Supraleitung

Tobias Görlach

9. Juli 1999

Inhaltsverzeichnis

1 Experimentelle Befunde

- **Verschwindender Widerstand:** Bei vielen Metallen sinkt der elektrische Widerstand unterhalb einer Temperatur T_C unter die Meßbarkeitsgrenze (Abnahme um mindestens 14 Größenordnungen). Entdeckt wurde dieses Phänomen 1911 von Heike Kamerlingh Onnes in Leiden.
- **Meißner-Effekt:** Meißner und Ochsenfeld stellten fest, daß Magnetfelder aus massiven Supraleitern verdrängt werden. Supraleiter sind *perfekte Diamagnete.*
- **Kritisches Magnetfeld:** Bei einem bestimmten Magnetfeld H_C bricht die Supraleitung zusammen. H_C hängt von der Temperatur ab, es ist $H_C(T_C) = 0$.
- **Isotopeneffekt:** Es gilt $T_C \propto M^{-\frac{1}{2}}$, wobei M die Atommasse ist.
- **Spezifische Wärme:** Für niedrige Temperaturen gilt

$$c_V \propto \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT}\right)$$

2 Die London-Theorie

2.1 Die London-Gleichungen

Die ersten Theorien über Supraleitung waren alle phänomenologisch. F. und H. London veröffentlichten 1935 eine Theorie, die einen Strom aus „Superelektronen" als ideale Strömung auffaßte. Die Newtonsche Bewegungsgleichung nimmt dann folgende Form an:

$$\frac{\vec{F}}{m} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\cdot\vec{\nabla})\vec{v} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}v^2\right) - \vec{v}\times(\vec{\nabla}\times\vec{v}) = -\frac{e}{m}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}\times\vec{h}\right) \quad (1)$$

Dabei ist $\vec{h}$ das *mikroskopische* Magnetfeld (Mittelwert über relativ kleine Bereiche). Man erhält

$$\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}v^2\right) = -\frac{e\vec{E}}{m} + \vec{v}\times\left(\vec{\nabla}\times\vec{v} - \frac{e\vec{h}}{mc}\right) \quad (2)$$

Man fordert nun

$$\vec{\nabla}\times\vec{v} - \frac{e\vec{h}}{mc} = 0 \quad (3)$$

Damit wird (2)

$$\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}v^2\right) = -\frac{e\vec{E}}{m} \quad (4)$$

2.2 Eindringtiefe

Wegen $\vec{j} = -en_s\vec{v}$ folgt aus (4)

$$\vec{h} = -\frac{mc}{n_s e^2}\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{h}) = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}\Delta\vec{h} \tag{5}$$

(Anmerkung: Der Term $\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{h})$ verschwindet). Mit der London-Eichung, d.h. $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ und $\vec{A} \cdot \vec{n} = 0$ an Oberflächen, erhält man

$$\vec{j} = \frac{n_s e^2}{mc}\vec{A} \tag{6}$$

Man betrachte nun einen Supraleiter, der den halben Raum für $z > 0$ einnimmt, sowie ein Magnetfeld $h = h(z)$. Dann muß gelten

$$h(z) = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}\frac{d^2h}{dz^2} \tag{7}$$

$$\text{also } h(z) = h(0)e^{-\frac{z}{\lambda_L}} \tag{8}$$

wobei $\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}}$ die *London-Eindringtiefe* ist. Der Meißner-Effekt läßt sich also mit der London-Theorie erklären.

3 Pippard-Theorie

Die London-Theorie ist eine *lokale* Theorie. Sie ist vor allem für Legierungen, also für „unreine“ Metalle gültig. Zur Verallgemeinerung kann die London-Gleichung über eine charakteristische Länge r_0 gemittelt werden. Man erhält so die Pippard-Gleichung

$$\vec{j}(\vec{x}) = -\frac{n_s e^2}{mc}\frac{3}{4\pi\xi_0}\int \frac{\vec{X}(\vec{X} \cdot \vec{A}(\vec{x}'))}{X^4}e^{-\frac{X}{r_0}}d^3x' \tag{9}$$

4 Ginzburg-Landau-Theorie

4.1 Die Thermodynamik eines Supraleiters

Wir betrachten hier einen Festkörper unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes. Volumen- und Druckänderungen sind vernachlässigbar, stattdessen ist die magnetische Arbeit von Bedeutung. Das Differential der freien Energiedichte (freie Energie pro Volumen) ist also

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi}\vec{H} \cdot d\vec{B} \tag{10}$$

