

## ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ \*)

*Л. Купер*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В предшествующей статье Бурза<sup>1</sup>, посвященной обзору явлений, характерных для сверхпроводников, бросается в глаза следующая удивительная черта. Несмотря на сложность строения и разнообразие металлов, являющихся сверхпроводниками, явление сверхпроводимости возникает во всех металлах одинаково просто. Это позволяет надеяться, что объяснение, по крайней мере качественных, особенностей сверхпроводимости может быть достигнуто без рассмотрения деталей структуры металла. Такая возможность особенно привлекательна потому, что металлы, являющиеся сверхпроводниками, обладают весьма сложным строением.

Ниже мы используем модель металла, лишенного индивидуальных черт. Вероятно, это будет простейшая модель металла, обладающего и нормальными, и сверхпроводящими свойствами. Мы вовсе не надеемся без дополнительных уточнений описать свойства, явно зависящие от деталей металлической структуры. Мы будем удовлетворены, если нам удастся качественно объяснить свойства идеального сверхпроводника. Наша точка зрения заключается, таким образом, в том, что существование сверхпроводящей фазы — довольно общее свойство сильно вырожденного газа взаимодействующих электронов и что для качественного понимания проблемы можно пренебречь усложнениями, связанными с деталями металлической структуры.

Свойства плотного сильно вырожденного газа, состоящего из валентных электронов металла, при обычных температурах хорошо известны. Решение уравнения Шредингера в случае периодического потенциала, созданного закрепленными ионами с однородным фоном отрицательно заряженных валентных электронов, приводит к зонной структуре и к волновым функциям Блоха для отдельных частиц. В состоянии с этими волновыми функциями электроны свободно распространяются в металле, пока не происходит рассеяния их на фононах или примесях, и обычно при вычислениях можно успешно пользоваться теорией возмущений, исходя из волновых функций Блоха.

Однако при низких температурах для многочисленных металлов и сплавов, обладающих сверхпроводимостью, эта картина представляется совершенно неприменимой. При критической температуре происходит фазовый переход, влекущий за собой радикальное изменение электрических и тепловых свойств сверхпроводящего металла.

Решетка, несомненно влияющая на температуру перехода, при сверхпроводящем превращении, по-видимому, остается без изменений. Много-

\*) L e o n N. S o o p e r, Amer. J. Phys. 28, № 2, 91 (1960). Перевод Н. И. Гинзбург.

численные эксперименты, посвященные изучению сверхпроводящей фазы, показали, что среди других изменений нужно ожидать сильной корреляции электронных волновых функций, так что металл перестает адекватно описываться одночастичными волновыми функциями Блоха. Известно также, что энергия конденсации, т. е. энергия, необходимая для перевода металла из сверхпроводящего в нормальное состояние, крайне мала по сравнению с электронной энергией Ферми. Отношение энергии конденсации к кинетической энергии Ферми для типичного металла порядка  $10^{-8}$ .

Ниже мы попытаемся изложить основные идеи и результаты теории сверхпроводимости, предложенной недавно Д. Бардиным, Д. Шриффером и автором настоящей статьи<sup>2</sup>. Затем мы попытаемся объяснить, по крайней мере качественно, некоторые явления, описанные в статье Бурза<sup>1</sup>.

## II. НОРМАЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ

В теории нормальных металлов Блоха электроны проводимости не зависят друг от друга. Согласно теории Блоха<sup>3</sup>, волновая функция для отдельного электрона в периодическом потенциальном поле, обусловленном решеткой и самими электронами проводимости, имеет вид модулированной плоской волны:

$$\varphi_K(\xi) = U_K(\xi) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}\sigma$ ,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона,  $\sigma$  указывает на его спинное состояние;  $\xi = \mathbf{r}, s$  — пространственные и спинные координаты и  $U_K(\xi)$  — спинор, обладающий периодичностью решетки. Согласно принципу Паули, многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной по всем своим координатам. Это означает, что не может быть двух электронов в одном и том же блоховском состоянии  $\varphi_K(\xi)$ , т. е. что многоэлектронная волновая функция может быть записана в виде:

$$\Phi_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\substack{\text{перестановки} \\ \xi_1 \dots \xi_N}} (-1)^P \varphi_{K_1}(\xi_1) \dots \varphi_{K_N}(\xi_N). \quad (2)$$

Тогда энергия всей системы равна

$$W = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i, \quad (3)$$

где  $\mathcal{E}_i$  — блоховская энергия  $i$ -го одноэлектронного состояния. Энергия минимальна, когда  $N$  самых нижних блоховских состояний «заполняются» отдельными электронами. В пространстве импульсов это соответствует заполнению сферы Ферми. В нашей, простейшей из возможных, модели металла мы предполагаем, что поверхность Ферми изотропна и что она далека от границы любой из зон. Для волновой функции основного состояния (2) отсутствует корреляция между электронами с противоположным спином, а имеет место только статистическая корреляция электронов с одинаковым спином (корреляция электронов между собой происходит только за счет требования общей антисимметрии полной волновой функции).

Имеется огромное число одночастичных возбуждений с очень низкой энергией. Эти возбуждения характеризуются такими же волновыми функциями, как и для основного состояния, за исключением того, что состояние одного электрона с  $k_i < k_F$  заменяется на состояние с  $k_i > k_F$ . В пространстве импульсов это соответствует образованию «дырки» под поверх-

ностью Ферми и появлению возбужденного электрона над поверхностью (рис. 1). Разность энергий между основным состоянием  $\Phi_0$  и возбужденным состоянием  $\Phi_{i,j}$  равна

$$E = \mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i = \varepsilon_j - \varepsilon_i = |\varepsilon_j| + |\varepsilon_i|, \quad (4)$$

где для удобства мы определим  $\varepsilon$ , как энергию, измеренную относительно энергии Ферми,  $\varepsilon_i = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_F$ . Поскольку имеется большое число таких возбуждений с очень низкой энергией, электронная теплоемкость (она является мерой числа способов, с помощью которых данное количество энергии может быть распределено среди электронов) стремится к нулю, изменяясь линейно с температурой (см. <sup>1)</sup>).

