МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

В.В. Курин

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ: ТЕОРИЯ БАРДИНА-КУПЕРА-ШРИФФЕРА

Учебное пособие

Рекомендовано методической комиссией радиофизического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки
03.04.02 «Физика» и 03.04.03 «Радиофизика»

Нижний Новгород
2020

УДК 538.945
ББК 22.37
К-931

Рецензенты: доктор физико-математических наук **Д.Ю. Водолазов,**
кандидат физико-математических наук **В.В. Шарков**

К-931 В.В. Курин МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ: ТЕОРИЯ БАРДИНА-КУПЕРА-ШРИФФЕРА: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2020. – 106 С.

В пособии излагаются основы микроскопической теории сверхпроводимости, разработанной Бардиным, Купером и Шриффером. Приводятся основные сведения из квантовой механики, физики твердого тела, необходимые для овладения микроскопической теорией. Приводятся основные экспериментальные факты и дается их объяснение в рамках микроскопической теории. Пособие предназначено для студентов ННГУ всех форм обучения по специальностям «Радиофизика», «Физика».

Ответственный за выпуск:
Заместитель председателя методической комиссии радиофизического факультета ННГУ, д.ф.-м.н., Е.З. Грибова

УДК 538.945
ББК 22.37

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2020

Содержание

Содержание 3
1. Введение 5
Литература 5
1.1. Краткое изложение квантовой механики одной частицы 5
1.1.1. Проблема неразличимости частиц 7
1.1.2. Обозначения Дирака 8
2. Операторы рождения и уничтожения 10
2.1. Задача о гармоническом осцилляторе 10
2.2. Вакуумные и одночастичные состояния 12
2.3. Двухчастичные состояния 13
3. Операторы физических величин 16
3.1. Одночастичные операторы 16
3.1.1. Непрерывный спектр 18
3.1.2. Учет спина электрона 20
3.1.3. Одночастичные операторы для многочастичных систем 21
3.2. Двухчастичные операторы 22
4. Электроны в твердом теле 25
4.1. Идеальный электронный газ 25
4.2. Плотность состояний 26
4.3. Квазичастицы 27
4.4. Электроны в идеальном кристалле 30
4.5. Обратная решетка и зона Бриллюэна 32
5. Фононы 34
5.1. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера 34
5.2. Бесконечная одномерная цепочка 36
5.3. Конечная одномерная цепочка 40
5.3.1. Непрерывный предел для конечной цепочки 42
5.4. Фононы в 3-D кристалле 44
5.4.1. Классическая теория 44
5.4.2. Квантовомеханическое описание 3-D фононов в бесконечном кристалле 47
5.4.3. Фононы в 3-D ограниченном кристалле 49
5.4.4. Переход к непрерывному пределу в 3- D конечном кристалле 51
6. Электрон-фононное взаимодействие 52
6.1. Электрон-фононное взаимодействие для бесконечного кристалла 53
6.2. Электрон-фононное взаимодействие для конечного кристалла 54
6.3. Переход к длинноволновому пределу для конечного кристалла. Модель желе 55
6.4. Переход к длинноволновому пределу в бесконечном кристалле 56
6.5. Полный гамильтониан твердого тела 59
6.6. Теория возмущений. Некоторые эффекты электрон-фононного взаимодействия 61

6.6.1. Перенормировка дисперсии электрона 62
6.6.2. Перенормировка дисперсии фонона 63
6.6.3. Взаимодействие электронов из-за обмена фононами 64
7. Сверхпроводимость 69
7.1. Гамильтониан Бардина-Купера-Шриффера 69
7.2. Задача Купера 69
7.3. Упрощение гамильтониана БКШ 72
7.3.1. Прямой вариационный принцип 73
7.4. Основное состояние БКШ 77
7.5. Возбужденные состояния 81
7.6. Плотность состояний квазичастиц 84
7.7. Критерий сверхпроводимости Ландау 85
7.8. Сверхпроводник с током 87
7.9. Конечные температуры. Вариационный подход 88
7.10. Температурная зависимость щели 92
7.10.1. Определение критической температуры 92
7.10.2. Поведение вблизи нулевой температуры 93
7.10.3. Поведение щели вблизи критической температуры 94
7.11. Метод преобразования Боголюбова 96
7.12. Природа преобразований Боголюбова 98
8. Экспериментальные свидетельства существования энергетической щели в сверхпроводниках 99
8.1. Поглощение электромагнитного излучения 99
8.2. Изменения теплоемкости 100
8.3. Туннелирование квазичастиц 102

1. Введение

Цель курса – дать почувствовать как из «первых принципов» может быть объяснен эффект сверхпроводимости. Хотя, в силу исторических причин, этот курс не является основным для РФ и ВШОПФ ННГУ и читается, в основном, для общего развития студентов, намеревающихся продолжать свою научную деятельность в области физики сверхпроводников. Материал, представленный в этой книге, несколько расширен, по сравнению со стандартным курсом лекций. При подготовке к стандартному экзамену можно опустить пункты 5.4.2, 5.4.4, 6.1.1,6.1.4, 7.7, 7.8,7.9, 7.11.

Литература

Курс базируется на следующих книгах.

Р. Фейнман, Статистическая механика, «Мир», Москва,1978 г.
А.А. Абрикосов, Основы теории металлов, Москва, «Наука», 1987 г.
В.В. Шмидт, Введение в физику сверхпроводников, Издательство Московского Центра непрерывного математического образования, 2000 г.
П де-Жен, Сверхпроводимость металлов и сплавов, Издательство «Мир», Москва,1968 г.

1.1. Краткое изложение квантовой механики одной частицы

Элементарная квантовая механика в формулировке Шредингера оперирует с волновой функцией, которая в случае одного электрона зависит от двух переменных, одной векторной непрерывной переменной – радиус-вектора электрона $\mathbf{r}$ и другой, дискретной спиновой переменной s, принимающей 2 значения. Фактически это две комплексные функции координат – двухкомпонентный спинор -$\left(\psi_1(\mathbf{r}),\psi_2(\mathbf{r})\right)^T$, которую мы можем обозначить как функцию $\psi_s(\mathbf{r})\equiv\psi(\mathbf{r},s)$, зависящую от непрерывных и дискретных переменных. Эта функция имеет смысл амплитуды вероятности, величины, понимаемой в смысле, что её квадрат модуля $\left|\psi_s(\mathbf{r})\right|^2$ дает плотность вероятности непрерывной величины $\mathbf{r}$, и вероятность дискретной величины s. Так, например, $\left|\psi_1(\mathbf{r})\right|^2$ есть вероятность электрону иметь проекцию спина $+1/2$ на некоторую ось z и находится с вероятностью$\left|\psi_1(\mathbf{r})\right|^2 d^3r$ в окрестности точки с координатой $\mathbf{r}$,$\left|\psi_2(\mathbf{r})\right|^2$ имеет аналогичный смысл для частицы с

проекцией спина $-1/2$. Поэтому, очень часто, вместо индексов $(1,2)$ применяют, либо $(\pm 1/2)$, либо $(\uparrow,\downarrow)$.

Для того, чтобы вычислить распределение какой либо другой физической величины частицы, например проекции импульса или орбитального момента, или какой нибудь проекции спина, необходимо найти собственные функции оператора соответствующей физической величины.

Наиболее общий вид линейного оператора действующего на функцию дискретных и непрерывных переменных

$$\varphi(\mathbf{r},s)=\left(\hat{A}\psi\right)(\mathbf{r},s)=\sum_{s_1}\int A(\mathbf{r},s;\mathbf{r}_1,s_1)\psi(\mathbf{r}_1,s_1)d^3r_1,$$

что говорит о том, что на дискретные переменные он действует как матрица, а на непрерывные – как интегральный оператор. Каждой физической величине соответствует оператор, собственные значения которого являются возможными значениями соответствующей физической величины. Отметим важные примеры:

- единичного оператора
  $$\left(\hat{1}\psi\right)(\mathbf{r},s)=\sum_{s_1}\int \delta_{s,s_1}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1)d^3r_1 \ ,$$
- чисто координатного оператора
  $$\left(\hat{A}\psi\right)(\mathbf{r},s)=\sum_{s_1}\int \delta_{s,s_1}A(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1,s)d^3r_1,$$
- и чисто спинового оператора
  $$\left(\hat{A}\psi\right)(\mathbf{r},s)=\sum_{s_1}\int A_{s,s_1}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1,s_1)d^3r_1$$

Рассмотрим пример, что нам необходимо найти статистику некоторой физической величины λ, соответствующую оператору Λ. Рассмотрим задачу на нахождение собственных функций $\psi_\lambda(\mathbf{r},s)$ и собственных чисел λ

$$\hat{\Lambda}\psi_\lambda(\mathbf{r},s)=\lambda\psi_\lambda(\mathbf{r},s).$$

Решив эту задачу, мы найдем множество собственных чисел, называемого спектром оператора Λ и соответствующих им собственных функций. Спектр собственных чисел может быть как дискретным, так и непрерывным. Разложим данное нам состояние $\psi(r,s)$ по собственным функциям $\psi_\lambda(\mathbf{r},s)$ оператора $\hat{\Lambda}$

$$\psi(\mathbf{r},s)=\int d\lambda c(\lambda)\psi_\lambda(\mathbf{r},s)+\sum_\lambda c(\lambda)\psi_\lambda(\mathbf{r},s)$$

И тогда коэффициенты $c(\lambda)$ будут амплитудами вероятности величин λ в том же смысле, что и раньше, а именно $|c(\lambda)|^2$ будет плотностью вероятности величин λ, если она непрерывна или вероятностью, если она дискретна. Коэффициенты разложения находятся из условия согласованности разложений

$$c(\lambda)=\sum_s\int\psi_\lambda^*(\mathbf{r},s)\psi(\mathbf{r},s)d^3r \qquad (1.1)$$

Откуда следуют условия нормировки собственных функций дискретного

$$\sum_s\int\psi_\lambda^*(\mathbf{r},s)\psi_{\lambda_1}(\mathbf{r},s)d^3r=\delta_{\lambda,\lambda_1}, \qquad (1.2)$$

и непрерывного спектров

$$\sum_s\int\psi_\lambda^*(\mathbf{r},s)\psi_{\lambda_1}(\mathbf{r},s)d^3r=\delta(\lambda-\lambda_1). \qquad (1.3)$$

Из тех же условий согласованности можно получить выражение для ядра оператора Λ

$$\Lambda(\mathbf{r},s;\mathbf{r}_1,s_1)=\sum_\lambda\lambda\psi_\lambda^*(\mathbf{r}_1,s_1)\psi_\lambda(\mathbf{r},s)+\int\lambda\psi_\lambda^*(\mathbf{r}_1,s_1)\psi_\lambda(\mathbf{r},s)d\lambda, \qquad (1.4)$$

где сумма берется по дискретному спектру, а интеграл, по непрерывному. Заметим, что во всех этих рассуждениях явно использовались координата и спиновая переменная частицы. Другими словами, в данном случае мы явно использовали конкретное (координатное) представление. Этот язык создает определенные сложности при переходе к квантовомеханическому описанию многочастичных систем, с которыми мы имеем дело в природе. Дело в принципе неразличимости тождественных частиц.

1.1.1. Проблема неразличимости частиц

Обозначим всю совокупность координат и спиновых переменных одной частицы $\xi\equiv(\mathbf{r},s)$ и рассмотрим волновую функцию двух одинаковых частиц $\psi(\xi_1,\xi_2)$. Подвергнем частицы перестановке $1\rightleftarrows 2$. Поскольку частицы тождественны, новая функция $\psi(\xi_2,\xi_1)=\exp\{i\alpha\}\psi(\xi_1,\xi_2)$ отличается только фазой от старой. Если мы повторим процедуру перестановки еще раз мы придем к тождеству

$$\psi(\xi_1,\xi_2)=\exp\{i\alpha\}\psi(\xi_2,\xi_1)=\exp\{2i\alpha\}\psi(\xi_1,\xi_2)$$

Откуда следует, что $\exp\{2i\alpha\}=1$ или $\exp\{i\alpha\}=\pm1$. Таким образом возможны только два вида функций, симметричные относительно перестановок частиц, и антисимметричные. Частицы первого типа с симметричными волновыми функциями называются бозонами, с антисимметричными – фермионами. В релятивистской квантовой теории доказывается теорема о связи спина и статистики, утверждающей, что частицы с целыми спинами являются бозонами, а с полуцелыми спинами- фермионами. Если есть две невзаимодействующие частицы $(1,2)$ в состояния (ψ_1,ψ_2) то, единственно физическими состояниями будут либо симметрические, либо антисимметрические комбинации

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \pm \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)\right].$$

Фермионная комбинация со знаком$(-)$ может быть представлена в виде определителя

$$\Psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) \end{vmatrix},$$

который называется определителем Слэтера. Аналогичная симметричная бозонная комбинация носит название перманент. Из этого простого рассуждениясследует, что номера частиц не имеют физического смысла, а все результаты, полученные в предположении различимости частиц, должны быть симметризованы по бозонам и антисимметризованы по фермионам.

Возникает естественное желание придумать математический аппарат, в котором вообще отсутствует само понятие номера частиц, как нефизическое. Такой аппарат был разработан в 1926 году М.Борном и П. Иорданом. Его мы изложим несколько позднее, а сейчас я вас познакомлю с обозначениями Дирака, очень удобными в квантовой механике.

1.1.2. Обозначения Дирака

Выписанные нами правила свидетельствуют, что функции, с которыми мы имеем дело, имеют все свойства векторов и принадлежат векторному пространству. Дирак предложил рассматривать абстрактные вектора-состояния безотносительно к представлению, подобно тому как в трехмерном пространстве мы можем относится к вектору $\mathbf{a}$, как к абстрактному объекту – «палке» со стрелкой, а можем считать, что это совокупность трех компонент $\{a_x, a_y, a_z\}$, преобразующаяся при повороте системы координат как компоненты радиуса вектора $\{x, y, z\}$.

Прежде всего, изложим обозначения Дирака.

Рассмотрим выражение для коэффицента разложения функции $\psi(\xi)$ по собственным функциям оператора Λ ψ_λ (1.1). Если отнестись к волновым функциям как к векторам, то этот коэффициент представляет собой скалярное произведение. Для скалярного произведения используются следующие сокращенные обозначения

$$\sum_s \int \psi_\lambda^*(\mathbf{r}, s)\psi(\mathbf{r}, s)\, d^3r = c(\lambda) = (\psi_\lambda, \psi) = \langle \psi_\lambda | \psi \rangle.$$

Последнее выражение было предложено Дираком, предыдущее выражение часто используется в книжках по функциональному анализу. Итак, несколько определений. Скалярное произведение двух функций $\varphi(x), \psi(x)$ определяется как

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^*(x)\psi(x)\, dx = \langle \varphi | \psi \rangle,$$

последнее выражение символизирует, что угловые скобки Дирака живут самостоятельной жизнью, они представляют абстрактные вектора. Все скалярное произведение называется скобкой Дирака –bracket. Левый вектор $\langle\varphi|$ называется bra- вектором, правый вектор $|\psi\rangle$- называется ket –вектором. Скалярное произведение образует bracket. Введение абстрактных левых и правых векторов сильно упрощает запись разложений и преобразований векторов.

Рассмотрим уже изученный нами коэффициент

$$\sum_s \int \psi_\lambda^*(\mathbf{r},s)\psi(\mathbf{r},s)d^3r = c(\lambda) = (\psi_\lambda,\psi) = \langle\psi_\lambda|\psi\rangle$$

представляющий амплитуду вероятности величины λ в состоянии ψ или другими словами волновую функцию ψ в λ представлении $\psi(\lambda)$. Если мы обозначим левый собственный вектор $\langle\psi_\lambda|$ произвольного оператора $\hat{\Lambda}$ просто как $\langle\lambda|$, мы получим выражение $\psi(\lambda) = \langle\lambda|\psi\rangle$, устанавливающее связь между обычным обозначением и Дираковским. Таким образом, волновая функция в координатном представлении $\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle$, а в импульсном $\psi(\mathbf{k}) = \langle\mathbf{k}|\psi\rangle$.

Таким образом имеем следующий язык:

- $|\lambda\rangle$- состояние с определенным квантовым числом λ, или просто собственное состояние оператора $\hat{\Lambda}$, соответствуюшее собственному числу λ, а именно, $\hat{\Lambda}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle$
- Волновая фунция $\psi(\lambda) = \langle\lambda|\psi\rangle$
- Нормировка собственных функций дискретного и непрерывного спектра $\langle\lambda|\lambda_1\rangle = \delta_{\lambda,\lambda_1}$; $\langle\lambda|\lambda_1\rangle = \delta(\lambda-\lambda_1)$аналог (1.2) и (1.3)
- Выражение для абстрактного оператора, $\hat{\Lambda} = \sum_\lambda \lambda|\lambda\rangle\langle\lambda|$ аналог (1.4)
- Частный случай единичного оператора $\hat{1} = \sum_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|$. Единственное замечание к последним формулам, что, строго говоря, они справедливы для дискретного спектра, но путем расширения понятия суммирования они легко обобщаются на непрывный
- Переход от одного представления осуществляется путем вставки единичного оператора $|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|\psi\rangle$, в $\mathbf{r}$ представлении $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}|\psi\rangle$ это просто преобразование Фурье при правильной нормировке
- Правые и левые вектора связаны процедурой эрмитова сопряжения $|\psi\rangle^+ = \langle\psi|$, что на матричном языке обозначает, что правый вектор есть столбец, а левый – комплексно сопряженная строка.

- Определяется эрмитово сопряженный оператор, такой, что для любых двух векторов $\left(\varphi,\hat{A}\psi\right)\equiv\left(A^{+}\varphi,\psi\right)$ или на Дираковском языке $\left\langle\varphi\middle|\hat{A}\psi\right\rangle^{*}\equiv\left\langle\psi\hat{A}^{+}\middle|\varphi\right\rangle$, отсюда $\left|\psi\right\rangle^{+}=\left\langle\psi\right|$; $\left(A\left|\psi\right\rangle\right)^{+}=\left\langle\psi\right|A^{+}$. По индукции легко доказать, что $\left(AB\right)^{+}=B^{+}A^{+}$
- Операторы $A=A^{+}$ называются самосопряженными или эрмитовыми.
- Операторы физических величин самосопряжены и их собственные значения действительны. Действительно, рассмотрим задачи на собственные значения

$$A\left|\lambda\right\rangle=\lambda\left|\lambda\right\rangle;\quad\left\langle\lambda\right|A^{+}=\left\langle\lambda\right|\lambda^{*}.$$

Домножая первое уравнение на левый собственные вектор, а второе - на правый, мы получим

$$\left\langle\lambda\middle|A\middle|\lambda\right\rangle-\left\langle\lambda\middle|A^{+}\middle|\lambda\right\rangle=\left(\lambda-\lambda^{*}\right)\left\langle\lambda\middle|\lambda\right\rangle,$$

откуда, при условии самосопряженности оператора $A=A^{+}$, следует действительность собственных значений.

- Собственные состояния Эрмитова оператора, соответствующие разным собственным значениям – ортогональны. Это тоже практически очевидно. Имеем две задачи на собственные значения для эрмитового оператора

$$A\left|m\right\rangle=\lambda_{m}\left|m\right\rangle;\quad\left\langle n\right|A=\left\langle n\right|\lambda_{n},$$

Домножая первое на $\left\langle n\right|$, а правое на $\left|m\right\rangle$, получим $0=\left(\lambda_{m}-\lambda_{n}\right)\left\langle m\middle|n\right\rangle$, что доказывает утверждение.

Таким образом, Дирак сформулировал квантовую механику на языке абстрактных векторов и операторов. Используем эту формулировку для дальнейшего.

2. Операторы рождения и уничтожения

2.1. Задача о гармоническом осцилляторе

В безразмерных переменных $\xi=x/l_{q},\varepsilon=E/\hbar\omega$, где $l_{q}=\sqrt{\hbar/m\omega}$-квантовая длина, а ω-собственная частота, задача о гармоническом осцилляторе приводит к задаче на собственные значения для гамильтониана

$$\hat{H}=\frac{p^{2}+\xi^{2}}{2},$$

где операторы импульса и координаты удовлетворяют коммутационным соотношениям $p\xi-\xi p=-i$. Введем неэрмитовы операторы

$\xi = \frac{a + a^+}{\sqrt{2}}$, $p = \frac{a - a^+}{i\sqrt{2}}$, с коммутационными соотношениями $aa^+ - a^+a = 1$ и, тогда наш гамильтониан перепишется в виде $H = a^+a + 1/2$, а задача на собственные значения для нашего гамильтониана примет вид

$$a^+a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \qquad (2.1)$$

где $\varepsilon = \alpha + 1/2$.

- Докажем, что $\alpha \geq 0$. Домножив (2.1) слева на $\langle\alpha|$, получим $\langle\alpha|a^+a|\alpha\rangle = \alpha\langle\alpha|\alpha\rangle$, откуда $|a|\alpha\rangle|^2 = \alpha\||\alpha\rangle|^2$ и $\alpha \geq 0$
- Домножим (2.1) на a. Используя коммутационные соотношения, мы получим

$$a^+aa|\alpha\rangle = (\alpha - 1)a|\alpha\rangle,$$

откуда следует, что $a|\alpha\rangle \sim |\alpha - 1\rangle$ является собственным вектором гамильтониана, соответствующим собственному значению $\alpha - 1$. Поэтому, естественно назвать оператор a, оператором уничтожения или понижающим.

- Теперь домножим (2.1) на a^+ и опять используем коммутационные соотношения. Мы получим соотношение

$$a^+aa^+|\alpha\rangle = (\alpha + 1)a^+|\alpha\rangle,$$

откуда следует, что $a^+|\alpha\rangle \sim |\alpha + 1\rangle$ является собственным вектором гамильтониана, соответствующим собственному значению $\alpha + 1$. Поэтому, естественно назвать оператор a^+, оператором рождения или повышающим

- Как совместить положительность α с возможностью неограниченного уменьшения α путем неограниченного применения оператора уничтожения. Единственная возможность, что $\alpha = n$, где n-целое, и существует минимальное значение $n = 0$, так что удовлетворяется уравнение $a|0\rangle = 0$. Решив это уравнение мы найдем основное, или вакуумное состояние.
- Далее, применяя последовательно повышающий оператор a^+, мы найдем все высшие состояния.
- Запишем квадратичную форму $\langle n|a^+a|n\rangle = n\langle n|n\rangle$ и учитывая, что единственным ненулевым матричным элементом является $\langle n-1|a|n\rangle = \langle n|a^+|n-1\rangle^*$, выбирая фазу матричного элемента нулевой, найдем явные выражения матричных элементов

$$\langle n-1|a|n\rangle = \langle n|a^+|n-1\rangle = \sqrt{n}$$

- И явные выражения для высших собственных векторов

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^+\right)^n|0\rangle$$

Таким образом, нам удалось полностью решить задачу на языке операторов a, a^+, научиться писать выражения для волновых функций и операторов любых физических величин.
Сейчас мы проведем подобную программу для описания взаимодействующих фермионов и бозонов, составляющих твердое тело.
Дальше изложение следует книге Г. Липкина «Квантовая механика»

2.2. Вакуумные и одночастичные состояния

Определим формально вакуумное, ноль-частичное состояние, наинизшее состояние, не содержащее ни одной частицы и обозначим его $|0\rangle \equiv |vac\rangle$. Пусть одночастичное состояние получается из вакуумного путем действия одночастичного состоянии оператора, который имеет квантовые числа одночастичного состояния в качестве параметров. Будем считать, что частица в правом состоянии с определенным импульсом и спином $|\mathbf{k}, s\rangle$ рождается путем действия оператора $a^+_{\mathbf{k},s}$ на вакуумное состояние

$$|\mathbf{k}, s\rangle = a^+_{\mathbf{k},s}|0\rangle \qquad (2.2)$$

и попробуем определить алгебру этих операторов , чтобы обеспечить правильные свойства симметрии фермионных и бозонных волновых функций.

Состояние с другими квантовыми числами, например, с определенной координатой и спином рождается оператором

$$|\mathbf{x}, s\rangle = a^+_{\mathbf{x},s}|0\rangle \qquad (2.3)$$

В книге Ландау для операторов рождения и уничтожения частиц с заданной координатой используется специальное обозначение $\hat{\Psi}^+_s(\mathbf{x}) \equiv a^+_{\mathbf{x},s}; \quad \hat{\Psi}_s(\mathbf{x}) \equiv a_{x,s}$ и название Ψ-операторы.
Вообще, оператор рождения может рождать частицу в любом абстрактном состоянии $|l\rangle = a^+_l|0\rangle$. Здесь индекс l содержит все квантовые числа частицы $l = \{\mathbf{k}, s\} = \{\mathbf{x}, s\}$, это может быть координата и спин, импульс и спин, орбитальный момент и спин и все тому подобное. Запишем левое одночастичное состояние $\langle l| = \langle 0|a_l$. Естественно предположить, что одночастичные состояния ортогональны вакуумным,

$$\langle 0|l\rangle = 0 = \langle 0|a^+_l|0\rangle; \quad \langle l|0\rangle = 0 = \langle 0|a_l|0\rangle \qquad (2.4)$$

Рассмотрим скалярное произведение двух одночастичных состояний (предполагаем спектр l дискретным), и записывая его через операторы a, a^+, получим.

$$\langle l_1|l\rangle = \delta_{l_1,l} = \langle 0|a_{l_1}a^+_l|0\rangle \qquad (2.5)$$

Посмотрим на это выражение теперь таким образом, что оба оператора действуют направо. При действии первого оператора $a^+_l|0\rangle$ получается

одночастичное состояние, после действия второго $a_{l_1}a_l^+|0\rangle$ получается состояние неортогональное левому 0-частичному, что значит, что оно само есть правое нуль-частичное состояние $a_{l_1}a_l^+|0\rangle$. А это значит, что оператор a_l при действии направо уменьшает число заполнения состояния на единицу и играет роль оператора уничтожения. Естественно предположить, что при действии на вакуумное состояние оператор уничтожения дает 0. Таким образом, мы пришли к следующим выводам

$$a_l|0\rangle = 0, \quad a_{l_1}a_l^+|0\rangle = \delta_{l_1,l}|0\rangle. \tag{2.6}$$

Первое из этих выражений может рассматриваться как определение вакуумного состояния

Запишем правило преобразования одночастичных состояний

$$|x\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|x\rangle \tag{2.7}$$

через операторы рождения $a_{\mathbf{x}}^+|0\rangle = \sum_k \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle a_{\mathbf{k}}^+|0\rangle$ и потребуем, чтобы это правило работало не только при действии на вакуумное состояние, но и на любое другое. Другими словами потребуем, чтобы сами операторы преобразовывались по правилу

$$a_{\mathbf{x}}^+ = \sum_k \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle a_{\mathbf{k}}^+, \quad a_{\mathbf{k}}^+ = \sum_k \langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle a_{\mathbf{x}}^+, \quad \langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle^* \tag{2.8}$$

Аналогично преобразуюся операторы уничтожения

$$a_{\mathbf{x}} = \sum_k \langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle a_\mathbf{k}, \quad a_\mathbf{k} = \sum_k \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle a_\mathbf{x}, \quad \langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle^* \sim \exp i\mathbf{kx}$$

В данном примере мы считали $\mathbf{x}, \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ реальными координатами и импульсами, тогда $\langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \dfrac{\exp\{i\mathbf{kx}\}}{(2\pi)^{3/2}}, \sum_k = \int d^3k, \sum_x = \int d^3x$ и эти преобразования есть обычные преобразования Фурье.

2.3. Двухчастичные состояния

Все, что было до сих пор, было просто другим способом работы с одночастичными состояниями и не приводило ни к чему новому. Сейчас мы рассмотрим двухчастичные состояния $|k_1, k_2\rangle$, где k_1, k_2 есть произвольные квантовые числа, полностью характеризующие состояния (координата и спин, импульс и спин, или что-то другое). Про состояние $|k_1, k_2\rangle$ будем говорить, что одна частица находится в состоянии k_1, а другая – в состоянии k_2. Заметим, что мы не употребляли слов, связанными с номерами частиц, в этом языке, называемом языком чисел заполнения, такие понятия отсутствуют. Определим двухчастичные состояния как

$$|k_1, k_2\rangle = a_{k_1}^+ a_{k2}^+|0\rangle; \quad |k_2, k_1\rangle = a_{k2}^+ a_{k1}^+|0\rangle.$$

Из-за того, что с физической точки зрения эти состояния эквивалентны, (одна частица в состоянии k_1, другая в k_2 они должны совпадать с точностью до множителя $F = \exp i\alpha$. Предположив, что это свойство должно выполняться для самих операторов, получим

$$a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ = F a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ ,$$

заменив $k_1 \rightleftarrows k_2$, получим

$$a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ = F^{-1} a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ ,$$

откуда для F имеем две возможности $F = \pm 1$. Таким образом, мы пришли к выводу что операторы рождения с разными индексами, могут либо коммутировать, при $F = +1$, либо антикоммутировать при $F = -1$. Для операторов рождения имеем следующие соотношения

$$a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \mp a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ = 0. \qquad (2.9)$$

Верхний знак соответствует бозонам с симметричными функциями относительно перестановок частиц, а нижний – фермионам, с антисимметричными. Для фермионов отсюда мгновенно следует принцип Паули, если в двухчастичном состоянии есть операторы с одинаковыми индексами, то оно необходимо равно нулю $a_{k_1}^+ a_{k_1}^+ |0\rangle = -a_{k_1}^+ a_{k_1}^+ |0\rangle = 0$.

Рассуждая по индукции, мы находим рецепт написания любых N частичных состояний тождественных частиц

$$|\psi\rangle = \prod_k a_k^+ |0\rangle, \qquad (2.10)$$

обладающими правильными симметрийными свойствами по отношению к перестановкам. Если эти операторы бозонные, то в произведении могут встречаться одинаковые индексы, что соответствует возможности быть нескольким частицам в одном квантовом состоянии. Если же операторы фермионные, то любое повторение индекса, вызовет зануление волновой функции. В случае бозонов, функция (2.10) не обязательно нормирована.

Для получения коммутационных соотношений для операторов $a_{k_1} a_{k2}$ эрмитово сопряжем (2.9) и получим

$$a_{k_1} a_{k2} \mp a_{k_1} a_{k2} = 0. \qquad (2.11)$$

Но, пока (2.9) и (2.11) не определяют алгебру (таблицу умножения) операторов, нам еще необходимо коммутационное соотношение для операторов $a_{k_1} a_{k_2}^+$.

Рассмотрим норму двухчастичного состояния

$$\langle k_1, k_2 | k_1, k_2 \rangle = \langle 0 | a_{k2} a_{k_1} a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ | 0 \rangle = N_{k_1, k_2} \qquad (2.12)$$

Перегруппировывая операторы, на это выражение можно смотреть как на скалярное произведение правого одночастичного состояния $a_{k_2}^+ |0\rangle$ и левого одночастичного $\langle 0 | a_{k2} a_{k_1} a_{k_1}^+ = N_{k_1, k_2} \langle 0 | a_{k2}$

Если один из индексов k_2 заменить на k_3 мы будем иметь $\langle 0|a_{k3}a_{k_1}a^+_{k_1}a^+_{k_2}|0\rangle = N_{k_1,k_2}\delta_{k_3,k_2}$ поскольку это есть скалярное произведение правого одночастичного состояния $a^+_{k_2}|0\rangle$ и левого одночастичного состояния $\langle 0|a_{k3}a_{k_1}a^+_{k_1} = N_{k_1,k_3}\langle 0|a_{k3}$.

Теперь посмотрим, какое значение можно придать операторному выражению, которое и есть недостающий коммутатор для определения алгебры операторов рождения и уничтожения

$$a_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a_{k_1} = ? \qquad (2.13)$$

Сначала посмотрим как этот оператор на вакуумное состояние.

$$\left(a_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a_{k_1}\right)|0\rangle$$

второй член дает ноль, так как оператор уничтожения действует на вакуумное состояние, а первый член мы уже вычисляли (2.6), что дает

$$\left(a_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a_{k_1}\right)|0\rangle = \delta_{k_1k_2}|0\rangle.$$

Теперь посмотрим, как этот оператор действует на одночастичное состояние $|k_1\rangle$. Вычисляем, используя соотношение (2.6), и уже выведенное коммутационное соотношение (2.9)

$$\left(a_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a_{k_1}\right)a^+_{k_1}|0\rangle = a_{k_1}a^+_{k_2}a^+_{k_1}|0\rangle \mp a^+_{k_2}a_{k_1}a^+_{k_1}|0\rangle =$$
$$\pm a_{k_1}a^+_{k_1}a^+_{k_2}|0\rangle \mp a^+_{k_2}|0\rangle = \pm\left(N_{k_1,k_2} - 1\right)a^+_{k_2}|0\rangle.$$

Чтобы значение коммутатора не зависело от функции, на которую он действует, мы потребуем

$$\pm\left(N_{k_1,k_2} - 1\right) = \delta_{k_1,k_2}$$

и, таким образом придем к алгебре операторов, определяемых следующими коммутационными, для бозонов, или антикоммутационными, для фермионов соотношениями

$$a^+_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a^+_{k_1} = 0, \quad a_{k_1}a_{k2} \mp a_{k_1}a_{k2} = 0, \quad a_{k_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{k_2}a_{k_1} = \delta_{k_1k_2} \qquad (2.14)$$

Применение этих операторов для построения волновых функций по правилу (2.10) обеспечивает их правильную симметрию по отношению к перестановкам. Норма двухбозонного и двухфермионного состояний, определенных как $a^+_{k_1}a^+_{k_2}|0\rangle$ дается простым выражением.

$$N_{k_1,k_2} = 1 \pm \delta_{k_1,k_2}.$$

Используя выведенные коммутационные соотношения можно выписать, например, нормированное бозонное состояние

$$\left|n_{k_1}, n_{k_2}, ...n_{k_n}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{k_1}!n_{k_2}!...n_{k_n}!}}\left(a^+_{k_1}\right)^{n_{k_1}}\left(a^+_{k_2}\right)^{n_{k2}}...\left(a^+_{k_n}\right)^{n_{k_n}}|0\rangle$$

здесь n_k есть число заполнения k состояния. Заметим, что в нашей простой задаче о гармоническом осцилляторе, мы имели дело, по нашей классификации

с бозонными операторами. В случае фермионов числа заполнения бывают только $n_k = 0,1$.

3. Операторы физических величин

3.1. Одночастичные операторы

Посмотрим, как действует оператор на одночастичное состояние, и найдем выражение для этого оператора через операторы рождения и уничтожения.

$$\hat{A}|\xi\rangle = \sum_{k_1,k_2} |k_2\rangle\langle k_2|A|k_1\rangle\langle k_1|\xi\rangle = \sum_{k_1,k_2} \langle k_2|A|k_1\rangle\langle k_1|\xi\rangle a_{k_2}^{+}|0\rangle.$$

Продолжаем равенство, используя соотношения $a_{k_3} a_{k_1}^{+}|0\rangle = \delta_{k_1,k_3}|0\rangle$.

$$\sum_{k_1,k_2,k_3} \langle k_2|A|k_3\rangle\langle k_1|\xi\rangle a_{k_2}^{+}\delta_{k1,k_3}|0\rangle = \sum_{k_1,k_2,k_3} \langle k_2|A|k_3\rangle\langle k_1|\xi\rangle a_{k_2}^{+} a_{k_3} a_{k_1}^{+}|0\rangle =$$

$$\sum_{k_1,k_2,k_3} \langle k_2|A|k_3\rangle a_{k_2}^{+} a_{k_3} a_{k_1}^{+}|0\rangle\langle k_1|\xi\rangle.$$

Упрощая, используя формулу $\sum_{k_1} a_{k_1}^{+}|0\rangle\langle k_1|\xi\rangle = \sum_{k_1}|k_1\rangle\langle k_1|\xi\rangle = |\xi\rangle$, окончательно получаем

$$\hat{A}|\xi\rangle = \sum_{k_2,k_3} \langle k_2|A|k_3\rangle a_{k_2}^{+} a_{k_3}|\xi\rangle,$$

откуда мы имеем выражение для оператора физической величины через его матричные элементы по одночастичным состояниям и операторы рождения и уничтожения.

$$\hat{A} = \sum_{k_2,k_3} \langle k_2|A|k_3\rangle a_{k_2}^{+} a_{k_3}. \qquad (3.1)$$

Теперь посмотрим, как этот оператор действует на двухчастичное состояние. Далее, по индукции, мы поймём, как он действует на любое многочастичное состояние. Итак, рассмотрим

$$\hat{A}|k_3,k_4\rangle = \sum_{k_1,k_2} \langle k_1|A|k_2\rangle a_{k_1}^{+} a_{k_2} a_{k_3}^{+} a_{k_4}^{+}|0\rangle$$

Вычисления с операторами рождения и уничтожения очень просты, с помощью коммутационных соотношений (2.14) «подтаскиваем» оператор уничтожения вплотную к правому вакуумному состоянию и используем $a_k|0\rangle = 0$. Проделывая эту процедуру

$$\sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle a_{k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3}^+ a_{k_4}^+ |0\rangle = \sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle a_{k_1}^+ \left(\delta_{k_2,k_3} \pm a_{k_3}^+ a_{k_2}\right) a_{k_4}^+ |0\rangle =$$

$$\sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle \left[\delta_{k_2,k_3} a_{k_1}^+ a_{k_4}^+ \pm a_{k_1}^+ a_{k_3}^+ \left(\delta_{k_2,k_4} \pm a_{k_4}^+ a_{k_2}\right)\right]|0\rangle =$$

$$\sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle \left[\delta_{k_2,k_3} a_{k_1}^+ a_{k_4}^+ \pm \delta_{k_2,k_4} a_{k_1}^+ a_{k_3}^+\right]|0\rangle =$$

$$\sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle \left[\delta_{k_2,k_3} a_{k_1}^+ a_{k_4}^+ + \delta_{k_2,k_4} a_{k_3}^+ a_{k_1}^+\right]|0\rangle = \sum_{k_1}\langle k_1|A|k_3\rangle a_{k_1}^+ a_{k_4}^+ |0\rangle + \sum_{k_1}\langle k_1|A|k_4\rangle a_{k_3}^+ a_{k_1}^+ |0\rangle,$$

приходим к окончательному выражению

$$\sum_{k_1,k_2}\langle k_1|A|k_2\rangle a_{k_1}^+ a_{k_2} |k_3,k_4\rangle = \sum_{k_1}\langle k_1|A|k_3\rangle |k_1,k_4\rangle + \sum_{k_1}\langle k_1|A|k_4\rangle |k_3,k_1\rangle, \qquad (3.2)$$

откуда следует, что оператор вида (3.1) действует симметрично на каждую частицу, он уничтожает частицу в каждом состоянии $|k_i\rangle$ и вместо неё, на том же месте, рождает частицу в состоянии $|k_1\rangle$ с амплитудой вероятности $\langle k_1|A|k_i\rangle$. Это одночастичный оператор действующий симметрично по всем частицам. На Шредингеровском языке ему соответствует оператор

$$A = \sum_i A_i^1$$

где A_i^1 есть одночастичный оператор, действующий на координату i-той частицы. Отсюда становится и ясен смысл матричного элемента. Это просто есть матричный элемент одночастичного оператора по одночастичным волновым функциям. Окончательно формулу для одночастичного оператора (3.1) запищем в виде

$$\hat{A} = \sum_{k_2,k_3}\langle k_2|A^1|k_3\rangle a_{k_2}^+ a_{k_3} \qquad (3.3)$$

Эта формула называется формулой вторичного квантования. Почему? Рассмотрим среднее одночастичной физической величины $\bar{A} = \int dx \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)$ и запишем её через коэффициенты разложения $\psi(x) = \sum_k c_k \psi_k(x)$. Мы получим следующее выражение

$$\bar{A} = \sum_{k_1,k_2}\langle k_1|\hat{A}|k_2\rangle c_{k_1}^* c_{k_2}$$

очень похожее на уравнение (3.3). Отсюда правило:- для того, чтобы написать выражение для оператора многочастичной системы, надо взять выражение для среднего в одночастичной системе и заменить коэффициенты разложения операторами по правилу

$$\bar{A} \to \hat{A}, \quad c_{k_2} \to a_{k_2}, \quad c_{k_1}^* \to a_{k_1}^+$$

Как будто квантовую одночастичную систему нужно еще раз проквантовать. Отсюда и название «вторичное квантование».

