



MASTERTHESIS

BCS-theorie in het canonisch ensemble

Auteur: Dolf HUYBRECHTS

Promotor: Prof. Dr. Jacques TEMPERE

*Proefschrift ter verkrijging van de graad van
Master in de Fysica*

bij

Theory of Quantum Systems and Complex Systems

Departement Fysica

Faculteit Wetenschappen

Universiteit Antwerpen

2016-2017

Abstract

To describe the phenomenon of superconductivity discovered by Kamerlingh Onnes in 1911, Bardeen, Cooper and Schrieffer propose a theory with a model Hamiltonian and a variational wave function. However, the BCS model Hamiltonian is not trivially diagonalized and usually a self-consistent mean-field approximation is introduced. The resulting mean-field Hamiltonian no longer commutes with the total number operator and forces to work in the grand-canonical ensemble. This is proven to fail in systems with a small number of particles. In this thesis an as simple as possible model Hamiltonian which still exhibits superconductivity is proposed. This Hamiltonian can be solved in an exact way in the canonical ensemble. This enables us to compare the exact canonical solutions with the BCS grand-canonical mean-field approximations. The exact many-body ground state is derived. It is found that however the exact many-body ground state differs from the variational ground state, the latter can be obtained by applying the mean-field averaging to the coefficients of the pair states in the exact ground state superposition. This explains why ground state expectation values, such as the energy, are the same in both treatments. It is shown through the Penrose-Onsager-Yang criterion that the system describes a pair condensate. The macroscopic eigenvalue of the second-order reduced density matrix is proposed as the order parameter and it is compared directly to the behaviour of the mean-field band gap Δ , which is referred to as order parameter in BCS theory. A study of the thermodynamic quantities shows that for a small number of particles the results from the grand-canonical treatment differ from the exact result. These differences grow with the temperature. However, as the size of the system grows the results of both treatments converge, with exclusion of the specific heat which converges to a different value. It is argued that this difference finds its origin in the nature of the excitations in the exact system. In addition to the pair breaking excitations found in both the mean-field and exact treatment, another kind of excitation is found in the exact treatment: the pair excitations. Additionally the pair breaking energy in the exact system is shown to correspond to the spectroscopic band gap in the BCS treatment. From the definition of the critical temperature as the temperature for which the specific heat reaches its maximum it is shown that even for a small number of particles the grand-canonical predictions for the critical temperature are accurate. A study of the fluctuations of the condensate of pairs shows large differences between the exact treatment and mean-field treatment both for a small as for a large number of particles. However, the ratio of these fluctuations to the number of pairs goes to zero as the number of particles increases. A treatment to study the superfluid fraction in the exact system is proposed and it is shown to be equal to the condensate fraction with the highest probability. Through a study of the entanglement entropy it is found that where the variational wave function only entangles the electrons in their Cooper pairs, the many-body ground state also entangles the Cooper pairs. Our model system is a clear example of interactions resulting in entanglement. Additionally it is shown that the entanglement entropy of the many-body ground state does not obey an area law.

Samenvatting

Het fenomeen van supergeleiding werd in 1911 ontdekt door Kamerlingh Onnes. Bardeen, Cooper en Schrieffer stelden hiervoor een theorie op, de BCS-theorie, met een model Hamiltoniaan en een variationele golffunctie. Deze model Hamiltoniaan wordt echter niet triviaal gediagonaliseerd en er wordt doorgaans een zelfconsistent gemiddeld veld ingevoerd. De resulterende gemiddelde-veld Hamiltoniaan commuteert niet meer met de teloperator voor het aantal deeltjes, waardoor er gewerkt moet worden in het groot-canonisch ensemble. Deze benadering faalt echter voor systemen met een klein aantal deeltjes. In deze thesis wordt een zo eenvoudig mogelijke model Hamiltoniaan voorgesteld die nog steeds supergeleiding vertoont. Deze Hamiltoniaan kan exact opgelost worden in het canonisch ensemble. Dit geeft ons de mogelijkheid de vergelijking te maken tussen de exacte canonische resultaten en de groot-canonische benaderingen. De exacte veel-deeltjes grondtoestand wordt zo afgeleid. Hoewel deze grondtoestand sterk verschilt van de variationele grondtoestand, kan deze laatste verkregen worden door de gemiddelde-veld middeling toe te passen op de coëfficiënten van de paartoestanden in de superpositie van de exacte grondtoestand. Dit verklaart waarom grondtoestandsverwachtingswaarden, zoals de energie, in beide behandelingen dezelfde resultaten opleveren. We tonen met behulp van het Penrose-Onsager-Yang criterium aan dat het systeem een paarcondensaat beschrijft. De macroscopisch grote eigenwaarde van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix wordt hier voorgesteld als de ordeparameter en kan rechtstreeks vergeleken worden met het gedrag van de gemiddelde-veld bandkloof Δ , die in het BCS-model beschouwd wordt als ordeparameter. Een studie van de thermodynamische grootheden toont aan dat voor een klein aantal deeltjes de resultaten in het groot-canonisch ensemble verschillen van de exacte resultaten. Deze verschillen groeien met de temperatuur. Wanneer het systeem echter groter wordt, convergeren de resultaten van beide behandelingen met uitzondering van de soortelijke warmte, deze convergeert naar een verschillende waarde. We beargumenteren dat dit verschil zijn oorsprong vindt in de aard van de excitaties in het exacte systeem. Waar in de gemiddelde-veld behandeling enkel excitaties optreden door het breken van een cooperpaar, treedt er in het exacte systeem nog een extra soort excitatie op: de paarexcitatie. Bijkomend stemt de paarbrekingsenergie in het exacte systeem overeen met de spectroscopische bandkloof in de BCS-behandeling. Uit de definitie van de kritische temperatuur als het maximum van de soortelijke warmte volgt dat zelfs voor een klein aantal deeltjes de groot-canonische voorspellingen accuraat zijn. De studie van de fluctuaties van het condensaat van paren toont grote verschillen tussen de canonische en groot-canonische resultaten, zowel voor een groot als voor een klein aantal deeltjes. De verhouding van deze fluctuaties tot het aantal paren verdwijnt echter wanneer het aantal deeltjes toeneemt. Er wordt een behandeling voorgesteld om de superfluïde fractie van het condensaat te bestuderen. Deze toont aan dat in hoogste waarschijnlijkheid het gehele condensaat superfluïde is. Tot slot toont de studie van de verstrengelingsentropie aan dat waar de variationele golffunctie enkel de elektronen in hun paren verstrengelt, de veel-deeltjes grondtoestand ook de cooperparen verstrengelt. Dit geeft een duidelijk voorbeeld dat interacties resulteren in verstrengeling. De verstrengelingsentropie van de veel-deeltjes grondtoestand schendt ook de oppervlaktewet.

Dankwoord

Bij deze wil ik graag mijn dank uiten aan mijn promotor, Prof. Dr. Jacques Tempere. Dankzij hem heb ik mij de afgelopen twee jaar kunnen verdiepen in een uitermate interessant onderwerp. Zonder zijn hulp en expertise was dit werk niet tot stand gekomen.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	4
1.1	Introductie	4
1.2	BCS-theorie	5
1.2.1	De Hamiltoniaan	5
1.2.2	De variationele golffunctie	7
1.2.3	De Bogoliubov-transformatie	8
1.2.4	Resultaten	8
1.3	Ensembletheorie	9
1.3.1	De toestandssom	10
2	De model Hamiltoniaan	12
2.1	De overgang van notatie	12
2.2	In het BCS groot-canonisch ensemble	14
2.2.1	De gemiddelde-veld Hamiltoniaan	14
2.2.2	Oplossen naar de variationele golffunctie	15
2.2.3	Eindige temperaturen	18
2.3	In het canonisch ensemble	23
2.3.1	Invloed van de interactie op de toestanden	23
2.3.2	De canonische Hilbertruimte voor $N = 4$, $M = 4$	25
2.4	Veel-paar grondtoestand	28
2.5	Waarom BCS zo goed werkt	30
3	Thermodynamische eigenschappen	31
3.1	Het canonisch ensemble	31
3.2	De BCS-behandeling	32
3.3	BCS-behandeling vs exacte behandeling	32
3.3.1	De inwendige energie	32
3.3.2	De entropie en de vrije energie	33
3.3.3	De bandkloof	35
3.3.4	De soortelijke warmte	36
4	Paarcondensatie	39
4.1	De tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix	39
4.1.1	Interpretatie $\hat{\rho}_2$	39
4.1.2	De ordeparameter	40

4.1.3	De off-diagonal long-range order	42
4.2	Eindige temperaturen	43
4.2.1	De dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$	43
4.2.2	Paarcondensatie	43
4.2.3	De energie als functie van $\hat{\rho}_2$	45
4.3	Fluctuaties van het condensaat	47
4.3.1	Teloperator voor cooperparen	47
4.3.2	In het BCS-model	48
4.3.3	In het canonisch ensemble	49
4.3.4	Eindige temperaturen bij halve vulling: canonisch vs BCS	50
4.4	De superfluïde fractie	55
4.5	De verstrengelingsentropie voor paren	58
5	Conclusie	64

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Introductie

Het Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) model [1] werd in 1957 opgesteld om het fenomeen van supergeleiding te beschrijven dat door Kamerlingh Onnes in 1911 werd ontdekt. Het geldt tot de dag van vandaag als de meest succesvolle theorie in het gebied, hoewel ze faalt in het beschrijven van hoge-temperatuur supergeleiders zoals de cupraten. Ze volgde op de bevindingen van L. N. Cooper in 1956 dat wanneer twee elektronen met elkaar interageren via een aantrekkende interactie, ze een gebonden toestand of elektronpaar kunnen vormen [2]. Het elektronpaar, dat ook bekend staat als een cooperpaar, is de ladingsdrager in de supergeleiding. Er zijn verscheidene uitbreidingen op de BCS-theorie opgesteld doorheen de jaren. Enkele voorbeelden hiervan is de theorie van Eliashberg [3] voor sterke elektron-fononkoppeling en de beschrijving van Kirzhnits [4] die geldig is wanneer de Debye-energie vergelijkbaar is met de Fermi-energie. In dit proefschrift zal echter geconcentreerd worden op het regime waarvoor de BCS-theorie origineel opgesteld werd: het regime waar de interactie energie veel kleiner is dan de Debye-energie die op zijn beurt veel kleiner is dan de Fermi-energie.

De Hamiltoniaan van de BCS-theorie wordt echter niet triviaal gediagonaliseerd, zelfs niet in het regime waarvoor deze werd opgesteld. De doorsnee methode die toegepast wordt om met deze Hamiltoniaan te werken is het invoeren van een zelfconsistent gemiddeld veld onder de vorm van een “anomaal gemiddelde”. Dit is een verwachtingswaarde ten opzichte van twee annihilatie operatoren. Het invoeren van dit zelfconsistente gemiddeld veld heeft tot gevolg dat de gemiddelde-veld Hamiltoniaan die er uit volgt niet langer commuteert met de teloperator waar de originele BCS-Hamiltoniaan dit wel deed. Om het aantal deeltjes constant te houden dient er dan een Lagrange multiplicator ingevoerd te worden die overeenstemt met de chemische potentiaal. Dit zorgt ervoor dat we gedwongen worden in het groot-canonisch ensemble te werken. De oorspronkelijke Hilbertruimte van N -deeltjes toestanden wordt immers uitgebreid tot de Fock-ruimte.

In dit proefschrift zullen we gebruik maken van een exact oplosbaar systeem dat onderworpen wordt aan de BCS-Hamiltoniaan die wel commuteert met de teloperator. De basistoestanden van dit systeem zijn gelegen in de N -deeltjes Hilbertruimte wat maakt dat we werken in het canonisch ensemble. Het is geweten dat de canonische en groot-canonische behandeling van een ideaal Bose-gas verschillende voorspellingen geeft voor verscheidene thermodynamische grootheden [5], met

name wat betreft de fluctuaties van het aantal deeltjes in het Bose-Einstein condensaat [6, 7, 8]. Verder hebben recente studies met betrekking tot ultrakleine metallische korrels er op gewezen dat de groot-canonische voorspellingen van de BCS-theorie falen voor systemen met een klein aantal deeltjes (review: [9]). Ons exact oplosbaar systeem biedt ons de mogelijkheid het verschil tussen de canonische en groot-canonische behandeling van de BCS-Hamiltoniaan te bestuderen, alsook de invloed van de grootte van het systeem. Dit is niet de eerste poging tot het verkrijgen van exacte resultaten binnen het BCS-model. Richardson [10] en Gaudin [11] presenteerden reeds exacte oplossingen voor specifieke regimes van het BCS-model die de weg baanden voor verschillende toepassingen (review: [12]). De methode van Richardson bestaat erin een stelsel van niet-lineaire gekoppelde vergelijkingen op te lossen naar de zogenaamde “paarenergiën”. De werkwijze die in dit proefschrift gevolgd zal worden is echter meer rechtlijnig en geeft de mogelijkheid een directe vergelijking te maken met de variationele BCS-methode.

In wat volgt bespreken we kort het BCS-model en zijn variationele golffunctie. Dit wordt gevolgd door een korte uiteenzetting van het canonisch en groot-canonisch ensemble. Hiermee hebben we de nodige theorie besproken en gaan we over tot het voorstellen van ons model. We berekenen dan eerst de resultaten van de behandeling in het groot-canonisch ensemble met de variationele golffunctie voorgesteld door Bardeen, Cooper en Schrieffer. Vervolgens lossen we het systeem op in het canonische ensemble ten opzichte van de N -deeltjes Hilbertruimte. Dit zal ons in staat stellen de exacte veel-deeltjes grondtoestand op te stellen. Het oplossen van de Hamiltoniaan in het canonisch ensemble levert ons niet enkel de exacte grondtoestand maar ook al de mogelijke excitaties en hun bijhorende energiën. Dit maakt dat we toegang hebben tot het opstellen van de canonische toestandssom om zo de thermodynamische grootheden van ons exact systeem te berekenen. De exacte veel-deeltjes grondtoestand stelt ons in staat aan te tonen dat we te maken hebben met een supergeleidende toestand en niet met een interagerende normale toestand. Verder stellen we hier een ordeparameter voor die direct vergeleken kan worden met het gedrag van de gemiddelde-veld bandkloof, die ook wel geïnterpreteerd wordt als ordeparameter in de groot-canonische BCS-theorie. Vervolgens bestuderen we de condensaat fluctuaties in het exacte en het groot-canonische systeem. We zullen ook de superfluïde fractie van ons exact systeem bestuderen. Tot slot bekijken we de verstrengelingsentropie van de exacte veel-deeltjes grondtoestand en de variationele golffunctie.

1.2 BCS-theorie

De uiteenzetting van de BCS-theorie die hieronder volgt, is gebaseerd op [13, 14]. Voor een uitgebreidere toelichting wordt verwezen naar deze cursussen en de vakliteratuur.

1.2.1 De Hamiltoniaan

Uit het experiment en de bevindingen van Cooper volgt dat de supergeleidende ladingsdragers paren van elektronen zijn, de zogenaamde cooperparen. De vorming van een paar van elektronen is enkel mogelijk wanneer er een aantrekking tussen deze elektronen bestaat. Deze aantrekking tussen elektronen wordt veroorzaakt door het uitwisselen van een fonon. Nu rest de vraag welke elektronen elkaars aantrekking het sterkst zullen voelen, het is immers algemeen geweten dat elektronen elkaar doorgaans afstoten. Het zullen de elektronen zijn waartussen de aantrekking het

sterkst is die deelnemen aan de supergeleiding onder de vorm van cooperparen. De Hamiltoniaan voorgesteld door Bardeen, Cooper en Schrieffer is gebaseerd op drie criteria voor de participerende elektronen:

- Enkel elektronen in een energieband $\mathcal{D} = [E_F - \hbar\omega_D, E_F + \hbar\omega_D]$ rond de Fermi-energie kunnen fononen verstrooien met een typische energie $\hbar\omega_D$, de Debye-energie. Deze energieband wordt ook wel het Debye-venster genoemd. De Fermi-energie is typisch van de orde van 10 eV en de Debye-energie is ongeveer 10-100 meV.
- Elektronen met tegengesteld momentum vormen paren met de laagste kinetische energie, met totaal momentum nul. In een homogeen systeem verwachten we dat de totale momentum-nul toestand de laagst energetische toestand zal zijn voor de elektronparen, en dus diegene waar een paarcondensaat wordt gevormd.
- De paarvorming is het sterkst tussen elektronen met tegengestelde spin. Het Fermi-exclusieprincipe stelt dat geen twee elektronen met eenzelfde spin op dezelfde plaats gevonden kunnen worden. Tussen elektronen met tegengestelde spin is er een grotere overlap van de golf functies mogelijk, wat een sterkere binding teweeg brengt.

Op basis van deze eenvoudige aannames kan de BCS-Hamiltoniaan opgesteld worden. Deze wordt in tweede kwantisatie geschreven als

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{D}} \epsilon_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow} + \hat{c}_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\downarrow} \right) - V \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{D}} \sum_{\mathbf{k}' \in \mathcal{D}} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}',\uparrow}. \quad (1.2.1)$$

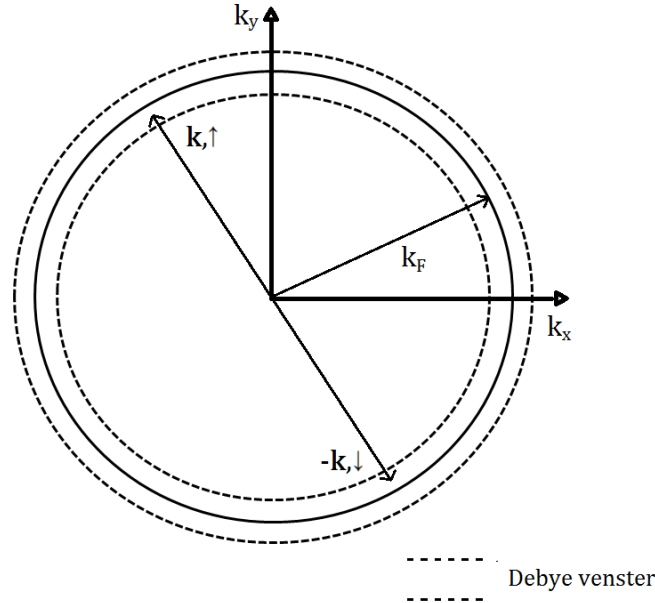
Hierbij is $\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ een fermionische creatieoperator dat een elektron creëert met spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ in een vlakke golftoestand met golfgetal \mathbf{k} .

De eerste term in de Hamiltoniaan is die van het niet-interagerende Fermi-gas en brengt de kinetische energie van de aanwezige elektronen in rekening. Hier is $\epsilon_{\mathbf{k}} = (\hbar k)^2 / (2m)$ de één-deeltjes energie die overeenkomt met het elektron in de vlakke golftoestand met momentum $\hbar\mathbf{k}$. Merk op dat de som enkel genomen wordt over de elektronen die aanwezig zijn in het Debye-venster. De BCS-theorie bekijkt immers enkel de elektronen binnen het Debye-venster \mathcal{D} waar het een “lijm” voorziet tussen de elektronen die voldoen aan bovenstaande opgelijste voorwaarden. De elektronen dieper in de Fermi-zee zullen dus niet interageren in dit BCS-formalisme en zullen steeds een constante bijdrage leveren. Het staat ons dan ook vrij deze term achterwege te laten en enkel te sommeren over de elektronen uit het Debye-venster.

De tweede term in (1.2.1) is het interactiedeel van de BCS-Hamiltoniaan

$$H_{int} = -V \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{D}} \sum_{\mathbf{k}' \in \mathcal{D}} \hat{c}_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}. \quad (1.2.2)$$

Deze interactieterm beschrijft dus een aantrekkende potentiaal gekarakteriseerd door de constante sterkte V , die enkel optreedt tussen elektronen met tegengestelde spin en tegengesteld momentum die zich in het Debye-venster \mathcal{D} bevinden. Deze interactiehamiltoniaan beschrijft dus de verstrooiing van een paar met golfgetallen $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$ naar een paar met golfgetallen $\mathbf{k}', -\mathbf{k}'$ en kent een constante vertrooiingsamplitude V toe aan dit proces. Figuur 1.1 geeft een grafische weergave van twee elektronen die voldoen aan de voorwaarden om een cooperpaar te vormen.



Figuur 1.1: Grafische voorstelling van de specifieke elektronen waarvoor de aantrekking voldoende groot is om te resulteren in paarvorming en zo onderhevig te zijn aan de BCS-interactieterm.

1.2.2 De variationele golffunctie

Waar oplosmethoden door middel van storingsrekening eerder faalden, stelden Bardeen, Cooper en Schrieffer een variationele golffunctie op voor hun Hamiltoniaan [1]. De verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan ten opzichte van deze variationele golffunctie levert de grondtoestandsenergie op bij de geschikte keuze van de variationele parameters. De variationele golffunctie is van de vorm

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \right) |\emptyset\rangle. \quad (1.2.3)$$

Met $|\emptyset\rangle$ het elektron vacuüm en $u_{\mathbf{k}}$ en $v_{\mathbf{k}}$ variationele parameters, waarvoor via minimalisatie van de energie de meest geschikte uitdrukking wordt bepaald. De variationele parameters voldoen aan de voorwaarde

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1, \quad (1.2.4)$$

opdat de golffunctie genormeerd is. In deze golffunctie zien we de elektronparen terugkeren waartussen de aantrekking het grootst is en die bijgevolg de cooperparen vormen. De BCS-Hamiltoniaan zal deze cooperparen verstrooien: een paar gekenmerkt door golfgetal \mathbf{k} wordt verstrooid naar een paar met golfgetal \mathbf{k}' . De twee-deeltjes golffunctie van zulk een cooperpaar, bij een specifieke \mathbf{k} , wordt gegeven door

$$\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \right) |\emptyset\rangle. \quad (1.2.5)$$

Het is duidelijk dat dit een superpositie is van een situatie waar het paar bezet wordt door twee elektronen en een situatie waar het paar onbezet is. Het kan ook geïnterpreteerd worden als een verstrengeling van de \mathbf{k}, \uparrow toestand met de $-\mathbf{k}, \downarrow$ toestand. Dit maakt dat de variationele golffunctie (1.2.3), die een product is van deze twee-deeltjes superposities van bezette en onbezette paren, een superpositie wordt van toestanden die een verschillende bezetting aan elektronen bevatten.

De gewichten van deze toestanden met verschillende bezettingen worden bepaald door de waarden van de variationele parameters $u_{\mathbf{k}}$ en $v_{\mathbf{k}}$. De golf functie omvat dus in principe de superpositie van alle mogelijke bezettingen van de verschillende paarposities, die bezet of onbezet kunnen zijn. Wanneer de Hamiltoniaan hierop losgelaten wordt, zal deze er dan ook voor zorgen dat alle verstrooiingsmogelijkheden van cooperparen van bezette paarposities naar onbezette paarposities in rekening worden gebracht.

1.2.3 De Bogoliubov-transformatie

Het berekenen van de verwachtingswaarden van de BCS-Hamiltoniaan ten opzichte van de variationele golf functie wordt sterk vereenvoudigd door het invoeren van een unitaire transformatie. Deze transformatie, de zogenaamde Bogoliubov-transformatie, houdt in een nieuw stel operatoren in te voeren. De Bogoliubov-transformatie stelt een relatie op tussen de Bogoliubov-operatoren \hat{a} en de elektron operatoren \hat{c} :

$$\begin{cases} \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma} = u_{\mathbf{k}}\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} - \sigma v_{\mathbf{k}}\hat{c}_{-\mathbf{k},-\sigma}^\dagger, \\ \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} = u_{\mathbf{k}}^*\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma} + \sigma v_{\mathbf{k}}\hat{a}_{-\mathbf{k},-\sigma}^\dagger. \end{cases} \quad (1.2.6)$$

Hierbij leggen we op dat $u_{-\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}$ en $v_{\mathbf{k}} = v_{-\mathbf{k}}$ en $\sigma = +1$ of -1 voor respectievelijk spin op en spin neer. Dit kunnen we doen omdat u en v variationele parameters zijn en de keuze hiervan ons dus vrij staat. Met behulp van uitdrukking (1.2.4) en een korte berekening vindt men dat deze \hat{a} -operatoren voldoen aan de fermionische anticommutatie regels

$$\{\hat{a}_{i,\sigma}, \hat{a}_{j,\sigma'}^\dagger\} = \hat{a}_{i,\sigma}\hat{a}_{j,\sigma'}^\dagger + \hat{a}_{j,\sigma'}^\dagger\hat{a}_{i,\sigma} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad (1.2.7)$$

$$\{\hat{a}_{i,\sigma}, \hat{a}_{j,\sigma'}\} = 0. \quad (1.2.8)$$

Het belang van de Bogoliubov-transformatie en het gebruik van de $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}$ operatoren volgt uit hun werking op de variationele golf functie. De operatoren hebben de variationele golf functie als hun vacüum. De creatie operator $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ creëert op zijn beurt een gebroken cooperpaar in de paartoestand gekenmerkt door $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$. Er geldt dat

$$\forall \mathbf{k}, \sigma : \begin{cases} \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}|\Psi_{BCS}\rangle = 0 \\ \hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger|\Psi_{BCS}\rangle = \left[\prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'}\hat{c}_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger\hat{c}_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger) \right] \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger|\emptyset\rangle. \end{cases} \quad (1.2.9)$$

Dit is eenvoudig te berekenen wanneer de uitdrukkingen voor de golf functie en de operatoren (1.2.3) en (1.2.6) worden ingevuld en er gebruik wordt gemaakt van (1.2.4). De BCS-golf functie is dus het vacüum voor de operatoren $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}$. De operator $\hat{a}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ creëert de geëxciteerde toestand door het cooperpaar te breken.

1.2.4 Resultaten

De eenvoudige aannames van Bardeen, Cooper en Schrieffer over elektronen die deelnemen aan paarvorming en op deze manier een condensaat van geladen elektronparen kunnen vormen, bleek enorm succesvol te zijn om het fenomeen van supergeleiding te beschrijven. Zo is de theorie in staat voorspellingen te maken over de experimenteel waargenomen bandkloof aan het Fermi-niveau. Ze

voorspelt dat deze evenredig is met de Debye-frequentie ω_D en wordt gegeven door

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right). \quad (1.2.10)$$

Hierbij is V de constante interactiesterke uit de BCS-Hamiltoniaan en $N(0)$ de toestandsdichtheid op het Fermi-niveau. Een andere belangrijke eigenschap wanneer men spreekt over een supergeleidend materiaal is de temperatuur waarvoor dit materiaal overgaat naar zijn supergeleidende toestand, de zogenaamde kritische temperatuur. Ondanks de eenvoud van het BCS-model geeft het toch een goede schatting van deze kritische temperatuur. De BCS-theorie voorspelt ook hier dat deze evenredig is met de Debye frequentie

$$k_B T_C \approx 1.13\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right). \quad (1.2.11)$$

Dit resultaat komt mooi overeen met het experimenteel waargenomen isotoop effect. Dit effect toont dat de kritische temperatuur van een materiaal daalt met de stijgende massa M_i van het isotoop volgens $T_C \propto M_i^{-1/2}$. Nu is de Debye-frequentie van de fononen ook evenredig met $M^{-1/2}$, waar M de massa van de atomen in het kristalrooster is.

