

при энергии Ферми, заполнение промежуточного состояния входит так, как будто бы начальное состояние было сдвинуто от энергии Ферми на зеемановскую энергию

$$\delta\varepsilon = -\mu_0 H.$$

Из соотношения (5.53) мы видим, что это точно так же, как и температура, уничтожает расходимость. Такая зависимость сингулярности от магнитного поля наблюдалась экспериментально.

Между способами рассмотрения эффекта Кондо и сверхпроводимости существует определенное математическое сходство. Одно время даже считали, что системы, в которых имеется эффект Кондо, при достаточно низких температурах должны претерпевать некоторый фазовый переход. Однако сейчас ясно, что это сходство только формальное и никакого фазового перехода не возникает.

## Б. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Можно указать три основные монографии, посвященные сверхпроводимости. Книга Риккайзена [11] наиболее близка к тому, как этот вопрос излагается здесь. Книга Шриффера [12] носит несколько более формальный характер и содержит главным образом изложение основ микроскопической теории. В монографию Де Жена [13] включены многочисленные приложения, опирающиеся на широкое использование феноменологической теории.

Сначала мы сосредоточим внимание на микроскопической теории сверхпроводимости, следуя при этом работе Бардина, Купера и Шриффера [14]. Теперь хорошо известно, что сверхпроводящее состояние возникает вследствие взаимодействия электронов с колебаниями кристаллической решетки металлов. Это, однако, не следовало с очевидностью из ранних экспериментов по сверхпроводимости. Сверхпроводящее состояние впервые было обнаружено еще в 1911 г., но лишь в 1950 г. Фрейлих обратил внимание на то, что здесь замешано электрон-фононное взаимодействие. Примерно в то же время экспериментально был найден изотопический эффект, состоящий в зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от изотопической массы ядер металла, что подтвердило высказанные Фрейлихом соображения. Ранние попытки Бардина и Фрейлиха получить сверхпроводимость на основе этого взаимодействия не были успешными. Сверхпроводящее состояние они пытались получить по теории возмущений, исходя из нормального основного состояния металла. Теперь стало ясно, что получить сверхпроводимость таким путем невозможно.

Для пояснения заметим, что и ферромагнитное состояние нельзя получить с помощью теории возмущений, отходя от нормального парамагнитного состояния. При рассмотрении ферромагне-

тизма зонных электронов мы уже видели, что неферромагнитное состояние есть также собственное состояние системы. Оно, однако, неустойчиво, и упорядочение электронных спинов приводит к понижению энергии системы. Аналогичная неустойчивость, приводящая к возникновению сверхпроводимости, была обнаружена Купером [15], и именно ее мы и рассмотрим прежде всего.

## § 8. КУПЕРОВСКИЕ ПАРЫ

Когда мы обсуждали вопрос об электрон-фононном взаимодействии, используя при этом формализм вторичного квантования, то обнаружили, что оно приводит к возникновению эффективного взаимодействия между самими электронами. Теперь мы покажем, что такое эффективное межэлектронное взаимодействие может привести к неустойчивости нормального (несверхпроводящего) состояния электронов. Рассмотрим для этого два электрона системы, взаимодействующие друг с другом, и пренебрежем всеми остальными взаимодействиями между электронами. Тогда становится возможным построить волновую функцию двух электронов, зависящую только от их координат. При этом предполагается, что остальные электроны образуют основное состояние  $\prod_{k < k_F} c_k^\dagger |0\rangle$ .

Предполагается также, что при взаимодействии между электронами сохраняются полный импульс и спин. Именно так и обстоит дело в случае обсуждавшегося выше эффективного взаимодействия. Полный спин системы двух электронов может равняться либо 0, либо 1. Если он равен 0, то спиновая волновая функция антисимметрична, а следовательно, пространственная симметрична. Если же полный спин равен 1, то пространственная волновая функция должна быть антисимметричной. Оказывается, что наименьшей энергией обладает состояние с симметричной пространственной волновой функцией. Поэтому в наинизшем по энергии состоянии спины двух электронов антипараллельны. Кроме того, ясно, что наинизшему состоянию двух электронов отвечает равный нулю полный импульс. Таким образом, если перейти к координате относительного движения  $\rho = r_1 - r_2$  и координате центра масс, то волновая функция будет зависеть лишь от первой из них. Поэтому координатную часть волновой функции можно полагать функцией одной лишь координаты  $\rho$

$$\psi(r_1, r_2) \rightarrow \psi(\rho).$$

*Нормальному* (несверхпроводящему) основному состоянию такой системы без взаимодействия отвечает волновая функция

$$\Phi = \Omega^{-1} e^{i(k \cdot r_1 - k \cdot r_2)}.$$

Так как все состояния с  $k < k_F$  заняты другими электронами, наименьшая энергия такой пары составляет  $2E_F$ .

