

SUPRAJOHTAVUUS
763645S

Erkki Thuneberg

Fysiikan laitos
Oulun yliopisto
2015

Järjestelyjä

Kurssin verkkosivu on <https://www.oulu.fi/tf/sj/index.html>

Verkkosivulta löytyy luentomateriaali (tämä moniste), harjoitustehtävät ja myöhemmin myös harjoitustehtävien ratkaisut. Katso sieltä myös mahdolliset muutokset luento- ja harjoitusaikoihin.

Aikataulut 2015

Luennot: ke 14-16, FY1103 (9.9.-2.12.)

Harjoitukset: to 8-10, FY1103 (17.9-3.12.)

Tentti: sovitaan luennolla 18.11.

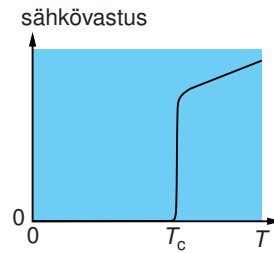
Harjoitusassistentti: Sami Laine

Kurssiin kuuluvat oleellisenä osana laskuharjoitukset, joiden tehtävät laitetaan kurssin verkkosivulle pian vastaavan luennon jälkeen. Määräaikaan mennessä näytetyistä tehdyistä harjoituksista saa yhden arvosanapykälän korotuksen loppuarvosanaan. (Ei pisterajoja, jokainen tehtävä vaikuttaa paitsi että loppuarvosana pyöristetään kokonaisluvuksi.) Korostettakoon että nämä lisäpisteet ovat vain pieni lisä siihen hyötyyn, joka laskuharjoitusten tekemisestä on kurssin asian ymmärtämiselle ja siten tenttimenestykselle.

Harjoitustehtäviä kannattaa yrittää laskea ensin itsenäisesti esim. kotona, sillä harjoitusaika on liian lyhyt kaiken alusta aloittamiseen.

1. Johdanto

Suprajohtavuudella tarkoitetaan ilmiötä, jossa sähköä johtavan materiaalin (esim. metallin) sähkövastus häviää tietyn lämpötilan alapuolella.



Olemme kiinnostuneita suprajohtavuudesta koska:

- Suprajohtavuuden teorit ovat hyvin mielenkiintoisia.
- Suprajohtavuudella on useita käytännön sovellutuksia.
- Suprajohtavuuteen liittyvät ilmiöt ovat hyvin aktiivisen tutkimuksen kohteena maailmanlaajuisesti (mm. kvanttilaskenta).
- Teemme Oulussa suprajohtavuuteen liittyvää teoreettista tutkimusta, ja voimme tarjota siihen liittyviä gradun aiheita.

Kurssissa käsiteltäviä asioita

- tilastollisen ja kondensoidun aineen fysiikan perusasioiden opettelua/kertausta
- Termodynamiikka magneetikentässä
- BCS teoria
- Ginzburg-Landau-teoria
 - Toisen lajin suprajohtavuus
- Josephson-ilmiö

Kirjoja

Kurssi ei seuraa mitään kirjaa, mutta samoja asioita löytyy mm. seuraavista kirjoista.

- M. Tinkham, Introduction to Superconductivity (1975, 1996). Hyvin paljon käytetty kirja, sisältää myös paljon uudempaa tutkimusta, sopii hyvin hakuteokseksi. Edullisesti ostettavissa.
- A.L. Fetter ja J.D. Walecka, Quantum theory of many-particle systems (1971). Suprajohtavuutta käsitellään luvuissa 10 ja 13. Ongelmana on, että pääosa mikroskooppista teoriaa on käsitelty Greenin funktioiden avulla, joita tässä kurssissa vältetään.

- J.B. Ketterson and S.N. Song, Superconductivity (1999). Kokeelliset fyysikot ovat kirjoittaneet varsin teoreettisen kirjan.
- A.A. Abrikosov, Fundamentals of the Theory of Metals (1988). Laaja kirja, puoli kirjaa käsittelee normaalitilaisia metalleja. BCS-teorian johdon yksityiskohdat käsitelty epätydyttävästi.
- P.G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (1961). Vanha mutta edelleen käyttökelpoinen.
- K. Fossheim and A. Sudbø, Superconductivity: Physics and Applications (2004).
- Monissa kiinteän aineen fysiikan kirjoissa on johdanto suprajohtavuuteen, mm. N. Ashcroft ja D. Mermin, Solid state physics (AM).

Kiitokset

Kiitän Janne Viljasta monista korjauksista tähän monisteeseen.

1.1 Suprajohteiden perusominaisuuksia

Suprajohtavuuden esiintyminen

- useissa metallisissa alkuaineissa: Al, Nb, Sn, (ei kuitenkaan magneettisissa metalleissa eikä jalometalleissa: Cu, Au, Ag)
- useissa metalliseoksissa, esim. Nb-Ti
- joissakin yhdisteissä: Nb₃Ge, MgB₂, Y-Ba-Cu-O jne.

Lämpötilaa jonka alapuolella suprajohtavuus esiintyy kutsutaan *kriittiseksi lämpötilaksi*, T_c . Seuraavassa joitakin kriittisiä lämpötiloja.

| materiaali | T_c (K) | $\mu_0 H_c(T=0)$ (mT) |
|---|-----------|-----------------------|
| Al | 1.196 | 9.9 |
| Hg | 4.15 | 41 |
| In | 3.40 | 29.3 |
| Pb | 7.19 | 80.3 |
| Nb | 9.25 | |
| Nb ₃ Ge | 23 | |
| MgB ₂ | 39 | |
| YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x} | 98 | |
| Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀ | 125 | |

Ääretön johtavuus

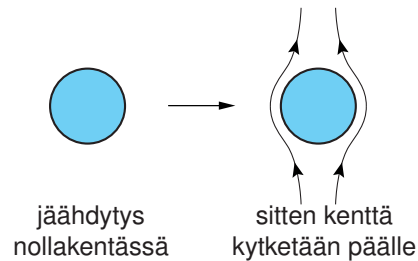
Normaalimetallissa sähkövirta j on verrannollinen sähkökenttään E :

$$j = \sigma E. \quad (1)$$

Jos $\sigma \rightarrow \infty$ niin $E \rightarrow 0$. Maxwellin yhtälöstä

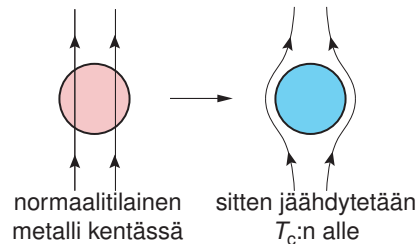
$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2)$$

seuraa sitten, että magneettikentän voimakkuus B on vakio. Erityisesti sovelletaan tätä tapaukseen jossa suprajohde on jäädytetty T_c :n alapuolelle kun $B = 0$. Kun sitten ulkoinen magneettikenttä kytetään päälle, se ei tunkeudu suprajohteeseen.



Meissner-ilmiö

Ääretöntä johtavuutta perustavampi suprajohteiden ominaisuus ilmenee kun normaalitilainen metalli on ensin magneettikentässä ja sitten se jäädytetään supratilaan. Havaitaan, että magneettikenttä poistuu näytteestä. Tätä kutsutaan *Meissner-ilmiöksi*.

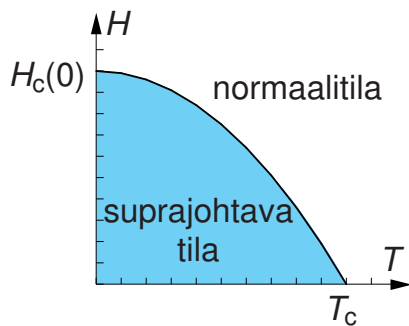


Nähdään siis, että suprajohteiden perusominaisuus on, että magneettikenttä häviää suprajohteen sisällä. (Eikä pelkästään ole vakio, kuten seuraaisi äärettömästä johtavuudesta.)

Kriittinen kenttä

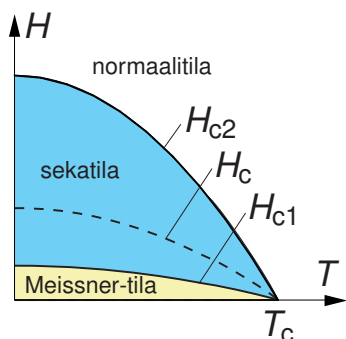
Meissner-ilmiö esiintyy vain jos kenttä ei ole liian suuri. Yksinkertaisuuden vuoksi tarkastellaan ohutta magneettikentän suuntaista sauvaa (jolloin magnetoiva kenttä H on vakio). Havaitaan, että normaali- ja supratilan välillä on transiio *kriittisessä kentässä* H_c , jonka lämpötilariippuvuus on suurin piirtein

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (3)$$



Näin käyttäytyviä suprajohteita kutsutaan *ensimmäisen lajin suprajohteiksi*.

Osalla suprajohteista esiintyy Meissner- ja normaalitilan välissä sekatiila. Tällaista materiaalia kutsutaan *toisen lajin suprajohteeksi*.

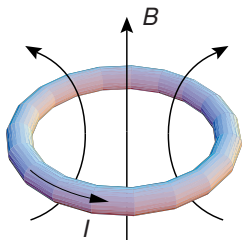


Pysyvät virrat ja vuon kvantisointi

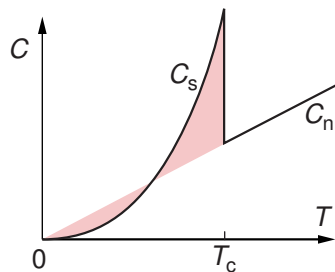
Asetetaan normaalitilainen rengas sitä vastaan kohtisuoraan magneettikenttään. Kun se jäähdytetään T_c :n alapuolelle, poistuu magneettikenttä suprajohteen sisältä, mutta renkaan läpi kulkee magneettivuo. Kun ulkoinen kenttä poistetaan, jää tämä magneettivuo muuttumattomaksi. Renkaaseen on siis indusoitunut pysyvä virta I , joka pitää yllä magneettikenttää B . Lisäksi renkaan läpi kulkeva magneettivuo $\Phi = \int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{B}$ on kvantittunut: se on monikerta vuokvantista

$$\Phi_0 = \frac{h}{2|e|} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}. \quad (4)$$

Tässä h on Planckin vakio ja e on elektronin varaus. [Koska $e < 0$, on määritelmään (4) valittu e :n itseisarvo.]



Ominaislämpö



Transitio normaali- ja supratilan välillä näkyy myös termodynaamisissa ominaisuuksissa. Ominaislämmöllä on epäjatkuvuus, mutta ei latenttia lämpöä (nollakentässä). Olotilan muutos on siten toista kertalukua. Normaalitilassa ominaislämpö on lineaarinen matalissa lämpötiloissa. Supratilassa ominaislämpö käyttäytyy eksponentiaalisesti kun $T \rightarrow 0$:

$$C_s \propto \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Tämä on ymmärrettävissä siten, että perustilan ja alimpien viritettyjen tilojen välillä on energiarako Δ_0 . Useimmilla suprajohteilla Δ_0 on jonkin verran alle $2k_B T_c$.

Isotooppi-ilmiö

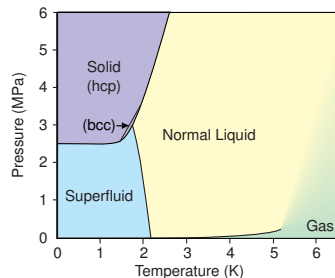
Samankuineen eri isotoopeilla on todettu ero T_c :ssä, joka käyttäytyy ionin massan M mukaan likimäärin

$$T_c \propto M^{-1/2}. \quad (6)$$

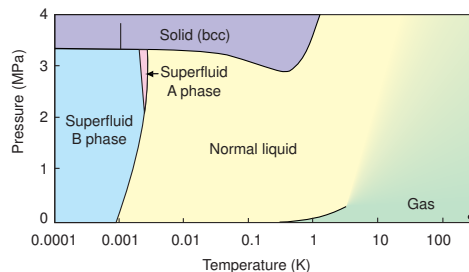
Tästä päätellään, että myös atomiytimien liikkeellä on merkitystä suprajohtavuudelle.

1.2 Suprajuoksevuus

Suprajohtavuuden kanssa analoginen ilmiö on *suprajuoksevuus*. Sillä tarkoitetaan, että neste voi virrata pysyvästi (ilman häviötä) esimerkiksi renkaan muotoisessa putkessa. Tunnetaan kaksi eri supranestettä: ^4He



ja ^3He



Suprajuokseva tila saavutetaan myös alkalimetallien muodostamissa kaasuisissa ^{87}Rb , ^7Li , ^{23}Na , ^1H ,...

1.3 Historiaa

- 1911 H. Kamerlingh Onnes havaitsee suprajohtavuuden elohopeassa
- 1933 Meissner-ilmiö
- 1935 Londonin teoria
- 1950 Ginzburg-Landau-teoria
- 1957 Bardeen-Cooper-Schrieffer-teoria
- 1957 toisen lajin suprajohteiden teoria
- 1962 Josephsonin ilmiö
- 1986 Bednorz ja Müller löytävät "korkean lämpötilan suprajohteet"

Suprajuoksevuus

- 1938 ^4He :n supratila löydetään
- 1972 ^3He :n supratilat löydetään
- 1995 Bose-Einstein-kondensaatio alkaliatomikaasussa

2. Tilastollisen fysiikan perustuloksia

Suprajohtavuuden ymmärtämiseksi on tunnettava kvanttimekaniikkaa sekä tilastollista fysiikkaa. Tässä lyhyt tiivistelmä tilastollisen fysiikan keskeisistä tuloksista.

Tutkitaan järjestelmää joka koostuu suuresta määrästä hiukkasia. Sitä kuvaa Hamiltonin operaattori \hat{H} . Sillä on ominaistiloja Ψ_i :

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i. \quad (7)$$

Korostettakoon, että tutkimamme systeemissä on suuruusluokkaa 10^{23} hiukkasta, joten funktiolla $\Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ on yhtä monta argumenttia.

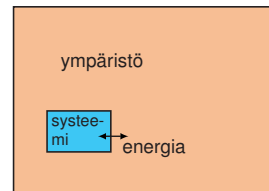
Tasapaino

Tärkeä perustulos on *Gibbsin jakauma*: todennäköisyys ρ_i millä kukin ominaistila Ψ_i esiintyy on

$$\rho_i = e^{\beta(F-E_i)}. \quad (8)$$

Tässä esiintyvä vakio β voidaan määritellä käänteiseksi lämpötilaksi: $\beta = 1/(k_B T)$. Tässä esiintyy Boltzmannin vakio $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, jonka avulla saadaan lämpötila T lausuttua Kelvineinä. Vakio F määräytyy ehdosta $\sum_i \rho_i = 1$.

Gibbsin jakauma voidaan johtaa seuraavilla oletuksilla: 1) tutkimamme systeemi vuorovaikuttaa jonkin paljon suuremman ympäristön kanssa. 2) koko systeemin (tutkittava systeemi + ympäristö) kaikki tilat jollain energiavälillä ovat yhtä todennäköisiä. Mielestäni selkein johto löytyy kirjasta R.P. Feynman, *Statistical mechanics*.



Mielivaltaisen operaattorin \hat{A} odotusarvolle $\langle \hat{A} \rangle$ saadaan

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i \rho_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | \hat{A} e^{\beta(F-\hat{H})} | \Psi_i \rangle \\ &= \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}), \end{aligned} \quad (9)$$

missä olemme määritelleet (todennäköisyys)tiheysoperaattorin

$$\hat{\rho} = e^{\beta(F-\hat{H})}. \quad (10)$$

Tämä on siis Gibbsin jakauma operaattorimuodossa esitettyinä. Normalisaatioehdosta $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$ saadaan

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr}e^{-\beta\hat{H}}) = -\frac{1}{\beta} \ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right). \quad (11)$$

Määritellään lisäksi entropia

$$S = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (12)$$

ja sisäinen energia $E = \langle \hat{H} \rangle$. Osoita harjoitustehtävänä, että

$$F = E - ST. \quad (13)$$

Oletetaan, että Hamiltonin operaattori riippuu parametrilla λ : $\hat{H}(\lambda)$. Differentioimalla normalisatioehtoa $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$ osoita harjoitustehtävänä, että

$$dF = -SdT + \left\langle \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right\rangle d\lambda. \quad (14)$$

Olettaen, että λ on systeemin tilavuus V ja määrittelemällä paine

$$p = -\left\langle \frac{d\hat{H}}{dV} \right\rangle \quad (15)$$

saadaan kaava (14) muotoon

$$dF = -SdT - pdV. \quad (16)$$

Huomataan, että kaavat (13) ja (16) ovat termodynamiikasta tuttuja ja että niistä voi johtaa mm. termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön

$$dE = TdS - pdV. \quad (17)$$

Siten edellä määritellyt suureet T , S jne. voidaan identifioida samoiksi suureiksi kuin termodynamiikassa on määritelty. Erityisesti identifioidaan $TdS = dQ$ on systeemiin absorboitunut lämpö, ja voidaan määrittellä ominaislämpö vakiotilavuudessa

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (18)$$

Osoitetaan seuraavaksi, että edellä määritellyillä lämpötilalla T on sellaisia ominaisuuksia joita siltä odotamme.

Tutkitaan systeemiä joka muodostuu kahdesta osasta: $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. Gibbsin jakauman mukaan tasapainotilassa

$$\hat{\rho} = e^{\beta(F-\hat{H})} = e^{\beta(F_1-\hat{H}_1)} e^{\beta(F_2-\hat{H}_2)}. \quad (19)$$

Tästä nähdään, että osasysteemien lämpötilat $T = 1/(k_B\beta)$ ovat samat. Tämä on tietysti luonnollinen ominaisuus joka lämpötilalta tulee vaatia.

Normaalisti energian ominaisarvot E_i eivät ole ylhäältä rajoitettu. Jotta Gibbsin jakauma (8) olisi mielekäs täytyy siksi olla $\beta > 0$ eli $T \geq 0$.

Suoraan Gibbsin jakaumasta (8) nähdään, että mitä suurempi lämpötila (pienempi β) sitä suuremmalla todennäköisyydellä ovat suuren energian tilat mukana. Sisäinen energia E on siis lämpötilan T monotonisesti

kasvava funktio (kun V on vakio). Kun $T = 0$, on vain perustila (jolla on pienin E_i) mukana jakaumassa.

Epätasapaino

Edellä oleva tarkastelu voidaan ulottaa myös epätasapainosysteemeihin seuraavalla tavalla. Oletetaan, että tutkittava systeemi koostuu kahdesta makroskooppisesta osasta. (Yleistys useampiin osiin on triviaali.) Oletetaan, että kumpikin osa on sisäisessä tasapainossa, mutta osat keskenään ovat epätasapainossa. Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että osaset voivat vaihtaa vain lämpöenergiaa keskenään (tilavuudet vakiot), jolloin ensimmäinen pääsääntö (17) kummallekin osalle ($i = 1, 2$) voidaan kirjoittaa

$$dE_i = T_i dS_i. \quad (20)$$

Määritellään koko systeemin entropia osien entropioiden summana

$$S = S_1 + S_2. \quad (21)$$

Tämän muutokselle saadaan

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1, \quad (22)$$

koska kokonaisenergia säilyy. Oletetaan, että $T_1 > T_2$. Koska T on energian monotonisesti kasvava funktio, täytyy tasapainon stabiilisuuteen nojaten aikaderivaatan $dE_1/dt < 0$. Tässä (ja myös vastakkaisessa tapauksessa $T_1 < T_2$) saadaan, että $dS/dt > 0$. Siis *siirryttäessä epätasapainotilasta tasapainotilaan entropia aina kasvaa*.

Palataan takaisin tutkimaan systeemiä ja siihen kytkeytynyttä ympäristöä. Ympäristö voidaan tulkita ideaaliseksi lämpökylvyksi (heat bath), jonka energialle $dE_b = TdS_b$. Tässä T on vakio koska ympäristö on paljon suurempi kuin tutkittava systeemi. Kokonaissysteemin ollessa suljettu pätee $dE_{\text{tot}} = dE + dE_b = 0$, ja

$$\frac{dS_{\text{tot}}}{dt} = \frac{dS}{dt} + \frac{dS_b}{dt} \geq 0. \quad (23)$$

Näistä saadaan $dE - TdS \leq 0$. Määrittelemällä epätasapainotilan F lausekkeella $F = E - TS$ saadaan tämä muotoon

$$\frac{dF}{dt} \leq 0 \quad (T \text{ ja } V \text{ vakioita}). \quad (24)$$

Siis tasapainossa vapaa energia F on minimissään.

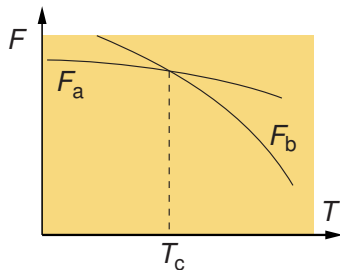
Varmuuden vuoksi täsmennetään edellinen tulos. Epätasapainotilassa $F(T, V, \lambda_1, \lambda_2, \dots)$ on yleisesti riippuvainen suuresta määrästä sisäisiä muuttujia λ_i . Tasapainossa sen sijaan

$$F(T, V) = \min_{\lambda_1, \lambda_2, \dots} F(T, V, \lambda_1, \lambda_2, \dots). \quad (25)$$

Ehto $F = E - TS = \text{minimi}$ yleistää nollalämpötilaehdon $E = \text{minimi}$ mielivaltaiseen lämpötilaan.

Esim. Faasitasapaino

Usein fysikaalinen systeemi voi esiintyä kahdessa eri olotilassa, esim. neste ja kaasu. Oletetaan, että näille faaseille lasketut vapaat energiat $F_a(T, V)$ ja $F_b(T, V)$ ovat kuvan mukaiset.



Edellä saadun tuloksen mukaan toteutuva faasi on se jolla on pienempi vapaa energia. Tästä voidaan päätellä, että faasien välillä tapahtuu faasimuunnos lämpötilassa jossa

$$F_a = F_b. \quad (26)$$

Muuttuva hiukkaslukumäärä

Usein on matemaattisesti paljon helpompi tutkia tapausta, jossa hiukkaslukumäärä ei ole kiinnitetty. Tämä saadaan aikaan ajattelemalla tutkittavan systeemin lisäksi "hiukkaskylpy", ideaalinen hiukkasvarasto, joka pystyy antamaan ja ottamaan vastaan hiukkasia energialla μ , jota kutsutaan kemialliseksi potentiaaliksi. Gibbsin jakaumassa (10) voimme yleistää

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \mu \hat{N}_b = \hat{H} - \mu \hat{N} + \text{vakio} \quad (27)$$

(sillä $N_{\text{tot}} = N + N_b = \text{vakio}$). (Tässä \hat{N} on systeemin hiukkaslukumääräoperaattori: $\hat{N}\Psi_i = N_i\Psi_i$, missä N_i on tilassa Ψ_i olevien hiukkasten lukumäärä.) Sijoitusta (27) tehtäessä vakio F (Helmholtzin vapaa energia) korvataan toisen nimisellä Ω (suuri potentiaali). Saadaan

$$\hat{\rho} = e^{\beta(\Omega - \hat{H} + \mu \hat{N})}. \quad (28)$$

Samoin kuin F :n tapauksessa voidaan Ω :lle johtaa määritelmä (myös epätasapainotiloille, $N = \langle \hat{N} \rangle$)

$$\Omega = E - \mu N - ST, \quad (29)$$

tasapainotilan lauseke

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \right], \quad (30)$$

differentiaali tasapainotiloille

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (31)$$

sekä aikakehitys

$$\frac{d\Omega}{dt} \leq 0 \quad (T, V \text{ ja } \mu \text{ vakioita}). \quad (32)$$

Lisäksi päättelemme kaavasta (31)

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (33)$$

Ideaalinen fermikaasu

Edellä on formaalisti käsitelty monihiukkasaaltofunktioita Ψ_i . Näiden laskeminen on mahdollista vain tietyissä erikoistapauksissa. Yksi laskettava tapaus on ideaalikaasu, jossa oletetaan, että hiukkasten välillä ei ole vuorovaikutuksia.