De resultaten voor de bandkloof en de kritische temperatuur geven meteen de reden voor het falen van een behandeling door middel van storingsrekening. Beide uitdrukkingen bezitten een essentiële singulariteit in de interactiesterke V .

De verhouding van de uitdrukking voor de kritische temperatuur (1.2.10) en de bandkloof (1.2.11) geeft een constante. Dit kan geschreven worden als

$$\frac{k_B T_C}{2\Delta} \approx \frac{1}{3.54}. \quad (1.2.12)$$

Deze uitdrukking hangt niet langer af van modelafhankelijke parameters, resultaten uit het experiment kunnen hier dus rechtstreeks mee vergeleken worden.

1.3 Ensembletheorie

De uiteenzetting die hieronder volgt, is gebaseerd op [15]. Voor een uitgebreidere toelichting wordt verwezen naar deze cursus en de vakliteratuur.

Wanneer we een veeldeeltjessysteem observeren, is dit over het algemeen een subsysteem van een veel groter geheel dat ook wel het reservoir genoemd kan worden. Het probleem dat optreedt bij het bestuderen van een gegeven veeldeeltjessysteem is dat we enkel de macroscopische toestand van het systeem kennen die gekenmerkt wordt door haar energie en aantal deeltjes. De microtoestand die de specifieke configuraties en eigenschappen van de deeltjes bevat is onbekend. Voor een klein subsysteem met een gegeven aantal deeltjes en een gegeven energie zijn er al enorm veel mogelijke microtoestanden waarin het systeem zich kan bevinden. Aangezien we enkel het aantal deeltjes en de energie kunnen bepalen, kunnen we onmogelijk bepalen welke microtoestand nu net het systeem beschrijft. Al dat we weten is dat het systeem zich in één van de mogelijke microtoestanden bevindt met de gegeven energie en met het gegeven aantal deeltjes. De verzameling van al deze mogelijke microtoestanden die voldoen aan de macroscopische voorwaarden wordt het ensemble genoemd. Afhankelijk van de aard van het subsysteem worden er verschil-

lende soorten ensembles onderscheid. De ensembles die in dit proefschrift van belang zijn, zijn het groot-canonisch ensemble en het canonisch ensemble:

- **groot-canonisch ensemble:** Een open subsysteem dat deeltjes en energie kan uitwisselen met het reservoir behoort tot het groot-canonisch ensemble. Met andere woorden, het groot-canonisch ensemble bevat subsystemen die niet thermisch geïsoleerd zijn met een variabel aantal deeltjes.
- **canonisch ensemble:** Een gesloten subsysteem waar er geen deeltjes maar wel energie uitgewisseld kan worden met het reservoir behoort tot het canonisch ensemble. Het canonisch ensemble bevat de subsystemen die niet thermisch geïsoleerd zijn met een vast aantal deeltjes.

1.3.1 De toestandssom

Berekeningen van verwachtingswaarden van thermodynamische grootheden worden gemaakt door middel van de toestandssom, die afhankelijk is van het gekozen ensemble. Deze toestandssom bevat al de informatie van het systeem die nodig is om thermodynamische verwachtingswaarden uit te rekenen. De canonische toestandssom voor N deeltjes wordt genoteerd als $\mathcal{Z}(N)$. Ze wordt gedefinieerd als

$$\mathcal{Z}(N) \equiv \sum_{E_s} e^{-\beta E_s} = e^{-\beta F_{can}(N)}. \quad (1.3.1)$$

Hierbij wordt β gegeven door $\beta = \frac{1}{k_B T}$ en is F_{can} de vrije energie. Ze bestaat dus uit een sommatie over al de mogelijke energieniveaus van het systeem. De groot-canonische toestandssom Ξ kan beschouwd worden als de genererende functie van de canonische toestandssom

$$\Xi(u) = \sum_n u^n \mathcal{Z}(n), \quad (1.3.2)$$

waarbij $u = e^{\beta\mu}$. Dit invullen geeft meteen weer dat alle mogelijke energiën en aantallen deeltjes in rekening gebracht worden:

$$\Xi(\mu) = \sum_{N_s} \sum_{E_s} e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} = e^{-\beta\Omega_{gc}}, \quad (1.3.3)$$

waarbij Ω_{gc} de groot-canonische potentiaal is. De canonische toestandssom voor N deeltjes kan hieruit afgeleid worden op een exacte manier:

$$\mathcal{Z}(N) = \frac{1}{N!} \left. \frac{d^N \Xi}{du^N} \right|_{u=0} = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi(u)}{u^{N+1}} dz. \quad (1.3.4)$$

Dit blijkt echter vaak geen eenvoudige opgave te zijn. Er is gelukkig een alternatieve manier om $\mathcal{Z}(N)$ te berekenen uit $\Xi(\mu)$ door middel van een benadering. Wordt er een chemische potentiaal μ_0 opgelegd die ervoor zorgt dat het gemiddeld aantal deeltjes gelijk is aan N , dan wordt de som in $\Xi(\mu)$ gedomineerd door de term met $\mathcal{Z}(N)$. Voor een macroscopisch systeem zijn de fluctuaties van het aantal deeltjes ΔN rond deze waarde N immers verwaarloosbaar aangezien $\Delta N/N \propto 1/\sqrt{N}$ en dan geldt er voor (1.3.2) dat

$$\Xi \approx u_0^N \mathcal{Z}(N) = e^{\beta\mu_0 N} \mathcal{Z}(N), \quad (1.3.5)$$

waar $u_0 = e^{\beta\mu_0}$. In termen van F_{can} en Ω_{gc} kan dit geschreven worden als

$$F_{can} \approx \Omega_{gc} + \mu_0 N. \quad (1.3.6)$$

Op deze manier kunnen de canonische en groot-canonische behandelingen van een systeem met N deeltjes met elkaar in verband gebracht worden. In wat volgt moeten we de BCS-Hamiltoniaan oplossen en hiervoor zal een gemiddelde-veld benadering doorgevoerd moeten worden. Deze zal ervoor zorgen dat het aantal deeltjes niet langer behouden is en we bijgevolg in het groot-canonisch ensemble dienen te werken. Om het aantal deeltjes rond een gemiddelde waarde te houden, voeren we een Lagrange multiplier in: de chemische potentiaal. Zoals hierboven aangetoond zal deze methode voor een groot aantal deeltjes een goede benadering blijken te zijn, al loopt het mis voor kleine systemen.

Hoofdstuk 2

De model Hamiltoniaan

2.1 De overgang van notatie

In wat volgt trachten we de verschillen en overeenkomsten tussen de groot-canonische BCS-behandeling en de canonische behandeling in kaart te brengen. We zullen dit doen door een exact oplosbaar systeem te onderzoeken. Uit de vergelijking van de resultaten van dit exact systeem met de resultaten van de BCS-theorie trachten we deze laatste te toetsen. Ons exact oplosbaar systeem wordt opgesteld in de BCS-limiet waar geldt dat $\hbar\omega_D \lll E_F$. Dit houdt in dat we een systeem bekijken waarbij het Debye-venster zo smal is dat al de elektronen die deelnemen aan cooperparing zich bij benadering op het Fermi-niveau bevinden, of nog $|\mathbf{k}| = k_F$. Onze Hamiltoniaan (1.2.1) kan dan ook geschreven worden als

$$\hat{H} = \sum_{|\mathbf{k}|=k_F} E_F \left(\hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow} + \hat{c}_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\downarrow} \right) - V \sum_{|\mathbf{k}|,|\mathbf{k}'|=k_F} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}',\uparrow}. \quad (2.1.1)$$

Het staat ons vrij het nulpunt van de energie te kiezen. Wanneer we de energie meten vanaf het Fermi-niveau krijgen we dus als effectieve Hamiltoniaan

$$\hat{H} = -V \sum_{|\mathbf{k}|,|\mathbf{k}'|=k_F} \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}',\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}',\uparrow}. \quad (2.1.2)$$

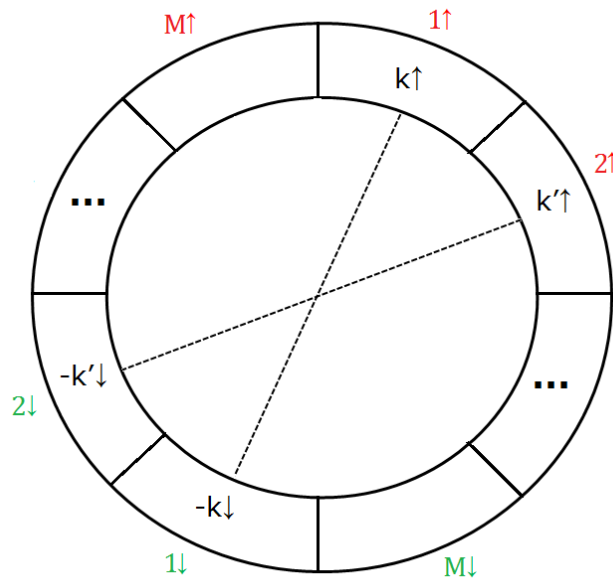
Het aantal éénelektrontoestanden met energie in het smalle Debye-venster is gelijk aan $2M = 2\hbar\omega_D g(E_F) = 2\hbar\omega_D \frac{2}{3} \frac{N_e}{E_F}$, met N_e het totaal aantal elektronen en $g(E_F)$ de toestandsdichtheid op het Fermi-niveau. Een algemene configuratie van ons systeem kan dus voorgesteld worden door een toestand $|n_1, n_2, \dots, n_{2M}\rangle$. Aangezien we werken met fermionen kan n_i omwille van het Pauli exclusieprincipe enkel de waardes 0 of 1 aannemen. Daar de indexering van de bezettingen ons vrij staat zolang we nadien steeds dezelfde conventie gebruiken, voeren we een herordening in de toestandsrepresentatie door. We nummeren de éénelektrontoestanden met een index $i \in [1, M]$ die aangeeft van welk elektronpaar ze deel uitmaken en een index σ die de spin van de elektrontoestand in het paar beschrijft. We ordenen ze dan als volgt

$$|n_1, n_2, \dots, n_{2M}\rangle \rightarrow |1 \uparrow 1 \downarrow, 2 \uparrow 2 \downarrow, \dots, M \uparrow M \downarrow\rangle, \quad (2.1.3)$$

waarbij $n \uparrow$ en $n \downarrow$ dus de n -de paartoestand vormen. Deze overgang van notatie wordt voorgesteld op figuur 2.1. Onder deze notatie kunnen we onze Hamiltoniaan (2.1.2) herschrijven tot

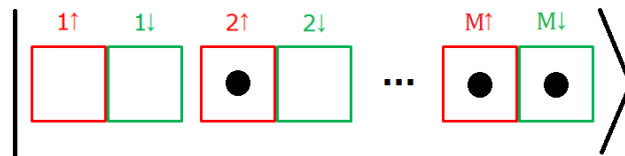
$$\hat{H} = -V \sum_{i,j(\neq i)=1}^M \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow}. \quad (2.1.4)$$

Hierbij wordt de interactiesterkte voor de verstrooiing van een coöperpaar naar zijn eigen paarpositie gelijkgesteld aan nul. We laten de zogenaamde zelfinteractie dus buiten beschouwing.



Figuur 2.1: Grafische weergave van de bezetting, na overgang van conventie.

Een alternatieve, eenvoudigere en intuïtievare manier om de bezetting van de paren voor te stellen (in analogie met de ket-notatie) wordt weergegeven in figuur 2.2.



Figuur 2.2: Grafische voorstelling van de toestand $|1 \uparrow 1 \downarrow, 2 \uparrow 2 \downarrow, \dots, M \uparrow M \downarrow\rangle$. In dit specifieke geval is er in ons systeem een elektron aanwezig in de positie $2 \uparrow$, alsook een elektronpaar in de posities $M \uparrow$ en $M \downarrow$.

2.2 In het BCS groot-canonisch ensemble

Eerst bekijken we de oplossing van de Hamiltoniaan (2.1.4) ten opzichte van de BCS variationele golf functie. De resultaten die we hier berekenen geven ons een resultaat in de groot-canonische BCS-benadering waarmee we later de resultaten voor het exact systeem in het canonisch ensemble kunnen vergelijken. Om het systeem op te lossen ten opzichte van de variationele golf functie voeren we een gemiddelde-veld benadering in. Deze zal ons in staat stellen de Hamiltoniaan te diagonaliseren en vervolgens de variationele parameters $u_{\mathbf{k}}$ en $v_{\mathbf{k}}$ te bepalen.

2.2.1 De gemiddelde-veld Hamiltoniaan

We starten door het zelfconsistente gemiddeld veld Δ , dat een som van anomale gemiddelden is te introduceren

$$\Delta = -V \sum_{j=1}^M \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle, \quad (2.2.1)$$

en we zullen dit gebruiken om de Hamiltoniaan (2.1.4) in de gemiddelde-veld benadering te herschrijven. De operatoren $\hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger$ en $\hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow}$ kunnen herschreven worden als

$$\begin{aligned} \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger &= \langle \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \rangle + (\hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger - \langle \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \rangle), \\ \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} &= \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle + (\hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} - \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle). \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Hier werd de operator herschreven als zijn gemiddelde waarde, en een fluctuatie daaromheen. De fluctuatie is de term tussen haakjes. Het product van beide operatoren in (2.2.2) geeft ons

$$\begin{aligned} \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} &= \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle + \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle [\hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} - \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle] \\ &\quad + \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle [\hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger - \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle]. \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Waarbij de fluctuaties klein verondersteld worden en tot eerste orde verwaarloosd werden. Uitwerken van dit product en invullen in onze Hamiltoniaan (2.1.4) geeft dan de volgende gemiddelde-veld Hamiltoniaan \hat{H}_{GV}

$$\hat{H}_{GV} = -V \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left[\langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} + \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle - \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle \right]. \quad (2.2.4)$$

Een elegantere uitdrukking vinden we wanneer we de uitdrukking voor het zelfconsistente gemiddeld veld (2.2.1) hierin invullen

$$\hat{H}_{GV} = \sum_{j=1}^M \left[\Delta^* \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} + \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \Delta \right] + \frac{|\Delta|^2}{V}. \quad (2.2.5)$$

Het aantal deeltjes

Een eerste vraag die we ons kunnen stellen is of het aantal deeltjes in ons systeem constant blijft onder invloed van de Hamiltoniaan (2.2.5). Met andere woorden, commuteert de gemiddelde-veld Hamiltoniaan met de teloperator van de deeltjes. Willen we dat onze theorie een experimenteel systeem beschrijft waar de deeltjes niet verdwijnen of toenemen in aantal, dan is het gewenst dat de opgelegde interactie het aantal deeltjes onveranderd laat.

In tweede kwantisatie wordt de teloperator van het aantal deeltjes gegeven door

$$\hat{N} = \sum_{j,\sigma} \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}. \quad (2.2.6)$$

De operatoren \hat{c} voldoen aan de fermionische anticommutatieregels

$$\begin{aligned} \{\hat{c}_{i,\sigma}, \hat{c}_{j,\sigma'}^\dagger\} &= \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}, \\ \{\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j,\sigma'}^\dagger\} &= \{\hat{c}_{i,\sigma}, \hat{c}_{j,\sigma'}\} = 0. \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

Met een eenvoudige berekening die gebruik maakt van deze commutatieregels vinden we dat $[\hat{H}_{GV}, \hat{N}] \neq 0$. Het aantal deeltjes is dus geen behouden grootte. Dit werd reeds aangehaald in de inleiding en om dit probleem op te lossen dienen we een Lagrange multiplicator μ , de chemische potentiaal, toe te voegen. Deze zal er voor zorgen dat het gemiddeld verwachte aantal deeltjes vastligt. Het toevoegen van deze extra term levert ons de BCS gemiddelde-veld Hamiltoniaan waarmee we in deze sectie zullen werken

$$\hat{H}_{GV,\mu} = -\mu \sum_{j=1}^M \left[\hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\uparrow} + \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \right] + \sum_{j=1}^M \left[\Delta^* \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} + \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \Delta \right] + \frac{|\Delta|^2}{V}. \quad (2.2.8)$$

2.2.2 Oplossen naar de variationele golffunctie

Na onze overgang van notatie kunnen we de uitdrukking voor de golffunctie (1.2.3) en de Bogoliubov-transformatie (1.2.6) herschrijven als

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \bigotimes_{j=1}^M (u_j |00\rangle_j + v_j |11\rangle_j), \quad (2.2.9)$$

en

$$\begin{cases} \hat{\alpha}_{i,\sigma} = u_i \hat{c}_{i,\sigma} - \sigma v_i \hat{c}_{i,-\sigma}^\dagger, \\ \hat{c}_{i,\sigma} = u_i^* \hat{\alpha}_{i,\sigma} + \sigma v_i^* \hat{\alpha}_{i,-\sigma}^\dagger. \end{cases} \quad (2.2.10)$$

We trachten nu de uitdrukking voor onze variationele parameters u_j en v_j te bepalen en hiermee de eigenschappen van ons systeem te berekenen. Deze parameters worden berekend door een uitdrukking voor de energie te bepalen en deze te minimaliseren naar deze variationele parameters. De BCS variationele energie E_{var} wordt gegeven door de verwachtingswaarde van de gemiddelde-veld Hamiltoniaan ten opzichte van de variationele golffunctie

$$E_{var} = \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{GV,\mu} | \Psi_{BCS} \rangle. \quad (2.2.11)$$

We geven hieronder slechts een korte toelichting van de resultaten voor het $T = 0$ geval. We zijn immers geïnteresseerd in het gedrag van het systeem wanneer de temperatuur stijgt naar de kritische temperatuur, en in de uitdrukking voor deze kritische temperatuur. De afleiding van het temperatuursafhankelijke geval vindt plaats in sectie 2.2.3.

Voor we de resultaten voor het $T = 0$ geval bespreken, merken we op dat de verwachtingswaarde van de gemiddelde-veld Hamiltoniaan (2.2.8) ten opzichte van $|\Psi_{BCS}\rangle$ ook geschreven kan worden als functie van μ , Δ en N . Hiervoor moeten de correcte geminimaliseerde uitdrukkingen uiteraard

nog bepaald worden. De variationele energie wordt herschreven als

$$E_{var} = -\mu N - \frac{|\Delta|^2}{V}. \quad (2.2.12)$$

Meten we de energie vanaf het Fermi-niveau μ , dan kunnen we deze energie ook schrijven als

$$E'_{var} = E_{var} + \mu N = -\frac{|\Delta|^2}{V}. \quad (2.2.13)$$

Zoals eerder gesteld bepaalt het minimaliseren van onze energie de variationele parameters. Samen met de Bogoliubovtransformatie en deze variationele parameters kunnen we met de uitdrukking voor het aantal deeltjes N (2.2.6) en het zelfconsistente gemiddelde-veld Δ (2.2.1) de chemische potentiaal μ en de grootte van de bandkloof Δ bepalen. De vergelijkingen die hiervoor gevonden worden, worden gegeven door

$$N = 2 \sum_i^M |v_i|^2 \quad \text{en} \quad \Delta = -V \sum_i^M u_i^* v_i. \quad (2.2.14)$$

Wanneer hier de oplossingen voor de variationele parameters u_i en v_i in ingevuld worden, vinden we

$$\mu = \frac{VM}{2} (2\nu - 1) \quad \text{en} \quad |\Delta| = VM \sqrt{\nu(1-\nu)}. \quad (2.2.15)$$

Hierbij is de vullingsfactor ν gelijk aan $\nu = \frac{N}{2M}$, welke de bezettingsgraad is van de $2M$ mogelijke één-elektrontoestanden door N elektronen. Wanneer we deze resultaten invullen in de uitdrukking voor de energie (2.2.12) vinden we de geminimaliseerde energie E_{var} . Meten we de energie vanaf het Fermi-niveau dan wordt de energie gegeven door

$$E_{var} = -VM^2\nu(1-\nu). \quad (2.2.16)$$

Een andere vraag die we ons kunnen stellen is wat de geëxciteerde energie van het systeem is. Herinner uit sectie 1.2.3 dat de operator $\hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger$ inwerkende op de BCS-golf functie $|\Psi_{BCS}\rangle$ het systeem exciteert door een cooperpaar te breken. Met de uitdrukking voor de geëxciteerde energie kunnen we dan ook de volgende interessante vraag - en belangrijke vraag voor de behandeling van het systeem bij eindige temperaturen - beantwoorden: 'Wat is de benodigde energie om een cooperpaar te breken?'

De golf functie van het geëxciteerde systeem werd gegeven door het inwerken van de operator $\hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger$ op de variationele golf functie en is dus gelijk aan

$$|\Psi_{exc}\rangle = \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger |\Psi_{BCS}\rangle. \quad (2.2.17)$$

We merken hier op dat dit slechts één van de vele geëxciteerde toestanden is. De keuze van het cooperpaar dat gebroken wordt staat ons immers vrij aangezien al onze elektronen zich op het Fermi-niveau bevinden. Voor ieder paar dat gebroken wordt, zijn er ook twee mogelijke gebroken toestanden: één met het spin-op elektron en één met het spin-neer elektron. De geëxciteerde toestand is dan ook meervoudig ontaard. Voor de berekeningen maakt het dan ook niet uit welk cooperpaar i er gekozen wordt en welke spincomponent σ het resulterend elektron kenmerkt.

De geëxciteerde energie wordt dan eenvoudigweg gevonden door de verwachtingswaarde van onze

Hamiltoniaan (2.2.8) te nemen ten opzichte van $|\Psi_{exc}\rangle$ en de uitdrukkingen voor Δ en μ in te vullen. Voor de geëxciteerde energie volgt dan

$$E_{exc} = -\mu N - \frac{|\Delta|^2}{V} + \mu \left(\frac{N}{M} - 1 \right) + 2 \frac{|\Delta|^2}{VM}. \quad (2.2.18)$$

De eerste twee termen geven de grondtoestandsenergie (2.2.12). We kunnen hier de resultaten voor $|\Delta|$ en μ (2.2.15) invullen en dan wordt de benodigde energie om naar de geëxciteerde toestand, dus de energie E_{BP} benodigd om een cooperpaar te breken, gegeven door

$$E_{BP} = E_{exc} - E_{var} = \frac{MV}{2} = \sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}. \quad (2.2.19)$$

Merk hierbij op dat wanneer $\nu = \frac{1}{2}$ er geldt dat $\mu = 0$ en bijgevolg $E_{BP} = |\Delta|$. Vandaar dat we Δ de naam van bandkloof toekennen. Het is de minimaal benodigde energie om een cooperpaar te breken.

Met deze resultaten kunnen we nu starten met de behandeling van het systeem bij eindige temperaturen. Hier wordt ook meteen duidelijk waarom we de resultaten uit het $T = 0$ geval nodig hebben, meer specifiek de energie om over te gaan naar de geëxciteerde toestand E_{BP} . Om de temperatuursafhankelijkheid in rekening te brengen, maken we gebruik van het feit dat de bezetting van de geëxciteerde toestanden gegeven wordt door de Fermi-Dirac distributie van de gebroken cooperparen, die we kunnen beschouwen als quasi-deeltjes. Immers, doen we de temperatuur stijgen tot een temperatuur T dan wordt er een gas gevormd van gebroken cooperparen waarvan het aantal gegeven wordt door de Fermi-Dirac distributie f_i

$$\begin{aligned} \langle \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\sigma} \rangle &= f_i = \frac{1}{\exp \{ \sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2} / (k_B T) \} + 1}, \\ \langle \hat{\alpha}_{i,\sigma} \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \rangle &= 1 - f_i. \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Hier duidt $\langle \dots \rangle$ op de kwantumstatistische verwachtingswaarde. Bij $T \rightarrow 0$ wordt dit $\langle \Psi_{BCS} | \dots | \Psi_{BCS} \rangle$. Als de temperatuur naar nul gaat $T \rightarrow 0$ vinden we $\langle \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\sigma} \rangle \rightarrow 0$ en $\langle \hat{\alpha}_{i,\sigma} \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \rangle \rightarrow 1$. Aangezien E_{BP} geen afhankelijkheid heeft van i geldt er voor alle i dat $f_i = f$. Herinner dat het inwerken van $\hat{\alpha}_{i,\sigma}$ op de variationele golffunctie gelijk werd aan 0, daar deze het vacüum is van de Bogoliubov-operatoren. Waar bij $T = 0$ de verwachtingswaarden $\langle \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\sigma} \rangle$ wegvielen zijn ze bij eindige temperaturen wel aanwezig. De $T = 0$ resultaten voor de bandkloof Δ , de chemische potentiaal μ , ... kunnen dan ook gevonden worden uit volgende berekeningen als we $T = 0$ stellen. Echter om de temperatuur in rekening te brengen en de Fermi-Dirac distributie op te stellen, hadden we de energie E_{BP} nodig om het systeem te exciteren. Vandaar voorgaande bespreking voor $T = 0$. In wat volgt gebruiken we ook dat $\langle \hat{\alpha}_{i,\sigma} \hat{\alpha}_{i,-\sigma} \rangle = 0 = \langle \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{i,-\sigma}^\dagger \rangle$: de anomale gemiddelden van de Bogoliubov-operatoren zijn gelijk aan nul. Merk op dat voor de elektron operatoren $\hat{c}_{i,\sigma}$, $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$ wél anomale verwachtingswaarden toegelaten zijn, maar dus niet voor $\hat{\alpha}_{i,\sigma}$, $\hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger$. We beschouwen dus enkel geëxciteerde toestanden met gegeven aantallen cooperparen. Dit aantal hangt af van de temperatuur. Er is dus geen superpositie van toestanden met verschillende aantal cooperparen, wat maakt dat de anomale verwachtingswaarde gelijk is aan nul.

