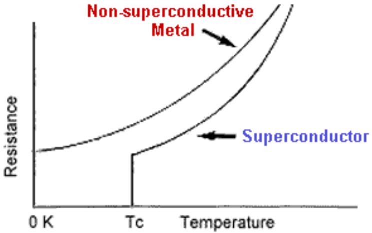
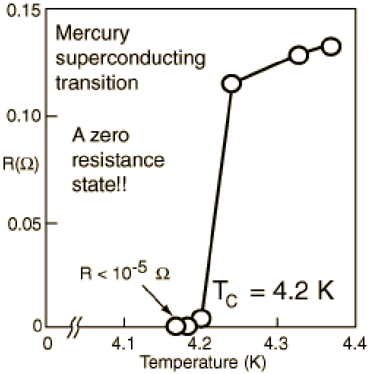
第八章　超导电性

8.1 超导体的发现

1911 年：零电阻





Motivation

D. K. Delft & P. Kes, "The discovery of superconductivity", Phys. Today 2010 Sept., 38

"Door meten tot weten"
"Through measurement to knowledge"

- 三种可能的低温电阻行为
  - Kelvin：$T \to 0$ 电子冻结，不能导电 $R \to \infty$
  - Dewar：$T \to 0$ 没有损耗，$R \to 0$
  - Matthieson：杂质导致残余损耗，$R \to R(0) \neq 0$
- 已知良导体例如金、银在低温下都显示出有杂质导致的残余电阻
- 水银容易提纯，在 $T = 14$ K 时仍无平缓的趋势

发现过程

1911 年 4 月 8 日：两种超流现象

- $T = 3$ K：超导
  “[The resistivity of] Mecury practically zero.”
  电导为零是突变，不是 Dewar 预言的渐变
  5 月 23 日：“At 4.00 not yet anything to notice of rising resistance. At 4.05 not yet either. At 4.12 resistance begins to appear.”
- $T = 1.8$ K：^{4}He II 超流
  “Just before the lowest temperaturewas reached, the boiling suddenly stopped and was replaced by evaporation in which the liquid visibly shrank. So, a remarkably strong evaporation at the surface.”

Persistent current: How zero is zero resistivity?

$R = U/I$: April 1911 , $R/R_0 < 10^{-5}$; May 1911, $R/R_0 < 10^{-7}$.
Current in a ring: $I = I_0 e^{-Rt/L} = I_0 e^{-t/\tau_R}$

- Onnes, April 24th, 1914
  Lead, "During an hour, the current [0.6 A] was observed not to decrease perceptibly."
- J. Fill & R. G. Mills, "Observation of persistent current in a superconductor solenoid", PRL 10, 93 (1963),
- R. F. Broom, "An Upper limit for the Resistivity of a Superconducting Film", Nature 190, 992 (1961)
- Varlamov and Aslamazov, "The wonders of physics"

Persistent current: How zero is zero resistivity?

$R = U/I$： April 1911 , $R/R_0 < 10^{-5}$; May 1911, $R/R_0 < 10^{-7}$.
Current in a ring: $I = I_0 e^{-Rt/L} = I_0 e^{-t/\tau_R}$

- Onnes, April 24th, 1914
- J. Fill & R. G. Mills, "Observation of persistent current in a superconductor solenoid", PRL 10, 93 (1963), NiZr alloy, $R = 7 \times 10^{-15}$ Ω, $\rho = 4 \times 10^{-22}$ Ω.cm$\sim$ 10^{-16} ρ_{Ag}.
经过大约 1500 小时，电流没有明显减小。电流的衰减时间超过十万年。
- R. F. Broom, "An Upper limit for the Resistivity of a Superconducting Film", Nature 190, 992 (1961)
- Varlamov and Aslamazov, "The wonders of physics"

Persistent current: How zero is zero resistivity?

$R = U/I$: April 1911 , $R/R_0 < 10^{-5}$; May 1911, $R/R_0 < 10^{-7}$.
Current in a ring: $I = I_0 e^{-Rt/L} = I_0 e^{-t/\tau_R}$

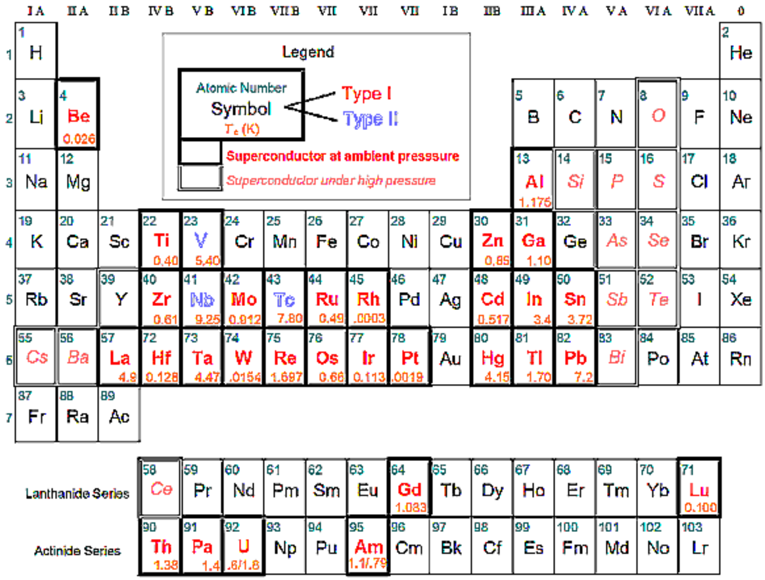
- Onnes, April 24th, 1914
- J. Fill & R. G. Mills, "Observation of persistent current in a superconductor solenoid", PRL 10, 93 (1963),
- R. F. Broom, "An Upper limit for the Resistivity of a Superconducting Film", Nature 190, 992 (1961)
  The best known is that carried out by Collins, in which a persistent current of several hundred amperes was maintained in a lead ring for two and a half years. At the end of this time there was no measurable decrease in the magnitude of the current. The resistance of the ring is quoted by Crowe as less than 10^{-21} ohm, but no figure for the resistivity of the lead is given.
- Varlamov and Aslamazov, "The wonders of physics"

Persistent current: How zero is zero resistivity?

$R = U/I$: April 1911 , $R/R_0 < 10^{-5}$; May 1911, $R/R_0 < 10^{-7}$.
Current in a ring: $I = I_0 e^{-Rt/L} = I_0 e^{-t/\tau_R}$

- Onnes, April 24th, 1914
- J. Fill & R. G. Mills, "Observation of persistent current in a superconductor solenoid", PRL 10, 93 (1963),
- R. F. Broom, "An Upper limit for the Resistivity of a Superconducting Film", Nature 190, 992 (1961)
- Varlamov and Aslamazov, "The wonders of physics"
  "The maximal duration of a nondamped superconducting current recorded in England as about two years. (The current in the ring would have circulated up till now (1987) but for a strike of transport workers which caused a break in the supply of liquid helium to the laboratory.) Even after the two years, no damping of the current was detected."

元素超导电性

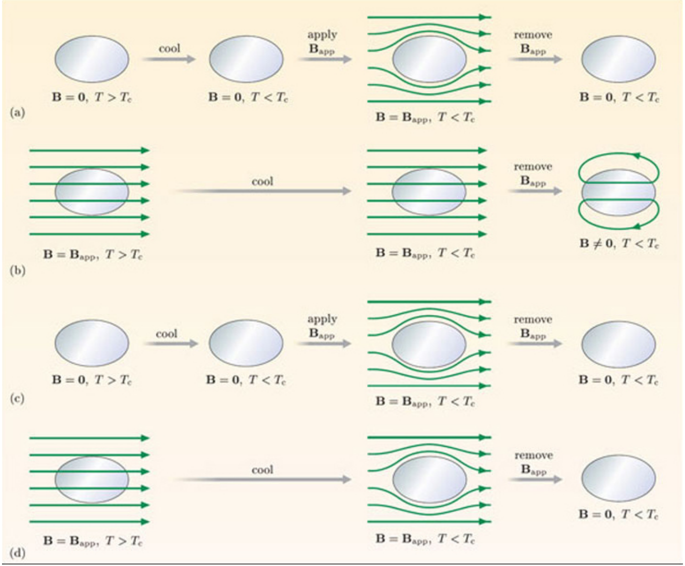


Legend
Atomic Number
Symbol
Tc (K)
Type I
Type II
Superconductor at ambient pressure
Superconductor under high pressure
IA IIA IIB IVB VB VIB VIIB VII VII VII IB IIB IIIA IVA VA VIA VIIA 0
1 H
2 He
3 Li
4 Be 0.026
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al 1.175
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti 0.40
23 V 5.40
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn 0.85
31 Ga 1.10
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr 0.61
41 Nb 9.25
42 Mo 0.912
43 Tc 7.80
44 Ru 0.49
45 Rh .0003
46 Pd
47 Ag
48 Cd 0.517
49 In 3.4
50 Sn 3.72
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La 4.9
72 Hf 0.128
73 Ta 4.47
74 W .0154
75 Re 1.697
76 Os 0.66
77 Ir 0.113
78 Pt .0019
79 Au
80 Hg 4.15
81 Tl 1.70
82 Pb 7.2
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
Lanthanide Series
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd 1.083
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu 0.100
Actinide Series
90 Th 1.38
91 Pa 1.4
92 U .6/1.8
93 Np
94 Pu
95 Am 1.1/.79
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr

