

Рис. К.4. Полученная экспериментально запись зависимости тока  $I_{\max}$  от напряженности магнитного поля, иллюстрирующая эффекты интерференции и дифракции для двух пар джозефсоновских переходов. Периодичность изменения поля 39,5 мГс (для случая *A*) и 16 мГс (для случая *B*). Приближенная оценка максимальных токов дает 1 мА (для *A*) и 0,5 мА (для *B*). В обоих случаях расстояние между переходами 3 мм, а толщина самих переходов 0,5 мм. (Из работы Яклевича и др. [20].)

соответствует интерференционному эффекту двух переходов и отвечает соотношениям (К.25) и (К.26). Более длинный период (случай *A*) — случай дифракционного эффекта и является следствием конечных размеров каждого перехода; по этой причине  $\Phi$  зависит от конкретного пути интегрирования.

Дифракционный эффект весьма затруднял наблюдение туннелирования пар в ранних экспериментах по туннелированию неспаренных электронов. Дифракционные эффекты на неспаренных (отдельных) электронах не удавалось обнаружить, пока не были приняты особые меры предосторожности (как при конструировании установки, так и по экранированию посторонних магнитных полей); следует также иметь в виду, что вклад туннелирования пар сильно искажается дифракционными эффектами.

## Л. ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДНИКА С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЦЕЛЬЮ (ТЕОРИЯ БКШ)

Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) в ее оригинальной форме [21] не трудна для понимания и выглядит еще проще, если при ее изложении использовать метод спиновой аналогии, предложенный П. Андерсоном. Подробное изложение имеется в гл. 8 книги Киттеля [22]. Сущность теории основного состояния можно уснить, не прибегая к сложной математике, а просто сделав дополнительные упрощения в предположениях, служащих базисом теории. Сначала мы сформулируем математическую задачу, полезность которой состоит в том, что она облегчит нам последующее изложение. Эта вспомогательная задача, с которой мы начнем, не есть проблема сверхпроводимости, но достаточно тесно с ней связана.

**Вспомогательная задача на собственные значения.** Рассмотрим некоторую невозмущенную одночастичную систему с таким спектром энергетических

уровней, в котором один уровень  $R$ -кратно вырожден и резко отделен (по энергии) от всех остальных уровней. Иначе говоря, в нашей системе  $R$  независимых состояний с одной и той же энергией. Пусть теперь в системе возникает дополнительное взаимодействие в виде слабого возмущения. Это возмущение может расщепить вырожденный уровень, в результате чего вместо одного вырожденного уровня образуется полоса уровней, занимающая некоторый энергетический интервал, где состояния уже не будут обладать одной и той же энергией.

Обозначим через  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_R$  волновые функции  $R$  состояний вырожденного уровня. Эти волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера невозмущенной задачи. Начало отсчета энергий мы можем выбрать так, чтобы уравнение имело вид  $\mathcal{H}_0\varphi = 0$ . В первом приближении волновые функции при наличии возмущения  $U$  можно записать в виде линейных комбинаций из исходных волновых функций невозмущенной задачи <sup>1)</sup>:

$$\psi_j = \sum_{s=1}^R c_{js}\varphi_s. \quad (\text{L.1})$$

Предположим, что составленные таким способом волновые функции  $\psi$  являются точными решениями уравнения Шредингера в случае наличия возмущения:

$$(\mathcal{H}_0 + U)\psi_j = U\psi_j = \epsilon_j\psi_j. \quad (\text{L.2})$$

Здесь учтено, что  $\mathcal{H}_0\psi_j = 0$  в силу специального выбора начала отсчета энергий. Взяв  $\psi_j$  в виде (L.1) и подставляя в (L.2), получим:

$$\sum_s c_{js}U\varphi_s = \epsilon_j \sum_s c_{js}\varphi_s. \quad (\text{L.3})$$

Умножим теперь (L.3) с обеих сторон на  $\varphi_m^*$  и проинтегрируем по объему. Для интегралов, содержащих  $U$ , введем обозначение  $\langle m|U|s \rangle$ , обычное для матричных элементов. В результате получим систему уравнений

$$\sum_s c_{js} \langle m|U|s \rangle = \epsilon_j c_{jm}, \quad (\text{L.4})$$

где правые части имеют простой вид, поскольку подразумевается, что функции  $\varphi$  ортогональны и нормированы.

