

Сверхпроводимость как следствие упорядочения нулевых колебаний электронного газа

Б.В.Васильев

1 Введение

Сверхпроводимость была экспериментально открыта почти 100 лет назад. Ее теоретическому объяснению посвящено большое количество исследований. Но до сих пор сверхпроводимость нельзя считать понятой. Существующие современные теории сверхпроводимости описывают общие свойства сверхпроводников: их поведение в магнитных полях, характерные особенности их поведения вблизи критической температуры и т.д., но они неприменимы к определению свойств конкретных сверхпроводников.

Поэтому целесообразно рассмотреть пути построения такой модели сверхпроводимости, которая позволяла бы описать критические свойства конкретных сверхпроводников.

2 Нужно ли рассматривать сверхпроводимость как Бозе- Эйнштейновскую конденсацию?

Явление Бозе-Эйнштейновской конденсации имеет характерные черты.

Конденсат - упорядоченное состояние бозонов. Поэтому испарение конденсата в нормальное состояние должно квалифицироваться как переход порядок-беспорядок с характерными для него особенностями.

Кроме того, конденсат заряженных частиц может быть разрушен как с помощью нагрева, так и приложением достаточно сильного магнитного поля. Поэтому между критической температурой и критическим магнитным полем конденсата в этом случае существует взаимосвязь, которая проявится в сверхпроводниках, если сверхпроводимость возникает за счет бозе-конденсации.

2.1 Распределение Бозе-Эйнштейна

В нормальных металлах при $T = 0$ электронами заполнены все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми. В сверхпроводнике

электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, объединяются в пары. Будем рассматривать двух-уровневую систему, в которой эти пары оккупируют энергетический уровень, лежащий на Δ_0 ниже энергии Ферми. Этот уровень с энергией $\mathcal{E}_F - \Delta_0$ является основным для бозонов - носителей сверхпроводимости. Его заполняет N_0 частиц в синглетном состоянии с нулевым суммарным импульсом и нулевым спином. Кроме того, выше основного уровня при энергии $\mathcal{E}_F + \Delta_0$ лежит уровень возбужденных бозонов с нулевым импульсом, но со спином $S = 1$. Его заполняет N_1 бозонов, образованных парами электронов в триплетном состоянии с параллельными спинами.¹

Величина заселенности уровней определяется распределением Бозе-Эйнштейна:

$$N_j = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} - 1}. \quad (1)$$

Здесь ε_j - энергия j -го уровня, μ - химический потенциал.

Это распределение характерно тем, что согласно ему при абсолютном нуле при $\varepsilon = 0$ все частицы выпадают в Бозе-Эйнштейновский конденсат, находясь в основном состоянии

$$\lim_{kT \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(-\mu)/kT} - 1} = N_0. \quad (2)$$

Это удовлетворяется при условии

$$\mu = -\frac{kT}{N_0}, \quad (3)$$

т.е. при

$$\mu \cong 0. \quad (4)$$

Разрушение сверхпроводимости при $T \rightarrow T_c$ происходит за счет того, что бозоны b_0 разбиваются, превращаясь в пару фермионов (электронов):

$$b_0 \rightarrow 2e. \quad (5)$$

Таким образом, система, состоящая из конденсата сверхпроводящих бозонов, не является замкнутой. Их плотность зависит от температуры.

2.2 Температурная зависимость энергетического распределение бозонов.

Пусть при данной температуре ($T < T_c$) в рассматриваемой двух-уровневой системе, в соответствии с равенством (1), на основном уровне в синглетном состоянии находится N_0 частиц, а в на возбужденном - N_1 .

Важно отметить, что уровень Ферми-энергии лежит в точности между основным и возбужденным уровнями бозонов, поэтому должна

¹ Вопрос о спаривании электронов в триплетном состоянии со спином 1 неоднократно обсуждался в литературе. См. например, [1].

существовать реакция, при которой бозон основного состояния и бозон из возбужденного состояния разбиваются на электроны:

$$b_0 + b_1 \rightleftharpoons 4e. \quad (6)$$

Участвующие в ней бозоны не могут входить в бозе-ейнштейновский конденсат, т.к. виртуально являются фермионами. Бозе-ейнштейновский конденсат могут образовать только частицы, составляющие разность заселенностей уровней $N_0 - N_1$. В безразмерном виде эта разность задает параметр порядка:

$$\Psi = \frac{N_0}{N_0 + N_1} - \frac{N_1}{N_0 + N_1}. \quad (7)$$

В теории сверхпроводимости, по определению, параметр порядка соответствует величине энергетической щели

$$\Psi = \Delta_T / \Delta_0. \quad (8)$$

Ведя отсчет энергии от уровня ε_0 , получаем

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_0} = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} \approx \frac{e^{2\Delta_T/kT} - 1}{e^{2\Delta_T/kT} + 1} = th(2\Delta_T/kT). \quad (9)$$

или переходя к безразмерным переменным $\delta \equiv \frac{\Delta_T}{\Delta_0}$, $t \equiv \frac{kT}{kT_c}$ и $\beta \equiv \frac{\Delta_0}{kT_c}$ имеем

$$\delta = \frac{e^{\beta\delta/t} - 1}{e^{\beta\delta/t} + 1} = th(\beta\delta/t). \quad (10)$$

Это уравнение описывает зависимость величины энергетической щели в спектре бозе-частиц от температуры. Оно по форме совпадает с уравнениями, описывающими другие физические явления, которые также характеризуются существованием температурных зависимостей параметров порядка [4],[5]. Например, таких как концентрация сверхтекучей компоненты в жидком гелии или спонтанная намагниченность ферромагнетиков. Это уравнение является общим для всех фазовых переходов порядок-беспорядок (переходы II рода по классификации Ландау).

Решение этого уравнения, полученное методом итерации, показано на рис (1).

Это решение весьма точно совпадает с решением соответствующего интегрального уравнения БКШ, построенного на учете фононного спектра, и вполне удовлетворительно согласуется данными измерений.