超导体的反常特点

- 零电阻
  - 持续电流：Persistent current
    临界电流
  - 恒定磁通：Constant magnetic flux
- 不良导体（包括合金）超导，良导体反而不超导
  ☞ 原本不超导的元素的合金可以超导
- 临界磁场、临界电流
- 低热导：电导无穷大，热导本应该也是无穷大
  Wiedemann-Franz law: $\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T\sigma$
- 低热电效应：$\epsilon = 0$
- 热容
- Meissner 效应

Meissner 效应：完美抗磁体



完美导体（$R=0$）：完美的动态抗磁性

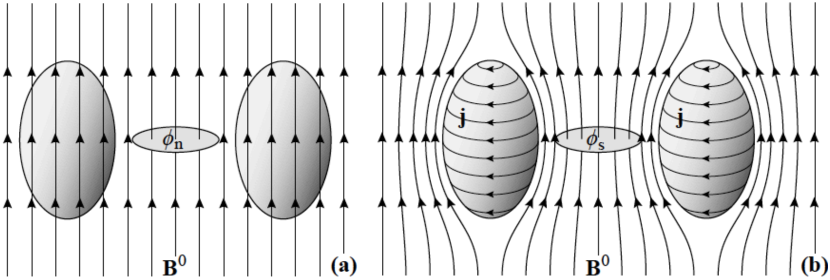
先降温从正常导体变为完美导体，再加磁场：体内无磁场

先加磁场，再降温：体内有磁场

超导体：完美的抗磁性（动态 / 静态）

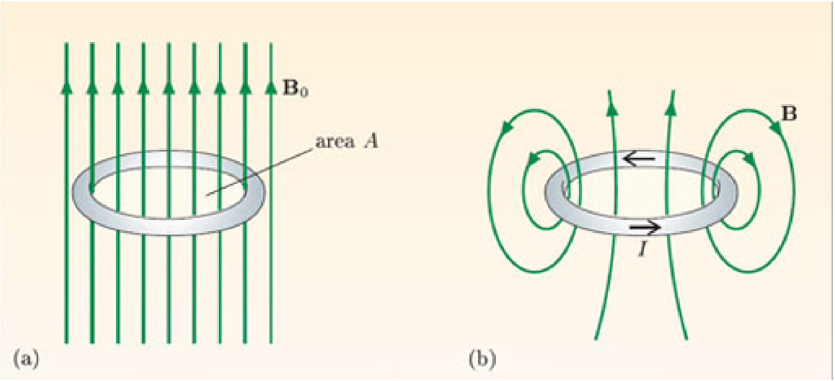
体内始终没有磁场

Meissner 效应：Ochsenfeld 实验



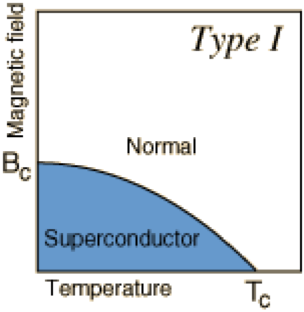
Meissner 效应

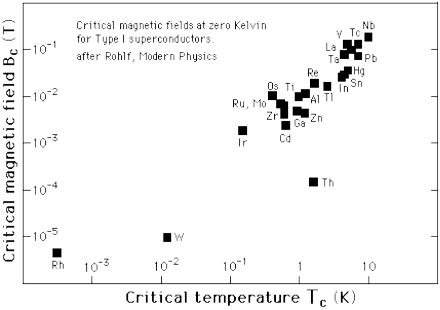
- 超导体中 $B = 0$ 和过程无关，是一个热力学性质
  $G_n(T, H = 0) - G_S(T, H = 0) = \mu_0 H_c^2(T)/2$
- Meissner 效应的发现启发 Fritz and Heinz London 兄弟提出双流体模型，这是第一个成功的唯象理论
- Meissner 效应是比零电阻更为基本的超导体特征
  超导体不是完美导体，而是完美抗磁体！



8.2 超导体的热力学性质

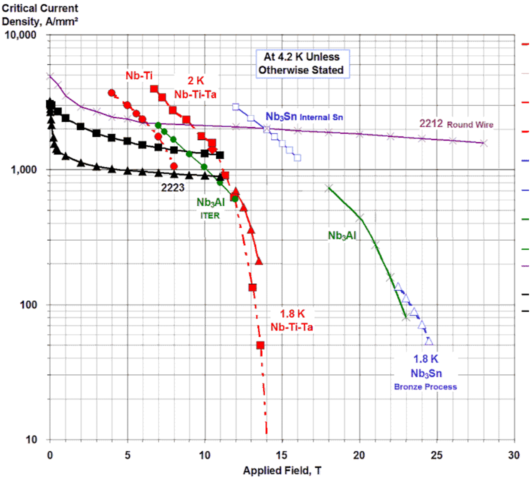
临界磁场





$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$$

临界电流



Silsbee: Critical current is the current necessary to produce the critical magnetic field at the surface

超导体的热力学性质

单位体积非磁性金属

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

$$M = \begin{cases} 0 & \text{正常态} \\ -H & \text{超导态} \end{cases}$$

$\boxed{\text{Meissner 效应：} B = \mu_0(H+M) = 0}$

$$G(T,H) = \begin{cases} = G_N(T,H) = G_N(T,0) & \text{正常态} \\ = G_S(T,H) = G_S(T,0) + \frac{1}{2}\mu_0 H^2 & \text{超导态} \end{cases}$$

$$G_N(T,H_c) = G_S(T,H_c) \qquad \text{两相共存条件}$$

$$G_N(T,0) = G_S(T,0) + \frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(T)$$

超导体的热力学性质

单位体积非磁性金属

$$S_N(T=0,H) = -\left(\frac{\partial G_N}{\partial T}\right)_H = -\frac{dG_N(T,0)}{dT}$$ 热力学第三定律

$$= S_S(T=0,H) = -\left(\frac{\partial G_S}{\partial T}\right)_H = -\frac{dG_N}{dT} + \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}$$

☞ $\dfrac{dH_c(0)}{dT} = 0$ ☞ $H_c(T) = a + bT^2 + \cdots$

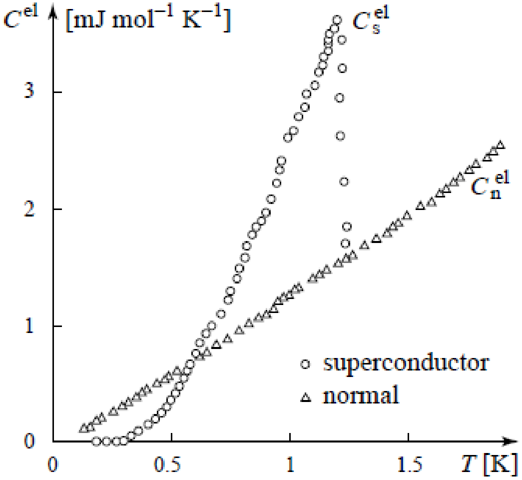
☞$H_c(T_c) = 0$

☞$H_c(T) = H_c(0)[1-(T/T_c)^2]$

$$C_S = T\frac{\partial S_S}{\partial T} = -T\frac{d^2 G_N}{dT} + T\mu_0 H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + T\mu_0\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2$$

$$\Delta C(T_c) = 4T_c \mu_0 H_c(0)^2$$

超导体的热力学性质



超导 vs 正常铝的电子热容

8.3 London 定理：超导唯象理论

- 零电阻

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{E} - \frac{\boldsymbol{J}}{\tau} = \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{E}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \boldsymbol{J}) = \boldsymbol{\nabla} \times \frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \times \frac{ne^2}{m}\boldsymbol{E} = \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E}$$

$$= \frac{n_s e^2}{m}\left(-\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J} + \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{B}\right\} = 0$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J} + \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{B} = \text{const in time}$$