2.2.3 Eindige temperaturen

Met deze kennis kunnen we het systeem behandelen bij eindige temperatuur. We zullen hier een uitgebreide afleiding geven die ook meteen illustreert hoe de resultaten voor het $T = 0$ geval berekend worden. De verwachtingswaarde van de energie wordt met de Bogoliubov-transformatie en de uitdrukking voor de Fermi-Dirac distributie gegeven door

$$\begin{aligned}
 E_{var} &= \langle \hat{H}_{GV,\mu} \rangle \\
 &= -\mu \sum_i^M \left[|u_i|^2 \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \rangle + |v_i|^2 \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle + |u_i|^2 \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \rangle + |v_i|^2 \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \rangle \right] \\
 &\quad + \Delta^* \sum_i^M \left[u_i^* v_i \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle - u_i^* v_i \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \rangle \right] \\
 &\quad + \Delta \sum_i^M \left[-u_i v_i^* \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \rangle + u_i v_i^* \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \right] + \frac{|\Delta|^2}{V} \\
 &= \sum_i^M \left[-\mu(2|u_i|^2 f_i + 2|v_i|^2(1 - f_i)) + (\Delta^* u_i^* v_i + \Delta u_i v_i^*)(1 - 2f_i) \right] + \frac{|\Delta|^2}{V}.
 \end{aligned} \tag{2.2.21}$$

Voor het $T = 0$ geval zouden de termen met f_i dus niet aanwezig zijn. Voor de bandkloof Δ geldt er

$$\begin{aligned}
 \Delta &= -V \sum_i^M \langle \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} \rangle \\
 &= -V \sum_i^M \left[u_i^{*2} \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \rangle + u_i^* v_i \langle \hat{\alpha}_{i,\downarrow} \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle - u_i^* v_i \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\uparrow} \rangle - v_i^2 \langle \hat{\alpha}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \right] \\
 &= -V \sum_i^M u_i^* v_i (1 - 2f_i).
 \end{aligned} \tag{2.2.22}$$

Invullen van (2.2.22) in (2.2.21) geeft

$$E_{var} = \sum_i^M \left[-\mu(2|u_i|^2 f_i + 2|v_i|^2(1 - f_i)) \right] - V \sum_{i,j}^M u_i u_j^* v_i^* v_j (1 - 2f_i)(1 - 2f_j). \tag{2.2.23}$$

Verder geldt er $|u_i|^2 + |v_i|^2 = 1$ en hieruit volgt $u_i = \frac{1 - v_i v_i^*}{u_i^*}$ of nog $\frac{\partial u_i}{\partial v_i} = -\frac{v_i^*}{u_i^*}$. Dan trachten we nu de energie te minimaliseren en geldt er $\forall k$

$$\frac{\partial E}{\partial v_k} = -2\mu(v_k^*(1 - 2f_k)) + V \sum_j^M \left[\frac{v_k^*}{u_k^*} u_j^* v_k^* v_j - u_j u_k^* v_j^* \right] (1 - 2f_k)(1 - 2f_j) = 0. \tag{2.2.24}$$

Dan krijgen we door beide leden te vermenigvuldigen met u_k^* en met (2.2.22)

$$-2u_k^* v_k^* \mu(1 - 2f_k) - \left[v_k^{*2} \Delta - u_k^{*2} \Delta^* \right] (1 - 2f_k) = 0. \tag{2.2.25}$$

Uit $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ volgt dat we u_k en v_k kunnen schrijven als

$$\begin{aligned} v_k &= \sin \frac{\theta_k}{2} e^{i\phi}, \\ u_k &= \cos \frac{\theta_k}{2} e^{i\psi}. \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Aangezien v_k en u_k variationele parameters zijn staat het ons vrij hun gebied waarin ze gevarieerd worden te beperken. We kiezen hier dat hun fases ϕ en ψ onafhankelijk zijn van hun k -index. Invullen van (2.2.26) in (2.2.25) levert ons dan na wat rekenwerk

$$-\mu \sin \theta_k + \left[\cos^2 \left(\frac{\theta_k}{2} \right) \Delta^* e^{i(\phi-\psi)} - \sin^2 \left(\frac{\theta_k}{2} \right) \Delta e^{-i(\phi-\psi)} \right] = 0 \quad (2.2.27)$$

Wanneer $\Delta = |\Delta| \exp\{i(\phi - \psi)\}$ dan volgt er dat alle termen in bovenstaande extremumconditie reëel zijn. Invullen geeft

$$-\mu \sin \theta_k + |\Delta| \cos \theta_k = 0. \quad (2.2.28)$$

Dit wordt samen met de goniometrische uitdrukking $\sin^2(x) + \cos^2(x) = 1$ opgelost door

$$\begin{aligned} \sin \theta_k &= -\frac{|\Delta|}{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}}, \\ \cos \theta_k &= -\frac{\mu}{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}}. \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

Zowel $\sin \theta_k$ als $\cos \theta_k$ zijn niet langer afhankelijk van k en we krijgen dus voor iedere k -index dezelfde oplossing. Met het resultaat (2.2.29) kan dan een uitdrukking voor Δ en μ bepaald worden en dus ook voor de geminimaliseerde energie E_{var} . Aangezien er geen afhankelijkheid meer is aan de k -index kan men eenvoudig de sommen uitvoeren.

We krijgen uit (2.2.22) en (2.2.29)

$$\begin{aligned} |\Delta| &= -\frac{VM}{2} \sin \theta (1 - 2f_i), \\ \Leftrightarrow |\Delta| &= \frac{VM}{2} \frac{|\Delta|}{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}} (1 - 2f_i), \\ \Leftrightarrow \sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2} &= \frac{VM}{2} (1 - 2f_i), \\ |\Delta|^2 &= \frac{V^2 M^2}{4} (1 - 2f_i)^2 - \mu^2. \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

We hebben nu ook voor het aantal deeltjes

$$\begin{aligned} N &= 2M \left[|u|^2 f_i + |v|^2 (1 - f_i) \right] \\ &= 2M \left[\cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) f_i - \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) f_i + \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \\ &= 2M \left[f_i \cos \theta + \frac{1 - \cos \theta}{2} \right]. \end{aligned} \quad (2.2.31)$$

En dus krijgen we gebruik makende van (2.2.29) en (2.2.30) en $N = 2\nu M$

$$\begin{aligned} \frac{N}{M} &= 1 + (2f_i - 1) \cos \theta, \\ \Leftrightarrow \frac{N}{M} - 1 &= (1 - 2f_i) \frac{\mu}{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}}, \\ \Leftrightarrow \frac{2\mu}{VM} &= 2\nu - 1, \end{aligned} \quad (2.2.32)$$

en dus

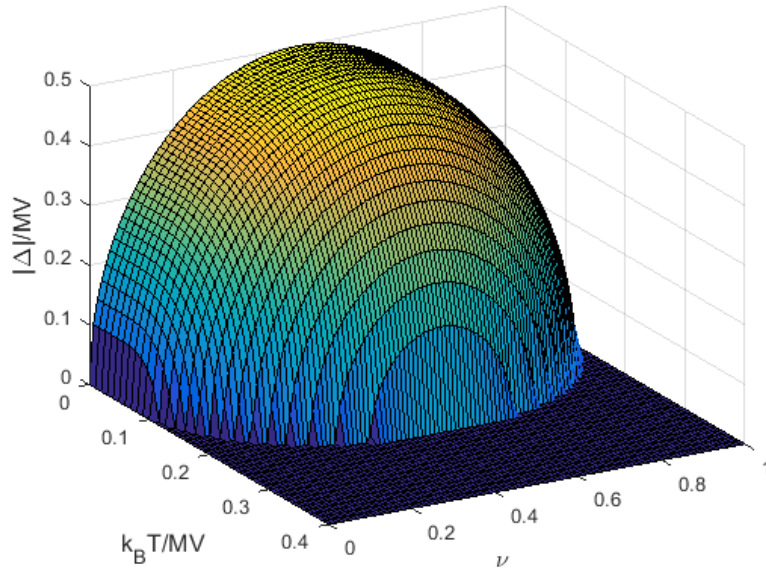
$$\boxed{\mu = \frac{VM}{2}(2\nu - 1)} \quad (2.2.33)$$

De chemische potentiaal μ is dus onafhankelijk van de temperatuur!

Nu vullen we de uitdrukking voor μ uit (2.2.33) in in (2.2.30). Dan krijgen we

$$\boxed{|\Delta| = \frac{VM}{2} \sqrt{(1 - 2f_i)^2 - (2\nu - 1)^2}} \quad (2.2.34)$$

Dit is de temperatuursafhankelijke bandkloofvergelijking. Deze vergelijking levert echter geen sluitende uitdrukking voor Δ . De Fermi-Dirac distributie f_i hangt immers ook af van Δ . Deze vergelijking lossen we numeriek op. Het resultaat voor $|\Delta|$ wordt gegeven op figuur 2.3 in functie van de temperatuur en de vullingsfactor.



Figuur 2.3: Plot van de bandkloof $|\Delta|$ als functie van de vullingsfactor ν en de temperatuur T . Het is duidelijk dat er een temperatuur bestaat waarboven $|\Delta|$ nul wordt: de kritische temperatuur T_C .

Nu we de geminimaliseerde uitdrukking voor μ en $|\Delta|$ hebben bepaald, volgt er voor de energie

uit (2.2.34), (2.2.33) en (2.2.23) met $N = 2\nu M$ dat

$$\begin{aligned} E_{var}(T) &= -\mu N - \frac{|\Delta|^2}{V} \\ &= -VM^2(2\nu - 1)\nu - \frac{VM^2}{4} [(1 - 2f_i)^2 - (2\nu - 1)^2]. \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Wanneer $T \rightarrow 0$ geeft dit voor de energie gemeten vanaf het Fermi-niveau het ons reeds bekende (2.2.16)

$$E_{var}(0) = -VM^2\nu(1 - \nu). \quad (2.2.36)$$

Wanneer we de bandkloof Δ als functie van de temperatuur bekijken, zien we dat er voor een vaste vullingsfactor ν een waarde voor de temperatuur bestaat waarboven de bandkloof gelijk wordt aan nul. Dit is de kritische temperatuur van ons systeem en kunnen we vinden door in onze bandkloofvergelijking (2.2.34) de bandkloof gelijk te stellen aan nul, $|\Delta| = 0$. We vinden dan voor de kritische temperatuur

$$\begin{aligned} (2f_i - 1)^2 &= (2\nu - 1)^2, \\ \Leftrightarrow f_i &= \nu, \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\exp\{-\mu/k_B T_c\} + 1} &= \nu, \\ \Leftrightarrow -\frac{\mu}{k_B T_c} &= \ln\left(\frac{1}{\nu} - 1\right), \\ \Leftrightarrow T_c &= -\frac{\mu}{k_B \ln\left(\frac{1}{\nu} - 1\right)}. \end{aligned} \quad (2.2.37)$$

We kunnen hierin de uitdrukking voor μ (2.2.33) invullen:

$$\boxed{T_c = -\frac{MV}{2k_B} \frac{2\nu - 1}{\ln\left(\frac{1}{\nu} - 1\right)}} \quad (2.2.38)$$

Dit resultaat wordt weergegeven op figuur 2.4. De maximale waarde van de kritische temperatuur wordt bereikt voor een halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$. Hier is de bezetting van de toestanden optimaal om zo veel mogelijk cooperparen te verstrooien naar lege paartoestanden. Voor een lege vulling $\nu = 0$ of volledige vulling $\nu = 1$ is T_C nul. In deze situaties zijn er respectievelijk geen cooperparen om te verstrooien of geen lege paartoestanden naar waar cooperparen verstrooid kunnen worden.

Het merkwaardige aan het resultaat van de kritische temperatuur is dat er geldt dat $T_c \propto MV$. We kunnen dus de kritische temperatuur onbeperkt doen stijgen wanneer we de interactiesterkte onbeperkt doen stijgen. Er geldt dat

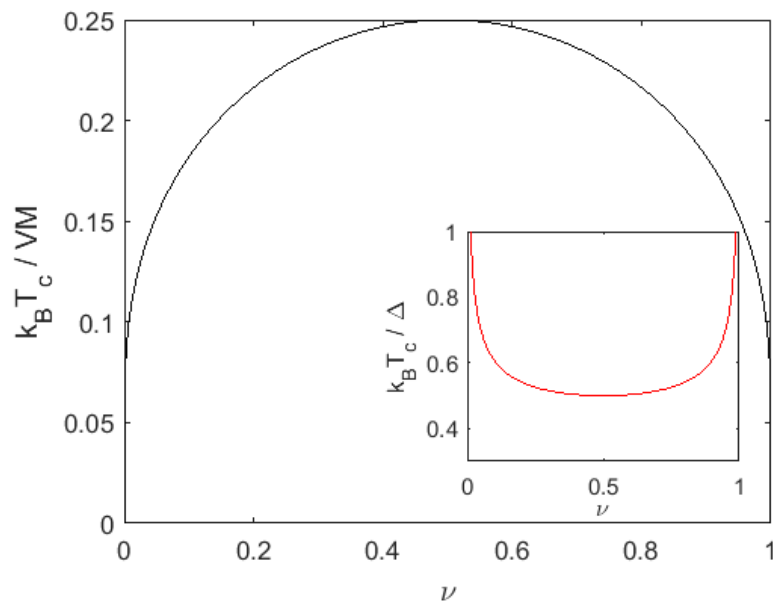
$$V \rightarrow \infty \Rightarrow T_c \rightarrow \infty \quad (2.2.39)$$

Ter vergelijking, herinner uit sectie 1.2.4 dat voor de standaard BCS-Hamiltoniaan de kritische temperatuur van de vorm $T_C \propto \exp(-1/MV)$ is. Waar M de rol van toestandsdichtheid aan het Fermi-niveau opneemt. Deze exponentiële functie neigt naar 1 wanneer $V \rightarrow \infty$ zodat T_C begrensd is. Met het resultaat dat we vinden in (2.2.38) lijkt een supergeleider met een kritische temperatuur boven kamertemperatuur dan toch niet zo moeilijk te bereiken? Er steekt inderdaad

een addertje onder het gras. Bekijken we terug de Hamiltoniaan (2.1.4) dan zien we dat onze elektronen geen kinetische energie bezitten, ze zijn immobiel! Dit is uiteraard nefast voor geleiding.

In de standaard BCS-behandeling was de verhouding van de kritische temperatuur tot de bandkloof op $T = 0$ gegeven door een constante (1.2.12) en hing deze bijgevolg niet meer af van parameters gebonden aan het model. Uit het resultaat voor de kritische temperatuur (2.2.38) en de bandkloof (2.2.15) zien we dat voor een zeer smal Debye-venster deze verhouding nog afhangt van de vullingsfactor ν en bijgevolg geen constante is, zoals te zien op de inset van figuur 2.4. De verhouding $\frac{k_B T_c}{\Delta}$ is in dit geval nog wel gebonden aan de parameters van ons systeem.

Hiermee hebben we enkele eigenschappen van het systeem in het BCS-regime bepaald. Het is nu tijd om te kijken naar ons exact model, waar we niet langer gebruik maken van de variationele golffunctie, maar het systeem exact oplossen.



Figuur 2.4: Plot van T_c in functie van de vullingsfactor ν . Het maximum wordt bereikt voor $\nu = 0,5$. De inset toont de verhouding $\frac{k_B T_c}{\Delta}$ als functie van de vullingsfactor ν .

2.3 In het canonisch ensemble

Onze model Hamiltoniaan werd gegeven door

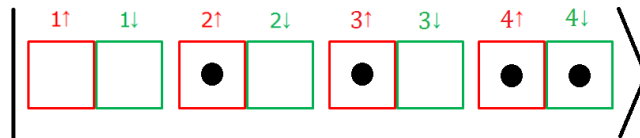
$$\hat{H} = -V \sum_{i,j(\neq i)=1}^M \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \quad (2.3.1)$$

Waarbij M gelijk is aan het aantal elektrontoestanden per spincomponent. In de vorige sectie hebben we het systeem onderzocht met behulp van de BCS variationele golf functie. Dit vereiste de introductie van het zelfconsistent gemiddeld veld met de BCS gemiddelde-veld Hamiltoniaan die niet langer commuteert met de teloperator als gevolg. Waar de BCS gemiddelde-veld Hamiltoniaan (2.2.5) niet commuteert met de teloperator van het aantal deeltjes doet de oorspronkelijke Hamiltoniaan (2.3.1) dat wel. Dit maakt enerzijds dat onze Hamiltoniaan matrix voor constante N blokdiagonaal is. De interactie onder invloed van de Hamiltoniaan behoudt ook het aantal deeltjes, wat maakt dat we in het canonisch ensemble werken. Aangezien de Hamiltoniaan commuteert met \hat{N} zal de grondtoestand ook een eigentoestand zijn van \hat{N} met eigenwaarde N .

We weten dat het systeem met M paartoestanden een totaal van $2M$ mogelijke elektrontoestanden bevat, waarvan elke elektrontoestand al dan niet bezet kan zijn door één elektron: $n_i = 0$ of $n_i = 1$ voor $i \in [1, 2M]$. Doordat $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ vormen de bezettingstoestanden $|n_{1,\uparrow} n_{1,\downarrow}, n_{2,\uparrow}, n_{2,\downarrow}, \dots, n_{j,\uparrow}, n_{j,\downarrow}, \dots, n_{M,\uparrow}, n_{M,\downarrow}\rangle$ van ons systeem een geschikte basis voor het analyseren van de Hamiltoniaan. De Hilbertruimte van onze Hamiltoniaan heeft de dimensie

$$D = 2^{2M}. \quad (2.3.2)$$

Nemen we bijvoorbeeld $M = 4$ en $N = 4$ dan wordt een mogelijke configuratie van ons systeem gegeven door



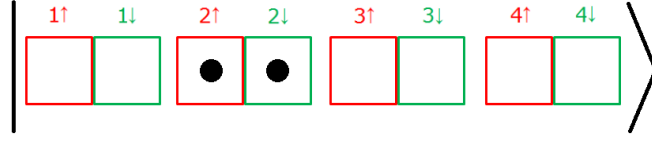
Figuur 2.5: Grafische voorstelling van de toestand $|00, 10, 10, 11\rangle$.

Andere mogelijke toestanden bij $N = 4$ en $M = 4$ zijn: $|11, 11, 00, 00\rangle$, $|11, 10, 10, 00\rangle$,...

In wat volgt werken we steeds met $M = 4$ (tenzij anders vermeld). Het is duidelijk dat wanneer M groot wordt de dimensie van onze Hilbertruimte ook zeer groot wordt, wat de computatietijd aanzienlijk doet toenemen bij onze verdere berekeningen.

2.3.1 Invloed van de interactie op de toestanden

Het inwerken van de Hamiltoniaan (2.3.1) op deze golf functies is eenvoudig te berekenen. Nemen we bv. de configuratie zoals op figuur 2.6 en berekenen we:


 Figuur 2.6: Grafische voorstelling van de toestand $|00, 11, 00, 00\rangle$.

$$\begin{aligned}
 & \hat{H}|1 \uparrow 1 \downarrow, 2 \uparrow 2 \downarrow, 3 \uparrow 3 \downarrow, 4 \uparrow 4 \downarrow\rangle \\
 &= \sum_{i,j} \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} |00, 11, 00, 00\rangle \\
 &= |11, 00, 00, 00\rangle + |00, 11, 00, 00\rangle \\
 &+ |00, 00, 11, 00\rangle + |00, 00, 00, 11\rangle
 \end{aligned} \tag{2.3.3}$$

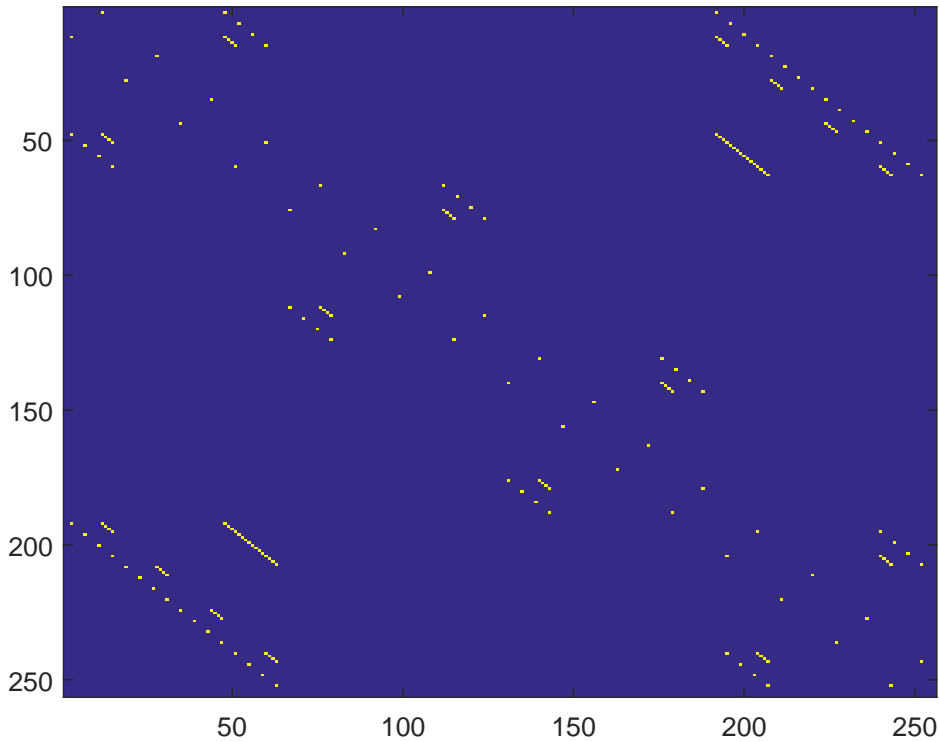
Waar we voorlopig de factor $-V$ even achterwege laten, dan zien we dat de volgorde van de creatie- en annihilatie-operatoren in de Hamiltoniaan zodanig is dat deze geen fasefactoren opleveren, het teken blijft na inwerken van de operatoren hetzelfde. Als we de term met $j = 2$ en $i = 1$ expliciet uitrekenen wordt dit verduidelijkt

$$\begin{aligned}
 \hat{c}_{1,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2,\downarrow} \hat{c}_{2,\uparrow} |00, 11, 00, 00\rangle &= \hat{c}_{1,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{2,\downarrow} |00, 01, 00, 00\rangle \\
 &= \hat{c}_{1,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1,\downarrow}^\dagger |00, 00, 00, 00\rangle \\
 &= \hat{c}_{1,\uparrow}^\dagger |01, 00, 00, 00\rangle \\
 &= |11, 00, 00, 00\rangle
 \end{aligned} \tag{2.3.4}$$

Uit de interactiematrix $\langle 1 \uparrow 1 \downarrow, \dots, 4 \uparrow 4 \downarrow | \hat{H} | 1 \uparrow 1 \downarrow, \dots, 4 \uparrow 4 \downarrow \rangle$ komen we te weten welke toestanden aan elkaar koppelen, met andere woorden welke toestanden onder invloed van onze interactie naar elkaar verstrooid kunnen worden. Uit ons vorig voorbeeld volgt dat de toestand $|00, 11, 00, 00\rangle$ koppelt aan de toestanden $\langle 11, 00, 00, 00 |$, $\langle 00, 11, 00, 00 |$, $\langle 00, 00, 11, 00 |$, $\langle 00, 00, 00, 11 |$, aangezien:

$$\begin{cases}
 \langle 11, 00, 00, 00 | \hat{H} | 00, 11, 00, 00 \rangle = 1 \\
 \langle 00, 11, 00, 00 | \hat{H} | 00, 11, 00, 00 \rangle = 1 \\
 \langle 00, 00, 11, 00 | \hat{H} | 00, 11, 00, 00 \rangle = 1 \\
 \langle 00, 00, 00, 11 | \hat{H} | 00, 11, 00, 00 \rangle = 1
 \end{cases} \tag{2.3.5}$$

Dit doen we voor alle mogelijke toestanden $|1 \uparrow 1 \downarrow, 2 \uparrow 2 \downarrow, 3 \uparrow 3 \downarrow, 4 \uparrow 4 \downarrow\rangle$ uit de Hilbertruimte waarvan de dimensie gegeven wordt door $D = 256$. Voor een systeem met $M = 4$ krijgen we dan de Hamiltoniaanmatrix, op een factor $-V$ na, zoals te zien op figuur 2.7. Iedere toestand wordt genummerd volgens het 8-bit binair getal dat met de bezettingsgetallen voor deze toestand overeenkomt. Bijvoorbeeld: $|00, 10, 00, 11\rangle \rightarrow 00100011_2 = 35$.



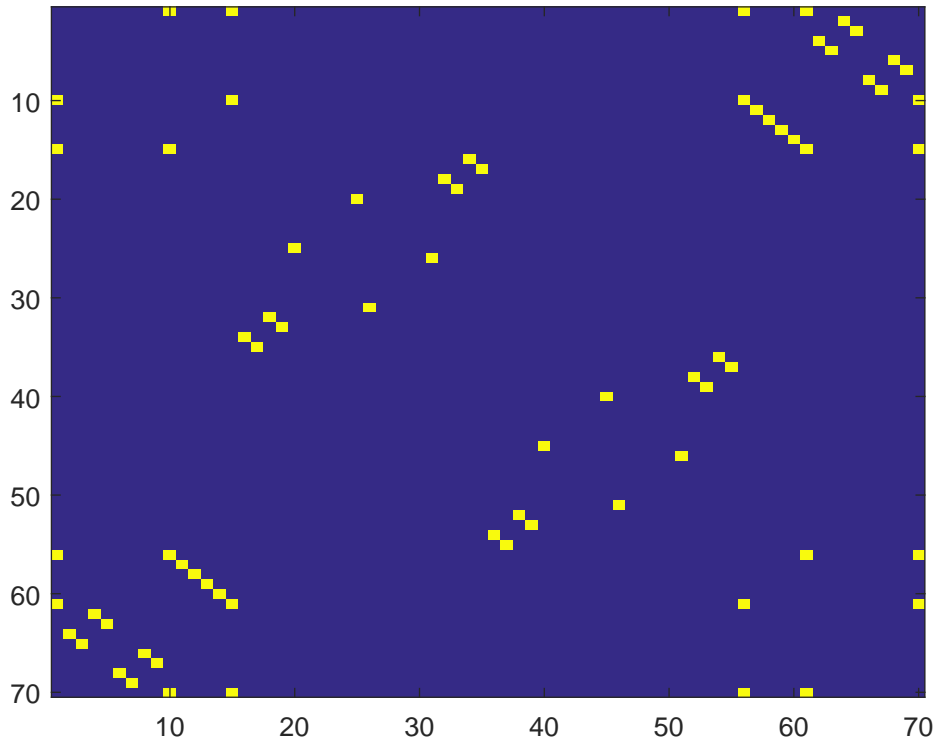
Figuur 2.7: Interactiematrix van \hat{H} voor een systeem met $M = 4$ (en dimensie $D = 2^8 = 256$). De blauwe vakjes zijn gelijk aan 0, de gele vakjes zijn gelijk aan 1.

