1970 г. Июнь *Том 101, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.312.62

ПРОБЛЕМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ. II

В. Л. Гинзбург

Можно ли создать сверхпроводники с «высокой» критической температурой $T_c \gtrsim 80$—$300°$ K? Получить ответ на этот вопрос не только исключительно важно для техники, но и очень интересно с физической точки зрения. Состояние проблемы высокотемпературной сверхпроводимости к началу 1968 г. уже было освещено в статье [1]. За прошедшие с тех пор два года решающих событий не произошло — возможность существования высокотемпературных сверхпроводников и не доказана, и не опровергнута. Вместе с тем в последнее время к этой проблеме и ее обсуждению стали подходить более серьезно и внимательно. В частности, осенью 1969 г. вопрос о высокотемпературной сверхпроводимости обсуждался на двух происходивших в США международных конференциях. Так, на конференции по сверхпроводимости в Стэнфорде (26—29 августа) высокотемпературной сверхпроводимости было целиком отведено одно пленарное заседание. Затем в Гонолулу с 5 по 9 сентября происходил симпозиум, посвященный физическим и химическим проблемам «органических сверхпроводников» (при этом фактически имелась в виду высокотемпературная сверхпроводимость). Участие в этих конференциях (соответствующие труды будут опубликованы [2, 3]), а также ознакомление с новыми работами, как раз и побудили автора написать настоящую статью. Можно надеяться, что особая актуальность темы оправдывает появление этой статьи, несмотря на то, что на многие вопросы мы не можем ответить, а изложение в основном носит качественный характер.

1. Здесь не место делать обзор теории сверхпроводимости (см. [4-7]), но все же мы начнем с нескольких общих замечаний, касающихся природы сверхпроводящего состояния и зависимости критической температуры T_c от различных параметров.

Для появления сверхпроводимости электронов в металле необходимо, чтобы вблизи поверхности Ферми электроны проводимости притягивались друг к другу. В результате такого притяжения распределение Ферми для частиц (квазичастиц), имеющее место в нормальном состоянии, оказывается неустойчивым. Дело в том, что при наличии притяжения частицам вблизи поверхности Ферми «выгоднее» соединиться в пары, которые претерпевают нечто аналогичное бозе-эйнштейновской конденсации. Иными словами, в энергетическом спектре системы появляется щель, ширина которой зависит от температуры и максимальна при $T = 0$. Для разрыва пары с образованием двух квазичастиц нужно затратить энергию, не меньшую $2\Delta(T)$, где $\Delta(T)$ — минимальная энергия одной квазичастицы. Крити-

ческая температура T_c определяется из условия $\Delta(T_c) = 0$ и в обсуждаемых ниже случаях *) пропорциональна максимальной ширине щели $\Delta(0)$.

Уже в рамках изложенных, хорошо в настоящее время известных представлений о природе сверхпроводимости можно заключить, что значение T_c определяется видом некоторой безразмерной «функции взаимодействия» $U(\xi, \xi')$. Эта функция, в простейшем случае зависящая только от разности $\xi - \xi'$, является мерой энергии взаимодействия между электронами, причем притяжению отвечает знак минус. Аргументы ξ и ξ' суть энергии взаимодействующих электронов, отсчитываемые от поверхности Ферми, которая считается сферической (изотропный случай); как известно, $\xi = v_F(p - p_F)$, где v_F и $p_F = \hbar q_F = mv_F$ — соответственно скорость и импульс на границе Ферми (предполагается, что $\xi \ll E_F = p_F^2/2m$). Как сказано, для появления сверхпроводимости необходимо, чтобы вблизи поверхности Ферми, т. е. в соответствующей области значений переменной $\hbar\omega = \xi - \xi'$ соблюдалось условие $U(\omega) < 0$ (точнее см. ниже, здесь и в дальнейшем обычно считаем, что $U = U(\xi - \xi')$).

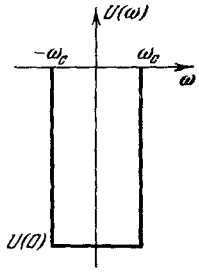

Рис. 1а.

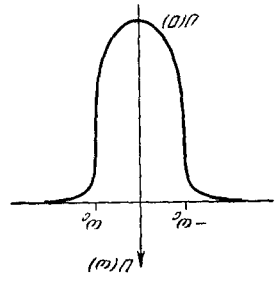

Рис. 1б.

Для получения конкретного выражения для T_c нужно, конечно, задаться видом функции $U(\omega)$. В первоначальном варианте теории Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) было предположено, что (подробнее см. ниже — переход от (15) к (16))

$$U(\omega) = U(0) = -N(0)V = \text{const}, \quad -\omega_c < \omega < \omega_c,$$
$$U(\omega) = 0, \quad |\omega| > \omega_c. \tag{1}$$

В этом случае (при условии, что $N(0)V \ll 1$)

$$T_c = (\gamma/\pi k)\,\Delta(0) = (2\gamma/\pi)(\hbar\omega_c/k)\,e^{-1/N(0)V} = 1{,}14\,(\hbar\omega_c/k)\,e^{-1/N(0)V}, \tag{2}$$

где $\gamma = e^C = 1{,}781\ldots$ ($C = 0{,}577\ldots$ — постоянная Эйлера) и k — постоянная Больцмана; точный смысл функции $U(\omega)$ и целесообразность ее записи в виде $U = -N(0)V$ будут ясны из дальнейшего.

Аппроксимация функции $U(\omega)$ прямоугольной потенциальной «ямой» (см. (1) и рис. 1а) может быть оправдана лишь при условии, что близкий результат получается для аналогичной «ямы», но с гладкими краями (рис. 1б). Последнее действительно имеет место — для ямы, изображенной на рис. 1б, получается формула типа БКШ

$$T_c = \Theta e^{-1/g}, \tag{3}$$

причем здесь используется приближение слабой связи

$$g \ll 1. \tag{4}$$

В формуле (3) параметр Θ характеризует ширину «ямы», т. е. область притяжения для частиц, находящихся вблизи границы Ферми; параметр g является мерой силы притяжения, или, другими словами, отвечает глубине ямы (в модели (1), очевидно, $\Theta = 1{,}14\,\hbar\omega_c/k$ и $g = N(0)V$).

Проблему высокотемпературной сверхпроводимости можно (и, как нам кажется, удобно) сформулировать раньше всего в рамках представ-

*) В частности, мы не будем касаться бесщелевой сверхпроводимости (см. [6], гл. VIII).

лений теории БКШ и отвечающей им формулы (3). Такой подход использовался в статье [1], и соответствующие соображения для удобства будут сейчас кратко повторены.

В условиях, когда притяжение между электронами обусловлено их взаимодействием с колебаниями решетки (т. е. с фононами), частота ω_c в (1) порядка наивысшей частоты фононов $\omega_{ph} \sim k\Theta_D/\hbar$, где Θ_D — дебаевская температура. Тем самым ясно, что для фононного механизма сверхпроводимости (притяжение между электронами за счет их взаимодействия с фононами и, более конкретно, в результате обмена фононами) в формуле БКШ (3)

$$\Theta \sim \Theta_D \text{ (фононный механизм сверхпроводимости).} \tag{5}$$

Дебаевская температура Θ_D обычно не превосходит нескольких сотен градусов. Тем самым становится ясным, почему для фононной сверхпроводимости, особенно в приближении слабой связи (4), значения T_c не должны превосходить десятков градусов (известные в настоящее время значения T_c не превосходят 21° К). Для получения более точных оценок T_c нужно выйти за рамки первоначальной теории БКШ, учитывать конкретный характер спектра, отказаться от ограничения слабой связи (4) и т. д. Все это было недавно проделано (хотя также с использованием ряда приближений) [2, 8–10] и подтверждает вывод, что для фононного механизма сверхпроводимости, вообще говоря,

$$T_c \lesssim 40^\circ \text{ К (фононный механизм сверхпроводимости).} \tag{6}$$

Оценка (6), правда, остается несколько условной, поскольку базируется на рассмотрении металлов с известными параметрами и непосредственно не может быть применена ко всем гипотетическим случаям. Последнее ясно уже на примере расчетов для металлического водорода, приводящих к значениям $T_c \sim 30$—300° К (см. ниже, а также [11] и указанную там литературу; заметим, что для металлического водорода $\Theta_D \approx 3{,}5 \cdot 10^{3\circ}$ К и, следовательно, в этом случае также $T_c \ll \Theta_D$). Тем не менее, в согласии со сказанным, можно считать достаточно надежно установленным существование ограничений типа (6), ибо металлический водород и его возможные сплавы с предполагаемыми высокими значениями T_c являются известным исключением; к тому же они, возможно, находятся в устойчивом состоянии лишь при очень высоких давлениях.

Сопоставляя оценку (6) с достигнутым максимальным значением $T_c \approx 21^\circ$ К, можно полагать, что возможности фононного механизма еще не исчерпаны. Вместе с тем даже получение материалов с критической температурой $T_c \approx 25$—30° К имело бы, вероятно, большое практическое значение — оно позволило бы широко использовать жидкий водород вместо более дорогого и менее доступного жидкого гелия (запасы водорода практически не ограничены, гелий же добывается далеко не везде) *). Тем самым нет никаких сомнений в целесообразности дальнейшего поиска сверхпроводников со все более высокими значениями T_c на традиционном пути получения новых соединений и сплавов [12]. Но, с другой стороны, на этом пути и притом в рамках использования лишь фононного механизма довольно трудно ожидать создания подлинно высокотемпературных сверхпроводников с $T_c \gtrsim 80^\circ$ К.

Если ограничиться весьма общей формулировкой, то для создания высокотемпературных сверхпроводников мы можем в настоящее время

*) При атмосферном давлении жидкий водород кипит при $T_b = 20{,}3^\circ$ К и плавится при $T_m = 14{,}0^\circ$ К. Использовать жидкий водород в качестве охладителя при $T < T_b$ неудобно в связи с необходимостью работать при пониженном давлении и связанной с этим повышенной опасностью образования гремучей смеси.

указать только один путь — использование экситонного механизма сверхпроводимости. Здесь и в дальнейшем под экситонами понимаются экситоны электронного типа, т. е. возбуждения (волны, квазичастицы), связанные в основном с движением электронов (подробнее см. [1, 13–15]). Для таких экситонов характерны энергии $\hbar\Omega_e \sim 1$—10 *эв*, что отвечает температуре $\Theta_e = \hbar\Omega_e/k \sim 10^4$—$10^{5\circ}$ K. Если притяжение между электронами проводимости обусловлено обменом экситонами (вместо обмена фотонами), то в рамках теории БКШ (см.(1)) максимальная частота $\omega_c \sim \Omega_e$ и в формуле (3)

$$\Theta \sim \Theta_e = \hbar\Omega_e/k \text{ (экситонный механизм сверхпроводимости).} \tag{7}$$

Отсюда, даже в условиях слабой связи (4), можно прийти к высокой критической температуре. Например, при $\Theta_e = 10^4$ и $g = 1/4$ (такие значения g для фононного механизма вполне обычны) по формуле (3) $T_c = 180^\circ$ K.

Таким образом в рамках модели БКШ высокой критической температуры можно достичь, если только реален выбор параметров типа

$$\Theta_e = \hbar\Omega_e/k \sim 10^{4\circ}\,\mathrm{K}, \qquad g \gtrsim 1/5 \div 1/4. \tag{8}$$

Ответить на вопрос о допустимости значений типа (8) тем труднее, что сама модель БКШ, основанная на приближении (1) или даже несколько более общем (см. рис. 1б и формулу (3)), весьма схематична и неполна в двух отношениях. Во-первых, в ее рамках остается открытым вопрос о зависимости T_c от вида функции $U(\omega)$, а также о точном смысле этой функции. Во-вторых, остается невыясненной связь функции $U(\omega)$ с характеристиками металла, такими, как фононный или экситонный спектры, электронная концентрация и т. д. Конкретно, в случае экситонного механизма использование приближения БКШ (1) эквивалентно предположению о наличии эффективного притяжения между электронами во всей весьма широкой полосе около границы Ферми (ширина полосы $2\hbar\omega_c \sim 2\hbar\Omega_e$ порядка одного или даже нескольких электрон-вольт). Допустимо ли такое предположение? Такой вопрос тем более актуален, что в работе [16] сделано заключение о неэффективности экситонного механизма как раз в результате более детального, казалось бы, рассмотрения взаимодействия между электронами при всех частотах $\omega \lesssim \Omega_e$.

Для выяснения зависимости T_c от характера взаимодействия между электронами придется более детально остановиться на некоторых сторонах теории сверхпроводимости. При этом, с одной стороны, даже весьма конспективное изложение, не содержащее доказательств, оказывается громоздким и, вероятно, трудно доступным ряду читателей. С другой стороны, результат в общем прост и для весьма широкого числа случаев сводится в значительной мере к установлению возможности использовать приближение БКШ для ряда качественных рассуждений и для оценок T_c.

Учитывая сказанное, дальнейшее изложение построено так, чтобы читатели могли при желании лишь бегло просмотреть или даже пропустить нижеследующие разделы 2 и 3 статьи. Вместе с тем в начале раздела 4 сделано резюме — кратко сформулированы основные выводы, к которым мы пришли в разделах 2 и 3.

2 *). Рассмотрим два находящихся вблизи поверхности Ферми электрона соответственно с импульсами $\mathbf{p}$ и $-\mathbf{p}$. В результате взаимодействия

*) При написании разделов 2 и 3 автор широко пользовался советами Д. А. Киржница и результатами его работы [20], а также работы Д. А. Киржница, Е. Г. Максимова и Д. И. Хомского [22]. Пользуюсь случаем принести благодарность Д. А. Киржницу, Е. Г. Максимову и Д. И. Хомскому за обсуждение и Л. В. Келдышу за замечания, сделанные при чтении рукописи.