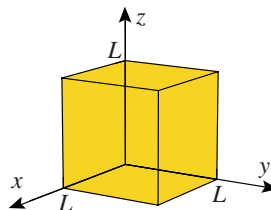
Luonnollinen valinta yhden vapaan hiukkasen aaltofunktioiksi ovat tasoaallot

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (34)$$

missä parametrinä on aaltovektori \mathbf{k} . Näiden tilojen energia on $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Tilojen laskemiseksi on käteväntä vaatia, että aaltofunktiot ovat periodisia kuutiassa $V = L^3$, jolloin sallitut aaltovektorin \mathbf{k} arvot ovat (n_x, n_y, n_z) kokonaislukuja)

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \quad (35)$$

Oletetaan, että tilavuus V on hyvin iso. Tällöin voidaan ottaa raja $V \rightarrow \infty$ suureissa, jotka eivät olennaisesti riipu V :stä.



Fermioneilla aaltofunktio riippuu paikan \mathbf{r} lisäksi spinindeksistä σ , joka kuvaa spinkulmaliikemäärän komponenttia jonkin valitun z -akselin suhteen. Spin- $\frac{1}{2}$ fermioneilla tämä muuttuja voi saada kaksi eri arvoa. Näitä voi merkitä $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, tai vaihtoehtoisesti \uparrow ja \downarrow . Vapaiden hiukkasten aaltofunktioiksi voidaan siis valita "spin-ylös-tasojä" ja "spin-alas-tasojä"

$$\phi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} & \text{kun } \sigma = \frac{1}{2} \\ 0 & \text{kun } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases}. \quad (36)$$

ja "spin-alas-tasojä"

$$\phi_{\mathbf{k}\downarrow}(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{cases} 0 & \text{kun } \sigma = \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} & \text{kun } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases}. \quad (37)$$

Huomaa että jatkossa kutsumme (seuratun kirjaa AM) yhden hiukkasen tiloja $\phi_{\mathbf{k}\uparrow}$ ja $\phi_{\mathbf{k}\downarrow}$ "tasoin" jotta ne selkeästi erottuisivat monen hiukkasen "tiloista" Ψ_i .

Monihiukkastiloja Ψ_i voidaan esittää useammalla tavalla, kuten jäljempänä tullaan näkemään. Yksi kätevä tapa ajatella näitä tiloja on ensin asettaa kaikki tasot (36)-(37) johonkin mielivaltaiseen järjestykseen, esimerkiksi

$$\phi_{\mathbf{0}\uparrow}, \phi_{\mathbf{0}\downarrow}, \phi_{\mathbf{k}_1\uparrow}, \phi_{\mathbf{k}_1\downarrow}, \phi_{\mathbf{k}_2\uparrow}, \phi_{\mathbf{k}_2\downarrow}, \dots \quad (38)$$

Sitten monihiukkasavaruuden kantatilat voidaan ilmaista kertomalla kuinka monta monta hiukkasta on kussakin tasossa,

$$|\Psi_i\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_\infty\rangle. \quad (39)$$

Tässä siis n_α kertoo hiukkasten määrän α :nnessa tasossa (38). [Käytännössä tilan (39) kirjoittaminen on hankalaa sillä tasojen on ääretön määrä ja siten suuri enemmistö luvuista n_α on nollija.] Monihiukkastilan (39) energia on $E = \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha$. Fermionit noudattavat Paulin kieltoääntöä ja siksi kaikki miehitysluvut n_α ovat vain joko 0 tai 1.

Termisen tasapainotilan laskemiseksi on helpointa käyttää muuttuvan hiukkaslukumäärän kaavoja. Lähtien kaavasta (30) saamme

$$\begin{aligned} e^{-\beta\Omega} &= \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \langle n_1, n_2, \dots | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | n_1, n_2, \dots \rangle \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(\epsilon_1-\mu)n_1} e^{-\beta(\epsilon_2-\mu)n_2} \dots \\ &= \sum_{n_1} e^{-\beta(\epsilon_1-\mu)n_1} \sum_{n_2} e^{-\beta(\epsilon_2-\mu)n_2} \dots \\ &= \prod_\alpha \sum_{n_\alpha} e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)n_\alpha} \\ &= \prod_\alpha \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)} \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Siis

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{1}{\beta} \ln \prod_\alpha \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)} \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_\alpha \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)} \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Tästä voidaan nyt laskea kaikki termodynaamiset suureet. Erityisesti hiukkaslukumäärälle saamme kaavasta (31)

$$\begin{aligned} N &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\beta} \sum_\alpha \frac{e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)} \beta}{1 + e^{-\beta(\epsilon_\alpha-\mu)}} \\ &= \sum_\alpha \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha-\mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (42)$$

Tästä voimme päätellä, että kunkin tason keskimääräinen miehitystodennäköisyys riippuu sen energiasta ϵ ja on

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (43)$$

Tämä on tuttu Fermi-Dirac-jakauma.

Vastaavalla tavalla voidaan johtaa ideaaliselle bosonikaasulle (mahdolliset miehitysluvut $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$) Bose-Einstein-jakauma

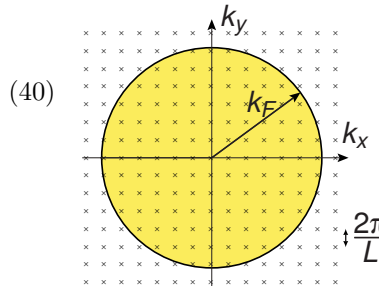
$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}. \quad (44)$$

Edellä esitetyn johdon tarkoituksena on osoittaa, että ideaaliset Bose- ja Fermi-jakaumat ovat johdettavissa erityistapauksina paljon yleisemmästä Gibbsin jakaumasta, jota voidaan käyttää myös mielivaltaisesti vuorovaikuttaviin hiukkassysteemeihin.

Kerrataan Fermi-jakauman keskeiset ominaisuudet. Kun lämpötila $T \rightarrow 0$ on miehitysluku askelfunktio

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{kun } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{kun } \epsilon > \mu, \end{cases} \quad (45)$$

missä kaikki tasot on täytetty kemialliseen potentiaaliin μ saakka. Korkeimman täytetyn tason kineettistä energiaa kutsutaan *Fermi-energiaksi* ϵ_F ja lämpötilayksiköissä lausuttuna *Fermi-lämpötilaksi* T_F : $\mu(T=0) = \epsilon_F = k_B T_F$. Määritellään myös *Fermi-aaltovektori* k_F ja *Fermi-lukemäärä* $p_F = \hbar k_F$ vastaten Fermi-energiaa, $\hbar^2 k_F^2 / 2m = \epsilon_F$. Liikemäärävaruudessa katsottuna kaikki energiatasot, jotka ovat Fermi-pinnan ($k = k_F$) sisäpuolella ($k < k_F$), ovat täynnä ja ulkopuolella olevat tasot ovat tyhjiä.



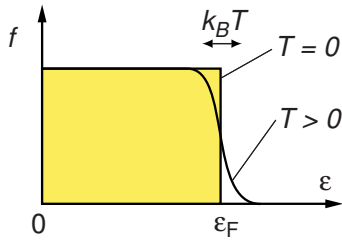
Kaavasta (42) saadaan nollalämpötilassa

$$N = 2 \sum_{k < k_F} 1 = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{(2\pi/L)^3},$$

missä tekijä 2 tulee spinistä. Tästä saadaan Fermi-aaltovektorin ja hiukkasitiheyden välille relaatio

$$\frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (46)$$

Kun $T > 0$ miehitysfunktio $f(\epsilon)$ pyöristyy niin, että muutos $f \approx 1$:stä ja $f \approx 0$:aan tapahtuu energiavälillä $\approx k_B T$.



3. Suprajohteen termodynamiikkaa

Tutkittaessa magneettisen materiaalin termodynamiikkaa on uutena muuttujana otettava huomioon magneettikenttä. Kaava (14) voidaan nyt kirjoittaa (oletetaan tilavuus V vakioksi)

$$dF = -SdT + V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (47)$$

Normaaliin tapaan tästä seuraa

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B, \quad \mathbf{H} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}}\right)_T, \quad (48)$$

missä vektorirelaatio on ymmärrettävä $H_x = \partial F / \partial B_x$ jne.

Tässä kaavan (47) tarkempi perustelu. Maxwellin yhtälöt materian paikalla ollessa ovat (liite A)

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \quad (49)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (50)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (51)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}_f. \quad (52)$$

Yhdessä materiaalirelaatioiden, esim.

$$\mathbf{D}(\mathbf{E}) \text{ ja } \mathbf{H}(\mathbf{B}), \quad (53)$$

kanssa nämä muodostavat täydellisen yhtälöjoukon. Näistä voi johtaa energian säilymlain

$$\begin{aligned} \int dV (\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j}_f dt) \\ = -dt \oint d\mathbf{a} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}). \end{aligned} \quad (54)$$

Tässä vasen puoli on energian differentiaali systeemissä ja oikea puoli on sen pinnan läpi sisään virrannut sähkömagneettinen energia. Kun $\mathbf{D} = 0$ ja $\mathbf{j}_f = 0$ saadaan homogeenisen systeemin magneettisen energian muutokselle kaava (47). ■

Jotta voisimme tutkia näytettä jossain annetussa ulkoisessa kentässä \mathbf{H} , on meidän lisättävä F :ään energiatermi ("kylpy") joka synnyttää tämän kentän. Tarvittava lisätermi voidaan perustella Legendren muunnoksella muuttujasta \mathbf{B} muuttujaan \mathbf{H} . Näin saadaan minimoitavaksi suureeksi

$$G = F - V\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}. \quad (55)$$

ja sen differentiaaliksi tasapainotiloissa

$$dG = -SdT - V\mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}. \quad (56)$$

Fysikaalisemmin voi kaavan (55) lisätermin ymmärtää virtalähteen energiana. Virtalähde ajaa vakiovirtaa kelaan joka synnyttää magnetoivan kentän \mathbf{H} . (Sekä kela että

virtalähde voidaan idealisoida häviöttömiksi.) Kun \mathbf{B} näytteessä muuttuu, indusoi se kelaan jännitteen ja muuttaa virtalähteen energiaa juuri lisätermin muutoksen verran. (yksityiskohtaisemmin harjoitustehtävänä)

Sovelletaan tätä pitkään sylinterimäiseen suprajohtekappaleeseen suuntaisessa kentässä. Kun H kasvaa nolasta antaa kaava (56)

$$G(T, H) - G(T, 0) = -V \int_0^H dH' B(H'). \quad (57)$$

Suprajohteiden normaalitilassa magnetoituminen on hyvin pientä. Siksi hyvänä approksimaationa $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ (katso liite A). Tästä saadaan

$$G_n(T, H) - G_n(T, 0) = -\frac{1}{2} V \mu_0 H^2. \quad (58)$$

Supratilassa taas $\mathbf{B} = 0$, josta saadaan

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0). \quad (59)$$

Koska nämä kaksi tilaa ovat tasapainossa kriittisessä kentässä H_c , täytyy niiden potentiaalit olla samat (26):

$$G_n(T, H_c) = G_s(T, H_c). \quad (60)$$

Edeltä päättelemme siis

$$G_s(T, 0) = G_n(T, 0) - \frac{1}{2} V \mu_0 H_c^2. \quad (61)$$

Siis supratilan energia nollakentässä on kondensatioenergian $\frac{1}{2} V \mu_0 H_c^2$ verran pienempi kuin normaalitilan.

Järjestelmällä uudelleen saamme kaavoista (58), (59) ja (61)

$$G_s(T, H) - G_n(T, H) = \frac{1}{2} V \mu_0 (H^2 - H_c^2). \quad (62)$$

Kaavasta (56) nähdään, että vastaava entropian erotus saadaan derivoimalla:

$$S_s(T, H) - S_n(T, H) = V \mu_0 H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT}. \quad (63)$$

Koska $H_c(T)$ pienenee lämpötilan kasvaessa (kaava 3) nähdään, että supratilan entropia on pienempi kuin normaalitilan. Huomaa, että entropiaero (63) on riippumaton kentästä H . Kaavasta (63) voi myös päätellä, että normaali- ja supratilan välisen transition latentti lämpö $T(S_s - S_n)$ häviää kun $T = 0$ tai $T = T_c$, mutta ei välilämpötiloissa.

Ominaislämpö vakiokentässä saadaan kaavalla

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (64)$$

Tästä saadaan ominaislämmön epäjatkuvuudeksi

$$\begin{aligned} C_s(T, H) - C_n(T, H) \\ = TV \mu_0 \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]. \end{aligned} \quad (65)$$

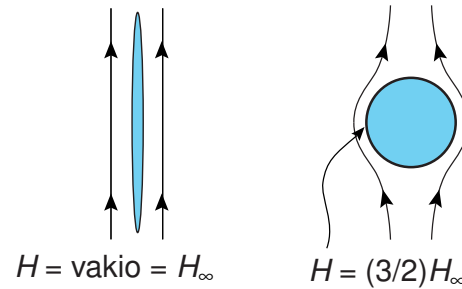
Erityistapauksessa $T = T_c$ tämä saa muodon

$$C_s(T, H) - C_n(T, H) = \mu_0 V T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2. \quad (66)$$

Yhteenvedon todetaan, että termodynamiikka asettaa tiettyjä rajoituksia eri mitattavien suureiden välille.

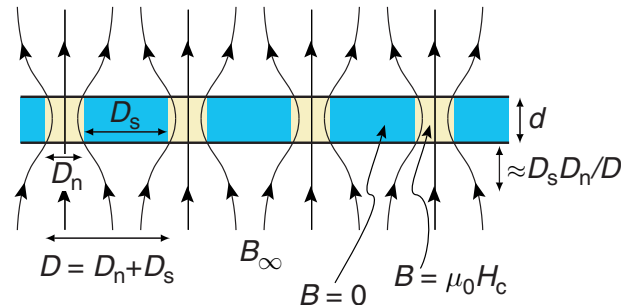
3.1 Välitila

Yllä oleva on voimassa ohuelle kentän suuntaiselle näytteelle, jossa magnetoiva kenttä $\mathbf{H} \approx$ vakio. [Osoita tämä lähtien kaavasta $\nabla \times \mathbf{H} = 0$ (52).] Muissa tapauksissa $\mathbf{H}(\mathbf{r}) \neq$ vakio. Esimerkiksi pallolle saadaan, että pallon pinnalla polaarikulmalla $\theta = \pi/2$, $H = \frac{3}{2} H(r = \infty)$.



Jos $H(r = \infty) > \frac{2}{3} H_c$, ylittyy suprajohteen kriittinen kenttä pallon ekvaattorilla. Toisaalta koko pallo ei voi mennä normaalitilaan ennen kuin $H(r = \infty) = H_c$. Näiden kenttien välillä saadaan ns. (ensimmäisen lajin suprajohteen) välitila (intermediate state of type I superconductor).

Tutkitaan välitilaa suprajohtetasossa, joka on kohtisuorassa magneettikentässä. Arvioidaan suuruusluokkia olettaen, että välitila muodostuu vuorottelevista supra- ja normaalitilaisista kerroksista (paksuudet D_s ja D_n).



Maxwellin relaatiosta (51) seuraa, että tason läpi kulkeva keskimääräinen vuo on sama B_∞ kuin kaukana tasosta. Tämä kaikki kulkee vain normaalitilaisen osan läpi. Jotta normaali- ja supratilat olisivat tasapainossa, täytyy normaalitilassa olla $B = \mu_0 H_c$. Tästä saadaan relaatio

$$B_\infty (D_s + D_n) = \mu_0 H_c D_n. \quad (67)$$

On ilmeistä, että supra- ja normaalitilan rajapintaan

liittyy jokin energia, joka on verrannollinen sen pinta-alaan A . Kirjoitamme tämän energian muotoon

$$F_{\text{surface}} = \sigma A, \quad \sigma = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \delta, \quad (68)$$

missä δ on jokin mikroskooppinen pituuden laatuinen suure. Pintaenergialle tason pinta-alayksikköä kohti saadaan

$$f_{\text{surface}} = \frac{2d\sigma}{D} = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \frac{2d\delta}{D}, \quad (69)$$

missä $D = D_n + D_s$. Tämän minimointi johtaisi siihen, että rajapintaa olisi mahdollisimman vähän, eli $D \rightarrow \infty$. Tätä suuntausta vastustaa kuitenkin se, että tällöin magneettikenttä tason ulkopuolella tulisi hyvin epähomogeeniseksi. Tyhjiössä $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0$ ja kentän energiatiheys siis $\frac{1}{2\mu_0} B^2$. Kentän epähomogeenisuudesta aiheutuvalle lisäenergialle arvioimme suuruusluokan

$$f_{\text{inhomog}} = \left(\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \frac{D_n}{D} - \frac{1}{2\mu_0} B_\infty^2 \right) \frac{2D_s D_n}{D}. \quad (70)$$

Tässä sulkulauseke antaa kentän energian lähellä tasoa (painotettuna pinta-alatekijällä D_n/D), josta on vähennetty homogeenisen kentän energiatiheys. Tekijä $2D_s D_n/D \approx 2 \min(D_s, D_n)$ on arvio sille paksuudelle, jolla epähomogeenisuus on olennainen. Kokonaisenergiatiheydelle saadaan

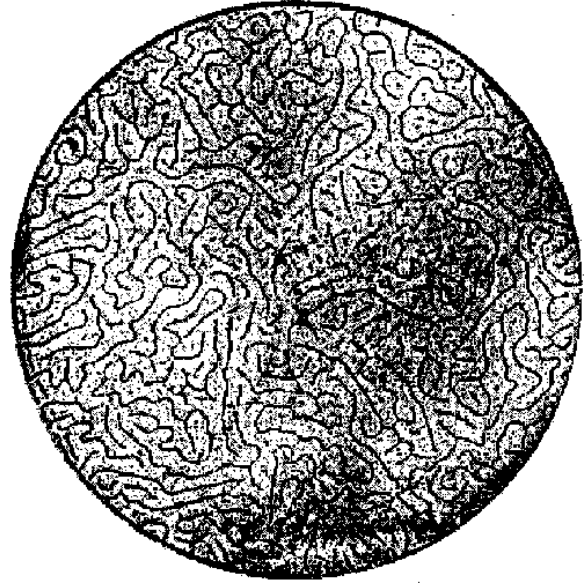
$$f = \mu_0 H_c^2 \left[\frac{d\delta}{D} + D \left(\frac{B_\infty}{\mu_0 H_c} \right)^2 \left(1 - \frac{B_\infty}{\mu_0 H_c} \right)^2 \right]. \quad (71)$$

Minimoimalla D :n suhteen saadaan

$$D = \frac{\sqrt{d\delta}}{\left(\frac{B_\infty}{\mu_0 H_c} \right) \left(1 - \frac{B_\infty}{\mu_0 H_c} \right)}. \quad (72)$$

Oleellisinta tässä tuloksessa on osoittaja, mikä antaa mikroskooppisen ja makroskooppisen pituuden, δ ja d , geometrisen keskiarvon.

Kokeissa on havaittu vuorottelevien supra- ja normaalitilaisten kerrosten muodostavan varsin monimutkaisia rakenteita.



Intermediate state of indium. The superconducting regions are made visible with niobium powder (black) as the superconducting powder particles tend to concentrate in regions of low magnetic field. The applied field is close to the critical field ($H/H_c = 0.931$). F. Haenssler and L. Rinderer, *Helv. Phys. Acta* **40**, 659 (1967).

Yllä kuvattu välitila esiintyy ensimmäisen lajin suprajohteissa. Toisen lajin suprajohteet käyttäytyvät magneettikentässä olennaisesti eri tavalla, kuten myöhemmin tullaan näkemään.

4. Mikroskooppinen teoria

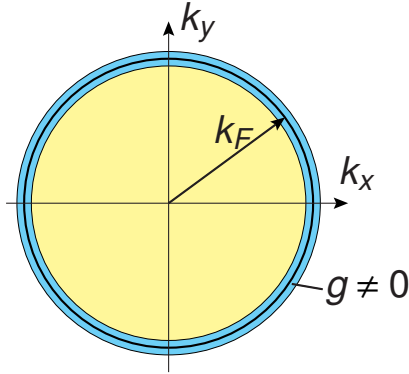
4.1 Normaalitilainen metalli

Metallien ominaisuuksiin tutustutaan tarkemmin kondensoidun aineen kurssilla. Tässä tarkastellaan erittäin yksinkertaistettua mallia metallista, joka kuitenkin antaa riittävän pohjan suprajohtavuuden perusominaisuuksien ymmärtämiseksi.

Oletetaan että metallissa on *johtavuuselektroneja*, jotka pääsevät liikkumaan metallissa ideaalikaasun tapaan. Oletetaan, että loput ns. *valenssielektronit* ovat sidottuina atomiytimiin ja siten ne eivät vaikuta metallin sähköjohtavuuteen. Johtavuuselektronin kineettinen energia $\epsilon_{\mathbf{k}}$ riippuu aaltovektorista \mathbf{k} . Kaikkein yksinkertaisimmillaan tämä riippuvuus on tyyppiä

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (73)$$

Tässä m on efektiivinen massa, joka voi poiketa vapaan elektronin massasta. Voimme arvioida, että Fermi-energia ϵ_F on suuruusluokkaa muutama eV vastaten $T_F \approx 10^5$ K. Toisaalta suprajohtavuudessa tyyppisesti esiintyy lämpötiloja $T \sim T_c \sim 10$ K. Teoriassa esiintyy siis kaksi suuresti toisistaan poikkeavaa energiaskaalaa, $T_c/T_F \sim 10^{-4}$. Tulemme usein käyttämään hyväksi relaatiota $T \ll T_F$.



Tämä kuva havainnollistaa Fermi-pinnan lähialuetta. (Leikkaus $k_z = 0$ liikemäärävaruudesta on näytetty.)

Esim. Usein on integroitava \mathbf{k} -avaruuden yli jotain funktiota $g(\mathbf{k})$. Osoita harjoitustehtävänä, että

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) = \int \frac{d^2\Omega}{4\pi} \int d\epsilon N(\epsilon) g(\mathbf{k}). \quad (74)$$

Tässä esiintyy integrointi yli avaruuskulman

$$\int d^2\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta, \quad (75)$$

missä θ ja ϕ ovat \mathbf{k} :n polaari- ja atsimuuttikulmat. Toinen integrointi on yli energian, $\int d\epsilon$. Lisäksi esiintyy energiatasojen tiheys $N(\epsilon)$ energiaa (ja tilavuutta) kohti.

Jos $g(\mathbf{k})$ on nolasta poikkeava vain lähellä Fermi-pintaa (kuva), voidaan edelleen approksimoida

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) = N(0) \int \frac{d^2\Omega}{4\pi} \int d\epsilon g(\mathbf{k}), \quad (76)$$

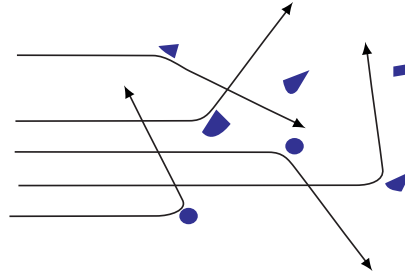
missä

$$N(0) = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2} \quad (77)$$

on energiatasojen tiheys Fermi-pinnalla. [Merkintä $N(0)$ tulee siitä, että usein on kätevää laskea energia kemiallisesta potentiaalista lähtien. Kondensoidun aineen fysiikassa energian nolakohta on useimmiten vapaasti valittavissa ja usein kemiallinen potentiaali on käytännöllisempi valinta kuin johtavuuskaistan alin energia.]

Vapaaelektronimallissa voidaan ominaislämpö laskea varsin helposti. Tulokseksi saadaan, että C on suoraan verrannollinen lämpötilaan kun $T \ll T_F$. Tämä selittää edellä mainitun normaalimetallin ominaislämmön. Tämä tulee laskettua myöhemmin tässä kurssissa.

Miten voidaan ymmärtää normaalimetallin sähkövastus? Metallien sähkövastus syntyy kun johtavuuselektronit törmäävät metallissa esiintyviin hilavärähtelyihin ja epäpuhtauksiin. Jos koko ideaalikaasulla on alun perin nettoliikemäärä, menettää se sen vähitellen kun yksittäiset hiukkaset törmäilevät ja siroavat satunnaisesti suuntiin.