2.3.2 De canonische Hilbertruimte voor $N = 4$, $M = 4$

Werken we in het canonisch ensemble in een systeem met $N = 4$ elektronen en $M = 4$ paarposities dan reduceert de dimensie van de Hilbertruimte zich tot

$$D = \frac{(2M)!}{N!(2M-N)!} = 70. \quad (2.3.6)$$

Er zijn dus 70 mogelijke toestanden, of configuraties, van 4 elektronen in een systeem met $M = 4$ paarposities. We noteren deze Hilbertruimte als \mathcal{H} , de Hilbertruimte horende bij de bezettings-toestanden met N deeltjes van een systeem met M paar posities. We kunnen dit subblok uit de Hamiltoniaanmatrix uit figuur 2.7 nemen door alle toestanden waar $N = 4$ te selecteren en de anderen buiten beschouwing te laten. Dan krijgen we de Hamiltoniaanmatrix gegeven in figuur 2.8.



Figuur 2.8: Interactiematrix van \hat{H} voor een systeem met $M = 4$ en $N = 4$ (en dus $D = 70$). De blauwe vakjes zijn gelijk aan 0, de gele vakjes zijn gelijk aan 1. Hier zijn de toestanden niet meer genummerd volgens hun binaire code en zijn enkel de 70 toestanden met 4 elektronen weergegeven.

Voor wat volgt introduceren wat nomenclatuur aangaande de bezetting van de paar toestanden van ons systeem. Beschouw een configuratie in ons $N = 4$, $M = 4$ systeem

$$|11, 01, 11, 00\rangle. \quad (2.3.7)$$

Voor deze toestand geldt dat

- de paartoestand $j = 1$ en $j = 3$ is “bezet”;
- de paartoestand $j = 2$ is “geblokkeerd” voor het verstrooien van een cooperpaar;
- de paar toestand $j = 4$ is “leeg”.

Een zogenaamde “veel-paar basistoestand” definiëren we dan als een toestand die geen geblokkeerde paartoestand bevat én $N_p = \frac{N}{2}$ bezette paartoestanden. Hierbij moet N uiteraard even zijn opdat onze configuratie geen geblokkeerde paartoestanden zou bevatten. Het aantal veel-paar basistoestanden is gelijk aan

$$\mathcal{D}_p = \frac{M!}{N_p!(M - N_p)!} = 6. \quad (2.3.8)$$

Ook deze veel-paar basistoestanden spannen een Hilbertruimte op, die een deelruimte is van onze Hilbertruimte \mathcal{H} van het canonische systeem. We noemen deze \mathcal{D}_p -dimensionale subruimte \mathcal{H}_p .

Voor een veel-paar basistoestand zijn er $M - N_p$ paartoestanden leeg, dus er zijn $M - N_p$ paar-toestanden waar ieder van de N_p cooperparen naar verstrooit kunnen worden.

Zoals eerder vermeld zal de Hamiltoniaan matrix voor $N = 4$ en $M = 4$ blokdiagonaal zijn aangezien $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$. Wanneer de Hamiltoniaan gediagonaliseerd wordt zien we dat de zes veel-paar basistoestanden een blok vormen op de diagonaal, we krijgen

$$-V \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3.9)$$

Waarbij de rijen (kolommen) respectievelijk overeen komen met de veel-paar basistoestanden: $|11, 11, 00, 00\rangle$, $|11, 00, 11, 00\rangle$, $|11, 00, 00, 11\rangle$, $|00, 11, 11, 00\rangle$, $|00, 11, 00, 11\rangle$ en $|00, 00, 11, 11\rangle$. De enige toestanden waar de veel-paar basistoestanden naar kunnen verstrooien zijn dus andere veel-paar basistoestanden. Dit komt natuurlijk niet als verrassing daar de opgelegde interactie een paar verstrooit van de ene toestand naar de andere. In de blokmatrix (2.3.9) sommeert iedere rij en kolom tot $N_p(M - N_p) = 4$. Dit betekent dat de superpositie van al deze veel-paar basistoestanden een eigenvector van deze blokmatrix is met eigenwaarde $N_p(M - N_p)$. Er geldt namelijk dat

$$-V \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = -4V \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.3.10)$$

Deze eigentoestand heeft de laagste eigenwaarde en is dus de grondtoestand. We noemen ze de equal-weight eigenvector. Het bewijs gaat als volgt: bekijk het eigenwaarde probleem

$$A \cdot \vec{v} = \lambda \vec{v}, \quad (2.3.11)$$

met

$$A = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \lambda = 1. \quad (2.3.12)$$

Stel nu dat er een eigenvector \vec{w} van A bestaat met een grotere eigenwaarde $\lambda > 1$. Deze eigenvector is dan niet meer de equal-weight eigenvector en heeft als grootste element w_{Max} . Het product $\lambda \cdot \vec{w}$ zal dan uiteraard minstens één term $\lambda w_{Max} > w_{Max}$ bezitten aangezien $\lambda > 1$. Echter, doordat de rijen van onze matrix A allemaal optellen tot 1 is dit niet mogelijk! Ieder element van de eigenvector hangt immers af van vier andere elementen (werk het product met A uit). Hierdoor

geldt er voor λw_{Max} dat

$$\lambda w_{Max} = \frac{1}{4}(a + b + c + d), \quad (2.3.13)$$

met a , b , c en d vier andere elementen uit \vec{w} . De som van deze elementen moet kleiner zijn dan $4w_{Max}$, als deze gelijk zou zijn aan $4w_{Max}$ dan werken we immers terug met de equal-weight eigenvector. We krijgen dan de ongelijkheid

$$\lambda w_{Max} = \frac{1}{4}(a + b + c + d) \leq \frac{1}{4}(w_{Max} + w_{Max} + w_{Max} + w_{Max}) = w_{Max}. \quad (2.3.14)$$

Deze vergelijking druist echter rechtstreeks in tegen de veronderstelling dat $\lambda > 1$!

Hiermee hebben we bewezen dat de equal-weight eigenvector de eigenvector is met de grootste eigenwaarde. Aangezien de Hamiltoniaan hier nog een negatieve factor $-V$ mee vermenigvuldigt, heeft de equal-weight eigenvector de laagste energie-eigenwaarde en is het de grondtoestand.

2.4 Veel-paar grondtoestand

De energie van de equal-weight eigenvector is gelijk aan

$$E_G = -VN_p(M - N_p) = -VM^2\nu(1 - \nu), \quad (2.4.1)$$

met $\nu = \frac{N_p}{M} = \frac{N}{2M}$ de vullingsfactor van het infinitesimale dunne Debye-venster aan toestanden rond het Fermi-niveau en $N_p(M - N_p)$ de grootste eigenwaarde bij al de eigenvectoren van onze blokmatrix. Dit is exact hetzelfde resultaat als in de variationele behandeling (2.2.16). Omwille van het bewijs in de vorige sectie is dit de laagst mogelijke energie horende bij eigenvectoren van de matrix 2.3.9. Dit maakt het de grondtoestand van de Hilbertruimte \mathcal{H}_p . De veel-paar grondtoestand wordt gegeven door de equal weight superpositie van de veel-paar basistoestanden, die we kunnen noteren als

$$|\Psi_G\rangle = \sum_{m_1, \dots, m_M=0,1} \left[\bigotimes_{j=1}^M (\sqrt{m_j}|11\rangle_j + \sqrt{1-m_j}|00\rangle_j) \right] \delta\left(\sum_j m_j = N_p\right) / \sqrt{\mathcal{D}_P}. \quad (2.4.2)$$

Met \mathcal{D}_P de normeringsfactor (2.3.8), die kan bekomen worden uit het aantal combinaties er gemaakt kan worden tussen $|11\rangle_j$ en $|00\rangle_j$ voor de specifieke waarden van het aantal elektronparen N_p en het aantal paarposities M . Voor onze $M = N = 4$ situatie wordt dit dus

$$\begin{aligned} |\Psi_G\rangle = & (|11, 11, 00, 00\rangle + |11, 00, 11, 00\rangle + |11, 00, 00, 11\rangle \\ & + |00, 11, 11, 00\rangle + |00, 11, 00, 11\rangle + |00, 00, 11, 11\rangle) / \sqrt{6} \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

We zien hier dat de veel-paar basistoestanden met elkaar verstrengeld worden. Interacties in veel-deeltjes systemen leiden tot verstrengeling en omgekeerd kan verstrengeling geïnterpreteerd worden als interactie [16]. Door in onze Hamiltoniaan de verstrooiingssterktes van ieder cooperaar hetzelfde te kiezen, hebben we een maximaal verstrengelde veel-paar toestand als onze grondtoestand. In een latere sectie komen we terug op het concept van verstrengeling en berekenen we de verstrengelingsentropie.

Een vraag die we ons kunnen stellen is hoe het nu zit voor de toestanden die geblokkeerde paar-

toestanden bevatten. We hebben immers net de bewering gemaakt dat de superpositie van al de veel-paar basistoestanden de grondtoestand van ons systeem \mathcal{H}_p is, maar er zijn natuurlijk nog andere blokmatrices in onze 70×70 Hamiltoniaanmatrix, die elks ook eigenvectoren en eigenwaarden hebben. Als één van de overeenkomstige energiën bij deze eigenvectoren nu kleiner is, dan zal onze grondtoestand (2.4.2) in de subruimte \mathcal{H}_p niet de grondtoestand zijn in onze canonische ruimte \mathcal{H} .

Voor ons systeem met N_p paren kunnen we één paar opbreken, wat resulteert in twee geblokkeerde paartoestanden. Dit betekent dat we nog $N_p - 1$ paren kunnen verstrooien naar $M - N_p - 1$ lege paartoestanden. Dit stemt overeen met de blokmatrix en het eigenwaardenprobleem

$$-V \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = -V \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.4.4)$$

in het geval van $N = M = 4$. Een toestand $|11, 01, 01, 00\rangle$ wordt door onze Hamiltoniaan gekoppeld met slechts één andere toestand: $|00, 01, 01, 11\rangle$. De Hamiltoniaan kan immers enkel cooperparen verstrooien, het kan geen gebroken cooperparen vernietigen noch creëren. Iedere mogelijkheid tot verstrooiing geeft een bijdrage $-V$ tot de energie en we krijgen voor de energie van een toestand met gebroken paartoestanden

$$E_{\text{gebroken paartoestand}} = -V(N_p - 1)(M - N_p - 1). \quad (2.4.5)$$

Deze gebroken paartoestanden vormen ook blokdiagonalen met de toestanden naar welke ze kunnen verstrooien, maar de eigenvectoren bij deze blokmatrices zullen dus grotere eigen-energiën bezitten aangezien ze minder sterk negatief zijn. Dit maakt ze excitaties van ons systeem. De energie E_{BP} om één van de paren te breken in onze veel-paar basistoestand en zo een gebroken paartoestand te bekomen is dan gelijk aan

$$E_{BP} = E_{\text{gebroken paartoestand}} - E_G = (M - 1)V. \quad (2.4.6)$$

Aangezien er gebroken paren voorkomen, en dus geblokkeerde paartoestanden, zijn er minder verstrooiingsmogelijkheden (en dus ook minder bijdragen $-V$ tot de energie). Dit maakt dat de blokmatrix van de toestanden met het grootst aantal verstrooiingsmogelijkheden de eigenvector met de laagste energie bezit, wat maakt dat (2.4.2) de grondtoestand van ons volledige systeem is.

Merk op dat het breken van een cooperpaar niet de enige mogelijkheid is om een geëxciteerde toestand te bekomen. Neem bijvoorbeeld onze subruimte \mathcal{H}_p waarvan één van de eigenvectoren gegeven wordt door de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$. De overige eigenvectoren van deze subblok van onze Hamiltoniaan hebben ieders een energie groter dan de grondtoestandsenergie en ze bestaan uit een superpositie van veel-paar basistoestanden, dus toestanden zonder gebroken cooperparen. Dit zijn ook excitaties van ons systeem en ze staan bekend als “paring vibraties” [12] in de kernfysica. In wat volgt noemen we ze echter paarexcitatie: geëxciteerde toestanden waarvoor geen extra cooperpaar gebroken dient te worden.

2.5 Waarom BCS zo goed werkt

Herinner de BCS variationele golffunctie (1.2.3). Deze kan ook geschreven worden als volgt

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \bigotimes_{i=1}^M (v_i|11\rangle_i + u_i|00\rangle_i). \quad (2.5.1)$$

Uit de verwachtingswaarde voor het aantal deeltjes (2.2.31) op $T = 0$ is het niet moeilijk af te leiden dat $v_i = \sqrt{\nu}$. Bijgevolg geldt er dat $u_i = \sqrt{1-\nu}$, aangezien $|u_i|^2 + |v_i|^2 = 1$. Dit maakt dat we (2.5.1) kunnen herschrijven als

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \bigotimes_{i=1}^M (\sqrt{\nu}|11\rangle_i + \sqrt{1-\nu}|00\rangle_i) \quad (2.5.2)$$

Het verband met de exacte grondtoestand (2.4.2) kunnen we maken door op te merken dat de kroneckerdelta $\delta\left(\sum_j m_j = N_P\right)$ impliceert dat

$$\sum_j^M m_j = N_P \quad \Leftrightarrow \quad \bar{m} = \frac{1}{M} \sum_j^M m_j = \nu \quad (2.5.3)$$

aangezien $\nu = \frac{N}{2M} = \frac{N_P}{M}$. Wanneer we nu de m_j vervangen door hun gemiddelde waarde \bar{m} verkrijgen we dus de golffunctie uit de gemiddelde-veld procedure, de BCS variationele golffunctie $|\Psi_{BCS}\rangle$. Het is deze middeling die ervoor zorgt dat de variationele golffunctie dezelfde grondtoestandsverwachtingswaarden heeft als de exacte grondtoestand en ze verklaart dan ook het succes van de variationele golffunctie.

We bekijken nu het halve vulling geval $\nu = \frac{1}{2}$ om de golffuncties beter te vergelijken, en dat doen we in ons bekende $N = M = 4$ systeem. We krijgen het resultaat op figuur 2.9.

$$\begin{aligned} |\Psi_{BCS}\rangle &\propto |00,00,00,00\rangle \\ &+ |11,00,00,00\rangle + |00,11,00,00\rangle + |00,00,11,00\rangle + |00,00,00,11\rangle \\ &+ |11,11,00,00\rangle + |11,00,11,00\rangle + |11,00,00,11\rangle + |00,11,11,00\rangle + |00,11,00,11\rangle + |00,00,11,11\rangle \\ |\Psi_G\rangle &+ |11,11,11,00\rangle + |11,11,00,11\rangle + |11,00,11,11\rangle + |00,11,11,11\rangle \\ &+ |11,11,11,11\rangle \end{aligned}$$

Figuur 2.9: $|\Psi_{BCS}\rangle$ en $|\Psi_G\rangle$ voor halve vulling bij $M = 4$.

We zien dat in de variationele golffunctie de bijdrage van toestanden afhankelijk is van hun bezetting ν , of analoog het aantal elektronparen N_P . De variationele golffunctie gedraagt zich als een gaussverdeling die piekt rond de toestanden met het correcte aantal paren. Deze stemmen overeen met de exacte oplossing $|\Psi_G\rangle$. De BCS-theorie betreft dus te veel toestanden, maar het binomiale karakter filtert de toestanden met het correcte aantal elektronen N . Immers hoe groter M , hoe smaller de relatieve breedte van de curve wordt en hoe scherper de piek rond de toestanden met het correct aantal elektronen, $|\Psi_G\rangle$.

Hoofdstuk 3

Thermodynamische eigenschappen

3.1 Het canonisch ensemble

Onze Hamiltoniaanmatrix is blokdiagonaal en alle eigenvectoren en bijhorende eigenwaarden kunnen berekend worden. Iedere eigenvector is een eigentoestand van ons systeem waarvoor we de overeenkomstige energie kennen. We kunnen de overgang dus maken van de basis van toestanden $|\Psi_i\rangle$ ten opzichte van welke de Hamiltoniaanmatrix werd berekend, naar de basis van eigentoe-standen die we voorlopig noteren als $|\Psi'_i\rangle$. We maken dus de overgang

$$|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi'_i\rangle. \quad (3.1.1)$$

De kennis van de eigentoestanden $|\Psi'_i\rangle$ en de bijhorende energiën ϵ_i zullen ons in staat stellen de temperatuursafhankelijkheid van verwachtingswaarden in rekening te brengen.

In wat volgt wordt de inwendige energie E , de vrije energie F en de entropie S van het systeem in de gemiddelde-veld benadering en het canonisch ensemble onderzocht. In het canonisch ensemble geeft de Hamiltoniaanmatrix ons alle informatie van ons systeem. We kunnen immers de veel-deeltjes toestandssom

$$\mathcal{Z} = \sum_j^{N_{toest}} \exp\{-\beta\epsilon_j\}. \quad (3.1.2)$$

opstellen met onze kennis van de verschillende energieniveaus. De kans dat het systeem zich in een $|\Psi'_j\rangle$ bevindt is dan gelijk aan $p_j = \frac{e^{-\beta\epsilon_j}}{\mathcal{Z}}$. Deze kans is afkomstig van de Boltzmannverdeling. We kunnen op deze manier een statistische middeling maken over de verschillende toestanden waarin het systeem kan verkeren. De inwendige energie kan dan berekend worden als

$$E = k_B T^2 \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial T} = \sum_j p_j \epsilon_j. \quad (3.1.3)$$

Voor de entropie S en de vrije energie F geldt er

$$S = k_B \ln(\mathcal{Z}) + k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial T}, \quad (3.1.4)$$

en

$$F = E - TS = -k_B T \ln(\mathcal{Z}). \quad (3.1.5)$$

3.2 De BCS-behandeling

In de BCS-behandeling wordt de entropie berekend aan de hand van Shannon's regel

$$S = -k_B \sum_{i,\sigma} [f_i \log(f_i) + (1 - f_i) \log(1 - f_i)]. \quad (3.2.1)$$

De BCS variationele energie E_{var} wordt berekend ten opzichte van de BCS gemiddelde-veld Hamiltoniaan met Lagrange multiplicator μ

$$E_{var} = \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{GV,\mu} | \Psi_{BCS} \rangle. \quad (3.2.2)$$

We vonden eerder (sectie 2.2.3) dat

$$\begin{aligned} E_{var}(T) &= -\mu N - \frac{|\Delta|^2}{V} \\ &= -VM^2(2\nu - 1)\nu - \frac{VM^2}{4} [(1 - 2f_i)^2 - (2\nu - 1)^2]. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

De entropie uit (3.2.1) wordt ook eenvoudigweg

$$S = -2k_B M [f_i \log(f_i) + (1 - f_i) \log(1 - f_i)]. \quad (3.2.4)$$

En de vrije energie kan dan eenvoudig berekend worden door middel van $F = E - TS$.

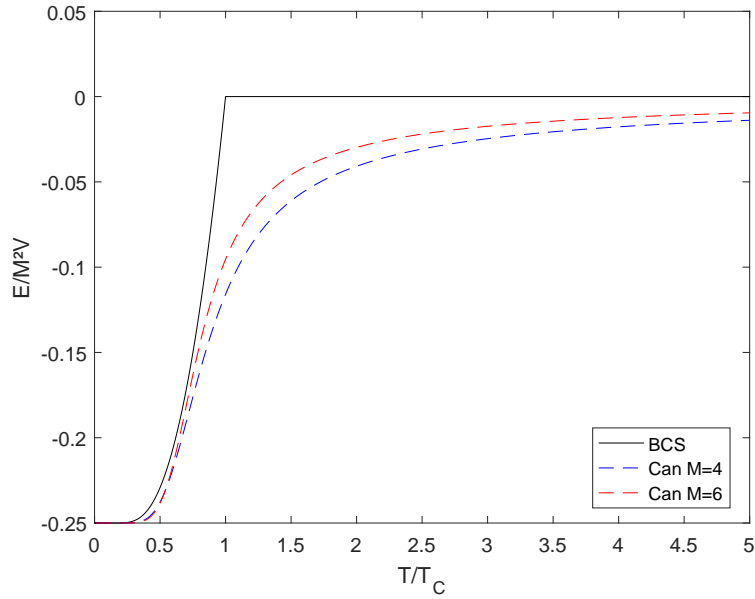
3.3 BCS-behandeling vs exacte behandeling

3.3.1 De inwendige energie

Op figuur 3.1 wordt de energie weergegeven voor het BCS-systeem en het canonische systeem. Eerst bekijken we het resultaat van de BCS-theorie en het "vreemde" constante verloop dat deze vertoont vanaf T_C . Herinner dat de temperatuursafhankelijkheid werd gegeven door

$$f = \frac{1}{\exp\{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}/k_B T\} + 1} \quad (3.3.1)$$

Deze formule is enkel geldig voor $T < T_C$ en Δ dus verschillend van nul. Wanneer we boven de kritische temperatuur gaan moeten de standaard formules voor het Fermi-gas gebruikt worden. Het Fermi-gas is een volledig ontaard systeem en is ongevoelig voor temperatuurstoename [14]. Dit maakt dat de energie een constante is vanaf T_C en we hebben deze energie als nulpunt van de energie gekozen. Bijgevolg geldt er dat $E(T \geq T_C) = 0$.



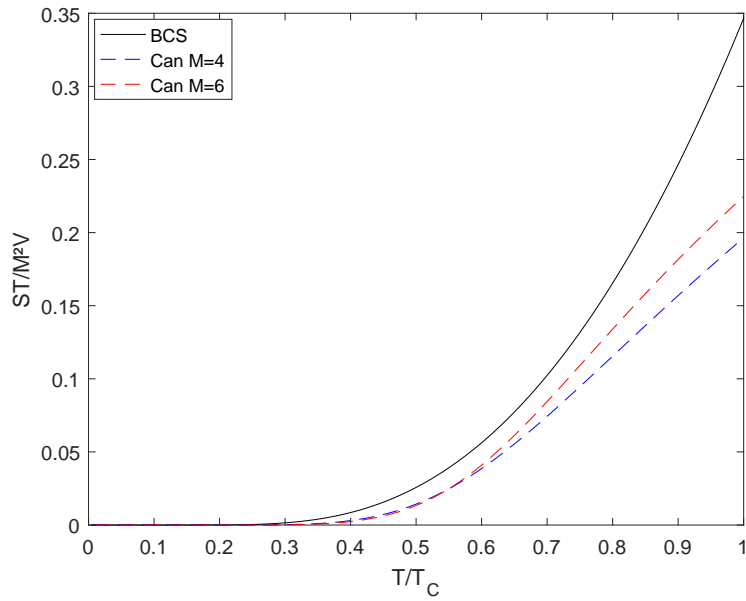
Figuur 3.1: Het verloop van E als functie van de temperatuur in het canonisch ensemble en het BCS-regime voor het halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ geval bij $M = 4, 6$.

We zien op figuur 3.1 dat voor zeer kleine temperaturen $T \ll T_C$ de canonische behandeling en de BCS-behandeling nagenoeg gelijk zijn aan elkaar. Het verschil tussen de behandelingen wordt groter naarmate $T \rightarrow T_C$. Hoewel het verschil groter wordt, vertoont het verloop in beide behandelingen wel hetzelfde karakter. Op de knik in de BCS-curve na. De curves voor het exacte systeem tonen een glooiender verloop. We komen nog terug op dit glooiende verloop wanneer we een ordeparameter voorstellen voor ons exact systeem.

We zien ook dat voor groter wordende waarden van M de energie van de canonische behandeling convergeert naar deze van de BCS-behandeling. Een belangrijke conclusie die we uit deze figuur kunnen trekken is dat hoe kleiner het systeem wordt, hoe groter het verschil met de BCS-behandeling wordt. Dit verschil is het grootst voor temperaturen die dicht bij de kritische temperatuur T_C liggen, en nagenoeg onbestaande voor temperaturen rond het nulpunt $T = 0$. Het is experimenteel waargenomen dat de BCS-theorie foutieve voorspellingen maakt voor systemen met een klein aantal deeltjes (review: [9]). Dit wordt bevestigd door onze exacte behandeling voor temperaturen rond de kritische temperatuur voorspelt door de BCS-behandeling.

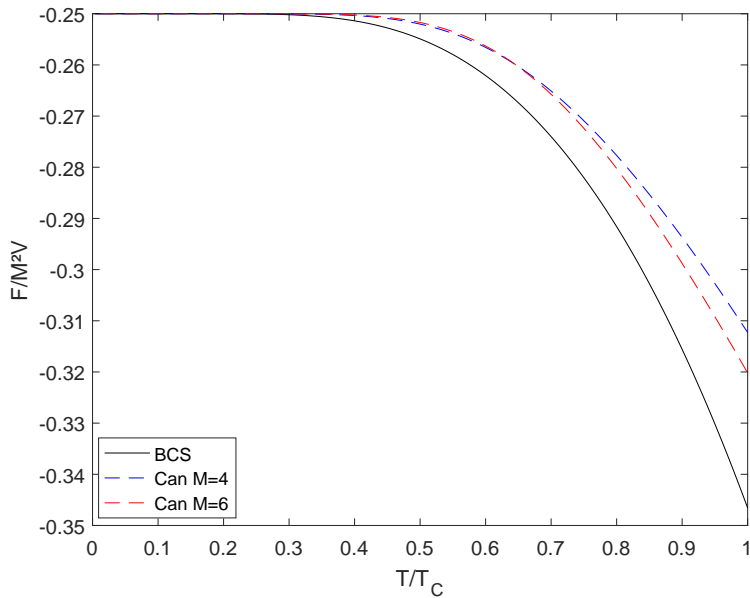
3.3.2 De entropie en de vrije energie

Hetzelfde kan gezegd worden over het gedrag van de entropie S weergegeven in figuur 3.2 en voor de vrije energie in figuur 3.3 voor temperaturen $T < T_C$.



Figuur 3.2: Het verloop van S als functie van de temperatuur in het canonisch ensemble en het BCS-regime voor het halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ geval bij $M = 4, 6$.

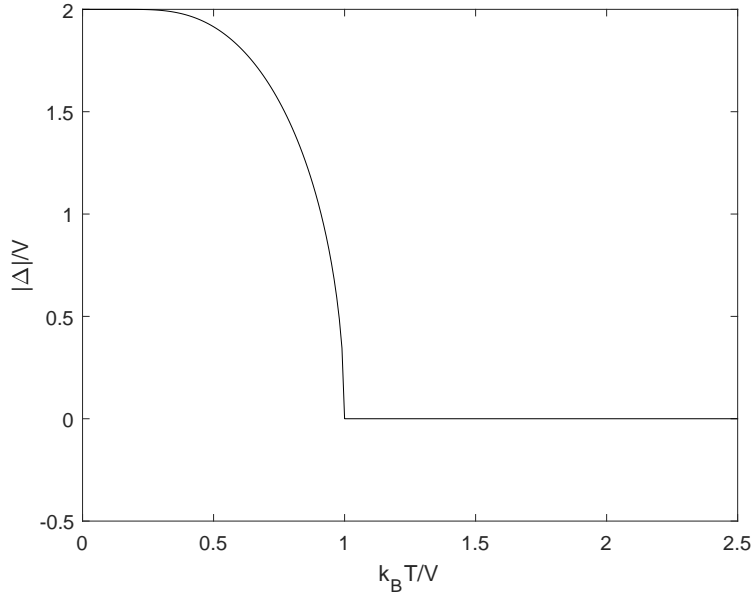
Wanneer de temperatuur de kritische temperatuur benadert wordt het verschil tussen de BCS-behandeling en de canonische behandeling groter. Ook hier zien we dat hoe groter M wordt, hoe dichter de resultaten bij elkaar komen te liggen. En omgekeerd is het duidelijk dat de BCS-behandeling faalt voor kleine systemen.



