Журнал экспериментальной и теоретической физики
Т. 34 1958 Вып. 3

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Л. П. Горьков

Предложен метод, использующий аппарат квантовой теории поля, для вычисления свойств системы частиц Ферми, взаимодействующих по закону притяжения.

В работе Купера [1] было показано, что если взаимодействие электронов в металле приводит к эффективному взаимному притяжению для двух электронов вблизи ферми-поверхности, то пара частиц, обладающих взаимно противоположными импульсами и спинами, может иметь связанное состояние с отрицательной энергией связи. В работах Бардина, Купера и Шриффера [2, 3] и Боголюбова [4] на этой основе была развита последовательная теория явления сверхпроводимости. Оказалось, что основное состояние системы взаимодействующих ферми-частиц расположено ниже нормального состояния с заполненной сферой Ферми и вследствие этого отделено от возбужденных состояний щелью, по порядку величины равной энергии связи отдельной пары.

В настоящей работе предложен метод, основанный на физической идее Купера, позволяющий при помощи аппарата квантовой теории поля получать все результаты кратким и простым путем.

Будем исходить из гамильтониана в форме [2], записанного во вторичном квантовании:

$$\hat{H} = \int \left\{ -\left(\psi^+ \frac{\Delta}{2m} \psi\right) + \frac{g}{2} (\psi^+ (\psi^+ \psi) \psi) \right\} d^3x, \tag{1}$$

где

$$\psi_\alpha(\mathbf{x}) = V^{-1/2} \sum_{k\sigma} a_{k\sigma} s_{\sigma\alpha} e^{i\mathbf{kx}}; \quad \psi_\beta^+(\mathbf{x}') = V^{-1/2} \sum_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ s_{\beta\sigma}^* e^{-i\mathbf{kx}'}$$

удовлетворяют обычным соотношениям коммутации:

$$\{\psi_\alpha(\mathbf{x}),\ \psi_\beta^+(\mathbf{x}')\} = \delta_{\alpha\beta}\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$
$$\{\psi_\alpha(\mathbf{x}),\ \psi_\beta(\mathbf{x}')\} = \{\psi_\alpha^+(\mathbf{x}),\ \psi_\beta^+(\mathbf{x}')\} = 0. \tag{2}$$

Взаимодействие будем считать равным нулю всюду, кроме области энергий частиц $2\varkappa$ около границы Ферми ε_F от $\varepsilon_F - \varkappa$ до $\varepsilon_F + \varkappa$.

Перейдем к гейзенберговскому представлению, в котором операторы ψ и ψ^+ зависят от времени и удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \{i\partial/\partial t + \Delta/2m\}\, \psi(x) - g\,(\psi^+(x)\,\psi(x))\,\psi(x) &= 0, \\ \{i\partial/\partial t - \Delta/2m\}\, \psi^+(x) + g\psi^+(x)\,(\psi^+(x)\,\psi(x)) &= 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Определим функцию Грина $G_{\alpha\beta}(x - x')$ как среднее по основному состоянию системы:

$$G_{\alpha\beta}(x - x') = -i\,\langle T(\psi_\alpha(x),\ \psi_\beta^+(x'))\rangle, \tag{4}$$

где T — хронологизирующий оператор.

При выводе уравнений для функции $G(x - x')$ примем во внимание, что основное состояние системы отличается от обычного состояния с заполненной сферой Ферми присутствием связанных пар электронов. В основном состоянии все пары как целое покоятся. (Это означает, что взаимодействие между частицами учитывается только в той мере, в какой оно приводит к образованию связанных пар. Эффектами рассеяния пренебрегаем.) Происходит своего рода «бозе-конденсация» пар при равном нулю импульсе их движения как целого, подобно тому, как в бозе-газе такая конденсация имеет место в силу статистики уже для самих частиц. Это обстоятельство позволит нам определенным образом расписать средние вида $\langle T(\psi(x_1)\times \times\psi(x_2)\psi^+(x_3)\psi^+(x_4))\rangle$, появляющиеся в уравнениях для $G(x-x')$ в силу (3).