(столкновения) импульсы электронов изменятся и примут некоторые значения $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}$ и $-\mathbf{p}' = -\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}$. Мерой взаимодействия (вероятности столкновения) является матричный элемент энергии взаимодействия $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$. В случае кулоновского взаимодействия электронов в вакууме $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = 4\pi e^2/q^2$. Наличие других электронов и решетки меняет взаимодействие, причем оно, вообще говоря, становится анизотропным и неупругим. Считая тем не менее взаимодействие изотропным, не зависящим от положения электронов (однородность) и действующим лишь вблизи поверхности Ферми, можно положить

$$V(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = V(\omega, q), \quad \hbar\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}', \qquad \hbar\omega = \xi - \xi', \quad \xi = v_F(p - p_F).$$

В таких условиях удобно записать V в виде

$$V(\omega, q) = 4\pi e^2/q^2\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q). \tag{9}$$

Пока смысл функции $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q)$ не раскрыт, выражение (9) представляет собой лишь удобную форму записи, поскольку взаимодействию электронов в вакууме отвечает значение $\varepsilon_{\text{eff}} = 1$. Далее, потенциал электрического поля φ, создаваемый зарядами с плотностью ρ в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, подчиняется уравнению $\Delta\varphi = -4\pi\rho(\omega)/\varepsilon(\omega)$. Если же существенна также и пространственная дисперсия, то для фурье-компонент $\varphi(\omega, \mathbf{q})$ и $\rho(\omega, \mathbf{q})$ имеем соотношение $\varphi(\omega, \mathbf{q}) = 4\pi\rho(\omega, \mathbf{q})/q^2\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$; здесь $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ — диэлектрическая проницаемость, связывающая в среде индукцию $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ и продольное электрическое поле типа $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{qr} - \omega t)$, $\mathbf{E}_0 = E_0\mathbf{q}/q$. Если пренебречь отличием макроскопического поля от действующего (эффективного) поля (см., например, [17], § 28), а также не учитывать влияния статического периодического поля на движение электронов в металле [18], то энергия взаимодействия между двумя электронами равна выражению (9) с $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon(\omega, q)$. Итак, в некотором приближении в (9) фигурирует диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega, q)$, и это делает смысл величины $V(\omega, q)$ более ясным и привычным.

В дальнейшем фактически не будет обсуждаться фундаментальная проблема вычисления проницаемости $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q)$ на основе данных о структуре металла, строении образующих его атомов и т. д. Вместо этого будут использоваться лишь простые модельные выражения для $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q)$ с целью установить зависимость температуры T_c от вида функции $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q)$. В рамках такого подхода (разумеется, весьма ограниченного по своему характеру) вопрос о разнице между ε_{eff} и ε не имеет особого значения, и ниже для простоты будем записывать выражение (9) в виде

$$V(\omega, q) = 4\pi e^2/q^2\varepsilon(\omega, q). \tag{9a}$$

Величина (9) — (9а) является, так сказать, исходным взаимодействием. Функция взаимодействия U, фигурировавшая выше, получается из V в результате ряда операций и, в частности, усреднения по поверхности Ферми. В простейшем, но широко используемом в литературе случае [4–6, 16, 19, 20] функция U представляет собой просто усредненное значение *) $\overline{V(\omega, q)} \equiv \overline{V}$, умноженное на плотность состояний на границе

*) Речь идет о среднем значении

$$\overline{V} = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \frac{4\pi e^2\, d\cos\theta}{q^2\varepsilon(\omega, q)} \approx \int_{\left(\frac{p-p'}{\hbar}\right)^2}^{\left(\frac{p+p'}{\hbar}\right)^2} \frac{4\pi e^2\, dq^2}{4q_F^2 q^2\varepsilon(\omega, q)} = \frac{2\pi e^2}{q_F^2}\int_{\omega/v_F}^{2q_F} \frac{dq}{q\varepsilon(\omega, q)},$$

$$\hbar^2 q^2 = p^2 + p'^2 - 2pp'\cos\theta, \qquad q_{\min} = (p - p')/\hbar = \omega/v_F, \qquad q_{\max} = 2q_F$$

Ферми $N(0)$, причем

$$N(0)=(1/2)(dn/dE)_{E_F}=mq_F/2\pi^2\hbar^2, \tag{10}$$

$$n=q_F^3/3\pi^2, \qquad E_F=\hbar^2q_F^2/2m, \qquad p_F=\hbar q_F=mv_F.$$

Итак, в обсуждаемом сейчас приближении

$$U=U_0(\omega)=N(0)\,\overline{V}=\alpha\int\limits_{\omega/v_F}^{2q_F}\frac{dq}{q\varepsilon(\omega,\,q)}, \tag{11}$$

где $\hbar\omega=\xi-\xi'$ и параметр α для свободного электронного газа (см. (10)) выражается через концентрацию электронов n:

$$\alpha=e^2/\pi\hbar v_F=e^2m/\pi\hbar^2q_F=e^2m/(3\pi^2)^{1/3}\pi\hbar^2n^{1/3}. \tag{12}$$

Параметр α имеет смысл отношения (с точностью до небольшого численного множителя) средней энергии кулоновского взаимодействия между электронами $e^2/\overline{r}=e^2n^{-1/3}$ к их кинетической энергии на границе Ферми $E_F=\hbar^2q_F^2/2m=(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2n^{2/3}/2m$. В обычных металлах $\alpha\sim 1$, в сильно сжатом веществе $\alpha\ll 1$.

С появлением сверхпроводимости в спектре электронов (возбуждений) появляется щель Δ, причем энергия электрона равна

$$\varepsilon=\sqrt{\Delta^2(\xi,\,T)+\xi^2}, \qquad \xi=v_F(p-p_F). \tag{13}$$

Основным в микротеории сверхпроводимости является уравнение, определяющее щель $\Delta(\xi,\,T)$. В случае (11) это уравнение имеет вид[19, 20]

$$\Delta(\xi,\,T)=-\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}U_0(\xi-\xi')\,\Delta(\xi',\,T)\,\frac{\operatorname{th}\left[\sqrt{\Delta^2(\xi',\,T)+(\xi')^2}/2kT\right]}{\sqrt{\Delta^2(\xi',\,T)+(\xi')^2}}\,d\xi'. \tag{14}$$

Критическая температура T_c определяется из (14) как условие появления нетривиального решения для Δ. Поскольку $\Delta(\xi,\,T_c)=0$, для нахождения T_c служит уравнение

$$\Delta(\xi,\,T)=-\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}U_0(\xi-\xi')\,\Delta(\xi',\,T)\,\frac{\operatorname{th}(\xi'/2kT_c)}{\xi'}\,d\xi'. \tag{15}$$

Для того чтобы получить формулу БКШ (2), нужно в (14), (15) использовать для функции U_0 аппроксимацию БКШ (1). В этом приближении щель Δ при $\xi,\,\xi'<\hbar\omega_c$ оказывается не зависящей от ξ (это подтверждается результатом), и поэтому из (14), (15) сразу же получаются широко известные уравнения для $\Delta(0)=\Delta(\xi,\,T=0)=\Delta(\xi=0,\,T=0)$ и температуры T_c, при которой $\Delta(T_c)=0$:

$$\Delta(0)=\frac{1}{2}N(0)V\int\limits_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c}\Delta(0)\frac{d\xi'}{\sqrt{\Delta^2(0)+(\xi')^2}};\quad N(0)V\int\limits_{0}^{\hbar\omega_c}\frac{d\xi'}{\xi'}\operatorname{th}\left(\frac{\xi'}{2kT_c}\right)=1. \tag{16}$$

Формула (2) получается из (16) элементарным путем (точнее, получается несколько более общий результат, переходящий в (2) в приближении слабой связи $N(0)V\ll 1$; см. [4-7]).

Если задаться некоторыми разумными выражениями для проницаемости $\varepsilon(\omega,\,q)$ и вычислить затем функцию $U_0(\omega)$, то получаются зависимости, в целом совершенно отличные от аппроксимации БКШ (1). Сказанное будет проиллюстрировано ниже (достаточно сравнить рис. 1 с рис. 4 и 6). Именно с этим обстоятельством и связано опасение, что приближение

БКШ может не иметь никакого отношения к действительности, особенно при переходе к случаю высокотемпературной сверхпроводимости, когда «яму» БКШ (см. рис. 1) нужно считать очень широкой.

Подобное опасение, однако, не оправдано или, во всяком случае, приближение БКШ гораздо лучше, чем это может показаться на первый взгляд. Это заключение не является новым и раньше всего связано с давно известным фактом — «подавлением» роли кулоновского отталкивания в теории сверхпроводимости (см. [19], а также, например, [6], стр. 128).

Дело в том, что взаимодействие V, а как следствие, и U обычно может считаться суммой двух членов, отвечающих экранированному кулоновскому отталкиванию (член V_c) и фононному или экситонному притяжению (член V_a). В довольно хорошем приближении

$$V_c(\omega, q) = 4\pi e^2/(q^2 + \varkappa^2), \qquad \omega \lesssim \omega_F = E_F/\hbar; \tag{17}$$

здесь $\varkappa$ — параметр экранирования, уточненный ниже. Независимость V_c от ω (фактически речь идет о слабой зависимости, пока $\omega < \omega_F$) связана с мгновенным характером кулоновского взаимодействия и вместе

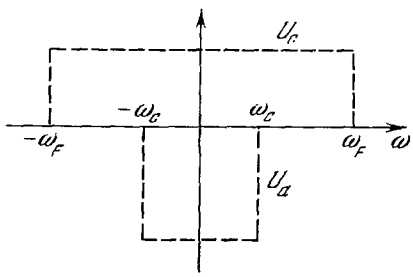

Рис. 2а.

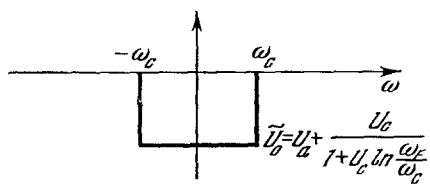

Рис. 2б.

с тем безынерционностью экранирования для частот $\omega < \omega_F$ (экранирование связано с движением электронов, которые пролетают среднее расстояние между ними $n^{-1/3} \sim q_F^{-1}$ за время $\tau_F \sim 1/v_F q_F \sim \hbar/E_F = 1/\omega_F$; поэтому для частот $\omega \ll \omega_F$ экранировка успевает произойти за время, значительно меньшее периода $\tau = 2\pi/\omega$). Что же касается части $V_a(\omega, q)$, то она отвечает притяжению (т. е. $V_a < 0$) в некоторой области частот $\omega_c \ll \omega_F$; в то же время при $\omega > \omega_c$ роль взаимодействия V_a несущественна. Тем самым член V_a качественно передается аппроксимацией БКШ (см. (1) и рис. 1).

В силу сказанного полному взаимодействию $V = V_c + V_a$ соответствует функция U_0, в грубом приближении имеющая вид (рис. 2а)

$$\left.\begin{aligned} &U_0 = U_c + U_a = N(0)\bar{V}_c + N(0)\bar{V}_a; \\ &\bar{V}_c = C_1 > 0, \ \ \omega < \omega_F; \ \ \bar{V}_c = 0, \ \ \omega > \omega_F; \\ &V_a = C_2 < 0, \ \ \omega < \omega_c \ll \omega_F; \ \ V_a = 0, \ \ \omega > \omega_c. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

При $C_1 \sim |C_2|$ отличие функции (18) от (1) является радикальным и, например, при $C_1 > |C_2|$ притяжения нет ни при одной частоте. Но в интегральном уравнении (15) вклад от U_c и U_a при условии $\omega_c \ll \omega_F$ оказывается совершенно различным в связи с неодинаковой частотной зависимостью этих членов (соответствующие выкладки см. [6], стр. 128—131). Именно, роль кулоновского члена подавлена и сравнивать нужно не U_a с U_c, а U_a с

$$\tilde{U}_c = U_c/[1 + U_c \ln(\omega_F/\omega_c)]. \tag{19}$$

Очевидно, при $U_c \ln(\omega_F/\omega_c) \gg 1$ величина $\widetilde{U}_c \approx 1/\ln(\omega_F/\omega_c) \ll 1$. Полное эффективное взаимодействие

$$\begin{aligned} &\widetilde{U}_0 = U_a + U_c/[1 + U_c \ln(\omega_F/\omega_c)], \quad \omega < \omega_c, \\ &\widetilde{U}_0 = 0, \qquad \omega > \omega_c, \end{aligned} \tag{20}$$

и оно может быть близко к U_a даже при $U_c \sim |U_a|$, как это иллюстрируется рис. 2б.

Полученный результат, который довольно условно был назван выше эффектом подавления кулоновского взаимодействия, свидетельствует о том, что в области больших частот (вдали от поверхности Ферми) даже положительное взаимодействие ($U_0(\omega) > 0$) не является опасным. Более того, сверхпроводимость может наступить и в том случае, когда функция $U_0(\omega)$ везде положительна, но близка к нулю вблизи границы Ферми (рис. 3). Такой результат [20] — независимость T_c от знака функции взаимодействия $U_0(\omega)$ вдали от границы Ферми — на первый взгляд кажется парадоксальным. Действительно, неравенство $V(\omega, q) > 0$, приводящее к неравенству $U_0(\omega) > 0$, означает, что соответствующая фурье-компонента энергии взаимодействия двух электронов отвечает отталкиванию, сверхпроводимость же обусловлена притяжением между электронами. Парадокс разрешается, если учесть, что и в обсуждаемом случае (рис. 3) электроны притягиваются, а не отталкиваются. Дело в том, что предположение об отсутствии взаимодействия на самой границе Ферми и в непосредственной близости к ней приводит к появлению взаимодействия лишь во втором приближении теории возмущений. В таких условиях энергия возмущения для основного состояния всегда отрицательна (притяжение) независимо от знака возмущения V (напомним стандартную формулу квантовомеханической теории возмущений

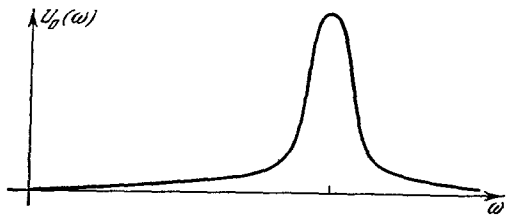

Рис. 3.

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

откуда для основного состояния $E_n^{(0)} = 0$ всегда получаем $E_n^{(2)} < 0$). На физическом языке можно сказать, что при $U(\omega = (\xi - \xi')/\hbar = 0) = 0$ частицы для проявления их взаимодействия должны сначала виртуальным образом сдвинуться с границы Ферми на некоторое расстояние, где имеется взаимодействие; только после этого частицы взаимодействуют между собой, причем энергия взаимодействия оказывается уже пропорциональной $|V|^2$ и всегда отрицательна.

Уравнение (15) не только правильно учитывает эффект «подавления» кулоновского взаимодействия, но и вообще анализ этого уравнения оказался весьма плодотворным. Вместе с тем применение уравнения (14) — (15) не всегда возможно: для широкого класса функций $U_0(\omega)$ оно непоследовательно, а в некоторых других случаях приводит к ошибочным результатам. Так, по общей теореме для равновесной системы $\varepsilon(\omega = 0, q) \geqslant 0$ (см., например, [18]). Но это значит, что и функция $U_0(\omega)$, определенная согласно (11), не может быть отрицательной при $\omega = 0$; между тем для аппроксимации БКШ (1) как раз $U_0(0) < 0$. С другой стороны для функций $U_0(\omega)$ более сложного типа, например, имеющих резонансный харак-

тер (см. рис. 4 и 6), использование уравнения (15) не только оказывается непоследовательным, но может привести и к неправильным результатам. Об этом свидетельствует детальный вывод[7, 21, 22] уравнения для сверхпроводящей щели $\Delta(\xi, T)$, учитывающий частотную и пространственную дисперсию (т. е. зависимость ε от ω и $\mathbf{q}$), а также затухание (наличие у ε мнимой части).