Figuur 3.3: Het verloop van F als functie van de temperatuur in het canonisch ensemble en het BCS-regime voor het halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ geval bij $M = 4, 6$.

3.3.3 De bandkloof

Het energieverval tussen de grondtoestand $|\Psi_{BCS}\rangle$ en de eerste geëxciteerde toestand $|\Psi_{Exc}\rangle$ in de groot-canonische behandeling geeft de temperatuursafhankelijke bandkloof Δ . Deze wordt weergegeven op figuur 3.4.



Figuur 3.4: Het verloop van Δ als functie van de temperatuur in de BCS-behandeling voor $N = 4$, $M = 4$.

De energieniveaus voor een $N = 4$ en $M = 4$ systeem in het canonisch ensemble op $T = 0$ worden weergegeven in figuur 3.5. De eerste geëxciteerde toestand heeft een energie van $E = 3V$ en is 24-voudig ontaard. Herinner dat deze geëxciteerde toestand bereikt wordt door een cooperpaar te breken. De energie die hiervoor nodig is werd gegeven door (2.4.6)

$$\Delta E_{can} = (M - 1)V. \quad (3.3.2)$$

Het resultaat op $T = 0$ voor de BCS-behandeling werd gegeven door (2.2.19)

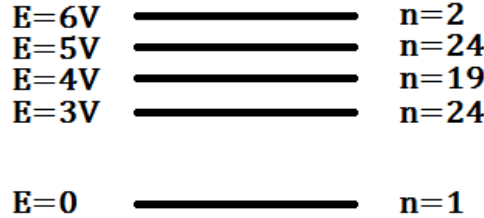
$$\Delta E_{BCS} = \sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2} = \frac{MV}{2}. \quad (3.3.3)$$

Wanneer M voldoende groot is, geldt er bijgevolg dat $\Delta E_{can} \approx 2\Delta E_{BCS}$. De energie nodig om een paar te breken in het exacte systeem is tweemaal groter dan die benodigd in de BCS-behandeling en stemt zo overeen met de spectroscopische bandkloof in het BCS-systeem.

Er treedt echter nog een verschil op met de BCS-behandeling. In de BCS-behandeling is de enige mogelijkheid om excitaties te verkrijgen het breken van een cooperpaar. In het exacte systeem komen er echter twee soorten excitaties voor. De eerder besproken excitatie door het breken van een cooperpaar, maar ook de geëxciteerde toestanden bestaande uit een superpositie van toestanden waarvoor geen extra cooperparen gebroken dienen te worden: de paarexcitatie. Denk hierbij bijvoorbeeld aan de eigenvectoren van de blokmatrix (2.3.9). Naast de grondtoestand bezit deze nog andere eigenvectoren bestaande uit een superpositie van toestanden zonder extra gebroken coo-

perparen, met een energie groter dan de grondtoestandsenergie, we noemen dit paarexcities. De energieniveaus die overeen stemmen met beide soorten excitaties worden weergegeven in figuur 3.5.

Herinner dat we gebruik maken van een statistische opvulling van de energieniveaus, afhankelijk van de temperatuur en de energie van het niveau, om de temperatuursafhankelijkheid van het systeem in rekening te brengen. De kans dat het i -de niveau met energie ϵ_i bij temperatuur T bevolkt wordt is gelijk aan $p_i = e^{-\beta\epsilon_i}/\mathcal{Z}$. Anders gesteld; de temperatuur T verandert niets aan de energieniveaus weergegeven in figuur 3.5 en veroorzaakt dus ook geen verschuiving van deze energieniveaus. Al de energieniveaus lagen al vast wanneer de Hamiltoniaan en zijn eigenwaarden (de energiën) en bijhorende eigenvectoren berekend werden. Een verandering in temperatuur zal enkel een verschil in opvulling van deze niveaus als gevolg hebben en dus geen verschuiving van de niveaus ten opzichte van elkaar. Waar in de BCS-behandeling de bandkloof Δ beschouwd kan worden als ordeparameter is het in het exacte systeem enkel een temperatuursonafhankelijke elementaire excitatie-energie. In de canonische behandeling is er dus geen temperatuursafhankelijke bandkloof aanwezig.



Figuur 3.5: De energieniveaus in het canonisch ensemble voor $N = 4$ en $M = 4$, met hun energie E en ontarding n voor alle T .

3.3.4 De soortelijke warmte

De soortelijke warmte van een systeem is afhankelijk van het aantal vrijheidsgraden dat dit systeem heeft. Iedere vrijheidsgraad zorgt voor een extra hoeveelheid thermische energie die opgeslagen kan worden in het systeem. De soortelijke warmte C kan verkregen worden door de afgeleide naar de temperatuur te nemen

$$C = \frac{dE}{dT}. \quad (3.3.4)$$

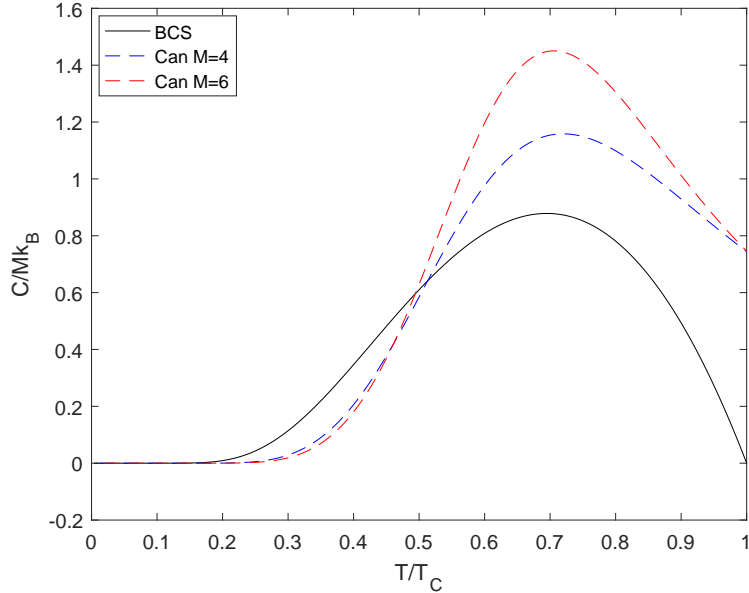
In de groot-canonische BCS-behandeling kunnen we gebruik maken van (3.2.3) en samen met (3.3.4) vinden we voor de soortelijke warmte

$$\begin{aligned} C &= VM^2(1 - 2f_i) \frac{\partial f_i}{\partial T} \\ &= VM^2 \frac{1 - 2f_i}{f_i^2} \frac{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}}{k_B T^2} \exp \left\{ \frac{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}}{k_B T} \right\}. \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Voor de canonische behandeling krijgen we met $p_j = \frac{e^{-\beta\epsilon_j}}{\mathcal{Z}}$ en (3.1.3)

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \sum_j \left[\epsilon_j^2 p_j - \epsilon_j p_j \sum_i p_i \epsilon_i \right]. \quad (3.3.6)$$

De resultaten worden weergegeven op figuur 3.6. De soortelijke warmte van het canonische systeem gedraagt zich duidelijk anders dan E , S en F die voor stijgende M convergeren naar de grootcanonische resultaten. Het afwijken voor stijgende M is dus duidelijk niet wat we verwachten.



Figuur 3.6: Het verloop van C als functie van de temperatuur in het canonisch ensemble en het BCS-regime voor het halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ geval bij $M = 4, 6$.

We kunnen het gedrag van de soortelijke warmte als volgt verklaren. In de BCS-behandeling worden alle verwachtingswaarden berekend ten opzichte van $|\Psi_{BCS}\rangle$ en wordt de temperatuursafhankelijkheid in rekening gebracht via de Fermi-Dirac distributie f_i . Deze Fermi-Dirac distributie wordt bepaald door de energie nodig om de grondtoestand te exciteren naar de eerste geëxciteerde toestand, de energie om een cooperpaar te breken. Deze elementaire excitatie, ook wel de Bogoliubov excitatie-energie genoemd, wordt gegeven door

$$E_{BP} = \sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}. \quad (3.3.7)$$

Bij halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ is dit gelijk aan $E_{BP} = \frac{MV}{2}$. De energie om een cooperpaar te breken in ons exact systeem bij halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ werd gegeven door $(M - 1)V$. Wanneer $M \gg 1$ dan geldt er dat $(M - 1)V \approx 2E_{BP}$. Een eerste verschil is dus dat de energie om een cooperpaar te breken, de elementaire excitatie, in ons exact systeem tweemaal de bandkloofenergie is in de BCS-behandeling, en dus overeenstemt met de gemiddelde-veld spectroscopische bandkloof. Elementaire excitaties spelen een belangrijke rol bij de thermodynamische grootheden en dit verschil kan dan ook aangeduid worden als een mogelijke oorzaak voor het afwijkende gedrag.

Nog belangrijker, in ons canonisch systeem wordt overigens gebruik gemaakt van alle mogelijke energieniveaus die in ons systeem kunnen voorkomen om zo een statistische middeling over alle configuraties te maken. Zoals geïllustreerd op figuur 3.5 zijn de energieintervallen verschillend voor de tweede, derde,... geëxciteerde toestanden. Waar er in de variationele behandeling enkel excitaties door het breken van een cooperpaar in rekening gebracht worden, komen er in ons exact systeem twee soorten excitaties voor. Naast de excitaties veroorzaakt door het breken van een

cooperpaar zijn er ook nog de paarexcitatieën. In de canonische behandeling worden er dan ook meer toestanden in rekening gebracht dan in de BCS-behandeling voor het berekenen van de temperatuursafhankelijke energie en bijgevolg de soortelijke warmte. Dit kan men interpreteren als een groter aantal vrijheidsgraden in het canonisch systeem dan in onze BCS-behandeling. Een groter aantal vrijheidsgraden resulteert in een grotere soortelijke warmte. Dus wanneer M stijgt zal de soortelijke warmte van het exacte systeem convergeren naar een waarde groter dan die voorspeld door de BCS-behandeling.

De kritische temperatuur

Zoals reeds vermeld werd en zoals te zien is op figuur 3.5, bestaan er meerdere geëxciteerde toestanden. In de gemiddelde-veld behandeling van ons systeem worden deze echter niet allemaal in rekening gebracht voor het berekenen van de temperatuursafhankelijkheid. In de exacte canonische behandeling doen we dit wel. Het is dan te verwachten dat dit zijn invloed zal hebben op de kritische temperatuur van het systeem.

In de groot-canonische behandeling wordt de kritische temperatuur bepaald door de temperatuur waar de ordeparameter Δ gelijk wordt aan nul. In het volgende hoofdstuk zullen we in onze canonische behandeling de grootste eigenwaarde λ van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix ρ_2 voorstellen als ordeparameter (zie sectie 4.2.2). Het verloop van λ is echter veel glooiender en kent geen waarde waarvoor deze abrupt nul wordt. Dit glooiende verloop is wat we verwachten voor een klein aantal deeltjes: de overgang tussen de superfluïde en normale fase wordt minder abrupt. Het definiëren van een kritische temperatuur voor een klein aantal deeltjes is dan ook eerder een zaak van conventie. Een veel voorkomende definitie voor de kritische temperatuur is de temperatuur waarvoor de soortelijke warmte haar maximum bereikt. Voor het $M = 4$ geval krijgen we voor het maximum in de BCS-behandeling $k_B T \approx 0.69V$ en voor de canonische behandeling $k_B T \approx 0.72V$. Voor het $M = 6$ geval vinden we respectievelijk $k_B T \approx 1.04V$ en $k_B T \approx 1.06V$. Dit zijn voor het $M = 4$ en $M = 6$ geval respectievelijk verhoudingen van ≈ 0.966 en ≈ 0.985 . De kritische temperatuur T_C wordt door de gemiddelde-veld behandeling wel accuraat voorspeld en ze convergeert naar het exacte resultaat wanneer $M \rightarrow \infty$. Het verschil geeft echter nog de indicatie dat de oorzaak hiervan ligt bij het tekort aan in rekening gebrachte excitatieën.

Hoofdstuk 4

Paarcondensatie

4.1 De tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix

Een interagerend Bose-gas vormt een Bose-Einstein condensaat wanneer voldaan wordt aan het criterium van Penrose en Onsager [17], dit criterium houdt in dat de eigenwaarde van de eerste orde gereduceerde dichtheidsmatrix macroscopisch groot moet zijn (i.e. van orde N). Voor bosonen die opgebouwd worden uit fermionen werd dit criterium uitgebreid door Yang [18]. Dit criterium werd door Leggett [19] besproken voor fermionische systemen waar paarvorming optreedt. Het Penrose-Onsager-Yang criterium stelt dat de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix een macroscopische eigenwaarde bezit. De eigenvector bij deze eigenwaarde beschrijft het paarcondensaat, het is de twee-deeltjes golffunctie waarin de paren condenseren. Het criterium is ook toepasbaar op interagerende systemen met een klein aantal deeltjes [20].

De dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$ van het exacte systeem in de grondtoestand wordt gegeven door $\hat{\rho} = |\Psi_G\rangle\langle\Psi_G|$. De tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix $\hat{\rho}_2$ bekom je door het spoor te nemen over alle deeltjes op twee na, van de dichtheidsmatrix. Een eenvoudige manier om de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix te berekenen is de volgende

$$\rho_2(r_1, r_2 | r'_1, r'_2) = \langle\Psi_G | \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r'_2} \hat{c}_{r'_1} | \Psi_G \rangle. \quad (4.1.1)$$

Waarbij r_1 en r_2 de mogelijke elektroncombinaties zijn, met $r_1, r_2 \in \{1, \dots, 2M\}$ en $r_1 \neq r_2$. Met r_1 en r_2 indexeren we dus de 'positie' van de elektronen. Waarbij de r_1, r_2 indexering van de elektronen overeenkomt met de indexering

$$|1 \uparrow, 1 \downarrow, 2 \uparrow, 2 \downarrow, \dots, M \uparrow, M \downarrow\rangle = |1, 2, \dots, 2M\rangle. \quad (4.1.2)$$

4.1.1 Interpretatie $\hat{\rho}_2$

Om de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix te bekomen wordt het spoor genomen over alle deeltjes op twee na, van de dichtheidsmatrix. Je kan dit ook andersom bekijken: de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix neemt alle mogelijke twee-deeltjes toestanden in rekening en telt als het ware het aantal manieren waarop je door terug deeltjes toe te voegen terug een veel-paar basistoestand kan bereiken (uiteraard met de N elektronen die aanwezig zijn in het onderzochte systeem). Nemen we bijvoorbeeld het matrixelement overeenkomstig met de koppels $\{1, 2\}$ en

$\{3, 4\}$, deze komen dan respectievelijk overeen met de volgende twee-deeltjes toestanden

$$\begin{aligned} \{1, 2\} &\rightarrow |11, 00, 00, 00\rangle, \\ \{3, 4\} &\rightarrow |00, 11, 00, 00\rangle. \end{aligned} \tag{4.1.3}$$

Hoe kunnen beide toestanden terug een veel-paar basistoestand worden door elektronen toe te voegen? Het is duidelijk dat voor een twee-deeltjes paartoestand, terug een elektronpaar moet toegevoegd worden om een veel-paar basistoestand te krijgen. Er kunnen vier verschillende paren toegevoegd worden. Echter, de paren die overeenstemmen met $\{1, 2\}$ en $\{3, 4\}$ kunnen steeds aan één van de twee bovenstaande golffuncties niet toegevoegd worden. Er kan dus maar op twee manieren een paar toegevoegd worden zodat beide golffuncties een veel-paar basistoestand worden, de paren $\{5, 6\}$ en $\{7, 8\}$. Inderdaad, in figuur 4.1 hebben we op dit matrixelement ook de waarde 2.

4.1.2 De ordeparameter

We nemen het voorbeeld van de halve vulling waarbij $N_P = 2$ en $M = 4$. Er zijn in dit geval $2M$ mogelijke elektrontoestanden. Dit betekent dat een eerste elektron kan kiezen uit $2M$ elektrontoestanden en een tweede elektron uit de overige $2M - 1$ elektrontoestanden. Dit betekent dat er $2M(2M - 1)/2 = 28$ mogelijke twee-deeltjes toestanden gevormd kunnen worden. Er werd hier gedeeld door twee om dubbel tellen te voorkomen. We krijgen dus 28 combinaties van de vorm $\{r_1, r_2\} \in \{\{1, 2\}, \{1, 3\}, \dots\}$.

De veel-deeltjes grondtoestand wordt gegeven door

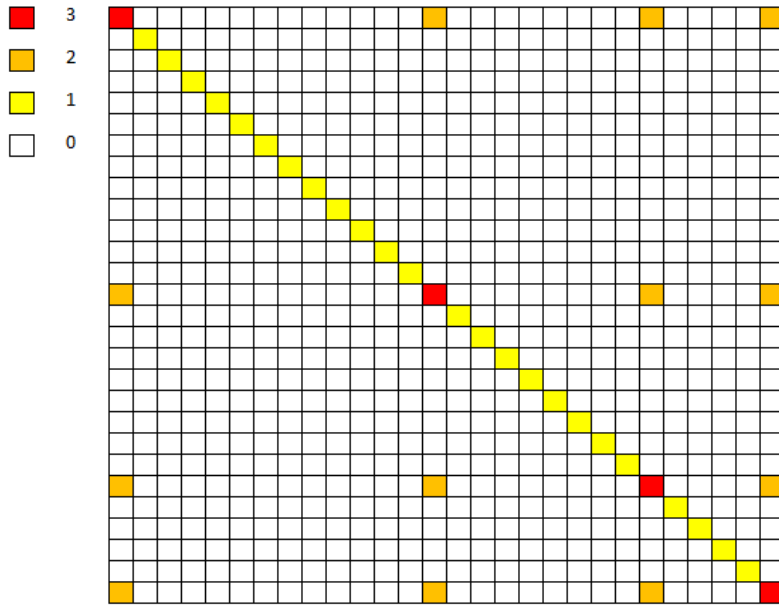
$$\begin{aligned} |\Psi_G\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{D}_P}} \left[|11, 11, 00, 00\rangle + |11, 00, 11, 00\rangle + |11, 00, 00, 11\rangle \right. \\ &\quad \left. + |00, 11, 11, 00\rangle + |00, 11, 00, 11\rangle + |00, 00, 11, 11\rangle \right] \end{aligned} \tag{4.1.4}$$

In wat volgt laten we de factor $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{D}_P}}$ voorlopig vallen. Willen we deze uiteindelijk terug introduceren volstaat het de berekende eigenwaarden te vermenigvuldigen met deze factor.

Als voorbeeld wordt (4.1.1) berekend voor $\{r_1, r_2\} = \{r'_1, r'_2\} = \{1, 2\}$:

$$\begin{aligned} \rho_2(r_1, r_2 | r'_1, r'_2) &= \langle \Psi_G | \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r'_2} \hat{c}_{r'_1} | \Psi_G \rangle \\ &= \langle \Psi_G | \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2^\dagger \hat{c}_2 \hat{c}_1 | \Psi_G \rangle \\ &= \langle \Psi_G | \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2^\dagger (|00, 11, 00, 00\rangle + |00, 00, 11, 00\rangle + |00, 00, 00, 11\rangle) \\ &= \langle \Psi_G | (|11, 11, 00, 00\rangle + |11, 00, 11, 00\rangle + |11, 00, 00, 11\rangle) \\ &= 3 \end{aligned} \tag{4.1.5}$$

Dit doen we voor alle $\{r_1, r_2\}$ en $\{r'_1, r'_2\}$. Voor ons voorbeeld zijn er $\frac{8 \cdot 7}{2} = 28$ deeltjes paren. We krijgen dan voor de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix ρ_2 het resultaat op figuur 4.1.



Figuur 4.1: Tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix ρ_2 van het systeem dat beschreven wordt door $|\Psi_G\rangle$ met $N_P = 2$ en $M = 4$.

De tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix ρ_2 uit figuur 4.1 bezit 27 'kleine' eigenwaarden, gelijk aan 1 en één 'grote' eigenwaarde, gelijk aan 9. Hiermee is het Penrose-Onsager-Yang criterium voldaan. De grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ voor $N_P = 2$ en $M = 4$ beschrijft een paarcondensaat. De macroscopische eigenwaarde komt overeen met de grootste eigenwaarde van het subblok

$$\rho_2^{\text{subblok}} = \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 3 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 3 & 2 \\ 2 & 2 & 2 & 3 \end{pmatrix}. \quad (4.1.6)$$

De rijen en kolommen van dit subblok corresponderen respectievelijk met de volgende twee-deeltjes toestanden: $|11, 00, 00, 00\rangle$, $|00, 11, 00, 00\rangle$, $|00, 00, 11, 00\rangle$ en $|00, 00, 00, 11\rangle$. We kunnen hieruit eenvoudig opmerken dat wanneer we de diagonaalelementen van dit subblok nemen, dus beide twee-deeltjes toestanden hebben hun elektronen in hetzelfde paar, er $M - 1 = 3$ mogelijke manieren zijn om deeltjes toe te voegen en terug een veel-paar basistoestand met N deeltjes te verkrijgen. Voor de niet-diagonaalelementen, dus de situatie waarbij de twee-deeltjes toestanden hun elektronen in verschillende paren hebben zitten, zijn er $M - 2 = 2$ mogelijke manieren om terug een veel-paar basistoestand te verkrijgen. Dit geldt uiteraard ook voor grotere M . Hierbij zal het subblok bestaan uit M twee-deeltjes toestanden aangezien er M paarposities zijn. De diagonaalelementen worden dan gegeven door $M - 1$ en de niet-diagonaalelementen door $M - 2$. Een matrix van deze vorm heeft als grootste eigenwaarde de waarde $(M - 1)^2$ en de overige eigenwaarden zijn gelijk aan 1. Keren we terug naar onze volledige matrix ρ_2 dan zijn al de andere elementen buiten het subblok gelijk aan één. Hun eigenwaarden worden dan uiteraard ook gegeven door 1. Dit maakt dat ρ_2 steeds één macroscopische eigenwaarde zal hebben, en dus voor algemene M een paarcondensaat zal vormen. Wat is dan de eigenvector bij onze grootste eigenwaarde? Deze wordt gegeven door de equal-weight eigenvector van deze vier toestanden. De niet genormaliseerde

twee-deeltjes eigenvector horende bij de macroscopische eigenwaarde wordt gegeven door

$$|\Psi_2\rangle = |11, 00, 00, 00\rangle + |00, 11, 00, 00\rangle + |00, 00, 11, 00\rangle + |00, 00, 00, 11\rangle \quad (4.1.7)$$

Dit is de ongenormeerde golffunctie waarin de paren condenseren. Normeren we de golffunctie aan de hand van de eigenwaarde, dan bekomen we de ordeparameter voor het paarcondensaat volgens de Penrose-Onsager-Yang definitie.

4.1.3 De off-diagonal long-range order

De off-diagonal long range order wordt geassocieerd met de supergeleidende fase van een materiaal [18]. Ze kan onderzocht worden met behulp van de correlatiefunctie

$$\mathcal{C}(i, j) = \left\langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \right\rangle. \quad (4.1.8)$$

Wanneer deze verschillend is van nul voor waarden i en j die ver uit elkaar liggen, is er off-diagonal long-range order aanwezig. De term binnen de verwachtingswaarde (4.1.8) is dezelfde term als in onze Hamiltoniaan (2.1.4) op een factor $-V$ en de som over i en j na. We kunnen dan ook het resultaat dat we vonden in sectie 2.2 gebruiken voor de verwachtingswaarde ten opzichte van $|\Psi_{BCS}\rangle$. We krijgen dan dat

$$\mathcal{C}_{BCS}(i, j) = \nu(1 - \nu) = \frac{|\Delta|^2}{V^2 M^2}. \quad (4.1.9)$$

De verwachtingswaarde ten opzichte van de exacte grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ geeft

$$\mathcal{C}_G(i, j) = \nu(1 - \nu) \frac{M}{M - 1}. \quad (4.1.10)$$

\mathcal{C} is dus steeds eindig voor iedere $i \neq j$ en er is bijgevolg off-diagonal long-range order aanwezig. Het resultaat (4.1.10) kan men eenvoudig berekenen door rekening te houden met de voorwaarde $\delta\left(\sum_j m_j = N_p\right)$ op de exacte grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ in (2.4.2). Door de operator $\hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow}$ te laten inwerken op $|\Psi_G\rangle$, eisen we dat de j -de paartoestand bezet is en de i -de paartoestand onbezet. Om dan aan de voorwaarde van de deltafunctie te voldoen, zijn er nog $M - 2$ overige paartoestanden waarover $N_p - 1$ paren verdeeld dienen te worden. Dit komt overeen met $\frac{(M-2)!}{(M-N_p-1)!(N_p-1)!}$ combinaties. Met de normering \mathcal{D}_P en $\nu = \frac{N_p}{M}$ geeft dit het resultaat in (4.1.10).

We zien hier dat beide resultaten aan elkaar gelijk zijn op een extra factor na bij \mathcal{C}_G die zal verdwijnen wanneer M naar oneindig gaat. Voor een klein systeem zal het groot-canonische resultaat dus afwijken van het exacte resultaat. Wanneer het systeem groter wordt, zal het gemiddelde-veld resultaat wel convergeren naar dat van het exacte systeem.

4.2 Eindige temperaturen

4.2.1 De dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$

De dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$ van een “pure” toestand $|\Psi\rangle$ wordt gegeven door $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$. De verwachtingswaarde van een operator \hat{A} is dan

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= Tr[\hat{\rho}\hat{A}] \\ &= \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle.\end{aligned}\tag{4.2.1}$$

Voor een “gemengde” toestand is de dichtheidsmatrix $\hat{\rho} = \sum_j p_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|$. Dan wordt de verwachtingswaarde van de operator \hat{A} gegeven door

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= Tr[\hat{\rho}\hat{A}] \\ &= Tr\left[\sum_j p_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\hat{A}\right] \\ &= \sum_i \langle\Psi_i|\sum_j p_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\hat{A}|\Psi_i\rangle \\ &= \sum_j p_j \langle\Psi_j|\hat{A}|\Psi_j\rangle.\end{aligned}\tag{4.2.2}$$

Bij $T = 0$, dus wanneer het systeem zich in de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ bevindt, bevindt het systeem zich in een pure toestand. Na basisovergang is $|\Psi_G\rangle$ immers een basisvector van ons systeem, waarvan de bijhorende eigenwaarde de energie is. Verwachtingswaarden ten opzichte van deze toestand kunnen zonder problemen uitgerekend worden. Voor $T \neq 0$ bevindt het systeem zich echter in een ensemble van mogelijke toestanden, het is hier een gemengde toestand. Wat is hier nu de kans p_j om het systeem in één van de eigentoestanden $|\Psi'_j\rangle$ te vinden? Dit is de eerder aangehaalde kans $p_j = \exp\{-\beta\epsilon_j\}/\mathcal{Z}$, met \mathcal{Z} de toestandssom $\mathcal{Z} = \sum_j \exp\{-\beta\epsilon_j\}$, $\beta = 1/k_B T$ en ϵ_j de eigenenergie bij $|\Psi'_j\rangle$.