Чтобы найти более низкую энергию системы *со взаимодействием*, попытаемся представить волновую функцию рассматриваемой нами пары в виде суперпозиции состояний пар с противоположными спинами и импульсами, причем такими, что все они лежат вне сферы Ферми. Такой выбор оставляет все остальные электронные состояния неизменными. В отсутствие электрон-электронного взаимодействия среднее значение энергии такого состояния окажется, очевидно, большим вследствие дополнительной кинетической энергии, которой обладают состояния над поверхностью Ферми. Однако при наличии взаимодействия мы можем получить состояние и с меньшей энергией, чем нормальное.

Чтобы убедиться в этом, запишем волновую функцию в виде общего разложения по различным состояниям пары

$$\psi = \sum_{k' > k_F} a_{k'} e^{i k' \cdot \rho} = \sum_{k' > k_F} a_{k'} e^{i k' \cdot r_1} e^{-i k' \cdot r_2}.$$

Подставим его в уравнение для собственных значений энергии, имеющее вид

$$(H_0 + V_{\text{el el}}) \psi = E \psi,$$

или

$$(E - H_0) \psi = V \psi,$$

где  $H_0$  — гамильтониан системы без взаимодействия, т. е. просто кинетическая энергия, а  $V = V_{\text{el el}}$  — потенциал эффективного взаимодействия между электронами. Подставляя сюда разложение для  $\psi$ , умножая это уравнение слева на  $(e^{i k \cdot r_1} e^{-i k \cdot r_2})^* / \Omega$  и интегрируя по  $r_1$  и  $r_2$ , получаем

$$(E - 2\varepsilon_k) a_k = \sum_{k'} \langle k, -k | V | k', -k' \rangle a_{k'}, \quad (5.54)$$

где

$$\langle k, -k | V | k', -k' \rangle = \frac{1}{\Omega^2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 e^{i(k' - k) \cdot (r_1 - r_2)} V(r_1 - r_2),$$

а  $\varepsilon_k$  — одноэлектронное собственное значение гамильтониана  $H_0$ . Это уравнение нужно решить относительно коэффициентов  $a_k$  и найти состояние с наименьшей энергией.

Решить его в случае взаимодействия общего вида, равно как и в случае найденного нами ранее эффективного взаимодействия, не удастся. Можно, однако, изучить свойства этого уравнения, предположив, что взаимодействие имеет простую форму, а именно полагая, что оно может быть факторизовано:

$$\langle k, -k | V | k', -k' \rangle = \lambda \omega_k \omega_{k'}.$$

Постоянная  $\lambda$  отрицательна в случае притяжения и положительна в случае отталкивания. Для этого простого взаимодействия легко найти решение. Уравнение (5.54) принимает форму

$$(E - 2\varepsilon_k) a_k = \lambda w_k \sum_{k'} w_{k'} a_{k'}. \quad (5.55)$$

Сумма по  $k'$  не зависит от  $k$ , и поэтому ее можно заменить константой

$$C = \sum_{k'} w_{k'} a_{k'}.$$

Коэффициенты разложения  $a_k$  можно выразить через эту константу:

$$a_k = \frac{\lambda w_k C}{E - 2\varepsilon_k}.$$

Выражая теперь константу  $C$  через эти коэффициенты  $a_k$ , находим

$$C = \sum_k w_k a_k = C \lambda \sum_k \frac{w_k^2}{E - 2\varepsilon_k}.$$

Величины  $C$  в обеих сторонах этого уравнения сокращаются, и мы получаем условие существования нетривиального решения уравнения (5.55), аналогичное секулярному уравнению для системы уравнений,

$$1 = \lambda \sum_k \frac{w_k^2}{E - 2\varepsilon_k}, \quad (5.56)$$

Суммирование проводится здесь по  $k > k_F$ .

Чтобы найти точное решение этого уравнения, нужно знать функцию  $w_k$ . Можно, однако, искать решение графически, предположив для простоты, что  $w_k$  есть медленно меняющаяся функция  $k$ , и построив левую и правую части этого уравнения. Заметим, что оно очень похоже на уравнение (4.21), приводящее к частотам локальных колебаний кристаллов с дефектами, и график, отвечающий уравнению (5.56), почти совпадает с графиком на фиг. 121. Мы не будем поэтому повторять основанных на этом графике рассуждений, а соответствующие выводы получим непосредственно, анализируя уравнение (5.56).

Если взаимодействие отвечает отталкиванию, т. е.  $\lambda > 0$ , то решение с энергией  $E$ , меньшей  $2E_F$ , для системы без взаимодействия не существует, поскольку правая часть уравнения (5.56) оказывается при таких энергиях отрицательной. Так же как и в том случае, когда речь идет о частотах колебаний при наличии тяжелой примеси, каждая энергия возбуждений оказывается слегка сдвинутой в сторону увеличения. Если, с другой стороны, взаимодействие отвечает притяжению и  $\lambda < 0$ , то в результате подстановки  $E$ ,

меньшего  $2E_F$ , каждое из слагаемых суммы в правой части уравнения (5.56) становится положительным и существует решение с энергией, лежащей ниже энергии системы без взаимодействия. Кроме того, энергии высших возбужденных состояний оказываются слегка смещенными в сторону уменьшения. Состояние, которому соответствует отщепившаяся энергия, называется *куперовской парой*. В результате взаимодействия мы выигрываем более чем достаточно энергии, чтобы компенсировать возрастание кинетической энергии. Это и означает неустойчивость системы. Для рассмотренной модельной системы мы нашли такое состояние, энергия которого меньше энергии нормального состояния.

