1966 г. Февраль *Том 88, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.145+537.312.62

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ МЕХАНИЗМЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Б. Т. Гейликман

В последнее время интерес к явлению сверхпроводимости заметно увеличился из-за появления новых возможностей для практических применений сверхпроводников. Эти возможности возникли после открытия сверхпроводящих сплавов с высокими критическими магнитными полями, достигающими $(1 \div 3)\cdot 10^5$ э [1]. Однако до сих пор существование сверхпроводимости ограничено очень низкими температурами, что является главным препятствием для широкого применения сверхпроводников в технике. Как известно, максимальные критические температуры для известных в настоящее время сверхпроводников приближаются только к 20° К. Возникает вопрос о возможности получения сверхпроводников со значительно бо́льшими критическими температурами — порядка комнатной температуры.

Согласно микроскопической теории сверхпроводимости, в основе которой, как известно, лежит представление о том, что индуцирующие сверхпроводимость силы притяжения между электронами вызываются обменом фононами, выражение для критической температуры имеет вид [2,3]

$$T_к = 1{,}14\theta_Д e^{-1/g}.$$

Здесь $\theta_Д$ — дебаевская температура, g — произведение эффективной постоянной электрон-фононного взаимодействия между электронами и плотности состояний на поверхности Ферми. Условие устойчивости решетки приводит к неравенству [4-6]

$$g < \frac{1}{2},$$

т. е. $T_к$ приблизительно на порядок меньше дебаевской температуры. Таким образом, возможности повышения критической температуры лимитируются прежде всего величиной дебаевской температуры. Если притяжение между электронами связано с обменом не фононами, а спиновыми волнами, то аналогичную роль играет не дебаевская температура, а эффективная энергия спиновых волн (магнонов), которая обычно оказывается порядка или несколько выше дебаевской температуры [7, 8].

Недавно в работе Литтла [9, 10] был предложен новый механизм взаимодействия между электронами молекулярных цепочек в полимерах, который может привести к критическим температурам существенно бо́льшим, чем при фононном или магнонном механизме. В работе [9] рассматривается некоторая специальная модель полимера, состоящего из центральной молекулярной цепочки и присоединенных к ней с обеих сторон боковых цепочек. Предполагается, что Ψ-функции электронов в молекулярных цепочках имеют вид модулированных плоских волн.

Нетрудно видеть, что кулоновское отталкивание между электронами центральной и боковых цепочек во втором приближении теории возмущений приводит к притяжению между электронами центральной цепочки (поскольку поправка к энергии во втором приближении для основного состояния всегда отрицательна). Если эти силы притяжения перевешивают силы кулоновского отталкивания, то электроны центральной цепочки могут оказаться сверхпроводящими. Матричный элемент сил притяжения, очевидно, отличен от нуля для энергий двух взаимодействующих электронов (отсчитанных от поверхности Ферми) — порядка средней энергии перехода для электронов боковых цепочек (энергетический знаменатель в выражении для поправки к энергии во втором приближении). Именно эта величина — масштаб взаимодействия в энергетическом пространстве $\Delta E_э$ — будет теперь входить в выражение для критической температуры $T_к$ вместо $\theta_Д$. Отношение $\theta_Д$ к электронной энергии $\Delta E_э$, очевидно, порядка $(m/m_i)^{1/2}$ (m — масса электрона, m_i — масса иона). Поэтому $T_к$ для такого сверхпроводящего полимера будет значительно больше, чем для сверхпроводников в случае фононного механизма взаимодействия. По оценке Литтла для рассмотренной им модели полимера критическая температура оказывается порядка $2 \cdot 10^3$ °К.

Однако возможность существования сверхпроводимости в одномерных системах, какими являются молекулярные цепочки в полимерах, как показал Ферреллл [11], наталкивается на серьезные возражения. Согласно [11] сверхпроводящее состояние бесконечных одномерных систем неустойчиво по отношению к флуктуациям. Рассуждения Ферреллла физически очень наглядны, но не являются вполне строгими. Поэтому критика Ферреллом сверхпроводящей модели полимера, предложенной Литтлом, подвергается сомнению в работе Горькова, Дзялошинского и Бычкова [12], где расчет взаимодействия для сверхпроводящего полимера проведен не по теории возмущений, как в [9], а точно — на основе суммирования всех существенных в данном случае графиков. Окончательное решение вопроса о возможности существования сверхпроводимости в одномерных системах потребует, по-видимому, более детального исследования. Следует заметить, что если даже сверхпроводимость бесконечных молекулярных цепочек возможна, макроскопические магнитные и электрические свойства реального полимера, состоящего из отдельных, относительно коротких молекулярных цепочек, будут существенно отличаться от свойств обычных сверхпроводящих металлов (отсутствие сопротивления в постоянном электрическом поле и т. д.).

Можно, однако, показать, что чисто электронный механизм, аналогичный механизму Литтла для полимеров и приводящий к таким же высоким критическим температурам, в принципе, может существовать в случае обыкновенных трехмерных металлов [13]. При этом отсутствуют все указанные выше трудности. В [13] был рассмотрен электронный механизм сверхпроводимости, связанный с наличием двух групп электронов, для двух случаев трехмерных металлических систем: 1) чистый металл переходной группы с двумя перекрывающимися незаполненными полосами (s и d или s и f) либо упорядоченный сплав металла с металлом (соединение) со сравнимыми концентрациями обоих компонентов и такой же структурой электронного спектра; 2) упорядоченный сплав металла с неметаллом со сравнимыми концентрациями компонентов в том случае, когда электроны верхней незаполненной оболочки атома неметалла не «коллективизированы».

Наибольший интерес представляет первая модель. Так же как в случае полимера, рассмотренного Литтлом, кулоновское отталкивание между электронами первой и второй полос во втором (и более высоких) прибли-

жении теории возмущений приводит к появлению сил притяжения между каждой парой электронов в первой полосе и каждой парой электронов во второй полосе. Можно сказать, что эти силы притяжения возникают благодаря взаимодействию электронов данной полосы с колебаниями плотности заряда электронов другой полосы.

Полное эффективное взаимодействие между s-электронами и между d (f)-электронами, не ограниченное вторым приближением теории возмущений, может быть найдено с помощью суммирования графиков в так называемом приближении большой плотности. Для простой, но достаточно близкой к действительности модели слабо связанных s-электронов и сильно связанных d (f)-электронов расчеты существенно упрощаются. При этом оказывается, что притяжение между s-электронами перевешивает отталкивание. В общем случае исследование является более сложным, но при определенных условиях и для реальных металлов притяжение может перевесить отталкивание. Критическая температура для возникающего при этом сверхпроводящего состояния оказывается порядка 10^2 — 10^3 °К. Во второй модели (сплав металла с неметаллом) притяжение между электронами проводимости возникает из-за их кулоновского взаимодействия с электронами неметалла. В этом случае условия для появления сверхпроводимости оказываются более жесткими, а критическая температура — ниже.

В настоящей статье возможность осуществления сверхпроводимости в этих двух моделях исследуется более подробно.

1. ЭФФЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В МОДЕЛИ ДВУХ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ЗОН

Рассмотрим сначала модель металла с двумя перекрывающимися полосами. Мы будем предполагать, что одна из этих полос, которую условно будем называть d-полосой (в действительности это может быть и f-полоса или полоса с другим моментом), заметно у́же другой (s-полосы) (рис. 1). В начале мы не будем учитывать силы притяжения между электронами, связанные с обменом фононами. Тогда между каждой парой электронов (двумя s-электронами, двумя d-электронами и s- и d-электронами) будут действовать только силы кулоновского отталкивания.

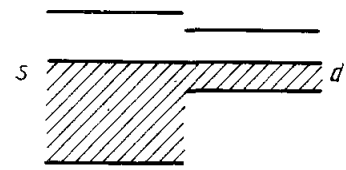

Рис. 1.

Найдем в этом случае полное взаимодействие между электронами в каждой полосе. Для этого рассмотрим сначала матричные элементы кулоновского взаимодействия между s- и d-электронами. Эти матричные элементы могут быть различных типов. Если при взаимодействии двух электронов первый электрон до взаимодействия находился в s-полосе и имел квазиимпульс $\mathbf{p}_1$, а после взаимодействия остался в s-полосе и получил квазиимпульс $\mathbf{p}_3$ и второй электрон до взаимодействия находился в d-полосе и имел квазиимпульс $\mathbf{p}_2$, а после взаимодействия остался в d-полосе и получил квазиимпульс $\mathbf{p}_4$ (рис. 2), то матричный элемент будет равен

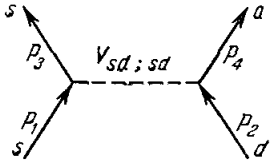

Рис. 2.

$$V^{sd;\,sd}_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2;\,\mathbf{p}_3\mathbf{p}_4} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi^s_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{r}_1)\, \Psi^d_{\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}_2)\, \Psi^{s*}_{\mathbf{p}_3}(\mathbf{r}_1)\, \Psi^{d*}_{\mathbf{p}_4}(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2, \tag{1}$$

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 + 2\pi\hbar\mathbf{b}$$

(в дальнейшем мы не будем учитывать процессы переброса, т. е. будем полагать $\mathbf{b}=0$ (см. приложение); $\mathbf{b}$ — целочисленный вектор обратной решетки). В выражении для матричного элемента, как обычно, первые два индекса обозначают начальное состояние двух взаимодействующих электронов, а последние два — конечное состоя-

ние. В дальнейшем вместо $V^{sd;\,sd}_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2;\,\mathbf{p}_3\mathbf{p}_4}$ мы будем обычно писать просто $V_{sd;\,sd}$; $\Psi^s_{\mathbf{p}}$ и $\Psi^d_{\mathbf{p}}$ — одночастичные Ψ-функции s- и d-электронов, т. е. блоховские функции. Помимо $V_{sd;\,sd}$, очевидно, существуют следующие матричные элементы: $V_{ss;\,dd}=V^*_{dd;\,ss}$, $V_{sd;\,ds}$, $V_{sd;\,dd}=V^*_{dd;\,ds}$, $V_{ds;\,ss}=V^*_{ss;\,sd}$. Оценим эти матричные элементы, пользуясь приближенными выражениями для одночастичных Ψ-функций. Для s-электронов можно ограничиться приближением плоских волн:

$$\Psi^s_{\mathbf{p}}=V^{-1/2}e^{i(\mathbf{k},\mathbf{r})},\ \mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$$

(V — объем кристалла, в дальнейшем мы будем полагать $V=1$), а для d-электронов — так называемым приближением сильной связи:

$$\Psi^d_{\mathbf{p}}=N^{-1/2}\sum_{\mathbf{n}}e^{i(\mathbf{k},\mathbf{R}_{\mathbf{n}})}\Psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{n}});$$

