ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.Н.Боголюбов, Д.Н.Зубарев,
Ю.А.Церковников

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

ДАН СССР, 1957, т 117, с 788.

1957 г.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.Н.Боголюбов, Д.Н.Зубарев,
Ю.А.Церковников

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

1957 г.

Как было показано в работах [I] , [2] , теорию сверхпроводимости удобно развивать исходя из гамильтониана Бардина.

Основными взаимодействиями при этом оказываются взаимодействия пар электронов с противоположными импульсами и спинами.

Если ограничиться в гамильтониане Бардина только членами такого типа, получим упрощенный, модельный гамильтониан вида:

$$H = H_0 + H_{int}$$

$$H_0 = \sum_{k,s} (E(k) - \lambda) a^{+}_{k,s} a_{k,s}$$

$$H_{int} = -\frac{J}{V} \sum_{(k \neq k')} a^{+}_{-k,-\frac{1}{2}} a^{+}_{k,\frac{1}{2}} a_{k',\frac{1}{2}} a_{-k',-\frac{1}{2}} \qquad (I)$$

Суммирование в H_{int} распространено по импульсам k, k', принадлежащим к энергетическому слою:

$$E_F - \omega < E(k) < E_F + \omega \qquad (2)$$

Покажем, что для этого гамильтониана можно построить термодинамический потенциал

$$\Psi = F - \lambda N = -\theta \ln Sp e^{-\frac{H}{\theta}}$$

асимптотически точно (при $V \to \infty$).

Только того, покажем, что такой расчет возможен и для более общего выражения:

$$H = \sum_{k,s} (E(k)-\lambda) a^+_{k,s} a_{k,s} - \frac{1}{V} \sum_{(k,k')} J(k,k') a^+_{-k,-\frac{1}{2}} a^+_{k,\frac{1}{2}} a_{k',\frac{1}{2}} a_{-k',-\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

содержащего вещественную ограниченную функцию $J(kk')$, практически исчезающую вне некоторой конечной области импульсов k, k'.

Ввиду того, что в теории фазовых переходов имеется лишь весьма мало точно решаемых примеров, разработка методики расчета термодинамических функций для гамильтониана (3) нам представляется целесообразной, тем более, что здесь получаются приложения к теории сверхпроводимости.

Совершим наше каноническое преобразование:

$$a_{k,\frac{1}{2}} = u_k \alpha_{k,0} + v_k \alpha_{k,1}$$

$$a_{-k,-\frac{1}{2}} = u_k \alpha_{k,1} - v_k \alpha^+_{k,0}$$

с вещественными функциями u_k, v_k, связанными соотношением:

$$u_k^2 + v_k^2 = 1$$

Получим

$$H = H^{(0)} + H'$$

$$H^{(0)} = V + \sum_k H_k \qquad (4)$$

$$H' = -\frac{1}{V} \sum_{(k,k')} J(k,k') B^+_k B_{k'}$$

где

$$V = \text{const} = 2\sum_k (E(k)-\lambda)V_k^2 - \frac{1}{V}\sum_{k,k'} J(k,k')U_kV_kU_{k'}V_{k'}$$

$$H_k = \left\{(E(k)-\lambda)(U_k^2-V_k^2) + 2U_kV_k\sum_{k'}\frac{J(k,k')}{V}U_{k'}V_{k'}\right\}(\overset{+}{\alpha}_{k0}\alpha_{k0}+\overset{+}{\alpha}_{k1}\alpha_{k1}) + \tag{5}$$

$$+\left\{2(E(k)-\lambda)U_kV_k - (U_k^2-V_k^2)\sum\frac{J(k,k')}{V}U_{k'}V_{k'}\right\}(\overset{+}{\alpha}_{k0}\overset{+}{\alpha}_{k1}+\alpha_{k1}\alpha_{k0})$$

$$B_k = U_kV_k(\overset{+}{\alpha}_{k0}\alpha_{k0}+\overset{+}{\alpha}_{k1}\alpha_{k1}) - U_k^2\alpha_{k1}\alpha_{k0} + V_k^2\overset{+}{\alpha}_{k0}\overset{+}{\alpha}_{k1}$$

Заметим, что все операторы H_k, B_k, $\overset{+}{B}_k$ коммутируют между собой при различных k.

