリティペア (OSEO) である. したがって式 (3.30) は奇周波数ペアを記述する項が負のペア密度を持つことを意味する.

スピン反転を伴わないスピン軌道相互作用の項 V_3 を考えた場合も同様の解析が可能である. 異

常 Green 関数は

$$\mathcal{F} = \left[f_{11} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \right] \otimes \sigma_1 + \left[f_{(12)} \rho_1 + f_{(\overline{12})} i \rho_2 \right] \otimes i \sigma_2 \quad (3.31)$$

$$\underline{\mathcal{F}} = \left[f_{11}^* \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22}^* \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \right] \otimes \sigma_1 - \left[f_{(12)}^* \rho_1 + f_{(\overline{12})}^* i \rho_2 \right] \otimes i \sigma_2 \quad (3.32)$$

$$(3.33)$$

と記述される。したがって

$$\text{Tr}(\mathcal{F}\underline{\mathcal{F}}) = 2 \left[|f_{11}|^2 + |f_{22}|^2 + 2|f_{(12)}|^2 - 2|f_{(\overline{12})}|^2 \right] \quad (3.34)$$

と計算される。先の場合と異なるのは f_{11} および f_{22} がスピン三重項・波数奇パリティのペアとなっているだけである。よってこの場合も $f_{(\overline{12})}$ によって記述される奇周波数ペアのみが負のペア密度を持つことを示している。

最後にスピン反転を伴う V_1, V_2 による混成を考える。異常 Green 関数は

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & f_{11,\uparrow\uparrow} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{11,\downarrow\downarrow} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \\ & + f_{22,\uparrow\uparrow} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{22,\downarrow\downarrow} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \\ & + f_{(12),S} \rho_1 \otimes i \sigma_2 + f_{(\overline{12}),S} i \rho_2 \otimes i \sigma_2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

と表される。また $\underline{\mathcal{F}}$ の成分は

$$\underline{f}_{11,\uparrow\uparrow} = f_{11,\uparrow\uparrow}^*, \quad \underline{f}_{11,\downarrow\downarrow} = f_{11,\downarrow\downarrow}^*, \quad \underline{f}_{22,\uparrow\uparrow} = f_{22,\uparrow\uparrow}^*, \quad \underline{f}_{22,\downarrow\downarrow} = f_{22,\downarrow\downarrow}^* \quad (3.36)$$

および

$$\underline{f}_{(12),S} = -f_{(12),S}^*, \quad \underline{f}_{(\overline{12}),S} = -f_{(\overline{12}),S}^* \quad (3.37)$$

で定まる。これらより、ペア密度に対する寄与は

$$\text{Tr}(\mathcal{F}\underline{\mathcal{F}}) = |f_{11,\uparrow\uparrow}|^2 + |f_{11,\downarrow\downarrow}|^2 + |f_{22,\uparrow\uparrow}|^2 + |f_{22,\downarrow\downarrow}|^2 + 4|f_{(12),S}|^2 - 4|f_{(\overline{12}),S}|^2 \quad (3.38)$$

と計算される。第 2 章で示した通り、 $f_{(12),S}$ はペアポテンシャルと結びつく偶周波数・スピン一重項・波数偶パリティ・バンド間偶パリティペア (ESEE) を表す。また $f_{11,\uparrow\uparrow}, f_{11,\downarrow\downarrow}, f_{22,\uparrow\uparrow}, f_{22,\downarrow\downarrow}$ の 4 項はバンド混成により誘起される偶周波数・スピン三重項・波数奇パリティ・バンド内ペア (ET'OE') を記述する。残る $f_{(\overline{12}),S}$ はバンドの非対称性により誘起される奇周波数ペアを表す項である。したがって、この場合も奇周波数 Cooper 対が偶周波数 Cooper 対とは逆となる負のペア密度を持つことが示された。以上のバンド間スピン一重項のペアポテンシャルについての結果をまとめて表 3.2 に示す。

表 3.2 バンド間スピン一重項ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のペア密度及び磁気応答

誘起の要因	対称性	ペア密度	磁気応答
• (超伝導秩序)	偶周波 (ESEE)	正	反磁性
$\xi_1 - \xi_2$	奇周波 (OSEO)	負	常磁性
V_0	偶周波 (ESEE')	正	反磁性
V_3	偶周波 (ETOE')	正	反磁性
V_1, V_2	偶周波 (ET'OE')	正	反磁性

スピン三重項のバンド間ペアポテンシャル $\Delta_{12}^T = \Delta$ について考える．混成ポテンシャル V_0 のみ含む場合，異常 Green 関数は

$$\mathcal{F} = \left[f_{11} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} + f_{(12)} \rho_1 + f_{(\overline{12})} i \rho_2 \right] \otimes \sigma_1 \quad (3.39)$$

および

$$\underline{\mathcal{F}} = -\mathcal{F}^* \quad (3.40)$$

で記述される．ここですべての項はスピン三重項・波数偶パリティの対称性に属する．まず $f_{(\overline{12})}$ はペアポテンシャルと結びつく項であり，その対称性は偶周波数・バンド間奇パリティ (ETEO) である． f_{11}, f_{22} は混成ポテンシャル V_0 により誘起される奇周波数・バンド内ペア (OTEE') である．そして $f_{(12)}$ はバンドの非対称性によって現れる奇周波数・バンド間偶パリティペア (OTEE) となる．ペア密度に対する寄与は

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathcal{F}\underline{\mathcal{F}}) &= 2 \left(f_{11} \underline{f}_{11} + f_{22} \underline{f}_{22} + 2f_{(12)} \underline{f}_{(12)} - 2f_{(\overline{12})} \underline{f}_{(\overline{12})} \right) \\ &= -2|f_{11}|^2 - 2|f_{22}|^2 - 4|f_{(12)}|^2 + 4|f_{(\overline{12})}|^2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

と計算される．この式は，奇周波数成分である $f_{11}, f_{22}, f_{(12)}$ が負のペア密度を持っていることを示すものである．

バンド混成項をスピン反転を伴わないスピン軌道相互作用の項 V_3 に変えると，異常 Green 関数は

$$\mathcal{F} = \left[f_{11} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \right] \otimes i\sigma_2 + \left[f_{(12)} \rho_1 + f_{(\overline{12})} i \rho_2 \right] \otimes \sigma_1 \quad (3.42)$$

$$\underline{\mathcal{F}} = \left[f_{11}^* \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} + f_{22}^* \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \right] \otimes i\sigma_2 - \left[f_{(12)}^* \rho_1 + f_{(\overline{12})}^* i \rho_2 \right] \otimes \sigma_1 \quad (3.43)$$

表 3.3 バンド間スピン三重項ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のペア密度及び磁気応答

誘起の要因	対称性	ペア密度	磁気応答
• (超伝導秩序)	偶周波 (ETEO)	正	反磁性
$\xi_1 - \xi_2$	奇周波 (OTEE)	負	常磁性
V_0	奇周波 (OTEE')	負	常磁性
V_3	奇周波 (OSOE')	負	常磁性
V_1, V_2	偶周波 (ET'OE')	正	反磁性

となる．ここで変更されるのは f_{11}, f_{22} の項が奇周波数・スピン一重項・波数奇パリティ・バンド内ペア (OSOE') となる点である．ペア密度に対する各成分の寄与は

$$\text{Tr}(\mathcal{F}\mathcal{F}) = -2|f_{11}|^2 - 2|f_{22}|^2 - 4|f_{(12)}|^2 + 4|f_{(\bar{1}\bar{2})}|^2 \quad (3.44)$$

で表される．この式は先の結果と同様に，奇周波数 Cooper 対が負のペア密度を持つことを示している．

スピン反転を伴う混成 V_1, V_2 を取り扱う．異常 Green 関数は

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & f_{11,\uparrow\uparrow} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{11,\downarrow\downarrow} \frac{\rho_0 + \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \\ & + f_{22,\uparrow\uparrow} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 + \sigma_3}{2} + f_{22,\downarrow\downarrow} \frac{\rho_0 - \rho_3}{2} \otimes \frac{\sigma_0 - \sigma_3}{2} \\ & + f_{(12),T} \rho_1 \otimes \sigma_1 + f_{(\bar{1}\bar{2}),T} i\rho_2 \otimes \sigma_1 \end{aligned} \quad (3.45)$$

と表される．ここで， $f_{11,\uparrow\uparrow}, f_{11,\downarrow\downarrow}, f_{22,\uparrow\uparrow}, f_{22,\downarrow\downarrow}$ の 4 項は V_1, V_2 で誘起される偶周波数・スピン三重項・波数奇パリティ・バンド内ペア (ET'OE') である．また $\mathcal{F}$ の成分は

$$\underline{f}_{11,\uparrow\uparrow} = f_{11,\uparrow\uparrow}^*, \quad \underline{f}_{11,\downarrow\downarrow} = f_{11,\downarrow\downarrow}^*, \quad \underline{f}_{22,\uparrow\uparrow} = f_{22,\uparrow\uparrow}^*, \quad \underline{f}_{22,\downarrow\downarrow} = f_{22,\downarrow\downarrow}^*, \quad (3.46)$$

$$\underline{f}_{(12),T} = -f_{(12),T}^*, \quad \underline{f}_{(\bar{1}\bar{2}),T} = -f_{(\bar{1}\bar{2}),T}^* \quad (3.47)$$

で定まる．よって，ペア密度を計算すると

$$\text{Tr}(\mathcal{F}\mathcal{F}) = |f_{11,\uparrow\uparrow}|^2 + |f_{11,\downarrow\downarrow}|^2 + |f_{22,\uparrow\uparrow}|^2 + |f_{22,\downarrow\downarrow}|^2 - 4|f_{(12),T}|^2 + 4|f_{(\bar{1}\bar{2}),T}|^2 \quad (3.48)$$

が得られる．上式から奇周波数成分 $f_{(12),T}$ のみが負のペア密度，他の偶周波成分が正のペア密度をもつことが示された．以上のバンド間スピン三重項秩序の結果を表 3.3 にまとめる．