Чтобы понять явление типа сопротивления, вспомним, что любое отклонение решетки от идеальности приводит к возмущениям, на которых могут рассеиваться волны Блоха (решение (1) получено для идеальной решетки). Отклонения решетки от идеальности можно разделить на две категории: статические и динамические. Статические отклонения вызваны примесями или дефектами решетки, а динамические возникают вследствие колебаний ионов решетки около их состояний равновесия.

Количество примесей или дефектов решетки не зависит от температуры, и их вклад в электрическое сопротивление также не зависит от температуры. Колебания же решетки зависят от температуры решетки и поэтому вносят в электрическое сопротивление член, зависящий от температуры. Когда такие колебания разложены на нормальные колебания и проквантованы, то их можно рассматривать как звуковые волны или фононы. По существу они представляют собой волну давления, бегущую по металлу. Взаимодействие фононов с электронами проводимости часто называют электронно-фононным взаимодействием.

Любой из вышеупомянутых механизмов рассеяния приводит к появлению сопротивления. Другими словами, эти механизмы приводят к рассеянию, в результате которого отдельные электроны переходят из одного состояния в пространстве импульсов в другое. Таким образом, любое состояние с током в отсутствие вызывающего его поля быстро разрушается, т. е. упорядоченное состояние переходит в хаотическое. Существенное свойство сверхтекучих жидкостей (электронной жидкости и др.) заключается в том, что процессы рассеяния отдельных частиц строго запрещены, так что упорядоченные состояния, такие, как состояния с током, сохраняются даже в отсутствие внешнего поля.

### III. КОРРЕЛЯЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ, ПРИВОДЯЩИЕ К СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Если мы спросим, какова вероятность  $Q_{\uparrow\downarrow}(r)$  обнаружить электрон со спином, направленным вниз на расстоянии  $r$  от другого электрона со спином, направленным вверх, то в случае нормального металла мы имеем:

$$Q_{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{1}{4} n^2. \quad (5)$$

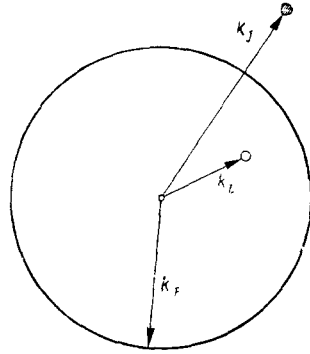


Рис. 1. Возбужденное состояние нормального металла возникает при заполнении одним электроном состояния  $k_j$  ( $k_j > k_F$ ) и при одновременном образовании «дырки»  $k_i$  ( $k_i < k_F$ ).

Здесь  $n$  — плотность электронов. Таким образом, вероятность найти электрон  $2\uparrow$  на расстоянии  $r$  от электрона  $1\downarrow$  независимо от того, где находятся остальные электроны (от 3 до  $N$ ), равна плотности электронов со спином  $\downarrow$ . Иными словами, в нормальном металле совсем нет корреляции между электронами с противоположными спинами. Для параллельных спинов корреляция имеет место, но она обусловлена исключительно тем, что не может существовать двух электронов в одном и том же одночастичном состоянии. В дальнейшем мы не будем принимать во внимание эту корреляцию.

Свойства нормального металла могут быть описаны с помощью некоррелированных электронных функций для отдельных частиц.

Именно этим сверхпроводник отличается от нормального металла. Для описания сверхпроводящей фазы нам понадобятся коррелированные волновые функции, причем существенное значение имеют корреляции между электронами с противоположными спинами.

Что же вызывает корреляцию между электронами? Корреляция вызывается взаимодействием между электронами. Например, если два электрона сильно отталкиваются друг от друга, то они никогда не окажутся очень близко друг к другу. Именно этими корреляциями мы пренебрегли при описании нормального металла, и, очевидно, при обычных температурах это оправдано. С другой стороны, при очень низких температурах в равной степени очевидно, что система может приобретать энергию, переходя в сильно коррелированное состояние, и мы хотим найти именно это состояние с высокой корреляцией.

Какие взаимодействия электронов нужно рассматривать в связи с этим? Эта проблема всегда являлась трудной в силу большого числа междуэлектронных взаимодействий в металле, и фактически энергия, связанная с большинством из этих взаимодействий, например кулоновским взаимодействием, много больше энергии, наблюдаемой при сверхпроводящем переходе. Например, энергия корреляции, связанная с кулоновским отталкиванием, порядка  $1\text{ эв}$  на атом, в то время как энергия сверхпроводящего перехода по порядку величины равна  $10^{-3}\text{ эв}$  на атом. Можно поэтому ожидать, что изменение волновой функции, имеющей место при переходе в сверхпроводящую фазу, не характеризуется большим значением корреляционной энергии. Как отмечено в<sup>1</sup>, открытие изотопического эффекта<sup>4</sup> указало теоретикам, какое взаимодействие ответственно за сверхпроводимость. Было обнаружено, что температура перехода в сверхпроводящую фазу связана с массой ионов, образующих решетку, следующим соотношением:

$$T_K \sqrt{M} = \text{const.} \quad (6)$$

Отсюда следует, что взаимодействие, приводящее к появлению сверхпроводящей фазы, связано с динамикой решетки, т. е. с фононами. Из соотношения (6) можно видеть, что температура перехода равна нулю при бесконечной массе иона. Это дает все основания предполагать, что отличная от нуля температура перехода является следствием конечной массы ионов. Фрелих<sup>5</sup> и Бардин<sup>6</sup> отметили, что, поскольку электроны могут взаимодействовать с колебаниями решетки (это приводит к появлению сопротивления), они будут также обладать собственной энергией за счет взаимодействия с виртуальными колебаниями решетки. Эта собственная энергия пропорциональна среднему квадрату энергии фононов и, таким образом, может быть ответственна за изотопический эффект. Однако при вычислениях эффекта собственной энергии Фрелиху и Бардину не удалось найти состояния, обладающего в качественном отношении свойствами сверхпроводников.