Имеем, например:

$$\langle T(\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2)\psi_\gamma^+(x_3)\psi_\delta^+(x_4))\rangle = -\langle T(\psi_\alpha(x_1)\psi_\gamma^+(x_3))\rangle\langle T(\psi_\beta(x_2)\psi_\delta^+(x_4))\rangle + \langle T(\psi_\alpha(x_1))\psi_\delta^+(x_4))\rangle\langle T(\psi_\beta(x_2)\psi_\gamma^+(x_3))\rangle + \langle N|T(\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2))|N+2\rangle\langle N+2|T(\psi_\gamma^+(x_3)\psi_\delta^+(x_4))|N\rangle, \qquad (5)$$

где $|N\rangle$ и $|N+2\rangle$ — основные состояния системы с числом частиц N и $N+2$. Величина

$$\langle N|T(\psi\psi)|N+2\rangle\langle N+2|T(\psi^+\psi^+)|N\rangle,$$

очевидно, имеет порядок плотности числа пар, тогда как $\langle T(\psi\psi^+)\rangle$ — плотности числа частиц.

Легко убедиться, что введенные таким образом величины можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\langle N|T(\psi_\alpha(x)\psi_\beta(x'))|N+2\rangle &= e^{-2i\mu t}F_{\alpha\beta}(x-x'),\\ \langle N+2|T(\psi_\alpha^+(x)\psi_\beta^+(x'))|N\rangle &= e^{2i\mu t}F_{\alpha\beta}^+(x-x').\end{aligned} \qquad (6)$$

Функция $G(x-x')$ в силу однородности задачи зависит только от разности $x-x'$. Что касается дополнительной зависимости от t в выражениях (6), то ее происхождение видно из общей формулы квантовой механики для производной по времени от любого оператора $\hat{A}(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle N|\hat{A}(t)|N+2\rangle = i(E_N-E_{N+2})\langle N|\hat{A}(t)|N+2\rangle.$$

Величина разности энергий $E_{N+2}-E_N$, очевидно, равна 2μ $(\partial E/\partial N=\mu)$.

Используя уравнения (3), получим уравнения для функций $\hat{G}(x-x')$ и $\hat{F}(x-x')$:

$$\begin{aligned}&\{i\partial/\partial t+\Delta/2m\}\hat{G}(x-x')-ig\hat{F}(0+)\hat{F}^+(x-x')=\delta(x-x'),\\ &\{i\partial/\partial t-\Delta/2m-2\mu\}\hat{F}^+(x-x')+ig\hat{F}^+(0+)\hat{G}(x-x')=0.\end{aligned} \qquad (7)$$

Здесь опущены члены, соответствующие двум первым членам в выражении (5), поскольку они лишь изменяют μ, чем можно пренебречь, и введены обозначения

$$F_{\alpha\beta}^+(0+)=e^{-2i\mu t}\langle\psi_\alpha^+(x)\psi_\beta^+(x)\rangle \equiv \lim_{x\to x'(t>t')} F_{\alpha\beta}^+(x-x')$$

и, соответственно

$$F_{\alpha\beta}(0+)=e^{2i\mu t}\langle\psi_\alpha(x)\psi_\beta(x)\rangle.$$

Комплексное сопряжение дает

$$(F_{\alpha\beta}^+(0+))^* = -F_{\alpha\beta}(0+). \qquad (8)$$

Переходим в уравнениях (7) к компонентам Фурье всех функций, например

$$G_{\alpha\beta}(x-x') = (2\pi)^{-4}\int G_{\alpha\beta}(p\omega)\exp\{i\mathbf{p}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') - i\omega(t-t')\}\,d\omega d^3p.$$

Обозначая $\omega - \mu = \omega'$, найдем:

$$\begin{aligned}(\omega'-\xi_p)\,\hat{G}(p\omega) - ig\hat{F}(0+)\,\hat{F}^+(p\omega) &= 1,\\ (\omega'+\xi_p)\,\hat{F}^+(p\omega) + ig\hat{F}^+(0+)\,\hat{G}(p\omega) &= 0,\end{aligned} \tag{9}$$

где

$$\xi_p = p^2/2m - \mu \approx v_F(p-p_F),$$

а p_F — фермиевский импульс. В дальнейшем в формулы всюду будет входить только ω', поэтому штрих можно опускать.