3.2 スピン磁化率

3.2.1 スピン磁化率の表式

前節と同様に、スピン磁化率も Green 関数を用いた定式化が可能である。z 方向に Zeeman 磁場がかかっている時の z 方向の磁化率 χ^{zz} は

$$\chi^{zz} = \mu_B^2 \int_0^\beta d\tau \sum_{\lambda\lambda'kk'\alpha\alpha'} \alpha\alpha' \left\langle T_\tau \psi_{\lambda\alpha}^\dagger(\tau) \psi_{\lambda\alpha}(\tau) \psi_{\lambda'\alpha'}^\dagger(0) \psi_{\lambda'\alpha'}(0) \right\rangle \quad (3.49)$$

$$= -\mu_B^2 T \sum_{\omega_n k} \sum_{\lambda\lambda'\alpha\alpha'} \alpha\alpha' (\mathcal{G}_{\lambda\alpha,\lambda'\alpha'} \mathcal{G}_{\lambda'\alpha',\lambda\alpha} - \mathcal{F}_{\lambda\alpha,\lambda'\alpha'} \mathcal{F}_{\lambda'\alpha',\lambda\alpha}) \quad (3.50)$$

と計算される。ハミルトニアン成分の削減による場合分けにより、次の三つの場合がある。

$$(A) \chi^{zz} = -\mu_B^2 T \sum_{\omega_n k} \sum_s \text{Tr} \left(\mathcal{G}^{(s)} \mathcal{G}^{(s)} + \mathcal{F}^{(s)} \mathcal{F}^{(s)} \right) \quad (3.51)$$

$$(B) \chi^{zz} = -\mu_B^2 T \sum_{\omega_n k} \sum_s \text{Tr} \left(\rho_3 \mathcal{G}^{(s)} \rho_3 \mathcal{G}^{(s)} + \rho_3 \mathcal{F}^{(s)} \rho_3 \mathcal{F}^{(s)} \right) \quad (3.52)$$

$$(C) \chi^{zz} = -\mu_B^2 T \sum_{\omega_n k} \sum_s \text{Tr} \left(\rho_3 \mathcal{G}^{(s)} \rho_3 \mathcal{G}^{(s)} - \rho_3 \mathcal{F}^{(s)} \rho_3 \mathcal{F}^{(s)} \right) \quad (3.53)$$

それぞれ (A) はバンド内秩序およびバンド間秩序を仮定し、混成として V_0 または V_3 を加えた場合、(B) はバンド内秩序に対して V_1, V_2 の混成項を加えた場合、(C) はバンド間秩序に V_1, V_2 の混成項を加えた場合の表式である。

以下ではまず最も簡単な (A) の場合に話を限ることとする。この場合、異常 Green 関数部分の寄与だけ抜き出すと

$$\chi_F \sim - \sum_s \text{Tr} (\mathcal{F}^{(s)} \mathcal{F}^{(s)}) \quad (3.54)$$

となる。ここで具体的な Green 関数の表式

$$\mathcal{F}^{(s)} = s \mathcal{F}^{(+)} = s \begin{bmatrix} f_{11}^{(+)} & f_{(12)}^{(+)} + f_{(\overline{12})}^{(+)} \\ f_{(12)}^{(+)} - f_{(\overline{12})}^{(+)} & f_{22}^{(+)} \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

を代入すると

$$\chi_F \sim -2 \text{Tr} (\mathcal{F}^{(+)} \mathcal{F}^{(+)}) \quad (3.56)$$

$$= -2 \left(f_{11}^{(+)} f_{11}^{(+)} + f_{22}^{(+)} f_{22}^{(+)} + 2 f_{(12)}^{(+)} f_{(12)}^{(+)} - 2 f_{(\overline{12})}^{(+)} f_{(\overline{12})}^{(+)} \right) \quad (3.57)$$

$$= -2 \left(\left| f_{11}^{(+)} \right|^2 + \left| f_{22}^{(+)} \right|^2 + 2 \left| f_{(12)}^{(+)} \right|^2 - 2 \left| f_{(\overline{12})}^{(+)} \right|^2 \right) \quad (3.58)$$

表 3.4 バンド内ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のスピン磁化率

誘起の要因	周波数	スピン	スピン磁化率
● (超伝導秩序)	偶周波	一重項	反磁性
V_0	偶周波	一重項	反磁性
	奇周波	一重項	常磁性
V_3	偶周波	三重項 (反平行)	反磁性
	奇周波	三重項 (反平行)	常磁性
V_1, V_2	偶周波	三重項 (平行)	常磁性
	奇周波	三重項 (平行)	反磁性

表 3.5 バンド間スピン一重項ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のスピン磁化率

誘起の要因	周波数	スピン	スピン磁化率
● (超伝導秩序)	偶周波	一重項	反磁性
$\xi_1 - \xi_2$	奇周波	一重項	常磁性
V_0	偶周波	一重項	反磁性
V_3	偶周波	三重項 (反平行)	反磁性
V_1, V_2	偶周波	三重項 (平行)	常磁性

と計算される．したがってこの式から，奇周波数成分だけが異なる符号であることが読み取れる．この場合に限っては，現れる Cooper 対が全て反平行スピンを持つ組となるために，Meissner 効果に関する議論とほぼ同様の結論を導く．ところが，平行スピンを持つ組が現れる場合は，その寄与が逆転するためにスピン磁化率としても逆の符号になる．具体的には偶周波数のペアが常磁性，奇周波数のペアが反磁性の寄与を示すことになる．このふるまいは非一様系に出現する奇周波数 Cooper 対についての先行研究 [48] の結果と同様である．この結果を表にまとめる．

3.2.2 スピン磁化率の温度依存性

超伝導転移に伴うスピン磁化率の変化は，超伝導試料に対する NMR 実験において Knight シフトの変化に現れる．したがって，スピン磁化率の温度依存性は実験上測定可能という点で，Cooper 対の対称性を同定するうえで重要な手がかりとなる．本節では 2 バンド超伝導体におけるスピン磁化率の温度依存性を数値的に計算した結果を示す．

表 3.6 バンド間スピン三重項ペアポテンシャルを仮定した場合に出現する Cooper 対のスピン磁化率

誘起の要因	周波数	スピン	スピン磁化率
• (超伝導秩序)	偶周波	三重項 (反平行)	反磁性
$\xi_1 - \xi_2$	奇周波	三重項 (反平行)	常磁性
V_0	奇周波	三重項 (反平行)	常磁性
V_3	奇周波	一重項	常磁性
V_1, V_2	偶周波	三重項 (平行)	常磁性

結果の解釈を簡単化するため、最も基本的な場合としてバンド内ペアポテンシャル Δ_1, Δ_2 とスピン非依存混成ポテンシャル V_0 のみを仮定する。まず、各バンドに対する 2 電子間引力相互作用の大きさの比を固定し、 $V_0 = 0$ においてバンド λ の転移温度 $T_{c\lambda}$ が

$$\frac{T_{c2}}{T_{c1}} = 0.5 \quad (3.59)$$

を満たす場合を考える。このときペアポテンシャルをギャップ方程式に従って自己無撞着に解いた結果が図 3.1 である。得られたペアポテンシャルを用いて Green 関数を計算し、スピン磁化率をプロットしたものが図 3.2 である。まず混成がない場合 ($V_0 = 0$)、二つのバンドはそれぞれ独立に超伝導化することになる。そのため、スピン磁化率の温度依存性のグラフは転移温度の異なる二つの芳田関数を足した形になる。しかし混成ポテンシャル V_0 の増大にともなって二つのバンドが混ざることにより、磁化率の温度依存性に現れていた特徴的な 2 バンド性が失われ、次第に一つの芳田関数で表されるような形になっていく。さらに、スピン磁化率に対する偶周波数のペアからの寄与と奇周波数のペアからの寄与をわけてプロットしたものが図 3.3 である。混成項を加えたことにより奇周波数 Cooper 対が誘起され、磁化率に寄与するようになることがわかる。また、奇周波数成分は絶対零度において小さいながらも有限の寄与を残すことが示された。しかし、この絶対零度の奇周波数成分からの寄与は、偶周波数成分の増長にちょうど打ち消されることによって全体のスピン磁化率としてはゼロになっていることがわかった。このことは、奇周波数成分を含むすべての Cooper 対がスピン一重項であり総スピンがゼロであることを考えると、きわめて自然な結果である。

続いて、混成ポテンシャルの大きさを $V_0/2\pi T_c = 1.0$ と固定し、各バンドの引力相互作用の大きさの比を変えて計算した場合を以下に示す。図 3.4 は自己無撞着に計算されたペアポテンシャルを示したものである。また、全体のスピン磁化率を図 3.5 に、周波数の偶奇によって寄与を分けたものを図 3.6 に示す。特徴的なのが、図 3.4(d) に示した、バンド 2 の電子に引力相互作用が働かな