Численно интегрируя полученную зависимость величины щели по температуре, получаем усредненную величину щели:

$$\langle \Delta \rangle = \Delta_0 \int_0^1 \delta dt = 0.852 \Delta_0. \quad (11)$$

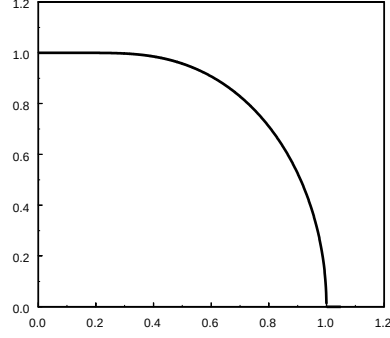


Рис. 1: Температурная зависимость величины щели в энергетическом спектре бозе-частиц, рассчитанная по уравнению (10).

2.3 Связь между критическими параметрами бозонного конденсата.

2.3.1 Условие существования конденсата.

При нагреве электроны приобретают кинетическую энергию. Росту кинетической энергии сопутствует рост энергии магнитных полей, генерируемых движущимися электронами.

Для того, чтобы найти соотношения параметров, характеризующих условия существования электронного бозе-конденсата, рассмотрим вспомогательную задачу отношения этих двух энергий.

Оценка отношения магнитной и кинетической энергий прямолинейно и медленно движущегося электрона

Используя формулы [2], оценим отношение магнитной и кинетической энергий, которыми обладает электрон с зарядом e , массой m_e и движущийся прямолинейно со скоростью $v \ll c$.

Плотность импульса электромагнитного поля выражается равенством:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{4\pi c} [\mathbf{E}\mathbf{H}] \quad (12)$$

Учитывая, что движущийся со скоростью $\mathbf{v}$ заряд создает магнитное поле

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}], \quad (13)$$

для плотности импульса поля (при $v \ll c$) получаем

$$\mathbf{g} = \frac{1}{4\pi c^2} [\mathbf{E}[\mathbf{v}\mathbf{E}]] = \frac{1}{4\pi c^2} (\mathbf{v}E^2 - \mathbf{E}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E})) \quad (14)$$

В результате импульс электромагнитного поля движущегося электрона

$$\mathbf{G} = \int_V \mathbf{g} dV = \frac{1}{4\pi c^2} \left(\mathbf{v} \int_V E^2 dV - \int_V \mathbf{E} E v \cos\vartheta dV \right). \quad (15)$$

Здесь интегралы берутся по всему пространству, занятому полем частицы, а ϑ угол между направлением скорости частицы и радиуса-вектора точки наблюдения. При вычислении последнего интеграла в условиях осевой симметрии относительно $\mathbf{v}$ вклады от составляющих вектора $\mathbf{E}$, перпендикулярных скорости, взаимно компенсируются для всех пар элементов пространства, расположенных диаметрально противоположно на магнитной силовой линии. Поэтому в уравнении (15) вместо вектора $\mathbf{E}$ можно взять его составляющую, коллинеарную $\mathbf{v}$ и равную

$$\frac{E \cos\vartheta \cdot \mathbf{v}}{v}. \quad (16)$$

С учетом этого, переходя к сферическим координатам и выполнив интегрирование по углам, получим

$$\mathbf{G} = \frac{\mathbf{v}}{4\pi c^2} \int_r^\infty E^2 \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (17)$$

Если ограничить интегрирование поля комптоновским радиусом электрона $r_C = \frac{h}{m_e c}$,² то при $v \ll c$ получаем:

$$\mathbf{G} = \frac{\mathbf{v}}{4\pi c^2} \int_{r_C}^\infty E^2 \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{\mathbf{v}}{c^2} \frac{e^2}{r_C}. \quad (18)$$

При этом электромагнитная энергия движущегося (медленно) электрона с учетом (13) получается равной:

$$\mathcal{E}_H = \frac{vG}{2} = \frac{v^2}{c^2} \frac{e^2}{2r_C} = \alpha \frac{m_e v^2}{2}, \quad (19)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ - постоянная тонкой структуры.

Условие существования конденсата

В связи с тем, что нас интересует описание поведения электронов внутри металлов, нужно принимать во внимание, что в этом случае масса электрона может отличаться от ее значения для свободного электрона m_e .

При критических условиях электроны обладают критической скоростью v_c и критическим импульсом $p_c = m_e v_c$.

Согласно квантовой механике импульс частицы связан с фазой волновой функции ϑ соотношением:

$$p = \hbar \nabla \vartheta. \quad (20)$$

Будем полагать, что условие существования конденсата есть согласование фазы волновой функции на границах области, занимаемой частицей:

$$\Lambda \nabla \vartheta = 2\pi. \quad (21)$$

здесь

$$\Lambda = n^{-1/3} \quad (22)$$

где n - плотность пар в конденсате.

²Такие эффекты как рождение пар заставляют считать радиус "квантового электрона" примерно равным комптоновскому радиусу [3].

При $T = 0$

$$n_0 = \Lambda_0^{-3}. \quad (23)$$

При этом предположении условие существования конденсата будет соответствовать равенству линейного размера области, в которой локализована частица, и ее де-бройлевской волны:

$$p_c \Lambda_0 = 2\pi\hbar. \quad (24)$$

2.3.2 Связь между критическими параметрами бозонного конденсата.

Из последних равенств получаем выражение, связывающее энергию бозонного конденсата с размером области локализации его частиц (при $T = 0$):

$$\Delta_0 = \alpha \frac{p_c^2}{2m_2} = \frac{\alpha}{2m_2} \left(\frac{2\pi\hbar}{\Lambda_0} \right)^2. \quad (25)$$

Здесь $m_2 = 2m_e$ - масса бозона. Отсюда плотность частиц в бозонном конденсате при $T = 0$:

$$n_0 = \frac{1}{\Lambda_0^3} = \left(\frac{m_e}{\pi^2 \alpha \hbar^2} \Delta_0 \right)^{3/2}. \quad (26)$$

Перевести бозе-конденсат в нормальное состояние можно, сообщив его частицам в единице объема энергию $\mathcal{E}_T$. С учетом (11):

$$\mathcal{E}_T \approx n_0 \langle \Delta_0 \rangle \approx 0.85 \left(\frac{m_e}{\pi^2 \alpha \hbar^2} \right)^{3/2} \Delta_0^{5/2}, \quad (27)$$

С другой стороны, получить нормальное состояние можно, приложив магнитное поле с плотностью энергии:

$$\mathcal{E}_H = \frac{H_c^2}{8\pi}. \quad (28)$$

Приравняв эти две энергии (отнесенные к единице объема)

$$n_0 \langle \Delta_0 \rangle = \frac{H_c^2}{8\pi}, \quad (29)$$

получаем

$$\Delta_0 = \left(\frac{\alpha \pi^2 \hbar^2}{m_e} \right)^{3/5} \left(\frac{H_c^2}{0.85 \cdot 8\pi} \right)^{2/5}. \quad (30)$$

Сравнение плотностей критических энергий $\mathcal{E}_T$ и $\mathcal{E}_H$ для сверхпроводников II рода показаны на рис. (2).