Оказалось, что сверхпроводимость действительно обуславливается взаимодействием электронов с колебаниями решетки. Однако существенна здесь не собственная энергия, а взаимодействие между двумя электронами, связанное с колебаниями решетки. Когда электрон сталкивается с колеблющимся узлом решетки или с волной решетки, он может рассеиваться, и это рассеяние вызывает сопротивление. При  $T=0$  колебания решетки отсутствуют и фононная часть сопротивления обращается в нуль. Однако электрон все еще может виртуально возбуждать волну решетки. Эта виртуальная волна решетки может взаимодействовать с другим электроном, обеспечивая появление взаимодействия между электронами.

На языке теории поля можно сказать, что при наличии взаимодействия между электронами и свободными фононами фононного поля (что вызывает сопротивление) будет иметь место также взаимодействие между электронами. Это последнее взаимодействие обуславливается обменом

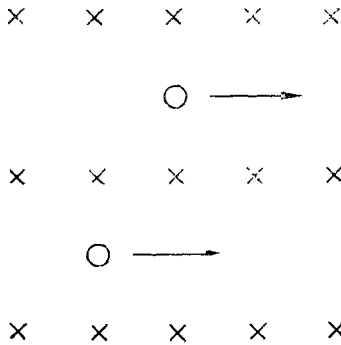


Рис. 2. Два электрона свободно движутся через идеальную решетку, ионы которой бесконечно тяжелы или жестко закреплены.

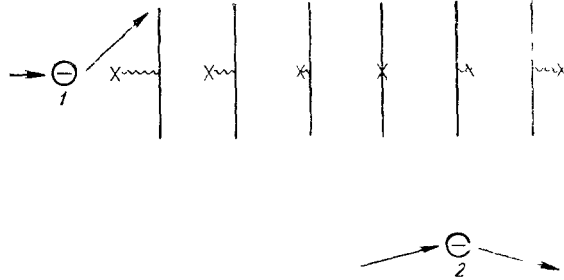


Рис. 3. Взаимодействие двух электронов с решеткой, ионы которой имеют конечную массу и не жестко закреплены.

Волна решетки, вызванная электроном 1, действует на электрон 2, и оба электрона отклоняются от своей первоначальной траектории.

виртуальными фононами и оно существует даже при абсолютном нуле, т. е. не зависит от количества имеющихся свободных фононов. Аналогичная ситуация имеет место в квантовой электродинамике. Фотон может рассеиваться на электроне, но для этого необходимо, конечно, направить свет, т. е. фотоны, на электроны. С другой стороны, кулоновский потенциал между двумя электронами, не зависящий от присутствия свободных фотонов, является результатом обмена виртуальными фотонами.

С классической точки зрения взаимодействие между электронами через обмен виртуальными фононами можно трактовать следующим образом. Когда электрон движется через решетку, узлы которой не являются жестко закрепленными или бесконечно тяжелыми, решетка будет искажаться или поляризоваться. Другой электрон, движущийся через поляризованную решетку, будет тогда находиться в поле с потенциалом, отличным от первоначального периодического потенциала, использованного для получения блоховских волновых функций. Искажение потенциала зависит от координат и времени и эквивалентно запаздывающему взаимодействию между двумя электронами. Это взаимодействие исчезало бы в случае очень большой упругой постоянной или бесконечной массы ионов. Отвечает ли это взаимодействие притяжению или отталкиванию, будет зависеть от относительной фазы двух электронов (см. рис. 2, 3 и 4). Другое взаимодействие между электронами в металле, а именно близкоедействующее кулоновское отталкивание, также имеет большое значение

в теории сверхпроводимости. Дальнедействующие кулоновские силы экранируются другими электронами (см. <sup>7)</sup>). На очень близких расстояниях, когда два электрона оказываются «лицом к лицу» друг с другом, так что между ними нет других электронов, они испытывают кулоновское отталкивание  $e^2/r$ . Эти два типа взаимодействия между электронами в металле не были учтены в нулевом приближении, и именно их мы используем при учете корреляций между электронами.

При рассмотрении корреляции, возникающей при вышеупомянутых электрон-электронных взаимодействиях, мы ограничимся двухчастичными

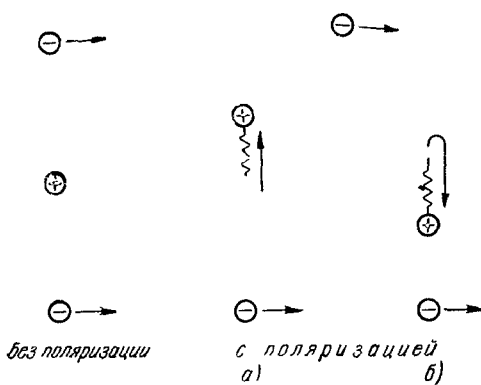


Рис. 4. Взаимодействие двух электронов, обусловленное поляризацией решетки, может отвечать притяжению или отталкиванию.

Это зависит от относительной фазы обоих электронов. В случае (а) имеет место отталкивание, а в случае (б) — притяжение

корреляциями, пренебрегая трех-, четырех- и многоэлектронными корреляциями. При этом мы ограничиваемся двухчастичными корреляциями отнюдь не в силу отсутствия многочастичных корреляций. Такое приближение — простейший шаг вперед по сравнению с пренебрежением корреляциями вообще. Мы надеемся, что двухчастичных корреляций будет достаточно для объяснения качественных свойств сверхпроводников, аналогично тому как полностью некоррелированная волновая функция была достаточно для описания свойств нормального металла.

Каков же характер рассматриваемой двухчастичной корреляции? Запишем антипараллельную корреляционную функцию, которая постоянна для нормального металла, в форме

$$\varrho_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{4} n^2 + f(\mathbf{r}, \mathbf{K}). \quad (7)$$

Здесь  $f(\mathbf{r}, \mathbf{K})$  — корреляция, обусловленная взаимодействиями между электронами,  $\mathbf{r}$  — относительная координата двух рассматриваемых электронов и  $\mathbf{K}$  — полный импульс двух электронов.