3.1.1. Непрерывный спектр

Все, что мы до сих пор делали, относилось к дискретному спектру, поскольку мы опирались на соотношение (2.5) . Для того, чтобы вывести коммутационные соотношения типа (2.14) и выражения для операторов, аналогичные (3.3) для операторов сплошного спектра необходимо воспользоваться формулами преобразования от одного дискретного представления, к другому, непрерывному. Продемонстрируем это на примере свободного электрона, движение которого ограничено конечной областью $0<x<L_x,\quad 0<y<L_y,\quad 0<z<L_z,$ так что $L_xL_yL_z=V$, и для простоты предположим выполнение периодических условий, так называемых условий Борна-Кармана

$$\psi(x,y,z)=\psi(x+L_x,y,z)=\psi(x,y+L_y,z)=\psi(x,y,z+L_z). \qquad (3.4)$$

Решения одночастичного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi=E\psi\,, \qquad (3.5)$$

удовлетворяющее поставленным граничным условиям есть плоские волны

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\mathbf{kr}),\quad E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\,, \qquad (3.6)$$

где волновые вектора $\mathbf{k}=(n_x\Delta k_x,n_y\Delta k_y,n_z\Delta k_z)$ образуют дискретное множество, нумерованное целыми числами (n_x,n_y,n_z), а $\Delta k_i=2\pi/L_i,\quad i=(x,y,z)$. Нетрудно убедиться, что эти состояния нормированы и ортогональны. Действительно, покажем, что $\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}_1\rangle=\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1}=\delta_{k_x,k_{1,x}}\delta_{k_y,k_{1,y}}\delta_{k_z,k_{1,z}}$. Рассмотрим скалярное произведение, состоящее из трех элементарных однотипных интегралов

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}_1\rangle=\frac{1}{V}\int_0^{L_x}\exp\left[i(k_x-k_{1x})x\right]dx\int_0^{L_y}\exp\left[i(k_y-k_{1y})y\right]dy\int_0^{L_y}\exp\left[i(k_z-k_{1z})z\right]dz=$$

$$\frac{\exp\left[i(k_x-k_{1x})L_x\right]-1}{i(k_x-k_{1x})L_x}\frac{\exp\left[i(k_y-k_{1y})L_y\right]-1}{i(k_y-k_{1y})L_y}\frac{\exp\left[i(k_z-k_{1z})L_z\right]-1}{i(k_z-k_{1z})L_z}=$$

$$\frac{\exp\left[2\pi i(n_x-n_{1x})\right]-1}{2\pi i(n_x-n_{1x})}\frac{\exp\left[i(n_y-n_{1y})\right]-1}{2\pi i(n_x-n_{1x})}\frac{\exp\left[i(n_z-n_{1z})\right]-1}{2\pi i(n_z-n_{1z})}=$$

$$\delta_{k_x,k_{1,x}}\delta_{k_y,k_{1,y}}\delta_{k_z,k_{1,z}}=\delta_{n_x,n_{1,x}}\delta_{n_y,n_{1,y}}\delta_{n_z,n_{1,z}}$$

что, доказывает ортонормированность. Теперь разложим произвольную функцию

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle\langle \mathbf{k}|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr})\langle \mathbf{k}|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr})\psi(\mathbf{k})$$
$$\psi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(-i\mathbf{kr})\psi(\mathbf{r})\, d^3r \qquad (3.7)$$

Проверим обратимость этих преобразований

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr} - i\mathbf{kr}_1)\int_V \psi(\mathbf{r}_1) d^3r = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\right]\int_V \psi(\mathbf{r}_1) d^3r\,.$$

Вычисляя сумму $\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\right] = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)$ получаем, что формула обращения конечно же работает. Можно точно также проверить действия формул обращения в обратную сторону.

Из этих соотношений следует правило преобразования для левых и правых абстрактных векторов $\langle \mathbf{r}|$ и $|\mathbf{r}\rangle$ с определенной координатой через абстрактные вектора с определенным импульсом

$$\langle \mathbf{r}| = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle\langle \mathbf{k}| = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr})\langle \mathbf{k}|, \quad |\mathbf{r}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle^* |\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(-i\mathbf{kr})|\mathbf{k}\rangle, \qquad (3.8)$$

и обратные преобразования

$$\langle \mathbf{k}| = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(-i\mathbf{kr})\langle \mathbf{r}| d^3r, \quad |\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(i\mathbf{kr})|\mathbf{r}\rangle d^3r. \qquad (3.9)$$

Отсюда находим правила преобразования операторов рождения и уничтожения частиц с определенными дискретными импульсами и непрерывными координатами

$$a(\mathbf{r}) = a_{\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr}) a_{\mathbf{k}}, \quad a^+(\mathbf{r}) = a^+_{\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(-i\mathbf{kr}) a^+_{\mathbf{k}},$$
$$a_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(-i\mathbf{kr}) a(\mathbf{r}) d^3r, \quad a^+_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(i\mathbf{kr}) a^+(\mathbf{r}) d^3r. \qquad (3.10)$$

Теперь нетрудно вычислить коммутационные соотношения и правила вторичного квантования для операторов непрерывного спектра. Просто делаем двойное Фурье преобразование от коммутационного соотношения по переменным $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ как в нижеследующем примере

$$a_{\mathbf{k}_1}a^+_{\mathbf{k}_2} \mp a^+_{\mathbf{k}_2}a_{\mathbf{k}_1} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2},$$

$$a(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}}, \quad a^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) a^+_{\mathbf{k}},$$

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\left(a_{\mathbf{k}_1}e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1}a^+_{\mathbf{k}_2}e^{-i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} \mp a^+_{\mathbf{k}_2}e^{-i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2}a_{\mathbf{k}_1}e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1}\right) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1 - i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} \tag{3.11}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} = \delta^3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),$$

$$a(\mathbf{r}_1)a^+(\mathbf{r}_2) \mp a^+(\mathbf{r}_2)a(\mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1).$$

Коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения имеют вид

$$\begin{aligned} &a(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_2) \mp a(\mathbf{r}_2)a(\mathbf{r}_1) = 0, \\ &a^+(\mathbf{r}_1)a^+(\mathbf{r}_2) \mp a^+(\mathbf{r}_2)a^+(\mathbf{r}_1) = 0, \\ &a(\mathbf{r}_1)a^+(\mathbf{r}_2) \mp a^+(\mathbf{r}_2)a(\mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \end{aligned} \tag{3.12}$$

а правило вторичного квантования, тоже остается совершенно аналогичным (3.3) с точностью замен сумм на интегралы

$$\hat{A} = \int_V \langle \mathbf{r}_1 | A^1 | \mathbf{r}_2 \rangle a^+(\mathbf{r}_1) a(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \tag{3.13}$$

3.1.2. Учет спина электрона

Электрон, имеющий спин $s = 1/2$, описывается двухкомпонентной волновой функцией, компоненты которой могут быть нумерованы дискретной спиновой переменной, принимающей 2 значения $\pm 1/2$ или $\uparrow\downarrow$. В соответствии с этим мы должны добавить этот дополнительный дискретный индекс к операторам рождения и уничтожения. Они примут вид $a^+_{\mathbf{k},s}, a_{\mathbf{k},s}, a^+_s(\mathbf{r}), a_s(\mathbf{r})$. В соответствии с этим слегка изменятся коммутационные соотношения в импульсном представлении

$$\begin{aligned} &a^+_{\mathbf{k}_1,s_1}a^+_{\mathbf{k}_2,s_2} \mp a^+_{\mathbf{k}_2,s_2}a^+_{\mathbf{k}_1 s_1} = 0, \quad a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,s_2} \mp a_{\mathbf{k}_2,s_2}a_{\mathbf{k}_1,s_1} = 0, \\ &\qquad\qquad a_{\mathbf{k}_1,s_1}a^+_{k_2} \mp a^+_{\mathbf{k}_2,s_2}a_{\mathbf{k}_1,s_1} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\delta_{s_1,s_2}, \end{aligned} \tag{3.14}$$

и в координатном представлении

$$\begin{aligned} &a_{s_1}(\mathbf{r}_1)a_{s_2}(\mathbf{r}_2) \mp a(\mathbf{r}_2)_{s_2}\, a_{s_1}(\mathbf{r}_1) = 0, \\ &a^+_{s_1}(\mathbf{r}_1)a^+_{s_2}(\mathbf{r}_2) \mp a^+_{s_2}(\mathbf{r}_2)a^+_{s_1}(\mathbf{r}_1) = 0, \\ &a_{s_1}(\mathbf{r}_1)a^+_{s_2}(\mathbf{r}_2) \mp a^+_{s_2}(\mathbf{r}_2)a_{s_1}(\mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\delta_{s_1,s_2}. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Изменятся также, формулы для операторов многочастичных систем, выраженных через операторы с определенным импульсом и спином

$$\hat{A} = \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,s_1,s_2} \langle \mathbf{k}_1, s_1 | A | \mathbf{k}_2, s_2 \rangle a^+_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,s_2}, \tag{3.16}$$

и через операторы с определенными координатами и спинами

$$\hat{A} = \sum_{s_1, s_2} \int_V \langle \mathbf{r}_1, s_1 | A^1 | \mathbf{r}_2, s_2 \rangle a_{s_1}^+(\mathbf{r}_1) a_{s_2}(\mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2. \qquad (3.17)$$

3.1.3. Одночастичные операторы для многочастичных систем

- Число частиц в в системе.

Шредингеровский многочастичный оператор $N = \sum_{i=1}^{N} 1$. Одночастичный оператор есть 1. Матричный элемент по собственным векторам координаты $\langle \mathbf{r}_1, s_1 | 1 | \mathbf{r}_2, s_2 \rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta_{s_1, s_2}$, по собственным векторам импульса $\langle \mathbf{k}_1, s_1 | 1 | \mathbf{k}_2, s_2 \rangle = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{s_1, s_2}$. Используя формулу вторичного квантования, получаем

Оператор числа частиц в многочастичной системе

$$\hat{N} = \sum_s \int_V a_s^+(\mathbf{r}) a_s(\mathbf{r}) d^3 r = \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s} \qquad (3.18)$$

- Оператор потенциальной энергии во внешнем поле. Оператор потенциальной энергии есть $U(\mathbf{r})$, его матричный элемент по функциям с определенной координатой и спином $\langle \mathbf{r}_1, s_1 | U(\mathbf{r}) | \mathbf{r}_2, s_2 \rangle = \delta_{s_1, s_2} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) U(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) d^3 r$ и таким образом, полная потенциальная энергия системы во внешнем поле, выраженная через операторы рождения и уничтожения электронов с определенной координатой и спином, будет выглядеть как

$$\hat{U} = \sum_s \int_V U^1(\mathbf{r}) a_s^+(\mathbf{r}) a_s(\mathbf{r}) d^3 r. \qquad (3.19)$$

- Оператор концентрации. В Шредингеровском представлении он есть $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_i)$. Одночастичный оператор $\rho^1(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$, его матричный элемент по функциям с определенной координатой и спином $\langle \mathbf{r}_1, s_1 | \rho^1(\mathbf{r}) | \mathbf{r}_2, s_2 \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \delta_{s_1, s_2}$. Отсюда, имеем практически очевидное выражение

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s a_s^+(\mathbf{r}) a_s(\mathbf{r}). \qquad (3.20)$$

Выражая его через операторы с определенными импульсами и спинами с помощью (3.10), получаем

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, s} a_{\mathbf{k}_2, s}^+ a_{\mathbf{k}_1, s} \exp\left[i\mathbf{r}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \right] \qquad (3.21)$$

- Оператор полного импульса системы. Шредингеровское представление $\hat{\mathbf{P}} = \sum_i p_i^1 = \sum_i -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_i}$. Одночастичный оператор $\mathbf{p}^1 = -i\hbar\nabla$. Находя

матричный элемент по функциям с определенными координатами и спинами $\langle \mathbf{r}_1, s_1 | p^1 | \mathbf{r}_2, s_2 \rangle = \delta_{s_1,s_2} \int \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) d^3r$, подставляя в формулу вторичного квантования (3.17) и вычисляя сначала интегралы по $d^3r_1 d^3r_2$ получаем

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_s \int_V a_s^+(\mathbf{r})(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}) a_s(\mathbf{r}) d^3r \tag{3.22}$$

Для выражения через операторы с определенным импульсом и спином вычислим матричный элемент $\langle \mathbf{k}_1, s_1 | p^1 | \mathbf{k}_2, s_2 \rangle = \hbar \mathbf{k}_1 \delta_{s_1,s_2} \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}$

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \mathbf{k}\, a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} \tag{3.23}$$

и получим естественную формулу, что общий импульс равен сумме импульсов всех частиц.

- Оператор кинетической энергии системы вычисляется аналогично

$$\hat{T} = \sum_s \int_V a_s^+(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} \right) a_s(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{3.24}$$

До сих пор мы вычисляли операторы диагональные по спину. А теперь давайте вычислим спиновые операторы в представлении операторов рождения и уничтожения.

- Одночастичные спиновые операторы

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

приводят к следующим представлениям для операторов полного спина системы

$$\begin{aligned}
S_z &= \frac{\hbar}{2} \int_V \left[a_\uparrow^+(\mathbf{r}) a_\uparrow(\mathbf{r}) - a_\downarrow^+(\mathbf{r}) a_\downarrow(\mathbf{r}) \right] d^3r = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},\uparrow}^+ a_{\mathbf{k},\uparrow} - a_{\mathbf{k},\downarrow}^+ a_{\mathbf{k},\downarrow}, \\
S_x &= \frac{\hbar}{2} \int_V \left[a_\uparrow^+(\mathbf{r}) a_\downarrow(\mathbf{r}) + a_\downarrow^+(\mathbf{r}) a_\uparrow(\mathbf{r}) \right] d^3r = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k},\uparrow}^+ a_{\mathbf{k},\downarrow} + a_{\mathbf{k},\downarrow}^+ a_{\mathbf{k},\uparrow} \right), \\
S_y &= \frac{\hbar}{2i} \int_V \left[a_\uparrow^+(\mathbf{r}) a_\downarrow(\mathbf{r}) - a_\downarrow^+(\mathbf{r}) a_\uparrow(\mathbf{r}) \right] d^3r = \frac{\hbar}{2i} \sum_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k},\uparrow}^+ a_{\mathbf{k},\downarrow} - a_{\mathbf{k},\downarrow}^+ a_{\mathbf{k},\uparrow} \right).
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Аналогично пишутся и более сложные одночастичные операторы, к примеру $(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})$, действующий как на спиновые, так и на орбитальные переменные.

3.2. Двухчастичные операторы

Кроме уже рассмотренных одночастичных операторов, существуют более сложные операторы, на Шредингеровском языке, действующие на координаты сразу двух частиц. Примером такого оператора является, например, оператор кулоновского взаимодействия двух электронов, действующий на координаты сразу двух частиц.

$$U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \tag{3.26}$$

Оператор полного кулоновского взаимодействия всех частиц в системе

$$U=\sum_{i>j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} \tag{3.27}$$

Обе формулы эквивалентны и исключает двойной учет энергии взаимодействия частиц $i\to j, j\to i$. Выясним, как представляются такие операторы с использованием операторов рождения и уничтожения. Проще всего подойти к этому вопросу с помощью рассуждений по индукции. Мы уже рассмотрели одночастичный оператор, единичный по спиновой переменной и диагональный по координате, и представили полную потенциальную энергию в виде разложения по операторам рождения и уничтожения с определенной координатой (3.19)

$$\hat{U}=\sum_s\int_V a_s^+(\mathbf{r})U^1(\mathbf{r})a_s(\mathbf{r})d^3r.$$

Двухчастичный оператор, при фиксированной второй координате становится фактически одночастичным оператором, поэтому, если мы запишем полную кулоновскую энергию по форме аналогичной одночастичному оператору и симметрично по координатам $\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ и спинам s_1,s_2

$$\hat{U}=\frac{1}{2}\sum_{s_1,s_2}\int_V a_{s_2}^+(\mathbf{r}_2)a_{s_1}^+(\mathbf{r}_1)U^2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)a_{s_1}(\mathbf{r}_1)a_{s_2}(\mathbf{r}_2)d^3r_1d^3r_2 \tag{3.28}$$

Действительно, при фиксированных $\mathbf{r}_2,s_2$ или $\mathbf{r}_1,s_1$ получается формула потенциальной энергии во внешнем поле, множитель $1/2$ нужен для избежания двойного учета энергии взаимодействия, аналогично тому, как сделано (3.27). Для кулоновской энергии будем иметь формулу

$$\hat{U}^C=\frac{1}{2}\sum_{s_1,s_2}\int_V a_{s_2}^+(\mathbf{r}_2)a_{s_1}^+(\mathbf{r}_1)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}a_{s_1}(\mathbf{r}_1)a_{s_2}(\mathbf{r}_2)d^3r_1d^3r_2 \tag{3.29}$$

Выразим эту кулоновскую энергию через операторы рождения и уничтожения с определенным импульсом и спином. Запишем операторы

$$\begin{aligned}
&a_{s_1}(\mathbf{r}_1)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}_1}\exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1)a_{\mathbf{k}_1,s_1},\quad a_{s_2}(\mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}_2}\exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2)a_{\mathbf{k}_2,s_2},\\
&a_{s_1}^+(\mathbf{r}_1)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}_4}\exp(-i\mathbf{k}_4\mathbf{r}_1)a_{\mathbf{k}_4,s_1}^+,\quad a_{s_2}^+(\mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\mathbf{k}_3}\exp(-i\mathbf{k}_3\mathbf{r}_2)a_{\mathbf{k}_3}^+
\end{aligned} \tag{3.30}$$

И подставим выражение операторов через операторы в $\mathbf{k}$ представлении

$$\hat{U}^C=\frac{1}{2V^2}\sum_{s_1,s_2}\int_V\sum_{\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\exp\left[i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4)(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)+i(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_4)\mathbf{r}_2\right]$$

$$\times a_{\mathbf{k}_3}^+a_{\mathbf{k}_4,s_1}^+\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,s_2}d^3r_1d^3r_2,$$

Переходя от координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}, \mathbf{r}_2$ и вычисляя первым интеграл по $d^3 r_2$ получаем

$$\frac{1}{V}\int_V \exp\left[i\left(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4\right)\mathbf{r}_2\right] d^3 r_2 = \delta_{0,\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_4} = \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4},$$

так что этот интеграл отличен от нуля только при сохранении импульса $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$. Взяв единственный член суммы, удовлетворяющий условию $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$, мы перепишем оператор кулоновского взаимодействия, введя переменную $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \quad \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q},$ и получим

$$\hat{U}^C = \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},\\ s_1,s_2}} V(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} a_{\mathbf{k}_1,s_1} a_{\mathbf{k}_2,s_2}, \tag{3.31}$$

где $V(\mathbf{q})$ есть матричный элемент кулоновского взаимодействия

$$V(\mathbf{q}) = \int_V \exp\left[-i\mathbf{q}\mathbf{r}\right]\frac{e^2}{|\mathbf{r}|} d^3\xi = \frac{4\pi e^2}{q^2}.$$

Запишем гамильтониан свободного электронного газа с кулоновским взаимодействием между частицами. Он складывается из двух членов, кинетической энергии (3.24) и потенциальной энергии взаимодействия (3.31)

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},\\ s_1,s_2}} V(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} a_{\mathbf{k}_1,s_1} a_{\mathbf{k}_2,s_2}. \tag{3.32}$$

Этот гамильтониан может быть представлен в графической форме, которая явилась предшественницей диаграмм Фейнмана, мы будем называть эти графики преддиаграммами Фейнмана. Преддиаграммы читаются снизу вверх, им соответствуют формулы, прочитанные справа налево. Каждой входящей стрелке, соответствует оператор $a_s(\mathbf{k})$ с сответствующими импульсными и спиновыми индексами. Место, где стрелки соединяются, называются вершинами. Им соответствуют множители $\varepsilon(\mathbf{k})$ для одночастичного оператора, и $V(\mathbf{q})$- для двухчастичного. Графическое изображение Гамильтониана (3.32) показано на Рисунке 1.

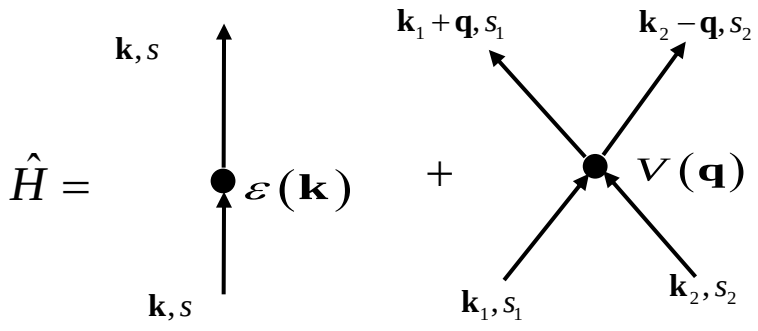


Рисунок 1. Графическое представление гамильтониана свободных электронов с кулоновским взаимодействием между собой

4. Электроны в твердом теле

4.1. Идеальный электронный газ

Рассмотрим свободный электронный газ в ящике размера $V = L_x L_y L_z$ с периодическими граничными условиями. Гамильтониан в представлении вторичного квантования, выраженный через операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях с определенным импульсом и спином имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^{+}_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} \,, \tag{4.1}$$

где $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ есть дисперсия свободного электрона, а операторы

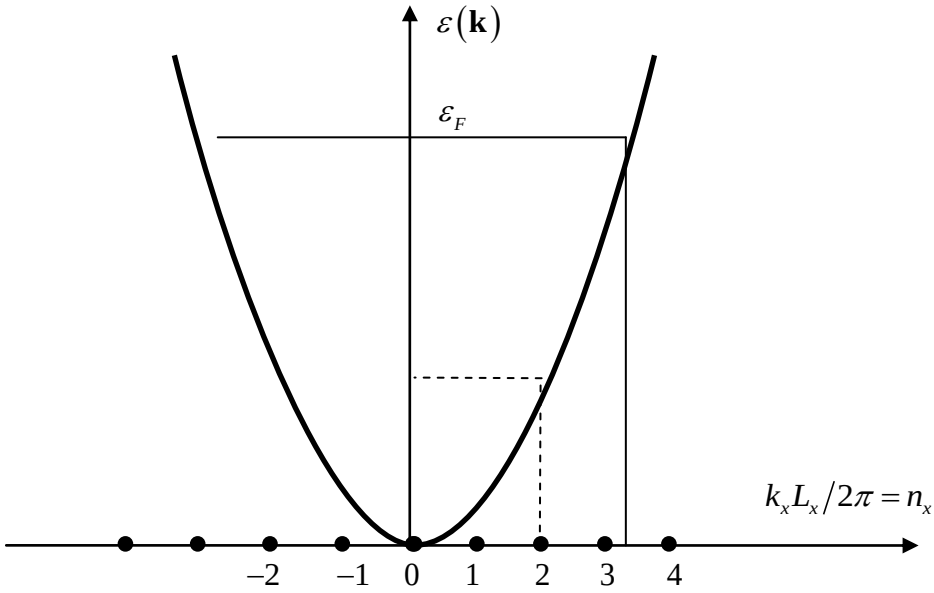


Рисунок 2. Дисперсия свободных электронов в ящике с периодическими граничными условиями. Точками показаны разрешенные значения импульсов

подчиняются фермионным коммутационным соотношениям. Сечение дисперсии плоскостью $k_y = k_z = 0$ показано на Рисунке 2. Это парабола, разрешенные значения волнового вектора показаны точками, соответствующие им значения энергии дискретны.

Дисперсия свободных электронов в большом ящике $V = L_x L_y L_z$. Спектр волновых чисел и соответствующих энергий дискретен.

Произвольное собственное состояние этого гамильтониана имеет вид

$$|\psi\rangle = \prod_{\mathbf{k},s} a^{+}_{\mathbf{k},s} |0\rangle \tag{4.2}$$

и энергия этого состояния $E = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k})$. Чтобы построить основное состояние, имеющее наименьшую энергию, необходимо упорядочить все квантовые числа по возрастанию (неубыванию) энергии

$$\varepsilon(0) \le \varepsilon(k_1) \le \varepsilon(k_2) \le \ldots \le \varepsilon(k_i) \le \ldots \tag{4.3}$$

и заполнять состояния с помощью операторов рождения с минимально возможными значениями энергии, не допуская повторения квантовых чисел в произведении (4.2). В результате образуется основное состояние, которое мы будем называть $|\text{Fermi}\rangle$, и которое имеет вид

$$|Fermi\rangle = \prod_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F, s} a^{+}_{\mathbf{k},s}|0\rangle. \tag{4.4}$$

Здесь все состояния ниже некоторой энергии, называемой энергией Ферми, заполнены. Полная энергия складывается из энергий всех заполненных состояний $E = 2\sum_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k})$. Мы считаем, что вырожденные по спину состояния полностью заполнены. В достаточно большой системе, где число электронов макроскопично, можно указать простой путь вычисление сумм по разрешенным значениям волновых векторов. Выберем элемент объема $dk_x dk_y dk_z = d^3k$ и сосчитаем количество разрешенных состояний в этом объеме. Разрешенные состояния образуют в $\mathbf{k}$ пространстве решетку с объемом элементарной ячейки $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (2\pi)^3 / L_x L_y L_z$ и, поэтому для сумм по волновым векторам мы будем иметь простое выражение через интеграл

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = V \int_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F} f(\mathbf{k})\frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tag{4.5}$$

Применим эти соотношения для расчета характеристик идеального электронного газа.

Найдем зависимость энергии Ферми от числа частиц.

$$N = 2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F} 1 = 2V\int_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 2V\int_0^{k_F}\frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \tag{4.6}$$

откуда $k_F = \left(3\pi^2 N/V\right)^{1/3} = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$, где n-концентрация, а импульс Ферми определен обычным соотношением $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$. Точно также находится полная энергия.

$$E = 2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F}\varepsilon(\mathbf{k}) = 2V\int_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 2V\int_0^{k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m}\frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} = V\frac{\hbar^2 k_F^5}{10m\pi^2} \tag{4.7}$$

4.2. Плотность состояний

Очень часто, вместо интегрирования в импульсном пространстве удобно интегрировать по энергии, введя плотность состояний на единицу энергии - $\tilde{\nu}(\varepsilon)$. Она вводится соотношением

$$2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F} 1 = 2V\int_{\varepsilon(\mathbf{k})\le\varepsilon_F}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 2V\int_0^{k_F}\frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \int_0^{\varepsilon_F}\tilde{\nu}(\varepsilon)d\varepsilon$$
$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\varepsilon}, \quad dk = \frac{1}{2\hbar}\sqrt{2m}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} \tag{4.8}$$

откуда, с использованием соотношений $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\varepsilon}, \quad dk = \frac{1}{2\hbar}\sqrt{2m}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}$, легко находим

$$\tilde{\nu}(\varepsilon) = V\frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon} \tag{4.9}$$

окончательное выражение. График плотности состояний имеет вид $\tilde{\nu}(\varepsilon) = V\frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}$ и показан на Рисунке 3. Иногда удобно пользоваться плотностью состояний на единицу объема $\nu(\varepsilon) = \tilde{\nu}(\varepsilon)/V$

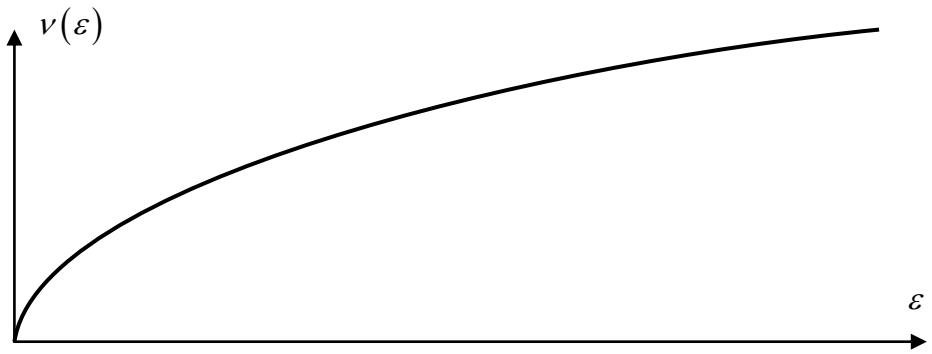


Рисунок 3. Плотность состояний свободного электронного газа на единицу энергии в трехмерном случае $\nu(\varepsilon) = V\frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}$

4.3. Квазичастицы

Поскольку основное состояние электронов в твердом теле представляет состояние Ферми с большим количеством электронов, то возникает соблазнительное желание определить новые операторы, называемые операторами квазичастиц, которые будут описывать возбужденные состояния над состоянием Ферми. Используя изотропию поверхности Ферми, запишем основное состояние Ферми системы (4.4)

$$|Fermi\rangle = \prod_{k\le k_F, s} a^+_{\mathbf{k},s}|0\rangle \tag{4.10}$$

Определим операторы квазичастиц следующим образом

$$\alpha^+_{\mathbf{k},s} = \begin{cases} a^+_{\mathbf{k},s} & k > k_F \\ a_{-\mathbf{k},-s} & k < k_F \end{cases}, \quad \alpha_{\mathbf{k},s} = \begin{cases} a_{\mathbf{k},s} & k > k_F \\ a^+_{-\mathbf{k},-s} & k < k_F \end{cases}, \tag{4.11}$$

так, что оператор $\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}$ при $k > k_F$ рождает электрон над ферми поверхностью, и уничтожает электрон с противоположным импульсом и спином под Ферми-поверхностью при $k < k_F$, тем самым рождая дырку. Таким образом, наши квазичастицы есть электроны над Ферми-поверхностью, и дырки под Ферми-поверхностью.

Нетрудно проверить, что операторы $\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}, \alpha_{\mathbf{k},s}$ удовлетворяют фермионным коммутационным соотношениям. Запишем их

$$\alpha^{+}_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha^{+}_{\mathbf{k}_2,s_2} + \alpha^{+}_{\mathbf{k}_2,s_2}\alpha^{+}_{\mathbf{k}_1 s_1} = 0, \quad \alpha_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha_{\mathbf{k}_2,s_2} + \alpha_{\mathbf{k}_2,s_2}\alpha_{\mathbf{k}_1,s_1} = 0,$$
$$\alpha_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha^{+}_{k_2} + \alpha^{+}_{\mathbf{k}_2,s_2}\alpha_{\mathbf{k}_1,s_1} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\delta_{s_1,s_2}, \tag{4.12}$$

если $k_1 > k_F, k_2 > k_F$ или $k_1 < k_F, k_2 < k_F$ то, в силу определения (4.11), эти соотношения, очевидно, выполняются. Необходимо проверить выполнение этих условий, если $k_1 > k_F, k_2 < k_F$. Перепишем (4.12) в этом случае через операторы реальных электронов a^{+}, a

$$a^{+}_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{-\mathbf{k}_2,-s_2} + a_{-\mathbf{k}_2,-s_2}a^{+}_{\mathbf{k}_1 s_1} = 0,$$
$$a_{\mathbf{k}_1,s_1}a^{+}_{-\mathbf{k}_2,-s_2} + a^{+}_{-\mathbf{k}_2,-s_2}a_{\mathbf{k}_1,s_1} = 0,$$
$$a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{-\mathbf{k}_2-s_2} + a_{-\mathbf{k}_2-s_2}a_{\mathbf{k}_1,s_1} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}\delta_{s_1,s_2}$$

и мы видим, что они тоже выполняются из-за того, что $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ принадлежат разным областям импульсного пространства. Нетрудно проверить, также, что функция Ферми является вакуумом для квазичастичных операторов, а именно

$$\alpha_{\mathbf{k},s}\left|Fermi\right\rangle = 0. \tag{4.13}$$

Для $k > k_F$ это равенство переписывается через a операторы как

$$a_{\mathbf{k},s}\prod_{k_1 \le k_F, s} a^{+}_{\mathbf{k}_1,s}\left|0\right\rangle = 0, \tag{4.14}$$

откуда, очевидно, следует его справедливость, поскольку для $k > k_F$ оператор уничтожения проносится направо и дает ноль. Для $k < k_F$ переписывание через a операторы дает

$$a^{+}_{-\mathbf{k},-s}\prod_{k_1 \le k_F, s} a^{+}_{\mathbf{k}_1,s}\left|0\right\rangle = 0, \tag{4.15}$$

что тоже удовлетворяется, поскольку в этом произведении обязательно встретятся два фермионных оператора рождения с одинаковыми импульсами и спинами.

Перепишем Гамильтониан через квазичастичные операторы, разбив область суммирования на области над и под Ферми-поверхностью

$$\hat{H} = \sum_{k<k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s} + \sum_{k>k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s} = \sum_{k<k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha_{-\mathbf{k},-s}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s} + \sum_{k>k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}.$$

Преобразуем первую сумму переставив можно оператор рождения левее оператора уничтожения. Используя симметрию $\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon(-\mathbf{k})$ и коммутационные соотношения, получаем

$$\hat{H}=\sum_{k<k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha_{\mathbf{k},s}\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}+\sum_{k>k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}=$$
$$\sum_{k<k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})-\sum_{k<k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}+\sum_{k>k_F,s}\varepsilon(\mathbf{k})\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}. \quad (4.16)$$

Первый член представляет энергию основного состояния, второй член – вклад дырок, третий член- вклад электронов. Может показаться, что энергия дырок отрицательна, однако это ощущение ложно. Дело в том, что рождение квазичастиц меняет число частиц в системе, рождение дырки уменьшает число частиц на 1, а рождение электрона увеличивает число частиц на единицу. Естественно определить энергию квазичастицы как отсчитанную от основного состояния с тем же числом частиц, что и в возбужденной системе.

Так энергия электрона и дырки, соответственно, определяются как

$$E_e=E_{gnd}(N)+\varepsilon(\mathbf{k})-E_{gnd}(N+1),\quad E_h=E_{gnd}(N)-\varepsilon(\mathbf{k})-E_{gnd}(N-1), \quad (4.17)$$

здесь $E_{gnd}(N)$ энергия основного состояния N частиц, а поскольку разница между энергиями основных состояний с $N, N\pm1$ частицами определяется химическим потенциалом $E(N)-E(N-1)=\mu$, то энергия квазичастицы электрона и дырки записывается в виде

$$E_e=\varepsilon(\mathbf{k})-\mu,\quad E_h=\mu-\varepsilon(\mathbf{k}),$$

что может быть объединено одной формулой для энергии любой квазичастицы, либо электрона, либо дырки

$$\xi(\mathbf{k})=\left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right|. \quad (4.18)$$

В нашем случае нулевой температуры $\mu=\varepsilon_F$ формула для энергии квазичастиц может быть представлена

$$\xi(\mathbf{k})=\left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right|=\left|\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{\hbar^2k_F^2}{2m}\right|\simeq\hbar v_F\left|k-k_F\right| \quad (4.19)$$

График этой функции представлен на Рисунке 4.

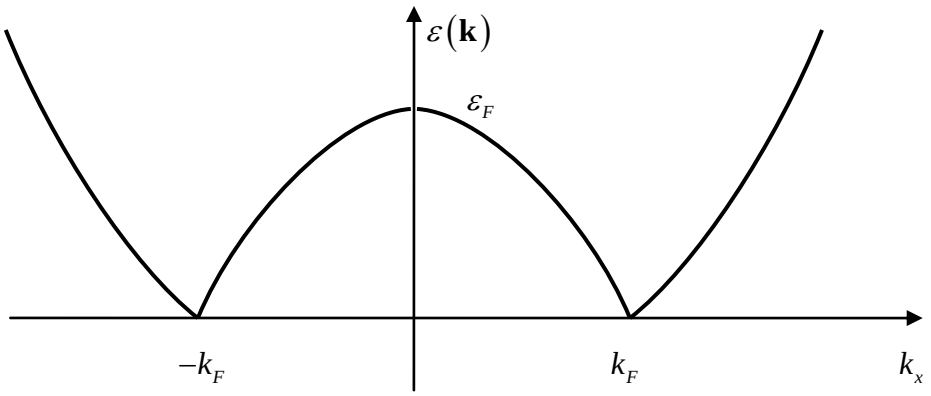


Рисунок 4. Дисперсия квазичастиц идеального ферми газа

Этот же результат для дисперсии квазичастиц может быть получен как результат рассмотрения диагонализации гамильтониана, автоматически учитывающего возможность изменения числа частиц

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{k<k_F,s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right)\alpha_{\mathbf{k},s}\alpha^+_{\mathbf{k},s} + \sum_{k>k_F,s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right)\alpha^+_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s} =$$

$$\sum_{k<k_F,s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) + \sum_{\mathbf{k},s} \left|\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right| \alpha^+_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}$$

Первый член в правой части это просто энергия основного состояния, и если отсчитывать энергию от этого уровня мы придем к гамильтониану

$$H'' = \hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N} - \sum_{k<k_F,s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) = \sum_{\mathbf{k},s} \xi(\mathbf{k})\alpha^+_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}, \qquad (4.20)$$

где $\xi(\mathbf{k}) = \left|\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right|$.

Рассмотрим теперь электронный газ не в свободном пространстве, а в кристалле, состоящим из ионных остатков, которые, для простоты будем считать элементарными частицами, действующими на электроны как фиксированный потенциал. Рисунок 5 изображает расположение атомных

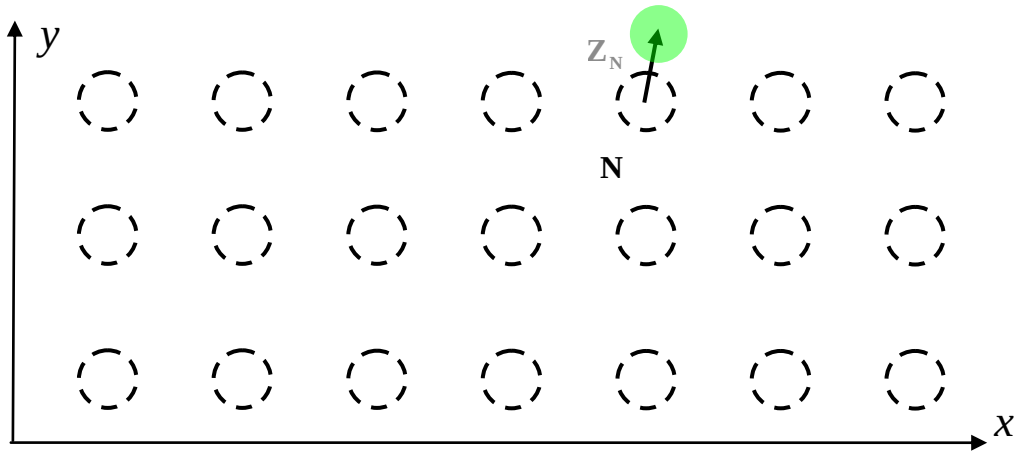


Рисунок 5. Простая кристаллическая решетка из ионных остатков, колеблющихся вблизи состояний равновесия, расположенных в точках $\mathbf{N} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, вектора смещения атомов из положения равновесия $\mathbf{Z}_\mathbf{N}$

остатков, среди которых летают электроны. Будем считать, что электроны движутся в поле ионных остатков, каждый с фиксированным потенциалом $V_0(\mathbf{r})$, расположенных в точках $\mathbf{N} + \mathbf{Z}_\mathbf{N}$, где точки $\mathbf{N} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ образуют кристаллическую решетку, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$- элементарные вектора, n_1, n_2, n_3- целые числа.