Как видно из этого рисунка согласие между критическими энергиями $\mathcal{E}_T$ и $\mathcal{E}_H$, вычисленными по (27) и (28) и данными, полученными для

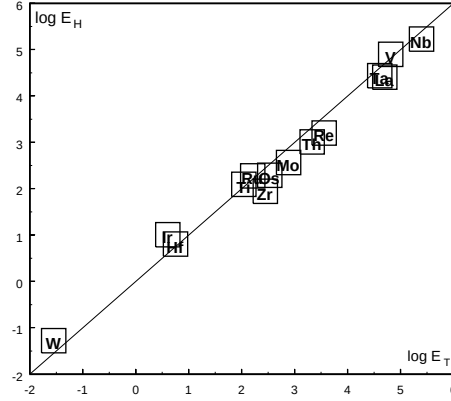


Рис. 2: Сравнение плотности критической энергии $\mathcal{E}_T$ (27) с плотностью магнитной энергией $\mathcal{E}_H$ (28) для сверхпроводников II рода.

сверхпроводников II рода экспериментально ([6],[7]), можно считать вполне удовлетворительным. Особенно с учетом того, что при вычислениях мы воспользовались приближенным значением магнитной энергии движущегося электрона. Подобное сравнение данных для сверхпроводников I рода дает результат отличающийся в несколько раз. Однако вносить уточнения в этот расчет, по-видимому, не имеет смысла. Цель проведения этих вычислений состояла в том, чтобы показать, что описание бозе-эйнштейновской конденсации электронных пар вполне согласуется с имеющимися экспериментальными данными для сверхпроводников. И эту цель можно считать вполне достигнутой.

3 Критическая температура сверхпроводника и его электронная теплоемкость

3.1 Плотность энергетических состояний в электронном газе и теплоемкость

Рассмотрим процесс нагрева электронного газа в металле. При нагреве металла электроны, занимавшие уровни вблизи уровня Ферми, переходят на более высокие. В результате уровни, ближайшие к уровню Ферми, из которых при низкой температуре формировались бозоны, становятся вакантными. Температура T_c , при которой электроны с уровней из

полосы энергий от $\mathcal{E}_F - \Delta$ до $\mathcal{E}_F$ перебрасываются на более высокие (и щель схлопывается), является критической. При этой температуре сверхпроводимость разрушается полностью.

Всего на этих уровнях находится N_Δ частиц:

$$N_\Delta = 2 \int_{\mathcal{E}_F - \Delta}^{\mathcal{E}_F} F(\mathcal{E}) D(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (31)$$

Здесь $F(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}-\mu}{kT}} + 1}$ - функция Ферми-Дирака, $D(\mathcal{E})$ - число состояний на единичный энергетический интервал, двойка перед интегралом возникает из-за того, что на каждом уровне находится по два электрона.

Чтобы вычислить плотность состояний $D(\mathcal{E})$, нужно найти разность энергий системы при $T = 0$ и конечной температуре:

$$\Delta \mathcal{E} = \int_0^\infty F(\mathcal{E}) \mathcal{E} D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} - \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} D(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (32)$$

Для вычисления плотности электронных уровней учтем, что на каждом из них может находиться по два электрона. Поэтому из выражения для энергии Ферми:

$$\mathcal{E}_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} n_e^{2/3} \quad (33)$$

получаем

$$D(\mathcal{E}_F) = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn_e}{d\mathcal{E}_F} = \frac{3n_e}{4\mathcal{E}_F} = \frac{3\gamma}{2k^2\pi^2}, \quad (34)$$

где

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2 n_e}{4\mathcal{E}_F} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\pi}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^2 m_e n_e^{1/3}. \quad (35)$$

- постоянная Зоммерфельда³.

Используя аналогичные рассуждения можно вычислить число электронов, которые заселяют уровни в интервале от $\mathcal{E}_F - \Delta$ до $\mathcal{E}_F$. Для единицы объема вещества равенство (31) может быть переписано в виде:

$$n_\Delta = 2kT \cdot D(\mathcal{E}_F) \int_{-\frac{\Delta_0}{kT_c}}^0 \frac{dx}{(e^x + 1)}. \quad (36)$$

Учитывая, что для сверхпроводников $\frac{\Delta_0}{kT_c} = 1.76$, в результате интегрирования получаем

$$\int_{-\frac{\Delta_0}{kT_c}}^0 \frac{dx}{(e^x + 1)} = [x - \ln(e^x + 1)]_{-1.76}^0 \approx 1.22. \quad (37)$$

³Следует отметить, что в связи с учетом то, что на каждом уровне может находиться два электрона, выражение для константы Зоммерфельда (35) содержит дополнительный коэффициент $1/2$ по сравнению с обычно приводимым в литературе. [5]

Таким образом, плотность электронов, забрасываемых теплом выше уровня Ферми при нагреве металла до температуры $T = T_c$ равна

$$n_e(T_c) \approx 2.44 \left(\frac{3\gamma}{k^2\pi^2} \right) kT_c. \quad (38)$$

Здесь постоянная Зоммерфельда γ отнесена к единице объема металла.

4 Константа Зоммерфельда и критическая температура сверхпроводников

4.1 Сверхпроводники I рода

Проведенные вычисления позволяют напрямую связать критическую температуру сверхпроводника с экспериментально измеримым твердотельным параметром - его электронной теплоемкостью.

Плотность сверхпроводящих носителей при $T = 0$ была вычислена раньше (26).

Сравнение полученных величин n_0 и $n_e(T_c)$ приведено в таблице 4.1.3 и на рис.3. (Необходимые данные для сверхпроводников взяты из таблиц [6],[7]).

Таблица (4.1.1).