Normalerweise wird eher das von außen angelegte Feld H kontrolliert, also z.B. konstant gehalten, das dann zu minimierende Potential ist die freie Enthalpiedichte $g = f - \frac{1}{4\pi}\vec{B} \cdot \vec{H}$, deren Differential gegeben ist durch

$$dg = -sdT - \frac{1}{4\pi}\vec{B} \cdot d\vec{H} \tag{11}$$

In einem „normalen"(nicht ferromagnetischen, nicht supraleitenden) Metall ist $B \approx H$, man erhält also

$$g_n(H_C, T) - g_n(H = 0, T) = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{H_C} B dH = -\frac{H_C^2}{8\pi} \tag{12}$$

Da in einem Supraleiter stets $B = 0$ ist und $g_s(H_C) = g_n(H_C)$ gelten soll, muß gelten

$$g_s(H_C, T) = g_s(0, T) = g_n(H_C, T) \Rightarrow g_s(0, T) = g_n(0, T) - \frac{H_C^2}{8\pi} \tag{13}$$

Generell ist der supraleitende Zustand für $H < H_C$ (bei $T < T_C$) energetisch begünstigt.

4.2 Die Idee der Landau-Theorie

Die Landau-Theorie beschreibt physikalische Systeme in der Umgebung eines *kritischen Punktes*, an dem ein Phasenübergang stattfindet. Eine zentrale Rolle spielt dabei ein Ordnungsparameter η, wobei die freie Energie F in gerade Potenzen dieses Ordnungsparameters entwickelt wird. Im einfachsten Fall geht man bis zur vierten Ordnung:

$$F(\eta) \approx F(0) + a\eta^2 + \frac{1}{2}b\eta^4 \tag{14}$$

Meistens nimmt man $a = a'(T - T_C)$ an, wobei $a' > 0$ temperaturunabhängig angenommen wird. Für $T < T_C$ haben die Terme zweiter und vierter Ordnung verschiedene Vorzeichen. Für kleine η dominiert der quadratische Term, die Funktion fällt also zunächst. Für große η dominiert der Term vierter Ordnung und F steigt. Man hat also Minima für $\eta \neq 0$. Für $T > T_C$ haben a und b dasselbe Vorzeichen, das Minimum liegt bei $\eta = 0$. Ein schönes Beispiel ist der Ferromagnetismus, wo die spontane Magnetisierung der Ordnungsparameter ist: Unterhalb der Curie-Temperatur ist diese im thermodynamischen Gleichgewicht ungleich null, oberhalb gleich null, der Stoff ist dann paramagnetisch.

4.3 Ginzburg-Landau-Theorie

Die Grundidee dieser Theorie ist dieselbe wie die soeben abgehandelte, allerdings ist der Ordnungsparameter ψ hier komplex[1], und man entwickelt nach $|\psi|$. Außerdem gibt es noch einen zusätzlichen Term („kinetische Energie"), der im Magnetfeld gegeben ist durch $|(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e\vec{A}}{c})\psi|^2$. Insgesamt erhält man also für die freie Energiedichte

$$f_s(|\psi|) = f_n(0) + a'(T - T_C)|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left|\left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e^*\vec{A}}{c}\right)\psi\right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \qquad (15)$$

Bei konstantem Feld hat im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Enthalpie

$$G_s = \int (f_s - \frac{1}{4\pi}\vec{h}\cdot\vec{H})d^3x = \int g_s d^3x \qquad (16)$$

ein Extremum. Dieses findet man mit Methoden der Variationsrechnung (*Euler-Lagrange-Gleichungen*), wie man sie aus der klassischen Mechanik kennt. Statt einer skalaren Integrationsvariable t haben wir es hier jedoch mit einem Vektor zu tun. Man variiert nun in bezug auf ψ^*

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial g_s}{\partial \psi^*} - \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g_s}{\partial\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_j}\right)} \\
&= a\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\frac{\partial}{\partial\psi^*}\left(\hbar^2(\vec{\nabla}\psi^*)(\vec{\nabla}\psi) + i\hbar\frac{e\vec{A}}{c}(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi) + \frac{(e^*)^2A^2}{c^2}\right) \\
&\quad - \sum_{j=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{2m^*}\left(\hbar^2\frac{\partial\psi}{\partial x_j} + i\hbar\frac{e^*A_j}{c}\psi\right) \qquad (17) \\
&= a\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-\hbar^2\Delta\psi - 2i\hbar\frac{(e^*)\vec{A}}{c}\cdot\vec{\nabla}\psi + \frac{(e^*)^2\vec{A}^2}{c^2}\right) \\
&= a\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e^*\vec{A}}{c}\right)^2\psi = 0
\end{aligned}$$

(Bemerkungen: Ebensogut hätte man die Euler-Lagrange-Gleichung für ψ bilden können, diese ist einfach die komplex konjugierte Gleichung zu (17). Es wird stets die London-Eichung, $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$ verwendet). Die Euler-Lagrange-Gleichung für A_k ist (man beachte $h = \vec{\nabla}\times\vec{A}$!)