Чтобы понять, почему одни электроны сильно коррелируют, а другие нет, вернемся к нашему рассмотрению волновой функции нормального состояния в пространстве импульсов. Для простоты заменим функцию Блоха  $\varphi_{\mathbf{K}}(\xi)$  на плоские волны.

Мы видели, что для основного состояния одночастичные состояния заполнены до поверхности Ферми. Сама природа вышеописанных электрон-электронных взаимодействий такова, что они, будучи слабыми, медленно меняются вблизи Ферми-поверхности. Это обстоятельство, а также тот факт, что энергия, связанная со сверхпроводящим переходом, мала, заставляют нас предположить, что коррелирующие состояния соответствуют одночастичным возбуждениям только в узком слое вблизи поверхности Ферми. Если ограничиться рассмотрением парных корреляций, то нас будет интересовать взаимодействие, переводящее пару электронов из одного состояния в другое в этом слое вблизи поверхности Ферми. Поскольку полный импульс пары должен сохраняться, ясно, что величина фазового пространства, отвечающего переходу из одного состоя-

ния в другое при данном полном импульсе, является острой функцией полного импульса (рис. 5). Эта функция максимальна, когда полный импульс  $K=0$ . При дальнейшем рассмотрении оказывается, что благодаря обменным членам в электрон-электронном матричном элементе эффективное взаимодействие между электронами в синглетном состоянии значительно сильнее электронного взаимодействия в триплетном состоянии; отсюда ясно, почему мы обращаем внимание на корреляции в синглетном состоянии. Если все коррелирующие пары имеют один и тот же импульс, то оказывается, что корреляция общей волновой функции максимальна. Это приводит к интересной когерентности волновой функции. По соображениям динамического и статистического характера предпочтительными в сильной степени оказываются синглетные корреляции с нулевым импульсом, в то время как по одним только статистическим соображениям в равной мере предпочтительны корреляции с любыми одинаковыми полными импульсами.

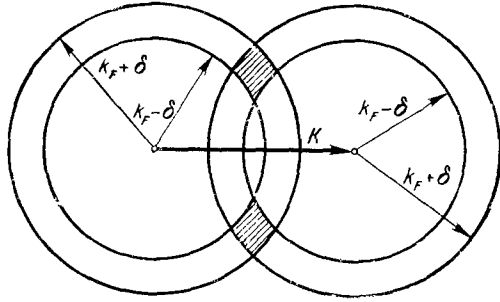


Рис. 5. Заштрихованные места — области фазового пространства, где может возникнуть рассеяние пары электронов с сохранением полного импульса  $K$  (импульсы электронов, ограниченные областью  $k_F - \delta \leq k \leq k_F + \delta$ ). Объем этой области имеет острый максимум при  $K=0$ .

Основное приближение теории сверхпроводимости БКШ основано на предположении, что качественные свойства сверхпроводимости обуславливаются двухчастичными корреляциями и что среди этих корреляций существует очень сильное предпочтение для синглетных пар с нулевым импульсом. Это предпочтение так сильно, что можно получить адекватное описание сверхпроводимости, рассматривая только эти корреляции.

#### IV. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ СВЕРХПРОВОДНИКА

В рамках рассматриваемого приближения дополнительную энергию, связанную с парными корреляциями в волновой функции, можно записать в виде:

$$W_c = 2 \sum_{-\hbar\omega < \epsilon < 0} |\epsilon| (1 - h(\epsilon)) + 2 \sum_{\hbar\omega > \epsilon > 0} \epsilon h(\epsilon) - V \sum_{|\epsilon|, |\epsilon'| \leq \hbar\omega} [h(\epsilon)(1 - h(\epsilon)) h(\epsilon')(1 - h(\epsilon'))]^{1/2}. \quad (8)$$

Здесь  $h(\epsilon)$  — вероятность заполнения парой состояния  $\epsilon$  (рис. 6),  $2\epsilon$  — энергия пары, измеряемая относительно поверхности Ферми,  $\epsilon = \epsilon - \epsilon_F$  и  $V$  — матричный элемент между блоховскими парными состояниями с относительными импульсами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . Мы делаем упрощающее, но не существенное предположение, что матричный элемент взаимодействия  $\langle \mathbf{k}' | H_1 | \mathbf{k} \rangle$  между парными состояниями с относительными импульсами  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{k}$  постоянен и равен  $-V$  для  $|\epsilon|, |\epsilon'| \leq \hbar\omega$  (средняя фононная энергия) и — нулю во всех других случаях. Это означает, что поверхность Ферми изотропна и что  $h$  зависит только от  $\epsilon$ .

Первые два члена в (8) дают увеличение кинетической энергии, обусловленное включением в волновую функцию одночастичных состояний с  $k > k_F$ . Третий член дает изменение потенциальной энергии,

связанное с учетом корреляций. Теперь найдем минимум энергии относительно  $h$ . Если она может быть сделана меньше нуля, тогда состояние с корреляцией имеет более низкую энергию. Очевидно, существует решение

$$\begin{aligned} h &= 0, & \varepsilon > 0, \\ h &= 1, & \varepsilon < 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Для этого решения  $W_c = 0$  (нет корреляционной энергии). Но это отвечает нормальному состоянию, то есть все блоховские состояния под поверх-

ностью Ферми заполнены, а над поверхностью Ферми не заполнены.

Приравнявая нулю вариацию  $W_c$  относительно  $h$ , получаем:

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{E} \right), \\ E &= (\varepsilon^2 + \varepsilon_0^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (10)$$

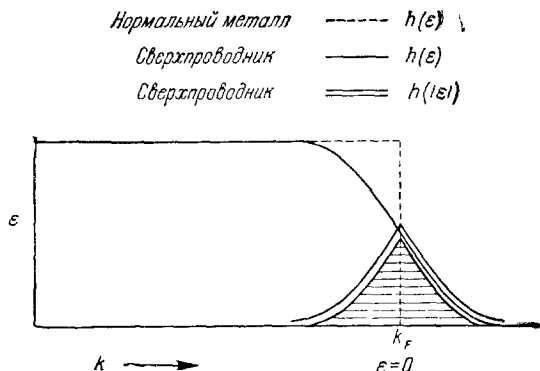


Рис. 6. Вероятность  $h(\varepsilon)$  заполнения парного состояния с энергией  $\varepsilon$  в основном состоянии.