4.2.2 Paarcondensatie

Het is uitermate interessant te bekijken bij welke temperatuur ons systeem niet langer een paarcondensaat vormt, en dus hoe de grootste eigenwaarde van ρ_2 zich gedraagt ten opzichte van de andere eigenwaarden als functie van de temperatuur. Dit geeft ons ook een idee van de kritische temperatuur van het systeem.

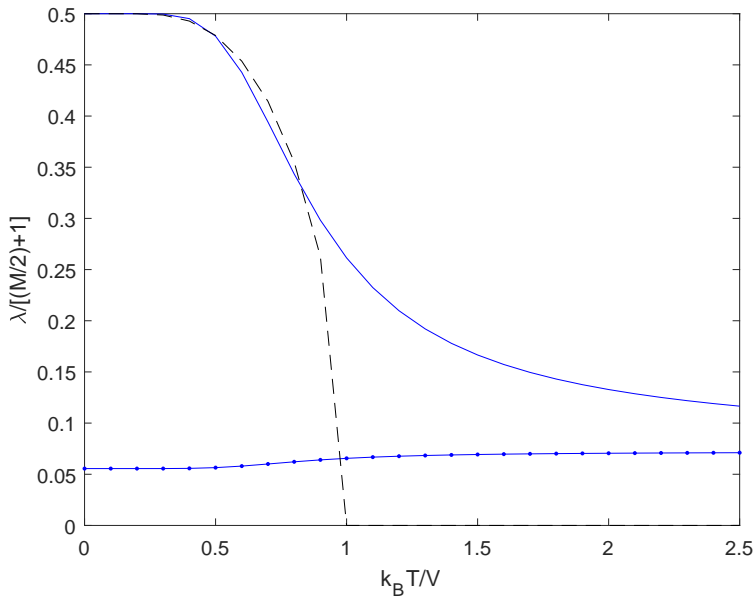
De matrixelementen van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix worden berekend aan de hand van (4.1.1). De temperatuursafhankelijkheid kan dan berekend worden door op te merken dat dit als volgt overeenkomt met de uitdrukking (4.2.2) met $\hat{A} = \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r_2'} \hat{c}_{r_1'}$:

$$\begin{aligned}\rho_2(r_1, r_2 | r_1', r_2'; T) &= Tr[\hat{\rho} \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r_2'} \hat{c}_{r_1'}] \\ &= \sum_{i=1}^{N_{toest.}} \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \langle\Psi'_i|\hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r_2'} \hat{c}_{r_1'}|\Psi'_i\rangle\end{aligned}\tag{4.2.3}$$

Bekijken we terug het systeem waar $M = 4$ en $N = 4$, dan weten we nu dat bij stijgende temperatuur T niet enkel de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ een invloed zal hebben, maar dat alle

$$N_{toest.} = \frac{2M!}{N!(2M-N)!} = \frac{8!}{4!4!} = 70 \quad (4.2.4)$$

toestanden in het canonisch ensemble ook in rekening gebracht moeten worden. Het berekenen van de temperatuursafhankelijke ρ_2 door middel van (4.2.3) levert ons het resultaat weergegeven op figuur 4.2.

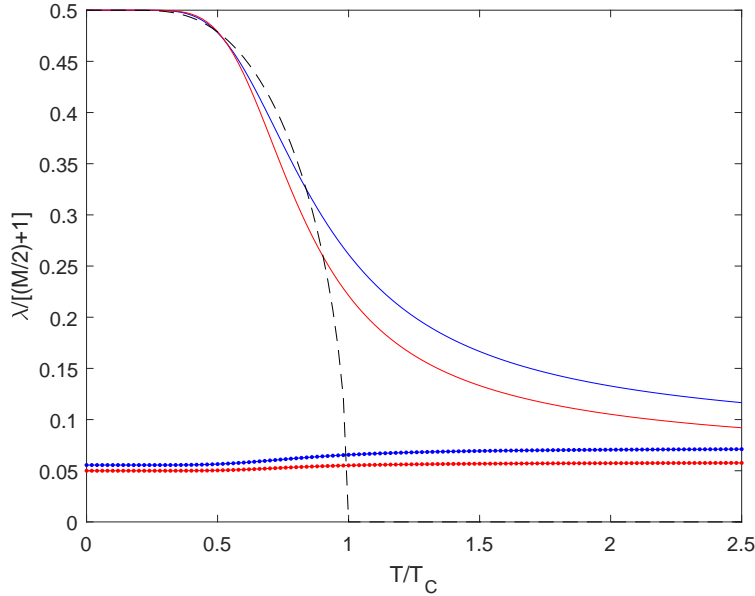


Figuur 4.2: De eigenwaarden als functie van de temperatuur T , voor een systeem met $M = 4$, $N = 4$. De volle blauwe lijn geeft de grootste eigenwaarde van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix aan, de blauwe lijn met puntjes de tweede grootste eigenwaarde. De gestippelde zwarte lijn geeft het verloop van $\frac{|\Delta|}{VM}$ voorspeld door de BCS-theorie aan. We normaliseren de macroscopische eigenwaarde naar de waarde van $\frac{|\Delta|}{VM}$ op $T = 0$.

De zwarte stippellijn werd berekend aan de hand van (2.2.34) bij halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$. Voor stijgende temperatuur zien we dat het macroscopisch verschil van de grootste eigenwaarde met de tweede grootste eigenwaarde steeds kleiner wordt en het systeem inderdaad een overgang naar de normale (niet paargecondenseerde) toestand kent. Sterker nog, het gedrag van onze macroscopische eigenwaarde is voor $k_B T < V$ gelijkaardig aan het gedrag van de ordeparameter $|\Delta|$ voorspeld door de BCS-theorie. In het exacte systeem kunnen we de macroscopisch grote eigenwaarde van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix beschouwen als mogelijke definitie voor de ordeparameter van de supergeleidende toestand [19].

Op figuur 4.3 wordt de grootste eigenwaarde van ρ_2 (die we ook kunnen beschouwen als ordeparameter) als functie van de temperatuur weergegeven, samen met de ordeparameter uit de gemiddelde-veld behandeling. Hier zien we het glooiende karakter terugkeren. De grootste eigenwaarde vertoont een glooiende daling in contrast met de abrupte overgang van de ordeparameter in de BCS-behandeling bij de kritische temperatuur. Dit glooiende karakter is wat we verwachten

voor een systeem met een klein aantal deeltjes: voor kleine deeltjes is de faseovergang minder abrupt. Wanneer het aantal deeltjes toeneemt ($M = 6$), zien we dat de eigenwaarde sterker daalt. Wanneer $M \rightarrow \infty$ zal het glooiende karakter dan ook verdwijnen en zal de overgang tussen de fases abrupter zijn.



Figuur 4.3: De ordeparameter als functie van de temperatuur T , voor een systeem met halve vulling bij $M = 4, 6$. Ze worden hierbij genormaliseerd naar de waarde van $\frac{|\Delta|}{VM}$ op $T = 0$. De volle blauwe (rode) lijn geeft de grootste eigenwaarde van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix aan, de blauwe (rode) lijn met puntjes de tweede grootste eigenwaarde, voor $M = 4$ ($M = 6$). De gestippelde zwartelijne geeft het verloop van $\frac{|\Delta|}{VM}$ voorspeld door de theorie aan.

4.2.3 De energie als functie van $\hat{\rho}_2$

In secties 4.2.1 zagen we dat de energie geschreven kan worden als het spoor van het product van de dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$ en de interactie Hamiltoniaan \hat{H}

$$E = Tr[\hat{\rho}\hat{H}]. \quad (4.2.5)$$

We stellen ons nu de vraag hoe we dit gaan herschrijven als functie van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix $\hat{\rho}_2$. Hiervoor richten we onze aandacht eerst op een algemene twee deeltjes Hamiltoniaan van de vorm

$$\hat{H} = \sum_{r_1, r_2, r'_1, r'_2} V_{r'_1, r'_2}^{r_1, r_2} \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r'_2} \hat{c}_{r'_1}. \quad (4.2.6)$$

Deze Hamiltoniaan bezit een grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ die niet gekend is, maar dit is irrelevant voor volgende berekeningen. De verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan ten opzichte van de grondtoestand geeft ons de grondtoestandsenergie E_G . De energie is dan van de vorm

$$E_G = \langle \Psi_G | \hat{H} | \Psi_G \rangle = \sum_{r_1, r_2, r'_1, r'_2} V_{r'_1, r'_2}^{r_1, r_2} \langle \Psi_G | \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_2}^\dagger \hat{c}_{r'_2} \hat{c}_{r'_1} | \Psi_G \rangle. \quad (4.2.7)$$

Herinner de definitie van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix (4.1.1). Dit maakt dat de energie geschreven kan worden als

$$E = \sum_{r_1, r_2, r'_1, r'_2} V_{r'_1, r'_2}^{r_1, r_2} \rho_2(r_1, r_2 | r'_2, r'_1). \quad (4.2.8)$$

We hebben nu een uitdrukking voor de energie gevonden als functie van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix $\hat{\rho}_2$ voor een algemene twee-deeltjes interactiepotentiaal. Echter, in onze model Hamiltoniaan worden enkel cooperparen verstrooid. Herinner ook dat we gesteld hebben dat de sterkte van de verstrooiing van een cooperpaar naar zijn eigen “positie” gelijk is aan nul (de zogenaamde zelfinteractie, deze zorgde ervoor dat de elementen op de diagonaal van de Hamiltoniaanmatrix gelijk zijn aan nul). Wat betekent dit nu voor de uitdrukking van de energie in (4.2.8)? We kunnen enkel sommeren over koppels uit de verzameling

$$(r_1, r_2) \in \{(1, 2), (3, 4), \dots, (2M - 1, 2M)\}, \quad (4.2.9)$$

welke ook genoteerd kan worden als $(r_1, r_2) = (r_1, r_1 + 1)$. Dit betekent dat het equivalent is r_1 te kiezen uit de verzameling

$$r_1 \in \{1, 3, 5, \dots, 2M - 1\} \quad (4.2.10)$$

Verder geldt dan voor de sterkte van de interactie $V_{r'_1, r'_2}^{r_1, r_2}$ dat

$$V_{r'_1, r'_2}^{r_1, r_2} = \begin{cases} -V & \text{voor } (r_1, r_2) \neq (r'_1, r'_2) \\ 0 & \text{voor } (r_1, r_2) = (r'_1, r'_2) \end{cases}. \quad (4.2.11)$$

Onze model Hamiltoniaan (2.1.4) kan dan ook herschreven worden als

$$\hat{H} = -V \sum_{r_1, r'_1 \neq r_1} \hat{c}_{r_1}^\dagger \hat{c}_{r_1+1}^\dagger \hat{c}_{r'_1+1} \hat{c}_{r'_1}, \quad (4.2.12)$$

waarbij r_1, r'_1 voldoen aan de voorwaarde (4.2.10). Wanneer we de energie nu berekenen met behulp van (4.2.5) en de definitie (4.1.1) krijgen we

$$E = -V \sum_{r_1, r'_1 \neq r_1} \rho_2(r_1, r_1 + 1 | r'_1, r'_1 + 1). \quad (4.2.13)$$

We kunnen dit controleren met de resultaten uit figuur (4.1). We dienen hier op te merken dat waar we bij (4.1.5) de norm van de grondtoestand niet hebben meegenomen in de berekeningen, dat hier wel nodig is. We moeten de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix uit figuur 4.1 dus vermenigvuldigen met een factor $\frac{1}{\mathcal{D}_P} = \frac{1}{6}$ voor het $N_P = 2$ en $M = 4$ geval. De matricelementen die voorkomen in onze som uit (4.2.13) zijn de niet-diagonaalelementen uit het subblok (4.1.6). Deze elementen zijn allemaal gelijk aan 2 en de sommatie levert ons

$$E = -4 \frac{1}{6} (2 + 2 + 2) V = -4V. \quad (4.2.14)$$

Dit levert ons inderdaad hetzelfde resultaat als voorheen (2.4.1). Dit kan ook herschreven worden als de trace van een matrixproduct

$$E = Tr\left[\frac{1}{6} \begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 3 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 3 & 2 \\ 2 & 2 & 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -V & -V & -V \\ -V & 0 & -V & -V \\ -V & -V & 0 & -V \\ -V & -V & -V & 0 \end{pmatrix}\right]. \quad (4.2.15)$$

De eerste matrix en de factor $\frac{1}{6}$ zijn de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix van de koppels (1, 2), (3, 4), (5, 6) en (7, 8). Zoals besproken op het einde van sectie 4.1.1, kunnen we met de kolommen en rijen van ρ_2 de twee deeltjes toestanden associëren. Analoog kan de tweede matrix in (4.2.15) bekeken worden als de verwachtingswaarde van de Hamiltoniaan ten opzichte van de twee deeltjes toestanden, \hat{H}_2 . Merk op dat we even goed de 28×28 matrix (die alle twee deeltjes toestanden bevat) in (4.2.15) kunnen invullen, we hebben hier nu enkel gebruik gemaakt van de termen die na het matrixproduct een niet-nul resultaat opleveren.

De energie kan dus herschreven worden als

$$E = Tr[\hat{\rho}_2 \hat{H}_2]. \quad (4.2.16)$$

4.3 Fluctuaties van het condensaat

4.3.1 Teloperator voor cooperparen

We zoeken nu naar een operator die het aantal elektronparen telt. We kennen de teloperator voor enkele deeltjes, namelijk $\hat{N} = \sum_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i$, met als verwachtingswaarde $N = \langle \hat{N} \rangle$. Hierbij wordt gebruik gemaakt van annihilatie -en creatie-operatoren voor enkele deeltjes. Wat is dan de creatie/annihilatie-operator voor een cooperpaar ?

De creatie/annihilatie van een cooperpaar is mogelijk via de volgende operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{b}_i^\dagger &= \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger, \\ \hat{b}_i &= \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow}. \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

In analogie met de ééndeeltjes-teloperator, waar we als deeltje het cooperpaar beschouwen, krijgen we voor de de teloperator voor de cooperparen

$$\hat{N}_P = \sum_i \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i = \sum_i \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow}. \quad (4.3.2)$$

Men komt tot dezelfde conclusie in [21] en dit is intuïtief ook snel duidelijk. Het inwerken van de operator op de paarposities van een ket zonder aanwezig cooperpaar geeft nul, alsook het inwerken op een aanwezig gebroken paar. Enkel het inwerken op een aanwezig cooperpaar geeft een niet-nul resultaat. Door de aard van de operator worden de cooperparen geteld wat tot het gewenste resultaat leidt.

Met deze kennis kunnen we nu $\langle \hat{N}_P \rangle$ en $\langle \hat{N}_P^2 \rangle$ berekenen, om zo de fluctuatie in het aantal paren ΔN_P te berekenen. Met de notatie $\langle \rangle$ wordt de verwachtingswaarde t.o.v. de specifieke golf functie bedoeld, dus $|\Psi_G\rangle$ en $|\Psi_{BCS}\rangle$. Met $|\Psi_G\rangle$ de grondtoestand van een configuratie met N_P elektronenparen en M paarposities. De fluctuatie van het aantal cooperparen ΔN_P wordt gegeven

door

$$\Delta N_P = \sqrt{\langle \hat{N}_P^2 \rangle - \langle \hat{N}_P \rangle^2}. \quad (4.3.3)$$

Door middel van (4.3.1) kan de Hamiltoniaan (2.1.4) overigens herschreven worden als

$$\hat{H}_{int} = -V \sum_{i,j(\neq i)=1} \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j. \quad (4.3.4)$$

4.3.2 In het BCS-model

Berekenen van $\langle \Psi_{BCS} | \hat{N}_P | \Psi_{BCS} \rangle$

De verwachtingswaarde van \hat{N}_P wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \langle N_P \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | \hat{N}_P | \Psi_{BCS} \rangle \\ &= \langle \Psi_{BCS} | \sum_i \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle. \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

Hiervoor rekenen we eerst $\hat{N}_P | \Psi_{BCS} \rangle$ uit met behulp van de uitdrukking (2.5.1) van de variationele golf functie:

$$\begin{aligned} \hat{N}_P | \Psi_{BCS} \rangle &= \sum_i^M \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} \bigotimes_{j=1}^M (u_j | 00 \rangle_j + v_j | 11 \rangle_j) \\ &= \sum_i^M v_i | 11 \rangle_i \bigotimes_{j \neq i}^M (u_j | 00 \rangle_j + v_j | 11 \rangle_j). \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

We nemen nu het inproduct met $\langle \Psi_{BCS} |$, dit gaat als volgt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_P \rangle &= \bigotimes_j^M (\langle 00 | u_j^* + \langle 11 | v_j^*) \left[\sum_i^M v_i | 11 \rangle_i \bigotimes_{j \neq i}^M (u_j | 00 \rangle_j + v_j | 11 \rangle_j) \right] \\ &= (\langle 00 | u_1^* + \langle 11 | v_1^*) v_1 | 11 \rangle_1 \otimes \dots \otimes (\langle 00 | u_M^* + \langle 11 | v_M^*) (u_M | 00 \rangle_M + v_M | 11 \rangle_M) \\ &+ (\langle 00 | u_1^* + \langle 11 | v_1^*) (u_1 | 00 \rangle_1 + v_1 | 11 \rangle_1) \otimes (\langle 00 | u_2^* + \langle 11 | v_2^*) v_2 | 11 \rangle_2 \otimes \dots \\ &+ \dots \\ &= \sum_i^M |v_i|^2. \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

merk op dat de inproducten van $\bigotimes_j^M (u_j | 00 \rangle_j + v_j | 11 \rangle_j)$ met zichzelf 1 geven. Er geldt immers dat

$$(\langle 00 | u_j^* + \langle 11 | v_j^*) (u_j | 00 \rangle_j + v_j | 11 \rangle_j) = |u_j|^2 \langle 00 | 00 \rangle_j + |v_j|^2 \langle 11 | 11 \rangle_j, \quad (4.3.8)$$

waarbij er geldt dat $|u_j|^2 + |v_j|^2 = 1$. Het product van al deze termen is dan ook gewoonweg gelijk aan 1, waardoor enkel de som over $|v_i|^2$ overblijft.

Berekenen van $\langle \Psi_{BCS} | \hat{N}_P^2 | \Psi_{BCS} \rangle$

De verwachtingswaarde van \hat{N}_P^2 wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \langle N_P^2 \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | \hat{N}_P^2 | \Psi_{BCS} \rangle \\ &= \langle \Psi_{BCS} | \sum_j \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \sum_i \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle. \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

We rekenen eerst $\hat{N}_P^2 | \Psi_{BCS} \rangle$ uit:

$$\begin{aligned} \hat{N}_P^2 | \Psi_{BCS} \rangle &= \sum_j \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \sum_i v_i |11\rangle_i \bigotimes_{k \neq i}^M (u_k |00\rangle_k + v_k |11\rangle_k) \\ &= \sum_i v_i |11\rangle_i \bigotimes_{k \neq i}^M (u_k |00\rangle_k + v_k |11\rangle_k) \\ &\quad + \sum_{i,j(\neq i)} v_i v_j |11\rangle_i \bigotimes_{k \neq i \neq j} |11\rangle_j \bigotimes (u_k |00\rangle_k + v_k |11\rangle_k). \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

Nemen we opnieuw het inproduct met $\langle \Psi_{BCS} |$ en maken we gebruik van (4.3.8) dan krijgen we

$$\langle \hat{N}_P^2 \rangle = \sum_i^M |v_i|^2 + \sum_{i,j(\neq i)} |v_i|^2 |v_j|^2. \quad (4.3.11)$$

Fluctuatie van het aantal cooperparen

De fluctuatie van het aantal cooperparen berekenen we zoals in (4.3.3). We krijgen voor de verwachtingswaarde ten opzichte van $| \Psi_{BCS} \rangle$

$$\begin{aligned} \Delta N_P^2 &= \langle \hat{N}_P^2 \rangle - \langle \hat{N}_P \rangle^2 \\ &= \sum_i^M |v_i|^2 + \sum_{i,j(\neq i)} |v_i|^2 |v_j|^2 - \sum_{i,j}^M |v_i|^2 |v_j|^2. \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

Wat voor de fluctuatie van het aantal cooperparen in het BCS-model resulteert in

$$\Delta N_P^2 = \sum_i^M |v_i|^2 (1 - |v_i|^2). \quad (4.3.13)$$

En we krijgen met de uitdrukking $|u_i|^2 + |v_i|^2 = 1$

$$\boxed{\Delta N_P^2 = \sum_i^M |v_i|^2 |u_i|^2.} \quad (4.3.14)$$

4.3.3 In het canonisch ensemble

De grondtoestand in het canonisch ensemble wordt gegeven door de golfvergelijking (2.4.2), aan deze golf functie zien we direct al dat het aantal cooperparen constant is door de aanwezige del-tafunctie. Dit is snel af te leiden uit figuur 2.9. De fluctuatie van het aantal cooperparen kan

uiteraard ook uitgerekend worden zoals bij 4.3.2. De berekening levert ons dan

$$\begin{aligned}\langle \Psi_G | \hat{N}_P | \Psi_G \rangle &= M - N_P, \\ \langle \Psi_G | \hat{N}_P^2 | \Psi_G \rangle &= (M - N_P)^2.\end{aligned}\tag{4.3.15}$$

We krijgen bijgevolg voor de fluctuatie van het aantal cooperparen voor het systeem in de grondtoestand

$$\boxed{\Delta N_P = 0.}\tag{4.3.16}$$

We krijgen hier dat er geen fluctuaties op het aantal cooperparen aanwezig zijn op $T = 0$, terwijl de BCS-behandeling wél fluctuaties voorspelt. Dit zijn zeer verschillende resultaten en we zullen nu de temperatuursafhankelijke fluctuaties bestuderen om meer inzicht in dit verschil te verkrijgen.

4.3.4 Eindige temperaturen bij halve vulling: canonisch vs BCS

Op $T = 0$ wordt de grondtoestand in het BCS-model gegeven door de BCS-golffunctie, in het canonisch model door de veel-paar basistoestand (2.4.2). Voor temperaturen verschillend van 0 is de situatie echter anders.

Voor het canonisch model wordt net zoals bij de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix gebruik gemaakt van de eigenvectoren $|\Psi'_i\rangle$ en hun bijhorende eigenwaarden ϵ_i (de energiën) van de Hamiltoniaanmatrix voor de specifieke N situatie. In het geval van de halve vulling wordt dit dus bekeken voor $M = 4$ en $N = 4$.

Voor het BCS-model wordt de Fermi-Dirac verdeling ingevoerd als wijze om te temperatuursafhankelijkheid te introduceren.

Canonisch ensemble

Eerst wordt de temperatuursafhankelijkheid van de verwachtingswaarden van \hat{N}_P en \hat{N}_P^2 berekend. Hierbij wordt op dezelfde manier tewerk gegaan als bij de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix. We krijgen

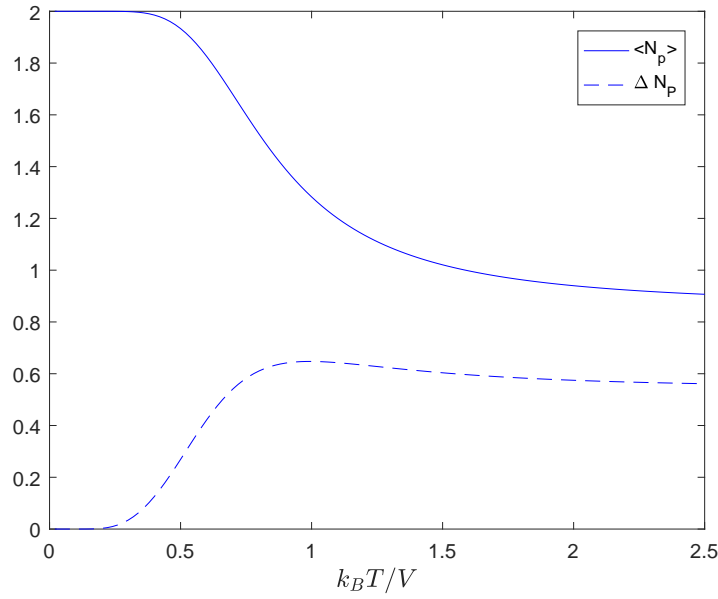
$$\langle \hat{N}_P \rangle = \sum_i \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \langle \Psi'_i | \sum_j \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} | \Psi'_i \rangle,\tag{4.3.17}$$

$$\langle \hat{N}_P^2 \rangle = \sum_i \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \langle \Psi'_i | \sum_{k,j} \hat{c}_{k,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{k,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{k,\downarrow} \hat{c}_{k,\uparrow} \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} | \Psi'_i \rangle.\tag{4.3.18}$$

De temperatuursafhankelijke fluctuatie van het aantal cooperparen wordt dan voor $N = 4$, $M = 4$ gegeven door

$$\Delta N_P(T)^2 = \sum_{i=1}^{N_{toest}} \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \langle \Psi'_i | \hat{N}_P^2 | \Psi'_i \rangle - \left(\sum_{i=1}^{N_{toest}} \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\mathcal{Z}} \langle \Psi'_i | \hat{N}_P | \Psi'_i \rangle \right)^2.\tag{4.3.19}$$

Dit resulteert in het resultaat weergegeven op figuur 4.4. Op $T = 0$ is de verwachtingswaarde van het aantal cooperparen maximaal en deze daalt met de temperatuur. Voor de fluctuaties op het aantal cooperparen geldt echter het omgekeerde, deze is minimaal en gelijk aan nul op $T = 0$. Wanneer de temperatuur stijgt zal deze stijgen tot een maximum om dan geleidelijk te dalen.



Figuur 4.4: Het verloop van $\langle N_p \rangle$ en ΔN_p als functie van de temperatuur in het canonisch ensemble voor $N = 4$, $M = 4$.