- Meissener 效应

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J} + \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{B} = 0 \rightarrow \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J} = -\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{B}$$

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} \rightarrow \boldsymbol{J} = -\frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{A} \qquad \text{规范不变？}$$

Meissner 效应: 有质量的电磁波

$$\mu_0 \boldsymbol{J} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}$$

$$\mu_0 \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{J} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}$$

$$-\mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B}) - \boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{B}$$

$$\boldsymbol{\nabla}^2 \boldsymbol{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \boldsymbol{B} \qquad \lambda_L = \sqrt{m/(\mu_0 n_s e^2)}$$

$$\boldsymbol{B}(z) = \boldsymbol{B}(0) e^{-z/\lambda_L}$$

穿透长度

超导体中的 Maxwell 方程

$$\boldsymbol{\nabla}^2 B - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{B}}{\partial t^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} \boldsymbol{B}$$

有质量的电磁波

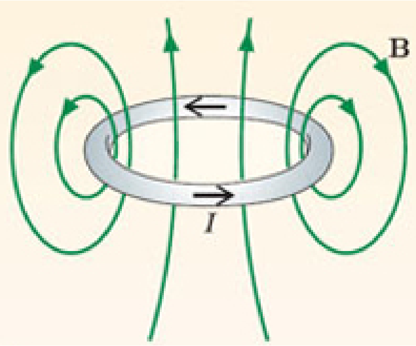
$$\boldsymbol{\nabla}^2 B - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{B}}{\partial t^2} = 0$$

无质量的电磁波

真空的 Maxwell 方程

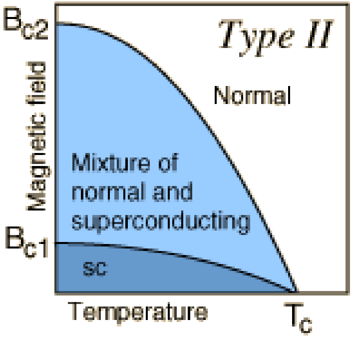
Meissner 效应 ☞ 电导率为零

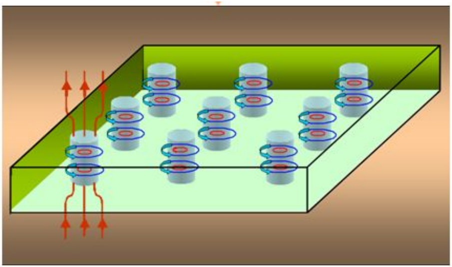
- 导体环中电流减小，其感应磁场也应该减小
- 正常导体散射导致电流减小 ☞ 磁力线/磁通移动，通过导体环移出环 ☞ 磁场减小
- 超导环 Meissner 效应 ☞ 磁力线/磁通无法穿过超导环 ☞ 线圈内的磁场无法降低 ☞ 电流不能减小



- 发生超导转变之后，散射并不消失，仍然起作用
- 散射降低电子速度，磁力线向超导环表面移动 ☞ 超导环排斥磁力线，使之向内移动，产生一个感应电场 ☞ 加速电子，保持电子速度不变，因此电流不变

Type II 超导体





- 1935, Rjabinin and Shubnikov 发现某些超导体有两个临界磁场
- 1952, Abrikosov “预言”了 Type II 超导体，磁通点阵涡旋态形成的量子化磁通
- Flux pining

Flux pinning by impurity

- 有电流通过时，自由空间中的磁力线被推动，沿垂直电流方向移动 $\Leftarrow$ 类似香蕉球
- 磁力线移动会消耗能量，产生热
- 有缺陷的时候，磁力线会被固定在缺陷附近，不能移动
  ☞ flux pinning
  $G^{\text{vortex}} = \pi\mu_0(\xi^2 H_c^2 - \lambda^2 H^2)$
  杂质使得 ξ 减小（$1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$）
  ☞ 在杂质附近 vortex 能量较低。
- 在具有 flux pinning 的样品里，可以存在高临界电流和临界磁场
- 稳定的磁悬浮

8.5 BCS 理论

失败者

- Einstein
  Molecular conduction chains
- Kronig
  electron crystal
- Bloch and Landau
  spontaneous current
- Bohr
  coherent electron-lattice motion
- London brothers
  Two-fluid model

Bloch's second theorem of superconductivity:
Every theory of superconductivity can be disproved.

更多的失败者

普遍共识：超导体不可能是单粒子效应，是很多粒子一起产生的宏观量子体系，相互作用至关重要。

- Heisenberg：相互作用导致电子局域化，形成单电子束缚态
- Born：相互作用导致 Brillouin 边界电子能量改变，单电子能谱出现局域极小
- F. London：交换作用导致动量空间的吸引作用，形成电子对
- Bardeen：电声子作用导致晶格畸变，改变能带，大大减小有效质量 $\rightarrow$ 大 Landau 抗磁性 $\rightarrow$Meissner 效应
- Bardeen and Fröhlich：声子中介的电子作用可以是相互吸引的
- Feyman：从 Bardeen 和 Fröhlich 结果出发，利用微扰论处理，未取得成功

  "··· I warn you before you start, one comes up finally to a terrible shock; one discovers that he is too stupid to solve the problem [of superconductivity]. "

超导微观理论的困难和线索

- 难点
  - 巨大的能量跨度
    费米能 ~ 库仑相互作用 ~ 1eV~ 10^{4-5}K
    声子能量 ~ $\hbar\omega_D \sim 10^{2-3}$ K
    超导温度 ~ 1K
  - 相互作用：多体问题
- 线索
  - 超导电性是一个普遍存在的现象
    与晶格结构等微观细节无关
  - 超导相变前后电子波函数发生了质的变化
    驱动这种变化的原因同样与晶格结构等微观细节无关
  - 超导体的热容结果暗示着存在能隙
  - 同位素效应（$\sqrt{M}T_c = const$）暗示超导电性和电声子相互作用有关

Meissner 效应：超导能隙存在的间接证据

波函数的“刚性”

$$\boldsymbol{J} = \frac{-e}{2m}\left\{\psi^*(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e\boldsymbol{A})\psi + [(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + \boldsymbol{A})\psi]^*\psi\right\}$$
$$= \frac{ie\hbar}{2m}\left[\psi^*\boldsymbol{\nabla}\psi - (\boldsymbol{\nabla}\psi^*)\psi\right] - \frac{e^2}{m}\boldsymbol{A}\psi^*\psi$$

没有外场时 $\boldsymbol{A} = 0$，波函数为 ψ_0，电流为零

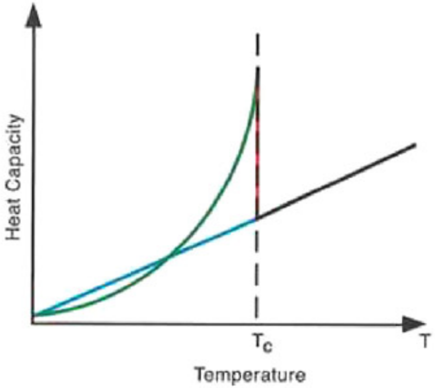
$$0 = \frac{-e}{2m}\left\{\psi_0^*(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\psi_0 + [(-i\hbar\boldsymbol{\nabla})\psi_0]^*\psi_0\right\} = \frac{ie\hbar}{2m}[\psi_0^*\boldsymbol{\nabla}\psi_0 - (\boldsymbol{\nabla}\psi_0^*)\psi_0]$$

存在外场时，$\boldsymbol{A} \neq 0$，波函数 $\psi_0 \to \psi$。通常 $\boldsymbol{J}$ 中前后两项都有贡献。有 Meissner 效应时，$\boldsymbol{J} = -|\psi|^2 e^2 \boldsymbol{A}/m$，即第一项是零，也就是说 $\psi \simeq \psi_0$。☞ 波函数“刚性”