[1] Man kann ψ als eine Art makroskopische Wellenfunktion auffassen. Man normiert $|\psi|^2 = n_s^*$, wobei n_s^* die effektive „Supraelektronendichte" ist.

$$\frac{\partial g_s}{\partial A_k} - \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial g_s}{\partial \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j}\right)}$$

$$= \frac{\hbar e^*}{2m^*c} i(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi)_k + \frac{A_k e^2}{m^* c^2} |\psi|^2 - \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j}\right)} \left(\frac{1}{8\pi} (\vec{\nabla} \times \vec{A})^2 - \frac{1}{4\pi} \left(\vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right) \right)$$

$$= \frac{\hbar e^*}{2m^*c} i(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi)_k + \frac{A_k e^2}{m^* c^2} |\psi|^2 + \frac{1}{4\pi} (\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}))_k \tag{18}$$

Dabei wurde der letzte Term wie folgt umgeformt:

$$\sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j}\right)} \left(\frac{1}{8\pi} (\vec{\nabla} \times \vec{A})^2 - \frac{1}{4\pi} \left(\vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right) \right)$$

$$= \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j}\right)} \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \left(\left(\frac{\partial A_l}{\partial x_m} \right)^2 - \frac{\partial A_l}{\partial x_m} \frac{\partial A_m}{\partial x_l} \right) - \sum_{n,p,q} \varepsilon_{npq} H_n \frac{\partial A_p}{\partial x_q} \right) \tag{19}$$

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j} - \frac{\partial A_j}{\partial x_k} - \sum_{n} \varepsilon_{njk} H_n \right) = \frac{1}{4\pi} \left(\Delta A_k - \frac{\partial}{\partial x_k} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \right)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \left(\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right)_k$$

Aus (18) ergibt sich dann die zweite Landau-Gleichung:

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} (\vec{\nabla} \times \vec{h}) = \frac{i e^* \hbar}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \tag{20}$$

Dabei sollen die Randbedingungen

$$\vec{n} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e^* \vec{A}}{c} \right) \psi = 0 \tag{21}$$

$$\text{und } \vec{n} \times (\vec{h} - \vec{H}) = 0 \tag{22}$$

gelten, damit sonst auftretende Oberflächenintegrale verschwinden.

4.4 Anwendungen der Landau-Gleichungen

4.4.1 Einfache Fälle

Ohne magnetisches Feld sind die einfachsten Lösungen für ψ $\psi = 0$ und $|\psi|^2 = -\frac{a}{b}$. Letztere beschreibt den supraleitenden Zustand, und wegen $\Delta f = -\frac{a^2}{2b}$ muß gelten $\frac{a^2}{b} = \frac{H_C^2}{4\pi}$.

4.4.2 Eindringtiefe

Wenn man ψ als ungefähr konstant annimmt ($\psi = \sqrt{\frac{|a|}{b}}$), erhält man die London-Gleichung (6). Wegen $n_s^* = |\psi|^2 = \frac{|a|}{b}$ bekommt man für die Eindringtiefe

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2 b}{4\pi (e^*)^2 a'(T_C - T)}} \tag{23}$$

also $\lambda \propto (T_C - T)^{-0,5}$. Empirisch wurde folgender Zusammenhang gefunden:

$$\lambda \propto \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^4\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{24}$$

4.4.3 Flußquantisierung

Wie jede andere komplexe Zahl kann man $\psi^\pm = |\psi| e^{\pm i\theta}$ schreiben. Man erhält so

$$\vec{\nabla}\psi^\pm = e^{\pm i\theta}\vec{\nabla}|\psi|^2 \pm i|\psi|^2 e^{\pm i\theta}(\vec{\nabla}\theta)$$

Eingesetzt in (20) heben sich die ersten Terme der Gradienten weg, so daß man folgende Gleichung erhält:

$$\vec{A} + \frac{m^* c}{(e^*)^2 |\psi|^2}\vec{j} = -\frac{\hbar c}{e^*}\vec{\nabla}\theta \tag{25}$$

Durch Integration über einen geschlossenen Weg und Anwendung des Stokesschen Satzes erhält man

$$\int \vec{h} \cdot d\vec{S} + \frac{m^* c}{(e^*)^2} \oint \frac{1}{|\psi|^2}\vec{j} \cdot d\vec{l} = -\frac{\hbar c}{e^*} \oint (\vec{\nabla}\theta) \cdot d\vec{l} = n\frac{hc}{2e} = n\phi_0 \tag{26}$$

Innerhalb eines supraleitenden *Ringes* ist der Magnetfluß also quantisiert.