BCS-behandeling

Om de fluctuatie van het aantal cooperparen in het BCS-behandeling te bepalen, maken we wederom gebruik van de Bogoliubov-transformatie

$$\begin{aligned}\hat{c}_{i,\sigma} &= u_i^* \hat{\alpha}_{i,\sigma} + \sigma v_i \hat{\alpha}_{i,-\sigma}^\dagger, \\ \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger &= u_i \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger + \sigma v_i^* \hat{\alpha}_{i,-\sigma}.\end{aligned}\tag{4.3.20}$$

Om de temperatuursafhankelijkheid in rekening te brengen gaan we terug te werk zoals in sectie 2.2. De bezetting van de geëxciteerde toestanden werd gegeven door de Fermi-Dirac distributie (2.2.20):

$$\begin{aligned}\langle \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_{i,\sigma} \rangle &= f_i = \frac{1}{\exp\{\sqrt{|\Delta|^2 + \mu^2}/(k_B T)\} + 1}, \\ \langle \hat{\alpha}_{i,\sigma} \hat{\alpha}_{i,\sigma}^\dagger \rangle &= 1 - f_i.\end{aligned}\tag{4.3.21}$$

Bij de volgende berekeningen zal gebruik gemaakt worden van de Wick's decompositie. Deze stelt dat de verwachtingswaarde van een product van creatie- en annihilatieoperatoren geschreven kan worden als de som over de producten van alle mogelijke verwachtingswaarden van paarcombinaties van deze creatie- en annihilatieoperatoren

$$\langle a_1 \dots a_{2n} \rangle = \sum (-1)^P \langle a_{1'} a_{2'} \rangle \dots \langle a_{(2n-1)'} a_{2n'} \rangle.\tag{4.3.22}$$

Waarbij a_i een creatie- of annihilatieoperator is, P het aantal doorgevoerde permutaties om over te gaan van sequentie $1, 2, \dots, n \rightarrow 1', 2', \dots, (2n-1)', 2n'$. Enkel de paarcombinaties van eenzelfde creatie- en annihilatieoperator zullen hier een niet-nulresultaat leveren. Dit betekent dat $\langle \hat{\alpha}_{\sigma,i} \hat{\alpha}_{\sigma,i} \rangle = 0 = \langle \hat{\alpha}_{\sigma,i}^\dagger \hat{\alpha}_{\sigma,i}^\dagger \rangle$. Verder is de verwachtingswaarde van een product van niet-

overeenkomstige creatie- en annihilatieoperatoren gelijk aan nul daar dit product inwerkende op een toestand niet terug de oorspronkelijke toestand levert.

Dit gezegd zijnde kunnen we starten met het berekenen van de verwachtingswaarde van \hat{N}_P

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{N}_P \rangle &= \sum_i \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} \rangle \\
 &= \sum_i \langle (u_i \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger + v_i^* \hat{a}_{i,\downarrow}) (u_i \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger - v_i^* \hat{a}_{i,\uparrow}) (u_i^* \hat{a}_{i,\downarrow} - v_i \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger) (u_i^* \hat{a}_{i,\uparrow} + v_i \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger) \rangle \\
 &= \sum_i \left[|u_i|^2 |u_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle + |u_i|^2 |v_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle \right. \\
 &\quad - |u_i|^2 |v_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle + |u_i|^2 |v_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow} \rangle \\
 &\quad \left. - |u_i|^2 |v_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle + |v_i|^2 |v_i|^2 \langle \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\uparrow} \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow} \rangle \right] \\
 &= \sum_i \left[|u_i|^2 |v_i|^2 [\langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{a}_{i,\downarrow} \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle + \langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle \langle \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow} \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \langle \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{i,\downarrow} \rangle \langle \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{i,\uparrow} \rangle] + \dots \right] \\
 &= \sum_i \left[|u_i|^2 |u_i|^2 f_i^2 + |v_i|^2 |v_i|^2 (1 - f_i)^2 + |u_i|^2 |v_i|^2 [1 - 2f_i(1 - f_i)] \right].
 \end{aligned} \tag{4.3.23}$$

En inderdaad, wanneer $T \rightarrow 0$ wordt dit terug het resultaat gevonden in (4.3.7). En ook voor de verwachtingswaarde van \hat{N}_P^2

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{N}_P^2 \rangle &= \sum_{i,j} \langle \hat{c}_{i,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i,\downarrow} \hat{c}_{i,\uparrow} \hat{c}_{j,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle \\
 &= \sum_{i,j} \langle (u_i \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger + v_i^* \hat{a}_{i,\downarrow}) (u_i \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger - v_i^* \hat{a}_{i,\uparrow}) (u_i^* \hat{a}_{i,\downarrow} - v_i \hat{a}_{i,\uparrow}^\dagger) (u_i^* \hat{a}_{i,\uparrow} + v_i \hat{a}_{i,\downarrow}^\dagger) \\
 &\quad \times (u_j \hat{a}_{j,\uparrow}^\dagger + v_j^* \hat{a}_{j,\downarrow}) (u_j \hat{a}_{j,\downarrow}^\dagger - v_j^* \hat{a}_{j,\uparrow}) (u_j^* \hat{a}_{j,\downarrow} - v_j \hat{a}_{j,\uparrow}^\dagger) (u_j^* \hat{a}_{j,\uparrow} + v_j \hat{a}_{j,\downarrow}^\dagger) \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.3.24}$$

Dit wordt op dezelfde manier berekend als bij (4.3.23). We weten al dat er een gelijk aantal creatie- en annihilatieoperatoren aanwezig moeten zijn. Echter, onder al de mogelijke Wick decomposities van deze verwachtingswaarden zullen er nog steeds nul-resultaten zijn doordat er geen superposities van cooperparen worden toegelaten. Er dient ook rekening gehouden te worden met de spin-index van de operatoren in de verwachtingswaarden. Dit maakt dat er zeer veel termen uit het product wegvallen, maar er blijven er nog steeds veel over. De meerderheid van deze termen valt op hun

beurt weg ten opzichte van elkaar en we krijgen volgend resultaat

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{N}_P^2 \rangle &= \sum_{i,j} \left[|u_i|^2 |u_i|^2 |u_i|^2 |u_i|^2 (f_i^2 f_j^2 (1 - \delta_{ij}) + f_i^2 \delta_{ij}) \right. \\
 &\quad + |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 [(1 - f_i)^2 (1 - f_j)^2 (1 - \delta_{ij}) + (1 - f_i)^2 \delta_{ij}] \\
 &\quad + |u_i|^2 |u_i|^2 |u_i|^2 |v_i|^2 [(f_i^2 + f_j^2 - 2(f_i^2 f_j + f_i f_j^2) + 4f_i^2 f_j^2)(1 - \delta_{ij}) \\
 &\quad + ((1 - f_i)^2 + 3f_i^2) \delta_{ij}] \\
 &\quad + |u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 [(2 - 4(f_i + f_j) + 8f_i f_j + 3(f_i^2 + f_j^2) \\
 &\quad - 6(f_i^2 f_j + f_i f_j^2) + 4f_i^2 f_j^2)(1 - \delta_{ij}) + (3(1 - f_i)^2 + f_i^2) \delta_{ij}] \\
 &\quad + |u_i|^2 |u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 [(1 - 2(f_i + f_j) + 4f_i f_j + 3(f_i^2 + f_j^2) \\
 &\quad - 6(f_i^2 f_j + f_i f_j^2 - f_i^2 f_j^2))(1 - \delta_{ij}) + (3 - 6f_i + 6f_i^2) \delta_{ij}] \left. \right]. \tag{4.3.25}
 \end{aligned}$$

Als $T \rightarrow 0$ dan geeft dit

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{N}_P^2 \rangle &= \sum_{i \neq j} (|v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 + 2|u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 + |u_i|^2 |u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2) \\
 &\quad + \sum_i (|v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 + |u_i|^2 |u_i|^2 |u_i|^2 |v_i|^2) \\
 &\quad + 3|u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 + 3|u_i|^2 |u_i|^2 |v_i|^2 |v_i|^2 \\
 &= \sum_{i,j(\neq i)} |v_i|^2 |v_j|^2 + \sum_i |v_i|^2, \tag{4.3.26}
 \end{aligned}$$

wat we vonden in (4.3.11).

Voor het geval van halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ van $N = 4$, $M = 4$ geldt er dat $|u_i|^2 = \frac{1}{2} = |v_i|^2 = |v_j|^2 = |u_j|^2$ en $f_i = f_j$. Dan krijgen we voor $\langle \hat{N}_P^2 \rangle$

$$\langle \hat{N}_P^2 \rangle = (|u_i|^2)^4 \sum_{i,j(\neq i)}^M \left[(4[1 - 2f_i(1 - f_i)]^2) + \sum_i^M (8[1 - 2f_i(1 - f_i)]) \right], \tag{4.3.27}$$

en voor $\langle \hat{N}_P \rangle$

$$\langle \hat{N}_P \rangle = (|u_i|^2)^2 \sum_i^M (2[1 - 2f_i(1 - f_i)]). \tag{4.3.28}$$

Voor $\langle \hat{N}_P \rangle$ volgt voor halve vulling $|u_i|^2 = |v_i|^2 = \nu = \frac{1}{2}$:

$$\langle \hat{N}_P \rangle = \frac{M}{2} [1 - 2f_i(1 - f_i)], \tag{4.3.29}$$

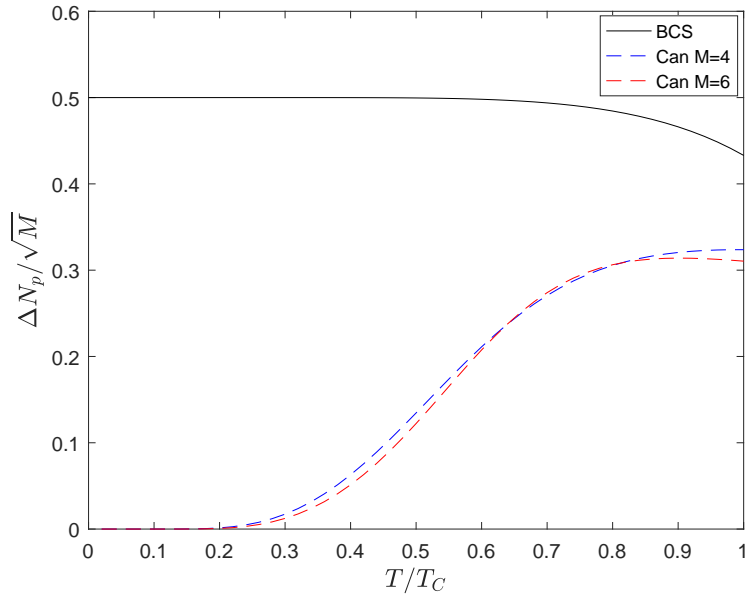
en voor $\langle \hat{N}_P^2 \rangle$ volgt er

$$\langle \hat{N}_P^2 \rangle = \frac{1}{4} (M^2 - M) [1 - 2f_i(1 - f_i)]^2 + \frac{1}{2} M [1 - 2f_i(1 - f_i)]. \tag{4.3.30}$$

En dan krijgen we voor de fluctuaties

$$\Delta N_P(T) = \frac{1}{2} \sqrt{2M[1 - 2f_i(1 - f_i)] - M[1 - 2f_i(1 - f_i)]^2}. \tag{4.3.31}$$

De condensaat fluctuaties in functie van de temperatuur worden geïllustreerd op figuur 4.5.



Figuur 4.5: Het verloop van $\Delta N_P(T)$ in het canonisch ensemble ($M = 4$ en $M = 6$) en het BCS-model.

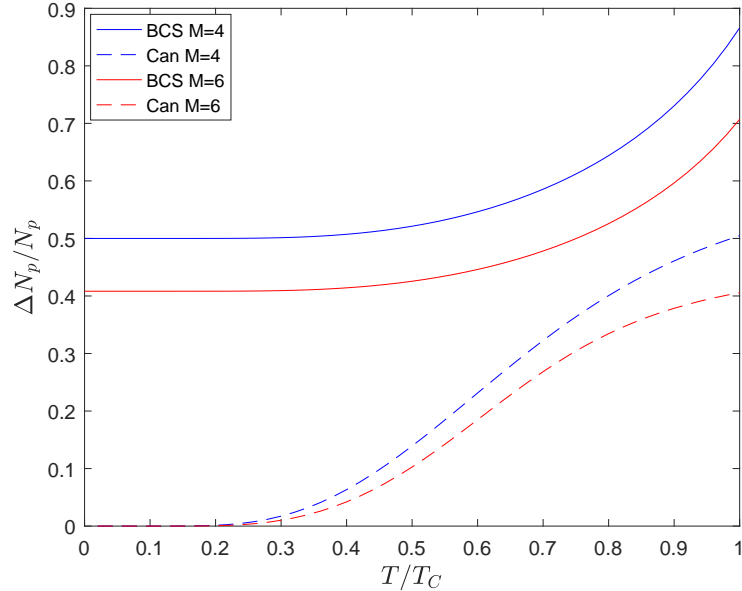
Er treedt wel degelijk een intrinsiek verschil op in de fluctuaties van de cooperparen. De BCS-behandeling impliceert een fluctuatie op het aantal cooperparen bij $T = 0$ die in het exacte systeem niet aanwezig is. Op een klein aantal ladingsdragers kan zo'n fluctuatie grote gevolgen hebben op bijvoorbeeld de geleiding in het systeem. Dit kan als voorbode beschouwd worden waarom de BCS-behandeling faalt voor een klein aantal deeltjes. Door op figuur 4.5 de BCS-curve te delen door \sqrt{M} krijgen we een idee van de verhouding $\frac{\Delta N_P}{N_P}$ bij $T = 0$ aangezien voor halve vulling $\nu = \frac{1}{2}$ geldt dat $M = N$. Er geldt hier ook dat het aantal cooperparen evenredig is met $M = N$, immers $N_P = N/2$. Het is dan duidelijk dat wanneer $M \rightarrow \infty$ er volgt dat $\frac{\Delta N_P}{N_P} \rightarrow 0$. aangezien het aantal cooperparen evenredig is met het aantal paarposities $N_P = \frac{1}{2}M$. De fluctuatie van het aantal cooperparen zal voor grote systemen bij halve vulling dus een verwaarloosbaar aandeel hebben op het totaal aantal cooperparen bij $T = 0$. Voor kleine systemen bij halve vulling en bijgevolg een klein aantal deeltjes zal de fluctuatie wel een groot aandeel hebben op het totaal aantal cooperparen. Dit wordt niet voorspeld in ons exact systeem, waar de fluctuaties nul zijn ongeacht de grootte van het systeem.

We kunnen ons nu uiteraard de vraag stellen wat de verhouding is van de fluctuaties ΔN_P tot de verwachtingswaarde van het aantal cooperparen N_P bij eindige temperaturen. We berekenen dus de relatieve fluctuaties door gebruik te maken van de uitdrukkingen (4.3.29) en (4.3.31)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_P(T)}{\langle \tilde{N}_P \rangle} &= \frac{\sqrt{2[1 - 2f_i(1 - f_i)] - [1 - 2f_i(1 - f_i)]^2}}{\sqrt{M}[1 - 2f_i(1 - f_i)]} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sqrt{\frac{2}{1 - 2f_i(1 - f_i)} - 1} \end{aligned} \quad (4.3.32)$$

We zullen ditmaal de BCS-curve niet onafhankelijk maken van M omdat we duidelijk de invloed willen zien van M op $\frac{\Delta N_P}{N_P}$, dit wordt weergegeven op figuur 4.6. Het is duidelijk dat wanneer M groot wordt de fluctuaties van het cooperpaar verwaarloosbaar worden ten opzichte van het aantal

cooperparen bij alle temperaturen, zowel voor het canonisch systeem als het voor BCS-systeem. Het is pas wanneer M klein is dat de verhouding in het BCS-systeem aanzienlijk verschilt van die van ons exacte systeem en een foutieve voorspelling maakt.



Figuur 4.6: Het verloop van $\frac{\Delta N_P}{N_P}$ in het canonisch ensemble en het BCS-model bij $M = 4$ en $M = 6$.

4.4 De superfluïde fractie

We hebben in voorgaande secties aangetoond dat ons systeem een paarcondensaat beschrijft. Een interessante vraag die men zich dan kan stellen is of het systeem ook een superfluïde component bezit. En meer bepaald hoe deze superfluïde fractie van het condensaat zich gedraagt. De aanwezigheid van een superfluïde component in een condensaat is immers niet triviaal. Een voorbeeld hiervan is het niet-interagerende Bose-gas waar de Landau-kritische snelheid verdwijnt. Het vormt een Bose-Einstein condensaat zonder wrijvingsloze stromen [22]. Een ander voorbeeld vinden we bij de Berezinskii-Kosterlitz-Thouless faseovergang [23, 24] in laag-dimensionale systemen. Hier is de superfluïde dichtheid boven de kritische temperatuur van de faseovergang gelijk aan nul. Onder de kritische temperatuur maakt ze een sprong naar een waarde die evenredig is met de kritische temperatuur.

In deze sectie trachten we een methode op te stellen om de superfluïde fractie van ons systeem te bestuderen. Het paarcondensaat wordt beschreven door de twee-deeltjes golf functie $|\Psi_2\rangle$ (4.1.7). Wanneer we deze normaliseren naar zijn eigenwaarde bekomen we de ordeparameter van het condensaat, volgens het Penrose-Onsager-Yang criterium. Een algemene ordeparameter $\Psi(\mathbf{r})$ kan ook geschreven worden als $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi|e^{i\theta(\mathbf{r})}$. Hierbij is $\theta(\mathbf{r})$ een plaatsafhankelijke fase.

Om de superfluïde dichtheid ρ_s te berekenen maken we gebruik van de fasestijfheid van het condensaat. Wanneer er op het systeem een fasetwist opgelegd wordt, zal de energie van dit systeem

toenemen. De toename van de energie door deze fasetwist wordt gegeven door [19]

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \rho_s \mathbf{v}_s^2. \quad (4.4.1)$$

Waarbij $\mathbf{v}_s = \frac{\hbar}{2m} \nabla \theta$ de superfluïde snelheid is en m de massa van het elektron. Door deze energie te berekenen, zijn we dus in staat de superfluïde dichtheid te bepalen. Wanneer we deze formule bekijken, kunnen we ons al de volgende vragen stellen: 'Welke dimensie heeft het systeem?' en 'Hoe brengen we de fasetwist in rekening?' Ons systeem heeft immers geen plaatsafhankelijkheid, waardoor de plaatsafgeleides van de fase θ niet veel steek houden. De vraag is dan uiteraard hoe we een plaatsafhankelijke fase invoeren. In wat volgt stellen we een methode op om de kinetische energie van het condensaat in ons systeem te berekenen. Hieruit maken we een schatting van de superfluïde dichtheid.

Normeren we $|\Psi_2\rangle$ naar zijn eigenwaarde λ dan hebben we in ons systeem de ordeparameter $|\Psi_2\rangle$ zonder plaatsafhankelijkheid en zonder fase. Willen we van uitdrukking (4.4.1) gebruik maken om een schatting te maken van de superfluïde fractie dan zullen we een plaatsafhankelijke fase moeten invoeren. We construeren een ordeparameter van de vorm $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi e^{i\theta(\mathbf{r})}$, we voeren dus een locale U(1) transformatie uit op onze orde parameter $|\Psi_2\rangle$. We doen dit volgens de volgende constructie.

Voor een $M = 4$ en $N = 4$ systeem wordt de ordeparameter gegeven door

$$|\Psi_2\rangle = \lambda (|11, 00, 00, 00\rangle + |00, 11, 00, 00\rangle + |00, 00, 11, 00\rangle + |00, 00, 00, 11\rangle), \quad (4.4.2)$$

hier is de eigenwaarde λ afhankelijk van de temperatuur. In dit systeem zijn er $M = 4$ paarposities en kan een cooperpaar zich op ieder van deze paarposities bevinden. Deze paarcondities werden geïndexeerd van 1 tot M in sectie 2.1. We kennen nu aan ieder van deze paarposities een locatie toe in één dimensie. Het gehele systeem heeft dan een lengte L en een paar $i \in [1, M]$ bevindt zich dan op een plaats

$$x = \frac{i-1}{M} L. \quad (4.4.3)$$

Wanneer we nu een fasetwist met grootte $\Delta\theta$ over het gehele systeem willen opleggen, komt dit overeen met een fase

$$\theta(x) = \Delta\theta \frac{x}{L}, \quad (4.4.4)$$

op deze locaties. We krijgen dan een ordeparameter van de vorm

$$|\Psi_2\rangle_\theta = \lambda \left(|11, 00, 00, 00\rangle + e^{i\frac{\Delta\theta}{3}} |00, 11, 00, 00\rangle + e^{i\frac{2\Delta\theta}{3}} |00, 00, 11, 00\rangle + e^{i\Delta\theta} |00, 00, 00, 11\rangle \right). \quad (4.4.5)$$

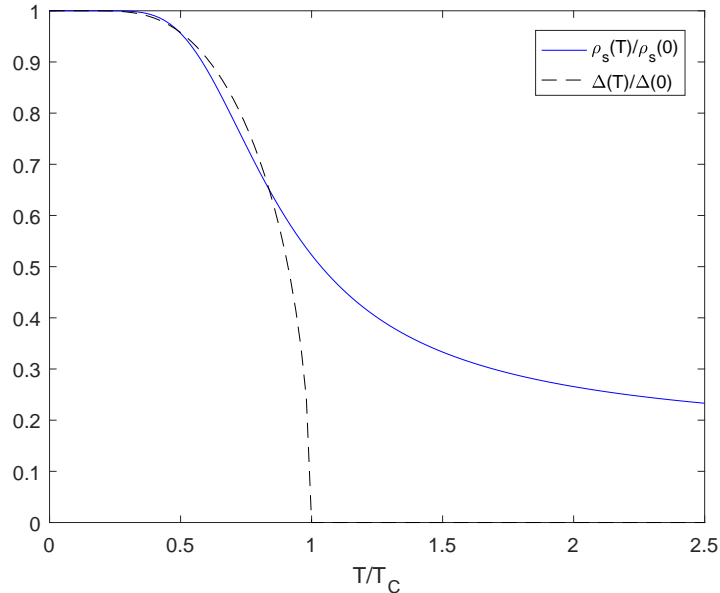
De energie als gevolg van de fasetwist kan dan berekend worden als de verwachtingswaarde van de twee-deeltjes Hamiltoniaan ten opzichte van de twee-deeltjes golffunctie

$$E_{kin}(\theta) = {}_\theta \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle_\theta. \quad (4.4.6)$$

De superfluïde dichtheid kan dan eenvoudig berekend worden door op te merken dat (4.4.1) kwadratisch is in $\nabla\theta$. In het geval van (4.4.4) geldt er dat (4.4.1) herschreven kan worden als

$$E_{kin} = A\rho_s(\Delta\theta)^2. \quad (4.4.7)$$

Hierbij is A temperatuursonafhankelijk en deze wordt gegeven door $A = \left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2 \frac{1}{2L^2}$. We kunnen door de tweede afgeleide te nemen of een kwadratische fit te maken van E_{kin} de voorfactor $A\rho_s$ bepalen. Bij de behandeling om ρ_s te berekenen werd de overgang van een dimensieloos systeem naar een eendimensionaal systeem gemaakt. Om normalisatieconstanten die hiermee geassocieerd kunnen worden te vermijden, zullen we normaliseren naar het $T = 0$ geval: $\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)}$. Dit maakt dat we ons geen zorgen hoeven te maken over de normalisatiefactoren aangezien deze toch worden weggedeeld en we zo nog steeds het gedrag van de superfluïde component kunnen bestuderen. De temperatuursonafhankelijke voorfactor A valt immers ook weg en we krijgen enkel het gedrag van ρ_s . Dit wordt weergegeven in figuur 4.7, samen met de temperatuursafhankelijke bandkloof en de ordeparameter λ van ons paarcondensaat.



Figuur 4.7: Het verloop van $\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)}$ en het verloop van de ordeparameter in het BCS-geval $\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}$. Het verloop van $\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)}$ is identiek aan dat van de ordeparameter in ons exacte systeem $\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)}$, waardoor enkel de eerste weergegeven wordt op de figuur.

Het gedrag van $\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)}$ is identiek aan het gedrag van onze ordeparameter $\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)}$! Het werd door Yang [18, 25] al beargumenteerd dat het aantrekkelijk is de macroscopische eigenwaarde van de tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix te interpreteren als de condensaatcomponent van het systeem. De superfluïde component volgt dan hetzelfde gedrag als ons condensaat. We kunnen hier echter de opmerking maken dat er twee mogelijke situaties kunnen optreden omdat we normeren naar de $T = 0$ waarde:

1. Het gehele condensaat is superfluïde;
2. De superfluïde component is een niet-gehele fractie van het condensaat.

Het is immers mogelijk dat er een constante factor wegvalt en de superfluïde fractie gelijk is aan bijvoorbeeld de helft van het condensaat. We merken hierbij op dat dit niet waarschijnlijk is omwille van het temperatuursverloop van de superfluïde fractie, deze is voor *iedere temperatuur* exact gelijk aan die van onze ordeparameter (het condensaat). We kunnen hier naar de analogie kijken bij superfluïd ^4He . Het condensaat bestaat hier uit twee componenten: de superfluïde component en de normale component. Bij lage temperaturen verdwijnt de dichtheid van de normale component en is het gehele condensaat dus superfluïde. Terwijl bij temperaturen net onder de kritische temperatuur er zo goed als geen superfluïde component aanwezig is en er enkel een normale component aanwezig is. En dit terwijl er steeds een ongeveer constante hoeveelheid condensaat aanwezig is ($\approx 10\%$) [22]. Het is dus onwaarschijnlijk te verwachten dat het gedrag van de superfluïde fractie hetzelfde is als dat van het condensaat wanneer niet het gehele condensaat superfluïde is.

4.5 De verstrengelingsentropie voor paren

De grondtoestand van ons exacte systeem is een pure toestand die bij halve vulling maximaal verstrengeld is. Hij toont dat supergeleiders een voorbeeld zijn waar grootschalige verstrengeling in een macroscopische omgeving, verbonden met de rest van de wereld, overleeft. De verstrengeling weerspiegelt het kwantumkarakter van het systeem dat overleeft. We kunnen dit illustreren aan de hand van de dichtheidsmatrix van de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$. Bekijken we nogmaals het $M = 4$ systeem bij halve vulling dan kregen we als grondtoestand

$$\begin{aligned}
 |\Psi_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} & (|11, 11, 00, 00\rangle + |11, 00, 11, 00\rangle + |11, 00, 00, 11\rangle \\
 & + |00, 11, 11, 00\rangle + |00, 11, 00, 11\rangle + |00, 00, 11, 11\rangle).
 \end{aligned} \tag{4.5.1}$$

en bijhorende dichtheidsmatrix $\hat{\rho} = |\Psi_G\rangle\langle\Psi_G|$

$$\hat{\rho} = |\Psi_G\rangle\langle\Psi_G| = \frac{1}{6} \times \begin{array}{c} \begin{array}{l} |11, 11, 00, 00\rangle \\ |11, 00, 11, 00\rangle \\ |11, 00, 00, 11\rangle \\ |00, 11, 11, 00\rangle \\ |00, 11, 00, 11\rangle \\ |00, 00, 11, 11\rangle \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

Figuur 4.8: De dichtheidsmatrix $\hat{\rho}$ van de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ van een systeem met $M = 4$ en $\nu = \frac{1}{2}$.