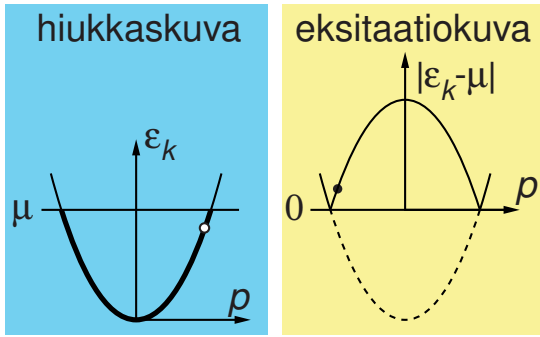
Eksitaatiokuva

Edellä jo todettiin, että Fermi-kaasun perustila (= matalimman energian tila) on sellainen jossa kaikki energiatasot Fermi-pinnan sisäpuolella ovat täynnä ja ulkopuolella tyhjiä. Kaikkein yksinkertaisimmat viritetyt tilat ovat kahdenlaisia.

- yksi ylimääräinen elektroni on tasolla \mathbf{k} , jolle $\epsilon_{\mathbf{k}} > \mu$. Tähän liittyy viritysenergia $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ ja liikemäärä $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.
- yksi elektroni puuttuu tasolta \mathbf{k} , jolle $\epsilon_{\mathbf{k}} < \mu$. Tätä kutsutaan *aukoksi*. Tähän liittyy viritysenergia $\mu - \epsilon_{\mathbf{k}} > 0$ ja liikemäärä $\mathbf{p} = -\hbar\mathbf{k}$.

Viritysenergiat siis ovat molemmissa tapauksissa positiivisia. Oheinen kuva havainnollistaa samaa aukkoeksitaatiota nähtynä sekä puuttuvana hiukkasena

että eksitaationa. (Kuvassa liikemääräavaruus yksinkertaistettu yksiulotteiseksi.)



Jos hiukkaslukumäärä on kiinnitetty, täytyy hiukkas- ja aukkoeksitaatioiden esiintyä aina yhdessä. Tarkemmin sanottuna hiukkaseksitaatioiden määrän täytyy olla yhtä suuri kuin aukkoeksitaatioiden.

Huomaa että hiukkaseksitaatiolla myös spin on vastakkainen verrattuna puuttuvan elektronin spiniin. Jos elektroni tilassa \mathbf{k} ($\epsilon_k < \mu$) ja spin ylös (\uparrow) puuttuu, vastaa se aukkoeksitaatiota, jonka liikemäärä $\mathbf{p} = -\hbar\mathbf{k}$ ja spin alas (\downarrow).

4.2 Ideoita supratilasta

Materiaa voidaan tarkastella kahdella hyvin poikkeavalla mittakaavalla:

- atomaarinen mittakaava. Kvanttimekaniikka on olennainen. Kitkaa ei ole.
- makroskooppinen mittakaava. Materiaa kuvataan klassisen mekaniikan laeilla (esim. elastisuusteoria). Kitka on oleellinen.

Atomitason ilmiöt eivät juuri näy makroskooppisella tasolla. Tämä johtuu siitä, että makroskooppiset kappaleet muodostuvat valtavan suuresta määrästä hiukkasia ($\sim 10^{23}$). Eri hiukkaset ovat yleensä eri kvanttitiloissa, ja niistä nähdään vain keskiarvo. Kitka joudutaan ottamaan mukaan siksi, että ei voida tarkastella erikseen kaikkien yksittäisten hiukkasten poukkoilua.

Idea: Suprajohtavuus on poikkeus edellisestä: se on kvanttimekaaninen ilmiö joka säilyy myös makroskooppisessa mittakaavassa.

Miten tämä olisi mahdollista? Yksinkertaisena esimerkkinä tutkitaan ideaalista Bose-kaasua. Nolla-lämpötilassa sen jakautumafunktio (44) redusoituu muotoon

$$f(\epsilon) = \begin{cases} N & \text{alin energiataso } (\epsilon_i = \epsilon_0) \\ 0 & \text{muut tasot } (\epsilon_i > \epsilon_0). \end{cases} \quad (78)$$

Myös äärellisissä lämpötiloissa ns. Bose-kondensaatiolämpötilan alapuolella, alimman taso

suhteellinen miehitys $N_0/N > 0$, kun taas kaikille muille tasolle $f_i/N \rightarrow 0$ kun $N, V \rightarrow \infty$. Sanotaan, että perustilan aaltofunktiosta tulee *makroskooppinen aaltofunktio* koska makroskooppinen määrä hiukkasia on samassa energiatasossa.

Yksinkertaistaen voidaan sanoa, että *alkaliatomien kaasujen sekä ^4He -nesteen supratilat perustuvat Bose-kondensaatioon*. Ideaalinen Bose-kaasu on kuitenkin liian yksinkertainen malli, koska tarkemmassa tutkimuksessa osoittautuu, että hiukkasten välisillä vuorovaikutuksilla on olennainen rooli supratilassa. Emme tässä kurssissa kuitenkaan paneudu tähän kiinnostavaan ongelmaan enempää.

Elektronit ovat fermioneja. Niitä voi pakata yhteen energiatasoon vain yhden. Edellä oleva ei siis sellaisenaan voi selittää metallien suprajohtavuutta.

Tarkastellaan spin- $\frac{1}{2}$ -fermionien aaltofunktioita. Tason aaltofunktio $\phi(\mathbf{r}\sigma)$ [esim. (36) tai (37)] riippuu fermioneilla paikkakoordinaatista \mathbf{r} ja spinindeksistä $\sigma = \pm\frac{1}{2}$. Yleisessä muodossa Paulin kieltosääntö sanoo, että aaltofunktion tulee olla antisymmetrinen kahden elektronin koordinaattien vaihdossa. Kahden hiukkasen tilalle $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$ siis vaaditaan

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1). \quad (79)$$

Lähtemällä mielivaltaisesta funktiosta $\psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$ voidaan aina konstruoida tämän ehdon toteuttava funktio antisymmetrisoimalla:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1). \quad (80)$$

Kahden tason ϕ_1 ja ϕ_2 muodostamalle paritilalle saadaan siis aaltofunktio

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_1) = \phi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1)\phi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2)\phi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1), \quad (81)$$

ns. Slaterin determinanti. Tästä nähdään heti, että se häviää, $\Psi \equiv 0$, jos tasot ovat samat: $\phi_1 = \phi_2$. Siis kahta fermionia ei voi laittaa samaan tasoon.

Monen hiukkasen tapauksessa vaaditaan antisymmetrisyys mielivaltaisten parittaisten vaihtojen suhteen

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \mathbf{r}_{i+1}\sigma_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_k\sigma_k, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_k\sigma_k, \mathbf{r}_{i+1}\sigma_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots). \quad (82)$$

Idea: Fermionit muodostavat *pareja*.

$$\psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_3\sigma_3, \dots) = \phi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \times \phi(\mathbf{r}_3\sigma_3, \mathbf{r}_4\sigma_4)\phi(\mathbf{r}_5\sigma_5, \mathbf{r}_6\sigma_6) \dots, \quad (83)$$

Kaikki *paritilat ovat samoja!* Tämä funktio *ei* häviä antisymmetrisoitaessa, jos vain pariaaltofunktio on antisymmetrinen,

$$\phi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = -\phi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1). \quad (84)$$

Siis pareja vaihdettaessa tulee tekijä $(-1)^2 = 1$, niin kuin bosoneillakin.

Suprajohtavuus voisi siis syntyä yhden paritilan makroskooppisesta miehityksestä. Ennen kuin tähän voidaan vastata myöntävästi on ainakin vastattava kysymyksiin.

- Onko olemassa pareja sitova voima?
- Onko se tarpeeksi voimakas?
- Onko saadun tilan energia alempi kuin normaalitilan?

4.3 Cooperin ongelma

Tutkitaan kahta fermionia, jotka vuorovaikuttavat keskenään mutta eivät muiden fermionien kanssa lämpötilassa $T = 0$. Unohdetaan spin toistaiseksi, jolloin Schrödingerin yhtälö on

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (85)$$

On oletettavaa, että alimmassa energiatilassaan parin massakeskipiste on levossa. Siksi parin aaltofunktio voidaan kirjoittaa riippuvaksi vain erotuksesta $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$,

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \chi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (86)$$

Sijoitetaan tämä kaavaan (85). Kerrotaan $e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$:llä, integroidaan yli \mathbf{r}_1 :n ja \mathbf{r}_2 :n niin saadaan

$$(2\epsilon_{\mathbf{k}'} - E) \chi(\mathbf{k}') = - \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}', -\mathbf{k}' | V | \mathbf{k}, -\mathbf{k} \rangle \chi(\mathbf{k}). \quad (87)$$

Tässä olemme käyttäneet merkintää

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle &= \frac{1}{L^6} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \\ &\times e^{-i\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'_2 \cdot \mathbf{r}_2} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2}, \end{aligned} \quad (88)$$

mikä on ehkä turhan kömpelö tässä, mutta hyödyllinen myöhemmin.

Muiden elektronien läsnäolo otetaan huomioon vain kieltosäännön kautta. Ne rajoittavat parifunktiota niin, että

$$\chi(\mathbf{k}) = 0 \quad \text{kun } k < k_F. \quad (89)$$

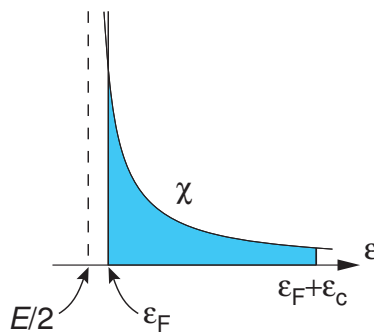
Yhtälöstä (87) päästään eteenpäin olettamalla, että V on vakio ohuessa kerroksessa Fermi-pinnan molemmiin puolin, ja nolla muualla

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}', -\mathbf{k}' | V | \mathbf{k}, -\mathbf{k} \rangle &= \begin{cases} -g/L^3 & \text{jos } |\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu| < \epsilon_c \text{ ja } |\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu| < \epsilon_c, \\ 0 & \text{muussa tapauksessa,} \end{cases} \end{aligned} \quad (90)$$

missä oletetaan, että $g > 0$ ja $\epsilon_c \ll \epsilon_F$. [Vuorovaikutuksen katkaisu (90) on hieman ongelmallinen sillä kaavan (88)

mukaan $\langle \mathbf{k}', -\mathbf{k}' | V | \mathbf{k}, -\mathbf{k} \rangle$ riippuisi ainoastaan $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$:sta. Myöhemmin tullaan näkemään että vuorovaikutus itse asiassa on monimutkaisempaa muotoa. Lisäksi katkaisu ei aiheuta suurta virhettä, koska $\chi(\mathbf{k})$ tulee olemaan pieni kun $\epsilon_{\mathbf{k}} \approx \mu + \epsilon_c$.] Nähdään, että kerroksen sisäpuolella yhtälön (87) oikea puoli on riippumaton \mathbf{k}' :sta, ja merkitään sitä I :llä. Vasemmalta puolelta saamme helposti

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{I}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} \quad \text{kun } k > k_F. \quad (91)$$



Sijoittamalla takaisin oikealle puolelle ja supistamalla I saadaan yhtälö

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{L^3} \sum_{\epsilon_F < \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F + \epsilon_c} \frac{1}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E}. \quad (92)$$

Soveltamalla integrointikaavaa (76) saadaan

$$\frac{1}{N(0)g} = \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \epsilon_c} d\epsilon \frac{1}{2\epsilon - E} = \frac{1}{2} \ln \frac{2\epsilon_F - E + 2\epsilon_c}{2\epsilon_F - E}. \quad (93)$$

Ratkaisemme

$$\begin{aligned} E &= 2\epsilon_F + \frac{2\epsilon_c}{1 - e^{2/gN(0)}} \\ &= 2\epsilon_F - 2\epsilon_c e^{-2/gN(0)}, \end{aligned} \quad (94)$$

missä toisella rivillä olemme tehneet *heikon kytkennän oletuksen* $gN(0) \ll 1$ ja käyttänyt $g > 0$. Nähdään, että energia on alempi kuin parin vuorovaikuttamaton energia $2\epsilon_F$ kun $g > 0$ (90).

On mielenkiintoista huomata, että tämä *sidottu tila syntyy mielivaltaisen heikolle attraktiiviselle vuorovaikutukselle*. [Huomaa, että kun muita fermioneja ei ole paikalla, täytyy attraktion ylittää tietty kynnsarvo sidotun tilan syntymiseksi. Tämä vastaa tapausta $k_F = N(0) = 0$ (77).]

Saatu parin aaltofunktio (91) on riippumaton aaltovektorin \mathbf{k} suunnasta. [Silloin kaavan (86) mukaan aaltofunktio \mathbf{r} -avaruudessa on myöskin riippumaton $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$:n suunnasta.] Pari muodostuu siis s-aaltotilassa (ei p, d, f...). S-tila on symmetrinen koorinaattien \mathbf{r} ja \mathbf{r}' vaihdossa. Jotta parin kokonaisaaltofunktio olisi antisymmetrinen, täytyy spintilan olla antisymmetrinen

eli singletti:

$$\phi^{\text{tot}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{\sigma, \frac{1}{2}} \delta_{\sigma', -\frac{1}{2}} - \delta_{\sigma, -\frac{1}{2}} \delta_{\sigma', \frac{1}{2}}]. \quad (95)$$

Liikemäärän itseisarvon k :n funktiona aaltofunktio on maksimissaan Fermi-pinnalla ja pienenee etäännyttäessä siitä. On siis luultavaa, että vuorovaikutuksen katkaisu (90) kauempana Fermi-pinnasta ei ole olennainen.

Laskusta nähdään, että attraktiivinen vuorovaikutus tekee vapaan Fermi-kaasun epästabiiliksi parien muodostumiselle kun $T = 0$.

4.4 Attraktiivinen vuorovaikutus

Elektronien välillä vaikuttaa repulsiivinen Coulombin vuorovaikutus

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (96)$$

Miten voi syntyä attraktio, joka synnyttäisi pareja?

Varoitus: seuraavassa pyritään vain hieman valottamaan sitä mahdollisuutta, että attraktiivinen vuorovaikutus saattaa olla mahdollinen.

Ensimmäinen huomio on, että metallissa on suuri joukko (johtavuus)elektroneja ja ioneja. (Ionilla tarkoitetaan ytymiä ja niihin liittyneitä valenssielektroneja.) Ionien ansiosta koko systeemi on varaukseltaan neutraali. Kun tarkastellaan kahden elektronin välistä vuorovaikutusta, on otettava huomioon myös muut elektronit. Nämä pyrkivät pois päin negatiivisesta varauksesta, jolloin tutkittavan elektronin ympärille jää ioneista tuleva positiivinen nettovaraus. Sanotaan, että varaus *varjostuu*. Yksinkertaisimmillaan tämä johtaa potentiaaliin (λ vakio)

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \exp(-\lambda r)}{r}, \quad (97)$$

missä potentiaali heikkenee eksponentiaalisesti suurilla etäisyyksillä. Tarkemmalla laskulla saadaan varjostetulle potentiaalille myös oskilloiva osuus. Tästä "ylivarjostuksesta" joissakin tapauksissa aiheutuva attraktio on kuitenkin liian heikko, että se selittäisi parien muodostumista tavallisissa suprajohteissa.

Kokeellisesti on havaittu, että supratila riippuu ionin massasta (isotooppi-ilmio). Ionin massa voi vaikuttaa siten, että ionihila ei olekaan paikallaan, vaan värähtelee. Tutkitaan seuraavaksi mikä vaikutus ionien liikkeellä on elektronien väliseen vuorovaikutukseen

Hilavärähtelyjä tutkitaan tarkemmin kondensoidun aineen kurssissa. Todetaan tässä vain, että niiden ominaistilat muodostuvat värähtelyistä, joilla on tietty aaltovektori \mathbf{k} ja siitä riippuva värähtelytaajuus $\omega(\mathbf{k})$.

Kvanttimekaniikan mukaan värähtelyt ovat kvantittuneita, ts. ne muodostuvat ns. *fononeista* joilla on energia $\hbar\omega(\mathbf{k})$ ja liikemäärä $\hbar\mathbf{k}$. Tämä on analogista

sähkömagneettisen kentän värähtelykvanttien eli fotonien kanssa.

Hilavärähtelyjen kytkeytymistä elektroneihin kuvataan seuraavasti. Liikemäärän $\hbar\mathbf{k}$ elektroni emittoi liikemäärän $\hbar\mathbf{q}$ fononin, jolloin sille jää liikemäärä $\hbar\mathbf{k}'$. Tällaisen prosessin matriisielementti

$$\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \propto \int d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}, \quad (98)$$

mistä seuraa, että liikemäärä säilyy, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$. Prosessia kuvataan usein myös kuvan graafilla (a).



Vastaavasti täytyy olla prosessi (b) jossa elektroni absorboi fononin.

Tutkitaan hilavärähtelyjen vaikutusta elektroneihin häiriöteorialla. Muistellaan ajasta riippumatonta häiriöteoriaa (katso kvanttimekaniikka I, ei degeneroitunut tapaus), joka antaa

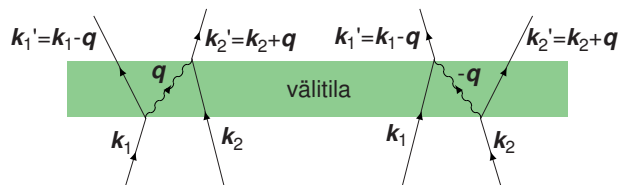
$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{\alpha \neq n} \frac{|\langle \psi_\alpha^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} + O(H_1^3). \quad (99)$$

Vastaavalla tavalla mutta hieman monimutkaisemmin (Landau-Lifshitz, Quantum mechanics) voidaan osoittaa, että efektiivinen vuorovaikutus kahden degeneroituneen tilan ψ_m ja ψ_n ($E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$) välillä on

$$\langle \psi_m | V^{\text{eff}} | \psi_n \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H_1 | \psi_\alpha^{(0)} \rangle \langle \psi_\alpha^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} + O(H_1^3), \quad (100)$$

missä α käy läpi kaikki degeneroitumattomat tilat.

Arvioidaan hilavärähtelyiden vaikutusta kahden elektronin vuorovaikutukseen laskemalla matriisielementti (100) tapauksessa, jossa alkutilassa ψ_n on kaksi elektronia aaltovektoreilla \mathbf{k}_1 ja \mathbf{k}_2 ja lopputilassa ψ_m vektoreilla \mathbf{k}'_1 ja \mathbf{k}'_2 . Ensimmäisen kertaluvun termi häviää. Toisen kertaluvun välitilalle $\psi_\alpha^{(0)}$ on kaksi vaihtoehtoa.



Olettamalla matriisielementit vakioiksi saadaan

vastaaville termeille

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q} | V^{\text{eff}} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\epsilon(\mathbf{k}_1) - \epsilon(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}) - \hbar\omega(\mathbf{q})} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\epsilon(\mathbf{k}_2) - \epsilon(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}) - \hbar\omega(-\mathbf{q})} + O(H_1^3). \end{aligned}$$

Käytetään nyt energian säilymistä $\epsilon(\mathbf{k}_1) + \epsilon(\mathbf{k}_2) = \epsilon(\mathbf{k}'_1) + \epsilon(\mathbf{k}'_2)$ ja koska $\omega(-\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$ saadaan

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q} | V^{\text{eff}} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle \\ &= - \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\hbar\omega(\mathbf{q})|V_{\mathbf{q}}|^2}{[\hbar\omega(\mathbf{q})]^2 - [\epsilon(\mathbf{k}_1) - \epsilon(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q})]^2} \\ &+ O(H_1^3). \end{aligned} \quad (101)$$

Cooperin ongelmassa parin kokonaisliikemäärä oletettiin nolaksi, joten siinä käytetty potentiaali $\langle \mathbf{k}', -\mathbf{k}' | V | \mathbf{k}, -\mathbf{k} \rangle$ saadaan erikoistapauksena $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$.

Nähdään, että tämä vuorovaikutus (101) on attraktiivinen kun $\hbar\omega(\mathbf{q}) > |\epsilon(\mathbf{k}_1) - \epsilon(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q})|$. Edellinen suure on tyypillisesti Debye-lämpötilan ~ 100 K suuruinen, joten relaation toteutuminen on hyvinkin mahdollista. Lopullisesti parien muodostus riippuu siitä onko tämä attraktiivinen voima riittävän suuri, että se voittaisi repulsiivisen Coulombin voiman. Hieman pidemmälle viedyllä laskulla voisi todeta, että nämä kaksi voimaa ovat suuruusluokaltaan samat. Siis Cooperin parien syntyminen ja siten suprajohtavuus on kiinni kunkin metallin yksityiskohtaisesta rakenteesta.

4.5 Luomis- ja hävitysoperaattorit

Edellä tutkiskeltiin hiukan monen hiukkasen tiloja. Ennen kuin jatketaan on hyvä ottaa käyttöön uusi merkintätapa, jota yleisesti käytetään monen hiukkasen järjestelmiä kuvattaessa. Kysymys on *luomis- ja hävitysoperaattoreista*. Näitä kutsutaan myös *toisen kvantisoinnin* operaattoreiksi. (Keskustellaan nimistä myöhemmin).

Perusajatus, joka esiintyy yleisemminkin, on seuraava. Alun perin on jokin merkintätapa, jossa on ylimääräisiä (epäfysikaalisia) vapausasteita. Tällöin on järkevää ottaa käyttöön merkintätapa, joka automaattisesti sulkee pois epäfysikaaliset vapausasteet.

Esimerkkejä:

- siirtyminen koordinaateista x, y ja z vektoriin \mathbf{r} , joka ei ole riippuvainen koordinaatiston valinnasta
- siirtyminen ajasta t ja paikasta \mathbf{r} neliavaruuteen x^α suhteellisuusteoriassa

Tässä tarkasteltava tapaus on monen hiukkasen systeemi. Lähtökohdانا on täydellinen joukko tasoja $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ [esim.

(34)], $i = 1, \dots, \infty$. Näistä muodostetaan n :n hiukkasen tiloja tulona

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n\sigma_n) = \phi_{i_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\phi_{i_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2)\dots\phi_{i_n}(\mathbf{r}_n\sigma_n). \quad (102)$$

Kokeelliseen aineistoon pohjautuen on päätelty, että luonnossa ei esiinny kaikkia näitä tiloja, vaan fysikaalisilta tiloilta on vaadittava lisäksi symmetria samantyyppisten hiukkasten vaihtojen suhteen:

$$\begin{aligned} & \Psi(\dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \mathbf{r}_{i+1}\sigma_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_k\sigma_k, \dots) \\ &= \pm \Psi(\dots, \mathbf{r}_k\sigma_k, \mathbf{r}_{i+1}\sigma_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots), \end{aligned} \quad (103)$$

missä $+$ bosoneille ja $-$ fermioneille. Tiloista (102) saadaan siis fysikaaliset symmetrisoimalla bosoneille ja antisymmetrisoimalla fermioneille. Yleinen monihiukkasista on lineaarikombinaatio (anti)symmetrisoimalla tiloista.

Aaltofunktion kirjoittaminen koordinaattien avulla on epätydyttävä siksi, että se ei suoraan kiellä kirjoittamasta antisymmetrisoimatonta funktiota. Tästä ominaisuudesta päästään eroon kuten jo keskusteltiin edellä (39). Kirjoitetaan kaikki tasot (34) johonkin mielivaltaiseen järjestykseen $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\infty$. Sitten ilmaistaan monihiukkasista (102) kertomalla kuinka monta hiukkasta kussakin tasossa on:

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle, \quad (104)$$

($n_i = 0$ tai 1 fermioneille; $n_i = 0, 1, \dots, \infty$ bosoneille). Näin saatujen kantatilojen avulla voidaan ilmaista mielivaltainen monihiukkasista muodossa

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} c_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(t) |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle. \quad (105)$$

Bosonit

Vaikka (anti)symmetrisyysvaatimus (103) saatiinkin toteutettua automaattisesti kirjoitustavalla (104), on näiden tilojen käsittely edelleen hankalaa pitkän luettelon takia. Jotta tästä päästäisiin, tutkitaan ensin puhtaasti matemaattisesti operaattoreita \check{b}_k ja \check{b}_k^\dagger , missä jälkimmäinen on edellisen hermiittiskonjugaatti jonkin sisätuloavaruuden suhteen. Vaaditaan näiltä operaattoreilta seuraavat kommutaattorit ($[\check{A}, \check{B}] \equiv \check{A}\check{B} - \check{B}\check{A}$)

$$\begin{aligned} [\check{b}_k, \check{b}_{k'}^\dagger] &= \delta_{k, k'}, \\ [\check{b}_k, \check{b}_{k'}] &= [\check{b}_k^\dagger, \check{b}_{k'}^\dagger] = 0 \end{aligned} \quad (106)$$

Väitös on, että (yksinomaan) näistä ehdoista seuraavat relaatiot

$$\begin{aligned} \check{b}_k^\dagger \check{b}_k | \dots, n_k, \dots \rangle &= n_k | \dots, n_k, \dots \rangle, \quad n_k = 0, 1, 2, \dots, \infty \\ \check{b}_k | \dots, n_k, \dots \rangle &= \sqrt{n_k} | \dots, n_k - 1, \dots \rangle \\ \check{b}_k^\dagger | \dots, n_k, \dots \rangle &= \sqrt{n_k + 1} | \dots, n_k + 1, \dots \rangle, \end{aligned} \quad (107)$$

missä tilat ovat muotoa (104). Tulkinta: $\check{b}_k^\dagger \check{b}_k$ on hiukkaslukumääräoperaattori, \check{b}_k hävitysoperaattori ja \check{b}_k^\dagger luomisoperaattori bosoneille.

