

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1960



MÜNCHEN 1961

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Statistische Methode in der Theorie der Supraleitung

Von Bernhard Mühlshlegel

Vorgelegt von Herrn Fritz Bopp am 3. Juni 1960

Mit 2 Figuren

Inhalt

§ 1	Grundzüge der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer	123
§ 2	Fragestellung der vorliegenden Arbeit	127
§ 3	Peierls'scher Satz	128
§ 4	Quasi-Paulimatrizen, Spuren	130
§ 5	Freie Fermionen	134
§ 6	Zustandssumme der BCS-Hamiltonfunktion, Extremalverfahren	135
§ 7	Über die Güte der Variationslösung	141
§ 8	Der Fall abstoßender Kraft	147
§ 9	Freie Energie und Elementaranregungen	148
§ 10	Freie Energie bei Anwesenheit eines Magnetfeldes	151
§ 11	Der Strom	155
§ 12	Das Zweiflüssigkeitenmodell	156
	Literaturverzeichnis	161

§ 1. Grundzüge der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer

Zur Erklärung der Supraleitungserscheinungen in Metallen mit Hilfe der Quantentheorie sind zwei Hauptprobleme zu bewältigen. Das erste besteht in der Aufgabe, aus der Hamiltonfunktion des Gesamt-Ionen-Elektronensystems durch sinnvolle Approximationen einen Anteil herauszupräparieren, von dem

gehofft wird, daß er für die Supraleitung verantwortlich ist. Das zweite Problem schließt hieran an: Es sind Methoden zu entwickeln, die es gestatten, aus dem gewonnenen Modell-Hamiltonoperator, der ebenfalls noch ein System vieler wechselwirkender Teilchen beschreibt, die charakteristischen thermischen und elektrodynamischen Eigenschaften des Supraleiters abzuleiten.

Wir skizzieren in diesem Paragraphen kurz die wesentlichen Untersuchungen zum erstgenannten Problem; die vorliegende Arbeit wird sich anschließend nur mit dem zweiten beschäftigen.

Die Ableitung eines geeigneten Modells wurde besonders von Fröhlich [1] gefördert; er stellte einen Hamiltonoperator \mathbf{H}_F auf, der ein System miteinander wechselwirkender Bloch-Elektronen und Schallquanten beschreibt. Die Wechselwirkung ist linear in den Bosonen-Operatoren. Wird eine geeignete unitäre Transformation

$${}^T \mathbf{H}_F = \mathbf{S}^+ \mathbf{H}_F \mathbf{S}$$

ausgeführt, so kann eine Entkoppelung von Elektronen und Schallquanten erreicht werden.¹ Bei hinreichend kleiner Kopplungskonstante ergibt sich in zweiter Näherung eine vom Gitter vermittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Form:

$$(1.1) \quad \mathbf{H}_W = \frac{1}{\Omega} \sum_{\substack{k, k', q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{W_{k-k'} \cdot (\hbar \omega_{k-k'})^2}{[\varepsilon(k) - \varepsilon(k')]^2 - (\hbar \omega_{k-k'})^2} \mathbf{c}_{k\sigma}^+ \mathbf{c}_{k'\sigma} \mathbf{c}_{-k+q\sigma'}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\sigma'}$$

Ω : Normierungsvolumen; $\sigma, \sigma' = \pm 1$: Spinindices; k, k', q : Wellenvektoren;² $\hbar \omega_{k-k'}$: (renormierte) Schallquantenenergie; $W_{k-k'} \cdot (\hbar \omega_{k-k'})$: (renormiertes) Quadrat des Matrixelementes; ε : Bloch'sche Einzelektronenenergie; \mathbf{c}^+, \mathbf{c} : Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen.

¹ Wir verweisen auf die zusammenfassenden Artikel von Bardeen [2] und Kuper [3].

² Der Vektorcharakter dieser Größen versteht sich von selbst und wird im folgenden nicht besonders hervorgehoben; dasselbe gilt später für Vektorpotential und Strom.

Bardeen und Pines [4] haben die Coulomb-Abstoßung der Elektronen berücksichtigt, was auf Grund der Bohm-Pines-Theorie im Falle quasifreier Elektronen zu einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung

$$(1.2) \quad \frac{1}{\Omega} \sum_{|k-k'| > k_c} \frac{4^2 \pi e^2}{(k-k')^2} \sum_{q, \sigma, \sigma'} \mathbf{c}_{k\sigma}^+ \mathbf{c}_{k'\sigma} \mathbf{c}_{-k+q\sigma'}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\sigma'}$$

führt, die zu (1.1) hinzuzufügen ist.

Unterscheiden sich die Bloch-Energien um weniger als $\hbar\omega_{k-k'}$, d. h.: $|\varepsilon(k) - \varepsilon(k')| < \hbar\omega_{k-k'}$, so gibt (1.1) eine anziehende Kraft. Bardeen, Cooper und Schrieffer [5] haben die These aufgestellt, daß diese Anziehung – wenn sie die Coulomb-Abstoßung (1.2) und die in (1.1) übrigbleibende Abstoßung überwiegt – die physikalische Ursache des Supraleitungseffektes darstellt. Sie vereinfachten auf Grund dieser Annahme den Hamiltonoperator, indem sie eine mittlere Gitterschwingungsfrequenz ω einführten und schrieben:

$$(1.3) \quad \mathbf{H}' = \sum_{k, \sigma} \varepsilon(k) \mathbf{c}_{k\sigma}^+ \mathbf{c}_{k\sigma} - \frac{V_0}{2\Omega} \sum_{\substack{k, k', q \\ \sigma, \sigma'}} \mathbf{c}_{k\sigma}^+ \mathbf{c}_{k'\sigma} \mathbf{c}_{-k+q\sigma'}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\sigma'}$$

Summiert wird im Wechselwirkungsterm nur über die k, k' , für die

$$|\varepsilon(k) - \zeta| < \hbar\omega, \quad |\varepsilon(k') - \zeta| < \hbar\omega$$

ist; ζ : Fermienergie. Die positive und (wie $W_{k-k'}$ in (1.1)) von ω unabhängige Konstante V_0 charakterisiert die Wechselwirkungsstärke.

Nach (1.1) sollte man eigentlich die Summationsbeschränkung $|\varepsilon(k) - \varepsilon(k')| < \hbar\omega$ erwarten. Diese ist jedoch, wie Koppe [6] durch approximative Lösung einer nichtlinearen Integralgleichung zeigen konnte, praktisch mit der obengenannten Beschränkung identisch.

Ein weiterer Schritt, der in der grundlegenden Arbeit von Bardeen, Cooper und Schrieffer getan wird und der zugleich zum zweiten, eingangs erwähnten Hauptproblem überleitet, ist die Angabe eines vollständigen orthonormalen Systems von

Näherungs-Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (1.3). Für diese BCS-Funktionen ist charakteristisch, daß Elektronen von entgegengesetztem Impuls und Spin zu Paaren korreliert sind. Die BCS-Funktionen lassen sich auf einfache Weise durch unitäre Transformation einer geeigneten Basis aller Teilchenzahl-Eigenzustände darstellen, was unabhängig voneinander von Bogoljubov [7], [8], Valatin [9] und von Koppe und Mühlischlegel [10] festgestellt worden ist. In der letzten Arbeit wird auch gezeigt, daß man selbst für den allgemeinsten Paaransatz zwangsläufig zur Paarung entgegengesetzter Impulse und Spins kommt, wenn zum Grundzustand der Gesamtimpuls Null gehört.

Bildet man mit einer BCS-Funktion den Erwartungswert des Hamiltonoperators H' , und werden die irrelevanten Austausch-terme weggelassen, so geben nur die Teile der Wechselwirkung einen Beitrag, für die

$$q = 0, \quad \sigma' = -\sigma$$

ist. Dies führte Bardeen, Cooper und Schrieffer dazu, in (1.3) überhaupt alle Terme mit „laufenden Paaren“, d. h. $q \neq 0$ zu streichen und den sogenannten reduzierten Hamiltonoperator

$$(1.4) \quad H_{red} = \sum_k \varepsilon(k) \{n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow}\} - \frac{V_0}{\Omega} \sum_{\substack{|e(k) - \zeta| < \hbar\omega \\ |e(k') - \zeta| < \hbar\omega}} b_k^+ b_{k'}$$

mit $n_{k\uparrow} = c_{k\uparrow}^+ c_{k\uparrow}$; $b_k^+ = c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+$

zum Ausgangspunkt ihrer Rechnungen zu machen. Der Erfolg dieser Rechnungen war groß; Bardeen, Cooper und Schrieffer gelang eine Erklärung aller wesentlichen Eigenschaften der Supraleitung. Natürlich war es auch dieser Erfolg, der die harten Approximationen sinnvoll erscheinen ließ, die zur reduzierten Hamiltonfunktion führten. Es ist fraglich, ob man das Gitter in so weitem Maße eliminieren darf, um z. B. feinere Effekte, wie Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände usw. erklären zu können.

§ 2. Fragestellung der vorliegenden Arbeit

Bei allen physikalisch interessanten Problemen der Supraleitung haben wir es nicht mit einem isolierten quantenmechanischen System zu tun. Vielmehr ist das System in Kontakt mit einem Thermostaten (oder mehreren im Falle der Wärmeleitung). Daher scheint es angemessen zu sein, die Theorie von Anfang an auf der großen kanonischen Gesamtheit aufzubauen. Wenn wir den Gleichgewichtszustand betrachten, wird die Gesamtheit durch den statistischen Operator

$$W = e^{-\tau(H - \zeta N)}$$

(2.1) $\tau = \frac{1}{KT}$; $N =$ Operator der Gesamtteilchenzahl

gekennzeichnet. Diese Methode, von der wir glauben, daß sie ein neues Licht auf die BCS-Theorie wirft, soll hier einheitlich dargestellt werden, wobei der reduzierte Hamiltonoperator (1.4) als Modell zugrunde gelegt wird.¹

Aus der Tatsache, daß man den reduzierten Hamiltonoperator durch Operatoren ausdrücken kann, die sich wie Pauli'sche Spinmatrizen verhalten (§ 4), werden sich beträchtliche Vereinfachungen bei der Spuren-Berechnung ergeben. Hierbei tritt die Bedeutung der besonders von Bogoljubov [7] benutzten kanonischen Transformation auf neue Quasiteilchen völlig zurück. Es zeigt sich, daß man die kanonische Transformation überhaupt nur braucht, wenn man den Zusammenhang der bei der Thermodynamik auftretenden Elementaranregungen mit den ursprünglichen Anzahloperatoren kennenlernen will. Dagegen wird die Bedeutung des Peierls'schen Satzes (§ 3) herausgestellt; auf ihn stützt sich das Extremalverfahren, außerdem läßt sich mit ihm eine exakt gültige Aussage über die Freie Energie für den (allerdings nicht sehr interessanten) Fall machen,

¹ Wir werden aber in § 6 auch den Einfluß der „laufenden“ Paare untersuchen.

daß die Wechselwirkung in der reduzierten Hamiltonfunktion abstoßend ist.

Ebenso wie in der Thermodynamik bewährt sich das statistische Verfahren bei der Elektrodynamik des Supraleiters; die statistische Störungsrechnung kann hier in einer sehr einfachen Weise durchgeführt werden, wie in § 10 gezeigt wird. Daß man bei der Berechnung des Stromes aus der Variationsableitung der Freien Energie nach dem Vektorpotential auch bei unserem Verfahren auf die bekannte Schwierigkeit der Nicht-Eichinvarianz stößt, ist nicht verwunderlich, da der Modell-Hamiltonoperator H_{red} selbst nicht eichinvariant ist [11].

In § 12 schließlich zeigen wir, daß eine Kombination von Extremalverfahren und Störungsrechnung am statistischen Operator auf die Grundgleichungen des Zweiflüssigkeitenmodells führt.

§ 3. Peierls'scher Satz

Eine nach unten konvexe Funktion $f(x)$ erfüllt die Ungleichung:

$$(3.1) \quad \sum_i w_i f(x_i) \geq f\left(\sum_i w_i x_i\right); \quad w_i \geq 0, \quad \sum_i w_i = 1.$$

Diese Beziehung bedeutet geometrisch, daß ein Sehnenzug immer oberhalb des abgeschnittenen Kurvenstückes liegt. Wir betrachten einen hermiteschen Operator A mit den Eigenfunktionen φ_i und den Eigenwerten α_i . Wenn ψ_i eine Basis darstellt, die aus den φ_i durch Drehung hervorgeht, gilt

$$(3.2) \quad \begin{aligned} (\psi_i, A\psi_i) &= \sum_k |(\psi_i, \varphi_k)|^2 \alpha_k \\ |(\psi_i, \varphi_k)|^2 &\geq 0, \quad \sum_i |(\psi_i, \varphi_k)|^2 = 1, \quad \sum_k |(\psi_i, \varphi_k)|^2 = 1. \end{aligned}$$

Mit (3.1) folgt hieraus

$$(3.3) \quad \text{Spur } f(A) \geq \sum_i f((\psi_i, A\psi_i)),$$

vorausgesetzt, die Spur existiert. Man erhält also eine untere Grenze für die Spur, wenn die Eigenwerte α_i durch die Erwartungswerte $(\psi_i, \mathbf{A} \psi_i)$ ersetzt werden.