De diagonaalelementen zijn de klassieke waarschijnlijkheidsdichtheden om het systeem in die specifieke toestand terug te vinden. De niet-diagonaalelementen zijn kwantummechanisch in hun oorsprong en geven een goede illustratie van de aanwezige verstrengeling.

Een interessante grootheid om te bestuderen in verband met verstrengeling is de zogenaamde verstrengelingsentropie. Deze geeft een maat voor de verstrengeling tussen de verschillende componenten van ons systeem. Stel dat een systeem AB op te delen is in twee subsystemen, systeem A en systeem B , dan is de Hilbertruimte van mogelijke toestanden in dit systeem gegeven door de productruimte van de Hilbertruimten van deze subsystemen

$$\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B. \quad (4.5.2)$$

Voor een klassieke ontstregelde toestand van systeem AB kan de golffunctie $|\Psi\rangle_{AB}$ ontbonden worden in een product van golffuncties $|\alpha\rangle_A$ en $|\beta\rangle_B$ uit respectievelijk systeem A en systeem B

$$|\Psi\rangle_{AB} = |\alpha\rangle_A \otimes |\beta\rangle_B. \quad (4.5.3)$$

We illustreren dit aan de hand van een dubbel-qubit systeem. De basistoestanden van de Hilbertruimte van een qubit wordt gegeven door de toestanden $|\downarrow\rangle$ en $|\uparrow\rangle$. Mogelijke basistoestanden in de Hilbertruimte van het dubbel-qubit systeem zijn dan

$$\begin{aligned} |\downarrow\downarrow\rangle &= |\downarrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B, \\ |\uparrow\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B, \\ |\downarrow\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B, \\ |\uparrow\uparrow\rangle &= |\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B. \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

Hierbij maken we gebruik van de notationale conventie $|\alpha\beta\rangle = |\alpha\rangle_A \otimes |\beta\rangle_B = |\alpha\rangle_A |\beta\rangle_B$. We hebben ons volledig systeem dus opgedeeld in twee subsystemen A en B die zelf ook individuele kwantumsystemen vormen. Of analoog, ons systeem is opgebouwd uit twee individuele kwantumsystemen A en B . Een niet-verstrengelde toestand in dit systeem kan dan geschreven worden als een ontbinding

$$|\alpha\beta\rangle = |\alpha\rangle_A \otimes |\beta\rangle_B = (a_0|\downarrow\rangle_A + a_1|\uparrow\rangle_A) \otimes (b_0|\downarrow\rangle_B + b_1|\uparrow\rangle_B). \quad (4.5.5)$$

Het volledige systeem kan dus beschreven worden door golffuncties van de subsystemen. De eigenschappen van dit systeem kunnen dan berekend worden uit het product van de eigenschappen van de subsystemen. Er zijn echter toestanden die niet op deze manier ontbonden kunnen worden, en verstrengeld zijn. Een voorbeeld van zulk een verstrengelde toestand is

$$|\Psi\rangle_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\rangle_A \otimes |\downarrow\rangle_B + |\uparrow\rangle_A \otimes |\uparrow\rangle_B). \quad (4.5.6)$$

Het is duidelijk dat dit niet ontbonden kan worden in een algemeen product van golffuncties uit beide subsystemen. We zijn nu geïnteresseerd in hoe de toestanden van deze individuele subsystemen met elkaar verstrengeld zijn en zoeken een manier om deze verstrengeling te kwantificeren. Een maat voor deze verstrengeling wordt gegeven door de Von Neumann entropie, ook gekend als de verstrengelingsentropie, die gegeven wordt door

$$S_A = -\text{Tr} [\hat{\rho}_A \log(\hat{\rho}_A)]. \quad (4.5.7)$$

Waar $\hat{\rho}_A$ de gereduceerde dichtheidsmatrix is die verkregen wordt door $\hat{\rho}_{AB} = |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\beta|$ uit te sporen over de toestanden $|\beta\rangle_B$

$$\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B [\hat{\rho}_{AB}]. \quad (4.5.8)$$

Met de eigenwaarden λ_i van de gereduceerde dichtheidsmatrix $\hat{\rho}_A$ kan de Von Neumann entropie ook herschreven worden als [26]

$$S_A = - \sum_i \lambda_i \log(\lambda_i). \quad (4.5.9)$$

Hierbij wordt gedefiniëerd dat $0 \log(0) \equiv 0$. De Von Neumann entropie van de dichtheidsmatrix van een pure toestand is gelijk aan nul. Wanneer deze toestand ontbonden kan worden volgens (4.5.3), dan zijn de toestanden $|\alpha\rangle_A$ en $|\beta\rangle_B$ uiteraard ook pure toestanden.

Nemen we als voorbeeld voor een systeem dat verstrengeld is een pure toestand in het dubbel-qubit systeem gegeven door

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle). \quad (4.5.10)$$

Deze kan niet herschreven worden in de vorm (4.5.5) en zal bijgevolg een verstrengeld systeem beschrijven. De verstrengelingsentropie kan als volgt berekend worden

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &= \frac{1}{2} \text{Tr}_B [(|\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle)(\langle\downarrow\downarrow| + \langle\uparrow\uparrow|)] \\ &= \frac{1}{2} {}^B\langle\downarrow| (|\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle) (\langle\downarrow\downarrow| + \langle\uparrow\uparrow|) |\downarrow\rangle_B \\ &\quad + \frac{1}{2} {}^B\langle\uparrow| (|\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle) (\langle\downarrow\downarrow| + \langle\uparrow\uparrow|) |\uparrow\rangle_B \\ &= \frac{1}{2} (|\downarrow\rangle_{AA} \langle\downarrow| + |\uparrow\rangle_{AA} \langle\uparrow|). \end{aligned} \quad (4.5.11)$$

Dan wordt

$$S_A = -\text{Tr} \left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \log(\frac{1}{2}) & 0 \\ 0 & \log(\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \log(2) + \frac{1}{2} \log(2) = \log(2). \quad (4.5.12)$$

Hetzelfde resultaat wordt verkregen wanneer we de berekening maken met de eigenwaarden. $\hat{\rho}_A$ heeft immers twee eigenwaarden gegeven door $\lambda = \frac{1}{2}$. We hebben nu een maat die de verstrengeling van de toestanden van systeem A met systeem B in ons gehele systeem kwantificeert.

We willen optimaal gebruik maken van de symmetrie van ons systeem bij het berekenen van de verstrengelingsentropie. Omwille van onze notatieconventie voor de kets staat het ons vrij om cooperparen van plaats om te wisselen. Onze Hamiltoniaan verstrooit immers enkel cooperparen naar andere paartoestanden. Al deze paartoestanden zijn gelijk aan elkaar aangezien er geen kinetische energieterm meer voorkomt voor de verschillende cooperparen in onze Hamiltoniaan. In plaats van het systeem te bekijken als $2M$ elektronposities (de elektronbezettingstoestanden) kunnen we het systeem ook bekijken als M paarposities (paarbezettingstoestanden). De volledige Hilbertruimte \mathcal{H} van ons systeem is de productruimte van de M Hilbertruimten \mathcal{H}' van de paren

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{i=1}^M \mathcal{H}'_i, \quad (4.5.13)$$

met

$$\mathcal{H}'_i = \{|00\rangle, |10\rangle, |01\rangle, |11\rangle\}. \quad (4.5.14)$$

Hierbij wordt \mathcal{H}'_i dus gegeven door de productruimte $\mathcal{H}_i \otimes \mathcal{H}_j$ van Hilbertruimten van éénelektron toestanden, met dimensie $D_{\mathcal{H}'_i} = 2^2$. In deze behandeling zal de grootte van het subsysteem gelijk zijn aan het aantal paartoestanden die ze bevat, wat de helft is van een soortgelijk systeem in de behandeling met de elektrontoestanden. Wanneer we nu de grootte N_A van het subsysteem A noteren, doelen we op de grootte van het systeem in de behandeling van de paartoestanden.

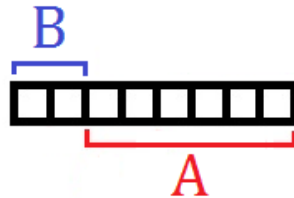
We hebben er nu voor gezorgd dat onze verstrengelingsentropie enkel zal afhangen van de grootte N_A van het subsysteem en niet meer van de opbouw van dit systeem uit de verschillende subsystemen.

Bekijken we terug het systeem met $M = 4$ paarposities dan bestaat de volledige Hilbertruimte \mathcal{H} uit $2^8 = 256$ toestanden. De subsystemen bestaan uit een geheel aantal paartoestanden en de groottes van deze subsystemen kunnen gekozen worden uit $\{0, 1, \dots, M = 4\}$. De dichtheidsmatrix van de grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ van dit systeem wordt gegeven in figuur 4.8 en is maximaal verstrengeld en beschrijft een pure toestand. Als voorbeeld zullen we de verstrengelingsentropie berekenen tussen de toestanden van systeem A met deze van systeem B , waar de grootte van A gelijk is aan $N_A = 3$ en de grootte van B gelijk is aan $N_B = 1$ zoals geïllustreerd op figuur 4.9. Hun Hilbertruimten worden gegeven door

$$\mathcal{H}_B = \{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}, \quad (4.5.15)$$

$$\mathcal{H}_A = \{|000000\rangle, |100000\rangle, |010000\rangle, \dots\}. \quad (4.5.16)$$

Hun dimensies zijn $D_{\mathcal{H}_B} = 2^2 = 4$ en $D_{\mathcal{H}_A} = 2^6 = 64$. Als we naar de grootte van deze dimensies kijken, lijkt het een enorm karwei om het spoor (4.5.8) te nemen om $\hat{\rho}_A$ te berekenen. Echter, aangezien we werken met onze grondtoestand $|\Psi_G\rangle$ die bestaat uit een superpositie van zes toestanden uit de volledige Hilbertruimte hoeven we enkel over een klein aantal toestanden het spoor te nemen. Het spoor over de andere toestanden is uiteraard nul en we brengen enkel de niet-nul bijdragen in rekening in de dichtheidsmatrix in figuur 4.8, die ook geschreven zou kunnen worden als een 256×256 matrix. Dit betekent dat er dan uiteraard ook maar maximaal evenveel toestanden uit \mathcal{H}_A zijn die niet-nul elementen hebben in $\hat{\rho}_A$, als dat er zijn in $|\Psi_G\rangle$.



Figuur 4.9: De subsystemen A en B met grootte $N_A = 3$ en $N_B = 1$ van het volledige systeem met $M = 4$ paarposities.

We hebben nu de benodigde informatie om $\hat{\rho}_A$ te berekenen via (4.5.8). De bezettingstoestanden van het B systeem zijn de eerste twee bezettingstoestanden van het gehele systeem. We

krijgen voor de gereduceerde dichtheidsmatrix $\hat{\rho}_A$

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_A &= \text{Tr}_B [\hat{\rho}] \\
 &= \frac{1}{6} \langle 11 | (|11110000\rangle + |11001100\rangle + |11000011\rangle + |00111100\rangle \\
 &\quad + |00110011\rangle + |00001111\rangle) (\langle 11110000| + \langle 11001100| \\
 &\quad + \langle 11000011| + \langle 00111100| + \langle 00110011| + \langle 00001111|) |11\rangle_B \\
 &\quad + \frac{1}{6} \langle 00 | (|\Psi_G\rangle\langle\Psi_G|) |00\rangle_B \\
 &= \frac{1}{6} [|110000\rangle + |001100\rangle + |000011\rangle] [\langle 110000| + \langle 001100| + \langle 000011|] \\
 &\quad + \frac{1}{6} [|111100\rangle + |110011\rangle + |001111\rangle] [\langle 111100| + \langle 110011| + \langle 001111|].
 \end{aligned} \tag{4.5.17}$$

We kunnen hier al opmerken dat de toestanden van systeem A die N deeltjes bevatten verstrengeld zijn met de toestanden van systeem B die ervoor zorgen dat het totaal aantal deeltjes van hun resulterende toestand gelijk zijn aan $M = 4$. We zien hier dus het canonische karakter van het systeem terugkeren. In matrixnotatie krijgen we voor $\hat{\rho}_A$

$$\hat{\rho}_A = \frac{1}{6} \times \begin{array}{c} \langle 110000| \\ \langle 001100| \\ \langle 000011| \\ \langle 111100| \\ \langle 110011| \\ \langle 001111| \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Met $\hat{\rho}_A$ kunnen we samen met (4.5.9) de verstrengelingsentropie S_A berekenen. De eigenwaarden van $\hat{\rho}_A$ zijn $\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, 0, 0\}$, en dan vinden we

$$S_A = - \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2} \right) \right] = \log(2). \tag{4.5.18}$$

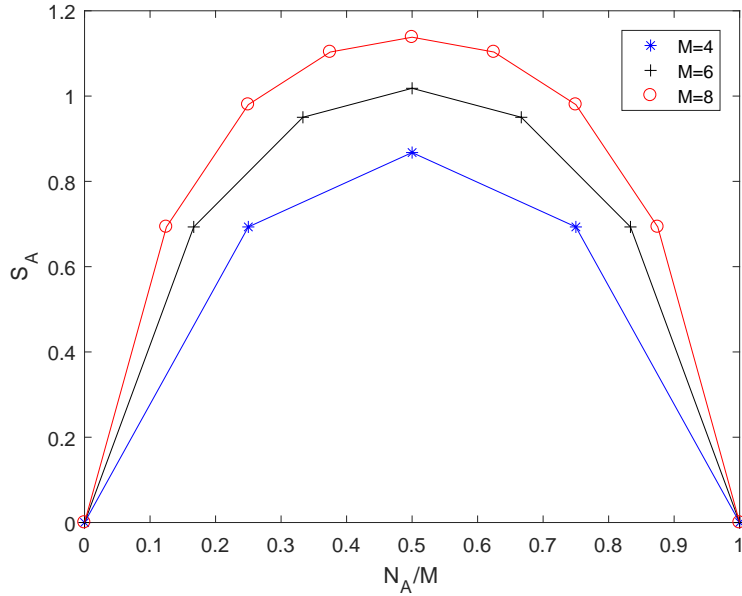
We kunnen dezelfde berekening maken voor alle groottes van het subsysteem A . Het resultaat wordt weergegeven op figuur 4.10. Het is een eigenschap van de verstrengelingsentropie dat voor een genormaliseerde pure toestand de entropie van beide subsystemen gelijk is: $S_A = S_B$ [27]. Dit verklaart het symmetrische gedrag van S_A . Verder kan opgemerkt worden dat de verstrengelingsentropie groeit met stijgende waarden M .

De verstrengelingsentropie van een systeem A met een grootte N_A in d dimensies voldoet aan een oppervlaktewet [28, 29]

$$S_A \propto N_A^{d-1}. \tag{4.5.19}$$

Voor een eindimensionaal systeem houdt dit bijvoorbeeld in dat de verstrengelingsentropie gegeven wordt door een constante, onafhankelijk van de grootte N_A van het systeem.

We bekijken op figuur 4.10 de grootte N_A van het systeem van 0 tot $\frac{N_A}{M} = 0,5$ omwille van het feit dat $S_A = S_B$ en de waarden $\frac{N_A}{M} > 0,5$ dus equivalent zijn. Uit figuur 4.10 kan besloten worden dat het systeem de oppervlaktewet schendt. Het gedrag te zien op de figuur is compleet verschillend van het verband (4.5.19), wat de dimensie d ook moge zijn. Er kan wel opgemerkt worden dat voor grote waarden van M de verstrengelingsentropie voor waarden $\frac{N_A}{M} \approx 0,5$ een constante zal benaderen. Dit constant gedrag vindt echter niet plaats voor waarden $\frac{N_A}{M} \approx 0$. De oppervlaktewet zal dan ook geschonden worden voor grote M .



Figuur 4.10: De verstrengelingsentropie S_A als functie van de grootte N_A van het subsystem A voor $M = 4, 6, 8$ van $|\Psi_G\rangle$.

BCS variationele golffunctie

In de BCS-behandeling wordt om de verstrengelingsentropie te berekenen gebruik gemaakt van de variationele golffunctie. De verstrengelingsentropie is hier gelijk aan nul voor iedere grootte van het subsystem van paren. De reden dat de verstrengelingsentropie gelijk is aan nul volgt onmiddellijk uit de variationele golffunctie die ook wel geschreven kan worden als

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \bigotimes_{i=1}^M (u_i|00\rangle_i + v_i|11\rangle_i) \quad (4.5.20)$$

Dit is analoog aan de ontbinding (4.5.5). De grondtoestand kan dus geschreven worden als een product van superposities van de Hilbertruimten van de paartoestanden en is bijgevolg een niet verstrengelde toestand. Deze eigenschap is uiteraard onafhankelijk van het aantal paartoestanden M . Dit is beiden verschillend van de canonische behandeling. Er treedt enkel verstrengeling op tussen de elektronen in de paartoestand, maar niet tussen de verschillende paren. Deze paartoestand werd gegeven door

$$u_i|00\rangle_i + v_i|11\rangle_i. \quad (4.5.21)$$

In het canonisch ensemble resulteert de restrictie van het ensemble wel in een verstrengeling tussen de paren.

Hoofdstuk 5

Conclusie

In deze thesis wordt een zo eenvoudig mogelijk modelsysteem onderzocht dat nog steeds supergeleidende eigenschappen vertoont, om zo een vergelijking te maken tussen de exacte canonische behandeling en de groot-canonische BCS-behandeling. Het model wordt gekarakteriseerd door de Hamiltoniaan (2.1.4). In de canonische behandeling werd de exacte veel-deeltjes grondtoestand bepaald zonder dat het stelsel van niet-lineaire vergelijking van Richardson opgelost moest worden. Hoewel de exacte veel-deeltjes grondtoestand sterk verschilt van de variationele golffunctie, wordt deze laatste verkregen door de gemiddelde-veld middeling van de factoren bij de paartoestanden in de exacte grondtoestand. Hoe groter het systeem wordt, hoe beter het binomiale karakter van de variationele golffunctie de exacte grondtoestand eruit filtert. Dit verklaart waarom verschillende verwachtingswaarden berekend met de variationele golffunctie dezelfde resultaten opleveren als de berekening met de exacte grondtoestand. Ondanks de verschillen in de golffunctie wordt zo dezelfde grondtoestandsenergie bekomen. Wanneer de temperatuur stijgt begint het gedrag echter af te wijken, om tot een maximaal verschil te komen op de kritische temperatuur. Dit verschil blijkt kleiner te worden wanneer de grootte van het systeem toeneemt en voor grote M worden er weer accurate voorspellingen gemaakt. Dit zien we ook terug in de off-diagonal long range order. De uitzondering hierop is de soortelijke warmte in het exacte systeem die afwijkt van de gemiddelde-veld resultaten wanneer M groter wordt. Dit verschil vond zijn oorsprong doordat er in het exacte systeem een extra soort excitaties aanwezig is naast de excitaties bekomen door het breken van cooperparen, de paarexcitaties. Het breken van de cooperparen is in beide behandelingen de elementaire excitatie. De benodigde excitatie-energie is echter verschillend en komt in het exacte systeem overeen met de spectroscopische bandkloof uit de BCS-behandeling voor grote M .

We hebben bepaald dat de golffunctie die de grondtoestand van ons exacte systeem beschrijft overeenstemt met een paarcondensaat. De macroscopisch grote eigenwaarde van de overeenkomstige tweede-orde gereduceerde dichtheidsmatrix kan hierbij geïnterpreteerd worden als de ordeparameter van het condensaat. Ze vertoont voor kleine M echter geen abrupte overgang maar eerder een glooiend karakter waardoor er geen kritische temperatuur uit afgeleid kan worden. Wanneer M stijgt wordt de overgang wel abrupter en is dit wel mogelijk. Een alternatieve definitie voor de kritische temperatuur als maximum van de soortelijke warmte werd bekeken en toont dat de BCS-theorie ook voor deze kritische temperatuur accurate voorspellingen maakt.

Uit de studie van de fluctuaties van het condensaat van paren blijkt dat de verschillen tussen de canonische behandeling en de groot-canonische behandeling hier groot zijn. In de grondtoestand is de fluctuatie op de paren in het canonische systeem gelijk aan nul, terwijl deze in de groot-canonische behandeling een eindige waarde heeft. Ook voor eindige temperaturen blijken de fluctuaties zich volledig verschillend te gedragen. Wanneer het systeem echter groot wordt convergeert de verhouding van de fluctuaties tot het aantal paren in beide behandelingen naar nul. We hebben een voorstel gemaakt om de superfluïde fractie van het systeem te bestuderen en hieruit volgt dat in grote waarschijnlijkheid het gehele condensaat superfluïde is en in kleine waarschijnlijkheid slechts een niet-gehele fractie van het condensaat superfluïde is en dat deze fractie hetzelfde temperatuursafhankelijke gedrag vertoont als het condensaat.

De variationele golffunctie toont geen verstrengeling tussen de paren. De restrictie van het ensemble door te werken in het canonisch ensemble resulteert echter wel in een verstrengeling van de paren. De exacte grondtoestand bij halve vulling is maximaal verstrengeld en is een duidelijk voorbeeld waar interactie opgelegd door de Hamiltoniaan resulteert in verstrengeling. Verder blijkt dat de exacte grondtoestand de oppervlaktewet van de verstrengelingsentropie schendt en dat ook voor stijgende M de verstrengelingsentropie toeneemt.

Een belangrijke opmerking die bij ons dunne-band BCS-model gemaakt kan worden is het gedrag van de kritische temperatuur. We vonden dat $T_C \propto V$ waar dit in de standaard BCS-resultaten $T_C \propto \exp\{-1/N(0)V\}$ was. Wanneer nu $V \rightarrow \infty$ zou dit resulteren in een oneindige kritische temperatuur waar in het BCS-model de kritische temperatuur convergeert naar een constante. Het is belangrijk op te merken dat in dit dunne-band model de elektronen geen kinetische energie hebben en dus immobiel zijn.

Hoewel onze interesse in dit model in deze thesis puur academisch is en men zich kan afvragen of dit sterk vereenvoudigd model wel realistisch is, bestaan er toch mogelijkheden het model experimenteel te verwezenlijken. Men kan in koude gassen gebruik maken van band engineering en optische roosters om het smalle Debye-venster te bekomen. De interacties tussen de elektronen uit onze paren is ook aanpasbaar door middel van Feshbach-resonanties. Men zou ook gebruik kunnen maken van kwantumdots om paartoestanden van elektronen te creëren die met Josephson-juncties aan elkaar gekoppeld kunnen worden. De paartoestanden zouden dan naar elkaar kunnen verstrooien door te kwantumtunnelen naar de specifieke kwantumdots. Het is dan ook mogelijk onze bevindingen te controleren met het experiment.

Bibliografie

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J.R. Schrieffer, Microscopic theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957); Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] L. N. Cooper, Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [3] G. M. Eliashberg, Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960)[*Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38**, 966 (1960)].
- [4] D. A. Kirzhnits, E. G. Maksimov, and D. I. Khomskii, The description of superconductivity in terms of dielectric response function, *J. Low Temp. Phys.* **10**, 79 (1973).
- [5] C. Herzog and M. Olshanii, Trapped Bose gas: The canonical versus grand canonical statistics, *Phys. Rev. A* **55**, 3254 (1997).
- [6] C. Weiss and J. Tempere, Grand-canonical condensate fluctuations in weakly interacting Bose-Einstein condensates of light, *Phys. Rev. E* **94**, 042124 (2016).
- [7] C. Weiss and M. Wilkens, Particle number counting statistics in ideal Bose gases, *Opt. Express* **1**, 272 (1997).
- [8] S. Grossmann and M. Holthaus, Maxwell's Demon at work: Two types of Bose condensate fluctuations in power-law traps, *Opt. Express* **1**, 262 (1997).
- [9] J. Von Delft, D. C. Ralph, Spectroscopy of discrete energy levels in ultrasmall metallic grains, *Phys. Repts.* **345**, 61 (2001).
- [10] R.W. Richardson, A restricted class of exact eigenstates of the pairing-force Hamiltonian, *Phys. Lett.* **3**, 277 (1963).
- [11] M. Gaudin, Diagonalisation d'une classe d'hamiltoniens de spin, *J. Phys.* **37**, 1087 (1976).
- [12] J. Dukelsky, S. Pittel and G. Sierra, Colloquium: Exactly solvable Richardson-Gaudin models for many-body quantum systems, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 643 (2004).
- [13] J. Tempere, *Cursus: Bose-Einstein condensation, Superfluidity and Superconductivity* (Universiteit Antwerpen, België, 2015-2016).
- [14] J. Tempere, *Course notes for Solid State Physics II* (Universiteit Antwerpen, België, 2015-2016).
- [15] J. Tempere, *Cursus: Inleiding tot de statistische Mechanica* (Universiteit Antwerpen, België, 2014-2015).

- [16] D. Sels and M. Wouters, Stationary ensemble approximations of dynamic quantum states: Optimizing the generalized Gibbs ensemble, *Phys. Rev. E* **92**, 022123 (2015).
- [17] O. Penrose and L. Onsager, Bose-Einstein condensation and liquid helium, *Phys. Rev.* **104**, 576 (1956).
- [18] C. N. Yang, Concept of off-diagonal long-range order and the quantum phases of liquid He and of superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 694 (1962).
- [19] A. Leggett, *Quantum Liquids* (Oxford University Press, Oxford, UK, 2006).
- [20] T. Sowinski, M. Gajda and K. Rzazewski, Pairing in a system of a few attractive fermions in a harmonic trap, *EuroPhys. Lett.* **109**, 26005 (2015).
- [21] B. P. Martins, *New Topics in Superconductivity Research*, p.223-237 (Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, 2006).
- [22] C. J. Pethick and H. Smith, *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, Second Edition (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2008).
- [23] V. L. Berezinskii, Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing continuous symmetry group. II. Quantum systems, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **61**, 1144 (1971) [*Sov. Phys.-JETP* **32**, 493 (1971)].
- [24] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems, *J. Phys. C*, **6**, 1181 (1973).
- [25] C. N. Yang, Imperfect Bose system, *Physica* **26**, S49 (1960).
- [26] M. Rangamani and T. Takayanagi, Holographic entanglement entropy, arXiv:1609.01287v2 [hep-th] (2017).
- [27] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, p. 510-519 (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2010).
- [28] M. Srednicki, Entropy and area, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 666 (1993).
- [29] J. Eisert, M. Cramer, and M. B. Plenio, Colloquium: Area laws for the entanglement entropy, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 277 (2010).