Kirjallisuudessa ei näytetä merkitsevän hattua \check{b}_k -operaattoreille. Tässä se on lisätty, jotta kaikkia toisen kvantisoinnin operaattoreita merkittäisiin yhtenäisesti.

Todistus. (lue kotona) Tutkitaan operaattoria

$$\check{n} = \check{b}^\dagger \check{b}. \quad (108)$$

Se on hermiittinen (totea). Hermiittisen operaattorin ominaisarvot ovat reaaliset (mm. kvanttimekaniikan kurssi). Merkitään operaattorin \check{n} ominaistiloja käyttäen ominaisarvoa n indeksinä:

$$\check{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (109)$$

Oletetaan ominaistilat normalisoiduiksi: $\langle n|n\rangle = 1$. Nähdään, että ominaisarvo n on ei-negatiivinen:

$$\begin{aligned} n &= \langle n|\check{n}|n\rangle = \langle n|\check{b}^\dagger \check{b}|n\rangle = \sum_m \langle n|\check{b}^\dagger|m\rangle \langle m|\check{b}|n\rangle \\ &= \sum_m |\langle m|\check{b}|n\rangle|^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (110)$$

Helposti lasketaan

$$[\check{n}, \check{b}] = -\check{b}. \quad (111)$$

Tästä saadaan

$$\check{n}(\check{b}|n\rangle) = \check{b}\check{n}|n\rangle - \check{b}|n\rangle = (n-1)(\check{b}|n\rangle), \quad (112)$$

mistä nähdään, että $\check{b}|n\rangle$ antaa ominaisarvoon $n-1$ kuuluvan tilan, eli $\check{b}|n\rangle = c|n-1\rangle$, tai vaihtoehtoisesti $\check{b}|n\rangle = 0$. Jälkimmäinen vaihtoehto implikoi $\check{n}|n\rangle = 0$, joten se voi toteutua ainoastaan kun $n=0$. Ensimmäisessä tapauksessa normalisaatio antaa

$$|c|^2 = \langle n|\check{b}^\dagger \check{b}|n\rangle = n, \quad (113)$$

minkä perusteella kiinnitetään

$$\check{b}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (114)$$

Jos operoidaan tarpeeksi monta kertaa \check{b} :llä, joudutaan lopulta negatiivisiin ominaisarvoihin, mikä on ristiriidassa kaavan (110) kanssa. Ristiriidasta päästään vain siten, että n on aina kokonaisluku, jolloin $\check{b}|0\rangle = 0$, ja aleneva prosessi (114) katkeaa. (Huomaa olennainen ero ominaisarvon nolla ominaistilan $|0\rangle$ ja lineaariavaruuden nolla-alkion 0 välillä.) Vastaavasti voidaan laskea tuloksia \check{b}^\dagger :lle. Lisäämällä indeksit k saadaan kaikki kaavat (107). ■

Monen hiukkasen Schrödingerin yhtälö koordinaattiesityksessä on (unohdetaan spin)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t) = H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t), \quad (115)$$

missä

$$\begin{aligned} H &= \sum_i T(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (116)$$

Miten tämä kirjoitetaan tiloille (105)? Ts. kun

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \check{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (117)$$

niin mikä on \check{H} ?

Vastaus

$$\check{H} = \sum_{i,j} \check{b}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \check{b}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \check{b}_i^\dagger \check{b}_j^\dagger \langle i,j|V|k,l\rangle \check{b}_l \check{b}_k. \quad (118)$$

Tässä $\langle i|T|j\rangle$ ja $\langle i,j|U|k,l\rangle$ ovat tuttuja tasoille laskettuja matriisielementtejä

$$\langle i|T|j\rangle = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (119)$$

$$\langle i,j|V|k,l\rangle \quad (120)$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2).$$

Huomaa erityisesti, että $\langle i,j|V|k,l\rangle$ lasketaan siten että toinen elektroni siroaa tilasta k tilaan i ja toinen tilasta l tilaan j . Huomaa myös että edellä käytetty (88) on erikoistapaus kaavasta (120), missä on käytetty tasoaaltotiloja $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1/L^{3/2}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (34). Näissä tasoissa saadaan kineettisen energian matriisielementille

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}'|T|\mathbf{k}\rangle &= \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{aligned} \quad (121)$$

Sen sijaan että lähdetäisiin johtamaan (118) yleisesti (esim. FW) todetaan vain, että se on järkevä tietyissä tapauksissa. 1) normaalisti $\langle i|T|j\rangle$ diagonaalinen $\Rightarrow \check{H}_{\text{kin}} = \sum_i \check{n}_i \langle i|T|i\rangle$. 2) Vuorovaikutustermi \check{V} ei laske vuorovaikutusta hiukkasen itsensä kanssa. 3) kaksihiukkasitilassa $\langle \check{V} \rangle$ antaa sekä suoran vuorovaikutuksen sekä termin jossa hiukkasen ovat vaihtuneet keskenään. Lisää harjoitustehtävänä.

Fermionit

Käsittely fermionien tapauksessa eroaa, että vaaditaan antikommutaattorit $\{\check{A}, \check{B}\} \equiv \check{A}\check{B} + \check{B}\check{A}$ ja vaihdetaan varmuuden vuoksi kirjainta

$$\begin{aligned} \{\check{a}_k, \check{a}_{k'}^\dagger\} &= \delta_{k,k'}, \\ \{\check{a}_k, \check{a}_{k'}\} &= \{\check{a}_k^\dagger, \check{a}_{k'}^\dagger\} = 0. \end{aligned} \quad (122)$$

Väitös on, että (yksinomaan) näistä ehdoista seuraavat relaatiot (harjoitustehtävä)

$$\begin{aligned}
\check{a}_k^\dagger \check{a}_k | \dots, n_k, \dots \rangle &= n_k | \dots, n_k, \dots \rangle, \quad n_k = 0, 1 \\
\check{a}_k | \dots, 0_k, \dots \rangle &= 0 \\
\check{a}_k | \dots, 1_k, \dots \rangle &= | \dots, 0_k, \dots \rangle \\
\check{a}_k^\dagger | \dots, 0_k, \dots \rangle &= | \dots, 1_k, \dots \rangle \\
\check{a}_k^\dagger | \dots, 1_k, \dots \rangle &= 0,
\end{aligned} \tag{123}$$

missä 0_k ja 1_k tarkoittavat lukuja 0 ja 1 tilan (104) argumentissa k . Tulkinta: $\check{a}_k^\dagger \check{a}_k$ on

hiukkaslukumääräoperaattori, \check{a}_k hävitysoperaattori ja \check{a}_k^\dagger luomisoperaattori fermioneille.

Toisen kvantisoinnin Hamiltonin operaattori

$$\check{H} = \sum_{i,j} \check{a}_i^\dagger \langle i|T|j \rangle \check{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \langle i,j|V|k,l \rangle \check{a}_l \check{a}_k. \tag{124}$$

on täsmälleen saman muotoinen kuin bosoneille. Nyt erityisesti operaattorien $\check{a}_l \check{a}_k$ järjestys on oleellinen, koska päinvastainen järjestys vaihtaisi merkin. Harjoitustehtäviä.

Vuorovaikutuspotentiaalin oletetaan riippuvan vain hiukkasten keskinäisistä etäisyyksistä: $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Yleisesti vuorovaikutuspotentiaali voisi riippua myös hiukkasten spineistä. Tutkitaan kuitenkin vain spinistä riippumattomia vuorovaikutuksia, ts. vuorovaikutus ei muuta hiukkasten spiniä, ja potentiaalin arvo ei riipu hiukkasten spineistä.

Harjoitus: Laske matriisielementit (119) ja (120) tasoaaltoasoissa (36)-(37) ja siten johda toisen kvantisoinnin Hamiltonin operaattori

$$\begin{aligned}
\check{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_k \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, \sigma} \sum_{\mathbf{k}_2, \lambda} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} V(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \\
&\times \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \check{a}_{\mathbf{k}_3\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_4\lambda}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_2\lambda} \check{a}_{\mathbf{k}_1\sigma},
\end{aligned} \tag{125}$$

missä spin-indeksit σ ja λ saavat arvot \uparrow ja \downarrow . Huomaa, että δ -funktion takia liikemäärä säilyy myös vuorovaikutustermissä. Muistutetaan samalla että Fourier muunnos määritellään

$$V(\mathbf{k}) = \int d^3r V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{126}$$

jolloin sen käänteismuunnos on

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{127}$$

Erikoistapauksena tarkastellaan vuorovaikutusta, jota voidaan kuvata delta-funktiolla

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -g\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{128}$$

Tälle saadaan (125) muotoon

$$\begin{aligned}
\check{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_k \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{g}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, \sigma} \sum_{\mathbf{k}_2, \lambda} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \\
&\times \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \check{a}_{\mathbf{k}_3\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_4\lambda}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_2\lambda} \check{a}_{\mathbf{k}_1\sigma}.
\end{aligned} \tag{129}$$

Todetaan muuttujanvaihdolla $\mathbf{k}_1 \leftrightarrow \mathbf{k}_2$ ja käyttäen (122), että nollassa poikkeava vuorovaikutus tulee vain siinä tapauksessa, että spinit ovat vastakkaisuuntaiset:

$$\begin{aligned}
\check{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_k \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \\
&\times \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \check{a}_{\mathbf{k}_3\uparrow}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_4\downarrow}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}_2\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}_1\uparrow}.
\end{aligned} \tag{130}$$

Tämän voi ymmärtää siten, että kaksi fermionia joiden spinit ovat samat ei voi olla samassa paikassa yhtä aikaa, joten ne eivät voi tuntea δ -funktiovuorovaikutusta.

Tämä päättää toisen kvantisoinnin johdannon. Tässä vielä lyhyt selvitys nimistölle. Kun otetaan lähtökohdaksi monen kappaleen aaltoyhtälöt (103), (115) ja (116), on toinen kvantisointi vain uudenlainen merkintätapa sille. Vaihtoehtoinen lähestymistapa, jota käytetään kenttäteorian yhteydessä ja josta nimi "toinen kvantisointi" tulee, on, että yhden hiukkasen kvanttimekaniikasta siirrytään monen hiukkasen teoriaan postuloimalla kommutaattorit (106) [tai fermioneille antikommutaattorit (122)] ja vasta tämän jälkeen päätellään (jos tarvis on) kaavat (103), (115) ja (116).

4.6 Vuorovaikuttamaton systeemi

Tutkitaan fermioneja, joiden välillä ei ole vuorovaikutuksia. Laskuissa on helpompi käyttää suurkanonista joukkoa, jolloin efektiivinen Hamiltonin operaattori (27) on

$$\check{K} \equiv \check{H} - \mu \check{N} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_k \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{131}$$

missä $\xi_k = \epsilon_k - \mu$. Tämän perustila (45) ja alkeiseksitaatiot on kuvattu jo edellä. Todetaan, että toisen kvantisoinnin merkinnöillä perustila $|\mathbf{0}\rangle$ voidaan kirjoittaa muodossa

$$|\mathbf{0}\rangle = \prod_{|\mathbf{k}| < k_F} \left(\check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |\text{vac}\rangle, \tag{132}$$

missä $\prod_{|\mathbf{k}| < k_F} (\dots)$ on tulo yli kaikkien aaltovektorien, jolle $k < k_F$ ja $|\text{vac}\rangle$ on tyhjiötila $|0, 0, 0, \dots\rangle$.

Jotta saataisiin selkeämpi yhteys eksitaatiokuvaan, määritellään uudet operaattorit

$$\check{a}_{\mathbf{k}\sigma} = \begin{cases} \check{\gamma}_{-\mathbf{k}, -\sigma}^\dagger & \text{kun } \xi_k < 0 \\ \check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} & \text{kun } \xi_k > 0. \end{cases} \tag{133}$$

Tässä $-\mathbf{k}$ tarkoittaa \mathbf{k} :lle vastakkista liikemäärää ja vastaavasti $-\sigma$ σ :lle vastakkaista spiniä. Operaattorit $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}$

ja $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ toteuttavat samat kommutaatiorelaatiot (122) kuin $\check{a}_{\mathbf{k}\sigma}$ ja $\check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$. Siksi muunnosta (133) sanotaan kanoniseksi. Operaattorit $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}$ ja $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ voidaan tulkita eksitaation hävitys- ja luomisoperaattoreiksi. Lausumalla Fermi-pinnan sisäpuolella

$$\check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} = 1 - \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \quad (134)$$

ja käyttämällä merkintää (133) saadaan

$$\check{K} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} |\xi_{\mathbf{k}}| \check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} + \Omega_0, \quad (135)$$

missä viimeinen termi on vakio (perustilan suuri potentiaali). Perustilalle $|\mathbf{0}\rangle$ siis

$$\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} |\mathbf{0}\rangle = 0 \quad \forall \mathbf{k}, \sigma. \quad (136)$$

Eksitaation $\mathbf{k}\sigma$ lukumääräoperaattori on $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}$, ja kaikkien eksitaatioiden energiat ovat positiivisia.

4.7 Monen kappaleen ongelma

Tutkitaan yleisemmin vuorovaikuttavaa systeemiä. Kirjoitetaan edellä esitetty Hamiltonin operaattori (124) hieman lyhyemmin

$$\check{K} \equiv \check{H} - \mu \check{N} = \sum_{i,j} \xi_{ij} \check{a}_i^\dagger \check{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \check{a}_l \check{a}_k, \quad (137)$$

missä $\xi_{ij} = \langle i|T|j\rangle - \mu \delta_{ij}$ ja $V_{ijkl} = \langle i, j|V|k, l\rangle$.

Olenainen ongelma on lausekkeen (137) vuorovaikutusermi, joka on neljättä kertalukua \check{a} :ssa. Kyseessä on *monen vuorovaikuttavan hiukkasen ongelma*. Vuorovaikuttamaton tapaus (= ideaalikaasu) pystytään laskemaan eksaktisti mutta vuorovaikuttavalle tapaukselle ei ole yleistä ratkaisumenetelmää. On vain olemassa joukko erilaisia likimääräismenetelmiä, jotka soveltuvat eri tapauksiin.

Osoittautuu, että suprajohtavuuden tapauksessa on olemassa varsin hyvin toimiva likimääräismenetelmä (Fermi-nesteiden kvasiklassinen teoria). Siinä monen kappaleen ongelma pystytään ratkaisemaan käyttäen hyväksi sitä, että suhde T_c/T_F on pieni. Yleisessä muodossaan tämä teoria on kuitenkin hyvin monimutkainen, eikä sitä siksi esitetä tässä kurssissa. Vaikka todella pitävistä perusteluista on luovuttava, pyritään seuraavassa tekemään teorian päätulokset uskottaviksi.

Varsin yleinen likimääräismenetelmä monen hiukkasen systeemeissä on *Hartree-Fock-approksimaatio*. Sen perusajatus on seuraava. Koska vaikeudet Hamiltonin operaattorissa (137) syntyvät neljännessä kertaluvun termeissä, approksimoidaan tätä toisen kertaluvun termillä

$$\check{V} \approx \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \check{a}_l \check{a}_k \approx \sum_{ij} A_{ij} \check{a}_i^\dagger \check{a}_j. \quad (138)$$

Koska tämä termi on samaa muotoa kuin vuorovaikuttamattomassa systeemissä, on sen ratkaiseminen helppoa (ainakin suhteellisesti). Nyt pitäisi vain määrätä kertoimet A_{ij} .

Hartree-Fock-approksimaatioissa tämä tehdään korvaamalla poistettavat operaattorit odotusarvoillaan. Siis

$$\check{V} \approx \check{V}_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} (\langle \check{a}_i^\dagger \check{a}_k \rangle \check{a}_j^\dagger \check{a}_l + \check{a}_i^\dagger \check{a}_k \langle \check{a}_j^\dagger \check{a}_l \rangle - \langle \check{a}_i^\dagger \check{a}_l \rangle \check{a}_j^\dagger \check{a}_k - \check{a}_i^\dagger \check{a}_l \langle \check{a}_j^\dagger \check{a}_k \rangle) + \text{vakio}. \quad (139)$$

Ensimmäinen termi voidaan ymmärtää siten, että hiukkanen, joka siroaa tasosta l tasoon j , kokee vuorovaikutuksen joka on keskiarvoistettu kaikkien muiden hiukkasten mahdollisten tilojen yli. Toinen termi on samaa tyyppiä vain eri indekseillä. Kolmas ja neljäs johtuvat siitä, että hiukkasia ei voi varmasti erottaa toisistaan vaan on sallittava, että ne voivat vaihtua keskenään (ns. vaihtovuorovaikutus). [Kaavassa (139) on jätetty pois mahdolliset korjausermit siitä, että hiukkanen ei voi vuorovaikuttaa itsensä kanssa.]

Odotusarvo lasketaan kuten edellä $\langle \dots \rangle = \text{Tr}(\dots \check{\rho})$ (9), mutta jotta saataisiin sulkeutuva teoria, on tiheysoperaattorissa käytettävä samaa approksimaatiota \check{K} :lle:

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr}(\dots e^{-\beta \check{K}_{\text{HF}}})}{\text{Tr} e^{-\beta \check{K}_{\text{HF}}}}. \quad (140)$$

Tämä on ns. itseiskonsistenssiyhtälö: se kuuluu ratkaista yhdessä (139):n kanssa koska ne kumpikin riippuvat toisistaan.

Hartree-Fock-approksimaatiota käytetään varsin paljon atomien ja molekyylien elektronitilojen laskuissa. Johtavuuselektroneille se on selvästi puutteellinen jo normaalitilan suhteen (johtuen siitä, että se ei ota huomioon Coulombin potentiaalain varjostumista). Siitä ei myöskään saada johdettua suprajohtavuutta.

4.8 Supratila

Tehdään ns. *anomalinen* Hartree-Fock-approksimaatio, jossa otetaan mukaan myös mm. tyyppiä $\check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \langle \check{a}_l \check{a}_k \rangle$ oleva termi. Tätä ei oteta mukaan tavalliseen Hartree-Fock-approksimaatioon koska odotusarvot suureista, jotka muuttavat hiukkaslukumäärää tavallisesti häviävät. Osoittautuu kuitenkin, että juuri nämä ovat oleellisia suprajohtavuudessa.

Anomalian HF-approksimaation voi perustella myös kirjoittamalla ensin eksaktisti

$$\check{a}_i \check{a}_j = \langle \check{a}_i \check{a}_j \rangle + (\check{a}_i \check{a}_j - \langle \check{a}_i \check{a}_j \rangle) \quad (141)$$

ja vastaavasti hermiittiskonjugoiduille operaattoreille. Nyt oletetaan, että odotusarvo on hyvä approksimaatio, eli oikean puolen sulkulauseketermi on pieni, jonka suuruusluokkaa merkitään ϵ :lla. Sijoitetaan Hamiltonin

operaattoriin (137) ja tiputetaan pois termit jotka ovat suuruusluokkaa ϵ^2 jolloin saadaan

$$\check{V}_{\text{anom}} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} (\langle \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \rangle \check{a}_l \check{a}_k + \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \langle \check{a}_l \check{a}_k \rangle - \langle \check{a}_i^\dagger \check{a}_j^\dagger \rangle \langle \check{a}_l \check{a}_k \rangle). \quad (142)$$

Tämän olennaisimman approksimaation lisäksi tehdään seuraavat yksinkertaistavat oletukset.

- vuorovaikutus approksimoidaan kontaktivuorovaikutuksella (128).
- normaalit Hartree-Fock-termit (139) jätetään pois olettaen, että ne siirtävät saman verran energioita sekä normaali- että supratiloissa.
- oletetaan, että liikemäärä säilyy odotusarvoissa (vaikka hiukkasmäärä ei säilykään). Voidaan osoittaa, että tämä rajoittaa tarkastelun paikallaan olevaan (ei virtaavaan) supratilaan.

Näillä oletuksilla saadaan Hamiltonin operaattoriksi

$$\check{K}_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \times (\check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \langle \check{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle + \langle \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \check{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} - \langle \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle \check{a}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle). \quad (143)$$

Kirjoitetaan tämä muotoon

$$\check{K}_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta^* \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}) + C. \quad (144)$$

Tässä on määritely

$$\Delta = \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \langle \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle, \quad (145)$$

jolloin kompleksikonjugaatille saadaan

$$\Delta^* = \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \langle \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle. \quad (146)$$

Hamiltonin operaattori (144) voidaan kirjoittaa myös muotoon

$$\check{K}_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta \\ -\Delta^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + C_2. \quad (147)$$

Hamiltonin operaattori (144) on siis vain toista kertalukua \check{a} :ssa niinkuin toivottiin. Se ei kuitenkaan ole samaa muotoa kuin ideaalikaasulle (131), koska ns. diagonaalisten termien $\propto \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}$ lisäksi siinä esiintyy muita ns. epädiagonaalisia termejä. Jotta päästäisiin

diagonaaliseen muotoon, tehdään *Bogoliubov-muunnos*. Otetaan käyttöön operaattorit $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}$ ja $\check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}$ määrittelemällä

$$\begin{aligned} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}}^* \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ \check{a}_{\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}}^* \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow} - v_{\mathbf{k}} \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger. \end{aligned} \quad (148)$$

Tässä $u_{\mathbf{k}}$ ja $v_{\mathbf{k}}$ ovat yleisesti kompleksiarvoisia kertoimia. Hermittiskonjugaateille saadaan

$$\begin{aligned} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \check{a}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}}^* \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\uparrow}. \end{aligned} \quad (149)$$

Pyritään tekemään muunnoksesta *kanoninen* eli uusien operaattorien tulisi toteuttaa samat antikommutaattorit kuin alkuperäisten (122). Lasketaan erityisesti

$$\begin{aligned} \{\check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}, \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger\} &= \\ |u_{\mathbf{k}}|^2 \{\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}, \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger\} + |v_{\mathbf{k}}|^2 \{\check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}\} \\ + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \{\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}, \check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}\} + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \{\check{\gamma}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger\} &= 1. \end{aligned}$$

Tämä onnistuu kun

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (150)$$

Harjoitus: Osoita, että muunnoksen (148) voi kirjoittaa toisin päin

$$\begin{aligned} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} &= u_{\mathbf{k}} \check{a}_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} \check{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow} &= u_{\mathbf{k}} \check{a}_{\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} \check{a}_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger. \end{aligned} \quad (151)$$

Osoita, että $\check{\gamma}$ -operaattorit toteuttavat kaikki samat antikommutaatio säännöt (122) kuin \check{a} -operaattorit.