4.4. Электроны в идеальном кристалле

Электронный гамильтониан, выраженный через операторы рождения и уничтожения электронов с определенными координатами и спином, запишется в виде

$$\hat{H} = \sum_s \int d^3 r a_s^+(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_{\mathbf{N}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N} - \mathbf{Z}_{\mathbf{N}}) \right] a_s(\mathbf{r}), \qquad (4.21)$$

и если амплитуда колебаний атомов мала по сравнению по сравнению с размером потенциала, а так обычно и бывает в твердых телах, то потенциал ионов можно разложить в ряд Тейлора

$$V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N} - \mathbf{Z}_{\mathbf{N}}) \approx V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N}) - \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \nabla V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N}),$$

и электронный гамильтониан представить в виде $H = H_0 + H_{e-ph}$, где невозмущенный гамильтониан H_0 определен как

$$\hat{H}_0 = \sum_s \int d^3 r a_s^+(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_1(\mathbf{r}) \right] a_s(\mathbf{r}), \qquad (4.22)$$

где $V_1(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{N}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N})$, а возмущение, которое будет определять электрон-фононное взаимодействие

$$H_{e-ph} = \sum_s \int d^3 r a_s^+(\mathbf{r}) \delta V_1(\mathbf{r}) a_s(\mathbf{r}), \qquad (4.23)$$

где возмущение потенциала $\delta V_1(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{N}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \nabla V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N})$. Невозмущенный гамильтониан может быть диагонализован, если решена одночастичная задача и найдены собственные состояния $\langle \mathbf{r} | \alpha \rangle = \varphi_\alpha(\mathbf{r})$, удовлетворяющие уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_1(\mathbf{r}) \right] \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}). \qquad (4.24)$$

Общие свойства решения одноэлектронной задачи в периодическом потенциале хорошо известны. Для собственных функций справедлива теорема Блоха, утверждающая, что волновая функция представляется в виде произведения экспоненциальной функции и функции $u_{\mathbf{q},l}$, периодической с периодом решетки $u_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r} + \mathbf{N})$. Полностью блоховская функция записывается в виде

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}] u_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}),$$

где переменная $\mathbf{q}$ называется квазиимпульсом, переменная l - называется номером зоны, тем самым индекс $\alpha = \{\mathbf{q}, l\}$.

Спектр собственных энергий представляет собой зонную структуру, набор кривых $E_l(\mathbf{q})$, периодических в обратной решетке. Примерный вид зонного спектра приведен на Рисунке 6.

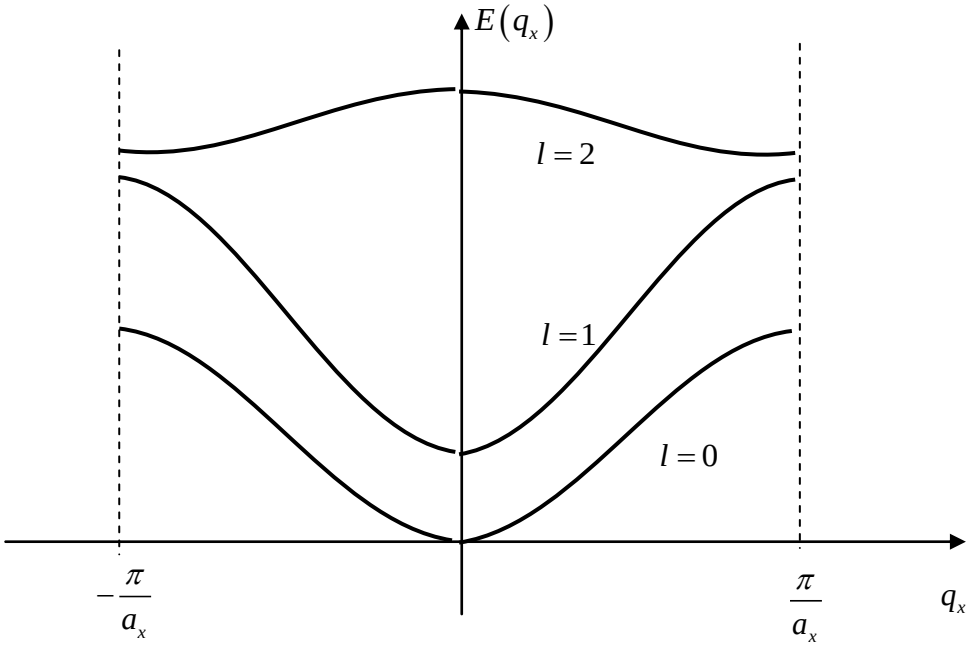


Рисунок 6. Зонный спектр электрона в кристаллической решетке в зоне Бриллюэна. Зависимость энергии $E_l(q_x)$ от квазиимпульса для разных зон. Показано сечение $k_y = k_z = 0$

Напомним понятие обратной решетки и зоны Бриллюэна.

4.5. Обратная решетка и зона Бриллюэна

Обратной решеткой называется решетка в пространстве квазиимпульсов $\mathbf{q}$, элементарной ячейкой которой K называется множество, которому принадлежат вектора $\mathbf{q}$, удовлетворяющие условию

$$K = \{\mathbf{q} | \quad 0 \le q\mathbf{a}_i \le 2\pi\}. \tag{4.25}$$

Базисные вектора обратной решетки $\mathbf{b}_i$ легко находятся из условий $(\mathbf{a}_i\mathbf{b}_i) = 2\pi$ и даются следующими выражениями

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi\frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{v}, \mathbf{b}_2 = 2\pi\frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{v}, \mathbf{b}_3 = 2\pi\frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{v}, K = (\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3]) = \frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{4.26}$$

Здесь через v мы обозначили объем элементарной ячейки прямой решетки $v = (\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])$, а через K - объем элементарной ячейки обратной решетки. Обратная решетка

$$\mathbf{g} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_2\mathbf{b}_3 \tag{4.27}$$

полезна тем, что периодическая в прямой решетке функция $u_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r})$ разлагается в ряд Фурье по векторам обратной решетке

$$u_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \beta_{\mathbf{g}} \exp i\mathbf{g}\mathbf{r} \tag{4.28}$$

сумма, фактически берется по всем целым числам $m_i, i = 1,2,3.$

Отсюда легко видеть, что квазиимпульс определен с точностью до вектора обратной решетки. Для бесконечного кристалла невозмущенный гамильтониан запишется в виде

$$H_0 = \sum_{\alpha,s} E_{\alpha,s} a_\alpha^+ a_\alpha = \sum_{l,s} \int_{BZ} E_l(\mathbf{q}) a_{l,s}^+(\mathbf{q}) a_{l,s}(\mathbf{q}) \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tag{4.29}$$

где интеграл берется по элементарной ячейке обратной решетки, называемой зоной Бриллюэна. Зона Бриллюэна определяется как множество точек, расположенных ближе к одному из узлов обратной решетки, чем к другим, и тем самым удовлетворяющих соотношению

$$BZ = \{\mathbf{q}, \quad -\pi \le (\mathbf{a}_i \mathbf{q}) \le \pi\}, \tag{4.30}$$

она также представляет элементарную ячейку в обратном пространстве,

Как уже отмечалось, квазиимпульс определен с точностью до вектора обратной решетки, поскольку

$$\varphi_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r} + \mathbf{N}) = \exp\{i\mathbf{q}\mathbf{N}\} \varphi_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}), \quad \exp i(\mathbf{q} + \mathbf{g})\mathbf{N} = \exp i\mathbf{q}\mathbf{N} \tag{4.31}$$

блоховская функция и энергия являются периодическими функциями в обратной решетке

$$\varphi_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{q}+\mathbf{g},l}(\mathbf{r}), \quad E_l(\mathbf{q} + \mathbf{g}) = E_l(\mathbf{q}) \tag{4.32}$$

Разложение произвольной функции по блоховским функциям имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_l \int_{BZ} c_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q},l}(\mathbf{r}) \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tag{4.33}$$

где интеграл берется по элементарной ячейке обратной решетке, а сумма по номерам зон и спинам. Периодические составляющие блоховских функций при совпадающих волновых векторах могут быть ортонормированны по индексу зоны

$$\int_v u_{\mathbf{q},l_1}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{q},l_2}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{l_1,l_2} \tag{4.34}$$

а сами блоховские функции, для бесконечного кристалла нормированы как функции сплошного спектра (с точностью до вектора обратной решетки)

$$\int_{V_\infty} \varphi_{\mathbf{q}_1,l_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{q}_2,l_2}(\mathbf{r}) d^3r = (2\pi)^3 \delta_{l_1,l_2} \sum_{\mathbf{g}} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{g}) \tag{4.35}$$

Коммутационные соотношения соответствуют условиям нормировки

$$a_{\mathbf{q}_1,l_1} a_{\mathbf{q}_2,l_2}^+ + a_{\mathbf{q}_2,l_2}^+ a_{\mathbf{q}_1,l_1} = (2\pi)^3 \delta_{l_1,l_2} \delta^3(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$$

Если мы возьмем кристалл конечного размера $V = N_1 N_2 N_3 (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_3) = N_1 N_2 N_3 v$, то спектр квазиимпульсов станет дискретным

$$\mathbf{q} = \frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \tag{4.36}$$

и число состояний в каждой зоне, при фиксированном l, станет конечным и равным числу элементарных ячеек в кристалле $N = N_1 N_2 N_3 = V/v$. Это без учета спина. В этом случае вторично квантованные операторы можно коммутировать на символ Кронекера также и по дискретному квазиимпульсу и состояния можно просто считать

$$a_{\mathbf{q}_1,l_1} a^+_{\mathbf{q}_2,l_2} + a^+_{\mathbf{q}_2,l_2} a_{\mathbf{q}_1,l_1} = \delta_{l_1,l_2} \delta^3_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \tag{4.37}$$

Соответственно, вторично квантованный гамильтониан также перепишется через сумму

$$H_0 = \sum_{\alpha,s} E_{\alpha,s} a^+_\alpha a_\alpha = \sum_{l,s,\mathbf{q}} E_l(\mathbf{q}) a^+_{l,s}(\mathbf{q}) a_{l,s}(\mathbf{q}), \tag{4.38}$$

которая берется по разрешенным значениям квазиимпульса (4.36). Для этой суммы можно, как обычно, дать приближенное выражение через интеграл по зоне Бриллюэна

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = V \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \tag{4.39}$$

где $V = Nv$-полный объем кристалла. Операторы рождения и уничтожения в этом дискретном представлении безразмерны. Электрон-фононное взаимодействие в новом, блоховском, базисе примет вид

$$H_{e-ph} = \sum_{\alpha,\beta,s} (\delta V)_{\alpha,\beta} a^+_{\alpha,s} a_{\beta,s} = \sum_{l_1,l_2} \int_K (\delta V)_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,l_1,l_2} a^+_{\mathbf{q}_1,l_1,s} a_{\mathbf{q}_2,l_2,s} \frac{d^3q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3q_2}{(2\pi)^3} \tag{4.40}$$

а матричный элемент электрон-фононного взаимодействия

$$(\delta V)_{\alpha,\beta} = \int \varphi^*_\alpha(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) d^3r, \quad \delta V(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{N}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \nabla V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N}) \tag{4.41}$$

Теперь нам нужно найти динамические уравнения для фононных переменных и написать электрон-фононный гамильтониан в замкнутом виде.

5. Фононы

Кристаллическая решетка атомов удерживается в равновесии силами химических связей, обусловленных взаимодействием электронов с ионными остатками. С точки зрения движения атомов, эти силы представляют собой силы упругости, и с феноменологической точки зрения могут быть смоделированы пружинами определенной длины и определенной жесткости.

5.1. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера

Оценить параметры этих упругих сил можно, рассмотрев простую задачу о колебательных степенях свободы молекулярного иона H_2^+, системы состоящей из двух протонов и одного электрона. В системе есть малый параметр, отношение масс $m/M \ll 1$, что позволяет рассмотреть задачу с помощью адиабатического приближения, предложенного Борном и Оппенгеймером. Из-за того что ионы тяжелые, они движутся медленно по сравнению с

электронами, в качестве первого приближения можно решить электронную задачу в поле двух протонов, положение которых фиксировано. Эта задача может быть решена, и уровни энергии электрона, как функция расстояния между ядрами, могут быть найдены. Эти кривые, называемые электронными термами, качественно изображены на Рисунке 7.

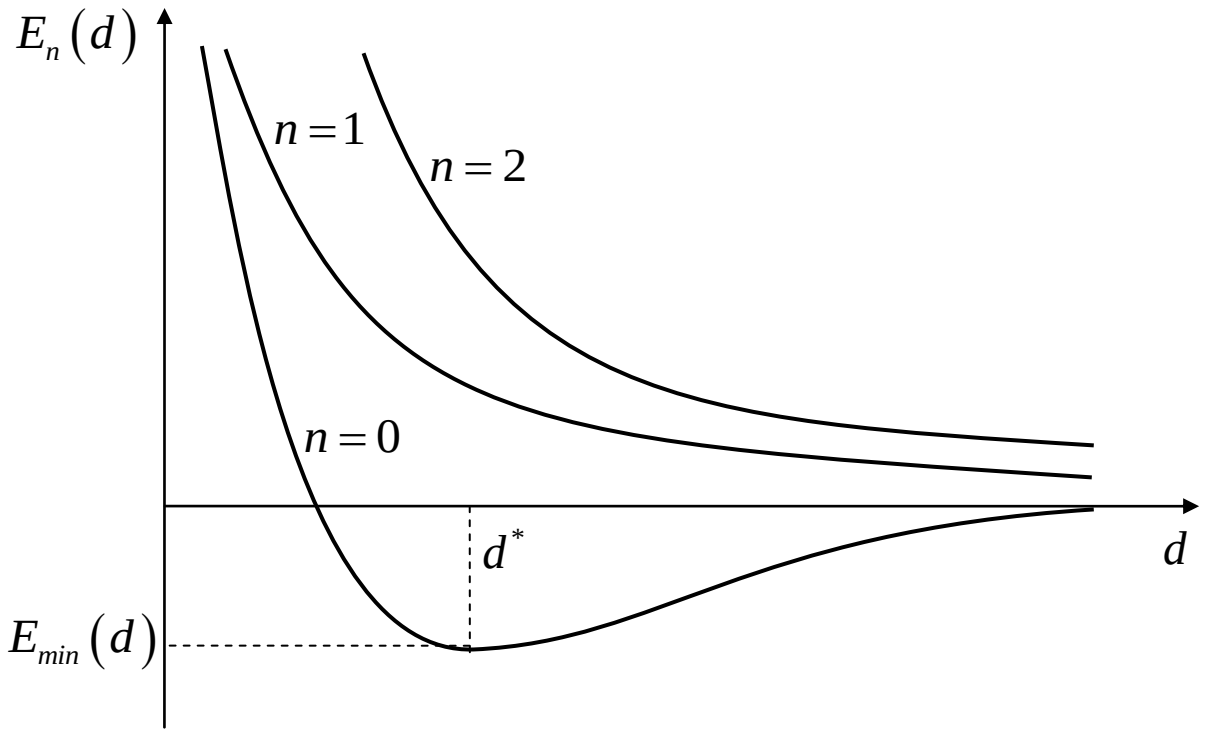


Рисунок 7. Зависимость энергии электрона от расстояния между двумя протонами. Основное электронное состояние имеет минимум, соответствующий устойчивой химической связи. Зависимость энергии электроны от расстояния имеет смысл потенциальной энергии для движения протонов

Интерпретируя основной электронный терм как потенциальную энергию взаимодействия протонов, мы можем написать классические или квантовые уравнения движения протонов в поле фиксированного электронного терма. Для малых колебаний вблизи состояния равновесия классическая динамика описывается уравнением

$$2M\ddot{d} = -\frac{d}{2}\frac{\partial^2 E_0(d)}{\partial d^2}\bigg|_{d=d^*}, \tag{5.1}$$

представляющим классическое уравнение движение ионов. Характерная частота легко оценивается. Действительно, характерный масштаб расстояния между протонами, это характерный размер атома водорода, энергия связи – порядка нескольких электрон-вольт, тоже как в атоме водорода, тогда

$$\Omega^2 \sim \frac{1}{4M}\frac{Ry}{a_B^2} \tag{5.2}$$

или, на языке отношения протонных и электронных частот $\Omega_p \sim \sqrt{\frac{m}{M}}\omega_e$, Ry – постоянная Ридберга, a_B- Боровский радиус. После такого рассуждения о природе сил упругости в кристалле, рассмотрим динамику простой одномерной цепочки молекул.

5.2. Бесконечная одномерная цепочка

Запишем сначала классическое уравнение движения одномерной цепочки, изображенной на Рисунке 8.

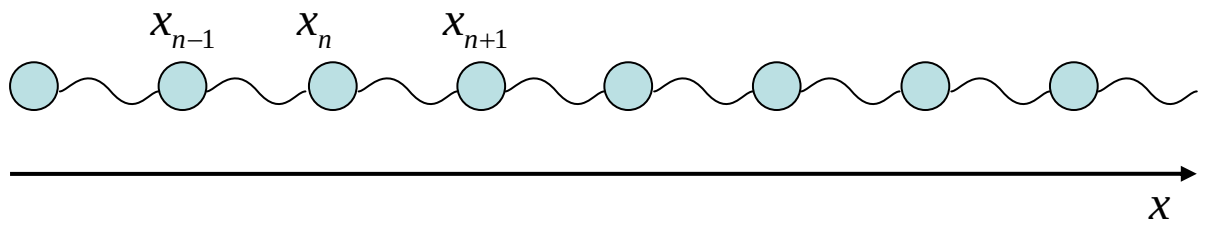


Рисунок 8. Схематическое изображение одномерного кристалла, удерживаемого химическими связями

Это уравнение имеет вид

$$M\ddot{x}_n = \varkappa\left[\left(x_{n+1} - x_n\right) - \left(x_n - x_{n-1}\right)\right] \tag{5.3}$$

здесь x_n есть смещение n-го атома из положения равновесия, M - масса атома, $\varkappa$- жесткость пружин. Равновесные расстояния между атомами обозначим буквой a. Будем искать его решение в виде преобразования Фурье по номеру n, которые, прямое и обратное, имеют вид

$$X\left(k\right) = \sum_n x_n \exp\left\{-ikan\right\}, \quad x_n = a\int_{-\pi/a}^{\pi/a} X\left(k\right)\exp\left\{ikan\right\}\frac{dk}{2\pi}. \tag{5.4}$$

Выражая x_n через $X\left(k\right)$, будем иметь

$$\int_{-\pi}^{\pi}\left\{M\ddot{X}\left(k\right) - \varkappa\left[\left(\exp ika - 1\right) - \left(1 - \exp ika\right)\right]X\left(k\right)\right\}\exp\left(ikan\right)\frac{dka}{2\pi} = 0. \tag{5.5}$$

Откуда получаем уравнение для обобщенной координаты $X\left(k\right)$

$$M\ddot{X}\left(k\right) - \varkappa\left[\left(\exp ika - 1\right) - \left(1 - \exp ika\right)\right]X\left(k\right) = 0, \tag{5.6}$$

которое мы можем записать в форме уравнения гармонического осциллятора

$$\ddot{X}\left(k\right) + \Omega^2\left(k\right)X\left(k\right) = 0, \quad \Omega^2\left(k\right) = 4\frac{\varkappa}{M}\sin^2\frac{ka}{2}, \tag{5.7}$$

и, таким образом классическую задачу решить. Теперь решим квантовую задачу. Определим классический импульс $p_n = M\dot{x}_n$ и запишем классический гамильтониан и классические уравнения движения в форме уравнений Гамильтона

$$H=\sum_n \frac{p_n^2}{2M}+\frac{\varkappa\left(x_n-x_{n-1}\right)^2}{2},\ \dot{x}_k=\frac{p_k}{M},\ \dot{p}_k=-\varkappa\left(2x_k-x_{k-1}-x_{k+1}\right). \qquad (5.8)$$

Для перехода к квантовой механике будем считать импульсы и координаты операторами, удовлетворяющими коммутационным соотношениям

$$p_n x_l - x_l p_n = -i\hbar\delta_{n,k}. \qquad (5.9)$$

Диагонализуем этот гамильтониан преобразованиями типа (5.4) написав еще преобразования для импульсов

$$P(k)=\sum_n p_n \exp\{-ikan\},\quad p_n=\int_{-\pi}^{\pi} P(k)\exp\{ikan\}\frac{dka}{2\pi}. \qquad (5.10)$$

Убедимся в правильности формул обращения

$$p_n=\int_{-\pi}^{\pi}\sum_n p_m \exp\{-ikam\}\exp\{ikan\}\frac{dka}{2\pi}=\int_{-\pi}^{\pi}\exp\{ika(n-m)\}\frac{dka}{2\pi}\sum_m p_m=\sum_m p_m\delta_{m,n}$$

$$P(k)=\sum_n \exp\{i(k_1-k)an\}\int_{-\pi}^{\pi}P(k_1)\frac{dk_1a}{2\pi}=2\pi\delta(k_1a-ka-2\pi m)\int_{-\pi}^{\pi}P(k_1)\frac{dk_1a}{2\pi}=P(k)$$

(5.11)

вторая формула основана на равенстве $\lim\limits_{\lambda\to 0}\sum\limits_{n=-\infty}^{\infty} e^{inz-|n|\lambda}=2\pi\delta(z-2\pi m)$

Подстановка выражений (5.4) и (5.10) приводит гамильтониан к диагональному виду

$$\begin{aligned} H=H&=\sum_n\frac{p_n^2}{2M}+\frac{\varkappa}{2}\sum_n\left(x_n-x_{n-1}\right)^2=\\ &=\int_{-\pi}^{\pi}\frac{P(k)P(-k)}{2M}+\frac{M\Omega^2(k)X(k)X(-k)}{2}\frac{dka}{2\pi}\end{aligned} \qquad (5.12)$$

где квадрат частоты определен тем же соотношением, что и в (5.7).
Детально, выкладка выглядит как

$$\left(x_n-x_{n-1}\right)=\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ika}\right)X(k)e^{ikan}\frac{dka}{2\pi},\quad \left(x_n-x_{n-1}\right)=\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ik_1a}\right)X(k_1)e^{ik_1an}\frac{dk_1a}{2\pi},$$

$$\frac{\varkappa}{2}\sum_n\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ika}\right)X(k)e^{ikan}\frac{dka}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ik_1a}\right)X(k_1)e^{ik_1an}\frac{dk_1a}{2\pi}=$$

$$\frac{\varkappa}{2}\int_{-\pi}^{\pi}2\pi\delta(ka+k_1a)\left(1-e^{-ika}\right)X(k)\frac{dka}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ik_1a}\right)X(k_1)\frac{dk_1a}{2\pi}=$$

$$\frac{\varkappa}{2}\int_{-\pi}^{\pi}\left(1-e^{-ika}\right)\left(1-e^{ika}\right)X(-k)X(k)\frac{dka}{2\pi}$$

(5.13)

Зависимость частоты фононов от волнового числа для простой решетки

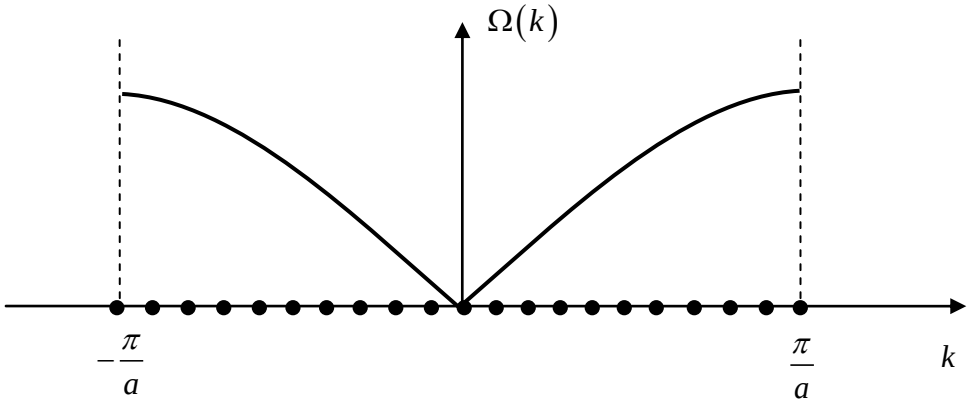


Рисунок 9. Дисперсия фононов в простой одномерной цепочке, где на одну ячейку приходится один атом. Если решетка конечна, то число мод равно числу ячеек. Точками показаны разрешенные значения $k_n = 2\pi n / aN$

приведена на Рисунке 9.

Итак, в модовом представлении мы получили уравнение гармонического осциллятора, единственным отличием является комплексность (неэрмитовость) нормальных мод импульсов и координат. Они, однако, удовлетворяют условию

$$\hat{X}(k) = \hat{X}^{+}(-k), \quad \hat{P}(k) = \hat{P}^{+}(-k) \tag{5.14}$$

поскольку они являются Фурье преобразованиями действительных переменных или квантовомеханических эрмитовых операторов.

Каковы коммутационные соотношения для нормальных мод. Это легко вычислить

$$\begin{aligned} & p_n x_l - x_l p_n = -i\hbar\delta_{n,l} \\ & P(k_1)X(k_2) - X(k_2)P(k_1) = \\ & \qquad -i\hbar\sum_{n,l}\exp\{-ik_1 an - ik_2 al\}\delta_{n,l} = -\frac{2\pi i\hbar}{a}\delta(k_1 + k_2). \end{aligned} \tag{5.15}$$

Из вида Гамильтониана и коммутационных соотношений удобно переопределить нормальные моды, чтобы они естественным образом переходили в сплошную среду при $a \to 0$. Введем новые нормальные координаты $q(k) = \sqrt{a}X(k), \quad p(k) = \sqrt{a}p(k)$ тогда гамильтониан (5.12) примет вид

$$H = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{p(k)p(-k)}{2M} + \frac{M\Omega^2(k)q(k)q(-k)}{2}\frac{dk}{2\pi}, \tag{5.16}$$

а коммутационные соотношения, вместо (5.15) примут вид

$$p(k_1)q(k_2)-q(k_2)p(k_1)=-2\pi i\hbar\delta(k_1+k_2)$$
$$q(k_1)q(k_2)-q(k_2)q(k_1)=0 \qquad (5.17)$$
$$p(k_1)p(k_2)-p(k_2)p(k_1)=0$$

Связь нормальных мод с реальным смещением атомов примет вид

$$\frac{q(k)}{\sqrt{a}}=\sum_n x_n \exp\{-ikan\},\quad x_n=\sqrt{a}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} q(k)\exp\{ikan\}\frac{dk}{2\pi} \qquad (5.18)$$

Теперь обезразмерим гамильтониан

$$H=\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\hbar\Omega(k)\left[\frac{p(k)p(-k)}{2M\hbar\Omega(k)}+\frac{M\Omega(k)q(k)q(-k)}{2\hbar}\right]\frac{dk}{2\pi} \qquad (5.19)$$

так, что величина в скобках становится безразмерной и вводим операторы рождения и уничтожения

$$\sqrt{\frac{M\Omega(k)}{\hbar}}q(k)=\frac{A(k)+A^+(-k)}{\sqrt{2}},\quad \frac{1}{\sqrt{M\hbar\Omega(k)}}p(k)=\frac{A(k)-A^+(-k)}{i\sqrt{2}} \qquad (5.20)$$

что приводит нас к стандартному гамильтониану совокупности гармонических осцилляторов

$$H=\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\hbar\Omega(k)\frac{A(k)A^+(k)+A^+(k)A(k)}{2}\frac{dk}{2\pi}$$
$$=\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\hbar\Omega(k)\left(A^+(k)A(k)+2\pi\delta(k-k)\right)\frac{dk}{2\pi} \qquad (5.21)$$

что, за вычетом энергии нулевых колебаний, выражаемой δ - функцией в нуле, приводит к обычному одномерному фононному гамильтониану

$$H_{ph}=\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\hbar\Omega(k)A^+(k)A(k)\frac{dk}{2\pi} \qquad (5.22)$$

Коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения фононов следуют из (5.17) и связи (5.20)

$$q(k)=\sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega(k)}}\frac{A(k)+A^+(-k)}{\sqrt{2}},\quad p(k)=\sqrt{M\hbar\Omega(k)}\frac{A(k)-A^+(-k)}{i\sqrt{2}}. \qquad (5.23)$$

Они имеют бозонный вид

$$\left(A(k_1)A(k_2)-A(k_2)A(k_1)\right)=0,\quad \left(A^+(k_1)A^+(k_2)-A^+(k_2)A^+(k_1)\right)=0$$
$$A(k_1)A^+(k_2)-A^+(k_2)A(k_1)=2\pi\delta(k_1-k_2). \qquad (5.24)$$

Теперь нетрудно записать выражение для смещения атомов через операторы рождения и уничтожения фононов

$$x_n = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \sqrt{\frac{\hbar a}{2M\Omega(k)}} \left(A(k) + A^+(-k)\right) \exp\{ikan\} \frac{dk}{2\pi}$$
$$= \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \sqrt{\frac{\hbar a}{2M\Omega(k)}} \left(A(k)e^{ikan} + A^+(k)e^{-ikan}\right) \frac{dk}{2\pi} \qquad (5.25)$$

Вторая формула явно демонстрирует эрмитовость оператора смещения атомов и допускает явный переход к сплошной среде. Для цепочки конечных размеров число фононных мод конечно и равно числу элементарных ячеек в цепочке. В сплошной конечной среде число фононных мод бесконечно, но счетно. Покажем это, решив одномерную задачу с конечным числом атомов.

5.3. Конечная одномерная цепочка

Уравнение по-прежнему имеет вид

$$M\ddot{x}_n = \varkappa\left[\left(x_{n+1} - x_n\right) - \left(x_n - x_{n-1}\right)\right]$$

здесь x_n есть смещение n-го атома из положения равновесия, равновесные расстояния обозначим буквой a, но цепочка теперь конечна, а граничные условия – периодические $x_0 = x_N$. Будем искать его решение в виде дискретного преобразования Фурье по номеру n, которые, прямое и обратное, выберем в виде, удобство которого станет очевидно позднее. В такой нормировке естественные и нормальные координаты будут выглядеть полностью симметрично.

$$X(k_m) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} x_n \exp\{-ik_m an\}, \quad x_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} X(k_m) \exp\{ik_m an\}, \quad k_m = \frac{2\pi}{Na} m, \qquad (5.26)$$

для обобщенной координаты $X(k)$

$$\sum_{m=0}^{N-1} M\ddot{X}(k_m) - \varkappa\left[\left(\exp ik_m a - 1\right) - \left(1 - \exp ik_m a\right)\right] X(k_m) \exp\left(ik_m an\right) = 0 \qquad (5.27)$$

откуда получаем те же уравнения, только для дискретного k_m

$$M\ddot{X}(k_m) - \varkappa\left[\left(\exp ik_m a - 1\right) - \left(1 - \exp ik_m a\right)\right] X(k_m) = 0 \qquad (5.28)$$

которое мы можем записать в форме уравнения гармонического осциллятора

$$\ddot{X}(k_m) + \Omega^2(k_m) X(k_m) = 0, \quad \Omega^2(k_m) = 4\frac{\varkappa}{M} \sin^2 \frac{k_m a}{2} \qquad (5.29)$$

и, таким образом классическую задачу решить. Заметим, что число нормальных мод равно числу атомов, как и должно быть.

Теперь решим квантовую задачу. Определим классический импульс $p_n = M\dot{x}_n$ и запишем классический гамильтониан и классические уравнения движения

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{\varkappa\left(x_n - x_{n-1}\right)^2}{2}, \; \dot{x}_k = \frac{p_k}{M}, \; \dot{p}_k = -\varkappa\left(2x_k - x_{k-1} - x_{k+1}\right) \qquad (5.30)$$

для перехода к квантовой механике будем считать импульсы и координаты операторами, удовлетворяющими коммутационным соотношениям

$$p_n x_l - x_l p_n = -i\hbar\delta_{n,k}. \tag{5.31}$$

Диагонализуем этот гамильтониан преобразованиями типа (5.26) написав еще преобразования для импульсов

$$\begin{gathered} P(k_m) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=0}^{N-1} p_n \exp\{-ik_m an\}, \\ p_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m=0}^{N-1} P(k_m)\exp\{ik_m an\}, \quad k_m = \frac{2\pi}{Na}m, \end{gathered} \tag{5.32}$$

убедимся в правильности формул обращения, основанной на равенстве

$$\frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1}\exp\{ik_m a(n-l)\} = \frac{1}{N}\frac{1-\exp\{2\pi i(n-l)\}}{1-\exp\left\{\frac{2\pi}{N}i(n-l)\right\}} = \delta_{n,l} \tag{5.33}$$

откуда следует для x_n, p_n

$$x_n = \frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1}\sum_{l=0}^{N-1} x_l \exp\{ik_m a(n-l)\} = \sum_{l=0}^{N-1} x_l\delta_{n,l} = x_n \tag{5.34}$$

и для $X(k_m), P(k_m)$

$$X(k_m) = \sum_{n=0}^{N-1}\frac{1}{N}\sum_{l=0}^{N-1} X(k_l)\exp\{i(k_l - k_m)an\} = \sum_{l=0}^{N-1} X(k_l)\delta_{k_m,k_l} \tag{5.35}$$

вторая формула тоже основана на равенстве (5.33)

Диагонализация гамильтониана приводит нас к выражению

$$H = \sum_{m=0}^{N-1}\frac{P(k_m)P(-k_m)}{2M} + \frac{M\Omega^2(k_m)X(k_m)X(-k_m)}{2} \tag{5.36}$$

где квадрат частоты определен тем же соотношением, что и (5.7).

Детально, выкладка выглядит как

$$\begin{gathered} (x_n - x_{n-1}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_m a}\right)X(k_m)e^{ik_m an}, \\ \frac{\varkappa}{2}\sum_n\frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_m a}\right)X(k_m)e^{ik_m an}\sum_{l=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_l a}\right)X(k_l)e^{ik_l an} = \\ \frac{\varkappa}{2}\sum_{m=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_m a}\right)X(k_m)\sum_{l=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_l a}\right)X(k_l)\delta_{k_m,-k_l} = \\ \frac{\varkappa}{2}\sum_{m=0}^{N-1}\left(1-e^{-ik_m a}\right)\left(1-e^{ik_m a}\right)X(k_m)X(-k_m). \end{gathered} \tag{5.37}$$

Итак, в модовом представлении мы получили уравнение гармонического осциллятора, единственным отличием является комплексность (неэрмитовость) нормальных мод импульсов и координат. Они, однако, удовлетворяют условию

$$\hat{X}\left(k_m\right)=\hat{X}^{+}\left(-k_m\right),\quad \hat{P}\left(k_m\right)=\hat{P}^{+}\left(-k_m\right) \tag{5.38}$$

поскольку они являются Фурье преобразованиями действительных переменных или квантовомеханических эрмитовых операторов. Из формул (5.26) и (5.32) следует как обычно, что на одно состояние в k пространстве приходится объем (одномерный)

$$\Delta k=\frac{2\pi}{L}=\frac{2\pi}{Na}$$

Каковы коммутационные соотношения для нормальных мод. Это легко вычислить

$$\begin{aligned} &p_n x_l - x_l p_n = -i\hbar\delta_{n,l} \\ &P\left(k_m\right)X\left(k_j\right)-X\left(k_j\right)P\left(k_m\right)=-i\hbar\delta_{k_m,-k_j} \end{aligned} \tag{5.39}$$

Этим видом коммутационных соотношений и обусловлено удобство выбранной нормировки. Теперь обезразмерим гамильтониан

$$H=\sum_{m=0}^{N-1}\hbar\Omega\left(k_m\right)\left[\frac{P\left(k_m\right)P\left(-k_m\right)}{2M\hbar\Omega\left(k_m\right)}+\frac{M\Omega\left(k_m\right)X\left(k_m\right)X\left(-k_m\right)}{2\hbar}\right] \tag{5.40}$$

так, что величина в скобках становится безразмерной и вводим операторы рождения и уничтожения

$$\sqrt{\frac{M\Omega\left(k\right)}{\hbar}}X\left(k\right)=\frac{A\left(k\right)+A^{+}\left(-k\right)}{\sqrt{2}},\quad \frac{1}{\sqrt{M\hbar\Omega\left(k\right)}}P\left(k\right)=\frac{A\left(k\right)-A^{+}\left(-k\right)}{i\sqrt{2}} \tag{5.41}$$

где фононные операторы рождения и уничтожения подчиняются бозонным коммутационным дискретного спектра

$$A\left(k_j\right)A^{+}\left(k_m\right)-A^{+}\left(k_m\right)A\left(k_j\right)=\delta_{m,j} \tag{5.42}$$

Запишем выражение для оператора смещения ионов через операторы рождения и уничтожения

$$x_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m=0}^{N-1}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega\left(k_m\right)}}\left(A\left(k_m\right)+A^{+}\left(-k_m\right)\right)\exp\left\{ik_m an\right\} \tag{5.43}$$

Смещение нормировано на квантовую длину.

5.3.1. Непрерывный предел для конечной цепочки

Теперь зададим вопрос, как перейти к непрерывному пределу для периодической системы $M\to 0, a\to 0, \dfrac{M}{a}=\rho, N\to\infty, Na=L, an=x$.