Die Ungleichung (3.3) bezeichnen wir als Peierls'schen Satz.¹ Aus ihm lassen sich einige wichtige Folgerungen ziehen. Mit $f = f(\mathbf{H}) = e^{-\tau \mathbf{H}}$ ergibt (3.3) eine untere Grenze für die Zustandssumme, bzw. eine obere Grenze für die Freie Energie:

$$(3.4) \quad \begin{aligned} F &= -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}} \leq F_{\{\psi\}} \\ F_{\{\psi\}} &= -\frac{1}{\tau} \log \sum_i e^{-\tau(\psi_i, \mathbf{H} \psi_i)}. \end{aligned}$$

Baut man in die Vergleichsbasis ψ_i Parameter ein und variiert nach diesen, so entspricht (3.4) genau dem Ritz'schen Verfahren beim Grundzustand des isolierten Systems.

Man kann weiter den Hamiltonoperator irgendwie aufteilen: $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$. Dann gilt, wenn E der Grundzustand von \mathbf{H} , $E_0^{(0)}$ der von \mathbf{H}_0 und $\varphi_i^{(0)}$ die zu \mathbf{H}_0 gehörende Eigenfunktionen sind:

$$E \leq E_0^{(0)} + (\varphi_0^{(0)}, \mathbf{H}_1 \varphi_0^{(0)}) / (\varphi_0^{(0)}, \varphi_0^{(0)}).$$

Es ist hiernach zu erwarten, daß die entsprechende Ungleichung für die Freie Energie die Form

$$(3.5) \quad F \leq F_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0$$

haben wird, wobei

$$\langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 = \text{Spur } \mathbf{H}_1 e^{-\tau \mathbf{H}_0} / \text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}.$$

Der Beweis geht wieder über den Peierls'schen Satz:

$$(3.6) \quad \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)} \geq \sum_i e^{-\tau(E_i^{(0)} + (\varphi_i^{(0)}, \mathbf{H}_1 \varphi_i^{(0)}))} \geq e^{-\tau \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0} \text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}.$$

¹ Für Matrizenfunktionen dürfte er in der Mathematik schon längst bekannt sein. Implizit steht die Beziehung bereits bei J. v. Neumann [12] im Kapitel über Reversibilität. Peierls [13] formulierte sie später in der Form (3.4). Obiger kurzer Beweis findet sich in einer früheren Arbeit [10] und bei Schultz [14].

Um die zweite Ungleichung zu erhalten, wird noch einmal die Konvexitätsbeziehung (3.1) mit $w_i = e^{-\tau E_i^{(0)}} / \text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}$ benutzt. Außerdem geht an dieser Stelle die Funktionaleigenschaft der e -Funktion wesentlich ein.

Mit geeigneter Aufteilung von \mathbf{H} und Einbau von Variationsparametern kann (3.5) wiederum als Variationsprinzip verwendet werden.¹ Ist $-\mathbf{H}_1$ ein positiver Operator, so vereinfacht sich (3.5) zu

$$(3.6) \quad F \leq F_0.$$

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch die Entropievergrößerung beim v. Neumann'schen Meßprozeß [12] eine unmittelbare Folge des Peierls'schen Satzes ist. Ein System sei im Zustand $\mathbf{W} = \sum w_i \mathbf{P}_{\varphi_i}$ ($w_i \geq 0$, $\sum w_i = 1$, \mathbf{P}_{φ_i} : Projektionsoperator auf den Vektor φ_i) und gelange durch Messung in den Zustand $\mathbf{W}' = \sum (\psi_i, \mathbf{W} \psi_i) \mathbf{P}_{\psi_i}$. Da $x \cdot \log x$ nach unten konvex ist, ergibt der Peierls'sche Satz

$$(3.7) \quad \begin{aligned} -\text{Spur } \mathbf{W} \log \mathbf{W} &\leq -\sum (\psi_i, \mathbf{W} \psi_i) \cdot \log (\psi_i, \mathbf{W} \psi_i) = \\ &= -\text{Spur } \mathbf{W}' \log \mathbf{W}'. \end{aligned}$$

§ 4. Quasi-Paulimatrizen, Spuren

In der BCS-Theorie spielen Paare von Fermionenoperatoren c_k eine große Rolle, und wir wollen in diesem Paragraphen diejenigen Eigenschaften der Paaroperatoren zusammenstellen, die später gebraucht werden.² Wir wählen gleich die wichtige Paarung entgegengesetzten Impulses und Spins; die Formeln gelten allerdings genauso für jede andere Paarung verschiedener Einzeloperatoren, wovon in § 12 noch Gebrauch gemacht wird.

¹ Dieses Variationsprinzip dürfte zuerst von Bogoljubow [15] angegeben worden sein.

² Paaroperatoren wurden an anderer Stelle [10] ausführlich diskutiert; es sei erwähnt, daß Operatoren dieser Art zu gleicher Zeit auch von Anderson [16] eingeführt wurden.

Wir setzen zur Abkürzung

$$(4.1) \quad \mathbf{u}_k = \mathbf{c}_{k\uparrow}, \quad \mathbf{v}_k = \mathbf{c}_{-k\downarrow}$$

und bilden

$$(4.2) \quad \begin{aligned} \mathbf{b}_k^+ &= \mathbf{u}_k^+ \mathbf{v}_k^+, & \mathbf{b}_k &= \mathbf{v}_k \mathbf{u}_k \\ \mathbf{p}_k^+ &= \mathbf{u}_k^+ \mathbf{v}_k, & \mathbf{p}_k &= \mathbf{v}_k^+ \mathbf{u}_k \\ \mathbf{n}_{k\uparrow} &= \mathbf{u}_k^+ \mathbf{u}_k, & \mathbf{n}_{-k\downarrow} &= \mathbf{v}_k^+ \mathbf{v}_k. \end{aligned}$$

Nehmen wir noch die Eins und

$$\mathbf{u}_k^+ \mathbf{v}_k^+ \mathbf{u}_k \mathbf{v}_k = -\mathbf{n}_{k\uparrow} \mathbf{n}_{-k\downarrow} = -\mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_k$$

hinzu, so sind diese acht Operatoren ein unabhängiges und vollständiges System in dem Sinne, als jeder Operator, der die \mathbf{u}_k , \mathbf{u}_k^+ , \mathbf{v}_k und \mathbf{v}_k^+ in gerader Ordnung enthält, eine Linearkombination der acht genannten Operatoren sein muß. Wir bilden jetzt die hermiteschen Ausdrücke

$$(4.3a) \quad \begin{aligned} \mathbf{s}_1(k) &= \mathbf{b}_k^+ + \mathbf{b}_k \\ \mathbf{s}_2(k) &= i(\mathbf{b}_k^+ - \mathbf{b}_k) \\ \mathbf{s}_3(k) &= \mathbf{b}_k \mathbf{b}_k^+ - \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_k = 1 - \mathbf{n}_{k\uparrow} - \mathbf{n}_{-k\downarrow} \\ \mathbf{I}_s(k) &= \mathbf{b}_k \mathbf{b}_k^+ + \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_k \end{aligned}$$

$$(4.3b) \quad \begin{aligned} \mathbf{t}_1(k) &= \mathbf{p}_k^+ + \mathbf{p}_k \\ \mathbf{t}_2(k) &= i(\mathbf{p}_k^+ - \mathbf{p}_k) \\ \mathbf{t}_3(k) &= \mathbf{p}_k \mathbf{p}_k^+ - \mathbf{p}_k^+ \mathbf{p}_k = \mathbf{n}_{-k\downarrow} - \mathbf{n}_{k\uparrow} \\ \mathbf{I}_t(k) &= \mathbf{p}_k \mathbf{p}_k^+ + \mathbf{p}_k^+ \mathbf{p}_k \end{aligned}$$

Diese Operatoren haben die gleichen Vertauschungsrelationen wie Pauli-Matrizen, wobei I die Rolle der Einheit spielt (die allerdings nicht mit dem Einheitsoperator verwechselt werden darf), d. h.:

$$(4.4) \quad \mathbf{s}_i \mathbf{s}_k = i \mathbf{s}_l \quad (i, k, l \text{ zykl.}); \quad \mathbf{s}_i^2 = \mathbf{I}_s; \quad \mathbf{s}_i \mathbf{I}_s = \mathbf{I}_s \mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i; \quad \mathbf{I}_s^2 = \mathbf{I}_s.$$

Dasselbe gilt für die \mathbf{t}_i , \mathbf{I}_t . Ferner ist

$$(4.5) \quad \mathbf{I}_s + \mathbf{I}_t = 1; \quad \mathbf{I}_s \cdot \mathbf{I}_t = 0.$$

Aus diesem Grunde verschwinden alle Produkte aus s -Größen und t -Größen. Weiter folgt aus den Vertauschungsregeln der ursprünglichen Fermioperatoren, daß alle Paaroperatoren zu verschiedenem k miteinander kommutieren.

Zu jedem k gibt es einen vierdimensionalen Quasispinraum, in dem die Paaroperatoren wirken. Der allgemeine hermitesche Operator lautet:

$$X = \alpha_0 I_s + \beta_0 I_t + \vec{\alpha} \cdot \vec{s} + \vec{\beta} \cdot \vec{t},$$

wobei die acht Koeffizienten reell sind.

Die s_i bzw. t_i haben die Eigenwerte $-1, 0, 0, +1$; I_s bzw. I_t : $+1, 0, 0, +1$. Die physikalische Bedeutung der einzelnen Operatoren ist klar. I_s projiziert auf die beiden Zustände, bei denen $k \uparrow$ und $-k \downarrow$ beide besetzt oder leer sind, I_t projiziert auf die beiden Einzelbesetzungen. Legen wir die Quantisierungsachse in die 3-Richtung, so bedeutet der Eigenwert $+1$ (-1) von s_3 : Beide Zustände sind leer (besetzt), der Eigenwert von t_3 ist dabei Null. Der Eigenwert $+1$ (-1) von t_3 bedeutet: $-k \downarrow$ ($k \uparrow$) besetzt, dabei hat s_3 den Eigenwert Null. Die Operatoren $\frac{1}{2} (s_1 \pm i s_2)$ und $\frac{1}{2} (t_1 \pm i t_2)$ bewirken Zustandswechsel. Wegen (4.5) können s -Größen und t -Größen niemals durch eine allgemeine Transformation e^{iX} gemischt werden. Will man hier trotzdem einen Zustand wechseln, so hat man die Einzeloperatoren u, \dots zu benutzen.

Aus den obengenannten Eigenschaften ergibt sich unmittelbar

$$(4.6) \quad e^{\alpha \vec{n} \cdot \vec{s}} = I_t + I_s \cos \alpha + \vec{n} \cdot \vec{s} \sin \alpha$$

(α : beliebige Zahl; \vec{n} : Einheitsvektor).

In der Statistik geht es – wie wir sehen werden – darum, die Spur von $e^{\sum \alpha_k \vec{n}_k \cdot \vec{s}_k}$ zu berechnen. Dies ist exakt möglich, weil die Paaroperationen zu verschiedenem k vertauschbar sind und daher die Spur faktorisiert wird:

$$(4.7) \quad \text{Spur } e^{\sum \alpha_k \vec{n}_k \cdot \vec{s}_k} = \prod_k \text{spur } e^{\alpha_k \vec{n}_k \cdot \vec{s}_k}.$$

Die kleinen Spuren beziehen sich auf den zum jeweiligen k gehörenden vierdimensionalen Quasi-Spinraum. Mittels (4.6) findet man

$$(4.8a) \quad \text{spur } e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} = 2(1 + \mathfrak{Cof} \alpha)$$

$$(4.8b) \quad \text{spur } \mathbf{I}_s e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} = 2 \mathfrak{Cof} \alpha$$

$$(4.8c) \quad \text{spur } \vec{n}' \cdot \vec{s} e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} = 2 \vec{n}' \cdot \vec{n} \mathfrak{Sin} \alpha$$

$$(4.8d) \quad \text{spur } \mathbf{I}_t e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} = 2$$

$$(4.8e) \quad \text{spur } \mathbf{t}_i e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} = 0.$$

Gleiches gilt bei Vertauschung der s mit den t .