$\Psi_0(\mathbf{r})$ — функция электрона в изолированном атоме, $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ — целочисленный радиус-вектор узла решетки, N — число частиц. При этом, если пренебрегать перекрыванием Ψ_0-функций соседних атомов, то

$$V_{dd;\,dd}=e^2\int|\Psi_0(\mathbf{r})|^2|\Psi_0(\mathbf{r}')|^2\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}+\frac{e^2}{n}\sum_{\mathbf{n}\neq 0}\frac{1}{R_{\mathbf{n}}}e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_{\mathbf{n}})};$$

n — плотность частиц. При $|\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|\,d\ll 1$ (d — постоянная решетки) суммирование по $\mathbf{n}$ можно заменить интегрированием; тогда

$$V_{dd;\,dd}\approx\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|^2},\qquad V_{ss;\,ss}=\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|^2}. \tag{2}$$

Найдем теперь $V_{sd;\,sd}$ и $V_{dd;\,ss}$, также пренебрегая перекрыванием Ψ_0-функций соседних атомов:

$$V_{sd;\,sd}=\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|^2}\int e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{r})}|\Psi_0(\mathbf{r})|^2\,d\mathbf{r},$$

$$V_{dd;\,ss}=e^2\sum_{\mathbf{n}}e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_{\mathbf{n}})}\int e^{-(i\mathbf{k}_1,\mathbf{r})-(i\mathbf{k}_2,\mathbf{r}')}\Psi_0(\mathbf{r})\Psi_0(\mathbf{r}')\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{R}_{\mathbf{n}}|}\approx$$

$$\approx e^2\sum_{\mathbf{n}}\frac{e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_{\mathbf{n}})}}{[\delta_{\mathbf{n},0}+R_{\mathbf{n}}(1-\delta_{\mathbf{n},0})]}\int\frac{e^{(i\mathbf{k}_1,\mathbf{r})-(i\mathbf{k}_2,\mathbf{r}')}}{[1-\delta_{\mathbf{n},0}+\delta_{\mathbf{n},0}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}\Psi_0(\mathbf{r})\Psi_0(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'. \tag{3}$$

$\mathbf{k}_1\sim\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_2\sim\mathbf{k}_0$ ($\hbar\mathbf{k}_0$ — импульс на поверхности Ферми), поэтому показатель в экспоненте в (3) — порядка k_0r_0 (r_0 — радиус атома); $k_0r_0\ll 1$. Ввиду этого экспоненту можно в нулевом приближении заменить единицей:

$$V_{dd;\,ss}\sim e^2\sum_{\mathbf{n}\neq 0}\frac{1}{R_{\mathbf{n}}}e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_{\mathbf{n}})}\int\Psi_0(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\int\Psi_0(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'.$$

Обычно $\Psi_0(\mathbf{r})$ не соответствует s-состоянию (в случае d- и f-функций может быть лишь небольшая примесь s-функций). Тогда

$$\int\Psi_0(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=0\quad\text{и}\quad V_{dd;\,ss}=0.$$

Если все же учесть отличие экспоненты от единицы и разложить ее в ряд по степеням $(\mathbf{k}_1,\mathbf{r})+(\mathbf{k}_2,\mathbf{r}')$, то для внутренних электронов с моментом l находим (для d-электронов $l=2$)

$$V_{dd;\,ss}\sim(k_0r_0)^{2l}V_{dd;\,dd}.$$

Действительно, в случае d-электронов $\Psi_0(\mathbf{r})$ содержит сферическую функцию $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$; поэтому лишь член l-го порядка при разложении экспоненты в ряд дает отличный от нуля результат. Таким же образом находим

$$V_{dd;\,ds}\cong e^2n^{-1/2}\sum_{\mathbf{n}}e^{i(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_{\mathbf{n}})}R_{\mathbf{n}}^{-1}\int\Psi_0(\mathbf{r})\Psi_0^*(\mathbf{r}')\Psi_0(\mathbf{r}')\,e^{-i(\mathbf{k}_1,\mathbf{r})}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}',$$

т. е.

$$V_{dd;\,ds}\sim(k_0r_0)^l V_{dd;\,dd},\quad V_{ds;\,ss}\sim(k_0r_0)^l V_{ss;\,ss},\quad V_{sd;\,sd}\sim V_{dd;\,ss}. \tag{4}$$

Из (2) и (3) видно, что $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$ зависят лишь от импульса $\mathbf{k}=\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1$, передаваемого при взаимодействии.

Следовательно, в рассматриваемом приближении для $l \neq 0$ из всех матричных элементов для взаимодействия s- и d-электронов можно оставить лишь $V_{sd;\,sd}$. Тогда во втором приближении теории возмущений возникает следующее дополнительное взаимодействие для каждой пары s-электронов (благодаря взаимодействию s-электронов и d-электронов):

$$V'^{ss;\,ss}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2;\,\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4} = \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} V^{sd;\,sd}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k};\,\mathbf{k}_3\mathbf{k}'} V^{sd;\,sd}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}_2;\,\mathbf{k}\mathbf{k}_1} n^d_{\mathbf{k}'} (1 - n^d_{\mathbf{k}}) \left[(\xi^s_{\mathbf{k}_3} - \xi^s_{\mathbf{k}_1} - \xi^d_{\mathbf{k}} + \xi^d_{\mathbf{k}'})^{-1} + \right.$$
$$\left. + (\xi^s_{\mathbf{k}_1} - \xi^s_{\mathbf{k}_3} - \xi^d_{\mathbf{k}} + \xi^d_{\mathbf{k}'})^{-1}\right] \quad (5)$$

(и аналогичное взаимодействие для d-электронов). Здесь $n^d_{\mathbf{k}}$ — числа заполнения для d-электронов ($n^d_{\mathbf{k}} = a^{d+}_{\mathbf{k}} a^d_{\mathbf{k}}$), $\xi^s_{\mathbf{k}}$ и $\xi^d_{\mathbf{k}}$ — одночастичные энергии s- и d-электронов, отсчитанные от поверхности Ферми. Из-за множителя $n^d_{\mathbf{k}'}(1 - n^d_{\mathbf{k}})\,\xi^d_{\mathbf{k}} - \xi^d_{\mathbf{k}'} > 0$, и, следовательно, при малых $\xi^s_{\mathbf{k}_3} - \xi^s_{\mathbf{k}_1}$ $V'_{ss;\,ss} < 0$, т. е. $V'_{ss;\,ss}$ соответствует притяжению. В матричных элементах $V_{sd;\,sd}$, $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$ не учтено дебаевское экранирование, которое играет решающую роль в системах частиц с кулоновским взаимодействием в том случае, когда частицы могут двигаться по всему объему. Как известно, дебаевское экранирование приводит к тому, что радиус действия сил становится конечным: в случае электронов в металлах — порядка $(r_{\text{Б}}/n^{1/3})^{1/2}$ ($r_{\text{Б}} = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус, n — плотность частиц). Поэтому экранирование можно приближенно учесть, заменив $V_{ss;\,ss}$ величиной

$$V^{\text{э}}_{ss;\,ss} = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + \varkappa^2_{0\text{Д}}}, \qquad \varkappa_{0\text{Д}} \sim (r_{\text{Б}}/n^{1/3})^{-1/2}$$

и введя аналогичные изменения в $V_{sd;\,sd}$ и $V_{dd;\,dd}$. Однако при последовательном подходе эффекты экранирования и эффекты взаимодействия с d-электронами следует учитывать одновременно, так как экранирование частично также определяется взаимодействием между s- и d-электронами. Такой последовательный расчет, и притом точный для рассматриваемой модели, а не ограничивающийся вторым приближением теории возмущений, можно провести на основе метода суммирования графиков (см. приложение). При этом для полного матричного элемента результирующего взаимодействия для двух s-электронов (так называемого четырехполюсника) с начальными квазиимпульсами $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ и конечными $-\mathbf{p}_3$, $\mathbf{p}_4$ получаем выражение (П,6)

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_{ss;\,ss} &= [V_{ss;\,ss} + \Pi_{dd}(V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd})]/S, \\ S &= 1 - V_{ss;\,ss}\Pi_{ss} - V_{dd;\,dd}\Pi_{dd} - \Pi_{ss}\Pi_{dd}(V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd}), \\ \Gamma_{dd;\,dd} &= [V_{dd;\,dd} + \Pi_{ss}(V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd})]/S. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Аналогичное выражение для четырехполюсника $\Gamma_{sd;\,sd}$, определяющего эффективное взаимодействие s- и d-электронов, имеет вид (П,6)

$$\Gamma_{sd;\,sd} = V_{sd;\,sd}/S; \quad (7)$$

здесь Π_{ss}, Π_{dd} — так называемые поляризационные операторы (см. (П,5), (П,8)),

$$\Pi_{dd} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{n_d(\mathbf{q}) - n_d(\mathbf{q}+\mathbf{k})}{\varepsilon - \xi^d(\mathbf{q}+\mathbf{k}) + \xi^d(\mathbf{q})}; \quad (8)$$

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1$ и $\varepsilon = \xi_3 - \xi_1$ — квазиимпульс и энергия, передаваемые при взаимодействии. Нетрудно видеть, что при условии $V_{ss,\,ss}\,\Pi_{ss} \ll 1$, $V_{dd;\,dd}\,\Pi_{dd} \ll 1$ из (6) вытекает выражение для $\Gamma_{ss;\,ss}$ такого же типа, как выражение, получающееся во втором приближении теории

возмущений (см. (5)):

$$\Gamma_{ss;\,ss} \simeq V_{ss;\,ss}(1+V_{ss;\,ss}\Pi_{ss})+\Pi_{dd}V^2_{sd;\,sd}.$$

Из (6), (8) видно, что при $\varepsilon \ll [\xi^d(\mathbf{q}+\mathbf{k})-\xi^d(\mathbf{q})]_{\text{ср}}\,\Pi_{dd}$ слабо зависит от ε (при $k \sim k_0$), а при $\varepsilon \gg [\xi^d(\mathbf{q}+\mathbf{k})-\xi^d(\mathbf{q})]_{\text{ср}}\,\Pi_{dd}$, а следовательно, и второе слагаемое в (6) — стремится к нулю. Очевидно, что $[\xi^d(\mathbf{q}+\mathbf{k})-\xi^d(\mathbf{q})]_{\text{ср}} \sim \Delta E_d$, где ΔE_d — расстояние от поверхности Ферми до верха d-полосы.