Физически, эта система представляет непрерывную упругую среду длины L замкнутую в кольцо. Обозначим смещение среды $u\left(x,t\right)$, тогда уравнение рассматриваемой системы превращается в

$$M\ddot{u}(na)=\varkappa\Big[\big(u(na+a)-u(na)\big)-\big(u(na)-u(na-a)\big)\Big]. \qquad (5.44)$$

Далее, считая, что $na=x$ является непрерывной переменной, разлагаем правую часть в ряд Тейлора, получаем волновое уравнение

$$\frac{M}{a}\ddot{u}(x)=\varkappa a\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\to\rho\ddot{u}(x)=\chi\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \qquad (5.45)$$

с погонной массовой плотностью $\rho=M/a$ и погонной упругостью $\chi=\varkappa a$, скоростью звука $s^2=\dfrac{\chi}{\rho}=\dfrac{\varkappa a^2}{M}$ и периодическими граничными условиями $u(0)=u(L)$. Скорость звука получается предельным переходом $ka\to 0$. Спектр собственных мод дискретный

$$u_{k_m}(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp ik_m x,\quad k_m=\frac{2\pi m}{L} \qquad (5.46)$$

и произвольное смещение разлагается по собственным модам как

$$u(x,t)=\sum_m q_m(t)u_{k_m}(x),\quad q_m(t)=\int_0^L u^*_{k_m}(x)u(x,t)dx \qquad (5.47)$$

Эти формулы интересно сравнить с допредельным выражением (5.26). Замечая, что $\lim\limits_{a\to 0}a\sum\limits_{n=0}^{N-1\to\infty}f(na)=\int\limits_0^L f(x)dx$ путем предельного перехода приходим к формулам, идентичным (5.47)

$$\begin{gathered}X(k_m)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=0}^{N-1}x_n\exp\{-ik_m an\}\to q(k_m)=\frac{1}{\sqrt{Na}}\int_0^L u(x)\exp\{-ik_m x\}dx,\\ x_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m=0}^{N-1}X(k_m)\exp\{ik_m an\}\to u(x)=\frac{1}{\sqrt{Na}}\sum_{m=0}^{\infty}q(k_m)\exp\{ik_m x\}\\ k_m=\frac{2\pi}{Na}m,\quad q(k_m)=X(k_m)\sqrt{a}\end{gathered} \qquad (5.48)$$

Т.е. можно было перейти к пределу и сразу в конечных формулах (5.26).
Справедливость формул обращения проверяется непосредственно.
Теперь надо записать гамильтониан в модовом представлении.

$$\begin{gathered}H=\sum_{m=0}^{N-1}\hbar\Omega(k_m)\left[\frac{P(k_m)P(-k_m)}{2M\hbar\Omega(k_m)}+\frac{M\Omega(k_m)X(k_m)X(-k_m)}{2\hbar}\right]\to\\ \sum_{m=0}^{\infty}\hbar\Omega(k_m)\left[\frac{p(k_m)p(-k_m)}{2\rho\hbar\Omega(k_m)}+\frac{\rho\Omega(k_m)q(k_m)q(-k_m)}{2\hbar}\right]\end{gathered} \qquad (5.49)$$

Переход к операторам рождения и уничтожения делается как и раньше

$$\sqrt{\frac{\rho\Omega(k)}{\hbar}}q(k)=\frac{A(k)+A^+(-k)}{\sqrt{2}},\quad \frac{1}{\sqrt{\rho\hbar\Omega(k)}}p(k)=\frac{A(k)-A^+(-k)}{i\sqrt{2}} \qquad (5.50)$$

Гамильтониан представляет собой сумму по дискретному спектру, но спектр теперь бесконечен

$$H=\sum_{m=0}^{\infty}\hbar\Omega(k_m)\left(A^{+}(k_m)A(k_m)+\frac{1}{2}\right)=\sum_{m=0}^{\infty}\hbar\Omega(k_m)A^{+}(k_m)A(k_m) \qquad (5.51)$$

Здесь операторы рождения и уничтожения безразмерны и коммутируют на символ Кронекера! Размерность правильная, поскольку $\sqrt{\frac{\hbar}{a\rho\Omega}}=l_q$-квантовая длина.

$$\begin{aligned} u(x)&=\frac{1}{\sqrt{Na}}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega(k_m)}}\sum_{m=0}^{\infty}\left(A(k_m)+A^{+}(-k_m)\right)\exp\{ik_m x\}= \\ &=\frac{1}{\sqrt{Na}}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega(k_m)}}\sum_{m=0}^{\infty}\left(A(k_m)\exp\{ik_m x\}+A^{+}(k_m)\exp\{-ik_m x\}\right) \end{aligned} \qquad (5.52)$$

Вторая формула явно демонстрирует эрмитовость оператора смещения атомов и допускает явный переход к сплошной среде. Для цепочки конечных размеров число фононных мод конечно и равно числу элементарных ячеек в цепочке. В сплошной среде число фононных мод бесконечно, но счетно. Решив простую одномерную задачу, мы сейчас во всеоружии, чтобы решить трехмерную задачу.

5.4. Фононы в 3-D кристалле

5.4.1. Классическая теория

Начнем с классического уравнения движения ионов в трехмерной кристаллической решетке, изображенной на Рисунке 5. В отличие от одномерной цепочки, сейчас отклонения атомов есть вектора $\mathbf{Z_N}$ и зависят они от векторного индекса $\mathbf{N}$, если же в элементарной ячейке содержится несколько атомов, то для описания смещения этих атомов надо добавить индекс α, нумерующий атомы в ячейке $\mathbf{Z}_{\mathbf{N},\alpha}$. Мы рассмотрим случай простой решетки, когда в одной элементарной ячейке содержится один атом. Классические уравнения движения мы запишем в диадной форме

$$M\ddot{\mathbf{Z}}_{\mathbf{N}}=-\sum_{\mathbf{L}}\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}}\mathbf{Z}_{\mathbf{N+L}} \qquad (5.53)$$

где жирными буквами обозначены вектора $\mathbf{Z}=(Z_x,Z_y,Z_x)=\{Z_i,i=1,2,3\}$, а буквой $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}=\{G_{i,k},i,k=1,2,3\}$ силовой тензор, характеризующий упругость, двухиндексный объект, преобразующийся как произведение векторов, он четная функция $\mathbf{L}$, $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}}=\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{-\mathbf{L}}$. Индексная запись того же самого уравнения имеет вид

$$M\ddot{Z}_{i,\mathbf{N}} = -\sum_{\mathbf{L}}\sum_{k} G_{i,k,\mathbf{L}} Z_{k,\mathbf{N}+\mathbf{L}}$$

Если в ячейке несколько атомов, то силовой тензор становится тензором еще и по атомному индексу. Но мы, как уже договорились, рассматриваем простейший случай простой решетки. Действуем по аналогии с одномерным случаем и ищем решение в виде разложения по модам, аналогично формуле (5.4)

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}) = \sum_{n} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{N}\}, \quad \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} = v\int_{BZ} \mathbf{Q}(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{N}\} \frac{d^3k}{2\pi} \tag{5.54}$$

только теперь волновое число превратилось в волновой вектор, нормальная мода тоже стала вектором, длина элементарной ячейки превратилась в объем элементарной ячейки $v = (\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)$, а область интегрирования превратилась в зону Бриллюэна $BZ = \{\mathbf{k}, \quad -\pi \le (\mathbf{a}_i\mathbf{k}) \le \pi\}$. Производим Фурье преобразование от (5.53)

$$\begin{aligned} M\sum_{\mathbf{N}} \ddot{\mathbf{Z}}_{\mathbf{N}} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{N}\} &= -\sum_{\mathbf{N},\mathbf{L}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}-\mathbf{L}} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{N}\} \\ &= -\sum_{\mathbf{L}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{L}\} \sum_{\mathbf{N}-\mathbf{L}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}-\mathbf{L}} \exp\{-i\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L})\} \end{aligned} \tag{5.55}$$

и получаем векторное уравнение для нормальных мод

$$M\ddot{\mathbf{Q}}(\mathbf{k}) = -\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{k})\mathbf{Q}(\mathbf{k}) \tag{5.56}$$

где $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{L}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{L}\}$ есть Фурье преобразование тензора. Это уравнение перепутывает все векторные компоненты нормальных мод. Фактически это три уравнения для трех компонент. Отыскивая решения в виде гармонических колебаний, $\exp\{-i\Omega t\}$, мы придем к задаче на собственные значения

$$\left[\Omega^2 \overleftrightarrow{\mathbf{I}} - M^{-1}\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{k})\right]\mathbf{Q}(\mathbf{k}) = 0, \tag{5.57}$$

решая которую, мы найдем три собственные частоты, $\Omega_a(\mathbf{k})$ и три собственных вектора $\mathbf{e}_a(\mathbf{k})$, где поляризационный индекс a пробегает 3 значения $a = 1, 2, 3$. Собственные вектора этой системы называются векторами

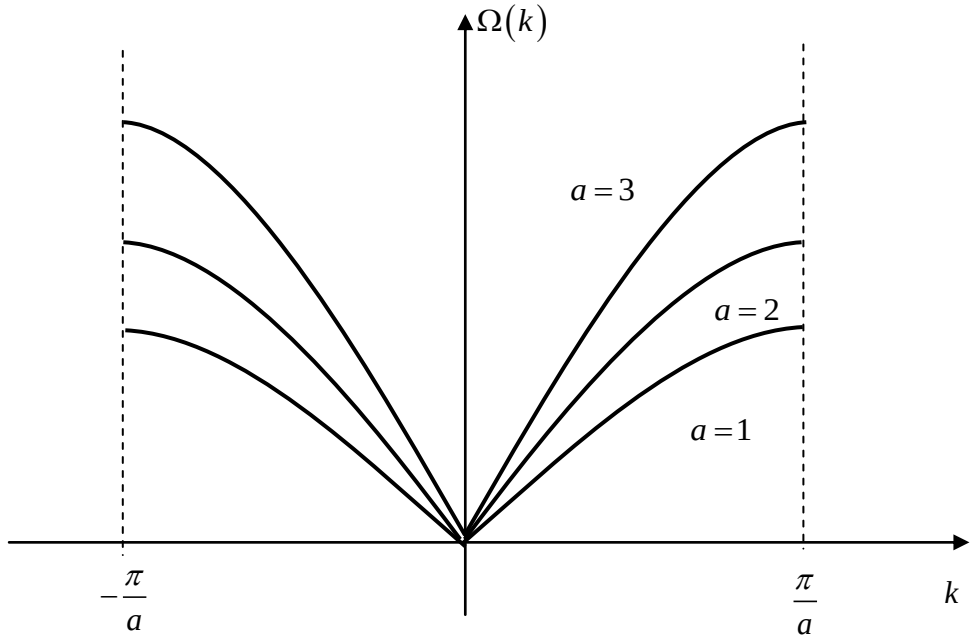


Рисунок 10. Зависимость дисперсии фононов в простой трехмерной решетке, на одну элементарную ячейку приходится один атом

поляризации. Собственные вектора, соответствующие разным частотам ортогональны и могут быть нормированы $\left(\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\mathbf{e}_b^*(\mathbf{k})\right) = \delta_{a,b}$. Из-за действительности смещений атомов, вектора поляризации удовлетворяют свойству $\mathbf{e}_a(\mathbf{k}) = \mathbf{e}_a^*(-\mathbf{k})$. Зависимость дисперсии нормальных мод для различных поляризаций показана на Рисунке 10.

Общее решение уравнения для нормальных мод уравнения (5.56) легко записывается

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}) = \sum_a b_a(\mathbf{k})\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\exp\left\{-i\Omega_a(\mathbf{k})t\right\} \qquad (5.58)$$

где $b_a(\mathbf{k})$ есть произвольные функции волнового вектора. Возвращаясь в $\mathbf{Z_N}$ получим окончательное решение классической задачи о колебаниях кристалла. Теперь перейдем к квантовой задаче. Переход к 3-D случаю очевиден, надо координаты и волновые вектора считать трехмерными и ввести вектора поляризации.

5.4.2. Квантовомеханическое описание 3-D фононов в бесконечном кристалле

Как обычно, запишем гамильтониан, соответствующий классическому уравнению (5.53), для этого введем импульсы $\mathbf{P_N} = M\dot{\mathbf{Z}}_\mathbf{N}$ и напишем сумму кинетической и потенциальной энергий

$$H = \sum_{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{P}_\mathbf{N}^2}{2M} + \sum_{\mathbf{N},\mathbf{L}} \frac{\mathbf{Z_N}\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_\mathbf{L}\mathbf{Z}_{\mathbf{N}-\mathbf{L}}}{2} \tag{5.59}$$

где импульсы и координаты теперь операторы, удовлетворяющие стандартным коммутационным соотношениям, все компоненты всех импульсов – коммутируют между собой, то же справедливо для координат, а компоненты импульсов и координат коммутируют как

$$P_{j,\mathbf{N}} Z_{l,\mathbf{L}} - Z_{l,\mathbf{L}} P_{j,\mathbf{N}} = -i\hbar\delta_{j,l}\delta^3_{\mathbf{N},\mathbf{L}} \tag{5.60}$$

Индексами l, j здесь обозначены векторные индексы. Введем нормальные координаты, так чтобы было удобно переходить к модели сплошной среды, аналогично тому, как было сделано в формулах (5.18) в одномерном случае. В одномерном случае для бесконечной цепочки было

$$\frac{q(k)}{\sqrt{a}} = \sum_n x_n \exp\{-ikan\}, \quad x_n = \sqrt{a}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} q(k)\exp\{ikan\}\frac{dk}{2\pi}$$

а, в трехмерном, соответственно, будем иметь

$$\frac{q_a(\mathbf{k})}{\sqrt{v}} = \sum_{\mathbf{N}} \mathbf{Z_N}\mathbf{e}_a^*(\mathbf{k})\exp\{-i\mathbf{kN}\}, \quad \mathbf{Z_N} = \sqrt{v}\int_{BZ}\sum_a q_a(\mathbf{k})\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\exp\{i\mathbf{kN}\}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

(5.61)

нормальная координата теперь зависит не только от волнового вектора, но и от поляризации. Нетрудно проверить, что эти преобразования взаимно согласованы, в силу легко доказываемого равенства

$$v\int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\exp i\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L}) = \delta^3_{\mathbf{N},\mathbf{L}}. \tag{5.62}$$

Если решетка «паралелепипидальная» интеграл разбивается на произведение и легко берется. Если же решетка косая, то вводим новую переменную $r_i = (\mathbf{ka}_i)$, вектор $\mathbf{m} = \mathbf{N} - \mathbf{L} = \sum_j m_j\mathbf{a}_j$, так что $\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L}) = \sum_j m_j r_j = \mathbf{mr}$. Вычисляем якобиан преобразования

$$\left\|\frac{\partial\mathbf{k}}{\partial\mathbf{r}}\right\| = \left\|\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial\mathbf{k}}\right\|^{-1} = \left[\det\left(\frac{\partial k_l a_{l,i}}{\partial k_j}\right)\right]^{-1} = \left[\det a_{j,i}\right]^{-1} = \begin{vmatrix} a_{x,1} & a_{y,1} & a_{z,1} \\ a_{x,2} & a_{y,2} & a_{z,2} \\ a_{x,2} & a_{y,3} & a_{z,3} \end{vmatrix}^{-1} = (\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)^{-1} = \frac{1}{v}$$

и тогда наш интеграл превращается в произведение 3 интегралов

$$v\int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\exp i\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L})=\prod_j\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dr_j}{2\pi}\exp ir_jm_j=\prod_j\delta_{m_j,0}=\delta^3_{\mathbf{m},0}=\delta^3_{\mathbf{N},\mathbf{L}}. \quad (5.63)$$

Таким образом трехмерный случай не намного сложнее одномерного.

Доказательство обратимости преобразования делается следующим образом: вычисляем $\mathbf{Z_N}$ через $q_a(\mathbf{k})$

$$\mathbf{Z_N}=v\int_{BZ}\sum_a\sum_{\mathbf{L}}\left(\mathbf{Z_L}\mathbf{e}^*_a(\mathbf{k})\right)\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\exp\left\{i\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L})\right\}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=$$

$$v\int_{BZ}\sum_{\mathbf{L}}\mathbf{Z_L}\exp\left\{i\mathbf{k}(\mathbf{N}-\mathbf{L})\right\}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=\mathbf{Z_N}$$

и получаем тождество.

Гамильтониан в наших нормальных переменных имеет вид аналогичный (5.16) или (5.19)

$$H=\sum_a\int_{BZ}\left[\frac{p_a(k)p_a(-k)}{2M}+\frac{M\Omega_a^2(k)q_a(k)q_a(-k)}{2}\right]\frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (5.64)$$

добавились только поляризационные индексы и суммирование по ним, да ещё интеграл по $\mathbf{k}$ стал трехмерным. Коммутационные соотношения с этими замечаниями сохраняют свой качественный вид

$$\begin{aligned}&p_{a_1}(\mathbf{k}_1)q_{a_2}(\mathbf{k}_2)-q_{a_2}(\mathbf{k}_2)p_{a_1}(\mathbf{k}_1)=-(2\pi)^3i\hbar\delta^3(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)\delta_{a_1,a_2}\\&q_{a_1}(\mathbf{k}_1)q_{a_2}(\mathbf{k}_2)-q_{a_2}(\mathbf{k}_2)q_{a_1}(\mathbf{k}_1)=0\\&p_{a_1}(\mathbf{k}_1)p_{a_2}(\mathbf{k}_2)-p_{a_2}(\mathbf{k}_2)p_{a_1}(\mathbf{k}_1)=0\end{aligned} \quad (5.65)$$

Операторы рождения и уничтожения вводятся аналогично (5.20)

$$\sqrt{\frac{M\Omega_a(\mathbf{k})}{\hbar}}q(k)=\frac{A_a(\mathbf{k})+A_a^+(-\mathbf{k})}{\sqrt{2}},\quad \frac{1}{\sqrt{M\hbar\Omega(\mathbf{k})}}p(k)=\frac{A_a(\mathbf{k})-A_a^+(-\mathbf{k})}{i\sqrt{2}} \quad (5.66)$$

только с добавлением поляризационного индекса и трехмерного волнового вектора. Заменяя в (5.61) нормальную координату на операторы рождения и уничтожения, мы получим выражения для смещения атомов через операторы рождения и уничтожения фононов

$$\mathbf{Z_N}=\int_{BZ}\sum_a\sqrt{\frac{\hbar v}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}}\left(A_a(\mathbf{k})\mathbf{e}_a(\mathbf{k})e^{i\mathbf{kN}}+A_a^+(\mathbf{k})\mathbf{e}^*_a(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{kN}}\right)\frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (5.67)$$

и выражение для гамильтониана, выраженное через фононные операторы

$$H_{ph}=\int_{BZ}\sum_a\hbar\Omega_aA_a^+(\mathbf{k})A_a(\mathbf{k})\frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (5.68)$$

Рассмотрим теперь фононы в ограниченном кристалле с размерами $N_1\times N_2\times N_3$ элементарных ячеек.

5.4.3. Фононы в 3-D ограниченном кристалле

Начнем, как требуется, с гамильтониана (5.59)

$$H=\sum_{\mathbf{N}}\frac{\mathbf{P}_{\mathbf{N}}^2}{2M}+\sum_{\mathbf{N},\mathbf{L}}\frac{\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}}\mathbf{Z}_{\mathbf{N-L}}}{2},$$

где операторы компонент импульсов и координат подчиняются коммутационным соотношениям (5.60)

$$P_{j,\mathbf{N}}Z_{l,\mathbf{L}}-Z_{l,\mathbf{L}}P_{j,\mathbf{N}}=-i\hbar\delta_{j,l}\delta_{\mathbf{N},\mathbf{L}}^3,$$

но, теперь кристалл будем считать ограниченным и граничные условия периодическими

$$\mathbf{N}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3,\quad n_1=0..N_1-1,\quad n_2=0..N_2-1,\quad n_3=0..N_3-1,$$

так что

$$(X,P)_{j,0,n_2,n_3}=(X,P)_{j,N_1,n_2,n_3};(X,P)_{j,n_1,0,n_3}=(X,P)_{j,n_1,N_2,n_3};(X,P)_{j,n_1,n_2,0}=(X,P)_{j,n_1,n_2,N_3},$$

где мы явно записали периодические граничные условия для координат и импульсов.

Действуем по аналогии с одномерной конечной цепочкой (5.26) и трехмерным бесконечным кристаллом (5.61) и описанием электронов в конечном периодическом кристалле (4.36). Запишем трехмерное дискретное преобразование от реальных координат $\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}$ к нормальным $q_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})$

$$\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}=\frac{1}{\sqrt{N_1N_2N_3}}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_a X_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})\mathbf{e}_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})\exp\{i\mathbf{k}_{\mathbf{m}}\mathbf{N}\},\qquad(5.69)$$

где суммирование идет по векторам $\mathbf{k}_{\mathbf{m}}$ определенным через вектора обратной решетки $\mathbf{b}_i$ (4.26) как

$$\mathbf{k}_{\mathbf{m}}=\frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1+\frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2+\frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3,\quad \mathbf{m}=(m_1,m_2,m_3).\qquad(5.70)$$

Обратное преобразование для нормальной координаты $X_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})$ имеет вид

$$X_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})=\frac{1}{\sqrt{N_1N_2N_3}}\sum_{n_i=0}^{N_i-1}\left(\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}\mathbf{e}_a^*(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})\right)\exp\{-i\mathbf{k}_{\mathbf{m}}\mathbf{N}\},\quad \mathbf{N}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3\qquad(5.71)$$

Докажем обратимость, выразив $\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}$ (5.69) через $X_a(\mathbf{k}_{\mathbf{m}})$ (5.71)

$$\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}=\frac{1}{N_1N_2N_3}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_{l_i=0}^{N_i-1}\mathbf{Z}_{\mathbf{L}}\exp\{i\mathbf{k}_{\mathbf{m}}(\mathbf{N}-\mathbf{L})\}=\frac{1}{N_1N_2N_3}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_{k_i=0}^{N_i-1}\mathbf{Z}_{\mathbf{N-K}}\exp\{i\mathbf{k}_{\mathbf{m}}\mathbf{K}\}=$$

$$\frac{1}{N_1N_2N_3}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_{k_i=0}^{N_i-1}\mathbf{Z}_{\mathbf{N-K}}\exp\left\{i\left(\frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1+\frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2+\frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3\right)(k_1\mathbf{a}_1+k_2\mathbf{a}_2+k_3\mathbf{a}_3)\right\}=$$

$$\frac{1}{N_1N_2N_3}\sum_{k_i=0}^{N_i-1}\mathbf{Z}_{\mathbf{N-K}}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\exp\left\{i\left(\frac{2\pi m_1k_1}{N_1}+\frac{2\pi m_2k_2}{N_2}+\frac{2\pi m_3k_3}{N_1}\right)\right\}=\sum_{k_i=0}^{N_i-1}\mathbf{Z}_{\mathbf{N-K}}\delta_{\mathbf{K},0}=\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}.$$

Мы использовали уже известный нам результат (5.33)

$$\frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1}\exp\left\{i\frac{2\pi m}{N}k\right\}=\frac{1}{N}\frac{1-\exp\{2\pi ik\}}{1-\exp\left\{\frac{2\pi}{N}ik\right\}}=\delta_{k,0},$$

а в трехмерной формуле мы имеем произведение трех таких с соответствующими индексами. Вводя аналогичные преобразования для импульсов, мы придем к гамильтониану, аналогичному (5.36)

$$H=\sum_{a}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\frac{P_a(\mathbf{k_m})P_a(-\mathbf{k_m})}{2M}+\frac{M\Omega_a^2(\mathbf{k_m})X_a(\mathbf{k_m})X_a(-\mathbf{k_m})}{2}, \qquad (5.72)$$

отличающемуся от одномерного случая, тем, что $\mathbf{k_m}$ становится вектором, индекс суммирования, тоже вектором $\mathbf{m}=(m_1,m_2,m_3)$, и появляется индекс поляризации. Операторы коммутируют на символы Кронекера, как и в одномерном случае (5.39), но появляются дополнительные индексы

$$P_a(\mathbf{k_m})X_b(\mathbf{k_j})-X_b(\mathbf{k_j})P_a(\mathbf{k_m})=-i\hbar\delta_{\mathbf{k_m},-\mathbf{k_j}}\delta_{a,b}. \qquad (5.73)$$

Аналогичным образом вводятся операторы рождения и уничтожения фононов

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{M\Omega_a(\mathbf{k_m})}{\hbar}}X_a(\mathbf{k_m})&=\frac{A_a(\mathbf{k_m})+A_a^+(-\mathbf{k_m})}{\sqrt{2}},\\ \frac{1}{\sqrt{M\hbar\Omega_a(\mathbf{k_m})}}P_a(\mathbf{k_m})&=\frac{A_a(\mathbf{k_m})-A_a^+(-\mathbf{k_m})}{i\sqrt{2}},\end{aligned} \qquad (5.74)$$

которые удовлетворяют бозонным коммутационным соотношениям, аналогичным (5.42)

$$A_a(\mathbf{k_j})A_b^+(\mathbf{k_m})-A_b^+(\mathbf{k_m})A_a(\mathbf{k_j})=\delta_{\mathbf{m},\mathbf{j}}\delta_{a,b}, \qquad (5.75)$$

и приводят к выражению операторов смещений ионов через операторы рождения и уничтожения фононов

$$\begin{aligned}\mathbf{Z_N}=\frac{1}{\sqrt{N_1N_2N_3}}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_{a}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a(\mathbf{k_m})}}\\ \times\left[A_a(\mathbf{k_m})+A_a^+(-\mathbf{k_m})\right]\mathbf{e}_a(\mathbf{k_m})\exp\{i\mathbf{k_m}\mathbf{N}\},\end{aligned} \qquad (5.76)$$

откуда видна нормировка смещения на квантовую длину $\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a(\mathbf{k_m})}}$.

Гамильтониан приобретает вид

$$H=\sum_{a}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\hbar\Omega_a(\mathbf{k_m})A_a^+(\mathbf{k_m})A_a(\mathbf{k_m}), \qquad (5.77)$$

где суммирование идет по поляризациям и допустимым волновым векторам, определяемым соотношением (5.70). Для макроскопических систем, содержащих много частиц, в так называемом термодинамическом пределе,

сумма по дискретным волновым векторам может быть приближенно заменена интегралом, аналогично тому, как было сделано для электронов (4.39)

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = V \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \tag{5.78}$$

где $V = N_1 N_2 N_3 v$ есть полный объем кристалла. Отсюда легко проследить связь между нормировками операторов рождения и уничтожения фононов в конечном (5.77) и бесконечном кристаллах (5.68). Они отличаются только полным объемом, и, следовательно, для бесконечного кристалла все физические величины нормированы на единичный объем.

5.4.4. Переход к непрерывному пределу в 3- D конечном кристалле

Как и в одномерном случае, перейдем к пределу прямо в конечных выражениях. Итак, мы будем полагать

$$\begin{gathered} M \to 0, \mathbf{a}_i \to 0, v = (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3) \to 0, \frac{M}{v} = \rho, \\ N_i \to \infty, N_1 N_2 N_3 v = V, \mathbf{N} \to \mathbf{r}, \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \to \mathbf{u}(\mathbf{r}) \end{gathered} \tag{5.79}$$

Множество волновых векторов остается дискретным, но становится бесконечным. Посмотрим, во что превращается в континуальном пределе скалярное произведение $(\mathbf{k_m N})$

$$(\mathbf{k_m N}) = \left(\frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \right)(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = 2\pi \left(\frac{m_1 n_1}{N_1} + \frac{m_2 n_2}{N_2} + \frac{m_3 n_3}{N_3} \right)$$

мы видим, что переменные вдоль базисных векторов разделяются. А это значит, что в континуальном пределе, поскольку координата $\mathbf{N} \to \mathbf{r}$ изотропна, кристалл можно считать кубическим, так что обратная решетка тоже будет кубической

$$\mathbf{k_m} = \frac{2\pi}{v^{1/3}}(\mathbf{x}_0 m_1 + \mathbf{y}_0 m_2 + \mathbf{z}_0 m_3),$$

где $\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0, \mathbf{z}_0$ орты декартовой системы координат. Замечая, что $\lim\limits_{v \to 0} v \sum\limits_{n_i=0}^{N_i - 1 \to \infty} f(\mathbf{N}) = \int\limits_V f(\mathbf{r}) d^3 r$ путем предельного перехода приходим к формулам сплошной конечной среды.

$$\begin{gathered} q_a(\mathbf{k_m}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int\limits_V \left(\mathbf{u}(\mathbf{r}) \mathbf{e}_a^*(\mathbf{k_m}) \right) \exp\{-i\mathbf{k_m r}\} dV \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{m_i=0}^{N_i \to \infty} \sum_a q_a(\mathbf{k_m}) \mathbf{e}_a(\mathbf{k_m}) \exp\{i\mathbf{k_m r}\} \end{gathered} \tag{5.80}$$

где новая нормальная координата q_a связана со старой соотношением $q_a(k_m) = X_a(\mathbf{k_m})\sqrt{v}$. Перейдем теперь к пределу $v \to 0, M \to 0$ в гамильтониане в нормальных координатах (5.72) , записав его в виде

$$H = \sum_a \sum_{m_i=0}^{N_i-1} v \frac{p_a(\mathbf{k_m}) p_a(-\mathbf{k_m})}{2M} + \frac{M\Omega_a^2(\mathbf{k_m}) q_a(\mathbf{k_m}) q_a(-\mathbf{k_m})}{2v}$$

после чего придем к выражению

$$H = \sum_a \sum_{m_i=0}^{N_i\to\infty} \frac{p_a(\mathbf{k_m}) p_a(-\mathbf{k_m})}{2\rho} + \frac{\rho\Omega_a^2(\mathbf{k_m}) q_a(\mathbf{k_m}) q_a(-\mathbf{k_m})}{2}.$$

Далее, вводя операторы рождения и уничтожения

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\rho\Omega_a(\mathbf{k_m})}{\hbar}} q_a(\mathbf{k_m}) &= \frac{A_a(\mathbf{k_m}) + A_a^+(-\mathbf{k_m})}{\sqrt{2}}, \\ \frac{1}{\sqrt{\rho\hbar\Omega_a(\mathbf{k_m})}} p_a(\mathbf{k_m}) &= \frac{A_a(\mathbf{k_m}) - A_a^+(-\mathbf{k_m})}{i\sqrt{2}}, \end{aligned} \tag{5.81}$$

придем к выражениям через фононные операторы:

- гамильтониана

$$H = \sum_a \sum_{m_i=0}^{\infty} \hbar\Omega_a(\mathbf{k_m}) A_a^+(\mathbf{k_m}) A_a(\mathbf{k_m}) \tag{5.82}$$

- оператора смещения ионов в приближении сплошной среды

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{m_i=0}^{N_i\to\infty} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k_m})}} \left(A_a(\mathbf{k_m}) + A_a^+(-\mathbf{k_m})\right) \mathbf{e}_a(\mathbf{k_m}) \exp\{i\mathbf{k_m}\mathbf{r}\}. \tag{5.83}$$

Эти фононные операторы коммутируют на символ Кронекера, как и раньше (5.75)

$$A_a(\mathbf{k_j}) A_b^+(\mathbf{k_m}) - A_b^+(\mathbf{k_m}) A_a(\mathbf{k_j}) = \delta_{\mathbf{m},\mathbf{j}} \delta_{a,b} \tag{5.84}$$

Недостатком континуальной модели является неограниченность спектра фононов, поэтому при приближенных расчетах характеристик реальных кристаллов применяется обрезание, впервые предложенное Дебаем. Считается, что у фононов есть предельная частота, называемая дебаевской частотой и суммирование в формулах континуального приближения осуществляется в конечных пределах.

Теперь выразим электрон-фононное взаимодействие через фононные операторы.

6. Электрон-фононное взаимодействие

Исходный электрон-фононный гамильтониан складывается из чисто электронного гамильтониана, фононного, и гамильтониана электрон-фононного взаимодействия

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph} \tag{6.1}$$

Электронный гамильтониан мы запишем:

- в представлении абстрактных блоховских функций $\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle$,

$$H_{el} = \sum_{\alpha,s} E_\alpha a^+_{\alpha,s} a_{\alpha,s}$$

- в представлении реальных блоховских функций для бесконечного кристалла

$$H_0 = \sum_{\alpha,s} E_{\alpha,s} a^+_\alpha a_\alpha = \sum_{l,s} \int_{BZ} E_l(\mathbf{q}) a^+_{l,s}(\mathbf{q}) a_{l,s}(\mathbf{q}) \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tag{6.2}$$

- в представлении реальных блоховских функций для конечного кристалла с объемом $V = N_1 N_2 N_3 v = Nv$

$$H_{el} = \sum_{\alpha,s} E_{\alpha,s} a^+_\alpha a_\alpha = \sum_{l,s,\mathbf{q}} E_l(\mathbf{q}) a^+_{l,s}(\mathbf{q}) a_{l,s}(\mathbf{q}), \tag{6.3}$$

где сумма берется по разрешенным значениям $\mathbf{q_m} = m_1 \mathbf{b}_1 / N_1 + m_2 \mathbf{b}_2 / N_2 + m_3 \mathbf{b}_3 / N_3$, лежащим в зоне Бриллюэна.

6.1. Электрон-фононное взаимодействие для бесконечного кристалла

Для бесконечного кристалла мы имеем фононный гамильтониан:

$$H_{ph} = \int_{BZ} \sum_a \hbar \Omega_a(\mathbf{k}) A^+_a(\mathbf{k}) A_a(\mathbf{k}) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tag{6.4}$$

где размерность $A^+_a(\mathbf{k}) \sim A_a(\mathbf{k}) \sim L^{3/2}$ и выражение для вектора смещения $\mathbf{Z_N}$

$$\mathbf{Z_N} = \int_{BZ} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar v}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}} \left(A_a(\mathbf{k}) \mathbf{e}_a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{kN}} + A^+_a(\mathbf{k}) \mathbf{e}^*_a(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{kN}} \right) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tag{6.5}$$

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия:

- в абстрактном α, β представлении

$$H_{e-ph} = \sum_{\alpha,\beta,s} (\delta V)_{\alpha,\beta} a^+_{\alpha,s} a_{\beta,s}, \tag{6.6}$$

где $(\delta V)_{\alpha,\beta} = \int \varphi^*_\alpha(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) d^3r$, $\delta V(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{N}} \mathbf{Z_N} \nabla V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N})$. Собирая все вместе, получаем формулу для матричного элемента

$$\begin{gathered}(\delta V)_{\alpha,\beta} = -\sum_{\mathbf{N}} \int_{BZ} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar v}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}} \times \\ \left(A_a(\mathbf{k}) \mathbf{e}_a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{kN}} + A^+_a(\mathbf{k}) \mathbf{e}^*_a(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{kN}} \right) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \varphi^*_\alpha(\mathbf{r}) \nabla V_0(\mathbf{r} - \mathbf{N}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) d^3r\end{gathered} \tag{6.7}$$

где можно выделить коэффициенты, которые есть коэффициенты электрон-фононного взаимодействия

$$C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k},a) = -\sqrt{\frac{\hbar\nu}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{kN}}\int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})\varphi_\beta(\mathbf{r})d^3r$$
$$C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k},a) = -\sqrt{\frac{\hbar\nu}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a^*(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{-i\mathbf{kN}}\int \varphi_\beta^*(\mathbf{r})\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})\varphi_\alpha(\mathbf{r})d^3r \quad (6.8)$$

и записать матричный элемент через фононные операторы

$$(\delta V)_{\alpha,\beta} = \int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\sum_a\left(C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k},a)A_a(\mathbf{k}) + C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k},a)A_a^+(\mathbf{k})\right) \quad (6.9)$$

И окончательно, будем иметь вторично квантованный оператор электрон-фононного взаимодействия в форме

$$H_{el-ph} = \int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\sum_a\sum_{\alpha,\beta,s}\left(C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k},a)A_a(\mathbf{k}) + C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k},a)A_a^+(\mathbf{k})\right)a_{\alpha,s}^+a_{\beta,s} \quad (6.10)$$

которая справедлива для бесконечного кристалла. Физическая природа электрон-фононного взаимодействия есть сдвиг энергии электрона из-за смещений атомных остатков.

6.2. Электрон-фононное взаимодействие для конечного кристалла

Фононный гамильтониан для конечного кристалла

$$H_{ph} = \sum_{a,\mathbf{m}}\hbar\Omega_a(\mathbf{k_m})A_a^+(\mathbf{k_m})A_a(\mathbf{k_m}) \quad (6.11)$$

здесь сумма берется по дискретным значениям импульса. Здесь операторы рождения и уничтожения безразмерны. А выражения для вектора смещения выражаются через сумму по разрешенным значениям волновых векторов, а не через интеграл по зоне Бриллюэна

$$\mathbf{Z_N} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_a\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a(\mathbf{k_m})}}\left[A_a(\mathbf{k_m}) + A_a^+(-\mathbf{k_m})\right]\mathbf{e}_a(\mathbf{k_m})\exp\{i\mathbf{k_m N}\} \quad (6.12)$$

Где мы обозначили для краткости полное число элементарных ячеек кристалла $N = N_1N_2N_3$. Собираем все вместе и получаем формулы для матричного элемента электрон фононного взаимодействия, аналогичные (6.9), и отличающиеся только суммированием, вместо интегрирования

$$(\delta V)_{\alpha,\beta} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_a\left(C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k_m},a)A_a(\mathbf{k_m}) + C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k_m},a)A_a^+(\mathbf{k_m})\right), \quad (6.13)$$

гамильтониана электрон-фононного взаимодействия

$$H_{el-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\alpha,\beta,s}\sum_{m_i=0}^{N_i-1}\sum_a\left(C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k_m},a)A_a(\mathbf{k_m}) + C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k_m},a)A_a^+(\mathbf{k_m})\right)a_\alpha^+a_\beta, \quad (6.14)$$

и коэффициента электрон-фононного взаимодействия

$$C_{\alpha,\beta}\left(\mathbf{k_m},a\right)=-\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a\left(\mathbf{k_m}\right)}}\times$$
$$\sum_{\mathbf{N}}\mathbf{e}_a\left(\mathbf{k_m}\right)\exp\left\{i\mathbf{k_m}\mathbf{N}\right\}\int\varphi_\alpha^*\left(\mathbf{r}\right)\nabla V_0\left(\mathbf{r}-\mathbf{N}\right)\varphi_\beta\left(\mathbf{r}\right)d^3r, \tag{6.15}$$

которая, за исключением дискретности волнового вектора, не отличается от (6.8)

6.3. Переход к длинноволновому пределу для конечного кристалла. Модель желе

Для понимания возникновения эффекта сверхпроводимости, детали зонной структуры материала оказываются не очень важными, поэтому упростим модель электрон-фононного взаимодействия, перейдя к пределу сплошной среды, считая длины волн фононов и электронов много большими размера элементарной ячейки кристалла. Сделаем сначала переход к длинноволновому пределу для электронных функций. Кристалл будем считать имеющим конечный объем $V=Nv$. Для сплошного кристалла индексы α,β становятся дискретными волновыми векторами $\mathbf{k_m}=\frac{2\pi}{V^{1/3}}\left(\sum_i\mathbf{x}_0^i m_i\right)$, но, имея ввиду, что кристалл имеет макроскопические размеры, суммы по волновым векторам будем вычислять по правилу (4.5). Волновые функции имеют вид

$$\varphi_\alpha\left(\mathbf{r}\right)=\psi_{\mathbf{k}_1}\left(\mathbf{r}\right)=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}\right),\quad \varphi_\beta\left(\mathbf{r}\right)=\psi_{\mathbf{k}_2}\left(\mathbf{r}\right)=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\mathbf{k}_2\mathbf{r}\right), \tag{6.16}$$

масштаб локализации потенциалов атомов будем считать малым по сравнению с размерами кристалла, так, что при вычислении Фурье-образов потенциалов, кристалл можно будет считать бесконечным. Запишем коэффициент электрон-фононного взаимодействия (6.15), введя обозначение $\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2=\mathbf{q}$

$$C_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2=\mathbf{q}}\left(\mathbf{k_m},a\right)=-\frac{1}{V}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a\left(\mathbf{k_m}\right)}}\sum_{\mathbf{N}}\mathbf{e}_a\left(\mathbf{k_m}\right)\exp\left\{i\left(\mathbf{k_m}-\mathbf{q}\right)\mathbf{N}\right\}$$
$$\int\exp\left[-i\mathbf{q}\left(\mathbf{r}-\mathbf{N}\right)\right]\nabla V_0\left(\mathbf{r}-\mathbf{N}\right)d^3r= \tag{6.17}$$
$$-\frac{i}{V}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a\left(\mathbf{k_m}\right)}}\sum_{\mathbf{N}}\mathbf{q}\mathbf{e}_a\left(\mathbf{k_m}\right)\exp\left\{i\left(\mathbf{k_m}-\mathbf{q}\right)\mathbf{N}\right\}V\left(\mathbf{q}\right)$$

Сумма по $\mathbf{N}$ легко вычисляется и, имея ввиду, что $\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}$ есть дискретные индексы, имеем окончательную формулу

$$C_{\mathbf{q_n}}\left(\mathbf{k_m},a\right)=-\frac{i}{V}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a\left(\mathbf{k_m}\right)}}\mathbf{q_n}\mathbf{e}_a\left(\mathbf{k_m}\right)V\left(\mathbf{q_n}\right)\delta_{\mathbf{q_n},\mathbf{k_m}}=$$
$$-\frac{i}{V^{3/2}}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l\left(\mathbf{k_m}\right)}}V\left(\mathbf{k_m}\right)\mathbf{q_n}\mathbf{e}_a\left(\mathbf{k_m}\right)\delta_{\mathbf{q_n},\mathbf{k_m}} \tag{6.18}$$

В этом приближении играют роль только продольные фононы. Индексом l мы обозначили частоту продольных фононов. Нетрудно видеть, что в этой нормировке этот коэффициент имеет размерность энергии, как и должно быть при нормировке в дискретном спектре. Окончательно, вклад в гамильтониан из-за электрон-фононного взаимодействия, после взятия суммы по $\mathbf{q}$

$$H_{el-ph} = -\frac{i}{V^{3/2}}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l(\mathbf{k_m})}}\times \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k_m},s} k_{\mathbf{m}} V(k_{\mathbf{m}})\left(A_l(\mathbf{k_m})a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k_m}}a_{\mathbf{k}_2} - A_l^+(\mathbf{k_m})a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{k_m}}a_{\mathbf{k}_2}\right) \tag{6.19}$$

Здесь мы предположили, что потенциал ионного остатка изотропен, и поэтому зависит только от модуля волнового вектора. В дальнейшем индекс продольности будем опускать, всегда имея ввиду взаимодействие только с продольными фононами. Сумма по фононному волновому вектору, как обычно, сводится к интегралу

$$\sum_{\mathbf{k_m}} f(\mathbf{k_m}) = \sum_{m_i=0}^{N_i-1} f(\mathbf{k_m}) = V\int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

6.4. Переход к длинноволновому пределу в бесконечном кристалле

Методически полезно посмотреть как происходит переход к модели желе в бесконечном кристалле.