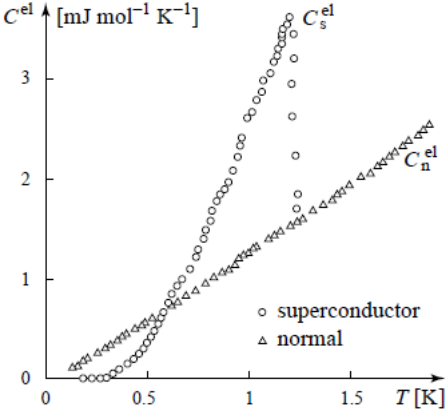
$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_n \frac{\langle\psi_n|\mathcal{H}_A|\psi_0\rangle}{E_n - E_0}|\psi_n\rangle \simeq |\psi_0\rangle$$

☞ 存在能隙 $E_n - E_0 = \Delta > 0$。

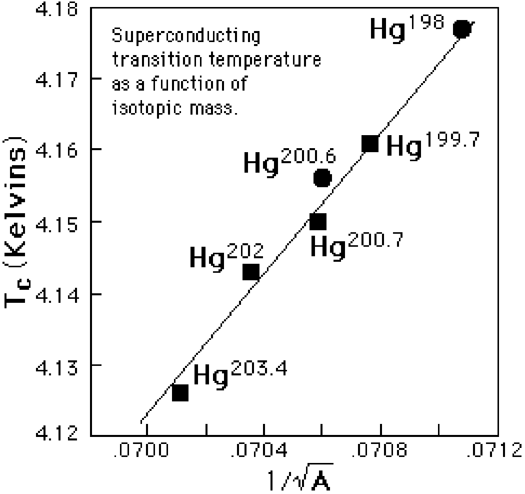
热容：超导能隙存在的间接证据



$$C_s/C_n \sim (\Delta/k_B T)^2 e^{-\Delta/k_B T}$$



同位素效应



Superconducting transition temperature as a function of isotopic mass.
Hg198
Hg199.7
Hg200.6
Hg200.7
Hg202
Hg203.4
Tc (Kelvins)
4.18
4.17
4.16
4.15
4.14
4.13
4.12
.0700
.0704
.0708
.0712
1/√A

超导微观机制：Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论

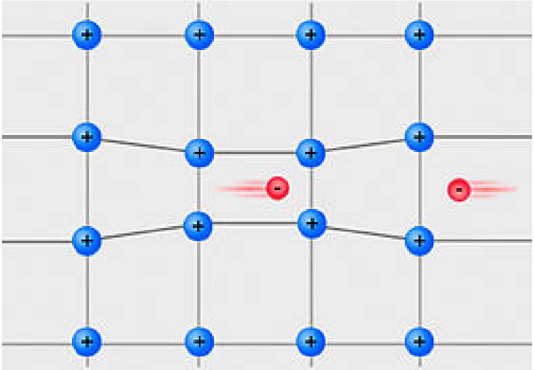
- 声子中介的吸引作用
- Fermi 面存在导致电子成对：Cooper pair
- BCS 基态波函数
- 激发态能谱

John Bardeen 获得两次 Nobel 物理学奖：1956 年和 William Shockley 一起因晶体管；1972 年因 BCS 理论。1956 年在他去领 Nobel 奖的时候，做出了 BCS 理论。

Leon Cooper 后来转行研究生物物理，和 Elie Bienenstock 以及 Paul Munro 一起得到一个关于视觉皮层的学习理论：BCM 理论。

John Robert Schrieffer 在 2005 年时，因开车时睡着撞死一人、撞伤七人，加上无证开车（之前已经有九次超速罚单），被判刑两年。

声子中介的吸引作用



电子路过吸引离子实，造成局部正电荷过剩，离子实经过 $T_D = 2\pi/\omega_D$ 时间才恢复平衡，在此期间会吸引其它电子

☞ 电子间有效吸引作用

作用距离 ~ 形成 Cooper 对的电子距离 $l \sim v_F T_D \sim 10^{-7}\mathrm{m}$

离子实位移距离：$\delta = \frac{F}{M}\tau^2 = \frac{e^2}{M\varepsilon_0\varepsilon a^2}(a/v_F)^2$

作用强度：$V'\delta(l/a) \propto \frac{1}{M\omega_D a} \propto \frac{1}{\sqrt{M}a}$ ☞ 压强、同位素效应

Cooper 对：Cooper 不稳定

假设相互作用为 $U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$，波函数空间部分

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2_{\boldsymbol{r}_1}}{2m_e}-\frac{\hbar^2\nabla^2_{\boldsymbol{r}_2}}{2m_e}+U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\right]\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\mathcal{E}\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r})\qquad \boldsymbol{R}=\frac{\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2}{2},\ \boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$$

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2_{\boldsymbol{r}}}{2\mu}+U(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=\left[\mathcal{E}-\frac{\hbar^2\boldsymbol{q}^2}{2M}\right]\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F}C_{\boldsymbol{k}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

☞ $\boxed{\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{q}}{2}\ \text{和}\ -\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{q}}{2}\ \text{电子配对}}$

☞ $$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F}C_{\boldsymbol{k}}e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}/2)\cdot\boldsymbol{r}_1}e^{i(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}/2)\cdot\boldsymbol{r}_2}$$

$$2\varepsilon_k C_{\boldsymbol{k}}+\sum_{|\boldsymbol{k}'|>k_F}U_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}C_{\boldsymbol{k}'}=\mathcal{E}C_{\boldsymbol{k}}$$

$\boxed{\boldsymbol{q}=0,\ \mu=m_e/2}$

Cooper 对：Cooper 不稳定

相互作用 U 非常复杂，Cooper 做了极大的简化，假设 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 都在球壳 $|\varepsilon_{\boldsymbol{k}/\boldsymbol{k}'} - \varepsilon_F| \le \hbar\omega_D$ 内时，$U_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \equiv -U_0$，其它时候为零。

$$(2\varepsilon_k - \mathcal{E})C_{\boldsymbol{k}} = U_0 \sum_{\boldsymbol{k}'}{}' C_{\boldsymbol{k}'}$$

平凡解：Fermi 球外两个动量为 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 的电子，
$\mathcal{E} = 2\varepsilon_k$，$C_{\boldsymbol{k}'} = (\delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} - \delta_{\boldsymbol{k}',-\boldsymbol{k}})/\sqrt{2}$

非平凡解：$\mathcal{E} - 2\varepsilon_k \neq 0$，

$$\sum_{\boldsymbol{k}}{}' C_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \frac{U_0}{\mathcal{E} - 2\varepsilon_k} \sum_{\boldsymbol{k}'}{}' C_{\boldsymbol{k}'}$$

$$1 = \sum_{\boldsymbol{k}}{}' \frac{U_0}{\mathcal{E} - 2\varepsilon_k} = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \hbar\omega_D} g(\varepsilon) \frac{U_0}{\mathcal{E} - 2\varepsilon} d\varepsilon$$

Cooper 对：Cooper 不稳定

Cooper 束缚能

$$1 \simeq \frac{g(\varepsilon_F)U_0}{2} \ln \frac{2\varepsilon_F + 2\hbar\omega_D - \mathcal{E}}{2\varepsilon_F - \mathcal{E}} \qquad g_0 = g(\varepsilon_F)$$

$$\mathcal{E} = 2\varepsilon_F - \frac{2\hbar\omega_D}{e^{2/(g_0 U_0)} - 1} \simeq 2\varepsilon_F - 2\hbar\omega_D e^{-2/(g_0 U_0)}$$

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/(g_0 U_0)} \qquad \boxed{\text{Cooper 束缚能}}$$

$$C_{\boldsymbol{k}} = \frac{U_0}{2\varepsilon_k - \mathcal{E}} {\sum_{\boldsymbol{k}'}}' C_{\boldsymbol{k}'}$$

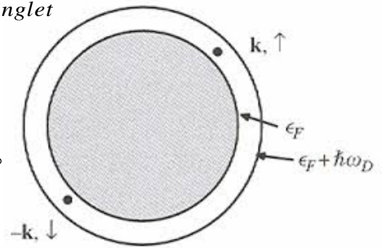
$$= C_{|\boldsymbol{k}|} \qquad \text{各向同性}$$