Итак, мы имеем  $R$  уравнений (L.4), каждое из которых отвечает одному из  $R$  выборов функции  $\varphi_m^*$ , на которую мы умножали (L.3). Для каждого значения  $j$  мы имеем систему из  $R$  одновременно независимых уравнений относительно  $R$  неизвестных  $c_{jm}$ . Эта система однородна и поэтому имеет нетривиальные решения лишь при равном нулю детерминанте системы, составленном из коэффициентов при  $c_{jm}$ :

$$\begin{vmatrix} \langle 1|U|1 \rangle - \epsilon & \dots & \langle 1|U|R \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle R|U|1 \rangle & \dots & \langle R|U|R \rangle - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{L.5})$$

<sup>1)</sup> Это как раз первое приближение теории возмущений квантовой механики для задачи с вырождением.

Задача сводится к нахождению корней  $\epsilon$  этого детерминантного уравнения. Решение может оказаться достаточно сложным и потребовать численных методов. Имеется, однако, простой частный случай, для которого корни можно найти сразу, зная лишь вид уравнения. Предположим, что все матричные элементы одинаковы и равны единице. Тогда (L.5) примет вид:

$$\begin{vmatrix} 1 - \epsilon & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 - \epsilon & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & 1 - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{L.6})$$

Тогда собственные значения (L.6) можно найти простым приемом. В алгебре есть теорема, которая утверждает, что сумма всех корней детерминантного уравнения равна сумме всех диагональных элементов  $\langle j | U | j \rangle$ . Сумма диагональных элементов (L.6) равна  $R$ ; следовательно,

$$\sum_{j=1}^R \epsilon_j = R. \quad (\text{L.7})$$

Согласно другой теореме сумма квадратов всех корней детерминантного уравнения равна сумме квадратов всех элементов детерминанта. В нашем случае получаем:

$$\sum_{j=1}^R \epsilon_j^2 = R^2. \quad (\text{L.8})$$

Теперь сделаем предположение, что один из корней (L.6), например  $\epsilon_1$ , равен  $R$ , а все остальные  $R - 1$  корней равны нулю. Такое решение удовлетворяет и первой, и второй теоремам, т. е. (L.7) и (L.8). Убедимся в том, что один из корней действительно равен  $R$ . Составим симметричную комбинацию базисных векторов (волновых функций)  $\varphi_s$ :

$$\psi_1 = R^{-1/2} \sum_s \varphi_s. \quad (\text{L.9})$$

Эта волновая функция описывает состояние с энергией  $\epsilon_1$ :

$$\epsilon_1 = \langle \psi_1 | U | \psi_1 \rangle = \frac{1}{R} \sum_{js} \langle j | U | s \rangle = \frac{1}{R} R^2 = R. \quad (\text{L.10})$$

Но это значение корня исчерпывает сумму в (L.8), и поэтому действительно все остальные корни оказываются равными нулю. Что и требовалось доказать.

Если потенциал возмущения  $U$  является потенциалом притяжения и описывает четко локализованное взаимодействие, то матричные элементы в (L.4) и (L.5) будут отрицательными и почти равными. Предположим, что

$$\langle j | U | s \rangle = -\delta \quad (\text{L.11})$$

для всех пар состояний  $j, s$ . Здесь  $\delta$  — положительная константа. Тогда, учитывая (L.6), (L.8) и (L.10), получим:

$$\epsilon_1 = -R\delta. \quad (\text{L.12})$$

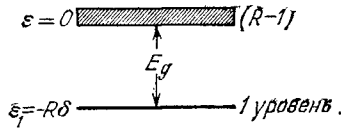


Рис. L.1. Энергетический спектр одночастичной системы (в исходном состоянии  $R$ -кратно вырожденной) при наличии возмущения  $U$ , для случая, когда матричные элементы  $\langle j|U|s\rangle = -\delta$ , т. е. равны для любой пары состояний  $j$  и  $s$ . Характерно, что один уровень ( $\epsilon_1$ ) отделен от остальных энергетической щелью шириной  $E_g = R\delta$ .

На рис. L.1 схематически изображен получившийся спектр: уровень  $\epsilon_1$  отделен от остальных  $R - 1$  уровней; энергетическая щель  $E_g$  между уровнем основного состояния  $\epsilon = 0$  и первым возбужденным уровнем имеет ширину  $R\delta$ . Даже при слабом взаимодействии  $U$  (если кратность вырождения  $R$  велика) уровень  $\epsilon_1$  обладает, очевидно, заметной стабильностью, поскольку величина  $R\delta$  может быть при этом достаточно большой.