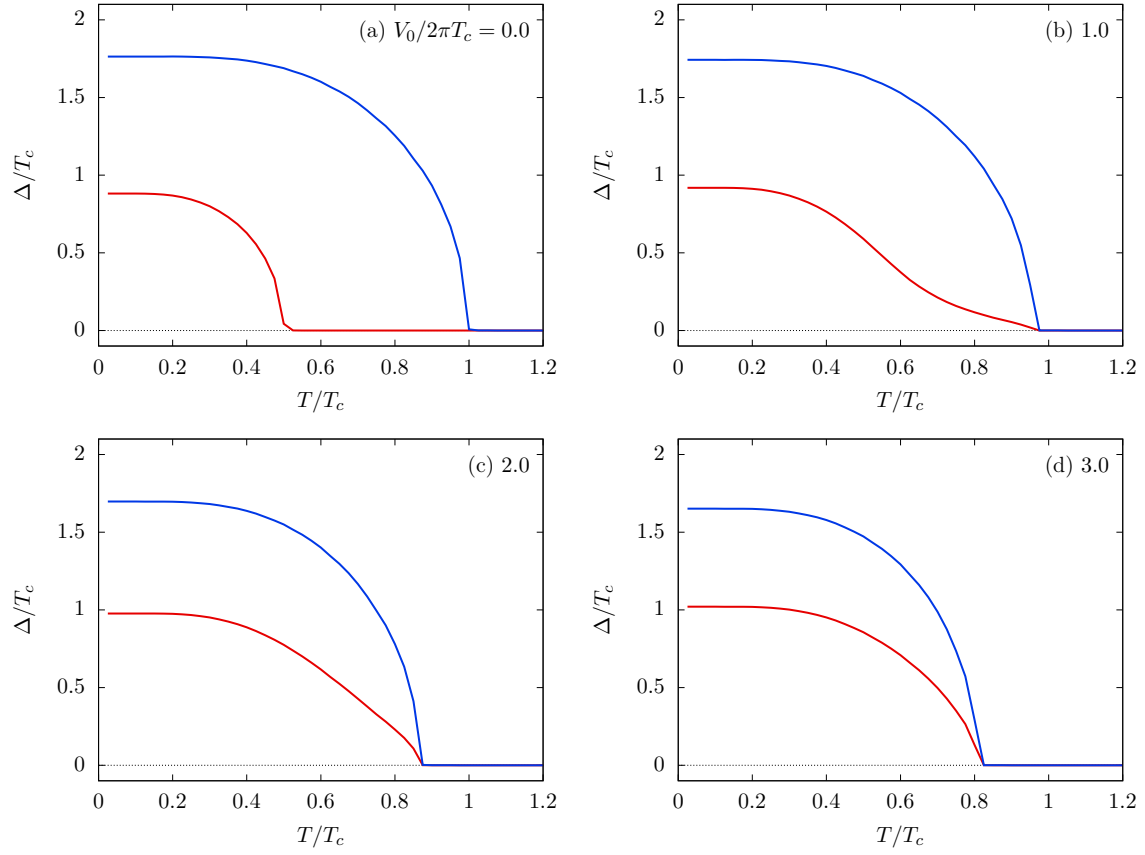


図 3.1 自己無撞着に計算した各バンドのペアポテンシャルの温度依存性. 青が Δ_1 を, 赤が Δ_2 を表す.

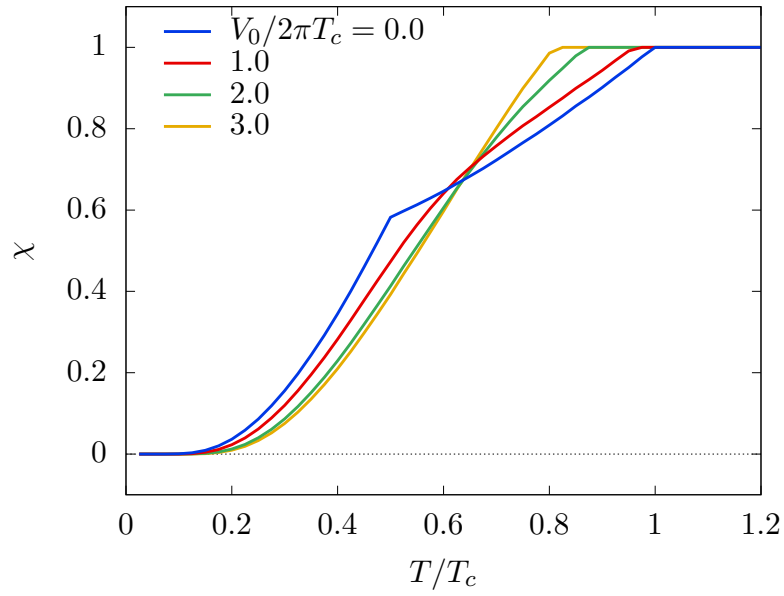


図 3.2 スピン磁化率の温度依存性

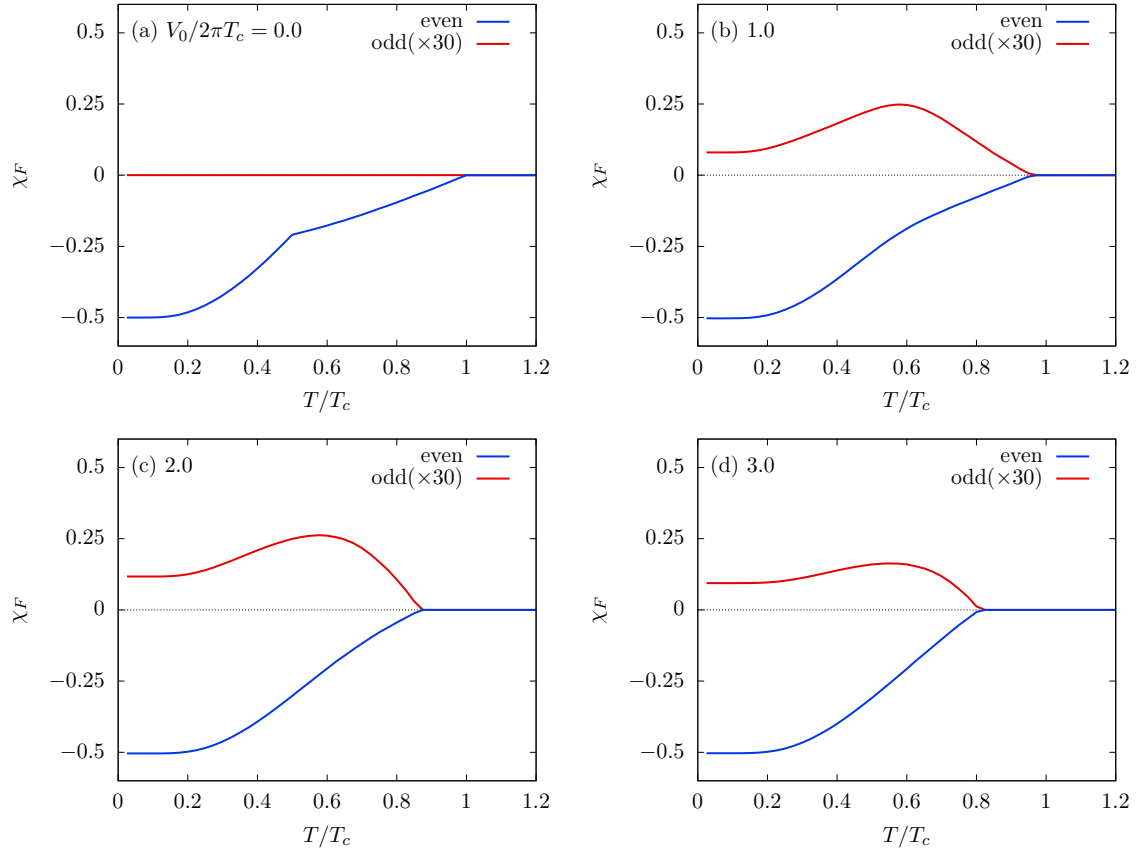


図 3.3 スピン磁化率に対する偶周波数成分・奇周波数成分の寄与。青が偶周波数成分からの寄与，赤が奇周波数成分からの寄与を表す。ただし，見やすいように奇周波数成分の寄与は 30 倍の値をプロットしている。

い場合である。引力相互作用がゼロであるので，ペアポテンシャルとしては $\Delta_2 = 0$ となる。しかしバンド混成ポテンシャルによって二つのバンドは結合しているので，バンド 2 の電子同士が作るペアは対相関として現れる。そのことがスピン磁化率 (図 3.5 黄線) の低温での異常に表れている。図 3.6 からわかるように，二つのバンドの引力相互作用の非対称性が大きいほど奇周波数成分がより多く誘起される。この場合でも，絶対零度に残る奇周波数成分の寄与は偶周波数成分の寄与に打ち消されることは同様である。

3.3 まとめ

本章は 2 バンド超伝導体に出現する Cooper 対の磁気応答について解析した結果をまとめたものである。まず，軌道磁場に対する応答すなわち Meissner 応答に関して，現れるすべての Cooper

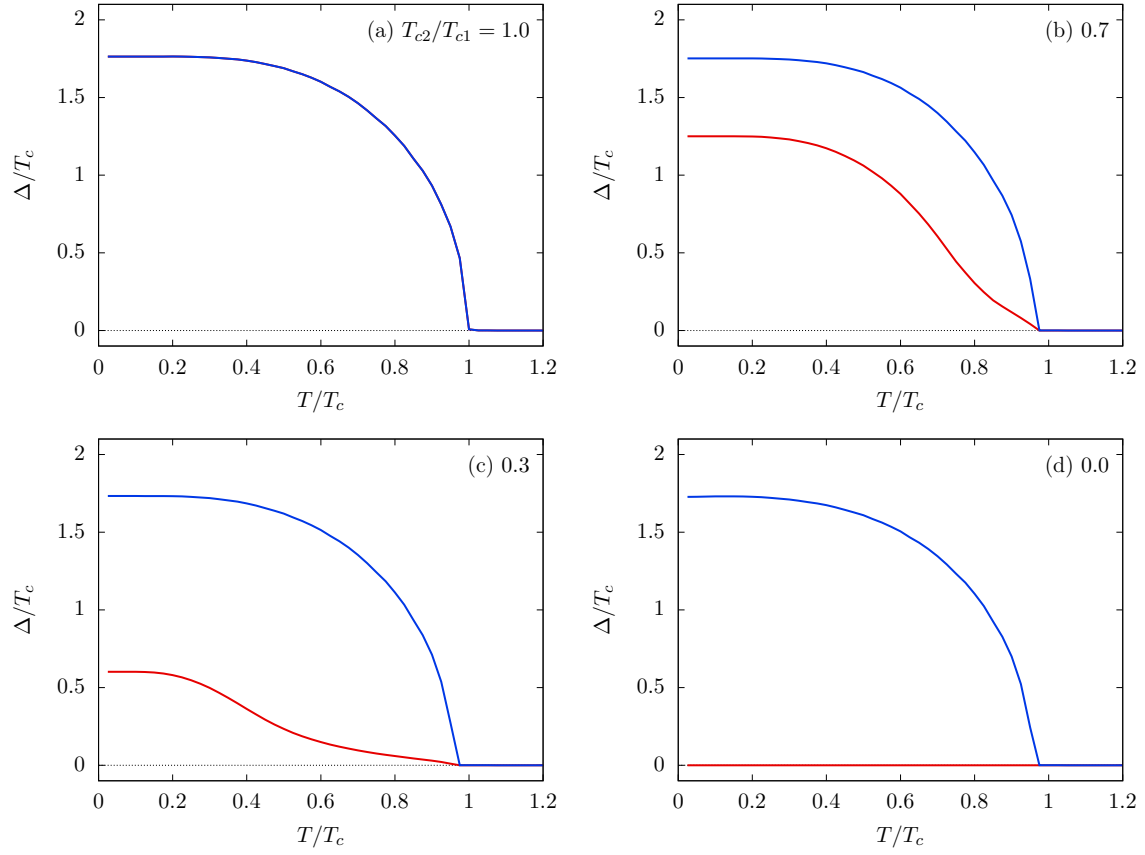


図 3.4 自己無撞着に計算した各バンドのペアポテンシャルの温度依存性. 青が Δ_1 を, 赤が Δ_2 を表す.