Рассмотрим $\Gamma_{ss;\,ss}$ при малых k. Из (2), (3) видно, что при $k \to 0$ $V_{dd;\,dd} \to V_{ss;\,ss}=4\pi e^2/k^2$ и $V_{sd;\,sd} \to V_{ss;\,ss}$. Физически это понятно, так как при малых k, т. е. при больших длинах волн ($kd \ll 1$), периодический потенциал решетки, т. е. кристаллическая структура, не играет роли и, следовательно, $V_{sd;\,sd}$ и $V_{dd;\,dd}$ должны иметь такой же вид, как матричный элемент для свободных электронов $V_{ss;\,ss}$. Из (2) видно, что отношение $V_{dd;\,dd}/4\pi e^2k^{-2}$, зависящее от k^2, начинает существенно отличаться от единицы при $kd \cong k/k_0 \sim 1$ и при $k \gg k_0$ стремится к нулю, а из (3) видно, что $V_{sd;\,sd}/4\pi e^2k^{-2}$ начинает существенно отличаться от единицы при $kr_0 \sim 1$ и также стремится к нулю при $k_0 \gg r_0^{-1}$. Поэтому вблизи $k=0$ (мы не учитываем эффект анизотропии для некубических решеток)

$$\begin{aligned} V_{dd;\,dd} &\simeq \frac{4\pi e^2}{k^2}(1-\alpha_{dd}k^2/k_0^2+\beta_{dd}\,k^4/k_0^4),\\ V_{sd;\,sd} &\simeq \frac{4\pi e^2}{k^2}(1-\alpha_{sd}k^2r_0^2+\beta_{sd}k^4r_0^4), \end{aligned} \tag{9}$$

где $\alpha_{dd} \sim 1$, $\alpha_{sd} \sim 1$, $\beta_{dd} \sim 1$, $\beta_{sd} \sim 1$, $\alpha_{dd} > 0$, $\alpha_{sd} > 0$. Найдем так называемое статическое взаимодействие между s-электронами (в пренебрежении запаздыванием), т. е. четырехполюсник $\Gamma_{ss;\,ss}$ в пределе $\varepsilon/k \to 0$; $k \to 0$, $\Gamma^k_{ss;\,ss}$; мы сохраним лишь в знаменателе член первого порядка по k^2. Ниже будет показано, что $\Gamma^k_{ss;\,ss}$ играет решающую роль при возникновении спаривания. Обозначим $\lim\limits_{\varepsilon/k\to 0}\Pi$ через $(-\Pi^k)$; как будет показано ниже, $\Pi^k > 0$. Тогда из (6) и (9) находим

$$\Gamma^k_{ss;\,ss}=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_{\text{Д}}}[1-\Pi^k_{dd}4\pi e^2k_0^{-2}(\alpha_{dd}-2\alpha_{sd}k_0^2r_0^2)]/(k^2+\varkappa^2_{\text{Д}}), \tag{10}$$

где

$$\varepsilon_{\text{Д}}=1-\Pi^k_{dd}4\pi e^2k_0^{-2}[\alpha_{dd}+\Pi^k_{ss}4\pi e^2k_0^{-2}(\beta_{dd}+\alpha^2_{sd}k_0^4r_0^4+2\beta_{sd}k_0^4r_0^4)],$$

$$\varkappa^2_{\text{Д}}=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_{\text{Д}}}[\Pi^k_{ss}+\Pi^k_{dd}-\Pi^k_{ss}\Pi^k_{dd}4\pi e^2k_0^{-2}(\alpha_{dd}-2\alpha_{sd}k_0^2r_0^2)]>0,$$

$$\Gamma^k_{sd;\,sd}=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_{\text{Д}}}\Big/(k^2+\varkappa^2_{\text{Д}}).$$

Поскольку $k_0r_0 \ll 1$, членами $(k_0r_0)^2$, $(k_0r_0)^4$ можно пренебречь. Если $\xi \cong (p^2-p_0^2)/2m_{\text{эфф}}$, т. е. в так называемом приближении эффективной массы можно воспользоваться для поляризационного оператора выражением, аналогичным выражению для свободных электронов (см. (П,9)):

$$\Pi_{dd}=-\frac{p_{0d}m_d}{\pi^2\hbar^3}\left[1-\frac{\varepsilon m_d}{2\hbar kp_{0d}}\ln\left|\frac{\varepsilon+\hbar kp_{0d}/m_d}{\varepsilon-\hbar kp_{0d}/m_d}\right|+\frac{i\pi|\varepsilon|m_d}{2\hbar kp_{0d}}\,\theta\left(\frac{\hbar kp_{0d}}{m_d}-|\varepsilon|\right)\right], \tag{11}$$

$$\theta(x)=\begin{cases}1, & x>0,\\ 0, & x<0\end{cases}$$

(m_d — эффективная масса d-электронов, $m_s \cong m$), то

$$\Pi^k_{dd}=\frac{k_0m_d}{(\pi\hbar)^2}, \qquad k_0 \equiv k_{0d}. \tag{12}$$

При этом

$$\Gamma^k_{ss;\,ss} \cong \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_{\text{Д}}}\left(1-\frac{4m_d\alpha_{dd}}{\pi mk_0r_{\text{Б}}}\right)\Big/(k^2+\varkappa^2_{\text{Д}})$$

(в $\Gamma^k_{dd;\,dd}$ m_s вместо m_d),

$$\varepsilon_Д = 1 - \frac{4m_d}{\pi m k_0 r_Б}\left(\alpha_{dd} + \frac{4m_s\beta_{dd}}{\pi m k_0 r_Б}\right),$$
$$\varkappa_Д^2 = \frac{4m_s k_0}{\pi m r_Б \varepsilon_Д}\left(1 + \frac{m_d}{m_s} - \frac{4m_d\alpha_{dd}}{\pi m k_0 r_Б}\right). \tag{13}$$

Мы видим, что $\Gamma^k_{ss;\,ss}$ представляет экранированное взаимодействие с радиусом экранирования, равным $\varkappa_Д^{-1}$, который несколько отличается от обычного радиуса экранирования $\varkappa_{0Д}^{-1}$, но имеет тот же порядок величины. Предположим сначала, что $\varepsilon_Д > 0$. Тогда первый член $4\pi e^2\varepsilon_Д^{-1}(k^2+\varkappa_Д^2)^{-1}$ дает обычное экранированное кулоновское отталкивание, причем $\varepsilon_Д$ играет роль диэлектрической проницаемости, а второй член $16e^2 m_d\alpha_{dd}\times$ $\times[\varepsilon_Д m k_0 r_Б(k^2+\varkappa_Д^2)]^{-1}$ — притяжение с тем же радиусом экранирования. Хотя $k_0 r_Б < 1$, но так как α_{dd} может быть достаточно малым, оба члена в $\Gamma^k_{ss;\,ss}$ — одного порядка. Помимо этого наибольший интерес представляет среднее значение $\Gamma^k_{ss;\,ss}$, т. е. значение $\Gamma^k_{ss;\,ss}$ при $k \sim \varkappa_Д$. Тогда разложения (9) будут уже неприменимы, а эффективное значение $\alpha_{dd}(\mathbf{k})$ при $k \sim \varkappa_Д$ будет меньше, чем постоянная α_{dd}. Аналогичные соображения делают случай $\varepsilon_Д > 0$ более вероятным. В принципе, однако, возможен также случай, когда $\varepsilon_Д < 0$, т. е. диэлектрическая проницаемость отрицательна. В этом случае первый член в $\Gamma^k_{ss;\,ss}$ соответствует притяжению, а второй — отталкиванию. В более общем смысле можно считать, что в любом случае, когда притяжение перевешивает отталкивание, даже при $\varepsilon_Д > 0$, обобщенная диэлектрическая проницаемость отрицательна, поскольку при этом результирующее взаимодействие между электронами имеет характер притяжения. При этом, однако, надо иметь в виду, что знак результирующего взаимодействия не определяется знаком $\Gamma^k_{ss;\,ss}$, так как поведение первого и второго членов $\Gamma_{ss;\,ss}$, в зависимости от передаваемой энергии ε, существенно различно. Второй член стремится к нулю при $\varepsilon \gg \Delta E_d$ из-за множителя Π_{dd}; при $\varepsilon \ll \Delta E_d$ второй член практически постоянен.

Нетрудно видеть, что если бы у s- и d-электронов были одинаковые Ψ-функции, в частности, в случае свободных s- и d-электронов, разность $V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd}$, а следовательно, и второе слагаемое в $\Gamma_{ss;\,ss}$ были бы равны нулю.

Мы видим, что возникновение притяжения между s-электронами, как и в модели Литтла для полимера, связано с взаимодействием между электронами основной группы (s-электронами или электронами центральной цепочки в полимерах) и колебаниями плотности заряда электронов вспомогательной группы (d-электронов или электронов боковых цепочек).

Как видно из (12), Π_{dd} приближенно пропорционально эффективной массе m_d, т. е. тем больше, чем у́же d-полоса. Поэтому условия для того, чтобы в $\Gamma_{dd;\,dd}$ при $\varepsilon_Д > 0$ притяжение также перевесило отталкивание, менее благоприятны ($\Pi^k_{ss} \ll \Pi^k_{dd}$; $\Pi^k_{sd} \sim \Pi^k_{ss}$), хотя даже при $m_s \cong m$ оба слагаемых в $\Gamma^k_{dd;\,dd}$ — одного порядка.

До сих пор мы пользовались моделью сильно связанных d-электронов и свободных s-электронов. Реальные металлы могут заметно отличаться от этой модели. Если при этом по-прежнему $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$ будут заметно больше всех остальных матричных элементов, то выражения (6), (7) для $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{dd;\,dd}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$ сохраняют свою силу. Так как общий характер зависимости Π_{dd} от $\mathbf{k}$, ε не зависит существенно от модели (в частности, отрицательный знак $\lim\limits_{\varepsilon/k\to 0}\Pi_{dd}$), для того, чтобы

при $\varepsilon_Д > 0$ второй член в $\Gamma_{ss;\,ss}$ соответствовал притяжению, необходимо, чтобы разность $(V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss} V_{dd;\,dd})_{ср}$ имела положительный знак (в рассмотренной выше модели это условие выполнялось автоматически, так как $k_0 r_0 \ll 1$ и $a_{dd} > 0$). Если $\varepsilon_Д < 0$, оба слагаемых соответствуют притяжению при $(V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss} V_{dd;\,dd})_{ср} < 0$.

Следует заметить, что если даже $V_{ss;\,sd}$, $V_{dd;\,ds}$, $V_{ss;\,dd}$, $V_{sd;\,ds}$ не очень малы по сравнению с $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sl}$, выражение для второго слагаемого в $\Gamma_{ss;\,ss}$ в (9), описывающего притяжение при $\varepsilon_Д > 0$, будет достаточно точным, так как отброшенные последние два слагаемых в первых двух уравнениях рис. 6 содержат Π_{sd}, которые меньше Π_{dd} в отношении $\sim m_s/m_d$.