Während man in der Thermodynamik bereits mit diesen Spuren auskommt, wird sich zeigen, daß für die Elektrodynamik noch folgende, unschwer auszurechnende Spuren benötigt werden:

$$(4.9a) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u}^+ e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u} = \mathfrak{Cof} \alpha + \mathfrak{Cof} \beta + n_3(\mathfrak{Sin} \alpha - \mathfrak{Sin} \beta).$$

Vertauschen von α und β gibt

$$(4.9b) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u} e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u}^+ = \mathfrak{Cof} \alpha + \mathfrak{Cof} \beta - n_3(\mathfrak{Sin} \alpha - \mathfrak{Sin} \beta)$$

(4.9a) und (4.9b) gelten ebenso für $u^+ \rightarrow v^+$, $u \rightarrow v$.

$$(4.9c) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u}^+ e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{v}^+ = -(n_1 - i n_2)(\mathfrak{Sin} \alpha - \mathfrak{Sin} \beta).$$

Vertauschen von α und β gibt

$$(4.9d) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{v}^+ e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u}^+ = (n_1 - i n_2)(\mathfrak{Sin} v - \mathfrak{Sin} \beta).$$

Wegen $\text{Spur } \mathbf{A}^+ = (\text{Spur } \mathbf{A})^*$ folgt aus (4.9c) und (4.9d):

$$(4.9e) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{v} e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u} = -(n_1 + i n_2)(\mathfrak{Sin} \alpha - \mathfrak{Sin} \beta)$$

$$(4.9f) \quad \text{spur } e^{\vec{\beta} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{u} e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{n} \cdot \vec{s}} \mathbf{v} = (n_1 + i n_2)(\mathfrak{Sin} \alpha - \mathfrak{Sin} \beta).$$

n_1, n_2, n_3 sind die Komponenten des Einheitsvektors \vec{n} . Alle anderen Kombinationsmöglichkeiten von u und v der Form (4.9) geben verschwindende Spuren. Ebenso ist

$$(4.10) \quad \text{spur } \mathbf{u} e^{\alpha \vec{n} \cdot \vec{s}} = 0; \quad \mathbf{u} \rightarrow \mathbf{u}^+, \mathbf{v}, \mathbf{v}^+.$$

§ 5. Freie Fermionen

Bevor wir zur Supraleitung übergehen, betrachten wir ein System freier Teilchen, z. B. Blochelektronen mit der Energie $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k})$.

Hamilton- und Teilchenzahloperator sind

$$(5.1) \quad \begin{aligned} \mathbf{H}^{(0)} &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) \{n_{\vec{k}\uparrow} + n_{\vec{k}\downarrow}\} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) \{1 - s_3(\vec{k})\} \\ N &= \sum_{\vec{k}} \{1 - s_3(\vec{k})\}. \end{aligned}$$

Die Freie Energie, bzw. das sogenannte große oder thermodynamische Potential lautet

$$(5.2) \quad \begin{aligned} F^{(0)} &= -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}^{(0)} - \zeta N)} \\ &= -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau \sum_{\vec{k}} \varepsilon(1 - s_3)} \\ &= -\frac{1}{\tau} \sum_{\vec{k}} \log e^{-\tau \varepsilon} \text{spur } e^{\tau \varepsilon s_3}. \end{aligned}$$

Hierbei wurde (4.7) benutzt; die Energie $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon(\vec{k}) - \zeta$ wird relativ zur Fermigrenze gemessen.

Nach (4.8a) folgt

$$\text{spur } e^{\tau \varepsilon s_3} = 2(1 + \text{Cof } \tau \varepsilon) = e^{\tau \varepsilon} (1 + e^{-\tau \varepsilon})^2.$$

Wird dies in (5.2) eingesetzt, so ergibt sich der bekannte Ausdruck für die Freie Energie

$$(5.3) \quad F^{(0)} = -\frac{2}{\tau} \sum_{\vec{k}} \log (1 + e^{-\tau \varepsilon}).$$

Mit (4.8a), (4.8c) und (4.7) bekommen wir für den Erwartungswert von $s_3(\mathbf{k})$:

$$(5.4) \quad \langle s_3 \rangle = \frac{\text{spur } s_3 e^{\tau \varepsilon s_3}}{\text{spur } e^{\tau \varepsilon s_3}} = \frac{\Im \ln \tau \varepsilon}{1 + \Im 0 | \tau \varepsilon} = 1 - 2 f^{(0)}$$

wobei

$$(5.5) \quad f^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\tau \varepsilon \mathbf{k}} + 1}.$$

Weil nach (4.8e) der Erwartungswert von $t_3(\mathbf{k})$ verschwindet, haben wir damit die Fermiverteilung

$$\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f^{(0)}(\mathbf{k})$$

gewonnen. Die Grenzenergie ζ bestimmt sich aus

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial F^{(0)}}{\partial \zeta} = 2 \sum_{\mathbf{k}} f^{(0)}(\mathbf{k}).$$

Auf ebenso einfache Weise ergibt sich der Paramagnetismus. Man hat dann vom statistischen Operator

$$e^{-\tau \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon (1 - s_3) + \mu_0 H t_3]}$$

auszugehen, wo H , μ_0 Magnetfeld und magnetisches Moment bedeuten.

Wir sehen, daß sich die thermodynamischen Größen des freien Fermigas mit Hilfe der Spurformeln sehr bequem ausrechnen lassen. Natürlich wird dabei genau dasselbe gemacht wie bei der üblichen Ableitung. Die besondere Bedeutung der s -Operatoren wird sich erst im folgenden zeigen, wo neben s_3 auch s_1 auftritt.

§ 6. Zustandssumme der BCS-Hamiltonfunktion, Extremalverfahren

Für die reduzierte Hamiltonfunktion (1.4) ergibt sich mit $\varepsilon_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) - \zeta$

$$(6.1) \quad H_{red} - \zeta N = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (1 - s_3) - \frac{V_0}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'}$$

Im Wechselwirkungsteil ist nur über $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar \omega$, $|\varepsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar \omega$ zu summieren. An diesem Teil der Hamiltonfunktion, der qua-

dratisch in s -Operatoren zu verschiedenem k ist, nehmen wir jetzt eine Verschiebung vor, die durch eine zunächst noch willkürliche reelle Funktion $d(k)$ charakterisiert sei:

$$(6.2) \quad \mathbf{b}_k^+ \rightarrow \mathbf{b}_k^+ - d(k); \quad \mathbf{b}_{k'} \rightarrow \mathbf{b}_{k'} - d(k').$$

Der Ausdruck (6.1) ist dann wegen $\mathbf{s}_1 = \mathbf{b}^+ + \mathbf{b}$ identisch mit

$$(6.3a) \quad \mathbf{H}_{red} - \zeta \mathbf{N} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$$

$$(6.3b) \quad \mathbf{H}_0 = \frac{\Omega}{V_0} \varepsilon_0^2 - \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} \left[\left(\varepsilon_0 - \frac{V_0}{\Omega} d(k) \right) \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3 + \frac{V_0}{\Omega} d(k)^2 \right] + \\ + \sum_{|\varepsilon| > \hbar \omega} \varepsilon (1 - \mathbf{s}_3)$$

$$(6.3c) \quad \mathbf{H}_1 = - \frac{V_0}{\Omega} \sum_{k \neq k'} (\mathbf{b}_k^+ - d(k)) (\mathbf{b}_{k'} - d(k')).$$

Hierbei wurde als Abkürzung die vom Normierungsvolumen unabhängige Energie

$$(6.4) \quad \varepsilon_0 = \frac{V_0}{\Omega} \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} d(k)$$

eingeführt.

Durch Hinzufügen und Abziehen geeigneter Terme sowie mit der Aufteilung in \mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 wird zweierlei erreicht: 1. Die Hamiltonfunktion \mathbf{H}_0 ist linear in den s -Operatoren, so daß die zugehörige Zustandssumme mit Hilfe der Spurformeln aus § 4 exakt angegeben werden kann; 2. Das Problem enthält Variationsparameter in Gestalt der Verschiebungsfunktion $d(k)$, und dies ermöglicht die Anwendung des Variationsprinzips aus § 3.

Wenn wir in \mathbf{H}_0 nur die Terme mitnehmen, die proportional zum Normierungsvolumen Ω sind, wird aus (6.3b)

$$(6.5) \quad \mathbf{H}_0 = \frac{\Omega}{V_0} \varepsilon_0^2 - \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} (\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3) + \sum_{|\varepsilon| > \hbar \omega} \varepsilon (1 - \mathbf{s}_3).$$

Nach (4.8a) ist

$$\text{spur } e^{\tau(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} = 2(1 + \mathfrak{C} \mathfrak{O} \int \tau E) = e^{\tau E} (1 + e^{-\tau E})^2,$$

wobei

$$(6.6) \quad E = \sqrt{\varepsilon_0^2 + \varepsilon^2}$$

gesetzt wurde. Damit erhält man für die zu H_0 gehörende Freie Energie

$$(6.7) \quad \begin{aligned} F_0 &= -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau H_0} = \\ &= \frac{\Omega}{V_0} \varepsilon_0^2 - \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} E - \frac{2}{\tau} \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} \log(1 + e^{-\tau E}) - \frac{2}{\tau} \sum_{|\varepsilon| > \hbar \omega} \log(1 + e^{-\tau \varepsilon}). \end{aligned}$$

Die Ableitung nach ε_0 ist

$$(6.8) \quad \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_0} = \varepsilon_0 \left\{ \frac{2\Omega}{V_0} - \sum_{|\varepsilon| < \hbar \omega} \frac{1}{E} (1 - 2f) \right\}$$

mit

$$(6.9) \quad f = \frac{1}{e^{\tau E} + 1}.$$

Die Berechnung des Erwartungswertes

$$\langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 = \text{Spur } H_1 e^{-\tau H_0} / \text{Spur } e^{-\tau H_0}$$

gestaltet sich ebenso einfach. Nach (4.8) und (6.5) wird für $|\varepsilon| < \hbar \omega$

$$(6.10) \quad \begin{aligned} \langle \mathbf{b}^+ \rangle_0 &= \langle \mathbf{b} \rangle_0 = \frac{1}{2} \langle \mathbf{s}_1 \rangle_0 = \frac{1}{2} \text{spur } \mathbf{s}_1 e^{\tau(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} / \text{spur } e^{\tau(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{E} \frac{\text{Spur } \tau E}{1 + \text{Coj } \tau E} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{E} (1 - 2f). \end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung von Termen, die unabhängig von Ω sind, bekommen wir mit (6.3 c), (6.4) und (6.8)

$$(6.11) \quad \begin{aligned} \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 &= -\frac{V_0}{\Omega} \sum_{k \neq k'} (\langle \mathbf{b}_k^+ \rangle_0 - d(k)) (\langle \mathbf{b}_{k'} \rangle_0 - d(k')) \\ &= -\frac{V_0}{\Omega} \left(\sum \langle \mathbf{b}_k \rangle_0 - \frac{\Omega}{V_0} \varepsilon_0 \right)^2 = -\frac{V_0}{4\Omega} \left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_0} \right)^2. \end{aligned}$$

Das Variationsprinzip (3.5) ergibt also für die Freie Energie:

$$(6.12) \quad F \leq F_0 - \frac{V_0}{4\Omega} \left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_0} \right)^2.$$

Es ist zu beachten, daß lediglich die Energie ε_0 als Variationsparameter auftritt, obwohl ursprünglich eine ganze Reihe von Parametern, nämlich die $d(k)$ eingeführt wurden. Der Grund hierfür ist, daß wir in (6.3) nur die zu Ω proportionalen Terme mitnehmen, was völlig gerechtfertigt ist, weil die thermodynamischen Größen bei $\Omega \rightarrow \infty$ stets auf die Raumeinheit bezogen werden. Im übrigen wird eine bestimmte Wahl von $d(k)$ für die Streuung der Energie von Bedeutung sein (§ 7).

