

鉄磁体的超导电理論*

吳 杭 生

(北京大学物理系)

提 要

本文分析了“内磁場”对于鉄磁体的超导电性質所起的影响,提出了与 Вонсовский 和 Свирский 不同的看法。本文认为,在鉄磁体的超导基态中,电子是配对的,BCS 理論可以用于鉄磁体的情形,沒有 Вонсовский 与 Свирский 所提出的 BCS 理論的困难。

“内磁場”对于超导电性質具有破坏作用,超导相只有当“内磁場” Δ 比某个临界数值 Δ_c 小时才可以存在。 Δ_c 与温度有关,随着温度的增加而减少。由于“内磁場”的存在,在鉄磁体中发生的超导-正常相变是个一级相变过程。 T_c 与 H_c 也都因内場的存在而减少。在很多方面,鉄磁体的超导电性質是和一個处在外磁場中的非鉄磁超导体的性質相近。

理論指出:当 $s-d$ 作用足够小的时候,一个鉄磁体在低温下可以具有超导电的性質^[1,2]。最近 Matthias, Suhl 和 Corenzwit^[3]对(Ce, Gd)Ru₂系的研究似乎肯定了这一点。

在鉄磁体中,由于存在 $s-d$ 作用, s 电子受到 d 电子的影响。这影响有二个方面:一方面是引起 s 电子之間一个等效的相互作用,根据 Kasuya^[4]的分析,这个相互作用是不利于超导的;另一方面的影响可以简单的但不是很确切的看成是 d 电子作用在 s 电子上一个“内磁場” Δ , $\Delta = \mu J/2$, μ 与 J 代表的意义与文献[1][2]相同。

Вонсовский 与 Свирский 研究过“内磁場”对鉄磁体的超导电性質所产生的影响^[1,2]。在1958年,他們提出^[1]: BCS 理論不能用于鉄磁的情形。理由叙述如下:依照 BCS 理論,基态波函数是¹⁾

$$\Psi_0 = \prod_k (u_k + v_k c_{k1}^+ c_{-k-1}^+) |0\rangle, \quad (1)$$

u_k 和 v_k 是由补偿方程来决定的,代表正常相的解即通常所說的补偿方程的寻常解(trivial solution)是

$$u_k = \begin{cases} 1, & \xi_k > 0, \\ 0, & \xi_k < 0, \end{cases} \quad v_k = \begin{cases} 0, & \xi_k > 0, \\ 1, & \xi_k < 0. \end{cases} \quad (2)$$

因此依照 BCS 理論,鉄磁体的正常相的基态是非磁化的,电子²⁾在 k 空間的分布是:在 $\xi_k > 0$ 的每一个状态都是空的,而在 $\xi_k < 0$ 的每一个态上都为一个正向自旋电子与一个負向自

* 1962年4月20日收到。

1) 我們用 c_{k1}^+ 代表正向自旋电子的产生算符; c_{k-1}^+ 代表負向自旋电子的产生算符。

2) 我們把 s -电子簡称为电子。

旋电子所占据, 其中 $\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_F$. 这是和实际情况相矛盾的. 如大家所知道那样, 由于内磁场的存在, 铁磁体的正常相的基态是磁化的, 电子在 k 空间的分布是: 在 $\xi_k < -\Delta$ 的每一个态上为一个正向自旋的电子与一个负向自旋的电子所占据, 在 $-\Delta < \xi_k < +\Delta$ 的每一个态只负向自旋电子所占据, 在 $\xi_k > \Delta$ 的状态都是空的. 为了克服 BCS 理论的困难, 在 1960 年, Вонсовский 与 Свирский^[2] 提出一个新的铁磁体的超导电理论. 这个理论的基本点是认为在铁磁体的超导相中, s 电子是磁化的. 例如他们把基态波函数假设成:

$$\Psi_0 = \prod_{\substack{k \\ |\xi_k| > \Delta}} (u_k + v_k c_{k1}^+ c_{-k-1}^+) \prod_{\substack{k \\ |\xi_k| < \Delta}} c_{k-1}^+ |0\rangle, \quad (3)$$

他们的理由是: 由于在铁磁体的正常相中, 负自旋电子的数目比正自旋电子的数目多, 所以在转变成超导相以后, 电子不可能完全配对, “过剩”的负自旋电子在超导相应仍然以单电子形式出现. 根据他们的计算, 铁磁体的超导相的能隙、临界温度 T_c 、临界磁场 H_c 以及比热在相变点的改变等都由于“内磁场”的存在而减小.