**Электронные пары и сверхпроводящее состояние.** В только что рассмотренной задаче волновые функции  $\psi_s$  описывали состояния одночастичной системы. Предположим, что мы имеем систему из  $N$  свободных электронов, первоначально не взаимодействующих между собой. Различные состояния  $\Phi$  этой системы из  $N$  электронов можно описывать наборами одноэлектронных состояний, исходя из того, что числа заполнения в силу принципа Паули могут принимать лишь одно из двух значений: либо 0, либо 1. Будем обозначать одноэлектронное состояние через  $\mathbf{k}\uparrow$ ; здесь  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона, а стрелка указывает, что спин этого электрона направлен вверх. Удобно записать волновую функцию системы  $N$  частиц (электронов) через волновые функции одночастичных состояний, используя для них обозначение  $\Phi_s$  и имея в виду, что оно относится лишь к занятым состояниям. В отсутствие взаимодействия между электронами каждое одночастичное состояние будет либо занято, либо вакантно. Волновую функцию  $N$ -частичной системы  $\Phi_s$  можно записать в виде

$$\Phi_s \equiv \mathbf{k}_1 \uparrow; \mathbf{k}_2 \downarrow; \mathbf{k}_3 \uparrow; \dots; \mathbf{k}_N \uparrow. \quad (\text{L.13})$$

где индексы у  $\mathbf{k}$  относятся к частным значениям волнового вектора, кодификация которых достаточно произвольна.

Пусть теперь электроны взаимодействуют между собой; будем считать это взаимодействие парным и энергию взаимодействия  $\mathcal{U}$  записывать в виде суммы энергий парных взаимодействий <sup>1)</sup>:

$$\mathcal{U} = \sum_{nm} U(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n). \quad (\text{L.14})$$

<sup>1)</sup> В сверхпроводниках важный вклад в величину  $U$  вносит кулоновское отталкивание, а непосредственная связь между электронами обусловлена нарушениями идеальности решетки, которые обеспечивают электрон-фононное взаимодействие. Суммарное взаимодействие проявится в виде притяжения электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми, в частности тех, которые на поверхности Ферми обладают дебаевской энергией  $\pm \hbar\omega_D$ . Это те электроны, которые формируют основное состояние сверхпроводника [см. ниже формулу (L.16)].

Каждый член суммы, трактуемый как оператор, приводит к рассеянию двух электронов (например, находящихся на  $p$  и  $r$  местах в наборе одночастичных функций в волновой функции  $\Phi_s$ ) и их переходу в другие два одноэлектронные состояния, подразумеваемые вакантными, т.е. состояниями, которые не представлены как занятые в  $\Phi_s$ . Тогда один акт рассеяния переводит систему  $N$  частиц из состояния  $\Phi_s$  в другое  $N$ -частичное состояние, например  $\Phi_u$ .

Можем ли мы, как это мы делали выше<sup>1)</sup>, смело предположить, что матричные элементы оператора взаимодействия  $\mathcal{U}$  для любой пары состояний  $\Phi_s$  и  $\Phi_u$  равны между собой? Нет, это в общем случае невозможно.

Во-первых, в результате рассеяния состояние  $\Phi_s \equiv k_1\uparrow; k_2\downarrow; k_3\downarrow; \dots$  не может вообще перейти в состояние с другим суммарным спином, например в состояние  $\Phi_v \equiv k_a\downarrow; k_b\downarrow; k_3\downarrow \dots$ , потому что оператор  $\mathcal{U}$  не содержит спиновых операторов и поэтому не может изменить полный спин системы. Иначе говоря, электроны, находящиеся в состояниях  $k_1\uparrow$  и  $k_2\downarrow$ , не могут в результате рассеяния перейти в состояния  $k_a\downarrow$  и  $k_b\downarrow$ ; поэтому матричный элемент оператора  $\mathcal{U}$  для состояний  $\Phi_s$  и  $\Phi_v$  будет равен нулю.