轨道波函数是对称的 $\Rightarrow$ 自旋波函数反对成

$\Rightarrow \boldsymbol{k}\uparrow$ 和 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 电子配对

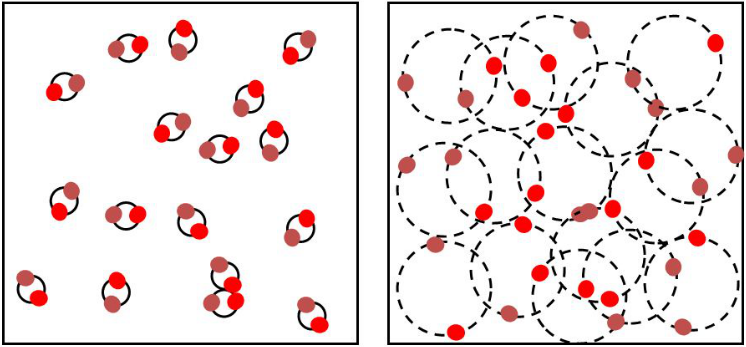
Cooper 对：Cooper 不稳定

- 排斥势：Fermi 液体理论 $\rightarrow$ 稳定的 Fermi 面 + 无能隙激发
  $\Delta\varepsilon = -\varepsilon_1(<\varepsilon_F) + \varepsilon_2(>\varepsilon_F) = (\varepsilon_F - \varepsilon_1) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_F) > 0$
- 在自由的三维系统中要形成束缚态需要强的吸引势
  $\sqrt{2m|V_0|/\hbar^2}R > \pi$
- 在有 Fermi 海时，无论多弱的吸引作用都会形成束缚态
  Pairing between $|\boldsymbol{k}\uparrow\rangle$ and $|-\boldsymbol{k}\downarrow\rangle$，（$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \geq \varepsilon_F$）
  $\phi(1,2) = \sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}\chi_{singlet}$
  $\varepsilon = 2\varepsilon_F - \Delta_0$
  $\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/(g_0 U_0)}$



动能越低越容易形成束缚态，
Fermi 海存在使得电子动能增加。
为什么有 Fermi 海的时候
反而会形成 Cooper 对？
吸引势和束缚能不成简单关系，不能用简单的微扰论。
在动量空间中的吸引作用，电子约束在 Fermi 面附近：
实空间三维吸引势 $\Rightarrow$ 动量空间二维吸引势。

Cooper 对



- 由于吸引势，自由电子基态（即费米球）是不稳定的，需要重新求解系统基态
- 成对电子之间的距离很大 $0.1 - 1\ \mu\mathrm{m}$
- 10^{6-9} 个电子对纠缠在一起，相互作用？

BCS 基态波函数

- S 态 Cooper 对波函数
  $\phi(1,2) = \sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)} \chi_{singlet}(s_1, s_2)$
- 所有电子成对：无相互作用的 Cooper 对
  $\Psi(1,2,3,4,\cdots) = \frac{1}{C} \sum_P (-1)^P \phi(1,2)\phi(3,4)\cdots$
- 凝聚能
  $\Delta E = E_{\text{BCS}} - E_{\text{Fermi Sea}} = -\frac{1}{2} g_0 \Delta_0^2$
- 单粒子激发态能谱
  $E_k = \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_F)^2 + \Delta_0^2}$
- 考虑相互作用后
  所有这些 Cooper 对整体运动，具有共同相位，形成一个宏观量子力学系统

BCS 理论能够解决的问题

- 临界温度
  $\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = 1.76$
- 超导能隙和温度的关系
  $\frac{\Delta(T)}{\Delta_0} \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$
- 临界磁场
  $H_c(T)/H_c(0) = 1 - (T/T_c)^2$
- 超导体热容
  $c_s/c_n = 1.34(\Delta_0/k_B T)^2 e^{-\Delta_0/k_B T}$
- 唯一不能解释的是零电阻
  - 电阻起源：运动的电子受到散射，失去动量
  - 超导能隙能阻止 Cooper 对解体；但不能解释有质心运动的 Cooper 对不受散射。
  - Cooper 对之间的相互作用 $\to$ 整体运动的宏观量子力学系统 $\to$ 不受散射

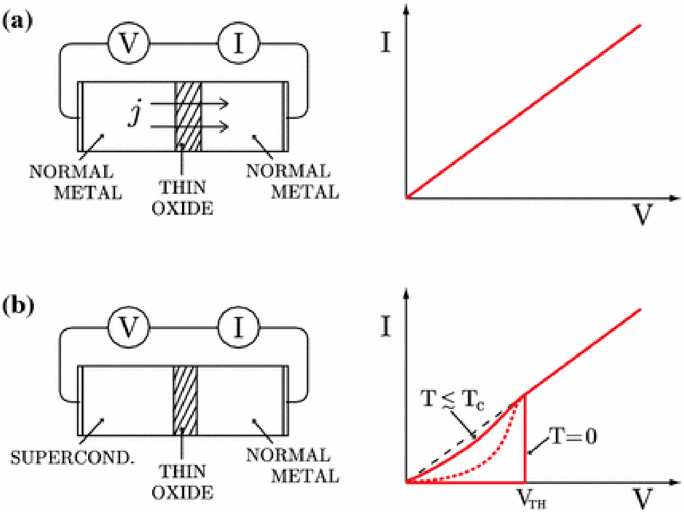
宏观量子态不受散射

Schriffer 的比方：

- 一个人从山上滑雪下来，容易受到地面不平整影响，从而失去平衡而摔跤。
- 两个人成对（Cooper 对）从山上滑雪下来，即使两个人手牵手，也会一起摔跤。因此电子形成 Cooper 对并不能解释零电阻现象。
- 只有很多很多人手拉手一起滑下来才不容易受到地面影响。因为即使一两个人失去平衡，旁边的许许多多人都会把他们拉住，不让他们摔跤。
- 同样，由于相互作用导致许多 Cooper 对形成一个宏观量子力学系统不会受到局部散射的影响。
- 宏观量子力学体系：熵 =0
  - Seebeck 系数 =0
  - 电流不导热，因此热导率降低

更多支持 BCS 的证据

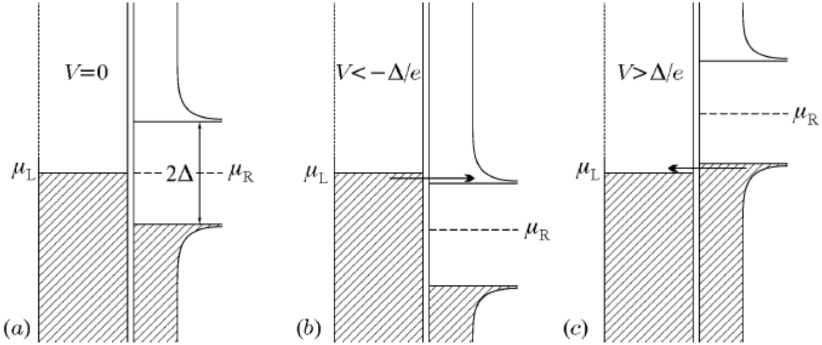
- 超导体-绝缘体-正常金属结构的遂穿电流



Quinn, Fig 15.6

更多支持 BCS 的证据

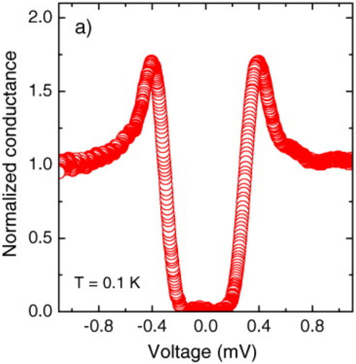
- 超导体-绝缘体-正常金属结构的遂穿电流



Sólyom, Fig 34.18

更多支持 BCS 的证据

- 微波、红外吸收谱
- 核磁共振
- 声波损耗
- STM



Beyond original BCS theory

- 非 s 波超导/超流配对
  - Leggett 发现 ^{3}He 超流配对：p-wave BCS
    $V(|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|) = V(\cos\theta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l P_l(\cos\theta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'})$，
    if $V_l < 0 \rightarrow l$-wave BCS
    两粒子即使总体上是排斥的，如果在动量空间相互作用随角度变化很大也有可能形成 Cooper 对
  - 高温超导：d-wave ?
  - 拓扑超导体
- 非超导体中的 BCS 机制
  - 重原子核
    由偶数个质子和偶数个中子形成的原子核激发态和奇数质子/中子的激发态不同，存在一个能隙。
  - 中子星
  - 夸克物质，例如重量级中子星
  - 冷原子体系