Наиболее точная на современном этапе теория сверхпроводимости, излагаемая и используемая в статьях[8-10, 21, 22] и книге[7], является весьма сложной и громоздкой. Останавливаться здесь на этой теории сколько-нибудь подробно нет никакой возможности, и мы ограничимся лишь несколькими замечаниями.

Главный результат теории можно видеть в том, что сверхпроводящая щель $\Delta(\xi, T)$ и температура T_c определяются не величиной $V = 4\pi e^2/q^2\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ (или, что то же, проницаемостью $\varepsilon(\omega, q)$), а некоторой другой функцией $V_{\text{eff}}(\omega, q)$. Сказанное имеет место, несмотря на то, что речь идет об изотропном и однородном приближении, когда рассеяние электронов друг на друге описывается именно матричным элементом $V(\omega, q)$.

С помощью дисперсионных соотношений (см., например, [7, 14, 18]) действительная и мнимая части ε или $1/\varepsilon$ выражаются друг через друга. В частности,

$$\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(\omega, q)}\right] = 1 + \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\operatorname{Im}[1/\varepsilon(\omega', q)]\,d\omega'}{\omega'-\omega} =$$

$$= 1 + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{\infty}\frac{\omega'\operatorname{Im}[1/\varepsilon(\omega', q)]\,d\omega'}{\omega'^2-\omega^2}, \quad (21)$$

где символ $\mathcal{P}$ означает, что интеграл берется в смысле главного значения, а переход к интегрированию от 0 до ∞ возможен в силу предположения о соблюдении условия $\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon^*(-\omega, q)$. Как оказывается, входящая в теорию вместо V величина V_{eff} имеет вид *)

$$V_{\text{eff}}(\omega, q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}\left(1 - 2\int_0^\infty \frac{\rho(\omega', q)\,d\omega'}{\omega+\omega'}\right), \quad \rho(\omega, q) = -\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\left[\frac{1}{\varepsilon(\omega, q)}\right]. \quad (22)$$

Для равновесной системы функция $\rho \geqslant 0$ (функция ρ пропорциональна электропроводности или эквивалентной ей величине). Учитывая, что

$$\frac{1}{\omega'^2-\omega^2} = \frac{1}{2\omega'}\left(\frac{1}{\omega+\omega'} - \frac{1}{\omega-\omega'}\right),$$

из (21) и (22) приходим к такому выводу: в V_{eff} входит не $\operatorname{Re}(1/\varepsilon)$ и не $1/\varepsilon$, а нерезонансная величина

$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) - \int\frac{\rho\,d\omega'}{\omega-\omega'} - \int\frac{\rho\,d\omega'}{\omega+\omega'} = 1 - 2\int\frac{\rho\,d\omega'}{\omega+\omega'}.$$

Замена V на V_{eff} в уравнениях теории сверхпроводимости связана с тем обстоятельством, что сверхпроводимость не сводится к рассеянию двух электронов друг на друге с обменом возбуждениями (именно этот последний процесс описывается матричным элементом $V = 4\pi e^2/q^2\varepsilon$).

---

*) Формально можно было бы сказать, что (22) сводится к величине (9) с некоторым значением $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega, q)$. Однако в случае (9) имелся в виду переход от ε к ε_{eff} за счет, например, учета отличия действующего поля от среднего. Сейчас же предполагается, что рассеяние электронов определяется величиной (9), (9а), где ε имеет обычный смысл, но сверхпроводящая щель оказывается зависящей от функции (22), а не от функции (9), (9а).

Для определения критической температуры T_c служит теперь уравнение

$$\Phi(\xi) = -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{\text{eff}}(\xi, \xi')\Phi(\xi')\frac{\operatorname{th}(\xi'/2kT_c)}{\xi'}d\xi', \tag{23}$$

которое по виду совпадает с (15), но написано для функции Φ, отличной от щели Δ (для определения T_c это обстоятельство несущественно) и содержит вместо $U_0(\xi - \xi')$ функцию $U_{\text{eff}}(\xi, \xi')$ от двух переменных ξ и ξ'. При этом

$$U_{\text{eff}}(\xi, \xi') = N(0)\overline{V}_{\text{eff}} = u(\xi, \xi') - 2\int_0^{\infty}\frac{v(\xi, \xi', \omega')\,d\omega'}{|\xi/\hbar| + |\xi'/\hbar| + \omega'},$$

$$u(\xi, \xi') = \alpha\int_{|\xi-\xi'|/\hbar v_F}^{2q_F}\frac{dq}{q}, \quad v(\xi, \xi') = \alpha\int_{|\xi-\xi'|/\hbar v_F}^{2q_F}\rho(\omega', q)\frac{dq}{q}. \tag{24}$$

В силу близости (а в некотором смысле даже тождественности) уравнений (15) и (23) вывод о «подавлении» кулоновского взаимодействия (взаимодействия с широким частотным спектром) полностью сохраняется и в точной теории. Новым является замена функции взаимодействия $U_0(\xi - \xi')$, могущей иметь резонансы (см. следующий раздел) на сглаженную функцию $\widetilde{U}_{\text{eff}}(\xi, \xi')$. При этом функция U_{eff} может при $\xi = \xi' = 0$ быть отрицательной без нарушения условия $\varepsilon(0, q) \geqslant 0$. Сколько-нибудь последовательное вычисление или даже оценка T_c при заданной проницаемости $\varepsilon(\omega, q)$ возможны только на базе выражений (22) — (24).

В заключение настоящего раздела, чтобы избежать путаницы, сопоставим в виде таблицы некоторые введенные выше функции (приведена также функция $\widetilde{U}_{\text{eff}}$, используемая ниже):

Функция	Формула	Пояснение
$V(\omega, q) = \dfrac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon(\omega, q)}$	(9а), (9)	Определяет рассеяние двух электронов, обменивающихся импульсом $\hbar\mathbf{q}$ и энергией $\hbar\omega = \xi - \xi'$
$U_0(\omega) = N(0)\overline{V}$	(11)	Равна произведению плотности состояний $N(0)$ на среднее по q значение $\overline{V}$ от функции $V(\omega, q)$. Фигурирует в уравнениях (14), (15)
$\widetilde{U}_0(\omega)$	(20)	Аппроксимация функции $U_0(\omega)$, учитывающая эффект подавления кулоновского взаимодействия
$V_{\text{eff}}(\omega, q)$	(22)	Эффективное взаимодействие, фигурирующее в последовательной теории сверхпроводимости
$U_{\text{eff}}(\xi, \xi') = N(0)\overline{V}_{\text{eff}}$	(24)	Функция взаимодействия, появляющаяся в интегральном уравнении (23), служащем для определения T_c. Является аналогом функции $U_0(\omega)$
$\widetilde{U}_{\text{eff}}(\xi, \xi')$	(31)	Аппроксимация функции $U_{\text{eff}}(\xi, \xi')$. Является аналогом функции $\widetilde{U}_0(\omega)$, фигурирующей в приближенной теории

Все функции взаимодействия U_0, $\widetilde{U}_0$, U_{eff} и $\widetilde{U}_{\text{eff}}$ определяют критическую температуру T_c с помощью по сути дела одного и того же интегрального уравнения (см. уравнения (15), (23) и (31)). Переход от U_0 к $\widetilde{U}_0$

или от U_{eff} к $\tilde{U}_{\text{eff}}$ отвечает учету эффекта подавления кулоновского взаимодействия путем замены интегрирования до частоты ω_F интегрированием до некоторой частоты $\omega_c \ll \omega_F$ (см. (20), (31) и пояснения к этим формулам). Наконец, отличие между U_0 и U_{eff} состоит в том, что они различным образом выражаются через продольную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega, q)$, которая в обсуждаемом нами приближении (изотропия, однородность) определяет исходное взаимодействие между электронами. В тех же случаях, когда функция взаимодействия $U(\omega)$ задается «от руки», как это делалось в первоначальной теории БКШ и целом ряде последующих работ, то, очевидно, вопрос о различии между U_0 и U_{eff} не возникает.

3. В теории сверхпроводимости довольно часто используется в виде примера [6, 18, 20, 22] модель «желе», в которой

$$\varepsilon(\omega, q) = 1 + (\varkappa^2/q^2) - (\omega_i^2/\omega^2); \tag{25}$$

здесь $\omega_i = \sqrt{4\pi e^2 Z^2 n_i/M} = \sqrt{4\pi e^2 Zn/M}$ — плазменная частота для ионов (заряд иона eZ, масса иона M, концентрация ионов n_i и электронов $n = Zn_i$) и $\varkappa^2 = 6\pi e^2 n/E_F = 4e^2 m q_F/\pi\hbar^2$ ($1/\varkappa$ — радиус экранирования).

Выражение (25) справедливо лишь при $\omega \ll qv_F$ и при пренебрежении затуханием (более общее выражение см. в [18, 22]). Для модели «желе» (25)

$$V(\omega, q) = \frac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon(\omega, q)} = \frac{4\pi e^2}{q^2+\varkappa^2}\left(1 + \frac{\omega_q^2}{\omega^2-\omega_q^2}\right), \tag{26}$$

где ω_q — частоты продольных волн, могущих распространяться в среде с проницаемостью (25); как известно, частоты продольных волн удовлетворяют условию $\varepsilon(\omega_q, q) = 0$, и, следовательно,

$$\omega_q^2 = \omega_i^2 q^2/(q^2+\varkappa^2), \qquad \varepsilon(\omega_q, q) = 0. \tag{27}$$

Подставляя (26) в (11), получаем «функцию взаимодействия»

$$U_0(\nu) = \frac{\alpha}{2(1-\nu^{-2})}\ln\left|1 + \frac{1}{\alpha}\left(1 - \frac{1}{\nu^2}\right)\right|,$$
$$\nu^2 = \frac{\omega^2}{\omega_i^2}, \quad \alpha = \frac{e^2}{\pi\hbar v_F}. \tag{28}$$

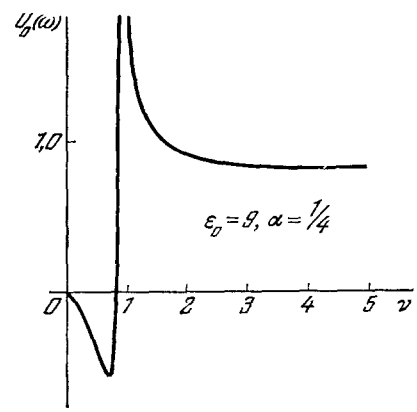

Рис. 4.

График функции (28) приведен на рис. 4. Для модели «желе», очевидно, $U_0(0) = 0$. Расчет, базирующийся на уравнении (15), приводит в случае слабой связи $\alpha \ll 1$ к результату [20]

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi}\alpha\frac{\hbar\omega_i}{k}\exp\left(-\frac{8}{\pi^2\alpha} + \frac{3}{2} - \frac{\pi^2}{6}\right) \sim \alpha\frac{\hbar\omega_i}{k}\exp\left(-\frac{8}{\pi^2\alpha}\right). \tag{29}$$

Определенная, согласно (24), функция $U_{\text{eff}}(\xi, \xi')$ для модели «желе» имеет вид

$$U_{\text{eff}}(\xi, \xi') = \frac{\alpha}{2}\ln\left(\frac{1}{\alpha}\right)\frac{\nu+\nu'}{1+\nu+\nu'}, \quad \nu = \frac{|\xi|}{\hbar\omega_i}, \quad \nu' = \frac{|\xi'|}{\hbar\omega_i}. \tag{30}$$

Характерно, что, в то время как зависимость $U_0(\omega)$ имеет резонанс (см. рис. 4), функция $U_{\text{eff}}(\xi, \xi')$ плавно зависит от своих аргументов. Разумеется, этот факт является следствием уже отмеченного обстоятельства — выражения (22) и (24) зависят лишь от нерезонансной части функции $1/\varepsilon$. Исследование уравнения (23) выявляет эффект подавления взаимодействия

при больших ξ (этого и следовало ожидать в связи с родственностью уравнений (15) и (23)). Формально это «подавление» сводится к тому, что уравнение (23) заменяется следующим:

$$\Phi(\xi) = -\frac{1}{2}\int_0^{\xi_0} \widetilde{U}_{\text{eff}}(\xi, \xi')\,\Phi(\xi')\,\frac{\operatorname{th}(\xi'/2kT_c)}{\xi'}\,d\xi', \tag{31}$$

где

$$\widetilde{U}_{\text{eff}}(\xi, \xi') = U^{(s)}_{\text{eff}}(\xi, \xi') - \frac{U^{(s)}_{\text{eff}}(\xi, \xi_0)\,U^{(s)}_{\text{eff}}(\xi_0, \xi')\ln(E_F/\xi_0)}{1 + U^{(s)}_{\text{eff}}(\xi_0, \xi_0)\ln(E_F/\xi_0)},$$

$$U^{(s)}_{\text{eff}}(\xi, \xi') = \frac{U_{\text{eff}}(\xi, \xi') + U_{\text{eff}}(\xi, -\xi')}{2}.$$

При переходе от (23) к (31) предполагается, что быстроизменяющаяся часть U_{eff} (если она имеется) сосредоточена в области значений $\xi \lesssim \xi_0$, а затем U_{eff} медленно изменяется в области между ξ_0 и энергией Ферми $E_F \gg \xi_0$ (точнее, вместо E_F фигурирует энергия $\bar{\xi} \sim E_F$, но в рамках используемой точности это несущественно). Очевидно, функция $\widetilde{U}_{\text{eff}}$ играет роль функции $\widetilde{U}_0$, использованной в разделе 2 (см. (20); в согласии со сказанным в (31) интегрирование ведется до ξ_0, что эквивалентно интегрированию до ∞ с $\widetilde{U}_{\text{eff}} = 0$ при $\xi' > \xi_0$).

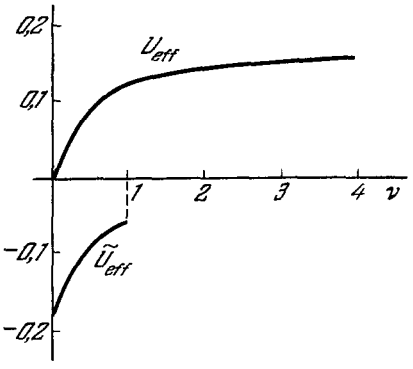

Рис. 5.