сверхпроводник	n_0	$n_e(T_c)$	$2n_0/n_e(T_c)$
Cd	$6.11 \cdot 10^{17}$	$1.48 \cdot 10^{18}$	0.83
Zn	$1.29 \cdot 10^{18}$	$3.28 \cdot 10^{18}$	0.78
Ga	$1.85 \cdot 10^{18}$	$2.96 \cdot 10^{18}$	1.25
Al	$2.09 \cdot 10^{18}$	$8.53 \cdot 10^{18}$	0.49
Tl	$6.03 \cdot 10^{18}$	$1.09 \cdot 10^{19}$	1.10
In	$1.03 \cdot 10^{19}$	$1.94 \cdot 10^{19}$	1.06
Sn	$1.18 \cdot 10^{19}$	$2.14 \cdot 10^{19}$	1.10
Hg	$1.39 \cdot 10^{19}$	$2.86 \cdot 10^{19}$	0.97
Pb	$3.17 \cdot 10^{19}$	$6.58 \cdot 10^{19}$	0.96

Из полученных данных видно, что при нагреве условие разрушения сверхпроводимости для большинства сверхпроводников I рода действительно можно записать в виде равенства:

$$n_e(T_c) \simeq 2n_0 \quad (39)$$

Учитывая условие (39), получаем равенство, выражающее критическую температуру сверхпроводника через константу Зоммерфельда:

$$\Delta_0 \simeq C\gamma^2, \quad (40)$$

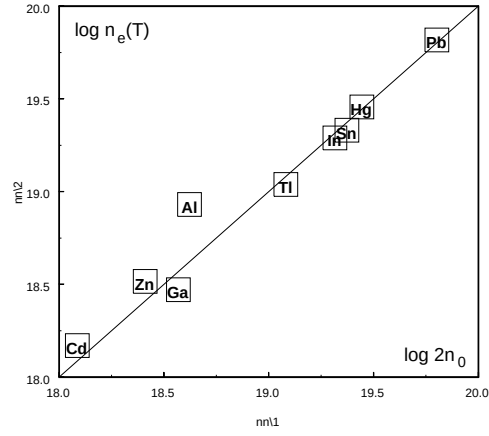


Рис. 3: Сравнение числа сверхпроводящих носителей при $T = 0$ с числом термически активированных электронов при $T = T_c$.

здесь константа

$$C \approx 31 \frac{\pi^2}{k} \left[\frac{\alpha \hbar^2}{k m_e} \right]^3 \approx 5.8 \cdot 10^{-22} \frac{K^4 cm^6}{erg}. \quad (41)$$

Сравнение вычисленной по формуле (40) температуры (соответствующей испарению электронов с энергией в интервале от $\mathcal{E}_F - \Delta_0$ до $\mathcal{E}_F$) и измеренной экспериментально критической температуры сверхпроводников I рода [6],[7] приведено в Таблице (4.1.4) и на Рис.(4).

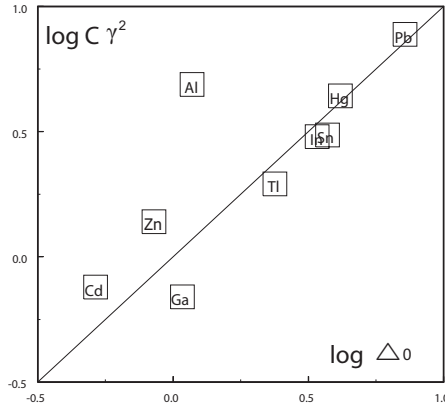


Рис. 4: Сравнение вычисленного значения критической температуры сверхпроводников с данными измерений. По оси абсцисс - измеренное значение критической температуры сверхпроводников I рода, по оси ординат - функция $C\gamma^2$, определяемая равенством (40).

Таблица (4.1.2)

superconductors	$T_c(\text{measur}), \text{K}$	$\gamma, \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{K}^2}$	$T_c(\text{calc}), \text{K}$ Eq.(40)	$\frac{T_c(\text{calc})}{T_c(\text{meas})}$
Cd	0.517	532	0.77	1.49
Zn	0.85	718	1.41	1.65
Ga	1.09	508	0.70	0.65
Tl	2.39	855	1.99	0.84
In	3.41	1062	3.08	0.90
Sn	3.72	1070	3.12	0.84
Hg	4.15	1280	4.48	1.07
Pb	7.19	1699	7.88	1.09

Исходя из равенств (35) и (33), величину энергии Ферми можно выразить через известную из измерений константу Зоммерфельда:

$$\hat{\mathcal{E}}_F(\gamma) = \frac{p_F^2(\gamma)}{2m_e} \simeq \left(\frac{12\gamma}{k^2} \right)^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right)^3. \quad (42)$$

С учетом этого из (40) можем записать:

$$\Delta_0 \approx 1.7\pi^2\alpha^3\hat{\mathcal{E}}_F(\gamma). \quad (43)$$

Для дальнейших вычислений через константу Зоммерфельда удобно выразить де-бройлевскую длину волны фермиевского электрона:

$$\lambda_F = \frac{2\pi\hbar}{p_F(\gamma)} \simeq \frac{\pi}{3} \cdot \frac{k^2 m_e}{\hbar^2 \gamma}. \quad (44)$$

4.2 Оценка свойств сверхпроводников II рода

Иначе обстоит дело со сверхпроводниками II рода. Вычисления постоянной Зоммерфельда по формуле для свободного электронного газа дают значения примерно на порядок меньшие наблюдаемых для большинства этих металлов.

Особенность этих металлов связана со спецификой строения их ионов - это переходные металлы, имеющие незаполненную внутреннюю d-оболочку (см. табл.4.2).

Можно полагать, что увеличение электронной теплоемкости этих металлов должно быть связано с характерным взаимодействием коллективизированных электронов с электронами незаполненной d-оболочки.