Из соотношений (8) следует, что $\hat{F}(0+)$ и $\hat{F}^+(0+)$ имеет следующий матричный вид:

$$\begin{aligned}\hat{F}^+(0+) = J\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix} &\equiv J\hat{I};\quad \hat{F}(0+) = -J\hat{I},\\ \hat{I}^2 &= -\hat{E};\end{aligned} \tag{10}$$

равно как и $\hat{F}^+(p\omega)$ и $\hat{F}(p\omega)$, а функция Грина, согласно (9), пропорциональна единичной матрице. Подставляя (10) в (9), получаем

$$\begin{aligned}(\omega^2 - \xi_p^2 - g^2J^2)\,F^+(p\omega) &= -igJ,\\ (\omega-\xi_p)\,G(p\omega) &= 1 + igJF^+(p\omega).\end{aligned} \tag{11}$$

Отсюда

$$F^+(p\omega) = -ig\frac{J}{\omega^2-\xi_p^2-\Delta^2};\quad G(p\omega) = \frac{\omega+\xi_p}{\omega^2-\xi_p^2-\Delta^2}, \tag{12}$$

где

$$\Delta^2 = g^2J^2.$$

Как видно из первого уравнения (11), $F^+(p\omega)$ определяется с точностью до решения однородного уравнения вида $A(p)\,\delta(\omega^2-\xi_p^2-\Delta^2)$. Нетрудно проверить, что этот член приводит в выражении для $G(p\omega)$ к произвольной мнимой части. Иными словами, уравнения (11) определяют только действительную часть функции Грина.

Мы определим правила обхода полюсов в (12), воспользовавшись теоремой, доказанной Ландау [5], согласно которой мнимая часть функции Грина ферми-системы положительна при $\omega < 0$ и меняет знак при переходе от отрицательных к положительным частотам.

В результате получаем:

$$F^+(p\omega) = -igJ/(\omega-\varepsilon_p+i\delta)(\omega+\varepsilon_p-i\delta), \tag{13}$$

$$G(p\omega) = u_p^2(\omega-\varepsilon_p+i\delta)^{-1} + v_p^2(\omega+\varepsilon_p-i\delta)^{-1}, \tag{14}$$

где $\varepsilon_p = \sqrt{\xi_p^2+\Delta^2}$ и функции u_p^2 и v_p^2 равны

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}\right);\quad v_p^2 = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}\right). \tag{14'}$$

Для определения величины Δ воспользуемся тем, что

$$J = (2\pi)^{-4}\int F^+(p\omega)\,d\omega\,d^3k. \tag{15}$$

Подставляя сюда (13), получим уравнение:

$$1 = -\frac{g}{2(2\pi)^3}\int \frac{d^3k}{\sqrt{\xi_k^2+\Delta^2}} \quad (|\xi| < \varkappa). \tag{16}$$

Это уравнение имеет при малых $g<0$ (притяжение) решение вида

$$\Delta = 2\varkappa e^{-1/2\rho},$$

где

$$\rho = p_F |g| m / 2\pi^2.$$

Положительный полюс в (14) определяет спектр возбуждений, который, как оказывается, имеет щель величины Δ. Эти результаты совпадают с результатами, полученными в [2–4].

Химический потенциал μ связан с плотностью числа частиц соотношением:

$$N/V = \langle \psi^+(x)\psi(x)\rangle = -i(2\pi)^{-4}\int G_{\alpha\alpha}(p\omega)\, e^{i\omega\delta}\, d\omega d^3p, \tag{17}$$

откуда с точностью до экспоненциально малых членов: $\mu = \varepsilon_F$.

Изложенный метод позволяет провести рассмотрение также при температурах, отличных от абсолютного нуля. В этом случае рассмотрим термодинамически усредненную функцию Грина

$$G_{\alpha\beta}(x-x') = -i\sum_n \exp\left\{\frac{\Omega+\mu N - E_n}{T}\right\}\langle n|T(\psi_\alpha(x)\psi_\beta^+(x')|n\rangle,$$

где Ω — термодинамический потенциал в переменных T, V, μ. Как известно, результат усреднения не зависит от того, производится ли оно при помощи распределения Гиббса или по стационарному состоянию с заданной энергией. Это соответствует выбору в качестве термодинамической переменной величины $\bar{E}$, вместо температуры T. Понимая усреднение именно таким образом, получим для величин G, F^+ и F прежние уравнения (11), с той разницей, что соответствующие средние от T-произведений взяты не по основному состоянию системы, а по состоянию с полной энергией E, равной энергии системы при заданной температуре. Уравнения (11), как мы уже отмечали выше, однозначно определяют только действительную часть функции Грина $G(p\omega)$, которая, очевидно, равна действительной части выражения (14). Запишем общее решение для функции $F^+(p\omega)$:

$$\begin{aligned} F^+(p\omega) = &-igJ/(\omega-\varepsilon_p+i\delta)(\omega+\varepsilon_p-i\delta) + \\ &+ A_1(p, T)\,\delta(\omega-\varepsilon_p) + A_2(p, T)\,\delta(\omega+\varepsilon_p). \end{aligned} \tag{18}$$