Для модели «желе» $\xi_0 \sim \hbar\omega_i$ и функция $\widetilde{U}_{\text{eff}}$ имеет вид

$$\widetilde{U}_{\text{eff}}(\nu, \nu') = -\frac{\alpha}{2}\ln\left(\frac{1}{\alpha}\right)\frac{1}{1+\nu+\nu'},$$

$$\nu = \frac{|\xi|}{\hbar\omega_i}, \quad \nu' = \frac{|\xi'|}{\hbar\omega_i}. \tag{32}$$

Функции $U_{\text{eff}}(\nu, \nu')$ и $\widetilde{U}_{\text{eff}}(\nu, \nu')$ для модели «желе» (формулы (30) и (32)) изображены на рис. 5 при $\nu = \nu'$ и $\alpha = 1/4$. Разительны как различие между U_{eff} и $\widetilde{U}_{\text{eff}}$, так и их отличие от функции $U_0(\nu)$ для той же модели «желе» (см. (28)). Естественно поэтому, что для T_c, согласно (31), (32), получается выражение, вообще говоря, существенно отличное от (29). Именно для модели «желе» (25) окончательно получаем [22]

$$T_c \sim \frac{\hbar\omega_i}{k}\,e^{-1/g}, \quad g = \frac{[(\alpha/2)\ln(1/\alpha)]^2\ln(E_F/\hbar\omega_i)}{1 + (\alpha/2)\ln(1/\alpha)\ln(E_F/\hbar\omega_i)}. \tag{33}$$

Если

$$(\alpha/2)\ln(1/\alpha)\ln(E_F/\hbar\omega_i) = \alpha\ln(1/\alpha)\ln(M/mZ\alpha) \gg 1, \tag{34}$$

то

$$T_c \sim (\hbar\omega_i/k)\,e^{-2/\alpha\ln(1/\alpha)}. \tag{35}$$

Полагая $M/mZ \sim 10^4$, видим, что условие (34) может практически считаться выполненным при $\alpha > 1/10 \div 1/5$, т. е. в области, наиболее интересной с точки зрения каких-либо приложений (в противоположном случае температура T_c очень мала). В статье [11] для оценки T_c для сильно сжатого, полностью ионизированного вещества использовалась формула (25). Согласно (35) для этого случая

$$T_c \sim 10^4\left(\frac{Z}{A}\right)\rho^{1/2}\exp\left\{-\frac{8{,}7\,(Z/A)^{1/3}\rho^{1/3}}{\ln[4{,}35\,(Z/A)^{1/3}\rho^{1/3}]}\right\}, \tag{36}$$

где $\rho \approx AM_p n_i$ — плотность вещества в $г \cdot см^{-3}$ (A — атомный вес, M_p — масса протона) и

$$\alpha = \frac{e^2 m}{(3\pi^2)^{1/3}\pi\hbar^2 n^{1/3}} = \frac{e^2 m M_p^{1/3}}{(3\pi^2)^{1/3}\pi\hbar^2}\left(\frac{A}{Z}\right)^{1/3}\rho^{-1/3} = 0{,}23\left(\frac{A}{Z}\right)^{1/3}\rho^{-1/3}.$$

Для металлического водорода при плотности $\rho = 1{,}1$ $г/см^3$, когда эта фаза становится равновесной (см. [11] и указанную там литературу), $\alpha \approx 0{,}23$, $\omega_i \approx 10^{15}$ и, согласно (36), $T_c \sim 25°$ К. Если же опираться на формулу (29), то при $\rho = 1{,}1$ температура $T_c \sim 80°$ К. Возможность использования формулы (36) для оценки T_c в случае металлического водорода при $\rho \sim 1$, разумеется, остается неясной. Вероятно, более надежна оценка $T_c \sim \sim 300°$ К, приведенная в работе [65].

Выражение (35) находится в соответствии с формулой БКШ (2), (3), если положить $\omega_c \sim \omega_i$ или $\Theta \sim \hbar\omega_i/k$, а также оценить значение $\tilde{U}_{\text{eff}}$ на основе выражения (26) с пренебрежением его части, отвечающей кулоновскому отталкиванию (при такой оценке, как мы видели ранее, $\tilde{U}_{\text{eff}} \sim \sim (-4\pi e^2/q_F^2)(N(0) \sim -\alpha)$.

Обратимся теперь к модели, которую будем называть обобщенной моделью «желе». В этой модели, использовавшейся ранее в статье [16], диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon(\omega, q) = 1 + \frac{\varkappa^2}{q^2} - \frac{\omega_i^2}{\omega^2} + \frac{\Omega^2(\varepsilon_0 - 1)}{\Omega^2 - \omega^2}. \tag{37}$$

Выражение (37) отвечает ситуации, когда в среде, описываемой обычной моделью «желе» (25), присутствуют также осцилляторы с собственной частотой Ω; если бы среда состояла только из этих осцилляторов, то ее диэлектрическая проницаемость равнялась бы

$$\varepsilon_{\text{осц}}(\omega) = 1 + \frac{\Omega^2(\varepsilon_0 - 1)}{\Omega^2 - \omega^2},$$

причем $\varepsilon_{\text{осц}}(0) = \varepsilon_0$. Важно подчеркнуть, что, выбирая в (37) в качестве Ω достаточно высокую электронную частоту $\Omega \gg \omega_i$, мы получаем как раз модель среды, для которой можно ожидать появления высоких значений T_c.

В работе [16] модель (37) была рассмотрена в рамках приближения (14), (15) и при этом сделан тот неутешительный вывод, что и при больших Ω все равно $T_c < \hbar\omega_i/k$, т. е. высокая критическая температура не достигается. Такое заключение, однако, ошибочно, даже если оставаться в пределах приближения (14), (15).

Подставляя (37) в (11), получаем

$$U_0(\nu) = \frac{\alpha \ln\left|1 + \frac{1}{\alpha}\left(1 - \frac{\omega_i^2}{\Omega^2\nu^2} + \frac{\varepsilon_0 - 1}{1 - \nu^2}\right)\right|}{2\left(1 - \frac{\omega_i^2}{\Omega^2\nu^2} + \frac{\varepsilon_0 - 1}{1 - \nu^2}\right)}, \quad \nu^2 = \frac{\omega^2}{\Omega^2}. \tag{38}$$

При переходе к (38) сделано предположение, сводящееся к использованию условия $\varepsilon\Omega^2 \ll \omega_e^2$, где $\omega_e = \sqrt{4\pi e^2 n/m} = \sqrt{4e^2 q_F^3/3\pi m} = \sqrt{16\alpha/3}(E_F/\hbar) = 5{,}6 \times \times 10^4 \sqrt{n}$ $сек^{-1}$ — электронная плазменная частота. Нас, кроме того, интересует лишь случай, когда

$$\Omega^2 \gg \omega_i^2. \tag{39}$$

При соблюдении последнего условия можно надеяться получить хорошее приближение, полагая в (38) $\omega_i = 0$, т. е. используя выражение

$$U_0(\nu) = \frac{\alpha(1-\nu^2)}{2(\varepsilon_0-\nu^2)} \ln\left|1+\frac{\varepsilon_0-\nu^2}{\alpha(1-\nu^2)}\right|. \tag{40}$$

График функции (40) представлен на рис. 6. При условии, что

$$\varepsilon_0 \gg 1, \qquad \alpha \ll 1, \tag{41}$$

функции (28) и (40) практически совпадают, если только заменить в (38) ν на $\nu' = \sqrt{\varepsilon_0}\nu$. Как в силу этого замечания, так и непосредственно можно видеть, что для обобщенной модели «желе» в условиях (41) из формулы (29) получается оценка

$$T_c \sim \alpha\sqrt{\varepsilon_0}\,(\hbar\Omega/k)\,e^{-8/\pi^2\alpha}, \qquad \varepsilon_0 \gg 1,\ \alpha \ll 1. \tag{42}$$

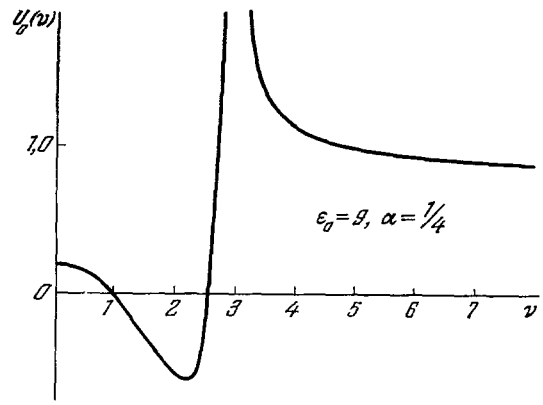

Рис. 6.

Более точный расчет, осуществленный Д. А. Киржницем, исходя непосредственно из выражения (38), при условии (41) приводит к формуле (29) с заменой ω_i на $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega$. Тем самым, конечно, подтверждается и оценка (42). Согласно (42) при $\alpha\sqrt{\varepsilon_0}\sim 1$ температура $T_c \sim (\hbar\Omega/k)e^{-8/\pi^2\alpha}$ и может быть большой при достаточно большой (электронной) частоте Ω. Следовательно, сделанное в [16] утверждение опровергается. Оно явилось следствием некорректного решения интегрального уравнения (15) для случая (37).

Вместе с тем для обобщенной модели «желе» (37), как и для обычной модели «желе» (25), уравнение (15) с использованием функции U_0, определяемой согласно (11), вообще говоря, не может служить для определения или даже оценки T_c. Причина этого уже указывалась — она лежит в резонансном характере функции U_0 для моделей «желе» (см. (28) и 38)), которую нужно заменить «сглаженной» функцией взаимодействия U_{eff} (см. (24)). В результате для модели «желе» справедлива оценка (35) вместо (29), а для обобщенной модели «желе» вместо (42) более точна формула

$$T_c \sim (\hbar\sqrt{\varepsilon_0}\Omega/k)\,e^{-a/\alpha}, \qquad a \sim 1. \tag{43}$$

Остановимся на выводе этой формулы (с уточнением коэффициента a) и на самой обобщенной модели «желе» несколько подробнее. Найдем прежде всего спектр продольных волн, могущих распространяться в среде с диэлектрической проницаемостью (37). Частоты этих волн ω_q определяются из условия

$$\varepsilon(\omega_q, q) = 1 + \frac{\varkappa^2}{q^2} - \frac{\omega_i^2}{\omega_q^2} + \frac{\Omega^2(\varepsilon_0-1)}{\Omega^2-\omega_q^2} = 0. \tag{44}$$

Решение дисперсионного уравнения (44) таково:

$$\omega_q^2 = \frac{(\varepsilon_0 q^2+\varkappa^2)\Omega^2+\omega_i^2 q^2 \pm \sqrt{[(\varepsilon_0 q^2+\varkappa^2)\Omega^2-\omega_i^2 q^2]^2+4(\varepsilon_0-1)\omega_i^2\Omega^2 q^4}}{2(q^2+\varkappa^2)}. \tag{45}$$

При условии $\Omega^2 \gg \omega_i^2$ (см. (39)) получаем два приближенных решения:

$$\omega_{q-}^2 \equiv \omega_{q,\,ph}^2 - \frac{\omega_i^2 q^2}{\varepsilon_0 q^2 + \varkappa^2}, \tag{46}$$

$$\omega_{q+}^2 \equiv \Omega_e^2(q) = (\varepsilon_0 q^2 + \varkappa^2)\,\Omega^2/(q^2 + \varkappa^2). \tag{47}$$

Разумеется, решения (46), (47) получаются сразу из (44), если искать частóты ω_q^2, соответственно много меньшие Ω^2 или много бóльшие ω_i^2. Решение (46) представляет собой фононную ветвь спектра возбуждений, оно отличается от спектра (27) в связи с тем, что для обобщенной модели «желе» при малых частотах

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (\varkappa^2/q^2) - (\omega_i^2/\omega^2)$$

в отличие от выражения (25). Спектр (47) представляет собой спектр продольных экситонов, причем интересующие нас значения q лежат между $q \approx 0$ и $q = 2q_F$ (см. (24)). Очевидно,

$$\Omega_e(0) = \Omega, \qquad \Omega_e(2q_F) = \sqrt{(\varepsilon_0 + \alpha)/(1 + \alpha)}\,\Omega, \tag{48}$$

где учтено соотношение $\varkappa^2 = \alpha\,(2q_F)^2$.

В случае (41)

$$\Omega_e(2q_F) \approx \sqrt{\varepsilon_0}\,\Omega, \quad \varepsilon_0 \gg 1, \quad \alpha \ll 1. \tag{49}$$

Именно частота коротковолновых экситонов $\Omega_e(2q_F)$ определяет экситонный вклад во взаимодействие между электронами, и, конкретно, от этой частоты зависит значение T_c. Для оценки T_c запишем взаимодействие V для модели (37):

$$V(\omega, q) = \frac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon} \approx \frac{4\pi e^2}{q^2 + \varkappa^2}\left\{1 + \frac{\omega_i^2 q^2 (q^2 + \varkappa^2)(\varepsilon_0 q^2 + \varkappa^2)^{-1}}{\omega^2 - \omega_{q,\,ph}^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{(\varepsilon_0 - 1)\,\Omega^2 q^2 (q^2 + \varkappa^2)^{-1}}{\omega^2 - \Omega_e^2(q)}\right\}. \tag{50}$$

При усреднении по углам по порядку величины $\overline{V}(\omega) \sim V(\omega, 2q_F)$; далее, $\alpha(2q_F)^2 = \varkappa^2$, и поэтому при $\alpha \ll 1$ можно заменить $(2q_F)^2 + \varkappa^2$ на $(2q_F)^2$, что по порядку величины допустимо и при $\alpha < 1$. Учитывая сказанное, в выражении для $\overline{V}$ можно положить (см. (46) и (47))

$$\omega_{q,\,ph} = \omega_i/\sqrt{\varepsilon_0},$$
$$\Omega_e = \Omega_e(2q_F) = \sqrt{\varepsilon_0}\,\Omega. \tag{51}$$

В результате

$$\overline{V} = \overline{V}_c\left\{1 + \frac{\omega_i^2/\varepsilon_0^2}{\omega^2 - (\omega_i^2/\varepsilon_0)} + \right.$$
$$\left. + \frac{(\varepsilon_0 - 1)\,\Omega^2}{\omega^2 - \varepsilon_0\Omega^2}\right\}; \tag{52}$$

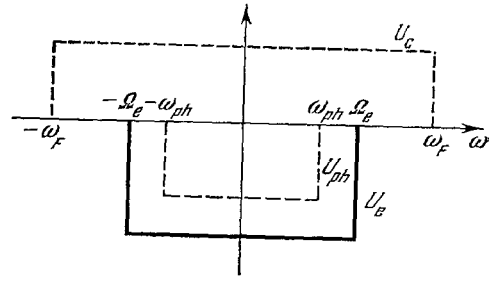

Рис. 7.