由于缺少实验的材料, 从实验方面还不能对如下问题作出判断: “内磁场”对于铁磁体的超导电性质产生什么影响? Вонсовский 与 Свирский 对这个问题的分析以及他们的铁磁超导理论^[1,2] 是否正确? 本文的目的是希望从理论上对这两个问题进行探讨. 根据本文的分析, 我们所得到的结论基本上和 Вонсовский 与 Свирский 不一致. 首先, 从 §2—§4 的讨论, 我们看到由于在超导相中, 激发态与基态之间存在一个能隙, 当内磁场 Δ 比能隙 c 小时 ($\Delta < c$), “内磁场”的存在是不能引起电子的磁化的, 在基态中, 电子仍然是配对的. Вонсовский-Свирский 所假定的状态(3)只有在 $\Delta > c$ 时才能发生, 但是此时超导相是不可能存在的, 至少是不能作为稳定相存在的(见 §3—§4 的讨论). 其次, 根据 §2—§4 的讨论, 我们不同意 Вонсовский-Свирский 理论^[2]. 对于 BCS 理论是否可以用铁磁体的问题上, 我们不能同意 Вонсовский 与 Свирский 在文献[1]中所提出的观点. 我们的看法是: 如果象文献[1]那样, 认为补偿方程的寻常解代表正常相, 事实上是假定了铁磁体的超导-正常转变是个二级相变过程. 但是如果认为这个相变是一级的话, 文献[1]中所提出的 BCS 理论的困难便不存在了. 在本文中, 我们认为 BCS 理论可以用于铁磁体. 根据计算, 证明铁磁体的超导-正常转变是一级的相变过程.

从 §3—§4 的讨论, 我们将看到“内磁场”对于铁磁体超导性质所产生的影响很类似于外磁场所起的影响. 铁磁体和一个处在外磁场中的非铁磁体的超导性质相近. 支持这个看法, 除了前面所说的铁磁体的超导-正常的转变是一级相变以外, 还有内场 Δ 具有破坏超导的性质, 当 Δ 大于一个临界数值 Δ_c 以后, 超导相是不能存在的. Δ_c 的数值是和 T 有关的. 此外, 象临界温度、临界磁场 H_c 都因为“内磁场”的存在而减小. 后面的结果在定性上来说是与文献[1]及文献[2]的结论相似, 但在定量关系上彼此却不相同.

二

在引言中已经提到过: Вонсовский-Свирский 铁磁体的超导电理论^[2]的基本点是认为在铁磁体的超导基态中, 电子是不完全配对的, 位于 $|\xi_k| < \Delta$ 的负自旋电子是以单电

子的形式出現。也就是說,由于“內磁場”的存在,鉄磁超导体中的电子气体是处于磁化的状态。我們认为他們得到这个結論的論点是很不充足的,因为在正常-超导轉变过程中,通过热扰动或其它的散射机构,电子的自旋可以反向的,所以很难从在正常相中,电子气体是处于磁化状态的事实推出上述結論来。因此,对于鉄磁超导体中的电子所处的状态的問題有必要加以重新討論。在本节中我們將对这个問題进行仔細的分析。

体系的哈密頓量是

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \xi_{k\sigma} c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \sum_{kk'} V_{kk'} c_{k1}^+ c_{-k-1}^+ c_{-k'-1} c_{k'1}, \quad (4)$$

其中

$$\xi_{k\sigma} = \xi_k + \sigma\Delta, \quad (5)$$

σ 代表自旋的指标,令 $\sigma = +1$ 代表正向的自旋, $\sigma = -1$ 代表負向的自旋。在 $-V_{kk'}$ 中除了包含电子屏蔽庫仑作用以及“声子作用”^[5] 以外,还包含了由于 $s-d$ 作用所引起的电子之間的等效相互作用。我們假定 $s-d$ 作用足够小,电子之間淨的相互作用是吸引力,即假定 $V_{kk'} > 0$ 。包含在 $\mathcal{H}$ 中的第一項之內的 $\sum_{k\sigma} \sigma \cdot \Delta c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$ 是代表了电子的磁矩与“內磁場”的耦合能。我們把哈密頓量^[4]分成如下二个部分:

而

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_m, \quad (6)$$

$$\mathcal{H}_a = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \sum_{kk'} V_{kk'} c_{k1}^+ c_{-k-1}^+ c_{-k'-1} c_{k'1},$$

$$\mathcal{H}_m = \sum_{k\sigma} \sigma \Delta c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}.$$

我們注意到 $\mathcal{H}_a$ 就是 BCS 哈密頓量,它的解已經仔細研究过^[5,6]。我們从 $\mathcal{H}_a$ 的本征解出发,絕热地把“內磁場”引入,討論在絕热引入“內磁場”以后, $\mathcal{H}_a$ 的本征解是怎样改变的。

先分析正常相。如我們所知道那样, $\mathcal{H}_a$ 的正常相基态是:在 $\xi_k < 0$ 的每一个状态上为一个負自旋电子与一个正自旋电子所占据,而在 $\xi_k > 0$ 的状态全是空的。这个状态的总自旋等于零。激发态是:在 $\xi_k > 0$ 的能級为若干电子占据,同时在 $\xi_k < 0$ 的能級为若干空穴占据的状态。这些状态的总自旋一般不为零,可以取正的数值,也可以取負的数值。現在絕热地把“內磁場”引入。由于基态的正負自旋电子的数目相同,总的自旋等于零,基态的波函数与能量都是不受引入內場 Δ 的影响。对于激发态,由于它們的总自旋不等于零,在引入“內磁場”以后,它們的能量发生了改变,总自旋为負的激发态的能量是減小的,总自旋为正的激发态的能量是增加的。因此,在絕热引入“內磁場”以后,有一些 $\mathcal{H}_a$ 的激发态的能量会降到比原来基态的能量还低,其中能量最低的状态便形成了新的基态。新的基态的特点是負自旋电子的数目比正自旋电子的数目多,总的自旋是負的。很容易証明,这个状态就是我們在 §1 中所說的鉄磁体的正常相基态。我們注意到: $\mathcal{H}$ 的基态不是从 $\mathcal{H}_a$ 的基态在絕热引入內場以后連續改变成的,而是由 $\mathcal{H}_a$ 的某个激发态在能量下降以后形成的。