Таблица (4.2)

superconductors	electron shells
<i>Ti</i>	$3d^2 4s^2$
<i>V</i>	$3d^3 4s^2$
<i>Zr</i>	$4d^2 5s^2$
<i>Nb</i>	$4d^3 5s^2$
<i>Mo</i>	$4d^4 5s^2$
<i>Tc</i>	$4d^5 5s^2$
<i>Ru</i>	$4d^6 5s^2$
<i>La</i>	$5d^1 6s^2$
<i>Hf</i>	$5d^2 6s^2$
<i>Ta</i>	$5d^3 6s^2$
<i>W</i>	$5d^4 6s^2$
<i>Re</i>	$5d^5 6s^2$
<i>Os</i>	$5d^6 6s^2$
<i>Ir</i>	$5d^7 6s^2$

Разогрев электронного газа в переходных металлах приводит к тому, что одна часть энергии при этом разогреве пойдет на повышение кинетической энергии свободного электрона за счет приобретения тепловой скорости v :

$$\mathcal{E}_k = \frac{m_e v^2}{2}. \quad (45)$$

Другую часть энергии составит магнитное взаимодействие этого электрона. При контакте с электроном d-оболочки он создаст на нем магнитное поле по порядку величины равное:

$$H \approx \frac{e}{r_c^2} \frac{v}{c}. \quad (46)$$

Магнитный момент d-электрона примерно равен магнетону Бора. Поэтому энергия магнитного взаимодействия электрона проводимости с d-

электроном окажется примерно равной:

$$\mathcal{E}_\mu \approx \frac{e^2}{2r_c} \frac{v}{c}. \quad (47)$$

Эта энергия не связана с процессом разрушения сверхпроводимости.

В то время как в металлах с заполненными d-оболочками (сверхпроводниках I рода) вся энергия нагрева идет на повышение кинетической энергии электронов проводимости, в переходных металлах на это расходуется только небольшая ее часть:

$$\frac{\mathcal{E}_k}{\mathcal{E}_\mu + \mathcal{E}_k} \approx \frac{1}{\alpha^{3/2}} \sqrt{\frac{2\Delta_0}{m_e c^2}}. \quad (48)$$

Поэтому, в то время как в сверхпроводниках I рода зависимость величины щели от теплоемкости определяется соотношением (40), в сверхпроводниках II рода при определении величины щели необходимо принимать во внимание соотношение (48). В результате такого учета получим:

$$\Delta_0 \simeq C\gamma^2 \left(\frac{\mathcal{E}_k}{\mathcal{E}_\mu + \mathcal{E}_k} \right) \simeq \frac{2}{m_e c^2} \left(\frac{6\pi\alpha^{3/4}\hbar^3}{k^2 m_e^{3/2}} \right)^4 \gamma^4. \quad (49)$$

Сравнение результатов этих вычислений с данными измерений (рис.(5)) показывает, что для большинства сверхпроводников II рода полученную оценку можно считать вполне удовлетворительной.

4.3 Сплавы и высокотемпературные сверхпроводники

Для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости важно установить являются ли ВТСП-соединения сверхпроводниками I или II рода, или это особый класс сверхпроводников.

Для решения этого вопроса можно воспользоваться установленной связью критических параметров с электронной теплоемкостью и тем обстоятельством, что теплоемкости сверхпроводников I и II родов значительно отличаются. В сверхпроводниках I рода энергия нагрева идет на увеличение кинетической энергии электронного газа, а в сверхпроводниках II рода дополнительно еще и на поляризацию неспаренных электронов d-оболочки.

На пути проведения соответствующих расчетов есть определенная трудность - достоверно неизвестна плотность электронного газа в ВТСП. Однако то обстоятельство, что плотности атомов в металлических кристаллах различаются не слишком сильно, для разграничения сверхпроводников I и II родов можно воспользоваться равенством (40). Для сверхпроводников I рода это позволяет получить вполне удовлетворительную оценку критической температуры (как это было сделано выше (рис.(4))). Для сверхпроводников II рода такая оценка даст завышенное значение в силу того, что их теплоемкость содержит дополнительную добавку, связанную с поляризацией d-электронов.

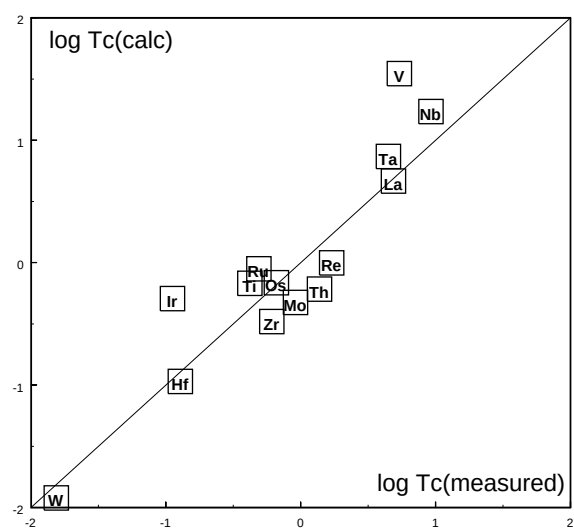


Рис. 5: Сравнение вычисленного значения критической температуры сверхпроводников II рода с данными измерений. По оси абсцисс - измеренное значение критической температуры сверхпроводников, по оси ординат - критическая температура, вычисленная в соответствии с равенством (49).

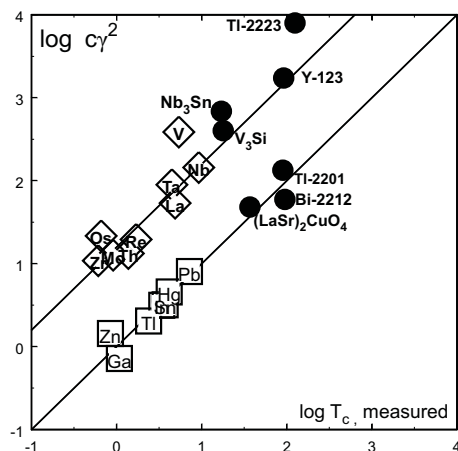


Рис. 6: Сравнение вычисленного значения параметра $C\gamma^2$ сверхпроводников с данными измерений критической температуры. По оси абсцисс - измеренное значение критической температуры сверхпроводников, по оси ординат - логарифм параметра $C\gamma^2$.

Действительно, такой анализ, результаты которого показаны на рис.(6), позволяет разделить все сверхпроводники на две группы как это видно из рисунка (6), где представлена зависимость рассчитанных по формуле (40) значений параметра $C\gamma^2$ от измеренной критической температуры сверхпроводников.

Сплавы Nb_3Sn и V_3Si можно считать сверхпроводниками II рода по определению. Поэтому то, что они располагаются в соответствующей области над Nb, представляется вполне нормальным. Некоторое превышение вычисленного значения критической температуры над экспериментально измеренным для керамики $Ta_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ можно списать на то, что в измеренную величину теплоемкости, возможно, вносят электроны других проводящих, но несверхпроводящих элементов (слоев) керамики. Не является новым и то, что эта керамика, также как и керамика $YBa_2Cu_3O_7$, относится к сверхпроводникам II рода. Однако керамики $(LaSr)_2CuO_4$, $Bi - 2212$ и $Tl - 2201$, согласно этому рисунку, следует считать сверхпроводниками I рода, что является несколько неожиданным.