Sijoitetaan Bogoliubov-muunnos Hamiltonin operaattoriin (144). Nähdään, että hankalat termit putoavat kun valitaan

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \Delta u_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^* v_{\mathbf{k}}^2 = 0, \quad (152)$$

ja Hamiltonin operaattori saadaan muotoon

$$\begin{aligned} \check{K}_{\text{eff}} &= \sum_{\mathbf{k}} \{ \xi_{\mathbf{k}} [|u_{\mathbf{k}}|^2 (\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} + \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}) \\ + |v_{\mathbf{k}}|^2 (\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger)] + (\Delta^* u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} + \Delta u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^*) \\ \times (\check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \check{\gamma}_{\mathbf{k}\uparrow} - \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow} \check{\gamma}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \} + C. \end{aligned} \quad (153)$$

Oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi, että Δ on reaalinen. (Palataan yleiseen tapaukseen myöhemmin.) Yhtälöiden (150) ja (152) ratkaisu on

$$u_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad v_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad (154)$$

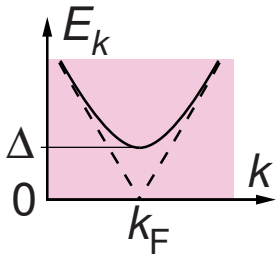
missä

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}. \quad (155)$$

Sijoittamalla (153):een saadaan Hamiltonin operaattori haluttuun muotoon

$$\tilde{K}_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_k \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} + \Omega_0. \quad (156)$$

(Vakioon Ω_0 palataan myöhemmin.) Koska $E_k > 0$, voidaan se samoin kuin normaalitilassa (135-136) tulkita eksitaatioenergiaksi ja $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}$ eksitaatioiden lukumääräoperaattoriksi. Eksitaatioenergia (155) Fermi-pinnan läheisyydessä on hahmoteltu kuvassa. Supratilassa hiukkas- ja aukkoeksitaatiot muuttuvat jatkuvasti toisikseen k :n muuttuessa. Eksitaatiolla on minimienergia Δ , jota kutsutaan energiaraoksi. Eksitaatiospektri redusoituu normaalitilan vastaavaan kun $\Delta = 0$.



Energiarakoyhtälö

Jotta teoria tulisi kiinnitetyksi, on vielä määrättävä Δ (145). Samoin kuin Hartree-Fock-approksimaatiossa pitää odotusarvo laskea käyttäen efektiivistä Hamiltonin operaattoria (156), siis

$$\Delta = \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \langle \tilde{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \tilde{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\text{Tr}(\tilde{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \tilde{a}_{\mathbf{k}\uparrow} e^{-\beta \tilde{K}_{\text{eff}}})}{\text{Tr} e^{-\beta \tilde{K}_{\text{eff}}}}. \quad (157)$$

Käyttämällä muunnoskaavoja (148) ja lausumalla jäljen (Tr) tilat eksitaatioiden lukumäärien ominaistiloissa saadaan

$$\Delta = \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} [1 - 2n(E_{\mathbf{k}})], \quad (158)$$

missä Fermi-jakauma

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} + 1}. \quad (159)$$

Käyttämällä vielä $u_{\mathbf{k}}$:n ja $v_{\mathbf{k}}$:n lausekkeita (154) sekä muokkaamalla saadaan konsistenssiyhtälö muotoon

$$\Delta = \frac{g}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_B T}. \quad (160)$$

Tällä on olemassa ainakin triviaaliratkaisu $\Delta = 0$, joka vastaa normaalitilaa. Mahdollisten muiden ratkaisujen tulee toteuttaa

$$1 = \frac{g}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{E_{\mathbf{k}}}{2k_B T}. \quad (161)$$

Nähdään, että tekijän $1/E_{\mathbf{k}}$ takia summattava on suurimmillaan Fermi-pinnalla. Itse asiassa kontaktivuorovaikutus (128), jonka Fourier-muunnos on vakio, on liian idealisoitu, ja suurilla liikemäärillä sen Fourier-muunnoksen on mentävä nolnaan. Samoin kuin Cooperin ongelman yhteydessä katkaistaan summaus energialla ϵ_c . Käyttäen summauskaavaa (76) saadaan

$$1 = \frac{gN(0)}{2} \int_{-\epsilon_c}^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}. \quad (162)$$

Huomaten integraalin symmetrisyys saadaan tämä muotoon

$$\frac{1}{gN(0)} = \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}. \quad (163)$$

Tämä *energiarakoyhtälö* määrää energiaraon lämpötilan funktiona, $\Delta(T)$. Se pitää yleisesti ratkaista numeerisesti. Tarkastellaan kahta rajatapausta.

1) $T = 0$. Tällöin

$$\begin{aligned} \frac{1}{gN(0)} &= \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \\ &= \ln \frac{2\epsilon_c}{\Delta}, \end{aligned} \quad (164)$$

missä integraalin voi vaikka laskea Mathematicalla ja tulos on voimassa rajalla $\epsilon_c \gg \Delta$. Tästä saadaan

$$\Delta(T=0) = 2\epsilon_c e^{-\frac{1}{gN(0)}}. \quad (165)$$

2) $T = T_c$. Tällöin supratila häviää eli $\Delta \rightarrow 0$. Kun $\epsilon_c \gg k_B T_c$ saadaan

$$\begin{aligned} \frac{1}{gN(0)} &= \int_0^{\epsilon_c} d\xi \frac{1}{\xi} \tanh \frac{\xi}{2k_B T_c} \\ &= \ln \frac{2\epsilon_c e^{\gamma}}{\pi k_B T_c}, \end{aligned} \quad (166)$$

missä Eulerin vakio $\gamma = 0.5772$, $e^{\gamma} = 1.781$. Tästä saadaan

$$k_B T_c = \frac{2e^{\gamma}}{\pi} \epsilon_c e^{-\frac{1}{gN(0)}}. \quad (167)$$

Tulos (167) periaatteessa siis ennustaa supratilan transitiolämpötilan. Siinä esiintyvät parametrit $N(0)$, ϵ_c ja g . Näistä $N(0)$ (77) on kokeellisesti riippumattomasti saatavissa ja ϵ_c arvioidaan suuruusluokaltaan Debye-lämpötilan (~ 100 K) suuruisiksi. Kaikkein suurin epävarmuus sisältyy vakioon g . Koska T_c riippuu eksponentiaalisesti g :stä, tekee se T_c :n laskemisen hyvin epävarmaksi. Siksi kaava (167) sinänsä ei ole niin merkittävä kuin aluksi luulisi.

Huomattavasti tarkempi tulos saavutetaan kun eliminoidaan $\epsilon_c e^{-1/gN(0)}$ kaavoista (165) ja (167):

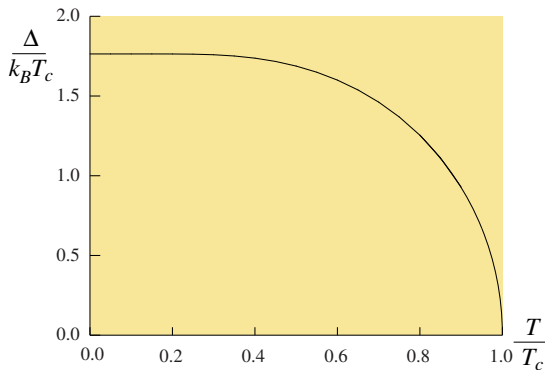
$$\Delta(T=0) = \pi e^{-\gamma} k_B T_c = 1.764 k_B T_c. \quad (168)$$

Nähdään siis, että energiarako ja transitiolämpötila ovat samaa suuruusluokkaa, ja saadaan vielä täsmällinen numerokerroin näiden välille.

Yleisimmin g ja ϵ_c voidaan eliminoida energiarakoyhtälöstä *heikon kytkennän rajalla* $\epsilon_c \gg k_B T_c$. Tämä tapahtuu vähentämällä energiarakoyhtälöstä (163) sen T_c -raja (166). Käyttämällä hyväksi tietoa $\epsilon_c \gg k_B T_c$ voidaan saatava yhtälö kirjoittaa muotoon (harjoitus)

$$\int_0^\infty \left[\frac{\tanh(\xi/2k_B T)}{\xi} - \frac{\tanh(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}/2k_B T)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \right] d\xi = \ln \frac{T_c}{T}. \quad (169)$$

Nähdään siis, että $\Delta(T)/k_B T_c$ on universaali (= materiaalista riippumaton) funktio T/T_c :stä. Ainoa materiaalista riippuva parametri on siis T_c .



T_c :n läheisyydessä voidaan johtaa ($\zeta(3) = 1.202$)

$$\Delta(T) \approx k_B T_c \pi \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (170)$$

Tarkastellaan kuinka hyvin edelliset oletukset ovat toteutuneet. Taulukossa esiintyy kokeellisia arvoja paitsi, että $gN(0)$ on laskettu käyttäen kaavaa (167). Voidaan todeta, että alkuaineiden tapauksessa $\epsilon_c \gg k_B T_c$ pitänee kohtuullisesti paikkansa. Nähdään, että (168) melko hyvin toteutunut. Suurin poikkeama on lyijyllä. Poikkeamat voidaan suurin piirtein ymmärtää ns. vahvan kytkennän teorialla, jossa otetaan tarkemmin huomioon mm. fononien välittämän vuorovaikutuksen energiariippuvuus.

| | T_c (K) | T_D (K) | $gN(0)$ | $\frac{\Delta(0)}{k_B T_c}$ |
|-----|-----------|-----------|---------|-----------------------------|
| BCS | | | | 1.764 |
| Cd | 0.56 | 164 | 0.18 | 1.6 |
| Al | 1.2 | 375 | 0.18 | 1.3-2.1 |
| Sn | 3.75 | 195 | 0.25 | 1.6 |
| Pb | 7.22 | 96 | 0.39 | 2.2 |

Fermi-nesteiden kvasklassinen teoria perustuu seuraavalle ajatukselle. On olemassa joitakin mikroskooppisia parametrejä kuten T_c , efektiivinen massa jne., joiden arvoja ei tässä teoriassa voi laskea, mutta niiden arvot voidaan saada vaikkapa kokeellisesti. Näistä

parametreistä lähtien voidaan kvasklassisessa teoriassa laskea monia supratilan ominaisuuksia, joista esimerkkinä energiarakofunktio.

BCS-perustila

Alkuperäisessä työssään Bardeen, Cooper ja Schrieffer esittivät supratilan perustilan

$$|\psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \tilde{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \tilde{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |\text{vac}\rangle, \quad (171)$$

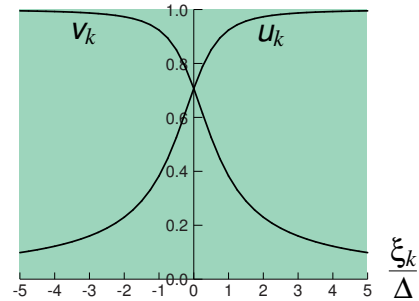
missä $\prod_{\mathbf{k}}$ on tulo yli kaikkien aaltovektorien ja $|\text{vac}\rangle$ on tyhjiötila. Ensimmäiseksi on hyvä todeta, lauseke (171) ei riipu siitä missä järjestyksessä tulon tekijät on kirjoitetaan. Tämän seuraa kommutaattorista

$$[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \tilde{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \tilde{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger, u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} \tilde{a}_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \tilde{a}_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger] = 0. \quad (172)$$

Seuraavaksi osoitetaan harjoitustehtävänä, että BCS-tila (171) on konsistentti edellä esitetyn (156) kanssa siten, että $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}$ (151) hävittää tämän:

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} |\psi_0\rangle = 0. \quad (173)$$

Funktiot $u_{\mathbf{k}}$ ja $v_{\mathbf{k}}$ (154) Fermi-pinnan läheisyydessä on esitetty kuvassa.



Tilasta (171) nähdään, että tasojen $\mathbf{k}\uparrow$ ja $-\mathbf{k}\downarrow$ miehitykset ovat korreloituneet: jos hiukkanen on paikalla tasossa $\mathbf{k}\uparrow$, on myös tasossa $-\mathbf{k}\downarrow$ hiukkanen, ja jos ei niin ei myöskään toisessa. Ideaalikaasun perustilalle (132) tämä on toteutunut triviaalisti, koska miehitysluku on k :sta riippuen aina joko 0 tai 1. BCS tila poikkeaa normaalitilasta niillä k :n arvoilla joilla $u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \neq 0$. Oleellisesti tämä tapahtuu Fermi-pinnan ympärillä energia-alueessa jonka suuruusluokka on muutama $\Delta \sim$ muutama $k_B T_c$.

Voidaan myös osoittaa, että (171) on sama pareista muodostunut tila kuin ennakoitiin edellä aaltofunktioita käyttäen (83) (katso mm. de Gennes).

Parin koko

Kokonaiskuvan hahmottamiseksi on tärkeitä tutkia yhden parin kokoa. Asian voi perustella täsmällisemminkin esimerkiksi tutkimalla Cooperin ongelmassa saatua aaltofunktiota (esim. Ketterson-Song), mutta seuraava käsittely antaa lopputuloksen paljon

suoremmin. Supratila poikkeaa normaalitilasta energiavälillä $\delta\xi \sim k_B T_c$. Laskemalla

$$\delta\xi = \delta\epsilon = \delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{p}{m}\right)\delta p \approx v_F \delta p \quad (174)$$

saadaan, että liikemäärässä tämä vastaa kaistaletta Fermi-pinnan ympärillä jonka paksuus on $\delta p = \hbar \delta k \sim k_B T_c / v_F$. Yleinen aaltoliikkeen ominaisuus on, että minimikoko δx lokalisoidulle aaltopaketille kun käytettävissä on aaltovektoreita välillä δk toteuttaa $\delta x \delta k \sim 1$. Soveltamalla tätä suprajohtavaan tilaan saadaan, että minimissään Cooperin parin koko on suuruusluokkaa

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T_c}, \quad (175)$$

mitä pituutta kutsutaan *koherenssipituudeksi*. (Koska kysymyksessä on suuruusluokka-arvio, tekijä 2π voidaan lisätä perusteluitta.) Taulukossa on laskettuja arvoja eri metalleille

| | ξ_0 (nm) |
|----|--------------|
| Al | 1500 |
| Sn | 480 |
| Pb | 160 |
| Nb | 14 |

Ollennainen tulos on, että ξ_0 on paljon suurempi kuin atomin skaala ~ 0.1 nm. Parit ovat siis niin suuria, että jokaisen parin sisälle mahtuu $\sim 10^{10}$ johtavuuselektronia! Tilanne on siis aivan toisenlainen kuin esim. happiatomeille, jotka kaasussa ovat sitoutuneet O_2 molekyyleiksi.

Koska parit ovat hyvin päällekkäisiä, ovat elektronien identtisyys ja Paulin kieltoääntö aivan olennaisia suprajohtavuuden teoriassa. Ei esim. voida vastata kysymykseen mitkä kaksi elektronia muodostavat parin. Siksi BCS perustila (171), jossa vain ilmaistaan parikorrelaatioita, on parempi esitystapa kuin aaltofunktioesitys (83) jossa kokonaisualtofunktion antisymmetrisoinnin vaikutus on erittäin olennainen.

Parien suuri koko atomiskaalaan $a \sim k_F^{-1}$ verrattuna on olennaisesti ekvivalentti sen aiemmin mainitun asian kanssa, että $k_B T_c \ll \epsilon_F$:

$$\frac{\xi_0}{a} \sim \frac{\epsilon_F}{k_B T_c} \gg 1. \quad (176)$$

Suprajohtavuus on siis suhteellisesti matalan energiaskaalan ilmiö ja siten siihen liittyvä pituuskaala on iso.

Supratilan hiukkasmäärä ja vaihe

Pyritään ymmärtämään tarkemmin sen merkitys, että hiukkaslukumäärä BCS-tilassa ei ole kiinnitetty.

Harjoitus: Oletetaan että kaavassa (145) määritelty Δ ei olekaan reaalin, vaan

$$\Delta = e^{i\phi} |\Delta|, \quad (177)$$

missä ϕ on reaalin *vaihe*. Osoita että tällöin kaikki edellä johdetut tulokset ovat voimassa, kun vain kaavat (154) ja (155) korvautuvat kaavoilla

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k}\right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2} e^{2i\phi} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k}\right), \quad (178)$$

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2}. \quad (179)$$

ja kaavoissa (162)-(170) korvataan $\Delta \rightarrow |\Delta|$. ■

Edellisestä päätellään että BCS-perustila (171) on degeneroitunut, ts. vastaten jokaista ϕ :n arvoa on olemassa saman energia tila, jossa alkuperäistä v_k :ta (154) kertomassa on vaihetekijä $\exp(i\phi)$:

$$|\psi_\phi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} e^{i\phi} \tilde{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \tilde{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |\text{vac}\rangle. \quad (180)$$

Tutkitaan yleisemmin parien lukumäärän ja vaiheen keskinäistä suhdetta. Määritellään parilukumääräoperaattori \tilde{n} . Sen ominaistiloille $|n\rangle$,

$$\tilde{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (181)$$

[Matemaattisen täsmällisyyden takia n on kokonaisluku välillä $(-\infty, +\infty)$ mutta käytännössä paljon pienempi väli riittää.] Määritellään lisäksi operaattori

$$\tilde{T} = \sum_n |n-1\rangle \langle n|, \quad (182)$$

joka siis operoituna mielivaltaiseen paritilaan vähentää siitä yhden parin. Etsitään \tilde{T} ominaistilat

$$\tilde{T}|t\rangle = t|t\rangle. \quad (183)$$

Tämän saavuttamiseksi kirjoitetaan

$$|t\rangle = \sum_n f_n |n\rangle. \quad (184)$$

Nyt ehto (183) antaa $f_{n+1} = t f_n$, minkä ratkaisu on $f_n = C \exp(in\phi)$ ja ominaisarvo $t = \exp(i\phi)$. Siis jokaista operaattorin \tilde{T} ominaistilaa vastaa vaiheen ϕ arvo, ja käytetään sitä jatkossa merkitsemään näitä tiloja. Siis (183) asemesta kirjoitetaan

$$\tilde{T}|\phi\rangle = e^{i\phi} |\phi\rangle, \quad (185)$$

ja tämä vaiheen ominastila voidaan esittää parilukumäärän ominaistilojen avulla

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_n e^{in\phi} |n\rangle. \quad (186)$$

Tästä voi helpolla laskulla todeta käänteisen relaation

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{-in\phi} |\phi\rangle. \quad (187)$$

Todetaan että BCS-perustila (180) on muotoa

$$|\psi_\phi\rangle = \sum_n e^{in\phi} f_n |n\rangle. \quad (188)$$

Tässä f_n on reaalinen ja se on nolasta poikkeava n :n arvoilla välillä, jonka leveys $\Delta n \gg 1$. Tässä tilassa vaihe on siten varsin täsmällisesti määrätty, mutta parilukumäärä on epämääräinen. Jos halutaan muodostaa tila, jossa parien lukumäärä on kiinnitetty, voidaan se tehdä vaiheen ominaistilojen lineaarikombinaationa, kuten kaavassa (187). Tällöin vaihe on täysin epämääräinen. Yleisemmin voidaan osoittaa epämääräisyysrelaatio

$$\Delta n \Delta \phi \gtrsim 1. \quad (189)$$

Perustelu: Tarkastellaan mielivaltaista tilaa $|\psi\rangle$. Muodostetaan sen esitys sekä parilukumääräkannassa $\psi_n = \langle n|\psi\rangle$ että vaihekannassa $\psi(\phi) = \langle \phi|\psi\rangle$. Kaavasta (187) saamme

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{in\phi} \psi(\phi). \quad (190)$$

Tämä tarkoittaa että nämä esitykset saadaan toisistaan Fourier-muunnoksella.

Relaatio (190) on samanlainen kuin liikemäärä- ja paikkaesityksien välillä

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \quad (191)$$

hiukkaselle yksiulotteisessa L :n levyisessä laatikossa. Tästä voidaan johtaa Heisenbergin epämääräisyysrelaatio $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ rajalla $L \rightarrow \infty$. Tapaus (190) on vain hieman erilainen koska ϕ on periodinen ja siksi n diskreetti. Kuitenkin (189) voidaan johtaa periaatteessa samalla tavalla. Tehdään se tässä vain suurin piirtein. Olkoon $\psi(\phi)$ nolasta poikkeava vain kun $|\phi| < \Delta\phi/2$. Jotta ψ_n voisi oleellisesti muuttua maksimiarvostaan, täytyy n :n muuttua niin että eksponentti kaavassa (190) muuttuu oleellisesti eli $\Delta n \Delta\phi \sim 1$. ■

Loppupäätelmänä todetaan, että anomaalinen Hartree-Fock-approksimaatio johtaa BCS-tiloihin, missä vaihe on hyvin määriteltä mutta hiukkaslukumäärä epämääräinen. Näiden tilojen lineaarikombinaationa voidaan kuitenkin esittää myös täsmällisen hiukkaslukumäärän tiloja.

4.9 Supratilan termodynamiikka

Noudatetaan kurssin alussa mainittua periaatetta, että ensin lasketaan termodynaaminen potentiaali, ja siitä sitten saadaan kaikki muut suureet derivoimalla.

Merkintöjen yksinkertaistamiseksi oletetaan Δ reaaliseksi. Ensimmäiseksi lasketaan diagonalisoidussa \tilde{K} :ssa (156)

esiintyvä vakio (harjoitus), jolle saadaan

$$\Omega_0 = 2 \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}) + \frac{L^3}{g} \Delta^2. \quad (192)$$

Koska \tilde{K} (156) on diagonaalinen, voidaan suuri potentiaali (30) laskea samaan tapaan kuin ideaaliselle Fermi-kaasulle ja saadaan

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}), \quad (193)$$

mistä samalla nähdään, että nolalämpötilassa $\Omega(T=0) = \Omega_0$.

Energiafunktionalille (193) todetaan muutamia mielenkiintoisia ominaisuuksia.

1) kun minimoi Ω_0 :n $v_{\mathbf{k}}$:n suhteen [ottaen huomioon (150), $\Delta =$ vakio] saadaan sama ehto (152), joka edellä johdettiin toisella tavalla.

2) Tilastollisen fysiikan kertauksen yhteydessä todettiin, että Ω :lla on minimi sisäisten vapausasteiden suhteen. Tämän siis tulee toteutua Δ :n suhteen. Totea harjoituksena, että ehto

$$\frac{\partial \Omega(T, V, \mu, \Delta)}{\partial \Delta} = 0 \quad (194)$$

on ekvivalentti gapyhtälön (158) kanssa.

Energiafunktionalista (193) voidaan laskea kaikki termodynaamiset suureet. Lasketaan tässä esimerkiksi supratilan ja normaalitilan energioiden erotus nolalämpötilassa:

$$\begin{aligned} \Omega_0 - \Omega_0(\Delta=0) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}) + \frac{L^3}{g} \Delta^2 \\ &- 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{|\xi_{\mathbf{k}}|}\right). \end{aligned} \quad (195)$$

Integraalien laskemisessa voi edetä esimerkiksi seuraavasti. Energiarakoyhtälön (158) perusteella termi $L^3 \Delta^2/g$ kumoaa puolet termistä $-2 \sum_{\mathbf{k}} \Delta u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}$. Käyttäen lausekkeita (154) ja (155) saadaan summaus muotoon

$$\Omega_0 - \Omega_0(\Delta=0) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta^4}{E_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}} + |\xi_{\mathbf{k}}|)^2}. \quad (196)$$

Todetaan, että tämä konvergoi hyvin $\xi_{\mathbf{k}}$:n kasvaessa joten voidaan käyttää kaavaa (76). Saadaan

$$\Omega_0 - \Omega_0(\Delta=0) = -\frac{1}{2} L^3 N(0) \Delta^2. \quad (197)$$

Tämä on supratilan kondensaatioenergia, jonka olemassaolo edellä pääteltiin tutkimalla termodynamiikka magneettikentässä (61). Havaitaan siis, että supratilan energia on matalampi kuin normaalitilan. Karkeasti energiaeron (197) voi tulkita siten, että niiden tasojen

energia on alentunut Δ :n verran, jotka ovat Fermi-pinnan tuntumassa Δ :n paksuisessa kerroksessa.

Todetaan, että entropia voidaan laskea kaavasta (33) ja ominaislämpö kaavasta (18). Entropiaa laskiessa on periaatteessa derivoitava kaikkien lämpötilariippuvien suureiden suhteen, mutta relaation (194) takia Δ :n lämpötilariippuvuus ei vaikuta lopputulokseen. Osoita harjoituksena, että ominaislämmölle saadaan lauseke

$$C = \frac{L^3 N(0)}{2k_B T^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{1}{\cosh^2 \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}} \left(\xi^2 + \Delta^2 - T \Delta \frac{d\Delta}{dT} \right). \quad (198)$$

Numeerisella laskulla saadaan tästä tulos, joka on sivun 3 kuvan mukainen.