現在討論超导相。如前所述, $\mathcal{H}_a$ 的超导相的基态就是 BCS 基态(1),此时正負自旋电子是配对的,总的自旋是等于零的。在絕热地引入內場以后,这个状态不受影响,仍然

是 $\mathcal{H}$ 的本征解。但是这并不意味着铁磁超导体的基态就是 BCS 基态。因为在 $\Delta \neq 0$ 时可以出现在正常相所发生的现象, 有一些总的自旋不为零的 $\mathcal{H}_0$ 的激发态在引入“内磁场”以后, 它的能量会下降得比 $\mathcal{H}_0$ 的基态的能量低, 形成新的基态。但是超导相和正常相有一个很大的差别, 在超导相, $\mathcal{H}_0$ 的激发态和基态之间存在着能隙 c 。很明显, 只有在 $\Delta > c$ 以后, 上述现象才可以发生。因此, 在铁磁超导体中, 如果 $\Delta < c$, 它的基态和非铁磁超导体相同, 就是 BCS 基态。但是在 $\Delta > c$ 以后, 才有可能出现新的基态, 新的基态是 BCS 理论中的某个激发态, 它的特点是: 电子没有完全配对, 有一些负自旋电子是以单电子的形式出现的。它和 Вонсовский-Свирский 所假定的基态是属于同一类型的。

从上面的分析, 我们看到由 $s-d$ 作用所产生的“内磁场”的确可以引起超导相的波函数的改变, 出现 Вонсовский-Свирский 理论中所假定那种类型的状态。但是由于能隙的存在, 这只有在 $s-d$ 作用足够强, 使得 $\Delta > c$ 以后才可以发生。在 $\Delta < c$ 的情形, “内磁场”的存在不能引起 BCS 状态的改变, 在基态中, 电子仍然是配对的。根据这一节的分析, 我们认为: Вонсовский-Свирский 在文献 [2] 中对于铁磁超导体中电子状态的假定一般是不对的。

在下面二节我们将进行定量的讨论。在 §3 中讨论 $T = 0^\circ\text{K}$ 的情形, $T \neq 0^\circ\text{K}$ 情形的讨论在 §4 进行。从下面的讨论, 我们将看到: 在 Вонсовский-Свирский 类型的状态能够出现的条件 $\Delta > c$ 成立以后, 超导相是不能存在, 至少是不能作为稳定相存的。

三

我们用 Боголюбов 方法^[6]来求哈密顿量^[4]的解。我们把 $\mathcal{H}$ 分成如下诸项:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (7)$$

在其中

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_{k\sigma} \xi_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_{kk'} V_{kk'} B_k c_{k'1}^\dagger c_{-k'-1}^\dagger - \\ &\quad - \sum_{kk'} V_{kk'} B_{k'} c_{-k-1} c_{k1} + \sum_{kk'} V_{kk'} B_k B_{k'}, \\ \mathcal{H}_1 &= \sum_{kk'} V_{kk'} (c_{k'1}^\dagger c_{-k'-1}^\dagger - B_{k'}) (c_{-k-1} c_{k1} - B_k). \end{aligned}$$

Боголюбов, Зубарев 与 Церковников 对于 $\Delta = 0$ 情形曾证明^[6]: 假如选择

$$B_k = \langle c_{-k-1} c_{k1} \rangle,$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 代表对 $\mathcal{H}_0$ 的基态求平均, 则在体积 $\Omega \rightarrow \infty$ 时, $\mathcal{H}$ 与 $\mathcal{H}_0$ 具有相同的渐近解。在 $\Delta \neq 0$ 时, 这个证明仍是对的。所以下面我们限于讨论 $\mathcal{H}_0$ 的本征解。

$\mathcal{H}_0$ 可以严格对角化。作 (u, v) 变换:

$$\begin{aligned} c_{k1} &= u_k \alpha_{k0} + v_k \alpha_{k1}^\dagger, \\ c_{-k-1} &= u_k \alpha_{k1} - v_k \alpha_{k0}^\dagger, \\ u_k^2 + v_k^2 &= 1, \end{aligned} \quad (8)$$

$\mathcal{H}_0$ 可以表示成:

$$\mathcal{H}_0 = U + \sum_k (\varepsilon_k + \Delta) \alpha_{k0}^\dagger \alpha_{k0} + \sum_k (\varepsilon_k - \Delta) \alpha_{k1}^\dagger \alpha_{k1}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
U &= \sum_{kk'} V_{kk'} B_k B_{k'} - 2 \sum_k u_k v_k c_k + 2 \sum_k \xi_k v_k^2, \\
\epsilon_k &= \sqrt{\xi_k^2 + c_k^2}, \\
u_k^2 &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\xi_k}{\epsilon_k} \right\}, \\
v_k^2 &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\xi_k}{\epsilon_k} \right\}.
\end{aligned}$$