4.4.4 Oberflächenenergie

Man betrachte nun die Grenzfläche zwischen normalem und supraleitendem Material. Die Oberflächenenergie ist definiert als die Energiedifferenz zu einer Ausfüllung des gleichen Volumens entweder nur mit normalem oder nur mit supraleitendem Material:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (g(z) - g_s(0))dz = \int_{-\infty}^{\infty} \left(a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m}\left| -i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e^*\vec{A}}{c}\psi \right|^2 + \frac{(H_C - h)^2}{8\pi} \right) dz \tag{27}$$

Aus der ersten Landau-Gleichung (17) folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(a'(T-T_C)\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial z}\psi - 2i\hbar\frac{eA_z}{c}\frac{\partial}{\partial z}\psi + \frac{e^2A^2}{c^2}\psi \right) \right) dz$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(a'(T-T_C)|\psi|^2 + b|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left(\hbar^2 \frac{\partial}{\partial z}\psi * \frac{\partial}{\partial z}\psi + i\hbar\frac{eA_z}{c}\left(\psi^*\frac{\partial}{\partial z}\psi - \psi\frac{\partial}{\partial z}\psi^* \right) + \frac{e^2A^2}{c^2} \right) \right) dz$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(a|\psi|^2 + b|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}\left| \left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)\psi \right| \right) dz = 0 \tag{28}$$

Damit wird die Oberflächenenergie

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{(H_C-h)^2}{8\pi} \right) dz \tag{29}$$

Je nachdem, ob die Oberflächenenergie positiv oder negativ ist, spricht man von einem Typ-I- bzw. Typ-II-Supraleiter.

5 BCS-Theorie

5.1 Die Idee

Das BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer)-Modell beruht auf einer *anziehenden* Wechselwirkung zwischen je zwei Elektronen (*Cooper-Paare*). Dies mag zunächst absurd erscheinen, es handelt sich jedoch um eine indirekte Wechselwirkung über das Ionengitter. Man kann sich vorstellen, daß dieses von einem Elektron ausgelenkt wird und ein anderes Elektron diese Verzerrung „sieht“. Die Entfernung zwischen diesen beiden Elektronen kann sehr groß sein, so daß die Coulomb-Abstoßung keine Rolle mehr spielt. Etwas eleganter kann man diese Wechselwirkung durch den *Austausch eines virtuellen Phonons* beschreiben: Elektron 1, Impuls $\hbar\vec{k}_0$ „emittiert“ ein Phonon mit Impuls $\hbar\vec{q}$, das von Elektron 2, Impuls $\hbar\vec{k}_0'$ absorbiert wird. Der Gesamtimpuls der beiden Elektronen ändert sich dadurch nicht. Virtuelle Phononen können Energien etwa bis zur Debye-Energie $\hbar\omega_D$ übertragen. An dieser Wechselwirkung können nur Elektronen beteiligt sein, die nicht weiter als $\hbar\omega_D$ von der Fermi-Energie entfernt sind, da sie sonst in besetzte Niveaus gestreut würden, was nicht möglich ist (Pauli-Prinzip!). Da $\hbar\omega_D \ll E_F$ (Fermi-Energie), handelt es sich im Impulsraum um dünne Kugelschalen. So kann graphisch veranschaulicht werden, welche Elektronen unter Beachtung der Impulserhaltung an dieser Wechselwirkung teilnehmen können. Es stellt sich heraus, daß es fast nur Elektronen mit genau entgegengesetztem Impuls sind.