Во-вторых, знак матричного элемента может оказаться как положительным (+), так и отрицательным (-). Если, например,  $\Phi_s \equiv k_1\uparrow; k_2\downarrow; k_3\downarrow \dots$  и два электрона из состояний  $k_1\uparrow$  и  $k_2\downarrow$  после рассеяния перейдут в состояния  $k_c\uparrow, k_d\downarrow$ , то в результате мы приходим к  $\Phi_w \equiv k_c\uparrow; k_d\downarrow; k_3\downarrow; \dots$ . Для таких пар матричный элемент будет положительным. Но рассеяние может привести и к состоянию, описываемому волновой функцией  $\Phi_x \equiv k_a\downarrow; k_c\uparrow; k_3\downarrow \dots$ . Функция  $\Phi_x$  отличается от функции  $\Phi_w$  только тем, что первые две одночастичные функции  $k_c\uparrow$  и  $k_d\downarrow$  поменялись местами. Но согласно принципу Паули перестановка двух одночастичных функций (состояний) или перестановка местами координат двух электронов в волновой функции системы одинаковых ферми-частиц изменяет знак волновой функции:

$$\langle w | \mathcal{U} | s \rangle = - \langle x | \mathcal{U} | s \rangle. \quad (L.15)$$

Это означает, что все матричные элементы не могут иметь один и тот же знак, а следовательно и не могут быть равны между собой.

Имеется, однако, очень простой способ, при помощи которого мы можем добиться того, что все матричные элементы будут иметь один и тот же знак. Более того, существует задача многих тел, которая допускает равенство всех матричных элементов. Рассмотрим *только* те многочастичные состояния, которые заняты парами электронов. Можно ввести строгое определение пары: будем называть парой комплект состояний  $k\uparrow; -k\downarrow$ . Будем считать, что когда состояние  $k\uparrow$  занято, то непременно занято и состояние  $-k\downarrow$ <sup>2)</sup>. Выделенные таким путем многочастичные состояния описываются волновыми функциями следующего вида:

$$\Phi_A \equiv k_1\uparrow; -k_1\downarrow; k_2\uparrow; -k_2\downarrow; \dots \quad (L.16)$$

<sup>1)</sup> См. выше предположение (L.11), которое мы ввели для одночастичной задачи.

<sup>2)</sup> Пары можно образовывать и из электронов с параллельными спинами, например  $k\uparrow; -k\uparrow$ , однако их энергия будет больше из-за обменных эффектов.

Такие волновые функции образуют подпространство в пространстве волновых функций общей многоэлектронной задачи, но зато, ограничившись этим подпространством, можно поставить задачу, которую мы в состоянии решить. Было показано, что погрешности, возникающие в результате введенных ограничений, имеют порядок величины  $1/N$ , где  $N$  — число электронов.

В подпространстве парных состояний, описываемых функциями вида (L.16), оказывается допустимым считать все матричные элементы оператора  $\mathcal{U}$  равными между собой. Тогда, в полной аналогии с полученным ранее решением (L.12), мы получим спектр, в котором один энергетический уровень, отвечающий основному состоянию, отделен от возбужденных состояний энергетической щелью  $E_g$ .

В нашем рассмотрении мы пренебрегали кинетической энергией невозмущенных электронов <sup>1)</sup> (так что исходные состояния вырождены), но в теории БКШ показано, что учет кинетической энергии не разрушает энергетическую щель.

## М. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАГНЕТИЗМА

**Квантовая теория диамагнетизма одноядерных систем.** Из Приложения I [выражение для гамильтониана (I.18)] мы знаем, что при наличии магнитного поля в гамильтониан следует добавить член с вектор-потенциалом магнитного поля:

$$\mathcal{H} = \frac{ie\hbar}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2, \quad (M.1)$$

который в случае атомных электронов можно считать малым возмущением. Если магнитное поле однородно и направлено вдоль оси  $z$ , то для компонент  $\mathbf{A}$  имеем:

$$A_x = -\frac{1}{2} yB, \quad A_y = \frac{1}{2} xB, \quad A_z = 0. \quad (M.2)$$

Тогда выражение для оператора возмущения (M.1) примет вид:

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar B}{2mc} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (M.3)$$

Первый член в правой части пропорционален  $z$ -компоненте орбитального момента количества движения  $L_z$ , если  $\mathbf{r}$  (радиус-вектор электрона) отсчитывать от центра ядра атома. В случае одноядерной системы этот член дает вклад только в парамагнетизм. Второй член в случае системы со сферически симметричным распределением заряда дает вклад в энергию возмущения, в первом приближении равный

$$E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle. \quad (M.4)$$

Для магнитного момента, обусловленного этим возмущением, имеем:

$$\mu = -\frac{\partial E'}{\partial B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} B. \quad (M.5)$$

<sup>1)</sup> Это приближение называют приближением сильной связи.