在上面式子中所出現的 c_k 是代表能隙，它是由下面补偿方程來確定的。

$$c_k = \sum_{k'} V_{kk'} \frac{c_{k'}}{2\epsilon_{k'}} (1 - \bar{n}_{k'0} - \bar{n}_{k'1}), \quad (10)$$

其中

$$\begin{aligned}
\bar{n}_{k0} &= \langle \alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} \rangle, \\
\bar{n}_{k1} &= \langle \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1} \rangle,
\end{aligned} \quad (11)$$

在(11)中的 $\langle \dots \rangle$ 是對基態的平均。我們知道，方程(10)的解 c_k 差不多是個常數 c 。

從方程(9)知道，在鐵磁情形，本征解應分成二種情形來討論：一種是 $\Delta < c$ 時，另一種是 $\Delta > c$ 時。這和 § 2 中的定性分析所得到的結論是完全符合的。

情形(a)： $\Delta < c$ 。

很明顯，此時：

$$\epsilon_k \pm \Delta > 0, \quad (\text{對於所有的 } k),$$

$\mathcal{H}_0$ 的基態能量是

$$E_0 = U, \quad (12)$$

而基態波函數 $|c_v\rangle$ 可以定義成：

$$\alpha_{k0}|c_v\rangle = \alpha_{k1}|c_v\rangle = 0. \quad (13)$$

如大家所知道的，由(13)式所定義的 $|c_v\rangle$ 就是 BCS 的基態(1)。用(13)，利用(11)，补偿方程(9)表示成：

$$c_k = \frac{1}{2} \sum_{k'} V_{kk'} \frac{c_{k'}}{\epsilon_{k'}}, \quad (14)$$

用切斷近似：

$$V_{kk'} = \begin{cases} V, & |\xi_{k'}|, |\xi_k| < \hbar\omega, \\ 0, & \text{其他.} \end{cases} \quad (15)$$

(14)的非尋常解是 $c = c_0$,

$$c_0 = \frac{\hbar\omega}{\text{sh} \frac{1}{N(0)V}} \approx 2\hbar\omega e^{-\frac{1}{N(0)V}}, \quad (14')$$

基態能量(12)是

$$E_0 = - \frac{2N(0)}{e^{\frac{2}{N(0)V}} - 1} (\hbar\omega)^2, \quad (15')$$

同時元激發能譜是

$$\epsilon_k \pm \Delta. \quad (16)$$

以上的結果都是与非鉄磁超导体完全相同。(差別只是在元激发能譜上附加一个 Δ_0) 这和 § 2 的分析是一致的。

情形 (b): $\Delta > c$

在这个情形下:

$$\varepsilon_k - \Delta \leq 0, \quad \text{当} \quad |\xi_k| \leq \xi_0,$$

ξ_0 是由下式定义的:

$$\xi_0 = \sqrt{\Delta^2 - c^2}. \quad (17)$$

所以基态能量应当是

$$E_0 = U + \sum_k (\varepsilon_k - \Delta), \quad (18)$$

$$|\xi_k| < \xi_0.$$

采用类似正常金属的电子-空穴描写方法, 引入 β_{k0} 与 β_{k1} , 它的定义是

$$\beta_{k0} = \alpha_{k0}, \quad (19)$$

$$\beta_{k1} = \begin{cases} \alpha_{k1}^+, & |\xi_k| < \xi_0, \\ \alpha_{k1}, & |\xi_k| > \xi_0. \end{cases}$$

把(9)式改写成:

$$\mathcal{H}_0 = E_0 + \sum_k (\varepsilon_k + \Delta) \beta_{k0}^+ \beta_{k1} + \sum_k |\varepsilon_k - \Delta| \beta_{k1}^+ \beta_{k1}, \quad (20)$$

E_0 是由(18)所定义的。基态波函数 $|c'_v\rangle$ 定义成:

$$\beta_{k0} |c'_v\rangle = \beta_{k1} |c'_v\rangle = 0, \quad (21)$$

用熟知的方法, 可証 $|c'_v\rangle$ 可以表示成:

$$|c'_v\rangle = \prod_{k, |\xi_k| > \xi_0} [u_k + v_k c_{k\uparrow}^+ c_{k\downarrow}^+] \prod_{k, |\xi_k| < \xi_0} c_{k\downarrow}^+ |10\rangle, \quad (22)$$

它与(3)很相似, 是个 Вонсовский-Свирский 假定的那种类型的状态。

这个情形下, 补偿方程应当是

$$c_k = \sum_{k'} V_{kk'} \frac{c_{k'}}{2\varepsilon_{k'}}, \quad (23)$$

$$|\xi_{k'}| > \xi_0,$$

这是由于对于基态 $|c'_v\rangle$:

$$\bar{n}_{k0} = 0, \quad \bar{n}_{k1} = 1, \quad \text{当} \quad |\xi_k| < \xi_0.$$

应用近似(15), (23)可以表示成:

$$c_k = N(0)V \int_{\xi_0}^{\hbar\omega} \frac{c_{k'}}{(\xi_{k'}^2 + c_{k'}^2)^{\frac{1}{2}}} d\xi_{k'}. \quad (24)$$