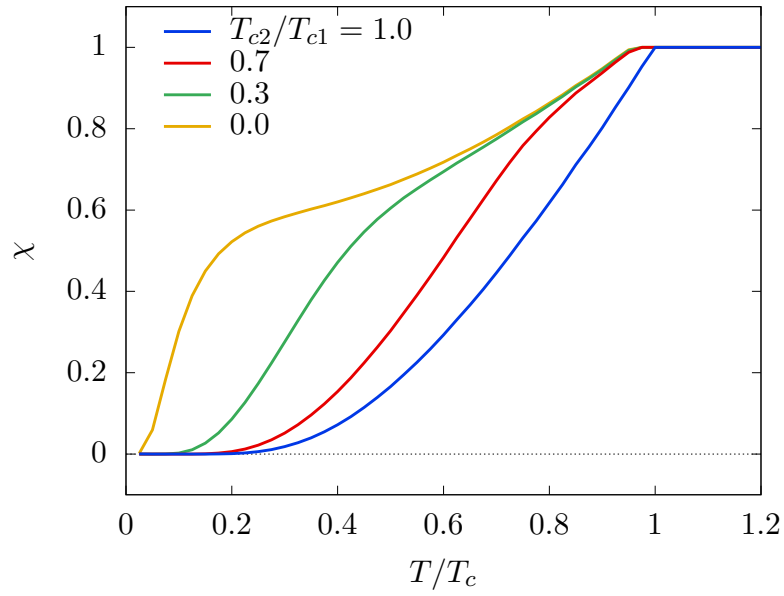


図 3.5 スピン磁化率の温度依存性

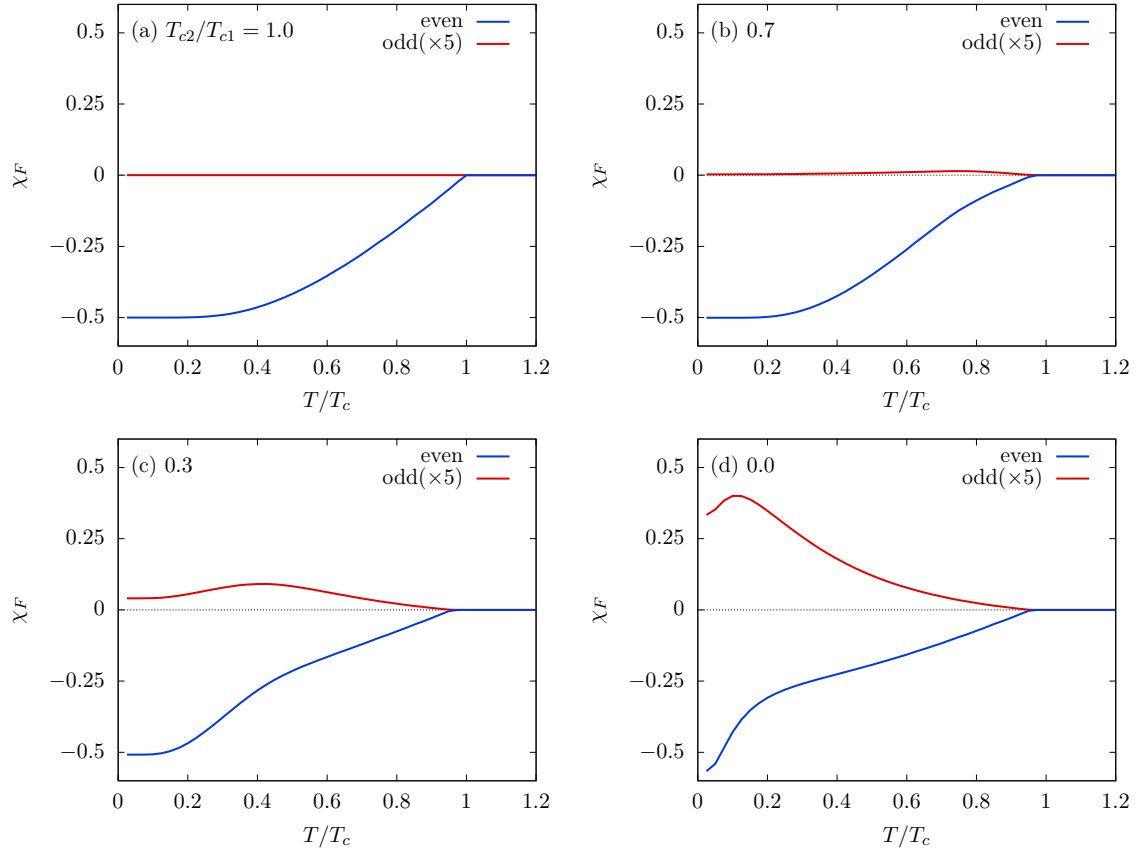


図 3.6 スピン磁化率に対する偶周波数成分・奇周波数成分の寄与。青が偶周波数成分からの寄与、赤が奇周波数成分からの寄与を表す。ただし、見やすいように奇周波数成分の寄与は 5 倍の値をプロットしている。

対において偶周波数の対は反磁性的に、奇周波数の対は常磁性的にふるまうことが示された。言い換えれば、奇周波数 Cooper 対は負のペア密度を持っており、常に偶周波数の成分を打ち消す方向に寄与するということである。続いて、奇周波数 Cooper 対のspin磁化率の計算を行った。spin磁化率についても同様に奇周波数 Cooper 対が偶周波数 Cooper 対と真逆のふるまいを示すことが明らかとなった。またその温度依存性を数値的に解析し、どのようなシグナルが現れるかを調べた。その結果、パラメータによって奇周波数成分の寄与がピークとなる温度が異なることが示された。

第 4 章

二つの 2 バンド超伝導体間を流れる Josephson 電流

4.1 Josephson 効果

Josephson 効果は複数の超伝導体からなる接合系において重要かつ基本的な現象である [49]. 二つの超伝導体の接合間に超伝導位相の差があるとき、散逸のない電流が流れる. その電流位相関係は、超伝導体の間に挟まる物質の電磁気学的性質に強く依存する [50, 51]. 例えば、その物質が絶縁体である場合、スピン一重項 s 波超伝導体間の Josephson 電流 J についての電流位相関係は、左右の超伝導位相の差を $\delta\varphi$ としたとき

$$J = J \sin \delta\varphi \quad (4.1)$$

という式によって記述されることが良く知られている [52].

電流位相関係の表式は、3 つ以上の超伝導位相に関わる接合系の場合にはより複雑になる. 例えば、 MgB_2 [15, 16] や一部の鉄系超伝導体 [17, 53] などに代表される 2 バンド超伝導体では、2 つの超伝導位相によって超伝導状態が記述される. 具体的には、バンド 1 の超伝導位相 φ_1 とバンド 2 の超伝導位相 φ_2 によって超伝導状態は特徴づけられる. これまでに、理論研究によって $\varphi_1 = \varphi_2$ となる s_{++} 状態、もしくは $\varphi_1 = \varphi_2 + \pi$ となる s_{+-} 状態のどちらかが実現しているということが示唆されてきた [54–56]. そのような 2 バンド超伝導体が絶縁体を介して 1 バンド超伝導体と接合している系を考えた場合、接合エネルギーは φ_1 および φ_2 と 1 バンド超伝導体の超伝導位相 φ_S によって記述される. 実際、そのような Josephson 接合においてはそれらの位相に関して複雑な接合エネルギーダイアグラムを示すことが先行研究によって明らかにされている [57–61]. 特に、 s_{+-} 状態は接合エネルギーのフラストレーションを引き起こし、接合付近で自発的な時間反転対

称性の破れを誘発する [57, 58]. 2つの2バンド超伝導体によって作られる Josephson 接合 [62] では、合計4つの超伝導位相が接合エネルギーに関与するために、さらに複雑な電流位相関係になると考えられる。これを明らかにすることが本研究の目的である。

本章では、時間反転対称性を有する二つの2バンド超伝導体間を流れる Josephson 電流について議論する。左右の2バンド超伝導体でそれぞれのバンドにスピン一重項 s 波の超伝導秩序変数を仮定し、バンド混成とバンドの非対称性を考慮する。二つの超伝導体間の結合はバンドに関して対角的なホッピング項を含むトンネルハミルトニアンによって記述されるものとし、左右の超伝導体それぞれの異常 Green 関数を用いて Josephson 電流を計算した。結果として、二つの伝導バンドを流れる Josephson 電流 $J_{a1} \sin \delta\varphi_1$ および $J_{a2} \sin \delta\varphi_2$ に加えて、バンド混成によって誘起されたバンド間ペアが担う電流 $J_b \sin(\delta\varphi_1 + \delta\varphi_2)/2$ が表式に現れることが明らかとなった。ただし、 $\delta\varphi_1$ および $\delta\varphi_2$ はバンド1及び2についての左右の超伝導位相差を表している。時間反転対称性を有する2バンド超伝導体では、バンド混成ポテンシャルの位相 θ が二つの位相を

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\theta \quad (4.2)$$

のように結びつけている [63]。したがって、 θ は2バンド超伝導体に特有のゲージ変数である。左右の超伝導体間の混成ポテンシャル位相の差 $\delta\theta$ を用いると、Josephson 電流は結局 $\delta\varphi_1$ と $\delta\theta$ によって記述されることになる。前者は実験において調整可能であり、後者は不可能である。ここでは、以下の二つの状況を考えることにする。一つは $\delta\theta$ が接合系に内在する変数である場合、もう一つは $\delta\theta$ が接合エネルギーを最小にするように決定される場合である。前者のケースでは先行研究 [57] と同様に位相のフラストレーションが起こり、接合は自発的に時間反転対称性を破ることになる。その結果として、Josephson 電流には $\cos \delta\varphi_1$ で記述される項が含まれる。一方で後者のケースでは、接合は $\delta\varphi_1 = 0$ において常に時間反転対称性を守り、電流位相関係は $\sin$ 関数で記述される。また、本研究で扱う2バンド超伝導体のモデルにおいては奇周波数 Cooper 対が現れることが示されている [20, 21, 63, 64]。この奇周波数 Cooper 対が Josephson 電流に対してどのような寄与を持つのかを議論する。