Der beste Wert von ε_0 bestimmt sich nach (6.12) aus der Gleichung

$$\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_0} \left(1 - \frac{V_0}{2\Omega} \frac{\partial^2 F_0}{\partial \varepsilon_0^2} \right) = 0.$$

Nun ist der zweite Faktor bei $V_0 > 0$ immer positiv, denn er hat die Gestalt

$$1 - \frac{V_0}{2\Omega} \frac{\partial^2 F_0}{\partial \varepsilon_0^2} = \frac{V_0}{2\Omega} \sum_{|\varepsilon| < \hbar\omega} \frac{1}{E^3} \{ \varepsilon^2 (1 - 2f) + 2\tau E \varepsilon_0^2 f(1 - f) \}.$$

Wir haben also $\partial F_0 / \partial \varepsilon_0 = 0$ zu fordern. Dies bedeutet nebenbei bemerkt, daß wir ebensogut und ohne etwas zu verschenken, statt mit (6.12) auch mit der Ungleichung (3.6): $F \leq F_0$ arbeiten können. $\partial F_0 / \partial \varepsilon_0$ verschwindet nach (6.8) für $\varepsilon_0 = 0$. Hierzu gehört $F_0 = F^{(0)}$, die Freie Energie des freien Fermigas. (6.8) besitzt aber für $V_0 > 0$ und für Temperaturen unterhalb eines kritischen Wertes T_c , der mit der Sprungtemperatur identifiziert wird, noch eine weitere reelle Nullstelle, die sich als Lösung von

$$(6.13) \quad \frac{2\Omega}{V_0} = \sum_{|\varepsilon| < \hbar\omega} \frac{1}{E} (1 - 2f)$$

ergibt. Wir bezeichnen diese Lösung mit $\varepsilon_0(T)$ oder kurz ε_T . Setzt man sie in (6.7) ein, so resultiert ein Wert F_0 , welcher tiefer liegt als die Freie Energie des freien Fermigas (vgl. Fig. 1).

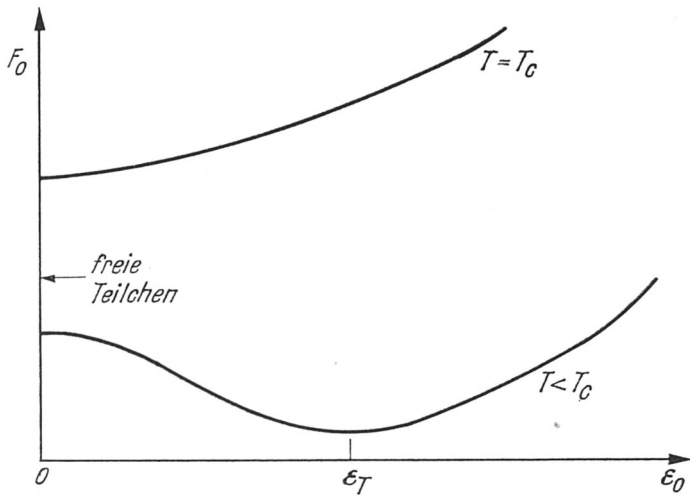


Fig. 1: Abhängigkeit der oberen Schranke der Freien Energie vom Variationsparameter (schematisch)

Diese Variationslösung ist die Freie Energie des supraleitenden Zustandes. Wir kommen auf sie, sowie auf die physikalische Bedeutung des Energieparameters ϵ_T in § 9 zurück. Hier sei lediglich erwähnt, daß man F_0 nicht noch weiter dadurch herunterdrücken kann, daß z. B. die Funktion $d(k)$ komplex angesetzt wird.

Das hier dargestellte Verfahren ist nicht auf die Potentialtopfnäherung an der Fermigrenze

$$(6.14) \quad V(k, k') = \begin{cases} V_0; & |\epsilon_k| < \hbar\omega, \quad |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega \\ 0; & \text{sonst} \end{cases}$$

beschränkt. Benutzt man in (6.1) anstelle von (6.14) eine allgemeinere Wechselwirkung $V(k, k') = V(k', k)$, so kann die Verschiebung $d(k)$ natürlich genauso wie vorher vorgenommen werden, nur wird der Parameter ϵ_0 k -abhängig.:

$$(6.15) \quad \epsilon_0(k) = \frac{1}{\Omega} \sum_{k'} V(k, k') d(k'),$$

und aus $\partial F_0 / \partial d(k) = 0$ folgt als Verallgemeinerung von (6.8) die Bestimmungsgleichung

$$(6.16) \quad \varepsilon_0(k) - \frac{1}{2\Omega} \sum_{k \neq k'} V(k, k') \frac{\varepsilon_0(k')}{E'} (1 - 2f') = 0.$$

Auf dieselbe Gleichung führt auch die Methode von Bogoljubov, Zubarev und Tserkovnikov [17], [8], die wir in § 7 näher betrachteten. Dort wird weiter gezeigt, daß, wenn (6.16) neben $\varepsilon_0 = 0$ noch eine weitere Lösung $\varepsilon_0 \neq 0$ besitzt, diese stets zu einer tieferen Freien Energie führt.

Schließlich untersuchen wir noch den Einfluß des bisher vernachlässigten Wechselwirkungsanteils mit „laufenden“ Paaren. Unter Weglassung von Austauschgliedern und der mittleren Wechselwirkung lautet die nichtreduzierte Hamiltonfunktion

$$(6.17) \quad \mathbf{H} - \zeta \mathbf{N} = \sum_k \varepsilon (1 - s_3) - \frac{1}{\Omega} \sum_{\substack{k \neq k' \\ q}} V(k, k') \mathbf{c}_{k\uparrow}^+ \mathbf{c}_{-k+q\downarrow}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\downarrow} \mathbf{c}_{k'\uparrow}.$$

Die Reduktion, die jetzt aber nicht gemacht werden soll, besteht darin, daß in (6.17) nur der Anteil mit $q = 0$ mitgenommen wird. Wir haben

$$(6.18) \quad \mathbf{H} - \zeta \mathbf{N} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2$$

mit

$$(6.19) \quad \mathbf{H}_2 = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\substack{k \neq k' \\ q \neq 0}} V(k, k') \mathbf{c}_{k\uparrow}^+ \mathbf{c}_{-k+q\downarrow}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\downarrow} \mathbf{c}_{k'\uparrow}.$$

\mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 sind durch (6.6) gegeben, wobei statt des Topfes die allgemeinere Potentialfunktion zu benutzen ist. Die dem Extremalverfahren zugrunde liegende Ungleichung lautet nun

$$(6.20) \quad F \leq F_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 + \langle \mathbf{H}_2 \rangle_0.$$

Der Erwartungswert $\langle \mathbf{H}_2 \rangle_0$ verschwindet jedoch, da in (6.19) gerade die Glieder mit $q = 0$ ausgeschlossen sind und die Formel (4.10) angewendet werden kann. Wir sehen hieran, daß das

Variationsverfahren, welches auf einer geeigneten Verschiebung (6.2) beruht, automatisch auf Terme mit resultierendem Paarimpuls $q = 0$ reduziert. Für den Grundzustand des isolierten Systems wurde dies schon in der oben zitierten Arbeit [10] festgestellt; nach Kvasnikov [18] ergibt sich dasselbe, wenn mit kanonischen Transformationen gearbeitet wird.

§ 7. Über die Güte der Variationslösung

Nachdem das Variationsverfahren auf einfache Weise einen oberen Näherungswert F_0 für die exakte Freie Energie F geliefert hat, ist die Frage sehr interessant, wie gut diese Näherung ist. Eine im mathematischen Sinne genaue Antwort läßt sich hierauf schwer geben, handelt es sich doch um eine Aussage über ein wechselwirkendes Vielteilchensystem. Man wird zuerst daran denken, nach einer unteren Schranke für F zu suchen. Eine solche läßt sich zwar aus (3.5) durch Umbenennung der Operatoren sofort gewinnen:

$$(7.1) \quad F \geq F_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle$$

jedoch nutzt diese Beziehung für anziehende Kraft wenig, da der Mittelwert von \mathbf{H}_1 bezüglich $e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)}$ genommen werden muß.

Wir wollen uns hier mit einer Aussage begnügen, die zwar vom mathematischen Standpunkt aus bescheiden ist, die aber physikalisch ein „Gefühl“ dafür gibt, daß die Variationslösung den exakten Wert außerordentlich gut approximiert. Zu diesem Zweck berechnen wir wie beim isolierten System die Streuung der Energie $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ im Zustand $e^{-\tau\mathbf{H}_0}$:

$$(7.2) \quad \langle \mathbf{H}^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H} \rangle_0^2 = \\ = \langle \mathbf{H}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0^2 + 2 \{ \langle \mathbf{H}_0 \mathbf{H}_1 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0 \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 \} + \langle \mathbf{H}_1^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0^2.$$

Man kann diesen Ausdruck auf Erwartungswerte der in § 4 eingeführten Operatoren $\mathbf{I}_s(k)$ und $\mathbf{I}_t(k)$ zurückführen. Mit (4.8), (6.5) folgt

$$(7.3) \quad \langle \mathbf{I}_s \rangle_0 = f^2 + (1-f)^2 \\ \langle \mathbf{I}_t \rangle_0 = 2f(1-f).$$

$\langle \mathbf{I}_s \rangle_0$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Zustände $k \uparrow$, $-k \downarrow$ beide besetzt oder leer sind; $\langle \mathbf{I}_t \rangle_0$ gibt die Wahrscheinlichkeit für Einzelbesetzung an. Bei $T = 0$ ist $\langle \mathbf{I}_s \rangle_0 = 1$, $\langle \mathbf{I}_t \rangle_0 = 0$.

Mit (6.3) ergibt sich zunächst

$$(7.4) \quad \langle \mathbf{H}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0^2 = \sum_k E^2 \langle \mathbf{I}_t \rangle_0 + O(1).$$

Dies ist das übliche statistische Schwankungsquadrat von H_0 . Es ist proportional dem Normierungsvolumen Ω , verschwindet aber bei $T \rightarrow 0$. $o(1)$ deutet Terme an, die unabhängig von Ω sind.

Die Berechnung der anderen Glieder in (7.2) macht keine Schwierigkeiten, wir geben gleich das Ergebnis an.¹

(7.5)

$$\langle \mathbf{H}_0 \mathbf{H}_1 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0 \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 = \frac{V_0 \varepsilon_0}{\Omega} \sum_k (\langle \mathbf{b}_k \rangle_0 - d(k)) \cdot \sum_k \langle \mathbf{I}_t \rangle_0 + O\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$(7.6) \quad \langle \mathbf{H}_1^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0^2 = -\langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 \cdot A + \frac{1}{8} \left\{ A^2 + \left(\frac{V_0}{\Omega} \right)^2 (\sum_k \langle \mathbf{I}_s \rangle_0)^2 \right\} \\ + \frac{V_0}{\Omega} \sum_k (\langle \mathbf{b}_k \rangle_0 - d(k))^2 \cdot A + O\left(\frac{1}{\Omega}\right),$$

wobei

$$A = \frac{V_0}{\Omega} \sum_k \left\{ \frac{\varepsilon^2}{E^2} \langle \mathbf{I}_s \rangle_0 + \frac{\varepsilon_0^2}{E^2} \langle \mathbf{I}_t \rangle_0 \right\}.$$

Im allgemeinen Fall sind die Glieder (7.5) und (7.6) ebenso wie (7.4) proportional zum Normierungsvolumen. Wählen wir jedoch gemäß § 6 das beste ε_0 , so ist hierfür

$$\langle \mathbf{H}_1 \rangle_0 = 0; \quad \sum_k (\langle \mathbf{b}_k \rangle_0 - d(k)) = \varepsilon_0 \left\{ \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{E} (1 - 2f) - \frac{\Omega}{V_0} \right\} = 0.$$

(7.5) verschwindet dann gänzlich bis auf Terme $o\left(\frac{1}{\Omega}\right)$, während von (7.6) nur ein Anteil übrig bleibt, der mit wachsendem Nor-

¹ Da es bequemer ist, benutzen wir im folgenden die Potentialtopfwechselwirkung (6.14). Natürlich lassen sich alle Beziehungen auch mit allgemeinerem $V(k, k')$ schreiben.

mierungsvolumen beschränkt ist. Diesen Anteil können wir seinerseits sogar noch minimisieren, indem wir

$$(7.7) \quad d(k) = \langle \mathbf{b}_k \rangle_0$$

setzen. Von den $d(k)$ war ja nur die Summe $\varepsilon_0 = \frac{V_0}{\Omega} \sum_k d(k)$ festgelegt, und (7.7) ist offensichtlich konsistent mit der Bestimmungsgleichung für ε_0 .