在 $c_k \neq 0$ 时, 从(24)可以把 $c_k = c$ 用 ξ_0 表示出来:

$$c = \frac{1}{\text{sh} \frac{1}{N(0)V}} \{ \hbar\omega - \xi_0 e^{\frac{1}{N(0)V}} \}^{\frac{1}{2}} \{ \hbar\omega - \xi_0 e^{-\frac{1}{N(0)V}} \}^{\frac{1}{2}}, \quad (25)$$

(17)与(24)或者(25)是定 c 与 ξ_0 的方程。应用(25)可以把基态能量写成:

$$E_0 = - \frac{2N(0)}{e^{\frac{1}{N(0)V}} - 1} \{ \hbar\omega - \xi_0 e^{\frac{1}{N(0)V}} \}^2 + 2N(0) \left\{ \frac{\xi_0^2}{2} - \xi_0 \Delta \right\}, \quad (26)$$

在(26)式,我們取費米球能 $= 2 \sum_{k < k_F} \xi_k$ 为零.

如果在上面諸公式中,我們令 $\xi_0 = \Delta$, 則(21)–(26)就是文献[2]的結果. 但是我們看到 ξ_0 应当从方程(17)与(24)来定义的.

$\mathcal{H}_0$ 的激发态应当定义成:

$$\beta_{k_1}^+ \cdots \beta_{k_0}^+ | c_v^+ \rangle, \quad (27)$$

因此激发态不仅可以是虛电子对的激发,而且也可以是在 $|\xi_k| < \Delta$ 范围中产生空穴. 很明显,此时元激发能譜应当沒有能隙. 这一点在 Вонсовский-Свирский 理論中是忽略的,原因是在于他們沒有考慮到位于 $|\xi_k| < \xi_0$ 的单电子的激发. 不考虑后面一点是完全沒有根据的.

現在我們回到(24)、(25),討論补偿方程的解. 我們分二种情形来討論. 一种是 $\Delta > c_0 > c$, 另一种是 $c_0 > \Delta > c$ (我們注意到: 在 $\xi_0 \neq 0$ 时, (24)的解 $c < c_0$).

先討論第一种情形: $\Delta > c_0 > c$. 此时我們証明补偿方程只有 $c=0$ 的解. 設 $c \neq 0$, 我們証明补偿方程(22)二边不能相等. 用(17),把(22)写成:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_{\sqrt{\Delta^2 - c^2}}^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{(\xi^2 + c^2)^{1/2}}, \quad (28)$$

即

$$\int_0^{\hbar\omega} d\xi \left\{ \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + c^2}} - \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + c_0^2}} \right\} = \int_0^{\sqrt{\Delta^2 - c^2}} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c^2}},$$

右边等于:

$$\ln \left\{ \frac{\Delta}{c} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{c^2} - 1} \right\} > \ln \frac{\Delta}{c}.$$

但是左边,我們注意到 $\hbar\omega \gg c_0$, 它等于:

$$\ln \frac{c_0}{c}$$

所以在 $\Delta > c_0$ 时,左右二边不可能相等. 所以方程(17)与(24)只具有下解:

$$c = 0, \quad \xi_0 = \Delta.$$

此时只可能有正常相存在.

第二个情形: $c_0 > \Delta > c$. 此时补偿方程有解. 从(15)及(23)解得

$$\xi_0 = (c_0 - \Delta) \operatorname{th} \frac{1}{N(0)V}, \quad (29)$$

在弱耦合近似下:

$$\xi_0 \approx c_0 - \Delta, \quad (29a)$$

在同样近似下:

$$c = \sqrt{c_0(2\Delta - c_0)}. \quad (30)$$

从(29)–(30)知, 如果方程(17)与(24)有实根 c_0 , 那么要求 $\Delta \geq \frac{c_0}{2}$. 所以 $c_0 > \Delta > c$ 情形只有在 $\Delta \geq \frac{c_0}{2}$ 时才能发生.

但是我們要証明: 当 ξ_0 与 c 分别取(29)与(30)时, 相应的超导相是不稳定的. 因为超导相要作为稳定相存在, 必須要求它的能量比正常相的基态能量要低. 取和(26)式相同的能量零点, 鉄磁体的正常相基态能量可以写成 $-2N(0)\Delta^2$. 从(26)、(29)与(30)易証: 此时超导相的基态能量(26)比 $-2N(0)\Delta^2$ 要大.

因此, 在情形(b): $\Delta > c$ 时, 超导相或者不能存在 ($\Delta > c_0$ 时), 或者不能是个稳定相 ($c < \Delta < c_0$ 时). 我們由此結論: Вонсовский-Свирский 类型的状态(22)与(27)在超导相作为稳定相存在的区域是不可能存在的.

从前面的討論, 我們看到, 只有在 $\Delta < c$ 时才可以发生超导, 在这种情形下, BCS 理論是可以用的. 基态波函数与基态能量分别由(13)与(15')給出, 能隙 $c = c_0$ 由(14)給出. 用(15')及(14')易証明, 只有当 $\Delta \leq \frac{c_0}{2}$ 时, 超导相才是稳定的, 而当 $\Delta > \frac{c_0}{2}$ 时, 正常相是稳定的.