Формально это означает предел

- все размеры элементарной ячейки кристалл $(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3) = v \to 0$. Это ведет к изотропии кристалла, так как выделенные направления исчезают.
- номера ячеек $n_i \to \infty$, так что координата внутри кристалла $\mathbf{N} = \sum_i n_i\mathbf{a}_i$ остается конечной
- Масса иона в ячейке $M \to 0$, так что плотность кристалла остается конечной $M/v = \rho$
- Поскольку кристалл перестает быть периодическим, зона Бриллюэна расширяется на все $\mathbf{k}$ пространство, одночастичные электронные волновые функции $\varphi_\alpha(r)$ из блоховских превращаются в простые экспоненты, индекс α превращается в импульс $\mathbf{k}$, зонный индекс исчезает, зона Бриллюэна расширяется на все что окончательно приводит $\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = \exp i\mathbf{kr}$
- будем считать, что эти функции нормированы как в бесконечном кристалле

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})d^3r = (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}_1), \quad \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) = \int \exp i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\frac{d^3k}{(2\pi)^3},$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\frac{d^3k}{(2\pi)^3},$$

$$\psi(\mathbf{k}) = \int \psi(\mathbf{r}_1)\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1)d^3r_1,$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \int\int \psi(\mathbf{r}_1)\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1)d^3r_1\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \int\int \psi(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)d^3r_1.$$

- Теперь запишем матричный элемент

$$C_{\alpha,\beta}(\mathbf{k},a) = -\sqrt{\frac{\hbar v}{2M\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}}\int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})\varphi_\beta(\mathbf{r})d^3r \quad (6.20)$$

В модели сплошной среды он превращается в

$$C_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{k},a) = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}}\int e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}}\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}}d^3r, \quad (6.21)$$

где дисперсия фононов превращается в прямые $\Omega_a(\mathbf{k}) \to c_a k,$ поляризационные вектора

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_l = \mathbf{k}/k, \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_{t_1} = \perp \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_{t_2} = [\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2] \quad (6.22)$$

Вычисляем (6.21)

$$C_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{k},a) = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}}\int e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)\mathbf{r}}\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})d^3r, \quad (6.23)$$

откуда сразу же следует, что этот коэффициент зависит только от разности импульсов электронов $C_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{k},a) = C_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}(\mathbf{k},a) = C_{\mathbf{q}}(\mathbf{k},a); \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. Выделив в экспоненте член $\mathbf{r}-\mathbf{N}$, получим

$$\begin{aligned} C_{\mathbf{q}}(\mathbf{k},a) &= -\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}-i\mathbf{q}\mathbf{N}}\int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{N})}\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})d^3r = \\ &-\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}-i\mathbf{q}\mathbf{N}}\int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{N})}\nabla V_0(\mathbf{r}-\mathbf{N})d^3r = \\ &-i\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}(\mathbf{q}\mathbf{e}_a(\mathbf{k}))V_0(\mathbf{q})\sum_{\mathbf{N}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{N}} \\ &= -i\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}(\mathbf{q}\mathbf{e}_a(\mathbf{k}))V_0(\mathbf{q})(2\pi)^3\prod_i \delta(\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{a}_i). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Для $C_{\beta,\alpha}^*(\mathbf{k},a)$ имеем аналогичное выражение

$$C^*_{-\mathbf{q}}(\mathbf{k},a) = -i\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\left(\mathbf{q}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\right)V(-\mathbf{q})(2\pi)^3\prod_i \delta(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{a}_i). \qquad (6.25)$$

Из вражений (6.24) и (6.25) следует, что в континуальном пределе с электронами взаимодействуют только продольные фононы, для которых $\left(\mathbf{q}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\right) \neq 0$. Теперь запишем окончательное выражения для электрон-фононного взаимодействия

$$H_{el-ph} = \sum_{a,s}\int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3k_1}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}$$

$$\left(C_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{k},a)A_a(\mathbf{k}) + C^*_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_1}(\mathbf{k},a)A^+_a(\mathbf{k})\right)a^+_{\mathbf{k}_1,s}a_{\mathbf{k}_2,s} =$$

$$-i\sum_{a,s}\int_{BZ}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3q}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k})}}\left(\mathbf{q}\mathbf{e}_a(\mathbf{k})\right)(2\pi)^3\times \qquad (6.26)$$

$$\left(V(\mathbf{q})\prod_i\delta(\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{a}_i)A_a(\mathbf{k}) + V(-\mathbf{q})\prod_i\delta(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{a}_i)A^+_a(\mathbf{k})\right)a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},s}a_{\mathbf{k}_2,s} =$$

$$-i\sum_s\int\frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3q}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l(\mathbf{q})}}qV(\mathbf{q})\left(A_l(\mathbf{q}) - A^+_l(-\mathbf{q})\right)a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},s}a_{\mathbf{k}_2,s}.$$

Приведем выражения для бесконечного и конечного кристаллов.

- Для бесконечного кристалла

$$H_{el-ph} = \sum_s\int\frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3q}{(2\pi)^3}\left(M(\mathbf{q})A(\mathbf{q}) + M^*(-\mathbf{q})A^+(-\mathbf{q})\right)a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},s}a_{\mathbf{k}_2,s}$$

$$M(\mathbf{q}) = -\frac{i}{v}\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l(\mathbf{q})}}qV_0(\mathbf{q}) \qquad (6.27)$$

$$\left(H_{el-ph}\right)^+ = \sum_s\int\frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}\int\frac{d^3q}{(2\pi)^3}\left(M^*(\mathbf{q})A^+(\mathbf{q}) + M(-\mathbf{q})A(-\mathbf{q})\right)a^+_{\mathbf{k}_2,s}a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},s}$$

откуда следует, что электроны взаимодействуют только с продольными фононами и что при взаимодействии сохраняется импульс.

- В нормировке дискретного спектра электрон-фононный вклад выглядит аналогично, только интегралы заменены суммами, и матричный элемент имеет другую нормировку

$$H_{el-ph} = -\frac{i}{V\sqrt{N}}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_a(\mathbf{k_m})}}\sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k_m},s}k_{\mathbf{m}}V(k_{\mathbf{m}})\times \qquad (6.28)$$

$$\left(A(\mathbf{k_m})a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k_m}}a_{\mathbf{k}_2} - A^+(\mathbf{k_m})a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{k_m}}a_{\mathbf{k}_2}\right)$$

Этому выражению может быть придан вид, аналогичный (6.27)

$$H_{el-ph} = \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_\mathbf{m},s} \left(M\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right) A\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right) + M^*\left(-\mathbf{k}_\mathbf{m}\right) A^+\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right) \right) a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_\mathbf{m}} a_{\mathbf{k}_2}$$

$$M\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right) = -\frac{i}{V\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_l\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right)}} k_\mathbf{m} V\left(k_\mathbf{m}\right) = -\frac{i}{V^{3/2}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l\left(\mathbf{k}_\mathbf{m}\right)}} k_\mathbf{m} V\left(k_\mathbf{m}\right)$$

где $M\left(\mathbf{k}\right)$ имеет размерность энергии, $\rho = M/v$ -плотность кристалла.

На Рисунке 11 мы нарисуем графическое представление электрон-фононного гамильтониана

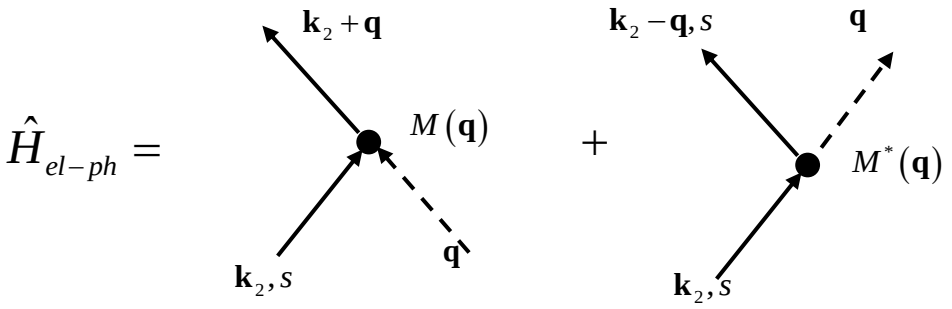


Рисунок 11. Графическое представление гамильтониана электрон-фононного взаимодействия

6.5. Полный гамильтониан твердого тела

Гамильтониан твердого тела в континуальном пределе включает в себя гамильтониан свободных электронов, свободных продольных фононов, электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействий

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph} + H_{el-el} \tag{6.29}$$

- Выражения для каждого члена в длинноволновом пределе для бесконечного кристалла

$$H_{el} = \int \frac{d^3k}{\left(2\pi\right)^3} \sum_s a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}, \quad H_{ph} = \int \frac{d^3k}{\left(2\pi\right)^3} \sum_s A^+_{\mathbf{k},s} A_{\mathbf{k},s}, \tag{6.30}$$

$$H_{el-ph} = \sum_s \int \frac{d^3k_2}{\left(2\pi\right)^3} \int \frac{d^3q}{\left(2\pi\right)^3} \left(M\left(\mathbf{q}\right) A\left(\mathbf{q}\right) + M^*\left(-\mathbf{q}\right) A^+\left(-\mathbf{q}\right) \right) a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_2,s} \tag{6.31}$$

$$H_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{s_1,s_2} \int \frac{d^3k_1}{\left(2\pi\right)^3} \frac{d^3k_2}{\left(2\pi\right)^3} \frac{d^3q}{\left(2\pi\right)^3} V\left(\mathbf{q}\right) a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} a_{\mathbf{k}_1,s_1} a_{\mathbf{k}_2,s_2} \tag{6.32}$$

матричный элемент электрон-фононного взаимодействия

$$M\left(\mathbf{q}\right) = -\frac{i}{v} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_l\left(\mathbf{q}\right)}} q V_0\left(\mathbf{q}\right) \tag{6.33}$$

электрон-электронного взаимодействия

$$V(\mathbf{q}) = \int_V \exp[-i\mathbf{qr}]\frac{e^2}{r}d^3r = \frac{4\pi e^2}{q^2} \qquad (6.34)$$

- Для конечного кристалла, все аналогично с точностью до нормировки.

Свободные электронный и фононный гамильтонианы -

$$\hat{H}_e = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}, \quad H_{ph} = \sum_{\mathbf{k_m}} \hbar\Omega(\mathbf{k_m}) A^+(\mathbf{k_m}) A(\mathbf{k_m}),$$

электрон-фононный-

$$H_{el-ph} = \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k_m},s} \left(M(\mathbf{k_m}) A(\mathbf{k_m}) + M^*(-\mathbf{k_m}) A^+(-\mathbf{k_m}) \right) a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k_m}} a_{\mathbf{k}_2},$$

$$M(\mathbf{k_m}) = -\frac{i}{V^{3/2}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{k_m})}} k_{\mathbf{m}} V(k_{\mathbf{m}})$$

и электрон-электронный

$$H_{e-e} = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}, \\ s_1,s_2}} V(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} a_{\mathbf{k}_1,s_1} a_{\mathbf{k}_2,s_2}.$$

В дискретном представлении все матричные элементы имеют размерность энергии.

Графически, все члены гамильтониана представляются в виде картинки, приведенной на Рисунке 12.

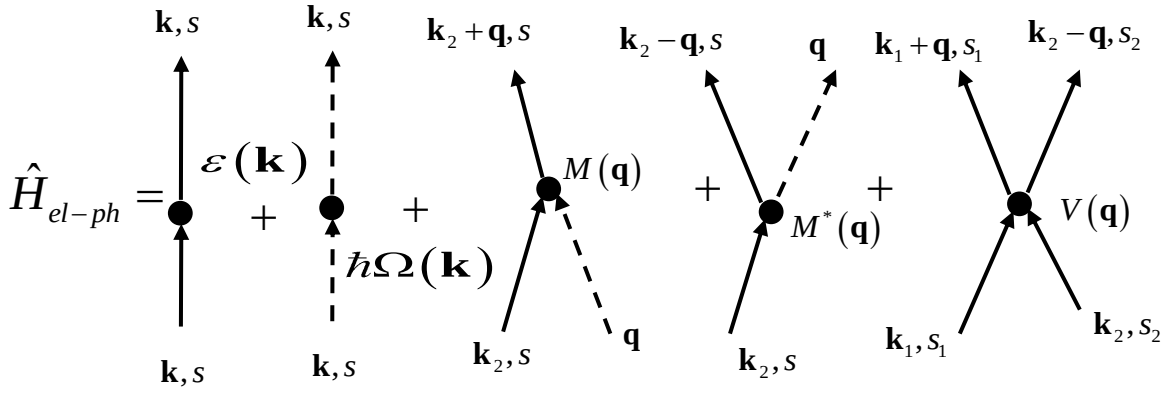


Рисунок 12. Графическое изображение гамильтониана твердого тела

Первые две диаграммы представляют собой свободные гамильтонианы электронов и фононов соответственно, третий и четвертый члены это гамильтонианы описывающие поглощение и излучение фононов электронами, пятый член описывает отталкивательное рассеяние электронов друг на друге.

Мы покажем, что во втором порядке теории возмущений рассеяние электронов на фононах будет приводить к притяжению электронов друг к другу, и если фононное притяжение будет сильнее, чем кулоновское отталкивание, то квантовое состояние электронов принципиально изменится и станет сверхпроводящим.

6.6. Теория возмущений. Некоторые эффекты электрон-фононного взаимодействия

Пренебрежем пока электрон - электронным взаимодействием, и запишем гамильтониан в виде суммы свободных электронных и фонононых гамильтонианов и электрон-фононного гамильтониана, рассматриваемого как возмущение

$$H = H_0 + H_1$$

$$H^0 = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega(\mathbf{q}) A^+(\mathbf{q}) A(\mathbf{q})$$

$$H^1 = \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{q},s} \left(M(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) + M^*(-\mathbf{q}) A^+(-\mathbf{q}) \right) a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_1 s}, \tag{6.35}$$

$$M(\mathbf{q}) = -\frac{i}{V^{3/2}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega_a(\mathbf{q})}} qV(q).$$

Здесь мы слегка поменяли обозначения индексов суммированяия. Иногда бывает удобно записать электрон-фононное взаимодействие в виде, поменяв индекс суммирования во втором члене

$$H^1 = \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{q},s} \left(M(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_1 s} + M^*(\mathbf{q}) A^+(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_1 s} \right). \tag{6.36}$$

Мы будем пользоваться стандартной теорией возмущений Шредингера-Ритца. Произвольное состояние невозмущенного гамильтониана представляет собой газ невзаимодействующих электронов и фононов

$$\left|\Phi_n\right\rangle = \prod_{q_i} \frac{1}{\sqrt{n_{q_i}!}} A^+_{q_i} \prod_{k,s} a^+_{k,s} \left|0_e, 0_{ph}\right\rangle. \tag{6.37}$$

Основное же состояние и энергия основного состояния газа свободных электронов и фононов легко находятся и дают

$$\left|\Phi^0_0\right\rangle = \left|0_{ph}, Fermi_{el}\right\rangle = \prod_{k<k_F} a^+_k \left|0_{ph}, 0_{el}\right\rangle. \tag{6.38}$$

Для поправки к энергии, с точностью до второго порядка теории возмущений будем иметь хорошо известное выражение

$$E^2_n = E^0_n + \left\langle \Phi^0_n \middle| H^1 \middle| \Phi^0_n \right\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\left\langle \Phi^0_n \middle| H^1 \middle| \Phi^0_m \right\rangle \left\langle \Phi^0_m \middle| H^1 \middle| \Phi^0_n \right\rangle}{E^0_n - E^0_m} \tag{6.39}$$

а для первой поправки к волновой функции

$$\left|\Phi^1_n\right\rangle = \sum_{m\neq n} \left|\Phi^0_m\right\rangle \frac{\left\langle \Phi^0_m \middle| H^1 \middle| \Phi^0_n \right\rangle}{E^0_n - E^0_m} \tag{6.40}$$

С помощью этих формул легко разобраться, к каким эффектам приводит электрон-фононное взаимодействие.

6.6.1. Перенормировка дисперсии электрона

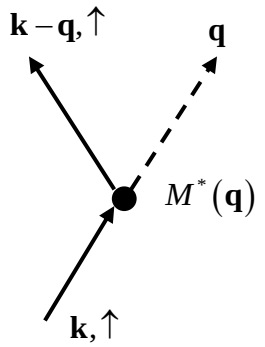
Рассмотрим движение какого либо одного электрона и найдем поправку к его энергии из-за электрон-фононного взаимодействия. Итак,

- начальное состояние $\left|\Phi_n^0\right\rangle = \left|\mathbf{k},\uparrow\right\rangle = a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+}\left|0\right\rangle$ с энергией $E_n^0 = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$.
- множество промежуточных состояний $\left|\Phi_m^0\right\rangle$, отличающихся значением $\mathbf{q}$

$\left|\Phi_m^0\right\rangle = M^*(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+}\left|0\right\rangle = M^*(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q}}^{+}\left|\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow\right\rangle$, каждое с энергией

$$E_m^0 = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2m} + \hbar\Omega(\mathbf{q}),$$

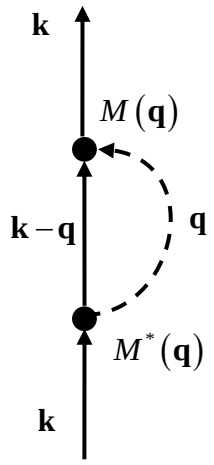
этот процесс можно изобразить диаграммой, показанной на рисунке справа. Диагональный матричный элемент $H_{n,n}^1$ отсутствует, поэтому поправки первого порядка не будет. Ненулевая поправка второго порядка возникнет из-за действия первого слагаемого оператора H^1на получившееся промежуточное состояние, а именно $H^1 = M(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}_1}$, в результате которого излученный фонон поглощается, и в результате остается состояние того же самого электрона. Вторая поправка к энергии одного электрона примет вид



$$\varepsilon^2 = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left\langle 0\left| a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow\partial} A_{\mathbf{q}} M(\mathbf{q}) M^*(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\uparrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+}\right|0\right\rangle}{\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - \left(\dfrac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2m} + \hbar\Omega(\mathbf{q})\right)}$$

$$= \sum_{\mathbf{q}} \frac{\left|M(\mathbf{q})\right|^2}{\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - \left(\dfrac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2m} + \hbar\Omega(\mathbf{q})\right)} \qquad (6.41)$$

Диаграмма Фейнмана, соотвествующая этому процессу, изображается рисунком справа. Видно, что эта диаграмма имеет входящую и выходящую электронную линию, и в каком-то смысле, подобна диаграмме свободного электрона, и поэтому, можно сказать, что она соответствует переномировке массы электрона из-за взаимодействия электрона с решеткой. Это, так называемый эффект присоединенной массы, вычисленный во втором порядке теории возмущений. Но эффектом присоединенной массы, вклад электрон-фононного взаимодействия не ограничивается. Нетрудно видеть, что знаменатель выражения (6.41) может обращаться в ноль. Точка $q = 0$



неопасна, так как $\left|M\left(q\right)\right|^2 \sim q^2,$ но вторая точка, возникающая при

$$2\left(\mathbf{kq}\right) \geq q^2 + \frac{2m\Omega\left(\mathbf{q}\right)}{\hbar},$$

т.е., как только скорость электрона превысит скорость звука, представляет собой явный резонанс, соответствующий черенковскому излучению фонона быстрым электроном. Строго говоря, состояние электрона перестает быть стационарным, он непрерывно теряет энергию, и для рассмотрения этого процесса требуется применение нестационарной теории возмущений. Применение золотого правила Ферми, полученного из первого порядка теории возмущений, дает для скорости распада вероятности

$$w = \sum_f 2\pi \left|H^1_{f,i}\right|^2 \delta\left(E_f - E_i\right), \tag{6.42}$$

где индексами i, f обозначены начальные и конечные состояния соответственно. Если начальное состояние распадается, то ему формально может быть приписана комплексная энергия

$$\exp\left(-iEt - \frac{w}{2}t\right) = \exp - i\left(E - i\frac{w}{2}\right)t$$

Если мы напишем выражение для второй поправки к энергии в форме

$$\varepsilon_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{H^1_{n,m}H^1_{m,n}}{E_n^0 - E_m^0 + i\lambda}, \quad \lambda \to 0 \tag{6.43}$$

то мы придем к правильной формуле для скорости распада, формально применяя известную формулу для обобщенных функций

$$\lim_{\lambda\to 0} \frac{1}{x + i\lambda} = P\frac{1}{x} - i\pi\delta\left(x\right) \tag{6.44}$$

Здесь символом P обозначен интеграл в смысле главного значения. Действительно, применяя эту формулу получаем для второго порядка стационарной теории возмущений

$$\varepsilon_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{H^1_{n,m}H^1_{m,n}}{E_n^0 - E_m^0 + i\lambda} = \sum_{m\neq n} P\frac{H^1_{n,m}H^1_{m,n}}{E_n^0 - E_m^0} - i\pi H^1_{n,m}H^1_{m,n}\delta\left(E_n^0 - E_m^0\right) \tag{6.45}$$

Второй член, фактически, дает золотое правило Фермию. Таким образом, мы смогли обобщить стационарную теорию возмущений на нестационарные, распадающиеся состояния путем аналитического продолжения.

6.6.2. Перенормировка дисперсии фонона

Как фононы влияют на дисперсию электронов, так и электроны влияют на дисперсию фононов. Пусть у нас в начальном состоянии есть один фонон с импульсом $\mathbf{q}$ и электроны, заполняющие ферми море $\left|\Phi_n^0\right\rangle = A_{\mathbf{q}}^+\left|0_{ph}, \mathrm{Fermi}_{el}\right\rangle = A^+ \prod_{k<k_F,s} a_{\mathbf{k},s}^+\left|0_{ph}, 0_{el}\right\rangle$, энергия этого состояния

$$E_n^0 = \hbar\Omega(\mathbf{q}) + 2\sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Чтобы сосчитать поправку к энергии фонона воспользуемся опять теорией возмущений с оператором возмущения.

$$H^1 = \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{q},s} \left(M(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_1 s} + M^*(\mathbf{q}) A^+(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k}_1 s} \right) \qquad (6.46)$$

После действия первого слагаемого оператора возмущения рождается промежуточное состояние

$$\left|\Phi_m^0\right\rangle = M(\mathbf{q}) A_{\mathbf{q}} a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} \left|\Phi_n^0\right\rangle$$

с энергией

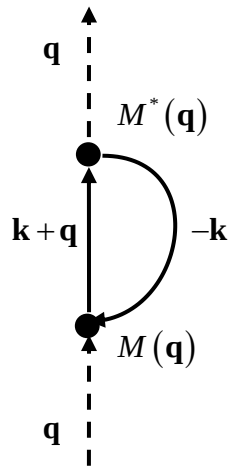
$$E_m^0 = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{q})^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

После действия второго члена H^1, эрмитового сопряженного с первым, получим поправку второго приближения

$$\varepsilon^2 = \sum_{k<k_F,s} \frac{\left\langle \Phi_n^0 \middle| a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s} A^+(\mathbf{q}) M^*(\mathbf{q}) M(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s} a_{\mathbf{k},s} \middle| \Phi_n^0 \right\rangle}{\hbar\Omega(\mathbf{q}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{q})^2}{2m}}$$

$$= 2\sum_{k<k_F} \frac{\left|M(\mathbf{q})\right|^2}{\hbar\Omega(\mathbf{q}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{q})^2}{2m}},$$

которую изображают диаграммой, показанной на Рисунке справа. Заметим, что оператору уничтожения, соответствует стрелка, идущая вниз и с противоположным импульсом. Эта диаграмма соответствует возбуждению электрона из-под поверхности Ферми в первой вершине и аннигиляции электрона и дырки – во второй.



Удобно, как это мы уже делали раньше, переопределить электронные операторы, чтобы состояние Ферми рассматривать как вакуумное. Это мы уже делали раньше (4.11). При этом теория возмущений будет сформулирована в терминах квазичастиц, электронов и дырок, определенных ранее.

6.6.3. Взаимодействие электронов из-за обмена фононами

Предположим, что невозмущенное состояние состоит только из двух невзаимодействующих электронов, для конкретности возьмем их с противоположными спинами. Напомним, что спиновое состояние при электрон-фононном взаимодействии не меняется, поэтому его можно не

указывать. Вычислим поправку второго порядка к энергии этих двух электронов.

Итак, начальное состояние $\left|\Phi_n^0\right\rangle = \left|\mathbf{k}_1,\uparrow;\mathbf{k}_2,\downarrow\right\rangle = a^+_{\mathbf{k}_2,\downarrow} a^+_{\mathbf{k}_1,\uparrow}\left|0\right\rangle$ с энергией $E_{in} = E_n^0 = \varepsilon\left(\mathbf{k}_1\right) + \varepsilon\left(\mathbf{k}_2\right)$, где $\varepsilon\left(\mathbf{k}\right) = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Число фононов будем считать равным нулю.

После действия второго члена оператора электрон фононного взаимодействия, которое запишем в виде

$$H^1 = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},s}\left(M\left(\mathbf{q}\right)A\left(\mathbf{q}\right)a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}a_{\mathbf{k}s} + M^*\left(\mathbf{q}\right)A^+\left(\mathbf{q}\right)a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q},s}a_{\mathbf{k}s}\right),$$

может получиться два промежуточных состояния , соответствующего излучению фононов с импульсами $\pm\mathbf{q}$, которые запишем в виде

$$\left|\Phi_{m_1}^0\right\rangle = M^*\left(\mathbf{q}\right)A^+_{\mathbf{q}}a^+_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\uparrow}a_{\mathbf{k}_1,\uparrow}a^+_{\mathbf{k}_2,\downarrow}a^+_{\mathbf{k}_1,\uparrow}\left|0\right\rangle = M^*\left(\mathbf{q}\right)A^+_{\mathbf{q}}\left|\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\mathbf{k}_2\right\rangle,$$

$$\left|\Phi_{m_2}^0\right\rangle = M^*\left(-\mathbf{q}\right)A^+_{-\mathbf{q}}a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},\uparrow}a_{\mathbf{k}_2,\uparrow}a^+_{\mathbf{k}_2,\downarrow}a^+_{\mathbf{k}_1,\uparrow}\left|0\right\rangle = M^*\left(-\mathbf{q}\right)A^+_{\mathbf{q}}\left|\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2+\mathbf{q}\right\rangle.$$

Энергии этих промежуточных состояний

$$E_{m_1}^0 = \varepsilon\left(\mathbf{k}_1-\mathbf{q}\right) + \varepsilon\left(\mathbf{k}_2\right) + \hbar\Omega\left(-\mathbf{q}\right),$$

$$E_{m2}^0 = \varepsilon\left(\mathbf{k}_1\right) + \varepsilon\left(\mathbf{k}_2+\mathbf{q}\right) + \hbar\Omega\left(-\mathbf{q}\right)$$

После действия первого члена оператора электрон фононного взаимодействия, излученные фононы поглощаются и возникает конечное состояние

$$\left|\Phi_{fin}^0\right\rangle = \left|\Phi_n^0\right\rangle = \left|\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\uparrow;\mathbf{k}_2+\mathbf{q},\downarrow\right\rangle = a^+_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q},\downarrow}a^+_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q},\uparrow}\left|0\right\rangle$$

с энергией

$$E_f = \varepsilon\left(\mathbf{k}_1-\mathbf{q}\right) + \varepsilon\left(\mathbf{k}_2+\mathbf{q}\right)$$

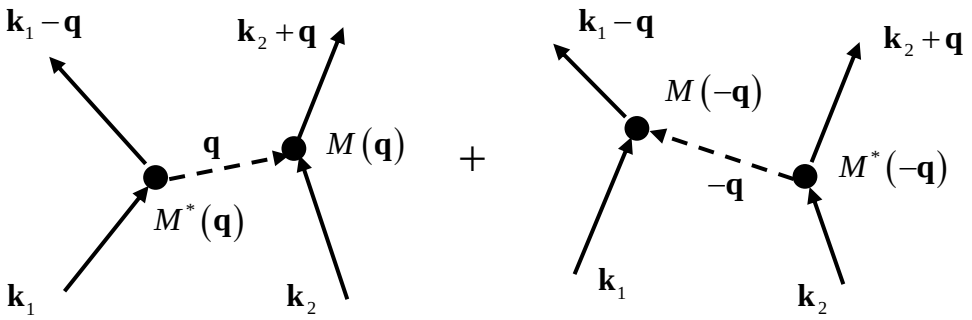


Рисунок 13. Диаграммы второго порядка теории возмущений, иллюстрирующие взаимодействие электронов через фононы

Вклад теории возмущений второго порядка изображается двумя диаграммами, показанными на Рисунке 13, а численно равен

$$\varepsilon^{(2)} = M(\mathbf{q})\frac{1}{\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1)+\varepsilon(\mathbf{k}_2)\right]-\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})+\varepsilon(\mathbf{k}_2)+\hbar\Omega(\mathbf{q})\right]}M^*(\mathbf{q})+$$
$$M(\mathbf{q})\frac{1}{\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1)+\varepsilon(\mathbf{k}_2)\right]-\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1)+\varepsilon(\mathbf{k}_2+\mathbf{q})+\hbar\Omega(\mathbf{q})\right]}M^*(\mathbf{q}). \quad (6.47)$$

Используя равенство начальных и конечных энергий

$$\varepsilon(\mathbf{k}_1)+\varepsilon(\mathbf{k}_2)=\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})+\varepsilon(\mathbf{k}_2+\mathbf{q}), \quad (6.48)$$

записанное в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})=-\left[\varepsilon(\mathbf{k}_2)-\varepsilon(\mathbf{k}_2+\mathbf{q})\right],$$

выражение (6.47) может быть упрощено и записано как

$$\varepsilon^{(2)}=\frac{2\hbar\Omega(\mathbf{q})\left|M(\mathbf{q})\right|^2}{\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})\right]^2-\hbar^2\Omega^2(\mathbf{q})}. \quad (6.49)$$

На Рисунке 14 изобразим области положительности и отрицательности величины поправки к энергии на плоскости, где по оси ординат будет

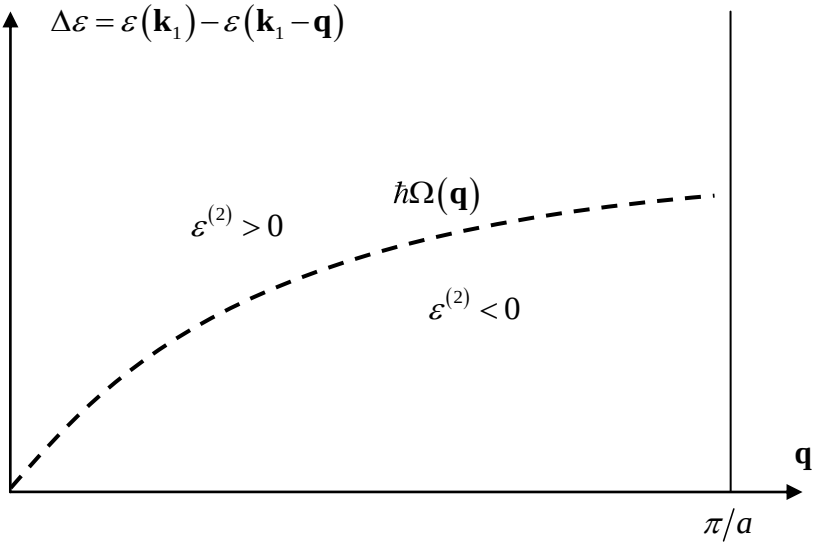


Рисунок 14. Области положительной и отрицательной поправок к энергии на плоскости переданная энергия – переданный импульс. Линия, разделяющая эти области – дисперсия фонона

переданная энергия $\Delta\varepsilon=\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})$, а по оси абсцисс – переданный импульс $-\mathbf{q}$. Эти области разделены линией $\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})\right]=\hbar\Omega(\mathbf{q})$, показанной пунктирной линией. Если переданная энергия мала, а импульс велик, поправка к энергии отрицательна, что соответствует притяжению между электронами. Таким образом, мы видим, что взаимодействие между электронами через фононы может приводить к притяжению между электронами. Если переданная энергия велика, то поправка к энергии положительна и в этой области параметров электроны отталкиваются друг от друга.

При совпадении переданной энергии и дисперсии фонона поправка к энергии становится бесконечной. Но мы уже знаем, из формулы (6.45), что это соответствует излучению реальных фононов, из-за которых состояния одиночных электронов становятся нестационарными.

Если пренебречь эффектом излучения реальных фононов и считать поправку к энергии действительной, то поправку ε^2 можно получить как поправку первого порядка для некоторого чисто электронного гамильтониана, который легко записать

$$H^{eff} = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^{+}_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},s_1,s_2} \varepsilon^{(2)}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}) a^{+}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} a^{+}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} a_{\mathbf{k}_1,s_1} a_{\mathbf{k}_2,s_2}, \quad (6.50)$$

где, фактически, поправка к гамильтониану представляет собой эффективный потенциал (с уже сделанными оговорками, по поводу излучения реальных фононов) притяжения электронов из-за обмена виртуальными фононами. Напомню, что виртуальной частицей называется такая частица, для которой связь между импульсом и энергией, определяемая дисперсионным соотношением, не выполняется. Таким образом

$$V^{ph}_{el-el}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}) = \frac{2\hbar\Omega(\mathbf{q})\left|M(\mathbf{q})\right|^2}{\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1) - \varepsilon(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})\right]^2 - \hbar^2\Omega^2(\mathbf{q})}, \quad (6.51)$$

и, например, для нулевой переданной энергии

$$V^{ph}_{el-el}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}) = -\frac{2\left|M(\mathbf{q})\right|^2}{\hbar\Omega(\mathbf{q})}, \quad (6.52)$$

этот потенциал отрицательный, соответствует притяжению и растет с ростом q. Так, например, все электроны с энергиями, лежащими в некоторой окрестности сферы Ферми, будут притягиваться. Физический смысл притяжения между электронами связан с возмущениями движения ионов электронами. Движущийся электрон создает за собой возмущения движения ионов, которые малы, но протяженны из за большой массы ионов. Заряд этого следа положителен, что вызывает притяжение к этому следу другого электрона, а выглядит это как притяжение электронов друг к другу.

Конечно, существует еще прямое отталкивательной кулоновское взаимодействие, характеризуемое матричным элементом

$$V^{Q}_{el-el} = \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad (6.53)$$

удовлетворяющий уравнению $q^2 V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2$, или в координатном представлении

$$-\Delta V(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}). \quad (6.54)$$

Однако, в твердотельной электронной плазме, кулоновское поле испытывает дебаевскую, или Томас-Фермиевскую экранировку и уравнение для потенциала (6.54) приобретает вид

$$\left[-\Delta + k_{TF}^2\right]V(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}) \qquad (6.55)$$

с дополнительным членом $k_{TF} \sim \sqrt{\omega_p / v_F}$, описывающим экранировку. Решение уравнения (6.55) имеет вид

$$V(r) = \frac{e^2}{r}\exp\left[-k_{TF} r\right],$$

или, в Фурье представлении

$$V_{el-el}^{Q} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_{TF}^2}. \qquad (6.56)$$

Таким образом, прямое кулоновское взаимодействие сильно ослабляется из-за экранировки. Может так случиться, что в некоторых материалах притяжение из-за электрон-фононного взаимодействия пересилит кулоновское отталкивание, и как мы покажем, такие металлы будут сверхпроводниками при достаточно низких температурах.

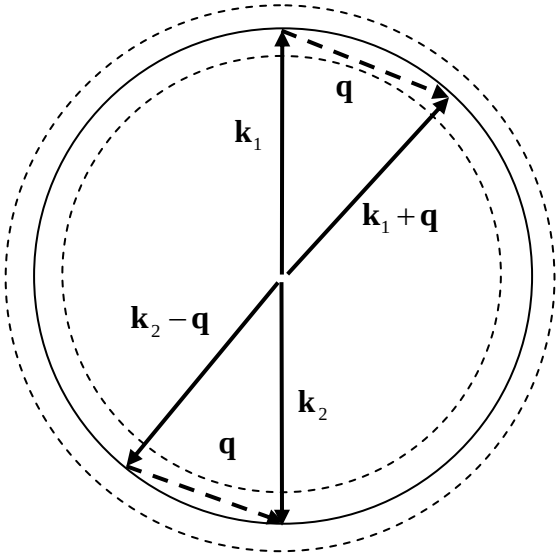


Рисунок 15. Сфера Ферми и её окрестность, где электрон-фононное взаимодействие является притягивающим

Последовательная теория сверхпроводимости, последовательно учитывающая эффекты перенормировки фононов и электронов и эффекты экранировки в металлах была построена Элиашбергом в 1966 году. А мы рассмотрим теорию Бардина –Купера Шриффера, которая впервые, в 1957 году, принципиально объяснила природу возникновения сверхпроводимости на основе рассмотрения упрощенной модели.

