СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Дискуссия о явлениях, происходящих при низких температурах, имевшая место в Лондонском королевском обществе 30 мая 1935 г.

Вступительный доклад

Проф. *Мак Леннан*

Когда мы говорим о явлениях, происходящих при низких температурах, речь идет главным образом о таких свойствах материи, которые наблюдаются при температурах, получаемых с помощью жидкого гелия. Вплоть до 1923 г. жидкий гелий производился только в Лейдене. В настоящее же время его добывают не только в Голландии, но и в США, и в Канаде, и в Англии, и в Германии, и в Советском союзе.

Новые методы ожижения гелия

Конструкция приборов для производства жидкого гелия после 1932 г. была усовершенствована в двух направлениях. С одной стороны, Симон и Мендельсон разработали новый тип установки, осуществленный в Кларендонской лаборатории в Оксфорде. На этой установке жидкий гелий получается путем непрерывного процесса очень дешевым способом, однако в весьма малых количествах. В этом процессе охлаждение достигается адиабатическим расширением сжатого газообразного гелия. Кроме того, Симон с сотрудниками получают жидкий гелий десорпцией газообразного гелия из древесного угля.

Согласно другому методу, разработанному Капицей, газ предварительно охлаждается с помощью жидкого азота, а затем расширяется с совершением внешней работы в расширительной машине, которая включается в цикл и работает при низких температурах без смазки. Таким образом удается достигнуть температуры в 10° К, после чего уже можно с помощью эффекта Джоуля-Томсона производить ожижение.

Свойства жидкого гелия

При всяком давлении для жидкого гелия существует своя характеристическая температура, при которой он обладает наибольшей плотностью. Так, при давлении в 1 *ат* и при температуре 4,2° К плотность жидкого гелия равна 0,1252, что составляет примерно одну восьмую плотности воды. Максимальная же плотность при давлении в 1 *ат*, равная 0,1473, достигается при 2,178° К. Многие свойства жидкого гелия при температуре максимальной плотности меняются скачкообразно. Так, скачком меняются сжимаемость, удельная теплоемкость,

диэлектрическая постоянная и вязкость. Большинство других характеристик обнаруживает в этой точке изменение температурной зависимости.

Различие в свойствах жидкого гелия выше и ниже температуры 2,178° К является настолько значительным, что для этих состояний обычно вводят специальное обозначение: He I и He II. При этом, несмотря на то, что переход из одного состояния в другое не сопровождается образованием или выделением скрытой теплоты, переход этот в некоторых отношениях можно рассматривать как изменение фазы. Связь между давлением и температурой и другие термические соотношения, характерные для перехода He I в He II, а также жидкого гелия в твердый, были весьма подробно изучены в Лейдене. Однако само по себе это странное его свойство все еще остается недостаточно понятным как в отношении природы перехода, так и в отношении возможной структуры жидкого He II. В настоящее время имеются указания на то, что He II соответствует устойчивой фазе при 0° К и при низком давлении, но переход из He II в твердый гелий происходит при повышении давления без энергетических изменений.

Наинизшая температура, достигаемая при кипении под пониженным давлением и с помощью адиабатического размагничивания

Наинизшая температура, которой удалось достигнуть с помощью одного лишь жидкого гелия, есть 0,71° К, но в последнее время был разработан метод для получения гораздо более низких температур. Этот метод основан на эффекте охлаждения, вызываемом при определенных условиях с помощью адиабатического размагничивания. В 1926 г. Дебай, а также Джиок показали, что если начинать опыт от достаточно низкой температуры, то с помощью парамагнитных солей можно получить заметное охлаждение. Этот метод был испытан де-Гаазом, Вьерсма и Крамерсом, с одной стороны, и Симоном с сотрудниками, с другой, показавшими его значительную эффективность. По этому методу соль с помощью жидкого гелия охлаждают при пониженном давлении в магнитном поле примерно в 30 тыс. гаусс до температуры в 1,26° К. Затем она термически изолируется, и магнитное поле мгновенно уменьшается до нескольких сот гаусс или до еще меньшей величины. Происходит адиабатическое размагничивание соли, в результате чего понижается температура. О достигнутой температуре можно судить по магнитной восприимчивости той же самой соли. Этим методом де-Гаас, работавший с КСr-квасцами, достиг в феврале 1935 г. температуры в 0,0044° К.

Как указал Дебай, магнитная энергия μH парамагнитного атома в поле порядка 10 тыс. гаусс по порядку величины совпадает с тепловой энергией kT при 1° К. Поэтому парамагнитное насыщение может быть достигнуто в полях такого порядка при температуре жидкого гелия. Но ядерный магнитный момент равен примерно одной тысячной магнитного момента атома. Значит насыщения ядерного момента можно ожидать при работе с легко доступными полями в области от 0,001 до 0,01° К. Таким образом в некоторых случаях, повидимому, вполне возможно наблюдать влияние ядра на магнитную восприимчивость.

Сверхпроводящие металлы

До настоящего времени сверхпроводимость обнаружена у ряда элементов, перечисленных в табл. 1. К ним следовало бы добавить большое количество сплавов, в том числе некоторые интерметалли-

ческие соединения, вроде AuBi, компоненты которых вплоть до тех температур, до которых их удалось исследовать, не обнаружили сверхпроводимости. Кроме того, надо добавить некоторые неметаллические соединения, при обычных температурах являющиеся лишь полупроводниками.

ТАБЛИЦА 1

Сверхпроводящие элементы

Название элемента	Точка превращения	Название элемента	Точка превращения
Ниобий	9,2	Торий	1,5
Свинец	7,2	Алюминий	1,14
Тантал	4,4	Галлий	1,05
Ртуть	4,22	Цинк	0,78
Олово	3,71	Магний	0,70
Индий	3,37	Цирконий	0,70
Таллий	2,37	Кадмий	0,54
Титан	1,75	Гафний	0,35

Уже давно дискутируется вопрос о том, является ли сверхпроводимость всеобщим свойством, т. е. у всех ли металлов она может быть обнаружена при соответствующем охлаждении. Новый метод достижения весьма низких температур с помощью адиабатического размагничивания обещает значительно приблизить нас к разрешению этого вопроса. В частности чрезвычайно интересно было бы выяснить, можно ли обнаружить сверхпроводимость у всех одновалентных металлов и у ферромагнетиков.

Магнитное поле вблизи сверхпроводников

Ряд опытов по исследованию магнитного поля вблизи сверхпроводника, предпринятых Мейснером и его сотрудниками, недавно открыл новые пути изучения этого вопроса. Исследования ведутся четырьмя различными методами. Мейснер с сотрудниками (Берлин) начал с изучения распределения поля вокруг цилиндров, а также внутри полого цилиндра с помощью маленькой пробной катушки. Тарр (Торонто) измерял изменение потока через закрепленные катушки, окружающие исследуемые тела. Де-Гааз с сотрудниками в Лейдене измерял проникновение поля в цилиндр, продевая сквозь него тонкую висмутовую проволоку и наблюдая изменение ее сопротивления. Наконец, Мендельсон и Баббит (Оксфорд) измеряли магнитный момент, индуцированный в сплошных и полых сферах при изменении магнитного поля, тем самым возвращаясь к некоторым из самых первых лейденских опытов.

Когда на чистый металл, находящийся при температуре ниже его точки превращения, налагается слабое поле, меньшее, чем критическое поле, разрушающее сверхпроводимость, то мы получаем вполне определенный результат. В этом случае в соответствии с рассуждениями, основывающимися на обычной электродинамике, сверхпроводники ведут себя (во всяком случае за исключением очень тонкого поверхностного слоя) так, как если бы их магнитная проницаемость равнялась нулю. Но когда переход в сверхпроводящее состояние совершается в присутствии магнитного поля, причем неважно, как этот переход совершается — путем охлаждения в неизменном магнитном поле

или же путем уменьшения напряженности магнитного поля, ранее превосходившей критическое значение, — в этом случае опыты согласуются между собой лишь в том отношении, что они никогда не дают в точности ожидаемого результата. Тем не менее некоторые экспериментальные факты выделяются более определенно по крайней мере для большинства исследованных металлов. Во-первых, несомненно, что в момент превращения внешнее поле самопроизвольно перераспределяется, почти приближаясь к такому распределению, которое имело бы место, если бы индукция внутри тела повсюду равнялась нулю. Во-вторых, поле внутри полости если и меняется, то во всяком случае очень незначительно, тем самым представляя чрезвычайно странный факт существования повидимому изолированной части магнитного поля, находящейся в устойчивом состоянии. В-третьих, в сплошном теле некоторая переменная часть первоначального магнитного потока в результате превращения оказывается как бы запертой внутри тела. Так же, как и поле внутри полости, это запертое поле не может быть возмущено никакими внешними воздействиями до тех пор, пока тело остается в сверхпроводящем состоянии.

Гортер и Казимир предложили для объяснения этого третьего эффекта допустить, что тело переходит в сверхпроводящее состояние слоями. Действительно, опыты, производившиеся в Торонто, показали, что количество запертого потока для данного металла зависит главным образом от формы исследуемого тела. С другой стороны, и в Берлине и в Торонто было показано, что совершенно неважно, будем ли мы охлаждать, например, цилиндр снаружи или же, изолировав его снаружи, будем пропускать через проделанное в нем отверстие жидкий гелий.

С вопросом о магнитном потоке в сверхпроводнике связано проявление гистерезиса, наблюдаемого, когда магнитное поле изотермически доводится до значений, лежащих выше критического, а затем снова понижается. Другой, хотя обычно и менее подчеркнутый случай гистерезиса наблюдается при превращении, совершающемся вследствие изменения температуры при неизменном магнитном поле.

Сверхпроводимость тонких пленок

Ряд опытов по исследованию точек превращения тонких пленок олова и свинца был поставлен Грэйсон-Смитом, Майзнером и Уилхелмом в Торонто. Для толщины порядка 1—10 μ наблюдается некоторое понижение точки превращения, которое может быть следствием напряжений, вызванных неравномерным сжатием пленки и держателя, на котором она закреплена. Но для пленок с толщиной, меньшей 1,0 μ для олова и 0,8 μ для свинца, точка превращения начинает очень быстро понижаться вплоть до того, что пленка тоньше 0,3 μ не может быть сделана сверхпроводящей даже при температуре в 2° К (наименьшая, достигнутая до сего времени в Торонто температура). В то же время область превращения чрезвычайно уширяется.

Точки превращения этих пленок оказались очень чувствительными к увеличению измеряющего тока. В случае наиболее тонких пленок, которые еще удалось сделать сверхпроводящими, сопротивление появлялось вновь уже после доведения силы тока до одной шестой величины, необходимой, чтобы создать на поверхности пленки критическое магнитное поле. Действие на пленки внешнего магнитного поля изучалось в течение прошлого года. Оказалось, что когда сопротивление появляется вновь, то для создания сверхпроводимости требуются поля, значительно превосходящие обычные критические. Этот эффект заметен даже у сравнительно толстых пленок (до 30 μ и больше), приготовленных из веществ, у которых нормальная точка превращения не сильно отличается от точки превращения олова. При этом необходимое для восстановления сверхпроводимости поперечное

поле всегда значительно больше продольного. Действия внешнего поля и внутреннего тока, повидимому, складываются, т. е. их действия независимы. Это показывает, что, возможно, имеется некоторый предел для плотности тока сверхпроводимости, но до сих пор его не удавалось заметить за действием создаваемого этим током магнитного поля.