Мы воспользовались тем, что $1/(x\mp i\delta) = 1/x \pm \pi i\delta(x)$. Значение величин $A_1(p, T)$ и $A_2(p, T)$ можно получить из соотношения между вещественной и мнимой частями функции Грина [5], которое при отличной от нуля температуре имеет вид:

$$\operatorname{Re} G(\omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{cth}\frac{x}{2T}\,\frac{\operatorname{Im} G(x)}{\omega - x}\,dx.$$

Получаем

$$A_1(p, T) = A_2(p, T) = -(\pi\Delta/\varepsilon_p)\, n(\varepsilon_p)$$

и для функции Грина:

$$\begin{aligned} G(p\omega) = &\, u_p^2(\omega-\varepsilon_p+i\delta)^{-1} + v_p^2(\omega+\varepsilon_p-i\delta)^{-1} + \\ &+ 2\pi i n(\varepsilon_p)\,[u_p^2\,\delta(\omega-\varepsilon_p) - v_p^2\,\delta(\omega+\varepsilon_p)], \end{aligned} \tag{19}$$

где $n(\varepsilon_p)$ имеет вид фермиевского распределения возбуждений при заданной температуре:

$$n(\varepsilon_p) = [\exp(\varepsilon_p / T) + 1]^{-1}.$$

Спектр возбуждений, таким образом, есть

$$\varepsilon_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2}, \tag{20}$$

где Δ — функция температуры. Условие (15) после подстановки в него $F^+(p\omega)$ в виде (18) дает соотношение, определяющее величину щели в зависимости от температуры:

$$1 = \frac{|g|}{2(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k\,(1 - 2n(\varepsilon_k))}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2(T)}}, \quad (|\xi| < \varkappa). \tag{21}$$

Уравнение (21) было получено Бардиным, Купером и Шриффером [3] и было найдено, что величина щели $\Delta(T)$ обращается в нуль при $T = T_c \sim \Delta(0)$. Мы покажем кратко, как в нашем методе производится вычисление термодинамических величин.

Теплоемкость c_V на единицу объема равна

$$Vc_V = (\partial \overline{E} / \partial T)_V.$$

Величина

$$\overline{E} / V = \left\langle \left\{ -\left(\psi^+ \frac{\Delta}{2m} \psi\right) + \frac{g}{2} (\psi^+ (\psi^+ \psi) \psi) \right\} \right\rangle$$

выражается через функции G, F^+ и F с точностью до несущественных (постоянных по температуре) членов следующим образом:

$$\overline{E} = 2V(2\pi)^{-3} \int \xi_p [v_p^2 (1 - n(\varepsilon_p)) + u_p^2 n(\varepsilon_p)]\, d^3 p + gVJ^2.$$

Весь вклад в теплоемкость при таких температурах дает область $|\xi_p| \ll \varkappa$. Подставляя здесь для функций u_p^2 и v_p^2 их выражения (14′) и используя соотношение (21), получаем для теплоемкости

$$c_V = 2(2\pi)^{-3} \int \varepsilon_p \frac{\partial n(\varepsilon_p)}{\partial T}\, d^3 p,$$

т. е. обычную формулу для теплоемкости газа фермиевских возбуждений со спектром (20). Вычисление теплоемкости и величины щели в зависимости от температуры проведено в [3].

Автор выражает благодарность акад. Л. Д. Ландау за ценные советы и интерес к работе. Автор также признателен А. А. Абрикосову, И. М. Халатникову, И. Е. Дзялошинскому и Л. П. Питаевскому за обсуждение результатов работы.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 ноября 1957 г.

Литература

[1] L. Cooper. Phys. Rev., **104**, 1189, 1956.
[2] J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer. Phys. Rev., **106**, 162, 1957.
[3] J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer. Phys. Rev., **108**, 5, 1957.
[4] Н. Н. Боголюбов. ЖЭТФ, **34**, 58, 1958.
[5] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, **34**, 262, 1958.

ON THE ENERGY SPECTRUM OF SUPERCONDUCTORS

L. P. Gorkov

A method is proposed, based on the mathematical apparatus of the quantum field theory, for the calculation of the properties of a Fermi-gas with attractive interaction of the particles.