5.2 Wiederholung: Zweite Quantisierung

Supraleitung ist ein Vielteilchenproblem, deshalb bietet es sich an, die Methoden der Zweiten Quantisierung zu verwenden. Man betrachtet Vielteichen-Wellenfunktionen im Besetzungszahlenraum: $|n_1, n_2, \ldots\rangle$ bezeichnet n_1 Teilchen im Zustand 1, n_2 Teilchen im Zustand 2 etc. Für Fermionen können diese Besetzungszahlen nur 0 und 1 sein. Man führt nun analog zum harmonischen Oszillator *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperatoren* $a^\dagger_{k\sigma}$ bzw. $a_{k\sigma}$ ein (hier für Fermionen) mit folgenden Eigenschaften (Antivertauschungsrelationen): $\{a^\dagger_{k\sigma}, a_{k'\sigma'}\} = \delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'}$, alle anderen Antikommutatoren[2] gleich null. $a^\dagger_{k\sigma} a_{k\sigma}$ ist der Anzahloperator für den Zustand k, außerdem gilt

$$a_k|1\rangle = |0\rangle \quad a^\dagger_k|0\rangle = |1\rangle$$
$$a_k|0\rangle = a^\dagger_k|1\rangle = 0$$

5.3 Bogoliubov-Transformationen

In der Sprache der zweiten Quantisierung schreibt sich der großkanonische Hamilton-Operator folgendermaßen:

$$H - \mu\hat{N} = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_{\vec{k}} a^\dagger_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k},\vec{k}'} V_{\vec{k},\vec{k}'} a^\dagger_{-\vec{k}\downarrow} a^\dagger_{\vec{k}\uparrow} a_{\vec{k}'\uparrow} a_{-\vec{k}'\downarrow} \tag{30}$$

Dabei ist $\epsilon_{\vec{k}}$ die Energie des Zustands relativ zur Fermi-Energie μ.
Man kann nun den BCS-Grundzustand konstruieren, indem man die Erzeugungsoperatoren für ein Cooper-Paar auf die „Vakuum-Wellenfunktion“ $|0\rangle$ anwendet. Dabei sei $|u_k|^2$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Niveau mit Impuls $\hbar k$ unbesetzt ist, und $|v_k|^2$ die Wahrscheinlichkeit, daß es von einem Cooper-Paar besetzt ist. Man erhält so

$$|\Phi\rangle = \prod_{\vec{k}} (u^*_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} a^\dagger_{\vec{k}\uparrow} a^\dagger_{-\vec{k}\downarrow})|0\rangle \tag{31}$$

Es bietet sich nun an, eine sogenannte *Bogoliubov-Transformation* durchzuführen. Dabei handelt es sich um eine kanonische Transformation, d.h. die (Anti-)Vertauschungsrelationen bleiben unverändert. Man setzt an

$$\begin{aligned} \alpha_{k\sigma} &= u^*_k a_{k\sigma} - \sigma v_k a^\dagger_{-k-\sigma} \\ \Rightarrow a_{k\sigma} &= u_k \alpha_{k\sigma} + \sigma v_k \alpha_{-k-\sigma} \end{aligned} \tag{32}$$

(N.B.: Für $\alpha_{k\downarrow}$ schreibt man oft auch β_k. Den Spin gibt man bei α_k in diesem Fall nicht an.) Aus der Normierung $\langle\Phi|\Phi\rangle = 1$ folgt

$$|u|^2 + |v|^2 = 1 \tag{33}$$

Wendet man nun $\alpha_{k\sigma}$ auf den BCS-Grundzustand $|\Phi\rangle$ an, so erhält man

$$\alpha_{k\sigma}|\Phi\rangle = (u^*_k a_{k\sigma} - \sigma v_k a^\dagger_{-k-\sigma}) \prod_{k'} (u^*_{k'} + v_{k'} a^\dagger_{k'\uparrow} a^\dagger_{-k'\downarrow})|0\rangle \tag{34}$$

[2]Für Bosonen gilt das gleiche mit Kommutatoren

Es gilt nun, zwei Fälle zu unterscheiden. Für den Fall $\sigma =\uparrow$ erhält man:

$$\alpha_{k\sigma}|\Phi\rangle = \prod_{k'\neq k} |(u^*_{k'} + v_{k'}a^\dagger_{k'\uparrow}a^\dagger_{-k'\downarrow})(u^*_k a_{k\sigma} - \sigma v_k a^\dagger_{-k-\sigma})(u^*_k + v_k a^\dagger_{k\uparrow}a^\dagger_{-k\downarrow})|0\rangle$$

$$= \prod_{k'\neq k} |(u^*_{k'} + v_{k'}a^\dagger_{k'\uparrow}a^\dagger_{-k'\downarrow})((u^*_k)^2 a_{k\uparrow} + (u^*_k v_k a_{k\uparrow}a^\dagger_{k\uparrow}a^\dagger_{-k\downarrow} - u^*_k v_k a_{-k\downarrow} + v^2_k a^\dagger_{k\uparrow}(a^\dagger_{-k\downarrow})^2|0\rangle$$