4.2 モデル

4.2.1 ハミルトニアン

2 バンド超伝導体を記述する平均場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) H \Psi(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi_{1\uparrow}(\mathbf{r}) & \psi_{2\uparrow}(\mathbf{r}) & \psi_{1\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) & \psi_{2\downarrow}^\dagger(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (4.4)$$

$$H = \begin{bmatrix} \xi_1(\mathbf{r}) & |V_0|e^{i\theta} & |\Delta_1|e^{i\varphi_1} & 0 \\ |V_0|e^{-i\theta} & \xi_2(\mathbf{r}) & 0 & |\Delta_2|e^{i\varphi_2} \\ |\Delta_1|e^{-i\varphi_1} & 0 & -\xi_1(\mathbf{r}) & -|V_0|e^{-i\theta} \\ 0 & |\Delta_2|e^{-i\varphi_2} & -|V_0|e^{i\theta} & -\xi_2(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

によって与えられる。ただし、 $\psi_{\lambda\alpha}^\dagger(\mathbf{r})$ および $\psi_{\lambda\alpha}(\mathbf{r})$ はバンド λ スピン α の電子の生成消滅演算子である。また二つのバンドの運動エネルギー ξ_1, ξ_2 は

$$\xi_1 = -\frac{\nabla^2}{2m} - \gamma - \mu_F, \quad \xi_2 = -\frac{\nabla^2}{2m} + \gamma - \mu_F \quad (4.6)$$

で記述され、 $|V_0|e^{i\theta}$ はバンド混成ポテンシャルを意味する。

超伝導秩序変数として、各伝導バンドに一樣なスピン一重項 s 波のペアポテンシャルを仮定する。

$$\Delta_\lambda = g_\lambda \langle \psi_{\lambda\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_{\lambda\downarrow}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (4.7)$$

ここで、 $g_\lambda > 0$ はバンド λ の 2 電子間に働く引力相互作用を表す。本章では、スピンに依存するポテンシャルは考慮しないため、ハミルトニアンは電子のスピンが $\uparrow$ 、ホールのスピンが $\downarrow$ である空間を抜き出して扱うことが可能である。

4.2.2 時間反転対称性

このような BdG ハミルトニアンの時間反転対称性は次のように表される。

$$\mathcal{T} H \mathcal{T}^{-1} = H, \quad \mathcal{T} = \tau_0 \otimes \rho_0 \mathcal{K}. \quad (4.8)$$

ただし、 τ_0 および ρ_0 はそれぞれ粒子ホール空間およびバンド空間の単位行列であり、 $\mathcal{K}$ は複素共役演算子である。式 (4.5) のハミルトニアンは行列要素に $e^{i\varphi_1}, e^{i\varphi_2}, e^{i\theta}$ で表される位相ファクターを含むために一般には式 (4.8) を満たさない。しかし、3 つの位相が

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\theta \quad (4.9)$$

の関係を満たすとき、超伝導位相をくくりだすユニタリー変換によってハミルトニアン H は

$$H = UH'U^{-1}, \quad (4.10)$$

$$U = \text{diag}\left[e^{i\varphi_1/2}, e^{i\varphi_2/2}, e^{-i\varphi_1/2}, e^{-i\varphi_2/2}\right] \quad (4.11)$$

のように全行列要素が実数で構成されるハミルトニアン H' へと結びつく．このことから，元のハミルトニアン H も時間反転対称性を有するといえる．実際，ゲージに依存する時間反転演算子 $\mathcal{T}_U = U^2\mathcal{K}$ を用いて

$$\mathcal{T}_U H \mathcal{T}_U^{-1} = H \quad (4.12)$$

という関係を満たすことが示される．以上の議論より，(4.9) を満たす場合に限り，ハミルトニアン (4.5) は時間反転対称性を有すると結論付けられる．すなわち，時間反転対称性を有する 2 バンド超伝導体において，二つの超伝導位相は混成ポテンシャルの位相によって結び付けられるということになる．

4.3 Green 関数

松原形式の Gor'kov 方程式は

$$[i\omega_n - H(\mathbf{k})] \begin{bmatrix} \mathcal{G} & \mathcal{F} \\ \underline{\mathcal{F}} & \underline{\mathcal{G}} \end{bmatrix}_{(\mathbf{k}, i\omega_n)} = 1 \quad (4.13)$$

と書かれる．ただし， $\omega_n = (2n+1)\pi T$ は温度 T における松原周波数である．粒子ホール対称性により

$$\hat{\mathcal{G}}(\mathbf{k}, i\omega_n) = -\hat{\mathcal{G}}^*(-\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (4.14)$$

$$\underline{\hat{\mathcal{F}}}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \hat{\mathcal{F}}^*(-\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (4.15)$$

の関係が成り立つ．異常 Green 関数は次のように表される．

$$\underline{\hat{\mathcal{F}}}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{(12)} + f_{(\overline{12})} \\ f_{(12)} - f_{(\overline{12})} & f_{22} \end{bmatrix}, \quad (4.16)$$

$$f_{11} = -\frac{1}{Z} [X_2 |\Delta_1| + |V_0|^2 |\Delta_2|] e^{i\varphi_1}, \quad (4.17)$$

$$f_{22} = -\frac{1}{Z} [X_1 |\Delta_2| + |V_0|^2 |\Delta_1|] e^{i\varphi_2}, \quad (4.18)$$

$$f_{(12)} = -\frac{1}{Z} |V_0| [\xi_1 |\Delta_2| + \xi_2 |\Delta_1|] e^{i\bar{\varphi}}, \quad (4.19)$$

$$f_{(\overline{12})} = -\frac{1}{Z} i\omega_n |V_0| [|\Delta_2| - |\Delta_1|] e^{i\bar{\varphi}}. \quad (4.20)$$

ただし,

$$Z = X_1 X_2 + 2|V_0|^2(\omega_n^2 - \xi_1 \xi_2 + |\Delta_1| |\Delta_2|) + |V_0|^4, \quad (4.21)$$

$$X_\lambda = \omega_n^2 + \xi_\lambda^2 + |\Delta_\lambda|^2 \quad (4.22)$$

と定義した. 対角項の f_{11} , f_{22} はそれぞれペアポテンシャル Δ_1 , Δ_2 と結びつくバンド内対相関である. 一方非対角項 $f_{(12)}$, $f_{(\bar{1}2)}$ は混成ポテンシャルによって誘起されるバンド間対相関である. 本モデルで現れるすべての項はスピン一重項 s 波対称性の対相関である. その中で $f_{(\bar{1}2)}$ はバンドインデックスの交換に対して反対称であるが, この項は ω_n について奇関数となっており, 奇周波数 Cooper 対に分類される.

ペアポテンシャルは平均場理論により, ギャップ方程式

$$\Delta_\lambda = -g_\lambda T \sum_{\omega_n} \frac{1}{V_{\text{vol}}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (4.23)$$

から自己無撞着に決定される. 具体的な表式は

$$|\Delta_1| = g_1 T \sum_{\omega_n} \frac{1}{V_{\text{vol}}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{Z} [X_2 |\Delta_1| + |V_0|^2 |\Delta_2|], \quad (4.24)$$

$$|\Delta_2| = g_2 T \sum_{\omega_n} \frac{1}{V_{\text{vol}}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{Z} [X_1 |\Delta_2| + |V_0|^2 |\Delta_1|] \quad (4.25)$$

の二式によって与えられる. 一般に 2 バンド超伝導体の平均場理論ではギャップ方程式を解くことで二つのペアポテンシャルの振幅と位相 (差) をそれぞれ決定することになる. しかし今の場合, 式 (4.9) のもとで議論しているため二つのペアポテンシャルの位相はすでに互に関係づけられている. したがってギャップ方程式は式 (4.24), (4.25) のように振幅のみを決定する式になるのである.

4.4 Josephson 電流の振幅

本節では左右の超伝導体それぞれが式 (4.5) のハミルトニアンで記述される Josephson 接合を考える. 簡単のため左右の超伝導体のパラメータを共通にとり, ξ_1 , ξ_2 , g_1 , g_2 , $|V_0|$ がそれぞれ二つの超伝導体で等しいものと仮定する. 接合は間に絶縁体の層がある場合を考え, 接合間の電子のホッピングはトンネルハミルトニアン

$$\mathcal{H}_T = \sum_{\mathbf{k}, p, \alpha} \begin{bmatrix} \psi_{1, \mathbf{k}, \alpha}^{L\dagger} & \psi_{2, \mathbf{k}, \alpha}^{L\dagger} \end{bmatrix} \hat{t}_T \begin{bmatrix} \psi_{1, p, \alpha}^R \\ \psi_{2, p, \alpha}^R \end{bmatrix} + \text{h.c.}, \quad (4.26)$$

$$\hat{t}_T = \begin{bmatrix} t_1 & 0 \\ 0 & t_2 \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

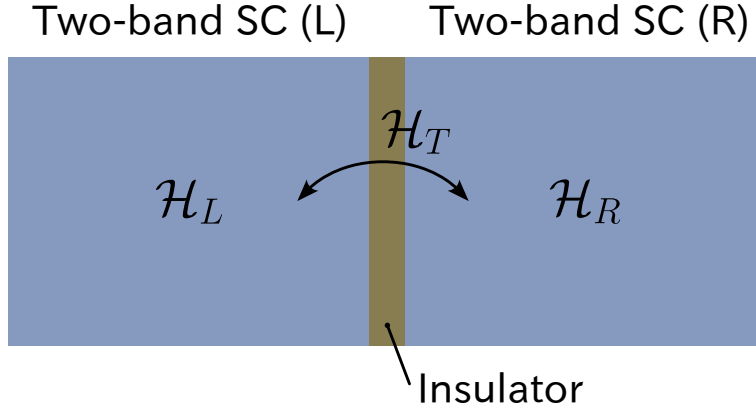


図 4.1 接合系の概念図

によって記述されたとする．ここで式中の L, R はそれぞれ接合の左，右の超伝導体を指すものとする．また t_1 および t_2 は対角的なトンネル要素を表しており，それぞれ左右のバンド 1 同士，バンド 2 同士のホッピングを記述している．以下では， t_1, t_2 は波数に依存しない実数と仮定して計算を進める．接合系全体のハミルトニアンは左右の超伝導体の孤立ハミルトニアン $\mathcal{H}_{L(R)}$ とトンネルハミルトニアン $\mathcal{H}_T$ の和として

$$\mathcal{H}_{\text{Junction}} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_T \quad (4.28)$$