“內磁場” Δ 的存在是不利于超导的, 只有当“內磁場”足够小时才可以发生超导. 在 $T = 0$ 时, 临界“內磁場” Δ_c 的大小是

$$\Delta_c = \frac{c_0}{2} = \hbar\omega \exp \left\{ -\frac{1}{N(0)V} \right\}. \quad (31)$$

在下面一节, 我們將看到 Δ_c 是和温度有关的, 随着温度的增加而减小. 在 Вонсовский-Свирский 的文章^[1,2]中也提出过“內磁場”有破坏超导的性质以及(31)式, 但是在他們的理論中 Δ_c 和温度没有关系.

四

用文献[6]的方法, 我們不难把上面一节的討論推广到 $T \neq 0^\circ\text{K}$ 的情形. 在 $T \neq 0^\circ\text{K}$ 时, 补偿方程是

$$1 = V \sum_k \frac{1}{2\varepsilon_k} (1 - \bar{n}_{k0} - \bar{n}_{k1}), \quad (32)$$

其中:

$$\varepsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + c^2}, \quad \bar{n}_{k0} = \langle \alpha_{k0}^\dagger \alpha_{k0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k + \Delta)} + 1}, \quad (33a)$$

$$\bar{n}_{k1} = \langle \alpha_{k1}^\dagger \alpha_{k1} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \Delta)} + 1}, \quad (33b)$$

《...》是对 $\mathcal{H}_0$ 的巨正则系綜求平均. 內能、熵以及自由能是由下面諸公式給出的:

$$\bar{E} = U + \sum_k (\varepsilon_k + \Delta) \bar{n}_{k0} + \sum_k (\varepsilon_k - \Delta) \bar{n}_{k1}, \quad (34)$$

$$U = \frac{c^2}{V} - \sum_k \frac{c^2}{\varepsilon_k} + \sum_k \xi_k \left(1 - \frac{\xi_k}{\varepsilon_k} \right), \quad (34a)$$

$$TS = -kT \sum_k [\bar{n}_{k0} \ln \bar{n}_{k0} + (1 - \bar{n}_{k0}) \ln (1 - \bar{n}_{k0}) + \bar{n}_{k1} \ln \bar{n}_{k1} + (1 - \bar{n}_{k1}) \ln (1 - \bar{n}_{k1})], \quad (35)$$

$$F = \bar{E} - TS. \quad (36)$$

在上面諸公式中, 如果我們假定:

$$\begin{cases} \bar{n}_{k0} = 0, \quad \bar{n}_{k1} = 1, & \text{当 } |\xi_k| < \Delta \text{ 时,} \\ \bar{n}_{k0} \text{ 与 } \bar{n}_{k1} \text{ 由(33)定义,} & \text{当 } |\xi_k| > \Delta \text{ 时,} \end{cases} \quad (37)$$

不难証明它們和 Вонсовский 与 Свирский 理論中相应的方程[見文献[2]中公式(22)、(19)、(20)]相合. Вонсовский-Свирский 文章中是用 BCS 变分方法証明这些公式的, 在进行这个計算时, 他們假定位于 $|\xi_k| < \Delta$ 的单电子是不激发的, 事实上这个假定是和(37)等价的. 但是这个假定是很难理解的, 依我們看来是不正确的.

从(33)知, 假定(37)一般是不能存立的. 它只有在下面情形下:

$$\frac{\Delta}{kT} \gg 1, \quad \Delta > c, \quad (38)$$

近似认为是正确的. 在(38)成立时:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{k0} &\approx 0, \\ \bar{n}_{k1} &\approx 1, \quad \text{当 } |\xi_k| \leq \xi_0. \end{aligned} \quad (39)$$

但是 ξ_0 应由下方程来定义:

$$\sqrt{\xi_0^2 + c^2} = \Delta, \quad (17)$$

这是 Вонсовский-Свирский 理論唯一可能成立的区域. 在附录中, 我們將証明(38)的第一个条件 $\frac{\Delta}{kT} \gg 1$ 实际上只有在 $T \sim 0$ 时才可以实现. 由于这个原因, 我們下面局限在 $T \sim 0$ 的情形进行分析.

应用(39), 补偿方程(32)化成下形式:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c^2}} (1 - \bar{n}_{k0} - \bar{n}_{k1}), \quad (40)$$

$\bar{n}_{k0}$ 与 $\bar{n}_{k1}$ 由(33)給定的. 从附录里的討論, 我們知道, 这个方程在 $c < \Delta < c_T$ 时是具有非寻常解(Nontrivial solution): $c \neq 0, \xi_0 \geq 0$ [c_T 是由附录中方程(51)定义的]. 但是这个解所代表的超导相是不稳定的. 理由解释如下: 由于能隙存在, 很容易証明: 在 $T \sim 0^\circ\text{K}$ 的情形下, 补偿方程(40)的解以及热力学函数都与它們在 $T = 0^\circ\text{K}$ 时的数量相差只是指数小的項. 很明显增加这些指数小的項对于 § 3 中的結論是不会产生影响的. 所以从 § 3 中就 $c < \Delta < c_0$ 情形所进行的那部分的分析可以推断, 由方程(40)的非寻常解所代表的超导相是不稳定的.