7. Сверхпроводимость

7.1. Гамильтониан Бардина-Купера-Шриффера

Рассмотрим чисто электронный гамильтониан с чисто электрон-электронным взаимодействием, которое будем считать приятягивающим $V(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})<0$ в некоторой окрестности Ферми поверхности невозмущенной задачи, определяемой первым слагаемым в гамильтониане

$$H=\sum_{\mathbf{k},s}\varepsilon(\mathbf{k})a^+_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}+\frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},s_1,s_2}V(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})a^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2}a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1}a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,s_2}, \qquad (7.1)$$

и покажем, что он описывает сверхпроводящее состояние. Но, для начала рассмотрим следующую не многочастичную, а двухчастичную задачу о двух притягивающихся квазичастицах Ферми газа. Переход к квазичастчному описанию был совершен в п.4.3. Здесь мы напомним гамильтониан квазичастиц и их дисперсию

$$\hat{H}'==\sum_{\mathbf{k},s}\xi(\mathbf{k})\alpha^+_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}, \quad \xi(\mathbf{k})=\left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right|.$$

Задача о притягивающихся квазичастицах была решена Л. Купером в 1957 году и открыла путь к пониманию сверхпроводимости.

7.2. Задача Купера

Рассмотрим взаимодействие двух квазичастиц нормального Ферми газа через некоторое локальное притягивающее взаимодействие, описываемое потенциалом. Гамильтониан этой задачи имеет вид

$$\left[H^1(\mathbf{r}_1)+H^1(\mathbf{r}_2)+U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right]\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=E\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \qquad (7.2)$$

Будем считать, что электроны имеют противоположные спины, так что выписанная координатная часть волновой функции будет симметричной. Будем решать задачу путем разложения по собственным функциям одночастичного гамильтониана, определенные как

$$H^1(\mathbf{r}_{1,2})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1,2})=\xi(\mathbf{k})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1,2}), \qquad (7.3)$$

где собственная функция есть плоская волна

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{1,2})=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp i\mathbf{k}\mathbf{r}_{1,2}, \qquad (7.4)$$

а собственное число есть просто энергия квазичастиц нормального ферми-газа

$$\xi(\mathbf{k})=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2-k_F^2\right)\approx\hbar v_F\left|k-k_F\right| \qquad (7.5)$$

Вместо переменных r_1,r_2 можно ввести координату центра масс и разностную координату $\mathbf{R}=\frac{\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2}{2}$, $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$..Сделаем предположение, что потенциал

взаимодействия зависит только от разностной координаты $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$ и представляется в виде разложения

$$U(\mathbf{r})=U(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=\sum_{\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_2}\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1)\varphi_{-\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)$$
$$=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_2}\exp i\mathbf{k}_2(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_2}\exp i\mathbf{k}_2\mathbf{r} \tag{7.6}$$

Тогда мы можем искать решение, зависящее только от разности $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$, оно представляется в виде аналогичного разложения по собственным функциям

$$\Psi(\mathbf{r})=\Psi(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=\sum_{\mathbf{k}_1}c_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{-\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)$$
$$=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1}c_{\mathbf{k}_1}\exp i\mathbf{k}_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1}c_{\mathbf{k}_1}\exp i\mathbf{k}_1\mathbf{r}, \tag{7.7}$$

которое можно интерпретировать как взаимодействие двух квазичастиц с противоположными импульсами. Подставив эти разложения в уравнение (7.2)

$$\left[H^1(\mathbf{r}_1)+H^1(\mathbf{r}_2)-E\right]\sum_{\mathbf{k}_1}c_{\mathbf{k}_1}\exp i\mathbf{k}_1\mathbf{r}+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_3\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_1}\exp i(\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3)\mathbf{r}=0$$

и домножая его на $\varphi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}$ и интегрируя по объему $\int_V d^3r$ получаем уравнение

$$\left[\xi(\mathbf{k})+\xi(-\mathbf{k})-E\right]c_{\mathbf{k}_1}+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_2}=0. \tag{7.8}$$

Если среда неоднородна, как это имеет место в кристалле, то это будет не свертка с потенциалом, а сумма общего вида

$$\left[\xi(\mathbf{k})+\xi(-\mathbf{k})-E\right]c_{\mathbf{k}_1}+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}c_{\mathbf{k}_2}=0. \tag{7.9}$$

Чтобы решить эту систему уравнений, сделаем предположение о виде потенциала. Будем полагать, что потенциал $U_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}$ является постоянным притяжением в узкой окрестности Ферми-поверхности, которую будем называть дебаевским слоем (DL) и равным нулю вне этой окрестности. Напомним, что частотой Дебая называется предельная частота акустических фононов, которая может быть оценена как $\omega_D\approx v_s\pi/a\approx v_F\sqrt{m/M}\,(\pi/a)$, где $v_s\approx v_F\sqrt{m/M}$ есть скорость звука, a-характерный размер постоянной решетки. Дебаевский слой определяется следующим образом

$$DL=\left\{\xi(\mathbf{k}_1)<\hbar\omega_D \text{ and } \xi(\mathbf{k}_2)<\hbar\omega_D\right\}. \tag{7.10}$$

Ширину дебаевского слоя в импульсном пространстве нетрудно оценить из вида дисперсии квазичастиц $\xi(\mathbf{k})$, откуда получается $|k-k_F|<\omega_D/v_F$. Его границы показаны на Рисунке 15 пунктирными линиями.

Апрроксимация потенциала имеет вид

$$U_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} = \begin{cases} -g & \mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2 \subset DL \\ 0 & \mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2 \not\subset DL \end{cases}, \tag{7.11}$$

так что уравнение (7.9) превращается в уравнение с вырожденным ядром и может быть легко решено. Имея ввиду поиск связанного состояния, обозначим $E = -2\Delta$, где Δ есть энергия связи на одну частицу, и тогда уравнение (7.9) запишется в виде

$$\left[\xi(\mathbf{k}) + \Delta\right] c_{\mathbf{k}_1} = \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k}_2 \subset DL} c_{\mathbf{k}_2}. \tag{7.12}$$

Отсюда легко находим, что

$$c_k = \frac{gI}{2V\left[\xi(\mathbf{k}) + \Delta\right]},$$

где буквой I мы обозначили сумму $I = \sum_{\mathbf{k}_2 \subset DL} c_{\mathbf{k}_2}$. Теперь необходимо потребовать самосогласованности этого подхода, а именно, чтобы выполнялось уравнение при $I \neq 0$

$$I = \frac{gI}{2V} \sum_{\mathbf{k}_2 \subset DL} \frac{1}{\xi(\mathbf{k}) + \Delta}. \tag{7.13}$$

С помощью правила вычисления сумм по волновым векторам, рассмотренного в (4.8) мы можем переписать сумму в этом уравнении в виде интеграла, где мы использовали обозначение ν для плотности состояний на единицу объема

$$1 = \frac{g}{4} \int_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D} \frac{\nu(\varepsilon)\, d\varepsilon}{|\varepsilon - \mu| + \Delta}. \tag{7.14}$$

Поскольку ширина дебаевского слоя очень мала, $\omega_D / v_F \ll k_F$ то мы можем вынести плотность состояний в точке $\mu = \varepsilon_F$ и записать (7.14) в виде

$$1 = \frac{g\nu(\mu)}{4} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{|\xi| + \Delta} = \frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\xi + \Delta} = \frac{g\nu(\mu)}{2} \ln \frac{\hbar\omega_D + \Delta}{\Delta}, \tag{7.15}$$

откуда, учитывая малость $\Delta \ll \hbar\omega_D$, для энергии связи имеем выражение

$$\Delta \approx \hbar\omega_D \exp\left\{-\frac{2}{g\nu(\mu)}\right\} \tag{7.16}$$

Квазичастицы образуют связанное состояние даже при бесконечно малой связи, что было удивительно для всех посвященных теоретиков, поскольку было известно, что в трехмерной задаче для образования связанного состояния есть порог по глубине потенциальной ямы. Купер показал, что существование Ферми-поверхности эффективно двумеризует задачу. Поведение энергии связи, описываемое формулой (7.16) характерно для двумерной задачи. Таким образом, Купер показал, что ферми газ даже с очень слабым притяжением неустойчив к образованию связанных состояний электронов, которые назвали Куперовскими парами. Именно они и являются причиной сверхпроводимости.

7.3. Упрощение гамильтониана БКШ

Итак, рассмотрим гамильтониан, описывающий локальное взаимодействие электронов (7.1), который мы здесь еще раз перепишем

$$H=\sum_{\mathbf{k},s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}+\frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},s_1,s_2}U(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})a^{+}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2}a^{+}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1}a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,s_2}, \quad (7.17)$$

где, $U(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})$- потенциал притяжения. В предыдущем разделе мы показали, что если взаимодействие притягивающее, то квазичастицы, электроны и дырки, имеют тенденцию к спариванию, образованию связанных состояний с конечной энергией связи. Это, очевидно приведет к перестройке собственных состояний гамильтониана БКШ, как основного, так и возбужденных. Но прежде чем переходить к их изучению, несколько упростим гамильтониан. Первое упрощение, которое мы сделаем – пренебрежем взаимодействием электронов с одинаковыми спинами и запишем гамильтониан в виде

$$H=\sum_{\mathbf{k},s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}+\frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q},s_1}V(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})a^{+}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},-s_1}a^{+}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1}a_{\mathbf{k}_1,s_1}a_{\mathbf{k}_2,-s_1}. \quad (7.18)$$

Почему это естественное приближение. Рассмотрим волновую функцию двух электронов, имеющих спин $1/2$ с одинаковыми и противоположными спинами. Будем пользоваться Шредингеровским представлением с номерами частиц. Для противоположных спинов, когда суммарный спин пары $s=0$, будем иметь

$$\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)=\chi_A(s_1,s_2)\psi_S(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2). \quad (7.19)$$

В силу принципа Паули, утверждающего, что волновая функция антисимметрична относительно перестановки частиц, из-за антисимметрии спиновой части по отношению к перестановке спинов, координатная часть должна быть симметрична по отношению к перестановке координат частиц. Эти обстоятельства отмечены индексами A-antisymmetric, и S- symmetric, у соотвествующих функций. Для суммарного спина 1, проекция спина на ось z, s_z будет принимать три значения $s_z=0,\pm1$, и все 3 спиновые функции будут симметричны, а координатная часть будет антисимметрична, что записывается в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1,s_1;\mathbf{r}_2,s_2)=\chi_S(s_1,s_2)\psi_A(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2). \quad (7.20)$$

Само взаимодействие между электронами не зависит от спинов, но средняя энергия взаимодействия зависит. Запишем ее для симметричных, соответсвующих $s=0$, координатных функций, и для антисимметричных, соответсвующих $s=1$.

$$\langle U\rangle_{s=0}=\int U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\left|\psi_S(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right|^2 d^3r_1d^3r_2, \langle U\rangle_{s=1}=\int U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\left|\psi_A(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right|^2 d^3r_1d^3r_2.$$

Если мы предположим, что потенциальная энергия представляет собой сильно локализованную функцию в малой окрестности $|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|\le\varepsilon$, то средняя энергия взаимодействия частиц с противоположным спином, будет много больше, чем у частиц со спином единица. Можно сказать, что из-за принципа Паули, вероятность пребывания двух частиц с суммарным спином единица в области

максимума потенциала очень мала, в то время как для частиц со спином ноль, она максимальна. Эти утверждения иллюстрирует Рисунок 16, на которых изображены поведение потенциала и волновых функций, симметричных и антисимметричных, в окрестности нуля.

Гамильтониан (7.18), учитывающий взаимодействие электронов с противоположными спинами, может быть записан в виде

$$H=\sum_{\mathbf{k},s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}}V(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q})a^{+}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\downarrow}a^{+}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\uparrow}a_{\mathbf{k}_1,\uparrow}a_{\mathbf{k}_2,\downarrow}, \qquad (7.21)$$

где мы взяли сумму по спинам s_1 и учли симметрию по спинам, из-за чего пропал множитель $1/2$. Еще изменим слегка обозначения импульсов, введем импульс центра масс двух электронов $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2=\mathbf{K}$ и введем замену $\mathbf{k}_1=\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\mathbf{k}_2=\mathbf{K}/2-\mathbf{k}'$, тогда для конечных импульсов будем имеет $\mathbf{k}_1+\mathbf{q}=\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\mathbf{k}_2-\mathbf{q}=\mathbf{K}/2-\mathbf{k}$, где новый вектор $\mathbf{k}=\mathbf{k}'+\mathbf{q}$. Наш гамильтониан в этих новых обозначениях приобретет вид

$$H=\sum_{\mathbf{k},s}\varepsilon(\mathbf{k})a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{K}}V(\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{K})a^{+}_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k},\downarrow}a^{+}_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\uparrow}a_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\uparrow}a_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k}',\downarrow}. \qquad (7.22)$$

Сейчас мы готовы приступить к исследованию этой задачи. Поскольку точное решение этой проблемы невозможно, мы воспользуемся прямым

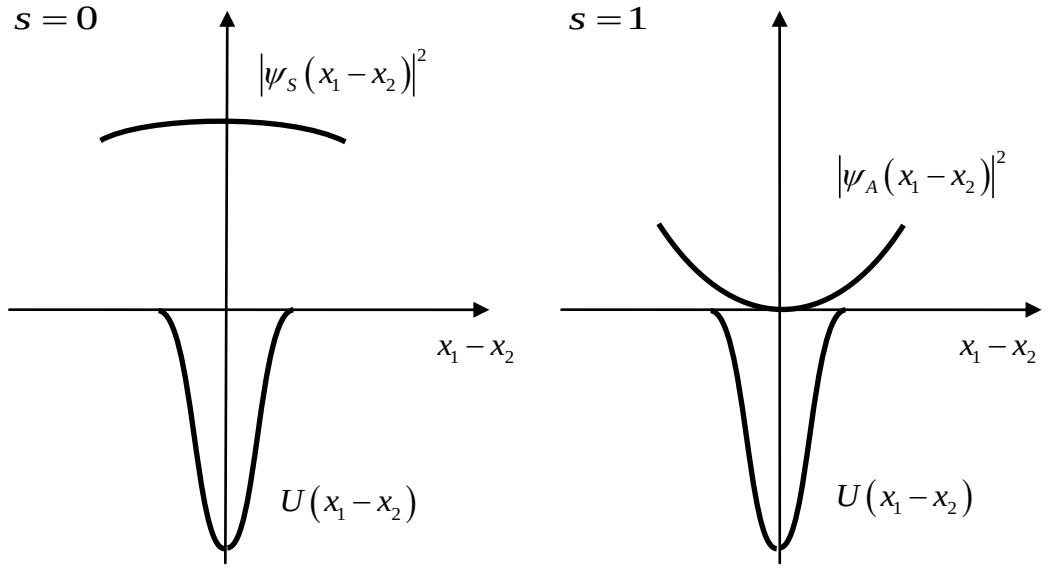


Рисунок 16. Зависимость средней энергии взаимодействия от суммарного спина частиц и, тем самым, от симметрии координатной части волновой функции

вариационным принципом, основные положения которого я напомню.

7.3.1. Прямой вариационный принцип

Пусть нам необходимо решить стационарное уравнение Шредингера, и найти собственные числа и собственные функции какого-то гамильтониана $\hat{H}$. Запишем эту задачу в виде

$$\hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle. \qquad (7.23)$$

Прямой вариационный принцип основан на наблюдении, что уравнение (7.23) дает экстремаль фунционала

$$F[\psi]=\langle\psi|\hat{H}-E|\psi\rangle. \qquad (7.24)$$

Действительно, вычисляя вариацию этого функционала, получаем

$$\delta F[\psi]=F[\psi+\delta\psi]-F[\psi]=\langle\delta\psi|\hat{H}-E|\psi\rangle+\langle\psi|\hat{H}-E|\delta\psi\rangle. \qquad (7.25)$$

Приравнивая вариацию по $\langle\delta\psi|$ нулю, мы получаем уравнение Шредингера (7.23). Таким образом, нахождение точного минимума функционала эквивалентно решению уравнение Шредингера.

Однако, вместо точного нахождения минимума функционала, придумаем, руководствуясь физическими соображениями, некоторую функцию всех динамических переменных, обозначим их q и некоторого количества параметров α_i . Эта волновая функция называется пробной функцией $\psi_{trial}(q,\alpha_i)$. Подставляя эту функцию в форму (7.24) , интегрируя по всем непрерывным динамическим переменным и суммируя по дискретным, получим, что функционал (7.24) превращается в обычную функцию параметров α_i. Для параметра энергии будем иметь выражение

$$E=\frac{\langle\psi_t|\hat{H}|\psi_t\rangle}{\langle\psi_t|\psi_t\rangle} \qquad (7.26)$$

Отыскивая минимум этого выражения по параметрам, найдем оценку основного состояния системы

$$E_0=\min\frac{\langle\psi_t|\hat{H}|\psi_t\rangle}{\langle\psi_t|\psi_t\rangle}.$$

Для того чтобы оценить энергию первого возбужденного состояния, необходимо построить пробную функцию ψ_t^1, ортогональную пробной функции основного состояния ψ_t^0, так чтобы $\langle\psi_t^1|\psi_t^0\rangle=0$ и искать минимум выражения (7.26) уже на функциях $|\psi_t^1\rangle$. Дальше эту процедуру, в принципе, можно повторять, но точность этих дальнейших приближений оценить довольно сложно. Она основывается исключительно на разумности физических предположений. Итак, в свете прямого вариационного принципа, для нахождения собственных значений мы должны искать минимум среднего значения Гамильтониана $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ на пробных функциях .

Рассмотрим гамильтониан БКШ (7.22) и примем уже использованное при решении задачи Купера предположение, что потенциал взаимодействия постоянен и равен $-g$, когда импульсы всех взаимодействующих частиц $\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\mathbf{K}/2-\mathbf{k}',\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\mathbf{K}/2-\mathbf{k},$ принадлежат дебаевскому слою DL, тонкому сферическому слою в окрестности ферми поверхности

$$DL = \left\{ k_F - \frac{\omega_D}{v_F} < k < k_F + \frac{\omega_D}{v_F} \right\}$$

и нулю, если хоть один импульс не принадлежит этому слою. Тогда гамильтониан БКШ примет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} - \frac{g}{V} \sum_{DL} a^+_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k},\downarrow} a^+_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\uparrow} a_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k}',\downarrow}. \qquad (7.27)$$

и в свете вариационного принципа, мы должны искать минимум функционала $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$.

Если мы вообще пренебрежем взаимодействием, то точное решение для волновой функции основного состояния нам известно, это волновая функция Ферми, которую мы запишем не так, как (4.10), а группируя электроны по парам, имея ввиду построить пробную функцию БКШ из куперовских пар. Волновая функция Ферми покоящегося электронного газа представляется в виде

$$|Fermi\rangle = \prod_{k<k_F} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} |0\rangle, \qquad (7.28)$$

а движущегося в виде

$$|Fermi_{\mathbf{K}}\rangle = \prod_{k<k_F} a^+_{\frac{\mathbf{K}}{2}+\mathbf{k},\uparrow} a^+_{\frac{\mathbf{K}}{2}-\mathbf{k},\downarrow} |0\rangle,$$

что представляет сдвинутую в пространстве импульсов сферу Ферми.

Очевидно, что основное состояние идеального ферми газа достигается при $K = 0$, так как

$$E = 2\sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2N \frac{\hbar^2 K^2}{8m},$$

и добавка, связанная с общим движением, положительно определена, число N есть число пар в произведении (7.28). Совершенно очевидно, что рассматриваемые волновые функции Ферми не подходят в качестве пробных функций для гамильтониана БКШ. Потому, что для таких волновых функций, рассеяние, описываемое вторым членом в (7.27) полностью запрещено,

$$\langle Fermi_K | \sum_{DL} a^+_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k},\downarrow} a^+_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\uparrow} a_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k}',\downarrow} | Fermi_K \rangle = 0 \qquad (7.29)$$

Это связано с принципом Паули, из-за того что под Ферми-поверхностью все состояния заняты, а над – все свободны. Для того чтобы этот член заиграл и понизил потенциальную энергию, необходимо, чтобы под Ферми поверхностью были свободные состояния. Бардин, Купер и Шриффер предложили следующие пробные функции

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} \right) |0\rangle \qquad (7.30)$$

сверхпроводника без тока, и

$$\left|BCS_{\mathbf{K}}\right\rangle = \prod_{\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\frac{\mathbf{K}}{2}+\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{\frac{\mathbf{K}}{2}-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left|0\right\rangle \qquad (7.31)$$

для сверхпроводника с током. Введя коэффициенты u, v, БКШ допустили возможность рассеяния частиц. Величина $v_{\mathbf{k}}$ есть амплитуда вероятности, что состояния $\frac{\mathbf{K}}{2}+\mathbf{k}, \frac{\mathbf{K}}{2}-\mathbf{k}$ заняты, а $u_{\mathbf{k}}$ есть амплитуда вероятности, что они свободны. Поскольку эти состояния или свободны, или заняты, то

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \qquad (7.32)$$

Мы положили, что эти коэффициенты действительны. Однако у пробных функций БКШ есть один очень существенный недостаток, они не имеют определенного числа частиц, или, другими словами они не являются собственными функциями оператора числа частиц

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},s} a^{+}_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s},$$

в то время как Гамильтониан (7.27) число частиц сохраняет. Рецепт работы с функциями не имеющих определенного числа частиц, хорошо известен, и заключается в рассмотрении вспомогательного гамильтониана

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N},$$

где множитель Лагранжа μ, химический потенциал, должен быть подобран из условия, что среднее число частиц

$$\left\langle N\right\rangle = \left\langle\psi\middle|\hat{N}\middle|\psi\right\rangle = N_{true}$$

равно истинному числу частиц в системе. Этот вспомогательный гамильтониан, для БКШ имеет вид

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k},s}\left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) a^{+}_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} - \frac{g}{V}\sum_{DL} a^{+}_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k},\downarrow} a^{+}_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{K}/2+\mathbf{k}',\uparrow} a_{\mathbf{K}/2-\mathbf{k}',\downarrow}. \qquad (7.33)$$

Теперь мы можем работать с пробными функциями типа БКШ.

Давайте разберемся с вопросом, какой должен быть импульс $\mathbf{K}$ центра масс, чтобы обеспечить максимально отрицательный вклад потенциальной энергии. Рассмотрим Рисунок 17, на котором изобразим область суммирования во втором члене (7.33). Область суммирования представляет собой дебаевский слой в окрестности неподвижной ферми-поверхности. Нарисуем также дебаевский слой в окрестности ферми поверхности частиц с суммарным импульсом $\mathbf{K}/2$. Это будут две сдвинутые на вектор $\mathbf{K}/2$ Ферми-сферы, окруженные дебаевским пояском.

При конечном импульсе центра масс, область суммирования представляет собой пересечение двух дебаевских слоев, в окрестностях Ферми-поверхностей, сдвинутых на K. Эта область представляет собой тело вращения, а его сечения показаны штриховкой. При уменьшении K пересечение поясков увеличивается и при $K = 0$ область интегрирования превращается в дебаевский слой. Таким образом область интегрирования максимальна при $K = 0$ и следовательно,

волновая функция основного состояния будет иметь вид (7.30), то есть представлять собой набор куперовский пар с нулевым суммарным импульсом. Остается найти неизвестные параметры u_k, v_k и μ.

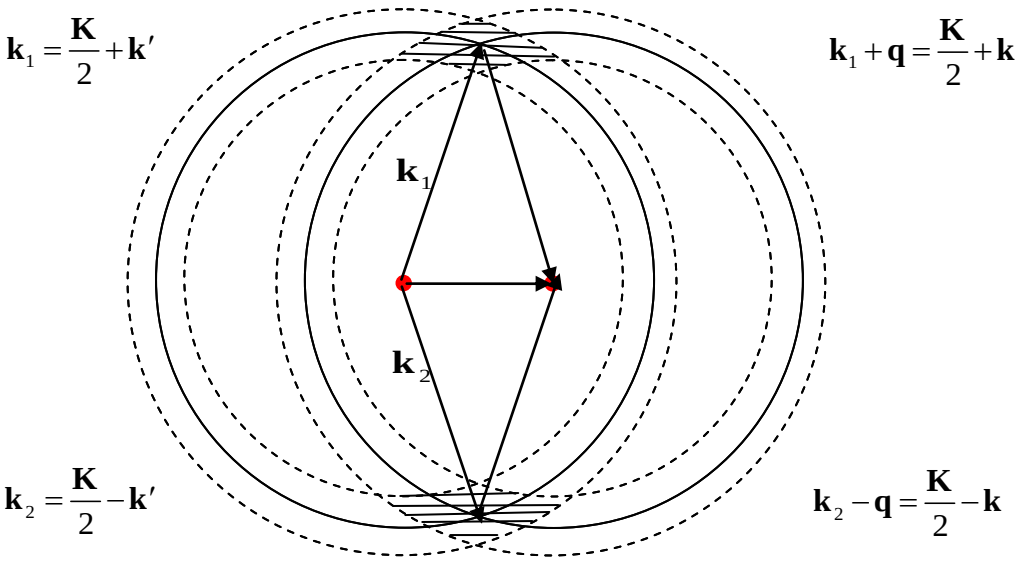


Рисунок 17. Область суммирования по импульсам в гамильтониане Бардина-Купера-Шриффера при конечном импульсе куперовской пары

7.4. Основное состояние БКШ

Итак, для поиска основного состояния мы имеем гамильтониан БКШ вида

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k},s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} - \frac{g}{V} \sum_{DL} a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} \tag{7.34}$$

и пробную функцию БКШ с $K = 0$ (7.30), которую мы приведем здесь еще раз

$$\left|BCS\right\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a^+_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left|0\right\rangle. \tag{7.35}$$

Для применения вариационного принципа нам необходимо вычислить среднюю «энергию»

$$\left\langle \hat{H}' \right\rangle = \left\langle BCS \middle| \hat{H}' \middle| BCS \right\rangle = f\left(u_k, v_k, \mu\right), \tag{7.36}$$

учтя, конечно, условие нормировки $u_k^2 + v_k^2 = 1$, затем вычислить значения u_k, v_k обеспечивающие минимум этой функции, ну, и конечно, само значение энергии. Затем нужно найти химический потенциал из условия равенства среднего числа частиц истинному

$$\left\langle N \right\rangle = \left\langle BCS \middle| \hat{N} \middle| BCS \right\rangle = N. \tag{7.37}$$

Распишем явно среднюю энергию

$$\begin{aligned} \left\langle BCS \middle| \hat{H}' \middle| BCS \right\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left\langle BCS \middle| \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} + \left(\varepsilon(-\mathbf{k}) - \mu\right) a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow} \middle| BCS \right\rangle \\ - \frac{g}{V} \sum_{DL} \left\langle BCS \middle| a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} \middle| BCS \right\rangle. \end{aligned} \tag{7.38}$$

Введем обозначения

$$s_{\mathbf{k}} = \langle 0 | \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \right) \left(a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} + a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{-\mathbf{k},\downarrow} \right) \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} \right) | 0 \rangle,$$

$$t_{\mathbf{k}} = \langle 0 | \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\downarrow} a_{\mathbf{k},\uparrow} \right) a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} \right) | 0 \rangle, \tag{7.39}$$

$$t_{\mathbf{k}'} = \langle 0 | \left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} a_{\mathbf{k}',\uparrow} \right) a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} \left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \right) | 0 \rangle$$

тогда средняя энергия запишется в виде

$$\langle BCS | \hat{H}' | BCS \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right) s_{\mathbf{k}} - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}' \subset DL} t_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}'}. \tag{7.40}$$

Вычисляя $s_{\mathbf{k}}, t_{\mathbf{k}}$, используя коммутационные соотношения для электронных операторов, найдем

$$s_{\mathbf{k}} = 2v_{\mathbf{k}}^2, \quad t_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \tag{7.41}$$

и, тогда для средней энергии имеем

$$\langle BCS | \hat{H}' | BCS \rangle = \sum_{\mathbf{k}_1} 2\left(\varepsilon(\mathbf{k}_1) - \mu \right) v_{\mathbf{k}}^2 - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}' \subset DL} u_{\mathbf{k}_1} v_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}, \tag{7.42}$$

где мы изменили индекс суммирования. Для нахождения минимума этого выражения продифференцируем его по $v_{\mathbf{k}}$, считая, что $u_{\mathbf{k}} = \sqrt{1 - v_{\mathbf{k}}^2}$ и приравняем его к нулю. Мы получим

$$4\left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right) v_{\mathbf{k}} - 2\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial v_{\mathbf{k}}} \right) \Delta = 0, \tag{7.43}$$

где мы ввели обозначение для величины

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} u_{\mathbf{k}_1} v_{\mathbf{k}_1} = \frac{g}{V} \langle BCS | \sum_{\mathbf{k}_1} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} | BCS \rangle, \tag{7.44}$$

называемой энергетической щелью и играющей роль параметра порядка, отличающего сверхпроводящее состояние от нормального. Впоследствии мы увидим, что эта же величина будет давать щель в спектре квазичастиц. Выполняя явно дифференцирование в (7.43), мы придем к выражению

$$2\left[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right] v_{\mathbf{k}} = \Delta \left[\sqrt{1 - v_{\mathbf{k}}^2} - \frac{v_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{1 - v_{\mathbf{k}}^2}} \right], \tag{7.45}$$

или, несколько упростив, к

$$2\left[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right] v_{\mathbf{k}} = \Delta \frac{1 - 2v_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{1 - v_{\mathbf{k}}^2}}. \tag{7.46}$$

Если мы избавимся от радикала в знаменателе, мы придем к биквадратному уравнению. Для придания ему компактного вида, ввдем новую переменную $x_{\mathbf{k}}$, так чтобы

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1 - x_{\mathbf{k}}}{2}, \quad u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1 + x_{\mathbf{k}}}{2}. \tag{7.47}$$

Тогда уравнение (7.46) приобретет вид

$$2\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\sqrt{\frac{1-x_{\mathbf{k}}}{2}}=\Delta\frac{x_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\frac{1+x_{\mathbf{k}}}{2}}}.$$

Приводя его к общему знаменателю, мы получим уравнение

$$\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\sqrt{1-x_{\mathbf{k}}^2}=\Delta x_{\mathbf{k}},$$

возведя обе части которого в квадрат, получим два решения

$$x_{\mathbf{k}}=\pm\frac{\varepsilon(\mathbf{k})-\mu}{\sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}}. \qquad (7.48)$$

Физический смысл имеет решение со знаком $+$, поскольку при стремлении энергии глубоко под Ферми поверхность, вероятность заполнения состояний должна стремиться к единице $v_{\mathbf{k}}^2\to 1$. Зависимости коэффициентов $v_{\mathbf{k}}^2, u_{\mathbf{k}}^2$, обозначающих вероятности, что состояния $\left|\mathbf{k},\uparrow\right\rangle, \left|-\mathbf{k},\downarrow\right\rangle$, соответственн заняты или свободны, при конечном Δ приведены на Рисунке 18.

Заметим, что при $\Delta\to 0$,

$$v_k^2=\begin{cases}1, & \varepsilon<\mu\\ 0, & \varepsilon>\mu\end{cases},\quad u_k^2=\begin{cases}0, & \varepsilon<\mu\\ 1, & \varepsilon>\mu\end{cases},$$

и волновая функция БКШ превращается в волновую функцию Ферми.

После того как коэффициенты $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ найдены, необходимо найти остающиеся

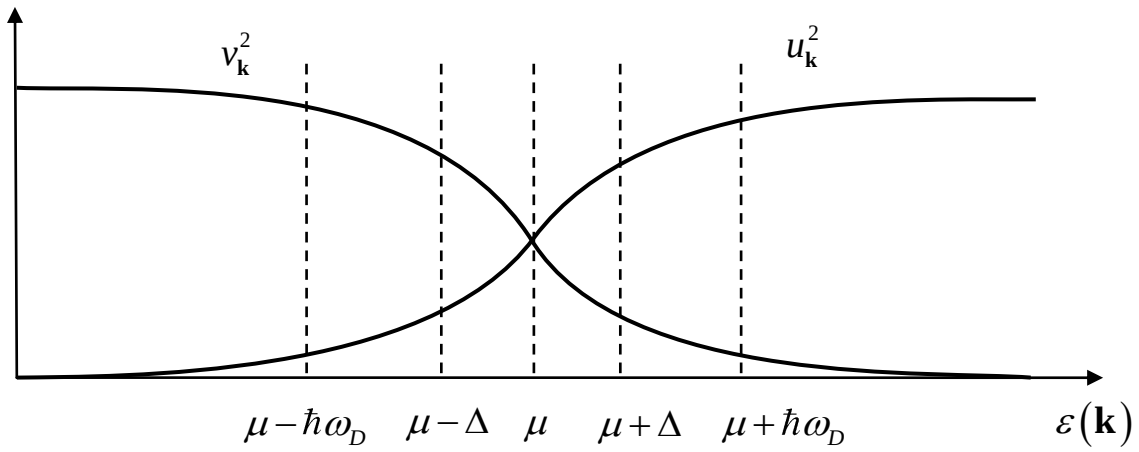


Рисунок 18. Зависимость коэффициентов заполнения состояний от энергии

пока неопределенными параметры Δ и μ. Сначала найдем параметр Δ. Из его определения (7.44) и выражения для коэффициентов $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ найдем

$$\Delta=\frac{g}{V}\sum_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}=\frac{g}{2V}\sum_{\mathbf{k}}\sqrt{1-x_{\mathbf{k}}^2}=\frac{g}{2V}\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\frac{\Delta}{\sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}}$$

Заменяя суммирование интегрированием, вводя плотность состояний на единицу энергии и объема, как в (7.14), полагая $\Delta\neq 0$, получаем уравнение самосогласования

$$1=\frac{g}{4}\int\limits_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D}\frac{\nu(\varepsilon)d\varepsilon}{\sqrt{[\varepsilon-\mu]^2+\Delta^2}},$$

которое еще может быть слегка упрощено, используя малость энергии Дебая по сравнению с химпотенциалом $\hbar\omega_D \ll \mu$. При этом условии плотность состояний может быть вынесена за знак интеграла и уравнение самосогласования представлено в виде

$$1=\frac{g\nu(\mu)}{4}\int\limits_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}=\frac{g\nu(\mu)}{2}\int\limits_{0}^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}=\frac{g\nu(\mu)}{2}\operatorname{arsh}\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}. \quad (7.49)$$

При получении последней формулы мы использовали четность подынтегрального выражения. Интеграл (7.49) легко берется, что дает выражение для щели

$$\Delta=\hbar\omega_D\frac{1}{\sinh\dfrac{2}{g\nu(\mu)}}\approx 2\hbar\omega_D\exp\left\{-\frac{2}{g\nu(\mu)}\right\}, \quad (7.50)$$

отличающимся коэффициентом 2 от выражения для щели в задаче Купера (7.16). Разница связана с тем, что в задаче Купера связанное состояние образуют две квазичастицы над невозмущенным морем Ферми, а в задаче БКШ перестраивается основное состояние целиком!

Теперь перейдем к нахождению химического потенциала μ, для чего запишем уравнение для числа частиц, разделив область суммирования на область под дебаевским слоем, где $v_{\mathbf{k}}^2=1$, и область внутри дебаевского слоя, где $v_{\mathbf{k}}^2=(1-x_{\mathbf{k}})/2$

$$N=\sum_{\mathbf{k}\subset\{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu-\hbar\omega_D\}}2+\sum_{\mathbf{k}\subset\{\mu-\hbar\omega_D<\varepsilon(\mathbf{k})<\mu+\hbar\omega_D\}}2v_{\mathbf{k}}^2=$$

$$\sum_{\mathbf{k}\subset\{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu-\hbar\omega_D\}}2+\sum_{\mathbf{k}\subset\{\mu-\hbar\omega_D<\varepsilon(\mathbf{k})<\mu+\hbar\omega_D\}}1-x_k\approx \quad (7.51)$$

$$\sum_{\mathbf{k}\subset\{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu-\hbar\omega_D\}}2+V\nu(\mu)\int\limits_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D}\left\{1-\frac{\varepsilon-\mu}{\sqrt{[\varepsilon-\mu]^2+\Delta^2}}\right\}d\varepsilon$$

Интеграл от последнего члена в фигурных скобках дает ноль, в силу нечетности, а интеграл от 1 может быть тривиально преобразован как

$$V\nu(\mu)\int\limits_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D}1d\varepsilon=V\nu(\mu)\int\limits_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu}2d\varepsilon=\sum_{\mathbf{k}\subset\{\mu-\hbar\omega_D<\varepsilon(\mathbf{k})<\mu\}}2$$

и, таким образом все выражение для числа частиц преобразуется к виду

$$N=\sum_{\mathbf{k}\subset\{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu-\hbar\omega_D\}}2+\sum_{\mathbf{k}\subset\{\mu-\hbar\omega_D<\varepsilon(\mathbf{k})<\mu\}}2=\sum_{\mathbf{k}\subset\{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu\}}2, \quad (7.52)$$

полностью совпадающим с выражением для числа частиц в идеальном Ферми газе. Следовательно, несмотря на взаимодействие между электронами,

химический потенциал в сверхпроводящем состоянии остается старым $\mu = \varepsilon_F$, как в Ферми газе при нулевой температуре.

7.5. Возбужденные состояния

Как мы знаем из концепции прямого вариационного принципа, пробные функции возбужденнных состояний должны быть ортогональны пробным функциям основного состояния. Очевидно, что возбужденным состояниям, соответствуют свободные компоненты куперовских пар, неспаренные электроны. Введем, следуя Фейнману, оператор

$$\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(0) = \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right). \tag{7.53}$$

Тогда состояние БКШ запишется в виде

$$\left|BCS\right\rangle = \prod_{k}\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left|0\right\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(0)\left|0\right\rangle.$$

Рассмотрим волновую функцию

$$\left|\mathbf{k},\uparrow\right\rangle = a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} \prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)\left|0\right\rangle \tag{7.54}$$

которая соответсвует состоянию, когда есть один неспаренный электрон $\left|\mathbf{k},\uparrow\right\rangle$, состояние $\left|-\mathbf{k},\downarrow\right\rangle$- свободно, а все остальные электроны спарены, как в состоянии БКШ. Нетрудно видеть, что это состояние ортогонально состоянию БКШ, поскольку

$$\left\langle 0\right|\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} a_{\mathbf{k}',\uparrow}\right) a_{\mathbf{k},\uparrow} \prod_{\mathbf{k}'}\left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)\left|0\right\rangle = 0, \tag{7.55}$$

и, следовательно, представляет собой возбужденное состояние, которое будем называть одночастичным, так как соответсвует одному неспаренному электрону. Заметим, что оператор $a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}$ может быть расположен в любом месте призведения, так как он коммутирует с любым из операторов $\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0) = u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}$ для $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$.

Аналогично можно определить состояние

$$\left|-\mathbf{k},\downarrow\right\rangle = a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow} \prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)\left|0\right\rangle, \tag{7.56}$$

которое тоже является одночастичным возбуждением, в котором состояние $\left|-\mathbf{k},\downarrow\right\rangle$ занято, состояние $\left|\mathbf{k},\uparrow\right\rangle$- свободно, а все остальные состояния спарены. Нетрудно видеть, что это состояние тоже ортогонально основному состоянию.