здесь $\overline{V}_c$ — среднее по q значение кулоновского взаимодействия $V_c = 4\pi/(q^2 + \varkappa^2)$ (разумеется, $\overline{V}_c \sim 4\pi e^2/q_F^2$, но поскольку величина $\overline{V}_c$ фигурирует в качестве общего множителя, удобнее и точнее ввести $\overline{V}_c$ в качестве параметра). В соответствии с указанными ранее результатами теории сверхпроводимости оценку T_c можно произвести, используя функцию

взаимодействия U_0 или U_{eff} вида (см. также рис. 7)

$$\left.\begin{aligned}
&U=U_c+U_{ph}+U_e,\ U_c=N(0)\overline{V}_c,\ U_{ph}=N(0)\overline{V}_{ph},\ U_e=N(0)\overline{V}_e;\\
&\overline{V}_c>0 \text{ при } \omega<\omega_F;\ \overline{V}_c=0 \text{ при } \omega>\omega_F;\\
&\overline{V}_{ph}=-\overline{V}_c/\varepsilon_0 \text{ при } \omega<\omega_{ph}=\omega_i/\sqrt{\varepsilon_0};\ \overline{V}_{ph}=0 \text{ при } \omega>\omega_{ph};\\
&\overline{V}_e=-\overline{V}_c(\varepsilon_0-1)/\varepsilon_0 \text{ при } \omega<\Omega_e=\sqrt{\varepsilon_0}\,\Omega;\ \overline{V}_e=0 \text{ при } \omega>\Omega_e.
\end{aligned}\right\} \tag{53}$$

В условиях, когда $\omega_{ph} \ll \Omega_e \ll \omega_F$, оказываются применимыми оценки, позволившие сделать заключение о «подавлении» кулоновского взаимодействия (см. (20) и (31)). Конкретно, решение уравнения (15) или (23) с функцией (53) приводит к оценке [22]

$$\left.\begin{aligned}
&T_c\sim(\hbar\omega_{ph}/k)\,e^{-1/g}\approx\frac{\hbar}{k}\,\omega_{ph}\,(\Omega_e/\omega_{ph})^{g_e/(g'_{ph}+g_e)}e^{-1/(g'_{ph}+g_e)},\\
&g=|U_{ph}|+\frac{|U_e|}{1-|U_e|\ln(\Omega_e/\omega_{ph})}-\frac{U_c}{1+U_c\ln(\omega_F/\omega_{ph})},\\
&g'_{ph}=g_{ph}+g_c=|U_{ph}|-\frac{U_c}{1+U_c\ln(\omega_F/\omega_{ph})},\ g_e=|U_e|.
\end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Последнее выражение для T_c здесь получено при предположении, что $g'_{ph}g_e\ln(\Omega_e/\omega_{ph}) \ll g'_{ph}+g_e$, в силу чего

$$\frac{1}{g}=\frac{1-g_e\ln(\Omega_e/\omega_{ph})}{g'_{ph}+g_e-g'_{ph}g_e\ln(\Omega_e/\omega_{ph})}\approx\frac{1-g_e\ln(\Omega_e/\omega_{ph})}{g'_{ph}+g_e}.$$

Очевидно, g'_{ph} представляет собой эффективный параметр g в формуле БКШ (3) для случая, когда экситонное взаимодействие не играет роли. При условии, что

$$g_e=\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0}U_c\gg g'_{ph}=\left|\left|\frac{U_c}{\varepsilon_0}\right|-\frac{U_c}{1+U_c\ln(\omega_F/\omega_{ph})}\right|, \tag{55}$$

из (54) получаем формулу (43), ибо $\Omega=\sqrt{\varepsilon_0}\Omega$ и $U_c\sim N(0)\cdot 4\pi e^2/q_F^2=2/\alpha$. Вместе с тем формула (55) совпадает с оценкой, получаемой с помощью формулы БКШ (3) при $\Theta=\Theta_e=\hbar\Omega_e/k=\hbar\sqrt{\varepsilon_0}\Omega/k$ и $g=\alpha/a$, $a\sim 1$.

4. Результат обсуждения, проведенного в разделах 2 и 3, сводится раньше всего к оправданию элементарного подхода к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, использованного в [1] и в разделе 1 настоящей статьи и опирающегося на формулу БКШ (2) — (3). Конкретно, для появления высокотемпературной сверхпроводимости достаточно, во-первых, чтобы в матричном элементе энергии взаимодействия между электронами $V(\omega, q)=4\pi e^2/q^2\varepsilon(\omega, q)$ имелся отвечающий притяжению (т. е. отрицательный) вклад в достаточно широкой области частот $\omega\sim\Omega_c=k\Theta_e/\hbar\gg\omega_{ph}=k\Theta_D/\hbar$ (выше мы полагали $\Theta_e\sim 10^4$, в то время как $\Theta_D\sim 100-300°$ K). Во-вторых, притяжение в области частот $\omega\lesssim\Omega_e$ должно быть достаточно сильным ($g\gtrsim 1/5\div 1/4$; см. (8)).

В обобщенной модели «желе», описываемой продольной диэлектрической проницаемостью (37), оба эти условия выполнены, если достаточно велика частота $\Omega_e\sim\sqrt{\varepsilon_0}\Omega$ и вместе с тем (см. (54), (55))

$$\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0\alpha}\gtrsim\frac{1}{5}-\frac{1}{4},\ g_e\gtrsim g'_{ph}. \tag{56}$$

При $\varepsilon_0\gg 1$ это условие будет выполнено, если параметр α не слишком мал, что вполне достижимо для обычных металлов.

Если же воспользоваться языком теории экситонов, то можно сказать, что характерной чертой модели «желе» (37) является существование зоны продольных экситонов — продольных волн с частотой (см. (47))

$$\Omega_e(q) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 q^2 + \varkappa^2}{q^2 + \varkappa^2}}\,\Omega.$$

При максимальном возможном на поверхности Ферми значении $q = 2q_F$ частота $\Omega_e(2q_F) = \sqrt{(\varepsilon_0+\alpha)/(1+\alpha)}\,\Omega \approx \sqrt{\varepsilon_0}\Omega$ (см. (48), (49)). Именно эта последняя частота Ω_e определяет характерную температуру $\Theta \sim \Theta_e = \hbar\Omega_e/k$ в формуле БКШ (3), т. е. в формуле $T_c = \Theta_e e^{-1/g}$ для экситонного механизма сверхпроводимости. Таким образом, для появления высокотемпературной сверхпроводимости в металле должна существовать подходящая экситонная зона. Конкретно, ширина зоны $\Delta\omega \approx (\sqrt{\varepsilon_0} - 1)\Omega$ должна быть достаточно большой; то же относится, конечно, и к самой частоте $\Omega_e = \sqrt{\varepsilon_0}\Omega$.

Некоторые из приведенных замечаний и оценок могут показаться носящими слишком технический характер. Фактически положение скорее обратное — период общих рассуждений о высокотемпературной сверхпроводимости уже позади, теперь нужен более реалистический анализ проблемы. В то же время выше в этом направлении сделан лишь один шаг — показано, что высокие значения T_c возможны не только для модели БКШ, но и для более общих моделей среды, обладающей достаточно большой электронной резонансной частотой Ω. Выгодно также, чтобы статическое значение электронной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0 - 1$ было возможно больше (этот вывод физически вполне понятен, ибо большое значение $\varepsilon_0 - 1$ отвечает большой силе осцилляторов). Основной нерешенной задачей остается выбор условий и реализуемых параметров среды или системы (сэндвичи и др.), при которых экситонный механизм может реально привести к высоким значениям T_c. Как это уже обсуждалось в [1], для достижения цели намечаются три объекта исследования (мы не касаемся явно неравновесных систем, получающихся в результате облучения, пропускания тока и т. п.):

а) Однородный (трехмерный) металл, в котором обеспечивается достаточно сильное экситонное притяжение за счет поляризации связанных электронов в примесях или атомах (ионах) решетки, а также за счет взаимодействия s-электронов с d- или f-электронами [23–26].

б) Длинные молекулы с боковыми «отростками», играющими роль поляризаторов [27]. Сюда примыкают нитевидные химические соединения [28] и различные полимерные образования.

в) Системы типа «сэндвич»— металлическая пленка между обкладками из диэлектрика, полупроводника или даже плохого металла [1, 29, 30]. Слоистые химические соединения с резко различающейся проводимостью соседних слоев могут рассматриваться как стопки сэндвичей и, во всяком случае, родственны сэндвичам [1, 31].

Ниже мы остановимся на достоинствах и недостатках каждого из этих вариантов, причем речь на данном этапе может идти в основном лишь о качественных соображениях.

По идее, казалось бы, путь а) является самым простым, но фактически он, быть может, встречается с наибольшими трудностями. Если воспользоваться обобщенной моделью «желе», то для получения высоких значений T_c нужно требовать существования в металле экситонной зоны с частотами в пределах от Ω до $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega$. Другими словами, проницаемость $\varepsilon(\omega, q)$ должна в указанной области обращаться в нуль. При этом частота $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega$ должна быть заметно ниже частоты $\omega_F = E_F/\hbar$ (в некоторых приближенных

расчетах вместо ω_F появляется плазменная частота $\omega_e = \sqrt{4\pi e^2 n/m} = \sqrt{16\alpha/3}\,\omega_F$, но в интересующих нас случаях она все равно порядка ω_F).

Условие $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega \ll \omega_F$ использовалось выше при получении ряда выражений, и, главное, область частот сравнимых и бóльших ω_F, не вносит вклада в интересующую нас часть энергии взаимодействия между электронами; следовательно, от требования $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega < \omega_F$ или даже $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega \ll \omega_F$, видимо, никак нельзя отказаться. Вместе с тем ни экспериментальные данные, ни различные оценки не дают указаний на возможность появления столь неглубокой и в то же время обладающей большой силой осцилляторов экситонной зоны в металле. Дело здесь в первую очередь в том, что те же самые факторы, которые приводят к появлению зоны проводимости с шириной $E_F = \hbar\omega_F$, будут, вообще говоря, обусловливать коллективизацию электронов, принадлежащих атомам с резонансными уровнями с энергией $\hbar\Omega < E_F$. Иными словами, сохранить в металле (скажем, в результате введения примесных атомов) уровни связанных электронов с энергией возбуждения, заметно меньшей E_F, весьма трудно. К тому же, чтобы величина $\varepsilon_0 - 1$ в (37) была сколько-нибудь значительной, примесей или, если угодно, атомов с неколлективизированными электронами, входящих в состав металла (сплава), должно быть очень много. В таких условиях сохранить резонанс или, более формально, обеспечить значительный вклад типа $\Omega^2(\varepsilon_0 - 1)/(\Omega^2 - \omega^2)$ в проницаемость (см. (37)) особенно трудно. Далее, в металле экситоны должны довольно сильно затухать, что выше не учитывалось. Можно думать, что сильное затухание экситонов является неблагоприятным фактором (к сожалению, вопрос о роли затухания остается недостаточно ясным *)).

Нужно отметить также неблагоприятную роль электронного обмена [32]. Действительно, электроны проводимости и поляризующиеся электроны, обеспечивающие появление соответствующего вклада в ε, тождественны и, вообще говоря, могут обмениваться друг с другом. Но учет обмена, как это известно, например, из теории молекул и ясно из общих соображений, приводит к уменьшению взаимодействия между электронами (обмен связан с тождественностью электронов, а эта тождественность ведет к некоторому «кинематическому» отталкиванию между фермионами). В условиях «обычного» металла или сплава (термин «обычный» указывает здесь на отсутствие упорядочения, имеющего место в нитевидных или слоистых металлических системах) волновые функции электронов проводимости и поляризующихся атомов, вообще говоря, перекрываются, что и приводит к обмену и соответствующему ослаблению притяжения между электронами проводимости (исходим из предположения, что такое притяжение имеет место, как это необходимо для появления сверхпроводимости). Сделанные замечания о роли обмена, по-видимому, не относятся непосредственно к моделям металла с перекрывающимися s- и d- (или f-) зонами. Но и в этом случае приводящее к сверхпроводимости взаимодействие

*) Выше имелось в виду влияние на ε неколлективизированных уровней (в частности, уровней в атомах примеси). Однако частоты $\Omega < \omega_F$ и $\Omega \ll \omega_F$ могут отвечать также межзонным переходам электронов в металле при отсутствии примесей. В известных нам случаях, в результате недостаточно большой силы осцилляторов для таких переходов, их большой спектральной ширины и влияния затухания, межзонные переходы не приводят к появлению выраженной низкочастотной экситонной зоны (частоты $\Omega \ll \omega_F$), хотя и существенно сказываются на плазменной частоте ω_e и всем частотном ходе $\varepsilon(\omega, q)$. Другими словами, межзонные переходы обычно не ведут к появлению области с отрицательными значениями $\mathrm{Re}\,\varepsilon$ (см. [18, 63, 64]). Независимо от природы экситонной зоны в плане поисков высокотемпературной сверхпроводимости нужно исследовать металлы (или металлические системы — сэндвичи и т. п.), у которых имеются переходы резонансного типа и соответствующая экситонная полоса с частотами $\Omega \ll \omega_F$ (фактически частота Ω может быть меньше ω_F всего в несколько раз).

исчезает при наличии большего количества примесей, «перепутывающих» состояния в разных зонах [23]. В общем представляется весьма вероятным, что в трехмерных структурах «обычного» типа высокотемпературная сверхпроводимость если и может реализовываться, то лишь при каких-то далеко идущих дополнительных условиях (упорядочение, отсутствие обмена и т. п.). Такой вывод находится в соответствии и сильно подкрепляется соображениями эмпирического характера. В самом деле, уже исследовано огромное количество металлических соединений и сплавов, но температуры $T_c > 21°$ еще не достигнуты.

На основании сказанного, конечно, еще не представляется возможным сделать вывод о недостижимости больших значений T_c в «обычных» металлах (однородных металлических соединениях или сплавах). Тем не менее кажется вполне естественным обратиться в первую очередь к «необычным» металлическим системам.