Для нормального металла все состояния под поверхностью Ферми заполнены, а над поверхностью Ферми не заполнены. В сверхпроводящем основном состоянии имеются «дырки» под Ферми-поверхностью и заполненные состояния над Ферми-поверхностью. Функция  $h(\varepsilon)$  дает симметричную вероятность для электронных пар выше  $k_F$  и для дырочных пар ниже  $k_F$ . Добавочная кинетическая энергия, обусловленная заполнением этих парных состояний, может быть записана в виде:

$$T_c = 2 \sum_{|\varepsilon| \leq \hbar\omega} |\varepsilon| h(|\varepsilon|).$$

Происходящем через фононный обмен, электроны притягиваются, а экранированное кулоновское взаимодействие является отталкивающим. Критерий

$$V = -(\mathbf{k}' | H_1 | \mathbf{k}) > 0 \quad (11)$$

будет, грубо говоря, удовлетворяться, когда электрон-фононное взаимодействие будет достаточно велико. Это объясняет часто отмечаемый парадокс, что хорошие проводники (медь, серебро, золото) не переходят в сверхпроводящее состояние. Сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к большому сопротивлению в нормальном состоянии, способствует образованию сверхпроводящей фазы, лишенной сопротивления.

Если  $V > 0$ , то имеем (заменяя суммирование на интегрирование):

$$1 = N(0) V \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \varepsilon_0^2)^{1/2}}, \quad (12)$$

или

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega}{\text{sh}(1/N_0 V)}.$$



Здесь  $N(0)$  — плотность электронов с одним направлением спина на единицу энергии у поверхности Ферми. В пределе слабой связи  $[N(0)V \ll 1]$ , которая, по-видимому, и интересна практически, получаем:

$$\epsilon_0 \simeq 2\hbar\omega e^{-\frac{1}{N(0)V}}. \quad (13)$$

Разность энергий между нормальным и сверхпроводящим состояниями равна (опять в пределе слабой связи)

$$W_S - W_N = W_c = -2N(0)(\hbar\omega)^2 e^{-\frac{2}{N(0)V}}. \quad (14)$$

Зависимость энергии корреляции от  $(\hbar\omega)^2$  дает изотопический эффект, а экспоненциальный фактор снижает энергию корреляции от ожидаемого из соображений размерности значения  $N(0)(\hbar\omega)^2$  до много меньшей величины, наблюдаемой экспериментально. Корреляционная функция между двумя электронами с противоположными спинами имеет теперь вид:

$$\varrho_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4}n^2\right) + \left|\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{k} \hbar^{1/2}(1-\hbar)^{1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\right|^2. \quad (15)$$

Таким образом, получается, что в волновой функции основного состояния сверхпроводника имеется сильная корреляция между парами электронов с противоположным спином и полным импульсом, равным нулю.

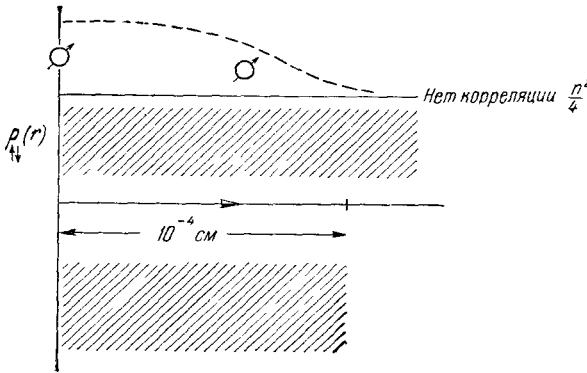


Рис. 7. Огибающая антипараллельной корреляционной функции в сверхпроводящем состоянии.

Эти коррелированные пары образуются из одночастичных блоховских возбуждений вблизи поверхности Ферми и имеют размер порядка  $10^{-4}$  см (рис. 7). Появление таких корреляций связано с тем, что даже невзаимодействующие электроны в силу принципа Паули имеют очень большие волновые векторы. В силу этого при небольшой добавочной затрате кинетической энергии, определяемой двумя первыми членами в  $W_c$  (см.(8)), потенциальная энергия может сильно увеличиться.

Можно также построить аналогичную коррелированную волновую функцию для синглетных пар с одинаковым полным импульсом, отличным от нуля. Это соответствует состоянию с током. Энергия этого состояния с током выше энергии основного состояния.

Типичное свойство этих коррелированных волновых функций заключается в том, что ни одна пара не может разрушиться (ни один элемент фазового пространства не может быть исключен без затраты конечного количества энергии). Если коррелирующая пара разрушается, то теряется конечное количество энергии корреляции. Если исключить из системы

элемент фазового пространства, число возможных переходов всех пар снижается, вызывая снова конечное изменение энергии.

Таким образом, по сравнению с ситуацией, имеющей место для нормального металла, в сверхпроводящем состоянии возбуждение отдельной частицы связано с затратой небольшого, но конечного количества энергии, что соответствует появлению энергетической щели в спектре отдельных частиц. Разность энергии между коррелированной (сверхпроводящей) фазой и нормальной фактически очень мала, но характер волновой функции полностью меняется. Коррелированная волновая функция в высокой степени когерентна, тогда как в нормальном металле очень легко изменить электронную часть волновой функции.

## V. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

При рассмотрении возбужденных состояний сверхпроводника необходимо отличать одночастичные возбуждения от коллективных возбуждений, таких, как плазмоны или состояния с током, упомянутые в предыдущем разделе. Свойство сверхтекучести обуславливается изменением спектра именно одночастичных возбуждений. Коллективные же возбуждения могут оставаться совершенно одинаковыми для нормального и для сверхпроводящего состояний.