5 Сверхпроводимость и нулевые колебания

5.1 Изотопический эффект и фононный механизм спаривания электронов.

Проведенное рассмотрение показывает, что критическая температура сверхпроводников связана с постоянной Зоммерфельда, т.е. определяется их электронными свойствами, и не обнаруживает никакого влияния

электрон-фононного взаимодействия на явление сверхпроводимости. При этом сверхпроводимость в металлах следует рассматривать как явление Бозе-Эйнштейновской конденсации, происходящей в системе электронного газа. Все это говорит о том, что сверхпроводимость является эффектом электронных взаимодействий. Поэтому представляется необходимым обратиться к рассмотрению изотоп-эффекта в сверхпроводниках, который явился экспериментальным основанием для построения фононной модели сверхпроводимости.

Начиная с 50-х годов прошлого века общепринято описывать явление сверхпроводимости теорией БКШ, которая предполагает, что объединение электронов в куперовские пары происходит за счет электрон-фононного взаимодействия.

Общепринято думать, что электрон-фононное взаимодействие является единственным механизмом, который может дать верное описание явлению сверхпроводимости, поскольку существует изотопический эффект, т.е. влияние массы изотопа сверхпроводника на его критическую температуру. Действительно, если эффект зависит от массы ионов, то можно думать, что в его основе лежит колебательный (фононный) процесс.

Но нужно отметить, что количественное объяснение изотоп-эффекта осложняется тем, что в некоторых сверхпроводниках масса изотопа влияет на критическую температуру, а в некоторых - нет. Там где влияет - степень этого влияния не всегда одинакова.

С несколькими сверхпроводниками I рода ситуация проще - для них это влияние можно считать одинаковым. Это - Zn, Sn, In, Hg, Pb . Для них изотоп-эффект можно описать соотношением:

$$\sqrt{M_i} T_c = const, \quad (50)$$

M_i - масса изотопа.

Однако, изотопическому эффекту в сверхпроводниках может быть дано другое объяснение. В последние десятилетия экспериментально показано, что изотопное замещение в металлах может прямо вести к изменению параметров кристаллических ячеек. Это является следствием того, что нулевые колебания атомов решетки в некоторых кристаллах оказываются ангармоничными (а в некоторых они гармоничны). В результате появляется зависимость плотности металла (плотности ионов) от массы изотопа, что в свою очередь вызывает изменение плотности электронов, т.е. изменение энергии Ферми и других важных параметров электронной системы металлов и таким путем может влиять на свойства сверхпроводника.

Как следует из результатов измерений, проведенных на Ge , Si , алмазе и легких металлах, например Li [8], [9] (исследователи предпочитают кристаллы, где изотоп-эффекты велики и легче проводить соответствующие измерения), существует корневая зависимость силовых постоянных от массы изотопа, что и требуется для выполнения равенства (50). Такая же зависимость силовых констант от массы изотопа обнаружена и в олове [10]. К сожалению, прямых экспериментов по изучению влияния

изотопного замещения на электронные свойства, такие как электронная теплоемкость и энергия Ферми, интересующих нас металлов до сих пор проведено не было.

Тем не менее, нам представляется, что существование зависимости критической температуры сверхпроводника от массы изотопа совершенно не обязательно должно однозначно указывать на работу фононного механизма в образовании пар. Их образование может идти за счет другого взаимодействия, а изотопное замещение вызывать изменение энергии Ферми и таким образом влиять на критические параметры сверхпроводника.

5.2 Нулевые колебания и сверхпроводимость

5.2.1 Амплитуда нулевых колебаний

В электронном газе с плотностью n электронов в см^3 , электрон, имеющий энергию $\mathcal{E}_F$, фиксирован внутри ячейки с линейным размером λ_F .

Если считать положительный фон ионов равномерно размазанным по этой ячейке, то внутри нее электрон обладает потенциальной энергией:

$$\mathcal{E}_p \approx -\frac{e^2}{\lambda_F}. \quad (51)$$

С другой стороны, поскольку движение электрона ограничено выбранной областью пространства, он будет совершать внутри нее нулевые колебания с амплитудой a_0 и энергией:

$$\mathcal{E}_k \approx \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}. \quad (52)$$

В соответствии с теоремой вириала [11], частица, совершающая финитное движение должна иметь потенциальную энергию $\mathcal{E}_p$, связанную с кинетической $\mathcal{E}_k$, простым соотношением $|\mathcal{E}_p| = 2\mathcal{E}_k$. В связи с этим получаем, что амплитуда нулевых колебаний электрона в ячейке:

$$a_0 \approx \sqrt{2\lambda_F a_B}, \quad (53)$$

здесь $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ - радиус Бора, λ_F определяется равенством (44).

За счет этих колебаний электрон приобретает осциллирующий электрический дипольный момент, амплитудная величина которого равна:

$$d_\Omega = e a_0 \quad (54)$$

5.2.2 Взаимодействие нулевых колебаний

Исходя из условия квантования нулевых колебаний

$$m_e a_0^2 \Omega_0 = \frac{\hbar}{2}, \quad (55)$$

можно определить их частоту:

$$\Omega_0 \approx \frac{e^2}{\hbar \lambda_F}. \quad (56)$$

Одинаковую (и максимальную) частоту нулевых колебаний будут иметь электроны, запертые в минимальной ячейке и обладающие энергией Ферми. Их взаимодействие через дипольные моменты при достаточно низкой температуре должно привести к возникновению когерентного состояния в системе нулевых колебаний, в результате чего энергия взаимодействующих частиц понизится на величину:

$$\Delta_0 \approx \frac{d_\Omega^2}{\Lambda_0^3}. \quad (57)$$

Здесь Λ_0 размер области локализации пары электронов, обладающих энергией Ферми.

Отсюда, с учетом равенств (23), (26) и (44), величина щели в сверхпроводнике, возникающая за счет упорядочения нулевых колебаний электронного газа, получается равной

$$\Delta_0 \approx 1.3\pi^2 \alpha^3 \hat{\mathcal{E}}_F. \quad (58)$$

Это значение почти точно совпадает с величиной щели, определяемой равенством (43), полученным для нее из термодинамических соображений.