$$= \prod_{k'\neq k} |(u^*_{k'} + v_{k'}a^\dagger_{k'\uparrow}a^\dagger_{-k'\downarrow})(u^*_k v_k a^\dagger_{-k\downarrow}(1 - a^\dagger_{k\uparrow}a_{k\uparrow}) - u^*_k v_k a^\dagger_{-k\downarrow})|0\rangle$$

$$= \prod_{k'\neq k} (u^*_{k'} + v_{k'}a^\dagger_{k'\uparrow}a^\dagger_{-k'\downarrow})0|0\rangle = 0$$

An den Faktoren mit $k' \neq k$ kann man $\alpha_{k\uparrow}$ wegen der Vertauschungsrelationen vorbeiziehen. Analog erhält man $\alpha_{k\downarrow}|\Phi\rangle = 0$, nur daß man α jetzt an allen Faktoren mit $k' \neq -k$ vorbeizieht. Man erhält also allgemein

$$\alpha_{k\sigma}|\Phi\rangle = 0 \tag{35}$$

So ist es jetzt einfach, die Erwartungswerte für Kombinationen von Fermion-Operatoren auszurechnen, indem man diese durch α ausdrückt, z.B.

$$\langle\Phi|a^\dagger_{k\sigma}a_{k\sigma}|\Phi\rangle = \langle\Phi|(u^*_k\alpha^\dagger_{k\sigma} + \sigma v_k\alpha_{-k-\sigma})(u_k\alpha_{k\sigma} + \sigma v_k\alpha^\dagger_{-k-\sigma})|\Phi\rangle$$

Wenn man dieses Produkt ausmultipliziert, sieht man sofort, daß zwei Erwartungswerte null sein müssen. Wenn man noch berücksichtigt, daß $a^\dagger_{k\sigma}a^\dagger_{-k-\sigma} = (a_{-k-\sigma}a_{k\sigma})^\dagger$, bleibt nur

$$\langle\Phi|a^\dagger_{k\sigma}a_{k\sigma}|\Phi\rangle = |v_k|^2\langle\Phi|\alpha_{-k-\sigma}\alpha^\dagger_{-k-\sigma}|\Phi\rangle = |v_k|^2\langle\Phi|(1 - \alpha^\dagger_{-k-\sigma}\alpha_{-k-\sigma}|\Phi\rangle = |v_k|^2 \tag{36}$$

Ebenso ergibt sich

$$\begin{aligned}\langle\Phi|a_{k\sigma}a_{-k-\sigma}|\Phi\rangle &= \langle\Phi|(u_k\alpha_{k\sigma} + \sigma v_k\alpha^\dagger_{-k-\sigma})(u_k\alpha_{-k-\sigma} - \sigma v_k\alpha^\dagger_{k\sigma})|\Phi\rangle \\ &= -\sigma u_k v_k\langle\Phi|\alpha_{k\sigma}\alpha^\dagger_{k\sigma}|\Phi\rangle = -\sigma u_k v_k\end{aligned} \tag{37}$$

5.4 Der BCS-Grundzustand

Der Erwartungswert des (großkanonischen) Hamilton-Operators läßt sich also schreiben als

$$\begin{aligned}\langle\Phi|H - \mu\hat{N}|\Phi\rangle &= \sum_k 2\epsilon_k\langle\Phi|a^\dagger_{k\sigma}a_{k\sigma}|\Phi\rangle + \sum_{k,k'}\langle\Phi|a^\dagger_{-k\downarrow}a^\dagger_{k\uparrow}|\Phi\rangle\langle\Phi|a_{k'\uparrow}a_{-k'\downarrow}|\Phi\rangle \\ &= 2\sum_k \epsilon_k|v_k|^2 + \sum_{k,k'} V_{kk'}u_k v^*_{k'}u^*_{k'}v_k\end{aligned} \tag{38}$$

Die Vorgehensweise besteht nun darin, diesen Ausdruck mit Bezug auf z.B. v^*_k zu minimieren und zu überprüfen, ob sich der so gefundene Zustand vom normalen Grundzustand unterscheidet, und ob seine Energie niedriger ist. Aus der Normierungsbedingung (33) erhält man

$$\frac{\partial u_k}{\partial v_k^*} = \frac{\partial}{\partial v_k^*}\frac{1 - v_k v_k^*}{u_k^*} = -\frac{v_k}{u_k^*} \tag{39}$$