В нормальном металле в основном состоянии одночастичные состояния заполняются до импульсов Ферми. Одночастичные возбуждения связаны с заполнением одночастичного состояния  $\mathbf{k}_1$  выше  $k_F$  с одновременным образованием «дырки»  $\mathbf{k}_2$  ниже  $k_F$ . Энергия этого возбужденного состояния, измеренная по отношению к энергии основного состояния, равна

$$\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_F) - (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_F) = \epsilon_1 - \epsilon_2 = |\epsilon_1| + |\epsilon_2|. \quad (16)$$

Эта разность для макроскопического образца может быть сделана как угодно малой.

Для сверхпроводника возбужденные состояния (состояния квазичастиц) могут быть определены в однозначном соответствии с возбуждениями нормального металла (эквивалентный, но более простой метод конструирования одночастичных возбуждений был предложен Боголюбовым<sup>8</sup> и Валаатином<sup>9</sup>)\*).

Таким образом, находим, что энергия возбуждения (вновь измеренная относительно основного состояния), соответствующего нормальному возбуждению с энергией (16), равна

$$E_1 + E_2 = (\epsilon_1^2 + \epsilon_0^2)^{1/2} + (\epsilon_2^2 + \epsilon_0^2)^{1/2}. \quad (17)$$

В отличие от нормального возбуждения энергия сверхпроводника  $E_1 + E_2$  остается больше нуля даже тогда, когда  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  обращаются в нуль. Действительно, минимальная возможная энергия возбуждения равна

$$E_1 + E_2 = 2\epsilon_0. \quad (18)$$

Таким образом, существует энергетическая щель между основным состоянием и состоянием с одним самым низким одночастичным возбуж-

\*) Работы Н. Н. Боголюбова и его сотрудников по теории сверхпроводимости подробно освещены в монографии Н. Н. Боголюбова, В. В. Толмачева и Д. В. Ширкова<sup>12</sup>. Развитию теории посвящены также работы Л. П. Горькова<sup>13</sup>, связь микротории с макроскопической теорией в сильных полях освещена, кроме того, в статье<sup>14</sup>. Обзору современной микроскопической теории сверхпроводимости посвящена статья<sup>15</sup>, а более ранние попытки подробно освещены в монографии Дж. Бардина (см. <sup>16\*</sup>, стр. 679). (Прим. перев.)

дением. Эта энергетическая щель строго запрещает некоторые одночастичные переходы и приводит к сверхтекучести электронного газа.

Мы можем нарисовать следующую картину возбужденных состояний. В основном состоянии сверхпроводника все электроны находятся в состояниях, отвечающих коррелированным синглетным парам с равным нулю полным импульсом. В  $n$ -электронном возбужденном состоянии  $n$  электронов находятся в состоянии, соответствующем «квазичастицам», для которых корреляция с любыми другими электронами слаба. Состояния «квазичастиц» можно считать одночастичными блоховскими состояниями. Эти возбужденные электроны (квазичастицы) существуют на фоне всех остальных электронов, которые все еще сильно коррелируют, примерно так же, как в случае основного состояния. Поведение возбужденных электронов аналогично поведению нормальных электронов: они легко рассеиваются или возбуждаются еще более. С другой стороны, электроны фона (все еще коррелирующие между собой) по-прежнему ведут себя как сверхтекучие и поэтому лишь с большим трудом рассеиваются или возбуждаются. Таким образом, можно говорить о двух почти независимых жидкостях. Коррелирующая часть волновой функции описывает электроны, обладающие сверхтекучестью (отсутствие сопротивления, очень низкая теплоемкость). Совокупность возбуждений, напротив, в значительной мере такая же, как поведение нормальных электронов (возбуждения имеют почти нормальные теплоемкость и сопротивление). При помещении металла в постоянное электрическое поле сверхтекучие электроны «закорачивают» нормальные, но в полях высокой частоты можно наблюдать высокочастотное сопротивление возбужденных электронов<sup>10</sup>. Учитывая характер основного состояния и спектра сверхпроводника, мы можем теперь объяснить его тепловые свойства.

## VI. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Свободная энергия системы равна

$$F = W_c(T) - TS, \quad (19)$$

где  $T$  — абсолютная температура и  $S$  — энтропия. Энтропия системы полностью определяется возбуждениями, так как коррелированная часть волновой функции не вырождена. В результате свободная энергия будет функцией  $f(\mathbf{k})$  и  $h(\mathbf{k})$ , где  $f(\mathbf{k})$  — вероятность того, что состояние с импульсом  $\mathbf{k}$  занято возбуждением или квазичастицей, а  $h(\mathbf{k})$  — вероятность того, что состояние  $k$  заполнено парой и не заполнено квазичастицей. Таким образом, некоторые состояния заполнены квазичастицами (вероятность  $f(\mathbf{k})$ ). Вся остальная часть фазового пространства свободна для образования когерентных состояний оставшихся электронов.

Приравняв нулю вариации  $F$  относительно  $f$ , получаем:

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{E} \right), \\ f &= \frac{1}{1 + e^{\beta \varepsilon}}, \\ E &= [\varepsilon^2 + \varepsilon_0^2(T)]^{1/2} \end{aligned} \quad (20)$$

и

$$\varepsilon_0(T) = N(0) V \varepsilon_0(T) \int_0^{\hbar\omega} \frac{d\varepsilon}{E} \operatorname{th} \left( \frac{E}{2kT} \right). \quad (21)$$

Эти уравнения по форме аналогичны имеющим место при  $T=0$ , за исключением того, что здесь энергетическая щель  $\varepsilon_0$  зависит от температуры.

Зависимость  $\varepsilon_0$  от  $T$  определяется уравнением (21), графически она изображена на рис. 8. Мы видим, что отличные от нуля значения  $\varepsilon_0(T)$  удовлетворяют уравнению (21) только в ограниченной области температур.