5.3 Нулевые колебания и критическое магнитное поле сверхпроводников

Используя равенства (29) и (57), величину щели можно представить произведением осциллирующего дипольного момента и критического магнитного поля:

$$\Delta_0 \approx e a_0 H_c. \quad (59)$$

Свойства нулевых колебаний электронов не должны зависеть от особенностей механизма объединения и существования электронных пар. Поэтому следует ожидать, что это равенство должно быть справедливым как для сверхпроводников I рода, так и для сверхпроводников II рода (с учетом того, что в случае сверхпроводников II рода в это равенство должно входить H_{c1} - первое критическое поле).

О том, как выполняется это условие, можно судить из Таблиц(5.3.1)-(5.3.2) и рис.(7).

Таблица (5.3.1).

superconductors	λ_F/a_B Eq.(44)	a_0/a_B Eq.(53)	$\frac{e a_0 H_c}{\Delta_0}$
Cd	5.79	1.70	0.92
Zn	4.80	1.55	1.02
Ga	5.77	1.70	0.95
Al	2.28	1.07	0.99
Tl	3.60	1.34	1.04
In	2.90	1.20	1.03
Sn	2.88	1.20	1.02
Hg	2.41	1.10	1.13
Pb	1.81	0.95	1.20

Таблица (5.3.2).

superconductors	λ_F/a_B Eq.(44)	a_0/a_B Eq.(53)	$\frac{e a_0 H_c}{\Delta_0}$
W	6.64	1.29	1.00
Ir	1.84	0.68	1.00
Hf	3.77	0.97	1.00
Ti	2.02	0.71	0.98
Ru	1.83	0.68	0.99
Zr	3.17	0.89	0.71
Os	2.25	0.75	0.82
Mo	3.21	0.89	0.98
Th	2.87	0.85	1.02
Re	2.36	0.77	0.94
Ta	1.10	0.52	1.01
La	1.42	0.60	1.02
U	0.57	0.38	1.02
Tc	0.85	0.46	0.86
Nb	0.87	0.47	1.08

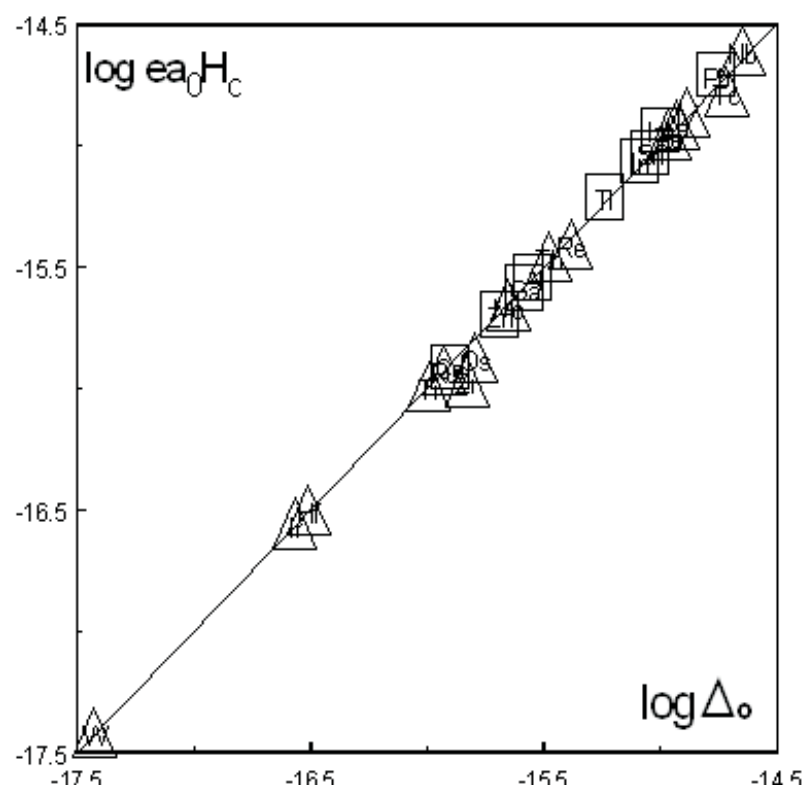


Рис. 7: Сравнение вычисленной энергии сверхпроводящей пары в критическом магнитном поле с измеренным значением величины щели в сверхпроводниках. Для наглядности на этом рисунке вместе отмечены параметры: треугольничками - сверхпроводников II рода, квадратиками - сверхпроводников I рода. По оси ординат - логарифм произведения величины вычисленного осциллирующего момента электрона на значение критического магнитного поля. По оси абсцисс - величина щели.

6 Оценка температуры λ -перехода в гелии

Основные черты механизмов, работающих в сверхтекучем гелии, стали понятны уже несколько десятилетий назад [13]. Л.Д.Ландау увидел в сверхтекучести квантовый эффект в макроскопическом проявлении, что создало основу для дальнейшего прогресса его изучения [14],[15].

Однако до сих пор остается невыясненной физика образования сверхтекучего состояния. Не объяснено за счет какого механизма и почему именно примерно при 2К происходит этот переход в гелии-4, в то время как в гелии-3 он наблюдается только при температуре примерно в тысячу раз меньшей.

Гелий-4 не имеет ни суммарного заряда, ни дипольных моментов, и тем не менее за фазовые превращения в его конденсированном состоянии должен быть ответственен некий электромагнитный механизм (как и за подобные явления с тем же масштабом изменения энергии в других конденсированных веществах).

В жидком гелии плотность атомов $n_4 \approx 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, так что отдельный атом оказывается заперт соседними атомами в объеме с линейным размером примерно равным $\Lambda \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В этом объеме атом совершает нулевые колебания с амплитудой $a_0 \approx \Lambda$, которые позволяют гелию оставаться жидким даже при $T = 0$. При этом радиус самого атома r_a , определяемый первой боровской орбитой $\frac{\hbar^2}{Zm_e e^2}$, примерно равен $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}$, т.е. примерно на порядок меньше.

Частоту нулевых колебаний Ω_0 атомов в жидком гелии можно определить из условия квантования:

$$m_4 a_0^2 \Omega_0 \approx \frac{\hbar}{2}. \quad (60)$$

Здесь $m_4 = 6.7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ - масса ядра гелия-4.