Wegen der Normierungsbedingung (33) kann man einen Winkel finden, so daß die Beträge von u_k und v_k gleich dem Sinus bzw. Cosinus dieses Winkels sind. Es sei

$$v_k = e^{i\phi_{1k}} \sin\left(\frac{\theta_k}{2}\right) \qquad u_k^* = e^{i\phi_{2k}} \cos\left(\frac{\theta_k}{2}\right) \tag{40}$$

Ebenso kann man die Abkürzung $\Delta_k = \sum_{k'} V_{kk'} u_{k'} v_{k'}$ einführen. Dann erhält man

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial v_k^*}\langle\Phi|H - \mu\hat{N}|\Phi\rangle = 2\epsilon_k v_k + \sum_{k'} V_{k'k} u_{k'} v_{k'} u_k^* + \sum_{k'} V_{kk'} u_{k'}^* v_{k'}^* \frac{\partial u_k}{\partial v_k^*} v_k \stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow 2\epsilon_k v_k u_k^* + \Delta_k (u_k^*)^2 - \Delta_k^* v_k^2 = 0 \Rightarrow 2\epsilon_k \cos\left(\frac{\theta_k}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_k}{2}\right) \\ +\Delta_k \exp((-i(\phi_{1k} - \phi_{2k}))\cos^2\left(\frac{\theta_k}{2}\right) - \Delta_k^* \exp((i(\phi_{1k} - \phi_{2k}))\sin^2\left(\frac{\theta_k}{2}\right) = 0 \\ \Rightarrow \epsilon_k \sin\theta_k + |\Delta_k|\cos\theta_k = 0\end{aligned} \tag{41}$$

Im vorletzten Schritt wurde mit $e^{-i(\phi_{1k}+\phi_{2k})}$ multipliziert. Da alle drei Summanden reell sind, muß Δ die Phase $\phi_{1k} - \phi_{2k}$ haben.
Die Quadrate der beiden Summanden müssen also gleich sein. Es gibt zwei mögliche Lösungen, von der folgende einem Minimum entspricht[3]:

$$\sin\theta_k = -\frac{|\Delta_k|}{\sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta_k|^2}}; \quad \cos\theta_k = \frac{\epsilon_k}{\sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta_k|^2}} \tag{42}$$

Der Term $\sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta_k|^2}$ wird oft auch als E_k bezeichnet. Unter Ausnutzung von

$$u_{k'} v_{k'} = \sin\left(\frac{\theta_{k'}}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta_{k'}}{2}\right) e^{i(\phi_{1k'} - \phi_{2k'})} = \frac{1}{2}\sin\theta_{k'} e^{i(\phi_{1k'} - \phi_{2k'})}$$

kann man Δ_k folgendermaßen schreiben:

$$\Delta_k = -\sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tag{43}$$

Führt man ein vereinfachtes Potential $V_{kk'}$ mit

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V & \text{falls } |\epsilon_k| < \hbar\omega_D \text{ und } |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{44}$$

[3]Es gibt auch eine Lösung mit umgekehrten Vorzeichen, die einem Maximum entspricht.

ein, so vereinfacht sich (43) zu

$$1 = V \sum_{k'} \frac{1}{2E_{k'}} \tag{45}$$

Dabei wird nur über k' mit $|\epsilon_{k'}| < \hbar\omega_D$ summiert. Man kann also zum Integral übergehen:

$$1 = N(0)V \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + |\Delta|^2}} = N(0)V \sinh^{-1}\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} \Rightarrow |\Delta| = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\frac{1}{N(0)V}} \tag{46}$$

Dabei ist $N(0)$ die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie ($\epsilon = 0$). Bildet man unter Ausnutzung von (42) $|u_k|^2 - |v_k|^2$, so ergibt sich

$$\begin{gathered} |u_k|^2 - |v_k|^2 = \cos^2\frac{\theta_k}{2} - \sin^2\frac{\theta_k}{2} = \cos\theta_k = \frac{\epsilon_k}{E_k} \\ \Rightarrow |v_k|^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k}\right); \quad |u_k|^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k}\right) \end{gathered} \tag{47}$$

Schließlich erhält man, wenn man diese Ergebnisse in den Erwartungswert des großkanonischen Hamilton-Operators einsetzt, einen Wert für die Energie des BCS-Grundzustands:

$$E_0 = \sum_k (2\epsilon_k|v_k|^2 + \Delta_k^* u_k v_k) = \sum_k \left(\epsilon_k - \frac{\epsilon_k^2}{E_k} - \frac{|\Delta_k|^2}{2E_k}\right) \tag{48}$$