Harjoitus. Osoita, että normaalitilan ominaislämmöksi saadaan kaavasta (198)

$$C = \frac{2\pi^2}{3} L^3 N(0) k_B^2 T, \quad (199)$$

mikä on lineaarinen T :ssä. Tästä saadaan kokeellisesti määrättyä $N(0)$.

Huom. Koska käytettiin suurkanonista jakaumaa (28), on ominaislämpö (198) laskettu pitämällä μ vakiona. Kondensoidun aineen ja tilastollisen fysiikan kurseissa osoitetaan, että tutkimassamme tapauksessa ($T \ll T_F$) ominaislämpö vakiotilavuudessa on sama.

4.10 Epähomogeeninen suprajohde

Edellä kaavassa (144) oletettiin, että vain liikemäärän säilyttävät odotusarvot ovat nolasta poikkeavia. Lähdemme yleistämään laskua tapaukseen, jossa tätä oletusta ei tehdä. Efektiivinen Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \check{K}_{\text{eff}} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} \check{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \check{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} \\ &\times (\check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}+\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \Delta(\mathbf{q}) + \Delta^*(\mathbf{q}) \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}-\mathbf{k}'\downarrow} \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}+\mathbf{k}'\uparrow}) \\ &+ C, \end{aligned} \quad (200)$$

missä

$$\Delta(\mathbf{q}) = g \sum_{\mathbf{k}} \langle \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}-\mathbf{k}\downarrow} \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}+\mathbf{k}\uparrow} \rangle. \quad (201)$$

Määritellään $\Delta(\mathbf{q})$:n Fourier(käänteis)muunnos normaaliin tapaan

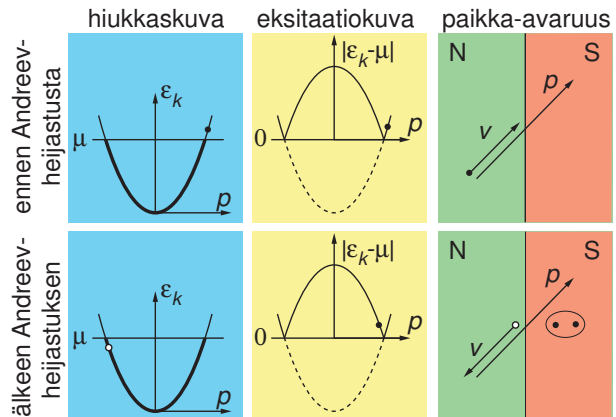
$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{r}) &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{q}) \\ &= \frac{g}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \langle \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}-\mathbf{k}\downarrow} \check{a}_{\frac{1}{2}\mathbf{q}+\mathbf{k}\uparrow} \rangle. \end{aligned} \quad (202)$$

Toteamme, että $\hbar\mathbf{q}$ on parin kokonaisliikemäärä. Tästä päättellemme, että $\Delta(\mathbf{r})$ voidaan tulkita parin massakeskipistettä kuvaavaksi aaltofunktioksi. Funktiota

$\Delta(\mathbf{r})$ kutsutaan *järjestysparametriksi*. Jos liikemäärä säilyy odotusarvossa (202), redusoituu $\Delta(\mathbf{r})$ samaksi vakioarvoksi kuin edellä (145).

Todetaan, että tehty yleistys liittyy tapauksiin, joissa supraneste on liikkeessä tai muuten epähomogeenisessa tilassa. Tässä kurssissa emme jatka analyysia yleisessä muodossa pidemmälle, vaan käytämme myöhemmin toisenlaista lähestymistapaa tämän hyvin tärkeän tapauksen selvittämiseen.

Kiinnostava prosessi epähomogeenisessa suprajohteessa on *Andreev-heijastus*. Tutkitaan normaalitilaisen (N) ja supratilaisen (S) metallin rajapintaa. Ajatellaan hiukkasta, joka lähestyy rajapintaa normaalitilaisen metallin puolelta. Oletetaan että eksitaation viritysenenergia on pienempi kuin suprajohteen energiarako, $\epsilon_k - \mu < \Delta$. Tällöin hiukkanen ei voi tunkeutua suprajohteeseen, koska siellä ei ole tiloja samalla energialla. Sen sijaan saattaa suprajohteeseen muodostua Cooperin pari. Cooperin parin muodostumiseen tarvitaan kaksi elektronia. Tämä tarkoittaa että rajapinnalla syntyy aukkoeksitaatio, jonka nopeus \mathbf{v} on vastakkainen alkutilan hiukkasen nopeuteen. Kuvassa syntynyt uusi Cooperin pari on merkitty kahdella ympyröidyllä pisteellä.



Energia ja liikemäärä säilyvät prosessia. Eksitaation liikemäärän muutos on pieni, $\Delta p \ll p_F$, toisin kuin tavallisessa heijastuksessa (potentiaalivallista tai epäpuhtauksista), jossa liikemäärän muutos on p_F :n suuruusluokkaa. Huomaa että Andreev-heijastus eroaa esim. peiliheijastuksesta, missä vain nopeuden normaalikomponentti muuttaa merkkiä, minkä vuoksi Andreev-heijastusta kutsutaan takaisinheijastukseksi. Andreev-heijastus esiintyy etenkin kun kontakti metallien välillä on hyvä. Vastakkaista tapausta, jossa kontakti on heikko, tutkitaan myöhemmin luvussa 6.

4.11 Supraneste ^3He

Harjoituksessa todettiin, että ^3He -atomi on fermioni, ja sen Fermi-lämpötila $T_F \sim 1$ K. Kokeellisesti on havaittu, että ^3He -neste menee supratilaan lämpötiloissa $T_c = 1 \dots 2.5$ mK. Tämä supratila voidaan ymmärtää suurelta osalta samoin kuin edellä.

Olellainen ero on, että ${}^3\text{He}$:ssa parit muodostuvat p-tilaan eikä s-tilaan kuten useimmissa suprajohteissa. Tämä tarkoittaa sitä, että $v_{\mathbf{k}}$ on korvattava $v_{\mathbf{k}}$:lla, joka riippuu \mathbf{k} :n suunnasta kuten jokin lineaarikombinaatio palloharmonisista funktioista $Y_1^m(\theta, \phi)$ [siis $\ell = 1$ ja $m = 0, \pm 1$]. Samalla myös spintila on kirjoitettava yleisemmin. BCS perustila (171) on siten muotoa

$$|\psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + \sum_{\sigma, \sigma'} v_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \tilde{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \tilde{a}_{-\mathbf{k}\sigma'}^\dagger \right] |\text{vac}\rangle. \quad (203)$$

Koska $v_{-\mathbf{k}\sigma\sigma'} = -v_{\mathbf{k}\sigma\sigma'}$ nähdään, että vain spinsymmetrinen osuus $v_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} + v_{\mathbf{k}\sigma'\sigma}$ antaa jotain nollasta poikkeavaa (harjoitus). Siis parin spintila on tripletti [$\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ tai $(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$] eikä singletti kuten edellä (95). Näistä seuraa, että ${}^3\text{He}$:n järjestysparametri on 3×3 matriisi, jossa indeksit viittaavat kolmeen eri p-aaltotilaan ja kolmeen spin-triplettitilaan.

Myös joissain suprajohteissa on saatu tuloksia, joista voidaan päätellä useampikomponenttisen järjestysparametrin olemassaolo (esim UPt_3). Korkean lämpötilan suprajohteissa on havaittu parien muodostuvan d-tilassa $v_{\mathbf{k}} \propto k_x^2 - k_y^2$. ${}^3\text{He}$:n supratiloja on tutkittu paljon koska niissä voidaan välttää sellaiset metalleissa esiintyvät monimutkaistavat tekijät kuten ionihila (mistä aiheutuu mm. että Fermi-pinta ei ole pallosymmetrinen) sekä epäpuhtaudet.

5. Ginzburg-Landau-teoria

5.1 Johdanto

Samoin kuin Ginzburg ja Landau (GL), johdamme tässä GL-teorian fenomenologisesti. Vasta tämän jälkeen keskustelemme siitä, miten sen voisi johtaa mikroskooppisesti.

Ginzburg ja Landau olettivat, että suprajohtavaa tilaa kuvaa kompleksiarvoinen *järjestysparametri* Ψ . Tämä parametri oletetaan nollasta poikkeavaksi vain supratilassa. Lähellä transitiolämpötilaa Ψ :n oletetaan olevan pieni. Oletetaan, että lähellä transitiolämpötilaa voidaan vapaan energian tiheys $f = F/L^3$ kirjoittaa Taylorin sarjaksi Ψ :n ja Ψ^* :n suhteen

$$f = f_0 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \dots \quad (204)$$

Tässä sarjassa esiintyviä termejä rajoittaa se, että F_s :n täytyy olla reaalin mielivaltaiselle kompleksiselle Ψ :lle. Siksi termiä $c\Psi$ ei voi esiintyä, vaan Ψ :n on esiinnyttävä tulossa Ψ^* :n kanssa: $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$. Myöskään ei kelpuuteta termiä $c \text{Re } \Psi$. Tämä perustuu siihen, että vaaditaan F_s :n säilyvän muuttumattomana muunnoksessa $\Psi \rightarrow e^{i\phi}\Psi$, missä ϕ on reaalin vakio.

Kehitelmä (204) on puutteellinen siksi, että mikään siinä ei estä paikkariippuvuutta $\Psi(\mathbf{r})$. Paikkariippuvuutta voidaan rajoittaa lisäämällä termi $|\nabla\Psi|^2$, joka kohottaa epähomogeenisten tilojen energiaa. Tämä on kuitenkin epätydyttävä siinä tapauksessa, että magneettikenttä on nollasta poikkeava. Magneettikenttää \mathbf{B} voidaan kuvata vektoripotentiaalilla \mathbf{A} :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (205)$$

Analyttisen mekaniikan kurssista tiedämme, että todellinen liikemäärä $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}$. Tässä \mathbf{p} on kanoninen liikemäärä mikä kvanttimekaniikassa korvautuu operaattorilla $\frac{\hbar}{i}\nabla$. Analogisesti tämän kanssa GL valitsivat energian lisätermiksi

$$\gamma \left| \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A} \right) \Psi \right|^2, \quad (206)$$

missä q on jokin varaus. Otetaan mukaan myös näytteessä olevan magneettikentän energiatiheys

$$\frac{1}{2\mu_0} B^2. \quad (207)$$

Näin saadaan Ginzburg-Landau-teorian kokonaisenergiaksi

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \int d^3r f, \\ f &= \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \gamma \left| \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2\mu_0} B^2. \end{aligned} \quad (208)$$

Usein halutaan tutkia systeemiä annetussa ulkoisessa kentässä. Tällöin on F :n sijasta minimoitava G (55), siis tässä tapauksessa

$$G = F - \int d^3r \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}. \quad (209)$$

Kirjoitetaan vielä GL-teorian G täydellisenä

$$\begin{aligned} G &= F_0 + \int d^3r g, \\ g &= \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \gamma \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2\mu_0} B^2 - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (210)$$

GL-differentiaaliyhtälö

Edellä johdettiin, että tasapainotilassa vapaan energian pitää olla minimissään. Annetussa ulkoisessa kentässä on siis minimoitava G (210) sekä Ψ :n että \mathbf{A} :n suhteen. {Minimoitaessa Ψ :n suhteen voidaan riippumattomat muuttujat [esim. $(\text{Re } \Psi, \text{Im } \Psi)$ tai $(|\Psi|, \arg \Psi)$] valita mielivaltaisesti. Lyhyimmällä laskulla pääsee jos käsittelee Ψ :tä ja Ψ^* :ä toisistaan riippumattomina muuttujina.} Jätetään minimointi harjoitustehtäväksi. Saadaan GL-differentiaaliyhtälöt

$$\gamma \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right)^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0, \quad (211)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{q\hbar\gamma}{i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \\ &\quad - 2q^2\gamma|\Psi|^2 \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (212)$$

Osittaisintegroinnissa syntyvien pintatermien kuuluu myös hävitä. Tästä saadaan reunaehdot suprajohteen pinnalla

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right) \Psi = 0, \quad (213)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H}) = 0. \quad (214)$$

[Ohimennen huomataan, että muunnos (209) on olennainen vain pintatermien osalta.]

Huomataan, että Maxwellin yhtälön

$$\nabla \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j} \quad (215)$$

perusteella identifioidaan yhtälössä (212) esiintyvä suure sähkövirrantiheydeksi

$$\mathbf{j} = \frac{q\hbar\gamma}{i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - 2q^2\gamma|\Psi|^2 \mathbf{A}. \quad (216)$$

Harjoitus: osoita, että johdetuista yhtälöistä seuraa virran säilyminen

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (217)$$

5.2 Erikoistapauksia

GL-yhtälöt (211) ja (212) muodostavat kytketyn differentiaaliyhtälöryhmän, jonka ratkaisuna saadaan $\Psi(\mathbf{r})$ ja $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Yleisessä tapauksessa tämä on hyvin monimutkainen. Aloitetaan tarkastelemalla yksinkertaisia erikoistapauksia.

1) Homogeeninen suprajohte, $\mathbf{H} = \mathbf{A} = 0$. Yhtälö (211) antaa mahdollisiksi ratkaisuisiksi

$$\Psi = 0, \quad (218)$$

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (219)$$

Edellinen ratkaisu kuvaa normaalitilaa. Jälkimmäinen supratilan ratkaisu on mahdollinen vain jos $\alpha/\beta < 0$. Jotta F (208) olisi järkevä (pienin energia saavutettava äärellisellä Ψ) on aina oltava $\beta > 0$. Ehto jälkimmäiselle tilalle on siten $\alpha < 0$. Tiloja (218) ja (219) vastaavat energiat saadaan sijoittamalla funktionaaliin (208):

$$F = F_0, \quad (220)$$

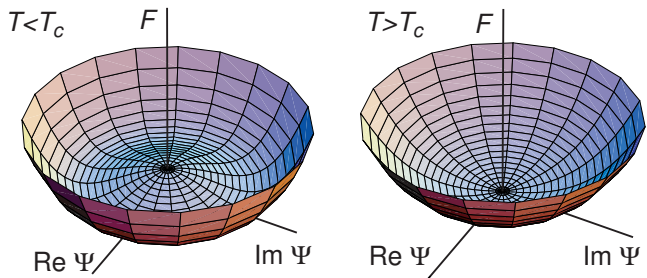
$$F = F_0 - V \frac{\alpha^2}{2\beta}. \quad (221)$$

Nähdään siis, että jos $\alpha > 0$, ainoastaan normaalitila on mahdollinen, kun taas tapauksessa $\alpha < 0$ supratilalla on matalin energia. Transitiolämpötila T_c siis vastaa pistettä jossa $\alpha = 0$. GL-teoriassa oletetaan, että kertoimen α riippuvuus lämpötilasta on lineaarinen

$$\alpha(T) = \alpha' \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right), \quad (222)$$

ja muut kertoimet (β , γ , q) ovat lämpötilasta riippumattomia.

Vapaan energian riippuvuutta järjestysparametristä Ψ voidaan havainnollistaa oheisilla kuvilla.



Nähdään, että normaalitilassa $\Psi = 0$ on täysin määrätty, mutta supratilassa vain järjestysparametrin itseisarvo $|\Psi|$ on kiinnitetty, ja vaihe $\arg \Psi$ on mielivaltainen.

2) Muuttuva $|\Psi|$, $\mathbf{A} = 0$. Reunaehdosta (213) saadaan, että $\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \Psi = 0$. Siis paikasta riippumaton $|\Psi|$ (219) on kelpo ratkaisu kaikkialla suprajohteessa, myös seinämien lähellä. Tästä huolimatta tarkastellaan tapausta jossa Ψ poikkeaa tasapainoarvostaan. Yhtälöstä (211) saadaan

$$\hbar^2 \gamma \nabla^2 \Psi - \alpha \Psi - \beta |\Psi|^2 \Psi = 0. \quad (223)$$

Olettaen Ψ reaaliseksi ja kirjoittaen $\Psi = \sqrt{|\alpha|/\beta}f$ saadaan tämä muotoon

$$\xi_{GL}^2 \nabla^2 f + f - f^3 = 0, \quad (224)$$

missä on määritelty *GL-koherenssipituus*

$$\xi_{GL} = \sqrt{\frac{\hbar^2 \gamma}{|\alpha|}}. \quad (225)$$

Nähdään, että ξ_{GL} määrää sen pituuskaalan, jolla Ψ voi muuttua olennaisesti. Esimerkkinä annetaan yhtälön (224) ratkaisu yksiulotteisen riippuvuuden tapauksessa:

$$f(x) = \tanh \frac{x}{\sqrt{2}\xi_{GL}}. \quad (226)$$

3) Tutkitaan tapausta

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\phi(\mathbf{r})}|\Psi| \quad (227)$$

missä $|\Psi|^2 \approx |\alpha|/\beta$ on vakio. Sijoittamalla virran lausekkeeseen (216) saadaan

$$\mathbf{j} = 2q\gamma|\Psi|^2(\hbar\nabla\phi - q\mathbf{A}). \quad (228)$$

Ottamalla tämän roottori saadaan *Londonin yhtälö*

$$\nabla \times \mathbf{j} = -2q^2\gamma|\Psi|^2\mathbf{B}. \quad (229)$$

Käyttämällä Maxwellin yhtälöitä (215) ja (51) saadaan tästä

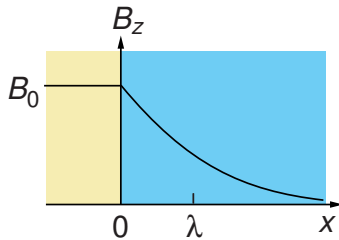
$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= -\frac{\nabla \times \mathbf{j}}{2q^2\gamma|\Psi|^2} = -\frac{\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B})}{2\mu_0 q^2 \gamma |\Psi|^2} \\ &= \frac{\nabla^2 \mathbf{B}}{2\mu_0 q^2 \gamma |\Psi|^2}. \end{aligned} \quad (230)$$

Siis saadaan

$$\mathbf{B} = \lambda^2 \nabla^2 \mathbf{B}, \quad (231)$$

missä

$$\lambda = \sqrt{\frac{\beta}{2\mu_0 q^2 \gamma |\alpha|}}. \quad (232)$$

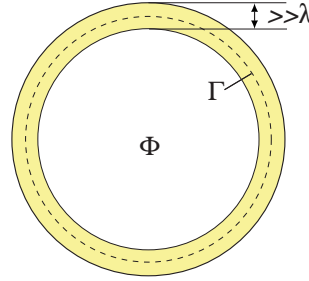


Tarkastellaan nyt suprajohtavaa puoliavaruutta $x > 0$. Oletetaan, että suprajohteen ulkopuolella ($x < 0$) on suprajohteen pinnan suuntainen kenttä $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$. Yhtälön (231) ratkaisu suprajohteen sisällä on

$$B_z(x) = B_0 e^{-x/\lambda}. \quad (233)$$

Saadaan siis selitettyä Meissner-ilmiö: magneettikenttä ei tunkeudu suprajohteeseen, lukuunottamatta noin λ :n paksuista kerrosta. Tässä kerroksessa kulkee virtaa (laske se), joka kumoaa ulkoisen kentän suprajohteen sisäpuolella. Tulos siis myös implikoi häviöttömän virran olemassaolon. Alla kokeellisia arvoja tunkeutumissyvyydelle.

| | $\lambda(T \ll T_c)$ (nm) |
|----|---------------------------|
| Al | 49 |
| Sn | 51 |
| Pb | 39 |



4) Tutkitaan supratilaa renkaassa, jonka poikkileikkaus on huomattavasti tunkeutumissyvyyttä suurempi. Tällöin renkaan sisällä $\mathbf{j} = 0$. Kaavasta (228) saadaan, että renkaan sisällä kiertävälle polulle Γ saadaan

$$0 = \oint dl \cdot (\hbar\nabla\phi - q\mathbf{A}) = \hbar 2\pi N - q \int d\mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{A}. \quad (234)$$

Tässä N on kokonaisluku joka tulee siitä, että yksikäsitteinen Ψ (227) sallii ϕ :n muuttumisen 2π :n monikerralla kierrettäessä Γ . Siis renkaan läpi kulkevalle magneettivuolle saadaan

$$\Phi = \int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{B} = N \frac{2\pi\hbar}{q}. \quad (235)$$

Kokeellisesti on havaittu, että vuo on kvantittunut kuten tämä kaava sanoo. Havaitun vuokvantin suuruudesta $\Phi_0 = \frac{h}{2|e|}$ (4) päätellään, että q on kaksi kertaa elektronin varaus e (varauksen merkkiä ei tästä voi päätellä).

5) Edellä on määritelty kaksi pituutta: GL-koherenssipituus ξ_{GL} (225) ja tunkeutumissyvyys λ (232). Molempien lämpötilariippuvuus on

$$\lambda(T), \xi_{GL}(T) \propto \frac{1}{\sqrt{|\alpha|}} \propto \frac{1}{\sqrt{1 - T/T_c}}, \quad (236)$$

eli ne divergoivat, kun $T \rightarrow T_c$. Pituuksien suhdetta kutsutaan *GL-parametriksi*

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi_{GL}(T)} = \sqrt{\frac{\beta}{2\mu_0 q^2 \hbar^2 \gamma^2}}. \quad (237)$$

Se on lämpötilasta riippumaton vakio. Kirjoittamalla GL-yhtälöt dimensiottomaan muotoon havaitaan, että tämä on teorian ainoa laaduton parametri.

6) Normaali- ja supratilan tasapaino ulkoisessa kentässä. Tätä tutkittiin jo kurssin alkupuolella, mutta on hyödyllistä nähdä sama asia GL-funktionaalista (210) lähtien. Supratilassa saadaan termeistä $\alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4$ negatiivinen kontribuutio joka laskettiin edellä (221). Tämä on kentästä H riippumaton sillä $B \equiv 0$. Normaalitylityksessä ainoastaan termit $\frac{1}{2\mu_0}B^2 - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$ ovat nollasta poikkeavia. Minimoimalla G \mathbf{B} :n suhteen saadaan

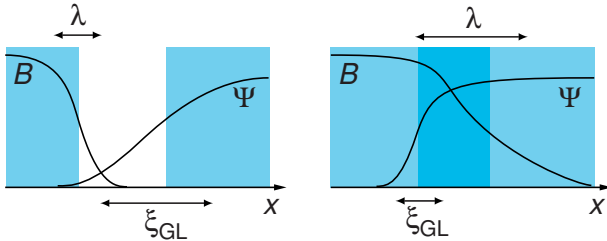
$$G = F_0 - \frac{1}{2}V\mu_0H^2, \quad \mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}. \quad (238)$$

Jotta energiat olisivat samat kun $H = H_c$ saadaan

$$\frac{1}{2}\mu_0H_c^2 = \frac{\alpha^2}{2\beta}. \quad (239)$$

Tästä ja $\alpha(T)$:n lineaarisuudesta (222) päätellään, että $H_c(T)$ on lineaarinen T_c :n lähellä. Tämä on yhtäpitävä kokeellisen havainnon (3) kanssa.

7) Tutkitaan seuraavaksi normaali- ja supratilan välistä rajapintaa. Tämä vaatii, että kenttä H on kriittisen kentän H_c suuruinen, sillä rajapinta voi olla stabiili vain jos kaksi faasia ovat tasapainossa. Rajapinnan rakenteen pystyy ratkaisemaan tarkasti GL-yhtälöistä, mutta tyydytään tässä kvalitatiiviseen analyysiin. Edellisessä kohdassa identifiointiin normaali- ja supratilan oleelliset termit funktionaalissa (210). Katsotaan miten nämä ovat mukana rajapinnassa.



Kuvassa kevyt varjostus kuvaa karkeasti alueita joissa energia on alentunut F_0 :sta energian (239) verran.

Tilanne S-N rajapinnassa riippuu oleellisesti tunkeutumissyvyyden ja GL-koherenssipituuden suhteesta. Jos $\lambda \ll \xi_{GL}$ syntyy alue paksuudelta $\approx \xi_{GL}$ missä kumpaakaan negatiivista kontribuutiota ei saavuteta. Tämä tarkoittaa rajapinnan energiaa $\sigma \approx \frac{1}{2}\xi_{GL}\mu_0H_c^2$ [vertaa kaavaan (68)]. Vastakkaisessa tapauksessa $\lambda \gg \xi_{GL}$, ovat molemmat negatiiviset kontribuutiot läsnä paksuudella $\approx \lambda$ ja saadaan negatiivinen rajapinnan energia $\sigma \approx -\frac{1}{2}\lambda\mu_0H_c^2$. Tämä jälkimmäinen tapaus johtaa aivan uudentyyppisiin ominaisuuksiin. Kurssin alkupuolella esitetty välitilan käsittely ei varmastikaan ole toimiva tässä tapauksessa.