Другим любопытным результатом этих опытов является обнаружение влияния нанесенного на поверхность оловянной пленки слоя несверхпроводящего металла. Оказалось, что даже для довольно толстых пленок (в 9 μ толщиной) происходит значительное нарушение сверхпроводимости. Таким образом, хотя наличие свободной поверхности и не является необходимым условием наступления сверхпроводимости, оно все же находится в определенной связи с этим явлением.

Холл-эффект в сверхпроводниках

Для исследования Холл-эффекта в сверхпроводниках недавно Бэртоном, Грэйсон-Смитом и Тарром был сооружен полностью сверхпроводящий гальванометр, вызвавший значительный интерес. Они работают с аппаратом, целиком погруженным в жидкий гелий.

Помимо исследования Холл-эффекта, этот гальванометр нашел применение также при изучении термоэлектрического эффекта между сверхпроводниками и распределения незатухающих токов по сверхпроводнику.

Теплопроводность при низких температурах

Де-Гааз и Бреммер произвели целый ряд измерений термического сопротивления при температуре жидкого гелия как у сверхпроводников, так и у несверхпроводящих металлов. Для чистых сверхпроводящих металлов, находящихся при температуре ниже точки превращения, было найдено, что теплопроводность возрастает, когда электрическая сверхпроводимость разрушается магнитным полем. Качественно это не трудно объяснить, так как естественно, что при этом должна исчезнуть теплопроводность в той части, которая приходилась на электроны, ответственные за сверхпроводимость. Однако количественное согласование такого поведения теплопроводности с другими опытами наталкивается на значительные трудности.

Из теории следует, что тепловое сопротивление идеальной решетки при температуре 0° К должно становиться равным нулю. Оно действительно достигает минимума при некоторой температуре, лежащей в области существования жидкого гелия, причем точка минимума понижается с повышением чистоты металла. Этот избыток теплового сопротивления в области очень низких температур приписывается загрязнениям и неправильности в построении решетки и, таким образом, объясняется аналогично остаточному электрическому сопротивлению.

Де-Гааз и Бреммер в их опытах с несверхпроводящими металлами пытаются отделить действие неправильностей от действия совершенной решетки. Этого, повидимому, необходимо добиться, если мы хотим узнать что-нибудь большее о связи теплопроводности с другими свойствами сверхпроводников.

Аномальное поведение некоторых сплавов

Недавно было найдено, что в некоторых сверхпроводящих сплавах, особенно в $PbTl_2$, параллелизм изменения магнитных и тепловых свойств совершенно иной, чем в чистых металлах. В этих сплавах разрушение сверхпроводимости происходит лишь в чрезвычайно сильных магнитных полях. Но, кроме того, Кеезом недавно нашел, что

в противоположность гипотезе Силсби максимальный ток, который может в них протекать без сопротивления, вовсе не равен току, создающему на поверхности проводника критическое магнитное поле. Тарр (Торонто) обнаружил, что поток, существовавший в сплаве выше точки превращения, полностью «запирается» во всех исследованных сплавах, когда тело переходит в сверхпроводящее состояние, в то время как во всех чистых металлах, кроме тантала, почти весь первоначальный магнитный поток при переходе в сверхпроводящее состояние вытесняется наружу. Кеезом нашел, что критическое магнитное поле, проникающее до центра цилиндра при всякой температуре, значительно меньше того критического поля, которое необходимо наложить для возвращения сопротивления. В одном из исследованных сплавов разрушение сверхпроводимости создает вместо повышения теплопроводности необычное понижение ее. Тантал ведет себя, как показали опыты Тарра, скорее как сплав, а не как чистый металл.

Кроме того, недавно Силсби с сотрудниками нашел, что, как и изученные Кеезомом сплавы, тантал ненормально чувствителен к протекающему в нем току.

Применение калориметрии в условиях низких температур к измерениям радиоактивности

Недавно Симон указал на возможность применения при низких температурах калориметрических методов для измерения действия γ-лучей. Возможность измерения с помощью такого метода поглощения рентгеновых и γ-лучей различных длин волн в газообразном гелии представляла бы значительный интерес для радиологов. Осуществление этой возможности позволило бы установить для различных частот дозировку облучения в абсолютных единицах.

Приложение термодинамики. Удельные теплоемкости

Из ряда произведенных в Лейдене работ (Кеезом и др.) выяснилось, что теплоемкость сверхпроводников в точке превращения меняется скачкообразно. Это превращение, повидимому, не сопровождается образованием заметного количества скрытой теплоты. Однако энергетическое изменение, по природе своей сходное с эффектом скрытой теплоты, имеет место в том случае, когда нормальное состояние восстанавливается с помощью магнитного поля при температуре, лежащей ниже точки превращения. Кроме того, когда адиабатически налагается магнитное поле, наблюдается изменение температуры.

Единственным значительным успехом в области теоретического изучения сверхпроводимости явилось предпринятое Гортером и Казимиром рассмотрение связи между описанным поведением удельной теплоемкости и критическим магнитным полем. Предполагая, что энергия сверхпроводника в магнитном поле изменяется так же, как у диамагнитного тела с проницаемостью, равной для полей, меньших критического значения $-\frac{1}{4\pi}$, эти авторы рассмотрели термодинамический цикл, при котором тело сначала охлаждается, в отсутствии поля, затем поле изотермически налагается и увеличивается до некоторого значения, превышающего критическое, после чего тело нагреванием снова доводится до состояния, лежащего выше точки превращения.

Если допустить обратимость цикла, то это дает связь между удельной теплоемкостью и критическим значением поля при различных температурах. Экспериментальные данные для олова и таллия находятся в превосходном согласии с термодинамическими вычислениями.

Электромагнитная теория сверхпроводимости

Обычные электромагнитные уравнения к сверхпроводникам не применимы, так как они становятся неопределенными. Беккер с сотрудниками предположили, что пригодная форма обычных уравнений будет получена, если удастся учесть ускорение электронов. Таким путем они получили связь между скоростью изменения тока и электрическим полем, из которой следует, что во время изменения тока поле может существовать мгновенно. Было получено распределение токов в поверхностном слое толщиной 10^{-5} — 10^{-4} *см*. Следствия такого рассмотрения находятся в определенном противоречии с опытами Мейснера, наблюдавшего самопроизвольное перераспределение магнитного поля при чисто термическом превращении. Считая, что это является доказательством неправильности представления об ускоряющихся электронах, Лондон пришел недавно к выводу о необходимости создания новой формы электромагнитных уравнений специально для сверхпроводников. С другой стороны, Грэйсон Смит (Торонто) истолковал эти опыты как доказательство самопроизвольного возникновения местных вихревых токов, т. е. стал на точку зрения, впервые высказанную Френкелем. Согласно этой точке зрения для объяснения опытов Мейснера и достижения согласия с термодинамическим подсчетом Гортера телу следует приписать очень большое значение диамагнитной восприимчивости. Наименьшие эффективные размеры вихрей согласуются при этом по порядку величины с критической толщиной тонких пленок, с которой начинается заметное нарушение сверхпроводимости.

Ламбда-эффект в жидком гелии

Проф. *В. Кеезом*

Недавно производились новые измерения удельной теплоемкости жидкого гелия при давлении насыщенных паров[1]. В результате этих измерений выяснилось, что основное изменение теплоемкости в ламбда-точке происходит в интервале 0,002°, а весьма вероятно, что даже 0,0002°.

Были найдены также новые доказательства того, что превращение He I в He II не связано с образованием скрытого тепла.

Измерения удельной теплоемкости при постоянном объеме, производившиеся при повышенном давлении, также обнаружили ламбда-эффект, как этого и ожидали на основании предыдущих измерений зависимости между давлением, объемом и температурой.

Представляется затруднительным указать определенное значение величины скачка удельной теплоемкости в ламбда-точке.

Можно предположить, что различие в формах кривых удельной теплоемкости для ветви, относящейся к He I, следует приписать влиянию флюктуаций, вызванных тепловым движением.

И вязкость и теплопроводность жидкого гелия в точке превращения He I в He II меняются скачкообразно.

Термодинамическая шкала температур ниже 0,9° К

Термодинамическая температурная шкала для области выше 0,9° была установлена с помощью гелиевого термометра. Для более низких температур она может быть установлена с помощью адиабатического размагничивания парамагнитных солей, сопровождаемого измерением количества теплоты, необходимой для восстановления первоначальной температуры. Если обозначить эту теплоту через dQ,

а понижение энтропии, соответствующее намагничиванию соли при начальной температуре, через dS, то температура, достигаемая при размагничивании, равна

$$T = \frac{dQ}{dS}.$$

При этом методе требуется точно знать магнитные свойства соли при начальной температуре; однако было предложено и видоизменение метода, при котором такого требования не предъявляется[2].

Теплоемкость электронов в металле

Атомная теплоемкость серебра и цинка при температурах, лежащих ниже примерно 6° К, в некоторой своей части может быть, повидимому, приписана теплоемкости свободных электронов, вытекающей из формулы Зоммерфельда для числа свободных электронов, равного 1 на атом[3]. Недавно произведенные измерения удельной теплоемкости KCl при температурах ниже 3° К[4] подтверждают это.

Атомная теплоемкость никеля значительно превосходит величину, естественную для атомной решетки[5]. Добавочная теплоемкость в интервале между 1,1 и 9,0° К может быть выражена формулой

$$C_{\text{доб}} = 0{,}001744\, T.$$

Можно предположить, что эта теплоемкость связана с энергией электронов проводимости. Тот факт, что она во много раз больше, чем это следует из формулы Зоммерфельда для свободных электронов, показывает, что в соответствующей энергетической полосе, по крайней мере на уровне предельной энергии, плотность возможных энергетических состояний особенно велика.

Калориметрия сверхпроводников

Опыты, произведенные с оловом и таллием, показывают, что удельная теплоемкость металла при переходе из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее претерпевает скачок[6]. Величина этого скачка в отсутствии магнитного поля соответствует формуле, указанной Рутгерсом. Ее можно написать в следующем виде:

$$\Delta C = T \frac{d^2}{dT^2} \left(\frac{H^2}{8\pi d} \right),$$

где H — магнитное поле, которое надо наложить, чтобы при данной температуре T разрушить сверхпроводимость, а d — плотность.