Заметим, что в модели, в которой и s-, и d-электроны описываются Ψ-функциями сильной связи, матричные элементы $V_{dd;\,ss}$, $V_{dd;\,ds}$, $V_{ds;\,ss}$, $V_{sd;\,ds}$ еще меньше, чем в модели, рассмотренной выше; например,

$$V_{dd;\,ss} \approx \frac{e^2}{n} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1,\, \mathbf{R}_\mathbf{n})} \int \frac{d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_\mathbf{n}|} \Psi^*_{0s}(\mathbf{r})\, \Psi_{0d}(\mathbf{r})\, \Psi^*_{0s}(\mathbf{r}')\, \Psi_{0d}(\mathbf{r}') \approx 0.$$

В этой модели, однако, разность $V^2_{sd;\,sd} - V_{ss;\,ss} V_{dd;\,dd}$ отлична от нуля лишь в том случае, когда Ψ-функции перекрываются.

Если же обе перекрывающиеся полосы достаточно широки и их ширина, а следовательно, и связь электронов в них — одного порядка, то, очевидно, нельзя пренебрегать всеми матричными элементами, кроме $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$. И в этом случае выражение для $\Gamma_{ss;\,ss}$ можно найти довольно просто; как показано в приложении, для этого необходимо найти решение системы из четырех линейных алгебраических уравнений (см. рис. 6). Это нетрудно сделать, если известны выражения для кулоновских матричных элементов. Мы не будем приводить здесь выражение для $\Gamma_{ss;\,ss}$ и исследовать критерий возникновения притяжения в этом случае. Ниже будет показано, что если матричный элемент $V_{dd;\,ss}$ того же порядка, что и $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$, возникает дополнительный механизм спаривания, связанный с четырехполюсником $\Gamma_{dd;\,ss}$.

Выше мы предполагали, что между электронами действуют лишь кулоновские силы. В действительности всегда имеются еще силы притяжения, связанные с обменом фононами. В этом случае достаточно хорошим приближением для эффективного взаимодействия будут выражения для четырехполюсников (6), (7), к которым добавлены слагаемые, соответствующие взаимодействию через фононы.

2. СПАРИВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА В МОДЕЛИ ДВУХ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ЗОН

Если для электронов s-полосы притяжение перевешивает отталкивание, то они образуют куперовские пары и система s-электронов оказывается сверхпроводящей (см. работу [2]). Для простоты мы будем предполагать, что в системе d-электронов спаривание отсутствует, хотя рассмотрение случая, когда спаривание существует в обеих зонах, также не представляет большого труда (см. приложение). Несмотря на наличие сверхпроводимости, поглощение радиоволн при этом не будет иметь порогового характера.

Энергетический спектр возбуждений для системы s-электронов в случае слабого взаимодействия наиболее простым образом можно получить с помощью известного u, v-преобразования Боголюбова [5].

Пусть гамильтониан s-электронов имеет такой вид:

$$\widetilde{H}=H-\mu N=\sum \xi_{\mathbf{k}} a^{+}_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}+\frac{1}{2}\sum V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})\, a^{+}_{\mathbf{k},\sigma}\, a^{+}_{\mathbf{k}',-\sigma}\, a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}\, a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\ -\sigma}, \tag{14}$$

$$\sigma=\frac{1}{2},\quad -\frac{1}{2};$$

$a^{+}_{\mathbf{k}\sigma}$, $a^{-}_{\mathbf{k}\sigma}$ — амплитуды вторичного квантования, удовлетворяющие соотношениям коммутации

$$a_{\mathbf{k}\sigma}a^{+}_{\mathbf{k}'\sigma'}+a^{+}_{\mathbf{k}'\sigma'}a_{\mathbf{k}\sigma}=\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$
$$a^{+}_{\mathbf{k}\sigma}a^{+}_{\mathbf{k}'\sigma'}+a^{+}_{\mathbf{k}'\sigma'}a^{+}_{\mathbf{k}\sigma}=a_{\mathbf{k}\sigma}a_{\mathbf{k}'\sigma'}+a_{\mathbf{k}'\sigma'}a_{\mathbf{k}\sigma}=0.$$

Перейдем к новым амплитудам вторичного квантования $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}$, $\alpha^{+}_{\mathbf{k}\sigma}$, которые позволяют учесть перестройку ферми-поверхности, связанную с возможным образованием куперовских пар:

$$a_{\mathbf{k},\frac{1}{2}}=u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k},\frac{1}{2}}+v_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},-\frac{1}{2}},\quad a_{\mathbf{k},-\frac{1}{2}}=u_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k},-\frac{1}{2}}-v_{\mathbf{k}}\alpha^{+}_{-\mathbf{k},\frac{1}{2}},$$

где $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ удовлетворяют условию $u^2_{\mathbf{k}}+v^2_{\mathbf{k}}=1$, обеспечивающему сохранение для $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}$, $\alpha^{+}_{\mathbf{k}\sigma}$ фермиевских условий коммутации. Найдем среднее значение $\widetilde{H}$ по новым числам заполнения $n_{\mathbf{k}\sigma}=\alpha^{+}_{\mathbf{k}\sigma}\alpha_{\mathbf{k}\sigma}$:

$$\langle\widetilde{H}\rangle=E=2\sum \xi_{\mathbf{k}}v^2_{\mathbf{k}}+\sum \xi_{\mathbf{k}}\,(u^2_{\mathbf{k}}-v^2_{\mathbf{k}})\,(n_{\mathbf{k},\frac{1}{2}}+n_{\mathbf{k},-\frac{1}{2}})+$$
$$+\sum V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})\,u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\,(1-n_{\mathbf{k},\frac{1}{2}}-n_{\mathbf{k},-\frac{1}{2}})\,u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}\,(1-n_{\mathbf{k}',\frac{1}{2}}-n_{\mathbf{k}',-\frac{1}{2}}). \tag{15}$$

Минимизируя E по $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$, находим условие

$$2\xi_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}=-(u^2_{\mathbf{k}}-v^2_{\mathbf{k}})\sum V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})\,(1-n_{\mathbf{k}',\frac{1}{2}}-n_{\mathbf{k}',-\frac{1}{2}}). \tag{16}$$

Введем обозначение

$$\Delta_s(\mathbf{k})=\Delta(\mathbf{k})=\sum V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})\,u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}\,(1-n_{\mathbf{k}',\frac{1}{2}}-n_{\mathbf{k}',-\frac{1}{2}}).$$

Тогда из (16) получаем выражения для $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$:

$$u^2_{\mathbf{k}}=\frac{1}{2}\,(1+\xi_{\mathbf{k}}/(\Delta^2+\xi^2_{\mathbf{k}})^{1/2}),$$
$$v^2_{\mathbf{k}}=\frac{1}{2}\,(1-\xi_{\mathbf{k}}/(\Delta^2+\xi^2_{\mathbf{k}})^{1/2}). \tag{17}$$

Из условия максимума энтропии газа возбуждений

$$S=-\sum_{\mathbf{k}\sigma}[n_{\mathbf{k}\sigma}\ln n_{\mathbf{k}\sigma}+(1-n_{\mathbf{k}\sigma})\ln(1-n_{\mathbf{k}\sigma})]\qquad (k_{\text{Б}}=1),$$

как функции $n_{\mathbf{k}\sigma}$ при заданной энергии E, находим $n_{\mathbf{k}\sigma}=(e^{\varepsilon(\mathbf{k})/T}+1)^{-1}$, где

$$\varepsilon(\mathbf{k})=\frac{\delta E}{\delta n_k}.$$

Из (15) получаем

$$\varepsilon(\mathbf{k})=\sqrt{\Delta(\mathbf{k})^2+\xi^2_{\mathbf{k}}}.$$

Подставив (17) и выражение для $n_{\mathbf{k}\sigma}$ в (16), находим уравнение для энергетической щели Δ:

$$\Delta(\mathbf{k})=-\frac{1}{2}\sum \Delta(\mathbf{k}')\,V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})\,\mathrm{th}\,(\varepsilon(\mathbf{k}')/2T)/\varepsilon(\mathbf{k}'). \tag{18}$$

При абсолютном нуле $n_{\mathbf{k}\sigma}=0$ и из уравнения (18) получаем

$$\Delta(\mathbf{k})=-\frac{1}{2}\sum \Delta(\mathbf{k}')\,V(\xi_{\mathbf{k}},\ \xi_{\mathbf{k}'})/\varepsilon(\mathbf{k}'). \tag{19}$$

В приложении показано, что в том случае, когда взаимодействие не является слабым, уравнения (18), (19) сохраняют свой вид (см. (П,11), (П,12)), но вместо $V(\xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'})$ в них входит четырехполюсник $\Gamma_{ss;\,ss}$. Различные слагаемые в $\Gamma_{ss;\,ss}$ для приближенной оценки Δ мы будем полагать, как в [2, 5], постоянными в определенной области $\xi_{\mathbf{k}}$, а за ее пределами равными нулю: член, связанный с обменом фононами, — при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_{\text{Д}}$ (при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| > \hbar\omega_{\text{Д}}$ матричный элемент взаимодействия между электронами через фононы, как известно, очень мал [1]; $\omega_{\text{Д}}$ — дебаевская частота); притяжение, связанное со вторым слагаемым в (6) (при $\varepsilon_{\text{Д}} > 0$) — при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \Delta E_d$ (см. выше) и кулоновское отталкивание — при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \varepsilon_0$ (ε_0 — энергия Ферми для s-электронов).