Ginzburg-Landau 理论

- 在 BCS 之前，Ginzburg 和 Landau 利用 Landau 二级相变理论提出超导电性的唯象理论
- 复序参量 $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$
  Gor'kov：Cooper 对的质心波函数

$$
\begin{aligned}
F_s(\boldsymbol{r}, t) &= \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e^*\boldsymbol{A})\Psi|^2 + \frac{B^2(\boldsymbol{r}, t)}{2\mu_0} \\
&= a(T - T_c)|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e^*\boldsymbol{A})\Psi|^2 + \frac{B^2(\boldsymbol{r}, t)}{2\mu_0}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{J}_s &= \frac{-e^*}{2m^*}\{[(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e^*\boldsymbol{A})\Psi]^*\Psi + \Psi^*(-i\hbar\boldsymbol{\nabla} + e^*\boldsymbol{A})\Psi\} \\
&= -\frac{ie^*\hbar}{2m^*}[\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - (\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi] - \frac{e^{*2}}{m^*}|\Psi|^2\boldsymbol{A}
\end{aligned}
$$

规范不变：$\boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A} + e^*\boldsymbol{\nabla}\Lambda$，$\Psi \to e^{i\Lambda/\hbar}\Psi$，$F \to F$，$\boldsymbol{J}_s \to \boldsymbol{J}_s$
$T > T_c$，$\Psi = 0$，$F_s(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{B}^2/(2\mu_0)$
$\to$ 和真空一样，无质量的电磁波

规范对称自发破缺 → Meissener 效应：Anderson-Higgs mechanics

$T < T_c$ $\qquad\qquad \Psi_0 = \sqrt{a(T_c - T)/b}$ $\qquad\qquad$ 规范对称破缺

$$\Psi = [\Psi_0 + \psi]e^{i\phi}$$

$$F = a(T - T_c)|\Psi_0|^2 + \frac{b}{2}|\Psi_0|^4 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2m^*}(\hbar\boldsymbol{\nabla}\phi + e^*\boldsymbol{A})^2|\Psi_0|^2 + \cdots$$

- 无电磁场时的无能隙激发：Nambu-Goldstone mode

$$\frac{\hbar^2|\Psi_0|^2}{2m^*}(\boldsymbol{\nabla}\phi)^2 \to \varepsilon_k = \frac{\hbar^2|\Psi_0|^2 k^2}{2m^*}$$

规范对称自发破缺 → Meissener 效应：Anderson-Higgs mechanics

$T < T_c$ $\Psi_0 = \sqrt{a(T_c - T)/b}$ 规范对称破缺

$$\Psi = [\Psi_0 + \psi] e^{i\phi}$$

$$F = a(T - T_c)|\Psi_0|^2 + \frac{b}{2}|\Psi_0|^4 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2m^*}(\hbar\boldsymbol{\nabla}\phi + e^*\boldsymbol{A})^2|\Psi_0|^2 + \cdots$$

- 无电磁场时的无能隙激发：Nambu-Goldstone mode
- 无能隙激发拯救了规范不变

$$\boldsymbol{J} = -\frac{|\Psi_0|^2}{m^*}(\hbar\boldsymbol{\nabla}\phi + e^*\boldsymbol{A})$$

规范对称自发破缺 $\longrightarrow$ Meissener 效应：Anderson-Higgs mechanics

$T < T_c$ $\qquad$ $\Psi_0 = \sqrt{a(T_c - T)/b}$ $\qquad$ 规范对称破缺

$$\Psi = [\Psi_0 + \psi]e^{i\phi}$$

$$F = a(T - T_c)|\Psi_0|^2 + \frac{b}{2}|\Psi_0|^4 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2m^*}(\hbar\boldsymbol{\nabla}\phi + e^*\boldsymbol{A})^2|\Psi_0|^2 + \cdots$$

- 无电磁场时的无能隙激发：Nambu-Goldstone mode
- 无能隙激发拯救了规范不变
- Nambu-Goldstone 模和电磁场结合 $\longrightarrow$Meissner 效应
  规范场获得质量 Higgs boson

$$F = \frac{e^{*2}|\Psi_0|^2}{2m^*}\tilde{\boldsymbol{A}}^2 + \frac{(\boldsymbol{\nabla}\times\tilde{\boldsymbol{A}})^2}{2\mu_0} + \cdots$$

$$\boldsymbol{\nabla}^2\tilde{\boldsymbol{A}} - \frac{\partial^2\tilde{\boldsymbol{A}}}{c^2\partial t^2} = \frac{e^{*2}|\Psi_0|^2}{m^*}\tilde{\boldsymbol{A}} = \frac{1}{\Lambda_L^2}\tilde{\boldsymbol{A}}$$

Higgs boson

- 1960 年 Nambu 指出超导体中存在无能隙激发，考虑这种激发之后就 BCS 理论就恢复规范不变
- 1962 年 Goldstone 证明只要发生连续对称自发破缺，都存在波色型的无能隙激发：Goldstone boson
- 1962 年 Anderson 指出无能隙的 Nambu-Goldstone 模可以和无能隙的规范场模结合，产生质量
- Englert & Brout (1964 年 8 月)；Higgs (1964 年 10 月）；Guralnik, Hagen & Kibble (1964 年 11 月）发现在相对论场中也会有同样的结果：Higgs boson

Stigler's Law of eponymy: "No scientific discovery is named after its original discoverer", an economic law discovered by Merton and many others.

更多的自发对称破缺

- Weinberg 和 Salam 发现弱电自发对称破缺机制
- Weinberg 发现费米子也可以通过自发对称破缺获得质量
- 标准模型
- 暗物质/暗能量可能是对称破缺的结果

磁通量子化

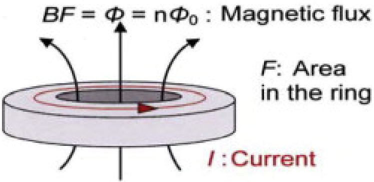
$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \Psi_0 e^{i\phi(\boldsymbol{r})}$$

$$0 = \oint \boldsymbol{J}_s \cdot d\mathbf{l} = -\oint \Psi_0^2 \left(\frac{2e^2}{m} \boldsymbol{A} + \frac{e\hbar}{m} \boldsymbol{\nabla}\phi \right) \cdot d\mathbf{l}$$

$$= -\Psi_0^2 \left\{ \frac{2e^2}{m} \int \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} (= \boldsymbol{B}) \cdot d\mathbf{F} + \frac{e\hbar}{m} [\phi(\boldsymbol{r}^+) - \phi(\boldsymbol{r}^-)] \right\}$$