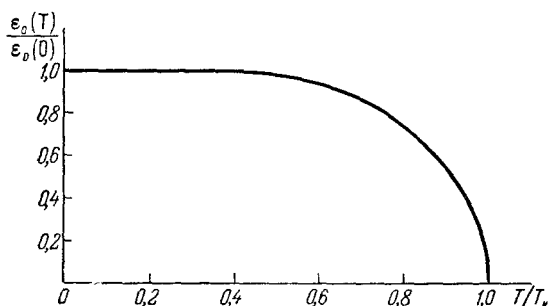


Рис. 8. Температурная зависимость отношения энергии щели для одночастичных возбуждений к энергии щели при  $T=0^\circ\text{K}$ .

В области  $T > T_K$  щель  $\varepsilon_0 = 0$  и мы имеем во всех отношениях нормальное решение. В частности, функция распределения для возбуждений  $f$  переходит в функцию Ферми для возбужденных электронов ( $k > k_F$ ) и дырок ( $k < k_F$ ):

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{|\varepsilon|}{kT}\right)}. \quad (22)$$

Используя (20) для  $f$  и  $h$ , можно вычислить свободную энергию сверхпроводящего состояния и определить все равновесные тепловые свойства

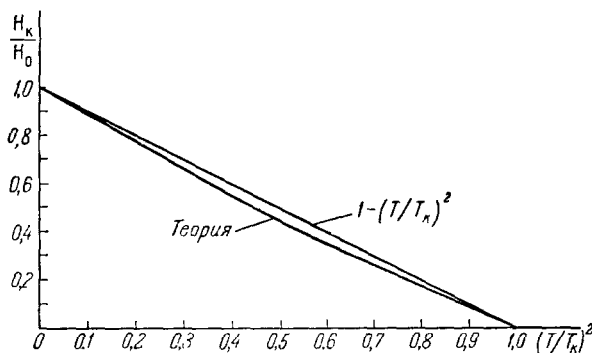


Рис. 9. Зависимость  $H/H_0$  от  $(T/T_K)^2$  отношения критического поля к его значению при  $T=0^\circ\text{K}$ .

Верхняя кривая — закон  $1 - \left(\frac{T}{T_K}\right)^2$ , полученный Гортером и Казимиром, нижняя кривая — закон в теории БКШ в пределе слабого парного взаимодействия. Экспериментальные точки обычно ложатся между этими двумя кривыми.

системы. Результаты таких вычислений теплоемкости и критического поля приведены на рис. 9, 10 и 11.

В частности, находим, что при  $T_K$  (в отсутствие магнитного поля) должен наблюдаться переход второго рода, т. е. отсутствует скрытая теплота перехода ( $W_c = 0$  при  $T_K$ ), но имеется скачок теплоемкости. При очень низких температурах теплоемкость экспоненциально стремится к нулю. В рассматриваемой упрощенной теории имеет также место

«закон соответственных состояний», причем

$$\frac{\gamma T_K^2}{H_0^2} = 0,170, \quad \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 N(0) k^2.$$

Экспериментальные точки разбросаны вокруг этого значения 0,170. Отношение  $\epsilon_0$  к  $kT_K$  является универсальным и равно

$$\frac{\epsilon_0}{kT_K} = 1,75.$$

Для реальных сверхпроводников отношение  $\epsilon_0/kT_K$  близко к указанному.

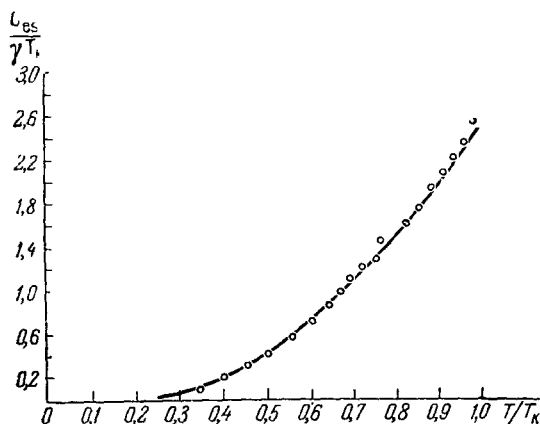


Рис. 10. Зависимость от  $T/T_K$  отношения электронной теплоемкости металла в сверхпроводящем состоянии к электронной теплоемкости металла в нормальном состоянии при  $T=T_K$ . c — экспериментальные точки для олова (Sn), — теоретическая кривая.

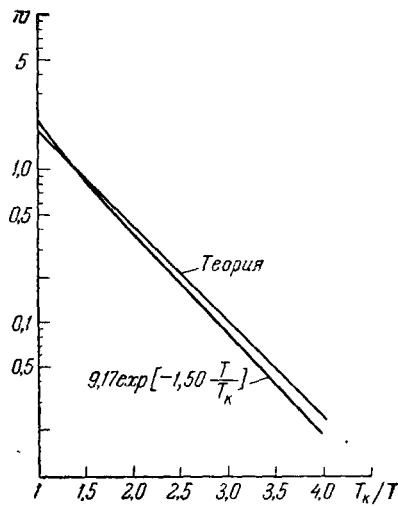


Рис. 11. Зависимость от  $T_K/T$  логарифма отношения электронных теплоемкостей в сверхпроводящем состоянии и нормальном состоянии при  $T_K$ .

Экспонента хорошо совпадает с экспериментальными данными, полученными для олова и ванадия при  $\frac{T_K}{T} > 1,4$ .

При выборе более общего выражения для электрон-электронного взаимодействия приведенные результаты несколько видоизменяются, что позволяет варьировать постоянные от металла к металлу. При этом появляется возможность достичь более полного согласия теории с экспериментом.