Общая (и единственная нам известная) идея, указывающая путь создания упомянутых «необычных» металлических систем, заключается в пространственном разделении области проводимости (сверхпроводимости) и диэлектрической области, ответственной за электронную поляризацию или, на другом языке, за распространение электронных экситонов. Именно таковы перечисленные выше системы типов б) и в), т. е. длинные проводящие молекулы с боковыми «отростками», проводящие нитевидные соединения, сэндвичи диэлектрик—металл—диэлектрик и слоистые соединения.

Пока речь идет лишь о качественной стороне дела, преимущества таких неоднородных систем кажутся несомненными, ибо в диэлектрике могут существовать слабозатухающие экситоны с частотами ω, меньшими электронной плазменной частоты и частоты $\omega_F = E_F/\hbar$, отвечающей металлической части системы *). Отсутствие сколько-нибудь значительного перекрытия волновых функций электронов в металле и диэлектрике обеспечит отсутствие обмена. Наконец, сэндвичи и другие неоднородные системы с нужными параметрами (см. [1] и ниже) еще не были созданы и исследованы, так что здесь нет практически также и возражений, основанных на экспериментальных данных. Нужно, однако, заметить, что уже на уровне подобных весьма общих рассуждений видны и отрицательные стороны неоднородных систем. Достаточно сделать металлическую пленку в сэндвиче (или аналогичную «металлическую» часть других рассматриваемых объектов) толстой, чтобы отпала всякая надежда на получение больших значений T_c за счет наличия диэлектрика. Такой вывод ясен из общих соображений, а свое более конкретное количественное выражение он находит в результатах работы [33]. В [33] показано, что значение T_c для пленки в случае неоднородного по толщине пленки взаимодействия определяется средним значением этого взаимодействия

$$\overline{V} = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} V(z)\, dz.$$

Отсюда следует, что наличие даже весьма сильного притяжения между электронами в непосредственной близости от диэлектрика недостаточно для достижения высоких значений T_c, если только $\overline{V}$ отвечает небольшой температуре T_c. Физически такой результат связан с тем, что электроны

*) Подчеркнем условность используемой терминологии. Во-первых, даже в сэндвиче роль диэлектрика может играть полупроводник или даже плохой металл (полуметалл, легированный полупроводник). В нитевидных и слоистых объединениях разделение на проводящие (металлические) и плохо проводящие (диэлектрические) нити или слои почти неизбежно носит приближенный характер.

в металлической пленке движутся во всем ее объеме и проводят лишь небольшую часть времени в области с сильным притяжением.

Итак, для достижения больших T_c металлическая пленка должна иметь толщину d порядка «радиуса действия» диэлектрика на электроны в металле. Но этот «радиус действия» для хорошего металла является величиной атомного масштаба. Поэтому a priori не так уж ясно, может ли неоднородная система (скажем, сэндвич) оказаться существенно более выгодной по сравнению с «обычным» металлом или сплавом, который на «атомном уровне» также, очевидно, неоднороден. С этой точки зрения поиски систем с высокой критической температурой T_c представляют собой попытку найти некоторые оптимальные и в то же время компромиссные условия (существование подходящей экситонной зоны, ее эффективное использование для обеспечения притяжения между электронами проводимости).

Перейдем к более конкретному обсуждению неоднородных систем типа длинных молекул (случай б)) и типа сэндвичей (случай в)).

5. Предположение о возможной сверхпроводимости длинных молекул [27] и родственных структур привлекло к себе большое внимание, но вместе с тем вызвало целый ряд возражений:

1) В одномерных и двумерных системах сверхпроводящий фазовый переход, связанный с появлением «дальнего порядка», невозможен [34, 35] в результате наличия слишком сильных флуктуаций. При этом система является одно- или двумерной, не только если речь идет о бесконечно тонкой нити или плоскости, но и для систем с одно- и двумерным импульсным пространством. Поэтому дальний порядок не возникает и в том случае, когда речь идет о сверхпроводниках, ограниченных в одном или двух измерениях — например, в проволоке или пластинке. Таким образом, в длинной (формально бесконечно длинной) молекуле сверхпроводящее состояние точно такого же типа, как для трехмерных систем (т. е. с дальним порядком) возникнуть не может.

2) Одномерный металл, вообще говоря, неустойчив в том смысле, что период решетки может удвоиться с переходом цепочки в диэлектрическое состояние (в спектре появляется щель, аналогичная запрещенной зоне в диэлектриках).

3) В одномерной проводящей цепочке (нити) кулоновское поле не экранируется и, следовательно, всегда будет превалировать кулоновское отталкивание.

4) Если бы сверхпроводящие молекулы даже оказались созданными, то оставалось бы неясным, как их использовать для изготовления сверхпроводящих материалов, в силу трудности осуществить соответствующие контакты между молекулами и металлическими электродами.

Эти возражения, особенно первое из них, в значительной мере дискредитировали идею создания сверхпроводников молекулярного типа. Между тем в действительности ни одно из приведенных критических замечаний не может, по-видимому, считаться «закрывающим» макромолекулярную сверхпроводимость. Так, отсутствие дальнего порядка *), как

*) Сверхпроводящее состояние характеризуется некоторым комплексным «параметром порядка» $\Psi = |\Psi| e^{i\varphi}$ (если не касаться бесщелевой сверхпроводимости, то модуль $|\Psi|$ пропорционален ширине сверхпроводящей щели Δ). Наличие дальнего порядка означает, что значения Ψ скоррелированы для любых двух сколь угодно удаленных точек сверхпроводника. Это значит, что при пренебрежении флуктуациями (которые должны быть достаточно малыми) как $|\Psi|$, так и фаза φ меняются вдоль сверхпроводника вполне закономерным образом, так что, например, $|\Psi| = \text{const}$ и $\varphi = kz$.

уже отмечалось, имеет место не только для молекулярной цепочки (нити), но и для самой обыкновенной сверхпроводящей проволоки и вообще любых сверхпроводников с одним или двумя конечными размерами. Тем не менее такие сверхпроводники уже в случае проволоки или пленки с толщиной, составляющей сотни ангстрем, а иногда и меньше, ничем не отличаются от массивных сверхпроводников (имеем в виду общие свойства, а не возможные изменения тех или иных параметров, которые и для массивного металла зависят от способа приготовления, обработки и т. п.).

Дальний порядок в одномерной нити отсутствует по той причине, что тепловые флуктуации разрушают этот порядок (если, скажем, он существовал бы в некоторый момент времени). Одномерность здесь существенна в том отношении, что для нарушения дальнего порядка достаточно «разорвать» упорядочение хотя бы в одном месте (в двумерном случае для нарушения дальнего порядка нужно разрушить упорядочение на некоторой кривой, а в трехмерном случае — уже на целой поверхности). Для проволоки любого диаметра, в принципе, также всегда возможна флуктуация, разрывающая сверхпроводящую цепь. Поэтому в состоянии полного термодинамического равновесия дальний порядок в проволоке отсутствует. Но совершенно очевидно, что для достаточно толстой проволоки вероятность флуктуации, переводящей ее в нормальное состояние по всему сечению, ничтожно мала, особенно если речь не идет об области температур, непосредственно примыкающих к T_c. В результате уже для проволок толщиной в сотню ангстрем флуктуационный разрыв цепи практически невозможен и сверхпроводящий ток не будет затухать. Для еще более тонких проволочек вблизи T_c флуктуации уже оказываются заметными и приводят к снижению эффективной критической температуры $T_{c,\mathrm{eff}}$, несколько условно определяемой как наивысшая температура с ничтожно малым сопротивлением. Что же касается термодинамических свойств системы, то здесь и не требуется дальнего порядка (когерентности на сколь угодно больших расстояниях) — термодинамические свойства могут быть практически одинаковыми независимо от наличия дальнего порядка, но при условии, что размеры системы достаточно велики.

Мы не имеем здесь возможности (да и не видим особых оснований) развивать здесь эти соображения (см. [36-42]). Они, на наш взгляд, с полной определенностью свидетельствуют о возможности протекания практически незатухающего тока по очень тонким проволокам, а в принципе и по некоторым макромолекулам. Правда, с уменьшением диаметра проволоки (системы) температура $T_{c,\mathrm{eff}}$ снижается и для молекулярных размеров $d \sim 3\cdot10^{-8}$—$3\cdot10^{-7}$ *см* может оказаться малой по сравнению со значением T_c для такого же, но массивного материала. Не исключено также, что по каким-то еще неясным причинам для «проволок» с молекулярными размерами $T_{c,\mathrm{eff}} = 0$. Но это уже другой вопрос — сейчас мы хотим подчеркнуть лишь одно обстоятельство: отсутствие сверхпроводящего дальнего порядка (первое возражение) отнюдь еще не закрывает возможности существования макромолекул сверхпроводящего типа, т. е. могущих нести практически незатухающий ток (если угодно, такое сверхпроводящее состояние без дальнего порядка можно называть квазисверхпроводимостью [1]).

Второе из упомянутых выше возражений — неустойчивость одномерного «металла»— также не является безусловным и вообще относится лишь к «металлу» в нормальном состоянии. Невозможность появления сверхпроводящей щели в энергетическом спектре отсюда не следует. Третье возражение — отсутствие экранировки — относится только к строго одномерной системе. Молекула же в координатном пространстве отнюдь не одномерна — она имеет отличные от нуля размеры. Поэтому некоторое

экранирование кулоновского поля в молекулах, конечно, имеет место, как это следует и из расчетов, и из сопоставления их со спектроскопическими результатами [32, 43, 44]. Наконец, четвертое возражение, связанное с трудностью осуществить контакты с макромолекулой, не является принципиальным. До создания полимерных сверхпроводящих материалов в любом случае еще далеко, и если бы удалось синтезировать или обнаружить хотя бы даже отдельные сверхпроводящие макромолекулы, это явилось бы выдающимся достижением.

Итак, сверхпроводимость (или, точнее, квазисверхпроводимость) длинных макромолекул представляется в принципе возможной. Тем самым вполне оправданы усилия, имеющие своей целью синтез или обнаружение таких молекул, изучение их свойств, проведение соответствующих расчетов и т. д. К сожалению, о реальных успехах в этом направлении говорить еще не приходится. Автор настоящей статьи не компетентен в вопросах структурной и полимерной химии и поэтому, к сожалению, не может здесь остановиться на затруднениях, с которыми столкнулись при попытках синтезировать сверхпроводящие макромолекулы. Вывод из соответствующего обсуждения [3], однако, довольно определен: синтезировать не только сверхпроводящие молекулы, но даже какой-то их прообраз (длинные цепи с числом звеньев больше 10—15 и соответствующим большим количеством π-электронов) пока не удается, и о каких-либо новых идеях для осуществления такого синтеза сообщено не было. Тем не менее синтетическая работа продолжается, ибо нет никаких вполне убедительных оснований отрицать возможность ее успешного развития.

Весьма изящный и оригинальный подход к проблеме состоит в поисках сверхпроводимости у бактерий [45]. Если сверхпроводимость или нечто ей родственное играет роль в биологии, то в ходе эволюции некоторые бактерии могли бы приобрести большую диамагнитную восприимчивость или (и) большую проводимость. Для выявления и отбора таких бактерий их предполагается пропускать через диамагнитный сепаратор (аналог установки Штерна-Герлаха, в которой бактерия движется в сильно неоднородном магнитном поле) и через сепаратор, отделяющий бактерии с разной проводимостью (если проводящая «частица»— бактерия находится в жидкой среде с другой проводимостью, то при протекании тока и при наличии перпендикулярного току магнитного поля движение «частиц» зависит от их электропроводности). Отбирая с помощью двух сепараторов бактерии с «благоприятными» показателями, а также подвергая их многократным мутагенным воздействиям, можно надеяться получить сверхпроводящую «породу» бактерий.

К проблеме высокотемпературной макромолекулярной сверхпроводимости относятся и другие многочисленные экспериментальные и теоретические исследования макромолекул, полимеров и т. д. [3, 44, 46]. К этому направлению непосредственно примыкает исследование трехмерных полимерных «сетей» и нитеобразных соединений [36, 28]. В качественном отношении сразу ясно, что переход от индивидуальной макромолекулы к системе таких взаимодействующих молекул, нитевидной структуре и т. п. приведет к уменьшению флуктуаций (при этом существенно, что основную опасность с точки зрения разрушения дальнего порядка представляют длинноволновые флуктуации). Более того, если параллельные друг другу проводящие нити не только взаимодействуют (речь идет о кулоновском взаимодействии, скажем, при возникновении в нитях флуктуаций плотности заряда), но и перекрываются (в смысле перекрытия волновых функций электронов в разных нитях) [28], то по сути дела образуется трехмерная система, могущая обладать дальним сверхпроводящим порядком. Для нитевидных соединений, вообще говоря, исчезают или становятся

менее серьезными и другие указанные выше затруднения, имеющиеся на пути создания и использования отдельных сверхпроводящих макромолекул.

Таким образом, поиски высокотемпературной сверхпроводимости на пути изучения соответствующих макромолекул и нитевидных соединений полностью остаются заслуживающими внимания и вполне оправданы.