で与えられる（図 4.1）．トンネルハミルトニアンを摂動として取り扱うことによって，2 バンド超伝導体のバルクにおける Green 関数を用いて Josephson 電流を定式化することができ，以下の式を得る．

$$J = e \text{Im} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \alpha} T \sum_{\omega_n} \text{Tr} \left[\hat{t}_T \hat{\mathcal{F}}_L(\mathbf{k}, i\omega_n) \hat{t}_T \hat{\mathcal{F}}_R(\mathbf{p}, i\omega_n) \right]. \quad (4.29)$$

ただし， Tr は 2 バンド空間のトレースをとることを意味する．左右の超伝導体はそれぞれに時間反転対称性を有するので，それらの位相には

$$\varphi_{L1} = \bar{\varphi}_L + \theta_L = \varphi_{L2} + 2\theta_L, \quad (4.30)$$

$$\varphi_{R1} = \bar{\varphi}_R + \theta_R = \varphi_{R2} + 2\theta_R \quad (4.31)$$

なる関係がある．

式 (4.17)–(4.20) の異常 Green 関数を電流の公式 (4.29) に代入すると,

$$J = J_{a1} \sin(\varphi_{L1} - \varphi_{R1}) + J_{a2} \sin(\varphi_{L2} - \varphi_{R2}) + J_b \sin(\bar{\varphi}_L - \bar{\varphi}_R), \quad (4.32)$$

$$J_{a1} = J_0 \frac{T}{T_c} \sum_{\omega_n} \frac{t_1^2}{t_1^2 + t_2^2} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{X_2 |\Delta_1| + |V_0|^2 |\Delta_2|}{\pi N_0 Z} \right]^2, \quad (4.33)$$

$$J_{a2} = J_0 \frac{T}{T_c} \sum_{\omega_n} \frac{t_2^2}{t_1^2 + t_2^2} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{X_1 |\Delta_2| + |V_0|^2 |\Delta_1|}{\pi N_0 Z} \right]^2, \quad (4.34)$$

$$J_b = J_0 \frac{T}{T_c} \sum_{\omega_n} \frac{t_1 t_2}{t_1^2 + t_2^2} \left\{ \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_0|(\xi_1 |\Delta_2| + \xi_2 |\Delta_1|)}{\pi N_0 Z} \right]^2 - \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_n |V_0|(|\Delta_2| - |\Delta_1|)}{\pi N_0 Z} \right]^2 \right\} \quad (4.35)$$

が得られる．ここで全体の係数として

$$J_0 = \frac{\pi T_c G_N}{2e}, \quad G_N = 4\pi e^2 (t_1^2 + t_2^2) N_0^2 \quad (4.36)$$

を導入した． G_N は常伝導コンダクタンスであり，ペアポテンシャル Δ_1, Δ_2 の値をゼロとした正常 Green 関数から計算される．また N_0 は Fermi 面上の電子のスピンごとの状態密度である． J_{a1} を係数とする第一項は左右の超伝導体の一番目の伝導バンドの間を Cooper 対がトンネルして流れる電流を意味する．同様に第二項は二番目の伝導バンド同士の間を流れる Josephson 電流である． J_b を係数に持つ第三項は左右の超伝導体でバンド混成によって誘起された Cooper 対が担う電流である．バンド混成は $f_{(12)}$ で表される偶周波数成分と $f_{(\bar{1}\bar{2})}$ で表される奇周波数成分を誘起し，それぞれが J_b の第一項と第二項に現れる．したがって，係数 J_b に対して奇周波成分は負の寄与を持っていることがわかる．この係数の符号と電流の向きとの関係は，左右の超伝導位相の関係によって変わる．詳細は次節で述べるが，例えば最も簡単な場合で左右の超伝導体の混成項位相がゼロである場合 (s_{++} 状態に相当する)，第三項に含まれる奇周波数成分は全体の臨界電流を小さくする方向に寄与する．この結果は，これまでに知られている奇周波数 Cooper 対が偶周波数 Cooper 対と逆方向の電磁気学的応答を示すという事実と整合したものである．

4.5 電流位相関係

左右の超伝導状態は $\varphi_1, \varphi_2, \theta$ の 3 つの位相によって特徴づけられる．これら 3 つの位相は時間反転対称性に由来する制約により結びついており，位相の自由度は 1 つ減って 2 となる．混成項位相の接合間の差 $\delta\theta = \theta_L - \theta_R$ は接合を特徴づけるパラメータである．いま接合間の位相差を

$$\delta\varphi = \varphi_{L1} - \varphi_{R1} \quad (4.37)$$

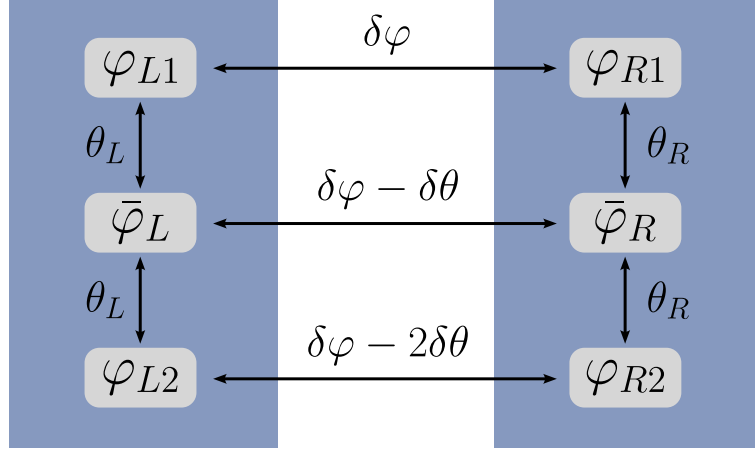


図 4.2 左右の超伝導位相と混成項位相

によって記述することになると Josephson 電流は

$$J = J_{a1} \sin(\delta\varphi) + J_{a2} \sin(\delta\varphi - 2\delta\theta) + J_b \sin(\delta\varphi - \delta\theta) \quad (4.38)$$

のように表される (図 4.2). 接合間の位相差 $\delta\varphi$ は実験において調整可能なパラメータである. 一方で $\delta\theta$ は試料に依存するゲージパラメータである. 以下では Josephson 電流の電流位相関係を $\delta\theta$ が接合に固有のパラメータであると仮定して議論する.

まず $\delta\theta = 0$ の場合, すなわち混成項位相 θ が左右で等しい場合を考える. この場合は従来の枠組みにおいて s_{++} 状態同士あるいは s_{+-} 状態同士の接合に対応する. このとき電流位相関係は

$$J = (J_{a1} + J_{a2} + J_b) \sin \delta\varphi \quad (4.39)$$

となり, 典型的な $\sin$ 関数の依存性を示す.

次に $\delta\theta = \pi/2$ の場合を考える. この状況は s_{++} 状態と s_{+-} 状態の接合により実現する. 電流位相関係は

$$J = (J_{a1} - J_{a2}) \sin \delta\varphi + J_b \cos \delta\varphi \quad (4.40)$$

のようになる. したがって $\delta\varphi = 0$ とすると, バンド 1 同士およびバンド 2 同士の Cooper 対のトンネルが電流を運ばないがバンド間の Cooper 対のトンネルによって電流が流れる.

最後に $\delta\theta = \pi$ の場合を考える. これは従来の枠組みでは $\delta\theta = 0$ と区別できない状況である. 例えば $\theta_L = 0$ とすると $\theta_R = \pi$ となるが, これらの超伝導体はどちらも s_{++} 状態に属する. しか

し、電流位相関係の表式は

$$J = (J_{a1} + J_{a2} - J_b) \sin \delta\varphi \quad (4.41)$$

となり、 $\delta\theta = 0$ の状況とは異なる表式となる．具体的には $\sin$ 関数の依存性であることは同様であるが、その振幅が異なっている．このことはすなわち、臨界電流の大きさが異なることを意味しており、 $\delta\theta = 0$ と $\delta\theta = \pi$ は本質的に異なる状況である．

以上のように、接合を構成する二つの超伝導体の混成項の位相の差は Josephson 効果の電流位相関係に直接現れる．したがって、異なる 2 バンド超伝導体の接合において Josephson 電流を調べることは、そのペアポテンシャルの対称性の決定において重要な役割を担うと結論付けられる．

4.6 温度依存性

本節ではジョセフソン電流の係数の温度依存性を数値的に調べた結果を示す．ギャップ方程式を数値的に解く事によりペアポテンシャルの温度依存性を計算し、それを用いて求めたジョセフソン電流の各係数を温度の関数として示したのが図 4.3 である．各バンドの転移温度 T_{c1}, T_{c2} と混成項の大きさ $|V_0|$ を接合の左右で等しくし、対称な接合としている．また $V_0 = 0$ において二つのバンドの転移温度の比が、左の列は $T_{c1}/T_{c2} = 0.5$ 、右の列は $T_{c1}/T_{c2} = 0.2$ としたものである．また混成項の大きさは左右どちらの列も上から順に $|V_0| = 0, |V_0| = 0.1, |V_0| = 0.2$ のようにとっている．ただし見やすさを考慮し、 J_b については 10 倍した値をプロットしている．この図から、まず $|V_0| > 0$ の場合に J_b の大きさが有限となることが読み取れる．またバンド間の転移温度の差、すなわち引力相互作用の差が大きいくほど J_b が大きくなっていることもわかる．また、パラメータをいくつか変えて調べたが、 J_b の大きさは主要項となるほど大きくなることはない．しかし前節で述べたように時間反転対称性が接合によって破れ、そのために電流が流れるということは確かめられた．さらに、詳細に見ると J_b の大きさはある温度で最大となっており、リエントラントなふるまいを示すことがわかる．これは J_b を担うクーパー対が奇周波数ペアであり、その表式から低温ではその寄与が小さくなるためである．