В изложенной теории нет произвольных параметров. В области, представляющей интерес с экспериментальной точки зрения, все тепловые свойства определяются величинами  $\gamma$  и  $\hbar\omega e^{-1/N(0)V}$ . Первая величина ( $\gamma$ ), определяется из измерений теплоемкости в нормальном состоянии, а вторая — выражается через критическую температуру так:

$$kT_K = 1,14 \hbar\omega e^{-1/N(0)V}.$$

## VII. ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ

Отправляясь от основного состояния и спектра возбуждений, описанных выше, можно также выяснить электродинамические свойства сверхпроводников. Мы не будем здесь проводить детальных расчетов в силу их сложности. Эти расчеты можно найти в статье<sup>2</sup>. В результате

оказывается (см. также<sup>11</sup>), что сверхпроводник должен вытеснять магнитное поле (эффект Мейсснера); получено выражение для глубины проникновения поля в металл и ее изменения с температурой (см. статью Бурза<sup>1</sup>).

К счастью, легко построить качественную картину самого эффекта сверхпроводимости. С целью наибольшего возможного упрощения будем считать металл находящимся при абсолютном нуле. В этом случае в силу отсутствия свободных фононов даже нормальный металл не будет

обладать никаким сопротивлением, кроме сопротивления, связанного с примесями.

Рассмотрим теперь нормальный загрязненный образец при абсолютном нуле. Сопротивление этого образца связано с рассеянием блоховских волн на примесях. Предположим, что этот нормальный образец помещен в электрическое поле. Тогда сфера Ферми смещается таким образом, что электроны имеют некоторый полный импульс и возникает ток. До тех пор, пока включено поле, существует какой-то равновесный ток,

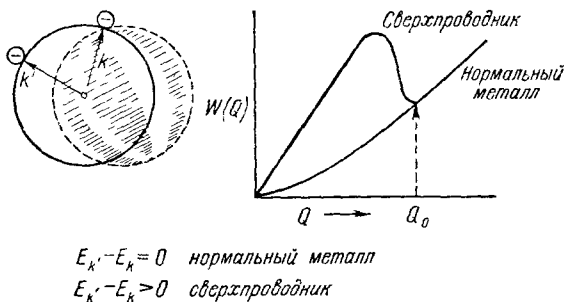


Рис. 12. Незатухающий ток течет в загрязненном сверхпроводнике при  $T=0^\circ\text{K}$ , хотя энергия состояния с током больше энергии основного состояния. Это происходит в силу наличия энергетической щели в спектре одночастичных возбуждений. Существование щели (при достаточно малых токах) препятствует упругому рассеянию электронов на примесях. В нормальном состоянии упругое рассеяние является механизмом, разрушающим ток; поэтому, когда этот механизм подавляется, ток становится метастабильным, а металл — сверхпроводящим

так как ускорение, вызываемое полем, уравнивается замедлением, связанным с рассеянием электронов на примесях. После выключения поля электроны очень быстро возвращаются в состояние без тока, так как рассеяние на примесях нарушает упорядоченность их движения.

Теперь сравним эту картину с ситуацией, имеющей место для сверхпроводящего состояния. Здесь электронная волновая функция очень сильно коррелирована. Каждый электрон вблизи поверхности Ферми коррелирует с другим электроном противоположного спина. При установлении такой когерентной картины уже очень трудно разрушить образовавшееся состояние с помощью механизма рассеяния на примесях. Причина этого связана с основными свойствами коррелированной волновой функции. Для того чтобы разрушить коррелирующую пару или получить одночастичное возбуждение, требуется конечная энергия. Таким образом, если ток не очень велик, любой процесс одночастичного рассеяния увеличивает энергию системы электронов, несмотря на то что общая энергия системы электронов больше энергии основного состояния. Процесс рассеяния будет строго запрещен до тех пор, пока добавочная энергия электронов, связанная с током, меньше энергетической щели. Такая же ситуация возникает при любой конечной температуре. Возбуждения ведут себя так же, как нормальные электроны на фоне движения сверхтекучей жидкости. Если в системе идет ток, то этот ток будет переноситься только сверхтекучими электронами (поскольку нормальные электроны «закорочены»). При данной силе тока система находится в состоянии относительно минимума свободной энергии. Одночастичные возбуждения могут лишь увеличивать свободную энергию, и, таким образом, система является метастабильной (рис. 12).

Разобранный механизм сверхтекучести электронов опять иллюстрирует основные свойства волновой функции сверхпроводящего состояния, а именно ее исключительно сильную когерентность и существование щели для одночастичных возбуждений, что является критерием существования сверхтекучести. Большинство процессов, проявляющихся макроскопически как сопротивление или трение, являются одночастичными процессами. Системы, в которых такие одночастичные процессы строго запрещены несмотря на возможность существования коллективных движений, отвечающих состояниям с ненулевым полным импульсом, когда течет ток или имеется поток жидкости, являются в макроскопическом отношении сверхтекучими системами.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА \*)

1. H. A. Boorse, Amer. J. Phys. 27, 47 (1959), см. перевод: УФН 72, 99 (1960).
2. J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
3. F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
4. E. Maxwell, Phys. Rev. 78, 477 (1950); C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
5. H. Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
6. J. Bardeen, Phys. Rev. 79, 167 (1950).
7. D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. 92, 609 (1953).
8. Н. Н. Боголюбов, Nuovo cimento 7, 794 (1958).
9. J. G. Valatin, Nuovo cimento 7, 843 (1958).
10. R. E. Glover and M. Tinkham, Phys. Rev. 108, 243 (1958); M. A. Biondi, A. T. Forrester, M. P. Garfunkel and C. B. Satterthwaite, Rev. Modern Phys. 30, 1109 (1958) (см., в частности, раздел V, где дана дальнейшая литература).
11. P. W. Anderson, Phys. Rev. 112, 1900 (1958).
- 12\*. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев и Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- 13\*. Л. П. Горьков, ЖЭТФ 35, 735 (1958); 36, 1918 (1959); 37, 833, 1407 (1959).
- 14\*. В. Л. Гилзбург, ЖЭТФ 36, 1930 (1959).
- 15\*. А. А. Абрикосов и И. М. Халатников, УФН 65, 551 (1958).
- 16\*. Сб. «Физика низких температур». М., ИЛ, 1959.

\*) Звездочкой отмечена литература, добавленная переписчиком.