Если внешнее магнитное поле отсутствует, то переход из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее совершается без какого-либо проявления скрытой теплоты. В присутствии магнитного поля скрытая теплота, связанная с превращением[7], описывается следующей формулой, выведенной в предположении идеальных условий:

$$r = -T \frac{d}{dT} \left(\frac{H^2}{8\pi d} \right).$$

Эта формула подтвердилась для таллия в тех опытах, в которых металл переводился в сверхпроводящее состояние в отсутствии магнитного поля. В тех же случаях, когда предварительный переход в сверхпроводящее состояние осуществлялся в присутствии магнитного поля, измерения учитывали только некоторую долю скрытого тепла. Это указывает, что некоторая доля магнитного потока была «заморожена» внутри тела.

Подтверждение вышенаписанной формулы на опыте показывает, что с термодинамической точки зрения переход из свехпроводя-

щего состояния в несверхпроводящее является обратимым процессом даже в том случае, когда имеются незатухающие токи. Это наводит на мысль о том, что исчезновение незатухающих токов, наблюдающееся при переходе в несверхпроводящее состояние, не связано с образованием джоулева тепла, а непосредственно зависит от проникновения магнитного поля.

В настоящее время производятся новые измерения на олове в условиях, более приближающихся к идеальным.

Магнитные явления, сопровождающие переход в сверхпроводящее состояние

Проф. *В. Мейснер*

Уже в нашем первом сообщении о новых магнитных явлениях, сопровождающих переход в сверхпроводящее состояние[8], мы указывали на следующее: только в случае сплошного цилиндра (т. е. не имеющего внутри полостей), приготовленного из чистого металла и охлажденного в присутствии магнитного поля, можно сказать, что тело ведет себя так, как если бы его проницаемость при переходе в сверхпроводящее состояние уменьшилась до нуля. Если же охлаждать ниже точки превращения при наложенном однородном магнитном поле полый цилиндр, то явление значительно усложняется. Это подтвердили и наши следующие опыты с цилиндрическим кристаллом олова, просверленным вдоль оси[9]. Гортер и Казимир[10] предложили следующее объяснение этому явлению: сверхпроводник, находящийся ниже точки превращения, обладает несверхпроводящими областями, в которые втягиваются линии магнитной индукции, вследствие чего поле здесь превосходит критическое значение. Именно в этих областях линии индукции могут проникать в толщу вещества. Таким путем Гортер и Казимир смогли объяснить также, почему сплошная сфера, будучи охлаждена ниже точки превращения, сохраняет свой магнитный момент, несмотря на все эти новые явления. Существование такого остаточного магнитного момента было доказано старыми экспериментами Оннеса и его сотрудников, а также недавними опытами Мендельсона и Баббита[11]. Ф. и Г. Лондон[12], приняв гипотезу Гортера и Казимира, создали весьма интересную феноменологическую теорию сверхпроводимости, объясняющую как эти новые магнитные эффекты, так и самое явление сверхпроводимости. Естественно, возникает следующий важный вопрос: со всеми ли экспериментами согласуется гипотеза Гортера и Казимира. Соблюдается ли, следовательно, теория Лондонов точно или ее также следует видоизменить.

Этот вопрос можно рассматривать в свете тех опытов, которые производились д-ром Гейденрейхом в криогенной лаборатории берлинского Рейхсанштальт под моим руководством после моего переезда в Мюнхен в апреле 1934 г. Д-р Гейденрейх еще раз занялся изучением магнитного поля как во внутренней полости кристалла олова, так и вокруг его наружной поверхности, производя специальные новые измерения остаточного поля. Уже в наших прежних опытах мы нашли, что и в свинцовой трубке и в кристаллической оловянной трубке после понижения температуры ниже точки превращения и удаления однородного внешнего поля можно наблюдать во внутренней полости остаточное поле. Теперь же мы нашли, что не только в случае свинцовой трубки (как уже упоминалось в моем и Оксенфельда первом сообщении), но и в случае кристаллической трубки, изготовленной из олова, остаточное поле сохраняется также и вблизи внешней поверхности.

Подробности результатов таковы: при понижении температуры ниже точки превращения напряженность магнитного поля в полости оловянного кристалла возрастает во всех точках независимо от того, как охлаждается кристалл — снаружи или изнутри. В среднем магнитное поле в полости возрастает примерно на 10%. Направление этого магнитного поля во всех точках уклоняется от направления первоначального однородного поля не больше чем на несколько градусов. Колебания напряженности магнитного поля от точки к точке имеют порядок 30% и не меняются от изменения ориентации кристалла по отношению к первоначальному однородному полю. Поле вблизи наружной поверхности кристаллической трубки перед тем, как мы снимаем внешнее поле, не в точности совпадает со значением, ожидаемым для проницаемости, равной нулю.

В полом цилиндре сгущение линий магнитной индукции меньше, чем в сплошном кристаллическом цилиндре, и колебания напряженности магнитного поля от точки к точке вблизи поверхности более сложны.

После удаления внешнего однородного поля во внутренней высверленной области и вблизи внешней поверхности остается поле. Если затем вновь включить внешнее поле, то вблизи наружной поверхности цилиндра появляется почти такое же самое поле, которое было здесь до удаления внешнего поля; однако во внутренней полости остаточное поле увеличивается лишь на 3%. Это увеличение исчезает, если опять выключить внешнее поле. При многократном удалении и наложении внешнего поля эти изменения всегда воспроизводятся. Направление остаточного поля во внутреннем пространстве во всех точках одинаково и так же, как и раньше, уклоняется на несколько градусов от направления первоначального поля. Напряженность остаточного поля от точки к точке колеблется примерно на 20% и в среднем составляет 35% первоначального. Вблизи наружной поверхности напряженность остаточного поля составляет около 20% первоначального, и колебания от точки к точке достигают 100%. Изменения направления поля от точки к точке очень сложны. Можно также вынести впечатление, что во многих точках наружной поверхности нормальная компонента остаточного поля отлична от нуля.

Эти опыты д-ра Гейденрейха подтверждают высказывания, содержавшиеся в нашем первом сообщении, именно, что гипотеза, предполагающая уменьшение магнитной проницаемости до нуля, не позволяет объяснить результаты опытов с полым цилиндром. Я считаю также, что последние опыты заставляют усумниться в справедливости гипотезы Гортера и Казимира для всех вообще экспериментов. Особое значение имеет, как мне кажется, заключение, которое можно вывести из рассмотрения диаграмм наблюдений, что нормальная компонента остаточного поля почти во всех точках внутренней и внешней поверхности кристаллической трубки отлична от нуля. Этот факт, мне кажется, говорит не в пользу всеобщей пригодности гипотезы Гортера и Казимира, а следовательно, и теории Лондонов.

Хорошей проверкой гипотезы Гортера и Казимира мог бы быть опыт, основанный на следующем соображении: критическое поле, уничтожающее сверхпроводимость, является функцией температуры, следовательно, при понижении температуры линии индукции должны сгущаться все больше и больше. Поэтому распределение наружного остаточного поля должно при понижении температуры меняться. Весьма замечательно, что остаточное поле значительно сильнее в случае свинцовой трубки, чем в случае кристаллической оловянной. Однако наша первоначальная идея, согласно которой остаточное поле вызывается неправильностями в кристаллической решетке и потому для идеальной кристаллической трубки должно исчезать, плохо согласуется с независимостью ориентации линий индукции от изменения ориентации трубки примерно на 20%.

Распространение электромагнитных волн в металлическом проводнике и их значение для проблемы сверхпроводимости

Р. де Л. Кронциг

Распространение плоской линейно поляризованной электромагнитной волны частоты ν в металлическом проводнике можно рассматривать феноменологически на базе максвелловых уравнений, если предположить:

a) что плотность электрического тока, осциллирующая с частотой ν, в каждой точке проводника имеет направление электрического поля волны E;

b) что она состоит из двух частей, соответственно равных

$$\sigma E \quad \text{и} \quad \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\frac{\partial E}{\partial t},$$

причем первая из них находится в фазе с E, а вторая отличается по фазе на 90°. σ и ε, являющиеся функциями ν, можно называть коэфициентом электропроводности и диэлектрической постоянной металла для частоты ν.

Коэфициент преломления n и коэфициент затухания $\varkappa$ металла связаны с ними соотношениями

$$n^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon^2 + 4\frac{\sigma^2}{\nu^2}} + \varepsilon\right),$$

$$\varkappa^2 = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon^2 + 4\frac{\sigma^2}{\nu^2}} - \varepsilon\right).$$

Если n и $\varkappa$ известны из опыта, то с помощью этих соотношений можно определить σ и ε.

Теория металлической проводимости должна давать σ и ε как функции ν. Для металлов в несверхпроводящем состоянии было показано [13], что опытные результаты могут быть объяснены с помощью блоховской модели металлического проводника, согласно которой электроны считаются движущимися независимо в самосогласованном периодическом поле кристаллической решетки, а электрическое сопротивление объясняется отклонениями от совершенной периодичности, обусловливаемыми тепловыми колебаниями ионов металла. Мы находим тогда, что каждый элемент объема металла взаимодействует с электромагнитным полем как система гармонических осцилляторов в классической теории. Если через $t(\nu)$ обозначать силу осциллятора на единицу объема и единицу интервала частот, то оказывается, что эта функция имеет в общем вид, изображенный на рис. 1. Если бы для постоянного поля вовсе не существовало сопротивления, то мы имели бы острый резонанс при частоте $\nu = 0$, но благодаря соударениям электронов с решеткой, вызываемым температурным возбуждением ионов, максимум уширяется

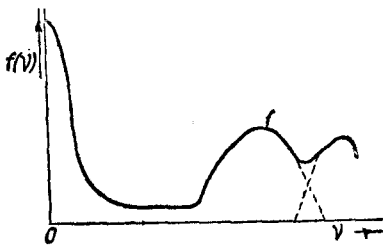

Рис. 1.

в линию конечной ширины (порядка 500 $см^{-1}$ для комнатной температуры). В области больших частот (видимая и ультрафиолетовая области) распределение осцилляторов обнаруживает непрерывные полосы, соответствующие возможности перехода электронов между различными энергетическими зонами в блоховской модели металлического проводника. σ и ε связаны с f соотношениями

$$\sigma(\nu) = \frac{e^2}{4m} f(\nu), \qquad \varepsilon(\nu) - 1 = -\frac{e^2}{\pi m} \int_0^\infty \frac{f(\omega)\, d\omega}{\nu^2 - \omega^2}.$$

Здесь e и m обозначают заряд и массу электрона, для интеграла же надо брать главное значение.