Можно продвинуться несколько дальше и вычислить энергию связи куперовской пары. Если функция  $w_k$  не зависит от  $k$ , то интеграл расходится. Предположим поэтому, что она постоянна в некоторой области энергий вблизи поверхности Ферми и при некотором значении энергии  $\varepsilon_k - E_F = E_c$  скачком обращается в нуль. Эту энергию обрезания будем полагать много меньшей энергии Ферми. Таким образом, сумму по волновым векторам можно заменить интегралом по энергиям электрона (что вполне законно, поскольку интересующие нас значения  $E$  лежат вне области интегрирования) и в качестве плотности состояний подставить ее значение при энергии Ферми. Отсчитывая все энергии от энергии Ферми, получаем

$$1 = \lambda \sum_k \frac{w_k^2}{E - 2\varepsilon_k} = \lambda w_k^2 \frac{n(E_F)}{2} \int_0^{E_c} \frac{d\varepsilon}{E - 2\varepsilon} = -\lambda w_k^2 \frac{n(E_F)}{4} \ln \left| \frac{E - 2E_c}{E} \right|.$$

Отсюда находим

$$\left| \frac{E - 2E_c}{E} \right| = e^{-4/\lambda w_k^2 n(E_F)}. \quad (5.57)$$

Плотность состояний, отвечающую паре, мы записали в виде  $n(E_F)/2$ , так как матричный элемент взаимодействия связывает лишь пары с одной и той же спиновой конфигурацией и, следовательно, лишь половину от общего числа состояний. Поскольку для связанной пары энергия  $E$  отрицательна, левую часть соотношения (5.57) можно представить в виде

$$\frac{|E| + 2E_c}{|E|}.$$

Отрицательна и величина  $\lambda w_k^2$ , характеризующая силу электрон-электронного взаимодействия. Мы полагаем это взаимодействие очень слабым; поэтому в экспоненте стоит очень большая положительная величина, и, следовательно,  $|E| \ll E_c$ . Таким образом, энергия связи определяется выражением

$$|E| = 2E_c e^{-4/\lambda w_k^2 n(E_F)}.$$

Следует обратить внимание на то, что энергию связи нельзя представить в виде степенного разложения по потенциалу взаимодействия  $\lambda\psi_k^2$ . Таким образом, найденное нами состояние никак нельзя получить с помощью теории возмущений. Заметим также, что величина  $a_k$  оказывается наибольшей на поверхности Ферми и падает при больших энергиях. В нашей модели она точно обращается в нуль при энергиях, превышающих энергию обрезания:  $\epsilon_k > E_c$ . (Опять-таки  $\epsilon_k$  отсчитывается от энергии Ферми.) Можно показать, что энергия связи  $E$  для состояний с отличным от нуля полным импульсом пары имеет меньшую отрицательную величину. Таким образом, система более неустойчива относительно образования покоящихся пар.

Чтобы показать, что нормальное состояние электронного газа неустойчиво, достаточно найти хотя бы какое-нибудь состояние с энергией, меньшей энергии нормального состояния. На нестабильность нашей модельной системы указывает возможность возникновения куперовских пар. Теперь же мы хотим найти основное состояние всей системы. Эта задача приближенно решается микроскопической теорией сверхпроводимости.

## § 9. ТЕОРИЯ БАРДИНА — КУПЕРА — ШРИФФЕРА (БКШ)

Выше мы рассматривали взаимодействие одной лишь пары электронов, хотя взаимодействуют друг с другом, конечно, все электроны. Можно было бы попытаться построить из каждой пары электронов куперовские пары. Но это, очевидно, противоречило бы принципу запрета. Поэтому мы должны быть более аккуратными и с самого начала строить многоэлектронную волновую функцию.

Здесь будет приведено решение этой задачи, основывающееся на вариационном принципе и данное Бардином, Купером и Шриффером. Иной метод решения, использующий спиновую аналогию, был предложен Андерсоном [2]<sup>1)</sup>.

Прежде всего необходимо переписать электрон-электронное взаимодействие в виде редуцированного БКШ гамильтониана, в котором оставлено лишь взаимодействие между парами электронов с противоположными импульсами и спинами. Мы будем исходить из взаимодействия (4.58), сохранив в нем только те слагаемые, которые связывают электроны в такие пары. Удобно представить каждое слагаемое в виде суммы двух эрмитово-сопряженных операторов. Поскольку каждое из них повторяется дважды, эту сумму следует

<sup>1)</sup> Кроме того, существует метод канонического преобразования Боголюбова [29].— *Прим. ред.*