Рассматривая атомы гелия как классические упругие шарики, можно говорить, что при нулевых колебаниях они соударяются электронными оболочками и за короткое время изменяют направление движения на противоположное. В это время на ядра атомов действуют силы инерции. Будем полагать, что столкновение двух атомов происходит за время:

$$\tau \approx \frac{r_a}{\Omega_0 a_0} \quad (61)$$

При этом к ядру окажется периодически приложена сила инерции $F \approx m_4 \frac{(a_0 \Omega_0)^2}{r_a}$, которая приведет к смещению ядра относительно центра отрицательного заряда оболочки на величину $\mathbb{L}_\Omega$, т.е. приведет к появлению у атома осциллирующего дипольного электрического момента $d_\Omega = 2e\mathbb{L}_\Omega$. Для определения поляризуемости гелия под действием силы инерции, воспользуемся уравнением Клаузиуса-Мосотти [12]. Это уравнение описывает поляризуемость атомов под действием силы другой природы - внешнего электрического поля $F = eE$. Оно связывает поляризуемость

атома α с диэлектрической проницаемостью вещества:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_4 \alpha}{3}. \quad (62)$$

Для гелия при $T \rightarrow 0$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \approx 1.055$. Поэтому под действием приложенной к ядру осциллирующей силы F , атом приобретет осциллирующий дипольный момент, амплитуда которого будет пропорциональна поляризуемости [12]:

$$d_\Omega = 2e\mathbb{L}_\Omega \approx 2 \cdot 18\pi\alpha \frac{F}{e} \quad (63)$$

Проведя численные подстановки, получаем:

$$\begin{aligned} \alpha &\approx 2.5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3, \\ \mathbb{L}_\Omega &\approx 8 \cdot 10^{-11} \text{ см}, \\ d_\Omega &\approx 8 \cdot 10^{-20} \frac{\text{см}^{5/2} \text{ г}^{1/2}}{\text{с}}. \end{aligned}$$

При относительно высоких температурах нулевые колебания атомов независимы.

Энергия взаимодействия осциллирующих дипольных моментов колеблющихся соседних атомов

$$\mathcal{E} \approx \frac{d_\Omega^2}{\Lambda^3}, \quad (64)$$

при достаточно низкой температуре приведет к упорядочению в системе, при котором установится когерентность нулевых колебаний всех атомов ансамбля. Подстановка численных значений дает величину критической температуры этого упорядочения

$$T_c = \frac{\mathcal{E}}{k} \approx 1K \quad (65)$$

Таким образом, можно считать, что по порядку величины энергия взаимодействующих осциллирующих дипольных моментов согласуется с энергией λ -перехода в гелии-4. Более точные расчеты на этом пути затрудняются в первую очередь тем, что время соударения двух атомов в жидкости можно оценить только весьма приближенно.

Подобное объяснение можно дать переходу в сверхтекучее состояние гелия-3. Отличие состоит в том, что, кроме упорядочения нулевых колебаний, электромагнитное взаимодействие должно в этом случае упорядочить магнитные моменты ядер He-3. Оценим температуру, при которой произойдет такое упорядочение. За счет нулевых колебаний электронная оболочка создаст на "своем" ядре осциллирующее магнитное поле с напряженностью:

$$H_\Omega \approx \frac{d_\Omega}{\mathbb{L}_\Omega^3} \cdot \frac{\Omega_0 a_0}{c}. \quad (66)$$

При этом упорядочение в системе магнитных моментов ядер He-3 , величина которых примерно равна ядерному магнетону Бора μ_{n_B} , должно наступить ниже критической температуры

$$T_c = \frac{\mu_{n_B} H_\Omega}{k} \approx 10^{-3} K, \quad (67)$$

что хорошо согласуется с измерениями.

7 Выводы

Общепринято думать, что наличие изотопического эффекта в сверхпроводниках оставляет только один путь для объяснения явления сверхпроводимости - тот, который базируется на фононном механизме. Однако, есть экспериментальные основания полагать, что изотоп-эффект может быть следствием работы другого эффекта, а потому в основе сверхпроводимости может лежать нефононный механизм.

Удовлетворительное согласие с данными измерений удастся получить, если рассматривать сверхпроводимость I, и II рода как результат упорядочения нулевых колебаний электронов, имеющих энергию близкую к фермиевской. При этом когерентность колебаний возникает за счет взаимодействия осциллирующих дипольных моментов, которые приобретают электроны при нулевых колебаниях.

В результате оценок получается, что величина щели в бозе-эйнштейновском конденсате, возникающая при установлении когерентности его нулевых колебаний, зависит от константы Зоммерфельда (или энергии Ферми), и не зависит от электрон-фононного взаимодействия. Температурная зависимость энергетической щели определяется механизмом, стандартным для переходов порядок-беспорядок.

Среди ВТСП-керамик имеются как сверхпроводники II, так и I рода.

Список литературы

- [1] Chervonko E.: Acta Phys. Pol.**32**,п.3,р.335-358 (1967)
- [2] Беккер Р. : Теория электричества, т.2 Электронная теория, гл.А, §8, Москва-Ленинград, ОНТИ, (1941)
- [3] Мессиа А.: Квантовая механика, том 2, стр. 490, Москва: Наука, (1979)
- [4] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.: Статистическая физика,т.V, Наука, Москва (1976)
- [5] Киттель Ч. : Введение в физику твердого тела, Москва: Наука, (1978)
- [6] Pool Ch.P.Jr : Handbook of Superconductivity, Academic Press, (2000)
- [7] Ketterson J.B. ,Song S.N.: Superconductivity, CUP, (1999)
- [8] Коган В.С.: УФН **78** 579 (1962)
- [9] Инюшкин А.В.: Глава 12 в книге "Изотопы"под ред.В.Ю.Баранова, Физматлит, 2005.
- [10] Wang D.T. et al : Phys.Rev.B,**56**,N 20,p 13167(1997).
- [11] Vasiliev B.V. and Luboshits V.L.: *Physics-Uspekhi*,**37**, 345, (1994)
- [12] Fröhlich H. : Theory of dielectrics, Oxford, 1957.
- [13] Ландау Л.Д. : ЖЭТФ, **11**, 592 (1941)
- [14] Халатников И.М. : Введение в теорию сверхтекучести, Москва: Наука, (1965)
- [15] Воловик Г.Е.: УФН, **143**, с.143, (1984)