Suprajohdetta jossa rajapintaenergia on negatiivinen kutsutaan *toisen lajin suprajohteeksi*, erotukseksi *ensimmäisen lajin suprajohteista* joilla on positiivinen rajapintaenergia. Ratkaisemalla GL-yhtälöt todetaan, että raja näiden tapauksen välillä on GL-parametrin

arvossa $\kappa = 1/\sqrt{2}$. Siis ensimmäisen lajin suprajohteille $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ja toisen lajin suprajohteille $\kappa > 1/\sqrt{2}$.

5.3 Johto mikrokooppisesta teoriasta

Ginzburg-Landau-teoria voidaan perustella mikrokooppisesta teoriasta lähtien. Vastaavuus mikrokooppiseen teoriaan saadaan kun identifioidaan

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Delta(\mathbf{r}), \quad (240)$$

missä Δ on määritelty kaavalla (202). [Huom. relaatioon (240) voisi valita myös mielivaltaisen vakiokertoimen, ja monesti näin tehdäänkin.]

Lausutaan nyt ne oletukset joilla yleinen teoria redusoituu GL-teoriaksi:

- 1) Lämpötila on lähellä transitiolämpötilaa, $T_c - T \ll T_c \Leftrightarrow \Delta \ll k_B T_c$.
- 2) Järjestysparametri ei muutu liian jyrkästi, $|\nabla\Delta| \ll \Delta/\xi_0$.

Ginzburg-Landau-teoria voidaan siis ymmärtää sarjakehitelmänä sekä Δ :n että $\nabla\Delta$:n suhteen, joista otetaan huomioon vain alimmat termit.

Mikrokooppisesta teoriasta voidaan johtaa GL-teorian parametreille lausekkeet

$$\alpha = N(0)\frac{T - T_c}{T_c} \quad (241)$$

$$\beta = \frac{7\zeta(3)N(0)}{8(\pi k_B T_c)^2} \quad (242)$$

$$\gamma = \frac{7\zeta(3)N(0)}{12\hbar^2}\xi_0^2 \quad (243)$$

$$q = 2e, \quad (244)$$

missä $\zeta(3) = 1.202$, ξ_0 on määritelty kaavassa (175) ja e on elektronin varaus ($e < 0$). Viimeinen relaatio on on hyvin ymmärrettävissä: koska Ψ on parin aaltofunktio, esiintyy sen kineettisessä energiassa parin varaus $q = 2e$.

Kaksi ensimmäistä [(241) ja (242)] ovat johdettavissa suoraan energiafunktionaalista (193). Lasku on kuitenkin matemaattisesti monimutkainen, joten jätetään se tässä tekemättä. Kaksi jälkimmäistä [(243) ja (244)] ovat johdettavissa edellä mainitusta epähomogeenisen tilan teoriasta (200), kun myös vektoripotentiaali otetaan mukaan kineettiseen energiaan (119):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \rightarrow \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - e\mathbf{A}\right)^2. \quad (245)$$

Kertoimista (241) ja (243) saadaan GL-koherenssipituudelle (225)

$$\begin{aligned} \xi_{GL}(T) &= \sqrt{\frac{\hbar^2\gamma}{|\alpha|}} = \xi_0\sqrt{\frac{7\zeta(3)}{12}}\frac{1}{\sqrt{1 - T/T_c}} \\ &= 0.837\xi_0\frac{1}{\sqrt{1 - T/T_c}}. \end{aligned} \quad (246)$$

Koherenssipituudet ovat siis samaa suuruusluokkaa, paitsi kun $T \rightarrow T_c$, jolloin $\xi_{GL}(T) \rightarrow \infty$.

Osoittautuu, että mentäessä hyvin lähelle T_c :tä, GL-teorian ei ole enää voimassa. Tämä johtuu ns. *kriittisistä fluktuaatioista*, jotka ovat yhteisiä kaikille toisen kertaluvun olomuodonmuutoksille. Näistä puhutaan lisää statistisen fysiikan kurssilla. Tavallisissa suprajohteissa se lämpötila-alue, jolla kriittiset fluktuaatiot ovat merkittäviä, on häviävän pieni.

Epäpuhtauksien vaikutus

Metalleissa on aina epäpuhtauksia. Edellä todettiin, että ne sirottavat elektroneja ja siten aiheuttavat normaalitylan sähkövastuksen. Mitä tapahtuu suprajohtavuudelle kun epäpuhtauksia on paikalla? Rikkoutuvatko parit?

Epäpuhtauden vaikutusta voidaan tutkia teoreettisesti lisäämällä ulkoinen potentiaali $U(\mathbf{r})$ kineettisen energian (119) rinnalle

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}). \quad (247)$$

Yksinkertaisimmillaan voidaan tutkia delta-funktio potentiaalia $U(\mathbf{r}) = u\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, missä \mathbf{r}_0 on epäpuhtauden paikka. [Tämä sirottaa elektroneja tasosta (34) toiseen, mutta se ei vie mitään tilavuutta.] Mielenkiintoinen tulos tästä laskusta on, että GL-kertoimista (241)-(244) ainoastaan γ (243) muuttuu. Se, että esim. T_c ei muutu, voidaan yrittää selittää sanallisesti niin, että vaikka elektronit siroavatkin suunnasta toiseen, ne aina löytävät uudesta suunnasta uuden partnerin jonka kanssa muodostavat parin.

Edellinen ei pidä paikkaansa niissä "epätavallisissa" supratiloissa joissa $v_{\mathbf{k}}$ on kulmariippuva, siis esim. korkean lämpötilan suprajohteet ja ^3He , vaan niissä sironta rikkoo pareja.

Mitä sitten tapahtuu γ :lle? Tutkitaan tapausta, jossa on niin paljon epäpuhtauksia, että hiukkasen keskimääräinen vapaa matka ℓ sirontojen välillä on paljon pienempi kuin ξ_0 . Tätä tapausta $\ell \ll \xi_0$ kutsutaan "likaiseksi rajaksi". Elektroni siis etenee satunnaisesti kun sen suunta aina muuttuu keskimäärin ℓ :n välein. Varsin yksinkertaisella laskulla saadaan, että jos hiukkasen kulkema kokonaismatka on ξ_0 , se on keskimäärin päässyt etäisyydelle $R \approx \sqrt{\ell\xi_0}$ lähtöpisteestään:

$$\begin{aligned} R^2 &= \left(\sum_i \Delta \mathbf{x}_i \right)^2 = \sum_i (\Delta \mathbf{x}_i)^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta \mathbf{x}_i \cdot \Delta \mathbf{x}_j \\ &\approx \sum_i (\Delta \mathbf{x}_i)^2 \approx \frac{\xi_0}{\ell} \ell^2 = \xi_0 \ell. \end{aligned} \quad (248)$$

Näin siis koska keskimäärin $\Delta \mathbf{x}_i \cdot \Delta \mathbf{x}_j = 0$ kun $j \neq i$, ja ξ_0/ℓ on viimeisessä summassa esiintyvien termien määrä.

Olettaen että edellä tehty arvio parin koosta (175) koskee nimenomaan kokonaismatkaa, päädyimme tulokseen että likaisella rajalla parin koko on pienentynyt kokoon $\sim \sqrt{\ell\xi_0} \ll \xi_0$. Sanoin tätä voisi kuvata niin, että parin jäsenet etääntyvät toisistaan hitaammin kuin puhtaassa tapauksessa.

GL-teorian parametrille γ saadaan kaavan (243) sijasta

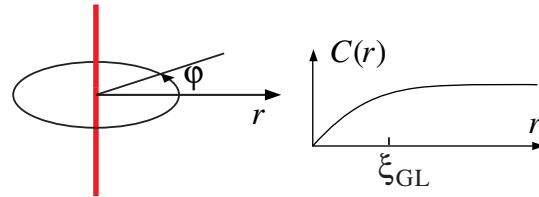
$$\gamma \sim \frac{N(0)}{\hbar^2} \ell \xi_0, \quad (249)$$

eli gradientista ei aiheudu niin suurta energialisäystä kuin puhtaassa tapauksessa. Kaavasta (237) seuraa että κ kasvaa epäpuhtauksien lisääntyessä. Puhtaat alkuainesuprajohteet ovat lähes poikkeuksetta ensimmäistä lajia, mutta ne muuttuvat toisen lajin suprajohteiksi lisäämällä epäpuhtauksia.

5.4 Toisen lajin suprajohtavuus

Edellä tutkittiin ensimmäisen lajin suprajohteen välitilaa. Toisen lajin suprajohteissa rajapintaenergia on negatiivinen. Tästä päätellään, että niissä magneettikenttä tunkeutuu näytteeseen mahdollisimman pienissä yksiköissä, jotka maksimoivat rajapinnan suuruuden. Vuon kvantittumisesta (235) päättelemme että pienin yksikkö on yksi vuokvantti Φ_0 . Hahmottelemme tätä vastaavan GL-yhtälöiden ratkaisun. Sylinterikoordinaateissa

$$\Psi(r, \varphi, z) = C(r)e^{i\varphi}. \quad (250)$$



Tässä siis järjestysparameterin vaihe ϕ on sama kuin sylinterikoordinaatiston napakulma φ . Järjestysparametri ei riipu z :sta joten tarkastellaan sitä x - y -tasossa. Ψ on jatkuva kaikkialla. Sillä on nollakohta pisteessä $r = 0$, missä se koordinaatiston singulaarisuudesta huolimatta on analyttinen, $\Psi(x, y, z) = a(x + iy) + O(r^2)$.

Vaiheriippuvuus $e^{i\varphi}$ (250) synnyttää virran (228), joka kiertää z -akselin ympäri. Oletetaan että vektoripotentiaali \mathbf{A} on myös atsimuuttikulman suuntainen, $\mathbf{A} = A(r)\hat{\varphi}$. Tällöin virta on

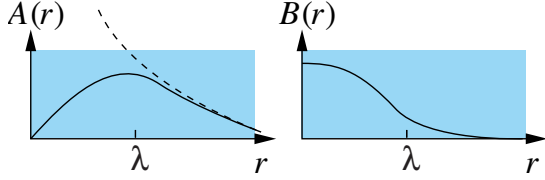
$$\mathbf{j} = 2q\gamma C^2(r) \left[\frac{\hbar}{r} - qA(r) \right] \hat{\varphi}. \quad (251)$$

Suurilla r supratila lähestyy tasapainoarvoaan (219). Siellä virran (251) täytyy hävitä (eksponentiaalisesti) joten

$$\mathbf{A}(r) = \frac{\hbar}{q} \frac{\hat{\varphi}}{r} \quad (r \gg \lambda). \quad (252)$$

Vaativalla että $A(r)$ on säännöllinen origossa saadaan se hahmoteltua. Lopuksi lasketaan että

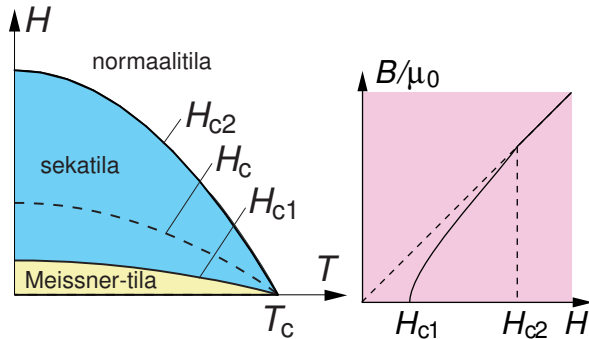
$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \frac{\hat{z}}{r} \frac{d(rA)}{dr}. \quad (253)$$



Funktioiden tarkat muodot saadaan ratkaisemalla GL-yhtälöt, mikä yleisesti onnistuu vain numeerisesti.

Tyyppin (250) ratkaisua kutsutaan *kvantisoiduksi virtauspyörteeksi* tai *vorteksiksi* tai *vuoviivaksi*. Kaavasta (252) nähdään että vorteksiin liittyvä magneettivuo on täsmälleen vuokvantti Φ_0 (4).

Toisen lajin suprajohteelle saadaan seuraavanlainen olotilakaavio.

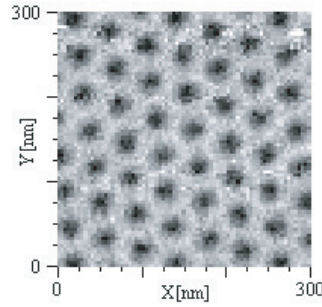


Kriittisten kenttien H_{c1} ja H_{c2} välissä magneettikenttä osittain tunkeutuu näytteeseen. Vorteksien tiheys $n = B/\Phi_0$. Edellä esitetty yksi vorteksi kuvaa tilannetta lähellä H_{c1} :tä, missä vorteksit ovat harvassa. Kentän kasvaessa kasvaa myös vorteksien tiheys kunnes H_{c2} :ssa ne ovat niin lähekkäin että supratila ei enää pysty muodostumaan niiden väleissä. Koska vorteksiytimen suuruus on noin ξ_{GL} , päätellään tästä että $B_{c2} \sim \Phi_0/\xi_{GL}^2$. Tarkka lasku GL-teoriolla antaa

$$B_{c2} = \mu_0 H_{c2} = \frac{\hbar}{2|e|\xi_{GL}^2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2}. \quad (254)$$

Lähellä H_{c2} :ta järjestysparametri menee jatkuvasti nolnaan. Tällöin kolmannen asteen termi $\Psi|\Psi|^2$ GL-yhtälössä (211) voidaan jättää pois, joten ratkaistava yhtälö on täsmälleen sama kuin varatun hiukkasen Schrödingerin yhtälö vakiokentässä \mathbf{B} . Jätetään tämän tehtävän matematiikka kondensoidun aineen kurssiin.

Tasapainotilassa vorteksit pyrkivät täyttämään näytteen mahdollisimman tasaisesti. Tämä johtaa hilaan, joka on heksagonaalinen.



Spectroscopic image of the vortex lattice in NbSe₂ at 4.2 Kelvin and 1 Tesla. Dark corresponds to the normal vortex cores, and bright to the superconducting regions. The vortex lattice imaging by scanning tunneling spectroscopy relies on spatial variations of the density of levels in the mixed state. Indeed, the local density of levels is different at the center of vortex cores compared to the surrounding superconducting regions. Plotting these differences as a function of position yields a spectroscopic real space image of the Abrikosov vortex lattice. (lähde: http://dpmc.unige.ch/gr_fischer/)

Harjoituksena tarkista että kuvan mitat ja annettu kenttä ovat yhtäpitäviä.

Vuoviivaan vaikuttava voima

Varattuun hiukkaseen vaikuttaa Lorentz-voima

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (255)$$

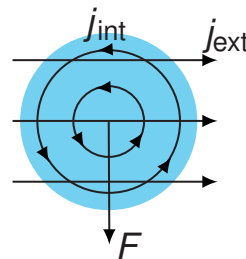
Tämä voidaan yleistää jatkuvasti jakautuneeseen aineeseen kaavalla

$$\mathbf{F} = \int d^3r (\rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}), \quad (256)$$

missä ρ on varaustiheys ja \mathbf{j} sähkövirrantiheys. Sovelletaan tätä yksittäiseen vuoviivaan kun se on ulkoisessa virtauskentässä $\mathbf{j}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Varausneutraliteetin takia $\rho = 0$. Olettaen että $\mathbf{j}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ on lähes vakio vorteksin poikkileikkauksen alueella (pinta-ala $\approx \lambda^2$), voidaan poikkileikkauksintegraali tehdä ja saadaan että vorteksiin vaikuttaa voima

$$\mathbf{F} = \Phi_0 \int \mathbf{j}_{\text{ext}} \times d\mathbf{l}. \quad (257)$$

Siis vuoviivaan vaikuttaa voima joka ajaa sitä virtaa kohtisuoraan suuntaan.



Huomaa että voiman suunta on sellainen, että se pyrkii pienentämään suurimman kokonaisvirtauksen aluetta (vertaa Magnus-voimaan).

Yksi suprajohtavuuden sovellutuksia on rakentaa voimakkaita magneetteja. Koska H_c on varsin pieni (katso taulukko sivulla 2), käytetään toisen lajin suprajohteita. Suuri osa sovellutuksista on tehty käyttäen Nb-Ti seosta, jossa noin 45 painoprosenttia on titaania. Koska seos on epäjärjestynyt, on vapaa matka hyvin lyhyt ja siksi H_{c2} suuri, $B_{c2} \approx 10$ T kun $T = 4$ K. Huomaa että jos kyseessä olisi järjestynyt seos, vapaa matka periaatteessa voisi olla yhtä pitkä kuin puhtaassa alkuaineessa (perustelu kondensoidun aineen kurssilla).

Vorteksien liikkuminen johtaa häviöihin, niin että "suprajohte" ei enää johdakaan häviöttömästi. Tämä voidaan estää esimerkiksi raerajoilla, erkaumilla ja muilla epäpuhtauksilla, joihin vorteksit loukkuuntuvat. Erityisesti Nb-Ti:lla syntyy titaanierkaumia, jotka eivät ole suprajohtavia, ja siten vuoviivoilla on niissä matalampi energia eli ne jäävät kiinni.

Supranesteen pyöriminen

Monet edellä kuvatuista tuloksista pätevät osittain myös ^4He - ja ^3He -supranesteissä. Olennainen ero on että ne ovat varauksettomia (efektiivisesti $q = 0$) jolloin sähkövirran (228) sijasta saadaan massavirran lausekkeeksi

$$\mathbf{j}_{\text{mass}} = 2m\gamma|\Psi|^2\hbar\nabla\phi. \quad (258)$$

Tässä $m = m_4$ ^4He :lle ja $m = 2m_3$ ^3He :lle, missä m_4 ja m_3 ovat vastaavien atomien massat (miksi näin?). Silloin kun $|\Psi|^2$ on vakio voidaan määritellä *supranesteen nopeus* \mathbf{v}_s : koska $\hbar\nabla\phi$ on liikemäärä, niin

$$\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{m}\nabla\phi. \quad (259)$$

Tästä seuraa että

$$\nabla \times \mathbf{v}_s = 0. \quad (260)$$

Verrataan tätä tasaiseen pyörimiseen, jolle

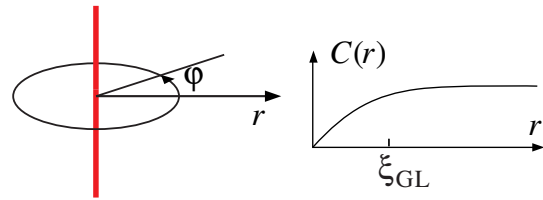
$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r} \Rightarrow \nabla \times \mathbf{v} = 2\boldsymbol{\Omega}. \quad (261)$$

Saadaan siis mielenkiintoinen tulos, että supraneste ei voi pyöriä niin, että $|\Psi|^2$ on vakio. Tätä sanotaan pyörimisparadoksiksi.

Ratkaisu pyörimisparadoksiin on, että supranesteeseen muodostuu kvantisoituja vortekseja. Koska $q = 0$, saadaan vorteksille yksinkertaisimmillaan

$$\Psi(r, \varphi, z) = C(r)e^{i\varphi}, \quad (262)$$

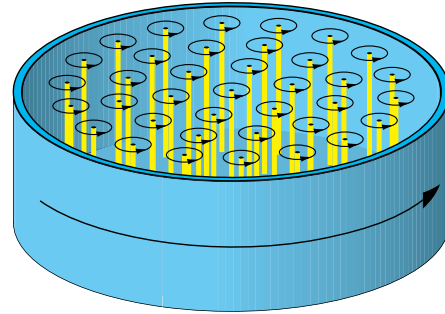
$$\mathbf{j}_{\text{mass}} = 2m\gamma C^2(r)\frac{\hbar}{r}\hat{\boldsymbol{\phi}}. \quad (263)$$



Supranesteen nopeuden sirkulaatiolle yhden vorteksin ympäri saadaan

$$\oint d\mathbf{l} \cdot \mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{m} \oint d\mathbf{l} \cdot \nabla\phi = \frac{h}{m}.$$

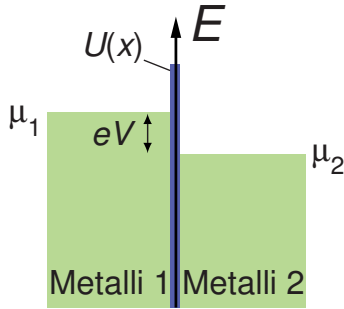
Supranesteeseen syntyy vortekseja kun astiaa pyöritetään.



6. Josephsonin ilmiö

6.1 Tunnelointi

Tarkastellaan kahta metallia, jotka on erotettu toisistaan ohuella eristekerroksella. Vaikka potentiaali eristekerroksessa on suurempi kuin elektronien energia, voivat elektronit kvanttimekaniikan mukaan tunnetuuta potentiaalivallin läpi. Tasapainotilassa metallien kemialliset potentiaalit asettuvat samoiksi. (Miksi?) Tutkitaan tilannetta missä metallien välille on kytketty virtalähde, joka synnyttää liitoksen yli jännitteen V : $\mu_1 - \mu_2 = eV$.



(Huom. Kuvat usein piirretään niin kuin $eV > 0$. Jos haluaa huomioida että $e < 0$ on yksinkertaisinta ajatella että silloin myös $V < 0$.)

Läpi tunneloituvalla virralla päätellään lauseke

$$J = c \int dE \tau(E) \times \{N_1(E)f(E)N_2(E+eV)[1-f(E+eV)] - N_1(E)[1-f(E)]N_2(E+eV)f(E+eV)\}. \quad (264)$$

Tässä c on jokin vakio, $\tau(E)$ on tunnelointitodennäköisyys ja N_1 ja N_2 ovat metallien energiatasojen tiheydet. Ensimmäinen termi (264):ssä kuvaa tunneloitumista vasemmalta oikealle ja toinen päinvastoin. Fermi-funktiot f (43) molemmissa termeissä pitävät huolen että lasketaan vain sellaiset tapaukset, joissa lähtöpuolen tila on miehitetty ja tila johon tullaan toisella puolen on tyhjä. Kaavasta (264) saadaan suoralla laskulla

$$J = c \int dE \tau(E) N_1(E) N_2(E+eV) \times [f(E) - f(E+eV)]. \quad (265)$$

Huomataan, että Fermi-funktioista muodostuva tekijä on nolasta poikkeava vain energiavälillä $\sim eV + k_B T$.

Tarkastellaan tunnelointia kahden normaalitilaisen metallin välillä. Näissä tilatiheydet ovat suunnilleen vakioita, jolloin saadaan

$$J \approx c N_1(0) N_2(0) \tau(0) \int dE \times [f(E) - f(E+eV)] = c N_1(0) N_2(0) \tau(0) eV, \quad (266)$$

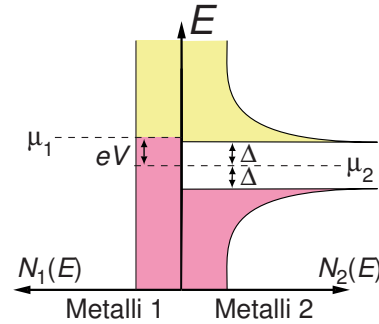
missä on oletettu myös τ :n riippuvan heikosti energiasta. Tulos riippuu lineaarisesti jännitteestä V , joten sitä kertova tekijä voidaan identifioida konduktanssiksi (resistanssin käänteisluku) $G = 1/R$, siis

$$J = V/R. \quad (267)$$

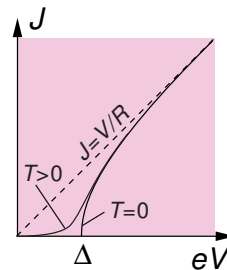
Monimutkaisempi tulos saadaan suprajohteen ja normaalitilaisen metallin väliselle tunneloitumisvirralle. Energiatasojen tiheys supratilassa on

$$N_s(E) = \begin{cases} \frac{N(0)E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & \text{kun } E > \Delta \\ 0 & \text{kun } E < \Delta, \end{cases} \quad (268)$$

mikä saadaan helposti dispersiorelaatiosta (155) kun tasot ovat tasaisesti jakautuneita ξ_k :ssa (harjoitus).