Переходя в уравнении (19) (с $\Gamma_{ss;\,ss}$ вместо $V(\xi_{\mathbf{k}}, \xi_{k'})$) от суммирования к интегрированию по $\mathbf{k}$ и затем с помощью замены переменных — к интегрированию по $\xi_{\mathbf{k}}$, вычисляем интеграл по $\xi_{\mathbf{k}}$ и получаем систему уравнений (при этом мы не учитываем анизотропию Δ)

$$\left.\begin{aligned}
\Delta_1 &= (g_1+g_2-g_3)\,\Delta_1 \ln\frac{2\omega_a}{\Delta_1} + (g_2-g_3)\,\Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_b} - g_3\Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2},\\
\Delta_2 &= (g_2-g_3)\left[\Delta_1 \ln\frac{2\omega_a}{\Delta_1} + \Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_b}\right] - g_3\Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2},\\
\Delta_3 &= -g_3\left[\Delta_1 \ln\frac{2\omega_a}{\Delta_1} + \Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_b} + \Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2}\right];
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

здесь

$$\omega_a = \frac{1}{2}\left(\omega_1 + \sqrt{\omega_1^2+\Delta_1^2}\right), \quad \omega_b = \frac{1}{2}\left(\omega_1 + \sqrt{\omega_1^2+\Delta_2^2}\right),$$

$$\omega_1 = \hbar\omega_{\text{Д}}, \quad \omega_2 = \Delta E_d, \quad \omega_3 = \varepsilon_0, \quad \Delta_1 = \Delta(\mathbf{k}) \text{ при } |\xi_{\mathbf{k}}| < \omega_1,$$

$$\Delta_2 = \Delta(\mathbf{k}) \text{ при } \omega_2 > |\xi_{\mathbf{k}}| > \omega_1, \quad \Delta_3 = \Delta(\mathbf{k}) \text{ при } |\xi_{\mathbf{k}}| > \omega_2;$$

g_1, g_2, g_3 — произведения плотности состояний на поверхности Ферми N_s (этот множитель появляется при переходе от интегрирования по $\mathbf{k}$ к интегрированию по $\xi_{\mathbf{k}}$) и абсолютной величины соответствующего члена $\Gamma_{ss;\,ss}$ (знак их учтен в (20)), т. е. соответственно — фононного слагаемого, второго слагаемого в (6) и кулоновского отталкивания.

Решение системы (20) легко можно найти в том случае, когда $\Delta_1 \ll \omega_1$, $\Delta_2 \ll \omega_1$. Решение существует лишь при условии

$$g_0 > 0, \qquad g_0 = g_1 + (g_2-\tilde{g}_3) \Big/ \left[1-(g_2-\tilde{g}_3)\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right]; \tag{21}$$

$$\tilde{g}_3 = g_3 \Big/ \left(1+g_3\ln\frac{\omega_3}{\omega_2}\right) \quad \text{и} \quad \Delta_1 = 2\omega_1 e^{-1/g_0},$$

$$\Delta_2 = 2\omega_1 e^{-1/g_0} \Big/ \left[1+g_1\left(\frac{1}{g_2-\tilde{g}_3} - \ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\right],$$

$$\Delta_3 = -\tilde{g}_3\, 2\omega_1 e^{-1/g_0} \Big/ \left\{g_1\left[1-(g_2-\tilde{g}_3)\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right] + g_2 - \tilde{g}_3\right\}.$$

Найдем теперь критическую температуру $T_{\text{к}}$, при которой энергетическая щель $\Delta(\mathbf{k})$ обращается в нуль. Для этого положим в (18) $T = T_{\text{к}} - 0$, при этом в выражении для $\varepsilon(\mathbf{k})$ можно принять $\Delta(\mathbf{k}) = 0$; тогда интегри-

рование по ξ_k легко можно провести [2, 6] и мы находим из (18)

$$\left.\begin{aligned}
\Delta_1 &= (g_1+g_2-g_3)\,\Delta_1 \ln(1{,}14\omega_1/T_{\text{к}}) + (g_2-g_3)\,\Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_1} - g_3\Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2},\\
\Delta_2 &= (g_2-g_3)\left[\Delta_1 \ln(1{,}14\omega_1/T_{\text{к}}) + \Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right] - g_3\Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2},\\
\Delta_3 &= -g_3\left[\Delta_1 \ln(1{,}14\omega_1/T_{\text{к}}) + \Delta_2 \ln\frac{\omega_2}{\omega_1} + \Delta_3 \ln\frac{\omega_3}{\omega_2}\right],
\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

$$\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx \Delta_3 \approx 0, \qquad \int_0^\infty \frac{\ln x}{\operatorname{ch}^2 x}\,dx = -\ln(4\gamma/\pi), \qquad \ln\gamma = 0{,}577.$$

Приравнивая нулю определитель системы (22), получаем

$$T_{\text{к}} = 1{,}14\omega_1 e^{-1/g_0} \equiv T_{\text{к}}^{\text{э}} e^{g_1/g_0(g_0-g_1)}, \quad (23)$$

где $T_{\text{к}}^{\text{э}} = 1{,}14\omega_2 e^{-1/(g_2-\tilde{g}_3)}$. Поскольку в g_0 входит $\tilde{g}_3$, а не g_3, действие кулоновского отталкивания ослаблено множителем $1\Big/\left(1+g_3\ln\frac{\omega_3}{\omega_2}\right)$, который может быть заметно меньше единицы, если $\Delta E_d \ll \varepsilon_0$ (см. [5]).

Выражение (23) можно записать иначе:

$$T_{\text{к}} = T_{\text{к}}^{\text{ф}} \exp\left\{g_2\left[\left(g^*\right)^2 + g_2 g^*\left(1-g_1\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\right]^{-1}\right\}, \quad (24)$$

где

$$T_{\text{к}}^{\text{ф}} = 1{,}14\omega_1 e^{-1/(g_1-\tilde{\tilde{g}}_3)}, \qquad \tilde{\tilde{g}}_3 = g_3\Big/\left(1+g_3\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right), \quad g^* = g_1\left(1+\tilde{g}_3\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) - \tilde{g}_3.$$

Таким образом, при $g_2 \ll (g^*)^2 + g_2 g^*\left(1-g_1\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$ $T_{\text{к}} \approx T_{\text{к}}^{\text{ф}}$. Такое же выражение $T_{\text{к}}$, как известно, получается и в том случае, когда действует фононный механизм [2, 5, 6]. Если же $g_1 \ll g_0(g_0-g_1)$, то $T_{\text{к}} \cong T_{\text{к}}^{\text{э}}$, что соответствует преобладанию электронного механизма. Поскольку $\omega_2 \gg \omega_1$ ($\Delta E_d \gg \hbar\omega_{\text{д}}$), а $g_2 \sim g_1$, критическая температура в этом случае будет значительно больше, чем при фононном механизме. Например, при $\Delta E_d \sim 0{,}3-1_{\text{эВ}}$ $T_{\text{к}} \sim (10^2-10^3)\,^\circ\text{K}$. В промежуточном случае $g_1 \sim g_2$ зависимость $T_{\text{к}}$ от ω_1, ω_2 будет очень сложной, как это видно из (23). Резкий рост $T_{\text{к}}$ должен наблюдаться при $g_2 - \tilde{g}_3 \approx 1/\ln(\omega_2/\omega_1)$.

Мы видим, что притяжение между s-электронами, вызванное их взаимодействием с d-электронами, может привести к сверхпроводимости с критической температурой значительно превосходящей критическую температуру при фононном механизме.

Существует еще один электронный механизм, близкий по своей природе к рассмотренному выше, который, в принципе, также может привести к высоким критическим температурам. До сих пор мы предполагали, что одна из двух перекрывающихся полос значительно уже другой. Допустим теперь, что ширина обеих перекрывающихся полос, а следовательно, и связь электронов в них — одного порядка. Тогда нельзя пренебрегать, как было сделано выше, матричными элементами $V_{dd;\,ss}$, $V_{dd;\,ds}$, $V_{ds;\,ss}$, $V_{sd;\,ds}$ по сравнению с $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$, и ввиду этого (см. приложение) — четырехполюсниками $\Gamma_{dd;\,ss}$, $\Gamma_{dd;\,ds}$ $\Gamma_{ds;\,ss}$, $\Gamma_{sd;\,ds}$ по сравнению с $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{dd;\,dd}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$.

При этом уравнения для энергетических щелей s- и d-электронов Δ_s и Δ_d в случае слабого взаимодействия легко получить при помощи u, v-преобразования над амплитудами a_k^s и a_k^d (работы [14]). В случае

произвольного взаимодействия уравнения для Δ_s, Δ_d имеют аналогичный вид, но вместо матричных элементов в уравнения будут входить соответствующие четырехполюсники (см. приложение); эти уравнения являются обобщением уравнения (18):

$$\Delta_s = -\Delta_s N_s (\Gamma_{ss;\,ss})_{\text{ср}} R_s - \Delta_d N_d (\Gamma_{dd;\,ss})_{\text{ср}} R'_d, \tag{25}$$
$$\Delta_d = -\Delta_d N_d (\Gamma_{dd;\,dd})_{\text{ср}} R_d - \Delta_s N_s (\Gamma_{ss;\,dd})_{\text{ср}} R'_s,$$
$$R_s = \int\limits_0^{\Delta E_d} d\xi_s \,\text{th}\,[(\Delta_s^2 + \xi_s^2)^{1/2}/2T]/(\Delta_s^2 + \xi_s^2)^{1/2};$$

в R_d индексы s и d поменены местами, в R'_s и R'_d верхний предел интеграла равен ΔE_c. При этом предполагается, что фононный механизм отсутствует и что $\Gamma_{ss;\,ss} = \text{const}$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \Delta E_d$; $\Gamma_{ss;\,ss} = 0$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| > \Delta E_d$; $\Gamma_{dd;\,dd} = \text{const}$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \Delta E_s$, $\Gamma_{dd;\,dd} = 0$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| > \Delta E_s$; $\Gamma_{ss;\,dd} = \text{const}$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| < \Delta E_c$ и $\Gamma_{ss;\,dd} = 0$ при $|\xi_{\mathbf{k}}|$, $|\xi_{\mathbf{k}'}| > \Delta E_c$. Нетрудно видеть, что даже при $\Gamma_{ss;\,ss} = \Gamma_{dd;\,dd} = 0$ система (25) имеет решение, отличное от нуля для Δ_s и Δ_d при любом знаке $\Gamma_{ss;\,dd}$, т. е. и в том случае, когда $\Gamma_{ss;\,dd}$ соответствует отталкиванию:

$$\Delta_{ss} = \Delta_{ss} N_s N_d (\Gamma_{ss;\,dd})_{\text{ср}} (\Gamma_{dd;\,ss})_{\text{ср}} R'_s R'_d. \tag{26}$$

Этот эффект, благоприятствующий спариванию, имеет такую же природу, как возникновение притяжения в $V'_{ss;\,ss}$ во втором приближении теории возмущений согласно (5), но он связан с $V_{ss;\,dd}$, а не с $V_{sd;\,sd}$. Однако условия для возникновения спаривания в этом случае, по-видимому, менее благоприятны, чем в рассмотренном выше — с зонами существенно различной ширины, так как эффект притяжения, описываемый формулой (26), теперь уже не усиливается большим множителем типа поляризационного оператора Π_{dd}, как в (6). Поэтому вероятность того, что притяжение в случае зон одинаковой ширины перевесит кулоновское отталкивание, меньше, чем в случае зон существенно разной ширины, но полностью эту возможность исключить нельзя. Эффект спаривания, связанный с $V_{ss;\,dd}$, был известен еще до работы Литтла [15, 16]. Однако работы Кондо и Перретти не привлекли большого внимания, так как в них этот эффект рассматривался лишь для объяснения свойств некоторых сверхпроводящих сплавов с обычной критической температурой (на основе u, v-преобразования, т. е. в предположении слабого взаимодействия) и при этом не была замечена возможность получения высоких критических температур.