Применим к форме (4) статистическую теорию возмущений. Получим:

$$\frac{Sp\,e^{-\frac{H}{\theta}}}{Sp\,e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}}} = 1 +$$

$$+\sum_{(n\geq 1)}(-1)^n\int_0^{\frac{1}{\theta}}dt_1\int_0^{t_1}dt_2\ldots\int_0^{t_{n-1}}dt_n\,\frac{Sp\left\{e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}}H'(t_1)\ldots H'(t_n)\right\}}{Sp\left\{e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}}\right\}},$$

где

$$H'(t) = e^{-H^{(0)}t}H'e^{H^{(0)}t}.$$

Это соотношение можем также представить в виде :

$$\ln Sp\, e^{-\frac{H}{\theta}} - \ln Sp\, e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}} = \ln\left\{1 + \sum_{(n>1)} \int_0^{\frac{1}{\theta}} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{n-1}} dt_n\, \mathcal{U}_n\right\}, \tag{6}$$

где

$$\mathcal{U}_n = \frac{1}{V^n} \sum_{\substack{(k_1 \ldots k_n \\ k'_1 \ldots k'_n)}} J(k_1, k'_1) \ldots J(k_n, k'_n) \frac{Sp\{e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}} \tilde{B}_{k_1}(t_1) B_{k'_1}(t_1) \ldots \tilde{B}_{k_n}(t_n) B_{k'_n}(t_n)\}}{Sp\{e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}}\}} \tag{7}$$

$$B_k(t) = e^{-H^{(0)}t} B_k e^{H^{(0)}t} = e^{-H_k t} B_k e^{H_k t}$$

$$\tilde{B}_k(t) = e^{-H_k t} \overset{+}{B}_k e^{H_k t}$$

Покажем, что если для всех k

$$Sp(e^{-\frac{H_k}{\theta}} B_k) = 0 \tag{8}$$

то каждое из $\mathcal{U}_n$ остается ограниченным в процессе предельного перехода: $V \longrightarrow \infty$

Действительно, возьмем в сумме (7) какой-либо член, для которого имеется хотя бы один импульс k_q, или k'_q, не равный ни одному из остальных импульсов k_j, k'_j.

Нетрудно заметить, что такой член будет пропорционален

$$Sp\{e^{-\frac{H_{k_q}}{\theta}} B_{k_q}(t)\} = Sp\{e^{-\frac{H_{k_q}}{\theta}} \overset{+}{B}_{k_q}\} = 0$$

или

$$Sp\{e^{-\frac{H_{k'_q}}{\theta}} B_{k'_q}(t)\} = Sp\{e^{-\frac{H_{k'_q}}{\theta}} B_{k'_q}\} = 0$$

Поэтому в сумме (7) надо учитывать лишь те члены, у которых среди импульсов $k_1, k'_1, \ldots k_n, k'_n$ имеется не больше n различных. Но они приводят к величине порядка V^n, который компенсируется множителем $\frac{1}{V^n}$. Следовательно $\mathcal{U}_n$ остается конечной, при $V \longrightarrow \infty$. С другой стороны оба члена в левой части (6) должны быть пропорциональны V , для $V \to \infty$.

Пренебрегая на этом основании членами конечного порядка можем заменить $\ln Sp\, e^{-\frac{H}{\theta}}$ на $\ln Sp\, e^{-\frac{H^{(0)}}{\theta}}$ и получить для рассматриваемого термодинамического потенциала выражение вида:

$$\psi = U - \theta \sum_k \ln Sp\, e^{-\frac{H_k}{\theta}} \tag{9}$$

Итак, для решения поставленной задачи нам надо определить u_k, v_k из условия (8) и затем воспользоваться формулой (9).

Технически эту программу удобно провести диагонализовав форму H_k с помощью канонического преобразования:

$$\alpha_{k0} = \lambda_k \beta_{k0} - \mu_k \overset{+}{\beta}_{k1}$$

$$\alpha_{k1} = \lambda_k \beta_{k1} + \mu_k \overset{+}{\beta}_{k0} \tag{10}$$

с вещественными коэффициентами, связанными соотношением:

$$\lambda_k^2 + \mu_k^2 = 1$$

Коэффициенты эти определим из условия обращения в нуль недиагональной части оператора H_k , которая оказывается пропорциональной

$$\beta_{k1}\beta_{k0} + \overset{+}{\beta}_{k0}\overset{+}{\beta}_{k1}$$

Подставив затем (10) в выражение (5) для B_k , раскрываем уравнение (8) .