$$= -\Psi_0^2 \left[\frac{2e^2}{m} \Phi + \frac{2n\pi e\hbar}{m} \right]$$

$$\Phi = -\frac{nh}{2e} = -n\Phi_0$$

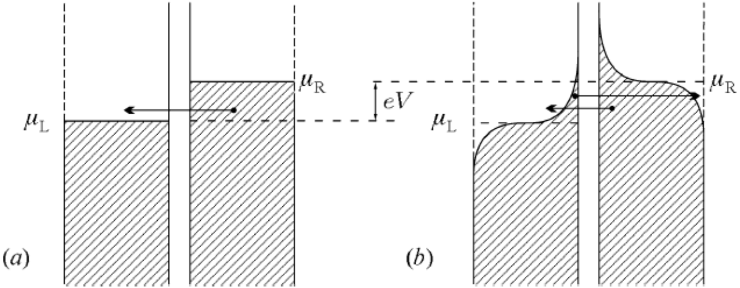


磁通量子化：$\Phi_0 = BF = h/(2e) \simeq 2.068 \times 10^{-15}$ Wb

超导结

正常金属—绝缘体—正常金属

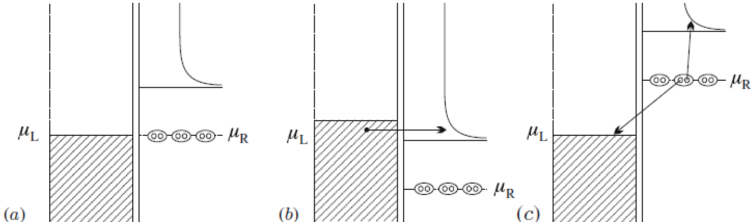
$I \propto V$

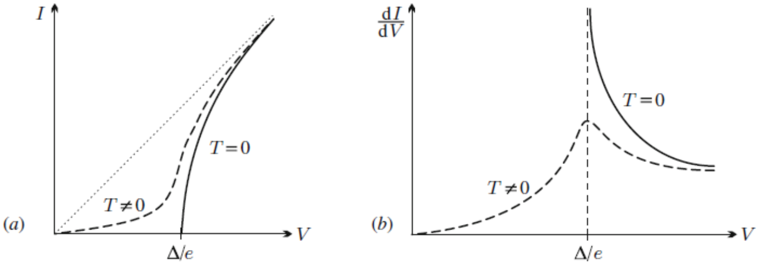


Sólyom, Fig 34.15

超导结

正常金属—绝缘体—超导

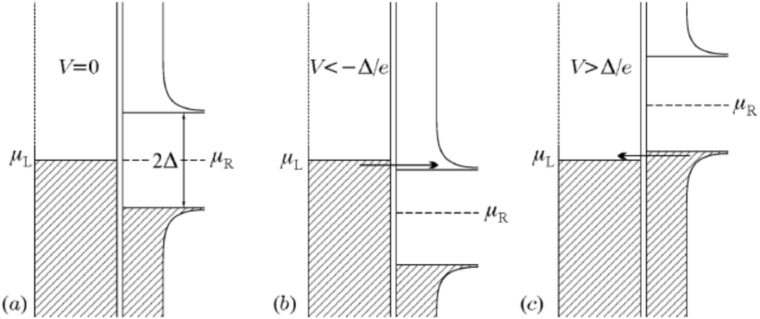




Sólyom, Fig 34.16-18

超导结

正常金属—绝缘体—超导



Sólyom, Fig 34.16-18

Josephson 效应

超导—绝缘体—超导结构

$\Psi_1 = \sqrt{\rho_1}e^{i\phi_1}$—$\Psi$—$\Psi_2 = \sqrt{\rho_2}e^{i\phi_2}$

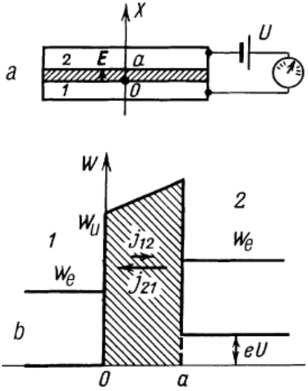
- 直流 Josephson 效应

  $I = I_c \sin(\phi_1 - \phi_2)$

- 交流 Josephson 效应

  $I(t) = I_c \sin(\phi(t))$

  $\phi(t) = \phi_0 + a\sin(2eUt/\hbar)$



Josephson 效应的“推导”

$$i\hbar\partial_t\Psi_1 = \mu_1\boxed{=\mathrm{eU}}\Psi_1 + T\Psi_2$$

$$\frac{i}{2}\dot\rho_1 - \rho_1\dot\phi_1 = \frac{eV}{\hbar}\rho_1 + \frac{T}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}e^{i(\phi_2-\phi_1)}$$

$$i\hbar\partial_t\Psi_2 = \mu_2\boxed{=\text{-eU}}\Psi_2 + T\Psi_1$$

$$\frac{i}{2}\dot\rho_2 - \rho_2\dot\phi_2 = -\frac{eV}{\hbar}\rho_2 + \frac{T}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}e^{i(\phi_1-\phi_2)}$$

$$\dot\phi = \frac{2eV}{\hbar} - \frac{T}{\hbar}\left[\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} - \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\right]\cos\phi$$

$$\phi(t) = \phi_1(t) - \phi_2(t)$$

$$I = \dot\rho_1 = -\dot\rho_2$$

$$= \frac{2T}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\phi(t)$$

直流 Josephson 效应：$\rho_1 = \rho_2$，$\dot\phi = 0$，$I(t) = 2T/\hbar\rho_1\sin\phi(0)$

Josephson 效应

超导—绝缘体—超导结构

$\Psi_1 = \sqrt{\rho_1}e^{i\phi_1}$—$\Psi$—$\Psi_2 = \sqrt{\rho_2}e^{i\phi_2}$

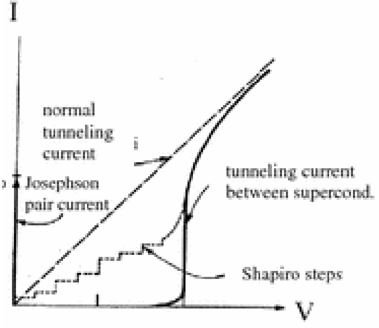
- 直流 Josephson 效应

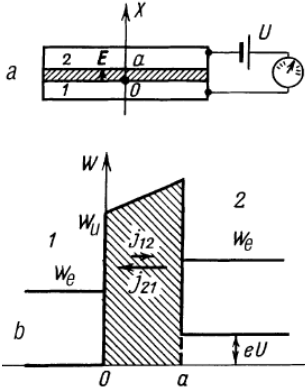
  $I = I_c \sin(\phi_1 - \phi_2)$

- 交流 Josephson 效应

  $I(t) = I_c \sin(\phi(t))$

  $\phi(t) = \phi_0 + a \sin(2eUt/\hbar)$



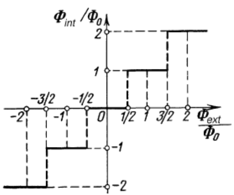


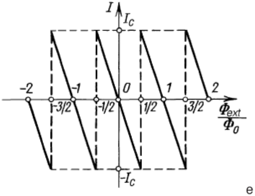
AC Josephson 效应：Cooper 对从高能电极隧穿到低能电极。由于超导，额外能量无法耗散，只能通过发射电磁波去除 ☞ $\hbar\omega = 2eU$

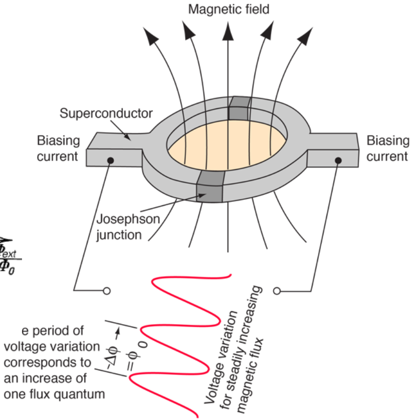
☞ 测量微波的重要手段

SQUID

SQUID (Superconducting QUantum Interference Device)