Um nun die BCS-Grundenergie mit der normalen Grundenergie zu vergleichen, geht man zu Integralen über:

$$\begin{aligned} E_0 &= N(0)V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \left(\epsilon - \frac{\epsilon^2}{\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}} - \frac{|\Delta|^2}{2\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}}\right) d\epsilon \\ &= -2N(0) \int_0^{\hbar\omega_D} \left(\frac{\epsilon^2}{\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}} + \frac{|\Delta|^2}{2\sqrt{\epsilon^2+|\Delta|^2}}\right) d\epsilon \\ &= -2N(0)|\Delta|^2 \left(\frac{\hbar\omega_D}{2|\Delta|}\sqrt{\left(\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|}\right)^2 + 1} - \frac{1}{2}\sinh^{-1}\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} + \frac{1}{2}\sinh^{-1}\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|}\right) \\ &= -2N(0)\frac{\hbar^2\omega_D^2}{\sinh^2\frac{1}{N(0)V}} \cdot \frac{1}{2}\sinh\frac{1}{N(0)V}\cosh\frac{1}{N(0)V} \\ E_N &= 2N(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{0} \epsilon d\epsilon = -N(0)\hbar^2\omega_D^2 \\ E_N - E_0 &= -N(0)\hbar^2\omega_D^2 \left(1 - \frac{e^{\frac{1}{N(0)V}} + e^{-\frac{1}{N(0)V}}}{e^{\frac{1}{N(0)V}} - e^{-\frac{1}{N(0)V}}}\right) \\ &= 2N(0)\hbar^2\omega_D^2 \frac{e^{-\frac{1}{N(0)V}}}{e^{\frac{1}{N(0)V}} - e^{-\frac{1}{N(0)V}}} = 2N(0)\frac{\hbar^2\omega_D^2}{e^{\frac{2}{N(0)V}} - 1} \end{aligned} \tag{49}$$

5.5 Anregungen für T=0, Energielücke

Nun ist noch die Frage zu klären, ob $|\Delta|$ eine physikalische Bedeutung hat. Dafür soll die einfachste mögliche Anregung des BCS-Grundzustandes betrachtet werden, der sogenannte *broken pair*-Zustand. Wie der Name sagt, besteht dieser Zustand darin, daß ein Cooper-Paar „aufgebrochen" wird, d.h. nur einer der beiden Zustände ist besetzt. Ein solcher Zustand wird auch als Bogolon bezeichnet, weil er von $\alpha_{k\sigma}^{\dagger}$ erzeugt wird. Durch das Aufbrechen des Cooper-Paares ändert sich die potentielle Energie um $-2\Delta_k^* u_k v_k$, weil sowohl in der Summe über k als auch über k' ein Term wegfällt. Die Energiedifferenz zum BCS-Grundzustand beträgt also

$$E_{BP} - E_0 = \epsilon_k - 2|v_k|^2\epsilon_k - 2\Delta_k^* u_k v_k = \epsilon_k \cos\theta_k - |\Delta_k| \sin\theta_k = \frac{\epsilon_k^2 + |\Delta_k|^2}{E_k} = E_k \geq |\Delta_k| \tag{50}$$

Die Energie einer Anregung muß also um mindestens $|\Delta_k|$ über der des Grundzustandes liegen. $|\Delta_k|$ oder im einfachen Fall $|\Delta|$ stellt also die Energielücke dar, die überwunden werden muß. Die Existenz dieser Energielücke erklärt den verschwindenden Widerstand eines Supraleiters: Normalerweise werden Elektronen an Ionen und anderen Elektronen gestreut, dadurch kommt der elektrische Widerstand zustande. Kann ein Elektron aber keine Energien $\leq |\Delta|$ annehmen, so findet eine solche Streuung nicht statt. Das BCS-Modell erklärt auch, warum starke Magnetfelder die Supraleitung zerstören: Durch das Magnetfeld bekommen die Elektronen eines Cooper-Paares aufgrund ihrer unterschiedlichen Spineinstellung verschiedene Energien. Ist diese Energiedifferenz größer als $|\Delta|$, so werden die Cooper-Paare aufgebrochen.

Literatur

[1] ALEXANDER L. FETTER, JOHN DIRK WALECKA, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York, 1971

[2] DAVID R. TILLEY, JOHN TILLEY, *Superfluidity and Superconductivity*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1990