Таким образом найдем, что :

$$u_k v_k = \frac{c(k)}{2\Omega(k)} \; \frac{1-e^{-\frac{\Omega(k)}{\theta}}}{1+e^{-\frac{\Omega(k)}{\theta}}}$$

$$c(k) = \frac{1}{V}\sum_{k'} J(k\,k')\,u_{k'}v_{k'} \tag{II}$$

$$\Omega(k) = \sqrt{(E(k)-\lambda)^2 + c^2(k)}$$

Отсюда получаем уравнение для определения $c(k)$

$$c(k) = \frac{1}{2V}\sum_{k'} J(k,k')\,\mathrm{th}\frac{\Omega(k')}{2\theta}\;\frac{c(k')}{\Omega(k')} \tag{I2}$$

Интересно отметить, что это уравнение, особенно если его представить в виде:

$$2\Omega(k)u_k v_k = \frac{\mathrm{th}\frac{\Omega(k)}{2\theta}}{V}\sum_{k'} J(k,k')\,u_{k'}v_{k'}$$

имеет некоторую аналогию с уравнением задачи двух тел, написанным в импульсном представлении.

Заметим еще, что уравнение (I2) всегда имеет тривиальное решение: $c(k)=0$

Раскрывая соотношение (9), получим:

$$\Psi = \sum_k \Big\{ E(k) - \lambda + \frac{c^2(k)}{2\Omega(k)}\,\mathrm{th}\frac{\Omega(k)}{2\theta} - \Omega(k) - \tag{I3}$$

$$-2\theta \ln\Big(1+e^{-\frac{\Omega(k)}{\theta}}\Big)\Big\}$$

Будем рассматривать это выражение как функцию $\psi(\ldots c^2(k))$

Тогда:

$$\frac{\partial\psi}{\partial c^2(k)} = c^2(k)\frac{\partial\Omega(k)}{\partial c^2(k)}\left\{\frac{\partial}{\partial\Omega(k)}\frac{1}{2\Omega(k)}\operatorname{th}\frac{\Omega(k)}{2\theta}\right\} =$$

$$\frac{c^2(k)}{4\theta^3} f\left(\frac{\Omega(k)}{2\theta}\right)$$

где

$$f(x) = \frac{\operatorname{sh}x - x}{2x^3\operatorname{ch}^2\frac{x}{2}} > 0 \qquad (14)$$

Поэтому, при $c^2 \neq 0$ величина ψ всегда имеет меньшее значение, чем для тривиального решения.

Таким образом фазовый переход будет иметь место при той температуре, при которой у уравнения (12) появляется нетривиальное решение.

Вернемся снова к модели Бардина, в которой параметр взаимодействия J не зависит от k, k'. Из уравнения (12) видим, что C при этом также не зависит от K. Уравнение (12) принимает вид:

$$1 = \frac{J}{2V}\sum_k \frac{\operatorname{th}\frac{\Omega(k)}{2\theta}}{\Omega(k)} \qquad (15)$$

(Суммирование ведется по слою энергии ширины 2ω).

Переходя от суммирования к интегрированию получаем

$$1 = \rho\int_0^\omega \frac{\operatorname{th}\left\{\frac{1}{2\theta}\sqrt{\xi^2+c^2}\right\}}{\sqrt{\xi^2+c^2}}\,d\xi, \qquad (15')$$

где

$$\rho = \frac{J}{2\pi^2}\left(k^2\frac{dk}{dE}\right)_{k=k_F}$$

Замечаем, что при $\Theta = 0$ это уравнение переходит в уравнение, полученное в работах [I] , [2] и имеет решение

$$C(0) = 2\omega e^{-\frac{1}{\rho}}$$

(см. также [3])

При достаточно больших Θ уравнение (I5) не имеет решений , т.к. его правая часть стремится к нулю как $\frac{1}{\Theta}$. Это указывает на то, что имеется критическое значение температуры $\Theta = \Theta_0$, которое определяет область существования нетривиального решения уравнения (I5).

Точку Θ_0 найдем из уравнения (I5) , положив в нем $C = 0$

Получаем

$$1 = \rho \int_0^{\omega} \frac{\mathrm{th}\,\frac{\xi}{2\Theta_0}}{\xi}\, d\xi , \tag{I6}$$

откуда следует соотношение

$$\Theta_0 = \frac{\omega}{2} e^{-\int_0^{\infty} \frac{\ln x}{\mathrm{ch}^2 x} dx - \frac{1}{\rho}} = 1{,}13\,\omega e^{-\frac{1}{\rho}} , \tag{I7}$$

полученное ранее Бардиным, Купером и Шриффером в их теории сверхпроводимости [3] .