Возникает вопрос о том, насколько реальна возможность получения сверхпроводников с высокими критическими температурами — порядка комнатной и выше. В наиболее благоприятной модели с двумя перекрывающимися зонами различной ширины необходимым условием спаривания, как было показано выше, является неравенство

$$(V_{sd;\,sd}^2 - V_{ss;\,ss} V_{dd;\,dd})_{\text{ср}} > 0;$$

кроме этого, необходимо, чтобы притяжение перевешивало отталкивание, т. е. чтобы $g_2 > \tilde{g}_3$. Чтобы критическая температура была достаточно высокой, т. е. определялась бы электронным механизмом, необходимо выполнение следующего условия: $g_2 - \tilde{g}_3 \sim 1$ (при $\exp[g_1/g_0(g_0 - g_1)] \sim 1$).

Таким образом, хотя, в принципе, получение сверхпроводящих металлов с высокими критическими температурами возможно, это — весьма сложная

задача. В случае чистых металлов переходных групп электронный механизм сверхпроводимости по-видимому, не осуществляется либо осуществляется лишь в качестве небольшой добавки к фононному механизму. Сверхпроводников с высокой критической температурой, в которых преобладает электронный механизм, следует искать среди сплавов. Эти поиски сильно затрудняются тем, что и электронный спектр, и одночастичные Ψ-функции электронов в сплавах неизвестны и с трудом поддаются расчету. Разумеется, в случае преобладания электронного механизма изотопический эффект почти полностью отсутствует.

В дополнительном исследовании нуждается вопрос об устойчивости сверхпроводящего состояния в случае электронного механизма сверхпроводимости. Можно думать, однако, что сверхпроводящее состояние устойчиво: хотя теперь энергетическая щель Δ может быть и порядка дебаевской частоты, но спаривание связано не с взаимодействием электронов с фононами, а с взаимодействием электронов друг с другом; поэтому перестройка основного состояния системы электронов не может, по-видимому, нарушить устойчивость решетки. Устойчивость же сверхпроводящего состояния по отношению к коллективным возбуждениям не зависит от физической природы сил притяжения между электронами (см. [17]).

3. СПЛАВ МЕТАЛЛА С НЕМЕТАЛЛОМ

Рассмотрим теперь сплав металла с неметаллом (например, с C, N, Si, S, Se, Sb и т. д.) при сравнимых концентрациях обоих компонентов. Такие сплавы хорошо известны. Предположим, что сплав является упорядоченным и что верхняя оболочка атомов неметалла, как и верхняя полоса электронов металла, не заполнена, и что электроны неметалла не коллективизированы. Это возможно лишь при достаточно сильной связи электронов неметалла со своими атомами и в том случае, когда верхний заполненный уровень атома неметалла находится ниже поверхности Ферми электронов металла. Пока трудно сказать, в какой степени может осуществляться такая идеализированная модель с неколлективизированными электронами атомов неметалла. Электроны неметалла в данном случае будут играть роль вспомогательных электронов, индуцирующих притяжение между электронами металла, т. е. такую же роль, как d-электроны в модели металла с перекрывающимися зонами. Но, в отличие от d-электронов, электроны неметалла описываются не блоховскими, а атомными функциями. Спаривание для электронов неметалла в этом случае отсутствует, поэтому расчеты существенно упрощаются. Член в четырехполюснике $\Gamma_{ss;\,ss}$, связанный с взаимодействием между электронами металла и электронами неметалла, можно найти по теории возмущений (либо в случае двух близких атомных уровней — по теории возмущений с учетом вырождения). Экранировка же потенциала электронов проводимости будет определяться только ими же, так как электроны неметалла локализованы. Тогда четырехполюсник $\Gamma_{ss;\,ss}$, если не учитывать фононный механизм, будет иметь вид (см. (5), (6))

$$\left.\begin{aligned}
&\Gamma_{ss;\,ss} = \Gamma'_{ss;\,ss} + \Gamma''_{ss;\,ss},\\
&\Gamma'_{ss;\,ss} = V_{ss;\,ss}/(1-\Pi_{ss}V_{ss;\,ss}),\\
&\Gamma''_{ss;\,ss} = \sum_{\mathbf{n},\,\lambda,\,\lambda'} V^{sd;\,sd}_{\mathbf{k}_1,\,\mathbf{n}\lambda;\,\mathbf{k}_3,\,\mathbf{n}\lambda'}\, V^{sd;\,sd}_{\mathbf{n}\lambda',\,\mathbf{k}_2;\,\mathbf{n}\lambda,\,\mathbf{k}_4}\, n_{\mathbf{n}\lambda'}(1-n_{\mathbf{n}\lambda})\times\\
&\qquad\times[(\xi^s_{\mathbf{k}_3}-\xi^s_{\mathbf{k}_1}-\xi^d_{\mathbf{n}\lambda}+\xi^d_{\mathbf{n}\lambda'})^{-1}+(\xi^s_{\mathbf{k}_1}-\xi^s_{\mathbf{k}_3}-\xi^d_{\mathbf{n}\lambda}+\xi^d_{\mathbf{n}\lambda'})^{-1}];
\end{aligned}\right\}\qquad(27)$$

здесь индексы s и d соответствуют электронам проводимости и электронам

неметалла, λ — совокупность квантовых чисел электрона атома неметалла, находящегося в узле кристаллической решетки с целочисленным радиусом-вектором $\mathbf{R}_n$. Если по-прежнему для электронов проводимости воспользоваться приближением плоских волн, то по формуле (1) находим

$$V^{sd;\,sd}_{\mathbf{k}_1,\,n\lambda;\,\mathbf{k}_3,\,n\lambda'} \approx \frac{4\pi e^2 \exp\left[i\left(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{R}_n\right)\right]}{|\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|^2} \int e^{i\left(\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1,\,\mathbf{r}\right)} \Psi_{0\lambda}(\mathbf{r}))\, \Psi^*_{0\lambda'}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

Показатель экспоненты под интегралом — порядка $k_0 r_0 \ll 1$. Если заменить экспоненту единицей, то интеграл будет равен нулю. Поэтому, как было показано выше,

$$V_{\mathbf{k}_1,\,n\lambda;\,\mathbf{k}_3,\,n\lambda'} \sim k_0 r_0 V_{ss;\,ss}, \text{ т. е. } \frac{\Gamma''}{\Gamma'} \sim \frac{(k_0 r_0)^2\, n e^2}{\Delta E_d \varkappa_{0\text{Д}}^2}. \tag{28}$$

Чтобы второе слагаемое в (27), соответствующее притяжению, могло перевесить отталкивание, необходимо, очевидно,

$$\Delta E_d \lesssim n k_0 r_0 \left(V_{sd;\,sd}\right)_{\text{ср}} \ln\left(\varepsilon_0/\Delta E_d\right); \tag{29}$$

здесь учтено логарифмическое ослабление кулоновского отталкивания (см. (21)). В то же время из условия применимости теории возмущений вытекает неравенство $\Delta E_d \gtrsim n\left(V_{sd;\,sd}\right)_{\text{ср}}$, т. е. необходимо, чтобы было

$$\ln\left(\varepsilon_0/\Delta E_d\right) \gtrsim \left(k_0 r_0\right)^{-1}. \tag{30}$$

Соответствующие малые значения ΔE_d возможны в случае уровней тонкой структуры или при расщеплении атомных уровней благодаря эффекту Штарка в электрическом поле кристалла. Критическая температура по-прежнему определяется формулой (23), но ΔE_d теперь равно расстоянию между верхним заполненным уровнем в атоме неметалла и ближайшим незаполненным. Поскольку при этом ΔE_d значительно меньше, чем в (23), даже в том случае, когда условие (30) выполняется, критическая температура в случае сплава металла с неметаллом будет меньше, чем для металла с двумя перекрывающимися зонами.

Эти же соображения применимы, по-видимому, в случае диэлектрической пленки, покрывающей поверхность металла; такая пленка, как указано в работе [18], может создать более благоприятные условия для возникновения поверхностей сверхпроводимости.

Рассмотрим в заключение металл с примесями, т. е. сплав с малой концентрацией одного из компонентов, когда уровни атома даже металлической примеси имеют локальный характер. В этом случае можно для оценки пользоваться формулой (27), но второе слагаемое в (27) следует умножить на концентрацию примеси $c_{\text{п}} \ll 1$, что существенным образом уменьшает эффект притяжения (кроме того, координаты $\mathbf{R}_n$ теперь будут распределены случайным образом). Можно полагать, что повышение $T_{\text{к}}$ в некоторых известных сплавах связано с дополнительным притяжением, которое вызывается наличием примесей. Аналогичный эффект в случае ферромагнитных примесей был рассмотрен ранее в [19].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Найдем функции Грина, а также выражения для энергетических щелей и четырехполюсников для системы s- и d-электронов без предположения о малости взаимодействия между электронами.

В этом случае можно ввести следующие функции Грина и F-функции: G_{ss}, G_{dd}, G_{sd}, F_{ss}, F_{dd}, F_{sd}, причем

$$G_{sd} = -i\,\langle T\left(\Psi_d(x)\,\Psi_s^+(x')\right)\rangle, \qquad F^+_{sd} = -i\,\langle T\left(\Psi_s^+(x)\,\Psi_d^+(x')\right)\rangle,$$

а остальные G и F, F^+ определяются аналогичным образом. Если не выписывать члены, содержащие собственно энергетические части Σ_{ss}, Σ_{dd}, Σ_{sd} с одним входящим и одним выходящим концами (эти члены в основном приводят лишь к перенормировке химического потенциала), то система уравнений для G_{ss}, G_{sd}, F^+_{ss}, F^+_{sd} в графической форме имеет вид, указанный на рис. 3. Аналогичный вид имеет система

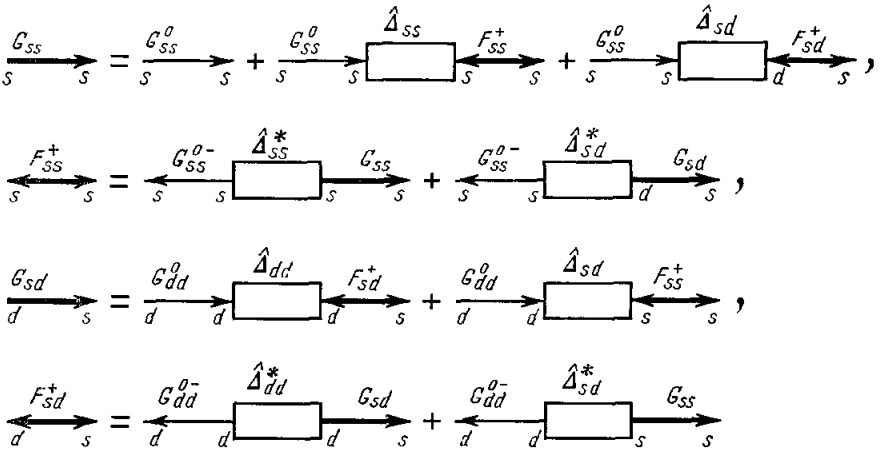

Рис. 3.