6. Последнее заключение отнюдь не мешает автору считать, как и раньше [1], что для создания высокотемпературных сверхпроводников более благоприятным и перспективным является использование систем с «плоской геометрией», т. е. сэндвичей и слоистых соединений. Дело в том, что хотя все известные возражения против возможности существования молекулярной сверхпроводимости не убедительны, но они тем не менее содержательны. Флуктуации в одномерных и квазиодномерных системах несомненно больше, чем в дву- и трехмерных случаях, и «при прочих равных условиях» они приводят к снижению T_c. Экранировка для макромолекул также слабее, чем в дву- и трехмерных системах. В то же время для сэндвичей и слоистых соединений эти неблагоприятные моменты отсутствуют; для сэндвичей нет также реальной опасности появления неустойчивости проводящего состояния и не возникает каких-то особых трудностей в вопросе о контактах. Правда, в двумерном случае, как и в одномерном, дальний сверхпроводящий порядок отсутствует [34, 35], но он исчезает, так сказать, логарифмическим образом. Это значит, что критическая температура, например, для предельно тонкой пленки с размером L меняется по закону типа $T_c \sim \mathrm{const}/\ln(L/a)$, где a — некоторый атомный размер (мы экстраполируем здесь расчеты для бозе-газа; подробнее см. [1, 30, 42]). Отсюда следует, что сверхпроводимость могла бы, вообще говоря, наблюдаться даже для строго двумерных пленок макроскопических размеров (такая же ситуация имеет место для двумерных кристаллов; см. [47], § 147). Существенно и другое обстоятельство — в случае сэндвичей (не говоря уже о слоистых структурах) речь вовсе не идет о двумерных образованиях. В пленке толщины d, если она идеальна и «заполнена» невзаимодействующими электронами, энергия последних $E = (\hbar^2/2m)(q_x^2 + q_y^2) + E_{\perp, l}$. Такую пленку можно считать двумерной, если вблизи энергии Ферми E_F энергия электронов зависит лишь от q_x и q_y (x и y — координаты в плоскости пленки), а отвечающие поперечному движению уровни $E_{\perp, l} \sim \hbar^2 l^2/2md^2$ ($l = 0, 1, 2, \ldots$) достаточно далеко отстоят друг от друга. Очевидно, наименьшее расстояние между уровнями поперечного движения вблизи границы Ферми $\Delta E \sim E_{\perp, 1} \sim \hbar^2/2md^2$. Можно думать, что наличие этих уровней не нарушает двумерности распределения, если $\Delta E \sim \hbar^2/2md^2 > \Delta(0) \sim kT_c$, т. е. при условии $d < \hbar/\sqrt{2mkT_c}$. Отсюда при $T_c \sim 10°$ K приходим к неравенству $d < 5 \cdot 10^{-7}$ *см*. Но фактически пленки с толщиной $d \sim 20$—30 Å еще являются сверхпроводящими, ведут себя, в общем, подобно трехмерным сверхпроводникам и имеют близкое значение T_c (см. [48, 49]). Можно думать поэтому, что даже при толщине $d \sim 10$—20 Å пленка еще может считаться трехмерной. Вероятное объяснение несоответствия этого вывода с вышеприведенной оценкой связано с неидеальностью пленок и междуэлектронным взаимодействием, в силу чего движение электронов не разделяется на продольное и поперечное. В результате, вероятно, пленка становится подлинно двумерной (в смысле двумерности импульсного пространства) лишь при $d \sim a \sim 3$ Å.

Сказанное позволяет думать, что для сэндвичей с металлической сердцевиной толщиной $d \sim 10$—15 Å сверхпроводимость этой сердцевины (пленки) будет близка к трехмерной. Впрочем, переход к двумерному

случаю ($d \sim 3$—10 Å) также, видимо, не представляется опасным, поскольку и в таких условиях по пленке может протекать практически незатухающий ток (квазисверхпроводимость; см. выше).

Что касается вопроса об экранировке, то, во-первых, для двумерного случая, в отличие от одномерного, кулоновское поле уже экранируется и, во-вторых, в интересующих нас пленках с $d \gtrsim 10$ Å экранировка несомненно еще сильнее, чем в двумерной пленке и близка к отвечающей трехмерному металлу.

К числу преимуществ сэндвичей принадлежит возможность создавать сэндвичи с различными параметрами, а также контролировать эти параметры. Проще всего сделать сэндвич в результате напыления металла на диэлектрические подложки и диэлектрика на металл, но мыслимы и другие способы: скалывание кристалла в вакууме с последующим нанесением пленки и соединением расколотых частей кристалла, утоньшение пленки в сэндвиче путем обработки более толстых слоев под давлением, создание узких слоев сильно легированного полупроводника в таком же нелегированном полупроводнике и, наконец, химический способ [50].

На последнем пути хотелось бы остановиться немного подробнее в связи с обсуждением принципиального вопроса о недостатках сэндвичей. Собственно, мы можем указать только на один такой потенциальный недостаток — взаимодействие между металлической и диэлектрической частями системы в сэндвиче слабее, чем для нити. Мы имеем здесь в виду простые геометрические соображения — проводящая нить (проводящая цепь в макромолекуле) окружена диэлектриком со всех сторон, в связи с чем электроны в нити при прочих равных условиях сильнее взаимодействуют с этим диэлектриком, чем в случае металлического слоя, находящегося между диэлектрическими пластинами. Чтобы как-то уменьшить или скомпенсировать эту «слабую» черту сэндвичей, металлическую пленку в них нужно делать как можно более тонкой, но еще сохраняющей высокую проводимость. Поступать таким образом заставляет и другое, хотя и родственное обстоятельство (речь идет о быстром спадании энергии взаимодействия при удалении от поверхности диэлектрика; см. выше). Ясно также, что диэлектрик должен как можно плотнее прилегать к металлической пленке. Здесь-то и выступают на сцену возможные преимущества нанесения диэлектрика химическим путем, т. е. в результате химической реакции на поверхности. Именно для химической связи контакт диэлектрика с металлом будет, вероятно, особенно тесным и благоприятным с точки зрения достижения возможно более сильного взаимодействия.

Таким образом, кстати, нет оснований противопоставлять физические методы химическим, как это может показаться естественным, если ограничиться лишь рассмотрением синтеза длинных макромолекул и слоистых соединений, с одной стороны, и сэндвичей, создаваемых без использования химических реакций, с другой.

Добавим к сказанному еще одно общее замечание [50]. Попытки синтеза сверхпроводящих макромолекул связаны с одновременным решением сразу двух задач — созданием очень длинной проводящей (или сверхпроводящей) цепи и с окружением этой цепи сильно поляризующимися боковыми молекулярными отростками. Ситуация более или менее аналогична в случае синтеза слоистых соединений, обладающих металлической проводимостью. Между тем достаточно сложна даже каждая из упомянутых задач в отдельности (возможно, что обе задачи не могут быть решены одна без другой, но это мало меняет дело). В случае же сэндвичей мы фактически можем с самого начала разделить обе задачи: металлическая пленка создается хорошо известными методами, и ее проводимость легко контролируется;

решать приходится поэтому лишь вторую задачу — подобрать подходящий диэлектрик и соединить его с металлической пленкой, для чего и может оказаться плодотворным осуществление химической реакции (сказанное относится и к гранулированным системам металл—диэлектрик, обсуждаемым в разделе 8).

Можно думать, что дальнейшие попытки убеждать в достоинствах сэндвичей мало плодотворны и излишни, по крайней мере в том отношении, что реальное продвижение вперед возможно лишь путем соответствующих экспериментов и расчетов.

Сейчас имеются способы [48, 49, 51а], работая в высоком вакууме ($p \lesssim 10^{-10}$ *тор*), наносить на подложки пленки с толщиной в несколько атомных слоев ($d \sim 10$—15 Å). Дифракция медленных электронов на такой пленке позволит контролировать ее структуру. Получение оже-спектров неупруго рассеянных электронов открывает возможность убедиться в том, что пленка является сплошной (в противном случае будут зафиксированы линии, отвечающие материалу подложки). Тот же способ позволит зафиксировать наличие в пленке и на ней каких-либо примесей (см. также [51б]). Имеются также способы определять толщину пленки, не говоря уже о ее проводимости. Наиболее сложная в настоящее время часть программы исследования сэндвичей состоит в подборе диэлектрика, обработке его поверхности и нанесении диэлектрика с обеих сторон металлической пленки. Нет сомнений в том, что только осуществление многочисленных и разнообразных экспериментов с сэндвичами (или для известной ориентировки с нанесенными на диэлектрик очень тонкими металлическими пленками) позволит оценить степень реальности высказанных предположений о возможности на таком пути существенно повысить сверхпроводящую критическую температуру.

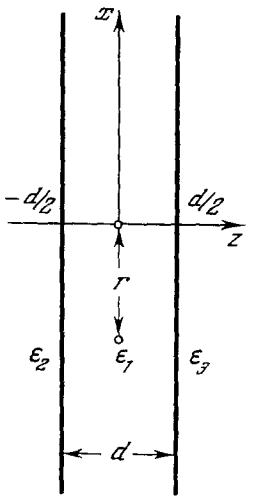

Рис. 8.

7. Подчеркивание решающей на данном этапе роли эксперимента, разумеется, не связано с отрицанием актуальности различных оценок и расчетов, имеющих своей целью облегчить выбор параметров и материалов в сэндвичах. Некоторые общие соображения на этот счет уже были приведены в [1]; указанные там параметры мы и сейчас считаем правильными, но они недостаточно конкретны. К сожалению, более полная теория сэндвичей, пусть даже для простых моделей, еще не построена. Поэтому ниже мы вынуждены ограничиться лишь несколькими замечаниями.

Для нахождения T_c для сэндвича нужно раньше всего найти энергию взаимодействия двух электронов, находящихся в металлической пленке сэндвича. В силу наличия пространственной дисперсии уже эта задача не проста, но при пренебрежении пространственной дисперсией она решается элементарно. Действительно, будем описывать три среды, входящие в состав сэндвича (рис. 8) диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ и $\varepsilon_3(\omega)$. Расположим заряд (электрон) в начале координат и найдем создаваемый им потенциал φ. В среде 1, где находится заряд, потенциал удовлетворяет уравнению $\Delta\varphi_1 = -4\pi e\delta(\mathbf{r})/\varepsilon_1(\omega)$, а в средах 2 и 3, очевидно, $\Delta\varphi_{2,3} = 0$. На границах сред i и k должны соблюдаться условия $\varphi_i = \varphi_k$ и $\varepsilon_i \frac{\partial\varphi}{\partial z} = \varepsilon_k \frac{\partial\varphi}{\partial z}$, $i, k = 1, 2, 3$. Решение такой электростатической задачи

легко находится методом изображений и имеет вид

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1 &= \frac{e}{\varepsilon_1}\left\{\frac{1}{\sqrt{r^2+z^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-d)^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+d)^2}}+\right.\\
&\quad+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-2d)^2}}+\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+2d)^2}}\right)+\\
&\quad\left.+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)^2\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-3d)^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)^2\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+3d)^2}}\cdots\right\};\\
\varphi_2 &= \frac{2e}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\left\{\frac{1}{\sqrt{r^2+z^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+d)^2}}+\right.\\
&\quad\left.+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z+2d)^2}}+\cdots\right\};\\
\varphi_3 &= \frac{2e}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\left\{\frac{1}{\sqrt{r^2+z^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-d)^2}}+\right.\\
&\quad\left.+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+(z-2d)^2}}+\cdots\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Энергия взаимодействия между данным электроном и другим, находящимся в точке $r = \sqrt{x^2+y^2}, z$, равна $e\varphi_1$. Для простоты поместим второй электрон симметричным образом, т. е. положим $z = 0$. Тогда для симметричного сэндвича, когда $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$, получаем

$$V=\frac{e^2}{\varepsilon_1}\left\{\frac{1}{r}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{2}{\sqrt{r^2+d^2}}+\right.$$
$$\left.+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)^2\frac{2}{\sqrt{r^2+(2d)^2}}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)^3\frac{2}{\sqrt{r^2+(3d)^2}}+\cdots\right\}. \tag{58}$$

Для несимметричного сэндвича и, конкретно, пленки металла (проницаемость ε_1) на диэлектрической подложке (проницаемость ε_2) при отсутствии среды 3 (т. е. при $\varepsilon_3 = 1$) формула, аналогичная (58), непосредственно следует из (57). Ввиду его простоты выпишем выражение для V в случае двух электронов, находящихся на расстоянии $d/2$ от границы раздела сред 1 и 2 при отсутствии среды 3 (для этого нужно в (57) положить $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$):

$$V=\frac{e^2}{\varepsilon_1}\left[\frac{1}{r}+\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)\frac{1}{\sqrt{r^2+d^2}}\right]. \tag{59}$$

Взаимодействие (59) в какой-то мере характеризует также ситуацию в сэндвичах для электронов, расположенных ближе к одной из его границ с диэлектриком.

Из приведенных выражений очевидно, что взаимодействие электронов в сэндвичах даже при $d \to 0$ отнюдь не сводится к взаимодействию в сплошной среде, но, скажем, с проницаемостью $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$. В безграничной среде продольные волны (экситоны) могут распространяться лишь при упоминавшемся условии $\varepsilon(\omega) = 0$ (ограничиваемся случаем изотропной среды при отсутствии пространственной дисперсии; подробнее см. [14]). При наличии же границ раздела возможно, как известно, появление состояний поверхностных экситонов (в этих состояниях поле в волнах локализовано

только вблизи границы раздела). На границе раздела двух сред с проницаемостями $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ частота поверхностных экситонов удовлетворяют условию (см. [14, 15, 18])

$$\varepsilon_1(\omega)+\varepsilon_2(\omega)=0. \tag{60}$$

Очевидно, взаимодействие (58) или (59) особенно велико как в области существования объемных экситонов для среды 1 (условие $\varepsilon_1(\omega)=0$), в которой находятся взаимодействующие частицы, так и в области существования поверхностных экситонов (условие (60)). При учете запаздывания, пространственной дисперсии и анизотропии (кристаллы) [14, 15, 52, 53], а также некоторых других факторов (так, в [54] исследуется влияние квантования энергии поперечного движения в пленке) спектр поверхностных плазмонов может самым существенным образом отличаться от получаемого на основе простейшего условия (60).

Для того чтобы составить хотя бы некоторое представление о характере поверхностной экситонной зоны в сэндвичах, будем считать, что в металле ε_1 отвечает модели «желе», причем для простоты сразу пренебрежем членом $-\omega_i^2/\omega^2$ в (25); среду 2 будем считать диэлектриком, обладающим резонансной частотой Ω. Другими словами, положим

$$\varepsilon_1(\omega,q)=1+\frac{\varkappa^2}{q^2},\quad \varepsilon_2(\omega,q)=1+\frac{\Omega^2(\varepsilon_0-1)}{\Omega^2-\omega^2}. \tag{61}$$

Из условия (60), где теперь хотя и не вполне последовательно, но учитывается пространственная дисперсия, получаем дисперсионное уравнение для поверхностных экситонов (решение уравнения (60) обозначено через $\Omega_{e,s}$)

$$\Omega_{e,s}^2=\frac{(\varepsilon_0+1)q^2+\varkappa^2}{2q^2+\varkappa^2}\Omega^2, \tag{62}$$

$$\Omega_{e,s}(0)=\Omega,\quad \Omega_{e,s}(2q_F)=\sqrt{(\varepsilon_0+1+\alpha)/(2+\alpha)}\,\Omega.$$

Частоты $\Omega_{e,s}$ одного порядка с частотами Ω_e для объемных экситонов (см. (42)), как этого и следовало в данном случае ожидать в силу близости выражения (37) для ε и суммы $\varepsilon_1+\varepsilon_2$ (см. (61)). Различие между функциями взаимодействия $U(\omega)$ в обоих случаях, вероятно, тоже невелико, хотя и может оказаться более значительным, чем для случая частот Ω_e и $\Omega_{e,s}$. Поскольку для сэндвичей уравнения, определяющие щель Δ и температуру T_c, еще не получены, мы не можем указать соответствующее выражение для $U_0(\omega)$, U_{eff} или для аналогичной функции. Для известной ориентировки можно, вероятно, поступить следующим образом: сравним энергию взаимодействия в объемном случае $V=e^2/\varepsilon r$ с выражениями (58), (59). В условиях, когда в (58), (59) главным является член, содержащий множитель $(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$, можно думать, что для оценки пригодно такое же выражение для U_{eff}, как и для объемного случая, но с заменой $1/\varepsilon$ на

$$\frac{1}{\varepsilon_s}=\frac{1}{\varepsilon_1}\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right).$$

Именно так и поступим, используя выражение (61). Тогда

$$V=\frac{4\pi e^2}{q^2\varepsilon_s(\omega,q)}=\frac{4\pi e^2}{q^2+\varkappa^2}\left\{1+\frac{[2q^2/(2q^2+\varkappa^2)](\varepsilon_0\Omega^2-\omega^2)}{\omega^2-\Omega_{e,s}^2(q)}\right\}, \tag{63}$$

где частота $\Omega_{e,s}(q)$ определяется выражением (62).