Уравнение (I5) определяет C как неявную функцию от Θ , которая убывает с ростом Θ . Действительно

$$\frac{dC^2}{d\Theta} = -\Theta \frac{\displaystyle\int_0^{\omega} \frac{dx}{\mathrm{ch}^2 \frac{1}{2}\sqrt{\frac{C^2}{\Theta^2} + x^2}}}{\displaystyle\int_0^{\omega} f\left(\sqrt{\frac{C^2}{\Theta^2} + x^2}\right) dx} < 0 \tag{I8}$$

где $f(x)$ есть функция (I4).

С помощью (18) найдем вид $c(\theta)$ вблизи $\theta = \theta_0$.

Имеем:

$$c^2(\theta) = \alpha\,\theta_0(\theta_0 - \theta),$$

$$\alpha = \frac{2}{\int_0^\infty f(x)\,dx} \approx 9{,}390 \qquad (19)$$

Подставляя в (13) в качестве c решение уравнения (15), получаем для модели Бардина термодинамический потенциал ψ в виде:

$$\psi = \psi_H + \frac{V}{J}c^2 - \sum_k \left\{\Omega(k) - |E(k) - \lambda|\right\} -$$
$$- 2\theta \sum_k \left\{ \ln\left(1 + e^{-\frac{\Omega(k)}{\theta}}\right) - \ln\left(1 + e^{-\frac{|E(k)-\lambda|}{\theta}}\right)\right\} \qquad (20)$$

где ψ_H -термодинамический потенциал идеального фермигаза. Суммирование ведется по слою, определенному неравенствами (2).

Функция ψ зависит от температуры как явно, так и неявным образом через c. Следовательно, энтропия S равна

$$S = -\frac{d\psi}{d\theta} = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta} - \frac{\partial\psi}{\partial c^2}\frac{dc^2}{d\theta},$$

но

$$\frac{\partial\psi}{\partial c^2} = +\frac{V}{J} - \frac{1}{2}\sum_k \frac{1}{\Omega(k)} + \sum_k \frac{1}{1 + e^{\frac{\Omega(k)}{\theta}}}\,\frac{1}{\Omega(k)} = 0$$

и поэтому

$$S = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$$

Поскольку при $\theta=\theta_0$ $c=0$, убеждаемся, что в точке фазового перехода θ_0 энтропия непрерывна. Покажем теперь , что теплоемкость σ имеет конечный скачок при $\theta=\theta_0$. Действительно

$$\sigma=\theta\frac{ds}{d\theta}=-\theta\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}-\theta\frac{\partial^2\psi}{\partial c^2\partial\theta}\;\frac{\partial c^2}{\partial\theta}.$$

В этой формуле первое слагаемое непрерывно в точке $\theta=\theta_0$ второе - определяет конечный скачок теплоемкости, равный

$$\Delta\sigma=-\left\{\theta\frac{\partial^2\psi}{\partial c^2\partial\theta}\;\frac{\partial c^2}{\partial\theta}\right\}_{\theta=\theta_0}=\theta_0\alpha\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{k^2}{\frac{\partial E}{\partial k}}\right)_{k=k_F}$$

или

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{3\alpha}{2\pi^2}\cong 1.427 \qquad (21)$$

где σ_0 -теплоемкость идеального ферми-газа при $\theta=\theta_0$. Следовательно в этой точке мы имеем фазовый переход второго рода.

Как известно, критическое магнитное поле в сверхпроводнике определяется соотношением

$$\frac{H_k^2}{8\pi}=\psi_H-\psi,$$

где термодинамические потенциалы отнесены к единице объема.

Воспользовавшись соотношением (20), вблизи точки фазового перехода получим

$$\frac{H_k^2}{8\pi}=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial c^2\partial\theta}\;\frac{\partial c^2}{\partial\theta}\right)_{\theta=\theta_0}(\theta_0-\theta)^2=+\frac{\Delta C}{2\theta_0}(\theta_0-\theta)^2$$

или

$$H_K = \sqrt{\frac{6\alpha}{\pi\theta_0}\sigma_0} \cdot (\theta_0 - \theta), \qquad (22)$$

где теплоемкость также отнесена к единице объема.

Итак, мы убедились, что рассмотренная в работе модель позволяет получить асимптотически точные выражения для термодинамических функций, которые правильно отражают термодинамические свойства сверхпроводников.

ЛИТЕРАТУРА:

1. В.В.Толмачев, С.В.Тябликов ЖЭТФ в печати.
2. Н.Н.Боголюбов ЖЭТФ в печати.
3. T. Bardeen, L.N. Cooper and T.R. Schrieffer Phys.Rev., 106, 162, (1957); L.N. Cooper, Post-deadline paper at March A.P.S. meeting in Philadelphia, B.C.S. (1957), (to be published).