уравнений для G_{dd}, G_{ds}, F^+_{dd}, F^+_{ds}. В аналитической форме в представлении одночастичных функций $\Psi_\lambda(\mathbf{r})$ ($\Psi_\lambda = e^{i(\mathbf{k},\mathbf{r})} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$) уравнения для G_{ss}, G_{sd}, F^+_{ss}, F^+_{sd} (уравнение Дайсона) запишутся следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
&(\varepsilon-\xi^s_\lambda)\,G_{ss\lambda}=a_s\,(1+\hat\Delta_{ss\lambda}F^+_{ss\lambda}+\hat\Delta_{sd\lambda}F^+_{sd\lambda}),\quad -(\varepsilon+\xi^s_\lambda)\,F^+_{ss\lambda}=\\
&=a_s\,(\hat\Delta^*_{ss\lambda}G_{ss\lambda}+\hat\Delta^*_{sd\lambda}G_{sd\lambda}),\quad (\varepsilon-\xi^d_\lambda)\,G_{sd\lambda}=a_d\,(\hat\Delta_{dd\lambda}F^+_{sd\lambda}+\\
&\qquad+\hat\Delta_{sd\lambda}F^+_{ss\lambda}),\quad -(\varepsilon+\xi^d_\lambda)\,F^+_{sd\lambda}=a_d\,(\hat\Delta^*_{dd\lambda}G_{sd\lambda}+\hat\Delta^*_{sd}G_{ss\lambda}),\\
&(G^0_{ss})_{\lambda\lambda'}=\delta_{\lambda\lambda'}a_s\,(\varepsilon-\xi^s_\lambda+i\delta\,\mathrm{sgn}\,\xi^s_\lambda)^{-1},\quad G_{\lambda\lambda'}=G_\lambda\delta_{\lambda\lambda'},\\
&\qquad F^+_{\lambda\lambda'}=F^+_\lambda\delta_{\lambda\lambda'};
\end{aligned}\right\}\qquad(\Pi,1)$$

коэффициенты $a_s \leqslant 1$, $a_d \leqslant 1$; спиновые операторы $\hat\Delta$ имеют вид[20] $\hat\Delta_{\alpha\beta}=i\sigma^y_{\alpha\beta}\Delta$ (Δ — число). В дальнейшем для простоты мы будем полагать $a_s=a_d=1$. При этом мы предполагаем, что отличны от нуля не только Δ_{ss} и Δ_{dd}, но и Δ_{sd} Так как значения $|\mathbf{k}|$ на поверхности Ферми различны для s- и d-электронов, это возможно лишь при учете процессов переброса. Действительно, поправка к амплитуде рассеяния s-электрона на d-электроне при дельта-функционном взаимодействии во втором приближении теории возмущений при учете процессов переброса имеет вид[6]

$$f=\frac{g^2}{(2\pi)^3}\int\left[\xi^s(\mathbf{k}_1)+\xi^d(\mathbf{k}_2)-\xi^s(\mathbf{q})-\xi^d(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+2\pi\mathbf{b}-\mathbf{q})\right]^{-1}d\mathbf{q}.$$

Предполагая, что $|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+2\pi\mathbf{b}| \ll q$, мы получаем обычным образом (см.[6]) для f выражение, логарифмически расходящееся при $|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+2\pi\mathbf{b}|\to 0$. Следовательно. спаривание s- и d-электронов возможно лишь в случае $|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+2\pi\mathbf{b}|=0$ (такое спаривание возможно и в случае двух s- или двух d-электронов). Это условие может осуществляться (и при электронном, и при фононном механизме) только при определенном характере заполнения и структуре обеих зон и в определенных областях направлений в $\mathbf{k}$-пространстве. В дальнейшем мы будем полагать, что $\Delta_{sd}=F^+_{sd}=0$. G_{sd}, при этом будет также равна нулю, если учесть Σ_{sd}, Σ_{ss}, Σ_{dd}, не выписанные в (П,1), так как $\mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_d+2\pi\mathbf{b}$. Тогда решение системы (П,1) будет иметь вид

$$\begin{aligned}
&G_{ss}=(\varepsilon+\xi_s)/D_s,\quad F^+_{ss}=-\Delta_s/D_s,\\
&G_{dd}=(\varepsilon+\xi_d)/D_d,\quad F^+_{dd}=-\Delta_d/D_d;
\end{aligned}\qquad(\Pi,2)$$

здесь $D_s=\varepsilon^2-\varepsilon_1^2+i\delta$, $D_d=\varepsilon^2-\varepsilon_2^2+i\delta$,

$$\varepsilon_1=(\Delta_s^2+\xi_s^2)^{1/2},\ \varepsilon_2=(\Delta_d^2+\xi_d^2)^{1/2},\qquad \Delta_s\equiv\Delta_{ss},\ \Delta_d\equiv\Delta_{dd},\ \Delta_s=\Delta_s^*,\ \Delta_d=\Delta_d^*. \qquad (\text{П},3)$$

Полюсы функций Грина определяют энергетический спектр возбуждений: $\varepsilon=\varepsilon_1$, $\varepsilon=\varepsilon_2$. При температуре, отличной от нуля, система уравнений для температурных функций G и F имеет вид, аналогичный (П,1), а решение ее — вид, аналогичный (П,2), но всюду вместо $\varepsilon+i\delta\,\mathrm{sgn}\,\xi$ входит $i\omega_n$ ($\omega_n=(2n+1)\pi T$). Найдем теперь уравнения для собственно энергетических частей, т. е. энергетических щелей Δ_s, Δ_d. В графической форме эти уравнения имеют вид, указанный на рис. 4, т. е. в математической форме (в символической записи)

$$\Delta_{ss}=\Gamma_{ss;\,ss}F^+_{ss}+\Gamma_{dd;\,ss}F^+_{dd},\qquad \Delta_{dd}=\Gamma_{dd;\,dd}F^+_{dd}+\Gamma_{ss;\,dd}F^+_{ss}.$$

Входящие в уравнения четырехполюсники Г нельзя разрезать на две части, соединенные только двумя линиями одинакового направления, так как в F, F^+ уже

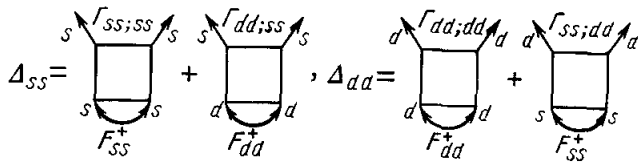

Рис. 4.

учтены соответствующие графики (см. [20]). Выше было показано (4), что матричными элементами $V_{ss;\,dd}$, $V_{ss;\,sd}$, $V_{dd;\,ds}$, $V_{sd;\,ds}$ можно пренебречь по сравнению с $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$. Ниже мы покажем, что при этом можно пренебречь и четырехполюсниками $\Gamma_{ss;\,dd}$, $\Gamma_{ss;\,sd}$, $\Gamma_{dd;\,ds}$, $\Gamma_{sd;\,ds}$ по сравнению с $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{dd;\,dd}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$.

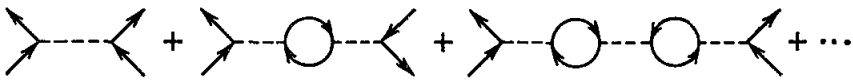

Рис. 5.

Тогда в уравнениях рис. 4 можно оставить лишь первые слагаемые. В математической форме они будут иметь вид (при $T=0$)

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta_s(p)=\frac{1}{i(2\pi)^4}\int dp'\Gamma_{ss;\,ss}(p',\,p';\,p,\,p)\,F^+_{ss}(p'),\\
&\Delta_d(p)=\frac{1}{i(2\pi)^4}\int dp'\Gamma_{dd;\,dd}(p',\,p';\,p,\,p)\,F^+_{dd}(p');\\
&\hbar=1,\ \text{при}\ T\neq 0\quad (2\pi i)^{-1}\int d\varepsilon\to T\sum_{\omega_n},\ \varepsilon\to i\omega_n.
\end{aligned}\right\}\qquad (\text{П},4)$$

В случае кулоновских сил, как известно, при вычислении четырехполюсников Г главную роль играют графики цепочечного типа (рис. 5). Для очень сжатых систем остальные графики вносят ничтожно малый вклад. Но даже для таких не очень сжатых систем, как металлы, учет одних цепочечных графиков является достаточно хорошим приближением—особенно при малых значениях передаваемого импульса k (см. (10)). Если пренебречь петлями, составленными из F- и F^+-функций, по сравнению с петлями из G-функций (петли первого типа дают слагаемые порядка Δ^2/ε_0^2), получаем для четырехполюсников Г систему уравнений, указанную на рис. 6, которая в аналитической форме имеет вид

$$\Gamma_{ss;\,ss}=V_{ss;\,ss}+V_{ss;\,ss}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{sd;\,sd}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd}+V_{ds;\,ss}\Pi_{sd}\Gamma_{ss;\,sd}+V_{ss;\,sd}\Pi_{sd}\Gamma_{ds;\,ss},$$

$$\Gamma_{sd;\,sd}=V_{sd;\,sd}+V_{sd;\,sd}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{dd;\,dd}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd}+V_{dd;ds}\Pi_{sd}\Gamma_{ss;\,sd}+V_{sd;\,dd}\Pi_{sd}\Gamma_{ds;\,ss},$$

$$\Gamma_{ss;\,sd}=V_{ss;\,sd}+V_{ss;\,sd}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{sd;\,dd}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd}+V_{sd;\,ds}\Pi_{sd}\Gamma_{ss;\,sd}+V_{ss;\,dd}\Pi_{sd}\Gamma_{ds;\,ss},$$

$$\Gamma_{ds;\,ss}=V_{ds;\,ss}+V_{ds;\,ss}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{dd;\,ds}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd}+V_{dd;\,ss}\Pi_{sd}\Gamma_{ss;\,sd}+V_{sd;\,ds}\Pi_{sd}\Gamma_{ds;\,ss},$$