Для щелочных металлов согласно Ценеру[14] оптические свойства в видимой и ультрафиолетовой областях могут быть объяснены, если предположить, что полосы, соответствующие электронным переходам, весьма слабы, так что наличие одной резонансной частоты $\nu = 0$ полностью описывает оптические свойства металла. У серебра и, в меньшей мере, у золота, как показал Кронинг[15], уширенная линия при $\nu = 0$ отделена от первой полосы в ультрафиолетовой области ярко выраженным провалом. В инфракрасной области для длин волн, больших 2 μ, в этих случаях преобладающее значение имеет уширенная линия $\nu = 0$. Поэтому мы можем делать определенные количественные предсказания относительно оптических констант[16]. Полученные Цернике и Ламерисом неопубликованные данные относительно отражательной способности этих металлов в области от 1 до 13 μ при комнатной температуре и при температуре жидкого воздуха подтверждают эти предсказания теории. У большинства других металлов непрерывные полосы заходят в область более низких частот и, сливаясь с расплывшейся линией при $\nu = 0$, лишают нас возможности, основываясь только на теории, высказать количественные утверждения.

Переходя к металлам, находящимся в сверхпроводящем состоянии, мы сталкиваемся с вопросом о том, каким образом следует видоизменить распределение осцилляторов Опыты де-Гааза и Бреммера[17], в которых было обнаружено резкое уменьшение теплопроводности при переходе металла в сверхпроводящее состояние, осуществляемом понижением внешнего магнитного поля до значения, лежащего ниже критического, создают представление о том, что некоторая доля α общего числа обычных электронов проводимости переходит в новую сверхпроводящую фазу. α можно, повидимому, считать приблизительно равным числу, выражающему относительное изменение теплопроводности. Из данных де-Гааза и Бреммера видно, что по мере понижения температуры α возрастает, начиная от значения 0 при температуре превращения (так, для олова оно достигает примерно 35% при 2° К, т. е. при температуре, лежащей на 2° ниже точки превращения). Для получения распределения осцилляторов $f(\nu)$ в сверхпроводящем состоянии мы сделаем следующие весьма правдоподобные допущения: a) искомое распределение осцилляторов аддитивно слагается из двух частей, соответственно относящихся к нормально проводящим и к сверхпроводящим электронам, b) первая часть может быть получена умножением обычной функции распределения осцилляторов для несверхпроводящих электронов $f(\ )$ на множитель $(1 - \alpha)$, c) взаимодействие сверхпроводящих электронов с электромагнитными волнами можно из эмпирических соображений считать таким же, как у совершенно свободных электронов. Все эти предположения согласуются как с так называемой теорией ускорения электронов, из которой следует связь между током и полем в сверхпроводящем состоянии, так и с новыми соотношениями, предложенными недавно Ф. Лондоном и Г. Лондоном[18]. Происходит это потому, что для электромагнитной волны скалярный потенциал исчезает,

так что обе точки зрения приводят к тождественным результатам. Обозначая через $\bar{\sigma}$ и $\bar{\varepsilon}$, σ, ε константы, относящиеся к сверхпроводящему и к нормальному состояниям, мы согласно сделанным выше предположениям получаем

$$\bar{\sigma}(\nu) = (1-\alpha)\,\sigma(\nu),\quad \bar{\varepsilon}(\nu) - 1 = (1-\alpha)\,[\varepsilon(\nu) - 1] - \alpha\frac{Ne^2}{\pi m\nu^2},$$

где N — обозначает число электронов проводимости на 1 $см^3$. Если α имеет достаточно большое значение, чего можно всегда достичь, производя опыт при температуре, значительно более низкой, чем температура превращения, то при переходе из несверхпроводящего состояния в сверхпроводящее следует ожидать легко измеримого изменения величин n и $\varkappa$.

Рассмотренные явления можно было бы исследовать, изучая как прохождение радиоволн через очень тонкие листки сверхпроводников при температурах выше и ниже точки превращения, так и происходящие при осуществляемом уменьшением магнитного поля переходе в сверхпроводящее состояние изменения коэфициента отражения для инфракрасного и видимого света, а также поляризации линейно поляризованного пучка при отражении под углом. Вполне возможно, что полезным в смысле исследования сверхпроводящего состояния могло бы явиться изучение тонкой структуры краев рентгеновских полос поглощения, так как эта тонкая структура объясняется взаимодействием решетки с медленными электронами (обладающими энергией того же порядка, что и электроны проводимости). Когда металл становится сверхпроводящим, тонкая структура может претерпевать изменения.

Мне хотелось бы еще раз подчеркнуть, что написанные выше соотношения для $\bar{\sigma}$ и $\bar{\varepsilon}$ являются чисто эмпирическими; однако при всяких иных соображениях для величин σ и ε, а следовательно, и n и $\varkappa$ следует ожидать изменений того же порядка.

Удельная теплоемкость железоаммониевых квасцов ниже 1°К и предварительное определение термодинамической шкалы температур

Н. Кюрти и *Ф. Симон*

Вплоть до настоящего времени данные о поведении парамагнитных солей в области температур, достигаемых методом магнитного охлаждения, добывались исключительно путем магнитных измерений. Измерения эти слагались из размагничивания, осуществляемого в различных начальных полях и при различных начальных температурах, и из последующего определения конечной температуры по произвольной температурной шкале (T^*) с помощью экстраполяции закона Кюри. Комбинируя эти данные с легко устанавливаемым выражением энтропии в начальном состоянии как функции поля, можно получить энтропию соли при поле, равном нулю, как функцию T^*.

Введение калориметрических измерений позволило бы нам установить термодинамическую шкалу температур, так как согласно второму закону термодинамики одновременное знание изменения количества содержащегося в теле тепла и энтропии при переходе от одного состояния к другому позволяет определить абсолютную температуру. Помимо того, теплоемкость является весьма чувствительным показателем изменений, происходящих в теле вследствие взаимодействия магнитных диполей с решеткой или друг с другом, так как они

всегда сопровождаются аномалией в поведении удельной теплоемкости [20].

Эти аномалии имеют место вблизи температуры $\theta_m = \frac{U}{R}$ (через U обозначена энергия взаимодействия).

По изложенным соображениям мы и приступили к исследованию удельной теплоемкости железоаммониевых квасцов, результаты которого собираемся здесь вкратце доложить. Относительно технической стороны опытов заметим только, что тепло передавалось исследуемому телу посредством облучения γ-лучами [21]. Этот способ нагревания весьма удобен также и потому, что исследуемое вещество нагревается совершенно равномерно *.

На рис. 2 изображены результаты, полученные с цилиндром, имеющим 20 мм в длину и 8 мм в диаметре. Абсциссы указывают значения T, измеренные с помощью поля примерно в I гаусс, направленного параллельно оси цилиндра, по оси ординат отложено $C^* = \frac{\partial U}{\partial T^*}$, вычисленное для 1 граммиона.

Комбинируя эту кривую с упомянутой выше кривой энтропии, мы можем определить абсолютную температуру T, которая является частным от деления C^* на $\frac{\partial S}{\partial T^*}$.

Таким путем мы находим, что в пределах ошибок опыта, составлявших у нас около 2%, для температур, расположенных выше 0,10° К, T совпадает с T^*. При более низких температурах ошибки опыта возрастают **, но мы можем все же утверждать, что в условиях нашего опыта, начиная с этой температуры, абсолютная температура T выше температуры T^*, полученной из закона Кюри; так например, при $T = 0{,}06°$ это превышение составляет примерно 10%. Можно утверждать, что при дальнейшем понижении вплоть до 0,03, тенденция к превышению возрастает ***.

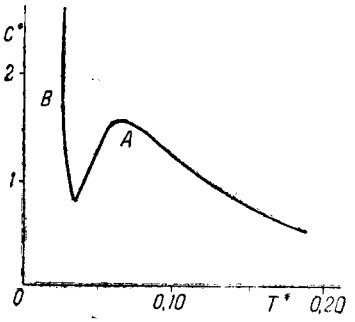

Рис. 2.

Хотя мы еще не имеем возможности по диаграмме C^*, T^* построить с большой степенью точности диаграмму C, T, можно все же сказать, что характер кривой при этом не должен претерпеть особого изменения.

Мы можем поэтому заняться рассмотрением основных характерных черт этой кривой, в частности демонстрируемых ею аномалий A и B.

---

* Следует подчеркнуть, что вовсе нет надобности измерением поглощения определять абсолютное количество энергии, переданной телу. Вполне достаточно измерить относительные значения, а затем вычислить одно абсолютное значение в области, в которой на значительном интервале T равно T^*.

** Это объясняется тем, что с нашим элоктромагнитом при сильных полях невозможно достичь достаточного постоянства поля. Из-за этого появляется неточность в определении $\frac{\partial S}{\partial T^*}$.

*** После того как этот доклад был прочитан, Джиок и Мак Дугал [22] опубликовали краткое сообщение о подобных же опытах, выполненных с некоторыми гадолиниевыми солями. Авторы сообщают о подобных же результатах.

Согласно Крамерсу основное состояние магнитного иона с нечетным числом электронов может расщепиться по двум причинам. Во-первых, такое расщепление может наступить у каждого иона, взятого в отдельности вследствие Штарк-эффекта в электрическом поле решетки.

Остающееся двукратное вырождение уже не поддается воздействию электрического поля и может быть уничтожено только непосредственным взаимодействием магнитных диполей друг с другом. Поэтому можно ожидать [23], что аномалия в ходе теплоемкости вследствие первого эффекта должна выражаться кривой плоской формы (кривая типа Шоттки). Аномалия же, вызванная вторым эффектом, должна быть «типа взаимодействия», т е. должна выражаться такой кривой, которая наблюдается, например, в точке Кюри. Следовательно, мы должны отнести аномалию *A* за счет взаимодействия поля кристалла с ионом, а аномалию *B*, у которой наблюдена только восходящая часть кривой, — за счет взаимодействия магнитных диполей друг с другом.

Такое истолкование находится в согласии с опытами над разведенными растворами парамагнитных солей. Работая с этими солями в области температур, лежащих несколько ниже максимума аномалии *A*, мы не получаем значительно более низких температур [24], потому что действие поля кристалла на каждый ион при разведении не меняется. Однако, пользуясь более сильными магнитными полями, т. е. работая в области аномалии *B*, мы замечаем эффективность разведения. Энергия взаимодействия между диполями становится меньше, резкий спад кривой энтропии смещается в сторону более низких температур, вследствие чего мы адиабатическим размагничиванием можем получить температуры, более низкие, чем при работе с неразведенными солями [25].

В заключение мы хотели бы указать, что в опытах такого рода следует обращать внимание на форму исследуемого тела, так как при большой восприимчивости и при низких температурах она имеет большое значение. Так например, размагничивая изготовленный из железистоаммониевых квасцов цилиндр и исходя из температуры в 1,2° К и поля в 16 тыс. гаусс, мы достигаем кажущейся температуры T^*, равной 0,025° в том случае, если длина цилиндра в 2,5 раза больше его диаметра, и 0,043°, если отношение длины к диаметру равно 1,25.

В настоящее время мы повторяем эти опыты с новой установкой, позволяющей достичь большей точности в магнитных измерениях, и распространяем исследование на другие соли. Подобное сообщение о всех работах будет сделано после их завершения.