4.7 まとめ

本章では、スピン一重項 s 波バンド内ペアポテンシャルで記述される 2 バンド超伝導体によって Josephson 接合を構成した場合に流れる Josephson 電流について議論した．2 バンド超伝導体が時間反転対称性を有する場合、2 つのバンドの超伝導位相 φ_1, φ_2 と混成項の位相 θ が結び付けら

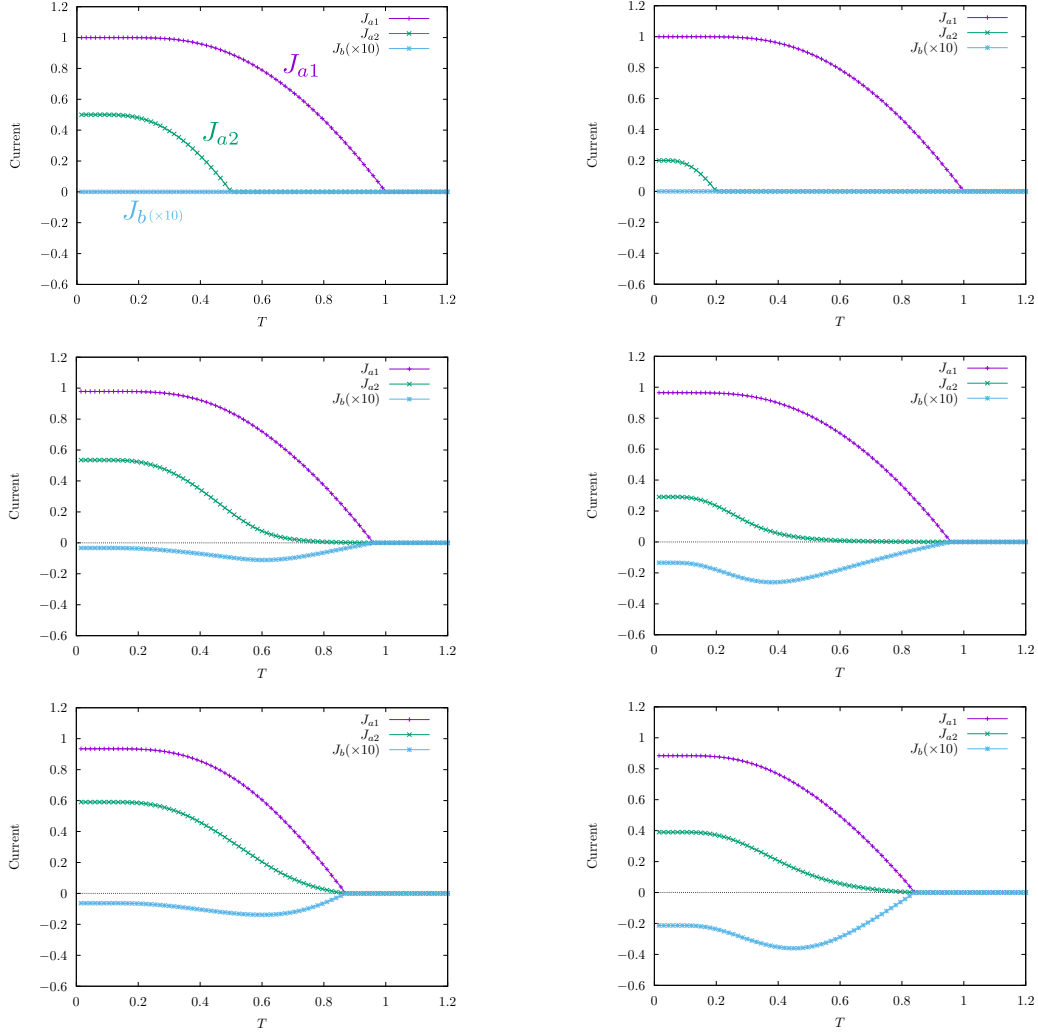


図 4.3 ジョセフソン電流の各成分を温度の関数として示した．超伝導体のパラメータ ($T_{c1}, T_{c2}, |V_0|$) は左右で等しくとり， $V_0 = 0$ における二つのバンドの転移温度が，左列は $T_{c1}/T_{c2} = 0.5$ ，右列は $T_{c1}/T_{c2} = 0.2$ となっている．またどちらの列も上から順に $|V_0| = 0, |V_0| = 0.1, |V_0| = 0.2$ のように混成項の大きさを大きくしている．ただし J_b については 10 倍した値をプロットしている．

れることが示された．それにより接合系全体で，左右の混成項位相 θ_L, θ_R と一つの位相差 $\delta\varphi$ が有意な位相となり，その 3 つの位相の関係で Josephson 電流が表せることがわかった．バンド対角的なトンネルハミルトニアンを採用した場合において，バンド間 Cooper 対が担う Josephson 電流が存在することが示され，それに含まれる奇周波数 Cooper 対は偶周波数の対とは逆向きの電流の寄与があることを明らかにした．

第 5 章

結論

本研究では 2 バンド超伝導体においてバンド混成やバンドの非対称性のために現れる空間的に一様な奇周波数 Cooper 対の対称性クラスを明らかにしたうえで、それらの熱力学および電磁気学的性質を調べた。Gor'kov 方程式を解析的に解き、得られた Green 関数を用いて軌道反磁性応答を表す Meissner 核、スピン磁化率、Josephson 電流などの物理量を線形応答の範囲で計算した。

第 2 章では、まず本研究全体で用いる超伝導の 2 バンドモデルを導出した。Green 関数の解析的表式を得るために、ハミルトニアンに現れる項の組み合わせを制限して計算を行った。結果として、ペアポテンシャルが (i) バンド内スピン一重項ペア、(ii) バンド間スピン一重項ペア、(iii) バンド間スピン三重項ペアの三つの場合、また混成ポテンシャルとして (a) スピン非依存ポテンシャル、(b) スピンを保存するスピン軌道相互作用、(c) スピンを反転するスピン軌道相互作用の場合、合計 9 通りのハミルトニアンを考察した。得られた Green 関数の表式に基づき、9 個の模型に現れる Cooper 対の対称性クラスを網羅的に示した。

第 3 章では 2 バンド超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対の磁気応答に焦点を絞って議論を行った。前半では超伝導体に非常に重要な性質である Meissner 効果に対する奇周波数ペアの寄与を議論した。その結果、2 バンド超伝導体に現れる奇周波数 Cooper 対はすべて、Meissner 核を減じる、すなわち常磁性を示すということが明らかになった。さらに奇周波数 Cooper 対が常磁性であることと奇周波数 Cooper 対の熱力学的安全性の関係を議論した。後半では奇周波数 Cooper 対のスピン磁化率を解析した。スピン磁化率は Cooper 対がもつスピン自由度が如実に現れる物理量であり、磁化率の実験は Cooper 対がスピン一重項か三重項かを区別する重要な方法である。解析の結果、スピン磁化率についても奇周波数 Cooper 対はそれに対応する偶周波数 Cooper 対とは逆方向の寄与を持つことが示された。

第 4 章では時間反転対称性をもつ 2 つの 2 バンド超伝導体間を流れる Josephson 電流を考察し

た．同じバンドの 2 電子が超伝導秩序を担う Cooper 対を組む場合，バンドごとに定義される 2 つの超伝導位相の間に差があってもよく，これが単一バンドの超伝導体にはない 2 バンド超伝導体に固有の自由度である．この内部位相差の自由度のために，Josephson 電流の電流-位相関係は複雑なものとなる．実際，バンド混成は異なるバンドの電子が組む Cooper 対を誘起し，それらは各バンドで定義した 2 つの超伝導位相の相加平均で特徴づけられる．その結果，接合の左右の 2 バンド超伝導体の間には，バンドごとの位相差の関数として流れる Josephson 電流に加え，相加平均位相の差の関数として流れる Josephson 電流が存在する．この電流を担うのは偶バンドパリティ・偶周波数の Cooper 対と奇バンドパリティ・奇周波数の Cooper 対であり，これらは互いに逆向きの電流を流すことを明らかにした．

以上の内容をまとめると，2 バンド超伝導体に出現する奇周波数 Cooper 対は単一バンド超伝導体の場合と同様に，偶周波数 Cooper 対とはおよそ反対の性質を持った Cooper 対であることが本研究によって明らかとなった．本研究では，最も簡単な 2 バンド金属の模型を採用したので，実際の物質における物理量に対する奇周波数 Cooper 対の寄与を定量的に評価できていない．これが，今後重要となる研究課題であると考えられる．

謝辞

本研究は、多くの方々のご助力によって遂行することができました。まず指導教官である浅野泰寛准教授には研究の進め方に迷ったとき方針を示していただいたり、研究に関することをはじめとして様々な相談に乗っていただいたりなど、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。また、数理物理工学研究室の皆様には日常生活から研究まで、様々な面で支えていただきました。はじめに矢久保考介教授、小布施秀明准教授には研究や発表について多くの助言をいただきました。事務員の富樫杏子さん、鈴木静枝さんには主に研究室生活に係ることでもいつも支えていただきました。そして研究室の先輩方やグループメンバーにもことあるごとにお世話になりました。皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (Addison-Wesley, 1988).
- [2] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1996).
- [3] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Dover Publications, 1975).
- [4] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Springer, 2000).
- [5] Y. Asano, *Andreev Reflection in Superconducting Junctions* (Springer, 2021).
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, [Phys. Rev. **108**, 1175 \(1957\)](#).
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Possible highT_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, [Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 \(1986\)](#).
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, [Phys. Rev. Lett. **58**, 908 \(1987\)](#).
- [9] V. Berezinskii, New Model of Anisotropic Phase of Superfluid He-3, *Jetp Lett.* **20**, 287 (1974).
- [10] Y. Asano, Y. V. Fominov, and Y. Tanaka, Consequences of bulk odd-frequency superconducting states for the classification of Cooper pairs, [Phys. Rev. B **90**, 094512 \(2014\)](#).
- [11] Y. Tanaka, Y. Asano, A. A. Golubov, and S. Kashiwaya, Anomalous features of the proximity effect in triplet superconductors, [Phys. Rev. B **72**, 140503 \(2005\)](#).
- [12] Y. Asano, A. A. Golubov, Y. V. Fominov, and Y. Tanaka, Unconventional Surface Impedance of a Normal-Metal Film Covering a Spin-Triplet Superconductor Due to Odd-Frequency Cooper Pairs, [Phys. Rev. Lett. **107**, 087001 \(2011\)](#).
- [13] S. Higashitani, H. Takeuchi, S. Matsuo, Y. Nagato, and K. Nagai, Magnetic Response of