綜合 § 2、§ 3 以及这节的討論, 我們結論: Вонсовский-Свирский 在文献[1, 2]中就“內磁場”所进行的分析是不对的. 在超导相作为稳定相存在的区域中, Вонсовский-Свирский 理論不能存立, 此时 BCS 理論仍是可以用的.

下面我們来討論鉄磁超导体的热力学性質. 为了簡單起見, 我們限于在 $T \sim 0^\circ\text{K}$ 情形进行計算. 通过对于这个情形的討論, 我們可以就“內磁場”对于超导体热力学性質所产生的影响得到很多結論. 对于一般的情形, 这些結論在定性上应当也是正确的.

在 $T \sim 0^\circ\text{K}$ 时, $\beta\Delta \gg 1$, $\beta c \gg 1$. 从(34)–(36)经过简单的计算得到超导相与正常相的自由能分别为

$$F_s \approx -\frac{1}{2} N(0) c^2, \quad (41)$$

$$F_n \approx -\frac{1}{2} N(0) \gamma T^2 - 2N(0) \Delta^2. \quad (42)$$

在上式中, 我们把指数小的项都给抛去. 又 $\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2$. 在(41)中出现的能隙 c 是由补偿方程(32)来决定的, 在我们所讨论的情形下, (32)简化成,

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c^2}} (1 - e^{-\beta(\sqrt{\xi^2 + c^2} - \Delta)}),$$

经简单计算后得到

$$c = c_0 - \frac{1}{2} \sqrt{2\pi k T c_0} e^{-\beta(c_0 - \Delta)}, \quad (43)$$

如果抛掉指数小的项, c 差不多都于 c_0 .

我们先来计算 T_c , 对于一个超导体, 它的 Δ 是具有确定的大小的. 相变温度由下方程

$$F_s = F_n \quad (44)$$

决定. 用(41)(42)可得

$$\gamma T_c^2 = c_0^2 - 4\Delta^2, \quad (45)$$

从上式我们看到: 当 Δ 增加时, T_c 是减少. 由方程(45)所给定之 T_c 对于 $\Delta \sim \frac{c_0}{2}$ 的铁磁超导体是适用的, 因为此时 $T_c \sim 0^\circ\text{K}$. 从(43)以及(45)知, 在相变点超导相的能隙是不等于零, 所以在铁磁体中超导-正常的转变是一级相变. 从这个结果直接可以推出在铁磁体的正常-超导相变过程中有潜热发生, 热力学函数(例如 $\bar{E}$ 、 S 等)在 T_c 附近的改变是不连续的以及比热在 T_c 时是无穷大等结论. 我们把 §3 以及这部分的计算仔细分析一下, 不难看到, 关于铁磁体中的超导-正常的相变是一级的结论, 在一般情形下都是成立的.

在 §3 中, 我们就 $T = 0^\circ\text{K}$ 时证明了 Δ 具有破坏超导的性质, 超导相只有在 Δ 比临界值 Δ_c 小时才可以存在, 这个结果在 $T \neq 0^\circ\text{K}$ 也是对的. 就我们所讨论的情形, Δ_c 是由下方程给定的:

$$4\Delta_c^2 = c_0^2 - \gamma T^2, \quad (46)$$

由(44)以及(41)、(42)可以证明此式. 从(46)知, 当 T 增加时, Δ_c 是减小的. 在 $T = 0^\circ\text{K}$ 时, $\Delta_c = \frac{c_0}{2}$. 这和 §3 的结果符合.

最后计算 H_c . 用公式:

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = F_n - F_s$$

以及(41)、(42), 可证:

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{1}{3} N(0) (c_0^2 - 4\Delta^2) - \frac{1}{2} \gamma T^2 N(0), \quad (47)$$

临界磁場的大小也在 Δ 增加时减小。

从上面的討論,我們看到,“內磁場”的存在对于超导电的性質是不利的。超导相只有在 $\Delta < \Delta_c(T)$ 时才能存在。就相变是一級的,有潛热, T_c 、 H_c 的减小等方面来看,鐵磁超导体的性質和一个处在外磁場中的非鐵磁超导体相似。这是很合理的。

附 录

在这个附录中,我們要証明:(38)式中的第一个方程 $\frac{\Delta}{kT} \gg 1$ 只有当 $T \sim 0^\circ\text{K}$ 时才可以实现。这个事实对于 §4 的討論是很重要的。

为此,我們来研究补偿方程的解的性質。在条件

$$\frac{\Delta}{kT} \gg 1, \quad \Delta > c \quad (38)$$

存立时,补偿方程是

$$\frac{1}{N(0)V} = \frac{1}{2} \int_{\xi_0}^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c^2}} \left\{ \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 + c^2} + \Delta] + \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 + c^2} - \Delta] \right\}, \quad (40a)$$

而

$$\xi_0 = \sqrt{\Delta^2 - c^2}. \quad (17)$$

从方程(40a)和(17)可以确定 c 与 ξ_0 。从物理上考虑知道,代表超导相的解必須具有如下几个性質:

$$\begin{aligned} (a) \quad c &\neq 0, \\ (b) \quad \xi_0 &\text{是实数而且 } \xi_0 \geq 0. \end{aligned} \quad (48)$$