Макроскопическая интерпретация сверхпроводимости

Ф. Лондон (Оксфорд)

Теория, о которой я буду говорить, имеет дело исключительно с макроскопической интерпретацией сверхпроводимости. Повидимому, главное препятствие, которое стоит на пути понимания этого явления, следует искать в обычно принятом макроскопическом истолковании его как некоторого предельного случая обыкновенной проводимости.

Современное состояние теории можно охарактеризовать таким образом, что невозможность создания теории сверхпроводимости на базе общепризнанных представлений электронной теории металла и при обычной интерпретации наблюдаемого явления станет совершенно очевидной.

Блох и Ландау сформулировали теоретическую программу, которая, повидимому, предписывается фактами. Они считают, что следует искать такую модель металла, которая в наиболее устойчивом его

состоянии включала бы перманентный ток в отсутствии какого бы то ни было внешнего поля. При этом часто в качестве аналогии приводят ферромагнетики, обладающие в наиболее устойчивом состоянии перманентным намагничением. Термодинамическая устойчивость сверхпроводящего состояния и, в частности, устойчивость незатухающих вечных токов, повидимому, не допускают никаких других выводов. Однако в качестве возражения против такого представления приводили (в том числе и сам Блох) общую теорему теории электронов, согласно которой в наиболее устойчивом состоянии любой образованной из электронов системы наличие тока представляется весьма маловероятным. Отсюда Блох сделал вывод, что единственная теорема, которую можно доказать для сверхпроводимости, состоит в том, что всякая теория сверхпроводимости может быть опровергнута. До сих пор эта теорема всегда подтверждалась на опыте.

Мы увидим, что «неразрешимая» проблема Ландау и Блоха на самом деле никогда не ставилась природой и что сделанные на основании опытных фактов выводы были несколько преждевременны. Мы покажем, что явление это вовсе не следует истолковывать как предельный случай высокой проводимости вопреки факту наличия электрического тока в отсутствии электрического поля ($J \neq 0, E = 0$) и что наблюдаемому явлению можно придать такую формулировку, которая устранит противоречие с общепризнанными физическими представлениями.

Опыт Мейснера и Оксенфельд раскрыл нам новые и весьма неожиданные свойства сверхпроводящего состояния. Из факта бесконечной проводимости следует лишь, что магнитный поток в сверхпроводнике должен быть постоянен и, следовательно, должен зависеть от того, как сверхпроводник переходит через критическую кривую. Однако опыты Мейснера показали, кроме того, что магнитный поток в сверхпроводнике по всей вероятности равен нулю, если только эксперимент производится при «идеальных» условиях. Что понимается под «идеальными» условиями, определить не так просто. Тот факт, что в «неидеальных» условиях магнитное поле оказалось замороженным в сверхпроводнике, связан, повидимому, с присутствием несверхпроводящих включений, либо из-за того, что вещество в самом начале было недостаточно однородным, либо же потому, что магнитные линии при сгущении дают в некоторых частях сверхпроводника поле, превосходящее критическое значение.

Таким образом сохранение первоначального магнитного потока следует рассматривать не как некоторое элементарное явление, а как сложный эффект, вызванный наличием нескольких компонент или фаз, учитываемых при микроскопическом рассмотрении. В противоположность этому, как гораздо более простой эффект следует рассматривать элементарное явление в чистом сверхпроводнике. Согласно опытам Мейснера переход из несверхпроводящей фазы в сверхпроводящую в магнитном поле осуществляется, повидимому, микроскопически обратимо, поскольку магнитный поток можно считать равным нулю в любом элементе объема сверхпроводящей фазы независимо от того, каким образом был совершен переход через критическую кривую. Магнитное поведение сверхпроводника напоминает поведение металла с весьма сильными диамагнитными свойствами, обладающего восприимчивостью $\chi = -\frac{1}{4\pi}$ или проницаемостью $\mu = 0$.

В диамагнитном атоме мы как раз находим пример перманентного тока, протекающего в системе, находящейся в наиболее устойчивом состоянии. Противоречия с теоремой Блоха здесь нет, так как эта теорема Блоха относится к системам без наложенного внешнего электрического или магнитного поля. Мы видим, что в магнитном поле эта теорема, очевидно, не соблюдалась бы.

Весьма соблазнительной представляется идея рассмотреть ток в сверхпроводнике как своего рода диамагнитный ток. Эта идея, робко

высказывавшаяся раньше, приобретает особую соблазнительность теперь после опыта Мейснера, повидимому, дающего нам в руки более элементарный эффект, к которому можно надеяться свести столь загадочное явление сверхпроводимости.

Макроскопическое описание, предложенное мной совместно с Г. Лондоном [26], показывает, что можно выработать программу, до некоторой степени избавленную от блоховской дилеммы. Здесь ток сверхпроводимости проявляется как диамагнитный ток, поддерживаемый магнитным полем. В опыте Мейснера этим полем является внешнее магнитное поле. В перманентном токе, циркулирующем в кольце, магнитное поле создается им самим. В наиболее устойчивом состоянии кольца токи отсутствуют, пока не наложено магнитное поле. Состояние же, в котором в кольце имеется перманентный ток, не есть состояние наименьшей энергии, но в макроскопических условиях является метастабильным.

Связь между магнитным полем $\mathbf{H}$ и плотностью тока в сверхпроводящем состоянии $\mathbf{J}$ мы предлагаем в виде уравнения:

$$c \operatorname{rot} \Lambda \mathbf{J} = -\mathbf{H}, \tag{1}$$

где Λ — некоторая положительная постоянная, характерная для сверхпроводника.

Таким образом мы характеризуем сверхпроводник не каким-либо значением проницаемости μ, а диференциальным уравнением. Как мы увидим, это означает, что весь сверхпроводник рассматривается как один большой диамагнитный атом, но экранирование наложенного магнитного поля осуществляется за счет объемных токов, а не атомного намагничивания.

Пользуясь максвелловским уравнением

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \mathbf{J} \tag{2}$$

(мы пренебрегаем здесь током смещения и, исключая $\mathbf{J}$ из (1) и (2), получаем

$$\Lambda c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{H} = -\mathbf{H}$$

или, поскольку $\operatorname{div} \mathbf{H} = 0$,

$$\Lambda c^2 \Delta \mathbf{H} = \mathbf{H}. \tag{3}$$

Решения этого уравнения, регулярные внутри сверхпроводника, экспоненциально убывают по мере удаления от поверхности вглубь, а на поверхности переходят в значения внешнего поля. На расстоянии $c\sqrt{\Lambda}$ от поверхности поле практически равно нулю. Как мы увидим, микроскопическая интерпретация величины Λ дает для этого расстояния значение, равное примерно 10^{-5} *см*. Таким образом опыты Мейснера укладываются в уравнение (1) с одним вполне естественным различием, что магнитный поток исчезает не на поверхности, но в пределах весьма тонкого поверхностного слоя. Магнитную индукцию $\mathbf{B}$ в целях упрощения мы всюду полагаем равной напряженности поля

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}. \tag{4}$$

Взяв rot от (3), получаем аналогичное уравнение для $\mathbf{J}$

$$\Lambda c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J} + \mathbf{J} = 0. \tag{5}$$

Экранирующие диамагнитные токи всегда протекают весьма близко к поверхности.

Диференцируя (1) по времени и учитывая, что $\dot{\mathbf{H}} = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}$, получим

$$\operatorname{rot} (\Lambda \mathbf{J} - \mathbf{E}) = 0,$$

т. е. $\Lambda \mathbf{J} - \mathbf{E}$ должно быть градиентом некоторого скаляра φ

$$\Lambda \mathbf{J} - \mathbf{E} = \operatorname{grad} \varphi. \tag{6}$$

Для дальнейшего необходимо лишь знать, что φ — однозначный скаляр Первоначально мы предполагали также, что φ равно произведению электрического заряда на $-\Lambda c^2$. Тогда выражениям (1) и (6) можно было придать обычную симметричную форму

$$\Lambda c \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{J}_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial x_i} \right) = f_{ik},$$

согласно которой электрическое поле, как и магнитное, должно, начиная с поверхности, убывать до нуля. A priori факт столь малого проникновения электрического поля, повидимому, не может встретить возражений. Однако, поскольку при некоторых процессах такие электрические поля приводят к отрицательному значению джоулева тепла, мы неизбежно придем к следствиям, с которыми никак нельзя согласиться [27]. Правда, подобрав соответствующие граничные условия для электрического поля, мы можем удовлетворить требованиям термодинамики.

С другой стороны, теории можно придать несколько иную формулировку, при которой электрические поля будут принципиально исключены. Для всего последующего эти детали относительно поведения электрических полей не представляют интереса и без привлечения новых опытных фактов о них нельзя сделать окончательных выводов.

Рассмотрим теперь проблему устойчивого тока, или, точнее, проблему устойчивого магнитного потока. Для этого нам необходим сверхпроводник, имеющий форму кольца, поскольку сверхпроводник обычной формы не дает заметного магнитного потока. Пусть C будет проходящая внутри кольца замкнутая кривая, которую нельзя свести в точку, не вынося ее из сверхпроводника. Поверхность S, опирающаяся на кривую C, лежит частично внутри сверхпроводника, частично же — в несверхпроводящей области. Но максвелловы уравнения справедливы во всем пространстве, и, следовательно, для изменения магнитного потока, пронизывающего поверхность S, мы можем написать

$$\int\int_S \dot{H}_n d\sigma = -c \oint_C E_s ds.$$

Интеграл в правой части распространяется только на сверхпроводящую область. Поэтому, пользуясь (6), мы можем заменить $\mathbf{E}_s$ на $\Lambda \mathbf{J}_s - \frac{\partial \varphi}{\partial s}$.

Тогда получим

$$\int\int \dot{H}\, d\sigma = -c \oint \left(\Lambda \dot{\mathbf{J}}_s - \frac{\partial \varphi}{\partial s} \right) ds = -c\Lambda \oint \dot{\mathbf{J}}_s ds,$$

или, интегрируя по времени,

$$\int\int H_n(t)\, d\sigma + c\Lambda \oint \mathbf{J}_s(t)\, ds =$$
$$= \int\int H_n(t_0)\, d\sigma + c\Lambda \oint \mathbf{J}_s(t_0)\, ds = \text{const}. \tag{7}$$

просто соедини-

Таким образом величина $\iint H_n\, d\sigma + c\Lambda \oint \mathbf{J}_s\, ds$ во времени неизменна. Вследствие соотношения $\Lambda c \operatorname{rot} \mathbf{J} = -\mathbf{H}$ мы можем, применяя теорему Стокса, найти, что значение этой величины не зависит от положения кривой C внутри кольца. Но кольцо можно всегда сделать настолько толстым, а кривую C расположить так далеко от его поверхности, чтобы значением плотности тока, убывающей экспоненциально внутрь кольца, можно было пренебречь. Тогда мы получим

$$\iint H_n(t)\, d\sigma = \iint H_n(t_0)\, d\sigma. \tag{7'}$$

Магнитный поток, находящийся в полости кольца, остается постоянным все время, несмотря ни на какие возмущающие внешние поля. Кольцо ведет себя как постоянный магнит. Однако, поскольку оно обладает некоторым количеством магнитной энергии этого потока, его следует считать находящимся в метастабильном состоянии. Только конечным изменением параметров системы (например переходом критического значения) его можно перевести в абсолютно устойчивое состояние, не содержащее потока.