Zusammenfassend läßt sich über die reduzierte Hamiltonfunktion sagen: Nimmt man gemäß (6.3) die Aufteilung

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_0 - \frac{V_0}{\Omega} \sum_{k \neq k'} (\mathbf{b}_k^+ - d(k)) (\mathbf{b}_{k'} - d(k'))$$

vor und bestimmt die Verschiebungsfunktion $d(k)$ so, daß der Erwartungswert jedes Gliedes in \mathbf{H}_1 einzeln verschwindet, so erhält man erstens die durch ε_T charakterisierte Freie Energie $F_0 = -\frac{1}{T} \log \text{Spur } e^{-T\mathbf{H}_0}$. Zweitens ist der Zustand $e^{-T\mathbf{H}_0}$ dadurch ausgezeichnet, daß für ihn die Streuung der Gesamtenergie durch

$$(7.8) \quad \langle \mathbf{H}^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H} \rangle_0^2 = \langle \mathbf{H}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0^2 + \langle \mathbf{H}_1^2 \rangle_0$$

gegeben ist. Bei $T > 0$ und hinreichend großem Normierungsvolumen bleibt von der rechten Seite nur das statistische Schwankungsquadrat $\langle \mathbf{H}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0^2$ wesentlich, d. h. das wechselwirkende System verhält sich so, als ob es sich im Zustande $e^{-T\mathbf{H}_0}$ befände.¹ Bei $T = 0$ verschwindet zwar $\langle \mathbf{H}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathbf{H}_0 \rangle_0^2$,

¹ Das ebenfalls zu Ω proportionale Schwankungsquadrat der Teilchenzahl lautet für diesen Zustand

$$\langle N^2 \rangle_0 - \langle N \rangle_0^2 = \sum_k \left\{ \frac{\varepsilon_T^2}{E^2} \langle I_s \rangle_0 + \frac{\varepsilon^2}{E^2} \langle I_t \rangle_0 \right\}.$$

Der bei $T \rightarrow 0$ nichtverschwindende Anteil drückt die (wegen der großen Teilchenzahl unwesentliche) Tatsache aus, daß der Vergleichs-Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 nicht mit N vertauschbar ist.

Der bei $T = 0$ aus (7.6) folgende Ausdruck für $\langle \mathbf{H}_1^2 \rangle_0$ stimmt genau überein mit der an anderer Stelle [19] angegebenen Streuung des Grundzustandes des isolierten Systems.

$\langle \mathbf{H}_1^2 \rangle_0$ ist aber vom Normierungsvolumen unabhängig, so daß sich auch jetzt \mathbf{H}_1 nicht auf die Streuung auswirkt.

Unser Verfahren läßt sich anschaulich folgendermaßen beschreiben. Der Hamiltonoperator besteht aus Termen, die linear in den \mathbf{s} sind, und solchen, die diese Operatoren quadratisch enthalten (Wechselwirkung). Diesen quadratischen Anteil approximiert man möglichst günstig durch einen linearen. Wesentliche Eigenschaften der Wechselwirkung werden so in den exakt diagonalisierbaren Operator \mathbf{H}_0 gesteckt, während der Rest \mathbf{H}_1 uneffektiv ist. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit einem kürzlich von Hubbard [20] angedeuteten Verfahren zur Berechnung von Zustandssummen.

Wir wollen nun auf eine Methode zur Berechnung der Freien Energie eingehen, die von Bogoljubov, Zubarev und Tserkovnikov [17] [8] angegeben wurde. Es stellt sich heraus, daß man auch hierbei mit Erfolg die Verschiebungsfunktion $d(k)$ und die Spurformeln aus § 4 verwenden kann, wodurch sich eine beträchtliche Vereinfachung gegenüber der ursprünglichen Darstellung ergibt, die mit zwei hintereinandergeschalteten kanonischen Transformationen arbeitet.

Der reduzierte Hamiltonoperator werde wie bisher in \mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 aufgeteilt. Es soll möglich sein, den statistischen Operator $e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)}$ in eine Reihe bezüglich \mathbf{H}_1 zu entwickeln¹ und die Spurbildung mit dieser Summe zu vertauschen:

$$(7.9a) \quad e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)} = e^{-\tau\mathbf{H}_0} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n \int_0^{\tau} \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_1 \dots dt_n \mathbf{H}_1(t_1) \dots \mathbf{H}_1(t_n) \right\}$$

$$(7.9b) \quad \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)} = \text{Spur } e^{-\tau\mathbf{H}_0} \times \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n \int_0^{\tau} \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_1 \dots dt_n \langle \mathbf{H}_1(t_1) \dots \mathbf{H}_1(t_n) \rangle_0 \right\}.$$

Hierbei ist

$$(7.9c) \quad \mathbf{H}_1(t) = e^{t\mathbf{H}_0} \mathbf{H}_1 e^{-t\mathbf{H}_0}.$$

¹ Vgl. hierzu Feynman [21].

Setzt man für \mathbf{H}_1 den Ausdruck (6.3 c) in (7.9) ein, so folgt

$$(7.10a) \quad (-)^n \langle \mathbf{H}_1(t_1) \dots \mathbf{H}_1(t_n) \rangle_0 =$$

$$\left(\frac{V_0}{\Omega}\right)^n \sum_{\substack{k_1 \neq k'_1 \\ \vdots \\ k_n \neq k'_n}} \frac{\text{Spur} [e^{-\tau \mathbf{H}_0} (\bar{\mathbf{b}}_k(t_1) - d(k_1)) (\mathbf{b}_{k'_1}(t_1) - d(k'_1)) \dots (\mathbf{b}_{k'_n}(t_n) - d(k'_n))] }{\text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}}$$

$$(7.10b) \quad \left. \begin{array}{l} \bar{\mathbf{b}}_k(t) \\ \mathbf{b}_k(t) \end{array} \right\} = e^{t \mathbf{H}_0} \left. \begin{array}{l} \mathbf{b}_k^+ \\ \mathbf{b}_k \end{array} \right\} e^{-t \mathbf{H}_0} = e^{-t(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} \left. \begin{array}{l} \mathbf{b}_k^+ \\ \mathbf{b}_k \end{array} \right\} e^{t(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)}.$$

Wir betrachten jetzt alle Teilsummen aus (7.10a), bei denen über mehr als n verschiedene Vektoren k_i, k'_i summiert wird. In jedem Glied dieser Teilsummen gibt es dann mindestens einen Vektor k , der von allen anderen verschieden ist (natürlich kann es ebenso ein k' sein). Es läßt sich (4.7) anwenden, d. h. das betrachtete Glied lautet:

$$\frac{\text{spur } e^{\tau(\varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} (\bar{\mathbf{b}}_k(t) - d(k)) \cdot \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \varepsilon_0 \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)} \mathbf{O}_{k_i \neq k; k'_i \neq k}}{\text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}}$$

oder unter Berücksichtigung von (7.10b)

$$(7.11) \quad (\langle \mathbf{b}_k^+ \rangle_0 - d(k)) \cdot \langle \mathbf{O}_{k_i \neq k; k'_i \neq k} \rangle_0.$$

Legt man die Verschiebung wieder durch

$$(7.12) \quad d(k) = \langle \mathbf{b}_k^+ \rangle_0 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{E} (1 - 2f)$$

fest, so verschwindet der erste Faktor in (7.11) und es gibt in der Summe (7.10a) nur Glieder, bei denen höchstens n der k_i, k'_i voneinander verschieden ist. Dann ist die Summe aber proportional zu Ω^n , d. h. der Ausdruck (7.10a) muß mit wachsendem Normierungsvolumen beschränkt bleiben

$$(7.13) \quad \langle \mathbf{H}_1(t_1) \dots \mathbf{H}_1(t_n) \rangle_0 = h_n + O\left(\frac{1}{\Omega}\right).$$

In der oben zitierten Arbeit schließen Bogoljubov und Mitarb. weiter, daß wegen (7.13) auch die unendliche Reihe in (7.9b) bei $\Omega \rightarrow \infty$ beschränkt bleibt und daher gilt

$$(7.14) \quad \log \text{Spur } e^{-\tau(H_0 + H_1)} = \log \text{Spur } e^{-\tau H_0} + O(1).$$

Die Freie Energie ist dann für $\Omega \rightarrow \infty$ exakt durch $F_0 = -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau H_0}$ gegeben.

Hierzu möchten wir folgendes bemerken. Die Zustandssumme $Z(\tau, \zeta)$ ist stets eine eindeutige Funktion der Variablen Temperatur und Fermienergie. Eine für $\Omega \rightarrow \infty$ exakte Berechnung, die nicht den Charakter eines Variationsverfahrens haben soll, kann daher auch nur auf einen einzigen Wert führen. Dies gerade ist bei obigem Verfahren nicht der Fall! Die Bestimmungsgleichung für ε_0 hat, wie Bogoljubov selbst feststellt, immer die triviale Lösung $\varepsilon_0 = 0$. Sie führt zur Freien Energie des freien Fermigases, und diese kommt demnach ebenso „exakt“ heraus wie die eigentlich interessante, zu $\varepsilon_0 = \varepsilon_T > 0$ gehörende Freie Energie des supraleitenden Zustandes.

Wir glauben daher, daß die Bogoljubovsche Störungsrechnung unendlich hoher Ordnung über die Exaktheit der Freien Energie wenig aussagt, solange nicht gezeigt ist, daß man (unterhalb der Sprungtemperatur) die Lösung $\varepsilon_0 = 0$ ausschließen muß. Da bei $\varepsilon_0 = 0$ (im Gegensatz zur Lösung $\varepsilon_1 > 0$) die Reihe (7.9) einer Entwicklung nach der Kopplungskonstanten V_0 gleichkommt, hätte man zu untersuchen, inwieweit es berechtigt ist, bei einer solchen Entwicklung die Grenzübergänge $\Omega \rightarrow \infty$ und Ordnung der Störungsrechnung $n \rightarrow \infty$ zu vertauschen. Diese Vertauschbarkeit wird ja beim Übergang von Formel (7.13) zu (7.14) vorausgesetzt. Daß sie nicht immer berechtigt ist, zeigen Gegenbeispiele.^{1,2}

¹ Die Größen $\alpha_n = \frac{1}{1 + \left(\frac{n}{\Omega}\right)^2}$ sind für $\Omega \rightarrow \infty$ beschränkt. Dagegen folgt für ihre Summe

$$\sum \alpha_n = \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + \left(\frac{x}{\Omega}\right)^2} + \lambda = \frac{\pi}{2} \Omega + \lambda; \quad |\lambda| < \frac{1}{2}.$$

² Zusatz bei der Korrektur: Bogoljubov, Zubarev und Tserkovnikov haben kürzlich (J.E.T.P. 39, 120 (1960)) die temperaturabhängigen Greenschen Funk-

§ 8. Der Fall abstoßender Kraft

Was ändert sich an den Ergebnissen von § 6 und § 7, wenn in der reduzierten Hamiltonfunktion statt der anziehenden eine abstoßende Kraft angenommen wird? Diese Frage läßt sich mit Hilfe der allgemein gültigen Beziehung

$$(8.1) \quad F_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle \leq F \leq F_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle_0$$

sehr schnell beantworten. Wir erhalten nämlich – im Gegensatz zum Fall der Anziehung – eine untere Grenze für F , indem wir links den Erwartungswert $\langle \mathbf{H}_1 \rangle$ einfach weglassen; seine zu Ω proportionalen Anteile sind sicher nicht negativ. Es ist dann der maximale Wert von F_0 bezüglich der Parameter $d(k)$, bzw. ε_0 aufzusuchen. Bei $V_0 < 0$ hat (6.8) nur die Nullstelle $\varepsilon_0 = 0$, und für diese ergibt (6.7) die Freie Energie freier Teilchen, so daß also

$$(8.2) \quad F^{(0)} + O(1) \leq F.$$

Andererseits haben wir als obere Grenze die Ungleichung (6.12)

$$F \leq F_0 - \frac{V_0}{4\Omega} \left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_0} \right)^2$$

mit $V_0 < 0$. Auch hier gibt es nur das Extremum bei $\varepsilon_0 = 0$, welches aber jetzt ein Minimum ist. Damit haben wir

$$(8.3) \quad F \leq F^{(0)} + O(1).$$

tionen des Operators $\mathbf{H}_{red} + \nu \sum_k w(k) \mathbf{s}_1(k)$ untersucht. Dabei ist $w(k)$ eine geeignet zu wählende Funktion und $\nu \geq 0$. Für diesen die Teilchenzahl nicht erhaltenden Operator ergibt sich eine Integralgleichung der Form (6.16), die aber jetzt inhomogen ist und die für kleine ν und $T < T_c$ zwei Lösungen $\varepsilon_0^{(1)}(\nu, T)$, $\varepsilon_0^{(2)}(\nu, T)$ hat, wobei $\varepsilon_0^{(1)}(\nu, T) \rightarrow 0$ mit $\nu \rightarrow 0$. Diesen Lösungen entsprechen zwei Probe-Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_0^{(1)}$ und $\mathbf{H}_0^{(2)}$. Die Autoren zeigen, daß die Greenschen Funktionen dieser Operatoren das Gleichungssystem der vollen Greenschen Funktionen bis auf Terme $\sim \frac{1}{\Omega}$ erfüllen. $\mathbf{H}_0^{(1)}$ ist aber auszuschließen, da sich für die Lösung $\varepsilon_0^{(1)}$ ein Widerspruch konstruieren läßt.