Поступая теперь так же, как при переходе от (50) к (52), имеем

$$\overline{V} \approx \overline{V}_c \left\{ 1 + \frac{\varepsilon_0 \Omega^2 - \omega^2}{\omega^2 - [(\varepsilon_0 + 1)\,\Omega^2/2]} \right\}. \tag{64}$$

Можно думать, что для оценки T_c следует поступать, как и в случае (50) — (53), полагая

$$\overline{V}_{ph} = -\frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon_0+1}\overline{V}_c \text{ при } \omega < \Omega_{es} = \sqrt{\frac{(\varepsilon_0+1)}{2}}\,\Omega \text{ и } \overline{V}_{ph} = 0$$

при $\omega > \Omega_{e,s}$. Тогда получим

$$T_c \sim \frac{\hbar}{k}\sqrt{\frac{\varepsilon_0+1}{2}}\,\Omega e^{-1/g_e}, \quad g_e = |U_e| = N(0)\,\overline{V}_c \sim \frac{1}{\alpha}. \tag{65}$$

Эта оценка совпадает практически с оценкой (43) для объемного случая — о различии здесь говорить не приходится в связи и с приближенностью расчета, и с ориентировочным характером исходного выражения (63). Вместе с тем вывод о желательности выбора больших значений ε_0 (большой силы осцилляторов; см. (61)), не слишком малых α и больших резонансных частот Ω (но при соблюдении условия $\sqrt{\varepsilon_0}\Omega \ll \omega_F = E_F/\hbar$) представляется вполне правдоподобным и вероятным. Отсюда можно заключить, что диэлектрические обкладки сэндвича разумно делать из диэлектрика с полосой сильного поглощения в области значений $\hbar\Omega \sim 0{,}1$—1 *эв* (для света $q \ll q_F$, и поэтому поглощение происходит вблизи резонансной частоты Ω, а не на частотах $\omega \sim \Omega_{e,s}(2q_F) \sim \Omega_e(2q_F) \approx \sqrt{\varepsilon_0}\Omega$).

Выше мы считали проводящую пленку в сэндвиче сделанной из хорошего металла ($E_F \sim 10$ *эв*). Как уже подчеркивалось (см. также [53, 54]) заслуживают внимания и сэндвичи полупроводникового типа (речь идет о сильно легированных полупроводниках, обладающих металлической проводимостью). В [55] предлагается исследовать сэндвичи с полупроводниковой сердцевиной и гранулированными металлическими покрытиями. Может оказаться интересным использование в качестве диэлектрических обкладок в сэндвичах ферромагнетиков (ферритов), антиферромагнетиков и сегнетоэлектриков, а также исследовать влияние на T_c внешних магнитных и электрических полей. Мы имеем в виду влияние полей (внутреннего и внешнего) на электрический спектр системы (в результате, в частности, изменяются проницаемости ε_1 и ε_2), изменение электронной концентрации и обменные эффекты. Например, в случае сэндвичей с ферритовыми обкладками как из теории [56, 57], так и из опыта [58] известно, что T_c зависит от взаимной ориентации векторов намагничения в обеих обкладках. В результате можно в известных пределах управлять значением T_c, поворачивая направление намагничения в обкладке. Не исключено также, что для сэндвичей с очень тонким проводящим слоем воздействие упомянутых факторов может оказаться благоприятным с точки зрения достижения возможно более высоких значений T_c. Ясно, таким образом, что при изготовлении и исследовании сэндвичей имеется очень широкий круг возможностей. Однако главным и решающим отличием сэндвичей от однородного металла является значительно большая легкость создания системы с металлической проводимостью и в то же время ярко выраженным экситонным спектром.

8. Создание сэндвича с высокой критической температурой сразу же дало бы в руки соответствующий сверхпроводящий элемент токопроводящей цепи. Для того чтобы получился такой сэндвич, нужно, однако, не только найти подходящую комбинацию материалов с высоким значением

T_c. Для этого нужно, очевидно, также создать проводящую пленку макроскопических размеров. Между тем вполне возможно, что сначала легче получить лишь микроскопическую комбинацию из металла и диэлектрика (в форме металлической чешуйки или капельки, со всех сторон окруженных подходящим диэлектриком), обладающую высоким значением T_c *). Заметить появление сверхпроводимости и измерить T_c для таких чешуек или капелек можно по туннельному эффекту (см., например, [59]) или с помощью диамагнитных измерений (в последнем случае концентрация сверхпроводящих частиц в диэлектрической матрице должна быть сравнительно большой). Дисперсные (гранулированные) сверхпроводники, о которых сейчас идет речь, можно готовить разными методами, например распылением или путем вдавливания металла в пористый плохо проводящий материал (в последнем случае, правда, металлические частицы и нити оказываются обычно сравнительно большими [60]; но на таком пути не исключена возможность получения частиц с нужными размерами порядка 10—30 Å).

Под давлением или в результате диффузии можно, видимо, получать также системы с разветвленной поверхностью и материалы со слоистой структурой. Впрочем, естественно раньше изучить слоистые химические соединения, обладающие металлической проводимостью (обзор свойств ряда таких соединений типа TX_2 содержится в статье [61]). Представляют интерес также растворы металлов в неметаллах. Примером являются охлажденные растворы натрия в аммиаке. Интересно, что еще в 1946 г. появилось сообщение [62] об обнаружении высокотемпературной сверхпроводимости в таких растворах. Это сообщение опытами других авторов не подтвердилось. Однако, как справедливо подчеркнул Литтл [3], целесообразно повторить подобные опыты. Дело в том, что в работе [62] **) эффект был замечен лишь в немногих случаях и, возможно, был вызван примесями, отсутствовавшими в других экспериментах. Поэтому разумно выяснить роль различных сознательно вводимых примесей на проводимость растворов натрия в аммиаке и на другие аналогичные растворы с металлической проводимостью.

Мы перечислили все эти варианты и потенциальные возможности прежде всего с целью подчеркнуть главный тезис: к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости нет оснований подходить с предвзятыми мнениями, и предпочтение, которое автор отдает сэндвичам, ни в какой мере не носит характера отрицания целесообразности вести поиски и в других направлениях.

В статье [1] нам пришлось констатировать, что проблеме высокотемпературной сверхпроводимости не уделяется должного внимания. К февралю 1970 г., когда была закончена настоящая статья, ситуация улучшилась — все больше физиков и химиков принимают вызов и направляют усилия на создание высокотемпературных сверхпроводников. Автор не был бы слишком удивлен, если бы первые успехи на одном из ведущих к этой цели путей были достигнуты еще до выхода этой статьи из печати. Но пока этого не произошло, еще нужно специально заботиться о том, чтобы поиски высокотемпературных сверхпроводников велись интенсивно

*) Отметим, что как раз такой случай обсуждается в работе [16]. По мнению, высказанному А. И. Шальниковым при обсуждении одного из докладов автора в конце 1969 г., искать высокотемпературную сверхпроводимость на пути изучения дисперсных (гранулированных) сверхпроводников может оказаться значительно более легким делом, чем в результате исследования сэндвичей.

**) Любопытно отметить, что еще в этой работе была высказана гипотеза о возможности появления сверхпроводимости при «спаривании» фермионов с их последующей бозе-эйнштейновской конденсацией.

и широким фронтом. Именно это обстоятельство объясняет и, как можно надеяться, оправдывает включение в настоящую статью некоторых замечаний, которые по своему характеру обычно считаются уместными лишь в случае научно-популярной литературы, докладов и т. п.

Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург, УФН **95**, 91 (1968); Contemp. Phys. **9**, 355 (1968).
2. Proc. International Conference on the Science of Superconductivity, Physica (в печати).
3. Proc. International Symposium on the Physical and Chemical Problems of Organic Superconductors (в печати).
4. Э. Линтон, Сверхпроводимость, М., «Мир», 1964 (готовится перевод с 3-го изд).
5. Дж. Бардин, Дж. Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1962.
6. П. Де Жен, Сверхпроводимость металлов и сплавов, М., «Мир», 1968.
7. Дж. Шриффер, Теория сверхпроводимости, М., «Наука», 1970.
8. W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1967).
9. J. S. Rajput, A. K. Gupta, Phys. Rev. **181**, 743 (1969).
10. Б. Т. Гейликман, ФТТ **12** (1970).
11. В. Л. Гинзбург, УФН **97**, 601 (1969); J. Statist. Phys. **1**, 3 (1969).
12. Н. Е. Алексеевский, УФН **95**, 253 (1968).
13. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
14. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
15. В. М. Агранович, Теория экситонов, М., «Наука», 1968.
16. J. P. Hurault, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1765 (1968).
17. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, М., «Наука», 1966.
18. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
19. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1958.
20. Д. А. Киржниц, Письма ЖЭТФ **9**, 360 (1969); более подробное изложение: Препринт ФИАН № 139 (1969).
21. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **38**, 966; **39**, 1437 (1960).
22. Д. А. Киржниц, Е. Г. Максимов, Д. И. Хомский, Препринт ФИАН (1970).
23. Б. Т. Гейликман, УФН **88**, 327 (1966); ЖЭТФ **18**, 1194 (1965); ФТТ **9**, 3359 (1967); см. также: Б. Т. Гейликман, В. З. Кресин, ФТП **2**, 764 (1968).
24. J. W. Gerland, Phys. Rev. Lett. **11**, 111, 114 (1963).
25. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ **47**, 1354 (1964).
26. Э. А. Пашицкий, ЖЭТФ **55**, 2387 (1969).
27. W. A. Little, Phys. Rev. **134A**, 1416 (1964).
28. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, ЖЭТФ, **55**, 338, 2373 (1968).
29. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **47**, 2318 (1964); Phys. Lett **13**, 101 (1969).
30. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ДАН СССР **176**, 553 (1967).
31. Е. И. Кац, ЖЭТФ **56**, 1675 (1969).
32. W. A. Little, см. [2] и [3].
33. Д. А. Киржниц, Е. Г. Максимов, ФММ **22**, 520 (1966).
34. T. M. Rice, Phys. Rev. **140A**, 1189 (1965).
35. P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
36. W. A. Little, Phys. Rev. **156**, 396 (1967).
37. J. S. Langer, V. Ambegaokar, Phys. Rev. **164**, 498 (1967).
38. В. В. Шмидт, ЖЭТФ **54**, 263 (1968).
39. J. S. Langer, См. [3].
40. H. B. G. Casimir, Proc. Nederl. Acad. Wiss. **B69**, 223 (1966); Fundamental Problems in Statistical Mechanics, vol. 2, Amsterdam (Ed.), E. Cohen, 1968, стр. 188.
41. Ю. С. Тюпкин, А. С. Шварц, ДАН СССР **185**, 299 (1969).
42. Y. Imry, Ann. of Phys. **51**, 1 (1969); Phys. Lett. **29A**, 82 (1969).
43. W. A. Little, J. Chem. Phys. **49**, 420 (1968).
44. H. Gutfreund, W. A. Little, Phys. Rev. **183**, 68 (1969); J. Chem. Phys. **50**, 4468, 4478 (1969).
45. N. Kagan, см. [3].
46. J. Ladik, A. Bierman, Phys. Lett. **29A**, 636 (1969).
47. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
48. M. Strongin, см. [2].
49. M. Strongin, R. S. Thompson, O. F. Kammerer, J. E. Crow, Phys. Rev. (в печати)

50. В. Л. Гинзбург, см. ссылку [3].
51а) F. R. Gamble, Physics Lett. (в печати). б) A. Benninghoven, Zs. Phys. **230**, 403 (1970).
52. В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ФТТ **7**, 2885 (1965).
53. Э. А. Пашицкий, ЖЭТФ **56**, 662 (1969).
54. Э. А. Пашицкий, Ю. А. Романов, Препринт, Киев (1969).
55. Э. А. Пашицкий, П. М. Томчук, Письма ЖЭТФ **9**, 367 (1969).
56. Ю. В. Копаев, ФТТ **7**, 2907 (1965).
57. P. G. de Gennes, Phys. Lett. **23**, 10 (1966).
58. J. J. Hauser, Phys. Rev. Lett. **23**, 374 (1969).
59. I. Giaever, см. [2].
60. В. Н. Богданов, Р. Ш. Малкович, Ф. А. Чудновский, ФТТ **11**, 2835, 3053 (1969).
61. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. in Phys. **18** (№ 73), 183 (1969).
62. A. Ogg, Phys. Rev. **69**, 243, 668; **70**, 93 (1946).
63. M. Crenzburg, Zs. Phys. **196**, 433 (1966); J. Geiger, K. Wittmaack, Zs. Phys. **195**, 44 (1966).
64. А. И. Головашкин, Г. П. Мотулевич, ЖЭТФ **57**, 1054 (1969).
65. T. Schneider, Helv. Phys. Acta **42**, 957 (1969).
66. F. R. Gamble, F. J. Di Salvo, R. A. Klemm and T. H. Geballe, Science (in press, 1970).

Примечание при корректуре. В работе [66] сообщается о введении органических молекул между металлическими слоями в слоистых соединениях переходных металлов (дихалькогенидах). Особенно подробно исследован дисульфид тантала (TaS_2), в который вводился пиридин (C_5H_5N). Количество пиридина достигло одной молекулы пиридина на два атома тантала. В этом случае расстояние между плоскостями, образованными атомами тантала, составляло 12 Å. У такого материала $T_c \sim 3{,}5$ °K, в то время как для исходного соединения (TaS_2) $T_c \sim 0{,}7$ °K. Обнаруженный новый класс слоистых органометаллических соединений [66] представляет большой интерес с точки зрения изучения квазидвумерных сверхпроводников и экситонного механизма сверхпроводимости.