А как записывается состояние, которое соответствует разорванной куперовской паре. Оно должно содержать 2 электрона в состояниях $a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\left|0\right\rangle$ и быть ортогональным основному состоянию. Нетрудно видеть, что это состояние имеет вид

$$\left|\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow\right\rangle = \left(v_{\mathbf{k}} - u_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right) \prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow} a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)\left|0\right\rangle. \tag{7.57}$$

Докажем ортогональность этого состояния основному, т.е. выполнение условия $\langle BCS|\mathbf{k}\uparrow,-\mathbf{k}\downarrow\rangle=0.$ Запишем это скалярное произведение явно

$$\begin{aligned}
&\langle 0|\prod_{\mathbf{k}'}\left(u_{\mathbf{k}'}+v_{\mathbf{k}'}a_{-\mathbf{k}',\downarrow}a_{\mathbf{k}',\uparrow}\right)\left(v_{\mathbf{k}}-u_{\mathbf{k}}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}'}+v_{\mathbf{k}'}a^{+}_{\mathbf{k}',\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)|0\rangle=\\
&\langle 0|\left(u_{\mathbf{k}}+v_{\mathbf{k}}a_{-\mathbf{k},\downarrow}a_{\mathbf{k},\uparrow}\right)\left(v_{\mathbf{k}}-u_{\mathbf{k}}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)|0\rangle=\\
&u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}+\langle 0|v_{\mathbf{k}}^{2}a_{-\mathbf{k},\downarrow}a_{\mathbf{k},\uparrow}|0\rangle-\langle 0|u_{\mathbf{k}}^{2}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}|0\rangle-v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}\langle 0|a_{-\mathbf{k},\downarrow}a_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}|0\rangle=\\
&u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}-v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}\langle 0|a_{-\mathbf{k},\downarrow}\left(-a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a_{\mathbf{k},\uparrow}+1\right)a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}|0\rangle=u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}-v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}=0
\end{aligned}\tag{7.58}$$

откуда ортогональность видна непосредственно. Основное состояние и три рассмотренных возбужденных состояний могут быть записаны единообразно, если ввести операторы, аналогичные (7.53), а именно

$$\begin{aligned}
&\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(0)=\left(u_{\mathbf{k}}+v_{\mathbf{k}}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right),\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(1)=\left(v_{\mathbf{k}}-u_{\mathbf{k}}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}\right),\\
&\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(2)=a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow},\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(3)=a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow},
\end{aligned}\tag{7.59}$$

тогда, введенные ранее состояния запишутся в виде

$$\begin{aligned}
&|BCS\rangle=\prod_{\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(0)|0\rangle=\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(0)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)|0\rangle,\\
&|\mathbf{k}\uparrow,-\mathbf{k}\downarrow\rangle=\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(1)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)|0\rangle,\\
&|\mathbf{k}\uparrow,\rangle=\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(2)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)|0\rangle,\quad |-\mathbf{k}\downarrow\rangle=\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(3)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)|0\rangle,
\end{aligned}\tag{7.60}$$

а произвольное состояние сверхпроводника, учитывающее спаренные состояния и разрушенные пары, с помощью этих операторов может быть представлено в виде

$$|\Psi_S\rangle=\prod_{j}\hat{\psi}_{\mathbf{k}_j}(n_j)|0\rangle,\quad \text{где}\quad n_j=0,1,2,3.\tag{7.61}$$

Таким образом состояние системы описывается последовательностью чисел $n_1,n_2,...,$ где $n_j=0,1,2,3.$ Найдем энергию одночастичного возбуждения $|\mathbf{k},\uparrow\rangle,$ которое соответствует $n=2.$ Имеем по определению

$$E_{\mathbf{k}}=\langle\mathbf{k}\uparrow|\hat{H}-\mu\hat{N}|\mathbf{k}\uparrow\rangle-\langle BCS|\hat{H}-\mu\hat{N}|BCS\rangle.\tag{7.62}$$

Для компактности записи введем коэффициенты

$$\begin{aligned}
&s_{\mathbf{k}}(n_j)=\langle 0|\psi^{+}_{\mathbf{k}}(n_j)\left(a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a_{\mathbf{k},\uparrow}+a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}a_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\psi_{\mathbf{k}}(n_j)|0\rangle\\
&t_{\mathbf{k}}(n_j)=\langle 0|\psi^{+}_{\mathbf{k}}(n_j)a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}\psi_{\mathbf{k}}(n_j)|0\rangle
\end{aligned}\tag{7.63}$$

обобщающие определения (7.39) на возбужденные состояния. Поскольку состояние $|\mathbf{k}\uparrow,\rangle=\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(2)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)|0\rangle$ соответсвует $n_j=2,$ нам нужно вычислить $s_{\mathbf{k}}(2),t_{\mathbf{k}}(2),$ которые, как легко показать с помощью коммутационных соотношений равны

$$s_{\mathbf{k}}(2)=1, \quad t_{\mathbf{k}}(2)=0.$$

Используя эти значения, имеем для $\left\langle \mathbf{k}\uparrow \middle| \hat{H}-\mu\hat{N} \middle| \mathbf{k}\uparrow \right\rangle$

$$\left\langle \mathbf{k}\uparrow \middle| \hat{H}-\mu\hat{N} \middle| \mathbf{k}\uparrow \right\rangle = \varepsilon(\mathbf{k})-\mu+\sum_{\mathbf{k}_1\neq\mathbf{k}} 2\left(\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\mu\right)v_{\mathbf{k}}^2$$

$$-\frac{g}{V}\sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'\subset DL\\ \mathbf{k}_1\neq\mathbf{k}}} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'} - \frac{g}{V}\sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'\subset DL\\ \mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}$$

Теперь нетрудно вычислить разность (7.62), определяющую энергию

$$E_{\mathbf{k}} = \left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\left(1-2v_{\mathbf{k}}^2\right)+\frac{g}{V}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}_1}u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}+\frac{g}{V}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}'}u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'} =$$

$$\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\left(1-2v_{\mathbf{k}}^2\right)+2\Delta u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]x_{\mathbf{k}}+\Delta\sqrt{1-x_{\mathbf{k}}^2}. \tag{7.64}$$

Вспоминая определение $x_{\mathbf{k}}$ (7.48),

$$x_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})-\mu}{\sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}}$$

для энергии одной квазичастицы получаем

$$E_{\mathbf{k}} = \left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\frac{\varepsilon(\mathbf{k})-\mu}{\sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}}+\Delta\sqrt{1-\frac{\left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)^2}{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}},$$

что окончательно дает

$$E_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) = \sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]^2+\Delta^2}. \tag{7.65}$$

Аналогичное выражение получается для другого возбужденного состояния $\left|-\mathbf{k}\downarrow\right\rangle = \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(3)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)\left|0\right\rangle$. Нетрудно вычислить энергию возбуждения для состояния

$$\left|\mathbf{k}\uparrow,-\mathbf{k}\downarrow\right\rangle = \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(1)\prod_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}}\hat{\psi}_{\mathbf{k}'}(0)\left|0\right\rangle,$$

для него $s_{\mathbf{k}}(1)=2u_{\mathbf{k}}^2$ и $t_{\mathbf{k}}(1)=-u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}$ и энергия получается равной

$$E_{\mathbf{k},-\mathbf{k}} = \left\langle \mathbf{k}\uparrow,-\mathbf{k}\downarrow \middle| \hat{H}-\mu\hat{N} \middle| \mathbf{k}\uparrow,,-\mathbf{k}\downarrow \right\rangle - \left\langle BCS \middle| \hat{H}-\mu\hat{N} \middle| BCS \right\rangle = 2E_{\mathbf{k}},$$

что следует понимать так, что при разрыве куперовских пар возникает две квазичастицы. Можно показать, что для любого состояния с двумя квазичастицами $\left|\mathbf{k}_1,s_1;\mathbf{k}_2,s_2\right\rangle$ энергия

$$E_2 \approx E_{\mathbf{k}_1}+E_{\mathbf{k}_2}$$

Дисперсия квазичастиц показана на Рисунке 19.

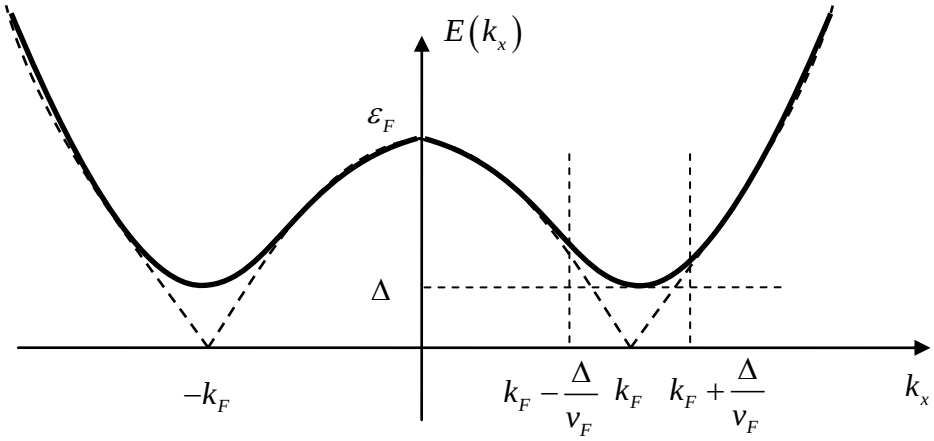


Рисунок 19. Дисперсия одночастичных возбуждений сверхпроводника

В окрестности Ферми-поверхности в спектре квазичастиц появляется щель Δ, так что энергия квазичастиц отделена от основного состояния конечным значением энергии. А это значит, что для создания квазичастицы нужна конечная энергия. Как мы увидим, это обстоятельство и приведет к сверхпроводимости.

7.6. Плотность состояний квазичастиц

Найдем, как меняется плотность состояний из-за наличия энергетической щели. Для этого воспользуемся очевидным равенством

$$\nu(\varepsilon)d\varepsilon = \nu(E)dE,$$

где ε - есть энергия частиц идеального Ферми-газа, а $E = \sqrt{(\varepsilon - \mu)^2 + \Delta^2}$ - есть энергия квазичастиц в сверхпроводнике (7.65). Это равенство просто выражает тот факт, что изменение дисперсии квазичастиц приводит к перераспределения уровней, но не к изменению их числа. Это иллюстрирует Рисунок 20.

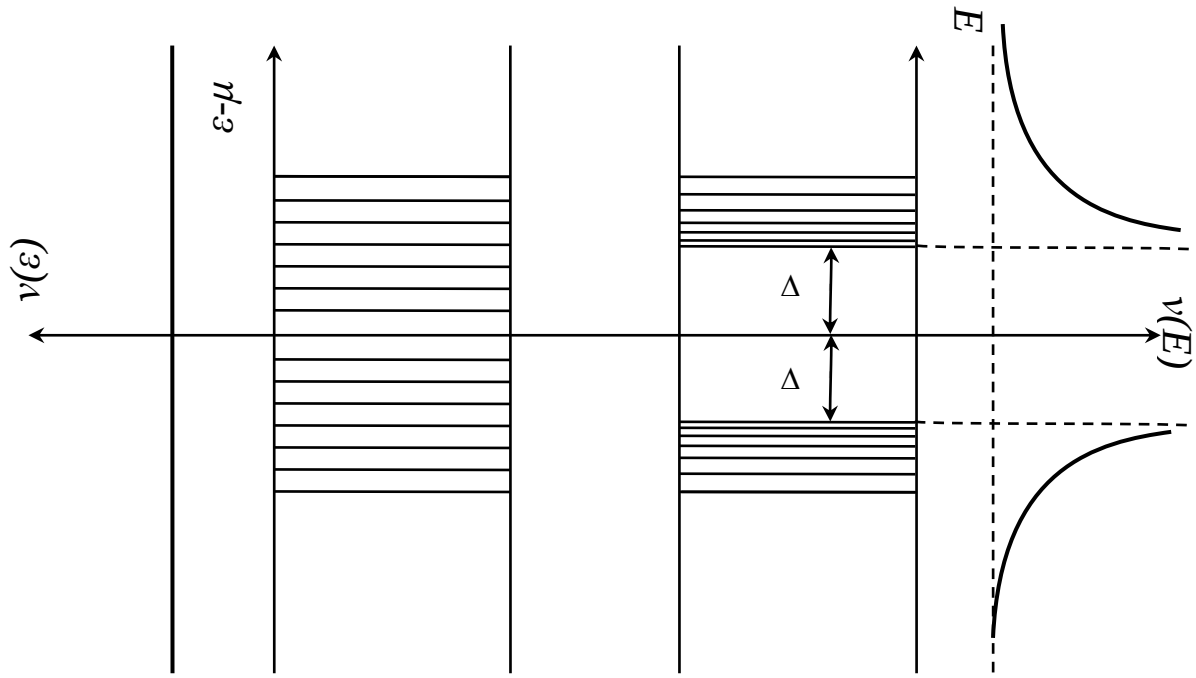


Рисунок 20. Сдвиг электронных уровней и изменение плотности состояний при открытии сверхпроводящей щели в спектре квазичастиц

Отсюда имеем следующее выражение для плотности состояний в сверхпроводнике

$$\nu(E)=\nu(\varepsilon)\frac{1}{|\partial E/\partial\varepsilon|}=\nu(\varepsilon)\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\approx\nu(\varepsilon_F)\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}, \qquad (7.66)$$

график зависимости которой приведен на 21.

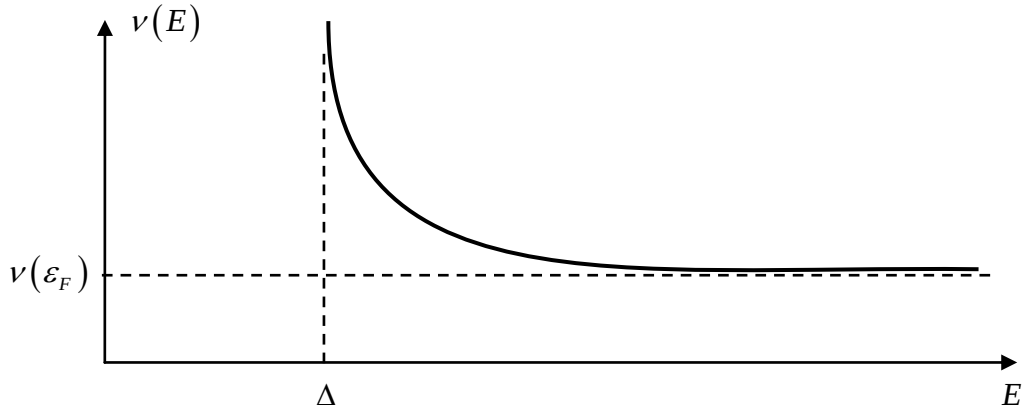


Рисунок 21. Зависимость плотности состояний квазичастиц в сверхпроводнике от энергии квазичастиц. Состояния с энергией меньшей энергии щели отсутствуют

7.7. Критерий сверхпроводимости Ландау

В этом разделе мы покажем, что электроны находящиеся в состоянии БКШ с щелью в спектре квазичастиц образуют сверхпроводящее состояние, такое, что при движении таких электронов с не слишком большой скоростью относительно ионной решетки диссипация будет отсутствовать. Для доказательства этого утверждения, прежде всего, заметим, что возникновение диссипации обозначает выделение тепла, что означает спонтанное рождение квазичастиц при движении электронов. Предположим, что основное электронное состояние БКШ движется как целое относительно ионной решетки

со скоростью $\mathbf{v}$. Переход в новую систему отсчета осуществляется с помощью преобразования Галилея

$$t' = t, \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}t.$$

В системе отсчета, связанной с электронами, спектр квазичастиц дается выражением $E(\mathbf{k})$ (7.65). Как будет выглядеть спектр в неподвижной системе отсчета, связанной с неподвижными ионами. Ответ дается формулой для эффекта Допплера. В нерелятивистском приближении $v \ll c$ имеем для дисперсии квазичастиц в неподвижной системе

$$E'(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - \hbar(\mathbf{kv}), \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k},$$

что соответсвует «перекосу» графика $E(\mathbf{k})$, как показано на Рисунке 22.

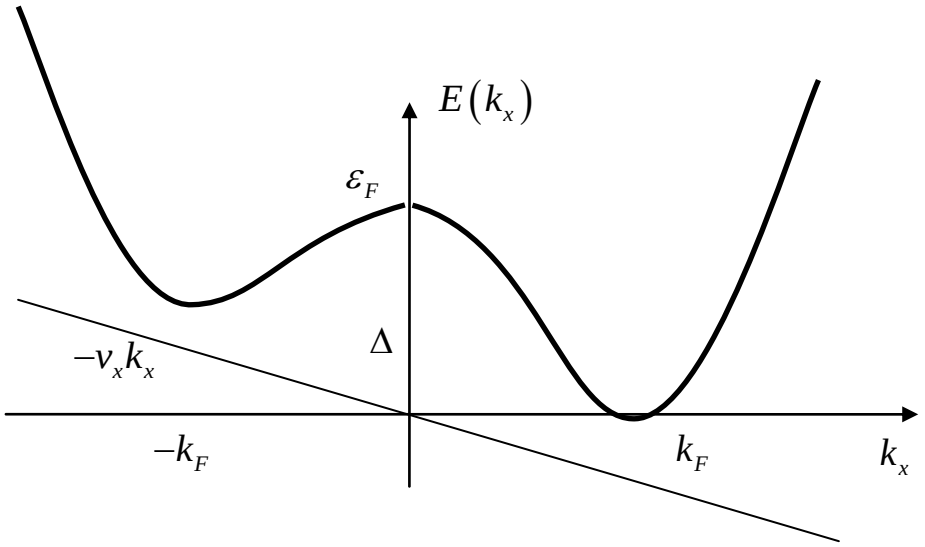


Рисунок 22. Дисперсия квазичастиц движущегося конденсата в системе неподвижных ионов

Спонтанное рождение квазичастиц начнется, когда энергия квазичастицы в лабораторной системе, связанной с неподвижными ионами, обратится в ноль, или, другими словами, при каком нибудь волновом векторе будет выполнено условие

$$E'(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - \hbar(\mathbf{kv}) = 0.$$

Заметим, что это условие совпадает с условием черенковского синхронизма, и говорит о том, что при выполнении этого условия будет происходить черенковское излучение квазичастиц. Используя это условие, можно приближенно оценить критическую скорость, когда кривая дисперсии впервые пересечет ось $E' = 0$. Поскольку искажение дисперсии происходит в очень узкой окрестности k_F с шириной по,рядка $\Delta/\hbar k_F \ll k_F$, то

приближенно пересечение нуля произойдет в точке $k_x \approx k_F$, где расположен минимум $E(\mathbf{k})$ равный Δ. Отсюда имеем для критической скорости простое выражение

$$v_c \approx \frac{\Delta}{\hbar k_F}.$$

Мы видим, что конечное значение щели в спектре квазичастиц обеспечивает сверхпроводимость. Нормальная ферми-жидкость с бесщелевым спектром сверхпроводящей не является. Этот критерий сверхпроводимости был впервые сформулирован Л.Д. Ландау для сверхтекучести жидкого гелия. Эта оценка пренебрегает изменением щели в спектре квазичастиц из-за движения конденсата, которое, очевидно, должно существовать. Рассмотрим сверхпроводник с током поподробнее.

7.8. Сверхпроводник с током

Рассмотрим движущийся конденсат куперовских пар, описываемый волновой функцией (7.31)

$$\left|BCS_{\mathbf{K}}\right\rangle = \prod_{\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a^{+}_{\frac{\mathbf{K}}{2}+\mathbf{k},\uparrow} a^{+}_{\frac{\mathbf{K}}{2}-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left|0\right\rangle.$$

Суммарный импульс пары $\mathbf{K}$ соответсвует скорости $2m\mathbf{v} = \mathbf{K}$.

Среднее число электронов в системе определяется старым выражением (7.51)

$$N = \sum_{\mathbf{k}} 2v_k^2.$$

Выражением аналогичным (7.42) определяется средняя энергия

$$\left\langle BCS\left|\hat{H}'\right|BCS\right\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1}\left[\left(\varepsilon\left(\mathbf{K}/2+\mathbf{k}_1\right)-\mu\right)+\left(\varepsilon\left(\mathbf{K}/2-\mathbf{k}_1\right)-\mu\right)\right]v_{\mathbf{k}}^2 - \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}'\subset DL'} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}.$$

Нетрудно увидеть отличия этих выражений от бестокового случая. В выражении для средней энергии кинетическая энергия неподвижной куперовской пары $\varepsilon(\mathbf{k})+\varepsilon(-\mathbf{k})$ заменяется на кинетическую энергию движущейся пары

$$\varepsilon(\mathbf{k})+\varepsilon(-\mathbf{k}) \to \varepsilon\left(\mathbf{K}/2+\mathbf{k}\right)+\varepsilon\left(\mathbf{K}/2-\mathbf{k}\right) = 2\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + mv^2 \qquad (7.67)$$

и область суммирования – дебаевский слой, заменяется на редуцированный дебаевский слой, определяемый как область пересечения дебаевских слоев на Рисунке 17 $DL \to DL'$. Старые выраженияя для $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}, x_{\mathbf{k}}$ (7.47) и (7.48) сохраняются, но в них необходимо сделать замену (7.67) и заменить щель Δ на редуцированное, из-за изменения области суммирования, значение Δ'. Из выражения для числа частиц, для того чтобы оно осталось старым, следует, что мы должны изменить значение химического потенциала

$$\mu \to \mu + mv^2, \qquad (7.68)$$

и тогда видно, что выражения для $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}, x_{\mathbf{k}}$ вообще остаются неизменными с точностью до модификации щели. Зная это нетрудно вычислить ток

$$\mathbf{j} = \frac{e\hbar}{m}\sum_{\mathbf{k}}\left[\left(\mathbf{K}/2+\mathbf{k}\right)+\left(\mathbf{K}/2-\mathbf{k}\right)\right]v_k^2 = \frac{e\hbar\mathbf{K}}{2m}\sum_{\mathbf{k}} 2v_k^2 = Ne\mathbf{v}, \qquad (7.69)$$

который, как видно, определятся концентрацией и скоростью, как в гидродинамике.
Перейдем теперь к рассмотрению влияния температуры на сверхпроводящее состояние.

7.9. Конечные температуры. Вариационный подход

До сих пор мы рассматривали сверхпроводник как изолированную систему с определенной волновой функцией и все физические средние вычисляли по волновой функции. Для системы при конечной температуре, находящейся в равновесии с внешним термостатом, волновой фунции не существует, и все средние должны вычисляться по равновесной матрице плотности, которая для систем с переменным числом частиц имеет вид

$$\hat{\rho} = Z^{-1}\exp\left\{-\frac{H'}{T}\right\} = Z^{-1}\exp\left\{-\frac{H-\mu\hat{N}}{T}\right\}. \qquad (7.70)$$

Это выражение называется большим каноническим распределением, Z^{-1} есть нормировочный множитель, сам Z называется большой статистической суммой, часто записываемой в виде

$$Z = \exp\left\{-\frac{\Omega}{T}\right\},$$

где Ω есть термодинамический потенциал, зависящий от переменных V, T, μ

$$\Omega(V,T,\mu) = \langle E\rangle - \mu\langle N\rangle - TS, \qquad (7.71)$$

и имеющий в состоянии равновесия минимальное значение. К распределению (7.70) надо относиться следующим образом. Относительная вероятность состояния системы с определенным числом частиц N и определенной энергией E_{nN} есть

$$w_{nN} = \exp\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}. \qquad (7.72)$$

Итак, для применения прямого вариационного принципа в случае конечных температур мы должны минимизировать не среднюю энергию $\langle H'\rangle = \langle H - \mu N\rangle$, а Ω потенциал (7.71).
Начнем с вычисления средней энергии. Будем записывать возможные состояния системы в обозначениях (7.61)

$$|\Psi_S\rangle = \prod_j \hat{\psi}_{\mathbf{k}_j}(n_j)|0\rangle, \quad \text{где} \quad n_j = 0,1,2,3. \qquad (7.73)$$

Обозначим вероятность состояния $\hat{\psi}_{\mathbf{k}_j}(n_j)|0\rangle$ как $P_{\mathbf{k}_j}(n_j)$. Тогда вероятность состояния типа (7.73) будет $\prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j)$ при условии, что сумма всех вероятностей для любого $\mathbf{k}$ $\sum_n P_{\mathbf{k}}(n) = 1$. Теперь вычисляем среднюю энергию

$$\langle H' \rangle = \sum_{n_1, n_2 \ldots} \prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \left[\sum_l \left(\varepsilon(\mathbf{k}_l) - \mu \right) s_{\mathbf{k}_l}(n_l) - \frac{g}{V} \sum_{l,m \subset DL} t_{\mathbf{k}_l}(n_l) t_{\mathbf{k}_m}(n_m) \right], \quad (7.74)$$

где коэффициенты $s_{\mathbf{k}_l}(n_l), t_{\mathbf{k}_l}(n_l)$ были определены ранее (7.63) при описании возбужденных состояний. Разобьем суммы по l, m в квадратных скобках на отдельные суммы по $\mathbf{k}_l, \mathbf{k}_m$ и n_l, n_m и запишем (7.74) в виде

$$\langle H' \rangle = \sum_l \sum_{\substack{n_1, n_2 \ldots \\ n_i \neq n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \sum_{n_l} P_{\mathbf{k}_l}(n_l) \left(\varepsilon(\mathbf{k}_l) - \mu \right) s_{\mathbf{k}_l}(n_l) -$$

$$- \frac{g}{V} \sum_{l,m \subset DL} \sum_{\substack{n_1, n_2 \ldots \\ n_i \neq n_l, n_m}} \prod_{j \neq l,m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \sum_{n_l, n_m} P_{\mathbf{k}_l}(n_l) P_{\mathbf{k}_m}(n_m) t_{\mathbf{k}_l}(n_l) t_{\mathbf{k}_m}(n_m). \quad (7.75)$$

Но

$$\sum_{\substack{n_1, n_2 \ldots \\ n_i \neq n_l}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} \sum_{n_j} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} 1 = 1$$

и аналогично

$$\sum_{\substack{n_1, n_2 \ldots \\ n_i \neq n_l, n_m}} \prod_{j \neq l,m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l,m} \sum_{n_j} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l,m} 1 = 1$$

И в результате (7.75) превращается в простое выражение

$$\langle H' \rangle = \sum_l \sum_n P_{\mathbf{k}_l}(n) \left[\varepsilon(\mathbf{k}_l) - \mu \right] s_{\mathbf{k}_l}(n)$$

$$- \frac{g}{V} \sum_{l,m} \sum_{n_1, n_2} P_{\mathbf{k}_l}(n_1) P_{\mathbf{k}_m}(n_2) t_{\mathbf{k}_l}(n_1) t_{\mathbf{k}_m}(n_2). \quad (7.76)$$

Аналогично получаем для среднего числа частиц

$$\langle N \rangle = \sum_l \sum_n P_{\mathbf{k}_l}(n) s_{\mathbf{k}_l}(n). \quad (7.77)$$

Теперь, для того чтобы завершить вычисление Ω потенциала нам необходимо выражение для энтропии, которое есть среднее от логарифма матрицы плотности

$$S = -Tr\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\} = -\sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \ln P_{\mathbf{k}}(n). \quad (7.78)$$

Теперь мы имеем все составляющие для Ω потенциала, который нам необходимо минимизировать. Найдем явные выражения для вероятностей $P_{\mathbf{k}}(n)$. Положим, что $f_{\mathbf{k}}$ есть вероятность того, что состояние $\mathbf{k}$ возбуждено. Тогда вероятность того, что пара состояний $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ не возбуждена есть

$$P_{\mathbf{k}}(0) = (1 - f_{\mathbf{k}})^2. \quad (7.79)$$

Вероятность того, что одно состояние $\mathbf{k}$ возбуждено, а другое нет, равна

$$P_{\mathbf{k}}(2) = P_{\mathbf{k}}(3) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}}). \quad (7.80)$$

А вероятность того, что оба состояния возбуждены есть

$$P_{\mathbf{k}}(1) = f_{\mathbf{k}}^2. \tag{7.81}$$

Вспомним выражения для $s_{\mathbf{k}}, t_{\mathbf{k}}$ (7.63) и выпишем их здесь еще раз

$$\begin{aligned} s_{\mathbf{k}}(0) &= 2v_{\mathbf{k}}^2, & t_{\mathbf{k}}(0) &= v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}, \\ s_{\mathbf{k}}(1) &= 2u_{\mathbf{k}}^2, & t_{\mathbf{k}}(1) &= -v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}, \\ s_{\mathbf{k}}(2) &= s_{\mathbf{k}}(3) = 1, & t_{\mathbf{k}}(2) &= t_{\mathbf{k}}(3) = 0. \end{aligned} \tag{7.82}$$

Теперь выразим среднюю энергию, число частиц и TS через эти переменные и $f_{\mathbf{k}}$, учтя условия нормировки $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$. Для средней энергии будем иметь

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle = \sum_{\mathbf{k}_1} 2\left[\varepsilon(\mathbf{k}_1) - \mu\right]\left\{\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_1}\right)v_{\mathbf{k}_1}^2 + f_{\mathbf{k}_1}\right\} - \\ - \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2 \subset DL} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}u_{\mathbf{k}_2}v_{\mathbf{k}_2}\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_1}\right)\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_2}\right), \end{aligned} \tag{7.83}$$

для среднего числа частиц

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{k}_1} 2\left\{\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_1}\right)v_{\mathbf{k}_1}^2 + f_{\mathbf{k}_1}\right\}, \tag{7.84}$$

и для произведения TS

$$TS = -T\sum_{\mathbf{k}}\sum_{n} P_{\mathbf{k}}(n)\ln P_{\mathbf{k}}(n) = -2\beta^{-1}\sum_{\mathbf{k}}\left\{f_{\mathbf{k}}\ln f_{\mathbf{k}} + (1 - f_{\mathbf{k}})\ln(1 - f_{\mathbf{k}})\right\}, \tag{7.85}$$

где мы воспользовались стандартным обозначением $\beta^{-1} = T$. Теперь у нас есть вся информация, чтобы минимизировать Ω потенциал, и найти вариационные параметры $u_{\mathbf{k}}(\mu), v_{\mathbf{k}}(\mu), f_{\mathbf{k}}(\mu)$ как функции химического потенциала. Сам химический потенциал будет найден из условия равенства числа частиц в системе среднему значению (7.84).

Приступим к вычислениям. Вычисляем сначала производную по $v_{\mathbf{k}}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Omega}{\partial v_{\mathbf{k}}} = \frac{\partial\langle H' \rangle}{\partial v_{\mathbf{k}}} = 0 = \\ \left\{4\left[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right]v_{\mathbf{k}} - \frac{2g}{V}\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}\frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial v_{\mathbf{k}}}\right)\sum_{\mathbf{k}_1 \subset DL} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_1}\right)\right\}\left(1 - 2f_{\mathbf{k}}\right), \end{aligned} \tag{7.86}$$

откуда видно, что если мы введем новое определение для параметра порядка Δ

$$\Delta = \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{k}_1 \subset DL} u_{\mathbf{k}_1}v_{\mathbf{k}_1}\left(1 - 2f_{\mathbf{k}_1}\right), \tag{7.87}$$

то уравнения для $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ станут тождественными со случаем нулевой температуры (7.43). Таким образом, все выражения с (7.43) по (7.48) сохранятся, но уже с новым выражением для щели.

Теперь вычислим производную от Ω по функции распределения $f_{\mathbf{k}}$.

$$\frac{\partial\Omega}{\partial f_{\mathbf{k}}}=0=\frac{\partial\langle H'\rangle}{\partial f_{\mathbf{k}}}-\frac{\partial TS}{\partial f_{\mathbf{k}}}=$$
$$2\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\left[1-2v_{\mathbf{k}}^2\right]+4\frac{g}{V}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}_2\subset DL}u_{\mathbf{k}_2}v_{\mathbf{k}_2}\left(1-2f_{\mathbf{k}_2}\right)+2\beta^{-1}\ln\frac{f_{\mathbf{k}}}{1-f_{\mathbf{k}}}. \tag{7.88}$$

Решая это уравнение, найдем, что

$$f_{\mathbf{k}}=\frac{1}{\exp\{\beta E_{\mathbf{k}}\}+1}, \tag{7.89}$$

где мы определели $E(\mathbf{k})$ как

$$E(\mathbf{k})=\left[\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right]\left[1-2v_{\mathbf{k}}^2\right]+2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\Delta, \tag{7.90}$$

что совпадает с ранее введенной энергией квазичастиц (7.64) и (7.65)

$$E_{\mathbf{k}}=\sqrt{\left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)^2+\Delta^2} \tag{7.91}$$

только уже с новым значением параметра порядка. На основании этого результата можно высказать общее утверждение, как определить энергию квазичастиц. Энергия квазичастиц пропорциональна вариационной производной средней энергии по функции распределения

$$2E_{\mathbf{k}}=\frac{\partial\langle H'\rangle}{\partial f_{\mathbf{k}}}.$$

Теперь осталось найти химический потенциал из условия для числа частиц (7.84). Заметим, прежде всего, что функция распределения (7.89) есть четная функция переменной $\xi=\varepsilon-\mu$. Запишем теперь соотношение для числа частиц, разбив область суммирования на 3 области: до Дебаевского слоя, внутри дебаевского слоя и снаружи. Учтя, что до дебаевского слоя $v_{\mathbf{k}}=1$, выше него $v_k=0$, а внутри $v_{\mathbf{k}}^2=\frac{1-x_{\mathbf{k}}}{2}$, где функция $x_{\mathbf{k}}$ определяется старым выражением (7.48) , получаем

$$\langle N\rangle=2\sum_{\mathbf{k}}\left\{\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right)v_{\mathbf{k}}^2+f_{\mathbf{k}}\right\}$$
$$=2\sum_{k<DL}\left(1-f_{\mathbf{k}}\right)+2\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\left\{\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right)\frac{1}{2}+f_{\mathbf{k}}\right\}-2\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\left\{\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right)\frac{x_{\mathbf{k}}}{2}\right\}+2\sum_{k>DL}f_{\mathbf{k}}= \tag{7.92}$$
$$2\sum_{k<DL}\left(1-f_{\mathbf{k}}\right)+\sum_{\mathbf{k}\subset DL}1-2\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\left\{\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right)\frac{x_{\mathbf{k}}}{2}\right\}+2\sum_{k>DL}f_{\mathbf{k}}.$$

Если мы пренебрежем переменностью электронной плотности состояний в дебаевском слое, то, учитывая четность фунции распределения f и нечетность $x_{\mathbf{k}}$ по переменной $\xi=\varepsilon-\mu$, мы сможем написать уравнение (7.92) в виде

$$\langle N\rangle=2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})<\mu}\left(1-f_{\mathbf{k}}\right)+2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})>\mu}f_{\mathbf{k}}=2\sum_{\varepsilon(\mathbf{k})}g_{\mathbf{k}}, \tag{7.93}$$

где $f_{\mathbf{k}} = \left[\exp\beta\left|\varepsilon-\mu\right|+1\right]^{-1}$ функция распределения квазичастиц за пределами дебаевского слоя, а $g_{\mathbf{k}} = \left[\exp\beta\left(\varepsilon-\mu\right)+1\right]^{-1}$- функция распределения электронов в нормальном ферми-газе. Таким образом, мы получили, что сверхпроводящий переход не ведет к изменению химического потенциала по сравнению с нормальным ферми газом, с точностью $O\left(\Delta/\mu\right)$.

7.10. Температурная зависимость щели

Подставив найденные выражения для $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}, f_{\mathbf{k}}$ в уравнение для щели (7.87), мы получим

$$\Delta = \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right) = \frac{g}{2V}\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\frac{\Delta\left(1-2f_{\mathbf{k}}\right)}{\sqrt{\left[\varepsilon\left(\mathbf{k}\right)-\mu\right]^2+\Delta^2}} = \frac{g}{2V}\sum_{\mathbf{k}\subset DL}\frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}}\tanh\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}. \tag{7.94}$$

Затем, как и раньше, в (7.14), введем плотность состояний на единицу объема и перейдем от суммирования к интегрированию по энергии по правилу $2\sum_{\mathbf{k}} = V\int \nu(\varepsilon)d\varepsilon$, получим уравнение для параметра порядка

$$\frac{2}{g\nu\left(\mu\right)} = \int_{o}^{\hbar\omega_D}\frac{1}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T} \tag{7.95}$$

при $T\to 0$ это выражение для щели переходит в (7.49), соответствующее нулю температуры. Это уравнение определяет зависимость щели Δ как неявную функцию температуры

7.10.1. Определение критической температуры

Для определения критической температуры, при которой щель обращается в ноль, положим в (7.95) $\Delta = 0$ и тогда получим

$$\frac{2}{g\nu\left(\mu\right)} = \int_{o}^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi}{\xi}\tanh\frac{\xi}{2T_c} = \ln\frac{2\hbar\omega_D\gamma}{\pi T_c} \approx \ln 1.14\frac{\hbar\omega_D}{T_c} \tag{7.96}$$

где $\gamma = \exp C \approx 1.78$. И γ и C называются постоянными Эйлера. Из (7.96) найдем значение критической температуры

$$T_c \approx \frac{2\gamma}{\pi}\hbar\omega_D\exp\left\{-\frac{2}{g\nu\left(\mu\right)}\right\}. \tag{7.97}$$

Вспоминая значение щели при нулевой температуре (7.50)

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D\exp\left\{-\frac{2}{g\nu\left(\mu\right)}\right\}$$

мы видим, что критическая температура и значение щели в нуле точно пропорциональны

$$\frac{2\Delta(0)}{T_c} = \frac{2\pi}{\gamma} \approx 3.527. \tag{7.98}$$

7.10.2. Поведение вблизи нулевой температуры

Исследуем сначала окрестность нулевой температуры. Перепишем уравнение (7.95) в виде

$$\int_o^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}} - \frac{2}{g\nu(\mu)} = \int_o^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\left[1-\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T}\right] \tag{7.99}$$

и, воспользовавшись определением (7.49) щели при нулевой температуре

$$\mathrm{Arsh}\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(0)} = \frac{2}{g\nu(\mu)}$$

перепишем уравнение для щели в виде

$$\mathrm{Arsh}\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(T)} - \mathrm{Arsh}\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(0)} = \int_o^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\left[1-\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T}\right],$$

и, затем, учтя малость параметра $\Delta(T) \ll \hbar\omega_D$ и воспользовавшись приближенным равенством $\mathrm{Arsh}\frac{\hbar\omega_D}{\Delta(T)} \approx \ln\frac{2\hbar\omega_D}{\Delta(T)}$ перепишем уравнение для щели (7.99) в виде

$$\ln\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \int_o^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\left[1-\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T}\right] = 2f\left(\frac{\Delta}{T}\right), \tag{7.100}$$

где мы продлили верхний предел до бесконечности, так как интеграл в правой части уже сходится. Функция в правой части определена как

$$f(x) = \int_1^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{z^2-1}}\left[\frac{1}{\exp xz + 1}\right], \tag{7.101}$$

где переменная интегрирования определена как $z\Delta = \sqrt{\xi^2+\Delta^2}$, а $x = \frac{\Delta(T)}{T}$.

Разлагая (7.101) в ряд по малому параметру $\exp\{-xz\}$, получим

$$f(x) = \int_1^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \exp\{-nxz\} \frac{dz}{\sqrt{z^2-1}}. \tag{7.102}$$

В подынтегральном выражении можно узнать интегральное представление нулевой функции Макдональда, определенной как

$$K_0(x) = \int_1^{\infty} \exp\{-xz\} \frac{dz}{\sqrt{z^2-1}},$$

и результат (7.102) может быть представлен как

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}K_0(nx). \qquad (7.103)$$

При больших x для функции Макдональда справедлива асимптотика

$$K_0(x)\sim\sqrt{\frac{\pi}{2x}}\exp\{-x\},$$

откуда, пренебрегая членами с $n>1$ найдем асимптотическое поведение щели при низких температурах

$$\Delta(T)=\Delta(0)-\left[2\pi\Delta(0)T\right]^{1/2}\exp\left\{-\frac{\Delta(0)}{T}\right\}. \qquad (7.104)$$

Эта зависимость есть следствие того, что щель меняется из-за присутствия квазичастиц, а их количество при низких температурах экспоненциально мало $n_q\sim\exp\left\{-\frac{\Delta(0)}{T}\right\}$.