и аналогичную систему для $\Gamma_{ss;\,dd}$ (содержащую $\Gamma_{ss;\,dd}$, $\Gamma_{ss;\,sd}$, $\Gamma_{sd;\,dd}$, $\Gamma_{sd;\,ds}$); $\Gamma_{dd;\,dd}$ получается из $\Gamma_{ss;\,ss}$ и $\Gamma_{dd;\,ss}$ — из $\Gamma_{ss;\,dd}$ перестановкой индексов s и d. Выше было показано(см. (П,4)), что можно пренебречь всеми матричными элементами, кроме $V_{ss;\,ss}$, $V_{dd;\,dd}$, $V_{sd;\,sd}$. Тогда из уравнений рис. 6 видно, что четырехполюсником $\Gamma_{ss,\,sd}$ можно пренебречь (аналогичным образом легко показать, что можно пренебречь

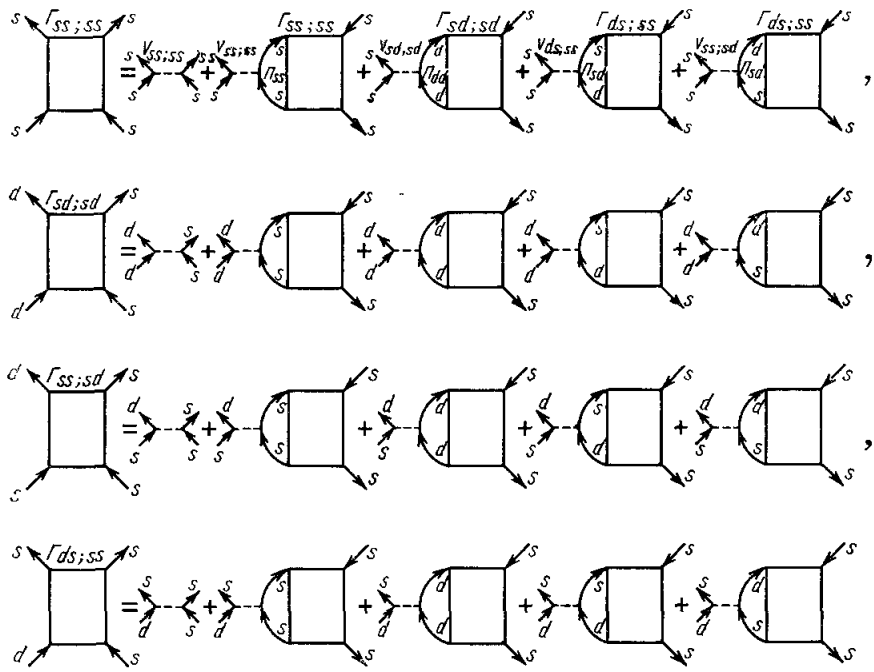

Рис. 6.

и остальными четырехполюсниками) по сравнению с $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$ (и $\Gamma_{dd;\,dd}$). В математической форме система уравнений для $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$ приобретает вид

$$\left.\begin{aligned}
&\Gamma_{ss;\,ss}=V_{ss;\,ss}+V_{ss;\,ss}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{sd;\,sd}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd},\\
&\Gamma_{sd,\,sd}=V_{sd;\,sd}+V_{sd;\,sd}\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}+V_{dd;\,dd}\Pi_{dd}\Gamma_{sd;\,sd},\\
&\Pi_{ss}(k)=\frac{2}{i(2\pi)^4}\int dpG_{ss}(p)\,G_{ss}(p+k).
\end{aligned}\right\}\qquad(\text{П},5)$$

Для $\Gamma_{dd;\,dd}$, $\Gamma_{sd;\,sd}$ получается приближенная система из двух уравнений, аналогичная (П,5). Решение системы (П,5) имеет вид

$$\Gamma_{ss,\,ss}=[V_{ss;\,ss}+\Pi_{dd}(V^2_{sd;\,sd}-V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd})]/S,\qquad(\text{П},6)$$
$$S=1-V_{ss,\,ss}\Pi_{ss}-V_{dd;\,dd}\Pi_{dd}-\Pi_{ss}\Pi_{dd}(V^2_{sd;\,sd}-V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd}),$$

т. е. (см. [13]):

$$\Gamma_{ss;\,ss}=[V_{ss;\,ss}+V_{sd;\,sd}\Pi_{dd}(1-V_{dd;\,dd}\Pi_{dd})^{-1}V_{sd;\,sd}](1+\Pi_{ss}\Gamma_{ss;\,ss}),\quad \Gamma_{sd;\,sd}=V_{sd;\,sd}/S.$$

Аналогичным образом находим

$$\Gamma_{dd;\,dd}=[V_{dd;\,dd}+\Pi_{ss}(V^2_{sd;\,sd}-V_{ss;\,ss}V_{dd;\,dd})]/S.\qquad(\text{П},7)$$

При вычислении поляризационных операторов Π_{ss}, Π_{dd} можно пользоваться функциями Грина в отсутствие спаривания, так как в интеграле по p для П

существенную роль играют энергии $\sim \varepsilon_0$, а не Δ. Для оценки мы воспользуемся G^0 в (П,1), не содержащим регулярной части (при $T \neq 0$ $\varepsilon \to i\omega_n$):

$$\Pi_{dd}(k) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{n_d(\mathbf{p}) - n_d(\mathbf{p}+\mathbf{k})}{\varepsilon - \xi^d(\mathbf{p}+\mathbf{k}) + \xi^d(\mathbf{k})} d\mathbf{p}. \qquad (\text{П},8)$$

Обычно $|\mathbf{k}| \ll k_0$; тогда подынтегральное выражение в (П,8) можно разложить в ряд по $|\mathbf{k}|$:

$$\Pi_{dd}(k) = -\frac{2}{(2\pi)^3} \int \left(\left(\frac{\partial n_d}{\partial \mathbf{p}} \right)_{|\mathbf{p}|=p_0}, \mathbf{k} \right) \frac{d\mathbf{p}}{\varepsilon - \left(\left(\frac{\partial \xi^d}{\partial \mathbf{p}} \right)_{|\mathbf{p}|=p_0}, \mathbf{k} \right)}. \qquad (\text{П},9)$$

В приближении эффективной массы из (П,9) получаем выражение (11) [21]. Чтобы получить в явном виде выражения для Δ_s, Δ_d, подставим F^+_{ss}, F^+_{dd} из (П,2) в уравнения (П,4). При интегрировании по ε' по теореме о вычетах главную роль будут играть полюсы F^+_{ss}, F^+_{dd}. Полюсы же $\Gamma_{ss;\,ss}$, $\Gamma_{dd;\,dd}$, соответствующие частоте плазменных колебаний [21]

$$\omega_p^2 = \frac{4e^2}{3\pi} (p_{0s}^3/m_s + p_{0d}^2/m_d), \qquad (\text{П},10)$$

будут давать очень малый вклад, так как ω_p значительно больше Δ_s, Δ_d. Этим вкладом можно пренебречь и подставить в (П,4) четырехполюсники Γ при $\varepsilon = \varepsilon' = 0$, т. е. пренебречь запаздыванием. Поскольку различные слагаемые в Γ, как было показано выше, можно приближенно считать постоянными в определенной области ξ и при $k \sim \varkappa_Д$, а за ее пределами — равными нулю, мы будем заменять эти слагаемые постоянными членами, входящими в Γ^k (при $k \sim \varkappa_Д$) — $\Gamma^k(\xi_\mathbf{k}, \xi_{\mathbf{k}'})$.

Мы будем для простоты предполагать, что в $\Gamma_{dd;\,dd}$ перевешивает отталкивание; при этом $\Delta_d = 0$, т. е. спаривание существует лишь в s-полосе. Для Δ_s получаем уравнение

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \Gamma^k_{ss;\,ss}(\xi_\mathbf{k}, \xi_{\mathbf{k}'}) \Delta_s(\mathbf{k}')/\varepsilon_1(\mathbf{k}'). \qquad (\text{П},11)$$

При $T \neq 0$ суммирование по $\omega_{n'}$ дает лишний множитель $\operatorname{th}(\varepsilon(\mathbf{k}')/2T)$ (см. [21]):

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \Gamma^k_{ss;\,ss}(\xi_\mathbf{k}, \xi_{\mathbf{k}'}) \Delta_s(\mathbf{k}') \operatorname{th}(\varepsilon_1(\mathbf{k}')/2T)/\varepsilon_1(\mathbf{k}'). \qquad (\text{П},12)$$

Если и $\Delta_s \neq 0$, и $\Delta_d \neq 0$, то для Δ_s, Δ_d получается система уравнений (25) (см. рис. 4).

Выше мы для простоты рассмотрели модель свободных s-электронов и сильно связанных d-электронов. Если известны выражения всех кулоновских матричных элементов, нетрудно, очевидно, найти решение уравнений рис. 6, а затем уравнений рис. 4 в общем случае.

Московский физико-технический
институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Hsu, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letts. 6, 89 (1961); T. G. Berlincourt, R. R. Hake, D. H. Leslie, Phys. Rev. Letts. 6, 677 (1961).
2. J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
3. Дж. Бардин, Дж. Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1962.
4. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ЖЭТФ 34, 1254 (1958).
5. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. А. А. Абрикосов, И. М. Халатников, УФН 65, 551 (1958).
7. А. И. Ахиезер, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 36, 859 (1959); А. И. Ахиезер, И. А. Ахиезер, ЖЭТФ 43, 2208 (1962).
8. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 40, 1677 (1961); Б. В. Карпенко, ФММ 9, 794 (1960); И. А. Привороцкий, ЖЭТФ 43, 2255 (1962).

9. W. A. Little, Phys. Rev. **A134**, 1416 (1964).
10. У. Литтл, УФН 86, 315 (1965); Л. В. Келдыш, УФН **86**, 326 (1965).
11. R. A. Ferrell, Phys. Rev. Letts. **13**, 330 (1964).
R. E. de Wames, G. W. Lehman, T. Wolfram, Phys. Rev. Letts. **13**, 749 (1964).
12. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Письма ЖЭТФ **2** (3) (1965).
13. Б. Т. Гейликман, ЖЭТФ **48**, 1194, 1965.
14. В. А. Москаленко, ФММ 8, 503 (1959); H. Suhl, B. T. Matthias, L. R. Walker, Phys. Rev. Letts. **3**, 552 (1959).
15. J. Perretti, Phys. Letts. **2**, 275 (1962).
16. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. **29**, 1 (1963).
17. В. Г. Вакс, В. М. Галицкий, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **42**, 1319 (1962).
18. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **47**, 2318 (1964).
19. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ **47**, 1354 (1964).
20. А. Б. Мигдал, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **45**, 1036 (1963).
21. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.