Man sieht, daß bei abstoßender Kraft für hinreichend großes Normierungsvolumen die Freie Energie der reduzierten Hamiltonfunktion exakt identisch wird mit der Freien Energie des freien Fermigases. Aus der Sicht der BCS-Theorie ist dieses Resultat nicht verwunderlich. Für abstoßende Kraft gibt es keine Energielücke im Spektrum des Gesamtsystems, und die Wechselwirkung hat keinen Einfluß auf das Kontinuum der freien Zustände. Wir sehen zugleich, daß man bei abstoßender Wechselwirkung die Gesamt-Hamiltonfunktion sicher nicht durch die reduzierte ersetzen darf.

§ 9. Freie Energie und Elementaranregungen

Wir kehren wieder zum BCS-Modell mit anziehender Wechselwirkung $V_0 > 0$ zurück. $\varepsilon_0(T) = \varepsilon_T$ bestimmt sich aus (6.13)

$$(9.1) \quad \frac{1}{V_0} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{|\varepsilon| < \hbar\omega} \frac{1}{E} (1 - 2f); \quad f = \frac{1}{e^{\tau E} + 1}; \quad E = \sqrt{\varepsilon_T^2 + \varepsilon^2}$$

und ist in (6.7) einzusetzen. Eliminieren wir in (6.7) außerdem V_0 mittels (9.1) und ziehen wir von F_0 noch die Nullpunktenergie des freien Fermigases $2 \sum_{-\zeta}^0 \varepsilon$ ab, so entsteht ein Ausdruck für die Freie Energie, mit dem in der BCS-Theorie gerechnet wird:

$$(9.2) \quad F_s = - \sum_k \left[E - |\varepsilon| - \frac{\varepsilon_T^2}{2E} (1 - 2f) \right] - \frac{2}{\tau} \sum_k \log (1 + e^{-\tau E}).$$

Zu summieren ist sowohl bei (9.1) als auch bei (9.2) nur über $|\varepsilon| < \hbar\omega$. Aus diesen Formeln folgen die wesentlichen Eigenschaften der thermodynamischen Funktionen des Supraleiters. ε_T fällt vom Wert $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(0)$ bei $T = 0$ monoton ab und verschwindet am Sprungpunkt T_c ; außerdem ist

$$(9.3) \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega}{\text{Ein} \frac{1}{V_0 D_0}}; \quad \varepsilon_0 = 1.76 kT_c.$$

(D_0 = Eigenwertdichte an der Fermigrenze für $\Omega = 1$)

Dies ist konsistent mit dem Isotopeneffekt. Am Sprungpunkt gibt es einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Eine zusammenfassende Darstellung der thermodynamischen Funktionen und ihre Tabulierung ist an anderer Stelle gegeben worden [22].

Die Verteilung f ist eine gerade Funktion in ε ; sie beschreibt Fermianregungen mit den Energiestufen $E = \sqrt{\varepsilon_T^2 + \varepsilon^2}$. Diesen Anregungen entsprechen Löcher unterhalb der Fermigrenze und Teilchen oberhalb derselben. Um ein Quasiteilchen aus einem Loch- in einen Teilchenzustand zu heben, ist eine Minimalenergie $2\varepsilon_T$ erforderlich. Hätten wir es mit einem freien System solcher Elementaranregungen zu tun, so wäre die zugehörige Freie Energie

$$(9.4) \quad F_{an} = -\frac{2}{\tau} \sum_k \log(1 + e^{-\tau E}).$$

Wir sehen jedoch an (9.2), daß damit noch nicht die Freie Energie des supraleitenden Zustandes gegeben ist. Vielmehr muß zu F_{an} noch

$$(9.5) \quad F_{kond} = -\sum_k \left[E - |\varepsilon| - \frac{\varepsilon_T^2}{2E} (1 - 2f) \right]$$

addiert werden. Diese Kondensationsenergie verschwindet am Sprungpunkt T_c . Bei $T = 0$ (wo F_{an} verschwindet) gibt F_{kond} die Absenkung des Grundzustandes gegenüber dem des freien Fermigas an. Die Kondensationsenergie läßt sich explizit als Funktion der temperaturabhängigen Energielücke hinschreiben. Man erhält

$$(9.6) \quad F_{kond}/\Omega = -\frac{D_0 \varepsilon_T^2}{2} \left(1 - \log \frac{\varepsilon_T^2}{\varepsilon_0^2} \right).$$

Hierbei wurde – wie in der BCS-Theorie üblich – angenommen, daß die Kopplungskonstante $V_0 D_0$ relativ klein gegen Eins ist. In Fig. 2 ist der Temperaturverlauf einiger charakteristischer Größen dargestellt.

Um zu verstehen, welchen Ursprung die Elementaranregungen f haben, berechnen wir mit $e^{-\tau H_0}$ den Erwartungswert von \mathbf{s}_3

$$(9.7) \quad \langle \mathbf{s}_3 \rangle_0 = \frac{\text{Spur } \mathbf{s}_3 e^{\tau(\varepsilon T \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)}}{\text{Spur } e^{\tau(\varepsilon T \mathbf{s}_1 + \varepsilon \mathbf{s}_3)}} = \frac{\varepsilon}{E} \frac{\text{Cin } \tau E}{1 + \text{Cof } \tau E} = \frac{\varepsilon}{E} (1 - 2f).$$

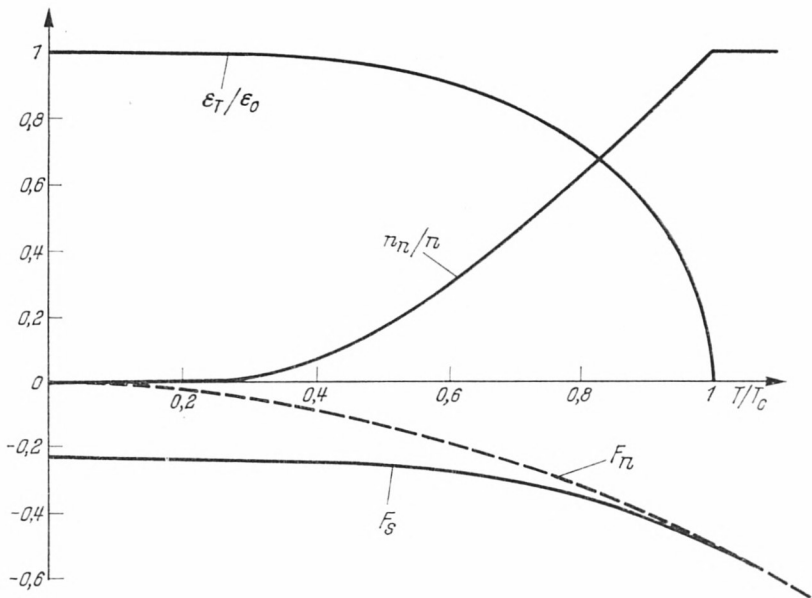


Fig. 2: Temperaturabhängigkeit der Energielücke, des Bruchteils der normalleitenden Elektronen (§ 12), und der Freien Energie (gestrichelt: Normalzustand. F in Einheiten von $C_n(T_c) \cdot T_c$, C_n = Spezifische Wärme im Normalzustand)

Wegen (4.3), (4.8e) folgt hieraus für den Erwartungswert des Anzahloperators

$$(9.8) \quad \langle n_{k\uparrow} \rangle_0 = \langle n_{k\downarrow} \rangle_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon}{E} (1 - 2f) \right).$$

Diese Funktion ist keine Fermiverteilung im üblichen Sinne, was man schon daran sieht, daß sie bei $T = 0$ ($f = 0$) noch in einem Bereich $2\varepsilon_0$ an der Fermigrenze aufgelockert ist.

Kombinieren wir dagegen (9.7) mit (6.10), so erhalten wir

$$(9.9) \quad \left\langle \frac{\varepsilon}{E} \mathbf{s}_1 - \frac{\varepsilon_T}{E} \mathbf{s}_3 \right\rangle_0 = 0$$

$$\left\langle \frac{\varepsilon_T}{E} \mathbf{s}_1 + \frac{\varepsilon}{E} \mathbf{s}_3 \right\rangle_0 = 1 - 2f.$$

Man erkennt, daß an den ursprünglichen Operatoren die kanonische Transformation

$$(9.10) \quad U_k = e^{\frac{i}{2} \arctg \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon} \cdot \mathbf{s}_2}$$

auszuführen ist. Die linke Seite von (9.9) ist dann identisch mit $\langle \mathbf{U}_k^+ \mathbf{s}_1(k) \mathbf{U}_k \rangle_0$ und $\langle \mathbf{U}_k^+ \mathbf{s}_3(k) \mathbf{U}_k \rangle_0$, und man bekommt

$$(9.11) \quad f = \langle \mathbf{U}_k^+ \mathbf{n}_k \mathbf{U}_k \rangle_0.$$

\mathbf{U} vermittelt die Transformation auf Quasiteilchen. Hiermit haben wir die Verbindung zur Methode von Bogoljubov [7] [8] hergestellt. Die kanonische Transformation der \mathbf{s} -Operatoren kann man im übrigen schon an der Hamiltonfunktion \mathbf{H}_0 (6.5) ablesen. Dort liegt die Quantisierungsachse (für jedes k extra) in der 1-3-Ebene und bildet mit der 3-Achse den Winkel $\alpha(k)$, $\cos \alpha = \varepsilon/E$. \mathbf{U} dreht die Quantisierungsachse in die 3-Richtung.

§ 10. Freie Energie bei Anwesenheit eines Magnetfeldes

Befindet sich ein System in einem Magnetfeld rot A , so ist in der Hamiltonfunktion die Ersetzung $p \rightarrow p - \frac{e}{c} A$ vorzunehmen. Für geschwindigkeitsunabhängige Kräfte gibt das die bekannte Wechselwirkung

$$\frac{1}{2m} \left\{ -\frac{e}{c} (A \cdot p + p \cdot A) + \frac{e^2}{c^2} A^2 \right\}$$

bzw.:

$$(10.1) \quad \mathbf{H}_w = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, k'} \frac{1}{2m} \left\{ -\frac{e\hbar}{c} (k + k') \cdot a_{k-k'} + \frac{e^2}{c^2 \Omega} \sum_q a_q \cdot a_{k-k'-q} \right\} (\mathbf{c}_{k\uparrow}^+ \mathbf{c}_{k'\uparrow} + \mathbf{c}_{k\downarrow}^+ \mathbf{c}_{k'\downarrow});$$

a ist die Fourierkomponente des Vektorpotentials A :

$$A = \frac{1}{\Omega} \sum_q a_q e^{iq \cdot r}; \quad a_{-q} = a_q^*.$$

Unter Berücksichtigung des Magnetfeldes haben wir jetzt von

$$(10.2) \quad \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_w)}$$

auszugehen; im Sinne des Extremalverfahrens aus §6 ergibt sich als Näherungswert für die Freie Energie:

$$(10.3) \quad F_s(A) = -\frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_w)}.$$

Hieran ist zu kritisieren, daß die reduzierte BCS-Hamiltonfunktion wegen ihrer geschwindigkeitsabhängigen Wechselwirkung nicht eichinvariant ist, und daß man daher auch nicht ohne weiteres für die magnetische Wechselwirkung den gebräuchlichen Ausdruck (10.1) ansetzen darf. Es scheint Hinweise zu geben [16] [23], die die Benutzung von \mathbf{H}_{red} und (10.1) bei schwacher Kopplung trotzdem einigermaßen rechtfertigen. Obwohl hier eine durchaus noch offene Frage vorliegt, wollen wir doch mit (10.3) rechnen. Es kommt uns in diesem Abschnitt vor allen Dingen darauf an, zu zeigen, wie vorteilhaft und durchsichtig sich die statistische Störungsrechnung mittels der Quasi-Pauli-Matrizen gestaltet.