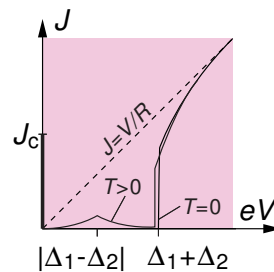


Nollalämpötilassa virta on nolasta poikkeava vain jos $|eV| > \Delta$. Kvalitatiivisesti voidaan päätellä että virta-jännite-relaatio on kuvan tyyppiä. (Tarkkaan ottaen olisi otettava huomioon että tunneloituvat objektit (elektronit) ja supratilan eksitaatiot eivät ole samoja, mutta tällä ei ole vaikutusta lopputulokseen, ks. Tinkham).



Tällaista virran riippuvuutta energia-aukosta on käytetty hyväksi mm. sivun 30 kuvaa mitattaessa.

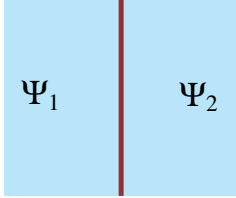
Kahden suprajohteen välille saadaan vieläkin monimutkaisempia virta-jännite-relaatioita riippuen energiarakojen suuruuksista.



Mielenkiintoisin piirre on kuitenkin virta joka saadaan täsmälleen nollajännitteellä.

6.2 Josephsonin ilmiö

Tarkastellaan kahta suprajohtetta jotka ovat heikosti kytketty toisiinsa. Oletetaan aluksi $\mathbf{B} = \mathbf{A} = 0$.



Analogisesti GL-teorian fenomenologisen johdon kanssa muodostetaan tällaiseen liitokseen liittyvä vapaan energian lauseke. Merkitään vasemman ja oikean puolen järjestysparametreja Ψ_1 ja Ψ_2 . Vaaditaan 1) reaalisuus, 2) riippumattomuus vakiosta vaihetekijästä $\exp(i\phi)$, 3) riippumattomuus puolien vaihdosta ja 4) otetaan vain johtavat termit, jolloin saadaan *Josephsonin energia*

$$F_J = -a(\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^*) = -2a \operatorname{Re}(\Psi_1^* \Psi_2). \quad (269)$$

Sijoitetaan tähän

$$\Psi_1 = C e^{i\phi_1}, \quad \Psi_2 = C e^{i\phi_2}, \quad (270)$$

jolloin saadaan

$$F_J = -E_J \cos \Delta\phi. \quad (271)$$

Tässä on määritely *vaihe-ero*

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 \quad (272)$$

ja $E_J = 2aC^2$.

Josephsonin energiasta (271) saadaan liitoksen läpi kulkeväksi sähkövirraksi

$$J = J_c \sin \Delta\phi, \quad (273)$$

missä $J_c = (q/\hbar)E_J = (2e/\hbar)E_J$.

Kaavan (273) perustelu GL-teoriasta lähtien: Sijoitetaan (227) GL energiaan (208) ja varioidaan sitä ϕ :n suhteen molemmilla puolilla liitosta (yksiulotteinen malli on riittävä). Varioinnista syntyy pintatermi. Vaatien että se ja Josephsonin energian (271) varioinnista tuleva termi yhteensä häviävät saadaan relaatio (273). ■

Toinen tärkeä relaatio on seuraava, joka antaa vaiheen aikaderivaatan

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{2\mu}{\hbar}. \quad (274)$$

Kaavan (274) perustelu: GL-teorian Ψ tulkittiin Cooperin paria kuvaavaksi aaltofunktioksi. Tasapainotilassa Cooperin parit ovat tasapainossa elektronien kanssa, joten Cooperin parin energia on 2μ , kaksi kertaa elektronien kemiallinen potentiaali. Kvanttimekaniikassa energian ominaistilan aikariippuvuus tulee tekijästä

$\exp(-iEt/\hbar)$, joka siis järjestysparametrille $\Psi = e^{i\phi}|\Psi|$ on $\exp(-i2\mu t/\hbar)$, mistä saadaan (274). ■

Sovelletaan kaavaa (274) Josephsonin liitokseen. Vaihe-erolle (272) saadaan

$$\frac{d\Delta\phi}{dt} = \frac{2eV}{\hbar}, \quad (275)$$

sillä kemiallisten potentiaalien ero saadaan jännitteestä V yhteydellä $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = -eV$.

Kaavat (273) ja (275) ovat Josephsonin relaatiot. Ensimmäinen antaa, että tasapainossa ($V = 0$) liitoksen läpi kulkee vakio supravirta, joka riippuu sinimuotoisesti suprajohteiden vaihe-erosta $\Delta\phi$. Tätä kutsutaan *Josephsonin tasavirtailmiöksi*.

Jos jännite V on vakio, saadaan kaavasta (275) että vaihe-ero kasvaa lineaarisesti ajassa,

$$\Delta\phi = \frac{2eV}{\hbar}t. \quad (276)$$

Kun tämä sijoitetaan kaavaan (273) saadaan vaihtovirta kulmataajuudella

$$\omega = \frac{2e}{\hbar}V. \quad (277)$$

Tätä kutsutaan *Josephsonin vaihtovirtailmiöksi*.

Jännitteellä 0.1 mV (mikä on tyypillinen jännite sivun 32 kuvassa) antaa kaava (277) taajuuden $\nu = \omega/2\pi = 48$ GHz.

Josephsonin liitoksia käyttäen saadaan tehtyä erilaisia tarkkoja mittalaitteita. Esimerkiksi (277) mahdollistaa jännitstandardin luomisen koska taajuus voidaan mitata hyvin tarkasti.

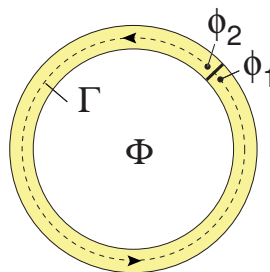
Liitosta ajava virtalähde tekee ajassa dt työn $VJdt$. Energian säilymisen perusteella pitää siis olla

$$\frac{dF_J}{dt} = VJ. \quad (278)$$

Todetaan että tätä käyttäen voidaan mistä tahansa kahdesta yhtälöstä (271), (273) ja (275) johtaa näistä kolmas.

Jos vektoripotentiaali \mathbf{A} on nollasta poikkeava, on edellä käytettyä vaihe-eron määritelmää (272) tarkennettava seuraavasti. Analogisesti kaavan (228) kanssa määritellään mittainvariantti vaihe-ero

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 - \frac{2e}{\hbar} \int_1^2 dt \cdot \mathbf{A}. \quad (279)$$



Tarkastellaan rengasta jossa on yksi Josephson-liitos. Kokonaisvuolle saadaan nyt

$$\Phi = \int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{B} = \oint d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} = \int_1^2 d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} + \int_2^1 d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} \quad (280)$$

missä viimeisessä muodossa ensimmäinen termi on liitoksen yli ja jälkimmäinen termi koko muun renkaan yli. Jälkimmäiselle osuudelle saadaan käyttäen (228) ja $j = 0$

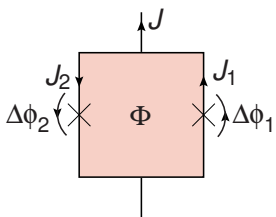
$$\int_2^1 d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} = \frac{\hbar}{2e} \int_2^1 d\mathbf{l} \cdot \nabla\phi = \frac{\hbar}{2e}(\phi_1 - \phi_2 - 2\pi N), \quad (281)$$

missä N on kokonaisluku. Sijoittamalla (280):een saadaan liitoksen yli vaikuttavalle vaihe-erolle

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} + 2\pi N. \quad (282)$$

Jos liitoksia on useampia, tämä yleistyy

$$\sum_j \Delta\phi_j = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} + 2\pi N. \quad (283)$$



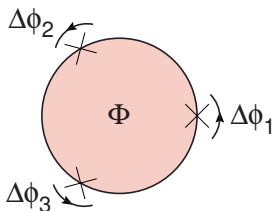
Tutkitaan oheista piiriä, joka koostuu paksuista ($\gg \lambda$) suprajohteista paitsi että siinä on kaksi Josephson-liitosta. Tätä kuvaavat yhtälöt

$$\begin{aligned} \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 &= \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} + 2\pi N \\ J &= J_{c1} \sin(\Delta\phi_1) - J_{c2} \sin(\Delta\phi_2). \end{aligned} \quad (284)$$

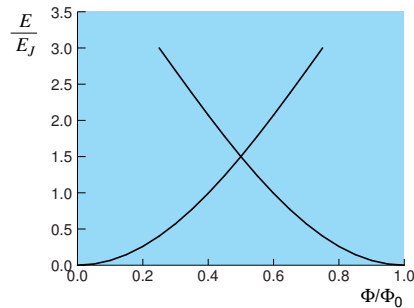
Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan $J_{c1} = J_{c2}$. Laskemalla todetaan, että nämä kaksi liitosta yhdessä toimivat kuten yksi liitos (273), jossa kriittinen virta J_c riippuu kentästä

$$J_c = 2J_{c1} \left| \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right|. \quad (285)$$

Magneettikenttä siis muuttaa kriittistä virtaa. Tätä käytetään hyväksi erittäin herkissä magneettikentän mittalaitteissa. Piiriä vastaavaa laitetta kutsutaan tasavirta SQUID:iksi (Superconducting quantum interference device).



Tarkastellaan kolmen Josephson-liitoksen rengasta. Voidaan nähdä, että tietyillä magneettikentän arvoilla $\Phi \approx \frac{1}{2}\Phi_0$ tällä on kaksi mahdollista energiatilaa jotka vastaavat vastakkaisuuntiin kiertäviä virtoja.



6.3 Josephsonin ilmiö toisella tavalla

Edellä jo todettiin, että BCS-perustila (171) voidaan esittää superpositiona tiloista $|n\rangle$, joissa parien määrä n on kiinnitetty,

$$|\psi\rangle = \sum_n e^{in\phi} f_n |n\rangle. \quad (286)$$

Tässä suprajohteen vaihe ϕ (177) on kirjoitettu eksplisiittisesti, jolloin f_n on reaalinen.

Tarkastellaan kahta suprajohtetta L ja R, jotka ovat heikosti kytketty toisiinsa. Suprajohteiden välistä kytkentää voidaan yksinkertaisimmillaan kuvata lisäämällä Hamiltonin operaattoriin termi

$$\begin{aligned} \check{H}_T &= -\frac{E_J}{2} \sum_m \sum_n \left(|m-1, n+1\rangle \langle m, n| \right. \\ &\quad \left. + |m+1, n-1\rangle \langle m, n| \right). \end{aligned} \quad (287)$$

Tässä $|m, n\rangle$ on tila, jossa suprajohteessa L on m paria ja suprajohteissa R on n paria. Ensimmäinen termi tarkoittaa, että L:stä hyppää yksi pari R:ään, ja toisessa termissä päin vastoin. E_J on kytkennän voimakkuutta kuvaava vakio.

Kahden kytkemättömän suprajohteen tilaa kuvaa kahden kaavan (286) tilan tulo

$$|\psi\rangle = \sum_k \sum_l e^{ik\phi_L} e^{il\phi_R} f_k f_l |k, l\rangle. \quad (288)$$

Kun liitos on heikko, voidaan sitä käsitellä pienenä häiriönä. Ensimmäisen kertaluvun korjaus energiaan saadaan odotusarvosta

$$E_1 = \langle \psi | \check{H}_T | \psi \rangle. \quad (289)$$

Sijoittamalla lausekkeet (287) ja (288) saadaan

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{E_J}{2} \sum_m \sum_n (e^{i(\phi_L - \phi_R)} f_{m-1} f_{n+1} \\ &\quad + e^{-i(\phi_L - \phi_R)} f_{m+1} f_{n-1}) f_m f_n \\ &\approx -E_J \cos(\phi_R - \phi_L) \end{aligned} \quad (290)$$

olettaen $\sum_m f_{m-1} f_m \approx \sum_m f_m^2 = 1$. Saatu tulos on sama kuin edellä kaavassa (271).

Samoilla perusteilla voidaan laskea myös virta

$$J = 2e \frac{d}{dt} \langle \psi | \tilde{n}_R | \psi \rangle, \quad (291)$$

missä

$$\tilde{n}_R = \sum_m \sum_n n |m, n\rangle \langle m, n| \quad (292)$$

on parien lukumääräoperaattori puolella R.

Kaavan (291) aikaderivaatta voidaan helposti laskea aikariippuvasta Schrödingerin yhtälöstä. Suoremmin samaan tulokseen päästään Heisenbergin kuvassa, missä tilat ovat ajasta riippumattomia ja operatorille käytetään Heisenbergin liikeyhtälöä

$$\frac{d\tilde{n}_R}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}, \tilde{n}_R] = \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_T, \tilde{n}_R]. \quad (293)$$

Tässä jälkimmäinen yhtäläisyys seuraa siitä, että ainoa Hamiltonin operaattorin termi, joka ei kommutoi \tilde{n}_R :n kanssa, on tunnelointiosuus (287). Sijoittamalla (287) saadaan

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{n}_R}{dt} = & -\frac{iE_J}{2\hbar} \sum_m \sum_n \left(-|m-1, n+1\rangle \langle m, n| \right. \\ & \left. + |m+1, n-1\rangle \langle m, n| \right). \end{aligned} \quad (294)$$

Tämän odotusarvo voidaan laskea aivan samoin kuin edellä, ja saadaan

$$J = \frac{2e}{\hbar} E_J \sin(\phi_R - \phi_L). \quad (295)$$

Myös tämä tulos on sama kuin edellä (273).

Sovelletaan ajasta riippuvaa Schrödingerin yhtälöä

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \tilde{H} |\psi\rangle \quad (296)$$

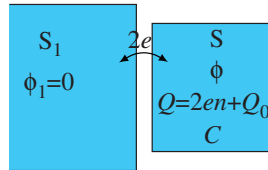
tilaan (186). Kemiallisen potentiaalin μ määritelmän mukaan eri hiukkasmäärän tilat eroavat toisistaan energialla μ , joten $\tilde{H} = 2\mu\tilde{N} + \text{vakio}$. Saadaan

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{2\mu}{\hbar}, \quad (297)$$

mikä myös johdettiin edellä kaavassa (274).

6.4 Makroskooppinen kvanttimekaniikka

Edellä on tarkasteltu järjestysparametria ja sen vaihetta oleellisesti klassisena suureena, jolla on täysin määrätty arvo. Vaiheen täsmällisyyttä rajoittaa kuitenkin epätarkkuusrelaatio (189). Tarkastellaan milloin tämä rajoitus tulee oleelliseksi.



Tutkitaan piestä suprajohdekappaletta S jota kutsutaan saarekkeeksi. Se on kytketty Josephson-liitoksella suurempaan suprajohteeseen S_1 . (Yleisyyttä rajoittamatta voidaan S_1 :n vaihe valita nolaksi ja merkitään S:n vaihetta ϕ :llä.) Yhden parin tunneloituminen saarekkeelle muuttaa tämän varausta Q määrällä $2e$. Tämä johtaa sähköstaattisen energian $Q^2/2C$ muutokseen, missä C on saarekkeen kapasitanssi. Kapasitanssi voidaan arvioida levykondensaattorin kaavasta $C = \epsilon A/d$, missä A on Josephson-liitoksen pinta-ala, ϵ eristeen permeabiliteetti ja d eristekerroksen paksuus. Varausenergian muutoksen suuruusluokka-arviona voidaan käyttää $E_c \equiv e^2/2C$.

Vaihe on hyvin määritelty, jos varausenergia on pieni verrattuna Josephsonin kytkentäenergiaan, $E_c \ll E_J$. Vastakkaisessa tapauksessa, kun E_c on samaa suuruusluokkaa tai suurempi kuin E_J , on vaihe kvanttimekaaninen suure siinä mielessä, että sitä on kuvattava aaltofunktiolla $\psi(\phi)$. Tällöin puhutaan *makroskooppisesta kvanttimekaniikasta*, koska ϕ kuvaa suurta määrää hiukkasia mutta silti käyttäytyy kvanttimekaanisesti.

Muita edellytyksiä vaiheen kvanttimekaanisen käyttäytymisen havaitsemiselle ovat matala lämpötila ja että hypännyt varaus ei heti pääse purkautumaan joltain muuta kautta. Käytännössä nämä edellyttävät hyvin pieniä liitoksia, joiden pinta-ala $A < 10^{-12} \text{ m}^2$.

Kvantitatiivisen teorian saamiseksi muodostetaan Hamiltonin operaattori. Varausenergia on $4E_c(n + Q_0/2e)^2$. Tämä on kapasitiivinen energia $Q^2/2C$, joka aiheutuu varauksesta $Q = 2en + Q_0$, missä $2en$ kuvaa Cooperin parien määrästä riippuvaa varausta ja Q_0 on tästä riippumaton osa varauksesta, jota kutsutaan taustavaraukseksi. Vaikka n saa vain kokonaislukuarvoja, voi Q_0 olla mielivaltainen reaaliluku, sillä siihen vaikuttavat myös mm. epäpuhtausvarauksen liikkuminen eristeessä kapasitanssilevyjen välissä. Varausenergia on diagonaalinen kun käytetään kantana parien lukumäärätiloja $|n\rangle$. Tunnelointiin liittyvä osuus (287) postuloitiin jo edellä, mutta keskitytään tässä vain suprajohdekappaleen osuuteen. (Siis oletetaan toinen suprajohde niin isoksi että hiukkaslukumäärällä siellä ei ole vaikutusta.) Näin saadaan Hamiltonin operaattori:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_n \left[4E_c |n\rangle \left(n + \frac{Q_0}{2e} \right)^2 \langle n| \right. \\ & \left. - \frac{E_J}{2} (|n+1\rangle \langle n| + |n-1\rangle \langle n|) \right]. \end{aligned} \quad (298)$$

On mielenkiintoista ilmaista tämä Hamiltonin operaattori vaihetilojen kannassa. Käyttäen muunnoskaavoja (186) ja (187) saadaan Hamiltonin operaattori kirjoitettua muotoon

$$\hat{H} = \int_{-\pi}^{\pi} d\phi |\phi\rangle \left[4E_c \left(i \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{Q_0}{2e} \right)^2 - E_J \cos \phi \right] \langle \phi|. \quad (299)$$

Totea tämä harjoitustehtävänä. Nähdään että ϕ -avaruudessa vastaa n :ää operaattori

$$n_{\text{op}} = i \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (300)$$

Näille pätee kommutaatiorelaatio $[\phi, n_{\text{op}}] = -i$, niin kuin yleisesti Fourier-muunnoksella saaduille muuttujille. [Merkkimääritelmistä riippuen kommutaattori voi olla $\pm i$. Tässä eksponentin merkki kaavassa (186) on valittu kuten vaiheelle ϕ normaalisti suprajohtavuuden kirjallisuudessa.]

Koska Hamiltonin operaattori (299) on diagonaalinen vaiheen ominaistiloissa, voidaan se yksinkertaisemmin kirjoittaa

$$H = 4E_c \left(i \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{Q_0}{2e} \right)^2 - E_J \cos \phi. \quad (301)$$

Tämä Hamiltonin operaattori siis määrää vaiheen aaltofunktion $\psi(\phi)$ muodon. Jos $E_c \ll E_J$, voi $\psi(\phi)$ olla lähes delta-funktio ja vaihe on siis määrättävissä. Vastakkaisessa tapauksessa $\psi(\phi)$ on levinnyt ja vaihe siten epämääräinen.

Lopuksi mainitaan että tällaista makroskooppisten suureiden kvanttimekaniikkaa on viime aikoina tutkittu paljon. Yhtenä motivaationa on tehdä toimiva kubitti, eli kvanttietokoneen bitti. Esimerkiksi yllä esitettyssä kolmen liitoksen renkaassa on havaittu kvanttitunnelointia kahden eri tilan välillä [van der Wal et al, Science **290**, 773 (2000)].

Vaihtoehtoinen johto

Tässä on esitetty vaihtoehtoinen tapa vaiheen kvanttiominaisuuksien johtamiselle. Jos on tyytyväinen yllä esitettyyn, tämän voi sivuuttaa.

Tunnelointiliitokseen liittyy aina jokin sähköinen kapasitanssi C . Tämän energia on

$$E_Q = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} C \left(\frac{\hbar}{2e} \right)^2 \dot{\phi}^2. \quad (302)$$

Tässä on käytetty kaavaa (276). Tämä voidaan ajatella joksikin kineettiseksi energiaksi ja vastaava potentiaalienergia on silloin Josephson-energia (271). Näistä voi muodostaa Lagrangen funktion

$$L = \frac{1}{2} C \left(\frac{\hbar}{2e} \right)^2 \dot{\phi}^2 + E_J \cos \phi. \quad (303)$$

Tästä voi laskea yleistetyksi liikemääräksi

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = C \left(\frac{\hbar}{2e} \right)^2 \dot{\phi} = \frac{\hbar}{2e} CV = \frac{\hbar}{2e} Q. \quad (304)$$

Hamiltonin funktioksi saadaan

$$H = \frac{Q^2}{2C} - E_J \cos \phi. \quad (305)$$

Kanonisten muuttujien x ja p kommutaatiolaki sanoo

$$[\check{p}, \check{x}] = -i\hbar, \quad (306)$$

ja analogian perusteella siis

$$[\check{Q}, \check{\phi}] = -2ei. \quad (307)$$

Käyttäen $\check{Q} = 2e\check{n} + Q_0$ nähdään että tällä tavalla saadaan samat kaavat kuin edellä (300) ja (301) lukuun ottamatta merkkiero kaavassa (300) ja Q_0 -osuutta kaavassa (301). (Merkkiero voitaisiin välttää määrittelemällä vaihe-ero liitoksen yli toisin päin ja siten sen ei pitäisi muodostaa mikään periaatteellista ongelmaa. Q_0 -osuus saadaan mukaan kuten on selitetty kurssissa Kvanttioptiikkaa sähköisissä piireissä.)

Huomautetaan vielä että tässä käsitelty klassinen ongelma (303) on sama kuin yksinkertaiselle heilurille, ja kvanttimekaaninen ongelma (301) on sama kuin elektronin liikkeelle yksiulotteisessa kiteessä, missä potentiaali on sinimuotoinen.

7. Lopuksi

Kurssissa on ollut kaksi pääosaa: mikroskooppinen teoria (BCS) ja makroskooppiset teoriat (termodynamiikka, GL, Josephsonin ilmiö). Tarkoituksena on ollut antaa perustava ymmärrys molemmista. Lisäksi on käsitelty pinnallisemmin useita eri yksityiskohtaisempia kysymyksiä. Kurssin lopuksi olisi hyvä lukea johdanto uudestaan ja miettiä ovatko siinä mainitut kohdat tulleet ymmärrettyä.

Liitteet

A. Maxwellin yhtälöt

Maxwellin yhtälöt ovat

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (308)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (309)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (310)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j}. \quad (311)$$

Tässä \mathbf{E} on sähkökenttä ja \mathbf{B} magneettikenttä. Useassa tapauksessa ne on kätevää esittää potentiaalien avulla

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (312)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (313)$$

missä φ on skalaaripotentiali ja \mathbf{A} vektoripotentiali.

Maxwellin yhtälöissä esiintyy sähkövaraustiheys ρ ja sähkövirrantiheys \mathbf{j} . Tutkittaessa sähkömagneettisia ilmiöitä materiassa, on usein hyödyllistä erottaa materian polarisaatiosta aiheutuvat varaukset ja muut varaukset. Vastaavasti sähkövirta voidaan jakaa materian magnetoitumisesta ja polarisoitumisesta johtuvaan sähkövirtaan ja muuhun sähkövirtaan. Perustelematta asiaa tarkemmin, väitetään että nämä voidaan kirjoittaa kaavoina

$$\rho = \rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (314)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_f + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (315)$$

Tässä \mathbf{P} on materian sähköinen polarisaatio ja \mathbf{M} magnetoituma. Muita varauksia ja virtoja on merkitty indeksillä f tarkoittaen vapaata (free). Sijoitetaan nämä Maxwellin yhtälöihin (308)-(311) ja määritellään kaksi uutta kenttää

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (316)$$

$$\mathbf{H} \equiv \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (317)$$

Näin saadaan Maxwellin yhtälöt materiassa

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_f, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}_f. \end{aligned} \quad (318)$$