- Odd-Frequency s -Wave Cooper Pairs in a Superfluid Proximity System, [Phys. Rev. Lett. **110**, 175301 \(2013\)](#).
- [14] S. Mironov, A. Mel'nikov, and A. Buzdin, Vanishing Meissner effect as a Hallmark of in-Plane Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Instability in Superconductor–Ferromagnet Layered Systems, [Phys. Rev. Lett. **109**, 237002 \(2012\)](#).
 - [15] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, [Nature **410**, 63 \(2001\)](#).
 - [16] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, The origin of the anomalous superconducting properties of MgB₂, [Nature **418**, 758 \(2002\)](#).
 - [17] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K, [J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 \(2008\)](#).
 - [18] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava, Superconductivity in Cu_xBi₂Se₃ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator, [Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 \(2010\)](#).
 - [19] L. Fu and E. Berg, Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to Cu_xBi₂Se₃, [Phys. Rev. Lett. **105**, 097001 \(2010\)](#).
 - [20] A. M. Black-Schaffer and A. V. Balatsky, Odd-frequency superconducting pairing in multi-band superconductors, [Phys. Rev. B **88**, 104514 \(2013\)](#).
 - [21] Y. Asano and A. Sasaki, Odd-frequency Cooper pairs in two-band superconductors and their magnetic response, [Phys. Rev. B **92**, 224508 \(2015\)](#).
 - [22] A. Sasaki, S. Ikegaya, T. Habe, A. A. Golubov, and Y. Asano, Josephson effect in two-band superconductors, [Phys. Rev. B **101**, 184501 \(2020\)](#).
 - [23] G. R. Stewart, Superconductivity in iron compounds, [Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 \(2011\)](#).
 - [24] P. M. C. Rourke, M. A. Tanatar, C. S. Turel, J. Berdeklis, C. Petrovic, and J. Y. T. Wei, Spectroscopic Evidence for Multiple Order Parameter Components in the Heavy Fermion Superconductor CeCoIn₅, [Phys. Rev. Lett. **94**, 107005 \(2005\)](#).
 - [25] G. Seyfarth, J. P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, Multiband Superconductivity in the Heavy Fermion Compound PrOs₄Sb₁₂, [Phys. Rev. Lett. **95**, 107004 \(2005\)](#).

- [26] V. Moshchalkov, M. Menghini, T. Nishio, Q. H. Chen, A. V. Silhanek, V. H. Dao, L. F. Chibotaru, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski, Type-1.5 Superconductivity, [Phys. Rev. Lett. **102**, 117001 \(2009\)](#).
- [27] Y. Tanaka and A. A. Golubov, Theory of the Proximity Effect in Junctions with Unconventional Superconductors, [Phys. Rev. Lett. **98**, 037003 \(2007\)](#).
- [28] Y. Tanaka, M. Sato, and N. Nagaosa, Symmetry and Topology in Superconductors –Odd-Frequency Pairing and Edge States–, [Journal of the Physical Society of Japan **81**, 011013 \(2012\)](#).
- [29] A. Balatsky and E. Abrahams, New class of singlet superconductors which break the time reversal and parity, [Phys. Rev. B **45**, 13125 \(1992\)](#).
- [30] M. Vojta and E. Dagotto, Indications of unconventional superconductivity in doped and undoped triangular antiferromagnets, [Phys. Rev. B **59**, R713 \(1999\)](#).
- [31] T. R. Kirkpatrick and D. Belitz, Disorder-induced triplet superconductivity, [Phys. Rev. Lett. **66**, 1533 \(1991\)](#).
- [32] D. Belitz and T. R. Kirkpatrick, Even-parity spin-triplet superconductivity in disordered electronic systems, [Phys. Rev. B **46**, 8393 \(1992\)](#).
- [33] P. Coleman, A. Georges, and A. M. Tsvelik, Reflections on the one-dimensional realization of odd-frequency pairing, [Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 345 \(1997\)](#).
- [34] P. Coleman, E. Miranda, and A. Tsvelik, Odd-frequency pairing in the Kondo lattice, [Phys. Rev. B **49**, 8955 \(1994\)](#).
- [35] D. Solenov, I. Martin, and D. Mozyrsky, Thermodynamical stability of odd-frequency superconducting state, [Phys. Rev. B **79**, 132502 \(2009\)](#).
- [36] H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake, On the Puzzle of Odd-Frequency Superconductivity, [Journal of the Physical Society of Japan **80**, 054702 \(2011\)](#).
- [37] S. Hoshino and Y. Kuramoto, Superconductivity of Composite Particles in a Two-Channel Kondo Lattice, [Phys. Rev. Lett. **112**, 167204 \(2014\)](#).
- [38] L. Komendová, A. V. Balatsky, and A. M. Black-Schaffer, Experimentally observable signatures of odd-frequency pairing in multiband superconductors, [Phys. Rev. B **92**, 094517 \(2015\)](#).
- [39] A. Aperis, P. Maldonado, and P. M. Oppeneer, Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB_2 , [Phys. Rev. B **92**, 054516 \(2015\)](#).

- [40] A. Di Bernardo, Z. Salman, X. L. Wang, M. Amado, M. Egilmez, M. G. Flokstra, A. Suter, S. L. Lee, J. H. Zhao, T. Prokscha, E. Morenzoni, M. G. Blamire, J. Linder, and J. W. A. Robinson, Intrinsic Paramagnetic Meissner Effect Due to s -Wave Odd-Frequency Superconductivity, [Phys. Rev. X **5**, 041021 \(2015\)](#).
- [41] A. Di Bernardo, S. Diesch, Y. Gu, J. Linder, G. Divitini, C. Ducati, E. Scheer, M. G. Blamire, and J. W. A. Robinson, Signature of magnetic-dependent gapless odd frequency states at superconductor/ferromagnet interfaces, [Nature Communications **6**, 8053 \(2015\)](#).
- [42] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, Long-Range Proximity Effects in Superconductor-Ferromagnet Structures, [Phys. Rev. Lett. **86**, 4096 \(2001\)](#).
- [43] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, Odd triplet superconductivity and related phenomena in superconductor-ferromagnet structures, [Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 \(2005\)](#).
- [44] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Anomalous charge transport in triplet superconductor junctions, [Phys. Rev. B **70**, 012507 \(2004\)](#).
- [45] Y. Asano, Y. Tanaka, A. A. Golubov, and S. Kashiwaya, Conductance Spectroscopy of Spin-Triplet Superconductors, [Phys. Rev. Lett. **99**, 067005 \(2007\)](#).
- [46] S.-I. Suzuki and Y. Asano, Paramagnetic instability of small topological superconductors, [Phys. Rev. B **89**, 184508 \(2014\)](#).
- [47] S.-I. Suzuki and Y. Asano, Effects of surface roughness on the paramagnetic response of small unconventional superconductors, [Phys. Rev. B **91**, 214510 \(2015\)](#).
- [48] S. Higashitani, Odd-frequency pairing effect on the superfluid density and the Pauli spin susceptibility in spatially nonuniform spin-singlet superconductors, [Phys. Rev. B **89**, 184505 \(2014\)](#).
- [49] B. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, [Phys. Lett. **1**, 251 \(1962\)](#).
- [50] K. K. Likharev, Superconducting weak links, [Rev. Mod. Phys. **51**, 101 \(1979\)](#).
- [51] A. A. Golubov, M. Y. Kupriyanov, and E. Il'ichev, The current-phase relation in Josephson junctions, [Rev. Mod. Phys. **76**, 411 \(2004\)](#).
- [52] V. Ambegaokar and A. Baratoff, Tunneling Between Superconductors, [Phys. Rev. Lett. **10**, 486 \(1963\)](#).
- [53] H. Hosono and K. Kuroki, Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism, [Phys. C **514**, 399 \(2015\)](#).

- [54] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, [Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 \(2008\)](#).
- [55] S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu, D. J. Scalapino, and S.-C. Zhang, Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides, [Phys. Rev. B **77**, 220503 \(2008\)](#).
- [56] H. Kontani and S. Onari, Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model, [Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 \(2010\)](#).
- [57] T. K. Ng and N. Nagaosa, Broken time-reversal symmetry in Josephson junction involving two-band superconductors, [Europhys. Lett. **87**, 17003 \(2009\)](#).
- [58] V. Stanev and Z. Tešanović, Three-band superconductivity and the order parameter that breaks time-reversal symmetry, [Phys. Rev. B **81**, 134522 \(2010\)](#).
- [59] I. B. Sperstad, J. Linder, and A. Sudbø, Quantum transport in ballistic $s_{\pm}$ -wave superconductors with interband coupling: Conductance spectra, crossed Andreev reflection, and Josephson current, [Phys. Rev. B **80**, 144507 \(2009\)](#).
- [60] Y. Yerin and A. N. Omelyanchouk, Proximity and Josephson effects in microstructures based on multiband superconductors (Review Article), [Low Temperature Physics **43**, 1013 \(2017\)](#).
- [61] A. Brinkman, A. A. Golubov, and M. Y. Kupriyanov, Proximity effect in normal metal–multiband superconductor hybrid structures, [Phys. Rev. B **69**, 214407 \(2004\)](#).
- [62] C. Nappi, F. Romeo, E. Sarnelli, and R. Citro, Quantum waveguide theory of the Josephson effect in multiband superconductors, [Phys. Rev. B **92**, 224503 \(2015\)](#).
- [63] Y. Asano and A. A. Golubov, Green’s-function theory of dirty two-band superconductivity, [Phys. Rev. B **97**, 214508 \(2018\)](#).
- [64] Y. Asano, A. Sasaki, and A. A. Golubov, Dirty two-band superconductivity with interband pairing order, [New J. Phys. **20**, 043020 \(2018\)](#).