Wir berechnen die Freie Energie bis zu Gliedern, die quadratisch im Vektorpotential sind. Daher ist die Entwicklung (7.9) bis zur zweiten Näherung hinzuschreiben:

$$(10.4) \quad \frac{\text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_w)}}{\text{Spur } e^{-\tau\mathbf{H}_0}} = 1 - \tau \langle \mathbf{H}_w \rangle_0 + \int_0^\tau \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 \langle \mathbf{H}_w(t_1) \mathbf{H}_w(t_2) \rangle_0;$$

$$\mathbf{H}_w(t) = e^{t\mathbf{H}_0} \mathbf{H}_w e^{-t\mathbf{H}_0}.$$

Wir setzen

$$t_1 - t_2 = \frac{\tau}{2} + t$$

und können, da $\langle \mathbf{H}_w(t_1) \mathbf{H}_w(t_2) \rangle_0$ in t gerade ist (Vertauschbarkeit unter der Spur), bekanntermaßen eine Integration sofort ausführen. Der letzte Term in (10.4) werde mit $\tau U^{(2)}$ bezeichnet; für ihn folgt

$$(10.5) \quad \tau U^{(2)} = \frac{\tau}{2} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} dt \frac{\text{Spur } e^{-(\frac{\tau}{2}-t)\mathbf{H}_0} \mathbf{H}_w e^{-(\frac{\tau}{2}+t)\mathbf{H}_0} \mathbf{H}_w}{\text{Spur } e^{-\tau\mathbf{H}_0}}.$$

Diese Schreibweise empfiehlt sich, weil dann gleich die in t ungeraden Anteile der Spur weggelassen werden können.

Aus (10.3), (10.4) ergibt sich die Freie Energie in zweiter Näherung:

$$(10.6) \quad F_s(A) = F_s + \langle \mathbf{H}_w \rangle_0 - U^{(2)},$$

wobei F_s die Freie Energie (9.2) ohne Magnetfeld bedeutet.

Beim Erwartungswert $\langle \mathbf{H}_w \rangle_0$ geben wegen (4.10) nur die Glieder $k = k'$ etwas Nichtverschwindendes, d. h. der letzte Faktor in (10.1) lautet $(\langle \mathbf{n}_{k\uparrow} \rangle_0 + \langle \mathbf{n}_{k\downarrow} \rangle_0) \delta_{k-k'}$. Somit wird

$$(10.7) \quad \langle \mathbf{H}_w \rangle_0 = \frac{1}{2} \frac{n e^2}{m c^2} \frac{1}{\Omega} \sum_q a_q \cdot a_q^*; \quad n = \frac{N}{\Omega} = \text{Elektronendichte.}$$

Bei $U^{(2)}$ steht unter dem Integral in (10.5)

$$(10.8) \quad \left(\frac{e \hbar}{2 m c} \right)^2 \frac{1}{\Omega^2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} (k_1 + k_2) \cdot a_{k_1 - k_2} (k_3 + k_4) \cdot a_{k_3 - k_4} \times \\ \times \frac{\text{Spur } e^{-(\frac{\tau}{2} - t) \mathbf{H}_0} (\mathbf{u}_{k_1}^+ \mathbf{u}_{k_2} + \mathbf{v}_{-k_1}^+ \mathbf{v}_{-k_2}) e^{-(\frac{\tau}{2} + t) \mathbf{H}_0} (\mathbf{u}_{k_3}^+ \mathbf{u}_{k_4} + \mathbf{v}_{-k_3}^+ \mathbf{v}_{-k_4})}{\text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0}}.$$

Hier wurde nur der in a quadratische Anteil mitgenommen, ferner nennen wir wie in § 4: $\mathbf{u}_k = \mathbf{c}_{k\uparrow}$, $\mathbf{v}_k = \mathbf{c}_{-k\downarrow}$. Da die Terme mit $k_1 = k_2$, $k_3 = k_4$ verschwinden, bleiben in (10.8) unter Berücksichtigung von (4.7) nur noch Produkte von Spuren der Art (4.9) übrig. Wir bezeichnen den Spurausdruck in (10.8) vorübergehend mit S und erhalten für ihn mit Hilfe der Additionssätze für Hyperbelfunktionen:

$$(10.9) \quad S = \frac{1}{2 \mathfrak{Cof} \frac{\tau E_1}{2} \mathfrak{Cof} \frac{\tau E_2}{2}} \times \\ \times \left\{ \left(\mathfrak{Cof} E_1 t + \frac{\varepsilon_1}{E_1} \mathfrak{Sin} E_1 t \right) \left(\mathfrak{Cof} E_2 t - \frac{\varepsilon_2}{E_2} \mathfrak{Sin} E_2 t \right) \times \right. \\ \left. \times \delta_{k_1 - k_4} \delta_{k_2 - k_3} + \frac{\varepsilon_T^2}{E_1 E_2} \mathfrak{Sin} E_1 t \mathfrak{Sin} E_2 t \delta_{k_1 + k_3} \delta_{k_2 + k_4} \right\}.$$

In t ungerade Anteile von S können weggelassen werden. Die Integration aus (10.5) bezieht sich nur auf S und ist elementar auszuführen:

$$(10.10) \quad \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} S dt = \frac{1}{(E_1 + E_2)(E_1 - E_2)} \times \\ \times \left\{ \left[E_1 \mathfrak{I}g \frac{\tau E_1}{2} - E_2 \mathfrak{I}g \frac{\tau E_2}{2} + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \left(\frac{1}{E_1} \mathfrak{I}g \frac{\tau E_1}{2} - \frac{1}{E_2} \mathfrak{I}g \frac{\tau E_2}{2} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \delta_{k_1 - k_4} \delta_{k_2 - k_3} - \varepsilon_T^2 \left(\frac{1}{E_1} \mathfrak{I}g \frac{\tau E_1}{2} - \frac{1}{E_2} \mathfrak{I}g \frac{\tau E_2}{2} \right) \delta_{k_1 + k_3} \delta_{k_2 + k_4} \right\}.$$

(10.8) und (10.10) ergeben

$$(10.11) \quad U^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\frac{e \hbar}{2 m c} \right)^2 \frac{1}{\Omega^2} \sum_{k_1, k_2} \left\{ \mathfrak{I}g \frac{\tau E_1}{2} \cdot \left(E_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_1} \right) - \right. \\ \left. - \mathfrak{I}g \frac{\tau E_2}{2} \cdot \left(E_2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_2} \right) \right\} \frac{(k_1 + k_2) \cdot a_{k_1 - k_2} (k_1 + k_2) \cdot a_{-(k_1 - k_2)}}{(E_1 + E_2) \cdot (E_1 - E_2)}.$$

Wir setzen

$$(10.12) \quad k_1 = k + \frac{1}{2} q; \quad k_2 = k - \frac{1}{2} q$$

und bekommen für die Freie Energie (10.6):

$$(10.13) \quad F_s(A) = F_s + \frac{1}{2} \frac{n e^2}{m c^2} \left[\frac{1}{\Omega} \sum_q a_q \cdot a_q^* - \frac{\hbar^2}{n m \Omega^2} \sum_{k, q} \left\{ \mathfrak{I}g \frac{\tau E_1}{2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(E_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_1} \right) - \mathfrak{I}g \frac{\tau E_2}{2} \left(E_2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_2} \right) \right\} \frac{k \cdot a_q k \cdot a_q^*}{(E_1 + E_2)(E_1 - E_2)} \right].$$

Die Elementaranregungen erscheinen auch im letzten Glied in der charakteristischen Form $\mathfrak{I}g \frac{\tau E}{2} = 1 - 2f$. Den Grenzfall $T = 0$ bekommt man natürlich ohne Schwierigkeiten, indem man in (10.13) den $\mathfrak{I}g$ Eins setzt.

§ 11. Der Strom

Ist ein System nicht isoliert, sondern in Kontakt mit einem Thermostaten, so tritt die Freie Energie an die Stelle der Energie. Demnach finden wir den Strom aus der Variation der Freien Energie nach dem Vektorpotential.

Für die Fourierkomponente folgt:

$$(11.1) \quad \delta F = -\frac{1}{c} \frac{1}{\Omega} \sum_q i_q \cdot \delta a_q^*,$$

und (10.13) ergibt

$$(11.2) \quad i_q = -\frac{c}{4\pi} \frac{4\pi n e^2}{m c^2} \left[a_q - \frac{\hbar^2}{n m \Omega} \sum_k \{ \dots \} \frac{k \cdot a_q}{(E_1 + E_2)(E_1 - E_2)} k \right].$$

An dieser Stelle wird die Nicht-Eichinvarianz offensichtlich, da die Kontinuitätsgleichung $q \cdot i_q = 0$ nicht allgemein gilt, sondern nur für die spezielle Eichung $q \cdot a_q = 0$. (Wegen der Symmetrie kann auch beim zweiten Term in (11.2) bei der k -Summation nur $q \cdot a_q$ auftreten). Wir betrachten wie BCS nur transversales Vektorpotential und können für (11.2) schreiben:

$$(11.3) \quad i_q = -\frac{c}{4\pi} K(|q|) a_q; \quad q \cdot a_q = 0.$$

Da $|q| \ll k_0$ (= Radius der Fermikugel), der wesentliche Beitrag zur k -Summe jedoch aus der Umgebung der Fermigrenze kommt, darf entwickelt werden. Für kugelsymmetrische Energiefläche folgt, wenn v_0 die Grenzgeschwindigkeit und ϑ der Winkel zur q -Richtung ist:

$$(11.4) \quad \begin{aligned} \left. \begin{aligned} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{aligned} \right\} &= \varepsilon \pm \frac{1}{2} \hbar |q| v_0 \cos \vartheta; \quad E_1 = \sqrt{\varepsilon_T^2 + \varepsilon_1^2}, \dots \\ (E_1 + E_2)(E_1 - E_2) &= 2 \hbar |q| v_0 \cos \vartheta \varepsilon. \end{aligned}$$

Hiermit erhalten wir, von der Summe zum Integral übergehend:

(11.5)

$$K(|q|) = \frac{4\pi n e^2}{m c^2} \left[1 - \frac{3}{16\hbar} \frac{1}{|q| v_0} \int_{-1}^{+1} d(\cos \vartheta) \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \left(E_1 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_1} \right) \mathfrak{Zg} \frac{\tau E_1}{2} - \left(E_2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_T^2}{E_2} \right) \mathfrak{Zg} \frac{\tau E_2}{2} \right\} \right].$$

Dieser Ausdruck für die Fourierkomponente des Pippard-Kerns ist identisch mit dem, der aus der BCS-Störungsrechnung folgt.¹ Für $q \rightarrow 0$ kann der Integralterm in (11.5) entwickelt werden, und es gilt die London'sche Gleichung

$$(11.6) \quad i_q = -\frac{1}{c A_T} a_q$$

mit

$$(11.7) \quad \frac{A_0}{A_T} = 1 - \tau \int_{-\infty}^{\infty} f(1-f) d\varepsilon; \quad A_0 = \frac{m}{n e^2}.$$

Für größeres q muß die $|q|$ -Abhängigkeit von K berücksichtigt werden, was zu dem nichtlokalen Zusammenhang von Strom und Vektorpotential führt. Bezüglich eingehenderer Diskussion verweisen wir auf die Arbeit von BCS [5] und den Bericht von Khalatnikov und Abrikosov [24].

§ 12. Das Zweiflüssigkeitsmodell

Die Londonsche Gleichung (11.6) für den Suprastrom läßt sich in der Form $\text{rot } i_s = -\frac{e^2 n_s}{m c} \text{rot } A$ schreiben, wobei $n_s = \frac{A_0}{A_T} n$ als Dichte der Supraelektronen angesehen wird. Nach

¹ Vgl. die Darstellung von Khalatnikov und Abrikosov [24]. Diese Arbeit enthält zahlreiche Druckfehler.

(11.7), (7.3) ist dann der Bruchteil der normalleitenden Elektronen durch

$$(12.1) \quad \frac{n_n}{n} = \tau \int_{-\infty}^{\infty} f(1-f) d\varepsilon = \frac{\tau}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle I_I \rangle_0 d\varepsilon$$

gegeben, was bedeutet, daß sich die normalleitende Komponente nur aus Einzelanregungen zusammensetzt.

Kann man diese Zweiflüssigkeiten-Vorstellung direkt aus dem BCS-Modell ableiten? Nach Bardeen [25] läßt sich diese Frage positiv beantworten. Die Aufgabe besteht darin, zu zeigen, daß die Freie Energie F und die Teilchenstromdichte j die Form

$$(12.2) \quad \frac{F}{\Omega} = \frac{F_0}{\Omega} + n_n \frac{m}{2} v_n^2 + n_s \frac{m}{2} v_s^2; \quad j = n_n v_n + n_s v_s$$

haben, wobei v_n und v_s die Geschwindigkeiten der beiden Komponenten sind.