我們首先証明方程(40a)与(17)的解具有如下性質:当 Δ 增加时, ξ_0 是減小的而 c 是增加的。証明如下:从(17)知, $c = \sqrt{\Delta^2 - \xi_0^2}$ 。以此式代入(40a),把(40a)化成只含 ξ_0 的积分方程:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N(0)V} = \frac{1}{2} \int_{\xi_0}^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 - \xi_0^2 + \Delta^2}} \left\{ \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 - \xi_0^2 + \Delta^2} + \Delta] + \right. \\ \left. + \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 - \xi_0^2 + \Delta^2} - \Delta] \right\}, \end{aligned} \quad (49)$$

应用关系:

$$\text{th} \frac{1}{2} x + \text{th} \frac{1}{2} y = \frac{\text{sh} \frac{1}{2} (x + y)}{\text{ch} \frac{1}{2} (x + y) + \text{ch} \frac{1}{2} (x - y)}, \quad (50)$$

不难証明,当 Δ 增加时,(49)右边积分下面的被积函数减小;而在 ξ_0 減小时,(49)时右边积分是增加的。根据这个性質,我們立刻得到:当 Δ 增加时,(49)的解 ξ_0 是下降的。再根据(17)知 c 是增加的。我們在 §3 中找到方程(49)在 $T = 0$ 时的解,分别是(29a)与(30)。它們是具有上述性質。

根据上面証明的結果,我們得到:当 $\Delta > c_T$ 以后,方程(49)便沒有滿足(48)的解。 c_T

是由下式决定的:

$$\frac{1}{N(0)V} = \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c_T^2}} \left\{ \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 + c_T^2} + c_T] + \text{th} \frac{1}{2} \beta [\sqrt{\xi^2 + c_T^2} - c_T] \right\} \quad (51)$$

也就是說方程(40a)与(17)只有当 $c < \Delta < c_T$ 时才具有满足方程(48)的解。关于这个結果的特殊情形 $T = 0^\circ\text{K}$ 时,我們在 § 3 已經得到。

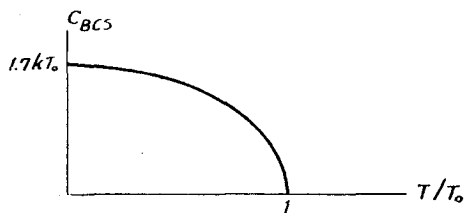
c_T 是方程(51)的解。当 $T = 0^\circ\text{K}$ 时, c_T 等于 c_0 。这与 § 3 的結果符合。在一般温度下,方程(51)的解 c_T 具有如下性质:

$$c_T \leq c_{\text{BCS}}, \quad (52)$$

c_{BCS} 是由下方程定义的:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + c_{\text{BCS}}^2}} \text{th} \frac{\beta}{2} \sqrt{\xi^2 + c_{\text{BCS}}^2}, \quad (53)$$

(53) 就是 BCS 文献 [5] 中討論过的方程。它的解对我们是熟悉的。在 $T = 0^\circ\text{K}$ 时, $c_{\text{BCS}} = 1.7kT_0$ (T_0 是 $\Delta = 0$ 时的转变温度), c_{BCS} 随着温度的增加而减小,如下图所示。



綜合上面的討論,我們看到只有当 Δ 足够小,使得

$$\Delta < c_T \leq c_{\text{BCS}}$$

成立时,方程(40a)与(17)才可以具有代表超导相的解。在 $\Delta > c_T$ 时只有代表正常相的解: $c = 0$, $\xi_0 = \Delta$ 。因此,鉄磁体的超导相中,条件 $\frac{\Delta}{kT} \gg 1$ 只有当 $T \sim 0^\circ\text{K}$ 时才可以实现。

参 考 文 献

- [1] Вонсовский С. В. и Свирский М. С., *ДАН*, **122** (1958), 204.
- [2] Вонсовский С. В. и Свирский М. С., *ЖЭТФ*, **39** (1960), 385.
- [3] Matthias, B. T. Suhl H. and Corenzwit E., *Phys. Rev., Lett.*, **1**(1958), 449.
- [4] Kasuya, T. *Progr. Theor. Phys.*, **20** (1958), 980.
- [5] Bardeen, J. Cooper L. N. and Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [6] Боголюбов, Н. Н. Зубарев, Д. Н. и Церковников Ю. А. *ЖЭТФ*, **39** (1960), 120.

К ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

У Хан-шэн

(Пекинский университет, физический факультет)

Резюме

В данной работе рассмотрено влияние “внутреннего магнитного поля” на сверхпроводящие свойства ферромагнетиков. Наша точка зрения отличается от точки зрения Вонсовского и Свирского. В работе считается, что электроны связываются в пары в основном состоянии ферромагнитных сверхпроводников. К этому случаю применима теория БКШ и не существует трудностей, рассмотренных этими авторами.

“Внутреннее поле” оказывает разрушающее действие на сверхпроводимость. Сверхпроводящая фаза существует только в случае, если “внутреннее поле” Δ меньше некоторого критического значения Δ_c , которое уменьшается с повышением температуры. Переход н—с является фазовым переходом I-го рода при наличии “внутреннего поля”.

Значения T_c и H_c также понижаются. Во многих отношениях свойства ферромагнитных сверхпроводников близки к свойствам не—ферромагнитных сверхпроводников во внешнем магнитном поле.