Необходимо подчеркнуть, что наше чисто магнитное описание в корне отличается от иногда выдвигающейся концепции, согласно которой сверхпроводимость следует характеризовать частным значением магнитной проницаемости $\mu = 0$. Правда, для сверхпроводников обычной формы в случае чисто магнитных явлений обе формулировки дают макроскопически тождественные результаты. Однако для многократно связанных сверхпроводников эти формулировки резко отличаются друг от друга. Кольцо, характеризуемое данным значением проницаемости, имеет в своей полости поле, пропорциональное напряженности наложенного внешнего поля, и в частном случае обязательно равное нулю, если внешнее поле отсутствует. Из одного только факта, что $\mu = 0$, нельзя получить устойчивости электрического тока

открытым). Однако, конечно, на самом деле собственные функции электронов в металле сильно возмущены магнитным полем, и, следовательно, выражения в скобках не исчезают. Наоборот, они становятся по порядку величины равными членам с вектор-потенциалом. Более того, энергетические значения электронных состояний испытывают возмущение, и их термическое распределение вследствие этого изменяется. В результате мы получаем лишь весьма слабый так называемый ландау-пайерлсовский диамагнетизм.

Но предположим, что электроны взаимодействуют между собой таким образом, что самое низшее состояние отделено от возбужденных конечным интервалом. Тогда возмущающее действие поля на собственные функции может быть значительным, только если это возмущение одного порядка величины с силами взаимодействия электронов. Пока магнитное поле остается малым, можно предположить, что возмущение собственной функции пропорционально квадрату или высшей степени напряженности магнитного поля. Мы запишем это в такой форме:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{H}^2 \psi_1.$$

Здесь ψ_0 — собственная функция в отсутствии поля. При такой собственной функции скобки в (10) дают нам выражение, квадратичное

В многократно соединенных сверхпроводниках (образующих полностью сверхпроводящий контур, например, в кольцах) это, вообще говоря, невозможно. Если при наличии магнитного потока F через охватываемое ими пространство интегрировать по охватывающей эту полость кривой, мы получим

$$\oint \mathbf{A}_s ds = \int\int H_n d\sigma = F \neq 0.$$

Если же выбрать путь интегрирования достаточно глубоко внутри сверхпроводника, то мы будем иметь

$$\oint \mathbf{J}_s ds = 0.$$

Таким образом, $\Lambda c \mathbf{J}$ и $-\mathbf{A}$, обладая равными роторами, должны отличаться друг от друга градиентом многозначного скаляра ν, прирост которого при обходе равен магнитному потоку через полость

$$\Lambda c \mathbf{J} + \mathbf{A} = \operatorname{grad} \nu. \tag{9}$$

Однако и в этом случае мы можем, обобщая нашу формулу для просто соединенных проводников $\mathbf{A} + \Lambda c \mathbf{J} = 0$, выбрать определенное выражение для $\mathbf{A}$. В добавление к уравнениям $\operatorname{rot}(\mathbf{A} + \Lambda c \mathbf{J}) = 0$ и $\operatorname{div}(\mathbf{A} + \Lambda c \mathbf{J}) = 0$ внутри сверхпроводника мы постулируем, что на поверхности

$$\mathbf{A}_n + \Lambda c \mathbf{J}_n = 0.$$

Это дает для ν следующие условия:

$$\Delta \nu = 0$$

внутри сверхпроводника,

$$\frac{\partial \nu}{\partial n} = 0$$

на его поверхности.

Согласно условию, что прирост ν после обхода вокруг i-й полости должен быть равен магнитному потоку F_i через эту полость, или, точнее говоря, равен значению сохраняющейся во времени величины $\int\int H_n d\sigma + \oint \Lambda c \mathbf{J}_s d_s$ для этой полости, ν определяется совершенно определенным образом и оказывается независящей от времени.

Уравнения (8) и (9) эквивалентны основному уравнению (1).

Обоснование наших макроскопических уравнений с помощью теории электронов в металле еще не было предпринято. Однако хотелось бы наметить вытекающую из них программу исследований при микроскопическом подходе.

Как известно, квантовая механика дает для плотности электрического тока выражение

$$\mathbf{J} = \frac{he}{4\pi i m}(\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) - \frac{e^2}{mc}\psi\psi^* \mathbf{A}. \tag{10}$$

Если ψ — волновая функция отдельного электрона в самосогласованном поле остальных электронов, то $\psi\psi^*$ дает статистическую вероятность пребывания этого электрона в каждой точке пространства. Суммируя по всем электронам, получаем число n электронов в 1 $см^3$ $\Sigma\psi\psi^*$.

Если взять обыкновенные собственные функции свободного электрона в металле, то выражение в скобке при суммировании по всем электронам по соображениям симметрии обращается в нуль, и уравнение (10) станет тождественным с уравнением (8), причем константа Λ окажется равной $\frac{m}{ne^2}$ (мы оставляем вопрос о точном значении n

открытым). Однако, конечно, на самом деле собственные функции электронов в металле сильно возмущены магнитным полем, и, следовательно, выражения в скобках не исчезают. Наоборот, они становятся по порядку величины равными членам с вектор-потенциалом. Более того, энергетические значения электронных состояний испытывают возмущение, и их термическое распределение вследствие этого изменяется. В результате мы получаем лишь весьма слабый так называемый ландау-пайерлсовский диамагнетизм.

Но предположим, что электроны взаимодействуют между собой таким образом, что самое низшее состояние отделено от возбужденных конечным интервалом. Тогда возмущающее действие поля на собственные функции может быть значительным, только если это возмущение одного порядка величины с силами взаимодействия электронов. Пока магнитное поле остается малым, можно предположить, что возмущение собственной функции пропорционально квадрату или высшей степени напряженности магнитного поля. Мы запишем это в такой форме:

$$\psi = \psi_0 + \mathbf{H}^2 \psi_1.$$

Здесь ψ_0 — собственная функция в отсутствии поля. При такой собственной функции скобки в (10) дают нам выражение, квадратичное в $\mathbf{H}$, которым можно пренебречь по сравнению с членом, содержащим $\mathbf{A}$. Таким образом предложенное нами соотношение (8) между током и магнитным полем можно было бы объяснить этим «жестким» поведением собственных функций.

Между прочим рассмотренный механизм ни в какой мере не является абсолютно новым. Этот механизм характеризует сверхпроводник, взятый в целом как один большой диамагнитный атом. И в диамагнитном атоме, помещенном в магнитное поле, собственная функция претерпевает возмущение, пропорциональное только $\mathbf{H}^2$, что никак не может объяснить диамагнетизма. Диамагнитный ток полностью выражается содержащимся в (10) членом $\frac{e^2}{mc}\psi\psi^* \mathbf{A}$, где ψ — невозмущенная собственная функция. Момент этого тока непосредственно дает известную формулу для диамагнитной восприимчивости атома. Но обычные атомы настолько малы, что внешнее магнитное поле лишь слабо экранируется внутренним. Только если бы атом имел диаметр $\gtrsim 10^{-5}$ *см* (чему соответствует плотность электронов в 10^{23} *см*$^{-3}$), внешнее поле почти совершенно не проникало бы во внутрь его.

Необходимо еще отдельно рассмотреть сверхпроводник, имеющий форму кольца. В этом случае вместо уравнения (8) мы имеем уравнение (9)

$$\Lambda c \mathbf{J} + \mathbf{A} = \operatorname{grad} \nu, \tag{9}$$

где член grad ν необходим для описания магнитного потока сквозь кольцо.

Рассмотрим атом, имеющий форму кольца, с магнитным потоком F, проходящим через его отверстие. Будем сначала считать, что этот поток занимает весьма малую область отверстия, так что он нигде не касается самого кольца. Поскольку для всякой замкнутой кривой, окружающей магнитный поток, в частности и для такой, которая проходит внутри кольца, должно быть справедливо соотношение $\oint \mathbf{A}_s \, ds = F$, вектор-потенциал $\mathbf{A}$ этого магнитного поля будет неизбежно отличен от нуля повсюду, даже и в кольце, хотя в действительности никакого поля там нет. Поэтому и волновое уравнение электронного кольца будет неизбежно содержать вектор-потенциал, несмотря на отсутствие в нем магнитного поля. Присутствие такого физически нереального вектор-потенциала, который всегда можно пред-

ставить как градиент некоторого многозначного скаляра, мы компенсируем «приспособлением» собственной функции. В этом случае $\mathbf{A} = \operatorname{grad} \nu$, и правильно «приспособленная» собственная функция имеет вид

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\nu},$$

где ψ_0 — собственная функция электронного кольца в отсутствии потока. Можно непосредственно убедиться, что такое ψ является точным решением волнового уравнения, включающего физически нереальный вектор-потенциал $\mathbf{A} = \operatorname{grad} \nu$, и что ток, получающийся вследствие уравнения (10), при таком ψ исчезает, если тока не дает само ψ_0

Предположим теперь, что магнитный поток незначительно проникает внутрь кольца, причем, однако, он настолько слаб, что нигде не превосходит критического значения. Тогда вектор-потенциал можно написать в такой форме:

$$\mathbf{A} = \operatorname{grad} \nu + \mathbf{A}_1.$$

Но член $\mathbf{A}_1$ представляет собой только слабое добавочное поле, которое весьма незначительно возмущает собственную функцию, как мы это предполагали и в общем случае слабых магнитных полей. Поэтому только оно и дает ток в (10)

$$\mathbf{J} = -\frac{e^2}{mc}\sum \psi\psi^*\mathbf{A}_1 = \frac{1}{\Lambda c}(\operatorname{grad} \nu - \mathbf{A}).$$

Это в точности совпадает с нашим основным соотношением для кольца (9). Таким образом незатухающие токи в кольце на самом деле следует рассматривать как диамагнитный эффект, стабилизирующий сам себя.

Итак, будущее обоснование этой теории, исходящее из рассмотрения электронов в металле, должно, повидимому, пытаться объяснить весьма простое положение вещей, а именно, что когда создается или поддерживается ток сверхпроводимости, то не происходит практически ничего, во всяком случае никаких изменений не претерпевают волновые функции сверхпроводящего состояния. Точнее говоря, достаточно было бы показать, что волновая функция в этом состоянии под действием магнитного поля претерпевает возмущение, пропорциональное лишь высшим степеням **H**. Для волнового описания материи весьма характерно, что волны не выражают непосредственно движения частицы в присутствии магнитных полей. Де-броглевское волновое число определяет суммарный импульс p, который в случае магнитного поля слагается из «кинетического» импульса mv и потенциального» импульса $\frac{e}{c}\mathbf{A}$. Если в вырожденном электронном газе первый из них равен нулю и вследствие наличия взаимодействия, которое еще предстоит объяснить, остается равным нулю и в присутствии магнитного поля, то ток пропорционален взятому с обратным знаком потенциальному импульсу, и наши уравнения справедливы.