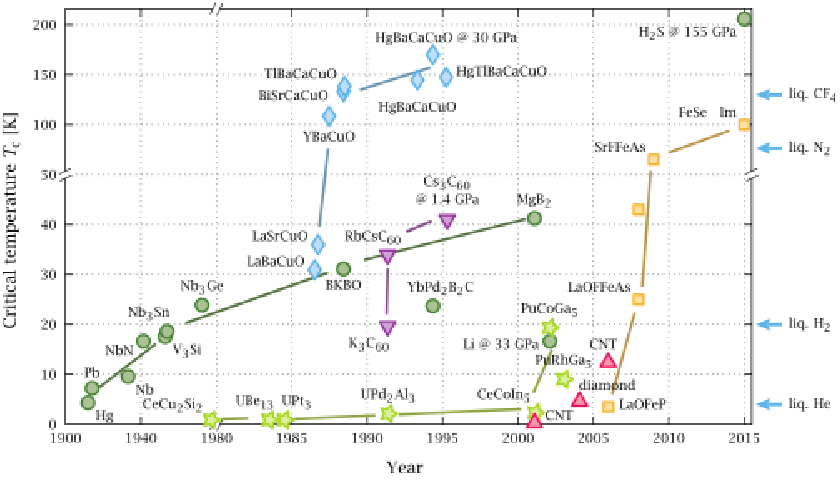


$\Phi_0 = 2.068 \times 10^{-15}$ Wb，
磁场测量精度可达 $\Delta B \sim 10^{-15}$ T。

☞ 高精度磁场测量

☞ 医学应用
例心跳导致磁场变化 $\sim 10^{-13}$ T

超导里程碑

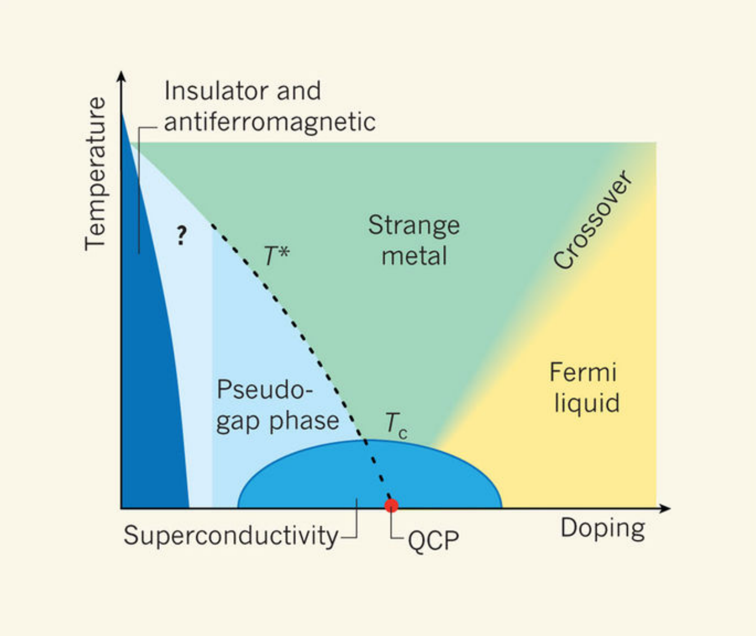


Critical temperature T_c [K]
Year
HgBaCaCuO @ 30 GPa
H_2S @ 155 GPa
TlBaCaCuO
HgTlBaCaCuO
BiSrCaCuO
HgBaCaCuO
YBaCuO
FeSe
lm
SrFFeAs
Cs_3C_{60} @ 1.4 GPa
MgB_2
LaSrCuO
$RbCsC_{60}$
LaBaCuO
BKBO
Nb_3Ge
$YbPd_2B_2C$
LaOFFeAs
Nb_3Sn
$PuCoGa_5$
NbN
V_3Si
K_3C_{60}
Li @ 33 GPa
CNT
$PuRhGa_5$
Pb
Nb
diamond
$CeCu_2Si_2$
UBe_{13}
UPt_3
UPd_2Al_3
$CeCoIn_5$
LaOFeP
Hg
CNT
liq. CF_4
liq. N_2
liq. H_2
liq. He

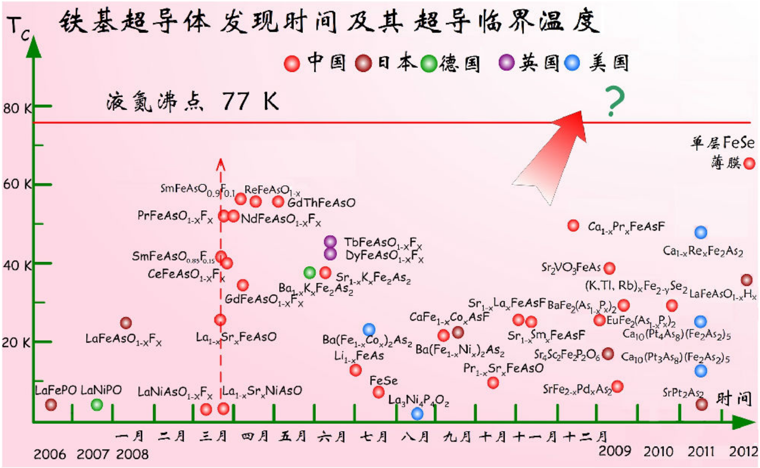
高温超导体

- 超导转变温度 T_c 都很低，最多不过 23 K。
- McMillan 预言由电—声子相互作用导致的 T_c 不能超过 40 K
  ☞ McMillan 极限
- Little 等人预言陶瓷里电子—极化子相互作用同样可以导致超导。并且电子—极化子相互作用比较强，可以突破 McMillan 极限。
- 1970 年 Müller 发现陶瓷可以发生超导（$T_c \sim 1$K），且可以通过掺杂成倍地提高 T_c
- 1980 年代，Müller 和 Bednorz 持续研究陶瓷超导体，最终在 1986 年发现 LaBaCuO 里 T_c 可以达到 35 K，是当时 T_c 最高的材料
- 1987 年，Tanaka 和 Chu（朱经武）分别证实了 Müller 和 Bendnorz 的结果，并进一步发现 YBaCuO 的 T_c 可以高达 90 K

高温超导体

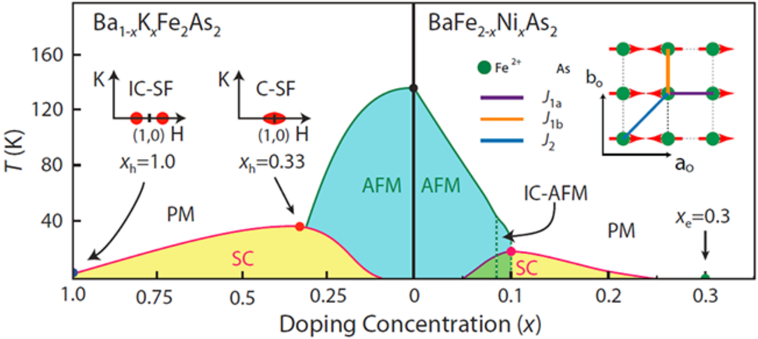

Insulator and
antiferromagnetic
Temperature
?
T*
Strange
metal
Crossover
Fermi
liquid
Pseudo-
gap phase
Tc
Superconductivity
QCP
Doping

铁基超导体



T_c
铁基超导体发现时间及其超导临界温度
中国 日本 德国 英国 美国
液氮沸点 77 K
?
80 K
60 K
40 K
20 K
单层FeSe 薄膜
$SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}$
$ReFeAsO_{1-x}$
GdThFeAsO
$PrFeAsO_{1-x}F_x$
$NdFeAsO_{1-x}F_x$
$TbFeAsO_{1-x}F_x$
$DyFeAsO_{1-x}F_x$
$SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$
$CeFeAsO_{1-x}F_x$
$Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$
$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$
$GdFeAsO_{1-x}F_x$
$LaFeAsO_{1-x}F_x$
$La_{1-x}Sr_xFeAsO$
$Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$
$Li_{1-x}FeAs$
FeSe
$La_3Ni_4P_4O_2$
$CaFe_{1-x}Co_xAsF$
$Ba(Fe_{1-x}Ni_x)_2As_2$
$Sr_{1-x}La_xFeAsF$
$Sr_{1-x}Sm_xFeAsF$
$Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$
$Ca_{1-x}Pr_xFeAsF$
$Ca_{1-x}Re_xFe_2As_2$
Sr_2VO_3FeAs
$(K,Tl,Rb)_xFe_{2-y}Se_2$
$LaFeAsO_{1-x}H_x$
$BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$
$EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$
$Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_2As_2)_5$
$Sr_4Sc_2Fe_2P_2O_6$
$Ca_{10}(Pt_3As_8)(Fe_2As_2)_5$
$SrFe_{2-x}Pd_xAs_2$
$SrPt_2As_2$
LaFePO LaNiPO
$LaNiAsO_{1-x}F_x$
$La_{1-x}Sr_xNiAsO$
时间
一月 二月 三月 四月 五月 六月 七月 八月 九月 十月 十一月 十二月
2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012

铁基超导体



- T_c 较高（> 40 K，所谓的 McMillan 极限）
- 磁性和超导共存
  传统 BCS：自旋波传导的吸引作用？

超导的应用：From BCS to LHC

- 超导物理中的革命思想输出
  - Cooper 配对
  - 自发对称破缺 + 规范场：Higgs boson
- 应用
  - 无损耗能量传送
  - 高速电子器件和量子计算
  - 高精度磁场探测（SQUID）
    排除地雷
  - 强磁场
    - 磁悬浮列车
    - 核聚变中磁约束
    - 磁共振成像（MRI）
    - LHC
      The idea of Higgs mode and the detection of Higgs boson
    - E-bombs
      超强电磁脉冲，2003 年用来攻击伊拉克的广播系统

Since 'tis Nature's Law to Change,
Constancy Alone is Strange.

"A Dialogue between Strephon and Daphne"
John Wilmot, 2nd Earl of Rochester