7.10.3. Поведение щели вблизи критической температуры

Для исследования поведения щели в окрестности критической температуры запишем уравнение для щели (7.95) добавив и вычтя $\int\limits_o^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi}{\xi}\tanh\frac{\xi}{2T}$, а именно в виде

$$-\frac{2}{g\nu(\mu)}+\int\limits_o^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi}{\xi}\tanh\frac{\xi}{2T}=\int\limits_o^{\infty}\frac{1}{\xi}\tanh\frac{\xi}{2T}-\frac{1}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T}d\xi \qquad (7.105)$$

мы распространили предел интегртрования в правой части до бесконечности из-за сходимости интеграла. Учитывая, что интеграл в левой части уже был взят (7.96), мы можем записать исходя из полученного ранее результата (7.96) следующее выражение

$$\ln\frac{T_c}{T}=\int\limits_o^{\infty}\left\{\frac{1}{\xi}\tanh\frac{\xi}{2T}-\frac{1}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\tanh\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T}\right\}d\xi. \qquad (7.106)$$

Здесь переменная $\frac{\Delta}{T}$ есть малый параметр и мы можем использовать разложение по нему. Сразу, однако, разложить по Δ нельзя, поскольку в области интегрирования Δ/ξ не малый параметр. Поэтому поступим по-другому. Воспольуемся формулой для разложения гиперболического тангенса по полюсам

$$\tanh\frac{\pi x}{2}=\frac{4x}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\left[(2n+1)^2+x^2\right]^{-1}. \qquad (7.107)$$

Применив эту формулу, и введя переменные $\xi = 2Ty$ $\Delta = 2Tz$ мы получим выражение

$$\ln\frac{T_c}{T} = \frac{8}{\pi^2}\int_o^\infty \left\{ \sum_{n=0}^{\infty}\left[(2n+1)^2 + \frac{4y^2}{\pi^2} \right]^{-1} - \sum_{n=0}^{\infty}\left[(2n+1)^2 + \frac{4\left(y^2+z^2\right)}{\pi^2} \right]^{-1} \right\} dy \quad (7.108)$$

которое уже можно разложить по $\Delta^2 \sim z^2$ так как малым параметром уже является $4\Delta^2 \ll (2n+1)^2 \pi^2 T^2$. Выполнив разложение с точностью до членов Δ^2 и взяв интеграл по $d\xi$ мы получим

$$\ln\frac{T_c}{T} = \frac{8}{\pi^2}\int_o^\infty \left\{ \sum_{n=0}^{\infty}\left[(2n+1)^2 + \frac{4y^2}{\pi^2} \right]^{-1} - \sum_{n=0}^{\infty}\left[(2n+1)^2 + \frac{4y^2+4z^2}{\pi^2} \right]^{-1} \right\} dy =$$

$$\ln\frac{T_c}{T} = \frac{32z^2}{\pi^4}\int_o^\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dy}{\left((2n+1)^2 + \frac{4y^2}{\pi^2} \right)^2} = \quad (7.109)$$

$$\frac{32z^2}{\pi^3}\int_o^\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{du}{\left((2n+1)^2 + 4u^2 \right)^2} = \frac{2z^2}{\pi^3}\int_o^\infty \sum_{n=0}^{\infty} \frac{du}{\left(\frac{(2n+1)^2}{4} + u^2 \right)^2}$$

Теперь возьмем интеграл по du и получим

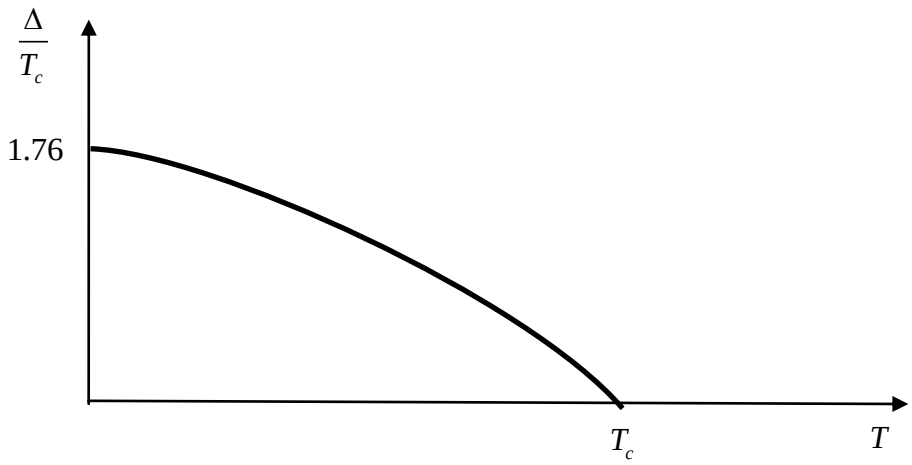


Рисунок 23. Зависимость сверхпроводящей щели от температуры

$$\frac{2z^2}{\pi^3}\int_o^\infty \frac{du}{\left(\frac{(2n+1)^2}{4} + u^2 \right)^2} = \frac{4z^2}{\pi^2 (2n+1)^3}.$$

Возвращаясь к старым переменным

$$\ln\frac{T_c}{T}=\frac{4z^2}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3}=\frac{\Delta^2}{\pi^2T^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3}. \qquad (7.110)$$

Теперь надо вычислить сумму

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3}=\frac{7\zeta(3)}{8}\approx 1.051799790$$

и окончательно получаем уравнение

$$\ln\frac{T_c}{T}=\frac{4z^2}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3}=\frac{\Delta^2}{\pi^2T^2}\frac{7\zeta(3)}{8}=\frac{\Delta^2}{\pi^2T^2}*1.051799790. \qquad (7.111)$$

Введя переменную $\tau=T_c-T$ и разложив левую часть по этому параметру, получим асимптотическое поведение щели вблизи критической температуры

$$\Delta\approx 3.06\sqrt{T_c(T_c-T)}. \qquad (7.112)$$

Качественно график зависимости щели от температуры во всем диапазоне температур изображен на Рисунке 23.

7.11. Метод преобразования Боголюбова

В этом разделе мы изложим более современный подход к задаче сверхпроводимости, появившийся в работах советского ученого Боголюбова, приблизительно на десять лет раньше работ Бардина-Купера-Шриффера и примененный им к задачам свертекучести. Рассмотрим исходный гамильтониан (7.34)

$$\hat{H}'=\sum_{\mathbf{k},s}\left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s}-\frac{g}{V}\sum_{DL}a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}a_{\mathbf{k}',\uparrow}a_{-\mathbf{k}',\downarrow}$$

и постараемся его диагонализовать с помощью, так называемого преобразования Боголюбова, иногда, в зарубежной литературе, называемого преобразованием Боголюбова-Валатина и их эрмитовыми сопряженными

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k},s}&=u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k},s}+v_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}, \quad a^{+}_{-\mathbf{k},-s}=u_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}-v_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k},s},\\ a^{+}_{\mathbf{k},s}&=u_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}+v_{\mathbf{k}}\alpha_{-\mathbf{k},-s}, \quad a_{-\mathbf{k},-s}=u_{\mathbf{k}}\alpha_{-\mathbf{k},-s}-v_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}. \end{aligned} \qquad (7.113)$$

Импульс и спин остаются определенными при этих преобразованиях, амплитуды u,v полагаем действительными

Видно, что в эти преобразования операторы рождения и уничтожения, входят парами, называемые парами Намбу, $a_{\mathbf{k},s},a^{+}_{-\mathbf{k},-s}\leftrightarrow\alpha_{\mathbf{k},s},\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}$.и их эрмитовыми сопряженными. Разрешим их в обратную сторону

$$u_k a_{\mathbf{k},s}-v_k a^{+}_{-\mathbf{k},-s}=\left(u_k^2+v_k^2\right)\alpha_{\mathbf{k},s}, \quad v_k a_{\mathbf{k},\uparrow}+u_k a^{+}_{-\mathbf{k},-s}=\left(u_k^2+v_k^2\right)\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}, \quad (7.114)$$

добавив, естественно, их эрмитово сопряженные и вычислим коммутационные соотношения между всеми возможными коминациями

$$\left\{\alpha_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}\right\}=\left(u_k^2+v_k^2\right)\delta_{-k,k_1}\delta_{-s,s_1}; \quad \left\{\alpha_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha_{-\mathbf{k},-s}\right\}=0; \quad \left\{\alpha^{+}_{\mathbf{k}_1,s_1}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-s}\right\}=0. (7.115)$$

Мы видим, что при условии $u_k^2 + v_k^2 = 1$, коммутационные соотношения остаются фермионными, и новые операторы играют роль операторов рождения и уничтожения некоторых квазичастиц. Фигурными скобками мы обозначили антикоммутаторы соответствующих операторов. Подберем эти функции, чтобы диагонализовать гамильтониан (7.34), не предполагая пока, чему равны средние от новых операторов. Заменяя операторы a, a^+, операторами α, α^+ по правилам (7.113) придем к выражению для гамильтоноиана $H' = H - \mu N$ в новых боголюбовских переменных

$$H' = \sum_{\mathbf{k},s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right) a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} - \frac{g}{V} \sum_{DL} a^+_{-\mathbf{k},\downarrow} a^+_{\mathbf{k},\uparrow} a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} =$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right)\left(u_{\mathbf{k}} \alpha^+_{\mathbf{k},\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left(u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \alpha^+_{-\mathbf{k},\downarrow,}\right) +$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right)\left(u_{\mathbf{k}} \alpha^+_{-\mathbf{k},\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}\right)\left(u_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \alpha^+_{\mathbf{k},\uparrow}\right)$$

$$-\frac{g}{V} \sum_{DL} \left(u_{\mathbf{k}} \alpha^+_{-\mathbf{k},\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k},\uparrow}\right)\left(u_{\mathbf{k}} \alpha^+_{\mathbf{k},\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left(u_{\mathbf{k}'} \alpha_{\mathbf{k}',\uparrow} + v_{\mathbf{k}'} \alpha^+_{-\mathbf{k}',\downarrow}\right)\left(u_{\mathbf{k}'} \alpha_{-\mathbf{k}',\downarrow} - v_{\mathbf{k}'} \alpha^+_{\mathbf{k},\uparrow}\right).$$

Теперь давайте усредним это выражение, считая, что

$$\left\langle \alpha_{k,s} \alpha_{k_1,s_1} \right\rangle = \left\langle \alpha^+_{k,s} \alpha^+_{k_1,s_1} \right\rangle = 0, \quad \left\langle \alpha^+_{k,s} \alpha_{k_1,s_1} \right\rangle = n_{k,s} \delta_{k,k_1} \delta_{s,s_1},$$

где функция распределения квазичастиц $n_{\mathbf{k},s}$ пока остается неизвестной. Мы получим выражение

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right)\left[u_{\mathbf{k}}^2 \left(n_{\mathbf{k},\uparrow} + n_{-\mathbf{k},\downarrow}\right) + v_{\mathbf{k}}^2 \left(2 - n_{\mathbf{k},\uparrow} - n_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\right] \\ - \frac{g}{V} \sum_{DL} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \left(1 - n_{\mathbf{k},\uparrow} - n_{-\mathbf{k},\downarrow}\right)\left(1 - n_{\mathbf{k}',\uparrow} - n_{-\mathbf{k},\downarrow}\right), \end{aligned} \tag{7.116}$$

полностью аналогичное (7.83), если предположить симметрию, а именно, что $n_{\mathbf{k},\uparrow} = n_{-\mathbf{k},\downarrow} = f_{\mathbf{k}}$. Это значит, что варьирование по $v_{\mathbf{k}}$ при поиске минимума средней энергии приведет к тем же значениям щели и коэффициентов $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$. А это значит, что метод канонического преобразования ведет к тем же результатам для u_k, v_k, что и прямой вариационный метод (7.86), (7.87) для конечной температуры. Выражение для щели остается неизменным

$$\begin{aligned} \Delta = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(1 - n_{\mathbf{k},\uparrow} - n_{-\mathbf{k},\downarrow}\right) = \\ \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k} \subset DL} \frac{\Delta\left(1 - 2 f_{\mathbf{k}}\right)}{\sqrt{\left[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu\right]^2 + \Delta^2}} = \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k} \subset DL} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}, \end{aligned} \tag{7.117}$$

как и (7.94). Однако, сами функции распределения остались пока неопределенными. Конечно, они могут быть получены тем же прямым вариационным методом, что и раньше (7.88) и (7.89), минимизируя

термодинамический потенциал Ω, но мы, из методических соображений поступим несколько по-другому.

Для вычисления энергии квазичастиц, мы воспользуемся идеями ферми-жидкости Ландау, которая гласит, что энергия слабовозбужденного состояния системы представляет собой сумму энергий независимых квазичастиц. Это значит, что энергия квазичастиц есть вариационная производная от средней энергии по функции распределения

$$\delta H' = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},\uparrow} \delta n_{\mathbf{k},\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} E_{-\mathbf{k},\downarrow} \delta n_{-\mathbf{k},\downarrow}, \tag{7.118}$$

при таком определении равновесная функция распределения будет функцией Ферми от энергии $E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k},\uparrow} = E_{-\mathbf{k},\downarrow}$ так, что

$$n_{\mathbf{k},\uparrow} = n_{-\mathbf{k},\downarrow} = f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\exp \beta E_{\mathbf{k}} + 1}. \tag{7.119}$$

Осталось только найти энергию квазичасти $E_{\mathbf{k}}$. Вычисляя вариационную производную от (7.116) получаем

$$E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k},\uparrow} = \frac{\delta \langle H' \rangle}{\delta n_{\mathbf{k},\uparrow}} = u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 + 2\Delta v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}, \tag{7.120}$$

что совпадает с ранее найденной энергией квазичастиц (7.90) и (7.91). Таким образом, обе изложенные теории, одна, основанная на пробной вариационной функции (7.73), и другая, основанная на преобразовании Боголюбова (7.113) эквивалентны. Однако мы видим, что теория, основанная на каноническом преобразовании, выглядит значительно проще, так как непосредственно ведет к формуле (7.116), тогда как вывод эквивалентной формулы (7.83) с помощью вариационных функций требует более длинного пути (7.73)-(7.82).

7.12. Природа преобразований Боголюбова

Рассмотрим гамильтониан БКШ (7.34)

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k},s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right) a_{\mathbf{k},s}^{+} a_{\mathbf{k},s} - \frac{g}{V} \sum_{DL} a_{-\mathbf{k},\downarrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow}$$

и применим к нему метод самосогласованного поля, который заключается в расцеплении четверного произведения операторов, т.е. в записи гамильтониана БКШ в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{eff} \approx & \sum_{\mathbf{k},s} \left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu \right) a_{\mathbf{k},s}^{+} a_{\mathbf{k},s} \\ & - \frac{g}{V} \sum_{DL} \left\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} \right\rangle a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} - \frac{g}{V} \sum_{DL} a_{-\mathbf{k},\downarrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} \left\langle a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} \right\rangle, \end{aligned} \tag{7.121}$$

где мы пренебрегли средними типа $\left\langle a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} a_{\mathbf{k}',\uparrow} \right\rangle$, называемых нормальными, и учли только аномальные средние типа

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}' \subset DL} \left\langle a_{\mathbf{k}',\uparrow} a_{-\mathbf{k}',\downarrow} \right\rangle, \quad \Delta^{*} = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{k}' \subset DL} \left\langle a_{-\mathbf{k},\downarrow}^{+} a_{\mathbf{k},\uparrow}^{+} \right\rangle. \tag{7.122}$$

Тогда в этом приближении гамильтониан БКШ может быть записан в виде квадратичной формы, и естественно, может быть диагонализован. Самосогласованный гамильтониан БКШ записывается в виде

$$\hat{H}' \approx \sum_{\mathbf{k},s}\left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)a^{+}_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s} - \Delta^{*}\sum_{\mathbf{k}\subset DL} a_{\mathbf{k}',\uparrow}a_{-\mathbf{k}',\downarrow} - \Delta\sum_{\mathbf{k}\subset DL} a^{+}_{-\mathbf{k},\downarrow}a^{+}_{\mathbf{k},\uparrow}. \qquad (7.123)$$

Теперь давайте приведем его к диагональному виду с помощью преобразований (7.113). В новом базисе гамильтониан H' должен иметь вид

$$H'_{eff} = E_{ground} + \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\alpha_{\mathbf{k},s}, \qquad (7.124)$$

что может быть записано иначе, в форме коммутационных соотношений

$$\left[H'_{eff}\,\alpha_{\mathbf{k},s}\right] = -E_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k},s}, \quad \left[H'_{eff}\,\alpha^{+}_{\mathbf{k},s}\right] = E_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{\mathbf{k},s} \qquad (7.125)$$

Подставляя (7.113) в выражение для гамильтониана (7.123) и требуя выполнения условий (7.125) мы придем к уравнениям Боголюбова,

$$\begin{aligned} &\left[E_{\mathbf{k}} - \left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)\right]u_{\mathbf{k}} = \Delta v_{\mathbf{k}} \\ &\left[E_{\mathbf{k}} + \left(\varepsilon(\mathbf{k}_1)-\mu\right)\right]v_{\mathbf{k}} = \Delta^{*}u_{\mathbf{k}} \end{aligned} \qquad (7.126)$$

которые совместно с условиями нормировки $u^2_{\mathbf{k}} + v^2_{\mathbf{k}} = 1$ определяют коэффициенты u, v.

Условием разрешимости этой системы дает равенство нулю её определителя, что дает зависимость энергии E

$$E^2 = \left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right) + |\Delta|^2, \qquad (7.127)$$

совпадающей с энергией квазичастиц (7.120). Таким образом, уравнения и преобразования Боголюбова дают альтернативный подход к задачам сверхпроводимости, более удобный, чем прямой вариационный принцип, основанный на пробных функциях.

8. Экспериментальные свидетельства существования энергетической щели в сверхпроводниках

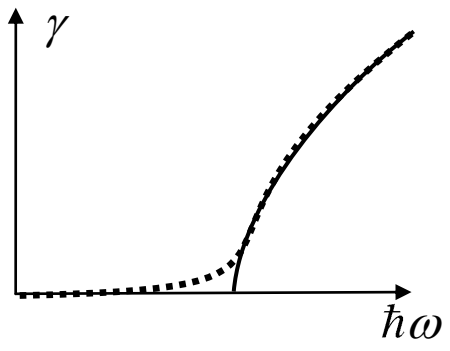
8.1. Поглощение электромагнитного излучения

С точки зрения квазичастичного описания поглощение электромагнитного излучения есть рождение квазичастиц электронного газа при поглощении фотонов. Поскольку спектр квазичастиц в сверхпроводнике отличается от спектра квазичастиц нормального Ферми газа наличием щели, то для рождения квазичастиц энергия фотона должна превышать суммарную энергию квазичастиц. При развале одной куперовской пары, из которых составлено состояние Бардина-Купера_Шриффера (7.30) рождается состояние (7.57) с двумя квазичастицами, энергия которого отличается от энергии основного

состояния на величину 2Δ, и, следовательно, для рождения двух квазичастиц энергия фотона должна превышать эту величину

$$\hbar\omega > 2\Delta.$$

Другими словами, в сверхпроводнике, в отличие от нормального металла, мы будем иметь «красную» границу поглощения. Эта красная граница $\sim 1THz$ для низкотемературных сверхпроводников, и порядка $\sim 10\,THz$ для высокотемпературных сверхпроводниках. Зависимость коэффициента поглощения от частоты показана на рисунке справа. Для случая нулевой температуры она показана сплошной линией. Если температура не равна нулю, то поглощение будет иметь место и левее «красной» границы, из-за наличия конечного числа квазичастиц. Зависимость поглощения от частоты при конечных температурах показана пунктирной линией. Поскольку при низких температурах число квазичастиц в сверхпроводнике экспоненциально мало $\sim \exp -\Delta/T$, то поглощение электромагнитного излучения левее красной границы тоже будет крайне мало, значительно меньше, чем в нормальном металле. Малая величина поглощения электромагнитного излучения в сверхпроводниках используется при создании микроволновых резонаторов. Так на основе ниобия создаются закрытые резонаторы на частоту $\sim 10\,GHz$ с добротностью порядка 10^7 для использования в ускорителях заряженных частиц.



8.2. Изменения теплоемкости

В этом разделе мы изучим низкотемпературное поведение электронной теплоемкости сверхпроводника и обсудим его отличие от поведения теплоемкости вырожденного идеального ферми-газа. Для вычисления электронной теплоемкости воспользуемся термодинамимическим выражением для переданного тепла через приращение энтропии

$$\delta Q = T\delta S,$$

и следующим из него определением теплоемкости

$$c = T\frac{\partial S}{\partial T}. \tag{8.1}$$

Для энтропии воспользуемся ранее выведенным выражением (7.85), которое приведем здесь явно

$$S = -2\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} + \left(1 - f_{\mathbf{k}}\right)\ln\left(1 - f_{\mathbf{k}}\right). \tag{8.2}$$

Здесь $f_{\mathbf{k}}$ - функция распределения квазичастиц, равная функции Ферми для импульсов вне дебаевского слоя, и определяется выражением (7.89) для импульсов внутри дебаевского слоя

$$f_{\mathbf{k}} = f\left(\varepsilon(\mathbf{k})\right) = \begin{cases} \dfrac{1}{\exp\beta\left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right|+1}, & \left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right| > \hbar\omega_D \\ \dfrac{1}{\exp\beta E_{\mathbf{k}}+1}, & \left|\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right| < \hbar\omega_D \end{cases}.$$

Здесь $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu\right)^2+\Delta^2}$ есть энергия квазичастиц в сверхпроводнике. Преобразуем сумму по импульсам в (8.2) в интеграл по энергии, используя введенную ранее плотность состояний (4.9). Мы получим, что

$$2\sum_{\mathbf{k}} = \int_0^{\mu-\hbar\omega_D} \nu(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\mu-\hbar\omega_D}^{\mu+\hbar\omega_D} \nu(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\mu+\hbar\omega_D}^{\infty} \nu(\varepsilon)d\varepsilon.$$

Предположим теперь, что температура сверхпроводника достаточно низка, так что $T \ll \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$. В этом случае интегралы по внешности дебаевского слоя пренебрежимо малы и мы приходим к следующему выражение для энтропии

$$S = -\nu(\mu)\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \left\{ f(\xi)\ln f(\xi) + \left[1-f(\xi)\right]\ln\left[1-f(\xi)\right]\right\} d\xi,$$

где $f(\xi) = \left(\exp\beta\sqrt{\xi^2+\Delta^2}+1\right)^{-1}$ есть функция распределения квазичастиц по энергии, отсчитанной от уровня химического потенциала $\xi = \varepsilon\text{-}\mu$. Вычисляя теплоемкость по формуле (8.1) мы придем к простому выражению

$$c = \nu(\mu)\int_{-\infty}^{\infty} \frac{E^2}{4T^2}\frac{1}{\cosh^2\dfrac{E}{2T}}d\xi = \nu(\mu)\int_0^{\infty} \frac{E^2}{2T^2}\frac{1}{\cosh^2\dfrac{E}{2T}}d\xi, \qquad (8.3)$$

где $E = E(\xi) = \sqrt{\xi^2+\Delta^2}$, есть энергия квазичастиц, и, кроме того, мы распространили пределы интегрирования до бесконечности из-за экспоненциально быстрой сходимости интеграла. Вычислим сначала теплоемкость вырожденного идеального ферми-газа. Положив в (8.3) $\Delta = 0$ получим

$$c = \nu(\mu)\int_0^{\infty} \frac{\xi^2}{2T^2}\frac{1}{\cosh^2\dfrac{\xi}{2T}}d\xi = \nu(\mu)T\int_0^{\infty} \frac{y^2}{2\cosh^2\dfrac{y}{2}}dy \sim T.$$

Это хорошо известный результат, что теплоемкость Ферми-газа при низких температурах линейно зависит от температуры. Перейдем теперь к вычислению теплоемкости сверхпроводника. Как и при вычислении для Ферми-газа, введем новую переменную интегрирования $y = \xi T^{-1}$ и, кроме того, параметр $a = \Delta T^{-1}$. Тогда интеграл (8.3) примет вид

$$c = \nu(\mu)T\int_0^{\infty} \frac{a^2+y^2}{2\cosh^2\dfrac{\sqrt{a^2+y^2}}{2}}dy, \qquad (8.4)$$

Теплоемкость сверхпроводника вычислим в пределе низких температур, так что параметр $a \gg 1$. Из (7.104) следует, что при низких температурах щель с экспоненциальной точностью равна $\Delta = \Delta(0)$. В этом случае в (8.4) мы можем заменить гиперболический косинус экспонентой и написать

$$c \approx 2\nu(\mu)T\int_0^\infty \frac{a^2+y^2}{\exp\sqrt{a^2+y^2}}dy \approx 2\nu(\mu)Ta^3\int_0^\infty \left(1+z^2\right)\exp\left(-a\sqrt{1+z^2}\right)dz.$$

Теперь предположим, что интеграл набирается на масштабе $L_z \ll 1$, и разложим корень в экспоненте, предполагая $z^2 \ll 1$. Мы получим выражение

$$c \approx 2\nu(\mu)Ta^3\int_0^\infty \left(1+z^2\right)\exp\left\{-a\left(1+\frac{z^2}{2}\right)\right\}dz \approx$$

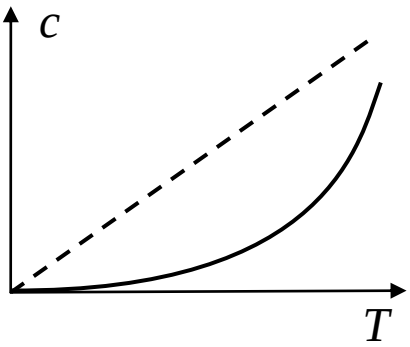
$$2\nu(\mu)Ta^3\int_0^\infty \left(1+z^2\right)\exp(-a)\exp\left(-\frac{az^2}{2}\right)dz,$$

из которого видно, что интеграл набирается на самом деле, на масштабе $z \sim a^{-\frac{1}{2}} \ll 1$ и сделанное нами предположение оправдано. Таким образом, мы приходим к окончательному выражению для низкотемпературной асимптотики теплоемкости

$$c \approx 2\nu(\mu)Ta^3\exp(-a)\int_0^\infty \exp\left(-\frac{az^2}{2}\right)dz =$$

$$\sqrt{2\pi}\nu(\mu)Ta^{\frac{5}{2}}\exp(-a) = \sqrt{2\pi}\nu(\mu)T\left(\frac{\Delta}{T}\right)^{\frac{5}{2}}\exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right).$$

На рисунке справа изображены графики низкотемпературных зависимостей электронной теплоемкости для нормального металла (штриховая линия) и сверхпроводника (сплошная линия).



8.3. Туннелирование квазичастиц

Предположим, что мы имеем контакт сверхпроводник-тонкий диэлектрический слой- другой металл, нормальный или сверхпроводящий, причем диэлектрический слой настолько тонок, что существует заметная вероятность туннелирования из одного металла в другой. Тонкий диэлектрический слой обычно формируется путем окисления металла. Если к такому контакту приложить напряжение, то величина квазичастичного тока будет зависеть от энергеческой щели. Процесс протекания тока может быть описан следующим образом.

Обозначим металлы номерами 1 и 2. Имеется некоторая амплитуда перехода электрона из состояния $\left|\mathbf{k}, s_1\right\rangle$ в металле 1 в состояние $\left|\mathbf{q}, s_2\right\rangle$ в металле 2.

Обозначим её как $M_{\mathbf{q}s_2;\mathbf{k}s_1}$. Если диэлектрическая прослойка не содержит магнитных атомов то амплитуда перехода диагональна по проекциям спинов $M_{\mathbf{q}s_2;\mathbf{k}s_1} = M_{\mathbf{q}\mathbf{k}}\delta_{s_1 s_2}$. Предположим еще, что в интересующей нас области энергий, в окрестности Ферми поверхности, амплитуда перехода не зависит от импульсов и равна постоянной $M_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}_1} = M$. Применяя золотое правило Ферми, для вероятности перехода электрона с фиксированной проекцией спина s_1 с импульсом $\mathbf{k}$ из металла 1 в металл 2 будем иметь

$$P_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\mathbf{q}}|M|^2 \times \left(\text{вероятность того, что состояние}\left|\mathbf{k}s_1\right\rangle\text{занято}\right)$$
$$\times\left(\text{вероятность того, что состояние}\left|\mathbf{q}s_1\right\rangle\text{свободно}\right)\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{q}}\right), \tag{8.5}$$

где $E_{\mathbf{k}}, E_{\mathbf{q}}$ энергии соответсвующих состояний. Вероятность того, что состояние $\mathbf{k}$ занято, равна

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\exp\left\{E_{\mathbf{k}}/kT\right\}+1} = f\left(E_{\mathbf{k}}\right), \tag{8.6}$$

а вероятность того, что состояние $\mathbf{q}$ свободно, очевидно равна

$$1 - f_{\mathbf{q}} = 1 - f\left(E_{\mathbf{q}}\right).$$

Если к металлу 2 приложено напряжение $-V$, то энергия состояния $\mathbf{q}$ станет $E'_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}} - V$, а вероятность, того что состояние $\mathbf{q}$ свободно останется прежней, т.е. будет равна

$$1 - f\left(E_{\mathbf{q}}\right) = 1 - f\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right).$$

Теперь нетрудно записать выражение для электрического тока через контакт

$$I_{1\to 2} = 2\times\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mathbf{kq}}|M|^2 f\left(E_{\mathbf{k}}\right)\left[1 - f\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right)\right]\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}\right).$$

Это выражение получается из выражения (8.5) суммированием по всем начальным состояниям $\mathbf{k}$, умножением на e - заряд электрона и суммированием по двум проекциям спина, отсюда множитель 2. Для нахождения полного тока, нужно учесть ещё ток из металла 2 в металл 1. Для полного тока получаем

$$I = 2\times\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\sum_{\mathbf{kq}}\left\{f\left(E_{\mathbf{k}}\right)\left[1 - f\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right)\right] - f\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right)\left[1 - f\left(E_{\mathbf{k}}\right)\right]\right\}\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}\right)$$
$$= 2\times\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\sum_{\mathbf{kq}}\left\{f\left(E_{\mathbf{k}}\right) - f\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right)\right\}\delta\left(E_{\mathbf{k}} - E'_{\mathbf{q}}\right).$$

Заменив теперь суммирование по импульсам интегрированием по энергиям по правилу

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \to \int dE_{\mathbf{k}}dE_{\mathbf{q}}\nu_1\left(E_{\mathbf{k}}\right)\nu_2\left(E_{\mathbf{q}}\right) \equiv \int dE_{\mathbf{k}}dE'_{\mathbf{q}}\nu_1\left(E_{\mathbf{k}}\right)\nu_2\left(E'_{\mathbf{q}} + V\right),$$

где $\nu_1(E_{\mathbf{k}}), \nu_2(E_{\mathbf{q}})$- плотности состояний в первом и втором металлах соответственно, мы придем к выражению

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar}|M|^2 \int dE \left\{ f(E) - f(E+V) \right\} \nu_1(E)\nu_2(E+V). \qquad (8.7)$$

В случае, когда оба металла нормальные, т.е. $\Delta_1, \Delta_2 = 0$, плотности состояний в окрестности энергии Ферми можно считать постоянными (см. п. 4.2) и если напряжение не велико по сравнению с энергией Ферми, то интеграл в (8.7) может быть оценен как

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar}|M|^2 \nu_1(E_F)\nu_2(E_F) \int_{-V}^{0} dE = \frac{4\pi e}{\hbar}|M|^2 \nu_1(E_F)\nu_2(E_F)V,$$

что соответсвует закону Ома: ток пропорционален напряжению на контакте. Совсем другая ситуация будет иметь место, если один, или оба металла являются сверхпроводниками. В этих случаях, плотности состояний $\nu_{1,2}(E)$ из-за наличия энергетических щелей становятся сильно зависящими от энергии (см. п. 7.6) и уже не могут быть вынесенными за знак интеграла.

Качественно поведение интеграла (8.7) может быть понято из зонной диаграммы, изображенной на Рисунке 24 для случая двух сверхпроводников с разными щелями.

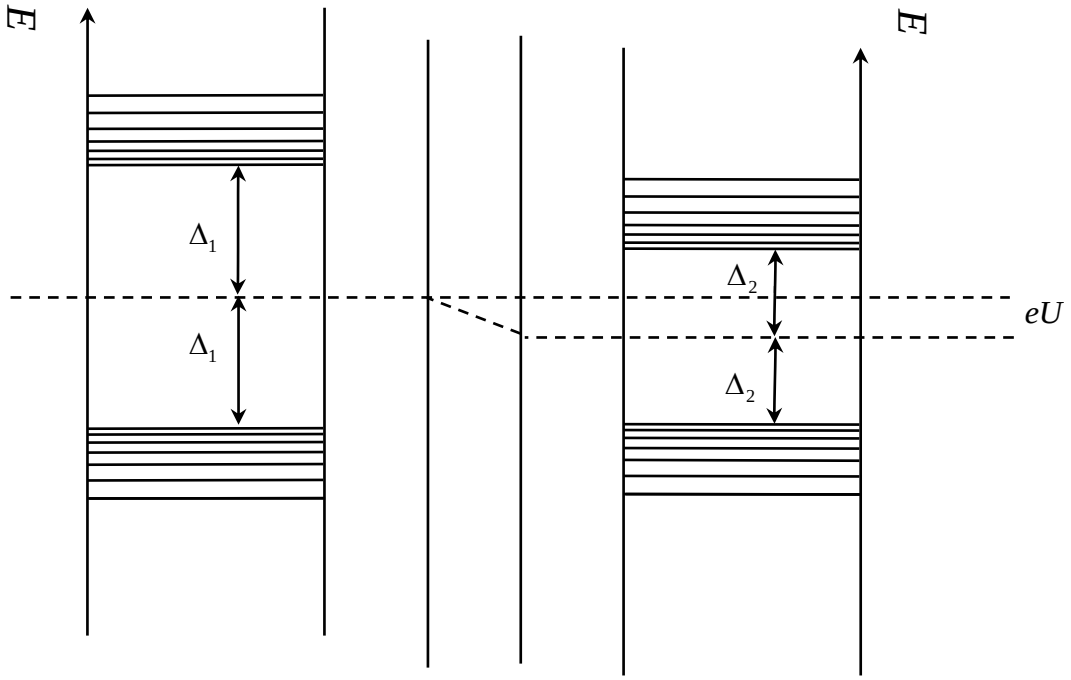


Рисунок 24. Зонная диаграмма туннельного контакта двух сверхпроводников с различными щелями Δ_1, Δ_2 при конечном напряжении U. Уровни правого сверхпроводника смещены напряжением, которое падает в области туннельного контакта

На Рисунке 24 изображены уровни левого и правого сверхпроводников, сдвинутых относительно друг друга на величину напряжения. Населенность эти

уровней определяется функцией (8.6), а плотности состояний выражеными вида (7.66). Используя эту наглядную картину нетрудно получить качественные зависимости туннельного квазичастичного тока от напряжения для разного вида контактов. Для контактов двух нормальных металлов и контакта нормальный металл сверхпроводник эта зависимость изображена на Рисунке 25. На Рисунках 26 изображены зависимости туннельного тока от напряжения для контакта двух сверхпроводников при нулевой и конечной температуре.

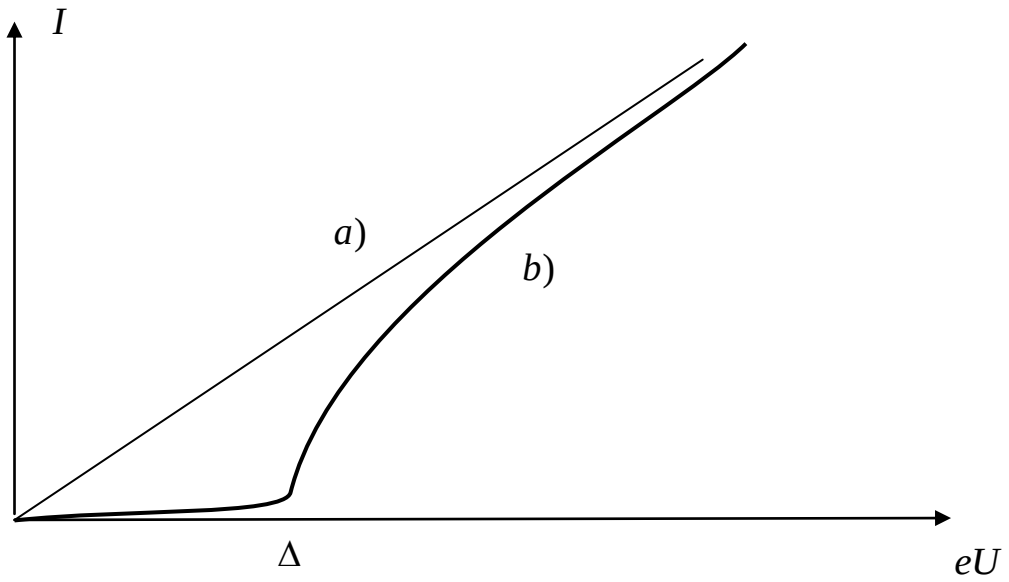


Рисунок 25. Зависимости квазичастичного тока от напряжения для туннельного контакта двух нормальных металлов a), и дляконтакта нормальный металл-сверхпроводник b) для конечной температуры

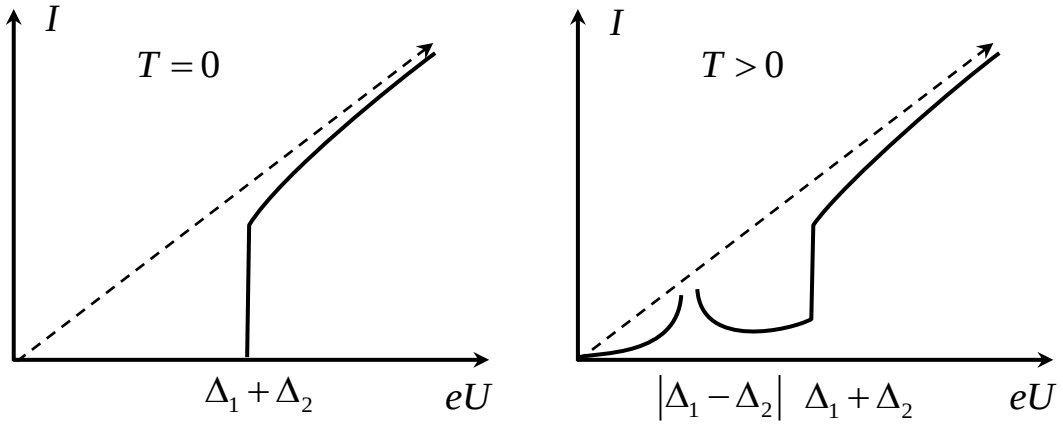


Рисунок 26. Зависимости квазичастичного тока от напряжения для туннельного контакта двух сверхпроводников с различными щелями Δ_1, Δ_2 при нулевой и конечных температурах

Мы, таким образом, показали, что измерения квазичастичного туннельного тока между сверхпроводниками подтверждают существование энергетической щели в сверхпроводниках.

Владислав Викторович **Курин**

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ: ТЕОРИЯ БАРДИНА-КУПЕРА-ШРИФФЕРА
Учебное пособие

Компьютерная верстка – В.В. Курин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.
Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского.
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37.