Wir stellen zunächst fest, daß man in der BCS-Theorie auf zweierlei Weise zu Zuständen mit nichtverschwindendem Impuls gelangt. Einmal kann man – ausgehend von der reduzierten Hamiltonfunktion mit ruhenden Paaren – Zustände betrachten, die Einzelanregungen enthalten (sie sind Eigenzustände des in § 4 eingeführten Operators t_3 mit nichtverschwindendem Eigenwert). Andererseits besteht die Möglichkeit, in der nichtreduzierten Hamiltonfunktion (6.17) nur denjenigen Wechselwirkungsanteil zu berücksichtigen, der laufende Paare eines bestimmten Impulses, etwa $q = 2k_s$ enthält. Man benutzt dann Zustände $\Psi = U\Phi$, bei denen die unitäre Transformation U aus Paaroperatoren aufgebaut ist, die ihrerseits den Nettoimpuls $2k_s$ haben [10].

Zur Konstruktion eines statistischen Operators, der beide eben erwähnten Effekte enthält, gehen wir aus von der nichtreduzierten Hamiltonfunktion (6.17). Der Gesamtimpulsoperator ist

$$(12.3) \quad \mathbf{P} = \sum \hbar k (\mathbf{n}_{k\uparrow} + \mathbf{n}_{k\downarrow}).$$

Um die Aussortierung eines bestimmten Impulswertes zu erreichen, wird \mathbf{P} mit einem Lagrangeschen Parameter, den wir v_n nennen wollen, multipliziert und von (6.17) abgezogen:

$$(12.4) \quad \begin{aligned} \mathbf{H} - \zeta \mathbf{N} - v_n \cdot \mathbf{P} &= \sum (\varepsilon_k - \hbar \mathbf{k} \cdot v_n) (\mathbf{n}_{k\uparrow} + \mathbf{n}_{k\downarrow}) \\ &- \frac{1}{\Omega} \sum_q \sum_{k \neq k'} V(k, k') \mathbf{c}_{k\uparrow}^+ \mathbf{c}_{-k+q\downarrow}^+ \mathbf{c}_{-k'+q\downarrow} \mathbf{c}_{k'\uparrow}. \end{aligned}$$

Damit die Translationsinvarianz gewährleistet ist, d. h. der Hamiltonoperator mit \mathbf{P} kommutiert, muß $V(k, k') = V(k-k')$ sein; wir kommen hierauf noch zurück.

Die Berechnung der Zustandssumme $\text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H} - \zeta \mathbf{N} - v_n \cdot \mathbf{P})}$ mittels des Extremalverfahrens soll nun genauso wie in § 6 vor sich gehen, nur wollen wir jetzt allgemeiner mit Paaroperatoren arbeiten, die zu einem fest vorgegebenen Paarimpuls $2\hbar \mathbf{k}_s$ gehören. Die Zuordnung in § 4 lautet dann

$$(12.5) \quad \begin{aligned} \mathbf{b}_k^+ &= \mathbf{c}_{k+k_s\uparrow}^+ \mathbf{c}_{-k+k_s\downarrow}^+ \\ \mathbf{s}_3(k) &= 1 - \mathbf{n}_{k+k_s\uparrow} - \mathbf{n}_{-k+k_s\downarrow} \\ \mathbf{t}_3(k) &= \mathbf{n}_{-k+k_s\downarrow} - \mathbf{n}_{k+k_s\uparrow}, \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

In § 6 führte das Extremalverfahren wegen der Paarung mit $k_s = 0$ automatisch dazu, daß in der Wechselwirkung nur der Term mit $q = 0$ wesentlich wurde. Analog wird jetzt lediglich das Glied $q = 2k_s$ in (12.4) wirksam, und wir können in der Hamiltonfunktion alle mit anderem Impuls laufenden Paare weglassen. Die Umschreibung des Gesamtimpulses und der Hamiltonfunktion auf die Operatoren (12.5) ergibt

$$(12.6) \quad \mathbf{P} = m v_s \mathbf{N} + \mathbf{P}_0$$

$$(12.7a) \quad \mathbf{H}_{red} - \zeta \mathbf{N} - v_n \cdot \mathbf{P} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_w$$

$$(12.7b) \quad \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 = \sum_k \varepsilon_k (1 - \mathbf{s}_3) - \frac{1}{\Omega} \sum_{k \neq k'} V(k, k') \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_{k'}$$

$$(12.7c) \quad \mathbf{H}_w = -m \left(v_n \cdot v_s - \frac{1}{2} v_s^2 \right) \mathbf{N} - (v_n - v_s) \cdot \mathbf{P}_0,$$

wobei

$$(12.8) \quad \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad v_s = \frac{\hbar k_s}{m}$$

$$N = \sum_k (1 - \mathbf{s}_3); \quad \mathbf{P}_0 = -\sum_k \hbar k \mathbf{t}_3.$$

Im Prinzip läßt sich auf den mit (12.7a) gebildeten statistischen Operator das Variationsverfahren anwenden; man erhält eine Bestimmungsgleichung für ε_0 , die insofern komplizierter ist als (9.1) bzw. (6.16), als sie die Vektoren v_n und v_s enthält. Nun wollen wir aber voraussetzen, daß diese beiden Parameter klein gegen die Fermigeschwindigkeit v_0 sind, so daß sie nur bis zu quadratischen Gliedern berücksichtigt zu werden brauchen. Dann ist es viel zweckmäßiger, \mathbf{H}_w gleich als Störung zu betrachten, d. h. genauso vorzugehen wie in § 10 bei der Zustands-summe mit Magnetfeld. Die Störungsrechnung ist jetzt allerdings einfacher, weil wir das erste Glied in (12.7c) nur in erster Näherung brauchen und die Entwicklung (7.9) für \mathbf{P}_0 wegen $\mathbf{I}_s \mathbf{t}_3 = 0$ (4.5) trivial ist. Der statistische Zustand des Systems wird demnach durch

$$(12.9) \quad e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_w)} = e^{-\tau \mathbf{H}_0} \cdot \left\{ 1 + m \left(v_n \cdot v_s - \frac{1}{2} v_s^2 \right) \int_0^\tau e^{t \mathbf{H}_0} \mathbf{N} e^{-t \mathbf{H}_0} dt + \right. \\ \left. + \tau (v_n - v_s) \cdot \mathbf{P}_0 + \frac{1}{2} \tau^2 [(v_n - v_s) \cdot \mathbf{P}_0]^2 \right\}$$

approximiert.

Mit $\mathbf{t}_3^2 = \mathbf{I}_t$ und den Formeln aus § 4 folgt

$$(12.10) \quad \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_w)} = \text{Spur } e^{-\tau \mathbf{H}_0} \cdot \left\{ 1 + \tau m \left(v_n \cdot v_s - \frac{1}{2} v_s^2 \right) \langle N \rangle_0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \tau \hbar^2 \sum_k [(v_n - v_s) \cdot k]^2 \langle \mathbf{I}_t \rangle_0 \right\}.$$

Der Erwartungswert des Impulses im Zustand (12.9) ergibt sich unter Beachtung der quadratischen Näherung für v_n und v_s zu

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{P} \rangle &= m v_s \langle N \rangle_0 + \tau \langle [(v_n - v_s) \cdot \mathbf{P}_0] \mathbf{P}_0 \rangle_0 \\
 (12.11) \quad &= m v_s N + \tau \hbar^2 \sum_k [(v_n - v_s) \cdot \mathbf{k}] k \langle \mathbf{I}_l \rangle_0.
 \end{aligned}$$

Die Freie Energie hat dann die Gestalt

$$\begin{aligned}
 F &= v_n \cdot \langle \mathbf{P} \rangle - \frac{1}{\tau} \log \text{Spur } e^{-\tau(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_w)} = \\
 (12.12) \quad &= F_0 + \frac{m}{2} v_s^2 N + \frac{1}{2} \tau \hbar^2 \sum_k [(v_n \cdot \mathbf{k})^2 - (v_s \cdot \mathbf{k})^2] \langle \mathbf{I}_l \rangle_0.
 \end{aligned}$$

Ersetzt man schließlich die k -Summation durch das Integral über ε , so kommt man mit $N = n\Omega = \frac{k_0^3}{3\pi^2} \Omega$ und (12.1) auf

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{m\Omega} &= n_n v_m + (n - n_n) v_s \\
 (12.13) \quad \frac{F}{\Omega} &= \frac{F_0}{\Omega} + \frac{m}{2} n_n v_n^2 + \frac{m}{2} (n - n_n) v_s^2,
 \end{aligned}$$

was gezeigt werden sollte und was zugleich die Bezeichnungen v_n und v_s rechtfertigt.

Die Formeln (12.6), (12.7) stellen die Transformation von Impuls und Energie auf ein Koordinatensystem dar, das sich mit der Geschwindigkeit v_s bewegt; der mitbewegte Beobachter nimmt nur den von den Einzelanregungen herrührenden Impuls P_0 wahr. Die Suprageschwindigkeit v_s charakterisiert eine en-bloc-Verschiebung des ganzen Elektronensystems im Impulsraum. An dieser Stelle wollen wir noch darauf hinweisen, daß beim Übergang von (12.4) zu (12.7) von der Translationsinvarianz $V(k, k') = V(k - k')$ Gebrauch gemacht wurde. Diese ist nun beim BCS-Modell (1.1) bzw. (1.4) nicht exakt erfüllt, d. h. man hätte in (12.7b) $V(k + k_s, k' + k_s)$ anstelle von $V(k, k')$ zu schreiben. Die Entwicklung bis zum quadratischen Glied in k_s gibt dann strenggenommen in (12.13) noch zusätzliche Terme. Diese werden aber (besonders bei der Potentialtopf-Wechselwirkung) außerordentlich klein sein, da sie auf Anregungen beruhen, die relativ weit ($\varepsilon \approx \hbar\omega$) von der Fermigrenze entfernt sind.

Um im Rahmen des Zweiflüssigkeitenmodells die Metastabilität des Suprastromes zu verstehen, argumentiert man üblicherweise, daß das System nur über die Einzelanregungen Energie verlieren könne. Eine genaue Diskussion dieses Sachverhaltes geht natürlich über unsere Gleichgewichtsbetrachtungen hinaus; sie muß auf eine kinetische Theorie unter Berücksichtigung eines geeigneten Streumechanismus führen. Wir glauben, daß sich dabei die Benutzung des statistischen Operators ebenso zweckmäßig erweisen wird wie bei den hier untersuchten Gleichgewichtsproblemen.

Herrn Prof. Koppe bin ich für viele anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- [1] Fröhlich, H.: Proc. Roy. Soc. A, **215**, 291 (1952)
- [2] Bardeen, J.: Handb. d. Phys. (Springer-Verlag Berlin) **15**, 274 (1956)
- [3] Kuper, C. G.: Adv. Physics **8**, 1 (1959)
- [4] Bardeen, J., u. D. Pines: Phys. Rev. **99**, 1140 (1955)
- [5] Bardeen, J., L. N. Cooper u. J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [6] Koppe, H.: Unveröffentlicht
- [7] Bogoljubov, N. N.: Nuovo Cimento **7**, 794 (1958)
- [8] Bogoljubov, N. N., V. V. Tolmachev u. D. V. Shirkov: Fortschr. Phys. **6**, 605 (1958)
- [9] Valatin, J. G.: Nuovo Cimento **7**, 843 (1958)
- [10] Koppe, H., u. B. Mühlischlegel: Z. Phys. **151**, 613 (1958)
- [11] Schafroth, M. R.: Phys. Rev. **111**, 72 (1958)
- [12] v. Neumann, J.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik (Springer-Verlag Berlin)
- [13] Peierls, R.: Phys. Rev. **54**, 918 (1938)
- [14] Schultz, T. D.: Nuovo Cimento **8**, 943 (1958)
- [15] Kvasnikov, I. A.: Doklady Akad. Nauk SSSR **110**, 755 (1956)
- [16] Anderson, P. W.: Phys. Rev. **110**, 827 (1958); **112**, 1900 (1958)
- [17] Bogoljubov, N. N., D. N. Zubarev u. I. A. Tserkovnikov: Sov. Phys. Dokl. **2**, 535 (1958)

- [18] Kvasnikov, I. A.: Sov. Phys. Dokl. 2, 329 (1958)
- [19] Mühlischlegel, B.: Z. Physik 156, 235 (1959)
- [20] Hubbard, J.: Phys. Rev. Lett. 3, 77 (1959)
- [21] Feynman, R. P.: Phys. Rev. 84, 108 (1951)
- [22] Mühlischlegel, B.: Z. Physik 155, 313 (1959)
- [23] Rickayzen, G.: Phys. Rev. 111, 817 (1958)
- [24] Khalatnikov, I. M., u. A. A. Abrikosov: Adv. Physics 8, 45 (1959)
- [25] Bardeen, J.: Phys. Rev. Lett. 1, 399 (1958)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1961

Band/Volume: [1960](#)

Autor(en)/Author(s): Mühlischlegel Bernhard

Artikel/Article: [Statistische Methode in der Theorie der Supraleitung 123-162](#)