Опыты по сверхпроводимости, произведенные в Оксфорде

К. Мендельсон

Опыты, производившиеся в Оксфорде, относились главным образом к изучению магнитной индукции, а также энергии различных веществ, находящихся в сверхпроводящем состоянии. По наблюдениям Мейснера и Оксенфельда[28] в оловянном цилиндре, охлаждаемом в маг-

нитном поле, индукция исчезает при переходе критического для сверхпроводимости значения. Гортер[29] термодинамически исследовал предположение о том, что обращение индукции в нуль отличает сверхпроводящее состояние от нормального. Необходимо, однако, подчеркнуть, что совпадение равенства нулю сопротивления R и магнитной индукции **B** должно восприниматься как чисто эмпирический факт, который нельзя, вообще говоря, вывести из электродинамического рассмотрения.

Поэтому представляется желательным прежде всего выяснить, действительно ли для всех веществ, находящихся в сверхпроводящем состоянии, характерно, что $B = 0$, и действительно ли существует тот тепловой эффект, который следует ожидать согласно исследованиям Гортера.

Изменение индукции

На рис. 3 изображена типичная критическая кривая для сверхпроводника, которая в случае, если $B = 0$, указывает разность значений свободной энергии в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

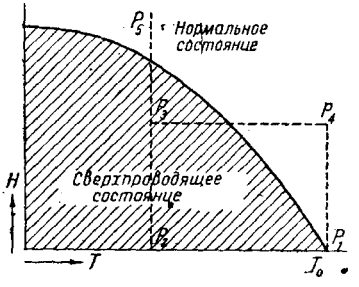

Рис. 3.

Сначала изменение индукции исследовалось на сплошном и полом телах сферической формы, причем применялись два различных метода[30]. Согласно одному из них критическая кривая пересекалась при неизменном поле, но изменялась температура ($p_4 \to p_3 \to p_4$), согласно другому температура оставалась неизменной, но менялось поле ($p_2 \to p_5 \to p_2$). Во всех случаях оказалось, что при пересечении критической кривой в направлении от нормального состояния к сверхпроводящему в любой ее точке, кроме T_0, индукция убывает, однако не обращается в нуль. Так например, когда мы охлаждаем шар в отсутствии поля ($p_1 \to p_2$), а затем накладываем поле при постоянной температуре ($p_2 \to p_3$), то индукция в исследуемом теле равна нулю, пока мы не перейдем критического значения. Это можно чисто электродинамически предсказать для такого специального случая, исходя из условия $R = 0$. При дальнейшем увеличении поля ($p_2 \to p_5$) шар переходит в нормальное состояние, и индукция в нем становится нормальной.

Однако, если затем опять уменьшить поле, то индукция не возвращается к значению нуль, но некоторая часть магнитного потока «замораживается» внутри. Эта часть значительно больше для полого шара, чем для сплошного. Поскольку из этих опытов следует, что обратимость изменений индукции обусловливается геометрической формой образца, во всех последующих опытах исследования производились лишь на телах продолговатой формы, помещенных в продольное магнитное поле.

Поведение индукции было исследовано в сверхпроводящих ртути, олове, свинце, тантале и различных сплавах (SnBi, SnCd, PbBi, $PbTl_2$)[31]. Единственным веществом, в котором изменения происходят совершенно обратимо, является ртуть. В монокристалле олова, в поликристаллическом олове и свинце «замораживалось» от 6 до 15% всего потока, пронизывающего исследуемое тело в критической точке ($p_2 \to p_5 \to p_2$); доля потока, замораживаемого в тантале, значительно больше и различна в различных образцах. Во всех сплавах весь проникающий в них поток замораживается полностью. Однако в некоторых сплавах встречается проникновение линий сил и тогда, когда они находятся ниже критической кривой[32]. Так как эти опыты указы-

вали на зависимость количества «замороженного» потока в основном от чистоты образца, было предпринято исследование свинца, содержащего примесь висмута в количестве 1, 4 и 10%. Действительно, опыты показали, что «замораживание» усиливается с возрастанием примеси второй компоненты.

Этот факт зависимости относительной величины остаточного потока от загрязнений вещества имеет, повидимому, глубокое значение. Вспомним, что сплавы обычно имеют гораздо более высокие критические значения, чем чистые сверхпроводники. Но ведь это значит, что те области исследуемого образца, в которых загрязнения или намеренно добавленные включения второй компоненты образуют сплавы, быстрее перейдут в сверхпроводящее состояние, чем остальные его участки. Эти области с высокими критическими значениями могут образовать «кольца», которые и ответственны за «замораживание». В сплавах, содержащих вторую компоненту в значительном количестве, эти «кольца образуют охватывающую все вещество «губку» областей с высоким критическим значением. Благодаря ей все проникающие в образец линии сил будут пойманы незатухающими токами. Поскольку во многих металлах загрязнения располагаются главным образом на граничных поверхностях кристалликов, весьма возможно, что число замороженных линий сил обусловливается как размерами кристаллов, так и тем, насколько при приготовлении исследуемого образца были обеспечены условия «самоочистки», как это имеет место, например, при медленном росте кристалла.

Известно, кроме того, что критическое значение поля для данного вещества меняется также и при деформации кристаллической решетки, создаваемой, например, внешним давлением[33]. Поэтому не только загрязнение, но и всякие другие нарушения правильности решетки, имеющиеся в значительном количестве, могут привести к образованию «губки», состоящей из областей с высокими критическими значениями.

Следующий ряд опытов относился к определению ширины области перехода между сверхпроводящим состоянием и нормальным.

Полученные до сих пор результаты (неопубликованные измерения, проведенные совместно с д-ром Э. Митгэмом), повидимому, показывают, что как ширина области перехода, так и параллелизм понижений индукции и сопротивления в чистых металлах сильно зависят от размеров, формы и положения кристалла, а также от чистоты исследуемого вещества. Однако лишь более точные опыты могут указать, является ли изменение индукции в совершенно чистом монокристалле абсолютно мгновенным.

Мы уже видели, что необратимость магнитных изменений возрастает с увеличением количества примесей в металле, а в сплавах эти изменения совершенно необратимы. Совершенно также изменяется и ширина переходной области. В то время как в загрязненных веществах она представляет собой только уширенную критическую кривую, в сплавах она начинает играть первостепенную роль.

Как указывалось выше, нам в наших опытах пришлось наблюдать, что при всех температурах, лежащих ниже нормальной точки превращения (T_0), линии сил входят внутрь образца сплава, предварительно охлажденного в отсутствии поля, хотя тангенциальная напряженность поля имеет значение, много меньшее соответствующего критического. Это находится в согласии с нашим предположением об образовании губчатых областей высоких критических значений внутри сверхпроводника. Поры такой «губки» неспособны устоять против магнитного поля, когда заключенное в них вещество переходит в нормальное состояние, потому что индуцированный в индивидуальных порах или кольцах ток вскоре начинает превосходить критическое значение.

Это предположение совсем недавно было проверено и подтверждено опытами со сплавом свинца и висмута[34], когда оказалось, что,

увеличивая поле, можно разрушить поры и «наполнить» их магнитным потоком, который замораживается в них при обратном изменении поля на ту же самую величину.

Таким образом, когда производятся опыты со сплавами, следует иметь в виду, что как только образовалась «губка», мы уже не можем ничего узнать об изменениях индукции в ее порах, пока плотность тока не превзойдет критического значения. Это означает, что в отдельных частях сплава могут происходить значительные изменения, проявляющиеся, однако, лишь в создании неоднородности поля внутри пор и не дающие таких изменений индукции всего исследуемого образца в целом, которые можно было бы определить на опыте. Дальнейшие данные относительно всех этих явлений можно получить с помощью калориметрических опытов.

Гистерезис

Опыты по исследованию обратимости магнитных изменений, происходящих при превращении сверхпроводящего состояния в нормальное, показали, что, когда имеет место замораживание силовых линий, т. е. когда в результате превращения внутри исследуемого образца остаются несверхпроводящие включения, имеет место значительный магнитный гистерезис. Естественно встает вопрос о связи этого магнитного гистерезиса с тем гистерезисом, который мы наблюдаем в опытах по проводимости, и если такая связь имеется, то является ли магнитный гистерезис единственной причиной, наблюдаемой в опытах по электропроводности. Конечно, размеры сверхпроводящего поперечного сечения проволоки и распределение тока по нему зависят от содержания в проволоке несверхпроводящих областей. Некоторые наблюдения показывают, повидимому[35], что гистерезис проводимости появляется только тогда, когда отдельные участки проводника имеют форму, нарушающую поле, и, возможно, вызывают замораживание линий сил.

С другой стороны, очевидно, что гистерезис проводимости встречается главным образом в очень чистых веществах, в которых, повидимому, замораживается лишь малая часть того потока, который они содержат в нормальном состоянии. Некоторые детали наших опытов по изменению индукции дают возможность ожидать при превращениях между нормальным и сверхпроводящим состояниями еще одного нового вида гистерезиса. Мы видели, что ширина переходной области меняется от почти мгновенного скачка для чистых веществ до очень широкой полосы на H, T-диаграмме для сплавов. При уменьшении температуры или поля у сплавов и загрязненных металлов сверхпроводимость будет наступать сначала в областях с большим критическим значением. Эти области образуют ячейки, из которых в дальнейшем и будут разрастаться сверхпроводящие включения по всему образцу. В совершенно же чистых металлах (монокристалл) вследствие однородности вещества таких ячеек быть не может, и мы склонны предполагать, что здесь возможны явления, напоминающие переохлаждение очень чистой жидкости ниже точки плавления. Такой запаздывающий переход из нормального состояния в сверхпроводящее должен был бы дать явление гистерезиса проводимости. Мы надеемся, что магнитные эксперименты выяснят вопрос о существовании такого переохлаждения *.

Калориметрические опыты

Кеезом[36], Рутгерс[37] и Гортер[29] показали, что тепловые и магнитные явления в сверхпроводниках тесно связаны между собой и что

* Произведенные после дискуссии опыты дали явное доказательство существования таких запаздывающих процессов.

различие в теплоемкостях для сверхпроводящего и нормального состояний, а также значение теплоты превращения можно количественно предсказать, если только принять, что в сверхпроводящем состоянии $\mathbf{B} = 0$.

Сначала мы исследовали теплоту превращения для перехода между нормальным и сверхпроводящим состояниями, производя адиабатические опыты на олове [38]. Чрезвычайно тщательное определение теплоты превращения для таллия было выполнено изотермическим методом Кеезомом и Коком [39]. Эти опыты, подтверждая данные магнитных исследований, показали, что в чистом металле имеет место лишь весьма слабая необратимость.

Если сплавы ведут себя так же, как чистые металлы Sn, Tl, т. е. если и для них равенство нулю индукции сопровождается равенством нулю сопротивления, то в их нормальной точке превращения также должна существовать аномалия теплоемкости. При этом скачок теплоемкости должен быть больше, чем у чистых металлов, поскольку критическая кривая имеет гораздо более крутой наклон, как это наблюдено у некоторых сплавов. Поэтому мы предприняли определение удельной теплоемкости сплава $PbTl_2$, критические значения которого, как известно, очень велики. Тем не менее, измерения не обнаружили никаких признаков скачка такого порядка величины.

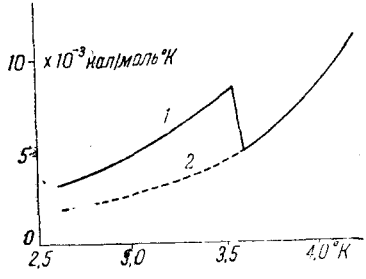

Рис. 4.

Кривая показывает предварительные результаты калориметрических измерений, произведенных мисс Д. Р. Мур, которые, повидимому, дают прямое подтверждение нашей „губчатой модели". В этих опытах измерялась теплоемкость сплава олова с висмутом, присутствующим в количестве 4%, при наличии замороженного поля и в его отсутствии. Кривая *1* показывает теплоемкость образца, охлаждаемого в отсутствии магнитного поля. Кривая *2* была получена включением сильного поля и выключением его при более низкой температуре. Очевидно, что замороженное поле уничтожает сверхпроводимость в порах губки

Этот результат согласуется с наблюденным фактом, что в большей части сверхпроводящей области *H*, *T*-диаграммы индукции не равна нулю. Кроме того, он подтверждает наше предположение о наличии «губки», образованной участками с большими критическими значениями, и показывает, что скелет этой губки, если его можно различить при индукции равной нулю может занимать лишь относительно небольшой объем.

Мы уже раньше указывали, что описание сверхпроводящего «состояния» путем приравнивания нулю индукции теряет свое значение, если рассматриваемые сверхпроводящие области достигают атомных размеров или величин, сравнимых с глубиной проникновения магнитного поля в сверхпроводник на граничной поверхности *. Эту глубину проникания вычисляли Беккер, Геллер и Заутер [42], а также Ф. Лондон и Г. Лондон [43], причем оказалось, что она зависит от числа сверхпроводящих электронов. Если предположить, что это число того же порядка, что и число атомов, то получается величина, равная примерно 10^{-6} *см*. Таким образом при достаточно тонком остове губки занимаемый ею относительный объем может быть велик.

* Более полное теоретическое рассмотрение поведения малых сверхпроводящих областей см. у Гортера [41].

Отметим, однако, что для тепловых свойств сверхпроводящих сплавов обе модели предсказывают одинаковые эффекты.

Подытоживая все изложенные опыты, мы склонны считать, что в пределах точности использованных методов гортеровская идеальная модель сверхпроводника с индукцией, равной нулю, осуществляется в случае чистого правильного монокристалла. Дальнейшие опыты должны показать, является ли изменение индукции при помещении во внешнее магнитное поле действительно скачкообразным или же оно растягивается на известный температурный интервал, и, следовательно, является ли высвобождаемая при превращении теплота «скрытой» теплотой, проявляющейся при некоторой определенной температуре, или же мы имеем дело с простой аномалией удельной теплоемкости, которая никогда не становится бесконечной. Разрешение этих вопросов не приведет к значительному изменению гортеровских термодинамических соотношений; однако оно будет весьма существенным для концепции сверхпроводящей и нормальной «фаз». Если превращение происходит не скачкообразно, т. е. если существует некоторое промежуточное состояние, охватывающее на H, T-диаграмме широкую область, как это должно быть вследствие наличия статистических отклонений, то, например, «фазовых» границ не должно существовать. Существование таких «фазовых» границ в случае «идеального» сверхпроводника пока еще исследовано не было.

Истолкование опытных фактов с помощью допущения о существовании двух «фаз» в случае сплавов может играть, повидимому, значительно меньшую роль, чем в случае чистых металлов. Это допущение будет оправдано, если области с высоким критическим значением, т. е. скелет «губки», образуют сверхпроводник, подобный чистому сверхпроводящему металлу, у которого критическая кривая указывает различие свободных энергий в сверхпроводящей и нормальной «фазах». Тогда было бы возможным образование макроскопических сверхпроводящих областей с высоким критическим значением, с теплоемкостью, подчиняющейся формуле Рутгерса, и с магнитными свойствами, сходными со свойствами чистой ртути. Исключение такой возможности в настоящее время было бы, правда, несколько преждевременным; однако нельзя не отметить, что до сих пор никакие опыты не обнаруживали подобного поведения.

Если сверхпроводимость в сильных полях ограничивается областями порядка глубины проникания магнитного поля или даже порядка размеров атомных цепочек, то образование макроскопических областей с «высоким критическим значением» становится принципиально невозможным, и описание с помощью двух «фаз» теряет всякий смысл. С другой стороны, это значит, что скелет губки становится очень тонким, но магнитная индукция в нем не обязательно должна равняться нулю, охватывать же он может значительную часть всего объема сплава. Возможно, наконец, что число сверхпроводящих электронов в сплавах с высоким критическим значением мало, и соответственно этому магнитное поле проникает более чем на 10^{-6} *см* в глубину. В таком случае сверхпроводящие области, в которых велико критическое значение, и $\mathbf{B} \neq 0$ могут при тех же термических свойствах сплава занимать большее пространство. Во всех этих случаях утрачиваются общие характеристики двух разных фаз — «фазовая» граница и разность свободных энергий, определяемая по критической кривой.

Мы полагаем, что все полученные до сих пор опытные данные относительно загрязненных металлов и сплавов могут быть объяснены с помощью такого представления о неоднородностях и образуемой ими «губке», характеризуемой высоким критическим значением. Такая модель может заменить сделанное Гортером в его недавней теоретической работе допущение ad hoc о тонком распределении сверхпроводящих и нормальных областей и тем самым вообще избавляет нас от новых допущений, для которых нельзя придумать никаких разумных

и достаточно простых оснований. Предложенное нами объяснение представляется правдоподобным и потому, что с его помощью мы можем проследить постепенное видоизменение явления с возрастанием неоднородностей и загрязнений, а в некоторых случаях мы получаем и непосредственные указания на существование такого рода «губок»

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Keesom a. Miss A. P. Keesom, Physica, **2**, 557, 1935; Comm. Phys. Lab. Leiden, N 235 d.
2. W. H. Keesom, Physica, **2**, 805, 1935; Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. N 77 c.
3. W. H. Keesom a. Kok, Comm. Phys. Lab. Leiden, N 232 d.
4. Keesom a. Clark, Physica, **2**, 698, 1935; Comm. Phys. Lab. Leiden, N 238 d.
5. Keesom u. Clark, Physica, **2**, 513, 1935; Comm. Phys. Lab. Leiden N 235 e.
6. Keesom u. Van den Ende, Comm. Phys. Lab. Leiden, N 219 b; Keesom u. Kok, ibid. NN 221 e, 230 c.
7. Keesom u. Kok, ibid. NN 230 e, 232 a.
8. Meissner u. Ochsenfeld, Naturwiss., **21**, 787, 1933.
9. Meissner, Z. Ges. Kalteind., **II**, 125, 1934.
10. Gorter a. Casimir, Physica **I**, 306, 1934.
11. Mendelssohn a. Babbit, Nature, **133**, 459, 1934.
12. F. a. H. London, Proc. Roy. Soc. **A 149**, 71, 1935; Physica, **2**, 341, 1935.
13. R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. **A 124**, 409, 1929; **133**, 255, 1931; Handb. d. Physik, **24/2**, 312, 1933; см. также Fujioka, Z. Physik, **76**, 537, 1932; Mott a. Zener, Proc. Camb. Phil. Soc. **30**, 262, 1934.
14. Zener, Nature, **132**, 968, 1933: см. также R. de L. Kronig, ibid. **133**, 211, 1934.
15. Kronig, Proc. Roy. Soc., **A 124**, 409, 1929.
16. Proc. Roy. Soc., **A 133**, 255, 1931.
17. Haas a. Bremmer, Proc. Acad. Sci. Amst., **34**, 325, 1931; Bremmer, Dissert. Leiden 1934.
18. F. a. H. London, Proc. Roy. Soc. **A 149**, 71, 1935; Physica, **2**, 341, 1935.
19. R. de L. Kronig, Z. Physik, **70**, 317, 1931; **75**, 191, 1932.
20. Proc. Roy. Soc., **A 149**, 159, 1935.
21. Nature, **135**, 763, 1935.
22. Giauque a. Mc Dougall, Phys. Rev., **47**, 885, 1935.
23. Simon, Ergeb. exact. Naturwiss., **9**, 253, 1930.
24. Proc. Roy. Soc., **A 149**, 172, 1935.
25. de-Haas a. Wiersma, Physica, **2**, 81, 1935.
26. F. a. H. London, Proc. Roy. Soc., **A 149**, 71, 1935; Physica, 2. 341, 1935.
27. M. v. Laue, F. a. H. London, Z. Physik, **96**, 1935.
28. Meissner u. Ochsenfeld, Naturwiss., **21**, 787, 1933.
29. Gorter, Nature, **132**, 931, 1933; Casimir, Physica, **I**, 306, 1934.
30. Mendelssohn a. Babbit, Nature, **133**, 459, 1934.
31. Keeley a. Mendelssohn, Nature, **135**, 30, 1935.
32. См. также de-Haas a. Casimir-Jonker, Nature, **135**, 30, 1935.
33. Sizoe a. Kamerling-Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden, N 180 b.
34. Mendelssohn a. Moore, Nature **135**, 836, 1935.

35. de-Haas. Leipziger Vorträge, 1932.
36. Keesom, Rapp. 4-e Com. Phys. Solvay, p. 288, 1924.
37. Rutgers, Physica, **I**, 1055, 1934.
38. Mendelssohn a. Moore, Nature, **133**, 413, 1934.
39. Keesom a. Kok, Physica, **I**, 503, 1934.
40. Mendelssohn a. Moore, Nature, **134**, 773, 1934; Proc. Roy. Soc. **A 151**, 334, 1935.
41. Gorter, Physica, **2**, 772, 1933.
42. Becker, Heller u. Sauter, Z. Physik, **85**, 772, 1933.
43. F. a. H. London, Pros. Roy. Soc. **A 149**, 71, 1935.

Отв. редактор *Э. В. Шпольский.* Техн. редактор *В. Н. Диков.*

ОНТИ № 41. Индекс Т-60. Тираж 3 625. Сдано в набор 25/III 1936 г. Подп. в печ. 23/IV 1936 г. Формат бумаги 62 × 94. Уч.-авт. л. 9,65. Бумажн. листов $4^1/_8$. Печатных знаков в бумажном листе 101 000. Заказ № 483. Уполном. Главл. № В-39171. Выход в свет май 1936 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.